

## 나노 Hydroxyapatite/키토산 복합체 필름의 제조 및 특성

최충열, 좌용호\*, 정용식, 박병기

전북대학교 섬유공학과, \*한양대학교 산업경영대학원 생산공학과 신소재기술전공

### Preperation and characterization of nanohydroxyapatite/chitosan composite film

Choong-Youl Choi, Yong-Ho Choa\*, Yong-Sik Chung, Pyong-Ki Pak

Department of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju, Korea

\*Department of New Material Science, The Graduate School of Industry and Business Administration, Hanyang University, Seoul, Korea

#### 1. 서론

Hydroxyapatite(HAp)는 인체의 뼈를 구성하는 주성분으로 생체친화성, 단백질 흡착성, 항균성 등이 우수하여 정형외과 분야의 골 대체제로 사용되어 오고 있다[3]. 하지만, HAp는 너무 딱딱하고 부서지기 쉬워 특별한 형태로의 성형이 어렵고, 이식된 부분으로부터 쉽게 떨어져 나오는 문제점을 갖고 있다[1,2]. 따라서 HAp의 이러한 기계적인 특성을 보완할 수 있는 HAp/유기물질 복합소재 개발에 대한 관심이 증대되고 있다.

키토산은 주로 해양에서 서식하는 갑각류의 껍질로부터 얻은 키틴을 탈아세틸화하여 얻을 수 있고, 그 생산량도 연간 1000억 톤 정도의 무한한 생물자원으로 인체에 무해한 천연고분자로 항균성, 항곰팡이성, 생분해성, 생체친화성, 응집작용, 중금속 흡착작용 등 많은 기능을 보유하고 있으며, 키토산은 glucosamine pyranose환 1개당 1개의 아미노기와 2개의 히드록시기가 존재하고 있어 주로 중금속 흡착제로 사용되어지고 있다[3].

따라서, 기능성을 보유한 키토산을 지지체로 하는 HAp/키토산 복합체를 제조함으로써 충분한 기계적 강도와 성형성 및 생분해성과 더불어 HAp와 키토산의 우수한 특성을 이용하여 HAp의 기계적 특성에 의한 단점을 보완하고, 항균성 섬유제품 개발로의 응용 전개가 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 co-precipitation 방법으로 HAp/키토산 복합체 필름을 제조하였고, 키토산 지지체 상의 HAp 나노 입자가 균일한 분산상태를 유지하도록 하기 위해 citric acid를 농도별로 처리하여 그 특성에 대해 고찰하였다.

#### 2. 실험

## 2.1. 시료 및 시약

탈아세틸화도 92%, 점도 600 cps(0.5 % solution)의 키토산((주)태훈바이오)을 사용하였고, calcium hydroxide, phosphoric acid, acetic acid, citric acid는 별도의 정제 없이 모두 시약급을 사용하였다.

## 2.2. HAp/키토산 복합체의 제조(co-precipitation 방법)

0.1 M 초산 용액으로 키토산을 용해시켜 제조한 2 wt.% 키토산 용액을 60 mM의 인산 용액에 혼합한다. 이렇게 얻어진 키토산/인산 용액을 100 mM의 Ca(OH)<sub>2</sub> 현탁액에 피펫을 사용하여 3.2 ml/min의 속도로 적하시킨다. 이때 기계적 교반기를 사용하여 pH 9.0±2가 될 때까지 지속적으로 교반하며, 최종적으로 얻어진 slurry는 24 시간 교반·숙성시킨 뒤 글래스 필터를 사용하여 여과하고 증류수로 수 차례 수세 후 건조하였다(Fig. 1). 최종적으로 얻어진 복합체는 HAp와 키토산의 중량비가 50:50으로 제조하였다.

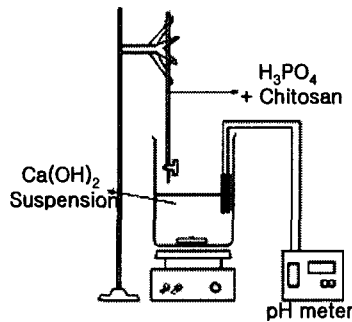


Fig. 1. Preparation of HAp/chitosan composite by co-precipitation.

## 2.3. HAp/키토산 복합체 필름의 제조

50:50 HAp/키토산 복합체와 키토산 용액을 사용하여 HAp/키토산의 중량비가 80:20인 용액을 제조하고, HAp 함량에 대해 citric acid가 0 %, 5 %, 10 %, 30 %, 50 %, 100 % 함유된 용액을 준비한다. 각각의 용액을 teflon dish에 붓고, 30 °C에서 24 시간 건조하였다. 건조되어 얻어진 필름을 다시 0.5 % NaOH 용액으로 중화 후 수세·재 건조(30 °C, 24 h)하여 두께 0.1-0.2 mm의 필름으로 제조하였다.

## 2.4. 열중량 분석

열중량 분석은 TA Instruments 2050 TGA(Thermogravimetry Analysis)를 사용하였고, 각각 질소 및 산소 기류하에서 승온속도 20 °C/min으로 1000 °C까지 측정하였다.

## 2.5. XRD 측정

필름상의 존재하는 입자들의 결정분석을 위해 XRD(PW1700, Philips. X-ray Diffractometer)를 사용하여 CuKα 10°~ 60°까지 측정하였다.

## 2.6. 영상현미경 측정

필름상의 존재하는 HAp 나노입자들의 응집성을 알아보기 위해서 Sometech 社의 영상현미경을 사용하여 배율 500배로 필름 표면을 관찰하였다.

## 2.7. SEM 측정

필름상의 존재하는 HAp 나노입자들의 크기를 확인하기 위해 SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 측정하였다.

## 3.1. 결과 및 고찰

### 3.1.1. HAp/키토산 복합체의 성분 분석

본 실험에서 목표로 제조하고자 하는 50:50 HAp/키토산 복합체는 TGA 측정결과 Fig. 2.에서 볼 수 있듯이 유기물질인 키토산이 전체 중량의 약 50 %까지 분해되었으며, 나머지 50 %는 무기물질이 존재함을 알 수 있었고, XRD 측정 결과 26°, 32°, 40° 부근의 peak로 볼 때 이 무기물질이 Hydroxyapatite임을 확인할 수 있었다.

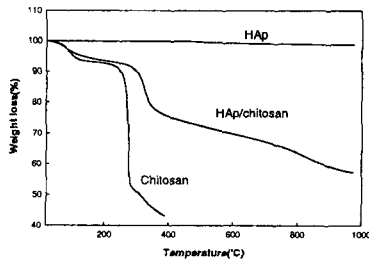


Fig. 2. TGA curve of HAp/chitosan composite.

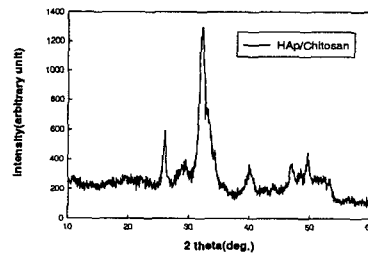


Fig. 3. XRD patterns of HAp/chitosan composite film.

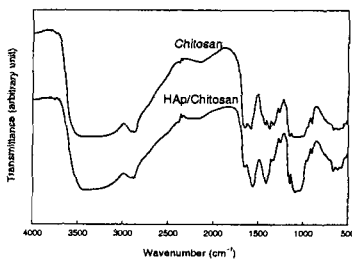


Fig. 5. FT-IR spectra of HAp and HAp/chitosan composite.

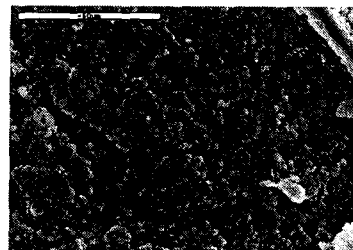


Fig. 6. SEM of 50/50 HAp/chitosan composite.

### 3.1.2. 필름상 HAp 입자의 응집성

citric acid의 함량별로 제조된 HAp/키토산 복합체 필름을 영상현미경으로 측정한 결과 HAp의 입자의 크기는 Fig 4.에서와 같이 citric acid의 함량이 증가할수록 입자의 크기가 작아지고, 단위면적당의 입자수가 줄어들었다. 또한 citric acid의 함량이 HAp에 대해 50 % 이상에서는 결정을 확인할 수 없었다.

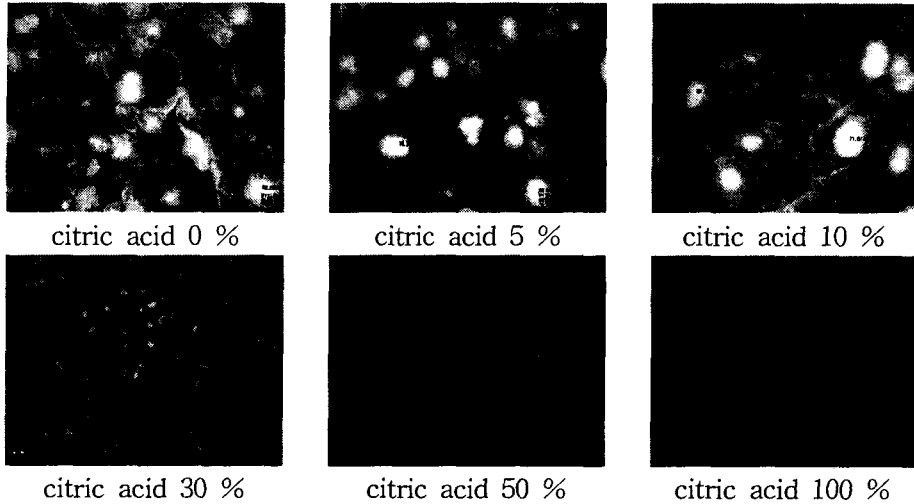


Fig. 4. Microscope photographs of HAp/chitosan film prepared at various citric acid concentration

## 4. 결론

HAp의 기계적 성질에 의한 단점을 보완하고, 항균성 섬유제품 개발로의 응용확대를 위해 시행된 본 실험에서 HAp의 단점을 보완할 유기물질로서 키토산을 적용시킴으로서 우수한 성능의 유·무기 복합소재인 HAp/키토산 복합체 필름을 제조하였고, 키토산 지지체 상의 HAp 입자는 citric acid의 함량 증가에 따라 HAp 입자간 응집을 억제시켜 나노 입자를 형성시킴을 확인할 수 있었다.

## 5. 참고문헌

- 1) T. Furukawa, Y. Matsusue, T. Yasunaga, Y. Shikinami, M. Okuno, T. Nakamura, *Biomaterial*. 21. 889-898, 2000.
- 2) T. Taguchi, A. Kishida, M Akashi, *J. Biomater Sci Polym*. 10. 331-339, 1999.
- 3) A. Uchida, N. Araki, Y. Shinto, H. Yoshikawa, K. Ono, E. Kurisaki, *J. Bone Joint Surg*. 72-B. 298-302, 1990.