

Ag를 첨가에 따른 Na₂O-CaO-TiO₂-P₂O₅계 글라스의 항균특성

유은성*, 강원호*

*단국대학교 신소재공학과

e-mail:whkang@dku.edu

Anti-bacterial properties of Na₂O-CaO-TiO₂-P₂O₅ glass added in Ag

Eun-Sung Yoo*, Won-Ho Kang*

*Dept of New Materials Science & Engineering, Dankook University

요 약

본 논문에서는 xAg₂O-(5-x)Na₂O-36CaO-10TiO₂-19.5P₂O₅ (mol ratio)의 유리조성으로부터 Ag₂O의 함량을 변화시켜 유리의 제조 및 특성평가를 하였다. 제조된 유리는 TG-DSC를 통하여 열적특성을 관찰하였으며, 항균특성은 *staphylococcus aureus*균주에 대하여 항균특성을 평가하였다. 평가결과 열적특성은 Ag₂O함량이 증가할수록 결정화온도가 낮아짐이 관찰되었고, 항균특성 역시 Ag₂O성분의 함량이 증가할수록 항균특성이 증가하는 것으로 관찰되었다.

1. 서론

국민생활수준의 향상으로 인해 보다 쾌적하고 위생적인 환경 및 건강에 관심이 점점 높아 지고 있다. 이들의 대책으로서, 이미 널리 알려진 Ag의 살균 및 항균 작용을 응용한 많은 연구가 진행되어 왔다.¹⁾ 이러한 항균작용을 하는 금속이온을 용출시키면서 원형을 유지하고, 지속적인 살균효과를 가질수 있는 방법이 모색되었으며, 이에 적합한 재료로서 유리를 결정화시킨 후 결정상태에서 금속이온을 용출할 수 있는 glass ceramics에 대한 연구가 진행되었다. CaTi₄(PO₄)₆ 결정구조의 Nasicon구조를 갖는 다공성글라스의 제조가 보고되어졌으며 Li₂O-CaO-TiO₂-P₂O₅조성을 기본으로 하여 항균특성을 부여한 항균 글라스세라믹스에 대하여 보고되어졌다.²⁻⁴⁾ 이후, 보다 경제적인 항균제품의 개발이 요구되어짐에 따라 보다 경제적인 Na₂O-CaO-TiO₂-P₂O₅조성을 기본으로 한 소재의 개발이 요구되어지고 있다.

본 연구에서는 5Na₂O-36CaO-10TiO₂-19.5P₂O₅ (mol ratio)조성에서 Ag₂O를 Na₂O와 치환변화를 통하

여 제조된 유리의 항균특성 유무를 관찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 글라스세라믹스의 제조

출발 원료인 Na₂CO₃, Ag₂O, CaCO₃, TiO₂, H₃PO₄(85%용액)중의 H₃PO₄가 액상인 점을 감안하여 습식혼합방법을 채택하였다. 칭량한 Batch를 증류수와 함께 볼밀에서 12시간 동안 혼합하여 균질한 Slurry상을 제조하여, Dry Oven에 150℃의 온도로 24시간 건조하였다. 건조되어진 혼합물을 1mm내의 분말상태로 분쇄한 후 분쇄된 혼합물을 백금도가니에 넣어 고온 전기로에서 800℃, 1시간동안 유지하여 Calcination시킨 후, 승온속도 10℃/min로 1300℃까지 승온시켜 1시간동안 유지하여 용융됨을 확인 후, 기포가 없는 유리를 제조하기 위하여 1250℃로 감온하여 30분간 유지시켰다. 용융되어진 유리물을

미리 가열된 흑연판위에 부어 Bulk유리를 제조하였다.

모 유리조성 5Na₂O-10TiO₂-36CaO-19.5P₂O₅(mol ratio)를 기초유리 조성으로 선정하였으며, 이것을 기본으로 하여 그중 Na₂O를 Ag₂O로 치환교환하였으며, Ag₂O함량을 1, 3, 5 mol ratio로 일정하게 변화시켰다. 본 실험에서 선정한 화학조성을 표. 1에 나타내었다.

표 1. Chemical Composition of Mother Glass (mol ratio)

Sample	Ag ₂ O	Na ₂ O	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅
1M-19.5NCTP	1	4	36	10	19.5
3M-19.5NCTP	3	2			
5M-19.5NCTP	5	0			

그 NTP조성 출발물질을 충분히 혼합하여 Pt도가 니에 채운 후 전기로 안에서 10°C/min 가열속도로 승온하였으며, 800°C, 1350°C에서 1시간 유지시켜 용융한 후 1250°C에서 30분간 탈포시킨 후 그 용융물은 가열된 carbon plate위에 부은 후, 600°C에서 서냉 처리 하였다. 제조된 모유리는 TG-DTA를 사용하여 열분석하였다.

2.2 항균특성평가

본 연구에서 사용된 균주는 그람 양성세균인 Staphylococcus Aureus(포도상 구균)을 사용하였고, Brain Heart Infusion(B.H.I.)용액에 사용 균주를 10⁴cell/ml되도록 첨가하였다. 제조된 글라스를 분쇄하여 Sample을 121°C에서 15분간 멸균한 후, 측정 시편을 각각 250mg씩 측정하여 시험관에 균주가 첨가된 B.H.I.용액 5ml씩과 함께 혼합하여 25°C에서 24시간동안 관찰하였다. 3, 6, 9, 24시간별로 B.H.I 용액을 50µl씩 채취하여 Blood Agar Plate(BAP)위에 배양하였다. 최종적으로 균이 배양된 BAP를 Incubator에 넣어 24시간동안 배양한 후, 살아있는 균의 수를 세어 표기하였다.

3. 결과 및 토론

제조된 유리의 DTA분석결과를 표. 2와 그림. 1에 나타내었으며, 분석결과 Ag₂O의 함량이 증가할수록

결정화온도가 모두 감소되는 경향으로 나타남이 관찰되었다.

표 2. Thermal properties according to compositions

Sample	Transition Temp(°C)	Crystallization Temp(°C)
1M-19.5NCTP	581.5	701.1
3M-19.5NCTP	574.2	698.1
5M-19.5NCTP	585.7	676.5

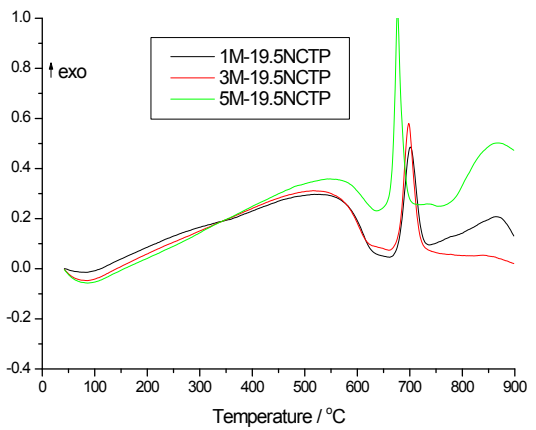


그림 1. The Differential Thermogram of Glass

이것은 잘 알려져 있는 2성분계 알칼리 인산염 유리의 물성변화에서와 같이 알칼리의 함량변화에 따라 P₂O₅망목의 depolymerization이 일어나 연쇄상 chain 구조가 변화하기 때문인 것으로 생각된다.⁶⁾

그림. 3은 제조된 글라스를 Staphylococcus Aureus 균이 들어있는 B.H.I.용액에 첨가하여 항균특성을 평가한 분석결과를 나타낸 것이다.

분석 결과 Ag₂O의 함량이 증가하면서 항균능력이

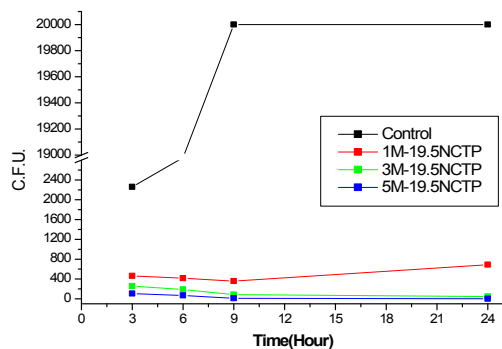


그림 2 Result of Anti-bacterial test for staphylococcus aureus(250mg/5ml)

좋아지는 것이 관찰되었다. 이는 글라스 내에서 Ag^+ ion이 용출되어 짐과 동시에 항균특성을 띄게 되는데 Ag_2O 의 함량이 증가함에 따라 Ag^+ ion의 용출량이 증가하는 것으로 판단되어진다.

4. 결론

$xAg_2O-(5-x)Na_2O-36CaO-10TiO_2-19.5P_2O_5$ (mol ratio)의 유리조성으로부터 Ag_2O 의 함량을 Na_2O 와 치환교환하여 제조한 유리의 특성평가를 하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. Ag_2O 의 함량이 증가할수록 결정화온도는 낮아지고
2. Ag_2O 의 함량이 증가할수록 Ag^+ 이온의 용출량이 증가하여 항균특성을 향상시킨다.

참고문헌

- [1] L. M. Sheppard, "Porous Ceramics: Processing and Applications," Ceramic Transactions Vol.31 pp. 3-23 Edited by K. Ishizaki et al., Am. Ceram. Soc., Ohio (1992)
- [2] H. Hosono, Y. Abe, M. Nogami, T. Kasuga and M. Nagase, "Development of Porous Glass-ceramics in Ag-Titanium Phosphates and its Anti-bacterial Effect", Bioceram., 8, 247-251
- [3] Y. Abe and H. Hosono, "Porous Glass-ceramics Composed of a Titanium Phosphate Skeleton: Review," J. Non-cryst. Solid, 190, 185-197(1995)
- [4] 윤영진, 이용수, 강원호 "Phosphate계 다공성 세라믹스의 Ag^+ 이온교환에 따른 항균 효과," Journal of the Korean Ceramic Society, vol. 38, No. 11, pp 1055-1059(2001)
- [5] 박만규, 강원호 "다공성 $LiTi_2(PO_4)_3$ Glass-Ceramics에서 기공크기 제어에 관한 연구" 신소재연구논집, vol. 6, pp.25-33
- [6] 이정훈, 유리화학, 176-181, 반도출판사, 한국, 1989