

Ag₂O-Li₂O-CaO-TiO₂-P₂O₅계의 다공성 글라스 세라믹스의 항균 특성

강 원 호 · 윤 영 진 · 이 용 수 · 홍 범 수* · 열 곤* · 김 창 수** · 석 만 균***

Antibacterial Properties of Ag₂O-Li₂O-CaO-TiO₂-P₂O₅ Porous Glass Ceramics

Won Ho Kang, Young Jin Yoon, Yong Su Lee, Bum Su Hong*, Ryum Kon*,
Chang Soo Kim**, Man Kyun Suk***

요약 인산염계 Ag₂O · Li₂O · CaO · TiO₂ · P₂O₅ 조성에 CuO를 0.05~1.5 mole 첨가하여 다공성 글라스 세라믹스를 제조하였으며, 제조된 모유리는 최적 핵형성을 위해 610 °C, 최고 결정성장을 위해 840 °C에서 열처리하였다. 1N-HCl에서 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상만을 선택적으로 용출하였으며 LiTi₂(PO₄)₃상과 AgTi₂(PO₄)₃ 결정상이 존재하는 Glass Ceramics를 제조하였다. 다공성 글라스 세라믹스의 항균효과 및 특성을 평가하였다. *Staphylococcus aureus*와 *Salmonella typhi* 균이 본 연구에 사용되었으며, 탁월한 항균효과를 나타내는 것으로 평가되었다.

Abstract Porous glass ceramics composed of Ag₂O-Li₂O-TiO₂-P₂O₅-CaO with 0.05~1.5 mole CuO were prepared by melting and 2 step heat treatment for nucleation at 610 °C and crystallization at 840 °C. β-Ca₃(PO₄)₂ crystal phase was selectively leached out in 1N-HCl solution for 3 days, leaving AgTi₂(PO₄)₃ and LiTi₂(PO₄)₃ crystal phases. Antibacterial effects and characterizations of the porous glass ceramics were investigated. *Staphylococcus aureus* and *Salmonella typhi* bacteria were used in this study. It was found that the resultant porous glass ceramics show excellent bacteriostatic properties.

Key Words: Porous, Glass ceramics, Heat treatment, Antibacterial, Bacteriostatic

1. 서 언

Ag의 살균 및 항균 작용은 이미 널리 알려진 바로서, 이를 응용한 많은 연구가 진행되어왔다[1]. 특히 은이온은 염소나 기타 유독성 살균제의 대체재료로서의 응용 가능성에 많은 관심이 집중되고 있다. 현재 개발 사용되고 있는 항균 물질로서는 제오라이트에 은을 담지시킨 것이 최초이며, 그 외에 아파타이트, TiO₂, 인산지르코늄, 실리카겔, 유리 등에 은을 담지시킨 무기계 항균제 등이 있다. 또한 금속이온을 안정하게 담지할 수 있고 지속적인 살균효과를 가질 수 있는 유리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 최근 연구되고 있는 수용성유리는 유리의 용출 특성을 이용하지만, 그에 따른 망목이 붕괴됨에 따라 유리성분까지도 함께 용출됨으로서 원형을 유지하기는 힘들다[2]. 따라서 항균작용을 하는 금속이온을 용출시키면서 원형을 유지할 수 있는 방법이 모색되었으며, 이에 적합한 재료로서 유리를 결정화시킨 후 결정상태에서 금속이온을 용출할 수 있는 Porous

Glass Ceramics의 연구가 진행되었다. 초기 Porous Glass Ceramics의 제조는 SiO₂계를 기본으로 하여 Vycor Process[3]를 이용하여 유리분말을 소결 함으로써 제조하였다. 그러나 이러한 재료들은 내열성이 다른 결정질 세라믹 재료에 비하여 떨어지고 내알칼리성이 취약한 단점이 있다. 최근에는 이러한 문제점을 개선하기 위한 시도의 일환으로 다공질 결정화 유리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 결정의 골격을 갖춘 다공성 결정화 유리가 합성되어진다면, 그것은 기공성, 제조의 용이성 및 결정 기능성의 이점을 갖게 된다[4]. 규산염계 혹은 유사 규산염계 다공질 결정화 유리와는 달리, 생체재료 혹은 전자재료등으로의 응용가능성까지도 보여주고 있는 인산염계 를 이용하여 다공질체를 만든 연구가도 있으며, H. Hosono와 Y. Abc 등이 그들이다. CaO-TiO₂-P₂O₅계 유리의 제어된 결정화와 생성된 CaTi₄(PO₄)₆와 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상에서 연속적인 acid leaching에 의해 한 상만을 선택적으로 용출시킴으로써, CaTi₄(PO₄)₆ 결정 구조를 갖는 다공성 글라스 세라믹스를 만들 수 있음을 보고하였다.

본 연구에서는 다공성 세라믹의 특성에 항균효과를 지닌 Ag와 Cu를 담지하여 보다 뛰어난 항균재료를 개

단국대학교 재료공학과, *단국대학교 미생물학과, **한일(주), ***세림산업(주)

Table 1. Basic component (mole ratio)

	Ag ₂ O	Li ₂ O	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	CuO
C1						-
C2						0.05
C3						0.1
C4	1	4	36	20	27	0.5
C5						1.0
C6						1.5

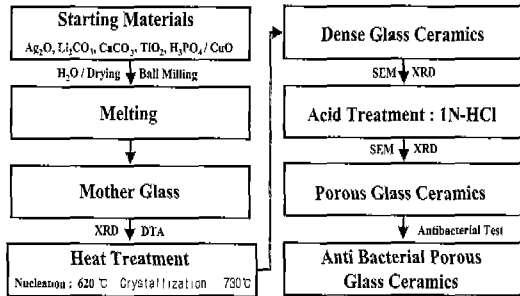


Figure 1. Flow chart for experimental procedure.

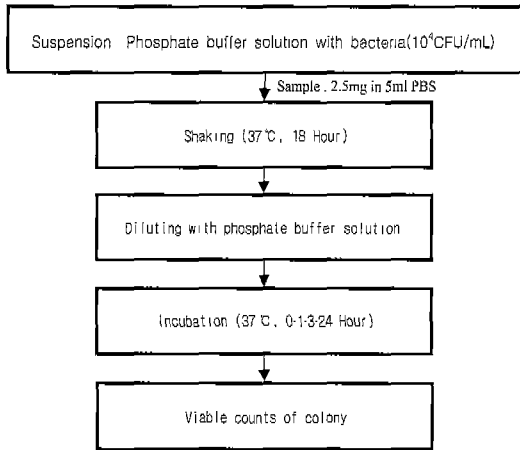


Figure 2. Procedure of anti-bacterial test.

발하고자 하였다. 용융법으로 모유리를 제조한 후, 핵형성과 결정성장의 제어된 열처리를 실시함으로써 AgTP (AgTi₂(PO₄)₃)와 LTP(LiTi₂(PO₄)₃)상 그리고 CP(β-Ca₃(PO₄)₂)결정상이 존재하는 Glass ceramics를 제조한 후, 연속적으로 1N-HCl수용액에 담지하여 β-Ca₃(PO₄)₂결정상만을 선택적으로 용출시킴으로써 다공성 항균 글래스 세라믹스를 제조하였다. 또한 살균특성평가를 통해 그 항균특성 및 살균효과를 관찰하고자 하였다.

2. 실험방법

모유리를 제조하기 위해서 1Ag₂O · 4Li₂O · 36CaO ·

20TiO₂ · 27P₂O₅에 CuO를 0.05~1.5 mole 첨가하여 기본 조성으로 선정하였으며 출발원료로는 1급 시약의 Ag₂O(99%), Li₂CO₃ (98.9%, Yakuri chemical), CaCO₃ (98.5%, Duksan chemical), TiO₂(98.5%, anatase)와 H₃PO₄ (85%, Duksan chemical)용액을 사용하였다. 사용되어진 기본 조성을 Table 1에 나타내었다.

배치 조합 후 Ball Mill에서 12시간 동안 혼합한 후, Dry Oven에서 150 °C의 온도로 12시간 동안 건조하였다. 건조되어진 Batch는 백금 도가니를 사용하여 전기로에서 용융시켰다. 800 °C에서 1시간 동안 유지시킨 후 10 K/min의 승온속도로 1300 °C까지 승온하여 2시간 동안 유지하여 용융시켰다. DTA측정을 통한 Marrotta법을 이용하여 최적핵형성 온도를 산출하였다. 측정된 값으로서 최적 핵형성온도로서는 620 °C였다. 최고 결정성장 온도는 DTA의 발열피크 영역인 700~760 °C까지 승온속도 3 K/min로 10 °C 간격으로 온도를 변화시키면서 시편을 제조한 후 XRD측정을 실시하였으며, 최고 결정성장온도로서는 730 °C로 나타났다. Figure 1에 본 실험에서의 실험과정을 간략하게 나타내었다.

열처리 되어진 시편은 다공성 글래스 세라믹스를 제조하기 위하여 1N-HCl 50 mL 수용액속에 3일간 담지 되었으며, 이와 같은 산처리에 의한 다공성의 존재를 확인하기 위하여 SEM과 XRD로 관찰하였다. 제조되어진 Porous Glass Ceramics는 각각 121 °C에서 15분간 승온 멸균한 다음 각각의 sample 2.5 mg을 세균이(10⁴ cfu/mL)첨가된 PBS(phosphate buffer solution, 인산염 완충액) 5 mL에 첨가한 후, 25 °C에서 배양하며 시간별로 sample 0.1 mL씩을 취하여 적정배수로 희석한 후 nutrient agar에서 배양한 뒤 생성된 colony를 세고 희석배수를 곱하여 C.F.U (Colony Forming Unit, 생균수/mL)를 계산함으로써 항균효과를 측정하였다. 본 실험에서 사용되어진 세균으로서는 그람 양성세균인 *Staphylococcus aureus*(ATCC6538)와 그람 음성세균인 *Salmonella typhi*(ATCC19430)균을 사용하였다. Figure 2에 본 연구에서의 항균 테스트 실험방법을 간략하게 도시하였다.

3. 결과 및 고찰

제조되어진 유리 시편을 열처리 한 후 생성된 결정상은 XRD(Rigaku, Cu-k α)로 관찰되었으며 생성된 결정상으로는 AgTi₂(PO₄)₃, LiTi₂(PO₄)₃와 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상이었다. 연속적으로 1N-HCl에 의해 산처리한 후 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상만을 선택적으로 용출시킬 수 있었다. XRD관찰 결과를 Figure 3-4에 나타내었다.

산처리 이후 XRD의 AgTi₂(PO₄)₃, LiTi₂(PO₄)₃의 주피크는 CuO의 함량이 증가함에 따라 2θ가 25도에서 23

도로 변화하였다. 이는 산처리 이후에 LTP의 결정상이 일부 TP결정상으로 변환되어진 것으로 생각되어진다. 이외에도 Al₂O₃의 XRD 피크가 나타났으며 이는 알루미늄이나 막자사발에서 분쇄시 함유된 것으로 생각되어지며, 첨가물인 CuO는 LTP(Lithium Titania Phosphate) 결정내에 유리상으로 존재하는 것이라 판단되어진다.

산처리 이후, LiTi₂(PO₄)₃, AgTi₂(PO₄)₃의 결정상이 골격성분으로 존재하며, β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상이 존재하던 자리는 기공으로 남게 되어 다공성 글라스 세라믹스를 얻을 수 있었다. Figure 5, Figure 6에 열처리 이후와 산처리 이후에 대해 각 조성별로 나타내었다. 배율은 각각 5,000배, 10,000배로 관찰하였다.

열처리 이후, CuO의 함량이 증가함에 따라 결정의 크기는 미세하게 변화하였으며, 결정화도는 낮아질 것이라 예측되어진다. acid leaching 이후에 나타나는 기공의 모양은 서로 연결된 관통성 tunnel 형태를 이루고 있으며, 모든 조성에 대해서 비슷한 형태의 구조를 이루고 있음을 알 수 있었다.

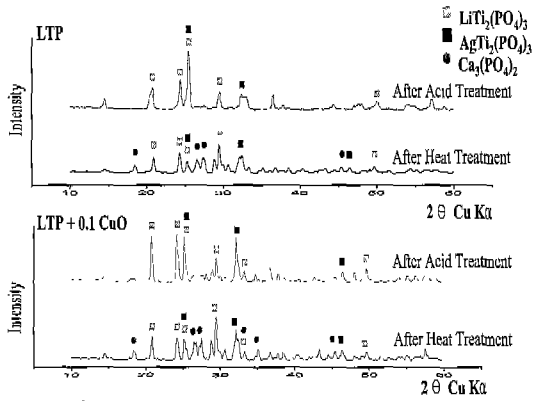


Figure 3. XRD Patterns of glass ceramics including CuO.

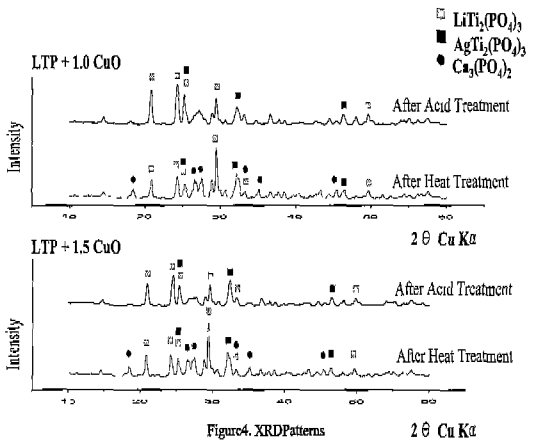
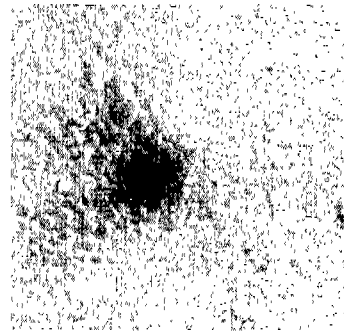
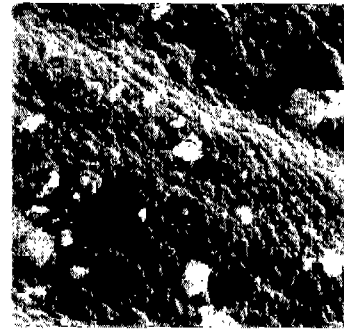


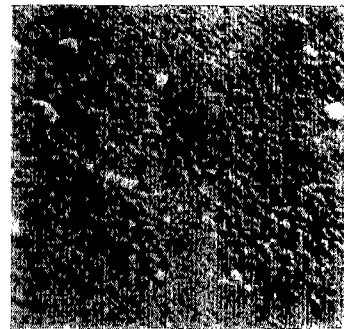
Figure 4. XRD Patterns of glass ceramics including CuO



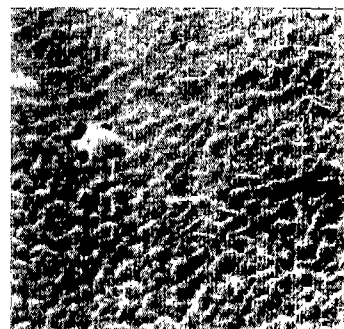
(A) LTP × 5,000 25 kv



(B) LTP + 0.1 CuO × 5,000 25 kv

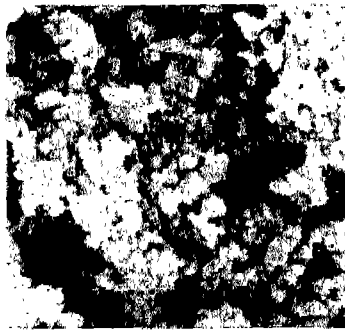


(C) LTP + 1.0 CuO × 5,000 25 kv

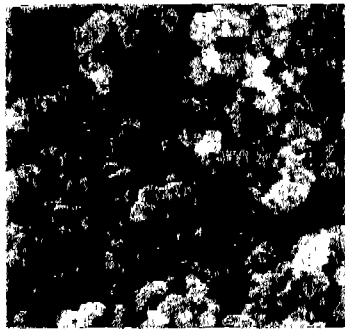


(D) LTP + 1.5 CuO × 5,000 25 kv

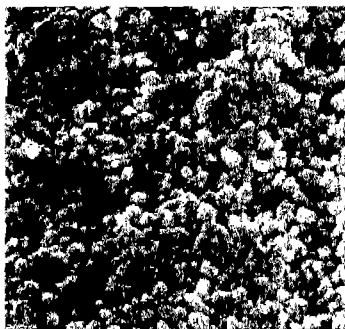
Figure 5. SEM Photo of fractured faces after heat treatment.



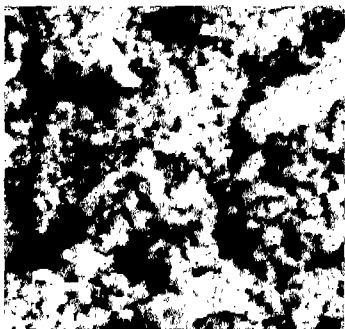
(A) LTP × 10,000 25 kv



(B) LTP + 0.1 CuO × 10,000 25 kv



(C) LTP + 1.0 CuO × 10,000 25 kv



(D) LTP + 1.5 CuO × 10,000 25 kv

Figure 6. SEM Photo of fractured faces after acid treatment.

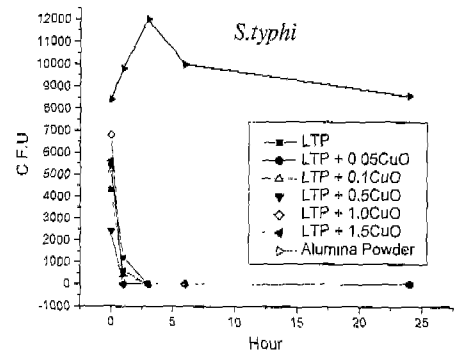
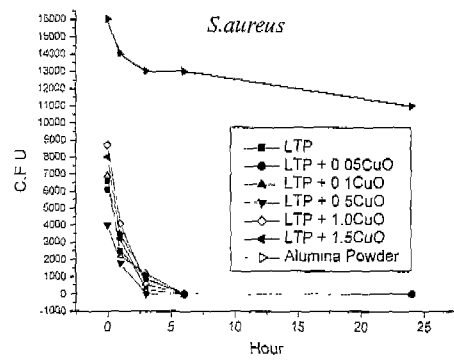


Figure 7. Result of bacteriostatic activity test using *S. aureus* and *S. typhi*.

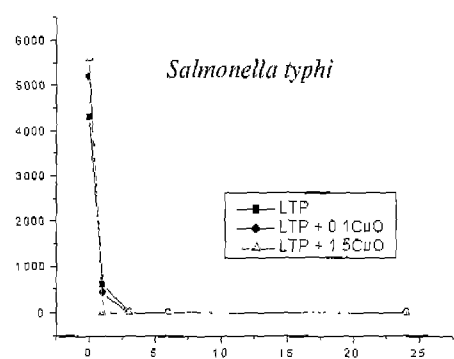
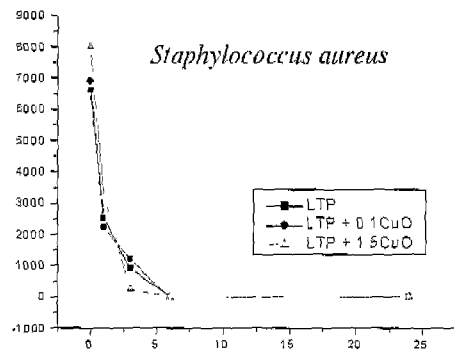


Figure 8. Result of bacteriostatic activity test with CuO.

Figure 7에 Ag₂O, CuO함유 결정화유리에 대한 항균 특성평가를 그림으로서 나타내었다. 모든 제조되어진 시편들에 대해서 영양배지에 샘플을 투입함과 동시에 세균의 급격한 감소가 이루어짐을 볼 수 있었으며, *Salmonella typhi*균에 대해서는 3시간 이후에는 모든 세포가 소멸됨을 나타내었으며, *Staphylococcus aureus* 균에 대해서는 6시간 이후 모든 균이 소멸됨이 관찰되었고, CuO의 함량이 증가함에 따라 모든 균에 대한 항균력은 증가하는 경향이 관찰되었다. 이것은 결정구조 내의 Ag·Cu이온이 용출되어 나오므로써 항균성을 갖는 것이라 판단되어지며, Ag이온을 Cu이온으로 대체할 수 있다면 가격면에서 많은 이점을 가질수 있을 것이다. Figure 8에는 CuO함량 변화에 따른 항균 특성을 나타내었다.

4. 결 론

인산염계에서 Ag 및 Cu를 함유하는 다공성 다공질 Glass-Ceramics를 제조하였다. 1Ag₂O·4Li₂O·36CaO·20TiO₂·27P₂O₅에 CuO를 0.05~1.5 mole 첨가하여 기본조성으로 선정하였으며 2단계 열처리를 통하여 LiTi₂(PO₄)₃상과 AgTi₂(PO₄)₃, 그리고 β-Ca₃(PO₄)₂혼성이 존재하는 결정화유리가 제조 가능하였으며, CuO의 함량이 증가할수록 열처리한 후 색의 변화가 짙은 갈색으로 변화하였다. 이것은 Cu이온이 특정파장에서 가시광선 영역을 흡수하기 때문이다. 위 시편중에서 β-Ca₃(PO₄)₂ 결정상만을 acid leaching 시킴으로써 다공

성 글라스 세라믹스를 제조하였다. 그리고 살균특성평가를 통해 그 항균특성 및 살균효과를 관찰하였으며, 비교치로서 사용되어진 알루미늄 분말보다 Ag₂O가 함유된 모든 시편에 대해 균주의 개체수가 현저히 감소하였으며, CuO의 함량이 많아짐에 따라 균주의 소멸 시간이 감소되었다. 특히 1.5mole의 CuO의 함량을 갖는 시편은 *S. typhi*균에 대해서는 1시간 이후 모든 균이 소멸되었다. 따라서 은이온을 함유한 인산염계 LTP 글라스 세라믹스는 나타난 결과에서 알 수 있듯이 항균물질로서 상당한 효과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] Hideo Hosono., Yoshihiro Abe, Masayuki Nogami, Toshihiro Kasuga, Mitsuo Nagase, "Development of porous glass-ceramics in Ag-Titanium Phosphates and Its antibacterial Effects". *Bioceram.*, Vol 8., pp. 247-251, 1998.
- [2] 최세영, "수용성유리 '방균, 방미, 방오용'", *요업재료의 과학과 기술*, 8(4), pp. 381-390, 1993.
- [3] Hideo Hosono., Yoshihiro Abe, "Porous Glass Ceramics Composed of a Titanium Phosphate Crystal Skeleton". *Journal of Non-crystalline Solids*, 190, pp. 185-197, 1995.
- [4] H. Hosono, Y. Abe, Z. Zhang, "Porous Glass-Ceramics in the CaO-TiO₂-P₂O₅ System", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 72, No. 9, pp. 1587-90., 1995.