

양이온성 계면활성제를 이용한 수산화인회석 합성

이근영 · 권기영[†]

경상대학교 화학과, 경상대학교 기초과학연구소
(2019년 9월 9일 접수, 2019년 9월 23일 심사, 2019년 9월 25일 채택)

Synthesis of Hydroxyapatite Using a Cationic Surfactant

Keunyoung Lee and Ki-Young Kwon[†]

Department of Chemistry and RINS, Gyeongsang National University, Jinju 52828, South Korea
(Received September 9, 2019; Revised September 23, 2019; Accepted September 25, 2019)

초 록

본 연구에서는 침전법을 이용하여 양이온성 계면활성제인 hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC)를 도입한 수산화인회석을 합성하였다. X-선 회절 분석법과 투과전자현미경, 비표면적 분석기를 이용하여 수산화인회석과 CTAC을 도입한 수산화인회석의 결정성, 형태, 비표면적을 분석하였다. 열처리 후, HAP와 CTAC-HAP는 열처리 전과 비교하여 비표면적이 감소하였다. 또한 열처리는 뾰족한 막대 모양에서 중횡비가 감소한 둥근 모양으로의 CTAC-HAP의 형태 변화를 유도하였다. 이러한 형태의 변화는 순수한 HAP에서도 관찰되었다. 그러므로 형태 변화와 열처리 후의 비표면적 감소는 열처리 중 CTAC의 제거로 생성된 기공들이 형태 변화로 인해 유지되지 않는 것으로 판단된다.

Abstract

Hydroxyapatite (HAP) containing hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC) as a cationic surfactant was prepared by a precipitation method. X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and micropore physisorption analyzer were used for characterizing the crystal phase, morphology and specific surface area of HAP and CTAC-HAP. After thermal treatment, the specific surface area of both pure HAP and CTAC-HAP were reduced. The sharp rod morphology of CTAC-HAP was changed into a round shape with a smaller aspect ratio after the heat treatment. The morphological change by thermal treatment was also observed in pure HAP. Therefore, the morphological change and decrease of the specific surface area suggested that pores from the removal of CTAC during thermal treatment were not retained.

Keywords: Hydroxyapatite, Hexadecyltrimethylammonium chloride, Pore

1. 서 론

계면활성제는 고체 시료, 특히 나노 입자의 합성 시 결정의 형태 제어에 이용되어 왔다[1]. 또한 계면활성제 자체의 자기 조립을 통한 구형이나 막대 형태를 수용액이나 유기 용매에서 형성함에 따라 합성하려는 고체 시료의 틀로 응용되었다[2,3].

수산화인회석(hydroxyapatite, HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)은 사람의 뼈와 치아를 구성하는 주요 무기 물질이다[4]. 이러한 수산화인회석은 생체 적합성 때문에 치아의 임플란트, 골대체제로서 조직 공학에 널리 이용되어 왔다[4-8]. 수산화인회석은 일반적으로 다양한 양이온 및 음이온이 표면에 흡착될 수 있다. 그 예로 수산화인회석의 표면에 다양한 전이금속들을 도입할 수 있다. 이와 같은 수산화인회석의 화학

적 특징 때문에 흡착제, 이종상촉매의 기질, 크로마토그래피의 충전제 등으로 사용될 수 있다[9-16].

계면활성제를 이용하여 표면적이 증가된 수산화인회석은 촉매[11], 코팅[17], 복합 재료[18], 크로마토그래피 분석[19] 등 다양한 분야에서 사용될 수 있다. 또한 계면활성제를 통해 다공성 수산화인회석을 합성하여 제약 분야에서 체내 약물 방출을 위한 마이크로캡슐의 형태로 사용되는 예가 보고되었다[20,21].

본 연구에서는 양이온성 계면활성제인 hexadecyltrimethylammonium chloride (CTAC, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NBr}(\text{CH}_3)_3$)을 이용한 다공성의 수산화인회석의 합성을 보고하고자 한다. 열 중량 분석을 통해 순수한 수산화인회석과 CTAC을 도입한 수산화인회석을 비교한 결과, CTAC이 제거되는 것을 확인하였다. CTAC의 하소 과정 중에 수산화인회석의 형태의 변형을 투과전자현미경으로 확인하였고, BET 방법을 이용한 비표면적 측정 결과 표면적이 더 감소되는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 하소 과정(400 °C, 4 h) 중 유기물인 CTAC이 제거되면서 생성되는 기공이 그 형태를 유지하는 것이 아니라 바늘 모양의 형태에서 둥근 모양의 형태로 변형 중에 기공이 막혔기 때문이라 판단된다.

[†] Corresponding Author: Gyeongsang National University,
Department of Chemistry and RINS, Jinju 52828, South Korea
Tel: +82-55-772-1493 e-mail: kykwon@gnu.ac.kr

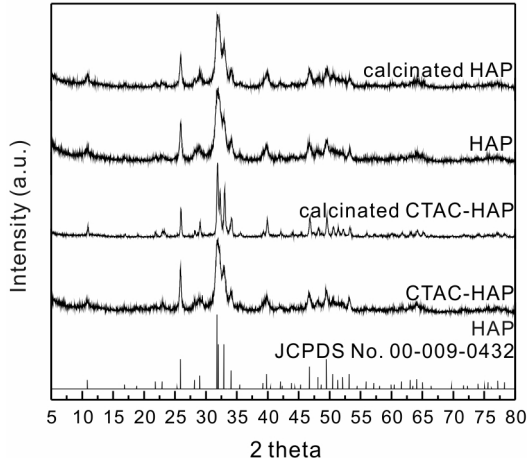


Figure 1. XRD patterns of HAP, CTAC-HAP.

2. 실험

CTAC이 도입된 수산화인회석은 계면활성제를 이용한 침전법에 의해서 합성하였다. 먼저 20 mL 바이알에 3 mmol의 sodium phosphate dibasic (Na_2HPO_4)과 3 mmol (0.96 g)의 CTAC을 7.5 mL의 증류수에 녹인다. 그리고 5 mmol의 calcium nitrate tetrahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 4.5 mL를 적하시키면서 20 min 동안 교반한다. 이 혼합 용액에 2 M NaOH 2 mL를 넣어준 뒤, 10 min 동안 교반시킨다. 그리고 혼합 용액이 담긴 바이알을 80 °C 오븐에 24 h 동안 방치한다. 혼합 용액을 원심 분리기(4,500 rpm, 3 min)를 이용하여 거품이 나오지 않을 때까지 증류수로 10번 세척해준다. 원심 분리를 통하여 얻은 침전물은 동결건조기를 이용하여 24 h 동안 건조시킨다. 이렇게 얻은 샘플을 CTAC-HAP라고 명명하였다. 그리고 유기 계면활성제 CTAC을 제거하기 위해 CTAC-HAP를 석영 보트에 담아 전기로에 넣고 400 °C 온도에서 4 h 동안 가열해준다. 이렇게 열처리한 샘플을 calcinated CTAC-HAP라고 명명하였다. 합성한 샘플들의 결정성은 X-선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, Bruker, D8)을 이용하여 측정하였고, 형상 분석에는 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM, Tecnai 12 120 kV)을 이용하였다. 그리고 열 중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA, TA Q600/Q200)를 통해 계면활성제가 제거되는 온도를 확인하였다. 표면적은 비표면적 분석기(micropore physisorption analyzer, ASAP-2020M Micromeritics)를 이용하여 BET (Brunauer, Emmett, Teller) 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 서로 다른 조건에서 합성된 수산화인회석의 XRD 회절 패턴이다. 순수한 HAP와 CTAC-HAP는 매우 유사한 X-선 회절 패턴을 보였으며, 특히 CTAC 첨가에 따른 새로운 회절 피크는 관찰되지 않았다. 그러므로 CTAC의 도입과 관계없이 순수한 수산화인회석 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, JCPDS #09-0432)이 생성되는 것을 확인하였다. 그리고 순수한 HAP 및 CTAC-HAP 모두 열처리 이후에도 회절 피크의 변화는 없었으며, XRD 회절 패턴이 더 뾰족한 피크를 나타내기 때문에 결정성이 열처리 전에 비하여 더 향상되었을 것이라고 판단된다.

Figure 2는 열 중량 분석기를 통해 온도 변화에 따른 샘플의 질량 변화를 나타낸 그래프이다. 200 °C 이후부터 HAP의 질량에 비해

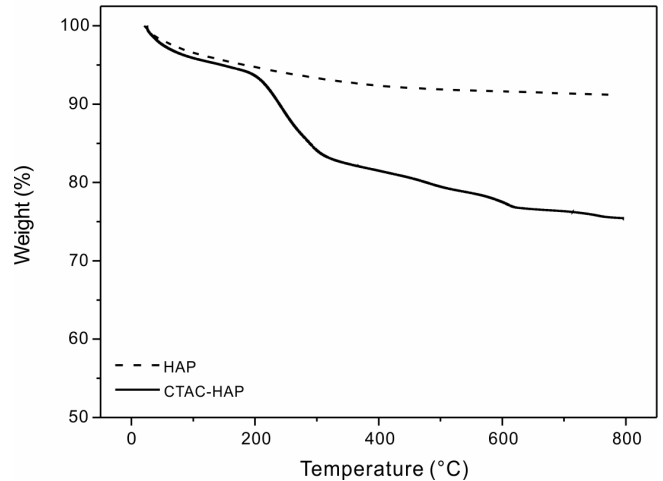


Figure 2. TGA curves of pure HAP and CTAC-HAP.

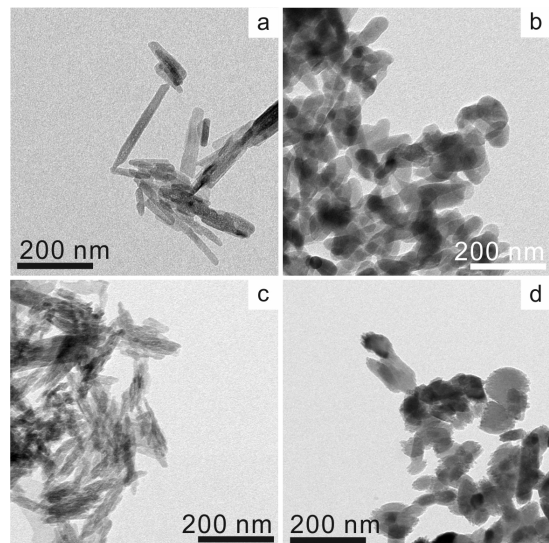


Figure 3. TEM images of HAP (a), calcinated HAP (b), CTAC-HAP (c) and calcinated CTAC-HAP (d).

CTAC-HAP의 질량이 급격하게 하락하는 것으로 보아 400 °C에서 CTAC이 충분히 제거될 것이라고 판단하고 열처리 온도를 선택하였다. 최근 CTAC을 열처리로 제거하기 위하여, 550~1,000 °C에서 하소가 이루어지는 것이 보고되었다[22,23].

Figure 3는 투과전자현미경을 이용하여 침전법을 통해 합성된 수산화인회석과 CTAC을 도입하여 만들어진 CTAC-HAP의 형상을 확인한 이미지이다. 침전법을 통해 합성된 순수한 수산화인회석의 형태는 약 폭 21 (± 4) nm, 길이 276 (± 10) nm의 긴 막대 모양이다. CTAC-HAP 또한 순수한 HAP와 유사한 긴 막대 형태를 나타내며, CTAC의 첨가 여부와 관계없이 비슷한 형태를 보였다. 그러나 열처리 후에 막대 길이는 112 (± 10) nm로 짧아지고 폭은 42 (± 3) nm로 줄어들어 중형비가 감소하였다.

Figure 4는 비표면적 분석기를 이용하여 얻은 샘플의 등온 흡착 곡선이고 BET 방법으로 측정된 샘플의 표면적은 각각 HAP (87.8 m^2/g), calcinated HAP (31.8 m^2/g), CTAC-HAP (17.4 m^2/g), calcinated CTAC-HAP (9.4 m^2/g)이다. 순수한 HAP와 CTAC-HAP 모두 하소 전

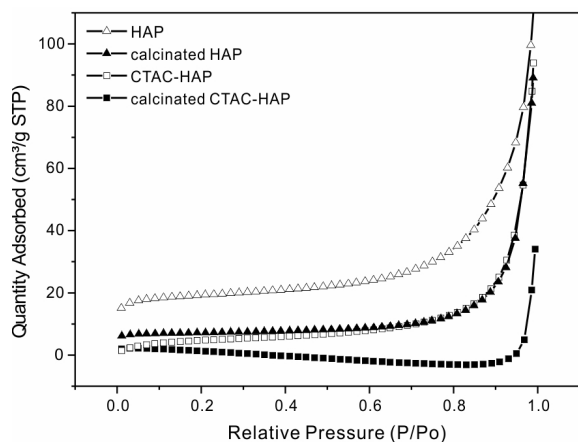


Figure 4. 77K N_2 adsorption/desorption isotherms of HAP, CTAC-HAP, calcinated HAP and calcinated CTAC-HAP.

샘플들의 표면적이 오히려 더 넓은 것을 알 수 있고, 특히 CTAC-HAP 또한 하소 후에는 표면적이 감소했다. CTAC-HAP의 경우 열처리 이후에 기공 형성을 통해 더 넓은 표면적을 가지는 수산화인회석이 합성될 것이라고 예상했지만, TEM 이미지에서 나타난 것과 같이 막대 형태에서 둥근 형태로 변형되면서 표면적이 줄어들고, 또한 동시에 CTAC이 제거된 자리에 형태 변형으로 인해 기공이 유지되지 않는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 CTAC을 계면활성제로 이용하여 다공성의 수산화인회석의 합성을 시도하였다. 하지만 CTAC을 제거하기 위한 열처리 과정(400 °C, 4 h) 중 형태 변형이 발생하는 것을 투과전자현미경으로 관찰하였으며, 열처리 후 비표면적의 감소는 기공이 유지되지 않는 것을 의미한다. 열처리 후 이러한 비표면적의 감소는 순수한 HAP에서도 관찰되었다. 그러므로 비표면적이 넓은 HAP를 합성하기 위해서 CTAC을 제거하는 데에 산소 플라즈마와 같은 낮은 온도의 공정이 필요하다고 판단된다.

감 사

이 성과는 정부(교육부)의 재원으로 한국기초과학지원연구원 국가연구시설장비진흥센터의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2019R1A6-C1010042).

References

1. B. P. Binks, A. Desforges, and D. G. Duff, Synergistic stabilization of emulsions by a mixture of surface-active nanoparticles and surfactant, *Langmuir*, **23**, 1098-1106 (2007).
2. P. Xiaogang, M. Liberato, Y. Weidong, W. Juanita, S. Erik, K. Andreas, and A. P. Alivisatos, Shape control of CdSe nanocrystals, *Nature*, **404**, 59-61 (2000).
3. N. R. Jana, L. Gearheart, and C. J. Murphy, Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template, *Adv. Mater.*, **13**, 1389-1393 (2001).

4. M. I. Kay, R. A. Young, and A. S. Posner, Crystal structure of hydroxyapatite, *Nature*, **204**, 1050-1052 (1964).
5. W. Suchanek and M. Yoshimura, Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants, *J. Mater. Res.*, **13**, 94-117 (1998).
6. G. Wei and P. X. Ma, Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, **25**, 4749-4757 (2004).
7. S. Deville, E. Saiz, and A. P. Tomsia, Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, **27**, 5480-5489 (2006).
8. W. Bonfield, M. D. Grynepas, A. E. Tully, J. Bowman, and J. Abram, Hydroxyapatite reinforced polyethylene - A mechanically compatible implant material for bone replacement, *Biomaterials*, **2**, 185-186 (1981).
9. G. Bernardi, Chromatography of nucleic acids on hydroxyapatite, *Nature*, **206**, 779-783 (1965).
10. D. N. Misra, Interaction of citric acid with hydroxyapatite: Surface exchange of ions and precipitation of calcium citrate, *J. Dent. Res.*, **75**, 1418-1425 (1996).
11. K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, Hydroxyapatite-supported palladium nanoclusters: A highly active heterogeneous catalyst for selective oxidation of alcohols by use of molecular oxygen, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 10657-10666 (2004).
12. K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, Controlled synthesis of hydroxyapatite-supported palladium complexes as highly efficient heterogeneous catalysts, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11572-11573 (2002).
13. M. I. Domínguez, F. Romero-Sarria, M. A. Centeno, and J. A. Odriozola, Gold/hydroxyapatite catalysts: Synthesis, characterization and catalytic activity to CO oxidation, *Appl. Catal., B*, **87**, 245-251 (2009).
14. J. W. Jaworski, S. Cho, Y. Kim, J. H. Jung, H. S. Jeon, B. K. Min, and K. Y. Kwon, Hydroxyapatite supported cobalt catalysts for hydrogen generation, *J. Colloid Interface Sci.*, **394**, 401-408 (2013).
15. S. Kim, J. H. Jung, D. H. Kim, D. K. Woo, J. B. Park, M. Y. Choi, and K. Y. Kwon, Preparation of ruthenium incorporated heterogeneous catalysts using hydroxyapatite as catalytic supports for aerobic oxidation of alcohols, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**, 221-224 (2013).
16. K. Lin, J. Pan, Y. Chen, R. Cheng, and X. Xu, Study the adsorption of phenol from aqueous solution on hydroxyapatite nanopowders, *J. Hazard. Mater.*, **161**, 231-240 (2009).
17. W. Weng and J. L. Baptista, Sol-gel derived porous hydroxyapatite coatings, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **9**, 159-163 (1998).
18. V. M. Rusu, C. H. Ng, M. Wilke, B. Tiersch, P. Fratzl, and M. G. Peter, Size-controlled hydroxyapatite nanoparticles as self-organized organic-inorganic composite materials, *Biomaterials*, **26**, 5414-5426 (2005).
19. E. Schroder, T. Jonsson, and L. Poole, Hydroxyapatite chromatography: Altering the phosphate-dependent elution profile of protein as a function of pH, *Anal. Biochem.*, **313**, 176-178 (2003).
20. S. J. Son, X. Bai, and S. B. Lee, Inorganic hollow nanoparticles and nanotubes in nanomedicine: Part 1. Drug/gene delivery applications, *Drug Discov. Today*, **12**, 650-656 (2007).
21. V. S. Komlev, S. M. Barinov, and E. V. Koplik, A method to fabricate porous spherical hydroxyapatite granules intended for time-controlled drug release, *Biomaterials*, **23**, 3449-3454 (2002).

22. Y. Li, W. Tjandra, and K. C. Tam, Synthesis and characterization of nanoporous hydroxyapatite using cationic surfactants as templates, *Mater. Res. Bull.*, **43**, 2318-2326 (2008).
23. N. F. Mohammad, R. Othman, and F. Yee-Yeoh, Nanoporous hydroxyapatite preparation methods for drug delivery applications, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **38**, 138-147 (2014).