친수성, 통기성 및 항균성이 향상된 고분자-세라믹 복합소재의 제조 및 물성

조형준 · 정동운*

원광대학교 생명나노화학부

(접수 2009. 12. 2; 수정 2009. 12. 30; 게재확정 2010. 1. 10)

Syntheses and Characterizations of Polymer-Ceramic Composites Having Increased Hydrophilicity, Air-Permeability, and Anti-Fungal Property

Hyung-Joon Cho and Dongwoon Jung*

Department of Bio-nano Chemistry and Institute of Basic Natural Sciences, Wonkwang University, Iksan 570-749, Korea

*E-mail: djung@wonkwang.ac.kr

(Received December 2, 2009; Revised December 30, 2009; Accepted January 10, 2010)

요약. 일반적으로 고분자 재질은 표면이 수분을 배척하는 소수성이며 또한 통기성이 좋지 못하다. 이러한 물성을 개질하기 위하여 고분자 플라스틱에 기능성 충전제로 친수성인 세라믹 입자와 항균입자를 혼합하여 친수성, 통기성 및 항균성이 향상된 복합재료를 제조하였으며 표면 접촉각 측정, 공기투과시간 측정, 항균효과 관찰을 통해 물성을 확인하였다. 이러한 복합재료는 건강관련 제품에 널리 이용될 수 있다.

주제어: 고분자-세라믹 복합재료, 통기성, 친수성, 항균성

ABSTRACT. Generally, polymer materials are not air-permeable and hydrophilic. In addition, they do not possess anti-fungal property. Hydrophilicity, air-permeability, and anti-fungal properties of new composites consisting of polymer, ceramic nanoparticles, and silver ion were investigated by contact angle measurements, air permeation time, and cell culture. The hydrophilic, air-permeable, and anti-fungal composites can be used in health care industry.

Keywords: Polymer-ceramic composite, Air-permeability, Hydrophilicity, Anti-fungal property

서론

플라스틱 복합재료는 이중의 플라스틱 복합재료 또는 고무와의 복합재료인 폴리머알로이(polymer alloy)와 무기 및 유기 미분말 또는 섬유와의 복합재료로 크게 나눌 수 있다. 복합재료는 충전제 효과에 의해 원래의 플라스틱보다도 우수한 기계적 성질, 열적성질, 치수안정성을 가지며 플라스틱 자신이 가지지 못하는 전도성, 자성, 열전도성 등의 고기능을 가진다.¹ 복합재료 제조법은 플라스틱이 열가소성인가 열경화성인가에 따라 크게 달라진다. 열가소성 플라스틱을 사용하는 복합재료의 경우 대부분 플라스틱 펠릿(pellet) 또는 분말과 무기첨가제를 혼합기에서 혼합한 다음 압출기를 사용하여 용융, 형상화한다. 열경화성 플라스틱을 사용하는 복합재료는 플라스틱 원료나 가교촉진제 등을 충전제에 함침 또는 혼합한 다음 원료를 중합, 가교시켜 제조한다. 현재 국내외적으로 열가소성 고분자와 세라믹 나노입자를 혼합하여 복합수지를 제조하는 많은 방법들이 개발되어 있으나 일반적으로 melt process에 의한 복합재료 제조방법이 널리 이용되고 있다.² 고분자에 세라믹 입자를 혼합하는 복합재료의

개발은 세라믹 입자를 고분자 기질에 분산시켜 범용성 고분자의 낮은 기계적 특성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 수준으로까지 올리거나 표면 또는 bulk의 물성을 향상시키고자 하는 경우 필요하다. 점토광물의 기본단위인 판상 실리케이트는 자기들끼리 작용하는 강력한 반데르발스 (van der Waals) 인력 때문에 고분자 수지에 박리, 분산시키기가 매우 어려운데 저분자량의 유기화제 (intercalant)를 실리케이트 층상구조 사이에 삽입시킨 후 고분자 수지의 침투를 용이하게 함으로써 고분자와 세라믹 입자를 성공적으로 혼합할 수 있다.^{3,4} 이때 입자와 고분자 사이에는 수소결합, 반데르발스 힘, 그리고 정전기적 인력이 작용하여 혼합이 이루어진다.⁵⁻¹¹ 고분자에 clay를 혼합한 복합재료는 해당 고분자의 열적, 기계적 성능을 증가시켜 단일 고분자 재료로만으로는 사용할 수 없는 분야에 사용이 가능하다. 예를 들어 나일론에 점토입자를 분산시킨 layered clay silicate는 자동차에서 엔진 부품 및 엔진덮개 등으로 사용되고 있다. 또한 황토마루는 고분자에 황토입자를 혼합한 장판지로 인기가 있으며 김치냉장고용 김치통에도 황토가 혼합된 복합재료가 사용되고 있다. 최근 건강에 대한 관심이 높아짐에 따라 건강과 관련된

산업이 크게 부각되고 있다. 건강산업에서 다양한 기능을 충족시켜 주는 소재의 하나로 은이 부각되고 있다.¹²⁻¹³ 은 제품은 각종 질병들로부터 균을 박멸하는 항균성과 살균성을 지니고 있어 여러 제품에 상용화되어 있다. 고분자 복합재료에 은 입자를 첨가함으로써 항균성을 가지게 한다면 많은 분야에서 그 응용이 가능할 것이다.

생활수준이 향상되면서 각 가정에서는 집안의 인테리어를 위하여, 또는 보다 나은 실내 환경을 위하여 다양한 화초를 기르고 있다. 화초가 심어져있는 화분도 이러한 추세에 발맞추어 보다 세련되고 친환경적인 모양으로 진보하고 있다. 현재 화분의 재질은 거의 대부분 도기가 사용되며 따라서 다음과 같은 단점이 나타난다.

- 1) 다양한 형태의 화분을 제조하는데 제약을 받는다.
- 2) 넘어지거나 이동할 때 잘 깨진다.
- 3) 다양한 색상의 화분을 제조하기 어렵다.
- 4) 다른 재질에 비하여 무겁다.
- 5) 제조 시 많은 에너지가 필요하다.

위와 같은 단점 때문에 플라스틱을 재질로 한 화분이 대안으로 제시되었다. 그러나 플라스틱 제품은 외관이 미려하지 못하고 표면이 수분을 배척하는 소수성이며 또한 통기성이 좋지 못하여 그간 저가의 묘목용 화분으로만 일부 사용되어 왔다. 이러한 통념을 깨고 최근 새로운 플라스틱 화분이 출시되어 기존의 검정색, 또는 카키색 일변도였던 플라스틱 화분 시장에 다양한 색깔과 미려한 형태를 선보임으로써 집안의 인테리어용 소품으로도 손색이 없는 고급스러움으로 인기를 끌고 있다. 그러나 플라스틱 재료가 가지는 성질, 즉 친수성 및 통기성이 세라믹 재질에 비하여 현저히 떨어져 이러한 환경에 특히 민감한 화초들을 재배하기가 어렵다. 결국 플라스틱 화분이 세라믹 화분을 대체하기 위해서는 플라스틱 재료의 최대 단점인 친수성 및 통기성을 향상시켜야 한다. 화분의 또 한 가지 문제점 중 하나가 벽면에 생기는 곰팡이 또는 세균이다. 이들은 때때로 식물의 뿌리에 번식하여 식물을 고사시키기도 한다. 따라서 항균성을 가지는 화분이 개발된다면 환경에 민감한 고급식물의 재배에도 적당한 상품이 될 것이다. 이러한 목표를 위하여 플라스틱에 점토 분 또는 특정 입자를 혼합하여 친수성 및 통기성의 향상과 더불어 항균작용을 하는 복합소재를 제조하는 것이 필요하다. 현재 국내외적으로 고분자와 세라믹 입자를 혼합한 복합재료는 여러 제품에서 상용화되어 있다. 그러나 이러한 복합재료에 대한 친수성, 통기성, 그리고 항균성을 체계적으로 연구한 결과는 거의 없다. 본 연구에서는 따라서 ABS와 여러 가지 세라믹 입자를 혼합한 복합재료를 제조하고 이들의 통기성, 친수성, 그리고 항균성을 조사하였다.

실험방법

복합재료의 제조

시약 및 기기

항균입자를 제조하기 위한 은 이온의 공급원으로 AgNO₃ (OCI Co., Ltd.)를, 그리고 은 이온을 삽입시키는 물질로는 층상화합물인 운모(SM-1000; Seo Kyung CMT Co., Ltd.) 입자를 사용하였다. 복합재료의 고분자 부분은 ABS (acrylonitrile butadiene styrene, TR557; LG Chem Ltd.)를 사용하였으며 ABS와 혼합할 세라믹 재료로는 맥반석(제16-가-미량요소 4-12호; 고려유기바이오텍), 점토(NO.2 Clay; Duck Yu Ceramics Ltd.), 제올라이트(Han Du Trade Corp.), 황토(GreenBio Co., Ltd.), SiO₂ (Sigma Aldrich Ltd.), 그리고 TiO₂ (P25; Degussa Co., Ltd.)를 사용하였다. 고분자와 세라믹의 균일한 혼합을 위하여 상용화제로는 maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP, PH-200; Honam Petrochemical Corp.)을 사용하였다. 이들의 균일한 혼합을 위하여 실험에 사용된 internal mixer는 C.W. Brabender Instruments, Inc. 제품으로 mixing head (TYPE R.E.O.-6)와 heating units (TYPE T-300)으로 구성되어 있다.

항균입자 제조

AgNO₃의 0.1M 수용액에 운모 1 g을 넣고 자석막대로 저어 주면서 60 °C에서 5시간 중탕을 하여 반응시킨다. 반응 후 분산된 운모입자를 여과지를 이용하여 여과하고 얻어진 고체물질을 증류수로 수차례 수세한다. 여과지를 통과한 수세액의 pH가 6.5-7.5로 되면 수세를 중단하고 여과된 고체물질을 100 °C에서 24시간 건조시킨다. 은이 함유된 운모입자(Ag-intercalated Mica)를 마노-막자사발에서 곱게 갈아 만든 입자를 고분자와 혼합하는 세라믹 입자에 중량으로 0.5 ~ 2.0 wt%를 섞어준다.

복합재료 제조

복합재료를 제조하기 위하여 melt process 방법을 사용하였다. 고분자는 용점 이상의 온도를 가해주어도 점도가 높기 때문에 세라믹 입자들과의 혼합이 매우 어렵다. 따라서 혼합을 위해서는 기계를 이용해야 하는데, 고분자 가공에서 혼합에 이용되는 대표적인 기계로는 internal mixer가 있다.¹⁴ 본 연구에서는 internal mixer를 사용하여 ABS 수지와 세라믹들을 혼합하였다. ABS 수지의 용점은 190 °C이상이므로 입자와 균일하게 혼합될 수 있을 만큼의 점도를 가지려면 200 °C 이상의 온도가 필요하다.

ABS와 세라믹 입자, 그리고 상용화제를 internal mixer에 각각 넣고 200 °C에서 60 RPM으로 혼합기를 10분간 회전시키며 혼합하여 복합재료를 제조하였다(Fig. 1 참조). 회전이 끝난 후 mixer 뚜껑을 열고 스푼을 사용하여 잘 혼합된 시료를 회수하였다. 이때 mixer 안의 회전칼날은 따로 가열이 되

Fig. 1. The preparation of a composite material.

Table 1. The mixing ratio of ABS, ceramic particles, and compatibilizer

Sample	ABS	Ceramic	Compatibilizer
1	90 Wt%	0 Wt%	10 Wt%
2	85 Wt%	5 Wt%	10 Wt%
3	80 Wt%	10 Wt%	10 Wt%
4	70 Wt%	20 Wt%	10 Wt%
5	40 Wt%	50 Wt%	10 Wt%

지 않으므로 고분자의 용점보다 온도가 낮게 유지되어 용융된 고분자가 엉겨붙지 않는다. 여러 가지 복합재료의 제조를 위한 ABS와 세라믹, 상용화제의 배합비율은 Table 1에 나타났다. 여기서 세라믹 시료는 맥반석, 운모, 점토, 황토, 제올라이트, SiO₂, 그리고 TiO₂의 7가지 세라믹 입자들을 사용하였으며 각각의 세라믹 입자를 중량비율로 5개씩 제조하여 모두 35가지의 복합재료를 제조하였다. 상용화제의 배합비율은 가장 적은 양으로 효과가 좋은 10%로 고정하였다. 항균성 실험을 위해서는 맥반석 입자에 은이 intercalate된 운모입자를 0.5 wt%, 1.0 wt%, 그리고 2.0 wt%씩 첨가하고 이 혼합입자를 사용한 복합재료 시료를 제조하였다.

복합재료의 물성측정

복합재료를 제조할 때 세라믹 입자들은 서로 뭉치려는 경향이 있어 균일하게 분산시키는 과정이 필요하다. 복합재료에 고분자 및 세라믹입자가 균일하게 분산되었는지 확인하는 방법으로 EDS (S-4800; Hitachi Co., Ltd.)를 이용하여 복합재료의 주요성분 분포를 mapping하였다. 표면의 친수성은 접촉각측정을 통해 알 수 있다. 먼저 금형을 이용하여 똑같은 형태로 복합재료 필름을 제조하였다. 필름의 표면은 모든 시료에 대하여 같은 방법으로 표면을 연마하고 증류수와 에탄올로 세척하였다. 필름을 접촉각 측정기에 장치하고 필름의 2 cm 상부에서 복합재료의 표면에 물방울을 직각으로 떨어뜨리고 접촉각 측정기 (contact angle measurement GSX model; SurfaceTech Co., Ltd.)를 통해 복합재료의 표면과 액체의 접촉각을 측정하였다. 액체는 3차 증류수를 사용하였다. Fig. 2에 복합재료의 통기성 측정을 위한 장치를 나타내고 있다. 먼저 각 복합재료를 금형을 이용하여 일정한 두께(1 mm)의 필름으로 제작하였다. 제작된 필름을 직경 8 mm의 원형으로 잘라 Fig. 2의 valve 2 앞에 설치하였다. 통기성을 측정하기 위

Fig. 2. The apparatus to measure the air permeability of a composite film.

하여 먼저 valve 1을 열고 valve 2를 닫은 후 vacuum pump를 가동하여 1.0 L 통을 10 mtorr의 진공으로 만든 후 valve1을 닫고 valve2를 열어준다. 이때 외부공기가 복합재료막을 통과 후 탱크 안으로 이동하면서 생기는 압력변화를 관찰하면서 탱크의 압력이 1000 mtorr가 될 때 까지의 시간을 측정하였다. 외부환경은 1기압, 25 °C, 습도는 48%에서 실험을 진행하였다.

은이 함유된 운모입자(Ag-mica)의 항균력을 테스트하기 위하여 진행 생물인 *A. nidulans* wild type strain (A4)의 포자를 세포배양기에 도말한 후 배양된 크기를 관찰하였다. 먼저 은이 intercalate된 운모입자를 각각 0.5 wt%, 1.0 wt%, 그리고 2.0 wt% 함유하는 맥반석 입자를 ABS와 혼합하여 복합재료를 제조하고 이를 필름형태로 만들었다. 멸균된 복합재료 필름을 세포배양기 내에 장치하고 이 위에 배양액을 넣어 균주를 배양하였다. 균주의 배양은 37 °C, 완전배지(complete medium)에서 3일간 이루어졌다.

결과 및 고찰

복합재료의 세라믹입자 분포 영상

EDS 장비를 이용하여 복합재료의 표면에 분포하는 원소들을 mapping하였다. 검출된 각 원소의 분포를 점으로 나타낸 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 측정 결과 ABS의 주요 성분인 탄소가 가장 높은 밀도로 균일하게 분포되어 있어 ABS 고분자가 복합재료 전체에 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 3a). 다음으로 세라믹 입자 중의 하나인 맥반석의 분포를 보기 위하여 맥반석의 주요 성분인 산소(O, Fig. 3b), 알루미늄(Al, Fig. 3c), 그리고 규소(Si, Fig. 3d) 원자들의

Fig. 3. The mapping images of (a) carbon, (b) oxygen, (c) aluminum, and (d) silicon.

Fig. 4. The variation of contact angles depending on the mixing ratio and the kind of ceramic particles.

분포도를 나타냈다. 사진에서 나타난 바와 같이 각 원소들이 고르게 분포한 결과로부터 맥반석 입자가 복합재료 전체에 고르게 분포함을 알 수 있었다. 그림에 나타내지는 않았지만 다른 세라믹 입자를 사용한 복합재료에서도 고분자와 세라믹 입자들이 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 internal Mixer 사용 후 ABS와 세라믹 입자들이 모두 균일하게 혼합되어 있음을 확인하였다.

표면친수성

이 후로 세라믹을 혼합한 복합재료의 물성비교를 위한 대조군으로 ABS와 MAPP만을 혼합한 재료를 ABS-MAPP라 표기하였다. Fig. 4에서는 세라믹의 종류와 배합비에 따른 접

Fig. 5. The variation of air permeation time depending on the mixing ratio and the kind of ceramic particles.

촉각의 변화를 비교한 결과를 보여주고 있다. 세라믹 입자가 혼합되지 않은 대조군 ABS-MAPP의 접촉각은 69.65°로 가장 소수성임을 나타냈다. 세라믹을 혼합한 복합재료는 모두 ABS-MAPP보다 낮은 접촉각을 나타냈으며, 특히 황토를 50 wt% 혼합한 복합재료의 경우 접촉각이 28.41°로 가장 높은 친수성을 나타냈다. 세라믹의 종류에 따라 약간의 차이가 있지만 일반적으로 세라믹 첨가량이 증가할수록 접촉각은 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 친수성이 강한 세라믹 입자들이 농도에 비례하여 복합재료 표면에 분포되며 이렇게 표면에 분포된 세라믹 입자들이 표면 전체의 친수성을 증가시키기 때문으로 풀이된다.

통기성

대조군 ABS-MAPP 막을 공기가 통과하는 경우 10 mtorr로 시작했던 탱크의 압력이 1000 mtorr까지 상승하는데 137분이 소요되었다. 세라믹을 혼합한 복합재료의 막을 사용했을 경우에는 공기의 이동시간이 크게 단축되었다. 가장 많은 시간이 소요된 점토 5 wt% 함유 복합재료에서도 ABS-MAPP 막을 사용한 경우에 비하여 공기의 이동시간이 1/3에 불과하였다. 이러한 결과는 고분자 물질보다 입자 내에 세공이 많은 세라믹 입자들을 통하여 공기가 통과하기 때문으로 해석된다. 입자 내에 나노세공이 많은 맥반석, 운모, 제올라이트의 복합재료들이 점토 또는 황토 복합재료에 비하여 통기성이 우수한 것으로 나타났으며 특히 맥반석을 5 wt% 이상 혼합 시 통기성이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 통기성의 향상은 이 복합재료로 화분을 제조할 경우 식물의 뿌리에 더 많은 산소를 공급할 수 있어 식물의 성장에 유리한 조건이 될 수 있다. 세라믹의 종류와 배합비에 따라 달라지는 공기의 이동시간 비교를 Fig. 5에 나타냈다.

Fig. 6. The result of cell culture depending upon the amount of Ag-intercalated mica into ceramic particles by (a) 0 wt%, (b) 0.5 wt%, (c) 1.0 wt%, and (d) 2.0 wt%.

항균효과

은이 intercalate된 운모입자의 농도를 0.5 wt%, 1 wt% 그리고 2 wt% 혼합한 맥반석 입자를 사용한 복합재료 필름을 세 포배양기에 장착한 CM배지에 포자를 배양하였을 때 같은 조건에서 성장된 균주의 양을 Fig. 6에 나타냈다. 그림에서 보이는 것처럼 은이 intercalate된 운모입자를 맥반석 입자에 섞는 양이 증가할수록 포자의 크기가 급격히 작아진 것을 관찰할 수 있었다. 특히 은이 intercalate된 운모입자를 2 wt% 이상 맥반석 입자와 혼합하여 사용할 경우 각종 균들이 거의 성장하지 못함을 확인하였다. 이러한 결과는 우리 생활에서 항균 효과를 필요로 하는 각종의 복합재료 제품에 널리 응용할 수 있다. 특히 은이 intercalate된 운모입자는 주위의 은 이온 농

도가 낮아지면 은 이온이 운모입자로부터 끊임없이 제공되기 때문에 이러한 항균효과가 장시간 지속되는 특징이 있다.

결론

1. 본 연구를 통하여 ABS와 여러 가지 세라믹 입자를 혼합한 고분자-세라믹 복합재료를 제조할 수 있었다.
2. 모든 복합재료에서 공기투과율이 향상되는 것을 확인할 수 있었으며 특히 맥반석을 5 ~ 20 wt% 혼합했을 경우 가장 통기성이 좋았다.
3. 복합재료의 친수성이 향상되는 것을 확인할 수 있었으며 특히 황토를 50 wt% 혼합했을 경우 가장 친수성이 좋았다.
4. 항균입자 첨가 시 첨가되는 항균입자의 양에 비례하여 항균성이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. Cho, M. K. *The mineral and Industry* **1988**, 15, 40.
2. Nam, B. U.; Hong, C.; Hwang, T. *Trans. KSAE* **2007**, 15, 73.
3. Burnside, S. D.; Giannelis, E. P. *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **2000**, 38, 1595.
4. Go, M. B.; Kim, J. K. *Polym. Sci. Tech.* **1999**, 10, 451.
5. Giannelis, E. P. *Adv. Mater.* **1996**, 1, 984.
6. Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *Macromolecules* **1997**, 30, 6333.
7. Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 1781.
8. Kawasumi, M.; Hasegawa, N.; Kato, M.; Usuki, A.; Okada, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 7, 87.
9. Usuki, A.; Kato, M.; Okada, A.; Kurauchi, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 137.
10. Nielsen, L. E.; Landel, R. F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, Germany, 1994, pp. 358-361.
11. Solomon, M. J.; Almusallam, A. S.; Seefeldt, K. F. *Macromolecules* **2001**, 34, 1864.
12. Nam, B. U.; Hong, C.; Hwang, T. *Trans. KSAE* **2007**, 15, 73.
13. Kang, H. Y.; Jung, M. J.; Jung, Y. K. *Biotech. Bioproc. Eng.* **2000**, 15, 521.
14. Ye, K.-H.; Cho, S.-H.; Sung, A.-Y. *J. Kor. Chem. Soc.* **2009**, 53, 542.
15. Kim, J. *Polymer Science and Technology*, **1996**, 7, 266