

속 보

Silver/PMMA 나노복합체의 합성과 특성에 관한 연구

남기영 · 이철재[†] · 정맹준^{*,†}

계명대학교 의과대학 치과학교실

[†]경북대학교 이공대학 응용화학공학부

(2008. 5. 7 접수)

The Study of Synthesis and Characterization for Silver/PMMA Nanocomposites

Ki-Young Nam, Chul-Jae Lee[†], and Maeng-Joon Jung^{*,†}

Department of Dentistry, College of Medicine, Keimyung University, Daegu 700-712, Korea

[†]School of Applied Chemical Engineering, Kyungpook National University, Sangju 742-711, Korea

(Received May 7, 2008)

주제어: Silver/PMMA, 나노복합체, 은나노 입자

Keywords: Silver/PMMA, Nanocomposites, Silver nano particles

서 론

아크릴 수지(Acrylic resin)를 치과용 재료로 사용하기 시작한 것은 불과 20세기 초반이었다. 그 이후 (Polymethyl methacrylate; PMMA) 수지는 현재까지 치과용 고분자 재료로 가장 널리 사용되고 있다. 최근 나노기술의 발달로 인하여 이러한 PMMA수지와 금속나노입자의 복합체 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2} 또한 치과용 재료로서 PMMA 수지의 단점을 보완하기 위하여 다른 종류의 단량체를 도입하여 치과용 재료로서의 적합성을 연구한 논문이 보고되고 있다.³ 특히, 최근 금속 나노 은이 가진 여러 가지 특성의 응용확대를 위해 은 나노 입자(Ag⁰, silver nanoparticle)를 고분자에 응용한 복합체에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있으며⁴⁻⁷ 치과용 재료로 많이 사용되고 있는 PMMA 수지는 이러한 은나노 입자나 은 이온과 적절한 화학결합이 가능하고 중합반응시 금속 이온의 집괴화 및 침전을 조절하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.⁸

이렇게 합성된 복합재료들은 그동안 치과용 수복 재료나 접착제⁹ 그리고 중심정맥관과 같은 의료용 기구 등에 항균성분으로 적용되어 왔다.^{10,11}

또한 Silver/PMMA 복합체의 경우 은나노 입자를

도입하는 과정에서 MMA모노머와 상분리에 의한 문제점이 발생될 수 있다. 최근 Singh, N. 등은 이러한 문제점을 DMF(Dimethyl formamide)를 용매로 이용하여 해결¹²하였으나, 이 경우 용매의 독성 때문에 치과용재료로서는 사용하기가 적합하지 않다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해서 물과 단일상을 유지하는 AAc(Acrylic acid)모노머를 적정량 MMA모노머에 도입하여 은나노콜로이드 용액과 단일상을 가지는 전구체 용액을 제조하여 합성에 사용하였다.

본 연구에서는 이러한 PMMA 수지의 특성을 이용하여 치과용 재료로서 임상에 많이 사용되고 있는 아크릴수지(Vertex RS)와 MMA(methyl methacrylate) 모노머에 은나노 입자를 도입하여 Silver/PMMA 나노복합체를 합성하고 치과용 재료로써 중요한 열적안정성과 잔류모노머에 대한 영향을 순수한 PMMA 수지와 비교하여 알아보고 향후 Silver/PMMA 나노복합체가 치과용 재료로써의 사용가능성을 알아보고자 한다.

실 험

시약 및 재료

본 실험에 사용된 silver nitrate, PVP(PolyN-vinyl-

2-pyrrolidone)는 Aldrich사 제품을, AAc(acrylic acid)는 JUNSEI사 제품을 그리고 열중합용 레진은(Vertex™ SC, Dentimex, Netherlands)제품을 구입하여 더 이상의 정제 과정 없이 사용하였다.

기 기

본 실험에 사용된 장비는 열 분석법에는 열분석기(Dupont model 9900/2100)을 또한 복합체의 표면분석에는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope: HITACHI, S-4200, Japan)모델을 각각 사용하였다. 또한 은 나노 용액과 입자의 특성 분석에는 자외선/가시선 흡수분광기(UV/VIS Spectroscopy: SCINO, S-2100)모델과 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope: Hitachi, H-7100)모델을 각각 측정에 사용하였다. 또한 중합전환을 분석에 사용된 라만분광기는 Jobin-Yvon Horiba HR800 모델의 마이크로 라만 분광기를 이용하여 single monochromator로 스캔한 후 액체질소로써 약 -133°C로 유지되는 CCD 3000V 검출기를 586 컴퓨터에 인터페이스하여 LabSpec 4.01 프로그램으로 스펙트럼 자료를 얻었다. 사용된 레이저는 Coherent Innova 90C Fred™ 모델의 Ar 이온 레이저를 사용하여 514.5 nm 파장의 빛을 시료에 조사하여 표면증강 라만 스펙트럼을 얻었다. 그리고 측정 시 confocal hole 크기, 레이저의 세기 그리고 시료의 스캔 시간은 각각 400 μm, 5 mW 그리고 10초당 20회 반복하여 측정하였다.

은나노 콜로이드 용액의 제조¹³

1.0 M AgNO₃ 수용액 500 ml를 제조한 다음 안정제로 poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) [PVP, MW=10,000]을 5% 농도로 isopropyl alcohol에 녹여 전체 부피가 500 ml가 되게 한다. 두 용액을 혼합한 후 아르곤(Ar)가스를 30분 동안 주입시켜 용액중의 산소를 제거한다. ⁶⁰Co γ-ray source를 20 KGy로 처리하여 은나노 용액을 제조하였다. 제조된 은 나노 용액은 UV-vis 분광계를 이용하여 환원된 은의 흡수곡선을 측정하였다.

Silver/PMMA 나노복합체 전구체 용액의 제조

Silver/PMMA 나노복합체를 합성하기 위한 전구체 용액은 액체상태의 MMA모노머와 은나노 콜로이드 용액의 단일상을 얻기 위하여 먼저 1.0 M 은나노 콜

로이드 용액 0.4 ml를 AAc모노머 50 ml에 혼합하고 이 용액을 MMA모노머에 1:1의 부피비로 혼합하여 최종 은나노 입자의 농도가 4000 ppm인 단일상의 전구체 용액을 만들어 합성에 사용하였다.

Silver/PMMA 나노복합체 및 순수 PMMA 수지의 합성

Silver/PMMA복합체 제조에 사용된 PMMA수지는 입상에서 통상적으로 사용되는 열중합용 의치상 레진(Vertex™ SC, Dentimex, Netherlands)을 선택하였다.

PMMA성분인 파우더 형태의 폴리머와 전구체 용액을 3:1의 질량비로 혼합하여 도우(Dough)상태를 유지한 다음 직경 20 mm, 두께 3 mm의 디스크형태의 틀에 넣어 압착한 후 50~60°C의 조건에서 1 시간 동안 중탕해서 중합을 완료하여 최종 은나노 입자의 농도가 1000 ppm이 되도록 하였다. 또한, 순수한 PMMA 수지는 단순히 PMMA성분인 파우더 형태의 폴리머와 MMA 모노머 용액을 3:1의 질량비로 혼합하여 동일한 조건으로 합성하여 분석에 사용하였다.

결과 및 고찰

은나노 콜로이드 용액의 UV-Visible 흡수스펙트럼 및 투과전자현미경 측정결과

Silver/PMMA복합체 제조에 사용된 은나노 콜로이드 용액의 UV-Visible 흡수스펙트럼과 투과전자현미경 측정결과를 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었다.

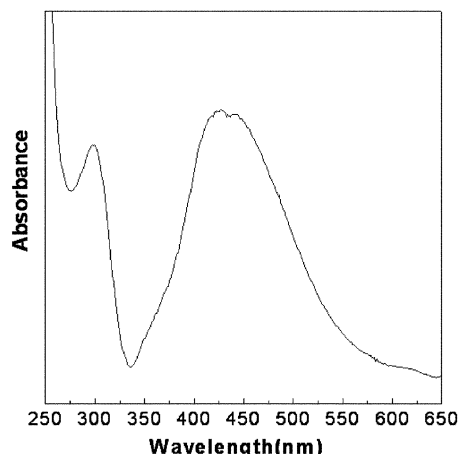


Fig. 1. UV-visible absorption spectrum of silver nano colloid solution.

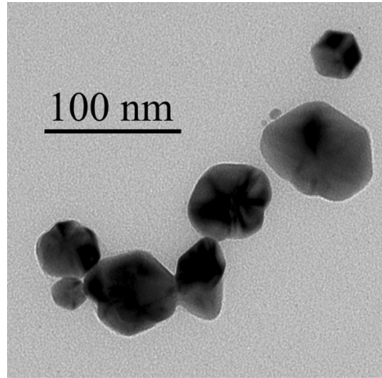


Fig. 2. TEM images of silver nano-particles.

그림에 나타난 바와 같이 은나노 콜로이드 용액에 나타난 최대흡수 파장은 423 nm로 나타났으며 이 결과는 전형적인 나노미터 크기를 가지는 은 입자가 나타내는 흡수파장으로서 콜로이드용액에 나노 크기의 은 입자가 존재한다는 사실을 확인할 수 있었다.^{14,15} 또한 Fig. 2의 투과전자현미경의 측정결과에서 알 수 있듯이 은 콜로이드에 존재하는 은나노 입자의 크기는 약 60~80 nm의 범위를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

Silver/PMMA 나노복합체 및 순수 PMMA 수지의 특성비교

본 실험에서 제조된 Silver/PMMA복합체와 순수 PMMA 수지의 열적안정성을 비교하기 위하여 열법

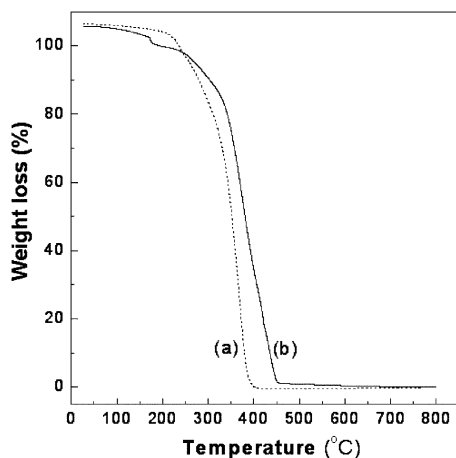


Fig. 3. TGA data of (a) Pure PMMA and (b) silver/PMMA nano composites.

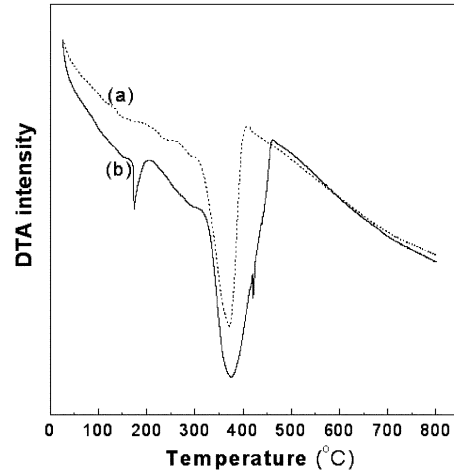


Fig. 4. DTA data of (a) Pure PMMA and (b) silver/PMMA nano composites.

무게분석과 시차열분석의 결과를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 Fig. 3은 25~800°C의 범위에서 10°C/min의 속도로 열법 무게분석을 수행한 결과이다. 순수한 PMMA 수지와 Silver/PMMA 나노 복합체에서 100%의 질량감소를 보이는 온도는 각각 402와 452°C로 나타났다. 이것은 질량감소가 Silver/PMMA 나노 복합체의 경우 약 50°C정도 높은 온도에서 100%의 질량감소를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 4에 나타난 시차 열분석법의 결과에서는 순수한 PMMA 수지의 경우 370°C에서 특성 흡열곡선이 나타났으며 Silver/PMMA 나노 복합체의 경우 373°C에서 흡열곡선이 나타났다. 또한 은나노 콜로이드 용액의 성분인 PVP에 대한 특성흡열곡선이 170°C 부근에서 나타남을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과로 미루어 볼 때 열에 대한 안정성은 Silver/PMMA 나노복합체가 다소 우수함을 확인할 수 있었다.

다음은 Silver/PMMA 나노복합체 및 순수 PMMA 수지의 중합전환을 비교하기 위하여 라만분광법을 이용하여 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 중합전환율은 각각 MMA단량체가 PMMA의 중합체로 전환될 경우 $\nu(\text{C}=\text{C})$ (1637 cm^{-1})와 $\nu(\text{C}=\text{O})$ (1724 cm^{-1})의 띠 높이법(peak height method)를 이용하여 중합전환율을 비교하였으며 관계식은 아래의 식 (1)에 나타내었다.^{16,17}

$$\text{Conversion Rate (\%)} = \left[1 - \frac{\text{C}=\text{C Peak Height}}{\text{C}=\text{O Peak Height}} \right] \times 100 \quad (1)$$

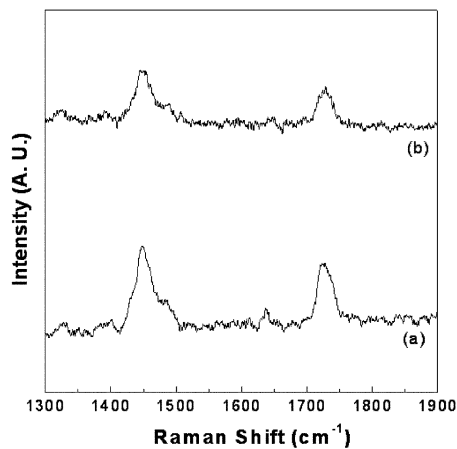


Fig. 5. The Raman spectrum of (a) Pure PMMA (solid) and (b) Silver/PMMA nano composites (solid) with excitation wavelength 514 nm.

Table 1. Conversion rate for various specimens

Specimens	C=C peak height	C=O peak height	Conversion Rate
blank	0.75	2.85	73.68 %
Ag800	0.35	1.55	77.42 %

따라서 얻어진 중합전환율은 Silver/PMMA 나노복합체와 순수 PMMA 수지의 경우 각각 73.68과 77.42%로 나타났으며 Silver/PMMA 나노복합체가 약 3.74% 정도 높게 나타남을 확인할 수 있었다. 이 결과를 정리하여 Table 1에 나타내었다.

마지막으로 Silver/PMMA 나노복합체와 순수 PMMA 수지의 표면 상태를 알아보기 위하여 주사전

자현미경측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에 나타낸바와 같이 표면 거칠기나 표면의 기공도에는 Silver/PMMA 나노복합체와 순수 PMMA 수지가 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 은나노 콜로이드 용액과 임상용 치과재료인 열중합용 의치상 레진(Vertex™ SC, Dentimex, Netherlands)을 이용하여 Silver/PMMA 나노복합체를 합성하였으며 특히, 합성시 사용된 전구체 용액은 Silver/PMMA 나노복합체 내부의 균일한 은나노 입자의 분포를 위하여 AAc모노머를 이용하여 은나노 콜로이드 용액과 MMA 모노머와의 혼합시 단일상을 이루게 하여 Silver/PMMA 나노복합체의 합성시 내부의 은나노입자의 응집을 방지하였다. 이렇게 합성한 Silver/PMMA 나노복합체를 기존의 순수 PMMA 수지가 가지는 열적안정성과 중합전환율의 특성을 비교 분석하여 향후 치과용 재료로서의 가능성을 알아보기 위하여 본 실험을 수행하였다.

그 결과 Silver/PMMA 나노복합체가 기존의 순수 PMMA 보다 우수한 열적안정성을 가진다는 사실을 확인할 수 있었으며 또한, 중합전환율 역시 3.74% 높게 나타남으로써 기존의 PMMA의 잔존 모노머의 문제점을 보완할 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다. 그리고 주사전자현미경의 측정결과에서는 Silver/PMMA 나노복합체와 기존의 순수 PMMA 수지의 표면상태변화는 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

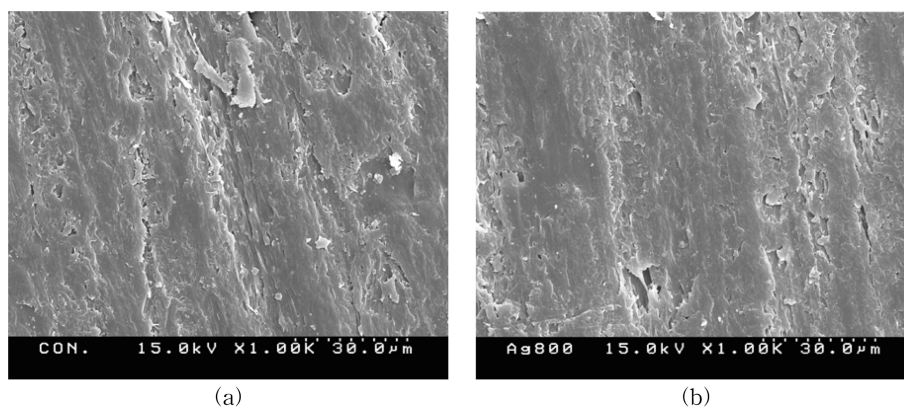


Fig. 6. SEM images of (a) Pure PMMA (solid) and (b) Silver/PMMA nano composites.

이 논문은 경북대학교(2008년) 학술연구지원금에 의해 연구되었음.

인 용 문 헌

1. Chen, Z.; Gang, T.; Zhang, K.; Zhang, J.; Chen, X.; Sun, Z.; Yang, B. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, 272, 151.
2. Lohmann, C. H.; Dean, D. D.; Kster, G.; Casasola, D.; Buchhorn, G. H.; Fink, U.; Schwartz, Z.; Boyan, B. D. *Biomaterials* **2002**, 23, 1855.
3. Papazoglou, E.; Vasilas, A. I. *J Prosthet Dent.*, **1999**, 82, 573.
4. Ye, X.; Zhou, Y.; Chen, J.; Sun, Y. *Materials Chemistry and Physics*, **2007**, Issues 2-3, 15, 447.
5. Boldryeva, H.; Umeda, N.; Plaksin, O.A.; Takeda, Y.; Kishimoto, N. *Surface and Coatings Technology*, **2005**, 196, 373.
6. Wang, H.; Xu, P.; Meng, S.; Zhong, W.; Du, W.; Du, Q. *Polymer Degradation and Stability*, **2006**, 91, 1455.
7. Liu, F. K.; Hsieh, S. Y.; Ko, F. H.; Chu, T. C. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2003**, 231, 31.
8. Singh, N.; Khanna, P. K. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, 104, 367.
9. Svanberg, M.; Krasse, B.; Omelfeldt, H. O. *Caries Res.* **1990**, 24, 133.
10. Yoshida, K.; Tanagawa, M.; Atsuta J. *J. Biomedical Mater. Res.* **1999**, 44, 516.
11. Samuel, U.; Guggenbichler, J. P. *Int. J. Antimicrob. Agents* **1992**, 23, 75.
12. Singh, N.; Khanna, P.K. *Materials Chemistry and Physics*, **2007**, 104, 367.
13. Lee, C. J.; Kim, D. Y.; Kim, B. S. *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **2007**, 18, 396.
14. Nicewarner-Pena, S. R. et al., *Science* **2001**, 294, 137.
15. Suber, L.; Sondi, I.; Matijevi, E.; Goia, D. V. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 288, 489.
16. Park, O. H.; Jung, J. I. and Bae, B. S. *J. Mater. Res.*, **2001**, 17, 2143.
17. Miettinen, V. M.; Vallittu, P. K. *Biomaterials*, **1997**, 18, 181.