

Hydroxyapatite 다공체의 제조

송종택, 류동우, 최상훈*

단국대학교 재료공학과, 천안, 330-714

*한양대학교 무기재료공학과, 서울, 133-791

Preparation of porous hydroxyapatite ceramics

J.T. Song, D.W. Ryou and S.H. Choi*

Dept. of Materials Science and Engineering, Dankook Univ., Cheonan 330-714, Korea

**Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea*

요 약 분말상의 유기물인 나프탈렌, 파라핀 및 과산화수소 그리고 과산화수소와 함께 염화파라핀을 사용하여 hydroxyapatite 다공체를 제조하고, 그 특성을 검토하였다. 나프탈렌 분말 입자의 양과 크기에 따라 다공체 기공의 크기와 제어가 가능했다. 또한 나프탈렌의 함량이 많아짐에 따라 기공률은 증가하지만, 강도는 상대적으로 감소하였다. H_2O_2 를 사용한 경우에는 해면상의 다공체를 얻을 수 있었지만, 기공률 및 성형체의 모양을 제어하기가 어려웠다. 염화파라핀과 H_2O_2 를 함께 사용한 경우, 해면상의 다공체는 물론 50% 이상의 높은 기공률의 제어가 가능하였다.

Abstract The various methods of preparation for the porous hydroxyapatite ceramics using naphthalene, H_2O_2 and chlorinated paraffine with H_2O_2 were investigated. And then the prepared porous hydroxyapatite ceramics were characterized by XRD, SEM, FT-IR and the apparent porosity. The pore size of porous hydroxyapatite ceramics was controlled by the content and size of naphthalene granular. It was found that the porosity of it was increased with the amount of naphthalene, but the bending strength was decreased. The application of hydrogen peroxide produced porous materials like a sponge tissue, but the porosity and the shape of sintered body were hardly controlled. In the case of using chlorinated paraffine with the simultaneous addition of hydrogen peroxide, the sponge tissue was obtained and also could be controlled from 50 up to about 65 % porosity of it.

1. 서 론

Hydroxyapatite(HAp)는 척추동물의 뼈나 치아의 주요성분으로 생체 친화성이 우수하여, 치근 또는 뼈에 이식하면 거부반응 없이 뼈와의 사이에 치환반응이 일어나 원래의 뼈와 같게되어 많은 연구가 진행되고 있다[1-10].

HAp는 생체내부에 이식되면 활성화(activation), 흡수(resorption), 형성(formation)의 과정을 거치게 된다[11].

생체 이식재료를 다공체로 제조할 경우, 비표면적이 크게 증가되어 생체 친화성의 증대를 가져온다. 그러나 다공체 내부의 기공경이 $100\ \mu\text{m}$ 이하일 때는 피의 공급이 곤란하여 뼈의 조직이 살아날 수 없게 된다. 기공경이 $100\ \mu\text{m}$ 이상인 경우 뼈 조직이 기공 내부에서 생존할 수 있으며, 기공의 내부에 조직이 살아 기공을 메우므로써 이식재료의 강화를 가져오게 된다[11-15]. 실제로 S. Niwa[11]은 임상실험에서 이식한 HAp 다공체는 기공내의 신생골의 형성에 의해서 수술 후 4주의 경과에서 해면골과 거의 비슷한 기계적 강도를 나타내고 있는 것을 보고했다.

소결체에 기공을 만드는 방법으로 분말상의 열소실성 물질인 paraffine, naphthalene, polyurethane sponge, wood dust, charcoal powder, carbon black, salicylic acid 등과 발포효과를 내는 hydrogen peroxide를 사용한다[12,16,17].

본 연구에서는 분말상의 유기물인 naphthalene, paraffine 및 hydrogen peroxide 그리고 hydrogen peroxide와 함께 chlorinated paraffine을 사용해서 골결손부 보충재로서 적합한 HAp 다공체를 제조하고, 그 특성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. Hydroxyapatite 미분말의 합성

Calcium nitrate $\{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$ 와 diammonium hydrogenphosphate $\{(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\}$ 를 출발 물질로, 40°C 에서 암모니아 용액을 사용하여 $\text{pH} = 11$ 로 유지하며, 질소 가스환류 분위기에서 calcium nitrate 용액에 diammonium hydrogenphosphate 용액을 적하 교반하는 습식침전법으로 HAp분말을 합성하였다. 이때, Ca/P 비는 HAp 이론 화학양론 조성비인 1.67이 되도록 하였다.

합성된 원료 분말은 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 900°C 에서 1시간 동안 하소하였고, 이 분말을 사용하여 HAp 다공체를 제조하였다. X선 회절분석(Phillips, PW 1700)과 적외선 흡수 분광 분석(MIDAC.M 1200)에서 합성된 HAp 분말이 합성되었음을 확인하였다.

2.2. 다공체의 제조

2.2.1. Naphthalene 분말과 paraffine 분말을 이용한 다공체의 제조

합성된 HAp분말을 파라핀 분말이나 압경이 제어된 분말상의 나프탈렌과 1시간 동안 혼합하였으며, 혼합비는 Table 1과 같다. 혼합된 시료는 $1 \times 4\ \text{cm}^2$ 의 bar mold와 직경 3 cm의 원형 mold를 사용하여 1차 성형하고, 일축 가압성형으로 인한 압력구배를 최소화하기 위하여 직경 3.2cm인 isostatic mold를 사용해서 $1370\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 정수 가압 성형하였다.

성형된 시편은 알루미나 분말 속에서 100°C 까지 승온속도 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하였으며, 나프탈렌이나 파라핀을 액상으로 제거하기

Table 1

Preparation conditions of porous hydroxyapatite ceramics

No.	Hydroxyapatite (wt.%)	Naphthalene (wt.%)	Calcination temperature (°C)	Sintering temperature (°C)
H 1	100	0	900	1200
N 1	90	10	900	1200
N 2	80	20	900	1200
N 3	70	30	900	1200
N 4	60	40	900	1100
N 5	60	40	900	1150
N 6	60	40	900	1200
N 7	50	50	900	1200
N 8	40	60	900	1200
N 9	30	70	900	1200

위하여 100°C에서 1시간 동안 유지한 후, 각각 소정의 온도까지 승온하여 3시간 동안 상압소결을 하였다. 이때 승온속도는 5°C/min로 하였다.

제조된 다공체는 첨가된 유기물의 영향을 알아보기 위하여 X선 회절분석과 적외선 흡수 분광분석으로 HAp상이 나타남을 확인하였다(Fig. 1, 2). 소결체내의 기공형성은 SEM (JEOL, JSM 5200)으로 관찰하였으며, 각 시편의 겉보기 기공률은 KSL 3114에 의하여 측정하였다.

2.2.2. Hydrogen peroxide 용액을 이용한 다공체의 제조

합성한 HAp 분말을 과산화수소 용액과 혼합하여 슬러리 상태로 만들고 건조기에서 60°C까지 서서히 가열하여 산소 가스를 발생시킨 후, 이 온도에서 10시간 동안 건조하고, 승온속도 5°C/min로 1200°C에서 3시간 동안 소성하였다. 이때 용액/고체 비는 0.8과 1이

며 과산화수소 용액 농도는 7%와 14%로 하였다.

제조된 다공체는 X선 회절분석, 적외선 흡수 분광분석으로 H₂O₂가 HAp상에 영향을 주지 않는 것을 확인하였으며(Fig. 1, 2), 기공의 형성을 SEM으로 관찰하였다.

2.2.3. 고상의 유기물과 hydrogen peroxide 용액을 동시에 사용한 다공체의 제조

높은 기공률의 다공체를 얻기 위하여 과산화수소 용액과 폴리우레탄 스폰지를 사용한 경우와, 과산화수소 용액과 염화 파라핀을 함께 사용하여 다공체를 제조하였다.

이들 경우에는 고상의 유기물이 차지하는 부피 및 무게비를 감안하여 과산화수소 용액의 농도를 상대적으로 줄이거나 용액/고체비를 늘여서 다공체를 제조하였다.

과산화수소 용액과 폴리우레탄 스폰지를 동시에 적용하는 경우에는 과산화수소 용액의 농도를 7%, 용액/고체비를 1로 하여, 과산

화수소 용액에 HAp분말을 혼련한 후, 이 현탁액을 폴리우레탄 스폰지에 흡수시켜 건조하였다.

과산화수소 용액과 염화파라핀을 사용한 경우는 과산화수소 용액의 농도를 7%, 용액/고체비를 0.8로 하였으며, HAp분말에 염화파라핀 분말을 각각 10, 20, 30 wt.% 혼합하여 희석된 과산화수소 용액과 혼련한 후, 60 °C에서 건조하였다. 소성과정은 나프탈렌을 사용한 것과 동일하게 하였다.

제조된 다공체는 겉보기 기공률의 측정, SEM 관찰 및 X선 회절분석을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Hydroxyapatite 미분말

HAp의 화학양론적인 조성은 Ca/P mol비가 1.67이지만, 실제의 조성은 합성법에 따라 크게 영향을 받아 비화학양론적인 조성의 HAp가 되기 쉽다. 일반적으로 습식침전법에 의한 HAp 합성에서의 조성은 $1.50 \leq Ca/P \leq 1.67$ 로 X선 회절 분석양상이 화학양론적 HAp와 매우 유사한 것으로부터, 기본적인 HAp 구조를 가지고 있음을 알 수 있다[9].

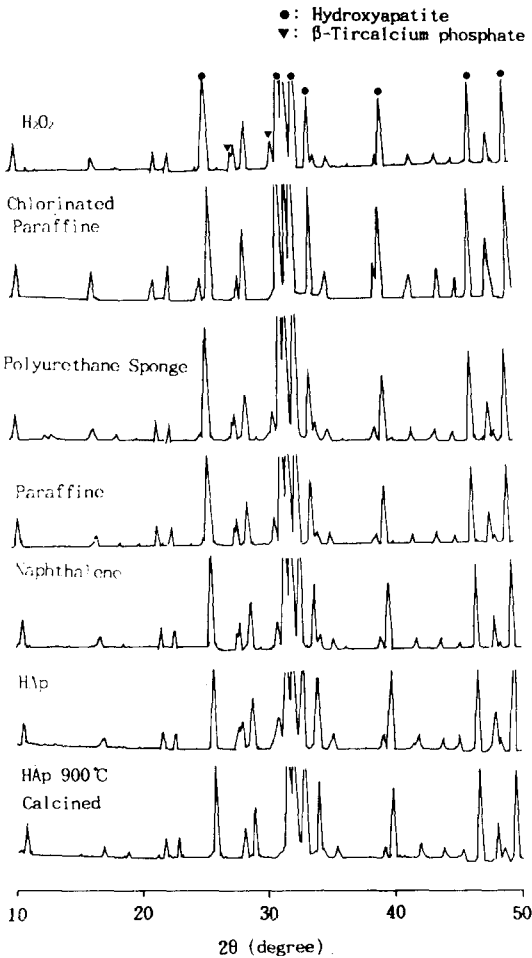


Fig. 1. XRD patterns of hydroxyapatite and porous hydroxyapatite ceramics.

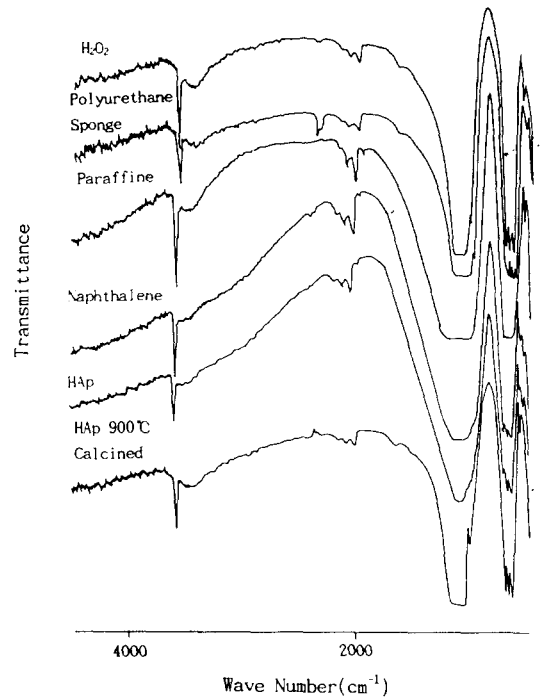


Fig. 2. Infrared spectra of hydroxyapatite and porous hydroxyapatite ceramics.

따라서 HAp 분말이 X선 회절분석과 적외선흡수 분광분석으로 부터 HAp가 합성되었음을 확인하였다(Fig. 1, 2).

3.2. Hydroxyapatite 다공체

3.2.1. Naphthalene 및 paraffine을 이용한 hydroxyapatite 다공체

분말상의 유기물이 세라믹스내에서 기공형성의 정도를 알아보기 위하여 유기물의 함량을 변화시켰으며, 그리고 소결온도에 따른 기공의 형성정도와 분포상태를 관찰하였다. 나프탈렌은 녹는점이 81°C 이지만, 승화성 물질로 소결시에 액상의 상태로 제거하지 않으면 증기압이 발생하여 기공층이 생기는 현상이 나타나게 된다. 그러므로 본 실험에서는 소결시 100°C 에서 2시간 동안 유지하여 먼저 나프탈렌을 액상으로 제거하였다. 따라서 나프탈렌은 이 온도에서 액상으로 제거되고 나프탈렌이 차지하고 있던 공간은 기공으로서 남게 된다. Fig. 3은 나프탈렌 함량 증가에 따른 기공률 및 꺾임강도의 변화를 나타낸

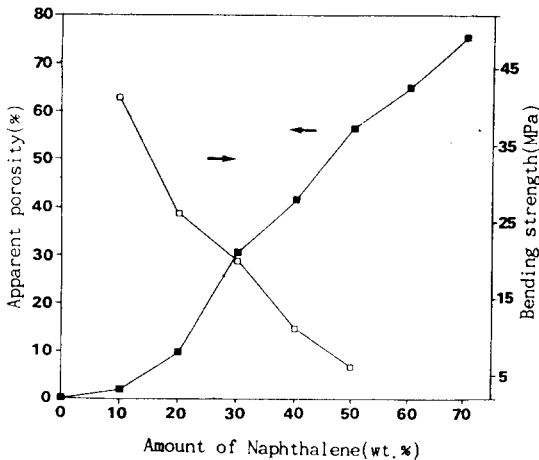
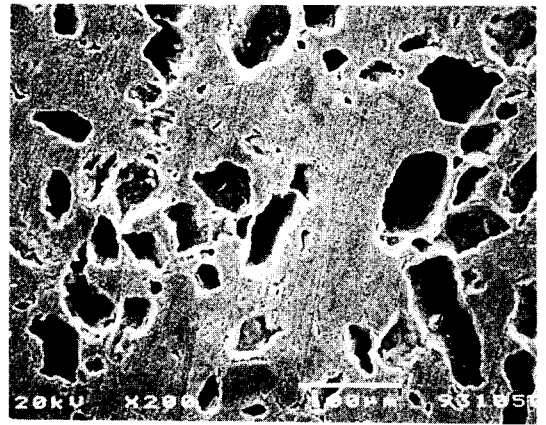


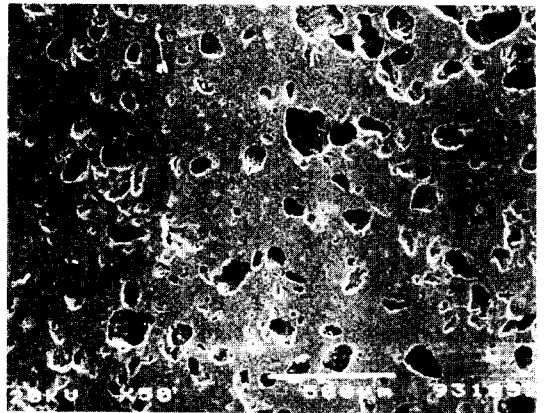
Fig. 3. Bending strength and apparent porosity of porous hydroxyapatite ceramics.

것이다. 나프탈렌 함량이 많아짐에 따라 기공률은 증가하였으나, 이에 반하여 강도는 감소하는 것을 알 수 있었다.

나프탈렌 60, 70 wt.% 첨가에서는 65 wt.% 이상의 높은 기공률을 나타내는 소결체를 얻을 수 있으나, 상대적인 강도저하로 꺾임강도를 측정할 수 없었다. 또한 다공체의 기공

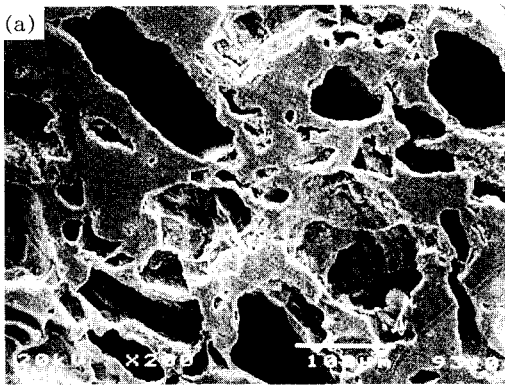


(a)

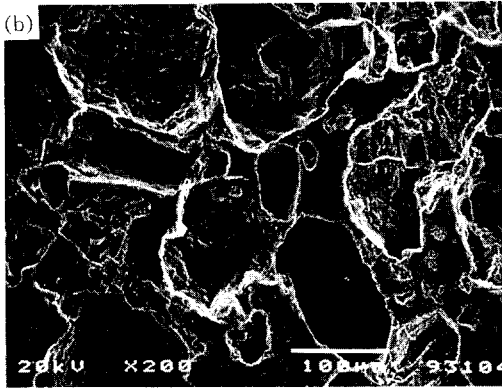


(b)

Fig. 4. SEM photographs of porous hydroxyapatite ceramics using the controlled size of naphthalene (20 wt.%). (a) the size of naphthalene granular : $< 150 \mu\text{m}$ and (b) the size of naphthalene granular : $150 \sim 425 \mu\text{m}$.



perpendicular face



horizontal face

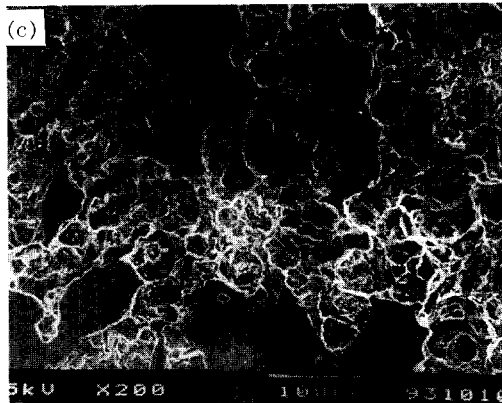


Fig. 5. SEM photographs of porous hydroxyapatite ceramics using naphthalene and paraffine. (a), (b) naphthalene (40 wt.%) and (c) paraffine (40 wt.%).

은 거의 열린 기공으로 형성되어 있는 것을 SEM 관찰로 알 수 있었다(Fig. 4, 5).

Fig. 4는 분말상의 나프탈렌의 입경을 제어하여 소결체를 얻었을 때의 SEM 사진이다. (a)는 나프탈렌의 입경을 $150\ \mu\text{m}$ 이하로 제한하여 제조한 다공체의 SEM 사진으로 약 $100\ \mu\text{m}$ 이하의 기공이 보여진다. (b)는 $150\sim 425\ \mu\text{m}$ 사이의 입경을 가진 나프탈렌을 사용한 것으로 약 $100\sim 350\ \mu\text{m}$ 의 입경을 가진 기공들이 보여지며, 기공의 분포가 균일하게 되어 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 입경이 $425\ \mu\text{m}$ 이상의 나프탈렌을 사용한 경우에는 $400\ \mu\text{m}$ 이상의 기공을 나타내지는 않았다. 이것은 HAp분말과 혼합을 할 때나 1차, 2차 성형시 나프탈렌의 분말이 깨어져서 예상했던 크기의 기공을 얻지 못한 것으로 생각된다.

따라서 $400\ \mu\text{m}$ 이상의 기공을 원한다면 취성을 나타내지 않는 분말상의 유기물이나 액상으로 발포성을 나타내는 물질을 사용하거나, 분말상과 발포성의 액상물질을 동시에 이용하는 방법을 적용하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

Fig. 5는 분말상의 유기물을 사용하여 제조한 다공체의 SEM 사진이다. (a)와 (b)는 40 wt.%의 나프탈렌을 첨가하여 제조한 다공체의 SEM 사진으로 (a)는 소결체의 수직면이고 (b)는 수평면이다. 수직면의 SEM 사진에서 기공이 다소 찌그러져 있음을 보이는 것은 1축 가압성형시 가하는 1축압 때문이라고 생각되며, 이러한 현상은 1차성형시 성형압을 최소한으로 줄이므로써 해결될 수 있으리라 생각된다. 실제로 유기물의 첨가량이 늘어날수록 1차 성형의 압력을 비례적으로 감소시킬 수 있었다. 그러나 액상의 물질을 사용했을 때는 1, 2차성형이 생략되므로 이러한 기공의 찌그러지는 현상은 거의 나타나지

않았다.

파라핀을 사용한 경우(Fig. 5(c))는 승화증기압이 발생하지 않으므로 첨가량을 늘려도 기공층의 물리는 현상은 나타나지 않았지만, 파라핀분말의 입경을 제어하기가 용이하지 않아서 원하는 크기의 기공을 포함하는 소결체를 얻을 수 없었다.

3.2.2. Hydrogen peroxide를 이용한 hydroxyapatite 다공체

건조시 H_2O_2 의 분해로부터 발생하는 산소에 의해 HAp 슬러리내에 기공을 형성하게 되므로, 건조조건, H_2O_2 의 농도 및 혼련정도에 따라 기공형성이 매우 민감하게 나타난다.

Fig. 6은 H_2O_2 를 사용하여 다공체를 제조한 소는결체의 SEM사진이다. (a)는 7%의 H_2O_2 를 사용하였고, 용액/고체비는 0.8, HAp분말은 $900^\circ C$ 로 하소한 것을 사용하였다. (b)는 14%의 H_2O_2 를, 용액/고체비는 1이며, HAp분말은 하소하지 않은 분말을 사용하였다. SEM 사진의 관찰로는 기공들이 수평방향으로 연결되어 있음을 볼 수 있으며, 이러한 현상은 용액/고체비가 높을수록 또한 H_2O_2 의 농도가 높을수록 잘 나타나고 있다.

또한 (b)의 하소하지 않은 분말을 사용했을 경우 용액/고체비와 H_2O_2 농도가 높아도 해면상의 다공체가 제조되지만 수백 μm 이상으로 거대 기공이 나타나는 것과 동시에 수십 μm 이하의 작은 기공들이 보여지는 매우 약한 구조를 나타내고 있다. 여기에 보여지는 작은 기공들이 건조시에 발생하는 산소의 압력을 다소 흡수하여 주기 때문에 높은 용액/고체비와 H_2O_2 농도에서도 해면상의 다공체를 제조할 수 있었던 것으로 보여진다. 그러나 원하는 크기의 기공경만을 포함하는 다공체를 얻기 어렵다는 것을 알 수 있

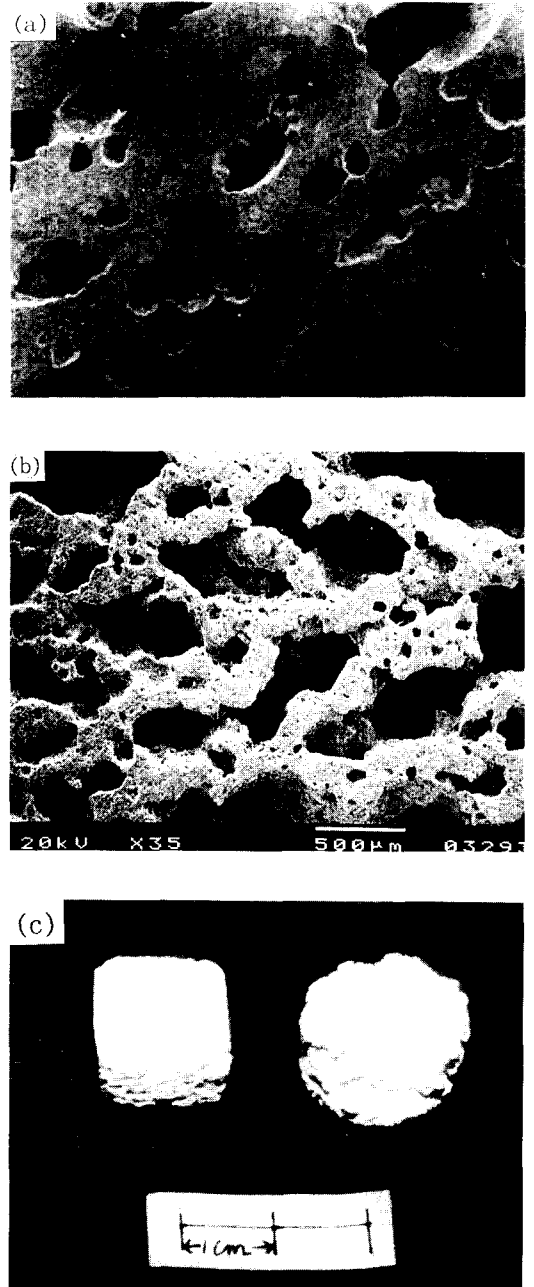


Fig. 6. Photographs of porous hydroxyapatite ceramics using H_2O_2 . (a) 7 % H_2O_2 , soln'/solid = 0.8, (b) 14 % H_2O_2 , soln'/solid = 1.0 and (c) 14 % H_2O_2 , soln'/solid = 0.8 (left side) and soln'/solid = 1.0 (right side).

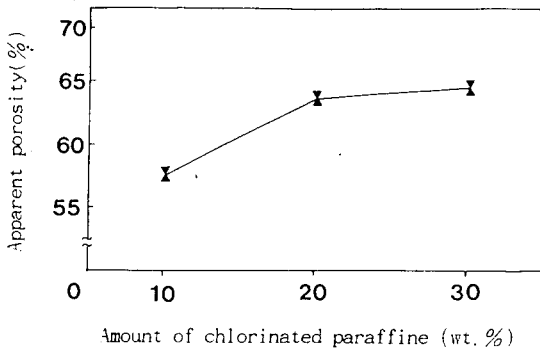


Fig. 7. Apparent porosity of porous hydroxyapatite ceramics using chlorinated paraffine and hydrogen peroxide.

었다.

(c)는 모두 하소한 분말과 14%의 H_2O_2 를 사용한 것으로 왼쪽은 용액/고체비 0.8이며, 오른쪽은 용액/고체비 1로 제조한 시편이다. 왼쪽의 시편은 비교적 양호한 상태의 기공분포를 보이지만, 오른쪽의 시편은 기공이 물리는 현상이 나타나 기공의 분포가 불량한 소결체가 제조된 것을 알 수 있었다.

H_2O_2 를 사용하는 경우 모두 50% 이상의 기공률을 나타내고 있었지만, 건조조건 및 혼련정도에 따라 각기 다른상태의 시편이 제조되므로 실험상의 재현성이 곤란한 점이 있으나, 거대 기공의 다공체나 해면상의 다공체를 제조할 수 있었다.

3.2.3. Hydrogen peroxide와 chlorinated paraffine 또는 polyurethane sponge를 이용한 hydroxyapatite 다공체

높은 기공률을 나타내고 소결체로서의 강도를 가지는 다공체를 얻기 위하여, 염화파라핀과 과산화수소 용액을 함께 사용하여 다공체를 제조했을 때에는, 과산화수소 용액만을 이용한 경우와 동일한 해면상의 다공체가 제조되었다. Fig. 7은 염화파라핀 함량 증가에

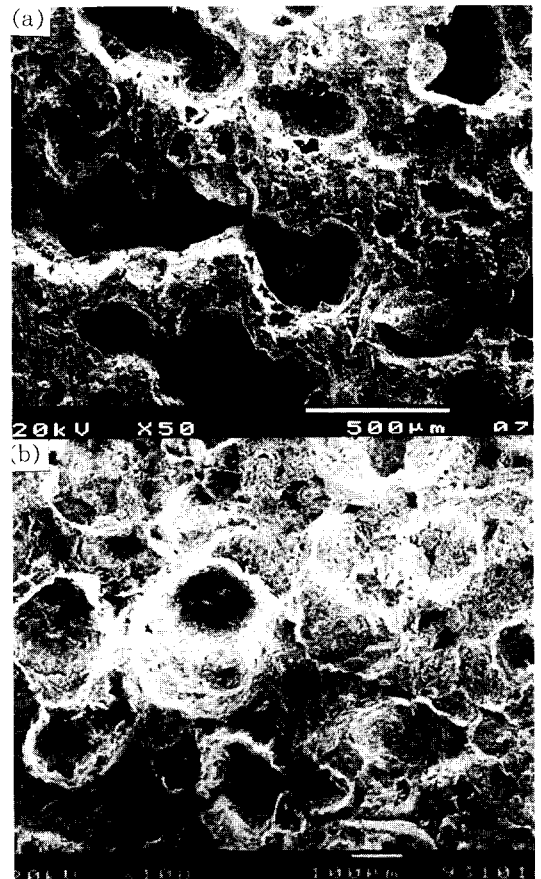


Fig. 8. SEM photographs of porous hydroxyapatite ceramics using H_2O_2 and chlorinated paraffine or polyurethane sponge. (a) 20 wt. % chlorinated paraffine and (b) polyurethane sponge.

따른 기공률의 변화를 나타낸 것이다. 염화파라핀 함량이 많아짐에 따라 기공률이 증가하고 있는 것으로 보아서, 과산화수소 용액만을 사용했을 때보다 기공률의 제어가 용이하였다. 즉, 염화파라핀 30 wt.% 첨가에서는 약 65%의 기공률을 얻을 수 있었다. 또한 분말상의 유기물만을 사용하였을 때 발생하는 기공과 기공사이의 작은 직경의 연결부위가 생기는 것을 방지할 수 있었다(Fig. 8(a)).

이러한 현상들은 액상의 농도를 변화시키거나 용액/고체비를 변화시키지 않고, 고상의 wt.%만을 변화시키므로 다공체의 기공률을 제어할 수 있었기 때문이며, 액상으로 첨가된 과산화수소 용액이 건조시에 이미 기공을 형성한 후, 고상의 유기물이 차후에 제거되기 때문에 기공과 기공의 보다 작은 직경의 연결부위가 발생되지 않는 것으로 생각된다.

한편, 폴리우레탄 스폰지와 과산화수소 용액을 함께 사용하여 다공체를 제조한 시편의 SEM사진(Fig. 8(b))에서는 기공의 형태가 비교적 균일하고 원형에 가까운 기공 모양을 나타내고 있는 것이 관찰되고 있다. 그러나 HAp분말과 H_2O_2 를 혼련한 현탁액을 스폰지 내에 흡수시키기 위해서는 상대적으로 용액/고체비가 높아지므로 결국 소결체로서의 강도를 나타내지 못하였다.

4. 결 론

습식침전법으로 HAp분말을 합성한 후, 이 분말에다 naphthalene, paraffine, chlorinated paraffine 및 hydrogen peroxide를 단독 또는 함께 사용해서 HAp 다공체를 제조하고, 제조한 분말의 특성을 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 나프탈렌 분말입자의 양과 크기에 따라 다공체 기공의 크기와 제어가 가능했다. 또한 나프탈렌의 함량이 많아짐에 따라 기공률은 증가하지만, 강도는 상대적으로 감소하였다.

2. H_2O_2 를 사용한 경우에는 해면상의 다공체를 얻을 수 있었지만, 기공률 및 성형체의 모양을 제어하기가 어려웠다.

3. 염화파라핀과 H_2O_2 를 함께 사용한 경우,

해면상의 다공체는 물론 50% 이상의 높은 기공률의 제어가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 1991년도 한국과학재단 목적기초 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] K. de Groot, J. Ceram. Soc. Japan 99 (1991) 943.
- [2] 홍순호, 이호용, 대한치과의사협회지 26 (1988) 847.
- [3] 이석곤, 고희열, 이구종, 최상훈, 요업학회지 26 (1989) 171.
- [4] 고희열, 김양수, 송종택, 최상훈, 요업학회지 27 (1990) 311.
- [5] 김양수, 고희열, 송종택, 최상훈, 요업학회지 27 (1990) 72.
- [6] 김창은, 편영범, 김배연, 박 훈, 요업학회지 26 (1989) 147.
- [7] 신용규, 정형진, 김병호, 요업학회지 26 (1989) 157.
- [8] H. Monma, K. Oukami, S. Nakamura and K. Takahashi, J. Ceram. Soc. Japan 96 (1988) 595.
- [9] S.R. Kim, K. Hirota, F. Okamura, Y. Hasegawa and S.J. Park, J. Ceram. Soc. Japan 98 (1990) 257.
- [10] M. Kinoshita, K. Itatani, S. Nakamura and A. Kishioka, Gypsum and Lime, No. 227 (1990) 207.
- [11] S. Niwa, Gypsum and Lime, No. 211

- (1987) 27.
- [12] M. Akao, *Ceramics*, 20 (1985) 1098.
- [13] H. Takeuchi, *Gypsum and Lime*, No.240 (1992) 52.
- [14] L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1487.
- [15] H. Ohgushi, *J. Biomed. Mater. Res*, Vol. 24 (1990) 1563.
- [16] E. Ryshkewitch, *J. Am. Ceram. Soc.* 36 (1953) 65.
- [17] A. Slosarczyk, *J. Prazuch, Krakow, PL Sprehsaal* 122 (1989) 745.