

폴리카복실레이트를 이용한 수산화아파타이트 성형체에 관한 연구

류 수 착[†]

밀양대학교

Study on the Hydroxyapatite Green Body with the Addition of Polycarboxylate

Ryu Su Chak[†]

Dept. of Materials Engineering, Miryang National University.

(2005년 8월 8일 받음, 2005년 9월 29일 최종수정본 받음)

Abstract The samples were prepared with hydroxyapatite(HAp) powder and Polycarboxylate (P.C/HAp=10, 15, 20, 25, 30, 35 wt%). The hydroxyapatite green body with Polycarboxylate were obtained by compaction and drying at room temperature for 3hrs. The higher mechanical properties were observed in HAp sample with 35 wt% Polycarboxylate. The average compressive and bending strength in HAp with 35 wt% Polycarboxylate are 302 kgf/cm² and 213 kgf/cm² respectively. This strength is higher compare to that of the cortical bone.

Key words hydroxyapatite, eugenol, compressive strength, cortical bone.

1. 서 론

수산화아파타이트는 바이오 세라믹 원료로서 우수한 생체 친화성과 안정성으로 인하여 생체 경조직 수복제로서 활발한 연구가 진행되어왔다. 특히, 생체 경조직과 유사한 화학조성[Ca₅(PO₄)₃OH]을 가지며 인체 안정성으로 인하여 그 제조방법은 다양하게 연구되어졌고 분말을 이용한 인공 골조직 및 수복제 등, 그 응용성을 넓혀왔다.¹⁾ 이러한 응용성은 특히 치과계에서 다양한 용도로 응용되어왔다. 그 예로서 인공치근이나, 인공치아 및 골조직 충전제가 있다.²⁾ 그러나 수산화아파타이트 소결체를 얻기 위한 성형체 제조 및 열처리가 매우 어렵고 기계적 물성이 빠나 치아에 미치지 못하는 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 이유로 인하여 금속 및 고분자 재료가 인체의 불안정성에도 불구하고 사용되고 있고, 그 응용범위가 넓은 것이 사실이다.³⁾ 또한, 금속의 불안정한 생체 친화성을 개선하고 수산화아파타이트의 우수한 생체 친화성을 이용하기 위하여 금속과 수산화아파타이트의 복합체나 고분자와의 복합체 및 코팅 등의 방법으로 이러한 문제점을 개선하려는 노력이 진행 중이다.^{4,7)} 본 실험에서 사용된 폴리카복실레이트는 생물학적으로 치아에 안전하게 사용되는 물질이며⁸⁾ 카복실 결합이 수산화아파타이트의 칼슘과 친화하여 접착력을 발휘하는 특징이 있다.⁹⁻¹¹⁾ 따라서 본 연구에서는 생체 친화성이 우수한 수산화아파타

이트를 주원료로 하여 치과에서 충치 치료 후 발생하는 치아 손상부위를 수복하기 위하여 산화아연의 결합제로 사용되는 폴리카복실레이트(Polycarboxylate, B&P Dental Chem. Co.)를 결합제로 사용하여 수산화아파타이트의 치아 손상부위의 수복가능성과 골조직 대체물로서의 응용가능성을 파악하기 위하여 수산화아파타이트 성형체를 제조하고 이들의 구조 및 기계적 물성을 파악하여 수산화아파타이트 분말과 폴리카복실레이트와의 최적의 혼합조건을 파악하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 수산화아파타이트(HAP.Tech >98%)분말을 200 mesh의 체로 입도 분리한 분말과 폴리카복실레이트(Polycarboxylate, B&P Dental Chem. Co.)을 결합제로 사용하여 성형체를 제작하였다. 특히, 본 실험에서 사용한 폴리카복실레이트(Polycarboxylate, B&P Dental Chem. Co.)는 치과계에서 치아 손실부의 충전제의 결합용으로 사용하는 치과용 원료이다. 수산화아파타이트를 기준으로 10, 15, 20, 25, 30, 35 wt%의 폴리카복실레이트를 첨가하여 충분히 혼합한 후, 가압 성형기를 이용하여 250 kg/cm²의 압력으로 10×10×50 mm 크기의 시편을 제작하였다. 성형한 시편은 상온에서 3시간 건조한 후, 건조기에 보관 사용하였다. 보관된 시편은 자동 밀도 측정기 Pyconometer(Accupyc 1330)을 이용하여 밀도를 측정하였고 만능시험기(Dw-TSM-20)를 이용하여 압축강도

[†]E-Mail : scryu@mnu.ac.kr

및 곡강도를 측정하였으며 마이크로 비이커스(Hv)를 이용하여 경도를 측정하였고 전자 현미경(SEM)을 이용하여 미세구조를 파악하였다. 이상과 같은 결과를 바탕으로 최적의 혼합비를 이용하여 치아에 인위적 구멍을 뚫고 삽입한 후 식염수에 3개월 보관 후 수평 절단하여 미세구조를 관찰하고 치아 및 경계 부 수산화아파타이트 매트릭스 부분을 EDX관찰을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 성형체 관찰

상기의 실험 방법으로 성형한 시편은 상온에서 3시간 건조한 결과 25 wt% 이하의 시편은 건조 후 무너져 내리는 현상으로 인하여 성형체 제조에 실패하였고 25, 30, 35 wt% 시편만이 성형체를 얻을 수 있었다. 35 wt% 이상의 첨가 시편에서는 가압 성형 중 다량의 액상이 세어나와 성형체 제조에 필요한 폴리카복실레이트의 첨가량의 측정이 불가능하였다. 따라서 가압성형을 위한 폴리카복실레이트 첨가량은 25-35%가 적당한 것으로 나타났다.

3.2 밀도 측정

Fig. 1은 폴리카복실레이트를 첨가하여 성형한 시편을 자동 밀도 측정기를 이용하여 밀도를 측정한 결과를 나타내었다. 각각 시편의 밀도 값은 평균 2.57-2.80 g/cm³으로 측정되었으며, 수산화아파타이트의 이론 밀도 3.156 g/cm³에 대하여 약 81-89%의 상대밀도 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 수산화아파타이트 분말 표면에 첨가된 폴리카복실레이트의 영향으로 인한 결합력 증가로 치밀한 성형체를 제조할 수 있으며 첨가량이 증가할수록 밀도는 증가하는 경향을 나타내었고 폴리카복실레이트를 35 wt% 첨가 했을 때, 가장 높은 값을 나타내었다.

3.3 압축강도 곡강도 측정

상기의 실험방법으로 시편을 각각 3개씩 제작하였다. 성형한 시편은 상온에서 건조한 후, 인체의 체온과 유사한 37°C로 유지된 건조기에 24시간 보관하면서 만능테

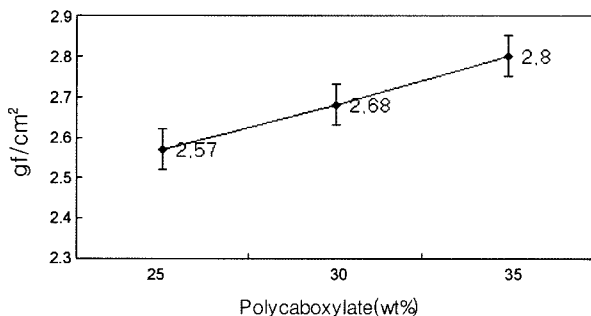


Fig. 1. The density properties of HAp body adding with Polycaboxylate.

스트기로 압축강도 및 곡강도를 측정된 결과의 평균값을 Fig. 2에 나타내었다. 압축강도는 197-302 kgf/cm²를 나타내었고 곡강도는 175-213 kgf/cm²를 나타내었다. 이상과 같은 결과에서 35 wt%의 폴리카복실레이트 첨가 시 가장 높은 기계적 특성을 나타내었다. 이러한 결과는 폴리카복실레이트가 수산화아파타이트와 충분한 혼합을 거쳐 가압 성형함으로써 폴리카복실레이트가 수산화아파타이트 분말의 결합력을 향상시키고 고화되면서 충분한 기계적 특성을 발휘하는 것으로 사료되며 이상과 같은 측정 결과는 피질의 뼈(cortical bone)보다 기계적 특성이 우수한 것으로 나타났다.¹²⁾

3.4 경도 측정

가압 성형한 시편을 상온에서 건조한 후 인체의 체온과 유사한 37°C로 유지된 건조기에 24시간 건조한 후 마이크로 비이커스를 test load를 1 kgf로 하고 dwell time을 20초로 하여 각각 5 point 경도를 측정된 결과의 평균값을 Fig. 3에 나타내었다. 평균 590, 740, 800 Hv의 값을 나타내었으며 이상과 같은 결과에서 폴리카복실레이트의 첨가량이 증가할수록 경도 값이 증가하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 결합제인 폴리카복실레이

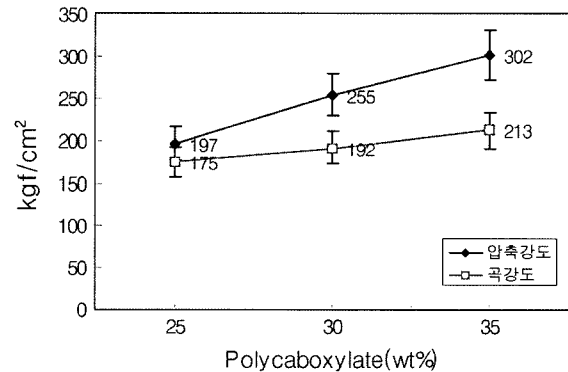


Fig. 2. The mechanical properties of HAp body adding with Polycaboxylate.

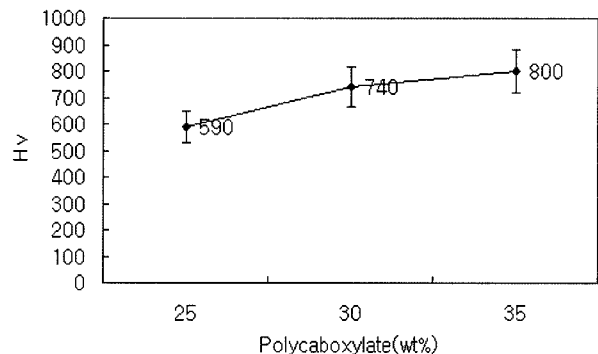


Fig. 3. The micro vickers hardness of HAp body adding with Polycaboxylate.

트가 수산화아파타이트 입자사이의 결합력을 증가시키고 세라믹스의 경도 측정 시 콘 모서리에서 흔히 나타나는 크랙(crack)의 진행을 고분자 물질인 폴리카복실레이트가 차단해줌으로서 높은 경도 값을 나타내며 이와 같은 원인으로 인하여 기계적 특성에도 영향을 미치는 것으로 사료된다.

3.5 미세구조 측정

성형 후 시편의 절단면을 전자 현미경을 이용하여 미

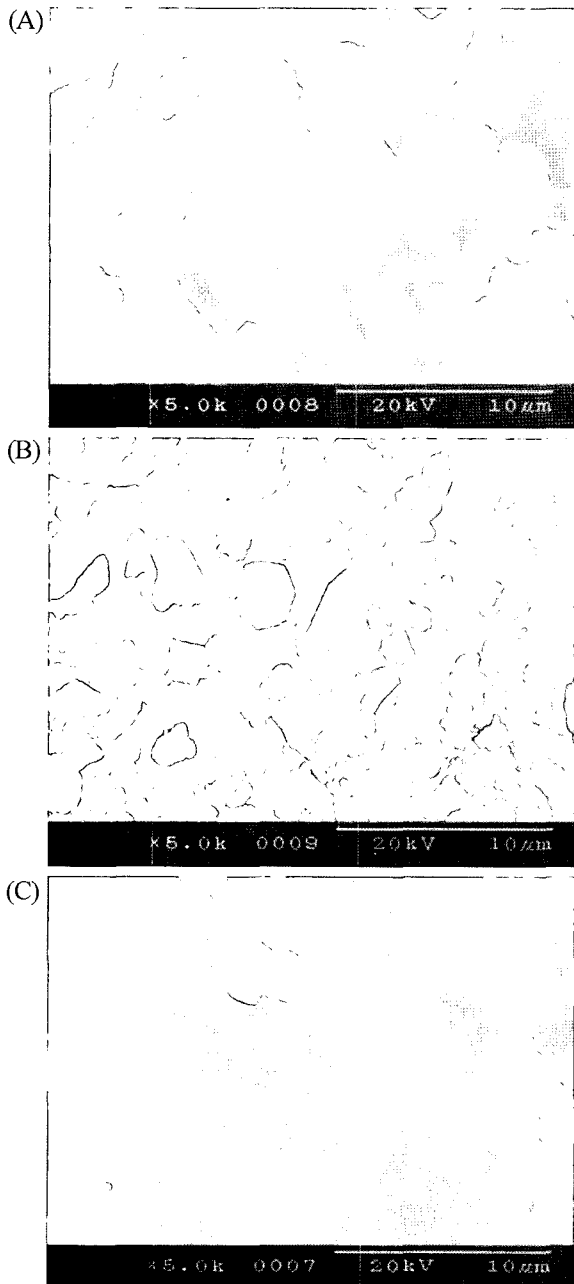


Fig. 4. The SEM photographs of HAp fracture body ; adding with 25 wt% Polycarboxylate(A), 30 wt% Polycarboxylate(B), 35 wt% Polycarboxylate(C).

세구조를 관찰한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 폴리카복실레이트의 첨가에 의해 수산화아파타이트 분말의 응집체를 확인 할 수 있었고 폴리카복실레이트의 함량이 증가할수록 입자사이의 공극의 크기와 양이 다소 감소되는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 폴리카복실레이트를 첨가제로 이용하여 치밀한 수산화아파타이트 성형체를 열처리 없이 상온에서 제조하는 것이 가능한 것으로 사료된다.

3.6 치아 삽입 결과

수산화아파타이트의 치아 손상부위의 수복 가능성을 파악하기 위하여 치과에서 발치되어 소독 보관된 어금니를 이용하여 수산화아파타이트 분말에 폴리카복실레이트 35 wt%를 혼합한 분말을 치아에 인위적 구멍을 뚫고 삽입하고 상온 건조시킨 후, 인체의 체온과 유사한 37°C의 식염수에 3개월 보관 후 수평 절단(Fig. 5)하여 미세구조(Fig. 6)를 관찰하였다. 미세구조 관찰 결과 치아와 수산화아파타이트사이의 결합부위를 확인할 수 있었다.(Fig. 6: B) 또한, 치아 및 경계 부 수산화아파타이트부의 Ca와 P성분을 EDX 측정된 결과 Ca/P 비는 치아부가 1.49, 수산화아파타이트부가 1.53, 경계부가 1.87로 경계부가 가장 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과에서 일반적으로 수산화아파타이트 분말의 Ca/P 비 1.67에 비하여 시편의 수산화아파타이트부의 Ca/P 비는 다소 감소한 반면 경계부의 Ca 양의 증가하는 경향을 나타내었으며 이러한 결과로 미루어 치아와 삽입된 수산화아파타이트와의 결합에 있어서 폴리카복실레이트의 첨가로 인한 단순 경화현상 보다는 수산화아파타이트의 Ca 원자 이동이 영향을 미치는 것으로 사료된다. 그러나 이러한 결합에 관한 메커니즘의 규명은 좀더 진보된 의학적 실험에 의해 확립되어야 할 것이다.

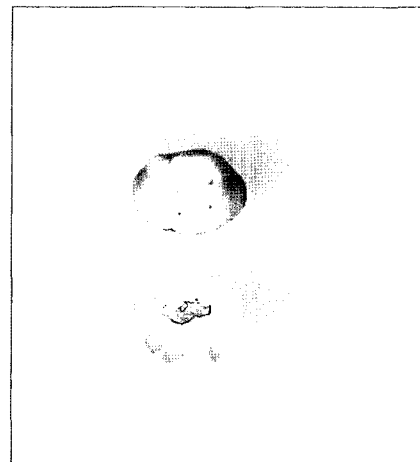
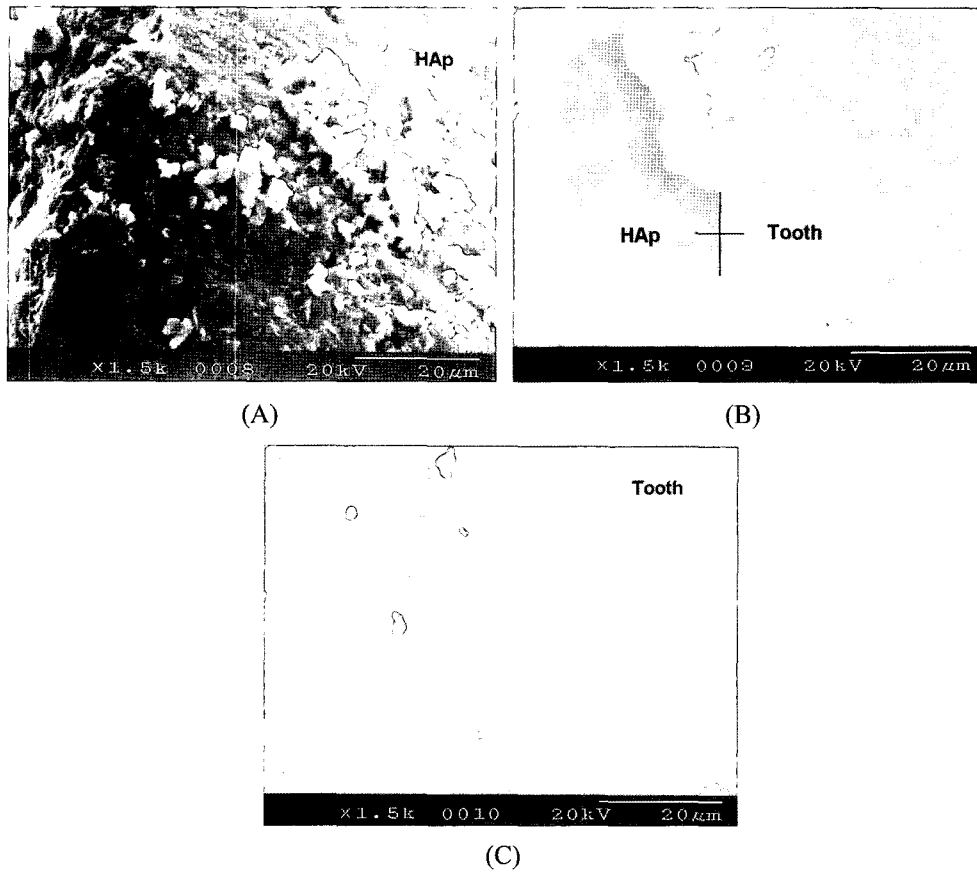


Fig. 5. The photograph of cutting tooth injected with Hydroxyapatite mixture after 3months remained in a saline solution at 37°C.



Part	A	B	C
Element	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	57.07	59.09	60.59
P	16.99	14.21	15.83
Ca	25.94	26.70	23.57
Total	100.00	100.00	100.00

Fig. 6. SEM image and EDX profiles of the teeth-hydroxyapatite mixture after 3 months remained in a saline solution at 37°C. (A) Hydroxyapatite part, (B) Junction part and (C) Teeth part

4. 결 론

수산화아파타이트에 폴리카복실레이트를 첨가하여 가압 성형하여 상온에 고형화 시켜 제조한 성형체의 물성을 평가한 결과, 수산화아파타이트에 폴리카복실레이트를 35 wt% 첨가했을 때, 압축강도는 평균 302 kgf/cm²와 곡강도는 평균 213 kgf/cm²로 기계적 특성이 가장 우수하게 나타났으며 경도값 역시 평균 800 Hv로 높게 나타났다. 이러한 성형체의 기계적 강도 및 경도가 피질의 뼈 (cortical bone)보다 우수하였다. 이상과 같은 결과를 토대로 치아 삽입 후 3개월 보관된 샘플의 미세 구조 확인 결과 치아와의 결합 현상을 나타내었으며 이러한 결과로 열처리 공정 없이 수산화아파타이트 세라믹스 제조

가 가능하였으며 기계적 특성 및 구조적 특성을 기초로 향후 임상실험에 의한 안정한 생체 친화성을 확보한다면 치아 수복 재료 및 인공 골 조직으로 응용이 가능할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. D. Y. Lee, S. K. Lee, H. Park and C. E. Kim, J. Kor. Ceram. Soc., **28**(5), 373 (1991).
2. J. W. Ha and H. J. Jung, J. Kor. Ceram. Soc., **20**(1), 55 (1983).
3. Y. D. Son and T. W. Song, J. Kor. Ceram. Soc., **36**(12), 1342 (1999).
4. L. L. Hench and J. Wilson, World Scientific, Singapore,

- New Jersey, London, Hongkong, Ch.1 (1988).
5. R. Z. Legeros, CRC Press, London & Tokyo, 3-28 (1994).
 6. D. K. Smith, CRC Press, London & Tokyo, 29-44 (1994).
 7. Y. Fang, D. K. Agrawal and D. W. Roy, CRC Press, London & Tokyo, 269-282 (1994).
 8. Accepted Dental Therapeutics, 37th ed., American Dental Association, Chicaco,III., 1977, pp.312-313.
 9. J. J. Hefferen, J. Dent. Res. **55**, 563 (1976).
 10. D. D. Zinner, L. F. Duany and H. J. Lutz, J. Am. Dent. Assoc., **95**, 982 (1977).
 11. E. J. Alderman and V. L. Scallon, Chronicle Omaha D.S. **28**, 284 (1965).
 12. S. B. Jo and E. J. Kim, Ceramist, Hanrimwon, **3**(3), 5 (2000).