

PMMA를 결합제로 한 수산화아파타이트 성형체의 제조

류수작 · 윤수종[†]

부산대학교 나노기술과학대학 나노정보소재공학과

Fabrication of Hydroxyapatite Compacts with Polymethyl Methacrylate

Su-Chak Ryu and Su-Jong Yoon[†]

Department of Nanomaterials Engineering, Pusan National University, Miryang, 627-706, Korea

(2006년 3월 23일 접수, 2006년 4월 14일 최종수정본 접수)

Abstract In order to evaluate the possibility of Polymethyl methacrylate (PMMA) as a binder on hydroxyapatite (HAp) which has good biocompatibility, the properties of HAp compacts with PMMA were examined. When adding 50 wt% of PMMA on HAp and pressed, the compression strength and the hardness of the compacting body were 168 MPa and 55 Hv, respectively, and the strength of compacts was higher than that of cortical bone and the hardness was similar to the value of molar. We demonstrated that HAp ceramics can be obtained without additional heat treatment and machining of the ceramic was feasible. Therefore, the HAp compacts have potential to apply to implant or artificial bone after the clinical trials guarantees biocompatibility of it.

Key words Hydroxyapatite, PMMA, biocompatibility, compressive strength, cortical bone.

1. 서 론

세라믹 재료 중에서 수산화아파타이트(hydroxyapatite)는 우수한 생체 친화성과 안정성으로 인하여 생체 강조직의 수복제로 활발한 연구가 진행되어 왔다. 특히 생체 강조직과 유사한 화학조성[Ca₅(PO₄)₃OH]을 가지며 또 인체 안정성으로 인하여 그 제조방법이 다양하게 연구되어 왔고 분말을 이용한 인공 골조직 및 수복제 등으로 그 응용성을 넓혀왔다.^{1,3)} 이러한 응용성은 특히 치과계에서 인공치근이나 인공치아 및 골조직 충전제 등의 다양한 용도로 활용되어 왔다.⁴⁾ 그러나 수산화아파타이트는 약한 기계적 특성 때문에 하중이 많이 걸리는 응용 분야에는 직접 사용할 수 없다.⁵⁾ 이것은 적당한 강도를 가진 수산화아파타이트 소결체를 얻기 위한 성형체의 제조 및 열처리가 매우 어려울 뿐만 아니라 얻어진 소결체의 기계적 물성도 뼈나 치아에 미치지 못하는 등의 단점이 있기 때문이다. 이러한 이유로 인하여 금속 및 고분자 재료가 인체에의 불안정성에도 불구하고 넓은 범위에 걸쳐 사용되고 있다.⁶⁾ 또한 금속의 불안정한 생체 친화성을 개선하고 수산화아파타이트의 우수한 생체 친화성을 이용하기 위하여 금속과 수산화아파타이트의 복합체, 고분자와의 복

합체 제조 및 코팅 등의 방법으로 이러한 문제점을 개선하려는 노력이 진행되고 있다.⁷⁻¹⁰⁾ 이런 단점을 개선하기 위한 방안으로 적당한 종류의 결합제의 사용이 수산화아파타이트의 성형체를 형성하기 위한 방안이 될 수 있으며 저자는 그 결합제로서 polymethyl methacrylate (PMMA)를 고려하였다. PMMA는 고분자 물질로서 생물학적으로 안전하게 사용되는 물질로 이러한 특성으로 인하여 의료용으로 다양하게 응용되고 있는 물질로서 성형 및 가공이 용이한 특성을 가지고 있다. 뿐만 아니라 PMMA는 최종 산기저 모양을 유지할 수 있게 수산화아파타이트를 기계적으로 결합시킬 수 있으며 소수성이며 우수한 인성과 안정성을 가지고 있기 때문에 접안렌즈나 콘택트렌즈 등에 사용되어 왔다.^{11,12)} Matsuda 등은 MMA를 수산화아파타이트 소결체의 표면을 개질하는데 사용하였으며¹³⁾ Ohgaki 등은 원신분리기를 사용하여 액상의 PMMA에 수산화아파타이트를 분산시켜 polymer-ceramic 복합체를 제조하였다.¹⁴⁾ 또 Yao 등은 대기공 수산화아파타이트의 기공특성을 조절하기 위하여 PMMA를 사용하였다.¹⁵⁾ 따라서 본 연구에서는 생체 친화성이 우수한 수산화아파타이트를 주원료로 분말형태의 PMMA를 결합제로 사용하여 강도가 우수하고 가공성이 있는 수산화아파타이트 성형체를 제조하여 그 구조 및 기계적 물성을 파악하고 치아 및 인공 골조직으로의 응용 가능성을 조사하였다.

[†]E-Mail : yoonsj@pusan.ac.kr

2. 실험 방법

성형체를 제조하기 위하여 150-200 μm 의 수산화아파타이트(HAP.Tech, 순도>98%)분말과 결합제로 비중 1.183 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 성형수축율 0.2-0.6, 열변형 온도 103°C의 특성을 가진 열가소성 수지인 PMMA(LG)를 사용하였다. 수산화아파타이트 분말에 0-50 wt%의 PMMA를 첨가하여 충분히 혼합한 후 열간가압성형기를 이용하여 25 Mpa의 압력으로 180°C에서 20분간 유지하면서 $\phi 50$ mm 크기의 시편을 제작하였다. 이때 PMMA의 혼합비가 40% 미만에서는 성형 후 성형체의 파괴가 발생하였으므로 첨가비를 40% 이상으로 하여 실험하였다. 성형된 시편은 만능시험기와 마이크로비커스경도시험기, 마모시험기를 이용하여 각각 압축강도와 경도, 내마모도를 측정하였다. 또 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 성형체의 미세구조를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

성형체 제조 예비실험 결과 성형한 시편을 상온에서 냉각시 PMMA의 혼합비가 40 wt.% 미만의 시편은 건조 후 붕괴되는 현상으로 인하여 성형체 제조에 실패하였고 혼합비가 40 wt.% 이상의 경우에서만 성형체를 얻을 수 있었다. 그리고 50 wt.% 이상의 PMMA 혼합시편은 수산화아파타이트의 고유의 우수한 특성을 유지시키기 곤란하여 이를 상한으로 하였다. 그러므로 열간 가압성형을 위한 PMMA의 첨가량은 40-50 wt.%에서 실험하였다.

압축강도 상기와 같은 방법으로 제조된 시편을 상온에서 냉각한 후 10×10×50 mm 크기의 시편을 각각 3개씩 제조하여 압축강도실험을 하였다. Fig. 1에 만능테스트기로 압축강도를 측정한 결과의 평균값을 나타내었으며 압축강도는 PMMA의 함량에 따라 55-165 MPa로 나타났다. 그림에서와 같이 PMMA의 함량이 증가될수록 성형체의 강도는 증가되었다. 이러한 결과는 두 원료분말을 충분한 혼합을 거쳐 열간가압 성형함으로써 PMMA가 열간에서 용융되어 수산화아파타이트 분말들의 결합도를 향상시키고 냉각 고화되면서 충분한 기계적 특성을 발현하는 것으로 나타났으며 이 결과는 피질 뼈(Cortical bone)의 기계적 특성¹¹⁾보다 우수한 것으로 나타났다.

경도 열간 가압성형한 시편을 마이크로 비커스를 이용하여 압입하중을 1kgf로 하고 유지시간을 20초로 하여 각각 5점 측정한 결과의 평균값을 Fig. 2에 나타내었다. 경도는 평균 Hv 47-55의 값을 나타내었으며 그림에서와 같이 PMMA 첨가량이 증가할수록 경도 값이 향상되었다. 이와 같은 경향은 결합제인 PMMA가 열가소성에 의해서 수산화아파타이트 입자사이의 결합력을 증가시키고 세라믹스의 경도측정 시 흔히 나타나는 균열의

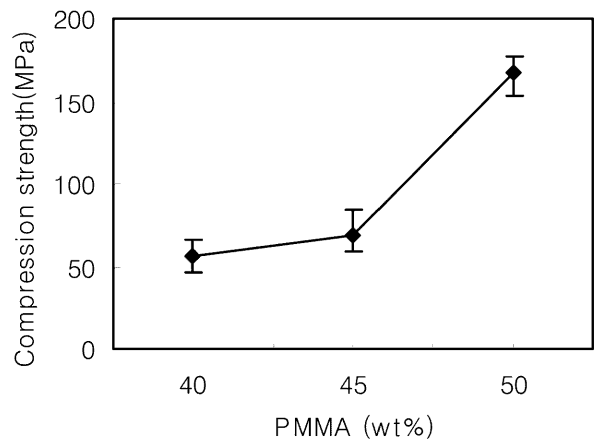


Fig. 1. The compression strength of HAp compacts with PMMA.

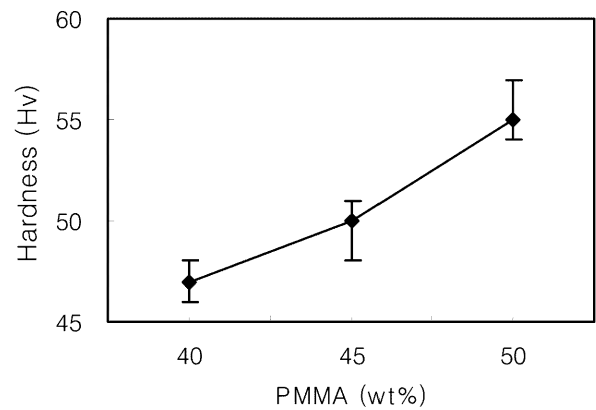


Fig. 2. The hardness of HAp compacts with PMMA.

진행을 차단해줌으로서 강도뿐만 아니라 경도도 증가되는 경향을 나타내어 시편의 기계적 특성에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 단 이 결과를 인체 골조직 특성과의 단순비교는 어렵기 때문에 그 대안으로 인체 골조직 중 하나인 성인의 어금니를 채취하여 상아질 아래 부분의 치아 골조직의 경도를 측정하여 본 실험의 성형체의 특성과 비교하였다. 성인 어금니 골조직의 경도는 평균 Hv 50으로 측정되었으며 이 결과는 상기의 성형체의 경도값과 비슷하였다. 그러므로 PMMA를 첨가하여 제조한 수산화아파타이트 성형체의 경도는 치아 골조직의 경도와 유사하거나 더 우수하게 제조하는 것이 가능할 것으로 판단된다. Fig. 3에 성인 어금니의 치아 골조직의 비커스 경도계에 의한 압입자국 사진을 나타내었다.

내마모도 성형된 시편을 알루미늄 불을 이용하여 100 rpm 속도로 상온에서 3 kg의 하중으로 1800회 마모실험을 하였다. 이때 주기는 1초로 원회전 마모실험방식으로 실험하였다. 마모실험 결과 평균 0.073-0.179 mm의 두께 손실이 발생하였으며 Fig. 4에 그 결과를 나타내었다.

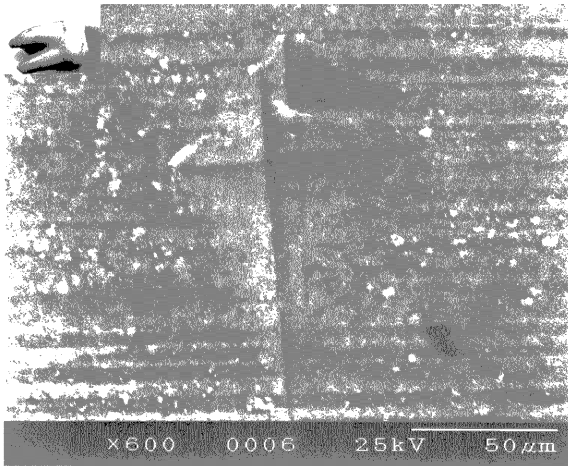


Fig. 3. The Vickers cone on a human teeth.

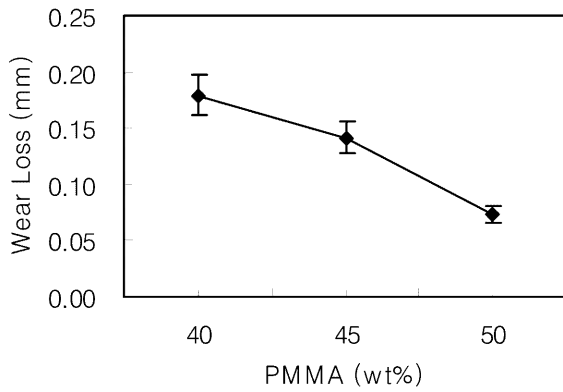


Fig. 4. The wear loss of HAp compacts with PMMA.

50% PMMA 첨가시 가장 최소 손실값을 나타내었고 PMMA의 첨가량이 적을수록 손실량은 증대하였으며 40% 첨가의 경우에는 수산화아파타이트 분말의 충분한 결합을 유도하기에는 그 양이 부족하여 결합도가 떨어지는 잔류 수산화아파타이트 분말의 탈리 현상에 의한 것으로 판단된다.

미세구조 성형체 절단면의 SEM 조직사진과 EDAX 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 사진에서와 같이 EDAX에 의한 구별에서 검은부분으로 나타나는 PMMA가 밝게 나타난 수산화아파타이트 입자 주위를 감싸 이들 분말을 결합시키고 있는 구조로 열간가압성형에 의해 액상화한 PMMA가 수산화아파타이트 입자들을 결합시킴으로써 액상소결의 효과가 일어남을 볼 수 있다. 따라서 수산화아파타이트 단독으로 성형할 경우에 비하여 입자사이의 공극의 크기와 양이 감소되고 있으므로 상기의 기계적 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

성형체 가공 제조된 성형체의 가공성을 조사하기 위하여 기계가공을 실시한 시편의 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 사진 A는 수산화아파타이트에 50 wt%의 PMMA를 첨가한 후 열간 가압성형한 시편을 단순 절단 가공한 것이며 사진 B는 보다 정밀한 가공을 시험하기 위하여 선삭으로 치아 임플란트 고정물용으로 가공을 한 것이다. 일반적으로는 수산화아파타이트 세라믹스는 기계적 가공이 매우 어려우며 다양한 가공물을 얻기가 어렵다. 그러나 본 실험에서 제조한 PMMA가 첨가된 수산화아파타이트 세라믹스의 경우는 사진에서 보는바와 같이 비교적 복잡한 형태의 기계적 가공이 가능하였다. 그러

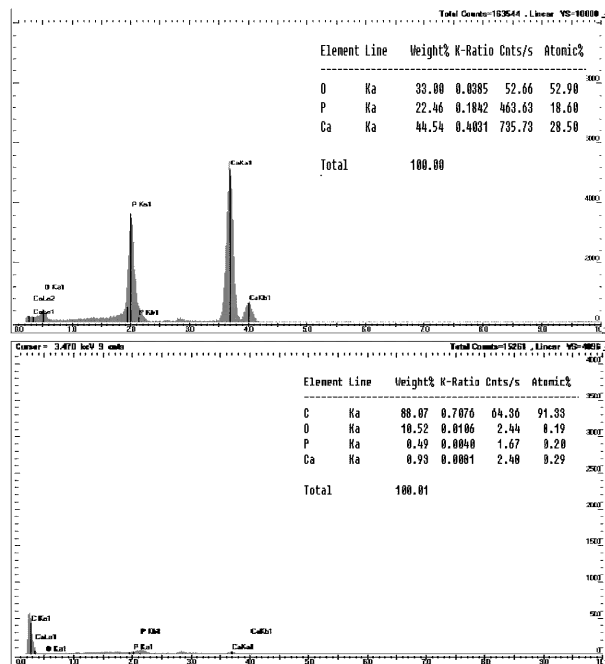
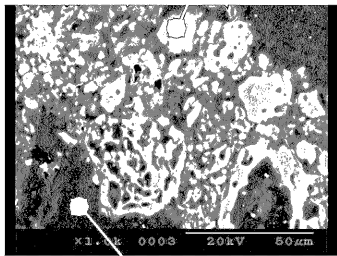


Fig. 5. The SEM photographs of HAp compacts with PMMA.

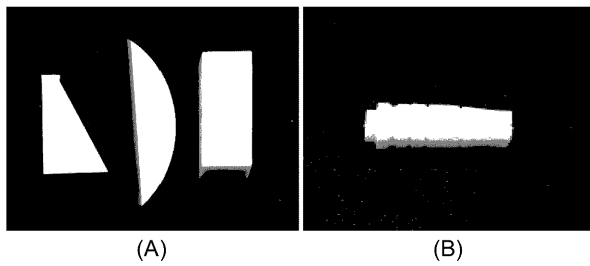


Fig. 6. The photographs of machined HAp compacts with PMMA.

므로 PMMA를 결합제로 사용함으로써 부가적인 열처리에 의한 2차소성을 하지 않고서도 기계적 특성이 우수하고 또 세밀한 기계가공이 가능한 수산화아파타이트 성형체의 제조가 가능함으로써 이를 이용하면 향후 진행예정인 임상실험 결과에 따라 다양한 형태의 바이오 세라믹으로의 응용이 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

생체 친화성이 우수한 수산화 아파타이트의 성형체를 제조하기 위하여 결합제로 polymethyl methacrylate (PMMA)의 사용가능성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 수산화 아파타이트에 PMMA를 50 wt% 첨가했을 경우 압축강도는 평균 168 MPa, 경도는 평균 55 Hv로 기계적 특성이 우수하게 나타났다. 이 성형체의 강도는 피질의 뼈보다 우수하였으며 경도값은 인체 경조직 중 하나인 어금니의 평균값과 유사하였다. 따라서 추가 열처리공정 없이 수산화아파타이트 세라믹스의 제조가 가

능하고, 또한 PMMA의 첨가로 인하여 기계적 가공이 가능해짐으로써 인공뼈 및 인공치아로서의 사용 가능성이 높음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. I. Soten and G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.*, **9**(3) 703 (1999)
2. L. C. Chow, *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(10) 954 (1991)
3. D. Y. Lee, S. K. Lee, H. Park and C. E. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28**(5) 373(1991).
4. J. W. Ha and H. J. Jung, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **20**(1) 55 (1983).
5. W. Suchanek and M. Yoshimura, *J. Mater. Res.*, **1**, 94 (1998)
6. Y. D. Son and T. W. Song, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(12) 1342 (1999).
7. L. L. Hench and J. Wilson, World Scientific, Singapore, New Jersey, London, Hongkong, Ch.1 (1988).
8. R. Z. Legeros, CRC Press, London & Tokyo, 3-28 (1994).
9. D. K. Smith, CRC Press, London & Tokyo, 29-44 (1994).
10. Y. Fang, D. K. Agrawal and D. W. Roy, CRC Press, London & Tokyo, 269-282 (1994).
11. S. B. Jo and Y. J. Kim, *Ceramist. Hanrimwon*, **3**(3) 5 (2000).
12. S. A. Visser, R. W. Hergentrotter and S. L. Cooper, *Bio-materials Science*, Academic Press, 57 (1996)
13. A. Matsuda, T. Furuzono, D. Walsh, A. Kishida and J. Tanaka, *J. Mater. Sci.:Mater Med.*, **14**(11), 973 (2003)
14. M. Ohgaki and K. Yamashita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(8), 1440 (2003)
15. X. Yao, S. Tan and D. Jiang, *J. Mater. Sci: Mater Med.*, **16**(2), 161 (2005)