사단법인 한국환경과학회 가을학술발표회 발표논문집 제17권(제1호), 529~532, 2008
Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference, Nov, 20~22, 2008

PH1)

하이드록시 아파타이트와 폴리락타이드 복합체에서 특수 상호작용력의 도입과 기계적 물성

이준근*, 이원기
부경대학교 청정화학공학부

1. 서 론

HA는 일반적으로 동물의 뼈 등으로부터 유기물을 연소 또는 용해 제거하는 방법, 인산칼슘과 탄산칼슘에 의한 건식합성 또는 초산칼슘과 인산수소암모늄을 이용한 습식 합성법으로 제조 할 수 있다.(환경부, 2007) HA를 임플란트 재로 사용하였을 경우에는 생체와의 자발적인 반응에 의해 강하게 뼈와의 화학적 결합이 가능하고 결합에 소요되는 시간도 짧으나 얻어진 HA는 분말이기 때문에 고온 프레스를 이용하여 소결하여 성형한다. 얻어진 재료는 200 MPa이상의 압축강도를 나타내지만 뼈에 비해 지나치게 낮은 파괴인성과 낮은 강도로 인하여 대퇴골과 같이 높은 하중을 받는 부위에서의 사용은 제약된다. 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방법 중에서 세라믹/세라믹, 세라믹/고분자 및 세라믹/금속 복합체가 있다. 이 중에서도 세라믹/고분자복합체는 세라믹이나 고분자 단독에 비하여 재료의 물성조절 등에 있어서 많은 장점들을 가지고 있다. 특히, 생분해성 고분자의 경우, 생체 친화성재료이고 분해 부산물이 인체 및 환경에 무독한 특성을 가지고 있다. 그러나 제조된 복합체의 기계적 물성은 HA의 분산성에 크게 영향을 받는다. 고분자내의 HA의 분상성 향상을 위하여 나노화, 코팅, in-situ 중합, 개질 등 다양한 방법들이 연구되어 오고 있다. (Blank, 1992, Klaasen and Leeuw, 2006)

생분해성 고분자인 polylactide (PLA)는 D와 L 타입의 광학 이성질체를 가지며 이성질체의 공중합 비율에 따라 물리적, 기계적 특성을 조절할 수 있으며 poly(d-lactide) (PDLA)와 poly(l-lactide) (PLLA)의 1/1 혼합은 상호간에 스테레오 콤플렉스(stereocomplex)를 형성하는 것으로 알려져 있다[11]. 본 연구에서는 생체재료로서 HA/PLLA 복합체를 제조하는데 있어 복합재의 물성을 개선시키기 위한 일환으로 HA를 화학적 방법으로 개질하여 PLLA와 상호작용을 유도하여 복합체의 물성을 개선하고자 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. HA의 표면 그라프팅

본 연구에 사용된 HA는 Junsei사의 제품을 사용하였으며 200℃에서 2시간 건조 후 사용하였다. LLA, DLA 및 lactic acid는 Purac사의 제품을 사용하였으며 LLA와 DLA는 에틸아세테이트로 재결정하여 정제하였다. 다른 유기용매들은 특급의 시약을 그대로 사용하였다. 다양한 stereochemical PLA는 LLA와 DLA 모노머 비를 달리하여 진공 중합관에서 중합하였고 얻어진 고분자들의 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 분석

합성된 고분자의 분자량 및 분자량 분포는 gel permeation chromatography(GPC, Shimadzu 10A GPC-refractive index detector)로 측정하였다. 단분산 polystyrene을 표준시료로 하고 용매는 클로로포름을 사용하여 측정하였다. 반응물의 반응 수율을 확인하기 위하여 thermal gravimeteric analyzer (TGA, Perkin-Elmer TGA 7)를 이용하여 10℃/min의 승온속도로 질소분위기 하에서 측정하였고 용융온도(melting temperature, Tm)는 differential scanning calorimeter(DSC Pyris 1)로 이용하여 20℃/min의 승온속도로 측정하였다. 복합체 시편의 모폴로지를 관찰하기 위하여 액체질소 하에서 파단된 시편의 파단면을 scanning electron microscopy (SEM, JEOL JSM-6100)으로 관찰하였고 특정원소의 분포를 관찰하기 위하여 electron probe microanalyser (EPMA)를 측정을 병행하였다. 시편의 강도 및 신율을 측정하기 위하여 35 mm × 5 mm 크기의 직사각형 모양으로 시편을 절단한 후 미니인장강도 시험기(EZtest, Shimadzu Co.)를 이용하여 20 mm/min 인장속도로 측정하였다.

Table 1. Characteristics of polymers used in this study

Sample code*	Mn(Mw/Mn)	Tg (℃)	Tm (℃)
L100	320,000 (1.5)	59	178
L98	520,000 (1.6)	57	155
L95	450,000 (1.7)	55	145
D100	23,000 (1.2)	54	154

3. 결과 및 고찰

일반적으로 유, 무기 복합체는 크게 용융혼합 및 용액주조의 두 가지 방법으로 제조할 수 있다. 용융혼합의 경우, 충분한 양의 시료를 요구하고 있으며 혼합온도, 스크류 속도 등 다양한 변수에 영향을 받으며, 용액주조의 경우 복합체 성분간의 공용매가 존재할 때 일반적으로 가능하다. 본 연구의 HA/PLA 복합체 제조에 있어서 용매주조 방법을 선택하였다. 그 이유는 용융혼합의 경우, 스테레오 콤플렉스 형성을 위하여 240℃이상의 온도에서 일정시간 이상 혼합을 요구하기 때문에 혼합 중 재료의 열분해 가능성이 존재하기 때문이다. 용액주조에서 클로로포름을 용매로 사용하였는데 HA는 클로로포름 용매 상에서 강력한 기계적 혼합에 의해 분상 상을 확보하였다. 반면에 lactic acid와 DLA로 반응된 HAA와 HAAD는 HA에 비하여 상대적으로 용매 상에서 분산 안정성이 향상되는 것으로 나타났다. 필름제조를 위한 용매 건조 중에 일어날 수 있는 HA의 침전을 방지하기 위하여 용액의 기계적 혼합 후, 혼합용액을 바로 과량의 메탄올에 침전 시켜 복합체를 제조하였다. 얻어진 침전물을 건조한 후 프레스를 이용하여 필름을 제조하였다.

복합체 필름의 스테레오 콤플렉스 형성을 확인하기 위하여 HAAD/L100 블렌드 필름(10/90과 50/50 by wt%)의 Tm거동을 DSC로부터 측정하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 10/90 조성의 블렌드 필름은 L100에 상응하는 Tm 피크를 나타내고 있으며 200℃이상

에서 콤플렉스에 해당하는 피크를 관찰하지 못하였다. 이러한 결과는 TGA분석으로부터 반응된 DLA가 7%정도에 해당함으로서 블렌드 계에서 실질적인 DLA와 LLA의 중량비율이 0.7대 90이므로 이론상으로 복합체 내에서 약 1.5 wt%가 스테레오 콤플렉스 형성에 관여하는 것으로 계산되어 DSC의 감도를 고려 할 때 관찰하기 어려울 수도 있다. 또 다른 이유로는 HA에 반응한 lactic acid와 DLA가 유사함으로서 균일한 반응을 가정할 때 HAA의 수산화기당 평균 1개의 DLA단위가 붙은 있는 것으로 계산 할 수 있다. 스테레오 콤플렉스 형성은 어느 정도길이의 입체규칙성을 요구함[11]을 고려할 때 형성이 불가능할 가능성도 있다. 따라서, 복합체에서 HAAD의 조성을 증가(80 wt%)시킨 필름(복합체에서 실질적인 DLA와 LLA의 비율은 5.6.대 20)의 DSC거동을 측정하였다 (이 경우, 이론상으로 PLLA의 28 wt%가 스테레오 콤플렉스 형성에 관여). Fig. 4로부터 L100의 Tm에 상응하는 피크(175℃부근)가 나타내는 반면 200℃부근에서 흡열피크를 관찰할 수 있었다. 반면 복합체의 x-ray diffraction pattern은 HA의 특성 피크가 스테레오 콤플렉스 피크와 중첩되고 강도도 강하여 관찰할 수가 없었다. DSC 결과로 부터 복합체는 스테레오 콤플렉스를 형성함을 의미하고 HAA의 수산기에 부분적으로 긴 사슬의 DLA가 반응되어 있는 것으로 판단 할 수 있다.

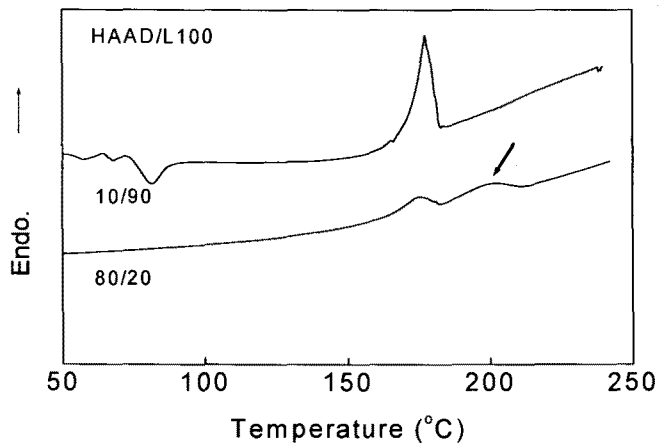

Fig. 1. DSC thermograms of HAAD/L100 composite films with different weight compositions. The arrow indicates Tm due to the complexes.

Fig. 2는 stereochemical PLA 과 HAAD/stereochemical PLA 복합체 필름의 인장시험 결과를 나타내었다. Stereochemical PLA에서 입체 규칙성의 감소는 항복 응력을 약간 감소시키는 반면, 변형율을 다소 증가시키는데 입체규칙성의 감소로 야기되는 결정성의 저하로 설명 가능하다. 한편 복합체 필름의 경우, HA/L100은 L100에 비해 낮은 항복응력을 나타내며 기울기의 증가는 재료가 훨씬 딱딱한 특성을 나타냄을 의미한다. 이러한 결과는 앞서 모폴로지에서 관찰한 바와 같이 복합체 성분간의 상분리에 의한 결과로 해석할 수 있다. 반면에 HAAD와의 복합체 필름은 stereochemmical PLA와 비교하여 항복응력과 신율에서의 저하가 관찰되었지만 미 개질된 HA/L100 복합체 필름에 비해 훨씬 우수한 항복응력 및 신율을 나타내었다. 그러나 HAAD/stereochemical PLA 복합체의 경우,

stereochemical PLA의 입체규칙성에 관계없이 유사한 기계적 물성을 나타내는데 이러한 결과는 앞서 설명한 바와 같이 HAAD에 그라프트된 DLA사슬의 길이가 짧아 사용된 stereochemical PLA에 존재하는 LLA의 사슬길이가 스테레오 콤플렉스를 형성하기에 충분한 것으로 판단된다. 따라서 HA에 그라프트된 DLA 사슬의 길이가 충분히 길다면 HAAD와 LLA사이의 스테레오 콤플렉스 형성의 정도를 stereochemical PLA를 이용하여 조절할 수 있고 이에 따른 복합체의 물성도 조절할 수 있음을 의미한다 이상의 결과로부터 HA의 개질에 의해 복합체 성분간의 상호작용력을 도입함으로서 HA의 분산성을 향상시키고 복합체의 기계적 물성을 향상시키는 것으로 나타났다.

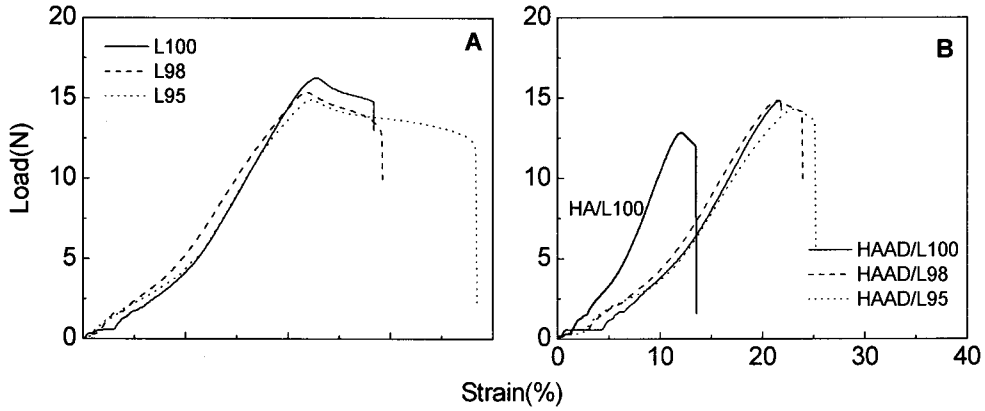

Fig. 2. Mechanical properties of stereochemical PLA (A) and composite (10/90 by wt%) films (B).

4. 요 약

본 연구에서는 생체 적합성이 뛰어난 HA와 생분해성고분자인 PLLA와의 낮은 혼합성을 개선하기 위하여 HA를 화학적으로 개질하여 PLLA와의 특정 상호 작용력을 부여함으로서 HA/PLLA 복합체의 기계적 물성을 높이는 연구를 수행하였다. TGA분석으로부터 개질된 HA은 6wt% lactic acid 와 7 wt% DLA가 반응하였으며 HA에 비하여 유기용매에 대한 분산안정성이 증가하는 것으로 나타났다. 용매-비용매 방법으로 제조된 HAAD/PLLA 복합체는 DSC측정으로부터 개질된 HA의 DLA 사슬과 PLLA의 LLA사이에 스테레오 콤플렉스를 형성에 의하여 HA가 PLLA사이에 균일하게 분산되었고 상분리 구조의 미개질 HA/PLLA 복합체에 비하여 기계적 물성이 증가하는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

환경부, 2007, 2010년 도료의 휘발성유기화합물(VOC)함유기준 예고.

Blank W. J., 1992, Novel polyurethane polyols for water-borne & high solid coatings, Progress in Organic Coatings, 30, 235-259.

Klaasen R. P. and van der Leeuw R. P. C., 2006, Fast drying cobalt-free high solids alkyd paints, Progress in Organic Coatings, 55, 149-153.