

경질 조직공학용 나노 복합재료의 합성 및 응용

박수진·이재락·이해방·김학용·신유식

1. 서론

모든 생물은 노화되면서 그 생물체를 이루고 있는 생체 조직들이 낡게 됨에 따라 그 기능이 약해진다. 인간의 경우 치아가 약해져 빠지게 되며 각 관절에는 관절염이 생기고, 뼈는 탄력성을 잃고 깨어지기 쉬워지며, 시력이나 청력도 감퇴된다. 순환기관도 막히게 되며 심장도 제 기능을 발휘하지 못한다. 이러한 자연 노화현상 이외에도 자동차 사고,

무기, 연장의 사용 또는 운동 중 이들 생체 장기의 손상을 가져올 수도 있다. 이렇게 손상받은 장기의 기능을 일부나마 회복시키기 위하여 인간은 인공생체 이식 재료를 생각하게 되었고, 현재 40여 가지의 재료를 이용하여 50여 가지의 이식재료가 소개되고 있다. 인간이 만드는 어느 생체 재료도 수백만년의 진화에 의해서 이루어진 본래의 생체 장기를 대신할 수는 없다. 그러나 그들과 되도록 비슷한, 그리고 본래 기능의 많은 부분을 담당할 수 있

박수진	이재락	이해방
1986 이주대학교 화학공학과 (학사)	1976 서울대학교 화학공학과 (학사)	1964 동국대학교 화학과 (학사)
1989 프랑스국립과학원 고체표면물리화학연구소 (CNRS-CRPCSS)(석사)	1979 서울대학교 화학공학과 (석사)	1966 동국대학교 화학과 (석사)
1992 프랑스국립과학원 (박사)	1985 프랑스 퐁피엔느 기술공과대학 (공학박사)	1974 유타대학교 재료공학과(박사)
1993 프랑스국립과학원(Post-doc)	1985~ 현재 한국화학연구원 화학소재연구부 책임연구원	1974~ Univ. of North Carolina
1996 삼성전기(주) MLB연구 과장		1976 치과대학 선임연구원
1996~ 현재 한국화학연구원 화학소재연구부 책임연구원		1976~ Milton Roy사, Lord사, Kendall사 책임연구원
		1984 한국화학연구원 화학소재연구부 책임연구원
		1984~ 현재 한국화학연구원 화학소재연구부 책임연구원

김학용	신유식
1981 전북대학교 섬유공학과 (학사)	1999 전북대학교 섬유공학과 (학사)
1983 서울대학교 섬유공학과 (석사)	2001 전북대학교 섬유공학과 (석사)
1993 서울대학교 섬유공학과 (박사)	2001~ 한국염색기술연구소 연구원
1984~ 1998 (주) 삼양사 중앙연구소	현재
1998~ 현재 전북대학교 섬유공학과 조교수	

Synthesis and Applications of Nanocomposites in Hard Tissue Engineering

한국화학연구원 화학소재연구부 (Soo-Jin Park, Jae-Rock Lee, and Hai-Bang Lee, Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-600, Korea)
 전북대학교 섬유공학과 (Hak-Yong Kim, Dept. of Textile Engineering, Chonbuk Nat'l Univ., 664-14, Deokjin, Jeonju 561-756, Korea)
 한국염색기술연구소 (Yu-Shik Shin, Korea Dyeing Technology Center)

는 생체 재료를 얻고자 하는 것이 인간의 소망이다. 이러한 인공 재료는 복잡한 물리화학적, 생물학적, 의학적 문제들을 전부 만족시켜야 한다. 강도, 경도, 탄성 등 기계적 성질도 뼈와 같거나 그 이상의 성질을 가져야 하며 관절 재료의 경우 내마모성도 좋아야 한다. 그 외에도 가공, 소독 등이 용이하여야 하고 인공 치아로 사용할 경우 색깔도 매우 중요한 성질의 하나가 된다. 생체 재료로 사용되기 위해서는 생체 내에서 독성, 발암성 등 유해 작용이 없어야 하며, 생체 조직과 좋은 친화성을 가져야 하고 주변의 조직과 강한 물리적 또는 화학적 결합을 이루어야 한다.^{1,2} 현재까지 주로 사용되어 온 생체 재료는 stainless steel, Co-Cr 합금, Ti 합금 등 내 부식성을 갖는 금속 재료나 PMMA, 고밀도 폴리에틸렌 등 생체 내에서 비교적 안정한 고분자 재료가 이용되었다. 그러나 이러한 재료들은 생체 조직과는 극히 좋은 친화성을 나타내지 못한다.

각 생체 재료에 사용되었던 물질들의 일반적인 특징을 살펴보면, 금속 재료는 1) 성형성이 좋고, 여러 가지의 모양으로 가공하기 쉬우며 2) 기계적 성질의 장점으로서 단단하고 파괴 인성치가 크고 잘 부서지지 않지만 3) 반드시 생체 친화성이 좋다고 할 수 없다.

고분자 재료는 그 특징이 1) 가공성 및 내화학성은 좋으나 2) 경도와 같은 기계적 성질이 떨어짐과 동시에 3) 내열성이 현저히 떨어지며 열에 의해 변형하는 경우가 심하다.

한편, 세라믹스 재료는 1) 기계적 경도는 충분하고 2) 내화학성은 일반적으로 좋은 관계로 오랫동안 사용하더라도 표면이 잘 변질되지 않으며 3) 내열성이 높다는 장점을 가지나 4) 파괴 인성치가 낮음에 따라서 깨지기 쉽다. 특히 생체 관련 세라믹스는 고분자나 금속에는 없는 우수한 생체 친화성을 가진 인공뼈나 치과재료 등의 경조직 대체용 기능재료와 인공혈관, 인공기관 등의 연조직 대체 재료를 의미하며, 생화학 관련 세라믹스에는 bio-reactor용 다공질 세라믹스가 대표적이다.

일반적으로 세라믹스 재료의 가장 큰 단점이 재료의 취약성이다. 바이오 세라믹스의 경우도 재료의 약한 기계적 성질이 해결되어야 하는 큰 문제를 가지고 있다. 결국 이 문제의 해결 방법으로 주로 택하여지는 것의 하나가 복합재료이며, 알루미늄이나 수산화인회석을 금속표면에 코팅시키는 방법 등이

소개되고 있다.³ 이외에도 섬유 강화법 (fibers reinforcing methods)을 이용하여 금속이나 탄소를 섬유로 만들어 표면 활성화와 함께 복합재료를 만드는 제법 등이 연구되어지고 있다.⁴

특히 탄소 재료는 흑연, 유리상 탄소, 기상분해 탄소 및 탄소섬유가 알려져 있고, 생체용으로는 흑연 이외의 것이 사용되고 있다. 탄소 재료의 특징은 영률이 낮고, 뼈의 그것에 가깝기 때문에 생체 재료로 이용하는 경우에 기계적 자극이 적고, 조성은 생체의 기본 구성원소로 조성되어 있으며, 화학적으로 불활성이므로 독성이 없어 이물반응도 적은 것으로 알려져 있다. 특히, 복합재료의 강화재로 많이 사용되는 탄소섬유는 그 기계적 특성이 우수하고 무게가 매우 가벼워 지금까지 사용되어 오던 다른 금속 재료들을 대체하면서 점점 그 사용 영역을 넓혀가고 있다. 특히 생체에 적합하고 부작용이 없기 때문에 탄소 재료의 사용가능성이 점차 커지기 시작하였다. 결국 사람들의 이러한 관심은 기존의 제품에 탄소를 코팅하는 방향으로 진행되어 갔다. 이런 탄소 재료의 개발로 인하여 인간의 몸에 존재할 수 있는 높은 생체적합성을 지닌 탄소를 이용한 새로운 생체 재료가 나타났으며, 앞으로 더욱 활성화 될 것이다.⁵

2. 본 론

Nanocrystalline diamond (NCD)의 적용은 생체물질의 표면처리에 매우 효과적이고 그것의 뛰어난 특성 (높은 화학적 안정성, 경도, 내 마모성) 때문에 고관절 이식에 대한 적절한 코팅 물질로서 고려되어지고 있다. 금속이나 세라믹 대퇴골 헤드에 대한 제조 과정처럼 NCD의 적용과정에서도 많은 제조공정 기술을 포함하고 있다. NCD코팅에 사용된 기술은 탄소원자의 근원에 기초하여 크게 chemical vapor deposition (CVD)와 ion beam (IB) 두 가지로 구분되어진다.

2.1 RF PCVD Method

Radio frequency plasma chemical vapor deposition (RF PCVD) 방법은 기질을 plasma의 방법에 의하여, 극도의 나노 크기의 결정성 다이아몬드를 코팅하는 것이다. 특히, 탄소로 코팅된 금속으로 이루어진 artificial mechanical heart valve (AMHV)는 금속의 우수한 기계적인 특성과 탄소

의 우수한 생체적합성을 가지고 있으며, X-radiography에 의해서 *in vivo*로 쉽게 확인되어지기 때문에, 외과 의사들이 보다 많이 선호하고 있다.

1980년에 titanic 합금과 stainless 강철로 만들어진 판 구조물에 NCD코팅은 빛의 방전에 의한 CVD방법에 의해서 제조되었다. 그 결과 제조된 복합재료의 마모저항, 부식저항, 그리고 생체 적합성이 코팅하지 않은 금속재료보다 상당히 개선되었다.

따라서 NCD코팅으로 완전한 AMHV가 만들어지는 가능성을 보였으나 NCD코팅은 때때로 열팽창 중이나 코팅 후에 금속기질로부터 벗겨지는 문제점을 유발했다. 이것은 NCD코팅면과 금속기질 사이의 열팽창계수의 차이가 크기 때문에 유발되는 문제로서 계면의 열응력을 완화하기 위해서 기질과 NCD사이의 열팽창계수의 차이를 감소시킬 필요가 있었고, 1980년대 후반에 일본 연구가들에 의해서 functional gradient material (FGM)이 제안되었다.⁶ 즉, 관능기를 배향에 따라 증가시키고, Ti-TiC-NCD의 시스템에 따라 분명한 계면이 없어지고, 이론상 열응력을 크게 완화시킬 수 있다.

FGM는 RF PCVD와 전자관 자극에 의해서 만들어지고 이러한 방법은 그림 1에 나타내었다.⁷ 본 그림에서처럼 탄소 원자 도는 분자가 기질의 깊은 곳까지 침투해 있고, 점차적으로 표면으로 갈수록 탄소 형성층이 두터워지면서 기질과 탄소층의 구분이 없어짐을 알 수 있다. 이것은 탄소 형성층을 증

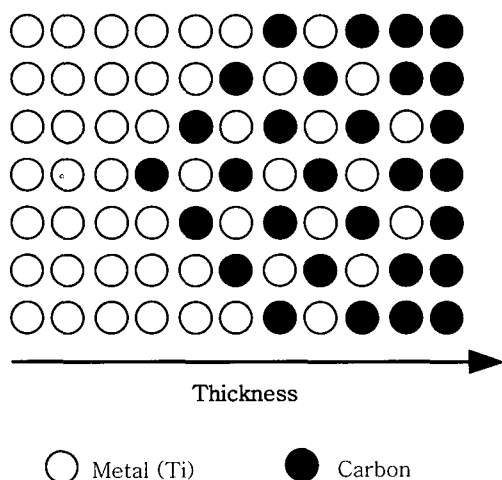


그림 1. Distribution of Ti and carbon in gradient materials.

가시키기 위해서 소개된 ion 이식의 근원인 plasma와 ion beam을 통해서 가능하였으며, 탄소와 금속 titanium의 반응에서 이온 이식과 탄소 형성층을 조절함으로써, 탄소가 기질 깊은 곳에서부터 표면까지 점차적으로 증가된다. 결국 기질층과 탄소 코팅의 분명한 구분이 없어짐에 따라 열응력은 완화되고 접착력은 크게 증가된다.

탄소 코팅의 제조는 RF PCVD라는 새로운 방법에 의해서 얻어지며, 기질은 농후한 메탄 내에서 plasma를 이용하여 나노 크기의 다이아몬드가 코팅되어진다.⁷ 이러한 발상은 상대적으로 높은 가스 압(약 20-400 Pa)에 radio frequency (RF) 전기적 영역내에서 질소를 함유한 고밀도 메탄을 plasma로 자극하는 것이다. 그림 2에 이러한 장치의 개략적인 모식도를 나타내었고, RF PCVD과정에 대한 실험적인 세부조건과 매개변수를 표 1에 나타내었다. 탄소필름은 무정형이며 화학적으로 균일하고, auger electron spectroscopy (AES)에 의한 조사에서 금속과의 우수한 접착력을 가지고 있어, Cr이나 Ti를 함유한 금속기질 위에 딱딱한 탄소로 코팅하는 것이 연구가들에 의해서 제안되었으며, 이러한 다이아몬드 코팅으로 인해 수천 옴스트롱의 표면층이 탄소로 구성되어진다.^{9,10}

그림 3에서 보는 것처럼 결국 탄소 코팅은 강철을 포함하고 있는 금속 중에서 metal carbides로 이루어진 두꺼운 층 속에 부드럽게 안착되어지고 그러한 코팅의 구조는 기계적인 강도가 더 크고 금속부식에 대한 강한 저항성을 가진다.

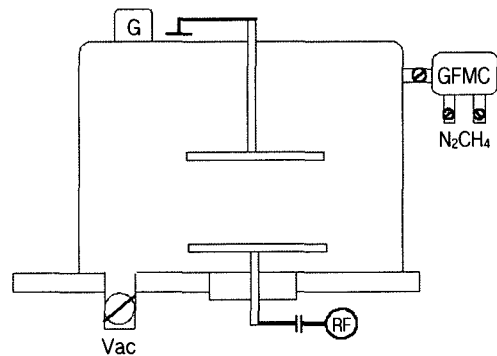


그림 2. Apparatus for noncrystalline diamond synthesis by RF decomposition of methane method. RF, 27.12 MHz generator; GFMC, gas feeder with a microcomputer control; G, vacuum gauge; Vac, vacuum unit.

표 1. Growth Conditions for the RF Dense Methane Plasma CVD Process

Substrates	AISI 316, Ti
Gas	Methane with nitrogen
Pressure	100~200 Pa
RF Generator	27.12 MHz, 2 kW
Negative Self-bias Voltage of RF-powered Electrode	600~1000 V

표 2. Growth Conditions for the VPAD Method

Substrates	AISI 316, Ti
Electrode (starting materials)	high purity graphite
Pressure	$10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa
Pulsed Discharge Power	5~10 J
Duration of Impulse	50~2500 μ s
Repetition Rate of Impulse	0.1~50 Hz
Average Deposition Rate	5~20 nm.mm ⁻¹

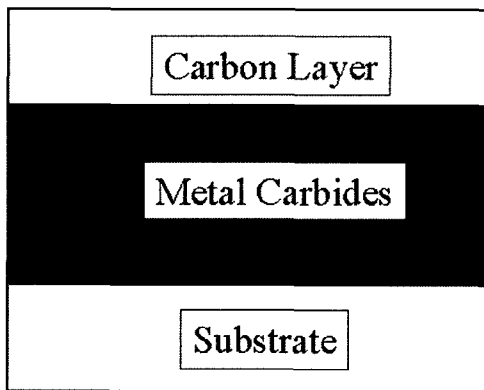


그림 3. A diagrammatic model of nanocrystalline diamond coating onto titanium or chromium containing substrate (AISI 316L, Ti...). Metal carbides: CrC or TiC.

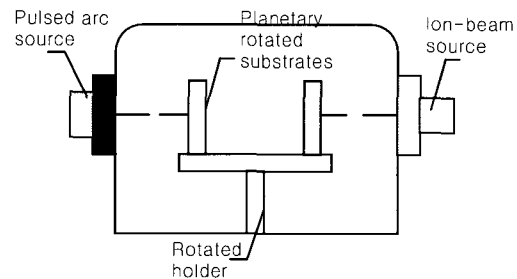


그림 4. Apparatus for nanocrystalline diamond synthesis by VPAD and IB methods.

2.2 Vacuum Pulse Arc Deposition (VPAD) Method

음이온 arcs나 금속 증기 arcs로 불리워진 vacuum arcs는 물질의 합성이나 개질에 대한 수많은 방법으로 사용되어질 수 있는 많은 양의 금속 plasma를 생산하는데 있어서 단순한 방법을 제공한다.¹¹ 그 중에서 VPAD 방법은 plasma원의 양극과 음극 중에 pulse arc이 대전 아래 코팅물질을 증발시키는 것을 기본 원리로 하고 있다. 표 2는 VPAD의 주된 매개 변수이고, 그림 4는 이러한 단소를 코팅하는 개략도이다. VPAD 탄소 코팅은 전체 기질의 온도가 80 °C 이하이어야 하고 침적 비율은 20~30 nm/min이고 기질은 회전되며 필름의 두께는 1 μ m까지 가능하지만 회전시에는 어떤 치우침도 없도록 조절되어야 한다.

2.3 Ion Beam Process

Plasma 계면 처리를 포함한 ion-beam(IB) 공정에 의한 생체재료의 개질은 최근 계면 공학 분야에서 최고의 관심을 가지게 되었다.¹² 이러한 경향을 가지게 된 데는 세 가지 이유가 있다.

첫째, 이식으로 인하여 생명 연장이 가능하고 그로 인한 생체 재료의 중요성은 많은 환자들에 의해서 인식되며, 특히 최근에는 표면처리에 대한 관심이 증가되고 있다. 금속은 과거의 정형외과의 이식물로서 우수한 강도와 탄성의 성질을 가지고 있음에도 불구하고 상대적으로 마찰저항, 제한된 생체적합성, 부식성 등 열악한 표면특성을 가지고 있다.

둘째, 생체물질의 범위가 금속, 세라믹과 고분자의 합성된 물질로부터 생물학적인 물질들로 확장되었다. 생체적합물의 가장 최근의 정의는 살아있는 유기체내에서 자연적으로 생기는 물질이나 인간을 고치기 위해 고안된 물질이다.¹³ 최근에는 생체재료에 이온을 이식하는 다수의 효과가 관찰되어지고 농작물을 향상시키고 병원체를 개선하는데 사용되어왔다.¹⁴ 그러나 낮은 에너지 이온과 생물학적인 체계 사이의 상호 메커니즘적인 작용은 생물학체계의 복잡한 계층 구조로 인해 아직도 분명하게 밝혀지지 않았다.

셋째, 이온 입자에 충격을 가하는 것을 기초로 plasma 처리를 하는 IB 공정은 과거의 코팅과정과, 질소처리, 레이저공정과 같은 다른 유용한 표면처리와 비교할 때 생체물질의 개질에 있어서 어느 정도 성공적이었다. 이것은 정확한 공정의 조절, 낮은 온도의 공정, 이온종류의 가변성, 비평형 상태

표 3. Growth Conditions of the IB Method

Substrates	IAISI 316, Ti
Gas	Benzene
Pressure	$10^{-1} \sim 10$ Pa
The Average Deposition Rate	$20 \sim 30 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$
Substrate Temperature	less than $100 \text{ }^\circ\text{C}$

에서의 공정과 신뢰성 등 IB 공정만의 이점일 것이다. 일반적으로, IB 공정의 비용은 진공공간을 가져야 하므로 상대적으로 높다. 하지만 사람의 생명에 관련되고, 부작용이 없기 때문에 IB은 앞으로 더욱 활성화 될 것으로 기대되어진다.

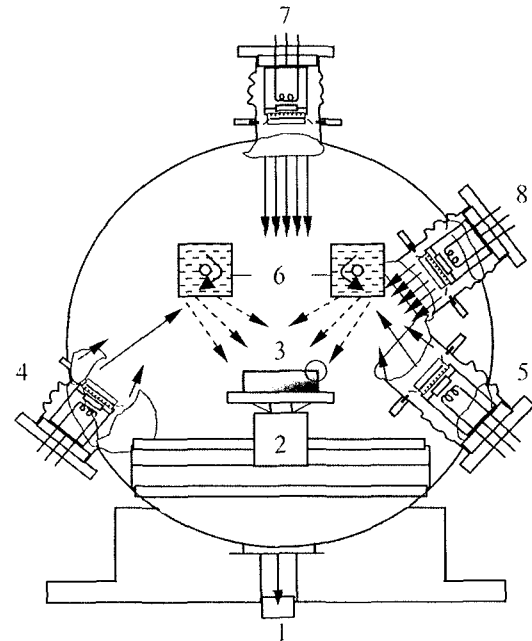
2.3.1 Ion Beam Method

Ion beam (IB)에 의해서 침적되는 필름들은 $20 \sim 30 \text{ nm/min}$ 의 침적율과 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 이내의 기질온도에서 만들어졌다. 개시가스는 벤젠이고 IB에 대한 주된 매개변수는 표 3에 주어지고 도식표는 그림 4와 같다. IB와 VPAD에 의해서 만들어진 탄소 필름은 좋은 접착성을 가지며 깊숙한 곳에 결정성 탄소입자를 가지고 있고 1 nm 이하에서는 비결정이다.¹⁵

2.3.2 Ion Beam Assisted Deposition

Ion-beam assisted deposition (IBAD)는 IB 충격을 이용하여 물리적인 증기로 침적하여 진공 증착하는 공정이다. 그림 5는 다기능 IBAD시스템의 개략도이다.¹⁶

IBAD의 주된 특징은 침적하여 코팅하는 동안에 수백에서 수천 eV의 에너지를 이용한 IB의 충격을 가하는 것이다. IBAD공정에서 코팅하여 증착시킬 때 구성요소, 구조, 그리고 물리화학적 특성에 영향을 줄 수 있는 많은 매개변수가 있다. 그러나 그 중에서도 이온 침적이 주된 요소이다. IBAD의 가장 흥미 있는 특징은 기존의 코팅방법보다 기질에 훨씬 강한 생체 코팅을 할 수 있다는 것이다.^{17,18} 이것은 그림 5에서 보여지는 것처럼 코팅층과 기질의 계면내에서 원자핵 내부결합지역의 결과로 기질 원자핵과, 코팅층의 원자핵간의 상호작용이다. 이온 이식은 신뢰성이 높고, 재생산성과 낮은 기질 온도에서 가능하다는 장점을 가지고 있다. IBAD과정의 또 하나의 장점은 화학적인 조성물과 미세구조를 코팅하는 것 이상으로 원자핵간의 상호작용을 조절할 수 있다는 것이다. 이온 이식은 일반적으로 정형외과 보철에 표면처리를 하여 성공적으로 사용



1. To vacuum pumps
2. Rotatable water-cooled sample holder
3. Sample
4. Sputtering ion source
5. Sputtering ion source
6. Rotatable water-cooled target
7. Medium energy bombarding ion source sample
8. Low energy bombarding ion source

그림 5. Schematic drawing of the polyfunctional IBAD system and the process of IBAD.

하였고, 임상적으로 몇 년 동안 연구해왔다. 게다가 생체물질에 사용된 금속의 표면처리는 젖음성, 항응고성을 개선시키고, 의용고분자의 생체내에서의 오염을 최소화할 수 있었다.

2.4 CFRPC (Carbon Fibers-Reinforced Plastic Composites)

LCP/CF(carbon fibers-reinforced liquid crystalline polymer)라고 불리는 초고강력 저탄성계수를 가진 미세한 복합재료물질이 개발되었다.¹⁹ 피질내에 LCP/CF 도막은 토기내에서 뼈에 어떠한 해로운 효과도 나타내지 않았고, 또한 생체적합성이 우수하고 미세한 복합재료 물질은 정형외과 적용에 유용한 특성을 가진 것으로 증명되었다. 탄소 섬유가 가능한 정형외과 사용에 대한 기계적 특성을 개선하기 위하여 고분자 매트릭스내에 강화물질로서 사용될 수 있다는 개념은 1970년대 초반부터 시작되어,²⁰ 강하고 비흡수성이면서 낮은 탄성계수

표 4. Mechanical Properties of Some Orthopaedic Implant Materials LCP/CF and Bone

	Flexural Strength (MPa)	Elastic Modulus in Flexure (GPa)
Cortical Bone	180	20
LCP/CF	450	40
Ti-Al-V	380	120
Stainless Steel	280	200
Co-Cr	480	240

를 가진 복합재료의 발달을 야기시켰으며,²¹⁻²³ 이러한 복합재료의 고안물은 임상적인 연구에서 뼈의 연골내 부분의 마찰고정에 사용되어왔다.²⁴ 결국, 강하고 비흡수성이고 낮은 탄성계수를 가진 복합재료로 수술한 대퇴골내에서 망상구조를 가진 뼈의 밀도는 골수내로 이식되어지면 탄성이 증가함을 알 수 있었다. Brantigan과 Steffee는 26명의 환자에게 생체내 용해 실험에 탄소섬유강화 고분자를 사용하였고, 2년 후에 100%의 용해율과 우수한 임상결과를 보고하였다.²⁵ 생물적으로 안정한 탄소섬유강화 복합물은 충분한 생체적합성과 기계적인 특성이 있다. 현재 유망한 초고강력 탄소 강화 액정고분자(ultra high strength carbon fibers-reinforced liquid crystalline polymer)복합물이 개발되었고, 새로운 기계적 특성을 가진 복합물이 정형외과에 적용되고 있다.

표 4는 현재 정형외과에서 사용되는 보철재료와 실제 뼈의 기계적인 특성을 나타낸 것이다. LCP/CF 복합재료의 또 다른 이점은 감마선이 복합재료의 강력특성에 영향 없이 사용되어질 수 있고, 좋은 화학적 환경적 저항성과 방사선 투과성이다.

그림 6은 토끼의 대퇴골에 LCP/CF를 이식했던 뼈의 형태인 입면도와 단면도이다. 뼈의 가운데 부분이 이식된 LCP/CF복합물이다. 이러한 방법으로 10마리의 토끼의 오른쪽 대퇴부를 이식하였고, 5마리는 3주 후에 나머지 5마리는 52주 후에 조직의 형태학적인 면을 분석하여 **표 5**에 나타내었다. 수술한 토끼들은 즉시 다리를 사용하였고, 3일 정도를 절뚝거렸으나 감염이나 탈골은 없었으며, 3주 후의 방사선 사진에는 어떠한 변형도 보이지 않았다. 조직공학적으로 이식물질은 정밀한 방사선사진과 oxytetracycline (OTC) 형광의 연구에 의해서 확인하였는데, 보통의 망상구조에 의해서 둘러싸여졌다. 즉, 이식물질은 골수공간에서 뼈 세포에 의

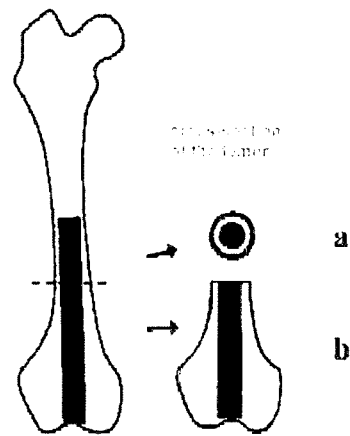


그림 6. Diagram showing the sections of the operated rabbit femoral bone selected for histomorphometric (a) and histological (b) analysis. The cross-section was made at the plane between the middle and distal third of the femur.

해서 둘러싸였다. 그리고 관속에서 이식물의 끝에 새로운 조직이 발생되었으며, 이식의 실패나 조직의 역반응 같은 것은 나타나지 않았다. **표 5**는 이식 후 3주가 지난 다음 다섯 마리의 토끼의 오른쪽 대퇴부 피질골의 두께, 원주, 단면적을 나타낸 것이다. 나머지 다섯마리를 수술 후 52주가 지난 다음에 확인하였는데, 뼈속질 내에 얇은 방사선 불투과선이 둘러싸여 있었고, **그림 7**은 마이크로 방사선 사진을 통해서 이식물질이 뼈속질의 얇은 망상조직에 의해서 둘러싸여 있음을 보여주고 있다. 이것 역시 OTC 형광에 의해서 확인하였다. 조직공학적으로 어떠한 분해 없이 이식물질은 뼈 속질 내에서 볼 수 있었다. 또한 탄소섬유 입자들이 이식물질 외부에서 관찰되지 않았다. 이식물질은 어떠한 섬유조직 없이 뼈와 직접 결합되어 있고, 섬유연골과 뼈는 **그림 8**에서 보는 것처럼 내부관상공간의 이식물질의 끝에서 관찰되어진다. 마찬가지로 이식 후 52주가 지난 다음 토끼 대퇴부 피질골의 두께, 원주, 단면적을 **표 5**에 나타내었다.

강한 복합 물질들은 그러한 물질들이 정형외과의 적용에 대해서 등탄성 고안물로 만들어질 수 있는 가능성을 가지고 있기 때문에 연구되어져 왔다. 그중 LCP/CF 복합물의 매력은 현재 이식되는 금속물과 비교할 때 초고강력이면서 상대적으로 낮은 탄성계수를 가지고 있고 신체내부로 방출될 수 있는 어떠한 금속이온도 없어 생체적합성이 우수하

표 5. Histomorphometric Analysis of the Rabbit Femora after Implantation of the LCP/CF Rod in the Right Femur with Follow-up Time of 3 and 52 Weeks

	Number of the Rabbit	Thickness of the Cortical Bone (mm)		Cross-sectional Area of the Cortical Bone (mm ²)		Circumference of the Femur (mm)	
		Right	Left	Right	Left	Right	Left
Follow-up Time 3 weeks	1	1.03	0.99	0.99	24.3	30.9	30
	2	1.07	1.01	1.01	25.4	28.7	27.8
	3	1.04	0.94	0.94	23.4	20.7	29.4
	4	1.05	1.01	1.01	25.9	29.2	30.8
	5	1.15	1.10	1.10	26.4	28.7	28.3
Mean		1.07	1.01	26.3	25.1	29.6	29.3
Follow-up Time 52 weeks	6	1.05	0.95	27.4	22.7	29.7	29.5
	7	1.30	1.05	30.2	25.9	28.6	27.8
	8	0.99	0.85	27.1	24.2	31.1	28.7
	9	1.33	1.03	34.6	26.9	29.4	27.2
	10	1.32	1.05	32.6	25.5	28.7	29.8
Mean		1.20	0.99	30.4	25.0	29.5	28.6

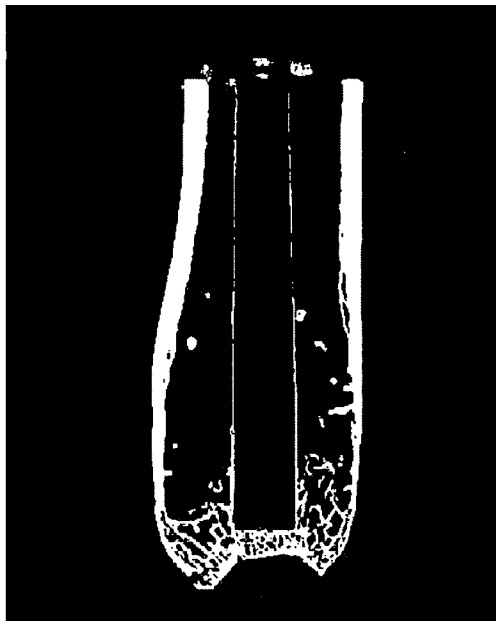


그림 7. A microradiograph of a coronal section of a distal rabbit femur 52 weeks after operation. The radiolucent implant is enclosed by bone in the medullary cavity and the metaphyseal area.

다.²⁶ 특히, 뼈가 이식물질과 가까이 부착하거나 직접 접촉하여 성장하기 때문에 금속이온의 방출이 없다는 것은 대단히 중요하다.

LCP/CF의 복합물로 이식한 오른쪽 대퇴골의 피질두께와 단면적은 52주의 조사에서 왼쪽 대퇴골

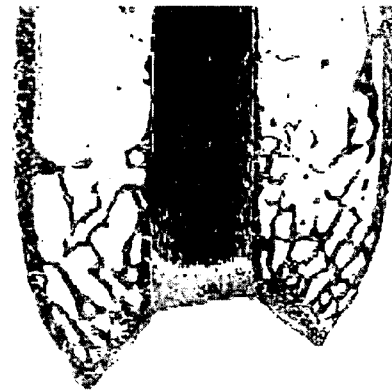


그림 8. A micrograph of a coronal section of a distal rabbit femur 52 weeks after operation. The intact LCP/CF rod is in direct contact with bone. Cancellous new bone is seen on the tip of the implant in the intercondylar space.

의 것들보다 심지어 더 컸으며, 모든 동물들 내에서 미세한 파단, 분리, 입자의 전이와 같은 어떠한 표시도 광학현미경이나 편광현미경으로 찾아볼 수 없었으며, 손상되지 않은 상태로 남아 있었다. 즉, 본래 뼈가 재반응을 할 수 있었고, 분명히 피질 뼈를 두껍게 하는 골수 기공효과를 부분적으로 제공했다. 골수내 LCP/CF 복합물도 1년 이내에는 토끼의 뼈골 조직이나 뼈속에서 어떠한 역효과를 일으키지 않았다. **그림 9**는 토끼의 왼쪽 부분의 대퇴부의 고정을 위해서 직경 3.2 mm, 길이 50 mm

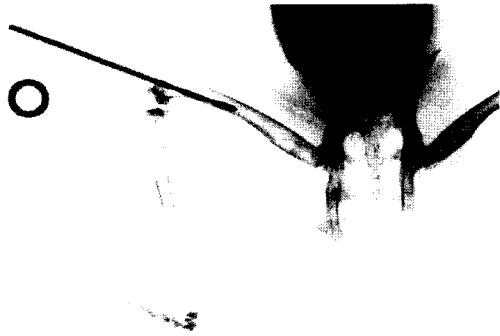


그림 9. Preoperative roentgenograph of the rabbit's right femur. The medullary cavity is reamed with a drill of 3.2 mm in diameter for the LCP/CF rod.

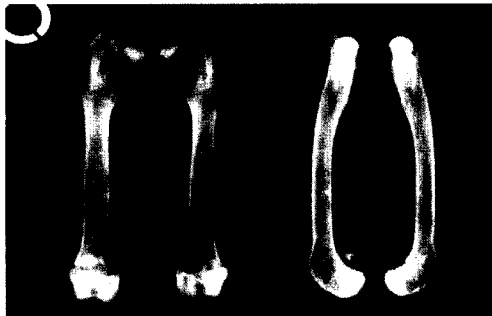


그림 10. Anteroposterior and lateral roentgenographs of the rabbit's femora after the implantation of the LCP/CF rods at one year. No deformity or length discrepancy can be seen. The implants are surrounded by a thin radiopaque line in the medullary cavity.

LCP/CF의 막대기를 대퇴부의 골수공간에 이식한 후의 방사선 사진이고 **그림 10**은 토끼의 정상적인 뼈와 이식하고 52주가 지난 후의 뼈의 모양의 정면 (오른쪽 사진)과 측면 (왼쪽 사진)의 방사선 사진이다. 본 그림에서처럼 정상적인 뼈와 이식후의 뼈의 길이가 같고, 기형은 일년 후의 관찰을 통해서도 확인할 수 없었다.

하중 축의 적용에 있어서도 정형외과의 사용에 대한 이식물로서 높은 밀도 및 열가소성 고분자에 대한 주된 관심은 강력과 오랜 기간 동안의 강력 유지이다.

다음은 실제 상용되는 이식물에 대한 임상실험을 나타내 것이다.

Duration of strength *in vitro*

표 6. The Flexural Strength, Elastic Modulus in Flexure, and Shear Strength of the LCP/CF Rods after Immersion in Physiologic Saline

		0 week	12 weeks	24 weeks	52 weeks
Flexural Strength (MPa)	Mean	448	447	449	463
	Range	375~491	384~505	435~474	418~508
Elastic Modulus in Flexure (GPa)	Mean	43.1	44.5	44.5	44.6
	Range	41.7~46	40.4~47.8	42.6~46.2	41.3~49.8
Shear Strength (MPa)	Mean	15.3	13.2	14.8	14.3
	Range	13.6~16.3	11.6~15.4	13.1~17.5	12.6~16.2

표 7. The Flexural Strength and Elastic Modulus in Flexure, and Shear Strength of the LCP/CF Rods After Subcutaneous Implantation

		0 week	12 weeks	24 weeks	52 weeks
Flexural Strength (MPa)	Mean	448	448	418	467
	Range	375~491	418~467	380~447	440~485
Elastic Modulus in Flexure (GPa)	Mean	43.1	46.8	41.2	46.4
	Range	41.7~46	43.1~50	35.2~47.1	41.1~48.9
Shear Strength (MPa)	Mean	164	187	157	176
	Range	159~170	181~190	148~166	162~191

표 6은 37 °C의 염분 조건하에서 침지한 후 LCP/CF의 굴곡강도, 굴곡탄성률, 전단응력을 52주의 기간동안 측정하였으나, 기존의 대퇴골과 큰 차이가 없었다.

Duration of strength *in vivo*

표 7은 LCP/CF를 피하 이식 후에도 굴곡강도와 굴곡탄성률 값들이 계속유지가 되었고, 전단응력값은 12주에서 약간 증가하다가 24주와 52주에는 초기의 값과 비슷한 경향을 보였다.

표 8은 실제 대퇴골의 내피질에 LCP/CF를 이식한 후 마찬가지로 굴곡강도, 굴곡탄성률을 측정하였으나 시간이 증가함에 따라 영향을 받지 않았으나, 전단 응력값은 12주에서 보다 크게 증가하였다가 24주와 52주에는 초기의 값과 비교하였을 때 변화가 없었다.

위의 표에서 나타낸 바와 같이 LCP/CF가 염분, 피하조직, 그리고 대퇴골의 이식에서 나타나는 굴곡강도, 굴곡탄성률, 전단응력 모두에서 큰 차이를

표 8. Flexural Strength, Elastic Modulus in Flexure, and Shear Strength of the LCP/CF Rods after the Implantation in the Medullary Cavity of the Rabbit Femur

		0 week	12 weeks	24 weeks	52 weeks
Flexural Strength (MPa)	Mean	448	405	411	446
	Range	375~491	385~435	384~467	430~482
Elastic Modulus in Flexure (GPa)	Mean	43.1	39.7	38.9	43.9
	Range	41.7~46	26.7~48.3	32.5~44.5	40.1~45.4
Shear Strength (MPa)	Mean	164	190	157	178
	Range	159~170	186~199	146~161	162~193

보이지 않았다. 결국, LCP/CF복합재료는 생체내 조건에서 높은 굴곡강도와 섬유배열, 그리고 수직적인 전단응력을 가지고 있는 것으로 나타난다. 이러한 재료는 하중이 굴곡과 전단응력에 크게 작용하는 조직공학에서의 적용과 정형외과의 적용에 있어서 유망한 물질로서 보여진다.

2.5 CFRCC (Carbon Fibers-Reinforced Carbon Composites)

CFRCC는 우수한 생체적합성과 낮은 강도때문에 히프 내부 보철 및 내부고정 고안물로서 사용이 유망하다고 알려져 있다. 탄소와 뼈조직의 우수한 접착은 형태학적인 부분을 기초로 하여 많은 연구가들에 의해서 보고되어왔다.²⁷⁻²⁹ 생체재료로서 뼈에 대한 결합은 push-out test로 특성화되어질 수 있는데, 그것은 뼈에서 이식물을 제거하였을 때 측정되어지는 뼈와 조직사이의 전단응력을 측정하는 방법이다.³⁰ 실제로 현재 이식물로 사용되는 CFRCC, HA (hydroxyapatite) 그리고 SS (surgical steel)의 세 종류를 토끼의 대퇴부에 이식하여 push-out test를 한 결과를 **그림 11**에 나타내었다.

CFRCC와 뼈 사이의 전단응력은 HA와 비교할 때 상당히 낮고 SS보다는 높음을 알 수 있다. 이것은 push-out test에서 HA의 경우는 이식물이 압축되어 HA의 샘플을 제거할 때 전단강도가 너무 커서 어느 정도 뼈를 손상시킬 수도 있다. 압축강도를 나타낸 **그림 12**의 CFRCC 이식에 있어서는, 3개월간의 이식 후 push-out test 값은 이식하지 않은 샘플보다 6배 정도 낮았다. 특히 이식물을 제거한 후에 뼈조직의 표면에 탄소입자가 존재하며, 이것은 뼈에 이식된 CFRCC가 기공을 제공하여 뼈의 골수가 자랄 수 있게 해 준다는 것을 의미한다. 즉, 본 push-out test로 알 수 있는 것은

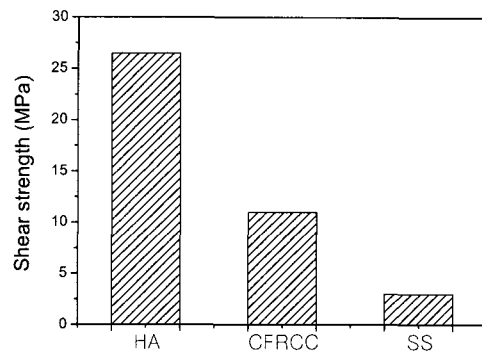


그림 11. Results of push-out tests. Shear strength for hydroxyapatite (HA), Carbon fiber-reinforced carbon composites (CFRCC), and surgical steel (SS).

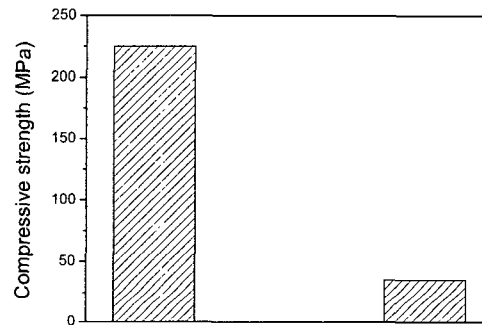


그림 12. Compressive strength of CFRCC implant both non-implanted (A) and removed 3 months after implantation (B).

CFRCC 이식물이 뼈 내부에 이식된 후 CFRCC와 뼈 내부와 결합이 3개월 내에 발생함으로써 매우 우수한 생체적합성을 나타낸다고 할 수 있다. HA와 뼈 사이의 같은 강한 결합은 아니지만 CFRCC의 근처에서는 골형성 결합이 나타나며, 또한 이식 후 3개월 이후에 CFRCC의 강도는 **그림 11**에서 보이는 것처럼 상당히 감소된다.

이것은 뼈 내부 이식에서 나타나는 CFRCC의 구조 내에서 뼈와 이식물이 잘 접합하고 있음을 의미한다. 실제로 쥐의 실험에 있어서, 대퇴골 내에 이식된 CFRCC 샘플의 형태를 관찰하면 이식 후 5주 후에 이식물과 깊이 연결되는 관이 발견되고, 이것을 통해서 CFRCC 이식물 내부에서 새로운 기공이 만들어지고, 세포의 배양이 관찰되므로,³¹ 결국 CFRCC로 이식하였을 때 뼈와 이식물이 잘 접합되고 새로운 기공을 제공하여 세포를 배양시킬

수 있는 이상적인 재료가 될 수 있음을 알 수 있다.

3. 결 론

고분자 및 탄소를 기지로 한 복합재료는 여러 분야에서 오랜 세월 동안 우리가 이용하고 있는 재료이며 미래첨단 사회에서 끝없이 변신을 거듭하며 그 쓰임이 확대해 가는 재료이다. 특히 금속이나 titanic 등을 기질로 하여 코팅하여 제조된 우리 체 내에 이식할 수 있는 생체적합성 재료는 우리의 생명연장을 꿈을 실현시킬 수 있는 중요한 요소로 작용되어진다. 앞으로의 선진 나노구조형 복합재료는 이제 우리가 나아가는데 필수적이고 부식이나 내마모성이 금속보다 우수하고 신체에 이식되었을 때 부작용도 없고 생체 적합하여 영구적으로 사용할 수 있는 물질임이 분명하다. 앞으로 우리가 개발해 나가는 경조직용 생체적합한 재료의 필요는 인간이 존재하는 한 계속될 것이며 그 역할은 점점 더 커질 것이다.

참 고 문 헌

1. L. Chandra, M. Allen, R. Butter, N. Rushton, I. M. Hutching, and T. W. Clyne, *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 410 (1996).
2. J. H. Lee, H. B. Lee, and J. D. Andrade, *Porg. Polym. Sci.*, **20**, 1043 (1995).
3. L. Chandra, M. Allen, R. Butter, N. Rushton, A. H. Lettington, and T. W. Clyne, *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 852 (1995).
4. J. W. Brantigan, P. C. McAfee, B. W. Cunningham, H. Wang, and C. M. Orbegoso, *Spine*, **19**, 1436 (1994).
5. P. Couvrat, M. Denis, P. Louda, M. Langer, S. Mitura, P. Niedzielski, and J. Marciniak, *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 1251 (1995).
6. M. Hino, T. Hirai, and J. Jpn, *Composite Mater. Soc.*, **13**, 257 (1987).
7. H. W. Wang, Study on the New Gradient Biomaterials of Ti_6Al_4V Substrate Used for AMHV, Thesis for Doctoral Degree, Sichuan Union University, Nov., 1996.
8. S. Mitura, P. Niedzielski, A. Rylski, M. Denis, P. Couvrat, P. Louda, J. Szmids, A. Jakubowski, and A. Sokolowska, "Advances in Science and Technology", ed. by P. Vinzenzini, Vol. 6: "Proc. 8th CIMTEC World Ceramic Congress & Forum on New Materials: New Diamond and Diamond-Like Films", p. 273, TECHNIA srl, Faenza, 1995,
9. A. Olborska, M. Swider, R. Wolowiec, P. Niedzielski, A. Rylski, and S. Mitura, *Diamond Relat. Mater.*, **3**, 899 (1994).
10. S. Mitura, E. Mitura, and A. Mitura, *Diamond Relat. Mater.*, **4**, 302 (1995).
11. E. I. Tochitsky, O. V. Selifanov, A. V. Stanishevsky, V. V. Akulich, and I. A. Kapustin, *Surf. Coat. Technol.*, **47**, 552 (1991).
12. P. Sioshansi and E. J. Tobin, *Surf. Coat. Technol.*, **83**, 175 (1996).
13. S. I. Stupp and P. V. Braun, *Science*, **277**, 1242 (1997).
14. L. Yu, in "Research on Biological Effects Induced by Ion Implantation in China", p. 1, Atomic Energy Press, Beijing, 1993,
15. E. I. Tochitsky, A. V. Stanishevsky, I. A. Kapustin, V. V. Akulich, and O. V. Selifanov, *Surf. Coat. Technol.*, **47**, 292 (1991).
16. X. M. He, W. Z. Li, H. D. Li, and Y. Fan, *Nucl. Instrum. Methods B*, **82**, 528 (1993).
17. F. Z. Cui, Z. S. Luo, and Q. L. Feng, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **8**, 403 (1997).
18. J. B. Donnet and S. J. Park, *Carbon*, **29**, 955 (1991).
19. E. Suokas, P. Peltonen, and P. Törmälä, "Thermotropic Unidirectional CF/LCP Composites and Related Processing Methods," in "Liquid Crystalline Polymers", ed. By C. Carfagna, p. 171, University of Naples Fredrico II, Napoli, Italy, 1993.
20. S. Musikant, *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, **1**, 225 (1971).
21. J. A. Davidson, *J. Compos. Technol. Res.*, **9**, 151 (1987).
22. H. Skinner, *Clin. Orthop.*, **235**, 224 (1988).
23. S. J. Park and M. H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1 (2000).
24. K. Tayton, C. Johnson-Nurse, B. Mukibbin, J. Bradley, and G. W. Hastings, *J. Bone Joint Surg.*, **64B**, 105 (1982).
25. B. W. Bratigan and A. D. Stefee, *Spine*, **18**, 106 (1993).
26. F. P. Mae, A. M. Weinstein, J. A. Longo, J. B.

- Koeneman, and R. A. Yapp, *Clin. Orthop.*, **235**, 237 (1988).
27. C. L. Tian, V. J. Hetherington, and S. Reed, *J. Foot Ankle*, **32**, 490 (1993).
28. S. J. Park, M. S. Cho, J. R. Lee, and P. K. Pak, *Carbon*, **37**, 1685 (1999).
29. J. H. Lee, H. W. Kim, P. K. Pak, and H. B. Lee, *J. Polym. Sci.*, **32**, 1569 (1994).
30. K. Hayahshi, T. Inadome, H. Tsumura, Y. Nakashima, and Y. Sukoioaka, *Biomaterials*, **15**, 1187 (1994).
31. M. L. Szumiel, J. Komender, A. Gorecki, and M. Kowalski, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **6**, 485 (1997).