

< 논문 >

생체흡수성 HA/PLLA 복합재료의 용융혼련조건이 파괴특성에 미치는 영향

박상대[†] · 이덕보^{*}

(2006년 11월 3일 접수, 2007년 5월 23일 심사완료)

Effect of Melt-mixing Conditions on Fracture Properties of Bioabsorbable HA/PLLA Composite Materials

Sang-Dae Park and Deok-Bo Lee

Key Words: Poly(L-lactic acid)(폴리유산), Hydroxyapatite(하이드록시아파타이트), Melt-Mixing(용융혼련), Bioabsorbable Composite Materials(생체흡수성 복합재료)

Abstract

Effects of melt-mixing conditions on fracture properties of hydroxyapatite filled bioabsorbable poly(L-lactic acid)(HA/PLLA) composites was investigated by measuring the fracture toughness value of HA/PLLA composites prepared under different mixing time and rotor speed. The fracture surface morphology was also examined by profile measurement and scanning electron microscopies. It was found that the fracture toughness of HA/PLLA composites decreases due to decrease of ductile deformation of PLLA matrix and debonding of interfaces with increase of the rotor speed and mixing time. Effect of mixing process on neat PLLA was also assessed, and it was found that the fracture toughness of PLLA decreases due to disappearance of multiple craze formation and increase of defects. Such thermal and shear-stress degradation were found to be the primary mechanisms of the degradation of HA/PLLA composites during melt-mixing process.

1. 서론

Poly(L-lactic acid)(PLLA)는 생분해성, 생체흡수성과 함께 인체 내에서 독성이 없기 때문에 의료 분야에서 널리 이용되고 있으며, 특히 구강외과와 정형외과에서의 뼈 고정체로서 사용되어지고 있다.⁽¹⁻⁴⁾ 최근에는 생체친화성, 생체흡수성 및 분해속도를 향상시키기 위하여 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite, HA) 분말 충전 HA/PLLA 복합재료 개발 연구가 활발히 진행되고 있다.⁽⁵⁻⁸⁾

HA/PLLA 복합재료의 연구에 있어서 Ignjatovic 등은 HA와 PLLA를 혼합시 각 입자들간의 계면 미시구조는 성형온도, 압력 및 시간에 직접적으로 의존한다고 고찰하였으며,⁽⁶⁾ Shikinami와 Okuno는 기계적 특성 및 생체친화성과 같은 기본적인 특성을 보고하였다.⁽⁷⁾ 또한, Deng 등은 용매용해주조(solvent solution casting)를 이용하여 HA 나노결정과 PLLA로 복합재료를 제작하여, HA의 분산성이 우수한 용매를 확인하고, HA 함유율이 증가함에 따라 인장 탄성율이 증가한다고 보고하였다.⁽⁸⁾

한편, HA/PLLA 복합재료에 관련된 연구들은 대부분 용매를 이용하여 필름상의 HA/PLLA를 제조하여 기본적인 물성을 고찰하였으나, 코스트 저감을 위한 대량생산 측면에서 효율적인 용융혼련에 대한 연구와 HA/PLLA 복합재료의 파괴인성에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다.⁽⁹⁻¹¹⁾

[†] 고려대학교 의과대학 의공학교실

E-mail : sd.park@yahoo.co.kr

TEL : (02)920-6446 FAX : (02)929-8044

^{*} 엔엔사이언스(주) 고장분석연구소

본 연구에서는 용융 혼련기를 사용하여 혼련조건(혼련속도 및 시간변화)이 다른 HA/PLLA 복합재료와 순수한 PLLA 벌크재를 제조하고 모드 I 파괴시험을 하였다. 또한, 각 시험편의 파단면 관찰을 통한 파괴메커니즘을 검토함으로써 용융혼련조건이 HA/PLLA 복합재료의 파괴인성에 미치는 영향에 대해 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료 및 시험편 제작

본 연구에서 사용한 매트릭스로는 의료용 생체고분자인 Poly(L-lactic acid)(PLLA, Lacty®#5000, Shimadzu Co., $M_w=200,000$)를 사용하였으며, 유리전이온도(T_g) 및 용융온도(T_m)는 각각 60°C, 172°C이다. 또한, 충전재는 평균입경 5 μ m인 Hydroxyapatite(HA, Sangi Co.)분말을 사용하였다.

펠렛상의 PLLA와 HA분말의 혼련은 Fig. 1에 나타난 용융 혼련기를 사용하여, 180°C 온도에서 다양한 혼련 시간(20, 40, 60분)과 속도(50, 100rpm)를 조합하였다. 또한, 충전재인 HA분말의 함유율은 10wt%로 일정하게 하였다.

HA/PLLA 혼련물은 열성형기(Hot press)를 이용하여 180°C, 30MPa의 온도와 압력에서 재가열 한 후 10분동안 상온까지 급냉시켜 140×140×5mm³의 HA/PLLA 성형판을 제작하였다. 또한 매트릭스의 영향을 조사하기 위하여 순수한 PLLA를 동일한 용융혼련 조건으로 성형판을 제작하였다(이하 Melt-processed PLLA라 부름).

2.2 모드 I 파괴시험

각각의 혼련조건으로 제작된 성형판을 Fig. 2에 나타난 SENB(single edge notch bend) 시험편으로 기계가공 하였고, 노치 선단의 초기균열은 커터 나이프(cutter knife)로 한번 베는 것으로 초기균열을 도입하였다.

모드 I 파괴시험은 실온(23°C)에서 유압 서보식 만능시험기(EHF-ED10, Shimadzu Co.)를 이용하여 부하속도 1mm/min로 하였고, 7개의 SENB 시험편을 파괴시험 결과로부터 다음의 식 (1)과 (2)를 이용하여 파괴인성치 G_{in} 을 구하였다.⁽¹²⁾

$$G_{in} = \frac{U_{in}}{BW\phi} \quad (1)$$

$$\phi = \frac{A + 18.64}{dA/dx} \quad (2)$$

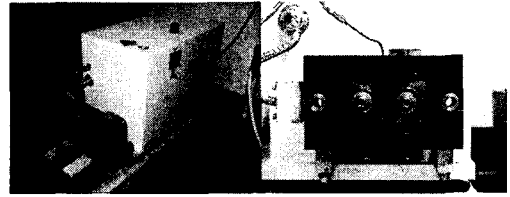


Fig. 1 Internal batch mixer

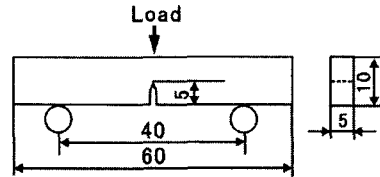


Fig. 2 Geometry of SENB specimen (unit:mm)

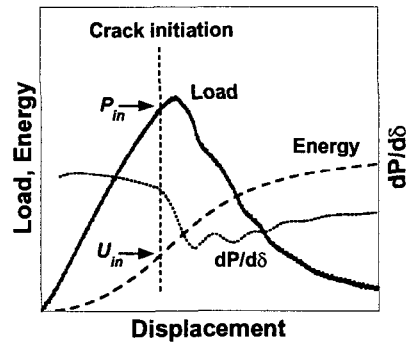


Fig. 3 Load-displacement in mode I fracture test

여기서, U_{in} 은 균열진전시 파괴에너지이며, B 는 시험편의 두께, W 는 시험편의 폭, ϕ 는 균열길이 a 와 W 에 의존하는 형상보정계수이다.

본 연구에서의 G_{in} 은 Fig. 3에서 나타난 것과 같이 하중-변위 곡선의 기울기($dP/d\delta$), 즉 시험편의 강성이 급격히 감소되는 지점에서 균열이 진전한다고 가정하여, 그 지점의 에너지를 균열진전시 파괴에너지(U_{in})로 하였다.

2.3 모드 I 파괴시험

모드 I 파괴시험 후, 각 시험편의 균열선단부근 파단면 표면조도는 Profile Measurement Microscopy (PMM, VF-7500, KEYENCE Co.)를 이용하여 측정하였다. 본 연구에서 사용한 장치는 He-Ne 레이저 광원을

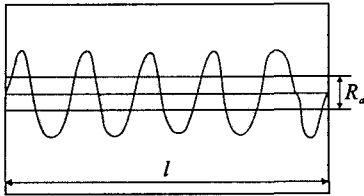


Fig. 4 Schematic representation of roughness profile and R_a

사용하였으며, 중심선평균조도(R_a)는 레이저빔의 반사광에 의해 계산되었다.

평균 거칠기는 측정거리 당 조도 단면곡선 절댓값의 적분치이며, Fig. 4에 묘사된 것과 같이 측정거리당 중심선을 기준으로 한 단면곡선의 면적으로 정의되어질 수 있다. 그러므로, 평균조도값, R_a 는 다음 식을 이용하여 계산되어진다.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx \quad (3)$$

여기서, $f(x)$ 는 단면곡선의 높이이며, l 은 측정거리이다.

또한, 각 시험편의 파단면은 SEM(scanning electron microscopy)으로 관찰하였고, 파단면 관찰결과를 통하여 용융혼련조건이 파괴양상에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HA/PLLA 복합재료의 파괴특성

Fig. 5는 서로 다른 혼련조건 하에서 제작된 HA/PLLA의 대표적인 하중-변위 곡선을 나타내었다. 각 시험편의 최대하중과 그 지점의 변위를 비교해보면, 혼련속도와 시간이 증가함에 따라 최대하중과 변위가 감소하는 경향을 보였다.

Fig. 6은 HA/PLLA의 파괴인성에 미치는 혼련조건 영향의 영향을 나타내었다. 파괴인성치(G_{in})는 혼련속도와 시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 따라서, 혼련과정에서의 혼련조건들이 파괴인성치의 상당한 영향을 준다는 것을 알았다.

Fig. 7과 Table 1은 파괴시험 후의 파단면 PMM 사진과 그 평균조도값(R_a)을 각각 나타내었다. 50rpm, 20분간 용융혼련 된 HA/PLLA가 가장 거친 단면곡선을 보이며, 평균조도값 또한 최고값을 나타내었고, 이것은 *hackle*이나 계면박리의

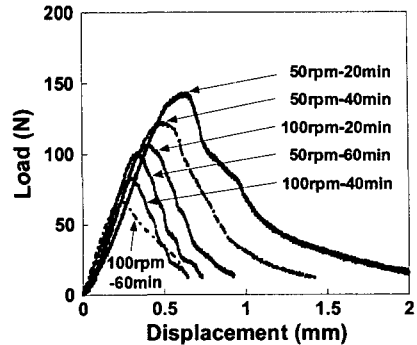


Fig. 5 Load-displacement curves of HA/PLLA

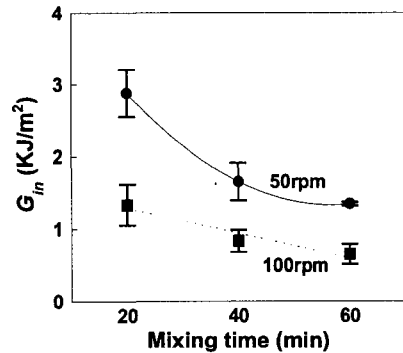


Fig. 6 Effects of mixing conditions on fracture toughness of HA/PLLA

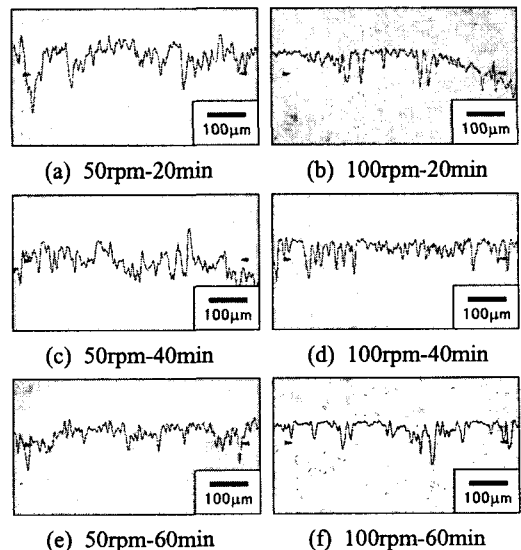


Fig. 7 PMM micrographs of fracture surfaces of HA/PLLA

Table 1 Average roughness values of HA/PLLA processed under different conditions

	50rpm			100rpm		
	20min	40min	60min	20min	40min	60min
$R_a(\mu\text{m})$	11.69	8.31	7.0	7.38	6.37	6.05

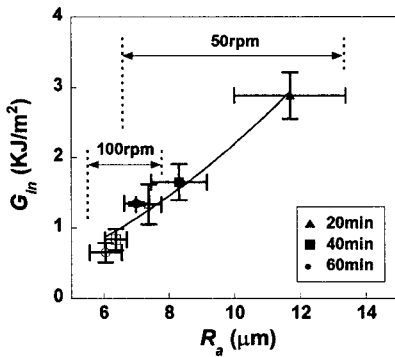


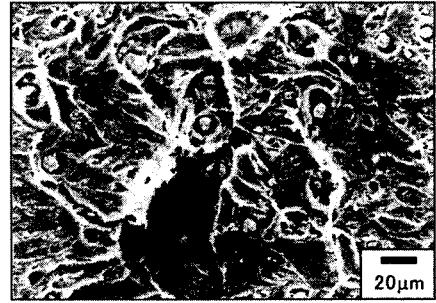
Fig. 8 Relationship between the average roughness and G_{in}

같은 연성과파괴 양상에 의해 나타난 것이라 사료된다. 또한 혼련속도와 시간이 증가함에 따라 R_a 의 저하와 함께 완만한 단면곡선을 나타내었다.

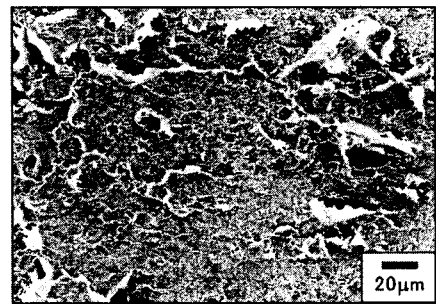
Fig. 8은 R_a 와 G_{in} 의 관계를 나타내었다. 혼련속도와 시간이 감소함에 따라 G_{in} 은 R_a 의 제곱에 비례하여 증가하였다. 이러한 파단 표면조도의 증가는 균열선단영역에서의 에너지 발산의 증가를 수반하기 때문에 G_{in} 이 증가한다고 사료된다.

Fig. 9는 HA/PLLA의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 50rpm, 20분간 용융혼련과정을 거친 HA/PLLA는 PLLA 매트릭스의 연성적 변형과 입자/매트릭스 계면박리로 인하여 비교적 거친 파단면을 나타내었다. 반면에, 혼련속도와 시간이 증가함에 따라 연성적 변형과 계면박리가 감소하였으며, 수 μm 크기의 HA입자도 관찰되지 않았다. 이는 혼련과정 하에서 HA입자가 나노레벨의 입자로 분해되어 계면박리가 줄어들었으며, 오히려 나노레벨 입자가 응력집중의 원인이 되어 연성과파괴가 감소함과 함께 파괴인성의 저하를 가져온 것으로 사료된다.

또한 HA의 입자의 분해와 함께 매트릭스의 혼련과정에서의 열적 열화(thermal degradation)도 파괴인성 감소의 주된 요인이라고 사료된다.



(a) 50rpm-20min



(b) 100rpm-60min

Fig. 9 SEM micrographs of fracture surfaces of HA/PLLA

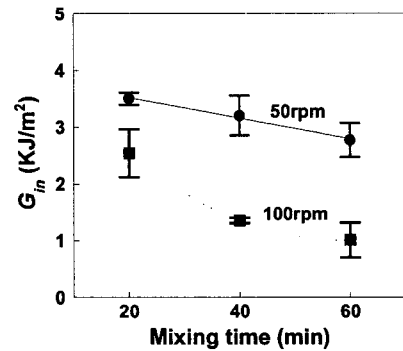
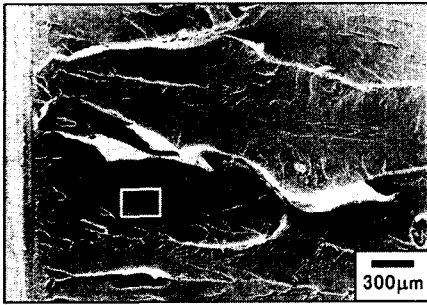


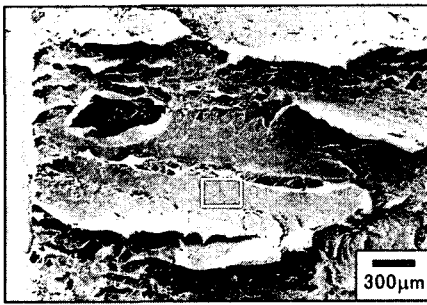
Fig. 10 Effects of mixing conditions on fracture toughness of melt-processed PLLA

3.2 Melt-processed PLLA의 파괴특성

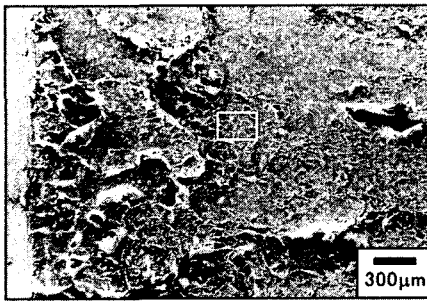
Fig. 10은 HA/PLLA 복합재료와 동일조건으로 용융혼련과정을 거친 순수 PLLA 벌크재의 파괴인성에 대한 혼련조건을의 영향을 나타내었다. 파괴인성치(G_{in})는 혼련속도와 시간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이것은 혼련과정에서의 변수(속도와 시간)들의 증가가 매트릭스의 열화를 초래하여 파괴인성치가 급격히 감소한다고 사료된다.



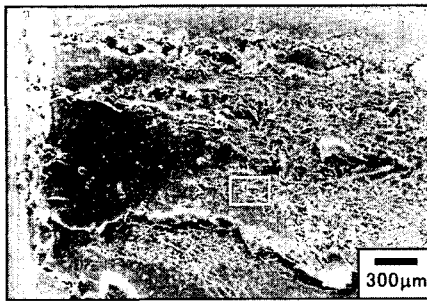
(a) 50rpm-20min



(b) 100rpm-20min



(c) 100rpm-40min



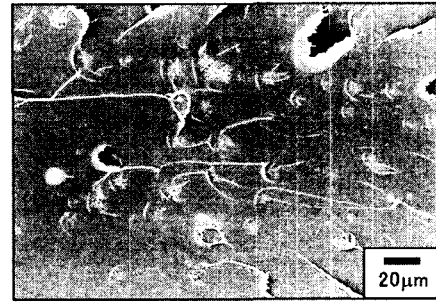
(d) 100rpm-60min

Fig. 11 SEM micrographs of fracture surfaces of melt-processed PLLA

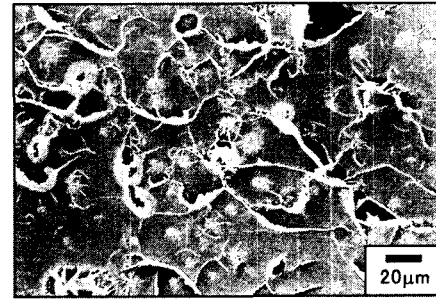
Fig. 11은 용융혼련과정을 거친 PLLA의 파단면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 50rpm, 20분간 용융혼련과정을 거친 PLLA는 연성적 변형에 의해



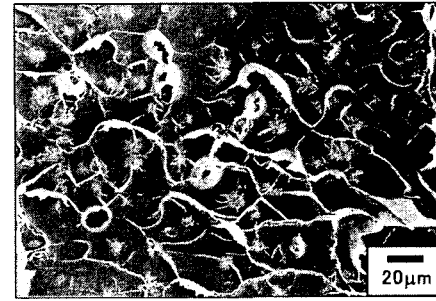
(a) 50rpm-20min



(b) 100rpm-20min



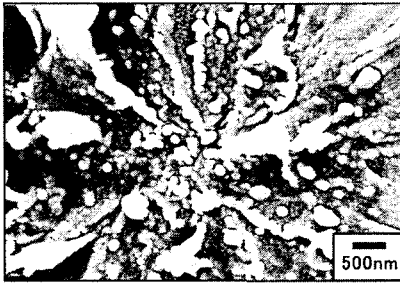
(c) 100rpm-40min



(d) 100rpm-60min

Fig. 12 SEM micrographs of fracture surfaces of melt-processed PLLA

생긴 hackle이 발생하였다. 그러나, 혼련속도와 시간이 증가함에 따라 hackle의 발생이 감소하고, 균열(crack)이나 기공(void)과 같은 결함이 증가하



(a) Melt-processed PLLA



(b) HA/PLLA

Fig. 13 Fractured fibril-like structures

였다. 이것은 용융혼련과정 중 발생하는 열적 열화 와 기계적인 혼련과정 중 발생하는 전단력에 의한 사슬 끊김이 발생하였기 때문이라고 사료된다.

Fig. 12는 용융혼련과정을 거친 PLLA의 파단면을 SEM으로 관찰한 고배율 사진으로, Fig. 11의 흰색 사각부분을 확대한 사진이다. 혼련속도와 시간이 증가함에 따라 재료내부에 결함이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 13(a)는 Fig. 12(d)에서 하얗게 보이는 영역의 결함을 확대한 사진이다. 용융혼련과정에 의해 발생하였다고 사료되는 사슬 구조(fibril-like structure)의 파단을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 구조의 발생이 취성파괴를 발생시키며, 파괴인성의 저하를 야기 시키는 것이라고 사료된다. 또한, 이 구조는 Fig. 13(b)의 100rpm, 60분간 용융혼련과정을 거친 HA/PLLA의 파단면에서도 관찰되었다.

4. 결 론

혼련 조건(혼련속도와 시간)이 다른 HA/PLLA 복합재료와 순수 PLLA 벌크재료를 제조하고 모 드 I 파괴시험과 파괴 메커니즘 고찰함으로써 용

융혼련조건이 HA/PLLA 복합재료의 파괴인성에 미치는 영향을 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 용융혼련속도와 시간이 증가함에 따라 HA/PLLA 복합재료는 충전재인 HA입자가 혼련과정에서 발생하는 전단력에 의해 수µm 크기에서 나노레벨의 입자로 분해되고 이 입자 주위에서의 응력집중현상으로 인하여 매트릭스의 연성적 변형이 감소되어 파괴인성이 저하하였다.

(2) HA/PLLA 복합재료와 동일한 조건으로 제조된 PLLA 벌크재료는 혼련속도와 시간이 증가함에 따라 열적 열화와 기계적인 혼련과정 중 발생하는 전단력에 의하여 발생한 균열(crack)이나 기공(void)와 같은 미세결함이 증가하여 파괴인성이 저하하였다.

참고문헌

- (1) Leenslag, J.W., Pennings, A.J., Bos, R.R.M. and Boering, G., 1987, "Resorbable Materials of Poly(L-lactide). VI. Plates and Screws for Internal Fracture Fixation," *Biomaterials*, Vol. 8, No. 1, pp. 70~73.
- (2) Bergsma, J.E., De Bruijn, W.C., Rozema, F.R., Bos, R.R.M. and Boering, G., 1995, "Late Degradation Tissue Response to Poly(L-lactide) Bone Plates and Screws," *Biomaterials*, Vol. 16, No. 1, pp. 25~31.
- (3) Bessho, K., Iizuka, T. and Murakami, K., 1997, "A Bioabsorbable Poly-L-lactide Miniplate and Screw System for Osteosynthesis in Oral and Maxillofacial Surgery," *Journal of Oral Maxillofacial Surgery*, Vol. 55, No. 9, pp. 941~945.
- (4) Turvey, T.A., Bell, R.B., Tejera, T.J. and Proffit, W.R., 2002, "The Use of Self-reinforced Biodegradable Bone Plates and Screws in Orthognathic Surgery," *Journal of Oral Maxillofacial Surgery*, Vol. 60, No. 1, pp. 59~65.
- (5) Verheyen, C.C.P.M., Klein, C.P.A.T., De Blicke-Hogervorst, J.M.A., Wolke, J.G.C., Van Blitterswijk, C.A. and De Groot, K., 1993, "Evaluation of Hydroxyapatite/Poly(L-lactide) Composites: Physico-chemical Properties," *Journal of Materials Science:*

- Materials in Medicine*, Vol. 4, No. 1, pp. 58~65.
- (6) Ignjatovic, N.L., Plavsic, M., Miljkovic, M.S., Zivkovic, L.M. and Uskokovic, D.P., 1999, "Microstructural Characteristics of Calcium Hydroxyapatite/Poly-L-lactide Based Composites," *Journal of Microscopy*, Vol. 196, No. 2, pp. 243~248.
- (7) Shikinami, Y. and Okuno, M., 1999, "Bioabsorbable Devices Made of Forged Composites of Hydroxyapatite (HA) Particles and Poly-L-lactide (PLLA): Part I. Basic Characteristics," *Biomaterials*, Vol. 20, No. 9, pp. 859~877.
- (8) Deng, X., Hao, J. and Wang, C., 2001, "Preparation and Mechanical Properties of nanocomposites of Poly(D,L-lactide) with Ca-deficient Hydroxyapatite Nanocrystals," *Biomaterials*, Vol. 22, No. 21, pp. 2867~2873.
- (9) Urayama, H., Ma, C. and Kimura, Y., 2003, "Mechanical and Thermal Properties of Poly(L-lactide) Incorporating Various Inorganic Fillers with Particle and Whisker Shapes," *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 288, No. 7, pp. 562~568.
- (10) Park, S.-D., Todo, M. and Arakawa, K., 2003, "Fracture Properties of Bioabsorbable HA/PLLA Composite Material," *Proceedings of The 4th Korea-Japan Joint Symposium on Composite Materials*, October 16, pp. 35~36.
- (11) Park, S.-D., Todo, M., Arakawa, K. and Takenoshita, Y., "Relationship between Microstructure and Fracture Behavior of Bioabsorbable HA/PLLA Composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, (in press).
- (12) ASTM D5045-91a