

환경친화형 하이드록시아파타이트/수분산 폴리우레탄 복합체의 *in-situ* 제조

이준근 · 이원기* · 박상보 · 박찬영 · 민성기 · 장성호¹⁾

부경대학교 고분자공학과, ¹⁾부산대학교 지역환경시스템공학과
(2012년 2월 1일 접수; 2012년 2월 14일 수정; 2012년 3월 27일 채택)

In-situ Preparation of Eco-friendly Hydrpxyapatite/Waterborne Polyurethane Composites

Jungun Lee, Won-Ki Lee*, Sang-Bo Park, Chan-Young Park, Sung-Kee Min, Sung-Ho Jang¹⁾

Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

¹⁾Department of Regional Environmental System Engineering, Pusan National University, Busan 627-706, Korea

(Manuscript received 1 February, 2012; revised 14 February, 2012; accepted 27 March, 2012)

Abstract

To improve the mechanical properties of hydroxyapatite (HA)/waterborne polyurethane (WBPU) composites, the hydroxyl group of HA was modified by urethane reactions: the hydroxyl groups of HA were reacted with aliphatic or cyclic diisocyanate, and then the modified HAs were extended by adding polyol and/or ϵ -caprolactone. Composites were prepared by the prepolymer process method: the modified HA was directly pured into the urethane reaction of isocyanate and polyol. The properties of modified HA/WBPU composites were investigated by thermogravimetric analysis, tensile strength, and water resistance. The results showed that the reactivity of aliphatic diisocyanate to the hydroxy group of HA was faster than that of cyclic one. Comparing to those of pure HA/WBPU composite films, the thermal stability, water resistance, and mechanical properties of the modified composite films increased with a degree of modification of HA.

Key Words : Hydroxyapatite, Waterborne polyurethane, Composites

1. 서론

수산화아파타이트(hydroxyapatite, HA)는 생체 뼈 조직의 무기성분과 거의 유사한 조성을 가지고 있으며 우수한 단백질에 대한 흡착성, 뼈와의 결합성, 세포 접착성과 같은 특성을 지니고 있고 생체 뼈와 직접 결합하며 독성이 없어, 골 충전재 및 골 치환재 등의 생

체친화형 재료(De Groot, 1986)나 분리정제용 칼럼의 충전제 및 알콜의 탈수촉매 등(Joris와 Amberg, 1971)에 사용되고 있다. HA는 일반적으로 동물의 뼈 등으로부터 얻어지는 유기물을 연소 또는 용해 제거하는 방법, 인산칼슘과 탄산칼슘에 의한 건식합성 또는 초산칼슘과 인산수소암모늄을 이용한 습식 합성법으로 제조할 수 있는데 폐자원의 재활용이란 측면에서 유용한 재료로 주목을 받고 있다(Young과 Holcomb, 1982). 동물 뼈로부터 얻어지는 수산화아파타이트는 조성이 사람의 뼈와 아주 유사하기 때문에 우수한 생체적합성을 보이며 간단한 제조공정에 의해 대량으로

*Corresponding author : Won-Ki Lee, Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6451
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

만들 수 있는 장점이 있으나 고온 열처리함에도 불구하고 동물 뼈의 이용에 의한 감염우려로 기피하는 경향이 있다. 따라서 어류의 경우 동물보다는 감염에 대한 우려가 낮고 참치 등의 가공 시 발생하는 대량으로 뼈로부터 수산화아파타이트를 추출하면 효과적이다(Seo 등, 2008).

일반적으로 얻어진 HA는 분말상이기 때문에 고온 프레싱을 이용하여 소결성형을 할 수 있지만 약한 기계적 강도로 인해 응용에 있어서 많은 제약을 받고 있다. 따라서 HA의 기계적 물성을 보완하기 위하여 HA/세라믹, HA/고분자 및 HA/금속 복합체를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다(De Groot, 1986). 그 중에서도 HA/고분자복합체는 고분자의 뛰어난 가공성과 물성조절이 용이하여 많은 연구가 진행되고 있으나 적절한 물성을 얻기 위하여 균일한 분산성확보가 중요한 해결과제의 하나이다. 최근까지 HA/polyamide(Wang 등, 2007), HA/poly(methyl methacrylate)(Liu 등, 2004; Walsh 등, 2004), HA/poly lactide(Shikinami와 Okuno, 1999; Wei와 Ma, 2004), HA/polyethylene(Fang 등, 2006; Zhang 등, 2007) 등 HA가 도입된 고분자복합재료에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔지만 대부분 HA/고분자 복합체의 기계적 물성은 HA의 분산성과 고분자와의 계면작용력이 약해 복합체의 물성이 조금 향상되거나 감소하는 결과를 나타내었다. 따라서, HA와 같은 무기물을 고분자 매트릭스에 분산시켜 제조한 복합체의 기계적 물성은 고분자 수지 내에 분산된 무기물의 분산성 및 계면 작용력에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Rahman 등, 2008; Yeh 등, 2008). 무기물을 고분자수지에 효과적으로 분산시키기 위한 방법으로는 초음파로 무기입자를 기계적으로 분산 시키거나 무기입자에 유기분자 사슬을 공유 결합시켜 고분자와의 친화력을 증대하여 분산성을 향상시키는 방법이 사용되고 있다(Hao 등, 2002; Lee 등, 2007). 용매를 이용한 기계적인 분산 방법은 일정 시간이 경과하면 밀도가 높은 무기물은 대부분이 침전되어 복합체내의 균일한 분산성을 확보하기 어렵다. 그러나 무기입자를 유기물로 개질하여 사용할 경우 고분자 매트릭스 내에서 보다 안정된 분산성을 얻을 수 있다. HA 말단의 수산화기는 관능기로서 작용하지만 반응성이 매우 낮기 때문에 적절한 화학반응

에 의한 개질은 고분자내에서 분산성을 높일 수 있다. Liu 등(1998)은 HDI와 ICEM 등의 이소시아네이트 화합물과 HA의 공유결합 반응특성에 관하여 연구하였고, 개질된 HA를 함유한 PEG/HA, PMMA/HA 복합체를 제조하였으며, Lee 등(2007)은 ϵ -caprolactone으로 개질된 HA 입자의 용액 내 분산성에 관하여 연구하였다. 그러나 대부분의 HA 개질체는 HA에 결합된 유기물의 함량이 3~8% 정도이며 고분자수지 내에서 HA의 분산성에 한계가 있다.

고분자 재료 중 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 우수한 가공성, 물리적 및 기계적 성질을 나타내며 좋은 생체적합성 때문에 혈액과 접촉하는 의약 용기, 뼈 접착제, 봉합사 재료 등에 널리 응용되고 있다(Zhao와 Zhang, 2008). 따라서 균일한 분산성을 가진 HA/PU 복합체를 제조한다면 HA의 기계적 강도를 보완할 수 있어 적용가능 분야를 넓힐 수 있을 것으로 기대된다. HA와 같은 세라믹재료인 clay/PU 복합체의 연구 결과를 보면 clay입자가 균일하게 분산됨에 따라 복합체의 열적, 기계적 물성이 향상되는 것으로 나타났다(Son과 Hwang, 2008). HA/PU 복합체 제조에 있어서 HA의 적절한 개질은 분산성 향상과 더불어 기계적 물성 증대를 기대할 수 있다. 그러나 지금까지 HA 개질 방법에 따른 PU 내에서 HA의 분산성과 고분자 물성에 미치는 영향을 고찰한 연구결과나 문헌은 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 HA/수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WBPU) 복합체 제조 시, HA의 분산성을 향상시키고자 다양한 방법으로 HA를 개질시켜 복합체를 제조하여 HA의 분산성 및 복합체의 물성 변화를 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약

수분산 폴리우레탄 합성 및 HA 개질반응에 사용된 isocyanate는 isophorone diisocyanate (IPDI, TCI), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI, TCI)와 hexamethylene diisocyanate (HDI, TCI)를 별도의 정제없이 사용하였다. ϵ -Caprolactone (CL, 99%)은 Aldrich사, HA와 triethyl amine (TEA)은 Junsei사의 시약을 사용하였다. Polyol은 poly(tetramethyl adipate)

glycol (PTAD, Mw=2,000, Aldrich), polycaprolactonediol (PCL, Mw=1,000, Dow chemical)을 사용하였고, 촉매제로서 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich)와 stannous 2-ethyl-hexanoate (sn-hex, Sigma)를 사용하였다. 용매로는 dimethyl formamide (DMF, Junsei)를 사용하였고 수분산 폴리우레탄의 친수성기 부여를 위해 dimethylol propionic acid (DMPA, Aldrich)와 n-methyl-pyrrolidone (NMP, Junsei)을 사용하였다. 우레탄 사슬연장제로는 ethylene diamine (EDA, Junsei)을 사용하였다.

2.2. HA 개질

본 연구에 사용한 HA는 WBPU내에서의 분산성 향상을 위하여 우레탄과 에스테르 반응을 통하여 개질하였다. 합성을 위한 반응기는 교반기, 환류냉각기, 온도계, 질소주입구가 장착된 1L 4구 플라스크를 사용하였다. 우레탄 반응으로 HA를 개질하기 위하여 플라스크에 Table 1에 나타난 함량으로 HA, isocyanate, DMF 와 DBTDL을 넣고 70 °C에서 3시간 반응시켰다. 여기에 PCL을 투입하고 70 °C에서 3시간 더 반응시켜 우레탄 사슬을 가진 -OH 말단의 개질된 HA(HA-2, 3, 4, 5)를 합성하였다(Scheme 1). 에스테르 반응을 통한 HA 개질은 플라스크에 HA와 CL, DMF, sn-hex를 넣고 150 °C에서 6시간동안 반응을 진행하였다. 반응 후, 용매에 분산된 상태로 24시간 동안 상온에 방치하여 침전된 HA(개질 반응율이 낮은 HA)는 분리, 제거하고 용매에 분산되어 있는 HA를 원심분리기로 추출하였다. 개질된 화합물을 DMF, THF, 아세톤으로 수회 세척하여 잔류 이소시아네이트와 PCL을 제거하였고 진공 오븐으로 40 °C에서 3일간 건조시켜 수분과 용매를 제거하였다.

Table 1. Recipes for modifications of hydroxyapatites

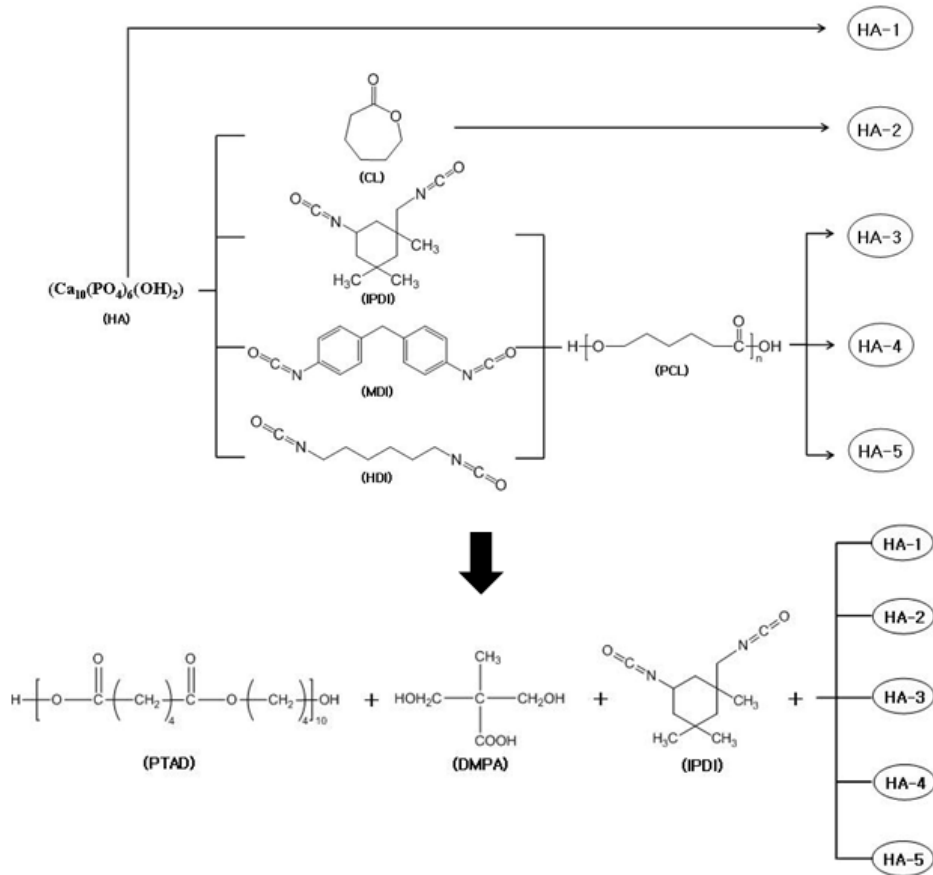
Sample code	Composition (molar ratio)						
	HA	CL	IPDI	MDI	HDI	PCL	DMF
HA-1	0.04	-	-	-	-	-	-
HA-2	0.04	0.12	-	-	-	-	4.10
HA-3	0.04	-	0.12	-	-	0.04	4.10
HA-4	0.04	-	-	0.12	-	0.04	4.10
HA-5	0.04	-	-	-	0.12	0.04	4.10

2.3. HA/WBPU 복합체 제조

WBPU는 2단계 중합법에 의하여 합성하였다. 2단계 중합법은 1단계 중합법에 비해 보다 규칙적인 구조를 얻는데 용이하며 결사슬이나 가교결합과 같은 부작용이 적게 일어나며 중합계의 조절이 용이한 장점이 있다(Lee 등, 1999). 먼저 비이커에 HA, IPDI 및 DBTDL을 혼합하여 밀봉하고 50 °C에서 2시간동안 초음파를 조사하여 HA입자를 isocyanate 내에 균일하게 분산시켰다. 그리고 질소 유입구, 냉각기, 온도계 및 교반기가 장착된 4구 플라스크에 PTAD를 넣고 85 °C에서 완전히 녹인 후, 진공펌프로 감압하여 30분간 수분을 제거하였다. 이후 65 °C로 냉각하여 DMPA와 NMP를 투입하고 40분간 교반하여 균일하게 혼합하였다. 혼합물이 투명해지면 HA가 분산된 IPDI와 DBTDL혼합액을 투입하고 85 °C에서 3시간 반응시켜 카르복실기를 가진 NCO말단 프리폴리머를 합성하였다(*in-situ* 제조). 반응물을 65 °C로 냉각하고 methyl ethyl ketone과 TEA를 첨가하여 이온화된 프리폴리머를 얻었으며, 증류수와 사슬 연장제인 EDA를 첨가하여 HA/WBPU 복합체를 제조하였다. 모든 중합체의 고형분 함량은 30 wt%로 하였다. 제조된 HA/WBPU 복합체는 건조 후, 두께가 0.5 mm가 될 수 있도록 테프론 접시에 일정량을 넣고 상온에서 5일간 건조시켰다. 상온건조가 끝난 HA/WBPU 복합체 필름은 진공오븐에 넣어 60 °C, 24hr 동안 건조시키고 테시케이터에서 보관하였다.

2.4. HA/WBPU 복합체의 분석

개질된 HA와 HA/WBPU 복합체의 반응여부는 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR Jasco 4000)분광기를 이용하여 400~4000 cm⁻¹ range, 4 cm⁻¹ resolution, 32 scans 조건 하에서 측정하였다. 복합체의 열적 안정성 및 반응 수율을 확인하기 위하여 thermogravimetric analyzer (TGA Perkin-Elmer TGA 7)를 이용하여 10 °C/min의 승온속도로 질소분위기 하에서 측정하였다. 복합체 필름내의 HA입자의 분산거동을 확인하기 위하여 0.5 mm 두께의 필름을 액체질소를 이용하여 파단시킨 후, 금으로 코팅하여 scanning electron microscopy (SEM Tescan VEGAII)를 이용하여 형상을 고찰하였다. 또한 복합체 필름에



Scheme 1. Modifications of HA.

분산되어 있는 HA 입자의 분산성을 확인하기 위하여 energy dispersive x-ray spectrometer를 이용하여 Ca mapping 이미지를 측정하였다. HA/WBPU 필름의 기계적 특성은 universal test machine (UTM Shimadzu SES-1000)을 이용하여 ASTM D412에 의거하여 50 mm/min의 인장속도로 측정하였으며, 최소 5회 이상 측정치의 평균값을 나타내었다. HA/WBPU 복합체 필름의 흡습성은 25 °C의 항온조를 이용하여 1~3일간 침지한 후, 샘플의 무게변화로로부터 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

HA의 개질 여부를 확인하기 위하여 FT-IR을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. 반응 여부는 FT-IR 스펙트럼에서 이소시아네이트의 NCO와 CH 피크, 우레탄의

-NH, C=O 피크, PCL의 CH_2 , CH 피크의 생성 또는 소멸로 부터 설명할 수 있다. HDI와 PCL을 반응시킨 HA는 2925 및 2860 cm^{-1} 부근에서 C-H 신축진동 피크가 나타나는데 이는 HDI와 PCL에 포함된 CH_2 결합의 대칭 비대칭 신축 운동으로부터 기인된 것이다. 또한 1570 cm^{-1} 의 NH 피크와 1735 cm^{-1} 의 C=O 피크로부터 HA 표면에 우레탄 결합을 형성한 것을 알 수 있었고, 1250 cm^{-1} 부근에서 PCL의 CH_2 피크를 확인하여 HA-HDI-PCL의 결합이 이루어졌음을 확인 할 수 있었다. 2300 cm^{-1} 부근의 약한 NCO 피크는 HA에 결합된 이소시아네이트의 일부가 HA의 입체적 장애에 의해 PCL과 반응하지 못한 잔류 NCO로 판단된다. HA의 개질에 따른 수분산 안정성을 확인하기 위하여 HA/WBPU 복합체들을 균일하게 혼합되도록 교반한 후, 3일 동안 방치하여 침전유무를 관찰하였다. 개질

하지 않은 HA-1은 3일간 방치 시에 HA의 침전이 일어났지만, 개질된 HA-2, 3, 4, 5는 3일이 지나도 침전 현상이 일어나지 않았다. 따라서 isocyanate, ϵ -CL과 PCL로 개질된 HA-2, 3, 4, 5는 HA-1에 비하여 상대적으로 WBPU 수지상에서 분산 안정성이 향상되는 것으로 나타났다(Fig. 2). 즉, 개질반응에 의해 HA에 결합된 유기물이 용매 또는 PU사이에 상호 작용력이 있음을 의미한다.

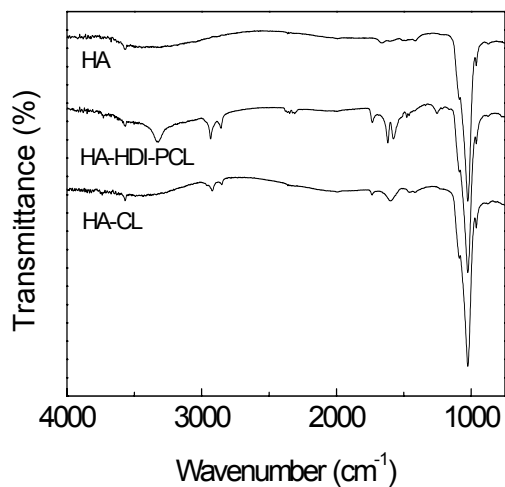


Fig. 1. FT-IR spectra of hydroxyapatites modified by different chemicals.

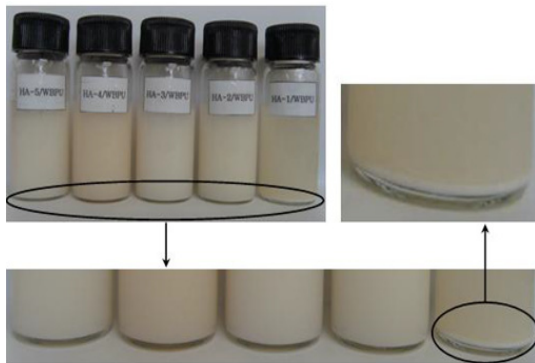


Fig. 2. Optical images after 3 days of well mixed HA/WBPU solutions.

개질 HA의 유기물 함량을 분석하기 위하여 TGA를 측정하였고 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 순수한 HA의 TGA 결과를 살펴보면 전체적으로 600 °C에서

약 4 %의 중량 감소를 나타내는데 이는 HA의 수산기와 수소결합을 하고 있는 수분의 증발에 의한 것이다(Young와 Holcomb, 1982). TGA 결과로 부터 CL로 개질한 HA-2는 수분 함량을 제외한 유기물의 함량이 약 3 % 인 것으로 나타났으며, IPDI로 개질한 HA-3은 약 5 %, MDI로 개질한 HA-4는 약 6 %, 그리고 HDI에 의해 개질된 HA-5는 약 14 %로 가장 많은 유기물이 반응한 것으로 나타났다. 이러한 결과는 고리형 구조를 지닌 IPDI나 MDI 보다 선형구조를 지닌 HDI가 HA와의 반응성이 높다는 것을 의미한다.

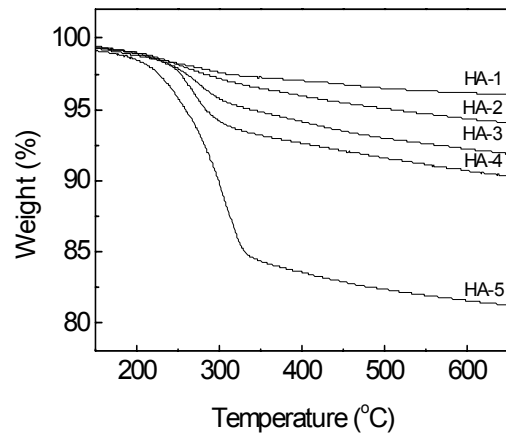


Fig. 3. TGA thermograms of modified hydroxyapatites.

HA의 개질에 의한 복합체 내에서 HA의 분산특성을 확인하기 위해 SEM을 이용하여 파단면 및 Ca mapping 결과를 Fig. 4에 나타내었다. HA-1/WBPU 복합체 필름인 A는 반경 5~15 μm 정도 크기의 HA가 부분적으로 응집되어 있음을 보이며 Ca mapping 이미지인 B에서 명확히 관찰된다. 반면 개질된 HA-2, 3, 4, 5/WBPU 복합체 필름인 C~F의 경우, HA가 응집체의 크기와 분포 수는 A와 비교하였을 때 HA가 상대적으로 훨씬 작고 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 순수 HA보다 개질된 HA가 WBPU 내에서 분산성이 향상되었다는 것을 의미한다.

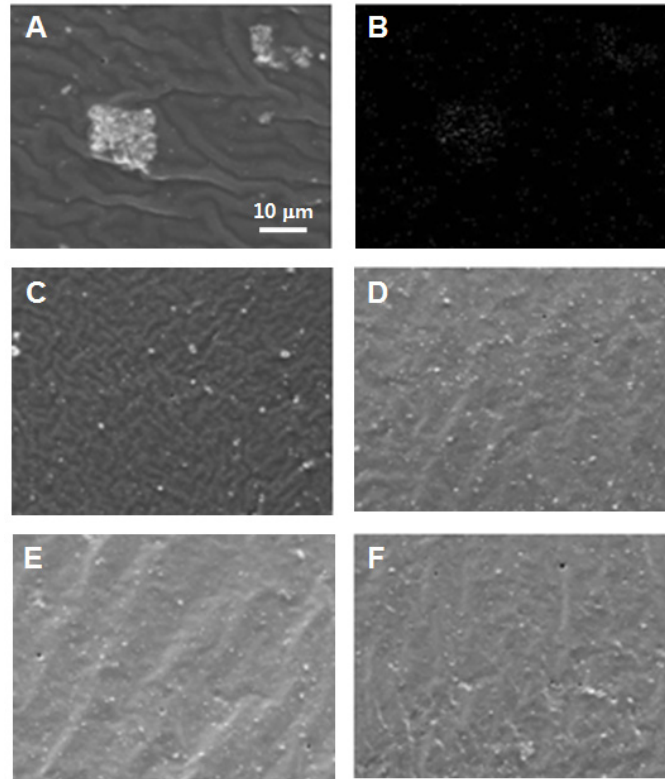


Fig. 4. SEM images of HA/WBPU composite films:
 (A) HA-1 4wt%, (B) Ca mapping of A, (C) HA-2 4wt%,
 (D) HA-3 4wt%, (E) HA-4 4wt%, (F) HA-5 4wt%.

HA 함량 변화에 따른 HA-1/WBPU 복합체와 개질 HA/WBPU 복합체 필름의 내열성 변화를 측정하기 위해 TGA 분석을 행하였으며 결과는 Fig. 5에 나타내었다. HA 함량이 0~5 wt%인 필름 모두 270~290 °C 범위에서 중량 감소가 시작되었고, 50 % 열중량 감소 온도는 HA 함량별로 각각 0 wt% (383 °C), 1 wt% (389 °C), 2 wt% (397 °C), 3 wt% (402 °C), 4 wt% (404 °C), 5 wt% (410 °C)로 HA 함량이 증가할수록 비례적으로 내열성이 증가하였는데 WBPU 보다 HA가 5 wt%인 HA/WBPU 복합체의 내열성이 약 27 °C 정도 향상된 것으로 나타났다. HA 첨가에 의한 HA/WBPU 복합체의 내열성 향상은 높은 내열성을 가진 HA가 WBPU 내에 응집되어 있지만 부분적으로는 분산되어 있기 때문인 것으로 판단된다. 개질에 따른 HA/WBPU 복합체 필름의 내열성 변화를 비교하

기 위해 HA 함량이 5 wt%인 HA-1, 2, 3, 4, 5/WBPU 복합체 필름의 TGA 분석 결과(Fig. 5B)로 부터 HA 함량 5 wt%인 HA-1, 2, 3, 4, 5/WBPU 복합체 필름 모두 315~325 °C 범위에서 열중량 감소가 시작되었고, 50 % 열중량 감소 온도는 HA 종류별로 각각 HA-1 5 wt% (410 °C), HA-2 5 wt% (413 °C), HA-3 5 wt% (420 °C), HA-4 5 wt% (418 °C), HA-5 5 wt% (423 °C)로 나타나, 유기물 함량이 가장 많은 HA-5가 첨가된 복합체 필름의 내열성이 가장 높은 것으로 나타났다. 순수 HA를 첨가하였을 때 보다 개질된 HA를 첨가할 경우 내열성이 전반적으로 증가하였는데 이러한 결과는 개질된 HA가 WBPU 내에서 균일하게 분산되어 있기 때문이다. 즉, 분산성 향상은 개질된 HA의 유기물과 WBPU간의 상호 작용력이 있음을 의미한다.

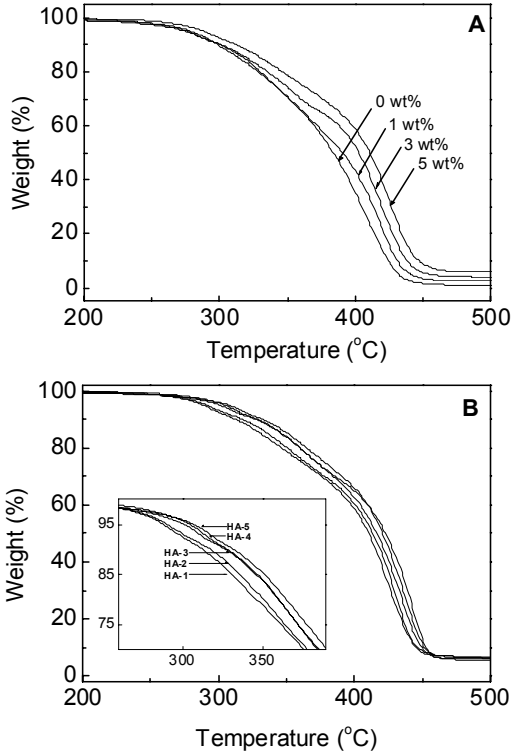


Fig. 5. TGA thermograms of HA-1/WBPU composite films with different HA-1 contents (A) and 5 wt% HA/WBPU composite (B) films.

복합체 제조에 있어서 무기물의 분산정도는 재료의 기계적 특성에 큰 영향을 미친다. HA의 개질에 따른 분산성 향상은 물성변화를 나타내었는데 제조된 HA/WBPU 복합체 필름의 인장강도와 신장률 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 인장강도의 경우, HA의 종류에 관계없이 HA의 함량이 2 wt% 일 때 가장 높은 인장강도를 나타내었고, HA-5를 첨가한 복합체가 가장 높은 인장강도를 나타내었다. 반면 상대적으로 유기물 함량이 낮은 HA-2, 3, 4가 첨가된 복합체의 인장강도는 개질된 유기물 함량에 비례하였고 개질하지 않은 HA가 첨가된 HA-1/WBPU 복합체의 인장강도가 가장 낮게 나타났다. 반면에 HA/WBPU 복합체의 신장률은 HA 함량 4 wt%를 기점으로 증가하다 하락하는 경향을 나타내었고, 개질하지 않은 HA가 첨가된 복합체보다 개질된 HA 복합체에서 50~150% 높은

신장률을 나타내었다. 이와 같은 결과는 앞선 FT-IR, TGA, SEM 분석 결과와 마찬가지로 유기물을 함유한 HA-2, 3, 4, 5 개질체가 순수한 HA-1보다 WBPU 매트릭스와의 상호 작용력이 증가하여 균일한 분산이 되기 때문이다. 따라서 HA의 유기물 함유량이 증가할수록 HA/WBPU 복합체의 인장강도와 신장률이 증가하는 것으로 나타나, HA의 유기물 함유량을 증가시킬 수 있다면 HA/WBPU 복합체의 기계적 물성이 더욱 향상될 수 있을 것으로 예상된다.

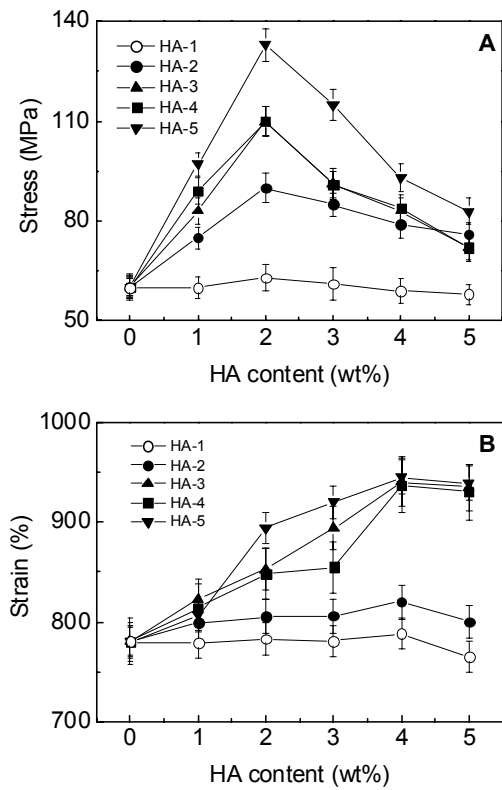


Fig. 6. Tensile strengths (A) and elongation behaviors (B) of modified HA/WBPU composite films.

재료의 흡수율(water absorption)은 사용 환경에 따라 중요한 요인이 될 수 있다. 일반적으로 흡수율이 증가하면 재료의 물성이 저하된다. 따라서 흡수율을 낮추는 것은 재료의 물성을 보다 오랜 기간 유지할 수 있는 장점이 있다. Fig. 7에 HA/WBPU 복합체 필름의 흡수율 측정 결과를 나타내었으며 흡수율은 다음 (1)

식에 의해 계산하였다.

$$\text{Water absorption (\%)} = [(W_s - W_0) / W_0] \times 100 \quad (1)$$

W_0 는 시료의 초기 무게, W_s 는 물을 흡수한 시료의 무게이며, 각 결과는 3회 측정결과의 평균값을 나타낸 것이다. 각 HA/WBPU 복합체의 흡수율은 HA 함량이 증가할수록 지속적으로 감소하다가 HA 함량 전후에서 4 wt%에서 가장 낮은 값을 나타내었으며 5 wt% 부터 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 HA의 복합화는 WBPU의 방수성을 증가시킬 수 있고 방수성이 약한 수분산계 고분자의 물성보완 첨가제로서 유용하다는 것을 알 수 있다. HA가 5 wt% 이상 첨가될 때 흡수율이 증가하는 현상은 HA의 첨가량이 늘어남에 따라 HA 응집체수의 증가와 응집체 내부에 형성된 공극의 증가 때문인 것으로 설명할 수 있으며 이는 앞선 SEM 분석 결과와도 일치한다. HA 응집체 내부에 형성된 공극은 물이 흡수되는 공간으로 작용하며, HA 첨가량이 증가할수록 HA 응집체의 수와 크기가 증가함에 따라 공극률이 높아져 흡수율이 증가된 것으로 판단된다. 또한 HA의 유기물 함량이 증가할수록 복합체의 흡수성은 낮아지는 경향을 나타내었는데, 이는 앞선 결과와 마찬가지로 개질된 HA의 유기물 함량이 증가할수록 복합체 내부의 분산성이 증가하여 HA 응집체의 공극률이 낮아졌기 때문인 것으로 사료된다.

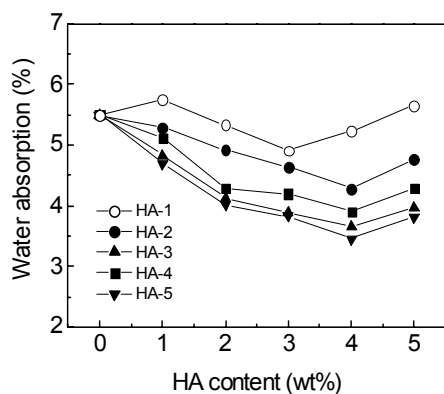


Fig. 7. Water absorptions of various HA/WBPU composite films.

4. 결론

HA/PU 복합체 제조에 있어서 HA의 분산성 향상을 위하여 다양한 방법으로 HA를 개질하여 개질 HA/WBPU 복합체 필름을 제조하여 열적특성과 기계적 물성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다. HA의 개질반응은 FT-IR 및 TGA 측정으로부터 유기물이 결합된 HA를 확인하였고 이소시아네이트의 경우, 선형구조를 지닌 HDI가 고리형 구조를 지닌 IPDI나 MDI 보다 높은 반응성을 보였으며 HDI로 개질한 HA의 개질 함량이 약 14%로 나타났다. 유기물로 개질된 HA는 WBPU내에서 안정한 분산상을 나타내었다. 제조된 복합체 필름의 열적안정성은 HA의 함량과 개질된 유기물의 함량이 증가할수록 비례적으로 증가하는 것으로 나타났다. 또한 HA의 개질은 HA/WBPU 복합체의 기계적 특성과 방수성의 증가를 보였다. 따라서 HA의 적절한 개질은 HA/WBPU 복합체의 물성을 다양하게 조절할 수 있음을 의미하고 사용분야를 넓힐 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 논문은 2011학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구입니다 (PK-2011-57).

참고 문헌

- De Groot, K., 1986, Macroporous tissue ingrowth: a quantitative and qualitative study on hydroxyapatite ceramics, *Biomaterials*, 7, 137-143.
- Fang, L., Leng, Y., Gao, P., 2006, Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites, *Biomaterials*, 27, 3701-3707.
- Hao, J., Yuan, M., Deng, X., 2002, Biodegradable and biocompatible nanocomposites of poly(ϵ -caprolactone) with hydroxyapatite nanocrystals: thermal and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 676-883.
- Joris, S. J., Amberg, C. H., 1971, The nature of deficiency on non-stoichiometric hydroxyapatites, 75, 3172-3178.
- Lee, H. J., Kim, S. E., Choi, H. W., Kim, C. W., Kim, K. J., Lee, S. C., 2007, The effect of surface-modified

- nano-hydroxyapatite on biocompatibility of poly (ϵ -caprolactone)/hydroxyapatite nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, 43, 1602-1608.
- Lee, T. Y., Lee, H. S., Seo, S. W., 1999, Structure of polyurethane thermoplastic elastomer, *Polym. Sci. Tech.*, 10, 597-613.
- Liu, Q., Wijn, J. R., Blitterswijk, C. A., 1998, A study on the grafting reaction of isocyanates with hydroxyapatite particles, *J. Biomed. Mater. Res.*, 40, 358-364.
- Liu, T. Y., Chen, S. Y., Liu, D. M., 2004, Influence of the aspect ratio of bioactive nanofillers on rheological behavior of pmma-based orthopedic materials, *J. Biomed. Mater. Res., Part B: Appl. Biomater.*, 71B, 116-122.
- Rahman, M. M., Kim, H. D., Lee, W. K., 2008, Preparation and characterization of waterborne polyurethane/clay nanocomposite: effect on water vapor permeability, *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 3697-3705.
- Seo, D. S., Kim, Y. G., Hwang K. H., Lee, J. K. 2008, Preparation of hydroxyapatite powder derived from tuna bone and its sintering property, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 45, 594-599.
- Shikunami, Y., Okuno, M., 1999, Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly-L-lactide (PLLA): Part I. Basic characteristics, *Biomaterials*, 20, 859-877.
- Son, B. G., Hwang, T. S., 2007, Synthesis of polyurethane nanocomposite filled inorganic particles and their properties, *Polymer(Kor)*, 31, 379-384.
- Walsh, W. R., Svehla, M. J., Russell, J., Saito, M., Nakashima, T., Gillies, R. M., Bruce, W., Hori, R., 2004, Cemented fixation with PMMA or Bis-GMA resin hydroxyapatite cement: effect of implant surface roughness, *Biomaterials*, 25, 4929-4934.
- Wang, H., Li, Y., Zuo, Y., Li, J., Ma, S., Cheng, L., 2007, Biocompatibility and osteogenesis of biomimetic nano-hydroxyapatite/polyamide composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 28, 3338-3348.
- Wei, G., Ma, P. X., 2004, Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering, *Biomaterials*, 25, 4749-4757.
- Yeh, J. M., Yao, C. T., Hsieh, C. F., Lin, L. H., Chen, P. L., Wu, J. C., Yang, H. C., Wu, C. P., 2008, Preparation, characterization and electrochemical corrosion studies on environmentally friendly waterborne polyurethane/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings, *Eur. Polym. J.*, 44, 3046-3056.
- Young, R. A., Holcomb, D. W., 1982, Variability of hydroxyapatite preparations, *Calcif. Tissue Int.*, 34, 17-32.
- Zhang, Y., Tanner, K. E., Gurav, N., Silvio, L. D., 2007, In vitro osteoblastic response to 30 vol % hydroxyapatite-polyethylene composite, *J. Biomed. Mater. Res.*, 81A, 409-417.
- Zhao, C. X., Zhang, W. D., 2008, Preparation of waterborne polyurethane nanocomposites: Polymerization from functionalized hydroxyapatite, *Eur. Polym. J.*, 44, 1988-1995.