

폴리(메틸 메타크릴레이트)/몬모릴로나이트 나노복합체를 이용한 아크릴계 골시멘트의 제조 및 특성

임진숙 · 손은희 · 황성주 · 김승수^{*,†}

충남대학교 약학대학 제약학과, *한국화학연구원 나노생체재료팀
(2005년 2월 4일 접수, 2005년 6월 7일 채택)

Preparation and Characterization of Acrylic Bone Cement with Poly(methyl methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposite Beads

Jin Sook Lim, Eun Hee Son, Sung-Joo Hwang, and Sung Soo Kim^{*,†}

Laboratory of Industrial Pharmacy, College of Pharmacy, Chung-Nam National University,
220 Kung-Dong, Yusung-Gu, Daejeon 305-764, Korea

*Nanobiomaterials Laboratory, Korea Research Institute of Chemical Technology,
100 Jang Dong, Yuseong, Daejeon 305-343, Korea.

(Received February 4, 2005; accepted June 7, 2005)

초록 : 아크릴계 골시멘트의 기계적 물성을 향상시키고 중합열을 낮추기 위하여 폴리(메틸 메타크릴레이트)/몬모릴로나이트 나노복합체를 골시멘트에 도입하는 연구를 행하였다. 나노복합체는 현탁중합으로 합성하였고 이의 특성을 주사전자현미경, X-선 회절분석기, 투과전자현미경, 젤 투과 크로마토그래피, 입도분석기, 에너지 분산 분광기로 확인하였다. 폴리(메틸 메타크릴레이트)/몬모릴로나이트 나노복합체를 도입한 골시멘트를 제조하고, 이의 발열특성, 인장 및 압축특성을 조사하였다. 합성된 입자는 몬모릴로나이트 층들이 부분적으로 박리되고 고분자가 삽입된 나노복합체였고, 직경이 약 50~60 μm 인 구형이었다. 골시멘트의 경화온도는 98 $^{\circ}\text{C}$ 에서 81~87 $^{\circ}\text{C}$ 로 감소하였으며, 골시멘트의 기계적 특성을 측정해 본 결과 0.1 wt% 몬모릴로나이트를 함유하고 있는 골시멘트의 기계적 강도는 증가하였으나, 그 이상에서는 대체로 감소하는 경향을 보였다. 이는 현탁중합 과정에 생성된 나노복합체 내의 기포에 기인하는 것으로 사료된다.

Abstract: Poly(methyl methacrylate)/montmorillonite nanocomposites were incorporated into acrylic bone cement in order to improve the mechanical properties and reduce the exotherm of acrylic bone cement. The nanocomposites were prepared using a suspension polymerization and characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, transmission electron microscopy, gel permeation chromatography, particle size analyzer and electron dispersive spectroscopy. The acrylic bone cements with poly(methyl methacrylate)/nanocomposites were prepared and their thermal and mechanical properties were characterized. The prepared polymeric beads were composed of polymer-intercalated nanocomposites with partially exfoliated MMT layers, and the mean diameter of them was 50~60 μm with the spherical shape. The maximum setting temperature of the acrylic bone cements decreased from 98 to 81~87 $^{\circ}\text{C}$. The mechanical strengths and moduli of the acrylic bone cement with 0.1 wt% MMT were increased, compared to that without MMT. However, the mechanical properties were generally decreased with increasing incorporated MMT amounts. It is presumably due to the bubbles in nanocomposite beads generated during polymerization.

Keywords: acrylic bone cement, montmorillonite, nanocomposite, poly(methyl methacrylate)/montmorillonite(MMT) nanocomposite.

1. 서론

상온에서 중합되는 자가경화형 아크릴계 골시멘트는 1960년대에 Chamley에 의해서 처음 소개된 후로 뼈와 인공 삽입물 사이의 접착제로서 정형외과에서 가장 광범위하게 사용되어지고 있는 고분자 생체재료이다.¹ 아크릴계 골시멘트는 분말성분과 액상성분으로 구성되어지고, 분말성분은 입경이 대략 50 μm 인 폴리(메틸 메타크릴레이트) (poly(methyl methacrylate), PMMA) 또는 이의 공중합체 분말, 중합개

시제인 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide, BPO)와 방사선 조영제인 황산바륨(barium sulphate) 또는 산화지르코늄(zirconium dioxide) 등으로 구성되어 있고, 액상성분은 메틸메타크릴레이트(MMA) 단량체, 개시촉진제인 *N,N*-디메틸-*p*-톨루이딘(*N,N*-dimethyl-*p*-toluidine, DMPT)와 중합 금지제인 히드로퀴논(hydroquinone, HQ) 등이 포함되어 있다.

아크릴계 골시멘트는 시술이 간편하고 뼈와 삽입물 사이에 가해지는 힘을 효과적으로 분배하여 환자의 통증을 완화시키고 빠른 회복력을 유도한다.² 그러나 시간이 지남에 따라 중합 시 생성되는 골시멘트의 기포와 외부에서 받는 힘으로 인해 처음의 강도보다 많이 약해지고 접착력이 오래 가지 못하는 단점이 있다. 이에 따라 느슨

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: sskim@kriict.re.kr

해진 보철물을 대체하기 위한 재시술로 인해 임상적인 위험요소와 경제적 부담을 발생시킨다. 인체 내에서 골시멘트가 중합되면서 높은 열이 발생하여 주변 세포를 손상시켜 콜라겐 층을 생성시키는 문제점을 가지고 있다.

이러한 문제점을 개선하기 위해서 무기물이나 다른 고분자와 같은 보강재를 사용하여 골시멘트의 강도를 향상시키려는 연구들이 진행되었다. 예를 들면, 인체에 무해하고 우수한 기계적 강도를 가지는 초고분자량 폴리에틸렌 분말의 표면을 개질시켜 골시멘트에 적용하여 기계적, 화학적 물성을 향상시키는 연구가 행해졌다.³⁶ 또한 유리 입자,^{7,8} 실리카(silica),^{9,10} 티타늄(titanium),^{11,12} 생체활성재료인 수산화아파타이트(hydroxyapatite)와¹³⁻¹⁶ 같은 세라믹재료들을 첨가하여 기존의 아크릴계 골시멘트의 강도를 향상시키고 중합열을 낮추기 위한 목적으로 사용하였다. 실제로 Serbetci 등은 수산화아파타이트를 함유하고 있는 골시멘트는 압축강도와 피로강도가 향상되고, 골시멘트의 중합시 최고온도는 20 °C 정도 낮아졌다고 밝혔다.¹⁷

점토의 일종인 몬모릴로나이트(MMT)는 층 두께가 나노크기의 다층구조로 이루어진 층상 실리케이트이다. 이 MMT를 고분자 재료와 복합화하면 고분자 물질이 MMT 층간에 삽입되거나 MMT 층이 고분자에 의해 박리되어 MMT가 고분자 매트릭스에 나노미터 크기로 분산되어 있는 나노복합체(nanocomposite)의 형태를 이룬다. 이 고분자/MMT 나노복합체는 무기물인 MMT가 유기 고분자 매트릭스에 나노미터의 크기로 미세하게 분산되어 있어 기존의 복합재료에 비해 적은 양의 첨가만으로도 기계적 강도, 내열성, 내마모성 등과 같은 다양한 물성이 획기적으로 향상되는 것으로 보고되고 있다.^{18,23} 따라서 앞으로 유망한 신소재로서 이에 대한 많은 연구가 활발히 진행되고 있으며 나일론 6을^{24,25} 기지재료 한 제품들은 일부 상업화되어 있다.

본 연구에서는 아크릴계 골시멘트의 물성을 향상시키기 위하여 MMT를 골시멘트에 도입하는 연구를 행하였다. MMT를 MMA 단량체와 혼합하고 현탁중합하여 PMMA/MMT 나노복합화 입자를 합성하였다. 이 나노복합화 입자를 이용하여 골시멘트를 제조하고 도입된 MMT가 중합온도, 강도, 탄성을 등에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 MMT는 미국 Southern Clay Product 사의 친유기체인 Cloisite-25A(순수 Na⁺-MMT를 dimethyl hydrogenated tallow 2-ethyl-hexyl ammonium으로 개질한 MMT)를 사용하였다. 이 MMT의 이온교환량은 95 meq/100 g이었고, 무기성분은 약 66%, 유기성분은 약 34%였다. 단량체인 MMA는 Junsei Chemical 사(Japan) 제품을 사용하였고, 개시제인 BPO, 상온 열개시 촉매제인 DMPT와 현탁 안정제로 쓰인 poly(vinyl alcohol)(PVA, 88% hydrolyzed)은 Aldrich Chemical 사(USA) 제품을 사용하였다.

2.2 PMMA/MMT 나노복합체 제조

골시멘트의 주된 분말성분인 PMMA를 대신하는 PMMA/MMT 나노복합체는 현탁중합으로 제조하였다. 친유기체인 MMT가 삽입된 PMMA/MMT 나노복합체는 지난 연구에서 행한 바와 같이 교반속도와 합성온도를 조절할 수 있는 디지털방식의 중합제어장치, 2-bladed Teflon impeller와 냉각기가 장착된 2L baffled round flask에서 합성하였다.²⁶ 친유기체 MMT를 단량체인 MMA에 골고루 분산시키기 위해서 MMA/MMT 혼합물을 25 °C에서 1시간 동안 초음파처리 하였다. 이 때 MMT는 다른 재료와 혼합하기 전에 건조 오븐에서 충분히 건조시킨 후 사용하였다. 개시제인 BPO는 단량체 대비 2 wt%를 사

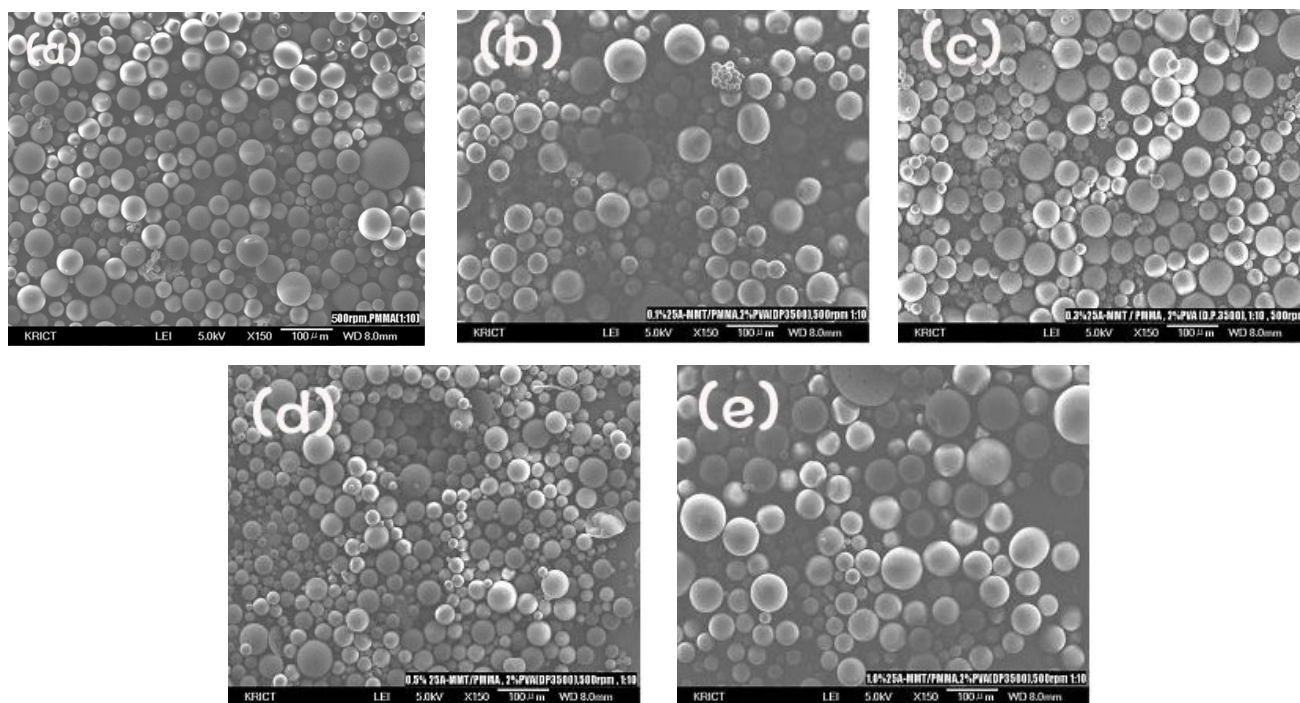


Figure 1. SEM micrographs of PMMA/MMT polymeric beads prepared with the different contents of organophilic MMT : (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, (d) 0.5 wt%, and (e) 1.0 wt%.

용하였고, 분산매인 탈이온수에 현탁안정제로 쓰이는 PVA를 용해시켜 만든 2 wt% PVA 수용액을 반응조에 넣고 반응조의 온도를 80~82 °C, 교반속도를 500 rpm으로 고정시키고 BPO가 들어있는 MMA/MMT 혼합물을 서서히 적하하였다. 8시간 동안 중합한 후 원심분리하여 PMMA/MMT 나노복합체를 회수하였고, 이를 증류수로 여러 번 세척한 후 60 °C의 진공오븐에서 완전히 건조하였다. 이렇게 제조된 PMMA/MMT 나노복합체 입자는 골시멘트의 분말성분으로 사용되었다.

2.3 PMMA/MMT 나노복합체 분석

현탁중합으로 얻어진 PMMA/MMT 나노복합체의 형태와 표면을 관찰하기 위해서 합금(백금-팔라듐)으로 코팅한 후에 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-6700F, 840A)과 에너지 분산 분광기(EDS, Thermo NORAN)를 사용하였다. 또한 나노복합체내의 MMT의 층간거리 변화는 X-선 회절분석기(XRD, D/MAX-III B, Rigaku corporation)를 이용하여 조사하였고 X-선 회절패턴은 Cu-K α radiation이고, 2 θ 의 범위는 1~10° 였다. 나노복합체내의 MMT의 분산정도와 분산형태를 알아보기 위해 시료를 에폭시수지로 경화시킨 후 유리칼이 장착된 마이크로톰을 이용해 매우 얇게 시료를 잘랐으며, 투과전자현미경(TEM, JEM-2010, JEOL Ltd.)을 이용하여 관찰하였다. 그리고 PMMA/MMT 나노복합체 내부 형태를 조사하기 위해 액체절조 하에서 절단된 입자의 파단면을 SEM으로 관찰하였다. 입자크기와 분포도를 알아보기 위해서 입도분석기(BI-DCP, Brookhaven instruments Ltd.)를 사용하였다. 분자량을 조사하기 위하여 tetrahydrofuran(THF)에 PMMA와 PMMA/MMT 나노복합체 입자를 녹인 다음 0.45 μ m 기공을 가진 실린지 필터로 필터한 후 젤 투과 크로마토그래피(GPC, Waters 2690, USA)로 분석하였다.

2.4 골시멘트 제조

골시멘트는 DePuy사의 CMW 1 original 성분비율에 맞춰 분말성분은 PMMA 또는 PMMA/MMT 97.75 wt%와 BPO 2.25 wt%를 저속에서 볼밀로 2시간 동안 혼합하였고, 액상성분은 MMA 99.18 wt%, DMPT 0.82 wt%를 혼합하여 제조하였다.

2.5 골시멘트의 특성분석

도입된 MMT가 골시멘트가 중합될 때의 발열에 영향을 미치는지 알아보기 위해서 온도측정장치를 이용하여 시간에 따른 온도변화를 조사하였다. 각 샘플은 실온에서 50 mL 테프론 비커에 골시멘트의 분말성분과 액상성분을 2:1의 무게-부피비로 넣고 골고루 1분 동안 혼합(hand-mixing)한 후 골시멘트의 중간에 thermocouple를 위치시키고 온도와 경화시간을 측정하였다. 각 시료 당 5회씩 측정하여 평균값과 편차를 계산하였다.

또한 골시멘트의 기계적인 물성을 알아보기 위해 인장 및 압축시험을 행하였다. 모든 시료는 1분 동안 손으로 혼합한 후 인장강도용 시편은 ASTM D638-01 규격에 맞춘 몰드에 넣고, 압축강도용 시편은 ASTM F451-86 규격에 의하여 직경 6 mm, 높이 12 mm의 원통형의 몰드에 넣어 완전 경화시켰다. 강도측정은 Instron사의 만능재료시험기(Universal Testing Machine, UTM 4482)를 사용하였으며, 인장강도의 크로스헤드 속도는 1.0 mm/min이었고, 101.9 kgf의 load cell을 이용하여 수행하였다. 압축강도의 크로스헤드 속도는 20.0 mm/min이었고, 1000.0 kgf의 load cell을 이용하여 수행하였다. 각 시료 당 8개의 시편을 측정하였고 강도와 탄성률의 평균값과 편차를 구하였다. 또한 골시멘트의 분말성분과 액상성분의 혼합된 상태를 관찰하기 위해서 압축시험한 골시멘트의 절단면을 SEM으로 관찰

하였고, 골시멘트에서 MMT의 분산상태를 확인하기 위해 규소(Si)를 mapping하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 PMMA/MMT 나노복합체

골시멘트에 사용되는 PMMA는 일반적으로 약 40~60 μ m의 크기를 가지는 구형의 입자이다. 입자 크기는 골시멘트의 점도에 영향을 미치므로 골시멘트에 있어서 매우 중요한 요소 중 하나이다. 이 입자 크기는 교반속도, 현탁안정제와 단량체의 농도 등과 같은 중합 조건에 영향을 받고, 이에 관한 내용은 본 저자들의 지난 연구에서 발표하였다.²⁶ 본 연구에서는 지난 연구의 결과를 바탕으로 분산매를 2 wt% PVA 수용액, 1:9의 단량체와 분산매의 무게비, 2 wt% 개시제의 함량, 교반속도를 500 rpm의 중합조건에서, 단량체 무게 기준으로 MMT 함량을 달리하여 현탁중합을 하였다. Figure 1은 MMT 함량에 따른 PMMA/MMT 입자 형태를 SEM을 통하여 관찰한 것이고, Figure 2는 MMT 함량에 따른 PMMA/MMT 입자의 평균 크기의 변화를 나타내었다. 상용되는 골시멘트에 사용되는 PMMA 입자와 유사하게 구형이면서 입경 40~60 μ m 크기를 가지는 PMMA/MMT 입자의 생성을 확인하였다. 또한 실험 범위에서 MMT 함량의 증가에 따른 입자 크기 변화는 거의 나타나지 않았다.

본 연구에서 사용된 친유기체인 MMT는 층상화합물이며 1.86 nm 정도의 층간거리를 유지하고 있다. 이 층 사이로 유기용매 또는 고분자를 삽입시키면 층간거리가 증가된다. Figure 3은 단량체 MMA에 MMT를 분산시킨 뒤 1시간 동안 초음파 처리한 MMT의 층간거리는 3.85 nm이고, 현탁중합을 거친 PMMA/MMT 나노복합체의 MMT의 층간거리는 MMA/MMT 혼합물보다 0.4 nm 감소된 3.43 nm임을 보여주고 있다. 이런 결과는 중합반응에 의한 부피감소로 층간거리가 감소되는 것으로 짐작된다. 또한 나노복합체의 Bragg diffraction 피크의 세기가 감소되었는데, 이는 MMT 층들이 중합반응 동안에 부분적으로 박리되었기 때문으로 생각된다.

나노복합체내의 MMT의 분산정도와 분산형태를 TEM을 이용하여 관찰하였고 Figure 4에서 보여주고 있다. 대략 200~400 nm의 길이와 20~40 nm의 두께로 이루어진 여러 겹의 실리케이트 층들이 PMMA 매트릭스에 불규칙적으로 분산되어 있음을 확인할 수 있었고, 고배율에서는 박리된 실리케이트 층들도 관찰되었다. 그리하

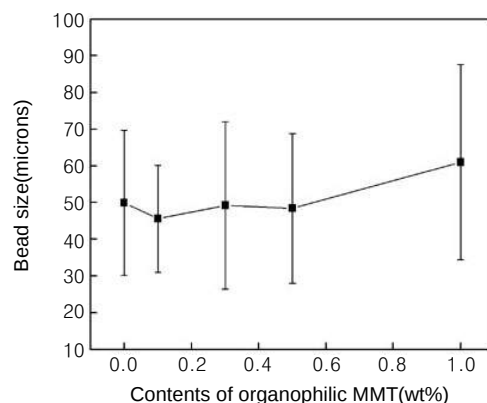


Figure 2. The particle size of the polymeric beads with the different contents of organophilic MMT.

여 제조된 PMMA/MMT 나노복합체는 XRD와 TEM 분석으로부터 MMT 입자가 부분적으로 박리되어 PMMA 매트릭스에 균일하게 분산된 삽입형 나노복합체임을 확인하였다.

고분자 입자의 표면을 관찰하기 위하여 SEM으로 높은 배율로 확대하여 관찰하였다. Figure 5에서 보는 바와 같이, PMMA의 입자 표면 (a)는 매끄러운 반면, PMMA/MMT의 입자표면 (b)는 MMT가 들어감으로 인해서 거칠성(roughness)이 증가하였다. 이 거칠성은 골시멘트 제조 시에 기포생성의 원인이 될 수 있을 것으로 사료된다.

입자의 내부 형태를 조사하기 위하여 액체 질소에서 입자를 파단하고 SEM으로 입자의 파단면을 관찰한 것은 Figure 6에서 보여주고 있다. MMT가 없는 PMMA, MMT 함량이 적은 0.1 wt% MMT 함유한 PMMA/MMT 나노복합체에서는 기포생성이 관찰되지 않았

다. 반면 MMT 함량이 0.3 wt% 이상의 나노복합체에서는 약 2~20 μm 크기의 기포가 생성되었다. 이 기포는 MMT에 연행된 공기 방울에 기인하는 것으로 사료된다. 이 기포는 골시멘트의 기계적

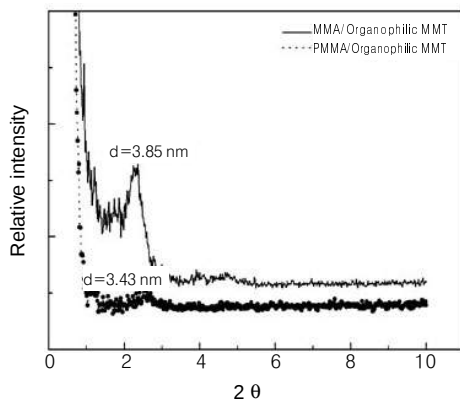


Figure 3. XRD patterns of MMA/MMT monomer mixture and PMMA/MMT polymeric beads.

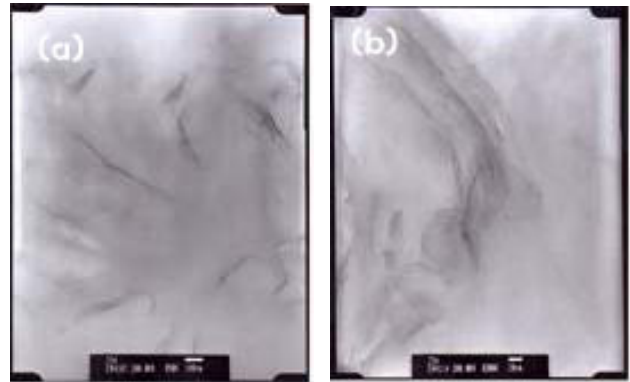


Figure 4. TEM micrographs of PMMA/MMT polymeric bead: (a) $\times 50000$; and (b) $\times 200000$.

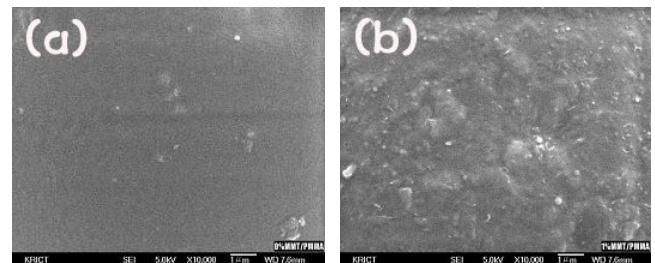


Figure 5. SEM micrographs of the surface of the polymeric beads($\times 10000$): (a) PMMA bead, and (b) PMMA/MMT nanocomposite bead.

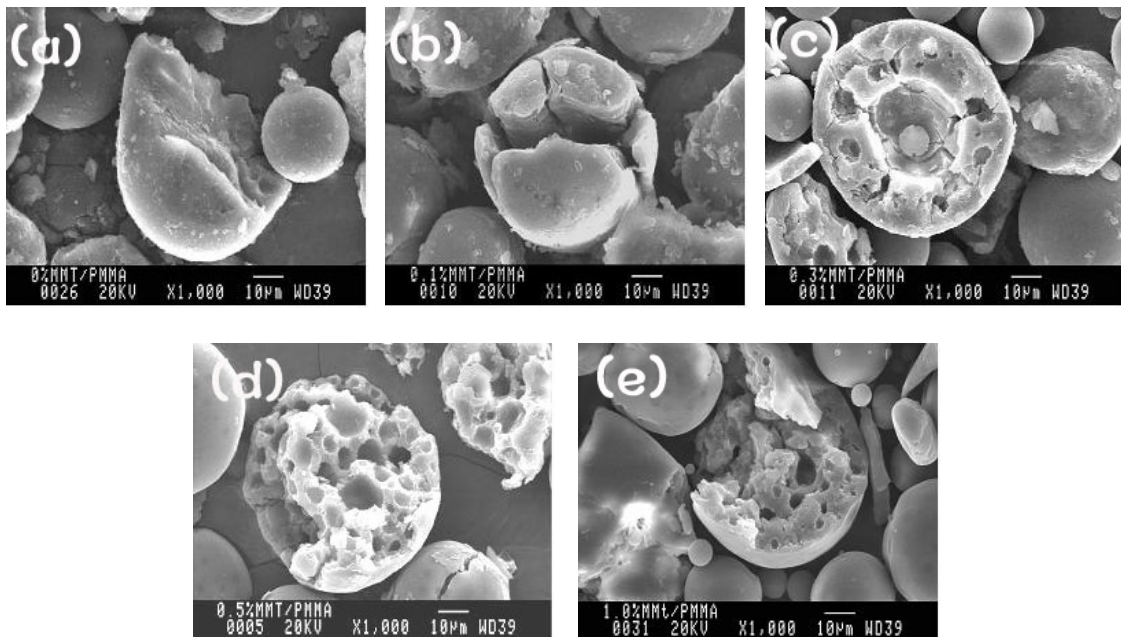


Figure 6. SEM micrographs of the fractured surface of the polymeric beads with the different contents of organophilic MMT : (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, (d) 0.5 wt%, and (e) 1.0 wt%.

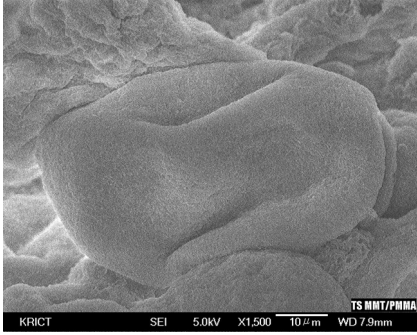


Figure 7. SEM micrograph of the calcined PMMA/MMT polymeric beads with 1.0 wt% MMT.

Table 1. Effect of MMT Contents on Molecular Weight of PMMA in PMMA/MMT Polymeric Beads

Organophilic MMT contents (wt%)	M_n	M_w	Polydispersity (M_w/M_n)
0	119000	687000	5.79
0.1	101000	207000	2.04
0.3	102000	216000	2.12
0.5	120000	249000	2.07
1.0	124000	261000	2.10

물성에 영향을 미치므로 기포를 제거하기 위한 연구를 행하였다. 그 방법으로서, 합성온도를 80 °C에서 60 °C로 낮추거나, 60~80 °C 단계별로 온도를 높여서 중합하였고, 개시제의 함량을 0.5, 1.0 wt%로 낮추어 중합하여 PMMA/MMT 나노복합체를 제조하였다. 또한 MMA에 MMT를 분산시켜 놓은 혼합물을 액체질소 하에서 진공펌프를 이용하여 24시간 이상 degassing을 하였으나 기포는 계속 생성되었고, 더 이상 막을 수 없었다.

PMMA/MMT 입자 표면의 화학적인 조성을 조사하기 위해서 1분에 1 °C씩 온도를 천천히 올리고 600 °C에서 6시간 동안 PMMA/MMT 입자의 유기 성분을 연소하였다. Figure 7에서 보면 입자의 표면은 고온에서도 타지 않는 무기성분으로 된 막으로 이루어져 있다는 것을 확인할 수 있었다. 현탁중합 과정 중에 MMA/MMT 혼합물 안의 MMT가 상대적으로 친수성이어서 분산매 층으로 확산되면서 PMMA/MMT 입자표면에 MMT로 된 막이 형성되는 것으로 생각되어지고, X. Huang와 W. J. Brittain의 연구에서 보여주고 있다.²⁷ 이 막의 화학적 성분을 알아보기 위해 연소된 PMMA/MMT 입자를 EDS로 분석한 결과, 대부분 무기성분인 규소와 알루미늄 등으로 구성되어 있는 것으로 확인되었다.

도입된 MMT가 PMMA/MMT 나노복합체 내의 PMMA의 분자량에 미치는 영향을 조사하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 MMT 함량에 따른 PMMA/MMT 나노복합체의 분자량 변화는 거의 나타나지 않았으나, 중합된 조건에서 MMT가 함유되어 있지 않은 PMMA 입자에 비해서는 분자량이 낮게 나타났다. 이는 MMT 또는 이에 함유된 불순물 등이 중합에 영향을 미친 것으로 사료된다.

3.2 골시멘트의 특성

MMT가 골시멘트의 중합에 미치는 영향을 조사하기 위하여 골시멘트가 중합될 때의 온도 변화와 경화시간을 측정하였다. Figure 8에서 보는 바와 같이 MMT가 들어있지 않은 PMMA 골시멘트에서는 최고온도가 평균 97 °C였지만, PMMA/MMT 골시멘트에

서는 평균 82 °C로 PMMA 골시멘트보다 11~17 °C 정도 저하됨이 확인되었다. 골시멘트의 중합온도는 주위 골조직을 괴사시키는 원인이 되므로 이와 같이 중합온도가 저하되는 것은 골시멘트에 있어서 매우 바람직한 현상이다. 또한 경화시간은 골시멘트의 혼합시간부터 최고온도의 50%가 되기까지의 시간을 의미하며 Figure 9에서 보는 바와 같이 PMMA 골시멘트의 경화시간은 8분 정도였고, MMT를 함유하고 있는 골시멘트의 경화시간은 13~16분 정도였으며 PMMA 골시멘트보다 5~8분 정도의 시간이 더 소요되었다.

PMMA/MMT 골시멘트 내에서 MMT의 분산 상태를 조사하기 MMT의 한 성분인 규소를 mapping하여 EDS로 분석하였다. Figure 10(b)에

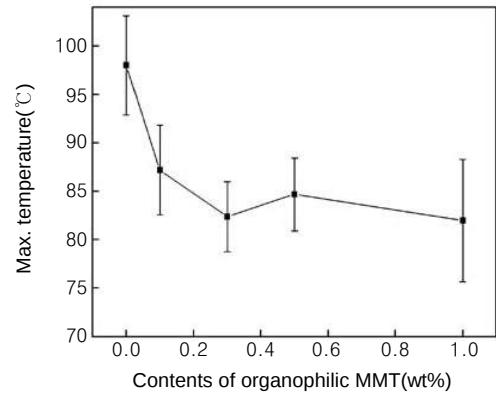


Figure 8. The maximum temperature of bone cements with the different contents of organophilic MMT.

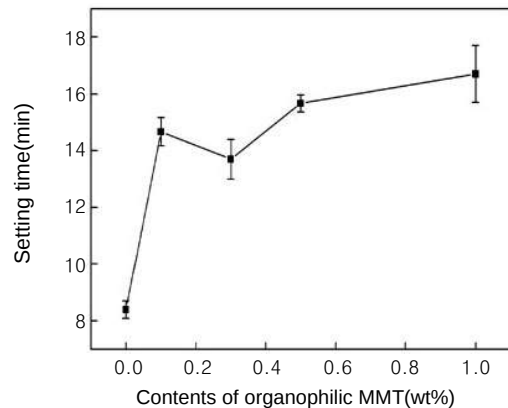


Figure 9. The setting time of bone cements with the different contents of organophilic MMT.

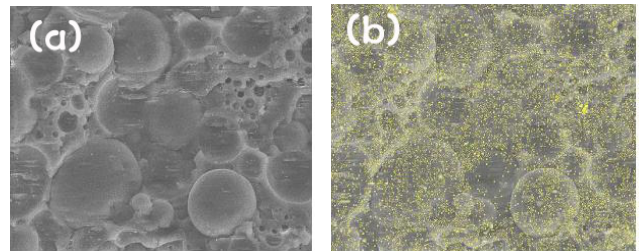


Figure 10. SEM micrographs of the fractured surfaces of PMMA/MMT bone cement : (a) SEM image and (b) EDS mapping (Yellow dots indicate Si).

서 보는 바와 같이 노란색 부분은 규소의 위치를 나타낸 것으로 MMT가 골시멘트 안에 골고루 분산되었다는 것을 확인하였다.

본 연구에서 실험한 골시멘트의 기계적 물성은 Figures 11과 12에서 보여주고 있다. Figure 11은 인장강도 및 탄성률을 측정된 결과이며 0.1 wt%의 MMT를 함유한 골시멘트는 PMMA 골시멘트보다 강도가 증가하였으나 대체로 MMT 함량이 증가할수록 감소하였고, MMT의 함량이 증가할수록 탄성률은 증가하였으나 0.5 wt% 이상에서는 감소하였다. Figure 12는 MMT 함량에 따른 압축강도 및 압축탄성률을 측정된 결과이며, 0.1 wt% MMT를 함유한 골시멘트는 PMMA 골시멘트와 비교해 볼 때 강도와 탄성률이 다소 증가되거나

유지되는 반면 그 이상의 MMT를 함유한 골시멘트에서는 MMT 함량이 증가함에 따라 강도와 탄성률이 현저하게 감소하였다. 본 연구의 골시멘트는 인장과 압축실험에서 PMMA 골시멘트보다 0.1 wt% MMT를 함유하고 있는 골시멘트의 강도와 탄성률이 모두 증가하여 MMT의 좋은 기계적 특성에 영향을 받았지만, 전반적으로 볼 때 0.1 wt%를 제외하고는 MMT의 함량이 증가할수록 강도와 탄성률이 대체로 감소하는 경향을 볼 수 있었다.

Figure 13은 MMT 함량이 증가함에 따라 전반적으로 기계적 강도가 떨어지는 이유를 알아보기 위해서 압축 실험한 시료의 절단면을 SEM으로 관찰한 것이다. PMMA 골시멘트와 소량의 0.1

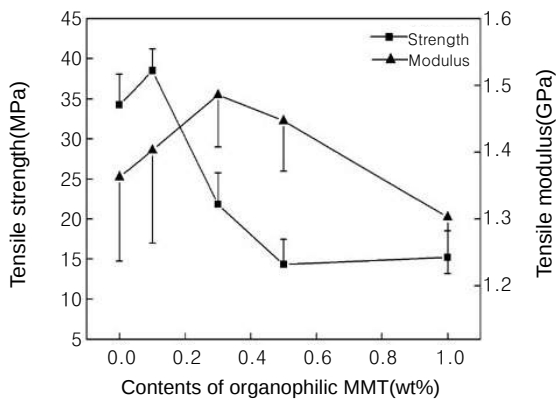


Figure 11. The tensile properties of bone cements with the different contents of organophilic MMT.

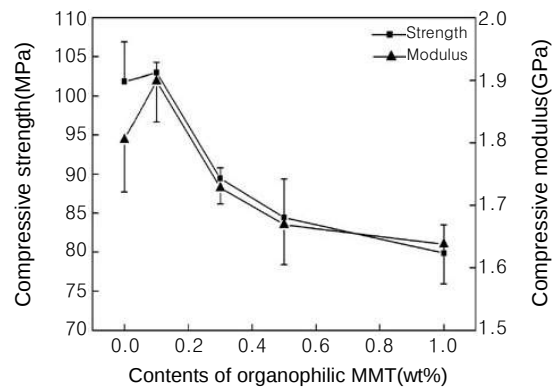


Figure 12. The compressive properties of bone cements with the different contents of organophilic MMT.

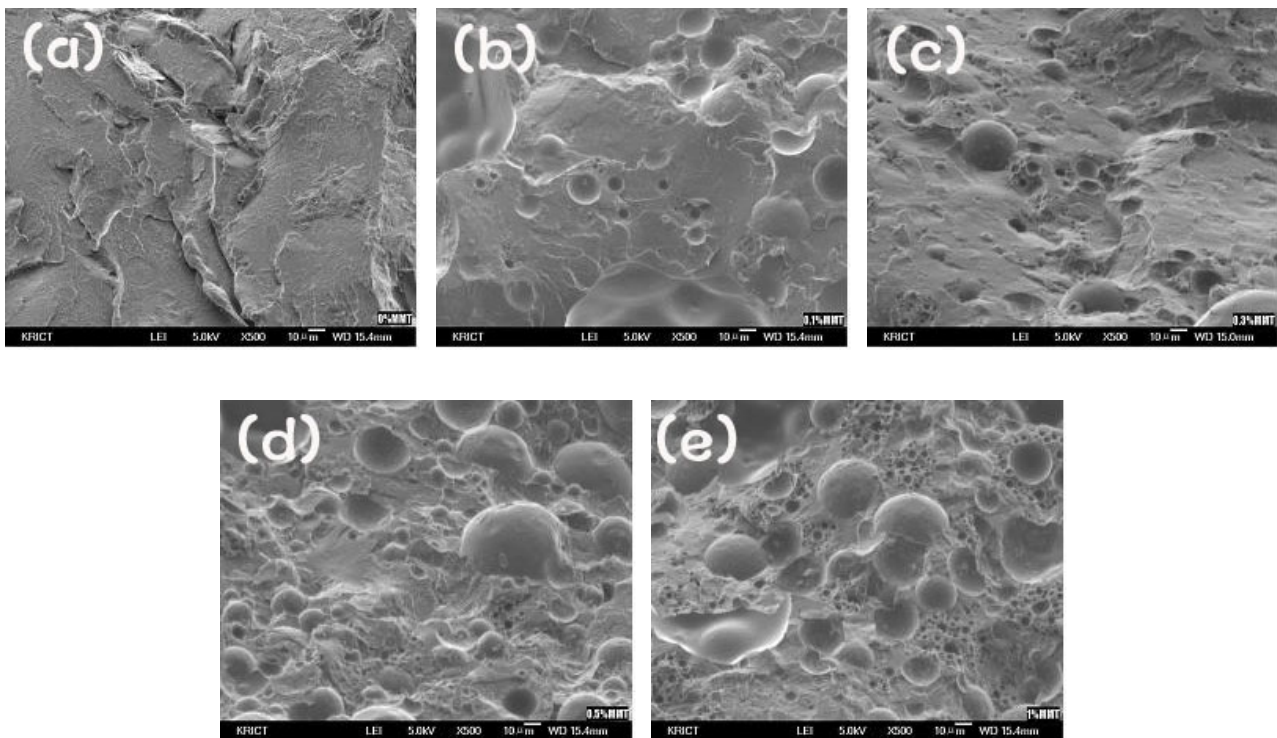


Figure 13. SEM micrographs of the fractured surfaces of bone cements with the different contents of organophilic MMT : (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, (d) 0.5 wt%, and (e) 1.0 wt%.

wt% MMT를 함유하고 있는 골시멘트의 매트릭스에는 입자가 보이지 않았고 매끄러운 반면에, 0.3 wt% 이상에서는 MMT의 함량이 증가할수록 입자가 골시멘트의 액상성분인 MMA에 용해되지 않고 그대로 매트릭스에 존재하였다. 이는 앞에서 보여준 것처럼(Figure 5, 7) MMT의 함량이 증가할수록 PMMA/MMT 입자 표면의 거칠성이 증가하고, 상대적으로 무기성분인 MMT의 막이 두꺼워지기 때문에 골시멘트의 제조시 액상성분인 MMA가 분말성분인 PMMA/MMT 나노복합체를 용해시키는 것을 방해하는 것으로 생각된다. 또한 Figure 13의 미세기포는 골시멘트가 중합할 때 발열이 되면서 본질적으로 생기는 기포가 아니라, 현탁중합 과정에서 MMT에 흡착되어 있는 공기방울에 의해서 생긴 PMMA/MMT 나노복합체 입자 내의 기포로 생각되어진다. 그러므로 MMT의 함량이 증가할수록 골시멘트의 기계적인 강도는 대체로 감소하였다.

4. 결론

고분자/MMT 나노복합체는 기계적인 강도가 강하고, 열에도 안정하여 현재 여러 분야에서 사용되고 있다. 본 연구는 MMT를 아크릴계 골시멘트에 적용하는 연구로서, PMMA/MMT 나노복합체의 제조 및 특성, 골시멘트의 발열특성과 기계적 물성을 조사하였다. 골시멘트의 분말성분인 40~60 μm 의 구형 PMMA를 대신하여 비슷한 크기의 구형의 PMMA/MMT 나노복합체를 현탁중합으로 제조하였고, 이는 MMT 층들이 부분적으로 박리되고 PMMA 매트릭스에 균일하게 분산된 삽입형 나노복합체였고 SEM, EDS, XRD, TEM, GPC 및 입도분석기로 특성을 분석하였다. 이 PMMA/MMT 나노복합체를 분말성분으로 하는 골시멘트에 MMT가 골고루 잘 분산되어 있었고, 골시멘트의 중합과정에서의 최고온도를 측정한 결과 PMMA 골시멘트보다 11~17 $^{\circ}\text{C}$ 정도 감소하였고, 경화시간도 5~8 분 정도 더 소요되었다. 기계적 강도 면에서는 PMMA 골시멘트보다 0.1 wt% PMMA/MMT 골시멘트의 강도와 탄성률은 유지되거나 다소 높아졌고 MMT의 좋은 기계적인 특성에 영향을 받았지만, MMT의 함량이 증가할수록 대체로 떨어지는 경향을 보였다. 이는 크게 두 가지 원인으로 생각된다. 첫 번째는 현탁중합 과정에서 생긴 PMMA/MMT 나노복합체 표면의 MMT 층이 골시멘트의 짧은 혼합시간(대략 1~2분)안에 골시멘트의 액상성분인 MMA가 분말성분인 PMMA/MMT 나노복합체 입자를 용해하는 것을 방해하기 때문인 것으로 추측된다. 두 번째는 PMMA/MMT 나노복합체 입자 내에 생성된 기포가 강도를 저하시키는 원인으로 추측된다. 따라서, 앞으로 현탁중합 과정에서 생기는 PMMA/MMT 입자 내의 기포를 없애는 방법과 다른 중합법으로의 PMMA/MMT 나노복합체 제조의 필요성이 요구된다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부 나노핵심 기반기술 개발사업에 의해 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. J. A. Planell, M. M. Vila, F. J. Gil and F. C. M. Driessens, *Encyclopedic Handbook of Materials and Bioengineering*, D.L. Wise, Editor, Marcel Dekker, New York, **Vol. 2**, p. 879 (1995).
2. D. K. Han and K. D. Ahn, *Biomaterials Research (Korea)*, **7**, 148 (2003).
3. B. Pourdeyhimi and H. D. Wagner, *J. Biomed. Mater. Res.*, **23**, 63 (1989).
4. D. N. Hild and H. Malchau, *Clin. Orthop. Rel. Res.*, **344**, 44 (1993).
5. M. S. Silverstein, O. Breuer, and H. Dodiuk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1785 (1994).
6. D. H. Yang, G. H. Yoon, S. H. Kim, J. M. Rhee, and G. Khang, *Polymer (Korea)*, **28**, 77 (2004).
7. S. Shinzato, T. Nakamura, T. Kokubo, and Y. Kitamura, *J. Biomed. Mater. Res.*, **54**, 491 (2001).
8. C. I. Vallo, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, **53**, 717 (2000).
9. J. M. Yang, C. S. Lu, Y. G. Hsu, and C. H. Shih, *J. Biomed. Mater. Res. (Appl. Biomater.)*, **38**, 143(1997).
10. M. Kobayashi, T. Nakamura, J. Tamura, H. Iida, H. Fujita, T. Kobubo, and T. Kikutani, *J. Biomed. Mater. Res.*, **37**, 68 (1997).
11. L. D. T. Topoleski, P. Ducheyne, and J. M. Cuckler, *J. Biomed. Mater. Res.*, **26**, 1599 (1992).
12. L. D. T. Topoleski, P. Ducheyne, and J. M. Cuckler, *J. Biomed. Mater. Res.*, **29**, 299 (1995).
13. A. Takahashi and T. Koshino, *Biomaterials*, **16**, 937 (1995).
14. C. I. Vallo, P. E. Montemartini, M. A. Fanovich, J. M. Lopez, and T. R. Cuadrado, *J. Biomed. Mater. Res.*, **48**, 150 (1999).
15. Q. Hu, B. Li, M. Wang, and J. Shen, *Biomaterials*, **25**, 779 (2004).
16. W. R. Walsh, M. J. Svehla, J. Russell, M. Saito, T. Nakashima, R. M. Gillies, W. Bruce, and R. Hori, *Biomaterials*, **25**, 4929 (2004).
17. K. Serbetci, F. Korkusuz, and N. Hasirci, *Polymer Testing*, **23**, 145 (2004).
18. M. Okamoto, S. Morita, H. Taguchi, Y. H. Kim, T. Kotaka, and H. Tateyama, *Polymer*, **41**, 3887 (2000).
19. N. Salahuddin and M. Shehata, *Polymer*, **42**, 8379 (2001).
20. Y. H. Lee, S.-K. Hong, K. S. Yoon, I. Choi, S. G. Lee, J. H. Lee, and K. Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **25**, 818 (2001).
21. J. H. Park and S. C. Jana, *Polymer*, **44**, 2091 (2003).
22. S. J. Park, B. R. Jun, J. R. Lee, and D. H. Suh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 440 (2003).
23. J. J. Luo and I. M. Daniel, *Composites Science and Technology*, **63**, 1607 (2003).
24. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, and K. Kaji, *J. Polym. Sci; Part A: Polym. Chem.*, **31**, 983 (1993).
25. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, and K. Kaji, *J. Polym. Sci; Part B: Polym. Phys.*, **32**, 625 (1994).
26. S. S. Kim, T. S. Park, B. C. Shin, and Y. B. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, in press, 2005.
27. X. Huang and W. J. Brittain, *Polymer Preprints*, **41**, 521 (2000).