



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

하이드록시아파타이트를 포함하는  
척추 임플란트 소재를 위한  
고분자 복합재의 기계적 물성과  
생체 활성

**Mechanical Properties and Bioactivity of Polymer  
Composites Incorporating Hydroxyapatite for  
Spinal Implant Materials**

2023년 02월

서울대학교 대학원

화학생물공학부

이 상 운

하이드록시아파타이트를 포함하는 척추 임플란트  
소재를 위한 고분자 복합재의 기계적 물성과 생체 활성

**Mechanical Properties and Bioactivity of Polymer Composites  
Incorporating Hydroxyapatite for Spinal Implant Materials**

지도교수 이 중 찬

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함  
2023년 01월

서울대학교 대학원  
화학생활공학부  
이 상 운

이상운의 공학박사 학위논문을 인준함  
2023년 01월

위 원 장 오 준 학 (인)

부위원장 이 중 찬 (인)

위 원 유 동 원 (인)

위 원 김 소 연 (인)

위 원 박 중 혁 (인)

## 초 록

척추 임플란트 소재로서의 사용에 있어 가장 대표적으로 사용되는 금속 소재는 인간의 뼈에 비해 지나치게 높은 기계적 물성으로 응력 차폐 현상을 일으킨다. 이에 고분자 소재가 대체재로 많은 주목을 받았다. 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK)은 다른 고분자 소재들에 비해 높은 탄성률 및 기계적 강도를 지니면서 부반응을 일으키지 않는 화학적 안정성으로 생체 적합성을 지닌다. 생분해성 폴리락트산(poly(lactic acid), PLA)은 척추 임플란트에 적용 시 인체 내에서 자연적으로 분해되어 추후 제거 수술이 필요가 없고, 다른 생분해성 고분자들에 비해 생분해성 속도와 기계적 물성이 적절한 균형을 이루고 있는 장점이 있다. PEEK와 PLA는 척추 임플란트 소재로의 응용 가능성으로 많은 연구가 진행되었다. 하지만 고분자 소재는 뼈를 성장시키는 생체 활성화 능력이 없고, 기계적 물성 또한 인간의 뼈보다 낮아 강화가 필요하다.

본 연구에서는 고분자 소재에 생체 활성을 부여하기 위해 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite, HA)를 첨가하여 복합재를 제작하였다. HA는 인간 뼈의 주요 성분으로, 표면에서 인산칼슘 층을 성장시킬 수 있는 생체 활성 물질이다. 하지만 고분자 소재에 HA를 첨가 시

HA의 높은 표면 에너지와 기지재와의 낮은 친화력으로 인해 복합재 내에서 HA가 강하게 응집되며 소재의 기계적 강도를 떨어뜨렸다. 그리하여 HA를 첨가하여도 기계적 강도의 과도한 저하를 피할 수 있도록 HA를 적절히 개질 후 첨가하고, 기계적 물성 강화 충전재를 추가로 사용하여 생체 활성과 기계적 물성이 함께 형성된 PEEK 및 PLA 복합재를 제작하였다.

첫번째로 HA의 표면을 실란계 커플링제로 개질하여 PEEK에 첨가하였다. 실란계 커플링제로 개질된 HA (m-HA)는 커플링제의 유기 말단기를 통해 PEEK와 상호작용하여 계면접착력을 향상시켰다. 개질하지 않은 HA를 첨가 시 굴곡 강도가 강하게 감소하였던 것과 달리 개질한 m-HA를 10 wt% 첨가 시 PEEK 수지의 굴곡 강도를 유지하였고, 함량을 20 wt% 이상으로 늘려도 강도가 4%만 감소하였다. 복합재의 파단면 관찰 결과 m-HA는 HA에 비해 복합재 내에서 응집되는 경향이 작고 분산이 더 잘 되었다. 이에 탄소계 충전재인 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)와 탄소 섬유(carbon fiber, CF)를 추가로 첨가하여 기계적 물성을 강화하였다. 그 결과 탄성률이 10 GPa에 달하고 굴곡 강도가 160 MPa 이상인, 피질골과 유사한 수준의 기계적 물성을 가지는 복합재를 얻었다. 이 복합재는 인공 생체 용액 내에서 인산칼슘 층을 성장시키며 생체 활성을 보였다.

다음으로는 HA의 형태를 개질하여 막대 형태의 HA 나노 입자가

아닌 섬유 형태로 합성하여 첨가하였다. 제작된 중횡비 40 정도의 HA 나노 섬유(HA nanofiber, HANF)는 복합재 내에서 나노 입자들보다 뛰어난 기계적 물성 강화 효과를 주어 PEEK/HANF의 굴곡 강도는 PEEK 수지보다 높았다. 나노 입자보다 낮은 표면적으로 복합재 내에서 응집되는 경향이 작다는 점도 강도 향상에 영향을 주었다. CF를 추가로 첨가하여 기계적 물성을 더 강화하였고, 최종적으로 탄성률 10 GPa 이상, 굴곡 강도 200 MPa에 달하는 피질골에 준하는 기계적 물성을 지닌 복합재를 얻었다. 이 복합재는 인공 생체 용액에서 인산칼슘을 성장시키며 생체 활성을 보였다.

마지막으로 HANF를 PLA에 첨가시켜 척추 임플란트 소재로 응용 가능한 생분해성 고분자 복합재를 만들었다. PEEK 복합재에서와 마찬가지로 PLA에 HANF 첨가 시 PLA 수지보다 높은 탄성률과 굴곡 강도를 얻었다. 이에 생분해가 되는 약 5 mm 길이의 폴리글리콜산 (poly(glycolic acid), PGA) 단섬유를 기계적 물성 강화를 위해 추가로 첨가하여 기계적 물성을 가장 효과적으로 향상시키는 HANF와 PGA 단섬유의 함량을 찾았다. 그 결과 탄성률 7.9 GPa, 굴곡 강도 124 MPa의 피질골의 기계적 물성 범위에 드는 복합재를 얻었다. 역시 인공 생체 용액 실험에서 생체 활성을 띠는 것을 관찰하였다.

본 연구에서는 고분자 소재의 생체 활성 향상을 위해 HA를 첨가할 시 기계적 강도가 저해되는 기존의 문제를 피하고자 HA를 개질

하여 사용하였다. HA의 개질은 표면을 실란계 커플링제로 개질하여 고분자 기지재와의 친화력을 높이는 방식과 형태를 중횡비가 큰 섬유로 제작하여 기계적 물성을 강화시키는 두 방식으로 진행되었다. 두 방식 모두 효과를 보여 개질한 HA를 첨가시켰을 때 수지의 강도를 유지하거나(PEEK/m-HA) 심지어는 향상시켰으며(PEEK/HANF, PLA/HANF) 충전재의 분상 상태가 개선되었다. 이에 PEEK 복합재에는 GO와 CF를, PLA 복합재에는 PGA 단섬유를 추가로 넣어 고분자 복합재의 기계적 물성을 피질골의 수준까지 올렸다. 이와 같이 생체 활성과 기계적 물성이 동시에 향상된 PEEK 및 PLA 복합재는 척추 임플란트 소재로서의 응용 가능성이 높다.

**주요어:** 폴리에테르에테르케톤, 폴리락트산, 하이드록시아파타이트, 고분자 복합재, 탄소 섬유, 폴리글리콜산 섬유

**학 번:** 2017-24777

# 목 차

초록 .....	i
목차 .....	v
표 목차 .....	viii
그림 목차 .....	ix

## I. 서론

1. 연구의 배경.....	1
1.1 척추 임플란트를 위한 고분자 복합재료.....	1
1.2 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, HA) .....	3
1.3 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketone, PEEK).....	5
1.4 폴리락트산(Poly(lactic acid), PLA).....	6
2. 연구의 범위 및 목적.....	9

## II. PEEK/개질된 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)/개질된 HA/탄소 섬유(carbon fiber, CF) 복합재의 제조 및 특성 평가

1. 서론.....	15
2. 실험.....	19
2.1 재료 .....	19
2.2 충전재의 표면 개질 .....	19
2.3 복합재 제작 .....	21
2.4 분석 .....	22



3. 결과 및 고찰.....	27
3.1 충전재의 표면 개질 결과.....	27
3.2 복합재의 기계적 물성 및 형태학.....	28
3.3 복합재의 생체 활성 및 생체 적합성.....	34
4. 연구 요약.....	52

III. PEEK/HA 나노 섬유(HA nanofiber, HANF)/CF 복합재의 제조 및 특성 평가

1. 서론.....	54
2. 실험.....	57
2.1 재료.....	57
2.2 HANF 합성.....	57
2.3 복합재 제작.....	58
2.4 분석.....	58
3. 결과 및 고찰.....	63
3.1 HANF의 특성.....	63
3.2 복합재의 기계적 물성 및 형태학.....	64
3.3 복합재의 생체 활성 및 접촉각.....	67
4. 연구 요약.....	80

IV. PLA/HANF/폴리글리콜산(poly(glycolic acid), PGA) 단섬유 복합재의 제조 및 특성 평가

1. 서론.....	83
2. 실험.....	87

2.1 재료 .....	87
2.2 HANF 합성 .....	87
2.3 복합재 제작 .....	88
2.4 분석 .....	89
3. 결과 및 고찰.....	92
3.1 복합재의 기계적 물성 및 형태학 .....	92
3.2 복합재의 생체 활성화 .....	94
4. 연구 요약.....	102
V. 결론.....	104
참고문헌 .....	108
Abstract.....	118

## 표 목 차

표 II-1. PEEK 복합재의 충전재 함량 조성 .....	24
표 II-2. PEEK에 GO 또는 HA가 첨가된 복합재의 굴곡 물성.	37
표 II-3. PEEK에 m-GO, m-HA, 그리고 CF가 첨가된 복합재의 굴곡 물성 .....	38
표 III-1. PEEK 복합재의 충전재 함량 조성 .....	61
표 III-2. PEEK에 HANF가 첨가된 복합재의 굴곡 물성 .....	70
표 III-3. PEEK에 HANF와 CF가 첨가된 복합재의 굴곡 물성.	71
표 IV-1. PLA 복합재의 충전재 함량 조성 .....	90
표 IV-2. PLA에 HANF와 PGA 단섬유가 첨가된 복합재의 굴곡 물성 .....	96

## 그림 목 차

그림 I-1. (a) 4,4'-디플루오로벤조피논, (b) 하이드로퀴논, (c) PEEK의 화학적 구조 .....	12
그림 I-2. (a) L-락타이드, (b) D-락타이드, (c) PLLA의 화학적 구조 ....	13
그림 I-3. PEEK와 PLA 복합재 제작 모식도 .....	14
그림 II-1. HA의 APTES 및 SAH와의 개질 모식도 .....	25
그림 II-2. PEEK/m-GO/m-HA/CF 복합재 제작 모식도 .....	26
그림 II-3. GO와 HA의 개질 전후 XPS 결과 .....	39
그림 II-4. m-GO와 m-HA의 XPS N 1s 피크 .....	40
그림 II-5. HA와 m-HA의 XPS C 1s 피크 .....	41
그림 II-6. PEEK/HA 및 PEEK/m-HA 복합재의 (a), (b) s-s curve, (c) 굴곡 탄성률 및 (d) 굴곡 강도 .....	42
그림 II-7. PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(0, 10, 20, 30)/CF(10) 복합재의 (a) s-s curve, (b) 굴곡 탄성률 및 (c) 굴곡 강도 .....	43
그림 II-8. PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(10)/CF(10, 20, 30) 복합재의 (a) s-s curve, (b) 굴곡 탄성률 및 (c) 굴곡 강도 .....	44
그림 II-9. PEEK/GO 및 PEEK/m-GO 복합재의 3D-micro CT 결과; (a) PEEK/GO(0.5), (b) PEEK/GO(1.0), (c) PEEK/m-GO(0.5), (d) PEEK/m-GO(1.0) .....	45
그림 II-10. PEEK/GO 및 PEEK/m-GO 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과; (a) PEEK/GO(0.5), (b) PEEK/GO(1.0), (c) PEEK/m-GO(0.5), (d) PEEK/m-GO(1.0) .....	46

그림 II-11. PEEK/HA 및 PEEK/m-HA 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과; (a) PEEK/HA(10), (b) PEEK/HA(20), (c) PEEK/m-HA(10), (d) PEEK/m-HA(20).....	47
그림 II-12. (a) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(10)/CF(10), (b) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(20)/CF(10), (c) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10) 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과.....	48
그림 II-13. PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10) 복합재 파단면의 CF SEM 관찰 결과.....	49
그림 II-14. 5배 SBF 용액에 7일 간 담근 후 복합재 시편의 표면 SEM 관찰 결과; (a) PEEK/m-GO(0.5)/CF(10), (b), (c) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10) .....	50
그림 II-15. 복합재 시편 표면 위 증류수 접촉각 실험 결과; (a) PEEK, (b) PEEK/CF(10), 그리고 (c) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10).....	51
그림 III-1. (a) HANF 합성 및 (b)PEEK/HANF/CF 복합재 제작 모식도.....	62
그림 III-2. 합성한 HANF의 SEM 관찰 결과.....	72
그림 III-3. 합성한 HANF의 (a) XRD, (b) FT-IR 분석 결과.....	73
그림 III-4. PEEK/HANF 복합재의 (a) s-s curve, (b) 굴곡 탄성률 및 (c) 굴곡 강도.....	74
그림 III-5. (a) 합성한 HANF와 (b) 구매한 HA 나노 입자의 SEM 관찰 결과.....	75
그림 III-6. PEEK/HANF/CF 복합재의 (a), (b) s-s curve, (c) 굴곡	

탄성률 및 (d) 굴곡 강도 .....	76
그림 III-7. (a), (c) PEEK/HANF(10); (b), (d) PEEK/HANF(20); (e) PEEK/HANF(10)/CF(10); (f) PEEK/HANF(20)/CF(10) 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과.....	77
그림 III-8. 5배 SBF 용액에 7일 간 담근 후 복합재 시편의 표면 SEM 관찰 결과; (a) PEEK/HANF(10)/CF(10), (b)PEEK/HANF(20)/CF(10) .....	78
그림 III-9. 복합재 시편 표면 위 증류수 접촉각 실험 결과; (a) PEEK/HANF(10)/CF(10) 및 (b) PEEK/HANF(20)CF(10) .....	79
그림 IV-1. PLA/PGA 장섬유/HA 복합재 제작 모식도.....	86
그림 IV-2. PLA/HANF/PGAsf 복합재 제작 모식도 .....	91
그림 IV-3. PLA/HA 및 PLA/HANF 복합재의 (a) s-s curve, (b) 굴곡 탄성률 및 (c) 굴곡 강도.....	97
그림 IV-4. PLA/PGAsf 복합재의 (a) s-s curve, (b) 굴곡 탄성률 및 (c) 굴곡 강도.....	98
그림 IV-5. (a) PLA/HA(10); (b) PLA/HA(20); (c) PLA/HANF(10) (d) PLA/HANF(20) 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과 .....	99
그림 IV-6. (a) PLA/PGAsf(5); (b) PLA/PGAsf(10); (c) PLA/PGAsf(15) 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과.....	100
그림 IV-7. 5배 SBF 용액에 PLA/HANF(10)/PGAsf(5) 복합재 시편을 (a) 0일, (b) 3일, (c) 7일 담근 후 표면 SEM 관찰 결과.....	101

# I. 서론

## 1. 연구의 배경

### 1.1 척추 임플란트를 위한 고분자 복합재료

척추 유합 과정에서 뼈의 회복을 효과적으로 돕기 위해서 척추 임플란트 소재는 기계적 물성, 생체 적합성, 그리고 생체 활성의 측면에서 여러 조건을 만족하여야 한다. 척추를 보조할 수 있는 충분한 기계적 물성, 인체 내에서의 비독성, 소재 표면에 인회석을 성장시킬 수 있는 능력(생체 활성), 그리고 뼈에 직접적으로 접합할 수 있는 능력(골접합성) 등이 그에 해당한다. 척추 임플란트를 위해 대표적으로 사용되어 온 소재는 금속이다. 특히 티타늄 합금 소재는 뛰어난 기계적 물성과 생체적합성으로 많은 주목을 받았다[1, 2]. 그러나 금속 소재들은 일반적으로 100 GPa 이상의 탄성률을 지니는데, 이는 인간 피질골의 탄성률 범위(7 ~ 30 GPa)보다 훨씬 높은 수치이다[3]. 이러한 인간 뼈에 비해 지나치게 높은 탄성률은 금속 척추 임플란트 소재에서 흔히 발견되는 현상으로, 응력 차폐 현상의 원인이 된다. 응력 차폐 현상이란, 뼈-임플란트 접합체에 힘이 가해졌을 때 더 단단한 임플란트 소재가 대부분의 힘을 감당하게 되는 것이다. 볼프의 법칙(Wolff's law)에 따르면 동물의 뼈는 그에 가해지는 부담이나 충격에 따라 변형되어, 자라나는 뼈에 지속적으로 힘이 가해지면 그에 대응하기 위해 뼈는 더욱 강해진다. 탄성률이 지나치게 높

은 금속 임플란트 소재 사용 시, 자라나는 뼈가 힘을 제대로 받지 못해 단단하게 성장하지 못하고 심한 경우 퇴화된다. 이는 금속 임플란트 소재의 단점으로, 합금 제작을 통해 탄성률을 낮추려는 많은 연구들이 진행되어왔지만, 여전히 50 GPa를 훨씬 웃도는 탄성률을 지니고 있어 보다 근본적인 해결책이 필요하였다.

이와 같은 상황에서 금속보다 훨씬 낮은 탄성률을 지닌 고분자 소재가 대체재로서 주목을 받았다. 비분해성 고분자로는 초고분자량 폴리에틸렌(ultrahigh-molecular-weight polyethylene, UHMWPE), 폴리메틸 메타크릴레이트(poly(methyl methacrylate), PMMA), 그리고 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone, PEEK) 등이, 생분해성 고분자로는 폴리락트산(poly(lactic acid), PLA), 폴리글리콜산(poly(glycolic acid), PGA), 그리고 폴리카프로락톤(polycaprolactone, PCL) 등이 주로 연구되어왔다. 생분해성 고분자를 사용할 경우 추후 임플란트 제거 수술이 필요 없다는 장점이 있다. 하지만 고분자 소재 역시 그대로 사용하기엔 부족한 부분들이 있다. 100 GPa 이상의 지나치게 높은 탄성률을 지녀 문제가 되었던 금속 소재와 달리 고분자 소재들의 탄성률은 피질골의 탄성률 범위인 7 ~ 30 GPa보다 낮아 응력 차폐 현상은 발생하지 않는다. 그러나 임플란트 소재가 인간 뼈에 비해 기계적 물성이 낮으면 임플란트와 뼈 사이의 미세 움직임(micro-motion)이 늘어나 임플란트가 제대로 고정되지 못해 환자들에 통증을 유발할 수 있다[4]. 따라서 고분자 소재의 기계적 물성을 보완하여 피질골과 유사한 수준의 탄성률과 강도를 지닐 수 있도록 하여야 한다.

이에 더해, 고분자 소재들은 기본적으로 생체 비활성(bioinert) 물질이다. 이러한 비활성 소재는 인체 내에서 외부 물질로 인식되어



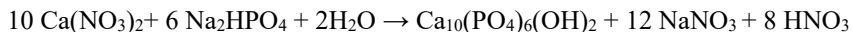
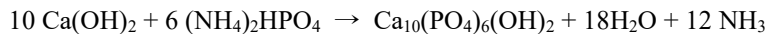
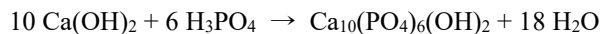
인체 내 삽입 시 세포 조직에 뒤덮인다. 따라서 비활성 소재들은 뼈와 직접적인 접촉이 아닌 섬유층을 매개로 연결이 되는 형태적 고정(morphological fixation) 상태가 된다. 반면 생체 활성 소재는 생체 시스템 내에서 특정 반응을 불러일으키며 뼈와 직접적인 접합이 가능하며, 이를 골접합(osseointegration) 상태라고 한다[3]. 골접합을 이루는 생체 활성 임플란트 소재들은 더욱 복잡한 응력을 견딜 수 있으며 이는 뼈의 성장 및 회복을 촉진시킨다. 따라서 고분자 소재가 생체 활성을 지닐 수 있도록 하는 것이 중요하다. 이와 같이 고분자 소재는 크게 기계적 물성과 생체 활성의 두 측면에서 보완이 필요하며 복합재의 제작을 통해 해결책을 찾아야 한다.

## 1.2 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, HA)

고분자 소재에 생체 활성을 부여하기 위해 생체 활성 물질들을 충전재로 첨가하여 복합재를 만드는 연구들이 많이 진행되어 왔다. 생체 활성이란 골조직과 직접적이고 강한 결합을 이루는 소재의 특성을 의미하며, 이 때 이 골접합은 생체 활성 소재의 표면에서 성장하는 인산칼슘 층을 매개로 이루어진다. 하이드록시아파타이트(Hydroxyapatite, HA)는 대표적인 생체 활성 세라믹 소재로, 화학식은  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 이다. 사람의 뼈는 50에서 70%가 칼슘을 포함한 무기질로 이루어져 있는데, 이 무기질의 대표적인 성분이 바로 HA이다 [5]. 다만 실제 뼈에서는 HA의 OH가  $\text{CO}_3^{2-}$ 와 같은 이온으로 소폭 치환된 carbonated HA 상태로 주로 존재한다. 이와 같이 뼈와의 구조적 유사성으로 생체 적합성을 지니는 HA는 인체 내 삽입 시 많은

단백질 및 섬유 조직들과 상호작용을 일으킨다. 이 과정에서 HA 표면 주위는 약산성을 띠게 되는데, 이로 인해 표면의 일부 칼슘 및 인산 이온들이 녹아 나가면서 기존 인체 내에 있던 이온들과 합쳐지며 주변의 칼슘 및 인산 이온의 농도가 높아진다. 이온 농도가 포화 상태에 다다르면, 인산칼슘이 다시 HA의 표면 위로 침전하게 되면서 인산칼슘 층이 표면 위에 성장하게 된다[3]. 인산칼슘 층은 결정화 과정을 거치면서 뼈의 주 성분인 인회석(apatite)이 되는데, HA의 이와 같은 뼈를 성장할 수 있는 능력을 골전도성(osteoconductivity)이라고 한다. HA의 골전도성을 이용하고자, 고분자에 HA를 첨가하여 생체 활성 복합소재를 만드는 연구들이 많이 진행되어왔다.

HA는 침전, 졸-겔(sol-gel), 열수(hydrothermal) 처리, 에멀전, 생체모방 침착(biomimetic deposition), 전착(electrodeposition) 기술과 같이 다양한 방법으로 합성될 수 있는데, 침전 방법이 가장 많이 사용되는 방법이다[6-11].  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , 그리고  $\text{OH}^-$  이온을 지니는 재료를 각각 수용액 상태로 녹인 후 혼합해 침전 결과물을 얻어 내는 간단한 방법이다. 대표적 예시로 다음과 같은 화학식으로 HA를 합성하는 방법이 있다[12]:



이 때 이온 수용액들을 혼합하는 속도, 반응 온도, 침전 후 aging 시간 등에 따라 합성 결과물의 크기 및 형태 등이 달라진다.

### 1.3 폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketone, PEEK)

폴리에테르에테르케톤(Polyetheretherketone, PEEK)은 방향족의 주사슬 내 케톤과 에테르 작용기의 조합으로 연결된 폴리아릴에테르케톤 계의 반결정성 열가소성 플라스틱으로 1978년 처음 개발되었다. PEEK는 방향족의 디할라이드 케톤(aromatic dihalide ketone)과 비스페놀(bisphenol) 사이의 아로마틱 친핵성 치환(aromatic nucleophilic substitution) 반응을 통해 중합된다. 반응물로는 할라이드 그룹 중 쉽게 치환이 되는 불소 작용기를 지닌 4,4'-디플루오로벤조피논(4,4'-difluorobenzophenone)이 선호되며, 비스페놀로는 하이드로퀴논(hydroquinone)이 주로 사용된다. 아릴 할라이드의 낮은 반응성 때문에, 그리고 쉽게 고체화되는 PEEK 올리고머를 녹이기 위해 반응은 300 °C 이상의 높은 온도까지 올려 진행이 된다. 따라서 용매 역시 123 °C에서 녹고 379 °C에서 끓는 디페닐술폰(diphenyl sulfone)을 사용하며, 탄산칼륨이 촉매로 추가된다. 방향족 벤젠링 사슬로 구성된 안정된 화학적 구조로 인한 뛰어난 내화화성으로 황산을 제외한 어떤 유기 용매에도 녹지 않으며, 이 외에도 우수한 기계적 물성, 내열성, 내부식성, 그리고 생체적합성을 장점으로 지닌다[13, 14]. 이러한 특징으로 인해 항공 우주, 자동차, 전기 등의 산업에서 부품을 제작하는 데 많이 사용되는데, 비교적 최근 주목받고 있는 활용분야가 바로 척추 임플란트 소재이다. PEEK는 약 4 GPa의 탄성률을 지니는데, 이는 임플란트 소재로 고려되는 다른 고분자 소재인 UHMWPE의 약 0.8 - 1.6 GPa의 탄성률과 PMMA의 약 1.5 - 4.1 GPa보다 높고 피질골의 탄성률에 가까운 값이다[13]. 따라서 금속을 대체

할 수 있는 소재로 많은 주목을 받고 있다.

앞에서 언급하였듯, 고분자 소재의 생체 활성 개선을 위해 HA를 첨가한 복합소재 연구가 많이 진행되어왔고, PEEK에도 HA 나노입자를 첨가한 복합소재 연구가 보고되었다. 연구 사례들은 HA로 강화된 PEEK 복합소재가 PEEK에 비해 더 우수한 세포 증식 및 골아세포 성장 능력을 보였다고 보고했다[15]. 체외 실험으로 인공 생체 용액(simulated body fluid, SBF)에서 생체 활성을 시험해 보았을 때 HA가 첨가된 복합소재는 인회석을 잘 성장시키는 모습이었으며, 인체 내에 직접 삽입 후 경과를 살펴보았을 때 복합소재가 일반 PEEK에 비해 더 높은 수준의 골접합을 이루고 있었고 새로운 뼈의 성장 또한 촉진시켰다고 보고했다[16, 17]. 하지만 HA 나노 입자의 높은 표면 에너지와 고분자 PEEK와 무기물 HA 사이의 낮은 친화력으로 인해 HA는 복합재 내에서 고르게 분산되지 못하고 응집되는 현상이 여러 연구들에서 문제점으로 지적되었다[18, 19]. 이러한 응집으로 인해 복합재의 조기 파단이 촉진되면서 기계적 강도가 저하된다. 따라서 HA를 PEEK에 첨가하여 사용할 때 기계적 강도가 저하되지 않도록 하는 방안이 필요하다.

#### 1.4 폴리락트산(Poly(lactic acid), PLA)

폴리락트산(Poly(lactic acid), PLA)은 젖산의 축합중합 혹은 락타이드의 개환중합을 통해 합성되는, 지방족 폴리에스터 계열의 고분자이다. 단량체인 젖산과 락타이드는 키랄(chiral) 분자로, 단량체의 광학 이성질체에 따라 PLA는 poly(L-lactic acid) (PLLA), poly(D-lactic acid)

(PDLA), 그리고 poly(D,L-lactic acid) (PDLLA)의 세 형태로 존재한다. PDLLA는 무정형의 비결정성인 반면, PLLA와 PDLA는 이소택틱(isotactic) 배열을 가지며 반결정성이다. 이로 인해 PLLA와 PDLA의 기계적 물성이 일반적으로 PDLLA 보다 높고, 따라서 상업화된 제품은 대부분 PLLA 또는 PDLA이다. 그 중에서도 PLLA 제품이 더 많이 판매되는데, 이는 단량체인 젖산과 락타이드가 대부분 L-형태로 존재하기 때문이다. 이후 본문에서 언급되는 PLA는 모두 PLLA이다.

PLA는 다른 지방족 폴리에스터 폴리글리콜산(poly(glycolic acid), PGA), 폴리카프로락톤(polycaprolactone, PCL)과 함께 대표적인 생분해성 고분자로, 척추 임플란트 소재로의 응용 가능성으로 관심을 받았다. 생분해성 고분자가 척추 임플란트 소재로 쓰이면 인체 내에서 자연스럽게 생분해가 되기 때문에 기존의 금속 임플란트와 같은 비분해성 임플란트를 제거하기 위한 추가 수술이 필요 없다는 장점이 있다. 세 고분자들 중 가장 기계적 물성이 높은 것은 PGA로, 6 GPa 이상의 탄성률을 지녀 엔지니어링 플라스틱 수준의 물성을 나타낸다[20]. 하지만 PGA는 셋 중 가장 생분해 속도가 빨라 6 - 12개월 이내에 모두 분해가 되는데, 이는 뼈가 충분히 재생되기에 부족한 시간이라 PGA를 임플란트 소재로 사용하는 것에는 무리가 있다[21]. 반면 PCL의 경우 생분해 기간이 24개월로 충분하지만, PCL은 탄성률이 0.3 GPa 밖에 되지 않는 매우 약한 소재라 역시 임플란트 소재로 사용하기 어렵다[22]. PLA는 약 24개월의 생분해 기간을 지니면서 탄성률은 2.7 - 4.1 GPa 정도에 이른다는 점에서 세 고분자들 중 생분해 속도와 기계적 물성이 균형을 잘 이루고 있다[20]. 따라서 척추 임플란트 소재로의 응용 가능성이 높아 많은 연구 사례들이 보

고되고 있다.

HA의 첨가를 통한 고분자 소재의 생체 활성 개선 연구가 PLA에 서도 진행되어왔다. PLA의 경우에도 HA의 첨가 후 SBF 용액에서 진행된 체외 실험에서 인산칼슘을 성장시키며 생체 활성을 보였다 [23]. 하지만 역시나 기계적 강도가 감소하는 문제가 있었다. 예시로 Hong의 연구에서 0~20 wt%의 HA를 첨가한 PLA/HA 복합재의 강도가 PLA 수치보다 낮은 것이 관찰되었으며, 첨가한 HA의 양이 늘어날수록 강도는 점점 더 감소하는 경향을 보였다[24]. HA의 높은 표면 에너지와 PLA와 무기물 HA 사이의 낮은 친화력으로 생기는 HA의 응집이 문제로, 척추 임플란트 소재로의 사용을 위해서는 이 문제가 해결이 되어야 한다.

## 2. 연구의 범위 및 목적

티타늄 합금을 비롯한 금속 척추 임플란트 소재들은 인간 피질골에 비해 지나치게 높은 탄성률을 지니고 있어 응력 차폐 현상을 일으키며 뼈의 성장을 저해할 수 있다. 이에 피질골의 기계적 물성과 훨씬 유사한 고분자 소재들이 대안의 소재로 주목을 받고 연구되어 왔다. 본 연구에서는 타 고분자 소재들보다 기계적 물성이 피질골에 더 가까운 비분해성 PEEK와 분해 속도와 기계적 물성이 잘 균형을 이루고 있는 생분해성 PLA를 선택하여 척추 임플란트 소재로 응용이 가능한 고분자 소재를 만들고자 하였다. 임플란트 소재가 뼈의 재생을 효과적으로 보조하기 위해서는 탄성률을 비롯한 기계적 물성이 피질골 수준에 달하고, 생체 활성을 띠어 뼈를 성장시킬 수 있어야 한다. 따라서 고분자 소재의 기계적 물성 강화와 생체 활성 개선을 위한 복합재료 연구가 진행되어왔다. 일반적으로 생체 활성 물질인 HA를 고분자에 첨가하여 복합재 제작 시 생체 활성은 개선이 되었다. 하지만 HA와 고분자 기지재와의 낮은 친화력으로 인해 복합재의 파단이 촉진되어 기계적 물성은 저해되는 문제가 발생하였다. 이로 인해 HA를 첨가하면서 기계적 물성까지 향상시키는 것이 어려웠고, 많은 기존의 고분자 복합재 연구들이 HA 첨가를 통한 생체 활성 개선에만 집중하거나 HA 없이 기계적 물성 강화에만 집중하는 양상을 보였다. 하지만 임플란트 소재로의 효과적인 응용을 위해서는 고분자의 기계적 물성과 생체 활성이 모두 개선되는 것이 중요하다. 그리하여 본 연구에서는 기계적 물성과 생체 활성이 동시

에 개선된 고분자 복합재의 개발을 목표로 하였다. 그를 위해 HA를 첨가하였을 때 기계적 물성이 저해되는 것을 피할 수 있도록 HA를 적절한 방식으로 개질하여 사용하였다.

II장에서는 HA 나노 입자의 표면을 실란계 커플링제로 개질하여 HA와 PEEK 기지재 사이의 친화력을 높이는 데 초점을 두었다. 실란계 커플링제는 반응성이 높아 HA의 표면 작용기와 반응이 잘 일어나며, 커플링제의 유기 작용기를 이용해 무기물 충전재와 고분자 기지재 사이의 다리 역할을 해줄 수 있다. HA 표면의 실란계 커플링제를 통해 PEEK와의 상호작용을 향상시켜 궁극적으로 복합재 내 HA의 응집을 줄이고 분산성을 높이고자 하였다. 이를 통해 복합재의 파단을 지연시키고 기계적 물성의 저해를 피하고자 했다. 추가적인 기계적 물성의 강화를 위해서는 그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)와 탄소 섬유(carbon fiber, CF)를 사용하였다. 물성 향상을 위해 최적의 GO 함량을 찾고 CF의 함량을 조절해가며 탄성률 및 강도의 변화를 관찰하여 피질골에 준하는 기계적 물성을 복합재가 가질 수 있게 하였다. 그렇게 PEEK에 표면 개질된 HA와 GO 및 CF를 함께 첨가하여 기계적 물성과 생체 활성을 동시에 개선하고자 했다.

III장에서는 HA의 형태를 개질하여 사용하였다. 일반적으로 고분자 복합재에 사용되는 구형 혹은 막대 형태의 나노 입자가 아닌, HA 나노 섬유(HA nanofiber, HANF)를 직접 합성하여 복합재에 첨가하였다. 기지재와의 친화력을 높이는 방식이 아닌, 종횡비가 높은 섬유 형태의 충전재가 지니는 기계적 물성 강화 효과를 이용해 HA 나노 입자 첨가 시 나타나는 강도의 저하를 피하고자 하였다. 추가적인 기계적 물성의 강화를 위해 CF를 첨가하였고, HANF와 CF의 함량을

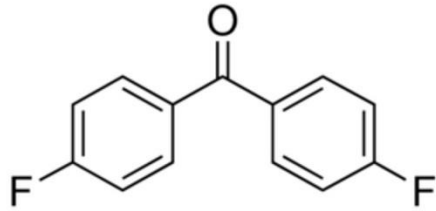


조절하며 복합재의 기계적 물성이 피질골 수준에 달할 수 있도록 하였다. PEEK에 HANF와 CF를 함께 첨가하여 기계적 물성과 생체 활성을 동시에 개선하고자 했다.

마지막으로 IV장에서는 III장에서 적용했던 HANF를 생분해성 PLA 소재에 적용시켜 보았다. PLA/HANF 복합재 제작을 통해 HA 첨가로 인한 기계적 물성 저하를 피하였다. 기계적 물성의 추가적인 강화를 위해서는, 복합재 제작 후에도 생분해성을 유지하기 위해 CF가 아닌 역시 생분해성 소재인 PGA 섬유를 이용하였다. PEEK에 HANF와 PGA 섬유를 함께 첨가하여 생체 활성을 나타내면서 기계적 물성이 피질골 수준에 달하는 최적의 충전재 조합을 찾았다.

이와 같이 본 연구에서는 HA가 포함된 고분자 복합재를 제작하는 데 있어 기계적 물성이 저하되는 것을 막고자 HA를 두 가지 방식으로 개질하였다. 여기에 기계적 물성 강화를 위한 충전재를 추가로 첨가하여 기계적 물성이 피질골 수준에 달하면서 생체 활성을 나타내는 고분자 복합재를 제작하였다.

(a)



(b)



(c)

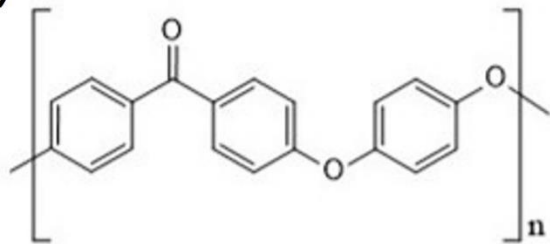
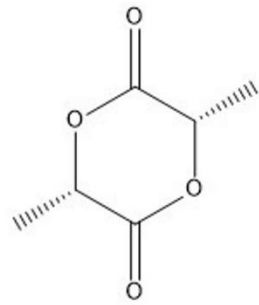
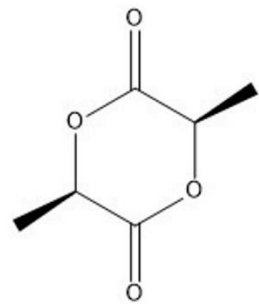


그림 I-1. (a) 4,4'-디플루오로벤조피논, (b) 하이드로퀴논, (c) PEEK의 화학적 구조

(a)



(b)



(c)

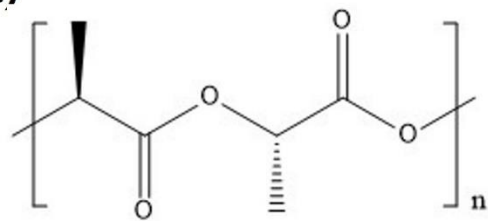


그림 I-2. (a) L-락타이드, (b) D-락타이드, (c) PLLA의 화학적 구조

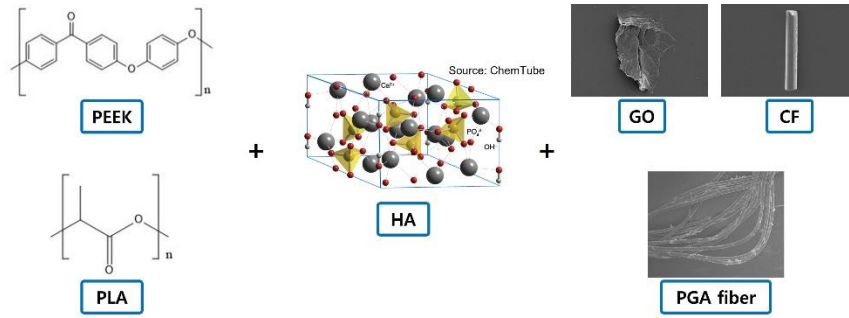


그림 I-3. PEEK와 PLA 복합재 제작 모식도

## II. PEEK/개질된 GO/개질된 HA/CF 복합재의 제조 및 특성 평가

### 1. 서론

PEEK 고분자의 생체 활성 개선을 위해 HA 나노 입자를 첨가하는 연구들이 진행되어왔고, 체외 및 체내 삽입 실험 모두에서 PEEK/HA 복합재가 생체 활성을 띠는 것이 확인되었다[15-17]. 하지만 HA의 첨가는 복합재의 탄성률은 향상시켰지만, 기계적 강도를 떨어뜨리는 현상이 관찰되었다. 한 예시로 Pan의 연구에서 PEEK에 10 wt%의 HA를 첨가하자 20% 가까이 인장 강도가 감소하였고, 30 wt% 첨가 시에는 50% 감소하였다[25]. 34 - 38 mJ/m<sup>2</sup>인 PEEK 표면 에너지에 비해 HA의 표면 에너지는 1.2 - 1.5 J/m<sup>2</sup>에 달한다. 이에 고분자 PEEK와 무기물 HA 사이의 낮은 친화력으로 인해 HA는 PEEK/HA 복합재 내에서 고르게 분산이 되기 보다는 HA끼리 응집되는 경향을 보인다. 이러한 응집체의 형성이 복합재의 조기 파단을 촉진시키면서 복합재의 기계적 강도를 감소시킨 것이다. 따라서 복합재 내 HA의 분산을 개선시키고자 하는 다양한 연구들이 진행되었다. 액상의 PEEK의 단량체와 HA를 섞어 PEEK를 합성하는 방법, 양친매성의 계면활성제를 첨가하는 방법, HA의 표면을 개질하는 방법 등이 보고되었다[26-32]. HA의 화학식은 Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>지만 합성 시 생기는 일부 비결정 영역에서 P-OH 작용기를 지니고, 이를 매개로 표면 반응이 가

능하다. 보다 중합이 간단한 PMMA, poly(ethylene glycol), PLA 등의 경우, HA 표면 작용기에서부터 직접 단량체를 반응시켜 고분자를 중합하거나, 고분자 사슬을 HA 표면과 반응시키는 등의 방식으로 고분자를 수식시켜 기지재와의 상용성을 높이는 사례도 있다[24, 28, 33, 34]. 하지만 중합 조건이 300도 이상의 고온이고 고분자 사슬이 황산을 제외한 어떤 유기 용매에도 녹지 않는 PEEK의 경우 직접 PEEK 사슬을 수식하기는 어렵다. 그래서 보다 효과적인 전략으로 실란계 커플링제로 HA의 표면을 개질한 사례들이 있었다. 대표적으로 Wang은 HA의 표면 -OH기를 (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES)와 반응시켜 개질한 뒤 말단기를 다양하게 조절하였다[35]. 실란계 커플링제는 반응성이 높아 HA 표면에 쉽게 수식할 수 있고, 커플링제에 달린 말단기를 조절하여 무기물 충전재와 고분자 기지재 사이의 상용성을 높여줄 수 있다.

고분자 소재를 임플란트 소재로 활용하기 위해서는 생체 활성 뿐 아니라 기계적 물성의 측면에서도 추가적인 개선이 필요하다. PEEK는 고분자 소재들 중 탄성률이 높은 축에 속하지만, 7 GPa 이상의 높은 탄성률을 지니는 인간의 뼈를 효과적으로 보조해주기 위해서는 기계적 물성의 강화가 필요하다. 고분자의 기계적 물성 향상을 위한 연구로 많이 보고된 것은 PEEK에 CF를 첨가한 복합소재를 제작하는 것이다[36-38]. CF는 뛰어난 탄성률 및 기계적 강도, 내열성을 지니 많은 고분자 소재의 강화에 사용이 되어왔고, 생체 내에서 부반응을 일으키지 않아 임플란트 소재로서의 사용에도 적합하다. Sandler 그룹은 CF로 강화된 PEEK 복합소재 연구에서 CF를 15 wt% 첨가한 후 탄성률 40 %, 인장 강도 50%의 높은 성장률을 보고하였

다[39]. 하지만 기본적으로 소수성을 띠는 CF를 다량 첨가하게 되면 복합소재의 소수성을 높이게 된다. 소재의 친수성 표면이 임플란트 삽입 후 일어나는 세포 흡착 및 증식을 촉진시킨다는 보고가 있어 CF 첨가를 통해 복합재의 소수성이 지나치게 높아지는 것은 지양해야 한다[40]. 고분자 복합재에서 기계적 물성 강화를 위해 첨가되는 또다른 물질로 GO가 있다. GO는 1 wt% 이하의 적은 양으로도 효과적으로 물성을 향상시킨다고 보고되었다[41, 42]. 더불어 GO는 적은 함량에서 독성을 띠지 않아 생체에 적합하고, 표면의 산소 작용기 덕분에 친수성을 띤다[43]. 하지만 GO 역시 표면 에너지가 높은 나노 크기의 물질이라는 점에서 고분자 내에서 잘 분산되지 못하고 응집되는 경향이 있다.

본 장에서는 기계적 물성과 생체 활성의 개선을 위해 PEEK에 개질된 HA, 개질된 GO, 그리고 CF를 첨가한 4성분의 복합재를 연구하였다. 일반적으로 고분자 복합재는 용융 압출 과정을 통해 제작되나, PEEK는 녹는점이 340도 이상으로, 그와 같은 고온에서 압출을 진행하기 쉽지 않을 뿐 아니라, 국내에 최대 400도 이상으로 설정 온도를 높일 수 있는 압출기 자체가 몇 대 없다. 따라서 복합재의 보다 실용적인 제작을 위해 에탄올에서 고분자 기지재와 충전재를 각각 분산시킨 뒤 교반으로 섞은 후에 걸러서 복합재 파우더를 얻었다. 그리고 이 파우더로 이후 사출을 진행하여 복합재 시편을 얻었다. 이 때 교반이 잘 이루어지도록 하기 위해 기지재와 충전재 모두 파우더 형태를 사용하였다. 나노 크기의 충전재인 HA와 GO는 실란계 커플링제로 개질하여 PEEK 기지재 내에서의 분산성을 높이고 PEEK와의 계면 접촉력을 높이려고 했다. GO와 CF를 함께 사용

하여 기계적 물성의 향상을 CF에만 의존하지 않고자 했다. 이는 CF 첨가를 통한 복합재의 소수성이 지나치게 높아지는 것을 방지하기 위함이다. 그리하여 본 연구에서는 피질골에 준하는 기계적 물성을 가지면서, 생체 활성과 친수성을 지니는 PEEK 복합재를 제작하고자 했다. 그를 위해 복합재의 기계적 물성, 형태학, 체외 생체 활성, 그리고 표면 접촉각이 분석되었다.



## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에 사용된 PEEK는 Victrex의 450PF 제품이며, 평균 입자 크기는 50  $\mu\text{m}$ , 용융 온도는 343  $^{\circ}\text{C}$ , 밀도는 1.30  $\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. Milled CF는 Zoltek 사의 PX 35 제품을 구매하였고, 평균 길이는 150  $\mu\text{m}$ , 평균 직경은 7.2  $\mu\text{m}$ , 밀도는 1.81  $\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. GO 분말은 (주)엘에스캠에서 구매하였고, 평균 두께는 1.1 - 1.3 nm, 비표면적은 450  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. HA는 Nanjing Emperor Nanomaterials의 HAP04 제품을 구매하였고, 평균 직경이 20 nm, 평균 길이가 150 - 200 nm, 비표면적이 80  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES)는 이루캠에서 구매하였고, 밀도가 0.946  $\text{g}/\text{mL}$ , covering area가 352  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 숙신산 무수물(Succinic anhydride, SAH)은 대정화금에서 구매하였고, 5배 인공 생체 용액(simulated body fluid, SBF)은 바이오세상에서 구매하였다.

### 2.2 충전재의 표면 개질

#### 2.2.1 GO의 개질

에탄올 500 mL에 5 g의 GO를 분산시키고 2시간 동안 초음파 처리(bath sonication)하였다. 이후 APTES 20 mL를 첨가한 후 마그네틱바를 이용하여 600 rpm으로 빠르게 30분 동안 교반 시켰다. 이후 교반 속

도를 300 rpm으로 줄이고 실란화 반응을 위해 150 mL의 증류수를 첨가하였다. 반응은 60 °C의 oil bath에서 20 시간 동안 진행되었다. 반응 후 결과물은 원심분리기에서 10000 rpm, 10분 조건으로 걸러졌다. 이후 잔여 반응물을 씻어내기 위해 증류수로 washing 후 동일 조건으로 원심분리기로 걸렸으며, 이 washing 과정은 메탄올과 에탄올을 이용해 추가로 진행되었다. 최종 결과물은 24시간 동안 80 °C에서 건조되었으며, 이를 modified GO, m-GO (GO-APTES)로 지칭한다. 개질에 사용된 APTES의 양은 다음의 식에 따라 결정되었다:

$$\begin{aligned} & \text{silane treatment amount (g)} \\ & = \frac{\text{amount of filler (g)} \times \text{specific surface area of filler (m}^2/\text{g)}}{\text{minimum covering area of the silane (m}^2/\text{g)}} \end{aligned}$$

반응이 충분히 일어날 수 있도록 커플링제의 양은 계산값의 3배 과량을 첨가하였다.

### 2.2.2 HA의 개질

에탄올 500 mL에 30 g의 HA를 분산시키고 2시간 동안 초음파 처리하였다. 이후 APTES 22 mL를 첨가한 후 마그네틱바를 이용하여 600 rpm으로 빠르게 30분 동안 교반 시켰다. 이후 교반 속도를 300 rpm으로 줄이고 실란화 반응을 위해 150 mL의 증류수를 첨가하였다. 반응은 60 °C의 oil bath에서 20 시간 동안 진행되었다. 반응 후 결과물은 원심분리기에서 10000 rpm, 10분 조건으로 걸러졌다. 걸러진 결

과물(HA-APTES)은 washing 없이 DMSO 500 mL에 분산되었고, SAH 150 g을 첨가한 뒤 20시간 동안 상온에서 300 rpm으로 교반 되었다. 이후 다시 원심분리기에서 10000 rpm, 10분 조건으로 걸러졌고, 잔여 반응물을 씻어내기 위해 에탄올로 washing 후 동일 조건으로 원심분리기로 거르는 과정을 3회 진행하였다. 최종 결과물은 24시간 동안 80 °C에서 건조되었으며, 이를 modified HA, m-HA (HA-APTES-SAH)로 지칭한다. HA 표면 개질 scheme은 그림 1에 나와있다.

### 2.3 복합재 제작

PEEK 기지재에 충전재를 다양한 조성으로 첨가하여 복합재를 제작하였고, 조성은 표 1에 나와있다. PEEK와 각각의 충전재는 개별적으로 에탄올에 분산하여 마그네틱바로 교반 시켰다. GO, m-GO, HA, 그리고 m-HA의 경우 에탄올에 분산된 채로 1시간 동안 초음파 처리해준 뒤 교반 시켰다. 6시간 이상 교반 후, PEEK 현탁액에 충전재 현탁액들이 약 12시간의 간격을 두고 차례로 첨가되었다. 이 때 GO/m-GO, HA/m-HA, 그리고 CF의 순서로 첨가되었다. 모든 현탁액들이 섞인 후에 추가로 12시간 더 마그네틱바로 교반 시켜준 뒤 vacuum filtration으로 걸러주어 복합재 분말을 얻었다. 이 분말은 진공 상태로 80 °C에서 24시간 동안 건조되었다. 복합재 제작 과정이 그림 2에 나와있다.

본 연구에서 충전재의 무게분율(wt%)은 충전재 명 뒤에 괄호로 표시하였다. 예를 들어, PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(10)/CF(10)은 0.5 wt%의 m-GO와 10 wt%의 m-HA, 그리고 10 wt%의 CF가 포함된 복합재를

의미한다.

## 2.4 분석

충전재의 개질 전후 화학적 조성은 X-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)으로 분석하였다. 장비는 ThermoFisher Scientific 사의 K-alpha+ 모델을 사용하였고, 200 eV의 통과 에너지로 0 - 1350 eV의 넓은 에너지 범위와 50 eV의 통과 에너지로 N 1s와 C 1s 영역의 고감도 스펙트럼을 분석하였다.

복합재의 기계적 물성 평가를 위해 굴곡 시험을 진행하였다. 굴곡 시편은 80 mm × 10 mm × 4 mm 크기로 Bautek 사의 BA-915A 사출 성형기를 사용하여 성형 온도 390 °C, 몰드 온도 200 °C의 조건으로 제작하였다. 시편의 결정화도를 높이기 위해 220 °C에서 4시간 열처리 후 사용하였다. 굴곡 시험은 Lloyd 사의 LR10K 모델의 만능 재료 시험기(Universal Testing Machine, UTM)를 사용해 ISO 178 규격에 따라 하중 속도 2.0 mm/min으로 진행되었다.

복합재 내부의 형태학 관찰을 위해 Carl Zeiss 사의 SUPRA 55VP 모델의 전계 방출형 주사 전자 현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)을 이용하였다. 시편을 액체 질소에 30초 이상 담근 후 충격을 가하여 고분자 지지체의 연신이 없는 복합재 파단면을 얻었다.

복합재 내부 GO와 m-GO의 분산 상태를 관찰하기 위해 Bruker 사의 SKYSCAN 1172 장비의 3D 마이크로 컴퓨터 단층 촬영(3D micro-CT)으로 분석하였다. 복합재는 10 mm × 9 mm × 4 mm 크기로 잘라 시

편을 준비하였다. X-ray tube의 설정값은 40 kV과 250  $\mu\text{m}$ 이고 픽셀 크기는 6.79  $\mu\text{m}$ 였다. 최종 이미지는 reconstruction을 통해 얻었다.

복합재의 생체 활성 평가를 위해 Bautek 사의 BA-915A 사출 성형기로 굴곡 시편과 동일한 조건에서 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  4 mm 크기의 시편을 얻었다. 그리고 구매한 5배 SBF 용액에 시편을 담가 표면에 인회석이 자랄 수 있도록 하였다. 시편들은 SBF 용액에 담근 채로 37  $^{\circ}\text{C}$ 에서 7일 동안 유지되었다. 이후 시편들을 꺼내 물로 가볍게 씻은 뒤 60  $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조 후 표면에 새로 성장한 인회석을 SEM으로 관찰하였다.

복합재 표면 접촉각은 펨토바이오메드 사의 Smartdrop 접촉각 측정기 장비를 사용하여 분석하였다. 3  $\mu\text{L}$ 의 증류수 방울을 시편 표면에 떨어뜨린 뒤 접촉각을 측정하였다.

표 II-1. PEEK 복합재의 충전재 함량 조성

	<b>GO or m-GO content (wt%)</b>	<b>HA or m-HA content (wt%)</b>	<b>CF content (wt%)</b>
<b>PEEK/GO</b>	0.5	-	-
<b>or</b>			
<b>PEEK/m-GO</b>	1	-	-
<b>PEEK/HA</b>	-	10	-
<b>or</b>			
<b>PEEK/m-HA</b>	-	20	-
	0.5	-	10
<b>PEEK/</b>	0.5	10	10
<b>m-GO/</b>	0.5	20	10
<b>m-HA/</b>	0.5	30	10
<b>CF</b>	0.5	10	20
	0.5	10	30

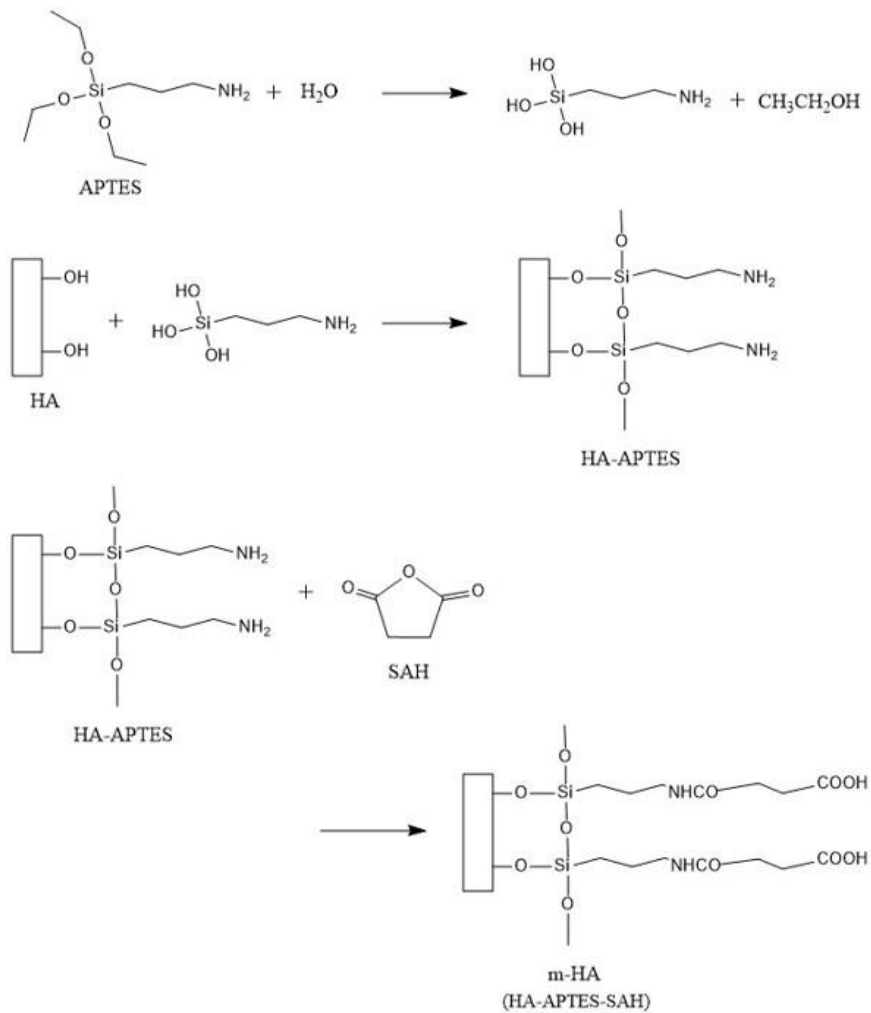


그림 II-1. HA의 APTES 및 SAH와의 개질 모식도

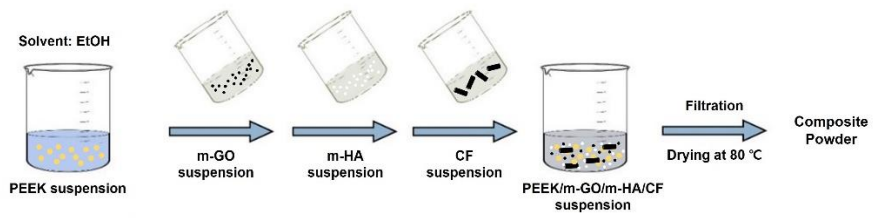


그림 II-2. PEEK/m-GO/m-HA/CF 복합재 제작 모식도



### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 충전재의 표면 개질 결과

충전재 GO와 HA의 표면 개질 결과를 확인하기 위해 XPS 스펙트럼을 분석하였다. GO와 m-GO, HA와 m-HA의 survey 스펙트럼을 먼저 비교해보았다(그림 3). GO의 스펙트럼의 경우 C 1s (285.3 eV)와 O 1s (532.7 eV)의 피크들만 보였으나, APTES로 개질된 m-GO의 경우 N 1s (399.5 eV), Si 2s (152.9 eV), 그리고 Si 2p (102.1 eV) 피크들이 추가적으로 나타났다(그림 2a). HA의 스펙트럼의 경우 O 1s (531.4 eV), Ca 2s (438.8 eV), Ca 2p (347.5 eV), P 2s (190.7 eV), P 2p (133.7 eV), 그리고 C 1s (285.5 eV) 피크를 나타냈다(그림 2b). APTES와 SAH로 개질 후, m-HA는 N 1s (400.4 eV), Si 2s (153.1 eV), 그리고 Si 2p (102.8 eV) 피크들을 추가로 나타냈다. m-GO와 m-HA의 스펙트럼에서 새롭게 나타난 Si와 N 피크들은 APTES가 충전재와 반응을 하여 개질된 충전재의 표면에 존재하고 있음을 증명한다.

m-GO와 m-HA의 표면 작용기의 보다 상세한 분석을 위해 C 1s와 N 1s 피크들을 조사하였다(그림 4). 특정 탄소 및 질소 작용기들의 결합 에너지(binding energy) 값들은 문헌 조사를 통해 얻었다[44, 45]. m-GO의 질소 피크는 1차 아민(399.1 eV)과 아민염(400.9 eV)의 두 그룹으로 나뉘었다(그림 4a). 이는 m-GO의 표면에 아민 작용기가 존재함을 증명하며, GO가 APTES에 의해 성공적으로 개질되었음을 시사한다. 반면 m-HA의 질소 피크는 아마이드기에 해당하는 하나의 그

를(400.4 eV)을 나타냈다(그림 4b). 이는 모든 APTES의 아민기들이 SAH와 반응하여 아마이드기가 되었음을 시사한다. SAH에 의한 개질은 HA와 m-HA의 C 피크 비교를 통해 추가로 확인할 수 있었다(그림 5). HA와 m-HA의 C 1s 피크는  $sp^2$  C (284.5 eV),  $sp^3$  C (285.3 eV), C-OH (286.4 eV), C=O (288.0 eV), 그리고 COOH (289.2 eV) 피크로 나뉘는데, 개질 후  $sp^3$ 와 COOH 피크가 훨씬 커졌음을 확인할 수 있다(그림 4b). 이는 m-HA의 표면에 카르복실기가 존재함을 증명하며, HA가 APTES와 SAH로 성공적으로 개질되었음을 확인하였다.

충전재 GO와 HA의 APTES로의 개질은 표면에 아민기가 오도록 함으로써 기지재 PEEK와 수소 결합을 통해 상호작용할 수 있도록 하기 위해 진행되었다. 그러나 일부 체외 생체 활성 실험 결과들은 카르복실기와 같이 음전하를 띠는 표면 작용기가 아민기와 같이 양전하를 띠는 표면 작용기 보다 인산칼슘의 성장을 촉진시킨다고 보고하고 있다[46, 47]. 따라서 충전재의 개질이 생체 활성에 방해가 되지 않도록 하기 위해 HA는 SAH로 추가 개질되어 역시 PEEK와 수소 결합을 통해 상호작용할 수 있는 카르복실기가 표면에 오도록 하였다. GO의 경우 인산칼슘을 성장시키는 역할을 하지 않고 복합체에 첨가되는 양이 HA에 비해 아주 적다는 점에서 추가적인 개질을 진행하지 않았다.

## 3.2 복합재의 기계적 물성 및 형태학

### 3.2.1 복합재의 기계적 물성

복합재의 기계적 물성을 측정하고 분석하였다. 척추의 뼈가 인장 변형보다 굴곡 변형에 더 노출된다는 점에서 척추 임플란트의 굴곡 물성이 중요하게 여겨진다[48, 49]. 따라서 본 연구의 복합재들도 굴곡 물성을 주로 측정하였다. 우선 GO 개질의 효과를 확인해보기 위해 PEEK에 GO 또는 m-GO만 첨가된 복합재의 굴곡 물성을 측정하였다(표 2). 0.5 wt%와 1.0 wt%의 GO를 PEEK에 첨가했을 때, 굴곡 탄성률은 PEEK에 비해 각 5.1%, 12.8% 상승하였다. 또한 PEEK/GO(0.5)의 경우 굴곡 강도 역시 PEEK에 비해 3.4% 상승한 결과를 보였다. GO와 PEEK의 벤젠 링 사이의  $\pi$ - $\pi$  상호작용을 통해 GO로 힘의 전달이 일어나며 이와 같이 기계적 물성이 향상된 것으로 분석하였다[50]. m-GO가 0.5 wt%, 1.0 wt% 첨가된 복합재의 경우, 굴곡 탄성률이 PEEK에 비해 각 10.3%, 17.9% 상승하였으며, PEEK/m-GO(0.5)의 8.9% 향상된 굴곡 강도를 보였다. 이와 같이, 개질된 GO를 첨가하였을 때 더 뛰어난 기계적 물성의 향상이 나타났다. 나노 크기의 충전재가 개질을 통해 PEEK와의 상호작용이 더 좋아지면서 충전재로 보다 더 효과적인 힘의 전달이 일어났음을 알 수 있다. 다만 충전재의 함량을 1.0 wt%로 증가시킬 시, 굴곡 강도가 다소 감소하는 경향을 보였다. 따라서 m-GO의 함량은 0.5 wt%로 최적화되었다.

다음으로 HA 개질의 효과 확인을 위해 PEEK에 HA 또는 m-HA만 첨가된 복합재의 굴곡 물성을 측정하였다(표 2). HA는 85 GPa 정도의 높은 탄성률을 지닌 단단한 무기 물질로[51], PEEK에 10 wt%, 20 wt% 첨가 시 굴곡 탄성률을 각 15.4%, 23.1% 향상시켰다. 하지만 HA는 고분자 기지재에 대한 친화력이 부족해 시험 도중 기지재로부터 탈착되는 경향이 있다고 보고된다[52-55]. 본 결과에서도

PEEK/HA(10, 20) 복합재들은 빠른 파단과 함께 굴곡 강도가 25%, 38% 이상 급격히 감소한 것을 볼 수 있었다. 이와 같은 강도의 저하는 HA가 첨가된 고분자 복합재에서 흔히 관찰되는 현상이다.

PEEK/m-HA(10, 20) 복합재들의 경우, 동일 함량 PEEK/HA 복합재와 비교해 더 높은 파단 연신율을 보이고 굴곡 탄성률도 더 높았다(그림 6). HA의 개질로 HA와 PEEK 간 계면 접착이 개선되면서 이런 현상이 나타났다고 해석할 수 있다. 그 결과 PEEK/m-HA(10)은 굴곡 강도가 저하되지 않고 PEEK와 유사한 수준을 유지하였다. m-HA의 함량이 20 wt%로 늘면서 강도가 감소했지만, 감소되는 정도는 PEEK에 비해 4 % 정도로 PEEK/HA 복합재에서 관찰되었던 감소 정도보다 훨씬 작았다.

인간 피질골의 굴곡 강도는 103 - 238 MPa로[56], PEEK에 m-GO 혹은 m-HA를 일정 함량 첨가한 복합재는 피질골 수준의 강도를 보였다. 하지만 탄성률은 피질골(7 - 30 GPa)에 비해 낮기 때문에 CF를 통한 추가적인 강화가 필요하였다. PEEK에 m-GO 0.5 wt%와 CF 10 wt%를 먼저 첨가한 뒤, 다양한 함량의 m-HA를 추가로 넣으며(0, 10, 20, 30 wt%) 굴곡 탄성률과 강도의 변화를 관찰하였다(표 3). 충전재의 총 함량이 40 wt%를 초과할 경우 점도가 지나치게 높아져 사출이 되지 않는 문제가 발생해 GO/m-GO를 제외한 두 충전재의 총 함량이 40 wt%를 넘지 않도록 하였다. 먼저 m-HA가 첨가되지 않은 PEEK/m-GO(0.5)/CF(10) 복합재의 경우 PEEK에 비해 탄성률과 강도가 각 51.3%, 20.7% 상승하며 높은 기계적 물성의 향상을 보였다. 이후 m-HA의 함량을 점차 늘려가며 기계적 물성의 변화를 관찰한 결과, 첨가된 m-HA 함량이 많아질수록 굴곡 탄성률이 상승하였다. 이

는 PEEK/m-HA(10, 20) 복합재에서 본 경향성과 동일하다. 그 결과 세 복합재 PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(10, 20, 30)/CF(10) 모두 피질골 탄성률의 낮은 범위에 준하는 굴곡 탄성률을 보였다. 굴곡 강도의 경우, m-HA를 10 wt%만 PEEK/m-GO(0.5)/CF(10)에 첨가했을 때는 강도의 변화가 없었다. 함량이 20, 30 wt%로 늘어나자 파단 연신율과 굴곡 강도가 점점 감소하였다(그림 7). 그럼에도 PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10)은 161 MPa라는 피질골에 준하는 높은 굴곡 강도를 보였고 연신율 역시 피질골 범위에 들어가는 값(1~3%)을 보였다.

다음으로는 m-HA의 함량을 10 wt%로 고정하고 CF의 함량은 20, 30 wt%로 증가시킨 복합재 PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(10)/CF(20, 30)도 제작하여 기계적 물성을 시험하였다(그림 8). CF의 함량 증가와 함께 탄성률과 굴곡 강도 모두 뚜렷하게 증가하는 것을 확인하였다. 피질골 탄성률의 낮은 범위에 도달했던 PEEK/m-GO/m-HA(10, 20, 30)/CF(10)들에 비해 PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(10)/CF(20, 30) 복합재들은 중간 이상 범위에 도달하는 우수한 기계적 물성을 보였다. 이 결과로부터 m-HA와 달리 강도를 떨어뜨리지 않으면서 복합재를 더 단단하게 만들어주는 CF의 기계적 물성 상승 효과를 확실히 관찰하였다.

본 연구의 목표는 기계적 물성과 생체 활성이 향상된 PEEK 복합재를 제작하는 것으로, HA가 생체 활성을 향상시키기 위해 충전재로 선정되었다. 그러나 HA를 PEEK에 첨가할 경우 굴곡 강도가 급격히 감소되는 문제가 있어 기계적 물성과 생체 활성을 동시에 향상시키는 것이 어려운 문제점이 기존에 있었다. 본 연구에서도 PEEK/HA(20)의 경우 PEEK에 비해 38%나 강도가 감소하여 피질골

보다 약한 강도를 보여, 굴곡 강도를 크게 저하시키지 않으면서 다량의 HA를 통합하는 것이 관건이었다. APTES와 SAH를 통한 HA의 개질은 기지재 PEEK와 충전재 사이의 친화력을 향상시켜주었고, 10 wt%의 m-HA를 첨가하였을 때 강도가 유지되는 효과를 확인하였다. 이를 기반으로 m-HA와 CF의 함량을 다양하게 조절하여 여러 복합재들을 제작하였고, 30 wt%의 다량의 m-HA를 첨가하고도 피질골과 유사한 강도를 지니는 복합재, CF 30 wt%를 첨가해 피질골 물성의 중상 범위에 달하는 높은 기계적 물성을 지닌 복합재 등을 얻었다.

### 3.2.2 복합재의 형태학

PEEK/m-GO(0.5, 1)는 PEEK/GO(0.5, 1)에 비해 우수한 기계적 물성을 보이며 GO가 개질되면서 PEEK와의 친화력이 우수해졌음을 시사한 바 있다. 그리하여 복합재 내부 GO와 m-GO의 분산 상태 확인을 위해 3D micro-CT로 분석하였다(그림 9). 그 결과 PEEK/GO(1) 복합재에서 비교적 큰 크기의 뭉쳐진 GO 덩어리가 보였고, 대체적으로 PEEK/m-GO 복합재가 PEEK/GO 복합재에 비해 뭉쳐진 덩어리들이 덜 관찰되었다. 하지만 그 이상의 복합재들 간에 뚜렷한 차이는 발견하기 어려웠는데, 이는 기본적으로 충전재의 크기가 매우 작고 첨가된 양도 1 wt% 이하로 작아 밀리미터 규모의 이미지에서 GO 및 m-GO의 분산 상태가 두드러지지 않기 때문인 것으로 보인다. 그리하여 복합재의 파단면을 SEM으로 관찰함으로써 훨씬 작은 스케일로 GO와 m-GO의 분산 상태를 대안적으로 분석하였다(그림 10). 충전재 m-GO가 잘 박리된 상태로 관찰되는 PEEK/m-GO(0.5) 복합재

파단면과는 달리, 다른 복합재들에서는 충전재끼리 뭉쳐 덩어리를 이루고 있는 것이 쉽게 관찰이 되었다. 이러한 충전재 응집체로부터 균열(crack) 형성이 촉진되면서 복합재의 파단이 유도되고 강도가 떨어진다. 이러한 관찰 결과로부터 다른 구성에 비해 PEEK/m-GO(0.5) 복합재의 상대적으로 높은 강도의 원인을 확인하였다.

복합재 내 HA와 m-HA의 분산성 역시 복합재의 파단면 관찰을 통해 분석하였다(그림 11). PEEK/HA(10, 20)의 경우 HA 입자들이 응집되는 현상이 뚜렷하게 관찰되었다. 나노 크기의 입자들이 마이크로미터 크기의 응집체를 형성하고 있었다. HA가 복합재 내부에서 잘 분산되지 못하고 응집체를 형성하고 있다는 것은 HA와 기지재 PEEK 사이의 친화력이 약함을 시사한다. 따라서 시험 도중 충전재가 기지재에서 쉽게 탈착이 되면서 복합재의 파단이 유도되며 강도가 감소하게 된다. 이와 같은 고분자 기지재 내에서의 HA의 분산성이 좋지 않은 것은 고분자/HA 복합재에서 흔히 관찰되는 현상이다 [57]. 반면 PEEK/m-HA 복합재의 경우 m-HA 입자들이 비교적 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다(그림 11c, 11d). PEEK/m-HA(20)의 경우 몇몇 응집된 m-HA 덩어리들이 관찰되었지만, 그 크기가  $1\ \mu\text{m}$  이하로 PEEK/HA 복합재들에 비해 작았다. HA의 표면 개질을 통해 충전재와 기지재 PEEK 사이의 계면접착력이 향상되고, 충전재 간의 응집력은 감소된 결과이다. 따라서 굴곡 탄성률 및 파단 연신율 모두 PEEK/m-HA에서 PEEK/HA에 비해 우수한 결과를 보였고, 최종적으로 더 뛰어난 굴곡 강도를 보였다.

PEEK/m-GO(0.5)/m-HA/CF(10) 복합재들에서도 비슷한 경향의 m-HA의 분산이 관찰되었다(그림 12). 10 wt% 첨가 후 고르게 분산되어

있던 m-HA가 함량이 20, 30 wt%로 늘어나면서 응집체를 형성하였다. 10 wt%의 m-HA 첨가 시까지 유지되던 굴곡 강도가 함량이 늘어나면서 조금씩 감소하는 원인을 이에서 파악할 수 있다. 다음으로 CF의 분산 상태 역시 분석하였는데, 마이크로 크기의 CF는 기본적으로 충전재끼리 응집하려는 경향은 보이지 않았다(그림 13). 그러나 CF와 기지재 PEEK 간의 틈(void)이 존재하였는데, 이로부터 둘 사이의 계면접착력이 좋지 않음을 유추할 수 있었다. CF는 복합재의 기계적 물성을 향상시킨 주요한 요인이었지만, 이 관찰 결과로부터 추가적인 개선의 여지가 있음을 알 수 있다. HA와 동일한 방식으로 CF의 표면을 실란계 커플링제로 개질하여 복합재에 첨가한다면 더 뛰어난 기계적 물성의 향상을 기대할 수 있을 것이다.

### 3.3 복합재의 생체 활성화 및 생체 적합성

척추 임플란트가 인체 내에서 안정적으로 고정되고 뼈의 성장을 촉진시킬 수 있으려면 표면에서 새로운 인회석 층을 성장시킬 수 있는 능력이 있어야 한다. 복합재의 생체 활성화 유무는 복합재 시편을 5배 SBF 용액에 7일 동안 담근 후, 그 표면에 인산칼슘 층이 자라는 지를 확인함으로써 관찰하였다. 두 종류의 복합재 PEEK/m-GO(0.5)/CF(10)와 PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10)을 시험하였다. 7일 동안 5배 SBF 용액에 담근 후 PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10) 시편 표면에서는 인산칼슘 층이 형성된 것을 확인할 수 있었다(그림 14b, 14c). 반면 PEEK/m-GO(0.5)/CF(10) 시편의 표면에서는 일부 불순물만 관찰될 뿐 인산칼슘의 성장이 확인되지 않았다(그림 14a). SBF



용액 내에서의 인산층의 형성은 용액 내 존재하는 이온과 시편의 표면 사이의 이온 반응에 의해 일어난다[58]. 복합재에 m-HA를 첨가함으로써 음전하를 띠는 인산 이온이 표면에 존재하게 되고, 이것이 SBF 용액 내 칼슘 이온과 상호작용하면서 칼슘 비중이 높은 비결정 인산칼슘(amorphous calcium phosphate, ACP) 층이 형성된다. 이 양전하를 띠는 층은 곧이어 용액 내 인산 이온들과 반응하며 이번엔 칼슘 비중이 낮은 ACP 층이 형성된다. 이렇게 칼슘 비중이 높고 낮은 ACP 층들이 차례로 쌓이다 자연스레 결정화가 일어나면서 최종적으로 인회석 층이 형성된다[58]. 본 연구에서 시험한 두 복합재의 서로 다른 결과로 미루어 보아 HA와 같은 생체 활성 물질의 첨가 유무가 복합재의 생체 활성에 결정적인 역할을 한다고 결론 지을 수 있다.

복합재 표면의 친수성 소수성 확인을 위해 물과의 접촉각을 측정해보았다(그림 15). 그 결과 PEEK의 접촉각은  $86.8^{\circ} \pm 1.6^{\circ}$ 로 낮은 친수성을 나타내었다. 이는 기존에 보고된 PEEK 접촉각 결과들과 유사한 값이었다[59]. 복합재에 10 wt%의 CF를 첨가하자 접촉각은  $97.5^{\circ} \pm 1.0^{\circ}$ 로, 표면의 소수성이 더욱 높아지는 걸 확인할 수 있었다. 이후 m-GO와 30 wt%의 m-HA가 첨가되자, 접촉각이 낮아지며( $66.1^{\circ} \pm 5.0^{\circ}$ ) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10)은 약간의 친수성을 띠는 것을 확인하였다. 인체 내에 임플란트 삽입 시, 임플란트가 뼈와 유착되는 초기 과정에서 많은 세포 및 단백질 흡착 과정이 수반되는데, 이는 소수성 표면에서는 촉진되기 어렵다[60, 61]. 따라서 임플란트를 위한 소재 제작 시 소재가 소수성을 띠는 것을 지양해야 한다. 복합체 내 CF의 함량이 늘어날수록 복합재는 더 우수한 기계적 물성을 나타내

는 것을 확인했으나, 이는 동시에 소재의 소수성을 지나치게 높일 수 있다. 그리하여 기계적 물성이 조금 낮더라도 CF 함량이 20, 30 wt%인 복합재보다 CF의 함량은 10 wt%로 제한하여 m-HA의 함량을 높인 PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10)이 기계적 물성, 생체 활성 및 친수성을 모두 만족하는 가장 적합한 충전재 조합의 복합재라고 결론 지었다.

추가적으로 제작한 PEEK/m-GO/m-HA/CF 복합재의 생체 적합성, 즉 체내에서의 독성 여부를 평가하였다. 본 실험은 직접 제작한 복합재 시편을 성균관대학교에 보내어 진행하였다. 생체 적합성 평가는 세포 독성 평가와 체내 삽입 실험으로 나누어 진행되었다. 세포 독성 평가는 ISO 10993-5의 시험법 중 추출액에 의한 평가를 진행하였다. 복합재 시편은 phosphate buffered saline (PBS) 용액에 72시간 담근 뒤에 얻어진 추출액을 세포에 처리하여 48시간 동안 배양한 뒤 세포 생존도를 평가하였다. 세포 생존도는 MTT 시약(3-(4,5-Dimethylthiazol-2-Yl)-2,5-Diphenyltetrazolium Bromide)을 처리한 뒤 흡광도를 분석하여 정량적으로 평가하였다. 그 결과 세포 생존도가 ISO 기준에 해당하는 70% 이상으로 나타나, 제작한 PEEK/m-GO/m-HA/CF 복합재가 세포 독성을 띠지 않는 것을 확인하였다. 체내 삽입 실험의 경우 복합재 시편의 소동물(SD-Rat)의 목덜미와 등 부위의 피하조직 내부에 삽입 후 2달이 지난 후 대식세포의 발현을 관찰하여 염증반응이 일어나는지를 평가하였다. 그 결과 PEEK/m-GO/m-HA/CF 복합재는 염증반응을 일으키지 않았다. 따라서 본 연구에서 제작한 복합재는 생체 적합성을 지니는 것으로 결론을 내릴 수 있었으며, 이는 복합재 상용화의 결정적인 요인이 될 수 있다.

표 II-2. PEEK에 GO 또는 HA가 첨가된 복합재의 굴곡 물성

	<b>Flexural Modulus (GPa)</b>	<b>Flexural Strength (MPa)</b>	<b>Flexural Strain at Break (%)</b>
PEEK	3.9( $\pm$ 0.1)	156( $\pm$ 4)	-
PEEK/GO(0.5)	4.1( $\pm$ 0.2)	161( $\pm$ 3)	-
PEEK/GO(1.0)	4.4( $\pm$ 0.1)	156( $\pm$ 2)	10.2( $\pm$ 1.1)
PEEK/m-GO(0.5)	4.3( $\pm$ 0.1)	170( $\pm$ 4)	-
PEEK/m-GO(1.0)	4.6( $\pm$ 0.1)	163( $\pm$ 1)	11.0( $\pm$ 0.7)
PEEK/HA(10)	4.5( $\pm$ 0.1)	117( $\pm$ 4)	2.9( $\pm$ 0.1)
PEEK/HA(20)	4.8( $\pm$ 0.1)	96( $\pm$ 3)	2.3( $\pm$ 0.1)
PEEK/m-HA(10)	4.5( $\pm$ 0.1)	156( $\pm$ 3)	5.0( $\pm$ 0.1)
PEEK/m-HA(20)	5.4( $\pm$ 0.2)	149( $\pm$ 5)	3.4( $\pm$ 0.3)

표 II-3. PEEK에 m-GO, m-HA, 그리고 CF가 첨가된 복합재의 굴곡 물성

	<b>Flexural Modulus (GPa)</b>	<b>Flexural Strength (MPa)</b>	<b>Flexural Strain at Break (%)</b>
PEEK	3.9( $\pm$ 0.1)	156( $\pm$ 4)	-
PEEK/m-GO(0.5) /CF(10)	5.9( $\pm$ 0.3)	188( $\pm$ 2)	5.1( $\pm$ 0.4)
PEEK/m-GO(0.5) /m-HA(10)/CF(10)	7.0( $\pm$ 0.2)	188( $\pm$ 2)	3.9( $\pm$ 0.2)
PEEK/m-GO(0.5) /m-HA(20)/CF(10)	9.1( $\pm$ 0.2)	173( $\pm$ 3)	2.3( $\pm$ 0.1)
PEEK/m-GO(0.5) /m-HA(30)/CF(10)	10.5( $\pm$ 0.2)	161( $\pm$ 6)	1.8( $\pm$ 0.1)
PEEK/m-GO(0.5) /m-HA(10)/CF(20)	11.6( $\pm$ 0.4)	230( $\pm$ 2)	2.6( $\pm$ 0.1)
PEEK/m-GO(0.5) /m-HA(10)/CF(30)	16.5( $\pm$ 0.2)	264( $\pm$ 5)	2.2( $\pm$ 0.1)

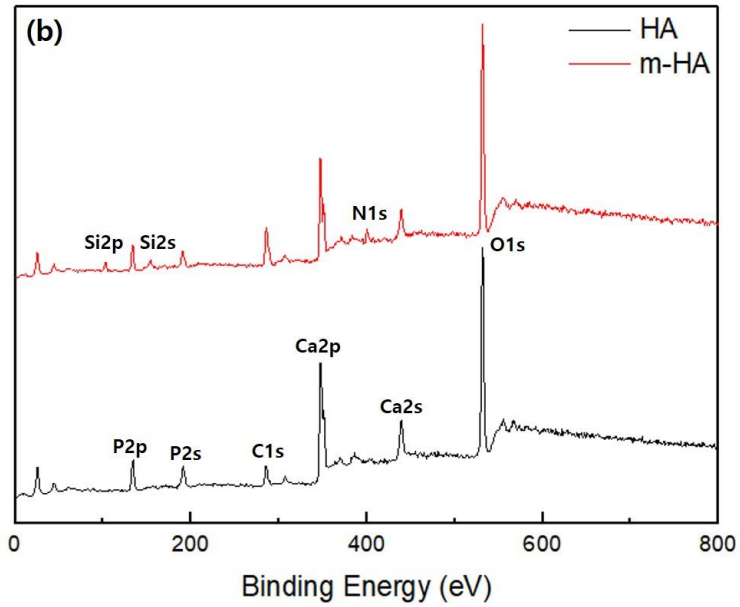
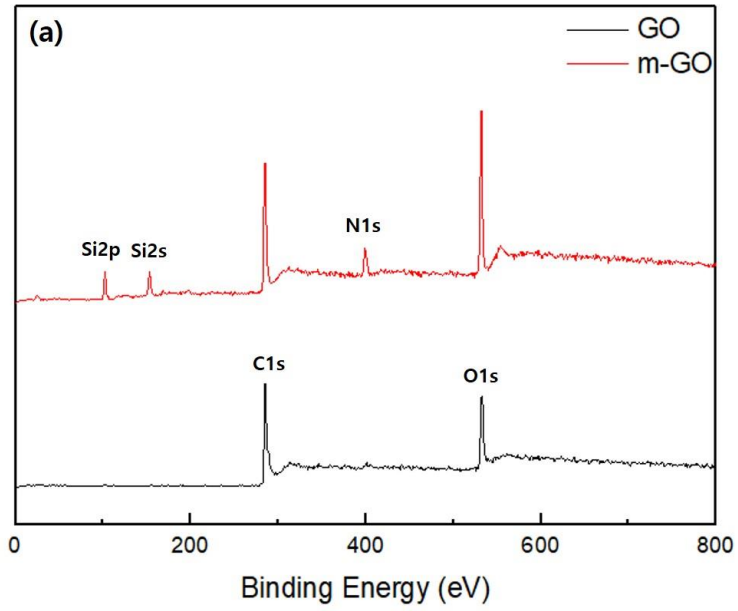


그림 II-3. GO와 HA의 개질 전후 XPS 결과

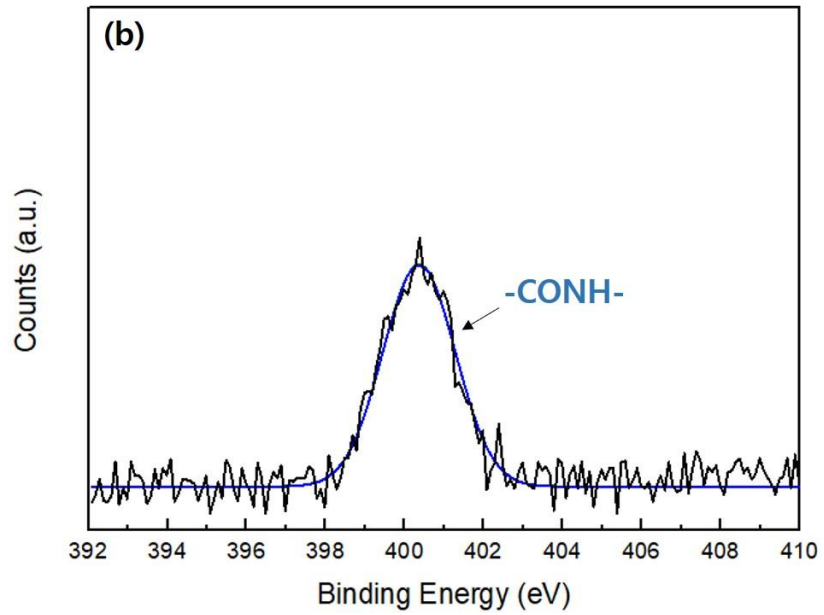
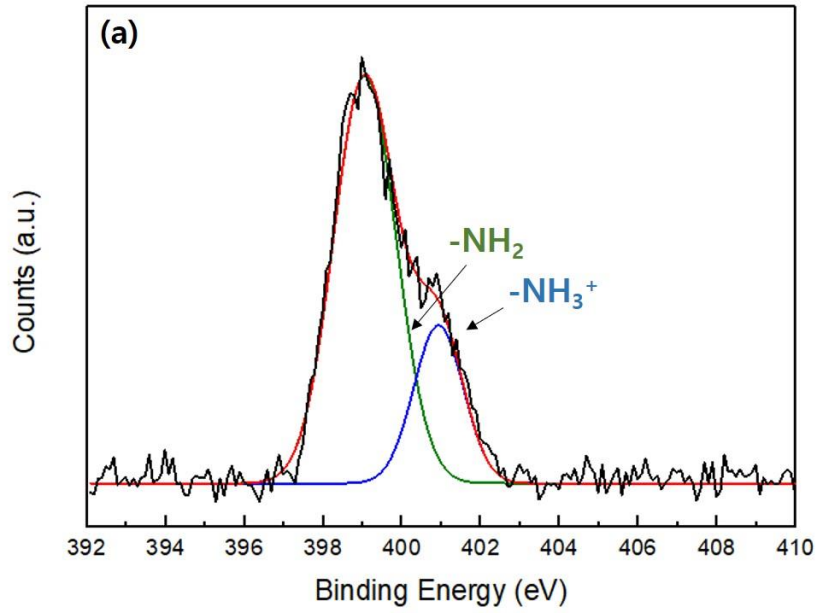


그림 II-4. m-GO와 m-HA의 XPS N 1s 피크

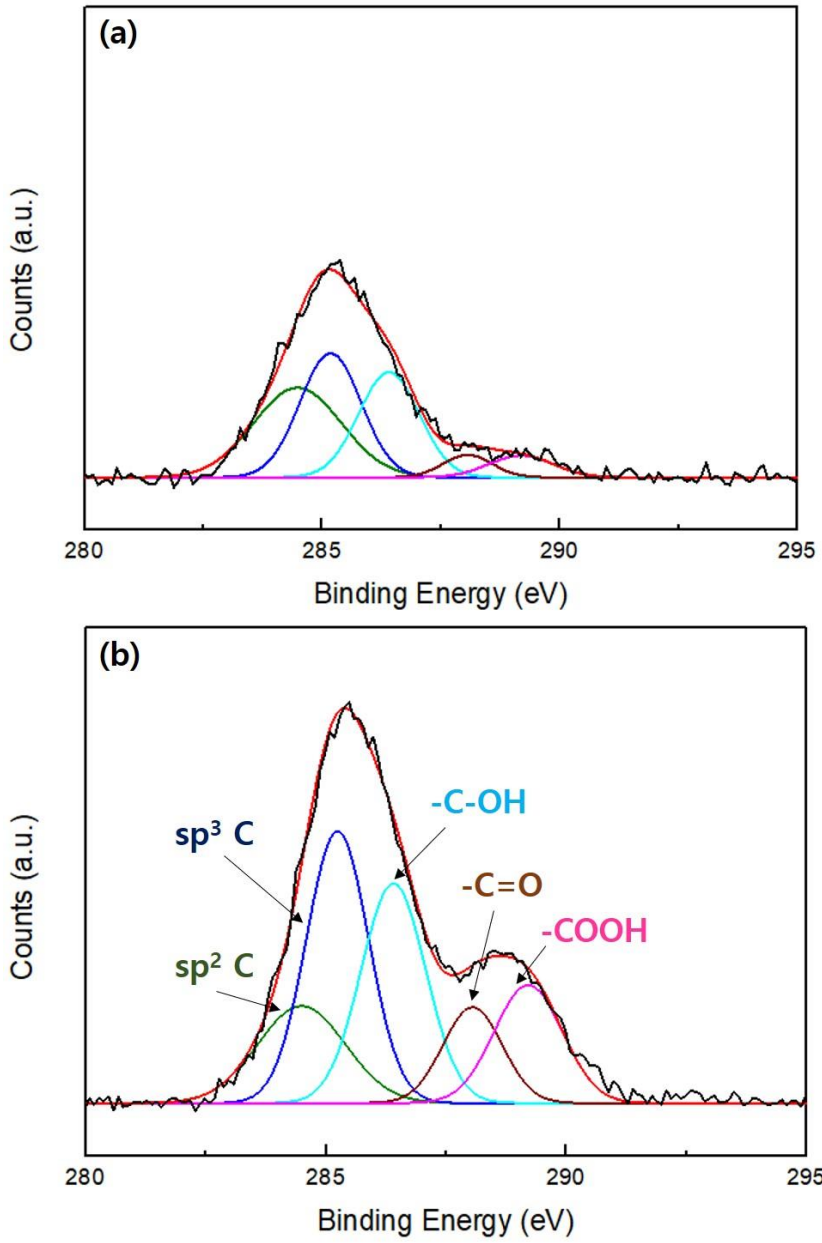


그림 II-5. HA와 m-HA의 XPS C 1s 피크

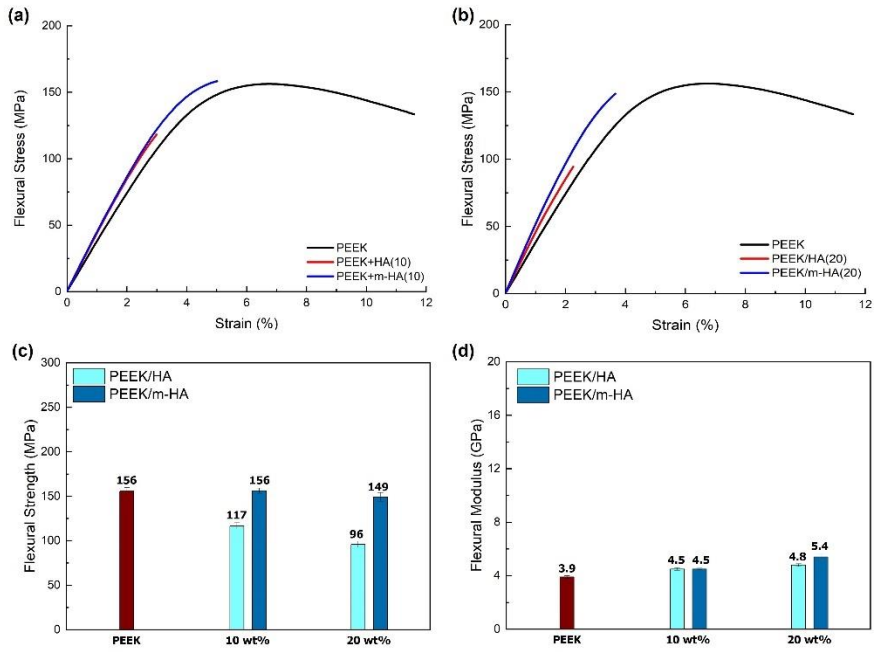


그림 II-6. PEEK/HA 및 PEEK/m-HA 복합재의 (a), (b) s-s curve, (c) 굴곡 탄성률 및 (d) 굴곡 강도



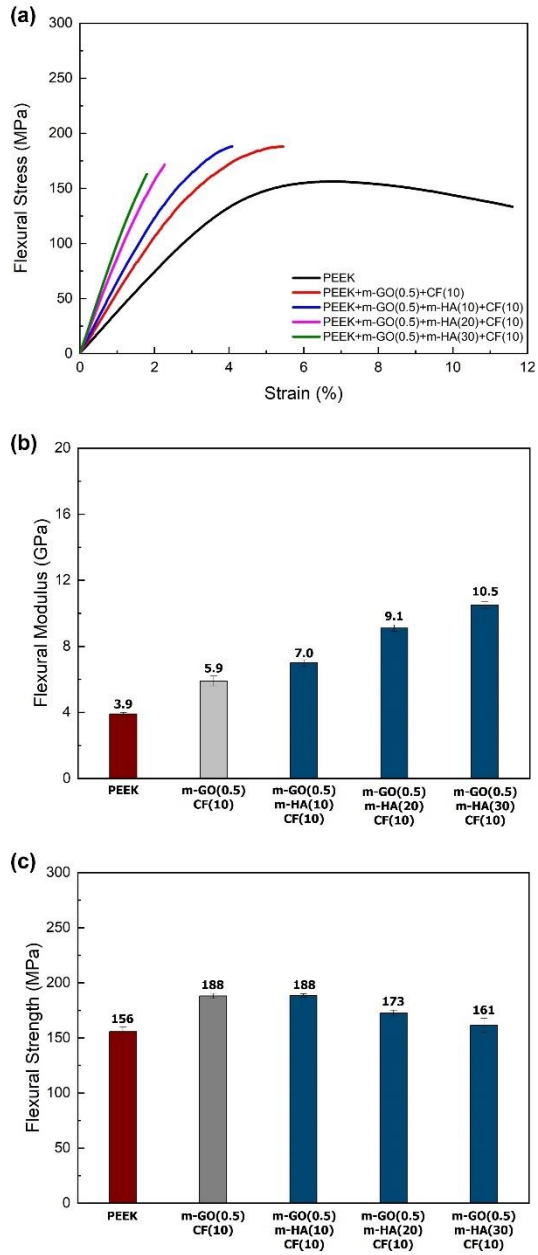


그림 II-7. PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(0, 10, 20, 30)/CF(10) 복합재의  
 (a) s-s curve, (b) 굴곡 탄성률 및 (c) 굴곡 강도

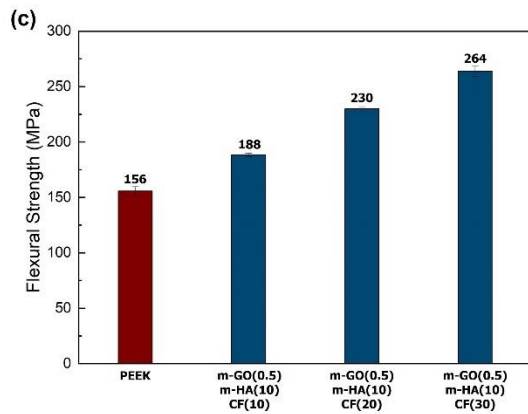
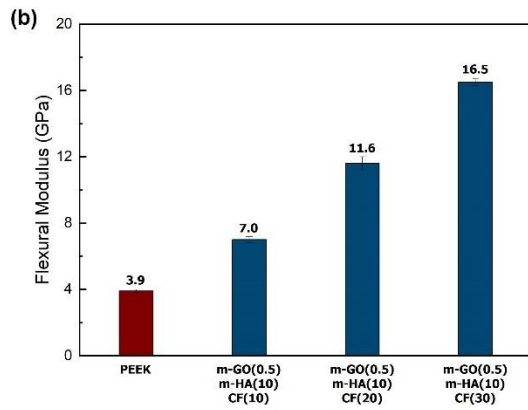
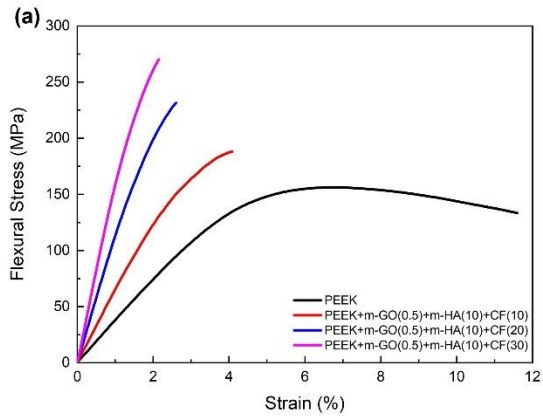


그림 II-8. PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(10)/CF(10, 20, 30) 복합재의  
(a) s-s curve, (b) 굴곡 탄성률 및 (c) 굴곡 강도

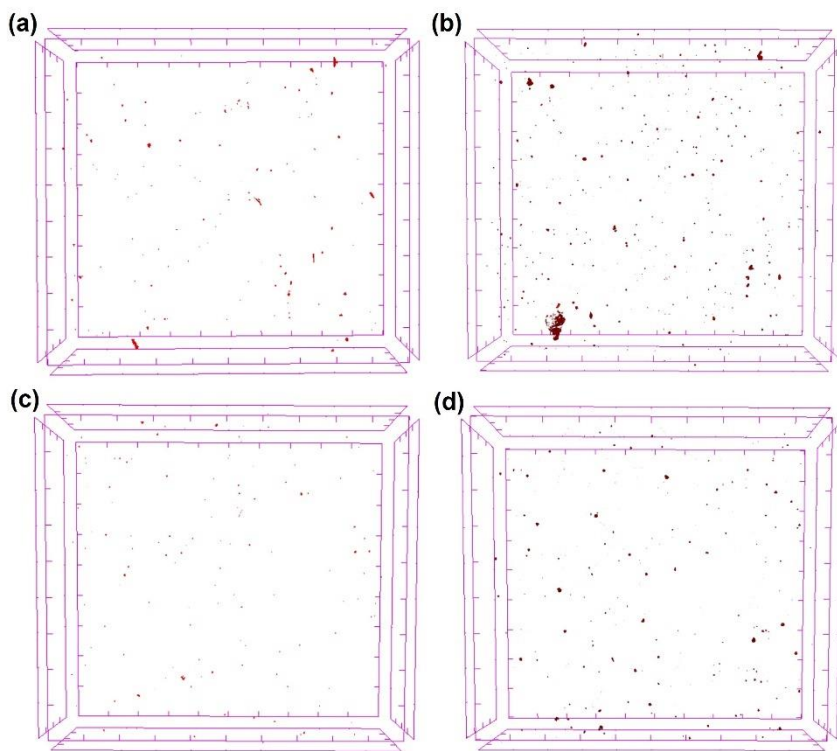


그림 II-9. PEEK/GO 및 PEEK/m-GO 복합재의 3D-micro CT  
결과; (a) PEEK/GO(0.5), (b) PEEK/GO(1.0),  
(c) PEEK/m-GO(0.5), (d) PEEK/m-GO(1.0)

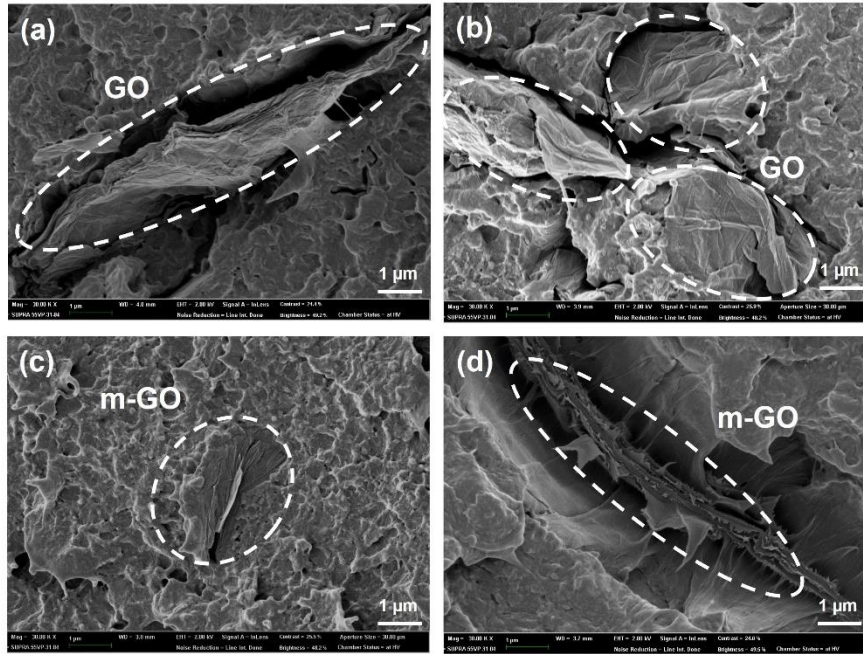


그림 II-10. PEEK/GO 및 PEEK/m-GO 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과; (a) PEEK/GO(0.5), (b) PEEK/GO(1.0), (c) PEEK/m-GO(0.5), (d) PEEK/m-GO(1.0)

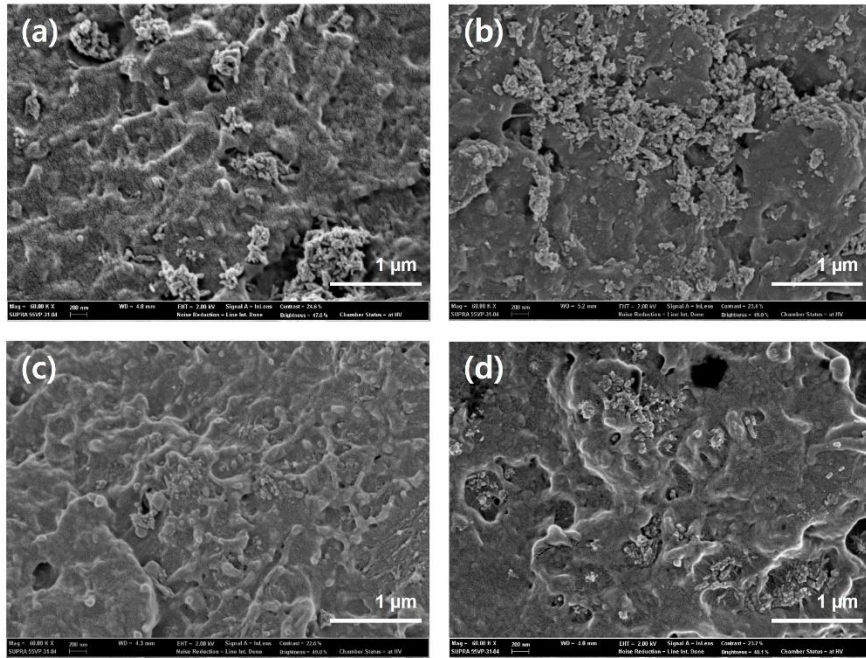


그림 II-11. PEEK/HA 및 PEEK/m-HA 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과; (a) PEEK/HA(10), (b) PEEK/HA(20), (c) PEEK/m-HA(10), (d) PEEK/m-HA(20)

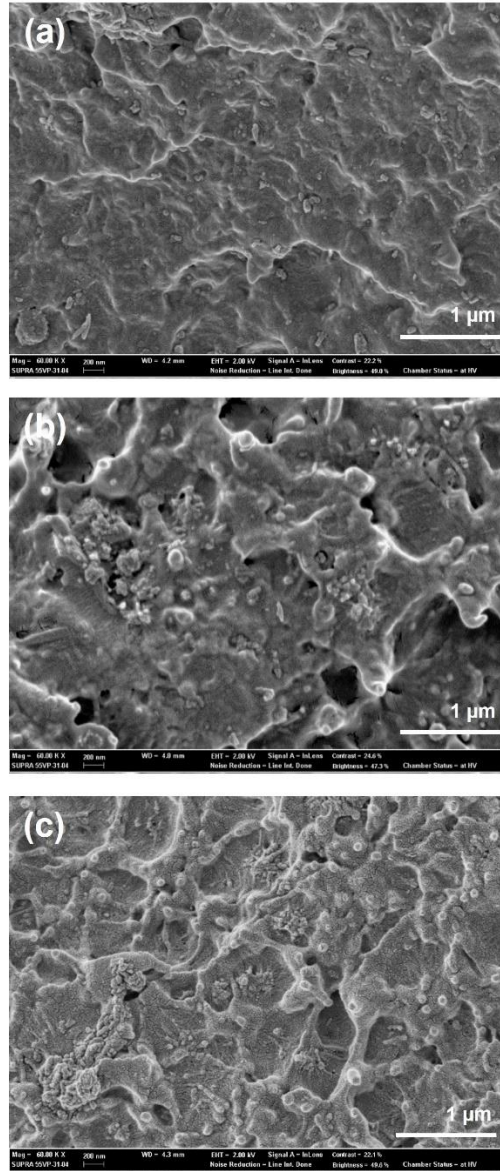


그림 II-12. (a) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(10)/CF(10),  
 (b) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(20)/CF(10),  
 (c) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10)  
 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과

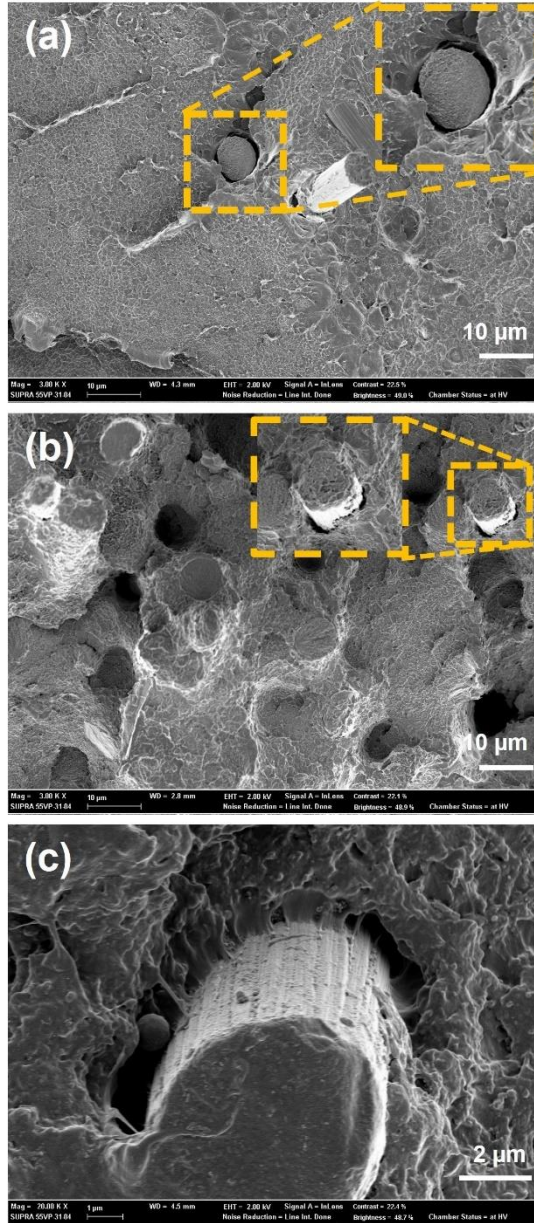


그림 II-13. PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10) 복합재 파단면의 CF SEM 관찰 결과

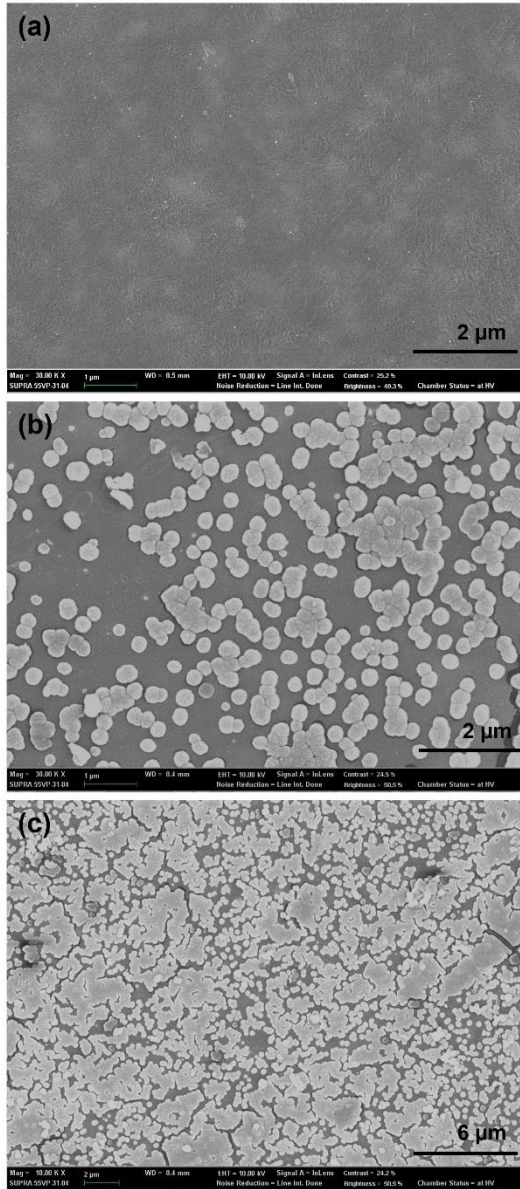


그림 II-14. 5배 SBF 용액에 7일 간 담근 후 복합재 시편의 표면 SEM 관찰 결과; (a) PEEK/m-GO(0.5)/CF(10), (b), (c) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10)



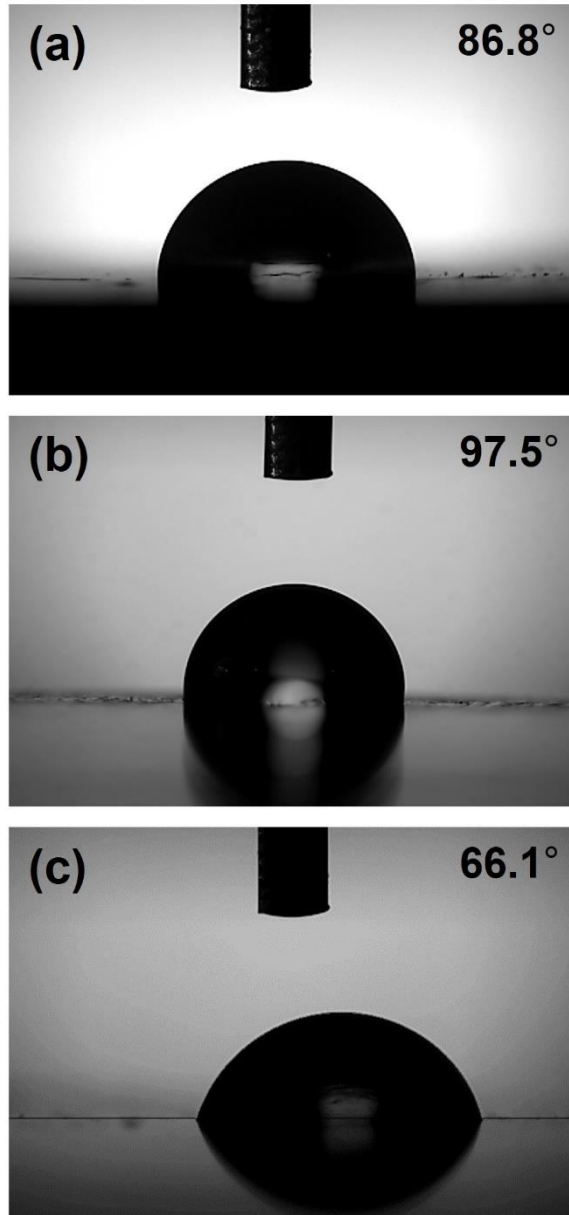


그림 II-15. 복합재 시편 표면 위 증류수 접촉각 실험 결과;  
(a) PEEK, (b) PEEK/CF(10),  
(c) PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10)

## 4. 연구 요약

척추 임플란트로서의 사용을 위한 고분자 소재의 개발을 위해 PEEK/m-GO/m-HA/CF 복합재를 제작하여 기계적 물성, 생체 활성, 그리고 물과의 접촉각을 측정하였다. 사용한 충전재 중 HA는 복합재 표면에서 일종의 기핵체로서 인산 칼슘 층을 쌓으며 복합재의 생체 활성에 결정적인 역할을 하였다. 기계적 물성의 측면에서는 HA가 기본적으로 단단한 물질이라는 점에서 복합재의 탄성률을 강화시켰다. 강도는 개질하지 않은 HA의 첨가 시 강하게 떨어졌지만, 개질한 HA를 사용함으로써 첨가 후에도 강도를 유지할 수 있었다. 또한 HA는 친수성 물질로 복합재 전반의 친수성을 높이는 데도 역할을 하였다. CF의 경우에는 효과적으로 탄성률 및 강도를 향상시키며 기계적 물성 강화에 주요한 역할을 하였다. 마지막으로 GO의 경우 첨가 시 탄성률과 굴곡 강도 모두 소폭 상승하는 것을 보았으며, 복합재의 친수성을 향상시키는 것도 볼 수 있었다. GO의 첨가가 복합재의 기능에 어떤 결정적인 역할을 한다고 보기는 어렵지만 0.5 wt% 라는 HA와 CF에 비해 훨씬 적은 첨가량으로 기계적 물성과 친수성 모두에서 어느 정도 보조적인 역할을 하고 있어 충전재로 사용한 의의가 있었다. 따라서 제작한 PEEK/m-GO/m-HA/CF 복합재들은 인간 뼈에 준하는 탄성률과 굴곡 강도를 지녔고, PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10) 복합재는 생체 활성을 지니면서 표면이 친수성을 띠는 것을 확인하였다. 기계적 물성을 향상시킬 충전재로 CF에만 의존하지 않고 GO를 함께 사용함으로써, 또 GO와 HA를 개질하여 사

용함으로써 CF의 함량을 10 wt%만 첨가시켜도 우수한 기계적 물성을 지니는 복합재를 얻을 수 있었다. PEEK/m-GO/m-HA/CF 복합재는 이전에 보고된 바 없는 소재로서 고분자의 기계적 물성과 생체 활성을 함께 향상시켰고, 독성을 지니 않는 것으로 평가되어 척추 임플란트로서의 사용을 가능하게 하였다.

### III. PEEK/HA 나노 섬유(HANF)/CF 복합재의 제조 및 특성 평가

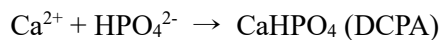
#### 1. 서론

뼈를 성장시킬 수 있는 HA의 특징을 이용하고자, 많은 연구에서 고분자와 HA의 복합재를 제작하여, HA가 고분자 소재에 없던 생체 활성을 보완해주는 것이 체외 및 동물 실험을 통해 보고되었다[15-17]. 하지만 HA와 고분자 기지재 간의 낮은 친화력으로 HA가 복합재 내에서 응집이 되어 기계적 물성을 희생시키지 않고 다량의 HA를 첨가하는 것이 어려웠다. 이에 대한 해결 방안으로 II장에서는 HA 나노 입자의 표면을 실란계 커플링제로 개질한 m-HA를 이용하여 기지재 PEEK와의 상호작용을 높이고자 했다. 그 결과 PEEK/HA 복합재와 비교해 높은 PEEK/m-HA의 기계적 물성, 복합재 내에서의 더 고른 충전재의 분산 등을 통해, 표면 개질로 인한 PEEK와 m-HA 사이의 개선된 계면접착력의 효과를 보았다. 하지만 m-HA는 첨가 시에 지나친 기계적 강도의 저해를 피하게는 해주었지만, 강도를 상승시키는 효과는 없었다.

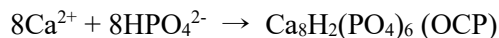
본 장에서는 기지재와 충전재 간의 친화력 보다 충전재의 형태가 기계적 물성에 미치는 영향에 주목하였다. 중횡비가 높은 섬유 충전재는 연동(interlocking), 균열 편향(crack deflection), 브리징(bridging), 풀아웃(pull-out) 등의 기작을 통해 복합재에 응력이 가해졌을 시 효

과적으로 받아들이며 과단을 지연시키는 것으로 알려져있다[62-65]. 따라서 복합재의 기계적 물성을 향상시키는 데 있어 구형에 가까운 입자보다 효과적이다. 이전 장에서는 직경 20 nm, 길이 150 - 200 nm 인 중횡비 10 이하의 막대 형태 입자의 HA를 사용하였는데, 본 장에서는 HA를 그보다 높은 중횡비를 지니는 HA 나노 섬유(HA nanofiber, HANF)로 제작하여 섬유 충전재가 지니는 물성 강화 효과를 적용시키고자 했다. Chen은 HA를 섬유 형태로 합성하여 bisphenol A glycidyl methacrylate (bisGMA)/triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)의 치과용 수지에 10 wt% 첨가해 복합재를 제작하였을 때 굴곡 강도가 수지에 비해 22% 상승하는 결과를 보고하였다[66]. 이에 미루어보아 PEEK를 비롯한 고분자 소재에도 HANF를 응용할 수 있을 것으로 보였다.

HANF를 합성하는 방법은 열수 처리 공정, 모의 체액에서의 합성, 계면 활성제 첨가 등의 다양한 사례들이 보고되었다[67-70]. 본 연구에서는 urea를 통한 pH의 조절을 통해 HANF를 제작하는 방식을 택하였다[71]. 인산칼슘은 pH에 따라 선호되는 상이 다르다. pH 2.4 - 3.1 범위에서는 다음과 같이 dicalcium phosphate anhydrate (DCPA)가 형성된다:

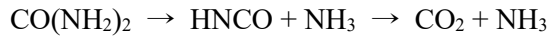


이 때 DCPA는 판상 형태를 지닌다. 반면 pH 3.3 - 5.5 범위에서는 다음과 같이 octacalcium phosphate (OCP)가 선호된다:

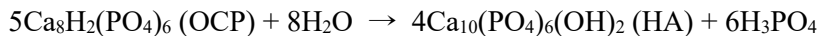
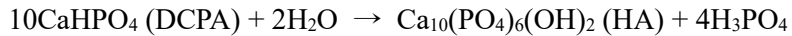


형성된 OCP는 가늘고 긴 블레이드 형태를 지닌다. 그리고 pH 6 이상에서는  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 의 HA가 선호된다. 칼슘과 인산 이온은 pH

2.4 이하에서 물에 완전히 녹는다. 이온들을 다 녹인 상태로 85 °C 이상에서 aging을 시켜주면 다음과 같이 urea가 분해되어 NH<sub>3</sub>가 형성되며 용액의 pH가 오르게 된다:



용액의 pH가 서서히 오르면 녹아 있던 이온들이 침전되며 DCPA와 OCP가 먼저 형성이 된다. 이 상태로 pH가 6 이상까지 오르게 되면 먼저 형성된 DCPA와 OCP는 기존의 판상 및 블레이드 형태는 유지한 채 상만 다음과 같이 HA로 변하게 된다:



HANF의 합성은 위와 같이 pH에 따라 변하는 인산칼슘의 형태와 상을 이용한 것으로, 낮은 pH에서 형성된 OCP를 pH를 높여 형태는 유지한 채 상만 HA로 변화시켜 가늘고 긴 블레이드 형태의 HA를 얻는 것이다.

직접 제작한 HANF는 PEEK에 함량 별로 첨가되어 기계적 물성을 측정하였다. 이를 통해 HA의 형태적 개질이 복합재의 기계적 물성에 미치는 효과를 확인하였다. 그리고 복합재 내 HANF의 분산 상태를 확인하여 HA 나노 입자와 어떤 다른 양상을 띠는 지를 관찰하였다. CF를 추가로 첨가하여 최종적으로는 3성분계의 PEEK/HANF/CF 복합재를 제작해 피질골에 준하는 높은 기계적 물성을 지니는 복합재를 만들려고 하였고, SBF 용액에서의 실험을 통해 HANF 첨가를 통한 소재의 생체 활성 향상 또한 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에 사용된 PEEK는 Victrex의 450PF 제품이며, 평균 입자 크기는 50  $\mu\text{m}$ , 용융 온도는 343  $^{\circ}\text{C}$ , 밀도는 1.30  $\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. Milled CF는 Zoltek 사의 PX 35 제품을 구매하였고, 평균 길이는 150  $\mu\text{m}$ , 평균 직경은 7.2  $\mu\text{m}$ , 밀도는 1.81  $\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. HA 분말은 Nanjing Emperor Nanomaterials의 HAP04 제품을 구매하였고, 평균 직경이 20 nm, 평균 길이가 150 - 200 nm, 비표면적이 80  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. Calcium nitrate tetrahydrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ammonium phosphate dibasic ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), 그리고 urea는 Sigma Aldrich에서 구입하였다. 질산( $\text{HNO}_3$ , 70%)과 에탄올은 대정화금에서 구입하였다.

### 2.2 HANF 합성

같은 부피의 0.16 M  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  수용액, 0.1M  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  수용액, 0.5 M urea 수용액을 준비하였다. 마그네틱바로 교반 시키면서  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  수용액에  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  수용액을 dropwise로 첨가시켰다. 이후 1시간 추가로 교반 시켜주어 수용액이 잘 혼합되게 하였다. 이후 pH를 측정하면서 0.5M  $\text{HNO}_3$  수용액을 dropwise로 첨가하였다. 이는 pH가 2.1 ~ 2.3에 도달할 때까지 진행되었다. 그 후 urea 수용액을 혼합물에 첨가하였고, 최종 혼합 용액은 입구를 밀봉한 뒤 95  $^{\circ}\text{C}$

로 설정된 오븐에서 120시간 동안 aging되었다. 이후 vacuum filtration으로 aging 동안 형성된 HANF 침전물을 얻고, 이를 증류수로 5회, 에탄올로 2회 세척하여 잔류 이온과 물을 제거하였다. 최종적으로 얻은 HANF는 24시간 동안 70 °C에서 건조되었다.

### 2.3 복합재 제작

PEEK 기지재에 충전재를 다양한 조성으로 첨가하여 복합재를 제작하였고, 조성은 표 1에 나와있다. PEEK와 각각의 충전재는 개별적으로 에탄올에 분산되어 마그네틱바로 교반 시켰다. HA와 HANF의 경우 에탄올에 분산된 채로 1시간 동안 초음파 처리해준 뒤 교반 시켰다. 어느 정도 교반 후, PEEK 현탁액에 충전재 현탁액들이 약 12시간의 간격을 두고 차례로 첨가되었다. 이 때 HA/HANF, 그리고 CF의 순서로 첨가되었다. 모든 현탁액들이 섞인 후에 추가로 12시간 더 마그네틱바로 교반 시켜준 뒤 진공 상태에서 걸러주어 복합재 분말을 얻었다. 이 분말은 진공 상태로 80 °C에서 24시간 동안 건조되었다. HANF와 복합재 제작의 대략적 scheme은 그림 1에 나와 있다.

본 연구에서 충전재의 무게분율(wt%)은 충전재 명 뒤에 괄호로 표시하였다. 예를 들어, PEEK/HANF(10)/CF(10)은 10 wt%의 HANF와 10 wt%의 CF가 포함된 복합재를 의미한다.

### 2.4 분석



합성한 HANF는 Carl Zeiss 사의 SUPRA 55VP 모델의 전계 방출형 주사 전자 현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)을 이용하여 형태와 크기를 관찰하였다. Bruker 사의 D8 Advance 모델의 X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 장비를 사용하여 그 결정 구조를 분석하였다. Cu-K $\alpha$  방사선을 사용하여 10 - 60° 범위의 2 $\theta$ 를 분석하였다. 추가적인 구조 분석은 Bruker 사의 TENSOR27 모델의 적외선 분광(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, FT-IR) 장비로 이루어졌다.

복합재의 기계적 물성 평가를 위해 굴곡 시험을 진행하였다. 굴곡 시편은 80 mm  $\times$  10 mm  $\times$  4 mm 크기로 Bautek 사의 BA-915A 사출 성형기를 사용하여 성형 온도 390 °C, 몰드 온도 200 °C의 조건으로 제작하였다. 시편의 결정화도를 높이기 위해 220 °C에서 4시간 열처리 후 사용하였다. 굴곡 시험은 Lloyd 사의 LR10K 모델의 만능 재료 시험기(Universal Testing Machine, UTM)를 사용해 ISO 178 규격에 따라 하중 속도 2.0 mm/min으로 진행되었다.

복합재 내부의 형태학 관찰을 위해 SEM을 이용하였다. 시편을 액체 질소에 30초 이상 담근 후 충격을 가하여 고분자 지지체의 연신이 없는 복합재 파단면을 얻었다.

복합재의 생체 활성 평가를 위해 Bautek 사의 BA-915A 사출 성형기로 굴곡 시편과 동일한 조건에서 10 mm  $\times$  10 mm  $\times$  4 mm 크기의 시편을 얻었다. 그리고 구매한 5배 SBF 용액에 시편을 담가 37 °C에서 7일 동안 두었다. 이후 시편들을 꺼내 물로 가볍게 씻은 뒤 60 °C에서 건조 후 표면의 변화를 SEM으로 관찰하였다.

복합재 표면 접촉각은 펨토바이오메드 사의 Smartdrop 접촉각 측

정기 장비를 사용하여 분석하였다. 3  $\mu\text{L}$ 의 증류수 방울을 시편 표면에 떨어뜨린 뒤 접촉각을 측정하였다.

표 III-1. PEEK 복합재의 충전재 함량 조성

	HA or HANF content (wt%)	CF content (wt%)
PEEK/HA	10	-
or		
PEEK/HANF	20	-
	10	10
	10	20
PEEK/HANF/CF	10	30
	20	10
	20	20

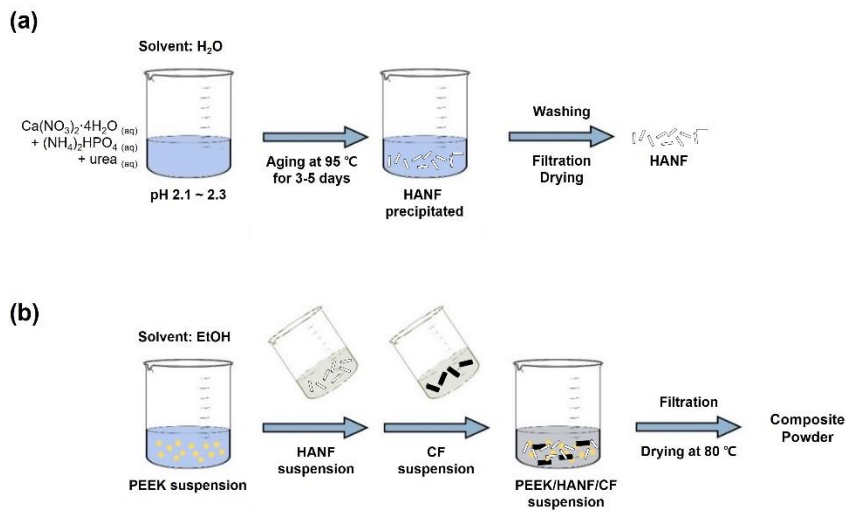


그림 III-1. (a) HANF 합성 및 (b) PEEK/HANF/CF 복합재 제작  
모식도

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 HANF의 특성

합성한 HANF의 특성 파악을 위해 결과물을 SEM, XRD, 그리고 FT-IR로 분석하였다. 먼저 SEM으로 결과물의 형태학을 관찰한 결과 블레이드 형태의 긴 섬유가 만들어진 것을 확인하였다(그림 2). 결과물의 평균 직경은 500 nm, 평균 길이는 200  $\mu\text{m}$ 로, 종횡비 약 40의 섬유를 얻었다. 앞에서 언급하였듯, HANF는 pH 조절을 통해 DCPA와 OCP의 형태는 유지한 채 인산칼슘의 상만 변화시켜 얻는다. 이때 DCPA는 판상 형태가 우세하고 OCP는 칼날/블레이드 형태가 우세한데, 합성 결과물이 블레이드 형태를 지니고 있다는 점에서 합성 시 OCP로부터의 전환이 우세했음을 유추할 수 있다.

XRD 분석을 통해 합성한 결과물의 결정 구조를 분석하였다(그림 3a). 그 결과 문헌에 나온 HA의 XRD 분석 결과와 동일한 피크를 나타내는 것을 확인하였다[72, 73]. 추가로 FT-IR 분석 결과 문헌에 보고된 carbonated HA와 유사한 피크들을 보였다(그림 3b)[74, 75]. 1089와 1010  $\text{cm}^{-1}$ 에 위치한 피크들은 비대칭 P-O 신장에 기인하며, 961과 600  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크들은 각각 P-O 대칭 신장과 평면 내 굽힘에 기인했다. 872  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크는  $\text{CO}_3$ 의 굽힘에, 1419와 1455  $\text{cm}^{-1}$ 의 피크들은 각각 A와 B 유형  $\text{CO}_3$ 의 대칭 신장으로 인해 나타났다. 이러한 XRD와 FT-IR 결과를 바탕으로 합성 결과 AB 유형의 carbonated HA가 만들어졌다고 결론을 내렸고, 합성 과정에서 pH 조절을 통한 HA

로의 인산칼슘 상변화가 제대로 이루어진 것을 확인하였다. 합성된 HANF의 결정화도는 XRD 결과를 바탕으로 다음과 같이 계산하였다 [76]:

$$X_c = 1 - \frac{V_{112/300}}{I_{300}}$$

여기서  $I_{300}$ 은 (300) 피크의 세기,  $V_{112/300}$ 은 (112)와 (300) 피크 사이의 증공(hollow)의 세기를 나타낸다. 합성된 HANF의 결정화도를 계산한 결과는 83%였다.

### 3.2 복합재의 기계적 물성 및 형태학

PEEK에 HANF 첨가가 기계적 물성에 미치는 영향을 보기 위해 PEEK/HANF 복합재의 굴곡 특성을 먼저 분석하였다(표 2). 이전 장에서 PEEK에 나노 크기의 HA 입자를 개질 없이 첨가할 시, 탄성률은 소폭 증가하지만 굴곡 강도와 연신율이 급격히 감소하는 것을 확인하였다. HA가 탄성률이 높은 단단한 물질이지만 기지재 PEEK와의 친화력이 약해 복합재 내에서 강하게 응집되어 나타나는 현상이었다. HA를 실란계 커플링제 APTES와 숙신산 무수물로 개질한 m-HA를 첨가하자, 10 wt% 첨가 시까지는 PEEK 수지의 굴곡 강도가 유지되었고 20 wt% 첨가 시 강도가 4% 감소하였다. 그와 비교해 HANF를 10 wt%첨가하였을 시 탄성률이 56% 증가하는 동시에 굴곡 강도도 17% 상승하였다(그림 4). HANF를 20 wt% 첨가 시 탄성률은 더 증가한 것과 달리 굴곡 강도는 약간 감소하였는데, 이는 여전히 PEEK와 비교해 10% 높은 값이었다. HANF와 기지재 PEEK의 친화

력이 여전히 좋지 않을 것임에도 이와 같이 HA 나노 입자와 다른 경향성을 보이는 것은 HANF의 형태 때문이다(그림 5). 높은 종횡비를 가지는 섬유 형태의 충전재가 지니는 브리징 효과로 인하여, 외부에서 응력이 가해졌을 시 탈착 현상이 느려지고 균열(crack)의 성장이 방해되기 때문이다[77]. 따라서 복합재의 파단이 늦어지며 연신율이 향상됐고 복합재의 강도가 증가하였다.

이 결과를 바탕으로 복합재에 CF를 추가로 첨가하여 피질골에 준하는 높은 기계적 물성을 지닌 복합재를 제작하였다(표 3). HANF와 CF의 함량을 조절하여 다양한 탄성률과 굴곡 강도를 지닌 복합재를 다섯 종 얻었고, 제작한 모든 복합재가 피질골에 준하는 7 GPa 이상, 굴곡 강도 200 MPa에 달하는 우수한 기계적 물성을 나타냈다(그림 6). 특히 PEEK/HANF(10)/HANF(20)과 PEEK/HANF(20)/CF(10)과 같이 충전재 총 함량 30 wt%만으로도 10 GPa가 넘는 높은 탄성률을 가졌고, 20 wt%의 HANF를 첨가한 PEEK/HANF(20)/CF(10)와 PEEK/HANF(20)/CF(20)도 200 MPa에 가까운 혹은 그 이상의 강도를 보였다. 이는 이전 연구의 PEEK/m-GO/m-HA/CF 복합재와 비교해 더 적은 양의 충전재로도 더 효과적인 물성 향상의 결과를 얻은 것으로, PEEK/HANF/CF 복합재의 척추 임플란트 소재로서의 사용 가능성을 입증한다. 최고의 굴곡 물성은 PEEK/HANF(10)/CF(30)에서 얻어졌고 탄성률이 18.5 GPa, 굴곡 강도가 245 MPa였다.

섬유 강화 복합재(fiber-reinforced composite)에서는 충전재 섬유의 종횡비가 복합재의 기계적 물성에 큰 영향을 끼친다. 단섬유로 강화된 복합재의 경우, 일반적으로 단섬유의 종횡비가 증가할수록 복합재의 기계적 물성은 계속해서 증가하다 어느 순간 일정해진다[78,

79]. 복합재의 기계적 물성이 최대치를 달성하게 하는 단섬유의 종횡비가 곧 그 충전재 및 복합재의 임계 종횡비(critical aspect ratio)가 된다. HANF의 임계 종횡비에 대한 실험적 혹은 이론적 선행 연구는 없었다. 대신 다양한 복합재에서의 탄소 나노튜브 혹은 유리 섬유 임계 종횡비에 대한 선행 연구를 찾을 수 있었고, 많은 연구들이 섬유 충전재료의 응력 전달을 최대화하는 임계 종횡비는 200을 넘는다고 보고하고 있었다. 심지어 한 유리섬유/에폭시 수지 복합재 연구에서는 최대의 기계적 물성이 섬유 종횡비 500에서 얻어졌다고 보고했다[79]. 반면 10에서 100 사이의 종횡비에서는 충전재가 구형에서 섬유 형태로 변화하면서 종횡비의 증가와 함께 복합재의 기계적 물성이 급격히 향상된다고 한다[78, 80]. 그리하여 Shouha 그룹의 유리 섬유를 충전재로 사용한 덴탈 복합재 연구에선 종횡비 50의 유리 섬유로 충분히 높은 기계적 물성과 가동성이 달성되었다고 보고하였다[81]. 이러한 선행 연구를 기반으로 본 연구에서 사용한 종횡비 40의 HANF는 복합재의 기계적 물성을 효과적으로 향상시키기에 충분히 높은 값이라고 결론내렸다. 다만 일반적인 임계 종횡비에 많이 작은 값이라는 점에서, 더 높은 종횡비의 HANF를 합성한다면 복합재 기계적 물성의 추가적인 향상을 기대해볼 수 있을 것이다.

복합재 내 HANF의 분산 상태를 확인하기 위해 복합재 PEEK/HANF(10, 20)와 PEEK/HANF(10, 20)/CF(10)의 파단면을 SEM으로 관찰하였다(그림 7). 고분자 기지재와의 낮은 친화력으로 복합재 내에서 강하게 응집하던 HA 나노 입자와는 달리 10 wt% 첨가되었을 때 HANF는 응집되지 않고 잘 분산되어 있었다. 이는 섬유 형태의 HANF가 나노 크기의 입자에 비해 표면적(surface area)이 작아 충전



재끼리 응집하려는 경향이 낮아졌기 때문이다. 이와 같이 균일한 HANF의 분산은 PEEK/HANF 복합재들이 PEEK/HA 복합재들에 비해 높은 기계적 물성을 갖도록 하는 또 다른 원인이다. HANF의 함량이 20 wt%로 늘어나면서 일부 응집이 되는 것을 관찰하였다. 이러한 응집체에 의해 복합재 시편의 변형 중에 생기는 결함에 응력이 집중되며 복합재가 조기에 파단되었고, 따라서 PEEK/HANF(20)이 PEEK/HANF(10)에 비해 낮은 굴곡 강도를 보였다.

### 3.3 복합재의 생체 활성화 및 접착각

복합재의 생체 활성화 평가를 위해 PEEK/HANF(10)/CF(10)와 PEEK/HANF(20)/CF(10)의 시편을 5배 SBF 용액에 7일 동안 담근 후 표면의 변화를 SEM으로 관찰하였다(그림 8). 그 결과 인산칼슘 층이 두 복합재 표면에서 성장한 것을 확인할 수 있었고, HANF의 첨가가 복합재에 생체 활성을 부여했다고 분석하였다. 기계적 물성 평가를 통해 HANF와 CF가 첨가된 복합재가 척추 임플란트 소재에 사용되기에 충분한 탄성률과 굴곡 강도를 지니는 것을 확인하였다. 본 실험을 통해 HANF가 첨가된 복합재의 표면에 인산칼슘이 자라는 것을 관찰함으로써 PEEK/HANF/CF 복합재가 생체 활성화의 측면에서도 척추 임플란트 소재의 조건을 만족하고 있음을 확인하였다.

복합재 표면에서 물과의 접착각을 측정함으로써 표면이 친수성을 띠는지 관찰하였다(그림 9). 이전 장에서 PEEK 표면은 친수성이 거의 없고, CF를 첨가 시 소수성이 더욱 강해짐을 확인하였다. PEEK/HANF(10)/CF(10)과 PEEK/HANF(20)/CF(10) 표면의 물과의 접

촉각을 측정하여 HANF의 첨가가 물과의 접촉각을 낮추는 것을 확인하였다. 친수성 물질인 HANF가 첨가되면서 복합재 전체의 친수성이 높아졌다. HA를 섬유 형태로 합성하여 사용함으로써 기존의 HA 첨가 시 문제가 되었던 강도 저하의 문제를 해결하였다. 그리하여 CF의 양을 10 wt%만 첨가하여도 피질골에 준하는 기계적 물성을 지니는 복합재 PEEK/HANF(10)/CF(10), PEEK/HANF(20)/CF(10)을 얻을 수 있었다. 여기에 CF를 추가로 첨가한 복합재들은 더 우수한 기계적 물성을 보였지만, CF의 첨가와 함께 복합재의 소수성이 높아질 것이기에 임플란트 소재로의 응용성이 떨어진다. 따라서 CF의 양이 제한되면서 기계적 물성, 생체 활성, 그리고 친수성의 모든 조건들을 만족하는 것들이 최적의 복합재라고 판단하였고, PEEK/HANF(10)/CF(10)와 PEEK/HANF(20)/CF(10)이 그에 해당한다고 결론지었다.

그리하여 본 연구에서는 기계적 물성, 생체활성 및 적합성의 조건들을 충족시키는 PEEK 복합소재를 HANF라는 새로운 아이디어를 사용하여 제작하는 데 성공하였는데, 이를 넘어 복합재들의 상용화 및 제품화를 위해서는 가공성에 대한 추가적인 고찰이 필요하다. 전통적인 임플란트의 제작 방식은 벌크 시편에서 깎아내 원하는 모양의 임플란트를 만드는 *subtractive manufacturing*이다. 이는 소재의 기계적 물성을 잘 유지시키지만, 깎아내는 과정에서 버려지는 재료들이 너무 많아 최근에는 3D 프린팅으로 대표되는 *additive manufacturing*이 선호된다. 낭비되는 재료가 적고 디자인에 있어 더 자유로워 환자 맞춤 임플란트도 제작할 수 있다는 장점이 있다. 다만 한 층 한 층 쌓아가며 제작하는 과정에서, 이 층간의 경계가 일

종의 결함처럼 작용할 수 있어, 제작된 제품은 벌크에서 깎아서 만든 제품의 평균 60% 정도의 기계적 물성을 나타낸다고 한다.[82] 또한 프린팅 각도, 속도 등의 요소가 물성에 많은 영향을 끼친다. 따라서 소재 개발에 있어 이와 같은 물성 저하를 고려해야 하며, 3D 프린팅 가공 과정 역시 결함을 줄여 물성 저하를 피하는 방향으로 계속 연구가 이루어지고 있기에 계속해서 관심을 가져야 할 부분이다.

표 III-2. PEEK에 HANF가 첨가된 복합재의 굴곡 물성

	<b>Flexural Modulus (GPa)</b>	<b>Flexural Strength (MPa)</b>	<b>Flexural Strain at Break (%)</b>
PEEK	3.9( $\pm$ 0.1)	156( $\pm$ 4)	-
PEEK/HA(10)	4.5( $\pm$ 0.1)	117( $\pm$ 4)	2.9( $\pm$ 0.1)
PEEK/HA(20)	4.8( $\pm$ 0.1)	96( $\pm$ 3)	2.3( $\pm$ 0.1)
PEEK/m-HA(10)	4.5( $\pm$ 0.1)	156( $\pm$ 3)	5.0( $\pm$ 0.1)
PEEK/m-HA(20)	5.4( $\pm$ 0.2)	149( $\pm$ 5)	3.4( $\pm$ 0.3)
PEEK/HANF(10)	5.9( $\pm$ 0.1)	183( $\pm$ 3)	8.2( $\pm$ 0.9)
PEEK/HANF(20)	7.4( $\pm$ 0.4)	172( $\pm$ 3)	3.4( $\pm$ 0.3)

표 III-3. PEEK에 HANF와 CF가 첨가된 복합재의 굴곡 물성

	<b>Flexural Modulus (GPa)</b>	<b>Flexural Strength (MPa)</b>	<b>Flexural Strain at Break (%)</b>
PEEK	3.9( $\pm$ 0.1)	156( $\pm$ 4)	-
PEEK/HANF(10)	5.9( $\pm$ 0.1)	183( $\pm$ 3)	8.2( $\pm$ 0.9)
PEEK/HANF(20)	7.4( $\pm$ 0.4)	172( $\pm$ 3)	3.4( $\pm$ 0.3)
PEEK/HANF(10)/CF(10)	8.5( $\pm$ 0.2)	202( $\pm$ 2)	4.0( $\pm$ 0.4)
PEEK/HANF(10)/CF(20)	13.0( $\pm$ 0.5)	228( $\pm$ 5)	2.6( $\pm$ 0.2)
PEEK/HANF(10)/CF(30)	18.5( $\pm$ 0.5)	245( $\pm$ 3)	2.0( $\pm$ 0.1)
PEEK/HANF(20)/CF(10)	12.0( $\pm$ 0.4)	197( $\pm$ 6)	2.3( $\pm$ 0.2)
PEEK/HANF(20)/CF(20)	16.8( $\pm$ 0.5)	226( $\pm$ 6)	1.9( $\pm$ 0.1)

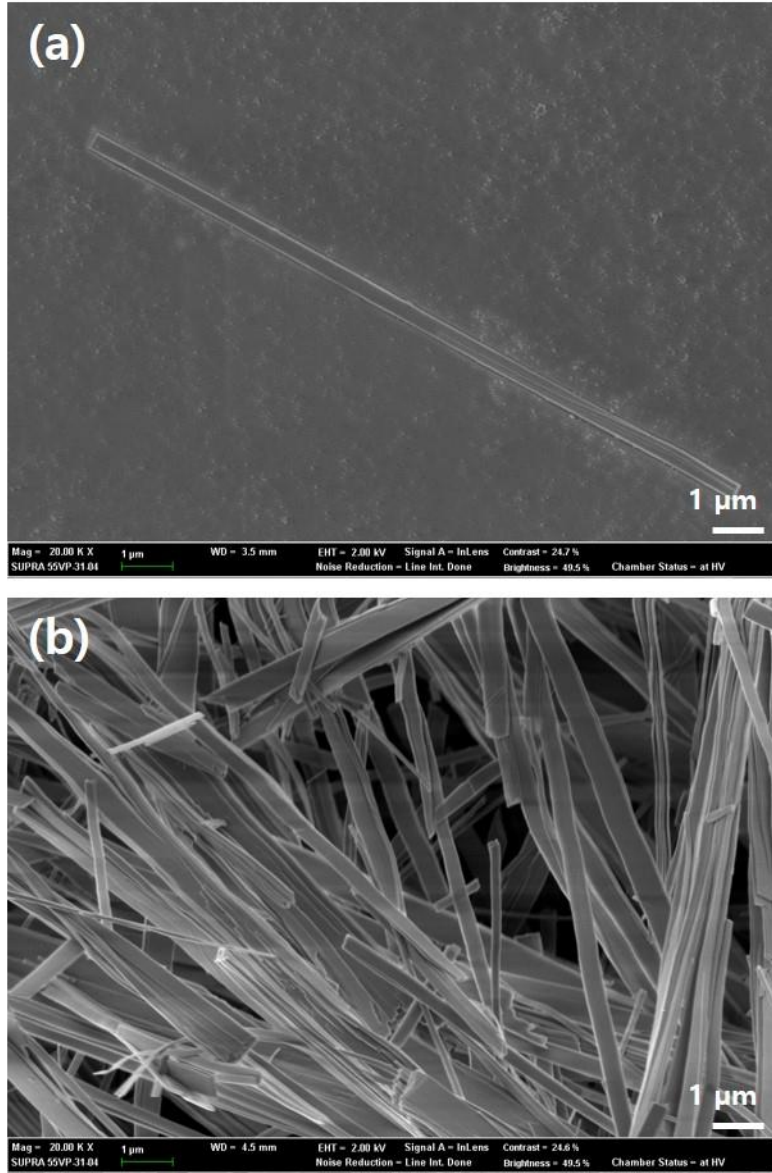


그림 III-2. 합성한 HANF의 SEM 관찰 결과

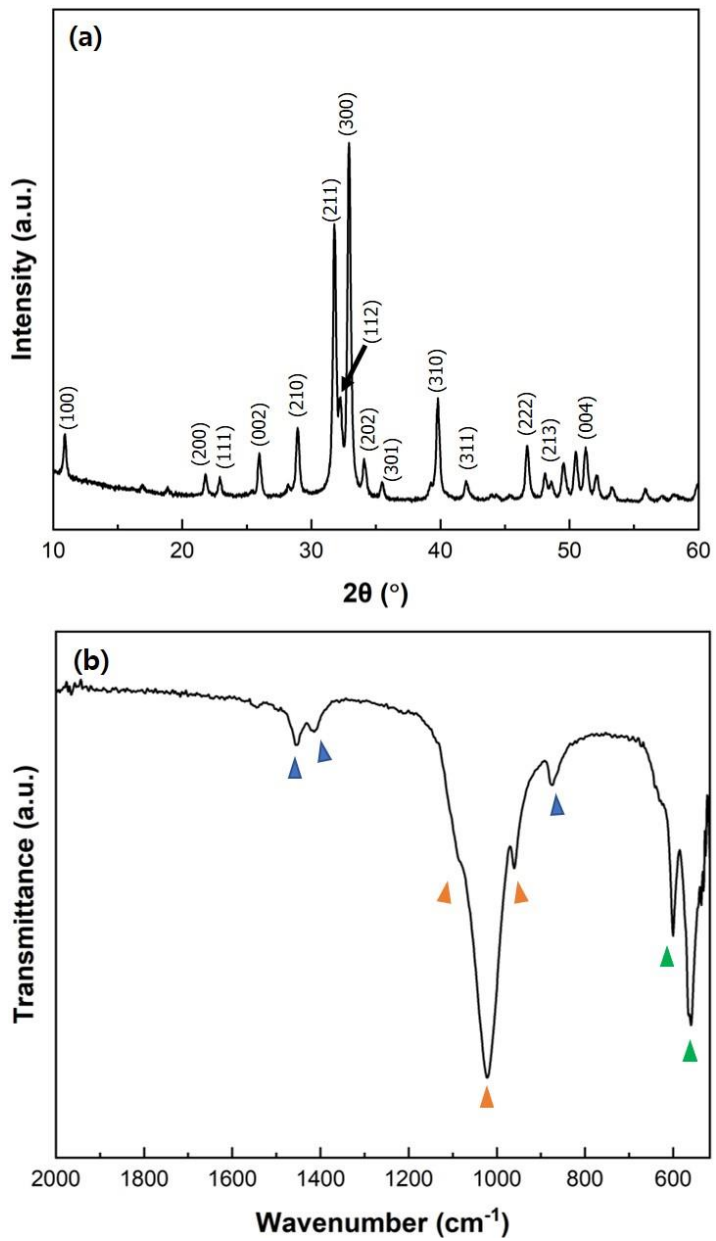


그림 III-3. 합성한 HANF의 (a) XRD, (b) FT-IR 분석 결과

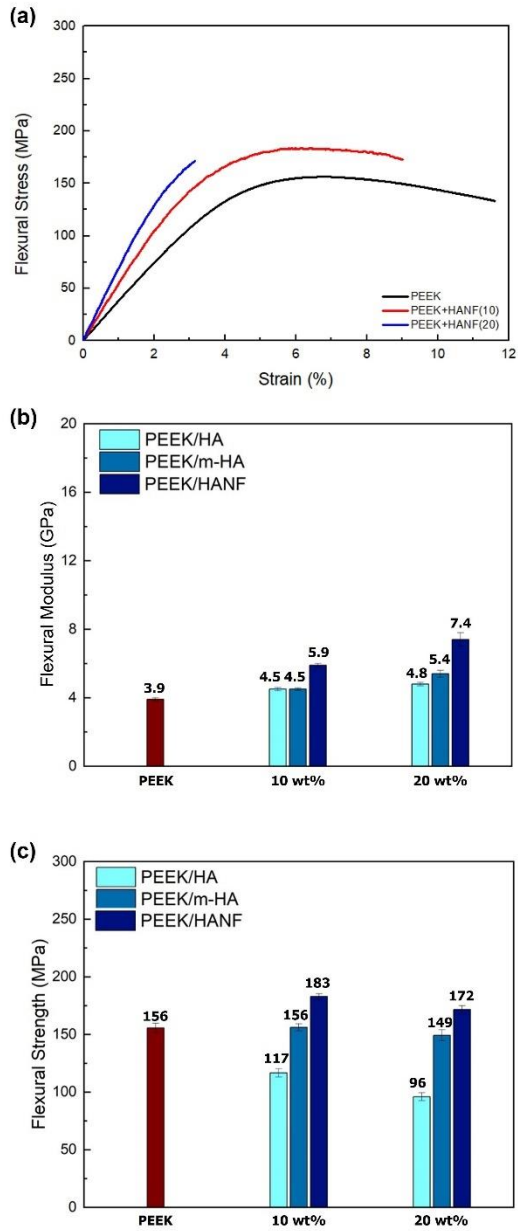


그림 III-4. PEEK/HANF 복합재의 (a) s-s curve, (b) 굴곡 탄성률 및 (c) 굴곡 강도



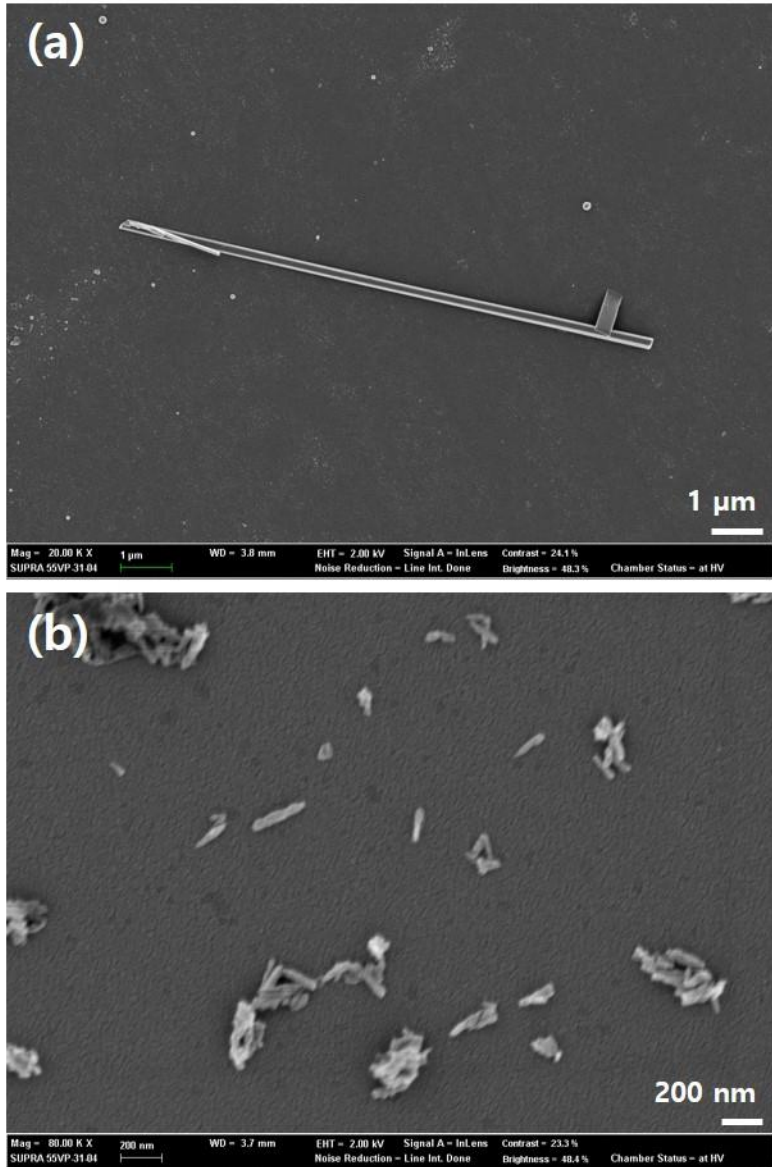


그림 III-5. (a) 합성한 HANF와 (b) 구매한 HA 나노 입자의 SEM 관찰 결과

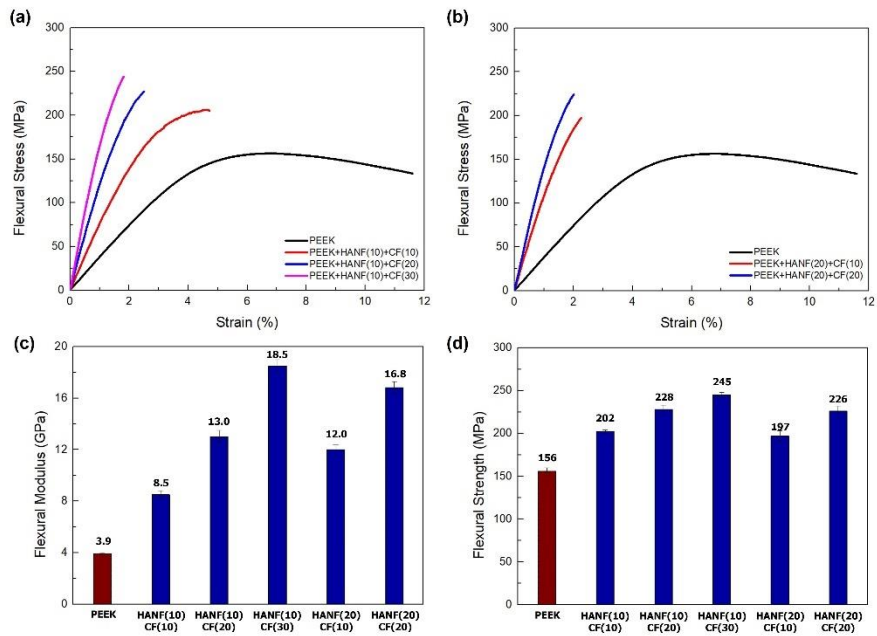


그림 III-6. PEEK/HANF/CF 복합재의 (a), (b) s-s curve, (c) 굴곡 탄성률 및 (d) 굴곡 강도

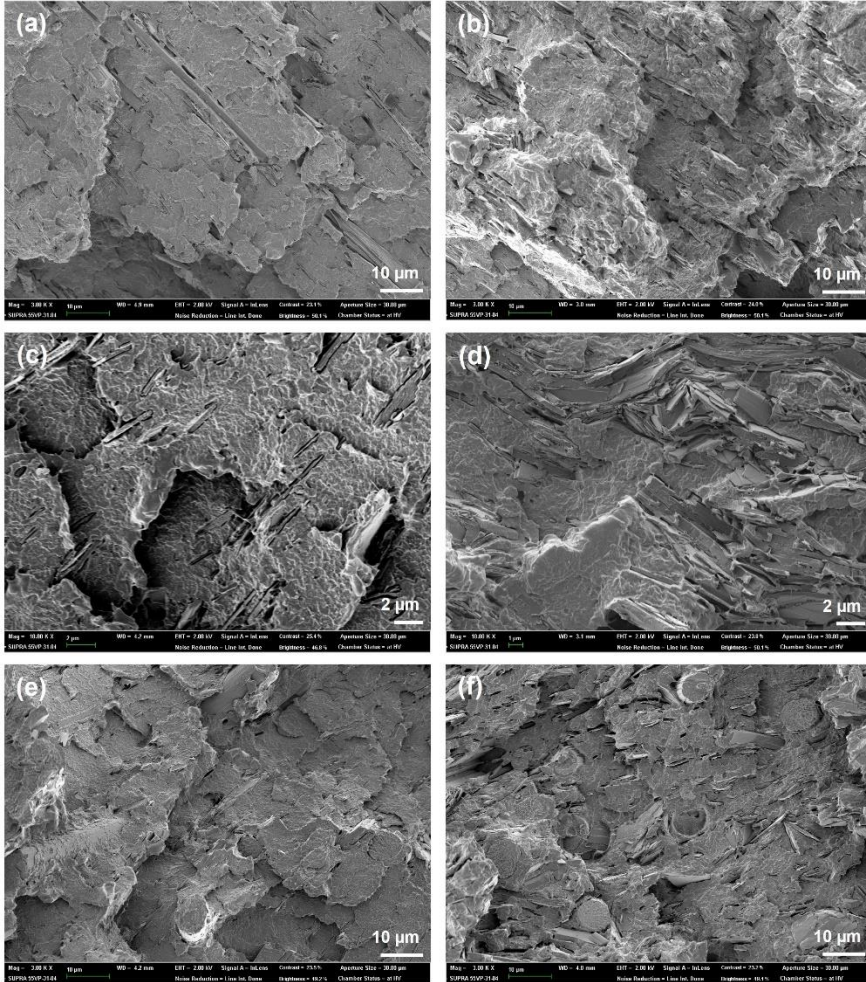


그림 III-7. (a), (c) PEEK/HANF(10); (b), (d) PEEK/HANF(20);  
 (e) PEEK/HANF(10)/CF(10); (f) PEEK/HANF(20)/CF(10)  
 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과

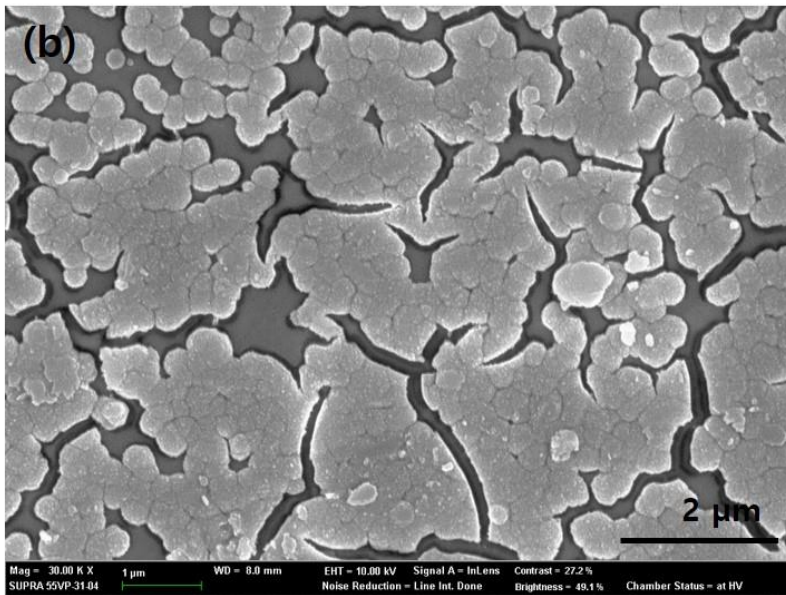
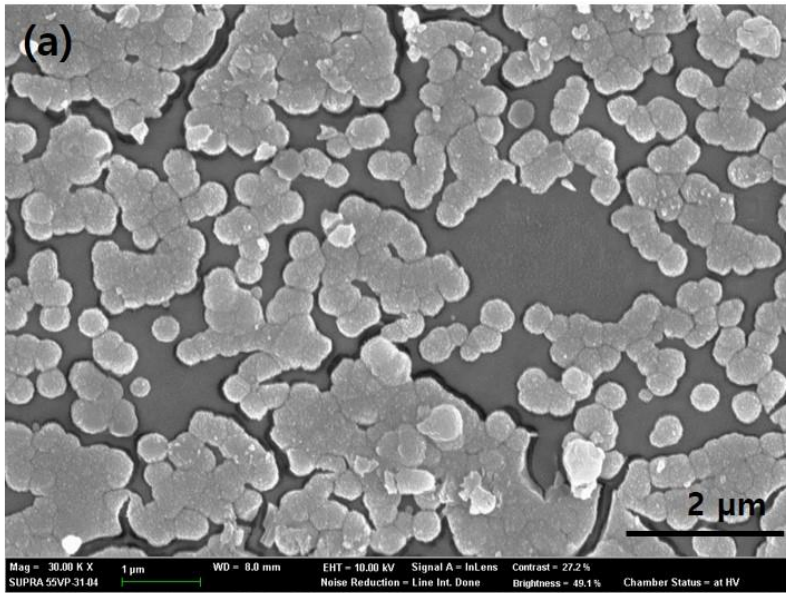


그림 III-8. 5배 SBF 용액에 7일 간 담근 후 복합재 시편의 표면 SEM 관찰 결과; (a) PEEK/HANF(10)/CF(10), (b) PEEK/HANF(20)/CF(10)

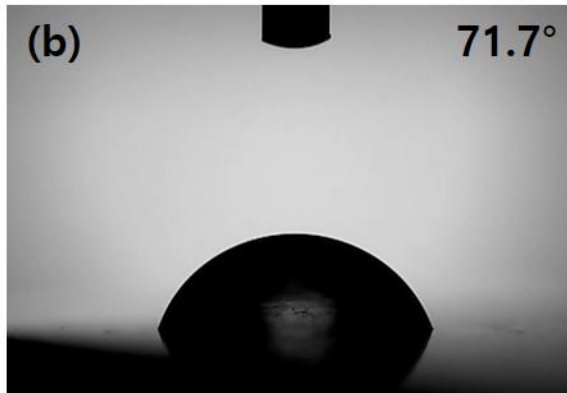
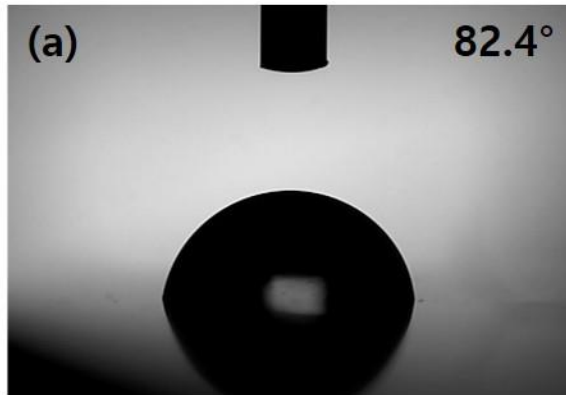


그림 III-9. 복합재 시편 표면 위 증류수 접촉각 실험 결과;

(a) PEEK/HANF(10)/CF(10) 및

(b) PEEK/HANF(20)CF(10)

## 4. 연구 요약

척추 임플란트 소재로서 금속을 대체하기 위한 고분자 소재의 개발을 위해 PEEK 복합재를 제작하였다. PEEK 복합재가 생체 활성을 지니고 인간 뼈에 준하는 기계적 물성을 가질 수 있도록 HA와 CF를 충전재로 선택하였는데, 이전 연구에서 HA를 개질 없이 첨가 시 복합재 내 HA의 강한 응집으로 인한 강도 저하가 나타남을 보인 바 있다. 따라서 본 연구에서는 HA를 섬유 형태로 합성한 HANF를 첨가하여 개선된 결과를 얻고자 하였다.

HANF는 pH 조절을 통해 블레이드 형태인 OCP를 형태는 유지한 채 인산칼슘 상만 HA로 변화시킴으로써 얻었다. XRD와 FT-IR 분석 결과 HA가 합성되었음을 확인하였고, SEM 관찰 결과 블레이드 형태의 중형비 40의 섬유가 만들어진 것을 보았다. PEEK/HANF(10, 20)의 기계적 물성 측정 시 두 복합재 모두 PEEK보다 향상된 탄성률과 굴곡 강도를 보였다. 이는 이전 장에서 HA 나노 입자를 첨가하였을 때 굴곡 강도가 급격히 감소하던 것과 다른 경향성이다. 높은 중형비를 가지는 섬유 형태의 충전재의 브리징 효과로 인한 기계적 물성의 상승이라고 분석하였다. 또한 SEM으로 복합재의 과단면을 관찰 시 HANF 10 wt% 첨가 시까지는 응집되는 현상 없이 잘 분산되어 있는 모습을 보였는데, HA 나노 입자에 비해 충전재의 표면적이 줄어들면서 충전재끼리 응집하려는 경향이 약해진 것으로 보인다. 이러한 고른 분산 역시 기계적 물성의 향상에 영향을 끼쳤다고 보았다. CF를 추가로 첨가하여 PEEK/HANF(10)/CF(10, 20, 30)과

PEEK/HANF(20)/CF(10, 20)의 다섯 종을 제작하여 기계적 물성을 측정  
한 결과 모두 피질골에 준하는 우수한 기계적 물성을 지니는 것  
을 확인했다. 특히 총 충전재 함량을 30 wt%만 넣고도 10 GPa 이상  
의 탄성률을 얻을 수 있다는 점에서 HA의 섬유 형태로의 합성을  
통한 기계적 물성 강화 효과를 확인할 수 있었다.

PEEK/HANF(10, 20)/CF(10) 시편들을 5배 SBF 용액에 7일 동안 담  
근 후 표면의 변화를 SEM으로 관찰한 결과 인산칼슘 층이 성장하  
는 것을 관찰하였다. HANF의 첨가에 따라 복합재가 생체 활성을 지  
님을 확인하였다. 또한 복합재 표면에서 물과의 접촉각을 측정함으  
로써 HANF의 첨가에 따라 접촉각이 낮아지는 것을 보았다. 친수성  
물질인 HANF의 첨가로 복합재의 친수성이 높아지는 것이다. 척추  
임플란트 소재로서 새로운 뼈의 성장을 효과적으로 보조하기 위해  
서는 피질골에 준하는 기계적 물성에 더해 생체 활성과 친수성을  
띠는 것이 중요하다. 생체 활성을 띠는 소재는 인체 내 삽입 시 더  
안정적으로 고정되어 뼈의 성장을 촉진시킬 수 있고, 친수성 표면  
을 지닌 소재에는 인체 내의 세포 및 단백질들이 용이하게 흡착되어  
임플란트와 뼈와의 유착이 촉진된다. 본 연구에서는 피질골 수준의  
기계적 물성을 지니는 복합재를 5종 제작하였으나, 생체 활성과 친  
수성의 요구사항들을 고려할 때, CF의 함량을 줄이는 동시에 생체  
활성 및 친수성 물질인 HANF의 함량을 높이는 방향이 최적이라고  
판단하였다. 따라서 비록 가장 높은 기계적 물성을 보이진 않지만,  
PEEK/HANF(10)/CF(10)와 PEEK/HANF(20)/CF(10)이 척추 임플란트  
소재로서의 응용 가능성이 높다고 결론지었다.

2,3장의 PEEK 연구를 종합하여 정리하면, PEEK 복합재의 선행 연

구들은 HA가 첨가되어 생체 활성을 높인 연구와 CF 또는 GO가 첨가되어 기계적 물성을 높인 연구의 두 갈래로 나뉘어 진행되어왔다. 이는 PEEK에 HA 첨가 시 나타나는 기계적 강도의 급격한 저하로 HA를 포함하면서 높은 강도를 지니는 소재를 만드는 것이 어려웠기 때문이다. 상용화된 PEEK 복합재 제품 역시 HA를 첨가해 생체 활성 및 골접합성을 높인 제품과 CF를 다량 첨가해 기계적 물성을 높인 제품으로만 나뉘었다. 선행 연구 및 제품들과 비교해 본 연구가 지니는 우수성은, 우선 개질된 HA를 사용함으로써 HA를 다량 첨가하고도 우수한 기계적 물성을 갖는 복합재를 얻었다는 것이다. 2장의 실란계 커플링제로 개질된 HA의 경우 이미 보고된 사례가 있긴 했지만, 높은 중형비의 HANF를 합성하여 PEEK에 첨가된 연구는 보고된 바 없어 본 연구에 독창성이 있었다. 더 나아가 HA, GO, CF를 적절한 조합으로 첨가하여 생체 활성과 기계적 물성이 동시에 향상된 복합재를 얻었다는 점에서 임플란트 소재로서의 사용을 위해 한 단계 더 발전한 복합재를 제작했다.



## IV. PLA/HANF/PGA 단섬유 복합재의 제조 및 특성 평가

### 1. 서론

생분해성 고분자 PLA를 척추 임플란트 소재로 응용하기 위해 HA를 첨가한 연구들이 많이 진행되었다. 하지만 역시 HA의 높은 표면 에너지와 PLA와 HA 간의 낮은 친화력으로 인해 HA가 복합재 내에서 쉽게 응집되었고 기계적 강도의 감소도 보고되었다[83-85]. 이를 개선하기 위해 HA의 응집을 막고자 하는 다양한 연구가 보고 되었다. HA의 플라즈마 처리를 통해 표면 에너지를 낮추고 폴리아크릴산 (poly(acrylic acid), PAA)을 상용화제로 도입한 연구에서는, 복합재 내 HA의 분산은 많이 개선되며 HA 첨가 후에도 PLA 수지와 유사한 수준의 기계적 강도를 유지할 수 있었다[29]. PLA와의 친화력을 높이기 위해 HA 표면에 PLA를 수식한 사례도 있었다[28]. 해당 연구에서는 HA 표면의 P-OH 작용기를 시작점으로 락타이드를 개환중합해 PLA 사슬이 HA에 수식되는 grafting from 방법을 사용하였다. HA 표면의 P-OH는 C-OH 작용기에 비해 반응성이 낮아 수식된 PLA 사슬의 양이 최대 6 wt%로 많지 않았지만 PLA가 수식된 HA를 첨가했을 때 인장 강도를 비롯한 기계적 물성이 소폭 상승하였다. 이와 같이 HA와 PLA 사이의 친화력을 높이는 방식 대신에, 본 연구에서는 III장에서 PEEK에 적용하였던 HANF를 PLA에도 첨가하여 HA를 섬

유 형태로 제작하였을 때 얻었던 기계적 물성 강화 효과를 보고자 하였다. PLA에 HA 나노 입자와 HANF를 각각 첨가 해 PLA/HA와 PLA/HANF 복합재의 기계적 물성을 비교해 보았다.

추가적인 기계적 물성의 강화를 위해서 PEEK 복합재에서는 탄소계 충전재인 CF를 주로 사용하였다. PLA에도 CF나 탄소 나노 튜브(carbon nanotube, CNT)를 첨가하여 기계적 물성을 향상시킨 사례가 있었다[86, 87]. 하지만 생분해성 임플란트 소재를 만들고자 함에 있어 생분해가 되지 않는 충전재를 첨가하는 것은 목표에 어긋난다고 판단이 되었다. PLA에 생분해성 섬유 충전재를 삽입한 대표적인 연구 사례로 PLA 섬유를 첨가한 자기 강화 복합재가 있었다[88-91]. 기지재와 동일한 구조의 섬유를 첨가함으로써 기지재와 충전재 간의 뛰어난 계면 접착을 기대할 수 있고, 그로 인해 Du의 연구에서는 PLA 섬유를 30 wt%를 첨가했을 때 PLA 수지보다 44% 인장 강도가 증가하였다고 보고했다[92]. 자기 강화 복합재는 주로 열 압착 공정을 통해 기지재의 용점과 섬유의 용점 사이의 작은 온도 범위에서 아주 짧게 가공하여 제작하는데, 이 과정에서 조금만 조건이 어긋나도 섬유가 지나치게 녹아버려 자기 강화의 효과가 사라진다. 따라서 공정의 편의성을 위해 찾은 또 다른 섬유가 PGA 섬유이다. PGA는 6 GPa의 높은 물성을 지니고 있어 PLA에 첨가되었을 때 기계적 물성 강화를 기대할 수 있다. PGA의 용점은 210 - 220 °C로, PLA의 용점인 160 - 170 °C와 차이가 나는 편이라 용융 공정을 보다 편리하게 진행할 수 있다. 또한 클로로포름과 같은 다양한 용매에 녹는 PLA와 달리 PGA를 녹일 수 있는 유기 용매가 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) 정도로 제한적이라 용액 공정으로도 복합재를 제작

할 수 있다는 장점이 있다. PGA는 그 자체를 기지재로 사용하여 임플란트 소재 제작 시 지나치게 빠른 분해 속도로 응용이 어려웠지만, 섬유 형태로 첨가하여 용융 혹은 용액 공정을 통해 PLA 기지재로 PGA 섬유를 잘 감쌀 경우, 그 분해 속도를 어느 정도 줄일 수 있을 것으로 기대되었다. PLA에 PGA 섬유를 첨가한 선행 연구 사례에서, PGA 장섬유를 PLA가 녹아 있는 클로로포름 용액 내에 잘 배향시킨 뒤 용매를 날리는 solution casting 방식으로 PLA/PGA 장섬유 복합재를 제작하였다(그림 1)[93]. 그 결과 10 wt%의 장섬유 첨가 시 굴곡 강도가 16% 상승하였고, 함량을 30 wt%까지 늘리자 40%까지 강도가 상승하였다. 하지만 PGA 장섬유를 고르게 배향하여 복합재를 제작하는 공정은 세심한 조절이 필요해 대량화 및 상용화가 어려울 것으로 판단되어, PGA 섬유를 이용한 보다 간단한 공정이 필요하였다. 그리하여 본 연구에서는 PGA 장섬유가 아닌 짧게 잘린 PGA 단섬유를 이용하였다. PGA 단섬유를 이용하면 PLA가 녹은 클로로포름 용액 내에서 단섬유를 교반시키는 간단한 과정을 통해 PLA 기지재와 PGA 섬유를 섞을 수 있다. PLA에 PGA 단섬유를 다양한 함량으로 넣어 기계적 물성의 변화를 확인하고 물성 강화를 위한 최적의 함량을 찾았다.

본 연구에서는 PLA/HANF/PGA 단섬유의 3성분계 복합재를 제작하여 생체 활성과 기계적 물성이 동시에 향상된 복합재를 얻고자 했다. HANF와 PGA 단섬유를 개별적으로 첨가하여 기계적 물성을 향상시키는 최적의 함량을 찾아 피질골 수준에 달하는 기계적 물성을 지니는 PLA/HANF/PGA 단섬유 복합재를 얻고자 했다. SBF 용액에서의 인산칼슘 성장을 관찰함으로써 생체 활성 또한 평가하였다.

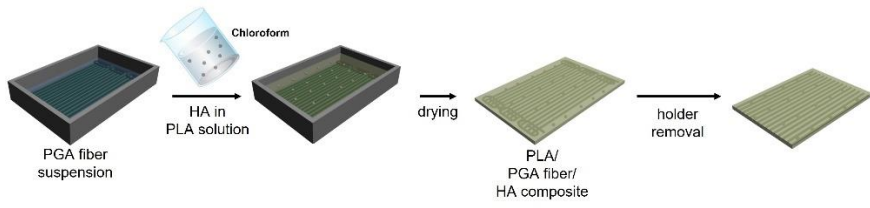


그림 IV-1. PLA/PGA 장섬유/HA 복합재 제작 모식도[93]

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에 사용된 PLA는 Natureworks의 2003D 제품이며, 용융지수(melt flow index, MFI) 6.0 g/10 min, 분자량은 159,000 g/mol, 밀도는 1.24 g/mL이다. 해당 PLA는 4.3 wt%의 D-이성질체를 포함한 제품이다. HA 분말은 Nanjing Emperor Nanomaterials의 HAP04 제품을 구매하였고, 평균 직경이 20 nm, 평균 길이가 150 - 200 nm, 비표면적이 80 m<sup>2</sup>/g이다. PGA 섬유는 Meta Biomed에서 구매하였고 15 μm 직경을 가지는 필라멘트 17개의 가닥이 꼬여있는 형태로 섬유가 구성되어 있다. Calcium nitrate tetrahydrate (Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), ammonium phosphate dibasic ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), 그리고 urea는 Sigma Aldrich에서 구입하였고, 질산(HNO<sub>3</sub>, 70%), chloroform (CHCl<sub>3</sub>), 그리고 에탄올은 대정화금에서 구입하였다.

### 2.2 HANF 합성

같은 부피의 0.16 M Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 수용액, 0.1M (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 수용액, 0.5 M urea 수용액을 준비하였다. 마그네틱바로 교반 시키면서 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 수용액에 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 수용액을 dropwise로 첨가시켰다. 이후 1시간 추가로 교반 시켜주어 수용액이 잘 혼합되게 하였다. 이후 pH를 측정하면서 0.5M HNO<sub>3</sub> 수용액을 dropwise로 첨가하였다.

이는 pH가 2.1 ~ 2.3에 도달할 때까지 진행되었다. 그 후 urea 수용액을 혼합물에 첨가하였고, 최종 혼합 용액은 입구를 밀봉한 뒤 95 °C로 설정된 오븐에서 120시간 동안 aging되었다. 이후 vacuum filtration으로 aging 동안 형성된 HANF 침전물을 얻고, 이를 증류수로 5회, 에탄올로 2회 세척하여 잔류 이온과 물을 제거하였다. 최종적으로 얻은 HANF는 24시간 동안 70 °C에서 건조되었다.

### 2.3 복합재 제작

PLA 복합재는 용액 침전 공정을 통해 제작하였다. 우선 5 wt%의 농도로 PLA를 클로로포름에 첨가하고 둥근 바닥 플라스크에서 교반기를 이용하여 분산시켜주면서 PLA가 용매에 녹을 수 있게 하였다. HANF는 1 g당 클로로포름 100 mL의 비율로 비커에 담고 2시간 동안 초음파 처리하여 분산시켰다. PGA 단섬유(PGA short fiber, PGAsf)는 1 g당 클로로포름 200 mL의 비율로 비커에 담고 4시간 동안 초음파 처리하여 분산시켰다. 이 때 PGA 단섬유는 구매한 PGA 섬유를 직접 가위로 ~ 5 mm 길이로 잘라 사용하였다. 이후 HANF 현탁액을 PLA 용액에 첨가하고 2시간 상온에서 교반 시켜주었고, 그 후 PGA 단섬유 현탁액도 첨가해주었다. 최종 혼합물을 하루 동안 교반 시켜준 뒤 10배 부피비의 과량의 에탄올에 부어 PLA/HANF/PGA 단섬유 복합재 덩어리를 침전시켰다. 복합재 덩어리를 잘 풀어낸 뒤 진공 오븐에서 24시간 동안 50 °C에서 건조시켰다. 제작한 복합재들의 조성은 표 1에, 복합재 제작의 scheme은 그림 2에 나와있다.

본 연구에서 충전재의 무게분율(wt%)은 충전재 명 뒤에 괄호로

표시하였다. 예를 들어, PLA/HANF(10)/PGAsf(5)는 10 wt%의 HANF와 5 wt%의 PGA 단섬유가 포함된 복합재를 의미한다.

## 2.4 분석

복합재의 기계적 물성 평가를 위해 굽곡 시험을 진행하였다. 굽곡 시편은 80 mm × 10 mm × 4 mm 크기로 Bautek 사의 BA-915A 사출 성형기를 사용하여 성형 온도 200 °C 조건으로 제작하였다. 시편의 결정화도를 높이기 위해 100 °C에서 3시간 열처리 후 사용하였다. 굽곡 시험은 Lloyd 사의 LR10K 모델의 만능 재료 시험기(Universal Testing Machine, UTM)를 사용해 ISO 178 규격에 따라 하중 속도 2.0 mm/min으로 진행되었다.

복합재 내부의 형태학 관찰을 위해 Carl Zeiss 사의 SUPRA 55VP 모델의 전계 방출형 주사 전자 현미경(Field Emission-Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)을 이용하였다. 시편을 액체 질소에 30초 이상 담근 후 충격을 가하여 고분자 기지재의 연신이 없는 복합재 파단면을 얻었다.

복합재의 생체 활성 평가를 위해 Bautek 사의 BA-915A 사출 성형기로 굽곡 시편과 동일한 조건에서 10 mm × 10 mm × 4 mm 크기의 시편을 얻었다. 그리고 구매한 5배 SBF 용액에 시편을 담가 표면에 인회석이 자랄 수 있도록 하였다. 시편들은 SBF 용액에 담근 채로 37 °C에서 3, 7일 동안 유지되었다. 이후 시편들을 꺼내 물로 가볍게 씻은 뒤 60 °C에서 건조 후 표면에 새로 성장한 인회석을 SEM으로 관찰하였다.

표 IV-1. PLA 복합재의 충전재 함량 조성

	HA or HANF content (wt%)	PGAsf content (wt%)
PLA/HA	10	-
or		
PLA/HANF	20	-
	-	5
PLA/PGAsf	-	10
	-	15
PLA/HANF/PGAsf	10	5



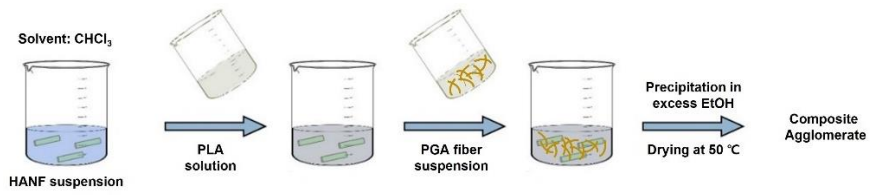


그림 IV-2. PLA/HANF/PGAsf 복합재 제작 모식도

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 복합재의 기계적 물성 및 형태학

PLA와 HA, HANF, 및 PGA 단섬유를 첨가한 PLA 복합재들의 굴곡 물성을 측정하였다(표 2). PLA 기지재의 기계적 물성 측정 결과, 탄성률은 3.3 GPa, 굴곡 강도는 99 MPa로 7 GPa 이상의 탄성률과 103 MPa 이상의 굴곡 강도를 지니는 인간 피질골과 비교하여 낮은 기계적 물성을 보여 보완이 필요하였다. 하지만 생체 활성 물질인 HA를 첨가 시, HA 자체의 높은 탄성률 덕분에 PLA/HA(10)과 PLA/HA(20) 복합재의 탄성률은 PLA보다 각각 45%, 67% 높았지만 굴곡 강도는 각각 24%, 31% 감소하였다. 복합재의 조기 파단으로 인해 강도가 감소한 것으로, 고분자 기지재와 HA 사이의 낮은 계면 접착력이 원인이다. 이를 개선하기 위한 방안으로, 이전 연구에서 중횡비 40의 HANF를 PEEK 복합재에 첨가하여 섬유 충전재의 브리징 효과와 우수한 분산성으로 인한 기계적 물성 강화 효과를 본 바 있다. 본 연구에서도 HANF를 첨가한 PLA/HANF(10)과 PLA/HANF(20) 복합재들은 탄성률이 각각 106%, 115% 상승한 데 이어 굴곡 강도 역시 PLA에 비해 각각 17%, 12% 더 높은 값을 보여 섬유 형태 충전재의 기계적 물성 강화 효과를 다시 한번 확인하였다(그림 3).

추가적인 기계적 물성의 강화를 위해 PLA에 PGA 단섬유를 첨가한 복합재들의 기계적 물성을 확인하였다. PGA 단섬유 첨가 함량을 5, 10, 15 wt%로 늘릴수록 탄성률은 계속해서 상승했지만, 굴곡 강도

의 경우 PLA/PGA<sub>sf</sub>(5)에서 PLA에 비해 20% 강도가 상승한 이후 PLA/PGA<sub>sf</sub>(10, 15)에서는 강도가 감소하는 경향을 보였다(그림 4). 여전히 PLA 수지보다는 12%, 8% 높은 굴곡 강도 값이었으나, 복합재의 강도를 증가시키는 최적의 PGA 단섬유 함량은 5 wt%임을 확인하였다.

PLA/HA 및 PLA/HANF 복합재들의 파단면을 SEM으로 관찰하였다(그림 5). PLA/HA(10, 20)의 경우 HA가 두 복합재 모두에서 마이크로 크기의 응집체를 형성하는 것을 관찰하였다. PLA 기지재와 HA 나노 입자 사이의 낮은 친화력으로 인해 HA가 복합재 내 고르게 분산이 되지 못한 것으로, 외부 응력에 의한 복합재의 변형 중 HA 응집체가 계면으로부터 탈착되면서 조기 파단을 불러 일으킨 것으로 분석할 수 있다. 이는 곧 복합재의 강도를 저하시키는 원인이 되었다. 반면 PLA/HANF(10, 20) 복합재의 경우 HANF의 10 wt% 첨가까지는 뚜렷한 응집체의 형성 없이 잘 분산이 되어 있는 것을 보았다. HANF와 PLA 기지재 사이의 형성된 틈(void)으로 미루어 보아 둘 사이의 계면 접착력은 여전히 약하지만, HA 나노 입자에 비해 작아진 표면적으로 인해 HANF끼리 응집하려는 경향이 약해진 것이 상대적으로 고른 분산의 원인이라고 할 수 있다. 하지만 HANF도 20 wt% 첨가 시 마이크로 크기의 응집체를 형성하는 것을 보았고, 이것이 PLA/HANF(20)의 파단 연신율과 굴곡 강도가 PLA/HANF(10)보다 낮은 원인을 설명한다. PLA/PGA<sub>sf</sub>(5, 10, 15) 복합재의 경우 PGA 단섬유의 5 wt% 첨가 시에는 단섬유가 잘 분산이 되어 있는 상태를 확인하였다(그림 6a). 그러나 10, 15 wt% 첨가 시, 단섬유들끼리 강하게 엉켜있는 것이 관찰되었는데(그림 6b, 6c), 이러한 응집체 형성으

로 인해 제대로 된 강화 효과를 주지 못하여 기계적 강도가 5 wt% 첨가 시보다 감소하였다고 분석하였다.

PLA 자체의 굴곡 강도가 99 MPa로 피질골의 강도에 비해 낮다는 점을 고려했을 때, 피질골에 준하는 기계적 물성을 지니는 PLA 복합재를 만드는 데 있어 굴곡 강도를 최대화하는 충전재 조합을 찾고자 하였다. PLA/HANF(10, 20)과 PLA/PGAsf(5, 10, 15)의 기계적 물성과 파단면 관찰 결과를 바탕으로 복합재 내에서 응집되지 않아 굴곡 강도를 떨어뜨리지 않는 함량인 HANF 10 wt%와 PGAsf 5 wt%를 첨가한 PLA/HANF(10)/PGAsf(5)를 제작하여 기계적 물성을 측정하였다. 그 결과, 7.9 GPa의 피질골에 준하는 탄성률과 함께 124 MPa의 굴곡 강도를 내는 것을 확인하였다. 제작한 복합재들 중 가장 높은 굴곡 강도를 얻었다는 점에서 PLA/HANF(10)/PGAsf(5)가 복합재의 기계적 물성을 향상시키는 최적의 조합이라고 결론지었다.

### 3.2 복합재의 생체 활성화

최적의 기계적 물성을 달성한 PLA/HANF(10)/PGAsf(5) 복합재를 5배 SBF 용액에 3, 7일 담근 후 표면의 변화를 SEM으로 관찰하였다 (그림 7). SBF 용액에 담그기 전 깨끗했던 복합재의 표면은 5배 SBF 용액 내에서 이온들과 반응한 후에 인산칼슘 층을 형성한 것을 확인하였다. 이로부터 HANF의 첨가로 인해 PLA 복합재가 생체 활성을 띠는 것을 확인하였다. 따라서 피질골에 준하는 기계적 물성을 지니면서 생체 활성을 띠는, 척추 임플란트 소재로서의 조건들을 만족하는 PLA 복합재를 PLA/HANF(10)/PGAsf(5)에서 얻었다. 마지막으로

로 생분해성 PLA 복합재의 경우 인체 내 삽입 시 분해도에 대한 연구가 필요하다. 생분해성 임플란트는 인체 내에서 분해되는 속도와 새로운 뼈가 자라나는 속도가 균형을 이루어야 하며 충분한 회복이 이루어지기 전에 고정이 풀어져서는 안 된다. 보다 단순한 테스트로는 생체 내 일정 기간 삽입 후 모양 변화와 무게 변화를 관찰하는 것이 있다. 다만 이 방법은 분해 정도만 볼 뿐 새로운 뼈의 성장 정도를 측정하지는 못한다. 따라서 삽입 후 임플란트의 분해 정도와 뼈 성장 속도를 함께 관측할 수 있어야 하는데, 이를 위한 정해진 표준 측정법은 아직 없고, 다만 최근 연구에서 micro-CT를 통해 관찰하는 결과가 보고된 바 있다.[94] 이에 대한 연구는 앞으로도 진행되어야 한다.

표 IV-2. PLA에 HANF와 PGA 단섬유가 첨가된 복합재의 굽곡  
물성

	<b>Flexural Modulus (GPa)</b>	<b>Flexural Strength (MPa)</b>	<b>Flexural Strain at Break (%)</b>
PLA	3.3( $\pm$ 0.1)	99( $\pm$ 7)	3.9( $\pm$ 0.4)
PLA/HA(10)	4.8( $\pm$ 0.2)	75( $\pm$ 5)	1.8( $\pm$ 0.2)
PLA/HA(20)	5.5( $\pm$ 0.4)	68( $\pm$ 7)	1.7( $\pm$ 0.2)
PLA/HANF(10)	6.8( $\pm$ 0.2)	116( $\pm$ 7)	2.1( $\pm$ 0.1)
PLA/HANF(20)	7.1( $\pm$ 0.2)	111( $\pm$ 5)	2.0( $\pm$ 0.1)
PLA/PGAsf(5)	5.4( $\pm$ 0.1)	119( $\pm$ 5)	3.3( $\pm$ 0.3)
PLA/PGAsf(10)	5.7( $\pm$ 0.2)	111( $\pm$ 5)	2.9( $\pm$ 0.4)
PLA/PGAsf(15)	6.1( $\pm$ 0.2)	107( $\pm$ 5)	2.3( $\pm$ 0.2)
PLA/HANF(10) /PGAsf(5)	7.9( $\pm$ 0.3)	124( $\pm$ 2)	1.8( $\pm$ 0.1)

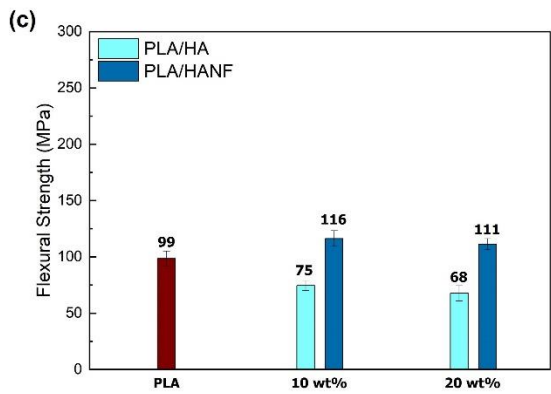
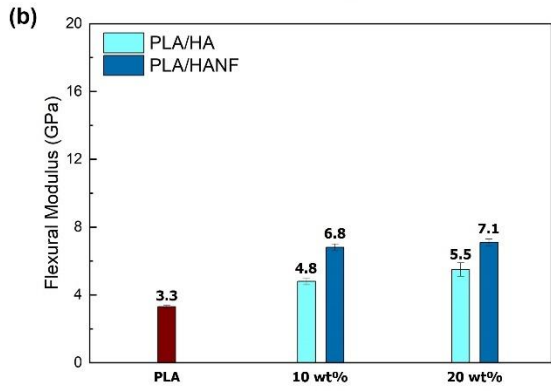
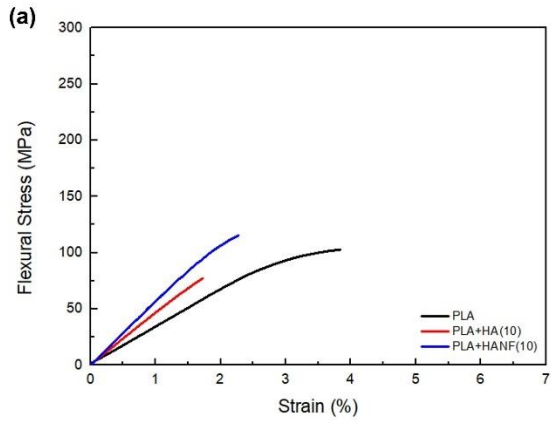


그림 IV-3. PLA/HA 및 PLA/HANF 복합재의 (a) s-s curve, (b) 굴곡 탄성률 및 (c) 굴곡 강도

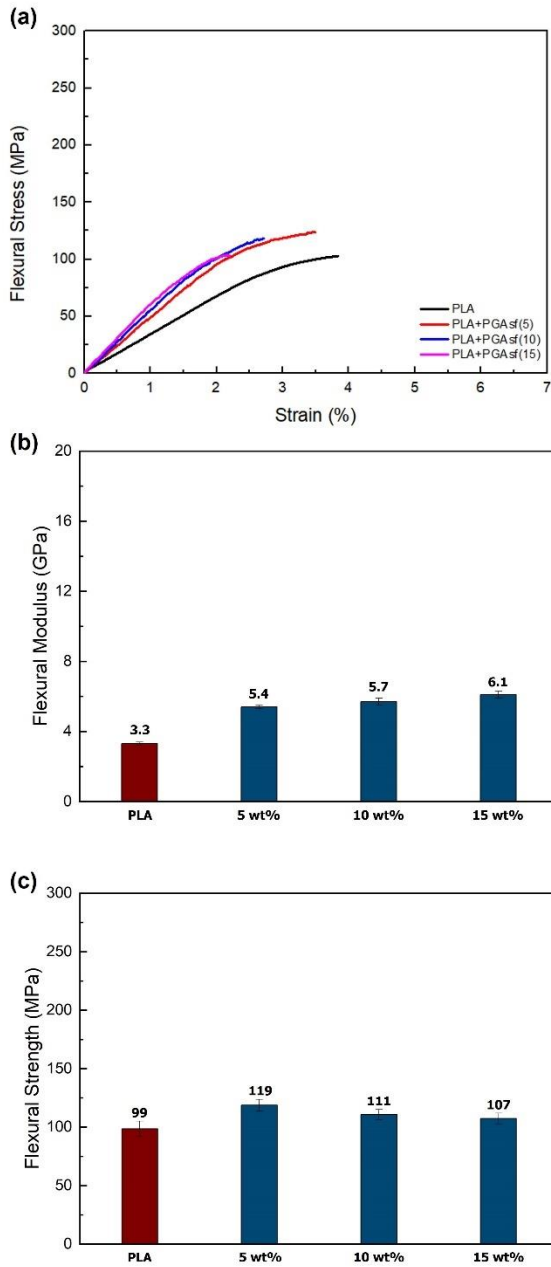


그림 IV-4. PLA/PGAsf 복합재의 (a) s-s curve, (b) 굴곡 탄성률 및 (c) 굴곡 강도



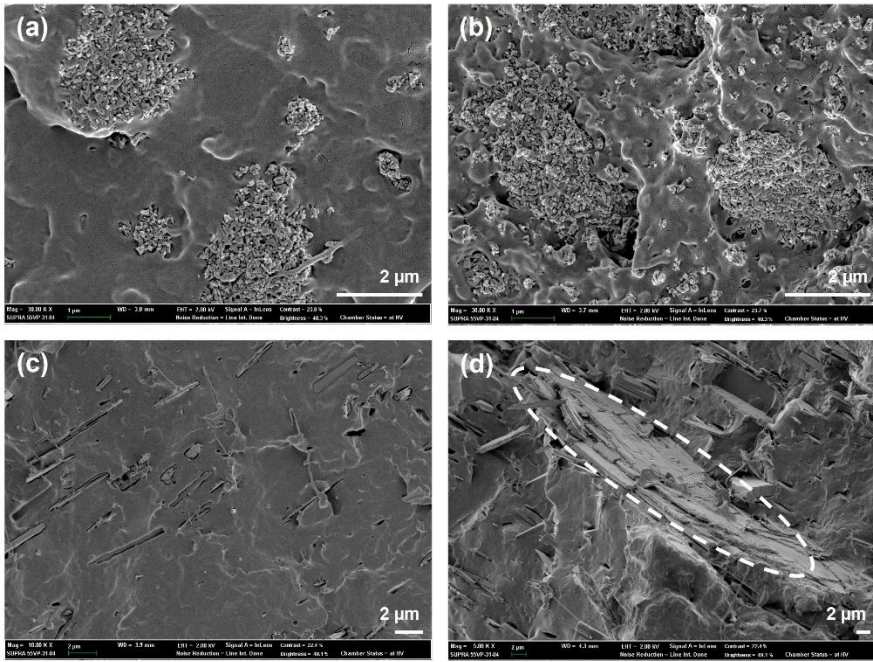


그림 IV-5. (a) PLA/HA(10); (b) PLA/HA(20); (c) PLA/HANF(10)  
 (d) PLA/HANF(20) 복합재의 파단면 SEM 관찰 결과

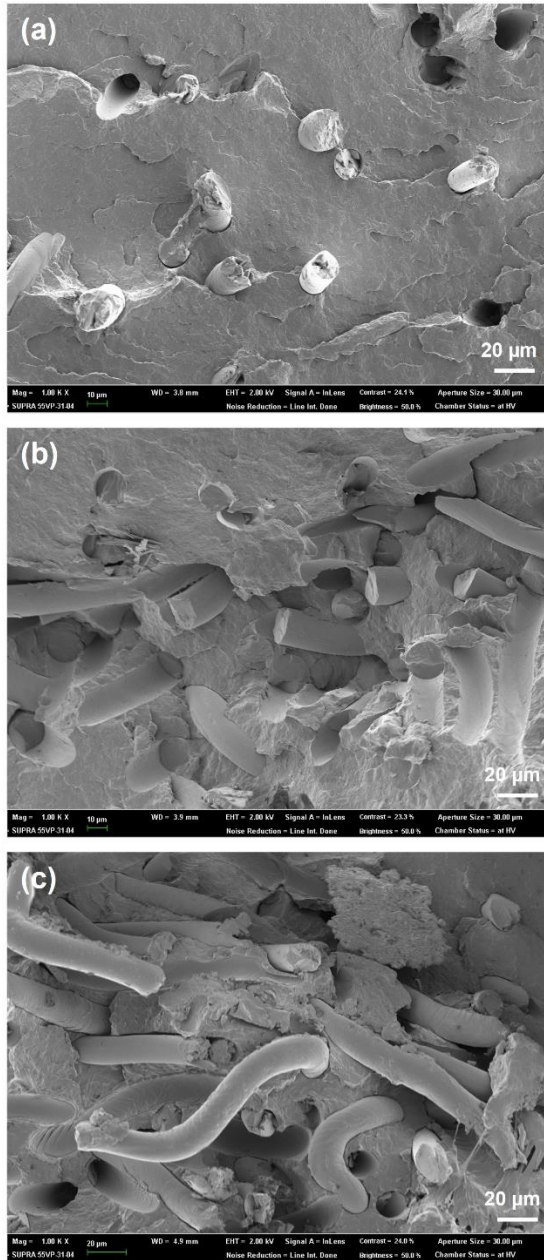


그림 IV-6. (a) PLA/PGAsf(5); (b) PLA/PGAsf(10); (c) PLA/PGAsf(15)  
복합제의 파단면 SEM 관찰 결과

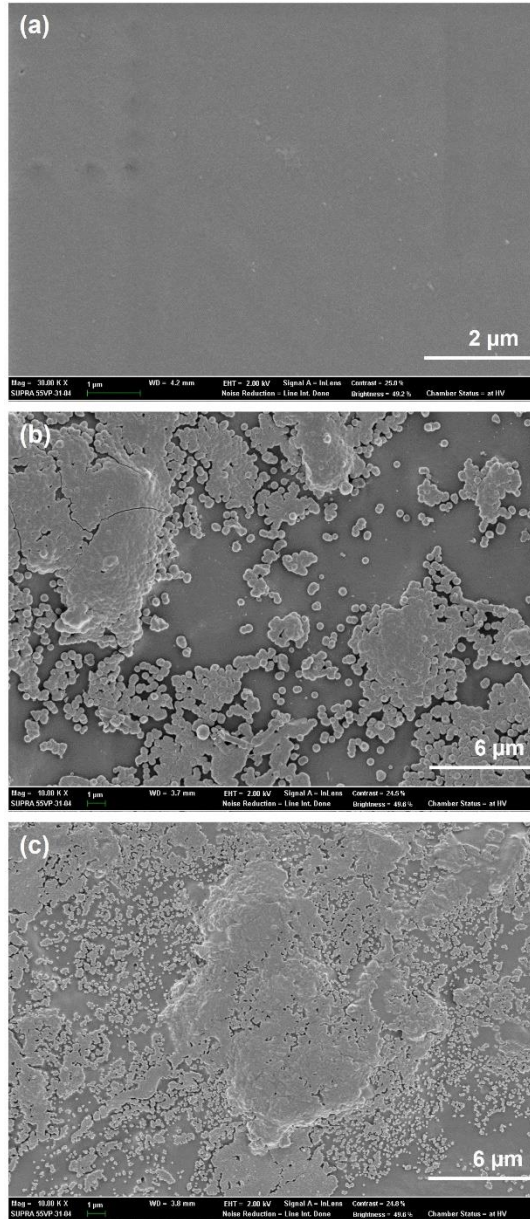


그림 IV-7.5배 SBF 용액에 PLA/HANF(10)/PGAsf(5) 복합재 시편을 (a) 0일, (b) 3일, (c) 7일 담근 후 표면 SEM 관찰 결과

## 4. 연구 요약

척추 임플란트 소재로서 응력 차폐 현상을 일으키는 금속 소재를 대체하기 위한 고분자 소재가 주목받고 있다. 이전 연구에서는 비분해성 고분자인 PEEK 소재를 척추 임플란트 소재로의 적용을 위해 개질된 HA와 CF를 첨가하여 생체 활성과 기계적 물성을 향상시켰다. 본 연구에서는 동일한 원리를 생분해성 고분자인 PLA에 적용시켜 생체 활성과 기계적 물성이 향상된 PLA 복합재를 제작하였다. 생분해성 고분자를 사용한 임플란트는 인체 내에서 시간이 지나면 분해되기 때문에 임플란트 제거 수술이 필요하지 않다는 장점이 있다. 생체 활성 향상을 위해서는 이전 연구와 동일하게 HA를 섬유 형태로 합성한 HANF를 사용하였고, 기계적 물성 강화를 위해서는 역시 생분해성 소재이면서 기계적 물성이 PLA보다 뛰어난 PGA 단섬유를 사용하였다. PGA는 생분해성 속도가 빨라 그 자체를 임플란트 소재로 사용하기는 어렵지만, 충전재로서 PLA에 뒤덮여 있으면 분해가 지연되어 사용이 가능하다.

PLA 자체의 기계적 물성을 측정한 결과, 탄성률 3.3 GPa, 굴곡 강도 99 MPa로 탄성률 7 GPa 이상, 굴곡 강도 103 ~ 238 MPa인 피질골의 기계적 물성에 비해 낮아 강화가 필요하였다. 생체 활성 물질인 HA 나노 입자를 개질 없이 첨가할 경우 탄성률은 증가하였지만 굴곡 강도는 20% 이상 감소하였다. 반면 중량비 40의 HANF를 첨가한 경우, 탄성률이 2배 이상 증가하였고, 굴곡 강도 역시 10 wt% 첨가 시 17% 증가하였다. 20 wt% 첨가 시에는 굴곡 강도가 PLA보다 12%

높은 값을 보였으나 PLA/HANF(10)보다는 낮았다. 다음으로 5 mm 길이의 PGA 단섬유를 5 wt% 첨가 시 탄성률이 64%, 굴곡 강도가 20% 상승하였다. 그러나 PGA 단섬유의 양을 10, 15 wt%로 늘렸을 때, 탄성률은 더 증가하였으나 굴곡 강도는 PLA/PGAsf(5)보다 감소하였다. PLA/HANF(20)과 PLA/PGAsf(10, 15)가 각각 PLA/HANF(10)과 PLA/PGAsf(5)에 비해 굴곡 강도가 낮은 원인은 복합재의 파단면 관찰을 통해 알 수 있었다. PLA/HANF 복합재의 파단면 관찰 결과 10 wt% 첨가 시까지는 HANF가 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있었지만, 20 wt% 첨가 시에는 HANF 응집체가 형성된 것을 볼 수 있었다. 마찬가지로 PLA/PGAsf 복합재에서 5 wt% 첨가 시까지는 단섬유가 잘 분산되어 있으나 10, 15 wt%로 함량이 늘자 단섬유끼리 엉켜 응집체를 형성하는 것을 보았다. PLA의 굴곡 강도가 피질골에 비해 낮으므로 강도가 감소하지 않는 충전재의 함량을 택하는 것이 가장 중요하다고 보았고, 따라서 PLA/HANF(10)/PGAsf(5) 복합재를 제작하여 탄성률 7.9 GPa, 굴곡 강도 124 MPa로 피질골에 준하는 기계적 물성을 지니는 복합재를 얻었다. HANF와 PGA 단섬유를 첨가한 본 결과가 PLA 섬유를 첨가한 자기 강화 복합재 혹은 PGA 장섬유를 첨가한 복합재 선행 연구 사례에 비해 강화된 정도는 적었지만 보다 간단한 방법으로 복합재를 제작하여 향상된 기계적 물성을 얻었다는 점에서 의의가 있다. 또한 PLA/HANF(10)/PGAsf(5)는 5배 SBF 용액에 일정 기간 담근 후 표면에 인산칼슘 층을 잘 성장시키는 결과를 보여 생체 활성을 지님을 확인하였다. 최종적으로 생분해성 PLA를 이용하여 기계적 물성과 생체 활성이 동시에 향상된 복합재를 얻었고, 이는 척추 임플란트 소재로서 응용이 가능하다.

## V. 결론

본 연구는 척추 임플란트 소재로의 응용을 위해 고분자 복합재를 제작하였다. 고분자 소재로는 PEEK와 생분해성 PLA를 선택하였다. PEEK는 다른 고분자 소재들에 비해 기계적 물성이 높은 편으로 우수한 화학적 안정성을 보이는 생체 적합한 물질이다. PLA는 생분해성 소재로 임플란트로 사용 시 추후에 임플란트 제거 수술이 필요 없다는 장점이 있고, 다른 생분해성 고분자들과 비교해 생분해 속도와 기계적 물성이 균형을 잘 이루고 있다. 임플란트가 인체 내에서 단단히 고정되고 효과적으로 뼈의 성장을 보조해주려면 뼈에 준하는 기계적 물성을 지니고 있어야 하고, 뼈를 성장시키는 생체 활성을 가져야 한다. 하지만 PEEK와 PLA는 생체 비활성 물질이며, 기계적 물성 또한 인간의 피질골(탄성률 7 - 30 GPa; 굴곡 강도 103 - 238 MPa)에 비해 낮다. 따라서 생체 활성과 기계적 물성이 동시에 개선된 PEEK 및 PLA 복합재를 제작하는 것을 목표로 두었다.

고분자의 생체 활성 개선을 위해서 HA를 첨가하였는데, HA 나노 입자는 표면 에너지가 높고 PEEK 및 PLA와 친화력이 좋지 않아 복합재 내에서 강하게 응집되는 경향을 보였다. 이는 곧 복합재의 조기 파단 및 굴곡 강도의 감소로 이어졌다. PEEK/HA와 PLA/HA 모두 HA 10 wt% 첨가 시 수지에 비해 굴곡 강도가 25% 가까이 감소하였다. HA 나노 입자의 첨가로 복합재의 생체 활성은 향상하겠지만 강도의 저하가 심해 기계적 물성을 향상시키기는 어렵다고 판단되었다. 따라서 HA를 적절히 개질하여 복합재 첨가 시 기계적 강도의

저하를 피하고자 하였다. 그렇게 PEEK와 PLA를 기지재로 사용하여, 생체 활성과 기계적 물성이 함께 개선된 복합재를 얻기 위해 HA를 두 가지 방식으로 개질해 첨가하였고, 총 세 종류의 복합재를 제작하였다.

첫번째로 제작한 복합재는 PEEK에 m-HA, m-GO, 그리고 CF를 첨가하였다. m-HA와 m-GO는 실란계 커플링제로 개질된 HA와 GO로, 각각 카르복실기와 아민기 말단기를 지녔다. 실란계 커플링제로의 개질은 말단기를 통해 PEEK와의 친화력을 높여 복합재 내의 충전재의 분산성을 높이기 위함이었다. CF와 m-GO는 복합재의 기계적 물성 강화를 위해 사용되었으며, 소수성 물질인 CF를 다량 첨가 시 복합재의 소수성을 높일 수 있어 m-GO와 함께 사용함으로써 CF의 양을 제한하고자 했다. 수지에 비해 굴곡 강도가 크게 감소했던 PEEK/HA와는 달리 PEEK/m-HA는 10 wt% 첨가 시까지는 수지의 굴곡 강도를 유지했고, 20 wt% 이상 첨가 시 강도의 감소가 있었으나 그 폭이 HA보다 훨씬 작았다. 복합재 파단면 관찰 시 HA에 비해 m-HA의 분산성이 좋았다는 점에서 개질의 효과를 또한 확인하였다. 이에 m-GO와 CF를 적정량 첨가하여 탄성률 10 GPa, 굴곡 강도 161 MPa에 달하는 피질골에 준하는 기계적 물성을 지닌 PEEK/m-GO(0.5)/m-HA(30)/CF(10)를 얻었다. 5배 SBF 용액에서 생체 활성 실험 결과 표면에서 인산칼슘 층을 잘 성장시켰으며, 물과의 접촉각 측정 결과 약간의 친수성을 보였다. 이렇게 HA 나노 입자의 실란계 커플링제로의 개질을 통해 생체 활성과 기계적 물성이 함께 향상된 복합재를 얻었다.

다음으로는 PEEK에 HANF와 CF를 첨가하여 복합재를 제작하였

다. 기존에 사용하던 막대 형태의 HA 나노 입자가 아니라 높은 중횡비를 가지는 섬유 형태의 HANF를 제작하여 섬유 충전재가 가지는 기계적 물성 강화 효과를 이용하고자 했다. HANF는 urea를 이용한 pH 조절을 통해 합성하였고, 얻은 중횡비는 40이었다. 그 결과 강도가 수지에 비해 크게 감소했던 PEEK/HA, 수지의 강도를 일정 수준 유지했던 PEEK/m-HA와는 달리 PEEK/HANF는 수지에 비해 높은 굴곡 강도를 보였다. 복합재 파단면 관찰 시 HANF의 분산성 또한 HA 나노 입자보다 우수한 것을 확인하였다. 여기에 CF를 10 wt% 첨가하자 탄성률 8.5 GPa, 굴곡 강도 202 MPa에 달하는 PEEK/HANF(10)/CF(10)과 탄성률 12 GPa, 굴곡 강도 197 MPa에 달하는 PEEK/HANF(20)/CF(10)을 얻었다. 역시 5배 SBF 용액에서 인산칼슘을 잘 성장시키는 모습이었고, 접촉각 측정 결과 약간의 친수성을 보였다. 이렇게 HA를 두 가지 방식으로 개질하여 생체 활성을 지니고 기계적 물성이 피질골의 수준에 달하는 복합재를 제작하였다.

마지막으로는 HANF와 PGA 단섬유를 PLA에 첨가한 복합재를 제작하였다. 역시 기계적 강도가 크게 감소하는 PLA/HA와는 달리 PLA/HANF는 수지보다 높은 굴곡 강도를 보였다. PGA 단섬유 역시 첨가 시 일정 수준 탄성률과 굴곡 강도를 향상시키는 모습이었다. PLA 수지의 굴곡 강도가 99 MPa로 피질골의 굴곡 강도 범위보다 낮아, 굴곡 강도를 최대한으로 향상시킬 수 있는 충전재 함량을 찾았고, PEEK/HANF(10)/PGAsf(5)에서 탄성률 7.9 GPa, 굴곡 강도 124 MPa를 얻었다. 5배 SBF 용액에서 진행된 생체 활성 실험에서 인산칼슘을 잘 성장시키는 것을 확인하여 생체 활성과 기계적 물성이 함께 향상된 PLA 복합재를 얻었다.



이처럼 본 연구에서는 기존의 PEEK/HA 및 PLA/HA 복합재가 생체 활성이 개선된 데 반해 강도가 크게 감소하는 문제를 개선하기 위해 HA를 두 가지 방식으로 개질하였다. 하나는 HA 나노 입자를 실란계 커플링제로 개질하여 고분자 기지재와 친화력을 높이고자 했고, 다음은 HA를 나노 섬유로 개질하여 기계적 물성을 강화하고자 했다. 이를 통해 HA를 첨가하고도 수지의 강도를 유지하거나 더 향상시킬 수 있었으며, 이에 PEEK 복합재에는 m-GO 및 CF, PLA 복합재에는 PGA 단섬유를 추가로 첨가하여 피질골 수준까지 기계적 물성을 올렸다. 그 결과 PEEK와 PLA의 두 고분자를 이용해 충전재의 효과적인 개질의 측면에서, 충전재의 적절한 조합의 측면에서, 그리고 복합재 제작 공정의 측면에서 기존 연구들과 차별적인 아이디어를 도입하였고, 그 결과 생체 활성과 기계적 물성의 측면에서 원하던 목표를 충족하는 우수한 복합재를 얻었다. 생체 활성과 기계적 물성이 향상된 총 세 종의 복합재를 얻었고, 이 결과는 고분자의 척추 임플란트 소재로의 응용을 한층 발전시킬 수 있다.

## 참고문헌

- [1] Majd ME, Vadhva M, Holt RT. Anterior cervical reconstruction using titanium cages with anterior plating. *Spine*. 1999;24(15):1604-1610.
- [2] Warburton A, Girdler SJ, Mikhail CM, Ahn A, Cho SK. Biomaterials in spinal implants: a review. *Neurospine*. 2020;17(1):101-110.
- [3] Hench L. An Introduction to bioceramics. /editor, Larry L. Hench, University of Florida, USA. ed. World Scientific, Imperial College Press: Hackensack, New Jersey, London. xix; 2013.
- [4] Boudeau N, Liksonov D, Barriere T, Maslov L, Gelin J-C. Composite based on polyetheretherketone reinforced with carbon fibres, an alternative to conventional materials for femoral implant: manufacturing process and resulting structural behaviour. *Materials & Design*. 2012;40:148-156.
- [5] Feng X. Chemical and biochemical basis of cell-bone matrix interaction in health and disease. *Current chemical biology*. 2009;3(2):189-196.
- [6] Santos MH, Oliveira Md, Souza LPdF, Mansur HS, Vasconcelos WL. Synthesis control and characterization of hydroxyapatite prepared by wet precipitation process. *Materials Research*. 2004;7:625-630.
- [7] Nayak AK. Hydroxyapatite synthesis methodologies: an overview. *International Journal of ChemTech Research*. 2010;2(2):903-907.
- [8] Sadat-Shojai M. Preparation of hydroxyapatite nanoparticles: comparison between hydrothermal and solvo-treatment processes and colloidal stability of produced nanoparticles in a dilute experimental dental adhesive. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2009;6(2):386-392.
- [9] Kimura I. Synthesis of hydroxyapatite by interfacial reaction in a multiple emulsion. *Research Letters in Materials Science*. 2007;2007:1-4.
- [10] Habibovic P, Barrere F, Van Blitterswijk CA, de Groot K, Layrolle P. Biomimetic hydroxyapatite coating on metal implants. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(3):517-522.

- [11] Shirkhazadeh M. Direct formation of nanophase hydroxyapatite on cathodically polarized electrodes. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1998;9(2):67-72.
- [12] Sadat-Shojai M, Khorasani M-T, Dinpanah-Khoshdargi E, Jamshidi A. Synthesis methods for nanosized hydroxyapatite with diverse structures. *Acta biomaterialia*. 2013;9(8):7591-7621.
- [13] Kurtz SM, Devine JN. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic, and spinal implants. *Biomaterials*. 2007;28(32):4845-4869.
- [14] Monich PR, Henriques B, de Oliveira APN, Souza JC, Fredel MC. Mechanical and biological behavior of biomedical PEEK matrix composites: A focused review. *Materials letters*. 2016;185:593-597.
- [15] Wong K, Wong C, Liu W, Pan H, Fong M, Lam W, et al. Mechanical properties and in vitro response of strontium-containing hydroxyapatite/polyetheretherketone composites. *Biomaterials*. 2009;30(23-24):3810-3817.
- [16] Li K, Yeung CY, Yeung KWK, Tjong SC. Sintered hydroxyapatite/polyetheretherketone nanocomposites: mechanical behavior and biocompatibility. *Advanced Engineering Materials*. 2012;14(4):B155-B165.
- [17] Deng Y, Zhou P, Liu X, Wang L, Xiong X, Tang Z, et al. Preparation, characterization, cellular response and in vivo osseointegration of polyetheretherketone/nano-hydroxyapatite/carbon fiber ternary biocomposite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2015;136:64-73.
- [18] Wang L, Weng L, Song S, Zhang Z, Tian S, Ma R. Characterization of polyetheretherketone–hydroxyapatite nanocomposite materials. *Materials Science and Engineering: A*. 2011;528(10-11):3689-3696.
- [19] Wang L, Weng L, Song S, Sun Q. Mechanical properties and microstructure of polyetheretherketone–hydroxyapatite nanocomposite materials. *Materials Letters*. 2010;64(20):2201-2204.
- [20] Van de Velde K, Kiekens P. Biopolymers: overview of several properties and consequences on their applications. *Polymer testing*. 2002;21(4):433-442.

- [21] Abd Razak SI, Ahmad Sharif N, Abdul Rahman W. Biodegradable polymers and their bone applications: a review. *Int J Basic Appl Sci.* 2012;12:31-49.
- [22] Middleton JC, Tipton AJ. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. *Biomaterials.* 2000;21(23):2335-2346.
- [23] Danoux CB, Barbieri D, Yuan H, de Bruijn JD, van Blitterswijk CA, Habibovic P. In vitro and in vivo bioactivity assessment of a polylactic acid/hydroxyapatite composite for bone regeneration. *Biomatter.* 2014;4(1):e27664.
- [24] Hong Z, Zhang P, He C, Qiu X, Liu A, Chen L, et al. Nano-composite of poly (L-lactide) and surface grafted hydroxyapatite: mechanical properties and biocompatibility. *Biomaterials.* 2005;26(32):6296-6304.
- [25] Pan Y, Chen Y, Shen Q. Flexural mechanical properties of functional gradient hydroxyapatite reinforced polyetheretherketone biocomposites. *Journal of Materials Science & Technology.* 2016;32(1):34-40.
- [26] Ma R, Weng L, Bao X, Ni Z, Song S, Cai W. Characterization of in situ synthesized hydroxyapatite/polyetheretherketone composite materials. *Materials Letters.* 2012;71:117-119.
- [27] Liuyun J, Lixin J, Chengdong X, Lijuan X, Ye L. Effect of l-lysine-assisted surface grafting for nano-hydroxyapatite on mechanical properties and in vitro bioactivity of poly (lactic acid-co-glycolic acid). *Journal of Biomaterials Applications.* 2016;30(6):750-758.
- [28] Hong Z, Qiu X, Sun J, Deng M, Chen X, Jing X. Grafting polymerization of L-lactide on the surface of hydroxyapatite nano-crystals. *Polymer.* 2004;45(19):6699-6706.
- [29] Petisco-Ferrero S, Álvarez LP, Ruiz-Rubio L, Vilela JV, Sarasua J. Plasma poly (acrylic acid) compatibilized hydroxyapatite-poly lactide biocomposites for their use as body-absorbable osteosynthesis devices. *Composites Science and Technology.* 2018;161:66-73.
- [30] Rakmae S, Ruksakulpiwat Y, Sutapun W, Suppakarn N. Effect of silane

coupling agent treated bovine bone based carbonated hydroxyapatite on in vitro degradation behavior and bioactivity of PLA composites. *Materials Science and Engineering: C*. 2012;32(6):1428-1436.

[31] Ma R, Li Q, Wang L, Zhang X, Fang L, Luo Z, et al. Mechanical properties and in vivo study of modified-hydroxyapatite/polyetheretherketone biocomposites. *Materials Science and Engineering: C*. 2017;73:429-439.

[32] Rakmae S, Ruksakulpiwat Y, Sutapun W, Suppakarn N. Physical properties and cytotoxicity of surface-modified bovine bone-based hydroxyapatite/poly (lactic acid) composites. *Journal of composite materials*. 2011;45(12):1259-1269.

[33] Liu Q, de Wijn JR, de Groot K, van Blitterswijk CA. Surface modification of nano-apatite by grafting organic polymer. *Biomaterials*. 1998;19(11-12):1067-1072.

[34] Liu Q, de Wijn JR, van Blitterswijk CA. Composite biomaterials with chemical bonding between hydroxyapatite filler particles and PEG/PBT copolymer matrix. *Journal of biomedical materials research*. 1998;40(3):490-497.

[35] Wang S, Wen S, Shen M, Guo R, Cao X, Wang J, et al. Aminopropyltriethoxysilane-mediated surface functionalization of hydroxyapatite nanoparticles: synthesis, characterization, and in vitro toxicity assay. *International journal of nanomedicine*. 2011;6:3449-3459.

[36] Wang A, Lin R, Polineni V, Essner A, Stark C, Dumbleton J. Carbon fiber reinforced polyether ether ketone composite as a bearing surface for total hip replacement. *Tribology International*. 1998;31(11):661-667.

[37] Rezaei F, Yunus R, Ibrahim N, Mahdi Edos-c-f-rpcfcb. Development of short-carbon-fiber-reinforced polypropylene composite for car bonnet. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2008;47(4):351-357.

[38] Das TK, Ghosh P, Das NC. Preparation, development, outcomes, and application versatility of carbon fiber-based polymer composites: a review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2019;2(2):214-233.

- [39] Sandler J, Werner P, Shaffer MS, Demchuk V, Altstädt V, Windle AH. Carbon-nanofibre-reinforced poly (ether ether ketone) composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2002;33(8):1033-1039.
- [40] Gittens RA, Scheideler L, Rupp F, Hyzy SL, Geis-Gerstorfer J, Schwartz Z, et al. A review on the wettability of dental implant surfaces II: Biological and clinical aspects. *Acta biomaterialia*. 2014;10(7):2907-2918.
- [41] Pang W, Ni Z, Chen G, Huang G, Huang H, Zhao Y. Mechanical and thermal properties of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene nanocomposites. *Rsc Advances*. 2015;5(77):63063-63072.
- [42] He M, Chen X, Guo Z, Qiu X, Yang Y, Su C, et al. Super tough graphene oxide reinforced polyetheretherketone for potential hard tissue repair applications. *Composites Science and Technology*. 2019;174:194-201.
- [43] Chen Y, Qi Y, Tai Z, Yan X, Zhu F, Xue Q. Preparation, mechanical properties and biocompatibility of graphene oxide/ultrahigh molecular weight polyethylene composites. *European Polymer Journal*. 2012;48(6):1026-1033.
- [44] Stobinski L, Lesiak B, Malolepszy A, Mazurkiewicz M, Mierzwa B, Zemek J, et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2014;195:145-154.
- [45] Graf N, Yegen E, Gross T, Lippitz A, Weigel W, Krakert S, et al. XPS and NEXAFS studies of aliphatic and aromatic amine species on functionalized surfaces. *Surface science*. 2009;603(18):2849-2860.
- [46] Toworfe G, Composto R, Shapiro I, Ducheyne P. Nucleation and growth of calcium phosphate on amine-, carboxyl- and hydroxyl-silane self-assembled monolayers. *Biomaterials*. 2006;27(4):631-642.
- [47] Tanahashi M, Matsuda T. Surface functional group dependence on apatite formation on self-assembled monolayers in a simulated body fluid. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society*

for Biomaterials and The Japanese Society for Biomaterials. 1997;34(3):305-315.

[48] Wan Y, Xiong G, Luo H, He F, Huang Y, Zhou X. Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy. *Materials & Design*. 2008;29(10):2034-2037.

[49] Crawford RP, Keaveny TM. Relationship between axial and bending behaviors of the human thoracolumbar vertebra. *Spine*. 2004;29(20):2248-2255.

[50] Peng S, Feng P, Wu P, Huang W, Yang Y, Guo W, et al. Graphene oxide as an interface phase between polyetheretherketone and hydroxyapatite for tissue engineering scaffolds. *Scientific reports*. 2017;7(1):1-14.

[51] Bakar MA, Cheang P, Khor K. Tensile properties and microstructural analysis of spheroidized hydroxyapatite–poly (etheretherketone) biocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 2003;345(1-2):55-63.

[52] Wang M, Joseph R, Bonfield W. Hydroxyapatite–polyethylene composites for bone substitution: effects of ceramic particle size and morphology. *Biomaterials*. 1998;19(24):2357-2366.

[53] Wang M, Porter D, Bonfield W. Processing, characterisation, and evaluation of hydroxyapatite reinforced polyethylene composites. *British Ceramic Transactions*. 1994;93(3):91-95.

[54] Bakar MA, Cheng M, Tang S, Yu S, Liao K, Tan C, et al. Tensile properties, tension–tension fatigue and biological response of polyetheretherketone–hydroxyapatite composites for load-bearing orthopedic implants. *Biomaterials*. 2003;24(13):2245-2250.

[55] Chan KW, Liao CZ, Wong HM, Yeung KWK, Tjong SC. Preparation of polyetheretherketone composites with nanohydroxyapatite rods and carbon nanofibers having high strength, good biocompatibility and excellent thermal stability. *RSC advances*. 2016;6(23):19417-19429.

[56] Keller T, Mao Z, Spengler D. Young's modulus, bending strength, and tissue physical properties of human compact bone. *Journal of orthopaedic*

research. 1990;8(4):592-603.

[57] Šupová M. Problem of hydroxyapatite dispersion in polymer matrices: a review. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2009;20(6):1201-1213.

[58] Kim H-M, Himeno T, Kokubo T, Nakamura T. Process and kinetics of bonelike apatite formation on sintered hydroxyapatite in a simulated body fluid. *Biomaterials*. 2005;26(21):4366-4373.

[59] Huang R, Shao P, Burns C, Feng X. Sulfonation of poly (ether ether ketone)(PEEK): kinetic study and characterization. *Journal of applied polymer science*. 2001;82(11):2651-2660.

[60] Menzies KL, Jones L. The impact of contact angle on the biocompatibility of biomaterials. *Optometry and Vision Science*. 2010;87(6):387-399.

[61] Briem D, Strametz S, Schröder K, Meenen N, Lehmann W, Linhart W, et al. Response of primary fibroblasts and osteoblasts to plasma treated polyetheretherketone (PEEK) surfaces. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 2005;16(7):671-677.

[62] Dassios KG. A review of the pull-out mechanism in the fracture of brittle-matrix fibre-reinforced composites. *Advanced Composites Letters*. 2007;16(1):17-24.

[63] Readey MJ. Formation and sintering characteristics of aluminum borate whiskers. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992;75(12):3452-3456.

[64] Wu M, Messing GL. SiC-Whisker-Reinforced Cellular SiO<sub>2</sub> Composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 1990;73(11):3497-3499.

[65] Tao X, Liu J, Koley G, Li X. B/SiO<sub>x</sub> nanonecklace reinforced nanocomposites by unique mechanical interlocking mechanism. *Advanced Materials*. 2008;20(21):4091-4096.

[66] Chen L, Yu Q, Wang Y, Li H. BisGMA/TEGDMA dental composite containing high aspect-ratio hydroxyapatite nanofibers. *Dental Materials*. 2011;27(11):1187-1195.

[67] Wang F, Li M-S, Lu Y-P, Qi Y-X, Liu Y-X. Synthesis and microstructure of



hydroxyapatite nanofibers synthesized at 37 C. *Materials Chemistry and Physics*. 2006;95(1):145-149.

[68] Costa DO, Dixon SJ, Rizkalla AS. One-and three-dimensional growth of hydroxyapatite nanowires during sol–gel–hydrothermal synthesis. *ACS applied materials & interfaces*. 2012;4(3):1490-1499.

[69] Wang YJ, Lai C, Wei K, Chen X, Ding Y, Wang ZL. Investigations on the formation mechanism of hydroxyapatite synthesized by the solvothermal method. *Nanotechnology*. 2006;17(17):4405-4412.

[70] Gao S, Sun K, Li A, Wang H. Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanofiber by chemical precipitation method using surfactants. *Materials Research Bulletin*. 2013;48(3):1003-1006.

[71] Neira IS, Kolen'ko YV, Lebedev OI, Van Tendeloo G, Gupta HS, Guitián F, et al. An effective morphology control of hydroxyapatite crystals via hydrothermal synthesis. *crystal growth and design*. 2009;9(1):466-474.

[72] Gandou Z, Nounah A, Belhorma B, Yahyaoui A. Nanosized calcium-deficient carbonated hydroxyapatite synthesized by microwave activation. *J Mater Environ Sci*. 2015;6:983-988.

[73] El Boujaady H, Mourabet M, El Rhilassi A, Bennani-Ziatni M, El Hamri R, Taitai A. Adsorption of a textile dye on synthesized calcium deficient hydroxyapatite (CDHAp): Kinetic and thermodynamic studies. *J Mater Environ Sci*. 2016;7(11):4049-4063.

[74] Lovón-Quintana JJ, Rodríguez-Guerrero JK, Valença PG. Carbonate hydroxyapatite as a catalyst for ethanol conversion to hydrocarbon fuels. *Applied Catalysis A: General*. 2017;542:136-145.

[75] Kaygili O, Tatar C, Yakuphanoglu F. Structural and dielectrical properties of Mg<sub>3</sub>–Ca<sub>3</sub> (PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bioceramics obtained from hydroxyapatite by sol–gel method. *Ceramics International*. 2012;38(7):5713-5722.

[76] Sa Y, Guo Y, Feng X, Wang M, Li P, Gao Y, et al. Are different crystallinity-index-calculating methods of hydroxyapatite efficient and consistent? *New Journal of Chemistry*. 2017;41(13):5723-5731.

- [77] Russo A, Zarrelli M, Sellitto A, Riccio A. Fiber bridging induced toughening effects on the delamination behavior of composite stiffened panels under bending loading: a numerical/experimental study. *Materials*. 2019;12(15):2407.
- [78] Jiang B, Liu C, Zhang C, Liang R, Wang B. Maximum nanotube volume fraction and its effect on overall elastic properties of nanotube-reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*. 2009;40(3):212-217.
- [79] Kardos J. Critical issues in achieving desirable mechanical properties for short fiber composites. *Pure and applied chemistry*. 1985;57(11):1651-1657.
- [80] Haque A, Ramasetty A. Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites. *Composite Structures*. 2005;71(1):68-77.
- [81] Shouha P, Swain M, Ellakwa A. The effect of fiber aspect ratio and volume loading on the flexural properties of flowable dental composite. *Dental materials*. 2014;30(11):1234-1244.
- [82] Basgul C, Yu T, MacDonald DW, Siskey R, Marcolongo M, Kurtz SM. Structure–property relationships for 3D-printed PEEK intervertebral lumbar cages produced using fused filament fabrication. *Journal of materials research*. 2018;33(14):2040-2051.
- [83] Gutierrez-Villarreal MH, Rodríguez-Gonzalez FJ, Perera-Mercado Y. Estimation of Surface Free Energy of Poly (lactic acid) During UV-Grafting with N-Vinylpyrrolidone. *Macromolecular Symposia: Wiley Online Library*; 2017. p. 1600130.
- [84] Zhu W, Wu P. Surface energetics of hydroxyapatite: a DFT study. *Chemical Physics Letters*. 2004;396(1-3):38-42.
- [85] Liu X, Wang T, Chow LC, Yang M, Mitchell JW. Effects of inorganic fillers on the thermal and mechanical properties of poly (lactic acid). *International journal of polymer science*. 2014:1-8.
- [86] Pan Y-J, Lin Z-I, Lou C-W, Huang C-L, Lee M-C, Liao J-M, et al. Polylactic acid/carbon fiber composites: Effects of polylactic acid-g-maleic anhydride

- on mechanical properties, thermal behavior, surface compatibility, and electrical characteristics. *Journal of Composite Materials*. 2018;52(3):405-416.
- [87] Kuan C-F, Kuan H-C, Ma C-CM, Chen C-H. Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly (lactic acid) composites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008;69(5-6):1395-1398.
- [88] Jia W, Gong RH, Hogg PJ. Poly (lactic acid) fibre reinforced biodegradable composites. *Composites Part B: Engineering*. 2014;62:104-112.
- [89] Mai F, Tu W, Bilotti E, Peijs T. Preparation and properties of self-reinforced poly (lactic acid) composites based on oriented tapes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2015;76:145-153.
- [90] Li R, Yao D. Preparation of single poly (lactic acid) composites. *Journal of applied polymer science*. 2008;107(5):2909-2916.
- [91] Somord K, Suwantong O, Tawichai N, Peijs T, Soykeabkaew N. Self-reinforced poly (lactic acid) nanocomposites of high toughness. *Polymer*. 2016;103:347-352.
- [92] Du Y, Wu T, Yan N, Kortschot MT, Farnood R. Fabrication and characterization of fully biodegradable natural fiber-reinforced poly (lactic acid) composites. *Composites Part B: Engineering*. 2014;56:717-723.
- [93] Ko H-S, Lee S, Lee D, Jho JY. Mechanical Properties and Bioactivity of Poly (Lactic Acid) Composites Containing Poly (Glycolic Acid) Fiber and Hydroxyapatite Particles. *Nanomaterials*. 2021;11(1):249
- [94] Xu Y, Meng H, Yin H, Sun Z, Peng J, Xu X, et al. Quantifying the degradation of degradable implants and bone formation in the femoral condyle using micro-CT 3D reconstruction. *Experimental and therapeutic medicine*. 2018;15(1):93-102.

## **Abstract**

Polymer materials have gained attention as an alternative to metals for spinal implant material, as the polymer can avoid stress-shielding effect. Polyetheretherketone (PEEK) has higher modulus and strength compared to many other polymers, and is chemically stable, biocompatible material that does not promote side reactions in vivo. Biodegradable poly(lactic acid) (PLA), when made into spinal implant, has an advantage of not needing a follow-up surgery to remove the implant, as it can be degraded naturally in vivo. Of the biodegradable polymers, PLA has advantage of having a good balance between degradation time and mechanical properties. A lot of researches have been reported to apply PEEK and PLA for spinal implant material. However, these polymer materials lack bioactivity, and have mechanical properties lower than human cortical bone.

In this study, hydroxyapatite (HA) was incorporated to give bioactivity to polymer composites. HA is a bioactive material that can grow calcium phosphate layers on the surface, and is one of main components of human bone. However, due to high surface energy of HA and low interfacial adhesion between HA and polymer matrix, HA was strongly aggregated in the composites and decreased the mechanical strength. To avoid this drop in mechanical strength after incorporating HA in the composite, HA was used in modified form. Fillers that can reinforce the mechanical properties were additionally added to make PEEK and PLA composites that improve both bioactivity and mechanical properties.

First, the surface of HA was modified with silane coupling agent. The modified HA (m-HA) increased its interaction with PEEK through the functional groups of the coupling agent. Unlike HA which sharply decreased the flexural strength when incorporated, the composite maintained a similar strength to neat PEEK when 10 wt% of m-HA was added. When 20 wt% of m-HA was added, the flexural strength decreased only 4%. Observing the fracture surface of the composite, m-HA was seen to be well-dispersed in the composite and had less tendency to aggregate than HA. Graphene oxide (GO) and carbon fiber (CF) was then added to give additional reinforcement in mechanical properties. As a result, composite having similar level of mechanical properties to the cortical bone, with modulus of 10 GPa and flexural strength above 160 MPa, was made. This composite was also observed to be bioactive, growing calcium phosphate layers on its surface when placed in simulated body fluid.

Secondly, HA was morphologically modified, and was added as a fiber rather than as a nanoparticle. HA nanofiber (HANF), which was synthesized with aspect ratio of 40, could give more effective reinforcement than HA nanoparticles with aspect ratio less than 10. As a result, PEEK/HANF had a higher flexural strength than neat PEEK. HANF was also seen to be more evenly dispersed compared to HA in the composite. CF was then added for additional reinforcement, and as a result, PEEK/HANF/CF composite with modulus above 10 GPa, and flexural strength near 200 MPa was obtained. This composite had mechanical properties similar to those of the cortical bone, and was observed to be bioactive when placed in simulated body fluid.

Finally, HANF was incorporated in PLA to make biodegradable polymer

composite for spinal implant material. Similar to PEEK/HANF composites, PLA/HANF composites had higher flexural strength than neat PLA. Poly(glycolic acid) (PGA) short fiber of 5 mm length was added for additional reinforcement, and the optimum amount of HANF and PGA short fiber that most effectively increases the mechanical properties was found. As a result, PLA/HANF/PGA short fiber composite with modulus of 7.9 GPa and flexural strength of 124 MPa was obtained. The composite was observed to be bioactive.

HA is typically incorporated in polymer composites to improve their bioactivity. In this study, HA was modified before incorporation to avoid possible reduction in mechanical strength. HA was modified in two different ways. First, it was surface-modified with a silane coupling agent to improve its affinity towards polymer matrix. Second, HA was synthesized as a fiber form with high aspect ratio. Both modified HA was proved to be effective, avoiding the sharp decrease in mechanical strength when added to the composite. Then additional fillers were incorporated to reinforce the mechanical properties to the level of the cortical bone. For PEEK composites, GO and CF were added, and for PLA composites, PGA short fiber was added. These PEEK and PLA composites with improved bioactivity and mechanical properties have high potential to be used as spinal implant materials.

**Keywords:** Polyetheretherketone, poly(lactic acid), hydroxyapatite, polymer composite, carbon fiber, poly(glycolic acid) fiber

**Student Number:** 2017-24777