

수산화인회석과 폴리락타이드 복합체에서 상호작용력의 도입

강진규 · 임준혁 · 문명준 · 이원기[†] · 김미라* · 이진국*

부경대학교 응용화학공학부, *부산대학교 고분자공학과

(2008년 6월 3일 접수, 2008년 10월 20일 수정, 2008년 10월 21일 채택)

Introduction of Specific Interaction of Hydroxyapatite/Poly(lactide) Composites

Jinkyu Kang, Jun-Heok Lim, Myong-Jun Moon, Won-Ki Lee[†], Mi-Ra Kim*, and Jin-Kook Lee*

Division of Chemical Engineering,

Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering,*

Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received June 3, 2008; Revised October 20, 2008; Accepted October 21, 2008)

초록: 인공뼈의 잠재적인 재료로서 주목을 받는 hydroxyapatite(HA)와 poly(L-lactide)(PLLA) 복합체의 물성을 개선하기 위하여 HA에 D-lactide(DLA)를 표면 그래프트(*g*-HA)하여 PLLA 사이의 스테레오 콤플렉스 형성을 도입하였다. 복합체 필름은 건조단계에서 HA의 침전을 최소화하기 위하여 용매-비용매법으로 제조하였다. 복합체의 구조와 물성은 thermal gravimetric analysis(TGA), differential scanning calorimeter, scanning electron microscopy 및 mechanical property 측정으로 확인하였다. TGA분석으로부터 HA에 대한 DLA의 표면 그래프트율은 6 wt%였고 HA에 비하여 유기용매에 대한 분산성이 증가하였다. 복합체의 스테레오 콤플렉스 형성은 용융온도의 변화로써 확인하고 HA/PLLA 복합체에 비하여 우수한 기계적 물성을 나타내었다.

Abstract: To increase mechanical properties of the hydroxyapatite/poly(L-lactide)(HA/PLLA) composite which was a potential bone substitute material, HA was modified by the surface grafting with D-lactide (DLA) and the formation of stereocomplexes between components was introduced. The composite films were prepared by the solvent-nonsolvent technique to minimize the precipitation of HA during drying. The structure and properties of the composites were investigated by thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimeter, and scanning electron microscopy, and mechanical property measurements. TGA results showed that the amount of DLA grafted on the HA surfaces (*g*-HA) was 6 wt%. The obtained *g*-HA exhibited better dispersity in an organic solvent than HA. The formation of stereocomplexes in the composites was confirmed by the change in melting temperature. The mechanical properties of *g*-HA/PLLA composites were increased, compared to the HA/PLLA composites.

Keywords: hydroxyapatite, poly(l-lactide), surface grafting, stereocomplex.

서론

생체재료는 생체 내의 주변조직에 유해한 영향을 미치지 않는 생체 적합성이 요구된다. 생체 내 이식된 재료는 장기간에 걸쳐 체액의 침식을 받으며 이로 인해 조직 주변의 유해한 자극물에 의하여 세포변성을 유발하여 조직이 괴사하는 경우도 있다. 현재 손상된 뼈의 대체재로 가장 널리 사용되고 있는 임플란트체는 대부분 스텐레스 스틸이나 티타늄 합금을 모재로 한 금속합금체인데, 이는 생체 활성이 없고 뼈와 단순한 기계적 결합을 이루고 있어 이식 후, 반복 작용에 의한 마찰로 인해 금속재와 뼈 사이의 계면에서 금속조각이 발생하고

이를 제거하기 위한 체내반응에 의해 임플란트체 주위의 뼈가 용해되어 버리는 골흡수 현상이 발생하여 결과적으로 삽입된 임플란트체가 느슨하게 되어 재시술이 요구되기도 한다.

세라믹은 무기재료의 기능화가 이루어짐에 따라 생체와의 친화성이나 생체 내에서 비교적 안정하다는 점에서 경조직 대체용 생체재료로서 각광을 받고 있다. 생체재료로 사용되는 바이오 세라믹은 크게 3종류로 구분할 수 있는데 인산칼슘(tricalcium phosphate)과 수산화인회석(hydroxyapatite(HA), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)과 같이 신진대사에 의해 생체에 흡수되어 골조직과 치환되어 신생 뼈로 바뀌어가는 것과 알루미늄, 카본 등과 같이 체액 중에 장기간 침적되어도 화학적인 변화를 나타내지 않는 것, 그리고 위의 두 종류의 중간적인 특징을 나타내는 것으로 선택적인 화학반응을 진행하여 임플란트의 표

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: wonki@pknu.ac.kr

면과 조직 간의 화학적인 결합이 일어나는 것으로 생체활성유리가 이에 속한다.

HA는 일반적으로 동물의 뼈 등으로부터 유기물을 연소 또는 용해 제거하는 방법, 인산칼슘과 탄산칼슘에 의한 건식합성 또는 초산칼슘과 인산수소암모늄을 이용한 습식 합성법으로 제조할 수 있다.¹ HA를 임플란트재로 사용하였을 경우에는 생체와의 자발적인 반응에 의해 강하게 뼈와의 화학적 결합이 가능하고 결합에 소요되는 시간도 짧으나 얻어진 HA는 분말이기 때문에 고온 프레스를 이용하여 소결하여 성형한다. 얻어진 재료는 200 MPa 상의 압축강도를 나타내지만 뼈에 비해 지나치게 낮은 파괴인성과 낮은 강도로 인하여 대퇴골과 같이 높은 하중을 받는 부위에서의 사용은 제약된다.²³ 이러한 문제점을 해결할 수 있는 방법 중에서 세라믹/세라믹, 세라믹/고분자 및 세라믹/금속 복합체가 있다. 이 중에서도 세라믹/고분자복합체는 세라믹이나 고분자 단독에 비하여 재료의 물성조절 등에 있어서 많은 장점들을 가지고 있다. 특히, 생분해성 고분자의 경우, 생체 친화성재료이고 분해 부산물이 인체 및 환경에 무독한 특성을 가지고 있다. 그러나, 제조된 복합체의 기계적 물성은 HA의 분산성에 크게 영향을 받는다. 고분자내의 HA의 분산성 향상을 위하여 나노화,^{4,5} 코팅,^{6,7} *in-situ* 중합,⁸ 개질^{9,10} 등 다양한 방법들이 연구되어 오고 있다.

생분해성 고분자인 polylactide(PLA)는 D와 L 타입의 광학 이성질체를 가지며 이성질체의 공중합 비율에 따라 물리적, 기계적 특성을 조절할 수 있으며 poly(D-lactide) (PDLA)와 poly(L-lactide) (PLLA)의 1/1 혼합은 상호간에 스테레오 콤플렉스(stereocomplex)를 형성하는 것으로 알려져 있다.¹¹ 본 연구에서는 생체재료로서 HA/PLLA 복합체를 제조하는데 있어 복합체의 물성을 개선시키기 위한 일환으로 HA를 화학적 방법으로 개질하여 PLLA와 상호작용을 유도하여 복합체의 물성을 개선하고자 하였다.

실 험

HA의 표면 그래프팅. 본 연구에 사용된 HA는 Junsei사의 제품을 사용하였으며 200 °C에서 2시간 건조 후 사용하였다. L-lactide (LLA), D-lactide (DLA) 및 lactic acid는 Purac사의 제품을 사용하였으며 LLA와 DLA는 에틸아세테이트로 재결정하여 정제하였다. 다른 유기용매들은 특급의 시약을 그대로 사용하였다. 다양한 stereochemical PLA(L100, L98, L95, D100)는 LLA와 DLA 단량체 비를 달리하여 진공 중합관에서 중합하였고 얻어진 고분자들의 특성을 Table 1에 나타내었다.

HA에 DLA 단량체를 효과적으로 그래프팅시키기 위하여 Figure 1과 같은 반응을 진행하였다. 삼각플라스크에 THF를 넣고 HA(30

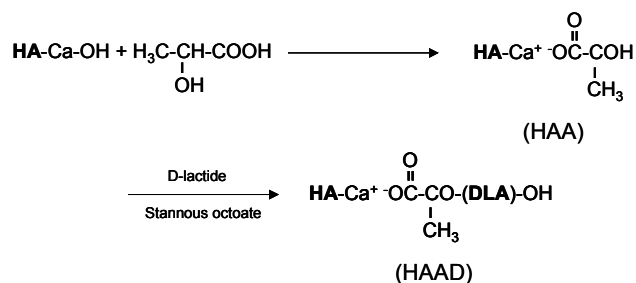


Figure 1. Modification scheme of HA.

g)를 넣는다. 그리고 lactic acid(60 g)를 서서히 적하시킨 후, 60 °C에서 일정시간 가열시킨다. 약 50% 정도의 THF를 진공펌프를 이용하여 증발시킨 후 톨루엔을 첨가하고 150 °C에서 10시간 정도 반응을 시킨다. 미반응된 lactic acid를 제거하기 위하여 THF와 에틸아세테이트로 수차례 필터링 후 60 °C에서 24시간 감압 건조하여 HAA를 얻었다. 진공 중합관에 HAA, DLA, stannous octoate 그리고 마그네틱 바를 넣고 진공 하에서 밀봉을 하고 150 °C에서 마그네틱 바의 회전이 멈출 때까지 충분히 반응을 진행하였다. 얻어진 생성물을 클로로포름에 녹여 메탄올에 침전함으로써 미반응 DLA를 제거하였다. 아울러 생성물에 포함된 미반응한 PDLA를 제거하기 위하여 생성물을 클로로포름에 녹인 후 원심분리기를 이용하여 2회에 걸쳐 침전물을 분리, 건조하여 최종생성물인 HAAD를 얻었다. 복합체 필름의 제조는 클로로포름에 HAAD와 진공중합으로 얻어진 PLLA(sample code: L100)를 일정량 넣고 고속으로 30분간 교반 후, 과량의 메탄올에 침전 후 건조하였다. 얻어진 혼합물을 240 °C의 핫 프레스를 이용하여 필름을 제조하였다.

분석. 합성된 고분자의 분자량 및 분자량 분포는 gel permeation chromatography (GPC, Shimadzu 10A GPC-refractive index detector)로 측정하였다. 단분산 polystyrene을 표준시료로 하고 용매는 클로로포름을 사용하여 측정하였다. 반응물의 반응 수율을 확인하기 위하여 thermal gravimetric analyzer(TGA, Perkin-Elmer TGA 7)를 이용하여 10 °C/min의 승온속도로 질소분위기 하에서 측정하였고 용융온도(melting temperature, T_m)는 differential scanning calorimeter(DSC, Perkin-Elmer Pyris 1)를 이용하여 20 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 복합체 시편의 모폴로지를 관찰하기 위하여 액체질소 하에서 파단된 시편의 파단면을 scanning electron microscopy(SEM, JEOL JSM-6100)로 관찰하였고 특정원소의 분포를 관찰하기 위하여 electron probe microanalyser(EPMA) 측정을 병행하였다. 시편의 강도 및 신율을 측정하기 위하여 35 mm×5 mm 크기의 직사각형 모양으로 시편을 절단한 후 미니인장강도 시험기(EZtest, Shimadzu Co.)를 이용하여 20 mm/min 인장속도로 측정하였다.

결과 및 토론

일반적으로 lactide의 개환 중합에 있어서 수산화기는 중합 개시제 역할을 한다고 알려져 있다.¹⁰ 본 연구에서도 HA의 수산화기를 이용한 LA 단량체의 *in-situ* 중합을 시도하였으나 수산화기의 낮은 반응성, 입체장애와 HA내에 잔존하는 수분 등의 영향으로 생성물을 얻지

Table 1. Characteristics of Polymers Used in This Study

Stereochemical PLAs	$M_n(M_w/M_n)$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_m(^{\circ}\text{C})$
L100	320000(1.5)	59	178
L98	520000(1.6)	57	155
L95*	450000(1.7)	55	145
D100	23000(1.2)	54	154

*L95 indicates the stereochemical polymer with LLA 95 and DLA 5 mol%.

못했다. 따라서, 반응성을 높이기 위하여 에스테르화 반응에 의해 수산화기의 사슬길이를 연장하였다(HAA). 얻어진 HAA(4 g)를 다시 DLA(2 g)와 반응시켜 HAAD를 제조하였다. Figure 2는 HA와 클로로포름과 원심분리기를 이용하여 미반응 단독고분자인 PDLA를 제거한 HAAD의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. HA의 스펙트럼과 달리 개질된 HAAD에서는 DLA의 특성피크인 2995 와 2941 cm^{-1} (C-H stretch), 1758 cm^{-1} (C=O stretch) 및 1188 cm^{-1} (C-O stretch)가 새로이 관찰되었다. 따라서, HA에 DLA가 반응한 것으로 확인되었다. 반응수율 계산을 위하여 HA와 개질된 HAA 및 HAAD의 TGA 측정을 하였고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. HA는 거의 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 중량 변화를 보이지 않고 안정한 상태를 나타내는 반면, HAA는 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 8% 내외의 중량 감소를 나타내는데 이러한 결과는 HAA내에 lactic acid가 8 wt% 반응되어 있음을 의미한다. 다음 단계로, HAA를 DLA와 반응하여 얻어진 HAAD의 TGA결과로부터 HAA에 반응한 lactic acid를 고려하면 약 6 wt%의 DLA가 반응된 것으로 나타났는데 DLA의 투입량(2 g)에 비하여 반응 수율(12%)이 그다지 높지 않았다. 최근 나노크기의 HA를 이용한 LA의 *in-situ* 중합에서 최고 6%의 반응수율이 보고되었는데¹² 본 연구에서 마이크로크기인 HA의 수산화기를 lactic acid로 사슬연장함으로써 유사한 반응수율을 얻을 수 있었다.

스테레오 콤플렉스 형성을 확인하기 위하여 L100, L98, L95와 D100의 블렌드(50/50 by wt%)를 용매주조방식으로 제조한 후, $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 핫 프레스에서 필름을 제조하여 T_m 거동을 측정하였다.

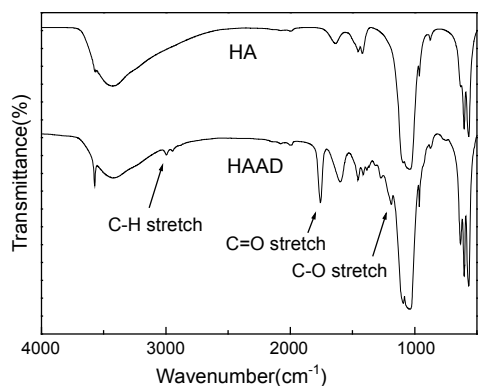


Figure 2. FT-IR spectra of HA and HAAD.

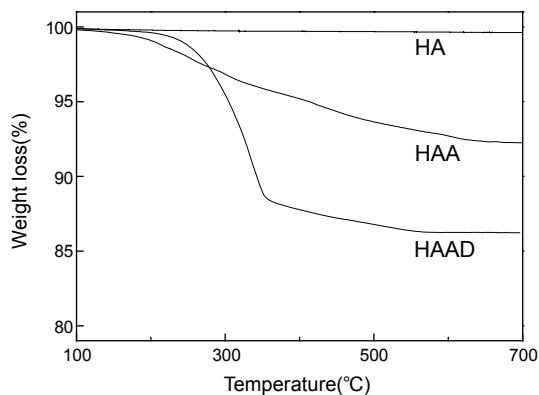


Figure 3. TGA curves of HA, HAA and HAAD.

Figure 4(a)와 4(b)는 각각 단일중합체와 블렌드의 DSC 거동을 나타내었다. L100의 경우, T_m 은 $178\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 나타나나 DLA가 혼합됨에 따라 입체 규칙성의 저하로 T_m 이 낮아짐을 보여 준다. 반면 D100은 L100(M_w : 320000)에 비해 낮은 T_m 을 나타내는데 상대적으로 훨씬 낮은 분자량(M_w : 23000)에 기인한다. 본 연구에서 낮은 분자량의 D100을 사용한 이유는 HAAD의 경우, DLA의 중합도가 낮기 때문에 상대적으로 낮은 분자량의 D100을 사용하여 스테레오 콤플렉스 형성거동을 비교 측정하기 위함이다. Figure 4(b)에 나타난 D100/L100, D100/L98 및 D100/L95 블렌드 필름에서는 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 와 $200\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이 두 개의 T_m 을 관찰하였다. 낮은 온도에서의 T_m 은 콤플렉스를 형성하지 않은 영역의 T_m 에 해당하며 높은 온도에서의 T_m 은 DLA와 LLA 사이의 스테레오 콤플렉스 형성으로 해석할 수 있다. Table 2에 나타난 바와 같이 블렌드 성분의 광학적 순도가 감소함에 따라 콤플렉스에 기인하는 T_m 은 감소하고 PLA의 ΔH 는 증가하는 경향을 보인다. LLA와 DLA는 1/1 비율로 스테레오 콤플렉스를 형성하기 때문에 L98과 L95의 경우, DLA를 각각 2와 5 mol%를 함유함으로써 스테레오 콤플렉스 형성을 불완전하게 하며 콤플렉스 형성에 관여하지 않은 여분의 PDLA가 결정화하는 결과로 해석할 수 있으며 다른 연구 결과와 잘 일치한다.¹³

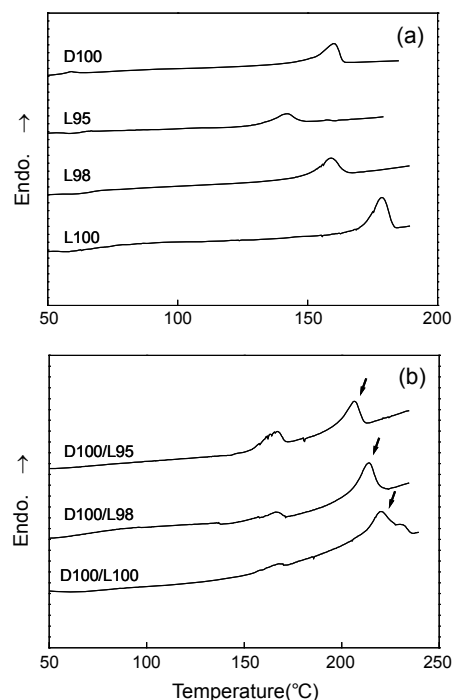


Figure 4. DSC thermograms of stereochemical PLAs (a) and its blends(50/50 by wt%) with PDLA (b). The arrows in Figure B indicate T_m from stereocomplexes.

Table 2. T_m and ΔH of As-cast Stereochemical PLA Blends

Blend (1/1 by wt)	Homocrystals		Complexes	
	T_m (°C)	ΔH (J/g)	T_m (°C)	ΔH (J/g)
D100/L100	167	2.2	220	45
D100/L98	165	5.6	213	36
D100/L95	166	15	206	25

일반적으로 유, 무기 복합체는 크게 용융혼합 및 용액주조의 두 가지 방법으로 제조할 수 있다.^{12,14,15} 용융혼합의 경우, 충분한 양의 시료를 요구하고 있으며 혼합온도, 스크류 속도 등 다양한 변수에 영향을 받으며, 용액주조의 경우 복합체 성분간의 공용매가 존재할 때 일반적으로 가능하다. 본 연구의 HA/PLLA 복합체 제조에 있어서 용매주조 방법을 선택하였는데 그 이유는 용융혼합의 경우, 스테레오 콤플렉스 형성을 위하여 240 °C 이상의 온도에서 일정시간 이상 혼합을 요구하기 때문에 혼합 중 재료의 열분해 가능성이 존재하기 때문이다. 용액주조에서 클로로포름을 용매로 사용하였는데 HA는 클로로포름 용매 상에서 강력한 기계적 혼합에 의해 분상 상을 확보할 수 있었다. 그러나, Figure 5에 나타난 바와 같이 교반 후 HA는 바로 침전이 일어나나 DLA 사슬로 개질된 HAAD는 서서히 침전됨을 알 수 있다. 따라서, lactic acid와 DLA로 반응된 HAAD는 HA에 비하여 상대적으로 용매 상에서 분산 안정성이 향상되는 것으로 나타났다. 필름 제조를 위한 용매 건조 중에 일어날 수 있는 HA의 침전을 방지하기 위하여 용액의 기계적 혼합 후, 혼합용액을 바로 과량의 메탄올에 침전시켜 복합체를 제조하였다.¹² 얻어진 침전물을 건조한 후 프레스를 이용하여 필름을 제조하였다.

복합체 필름의 스테레오 콤플렉스 형성을 확인하기 위하여 HAAD/L100 복합체 필름(10/90과 80/20 by wt%)의 T_m 거동을 DSC로

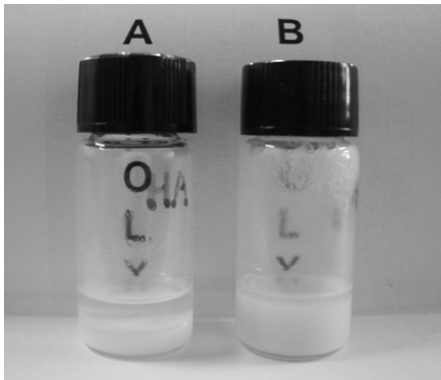


Figure 5. Photos after 2 min holding time of chloroform-dispersed HA (A) and HAAD (B) solutions.

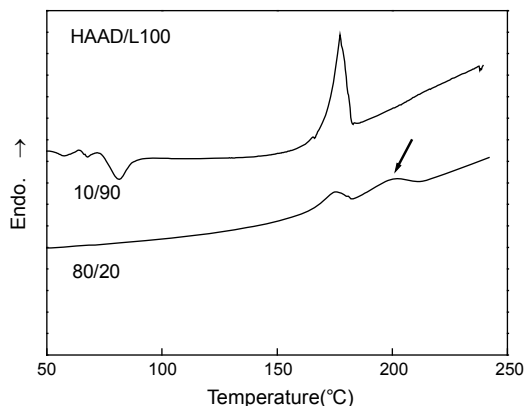


Figure 6. DSC thermograms of HAAD/L100 composite films with different weight compositions. The arrow indicates T_m due to complexes.

부터 측정하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. 10/90 조성의 복합체 필름은 L100에 상응하는 T_m 피크를 나타내고 있으며 200 °C 이상에서 콤플렉스에 해당하는 피크를 관찰하지 못하였다. 이러한 결과는 TGA 분석으로부터 반응된 DLA가 6 wt% 정도에 해당함으로써 복합체에서 실질적인 DLA와 LLA의 중량비율은 0.6대 90이므로 이론상으로 복합체 내에서 약 1.5 wt%가 스테레오 콤플렉스 형성에 관여하는 것으로 계산되어 DSC의 감도를 고려할 때 관찰하기 어려울 수도 있다. 또 다른 이유로는 HA에 반응한 lactic acid와 DLA가 유사함으로서 균일한 반응을 가질 때 HAA의 수산화기당 평균 1개의 DLA 단위가 붙어 있는 것으로 계산할 수 있다. 스테레오 콤플렉스 형성은 어느 정도 길이의 입체규칙성을 요구함¹³ 고려할 때 형성이 불가능할 가능성도 있다. 따라서, 복합체에서 HAAD의 조성을 증가(80 wt%)시킨 필름(복합체에서 실질적인 DLA와 LLA의 비율은 5.6대 20)의 DSC 거동을 측정하였다(이 경우, 이론상으로 PLLA의 28 wt%가 스테레오 콤플렉스 형성에 관여). Figure 4로부터 L100의 T_m 에 상응하는 피크(175 °C 부근)가 나타나는 반면 200 °C 부근에서 스테레오 콤플렉스에 상응하는 새로운 흡열피크를 관찰할 수 있었다. HAAD/L100 복합체 필름(80/20 by wt%)의 스테레오 콤플렉스에 기인한 T_m 은 D100/L100 블렌드의 스테레오 콤플렉스 T_m (220 °C, Table 2)에 비해 훨씬 낮은 온도에서 나타나는데 이러한 이유는 앞서 설명한 바와 같이 HA에 반응한 DLA 사슬의 길이가 짧기 때문이다. DSC 결과로부터 복합체는 스테레오 콤플렉스를 형성하며 HAA의 수산기에 부분적으로 긴 사슬의 DLA가 반응되어 있는 것으로 판단할 수 있다. 복합체의 x-ray diffraction pattern은 HA의 특성 피

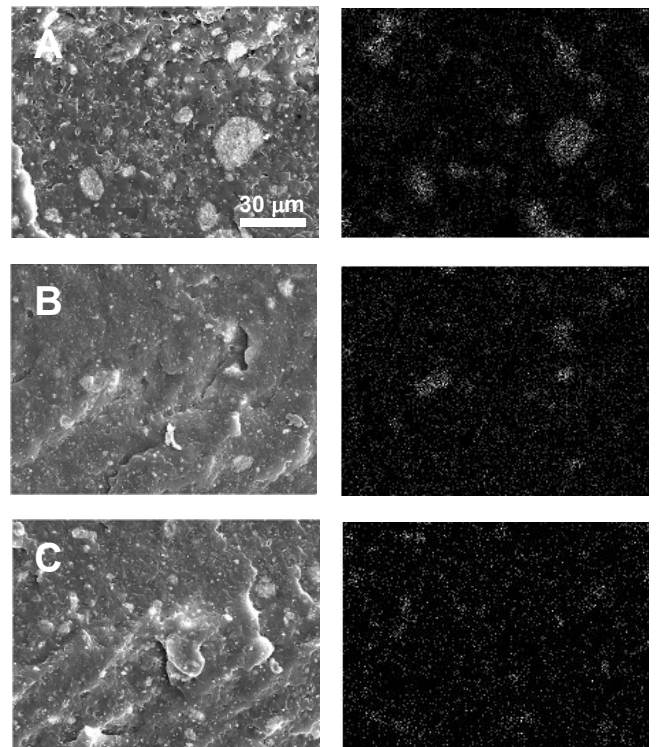


Figure 7. SEM images of various HA/PLA composites with 10/90 by wt%: (A) HA/L100; (B) HAA/L100; (C) HAAD/L100. The right images are corresponding to their Ca mapping ones.

크가 스테레오 콤플렉스 피크와 중첩되고 강도도 강하여 구별하기가 어려웠다.

Figure 7은 HA/L100, HAA/L100 및 HAAD/L100 복합체 필름(10/90 by wt%)의 파단면 모폴로지 및 Ca mapping 이미지를 나타내었다. 액체 질소 상에서 파단된 시편의 파단면 모폴로지 관찰로부터 HA/L100 블렌드는 PLLA 매트릭스에 HA가 큰 도메인으로 존재하는 상분리 구조를 나타내고 있는 반면에 HAA/L100과 HAAD/L100 복합체 필름에서는 상대적으로 HA의 도메인 크기가 줄어들고 균일한 분산상을 보여준다. 이러한 결과는 Figure 7의 Ca mapping 이미지에서 보다 명확히 관찰된다. HA/L100 복합체 필름의 경우, 모폴로지에서 관찰한 도메인은 주로 HA로 구성되어 있음을 보여준다. 반면에 개질된 HAA와 HAAD 복합체의 경우 HA에 존재하는 Ca의 분포가 HAA/L100, HAAD/L100의 순서로 분산성이 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 Figure 5에서 설명한 바와 같이 HA를 PLLA와 상호작용력을 가지는 DLA사슬로 개질함으로써 분산성을 향상시키는 것으로 나타났다($HA/L100 \ll HAA/L100 \leq HAAD/L100$).

Figure 8은 stereochemical PLA와 HAAD/stereochemical PLA 복합체 필름의 인장시험 결과를 나타내었다. HA/L100은 L100에 비해 낮은 항복응력을 나타내며 기울기의 증가는 재료가 훨씬 딱딱한 특성을 나타냄을 의미한다. 이러한 결과는 앞서 모폴로지에서 관찰한 바와 같이 복합체 성분간의 상분리에 의한 결과로 해석할 수 있다. 반면에 HAAD와의 복합체 필름은 stereochemical PLA와 비교하여 항복응력과 신율에서의 저하가 관찰되었지만 미개질된 HA/L100 복합체 필름에 비해 훨씬 우수한 항복응력 및 신율을 나타내었다. 그러

나, HAAD/stereochemical PLA 복합체의 경우, stereochemical PLA의 입체규칙성에 관계없이 유사한 기계적 물성을 나타내었다. 이러한 결과는 PLLA/stereochemical PLA 블렌드의 스테레오 콤플렉스 형성에 관한 연구로부터 블렌드계의 광학적 순도(optical purity)가 94% 이하에서는 콤플렉스 형성이 아주 불완전하다고 보고되어 있다.¹³ 따라서, HAAD/stereochemical PLA 복합체에서 stereochemical PLA의 입체규칙성에 관계없이 유사한 기계적 물성을 나타내는 것은 HAAD에 반응한 DLA사슬이 길지 않음을 의미하며 이러한 사슬길이는 본 연구에 사용된 stereochemical PLA들과 콤플렉스 형성이 가능함을 의미한다. 따라서, HA에 그래프트된 DLA 사슬의 길이가 충분히 길다면 HAAD와 LLA 사이의 스테레오 콤플렉스 형성의 정도를 stereochemical PLA를 이용하여 조절할 수 있고 이에 따른 복합체의 물성도 조절할 수 있음을 의미한다. 이상의 결과로부터 HA의 개질에 의해 복합체 성분간의 특정상호작용력, 스테레오 콤플렉스 형성 그룹을 도입함으로써 HA의 분산성을 향상시키고 복합체의 기계적 물성을 향상시키는 것으로 나타났다.

결론

본 연구에서는 생체 적합성이 뛰어난 HA와 생분해성 고분자인 PLLA와의 낮은 혼합성을 개선하기 위하여 HA를 화학적으로 개질하여 PLLA와의 특정상호작용력을 부여함으로써 HA/PLLA 복합체의 기계적 물성을 높이는 연구를 수행하였다. TGA 분석으로부터 개질된 HA는 8 wt% lactic acid와 6 wt% DLA가 반응하였으며 HA에 비하여 유기용매에 대한 분산안정성이 증가하는 것으로 나타났다. 용매-비용매 방법으로 제조된 HAAD/PLLA 복합체는 DSC 측정으로부터 개질된 HA의 DLA 사슬과 PLLA의 LLA사이에 스테레오 콤플렉스 형성에 의하여 HA가 PLLA사이에 균일하게 분산되었고 상분리 구조의 미개질 HA/PLLA 복합체에 비하여 기계적 물성이 증가하는 것으로 나타났다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-2006-000-10042-0)지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. L. Shi, *Introduction to biomaterials*, World Sci. Publ., Singapore, p. 19 (2005).
2. M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. Bobick, J. F. Kay, and R. H. Doremus, *J. Mater. Sci.*, **11**, 2027 (1976).
3. M. Akao, H. Aoki, and K. Kato, *J. Mater. Sci.*, **16**, 809 (1981).
4. Q. F. Wei, W. D. Gao, D. Y. Hou, and X. Q. Wang, *Appl. Sur. Sci.*, **125**, 123 (2004).
5. C. Y. Choi, H. C. Kim, S. B. Kim, P. K. Park, and Y. S. Chung, *J. Korean Fiber Soc.*, **42**, 263 (2004).
6. T. Taguchi, Y. Muraoka, H. Matsuyama, A. Kishida, and M. Akashi, *Biomaterials*, **22**, 53 (2001).
7. X. Miao, W. K. Lim, X. Huang, and Y. Chen, *Mater. Lett.*,

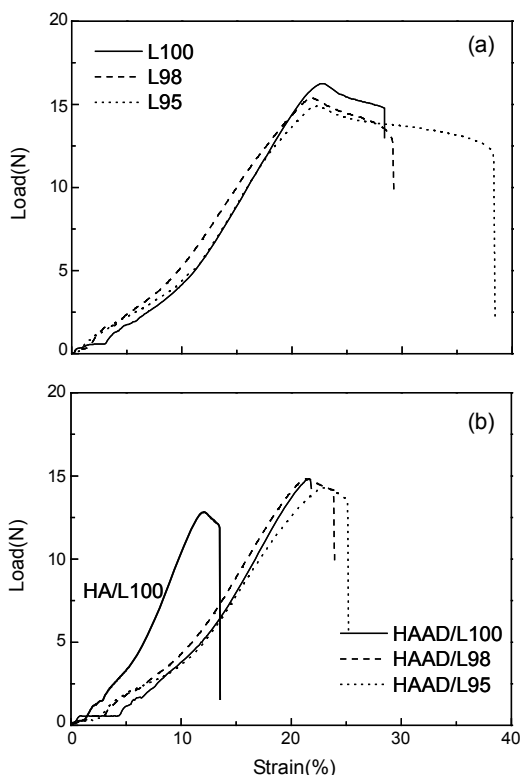


Figure 8. Mechanical properties of stereochemical PLA (a) and composite (10/90 by wt%) films (b).

- 59**, 4000 (2005).
8. E. Helwig, B. Sandner, U. Gopp, F. Vogt, S. Wartewig, and S. Henning, *Biomaterials*, **22**, 2695 (2001).
9. Q. Liu, J. R. de Wijin, D. Bakker, and C. A. van Blitterswijk, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **7**, 557 (1996).
10. L. Borum-Nicholas and O. C. Wilson, *Biomaterials*, **24**, 3671 (2003).
11. Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, and S. H. Hyon, *Macro-molecules*, **20**, 904 (1987).
12. Z. Hong, X. Qiu, M. Deng, X. Chen, and X. Jing, *Polymer*, **45**, 6699 (2004).
13. S. Y. Yoon, J. K. Lee, I. Chung, S. S. Park, and W. K. Lee, *Macromol. Symp.*, **249**, 431 (2007).
14. O. Kim and K. Seo, *Polymer(Korea)*, **30**, 135 (2006).
15. B. K. Lee and D.W. Kang, *Polymer(Korea)*, **31**, 80 (2007).