

Properties of hydroxyapatite sintered body added with plasticizer

Su Chark Ryu, Jae Kyu Kim and Seung Hyeon Kim^{*,†}

Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

**Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 46241, Korea*

(Received July 15, 2019)

(Revised August 2, 2019)

(Accepted August 5, 2019)

Abstract The strength (MPa), hardness (Hv), shrinkage (%) and biological properties of the HAp were measured by using an organic plasticizer which facilitates the molding and heat treatment. Mechanical properties such as compressive strength, bending strength and hardness were increased with increasing amount of plasticizer, but mechanical properties were decreased when plasticizer was added more than 7%. This is because addition of the plasticizer above the allowable value causes cracking during molding, and such cracks promote the generation of microcracks and pores at the time of sintering, resulting in a decrease in mechanical properties. As a result of the antimicrobial activity test, no bacteria were detected regardless of the addition amount of plasticizer.

Key words Hydroxyapatite, Plasticizer, Shrinkage, Strength, Hardness, Antibacteria

Hydroxyapatite 소결체의 가소제 첨가에 따른 특성

류수착, 김재규, 김승현^{*,†}

부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 부산, 46241

*부산대학교 나노융합기술학과, 부산, 46241

(2019년 7월 15일 접수)

(2019년 8월 2일 심사완료)

(2019년 8월 5일 게재확정)

요약 HAp의 성형성과 열처리를 용이하게 하는 유기가소제를 사용하여 첨가량에 따른 강도(MPa)와 경도(Hv), 수축율(%) 및 생물학적 특성 중 항균력을 측정하였다. 가소제의 첨가량이 증가할수록 기계적 특성인 압축강도와 굽힘강도, 경도 등이 증가하였으나 가소제의 첨가량이 7%를 넘을 경우 오히려 기계적 특성이 감소하였다. 이는 허용치 이상의 가소제의 첨가는 성형 시 균열을 발생시키고 이러한 균열은 소결 시 내부에 미세균열 및 산화 시 기공의 발생을 촉진시켜 기계적 특성의 감소를 유발한다. 항균성 측정 결과 가소제 첨가량에 관계없이 균은 검출되지 않았으며 우수한 항균력을 발휘하였다.

1. 서론

Hydroxyapatite(이하 HAp)는 주성분이 Ca과 P로 구성된 화합물로 이루어진 세라믹으로 생체재료가 생체조직이나 체액 등과 접촉하였을 때 거부반응을 나타내지 않아야 하는 특성인 생체적합성(Biocompatibility)과, 생체기능성(Biofunctionality) 두 가지 특성을 지니고 있어 생체와의 친화성을 가지고 있다[1-3]. 그러나, 이러한 생체친화 특성에도 불구하고 HAp은 소결체로서 널리 이용되지 못하고 있다. 그 이유 중 하나가 HAp은 바이

오 세라믹으로서 금속재료에 비해 가공, 성형, 소결이 매우 힘든 물질이다. 그러나 1300°C에서 소결한 HAp 소결체의 압축강도는 약 500 MPa이며 굽힘강도는 약 110 MPa로 보고되어 있다. 이것은 치아의 강도보다 강한 기계적 강도이다[4-7]. 그러나, 약한 파괴인성 때문에 HAp은 단일 소결체로 사용하기보다 다른 물질과 혼합한 복합체, 또는 금속 표면 코팅으로 많이 사용되어 왔다[8,9]. 따라서, 본 연구에서는 HAp의 성형성과 고온에서 열처리를 용이하게 하는 유기물질인 Poly ethylen glycol 가소제를 사용하여 첨가량에 따른 강도(MPa)와 경도(Hv), 수축율(%) 및 인체 경조직으로 활용하기 위하여 생물학적 특성 중 항균력을 측정하여 최적의 HAp 소결체 제조 조건을 확립하고자한다.

[†]Corresponding author
E-mail: tmdgus5406@naver.com

Table 1
Sample of powder mixture (HAp and PEG total 3.000 g)

Sample	HAp	Plasticizer	Condition
A	2.970 g	0.030 g	HAp 99 % + Plasticizer 1 %
B	2.910 g	0.090 g	HAp 97 % + Plasticizer 3 %
C	2.850 g	0.150 g	HAp 95 % + Plasticizer 5 %
D	2.790 g	0.210 g	HAp 93 % + Plasticizer 7 %
E	2.730 g	0.270 g	HAp 91 % + Plasticizer 9 %

2. 실험 방법

2.1. 시료준비

본 연구에서는 시편제작을 위하여 HAp(Bone Tech. Corporation, Korea)와 가소제로 Poly ethylen glycol ($C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, Hannong Corporation, Korea)을 사용하였다[10]. 먼저, 적정 가소제 첨가량을 알아보기 위해 가소제를 하이드록시 아파타이트에 대해 1 %, 3 %, 5 %, 7 %, 9 % 중량비로 첨가하였다. 물리적 특성을 측정하기 위해서 직경 1 cm의 원기둥 몰드를 이용하여 1 ton으로 가압하여 원기둥 모양으로 성형하였고 1350°C에서 4시간동안 소결하였다(Table 1).

2.2. HAp 세라믹스 항균성

HAp의 항균성을 측정하기 위해서 먼저 bulk 상태의 성형된 샘플을 일반 수돗물과 섞어 원심분리 한 다음 상온에서 1시간, 7시간, 3일 각각 나누어 방치한다. 이 후 그 상층액을 추출하여 고체 배지에 도말하고 30°C에서 48시간 배양 후 균의 존재 유무를 측정한다. 대조군으로 일반

수돗물을 실험군들과 다음과 같은 조건으로 실험한다.

- 1) 고체 배지 만들기
- 2) 샘플 0.4 g + 물 3.6 g(total: 4.0 g)의 시료를 준비한다.
- 3) 1시간, 7시간, 3일로 시료를 각각 나누어서 준비한다.
- 4) 시료를 1000 rpm에 10분간 원심분리 한다.
- 5) 각각의 시료의 상층액을 분리하여 고체배지에 48시간 배양한다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 수축율

실험은 가소제 첨가량을 달리한 5가지 시료를 하나의 그룹으로 설정하고 5개 그룹을 만들어 실험하였다. Table 2-a와 Table 2-b은 각 시료마다 측정된 높이와 시편의 직경을 측정하여 환산한 단면적의 수축율(%)을 계산한 값이다. 소결 전, 후 높이는 가소제의 첨가량에 따라 약간의 차이는 있으나 보통 평균 5.80%의 수축율을 보였고, 단면적은 5.9%의 수축율을 보였다. 이상의 결과에서 가소제의 첨가량이 증가할수록 다소 수축율이 증가하는 경향을 나타냈다. 그 중 가소제를 9% 첨가한 샘플의 수축율이 가장 높았으며 이는 가소제의 산화에 의한 것으로 사료된다.

3.2. 압축강도

Fig. 1과 Table 3는 가소제 첨가량에 따른 압축강도 측정 결과이다. 가소제 첨가량이 7%까지 증가함에 따라 압축강도는 증가하는 경향을 나타 내었으며 가소제 첨가

Table 2-a
Lineal shrinkage ratio results

	Group A	Group B	Group C	Group D	Group E	Average
Sample A	5.78 %	5.74 %	5.74 %	5.58 %	5.49 %	5.67 %
Sample B	6.06 %	5.86 %	5.81 %	5.58 %	5.67 %	5.80 %
Sample C	6.19 %	5.79 %	5.74 %	5.48 %	5.67 %	5.77 %
Sample D	5.95 %	5.56 %	5.92 %	5.88 %	5.96 %	5.85 %
Sample E	7.02 %	7.08 %	6.33 %	6.35 %	6.71 %	6.70 %

Table 2-b
Sectional area shrinkage ratio results

	Group A	Group B	Group C	Group D	Group E	Average
Sample A	6.0 %	6.0 %	5.9 %	5.9 %	6.0 %	6.0 %
Sample B	5.9 %	5.8 %	5.8 %	5.8 %	5.9 %	5.8 %
Sample C	5.8 %	5.7 %	5.8 %	5.8 %	5.8 %	5.8 %
Sample D	5.8 %	5.8 %	5.8 %	5.8 %	5.8 %	5.8 %
Sample E	6.0 %	5.9 %	6.0 %	5.9 %	6.9 %	6.1 %

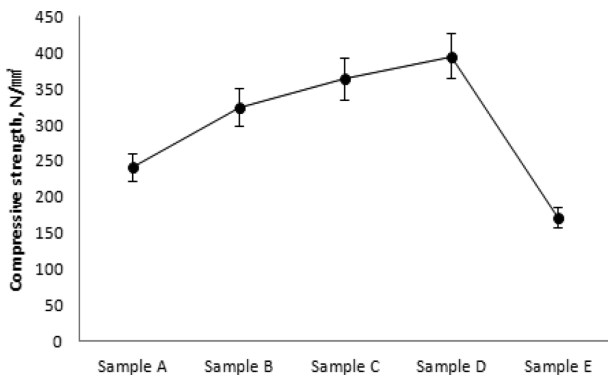


Fig. 1. Compressive strength of HAp to add with plasticizer: (A) 1% (B) 3% (C) 5% (D) 7% (E) 9%.

량이 9%인 시료에서는 압축강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과에서 7%를 넘는 가소제를 첨가할 경우 소결 시 미세구조에 영향을 미쳐 압축강도가 낮아지는 것으로 사료된다.

3.3. 굽힘강도

가소제를 하이드록시 아파타이트에 대해 1%, 3%, 5%, 7%, 9% 중량비로 첨가하였다. 굽힘강도를 측정하기 위해서 너비(가로) * 자간(세로) 4.70 mm * 25.0 mm 직사각형 몰드를 이용하여 성형하였고 1350°C에서 4시간 동안 소결하였다. 그리고 원기둥과 직사각형의 면적이 다르므로 아래와 같이 단위면적당 가압 ton수를 계산하여 1.5 ton을 적용하였다.

- 원기둥 몰드(0.5 cm*0.5 cm*3.14 = 0.785 cm²)
직경 1 cm 면적당 작용 ton수 계산: 1 ton/0.785 cm² = 1.27 ton/cm²
- 직사각형 몰드(0.47 cm*2.50 cm = 1.1750 cm²)
가로*세로 면적당 작용 ton수 계산: 1 ton/1.1750 cm² = 0.851 ton/cm²
1.5 ton/1.1750 cm² = 1.277 ton/cm²

굽힘강도 측정결과 가소제 첨가량이 5%까지 다소 증가하는 경향을 보이며 7% 첨가 시 약간 감소하고 9% 첨가 시 5% 첨가했을 때 보다 약 20%의 감소를 보이는 경향을 나타내었다(Table 4, Fig. 2) 이러한 결과에서 가

Table 4 Results of bending strength (N/mm²)

	Group A	Group B	Group C	Average
A	42.4	46.6	43.1	44.0
B	47.8	48.9	51.5	49.4
C	61.6	62.0	32.1	51.9
D	57.3	56.6	32.7	48.9
E	46.7	44.5	28.9	40.0

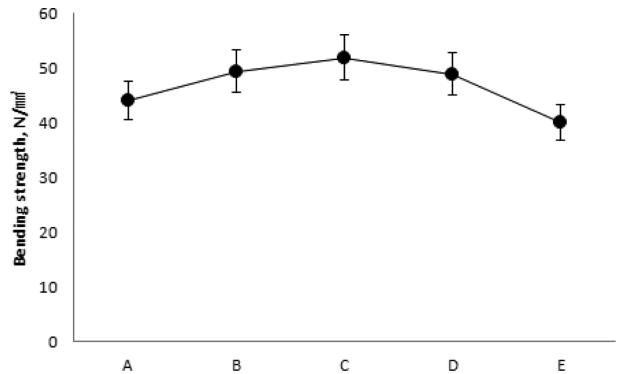


Fig. 2. Bending strength of HAp to add with plasticizer: (A) 1% (B) 3% (C) 5% (D) 7% (E) 9%.

소제의 첨가량이 7% 이상 일 때 가소제의 산화로 인한 기공 발생의 영향으로 사료된다. 이상과 같은 결과에서 압축강도와 굽힘강도 측정 시 압축강도는 가소제 첨가량 7%에서 굽힘강도는 가소제 첨가량 5%에서 가장 높은 굽힘강도 측정값을 나타내었다. 이러한 결과에서 가소제의 양이 7% 이상이 되면 성형 시 표면에 발생된 미세균열과 가소제의 산화로 인한 기공의 증가로 인하여 압축 및 굽힘강도의 감소에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

3.4. SEM

Fig. 4는 전자현미경 관찰결과이다. 가소제 7% 및 9%를 첨가한 HAp 소결체의 미세구조 관찰결과 9% 시편에서 다소 많은 기공이 관찰되었으며 이는 1350°C에서 4시간 동안 소결하는 과정에서 가소제(PEG: C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1})의 탄소 및 수소가 산화하면서 발생하는 기공에 의한 것으로 생각된다. 따라서 가소제의 첨가량은 7%를 넘지

Table 3 Results of compressive strength (N/mm²)

	Group A	Group B	Group C	Group D	Group E	Average
Sample A	260.6	255.3	281.0	201.6	207.0	241.1
Sample B	324.8	283.4	375.2	325.1	309.4	323.6
Sample C	349.5	348.5	427.7	335.2	356.6	363.5
Sample D	422.4	384.3	350.1	394.7	423.9	395.1
Sample E	140.9	146.7	147.7	224.5	193.1	170.6

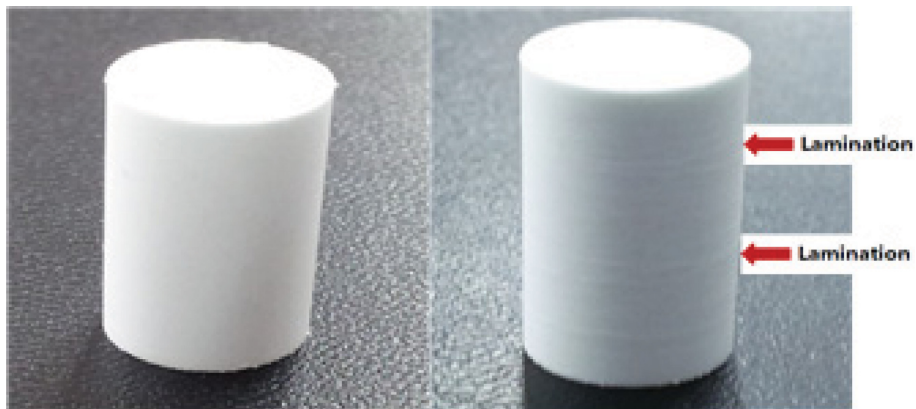


Fig. 3. Photographs of formed HAp to add with plasticizer: (left) 7% (right) 9%.

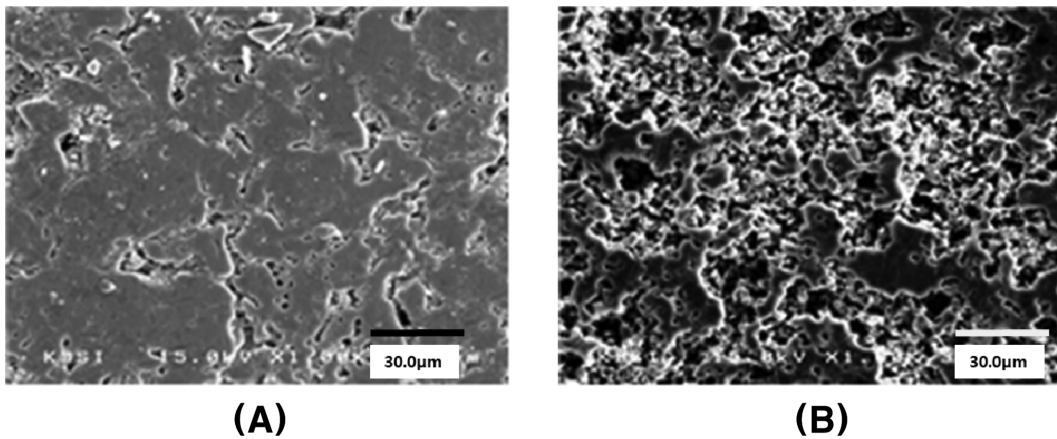


Fig. 4. SEM of HAp to add with plasticizer: (A) 7% (B) 9%.

않은 것이 우수한 물성을 나타내는 것으로 사료된다.

3.5. 경도

경도를 측정하기 위해 굽힘강도 측정 시 사용한 Hydroxyapatite 1%, 3%, 5%, 7%, 9% 샘플을 이용하였다. 알루미나 분말을 Attrition Mill을 이용하여 sol

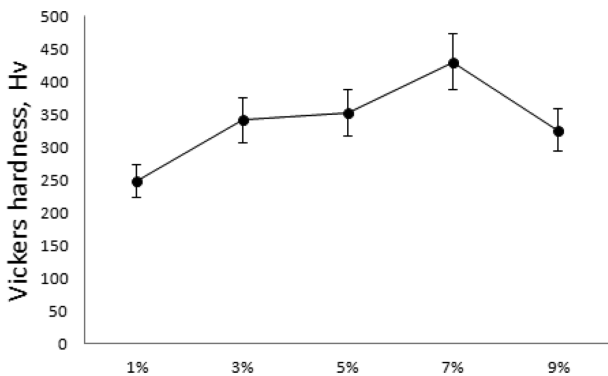


Fig. 5. Vickers hardness of HAp to add with plasticizer.

상태로 만들어 준비하고 800 grid, 1200 grid, 2400 grid, 1.00 µm 알루미나 분말, 0.05 µm 알루미나 분말을 사용하여 polishing 작업을 진행하였다. 보다 정확한 경도 측정을 위해 초음파 세척기(sonicator)를 이용해 샘플을 깨끗이 세척한 뒤 50°C 건조 후 경도 측정을 하였다. 가소제의 첨가량이 7%까지 증가할수록 경도 값은 증가하는 경향을 나타내었고 9%에서는 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 5, Fig. 6). 이러한 결과는 9% 가소제를 첨가하여 성형된 소결체의 미세구조의 변화에 기인한 것으로 사료된다.

3.5. 항균성

1시간, 7시간, 3일로 각각의 시료를 나누어 항균성 측정 결과 가소제 첨가량(1%, 3%, 5%, 7%, 9%)에 관계없이 균(노란색 반점)은 검출되지 않았고, 소결체를 투여하지 않은 대조군인 수돗물(0%)과 비교하였을 때 균의 성장으로 인하여 노란반점으로 나타나며 HAp 소결체와는 확연한 차이를 보이며[11-15] 이러한 결과 HAp 소결체의 항균력을 확인하였다(Fig. 7).

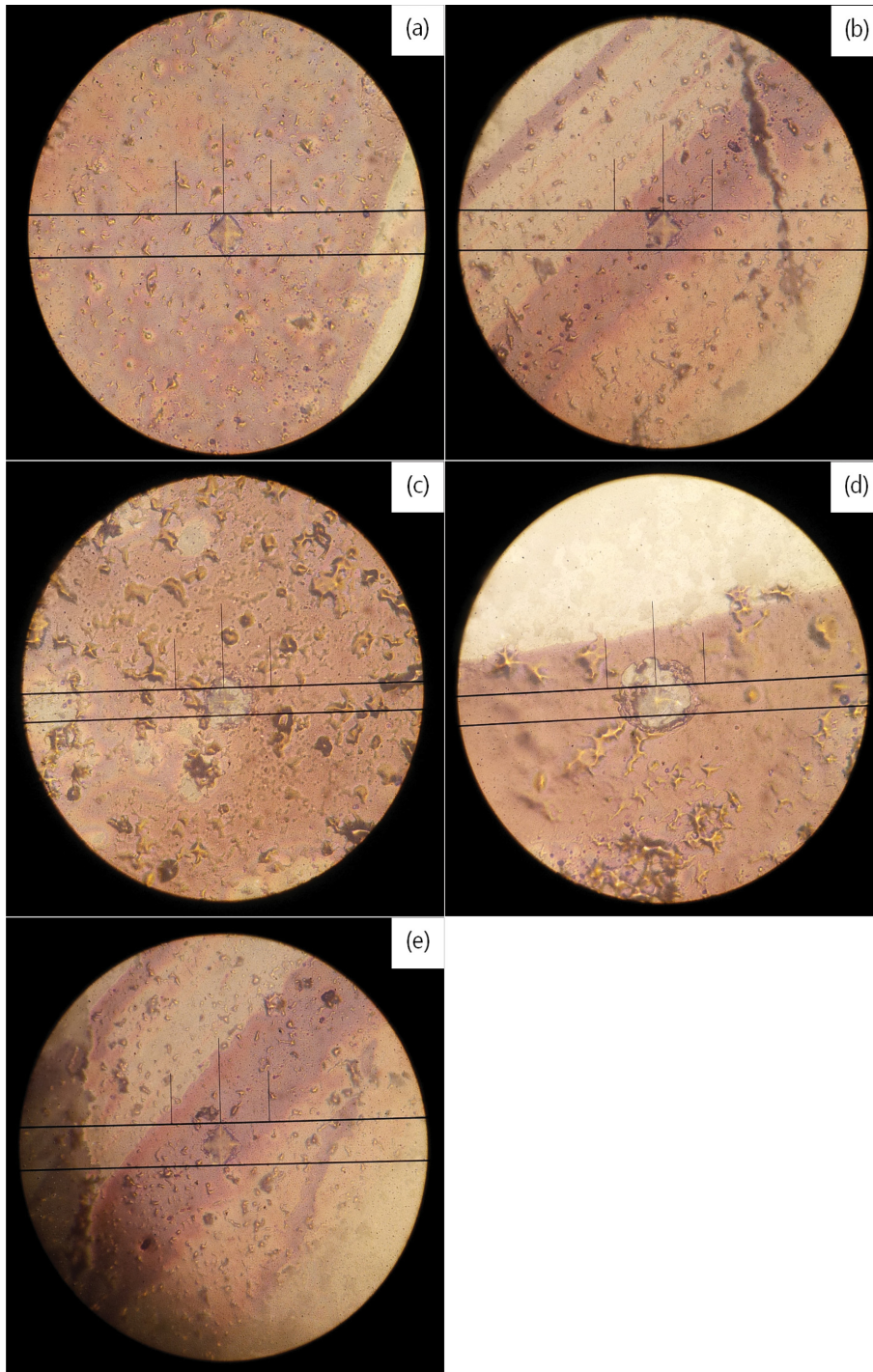


Fig. 6. Photographs of vickers hardness of HAp to add with plasticizer (a) 1 % (b) 3 % (c) 5 % (d) 7 % (e) 9 %.

4. 결 론

본 연구에서는 우수한 바이오 세라믹 물질인 HAp의 소결체를 제조하기 위하여 가소제를 사용하여 첨가량에 따른 물성을 관찰하였다. 가소제의 첨가량이 증가할수록 기계적 특성인 압축강도와 굽힘강도, 경도 등이 증가하는 경향을 보였으나 가소제의 첨가량이 7%를 넘을 경

우 오히려 기계적 특성이 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 허용 이상의 가소제의 첨가는 성형 시 균열을 발생시키고 이러한 균열은 소결 시 내부에 미세균열 및 산화 시 기공의 발생을 촉진시켜 기계적 특성의 감소를 유발하는 것으로 사료되며 HAp 소결체를 제조할 때 그 첨가량은 5~7%가 최적의 조건이라 사료된다. 또한 항균 측정 결과 HAp 소결체를 함유한 물의 경우

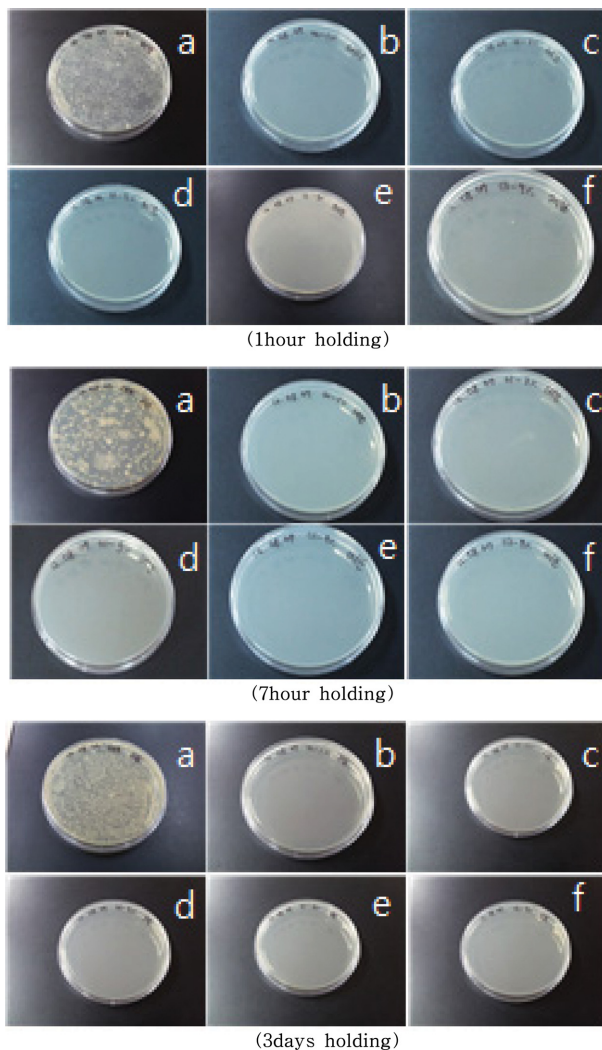


Fig. 7. Photographs of Vickers Hardness of HAP to add with plasticizer (a) 0 % (b) 1 % (c) 3 % (d) 5 % (e) 7 % (f) 9 %.

우수한 항균력을 발휘하며 다양한 수처리제로 응용이 가능할 것으로 생각된다.

References

- [1] I. Orly, M. Gregoire, J. Menanteau, M. Heughebaert and B. Kerebel, "Chemical changes in hydroxyapatite biomaterial underin vivo andin vitro biological conditions", *Calcif. Tissue Int.* 45 (1989) 20.
- [2] A. Fritsch, L. Dormieux, C. Hellmich and J. Sanahuja, "Mechanical behavior of hydroxyapatite biomaterials: an experimentally validated micromechanical model for elasticity and strength", *J. Biomed. Mater. Res. Part A.* 88 (2009) 149.
- [3] A. Fritsch, L. Dormieux, C. Hellmich and J. Sanahuja, "Micromechanics of crystal interfaces in polycrystalline solid phases of porous media: fundamentals and application to strength of hydroxyapatite biomaterials", *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 8824.
- [4] G.E.J. Poinern, R.K. Brundavanam, X.T. Le and D. Fawcett, "The mechanical properties of a porous ceramic derived from a 30 nm sized particle powder of hydroxyapatite for potential hard tissue engineering applications", *Am. J. Biomed. Eng.* 2 (2012) 278.
- [5] A. Fritsch, L. Dormierx, Christian and J. Sanahuja, "Micromechanics of crystal interfaces in polycrystalline solid phases of porous media: fundamentals and application to stength of hydroxyapatite biomaterials", *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 8824.
- [6] A. Fritsch, L. Dormieux and C. Hellmich, "Mechanical behavior of hydroxyapatite biomaterials: An experimentally validated micromechanical model for elasticity and strength", *J. Biomed. Mater. Res. A.* 88 (2009) 149.
- [7] A.R Studart, F. Filser, P. Kocher and L.J. Gauckler, "In vitro lifetime of dental ceramics under cyclic loading in water", *Biomaterials* 28 (2007) 2695.
- [8] S. Bose, S. Tarafder and A. Bandyopadhyay, "Hydroxyapatite coatings for metallic implants", *Hydroxyapatite (HAP) for Biomedical Applications*, Woodhead. 1 (2015) 147.
- [9] S.S. Kim, M.S. Park and B.S. Kim., "Poly(lactide-co-glycolide)/hydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials* 27 (2006) 1399.
- [10] J.H. Jung and S.J. Lee, "Effect of organic additives on microstructure and green density of zirconia granules using water solvent", *J. Korean Powder Metall. Inst.* 24 (2017) 147.
- [11] M.J. Gorbunoff, "The interaction of proteins with hydroxyapatite: I. Role of protein charge and structure", *Anal. Biochem.* 136 (1984) 425.
- [12] G. Yin, Z. Liu, J. Zhan, F. Ding and N. Yuan, "Impacts of the surface charge property on protein adsorption on hydroxyapatite", *Chem. Eng. J.* 87 (2002) 181.
- [13] S. Tsuru, N. Shinomiya, Y. Katsura, Y. Uwabe, M. Noritake and M. Rokutanda, "Adsorption and preparation of human viruses using hydroxyapatite column", *Bio-Med. Mater. Eng.* 1 (1991) 143.
- [14] E.C. Reynolds and A. Wong, "Effect of adsorbed protein on hydroxyapatite zeta potential and streptococcus mutans adherence", *Infect. Immun.* 39 (1983) 1285.
- [15] M.J. Gorbunoff, "The interaction of proteins with hydroxyapatite: II. Role of acidic and basic groups", *Anal. Biochem.* 13 (1984) 433.