



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](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

개질된 하이드록시아파타이트/수분산 폴리우레탄 복합체의
모폴로지와 기계적 물성



2009년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

고분자공학과

이 준 근

공 학 석 사 학 위 논 문

개질된 하이드록시아파타이트/수분산 폴리우레탄 복합체의 모폴로지와
기계적 물성

지도교수 이 원 기

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2009년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

고분자공학과

이 준 근

이준근의 공학석사 학위논문을 인준함.

2009년 8월



| | | | | |
|---|---|------|-------|---|
| 주 | 심 | 공학박사 | 박 상 보 | 인 |
| 위 | 원 | 공학박사 | 민 성 기 | 인 |
| 위 | 원 | 공학박사 | 박 찬 영 | 인 |

Contents

| | |
|----------------------------------|-----|
| Contents..... | i |
| List of Table..... | iii |
| List of Figure..... | iv |
| Abstract..... | v |
| | |
| 1. 서론..... | 1 |
| | |
| 2. 이론적 배경 | |
| 2-1. 하이드록시 아파타이트..... | 4 |
| 2-1-1. 하이드록시 아파타이트의 합성법..... | 6 |
| 2-1-1-1. 용액법(습식법)..... | 6 |
| 2-1-1-2. 고상법..... | 8 |
| 2-1-1-3. 수열법(열수반응법)..... | 9 |
| 2-1-1-4. 알콕시드법(열분해반응)..... | 11 |
| 2-1-1-5. Flux법(용제법)..... | 12 |
| 2-1-2. 하이드록시 아파타이트의 소결..... | 13 |
| 2-1-3. 하이드록시 아파타이트의 코팅과 복합체..... | 15 |
| 2-2 폴리우레탄..... | 17 |
| 2-2-1. 폴리우레탄의 중합..... | 21 |
| 2-2-2. 폴리우레탄의 상분리 구조..... | 25 |
| 2-2-3. 수분산성 폴리우레탄..... | 27 |
| 2-2-4. 의료용 폴리우레탄..... | 33 |
| 2-2-5. 폴리우레탄의 원료..... | 34 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 3. 실험 | |
| 3-1. 시약..... | 39 |
| 3-2. HA 개질..... | 40 |
| 3-3. HA/WBPU 복합체 제조..... | 43 |
| 3-4. HA/WBPU 복합체의 분석..... | 47 |
| | |
| 4. 결과 및 고찰 | |
| 4-1. HA/WBPU 복합체 수지 내 HA 분산성..... | 48 |
| 4-2. HA개질체의 FTIR 분석..... | 50 |
| 4-3. HA개질체의 TGA 분석..... | 52 |
| 4-4. HA/WBPU 복합체 필름의 SEM 분석..... | 54 |
| 4-5. HA/WBPU 복합체 필름의 TGA 분석..... | 58 |
| 4-6. HA/WBPU 복합체 필름의 UTM 분석..... | 62 |
| 4-7. HA/WBPU 복합체 필름의 함수율 측정..... | 65 |
| | |
| 5. 결론 | 67 |
| | |
| 참고문헌 | 69 |

List of Table

- Table 1. Empirical formula of apatite : $M_{10}(ZO_4)_6X_2$
- Table 2. Hydrothermal growth technique of inorganic crystal
- Table 3. Coating methods of hydroxyapatite
- Table 4. Applications of polyurethane
- Table 5. Merits and demerits of typical polyols
- Table 6. Typical diisocyanates
- Table 7. Syntheses of modified hydroxyapatites
- Table 8. Preparation of HA/WBPU composites



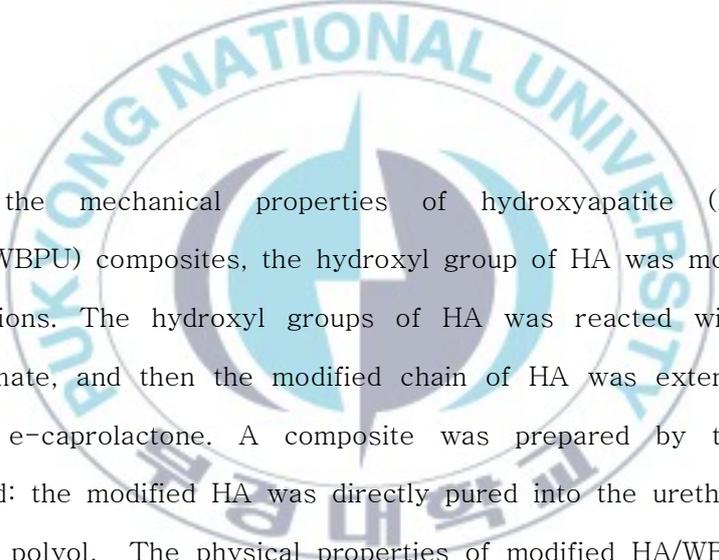
List of Figure

- Figure 1. The sintering process of the hydroxyapatite particles.
- Figure 2. Forming reaction of urea and urethane chains.
- Figure 3. Various reactions of isocyanate compounds.
- Figure 4. Forming reaction of NCO terminated pre-polymer.
- Figure 5. Chain extension and cross-linking reactions by diamine.
- Figure 6. Forming reaction of polyurethane by chain extension.
- Figure 7. Cross-linking by water.
- Figure 8. Cross-linking by biuret and allophanate reactions
- Figure 9. Chemical structures of PU & PUU.
- Figure 10. Acetone process (solution process).
- Figure 11. Prepolymer mixing process.
- Figure 12. Ketimine/Ketazine process.
- Figure 13. Melt-dispersion process (Anionic type).
- Figure 14. Melt-dispersion process (Cationic type).
- Figure 15. Experimental apparatus.
- Figure 16. Polymerization process for HA/WBPU composites.
- Figure 17. Time-dependent phase behavior of HA/WBPU composites
- Figure 18. FT-IR spectra of modified hydroxyapatites with different structures.
- Figure 19. TGA thermograms of modified hydroxyapatites.
- Figure 20. SEM images of HA/WBPU composite films.
- Figure 21. TGA thermograms of modified HA/WBPU composite films.
- Figure 22. TGA thermograms of various HA/WBPU composite films with 5wt% HA content.
- Figure 23. Tensile strengths of modified HA/WBPU composite films.
- Figure 24. Elongation behaviors of modified HA/WBPU composite films.
- Figure 25. Water swelling of modified HA/WBPU composites films.

Morphology and mechanical properties of modified hydroxyapatite/waterborne polyurethane composites

Jun-Kun Lee

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University



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

개발된 하이드록시아파타이트/수분산 폴리우레탄 복합체의 모폴로지와 기계적 물성

1. 서론

의학의 발달과 함께 고령화 시대를 맞이하며 재생의료가 차세대 의료기술로 주목 받고 있다. 재생의료란 기능장애나 기능을 상실한 생체조직, 장기에 세포를 이용하여 그 기능을 인공적으로 재생하는 기술이다¹. 특히, 인공관절이나 인공치근 등의 생체 재료에 대한 관심이 높아지고 있는데 이들 생체 재료들은 체액이 순환하는 환경에서 오랫동안 높은 하중 하에서 충분한 기계적 물성을 요구한다. 아울러 요구되는 기계적 강도와 내마모성 뿐만 아니라 생체 이식에 대한 거부반응을 최소화하는 생체 적합성을 가져야 하며 분해에 의한 부산물이 인체에 무해하여야 하는 조건을 충족시켜야 한다².

수산화아파타이트 (Hydroxyapatite, HA)는 생체 뼈조직의 무기성분과 거의 유사한 조성을 가지고 있으며 우수한 단백질에 대한 흡착성, 뼈와의 결합성, 세포접착성과 같은 특성을 지니고 있고 생체 뼈와 직접 결합하며 독성이 없어, 골 충전재 및 골 치환재 등의 생체친화형 재료로서 실용화되어 있다^{3,4}.

HA는 일반적으로 동물의 뼈 등으로부터 유기물을 연소 또는 용해 제거하는 방법, 인산칼슘과 탄산칼슘에 의한 건식합성 또는 초산칼슘과 인산수소암모늄을 이용한 습식 합성법으로 제조 할 수 있다^{3,5}. 이렇게 얻어진 수

산화 아파타이트는 분말상이기 때문에 고온 프레스를 이용하여 소결성형할 수 있지만 약한 기계적 강도로 인해 대퇴골과 같이 높은 하중을 받는 부위에서의 사용은 제약된다⁵. 이에 따라 우수한 생체 적합성을 보이는 HA의 기계적 물성을 보완하기 위하여 HA/세라믹, HA/고분자 및 HA/금속 복합체를 이용한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁻⁵. 그 중에서도 HA/고분자복합체는 고분자의 뛰어난 가공성과 물성조절이 용이하여 많은 연구가 진행되고 있으나 고분자내의 HA의 균일한 분산성확보가 중요한 해결과제의 하나이다.

최근까지 HA/polyamide⁶, HA/poly(methyl methacrylate)⁷⁻⁹, HA/poly lactide¹⁰⁻¹², HA/polyethylene¹³⁻¹⁵ 등 HA가 도입된 생체용 고분자복합재료에 관한 다양한 연구가 진행되어 왔지만 대부분 HA/고분자 복합체의 기계적 물성은 HA의 분산성과 고분자와의 계면작용력이 약해 복합체의 물성이 조금 향상되거나 일부 하락하는 결과를 나타내었다⁶⁻¹². 따라서, HA와 같은 무기물을 고분자 매트릭스에 분산시킨 복합체의 기계적 물성은 고분자 수지 내에 분산된 무기물의 분산성 및 계면 작용력에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다^{16,17}. 무기물을 고분자수지에 효과적으로 분산시키기 위한 방법으로는 초음파로 무기입자를 기계적으로 분산 시키거나 무기입자에 유기분자 사슬을 공유 결합시켜 고분자와의 친화력을 증대하여 분산성을 향상시키는 방법이 사용되고 있다¹⁸⁻²⁰. 용매를 이용한 기계적인 분산 방법은 일정 시간이 경과하면 밀도가 높은 무기물은 대부분이 침전되어 복합체내의 균일한 분산성을 확보하기 어렵다. 반면에 무기입자를 유기물로 개질하여 사용할 경우 고분자 매트릭스 내에서 보다 안정된 분산성을 얻을 수 있다. HA 말단의 수산화기는 관능기로서 작용하지만 반응성이 매우 낮기 때문에 높은 반응성을 보이는 화학반응을 도입하여 HA의 개질 반응성도를 높여야만 고분자내에서 분산성을 높일 수 있다. Liu 등은 HDI와 ICEM

등의 이소시아네이트 화합물과 HA의 공유결합 반응특성에 관하여 연구하였고^{21,22}, 개질된 HA를 함유한 PEG/HA, PMMA/HA 복합체를 제조하였으며^{23,24}, Lee 등은 ϵ -Caprolactone 으로 개질된 HA 입자의 용액내 분산성과 생체 적합성에 관하여 연구하였다²⁰. 그러나 대부분의 HA 개질체는 HA에 결합된 유기물의 함량이 3~8 % 수준이며 유기 고분자수지내에서 HA의 분산성에 한계가 있다.

고분자 재료 중 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 우수한 가공성, 물리적 및 기계적 성질과 다른 고분자재료에 비해서 좋은 생체적합성 때문에 혈액과 접촉하는 의약 용기나 인공장기용 재료에 널리 응용되고 있다. 예를 들면, 혈액취급용 주머니, 인공심폐기튜브, 뼈 접착제, 봉합사 재료, 인공혈관, 약물전달체계 등에 폴리우레탄 수지를 사용한다^{25,26}. 이러한 PU의 특성을 고려할 때, 균일한 분산성을 가진 HA/PU 복합체를 제조한다면 생체적합성을 유지하면서 HA의 기계적 강도를 보완할 수 있어 생체 적합성 재료로서의 사용가능성을 높일 수 있을 것으로 기대된다. Zhao 등은 IPDI로 개질된 HA와 수성 폴리우레탄 (waterborne polyurethane, WBPU)의 복합체를 제조한 결과, 내열성 및 기계적 물성이 향상되는 결과를 얻었고²⁷, HA와 같은 세라믹재료인 clay와 PU 복합체의 연구 결과를 보면 PU 매트릭스에 나노사이즈로 분산된 clay입자와 PU 매트릭스 간의 상호작용에 의해 열적, 기계적 물성이 향상되는 것으로 나타나²⁸⁻³¹, HA/PU 복합체 제조 시 추가적인 기계적 물성 상승효과도 기대할 수 있다. 그러나 지금까지 HA 개질방법의 차이가 PU수지 내에서 HA의 분산성과 고분자 물성에 미치는 영향을 고찰한 연구결과나 문헌은 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 HA/WBPU 복합체 제조 시, HA의 분산성을 향상시키고자 다양한 방법으로 HA를 개질시켜 개질된 HA함량에 따른 HA/WBPU 복합체를 제조하여 HA의 분산성 및 복합체의 물성 변화를 고찰하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 하이드록시 아파타이트

아파타이트는 수십 종 존재하는 인산칼슘 화합물 일종의 광물명으로 여러 가지 조성을 가진 화합물이 있다. 아파타이트를 엄밀하게 정의하면 Table 1의 조성식 $M_{10}(ZO_4)_6X_2$ 로 표시되는 화합물의 총칭이라고 말할 수 있다. Table 1과 같이 M, Z, X 에는 여러 가지 원소가 들어갈 수 있으며 이들을 조합하면 복수의 아파타이트 화합물이 생기게 되며 인산 칼슘 화합물 이외의 것도 포함된다. 실제로 존재하는 아파타이트의 기본조성으로서 다음 2 종류의 인산칼슘이 널리 알려져 있다.

대표적인 아파타이트 조성

1. $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ - 하이드록시 아파타이트(수산화 아파타이트), Hydroxyapatite
2. $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ - 플루오르 아파타이트(불산화 아파타이트), Fluorapatite

이들 2종류의 아파타이트 중에서 소량의 탄소 이온을 포함하는 하이드록시 아파타이트는 동물의 뼈, 치아에 그리고 미량의 불순물을 함유한 불소 아파타이트는 천연광물에서 많이 볼 수 있다.

이중 본 연구에서 사용한 하이드록시 아파타이트는 치아의 에나멜질의 97%, 뼈의 65%를 차지하는 물질로서, 인공 합성된 아파타이트는 인공뼈, 인공치근, 치아 연마제, 단백질 분리제 등에 널리 이용되고 있는 생체재료이다.

Table 1. Empirical formula of apatite : $M_{10}(ZO_4)_6X_2$

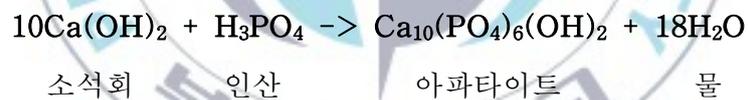
| 구 성 위 치 | 조 성 물 |
|---------|---|
| M | Ca^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ra^{2+} , H^+ , HO^+ , Na^+ , K^+ , Al^{3+} , Y^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , La^{3+} , C^{4+} |
| Z | PO_4^{3-} , Co_3^{3-} , CrO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , UO_4^{3-} , SO_4^{3-} , SiO_4^{3-} , GeO_4^{3-} |
| X | OH^- , OD^- , F^- , Cl^- , Br^- , BO_2^- , CO_3^{2-} , O^{2-} |

2-1-1. 하이드록시 아파타이트의 합성법

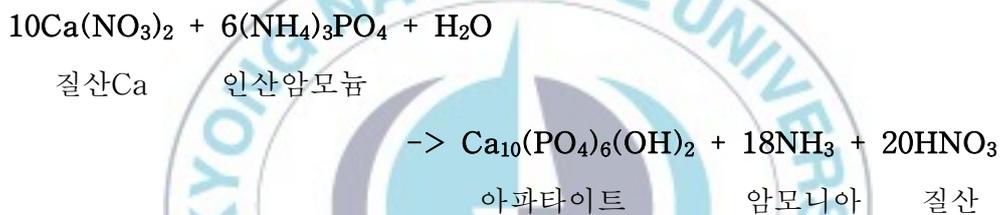
2-1-1-1. 용액법 (습식법)

알칼리성이나 중성의 수용액 중에서 Ca과 P을 실온 하에서 충분히 반응시키면 순수한 하이드록시 아파타이트의 미결정이 합성된다. 불소 아파타이트의 경우는 소량(생성하는 불소 아파타이트 중의 이론 불소량의 3.8%)의 불소이온을 첨가하면 된다.

아파타이트의 원료는 석회(CaCO₃) 또는 소석회 Ca(OH)₂와 인산(H₃PO₄)이 있으면 된다. 소석회를 물로 현탁시키고 여기에 질은 인산을 물로 묽게 한 인산수용액을 서서히 첨가하며 pH가 산성이 되지 않도록 주의하며 교반하면 아파타이트가 만들어진다. 반응식은 다음과 같다.

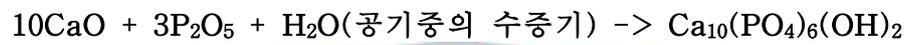


용액법의 다른 합성법으로 염과 염의 반응이 있다. 염이라 해도 식염이 아니며, 질산 Ca과 같은 산과 염기로부터 만들어지는 원료이다. 이것은 순도가 높은 것을 비교적 싸게 구입할 수 있는 이점이 있다. 그러나 염과 염이므로 중화반응이 아니기 때문에 반응을 제어하는 데에 pH만의 측정으로는 불가능하며 처음부터 정확히 원료의 중량을 측정하든가 반응용액중의 Ca과 P의 농도를 분석해야 하며 암모니아와 같은 불필요한 부산물을 생성하는 단점이 있다.



2-1-1-2. 고상법(건식법)

고온에서 고체와 고체를 반응시켜 아파타이트를 합성하는 방법이다. 다음 식에 나타내는 Ca 화합물과 P화합물을 아파타이트의 Ca/P 비로 잘 혼합시킨 것을 1,000 °C 이상의 고온에서 가열하면 된다.



고상법으로 합성된 아파타이트는 결정성이 좋고 형상은 원료의 형상과 비슷하다. 또한 탄산칼슘과 인산수소칼슘 2수염화물을 반응시키면 판상의 아파타이트 결정의 집합체가 얻어진다.

2-1-1-3. 수열법(열수반응법)

오토클레이브(Auto clave)를 이용한 고온의 수용액 반응이다. 시계에 이용되고 있는 수정 단결정의 양산에 이용되고 있는 일반적인 합성법이다. 오토클레이브에 원료의 결정과 용매를 일정한 비율로 넣고, 고온, 고압 조건 하에서 결정을 성장시키는 방법이다.

수열 육성법은 실온에서 용해도가 작고 성장속도가 느린 결정의 성장에 이용된다. 보통은 오토클레이브 내에 온도구배를 주어, 하부에서 원료를 용해하여 상부에서 과포화용액으로 중 결정을 제조한다.



Table 2. Hydrothermal growth techniques of inorganic crystals

| 결정 | 용매 | 성장 온도 (°C) | 용해 온도 (°C) | 압력 또는 충전재률 |
|--|---|---------------|----------------|-------------------|
| HAp | H ₂ O | 150~300 | | 10~100 기압, 70% |
| SiO ₂ (수정) | Na ₂ CO ₃ , NaOH | 360 | | 80% |
| α-Al ₂ O ₃ (알루미나) | Na ₂ CO ₃ , Al ₂ O ₃ , Na ₂ O, CaO | 390~400 | 400 500~540 | 75~82% |
| Zeolite | SiO ₂ , SiO ₂ | 150~500 | | 1,000 기압 |
| NaCl | H ₂ O | 370 | | 1,330 기압 |

2-1-1-4. 알콕시드법(열분해반응)

알콕시드법(alkoxid method)은 세라믹스 분야의 원료 합성법으로 이용되는 것이다. 알콕시드란 어떤 화합물에 알킬기(지방족 탄화수소로부터 수소 1원자가 떨어져 생기는 1가의 기, C_nH_{2n+1} 의 일반명)가 도입된 물질이다. 각 성분의 알콕시드를 알콜 중에서 혼합, 환류하고 이것에 물을 가해 가수분해하여 수산화물의 졸을 얻는다. 이것을 건조, 소성해서 각 성분의 반응 생성물을 합성한다. 예를 들면 Ca나 P을 알킬화하여 Ca과 P알콕시드화 하는 것이다. 이것들을 잘 혼합하여 Ti와 같은 금속 표면에 도포하고 소성하면, 알킬기는 비산되고 Ca과 P이 고상반응하며 Ti 표면에 아파타이트 박막이 형성된다. 다음 식에 나타낸 것처럼 한쪽의 성분만을 알킬화한다.



2-1-1-5. Flux법(용제법)

Flux법은 무기염이나 산화물을 용융시켜 용매로(수용액반응에서는 물에 해당한다) 사용하는데, 원료의 결정을 첨가한 용액 상에서 원료를 반응시켜 결정을 합성하는 방법이다. 이러한 무기염이나 산화물의 용제를 용제(flux)라고 한다. 아파타이트의 경우, 불화 Ca을 Flux로 하면 불소 아파타이트가, 염화 Ca을 Flux로 하면 염소 아파타이트의 단결정이 생성된다. 산화 보론을 Flux로 하면 보론 함유 아파타이트의 단결정이 합성된다. Flux법은 에메랄드 등의 보석을 합성할 경우에도 적용된다.



2-1-2. 하이드록시 아파타이트의 소결

소결(sintering)이란 구워서 결합한다는 뜻으로 입자를 원하는 형상으로 성형하여, 고온으로 가열하였을 때 입자 간에 접합이 일어나는 현상을 말한다. 일반적으로 입자의 온도가 상승하면 표면의 원자가 움직여 이웃 입자와 점점으로 결합하여, 입자의 용점(K)의 70~80 % 온도에서 소결이 일어나 결합이 충분히 이루어진다고 한다. 용점이상까지 상승시켜 용해상태에서 급냉하여 만드는 유리와는 구별된다. 세라믹스 원료 입자의 소결과정을 간단하게 나타내면 Figure 1과 같다.

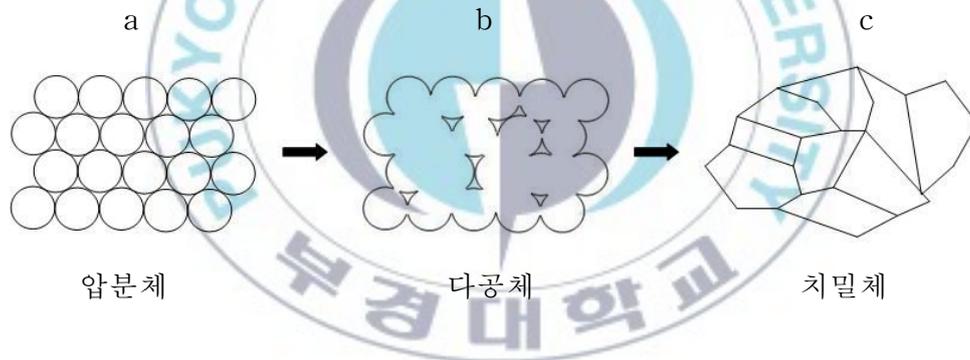


Figure 1. The sintering process of the hydroxyapatite particles.

(a : 입자를 충전한 압분체, b : 소결도중, c : 소결종료시)

원료인 아파타이트를 금형에 넣어 압력을 가하여 원하는 형태의 압분체를 만들면 Figure 1-a 처럼 아파타이트 입자 하나하나가 모양을 유지하며 입자 간에 공극이 남게 된다. 입자 서로간의 결합력이 약하므로 손으로 만지면 부스러진다. 온도를 상승시키면 입자표면의 원자가 움직이기 시작하며 Figure 1-b처럼 입자의 표면에 원자이동부가 생겨 서로 결합한다. 이때는 손으로 만져도 쉽게 부서지지 않는 강한 상태가 된다. 그러나 아직 많은 공극을 지니므로 다공질 소결체라 불리우며 정형외과에서 사용되고 있는 아파타이트 뼈 충전재는 이러한 다공질체가 이용되고 있다. 소결온도를 상승시키면 Figure 1-c 처럼 입자는 결정성장하여 입자간의 공극이 줄어들어 치밀화된다. 이렇게 만들어진 것을 치밀질 소결체라 한다.



2-1-3. 하이드록시 아파타이트의 코팅과 복합체

하이드록시 아파타이트 소결체의 기계적 강도는 그다지 크지 않다. 세라믹이므로 압축 강도는 500MPa(약 5,000kg/cm²) 이상으로 크지만 굽힘 강도는 150MPa(약 1,500kg/cm²)에 불과하다. 특히 파괴인성(fracture toughness) 값 K_{IC} 가 1.0MPa m^{1/2}로, Al₂O₃의 3~5 MPa m^{1/2}의 1/3~1/5이며, Ti 합금 40MPa m^{1/2}의 1/40이다. 따라서 큰 하중이 걸리는 인공 뼈와 관절에는 적용할 수가 없다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 상업적으로는 하이드록시 아파타이트를 기계적 강도가 큰 금속표면에 코팅하거나 고분자재료와 결합시켜, 생체친화성 및 기계적 강도를 높여 적용하고 있다. Table 3는 대표적인 하이드록시 아파타이트의 코팅기법을 정리한 것이다.

복합체(composites)는 서로 다른 재료를 이용하여 재료간의 우수한 성질을 복합화 시킨 것이다. 근래에는 금속보다 생체친화성이 뛰어난 생체용 고분자를 적용하여 만든 하이드록시 아파타이트/고분자 복합체의 기계적 강도 향상에 관한 연구가 진행되고 있다. 고분자 복합체는 사용용도에 맞춰 물성 조절 및 가공이 용이하고 금속복합체 보다 원가를 낮출 수 있는 장점이 있다.

Table 3. Coating methods of hydroxyapatite

| | |
|-------|---|
| 기 상 법 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 화학반응법 <ul style="list-style-type: none"> ◦ CVD법(chemical vapor deposition) ◦ 기판반응법(substrate reaction) 2. 물리반응법 <ul style="list-style-type: none"> ◦ 진공증착법(vacuum evaporation) ◦ 이온플레팅법(ion plating) ◦ 스파터법(ion sputtering) ◦ 플라즈마 용사법(plasma spraying) ◦ 프레임 용사법(flame spaying) |
| 액 상 법 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 에피택시법(liquid phase epitaxy) 2. 침적법(dipping) |
| 고 상 법 | <ol style="list-style-type: none"> 1. 고상반응법(solid state) 2. 열분해법(thermal decomposition) 3. 알콕시드법(alkoxide) |

2-2. 폴리우레탄

폴리우레탄(polyurethane)은 고분자 사슬 내에 urethane기를 갖거나 우레탄과 urea기를 동시에 포함하는 고분자 물질을 총칭한다. Urethane기(-NH-CO-O-)는 isocyanate기(-N=C=O)와 hydroxyl기(-OH) 사이의 반응을 통하여 생성되며 urea기(-NH-CO-NH-)는 isocyanate기와 amine기(-NH₂)의 반응을 통하여 생성된다. 폴리우레탄이란 위의 화학반응을 통하여 생성된 urethane, urea기를 포함하는 모든 고분자 물질을 총칭한다(Figure 2 참조). 우레탄 수지는 강인하며 내마모, 내유 및 내용제성에 뛰어나고 고무탄성이 있으므로 발포체, 탄성체, 도료, 접착제, 탄성섬유 및 합성피혁 등에 사용되고 있다. 또한 수지의 물성이 사용하는 원료에 따라 다양하게 변하므로 원료의 선택에 따라 다양한 물성을 가진 수지를 합성할 수가 있다(Figure 3 참조).

폴리우레탄은 1937년 독일의 Otto Bayer와 공동 연구자들에 의해 개발된 이후 지금까지 꾸준한 연구, 개발을 통해 탄성체의 대명사로 자리 잡았다. Otto Bayer 등은 처음 diisocyanate의 반응을 연구하는 과정에서 diamine과의 반응을 통해 최초로 urethane을 합성하였으며 지속적인 연구를 통하여 플라스틱이나 섬유용 재료로 사용 가능한 폴리우레탄의 합성에 성공하였다. 이후 폴리우레탄은 섬유용 재료로서 세상에 처음 알려지기 시작했으나 점차 많은 연구를 통하여 물리적 성질을 다양하게 변화시킬 수 있는 기술이 발달함에 따라 사용범위가 점차 넓어지기 시작했다. 폴리우레탄의 성질은 물질을 구성하는 성분의 화학구조 및 함량비의 변화에 따라 매우 민감하게 변화한다. Table 4. 는 폴리우레탄의 응용분야를 개괄적으로 나타낸 것으로서 섬유용 재료로부터 접착제, 배관자재 등의 엔지니어링 플라스틱까지 다양한 분야에 사용되고 있다.

폴리우레탄의 화학구조는 다른 고분자들과 같이 다양하게 변화될 수 있지만 물성은 다른 고분자 물질에 비하여 매우 미묘한 수준에서부터 다른 분자 물질에서 기대할 수 없는 수준까지 넓은 범위에 걸쳐 변화한다. 이러한 물성의 다양성이 폴리우레탄을 광범위하게 응용하게 되었으며 많은 연구자들에게 지속적인 연구 분야로서의 역할을 제공하고 있다.

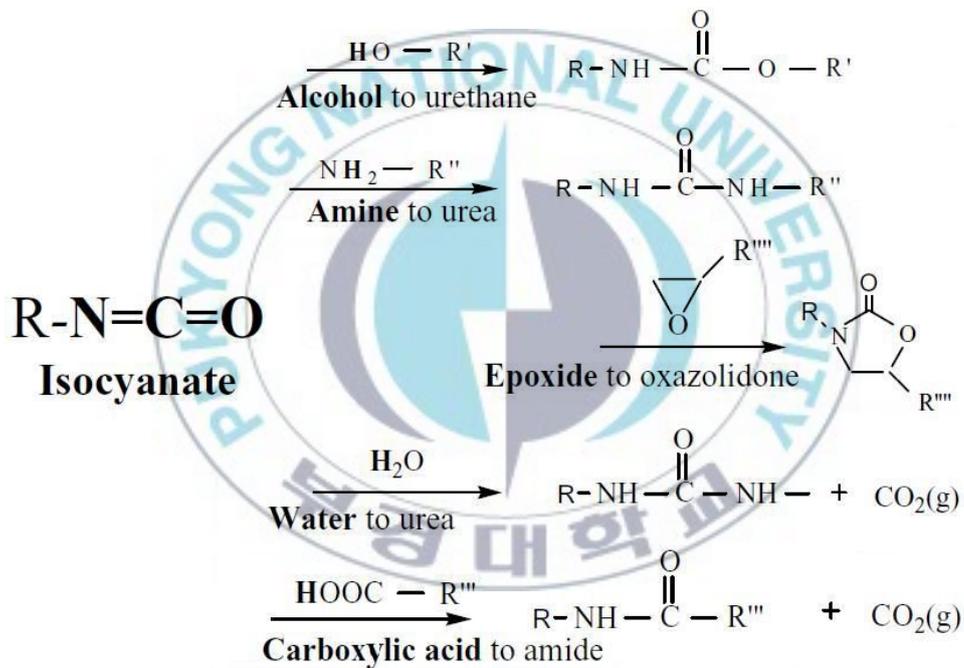


Figure 2. Forming reaction of urea and urethane chains.

Table 4. Applications of polyurethane

| 폴리우레탄 제품 | 응용 예 |
|--------------|--|
| 도료, 피복제 | 각종 도장품, 합성, 인공피혁(가방, 장갑, 혁대 등) |
| 접착제, 접합제 | 목재 chip board, 적층 film, 자기 테이프, 비닐레자용 film 등 |
| Elastomer | Roller, 구두창, 콘베이어벨트, 테니스 코트, 육상용 트랙등 |
| 연질, 반경질 foam | 자동차 부품(의자, 범퍼, 계기판), 매트리스, 응접세트, 의자용 쿠션 등 |
| 경질 foam | 합성목재, 냉장고, 건축 및 배관단열재, 컨테이너 등 |

2-2-1. 폴리우레탄의 중합

열가소성 탄성체인 폴리우레탄의 반응은 활성수소를 가진 화합물과 isocyanate 간의 수소이동중합에 의해 진행된다. 폴리우레탄의 중합에 사용되는 단량체는 hard segment (HS)를 형성하는 isocyanate 및 활성수소를 갖는 저분자 diol(또는 diamine)과 soft segment (SS)를 형성하는 hydroxy terminated ether 또는 ester polyol이 사용된다. 중합 단량체는 대부분 이관능성 구조를 갖는데 이는 열가소성 탄성체의 경우 분자사슬의 선형성이 요구되기 때문이며 이들의 화학양론적으로 정확히 반응시키는 것이 고분자량의 중합체를 얻는데 있어 매우 중요하다. 폴리우레탄은 중합 이전에 각각의 용도에 맞는 물성을 부여하기 위해서 HS와 SS의 함량비를 적절히 조절하여야 하며 상기 3가지 물질의 상대적 반응 몰비를 조정함으로써 이루어진다. HS 함량을 증가시키는 방법으로는 동일한 분자량의 SS를 사용하고 diisocyanate와 사슬연장자의 몰비를 동일하게 유지하고 SS의 분자량을 감소시키는 방법이 있다. 이 두 가지 방법은 모두 HS의 함량을 증가시키지만 최종 중합생성물의 구조는 크게 변화하므로 처음 중합물을 설계할 때 구성물질의 상대적 몰비에 대한 면밀한 검토가 필요하다.

폴리우레탄의 중합은 모든 성분을 동시에 투입하여 반응을 진행시키는 1단계 중합법과 2단계에 걸쳐 반응을 진행시키는 2단계 중합법이 있다. 2단계 중합법은 먼저, polyol과 과량의 diisocyanate를 반응시켜 isocyanate를 말단그룹으로 하는 prepolymer를 형성시키고 다음 단계로서 저분자 diol(또는 diamine)로 중합도를 높이는 사슬연장반응에 의해 중합이 완료된다. 이들 반응은 용매 존재 하 또는 용매를 사용하지 않은 계에서 진행될 수 있다.

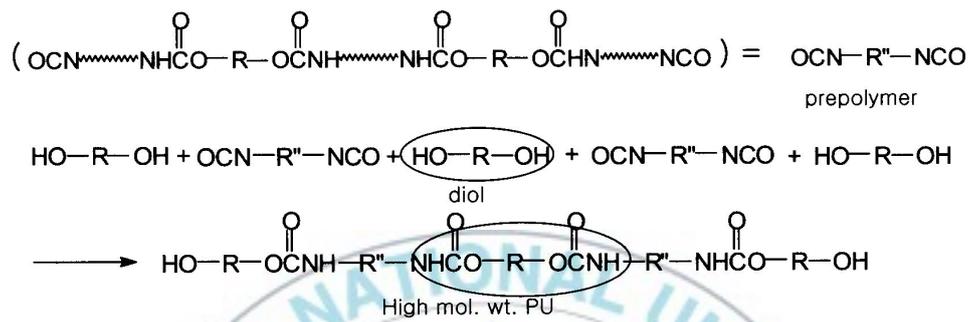


Figure 6. Forming reaction of polyurethane by chain extension.

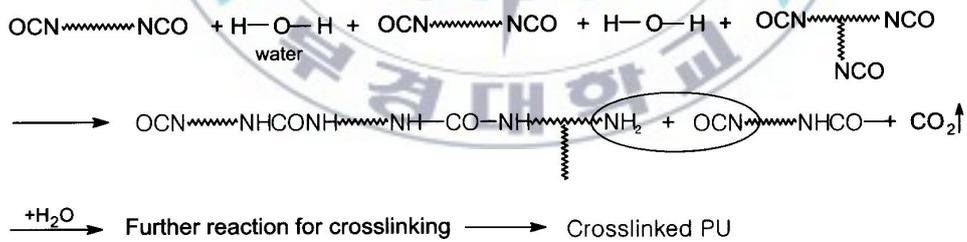


Figure 7. Cross-linking by water.

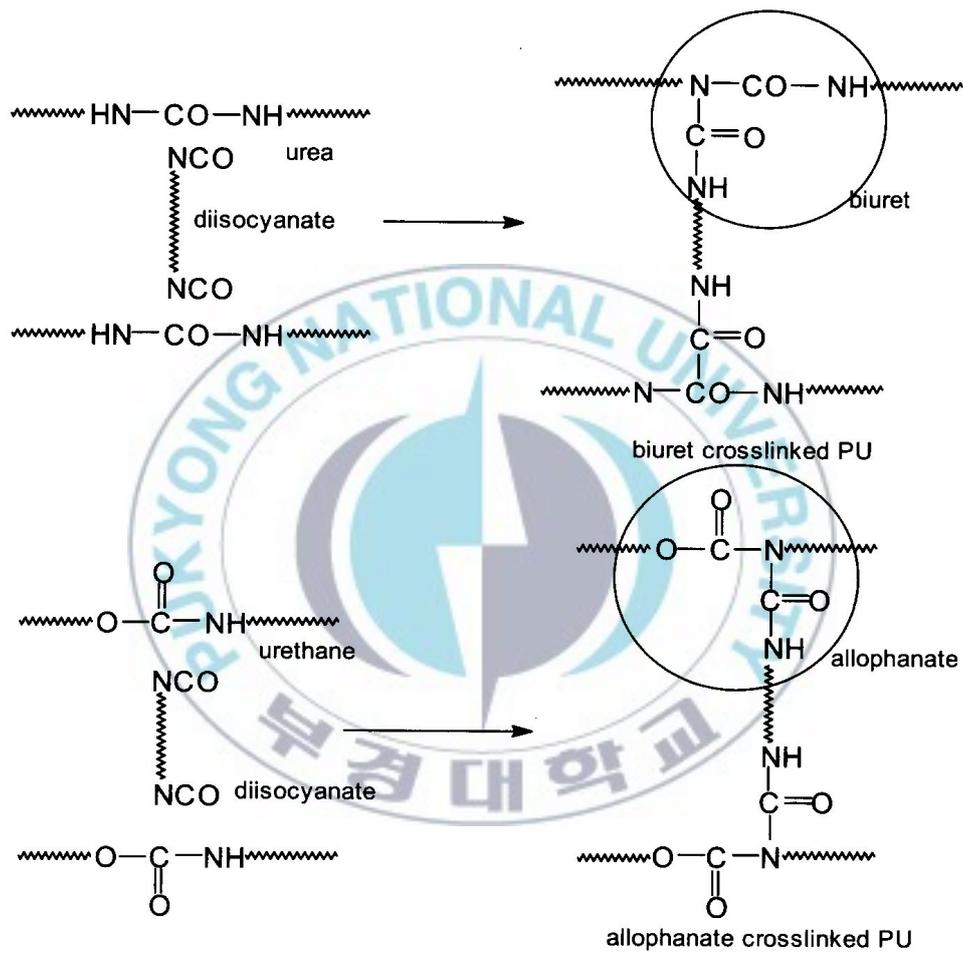


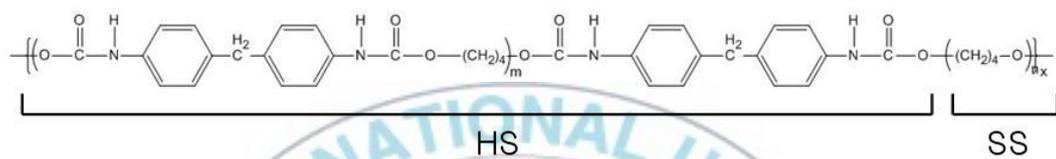
Figure 8. Cross-linking by biuret and allophanate reactions.

2-2-2. 폴리우레탄의 상분리 구조

폴리우레탄은 Figure 9와 같이 HS와 SS로 이루어진 segmented block copolymer로서 각 segment는 서로 열역학적 불친화성에 의하여 상분리 현상을 일으켜 각각 hard domain(HD)과 soft domain(SD)을 형성한다. 따라서 폴리우레탄의 내부구조 이해와 물성의 예측은 폴리우레탄의 분자쇄를 이루고 있는 HS와 SS의 구조 파악으로부터 시작되며 폴리우레탄의 내부구조는 상분리 과정에 의해 형성되므로 HS와 SS의 구조나 함량 및 기타 조건에 따른 상분리 거동을 이해하는 것이 필수이다. 또한 상분리에 의해 형성된 각 domain의 구조는 전체 내부구조 및 모폴로지를 결정하며 폴리우레탄의 최종물성에 가장 큰 영향을 미친다.



(a)



(b)

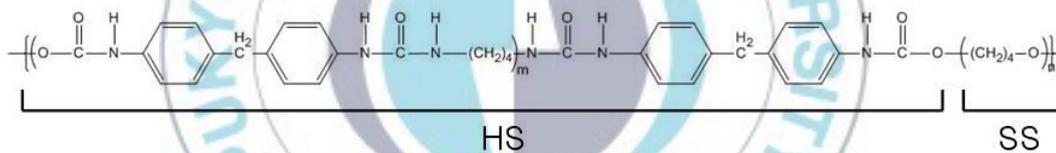


Figure 9. Chemical structures of polyurethane and polyurethane urea.

(a) Polyurethane : MDI/BD/PTMO, and

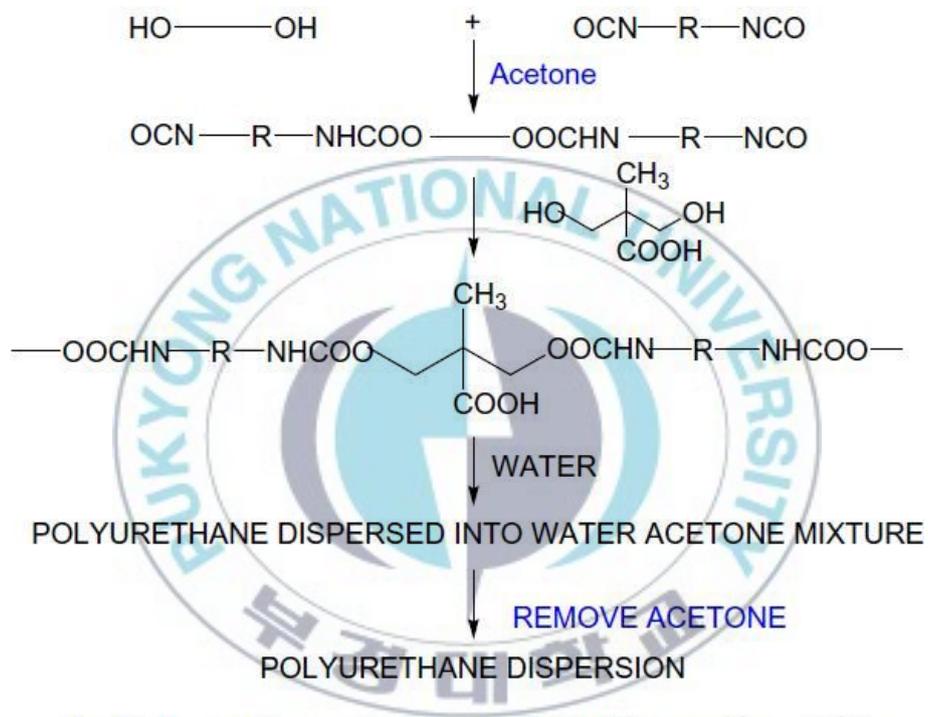
(b) Polyurethane urea : MDI/EDA/PTMO.

2-2-3. 수분산성 폴리우레탄

폴리우레탄은 그 물리적 성질이 다양하여 광범위한 분야에서 활용되고 있으나 용제형의 경우, 점차 환경규제가 강화되면서 high solid화 되거나 VOC free인 소재의 요구가 증가하고 있다. 따라서 폴리우레탄 소재는 용제형에서 수용성 또는 수분산성 소재로 대체 되어가고 있으며 전 세계적으로 연구개발이 활발하며 그 용도 또한 다양하다.

수분산성 폴리우레탄은 일반적으로 폴리우레탄 사슬에 이온성기를 도입하여 제조하며, 이로 인해 수분산상에서 폴리우레탄 입자들이 안정성을 유지하게 된다. 입자표면에 나타나는 이온성기의 형태에 따라 양이온성, 음이온성, 양쪽성 이온으로 나누어지며, 고분자 주 사슬이 갖는 이온의 전하에 따라 양이오노머와 음이오노머 및 양쪽성 이오노머를 형성한다. 수분산성 폴리우레탄 합성에 사용되는 친수기는 $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 3차 아민 등이 사용된다. 폴리우레탄 이오노머 분산체에서 이온의 중심은 분산된 입자 표면에 위치하는 반면, 소수성 사슬 세그먼트는 입자내부에 영향을 준다. 안정성을 갖기 위하여 폴리우레탄 분산체는 최소한의 이온성기를 가지고 있어야하며, 분산체의 특성은 고분자 사슬에 있는 이온성 화학종의 형태에 의존한다고 알려져 있다. Figures 10~14에 수분산 폴리우레탄의 다양한 합성 메카니즘을 정리하였다.

수분산성 폴리우레탄은 환경 친화적인 장점이 있으나 용제형에 비해 경제성, 물성, 내수성 및 가공성에서 경쟁력이 낮은 문제점은 해결해야할 과제이다.



Acetone process used to make urethane dispersion

Figure 10. Acetone process (solution process).

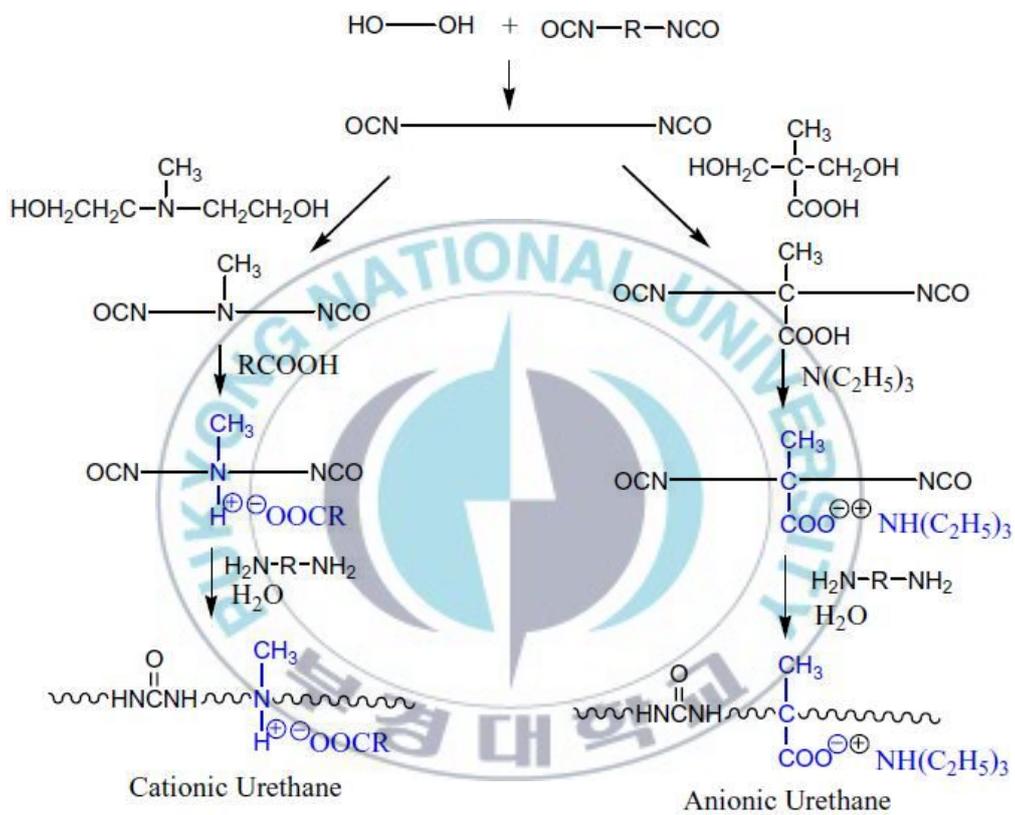


Figure 11. Prepolymer mixing process.

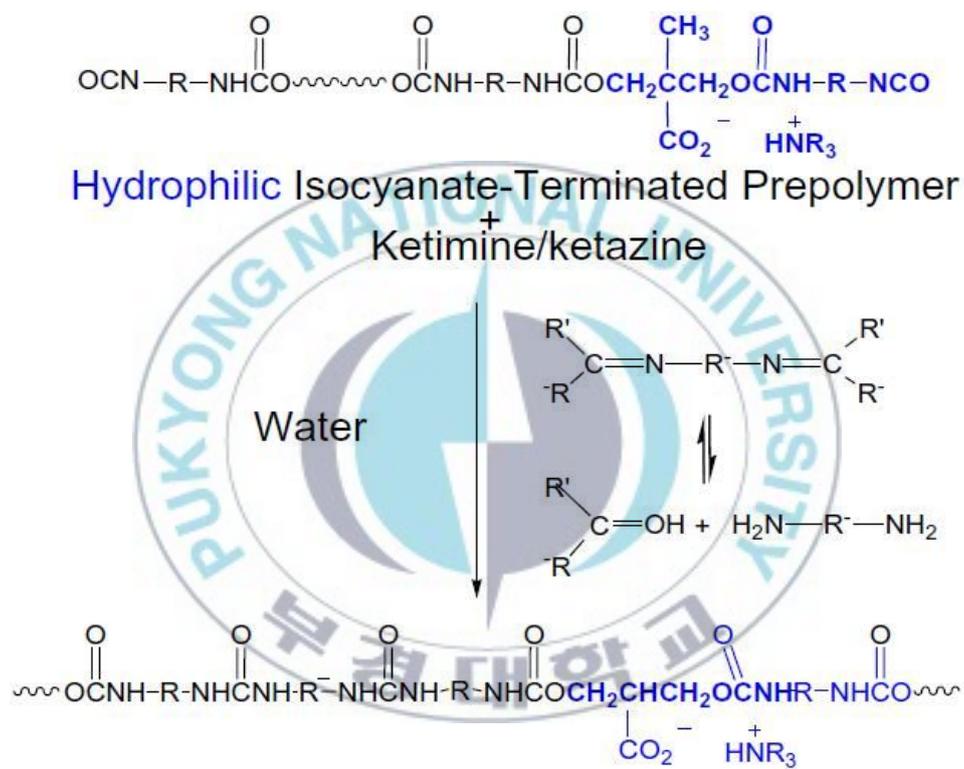


Figure 12. Ketimine/Ketazine process.

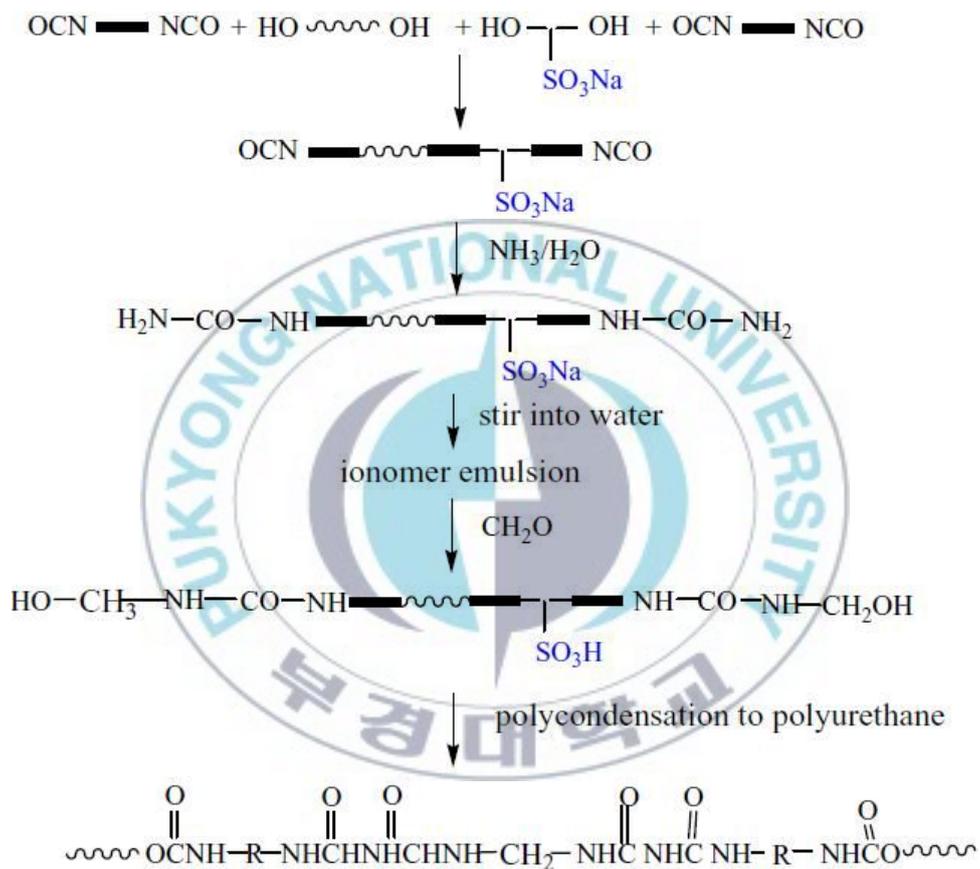


Figure 13. Melt-dispersion process (Anionic type).

2-2-4. 의료용 폴리우레탄

생체재료는 질병의 진단, 치료, 및 예방의 수단으로 생체조직에 직접 접촉하는 소재를 총칭하며 특히 손상되었거나 기능을 상실한 인체조직 및 기관을 대체하여 사용되는 인공조직 및 인공장기의 기본 재료이다. 실제로 고분자, 금속, 세라믹재료가 이용되며, 이중 고분자재료는 인공장기 및 의료용 관련재료로 많이 이용되고 있으며 최근 보다 다양하고 개선된 기능을 부여하기 위해서 많은 연구가 진행되고 있다. 고분자 재료 중에서도 특히 폴리우레탄은 우수한 물리적 및 기계적 성질과 비교적 좋은 생체적합성 때문에 다른 고분자재료에 비해서 혈액과 접촉하는 의료용품이나 인공장기용 재료에 많이 사용되고 있다. 혈액취급용 주머니, 인공심폐기 튜브(blood oxygenation tubing), 카테터(catheters), 심장박동기용 연결관, 코팅제, 유도절연체, 정형외과용 부목, 뼈 접착제(orthopedic splints, bone adhesives), 봉합사재료(suture materials), 인공혈관 및 펫취(vascular graft and patches), 약물전달체계(drug delivery systems) 등이 대표적인 예이다.

2-2-5. 폴리우레탄의 원료

◦ 폴리올(Polyol)

분자말단에 2개 이상의 수산기(-OH)를 갖고 있는 유기화합물로 폴리우레탄 제조 시 이소시아네이트와 함께 주성분을 이룬다. 폴리우레탄 수지 합성에 폴리에테르폴리올(Polyether Polyol), 폴리에스테르폴리올(Polyester Polyol) 등이 주로 사용된다. 폴리에테르폴리올은 분자구조에 에테르기(Ether, -O-)가 반복적으로 결합되어 있는 폴리올의 한 종류이며 폴리에스테르폴리올은 분자구조에 에스테르기(Ester, -COO-)가 반복적으로 결합되어 있는 폴리올의 한 종류로 주로 CASE분야에 사용된다. 폴리머폴리올(Polymer Polyol)은 코폴리머 폴리올(Copolymer Polyol)이라고도 하며 폴리에테르폴리올 중 아크릴 단량체(Acryl Monomer)를 분산, 중합하여 제조한 폴리올의 일종으로서 주로 경도 및 통기성의 증가 목적에 사용한다. (연질 또는 반경질폼에 적용)

◦ 이소시아네이트(Isocyanate)

분자 사슬에 isocyanate기(-NCO)를 함유하고 있는 유기화합물로 폴리우레탄 제조 시 폴리올과 함께 주성분을 이루는 원료이다. 폴리우레탄의 중합에 주로 사용되는 diisocyanate의 구조는 크게 방향족과 지방족, 그리고 선형과 비선형 구조로 나누어질 수 있다. Diisocyanate가 방향족 링을 포함할 경우 지방족 diisocyanate에 비하여 상호간 응집에너지가 크며, 선형구조를 가질 경우 HS의 충진이 용이하여 잘 발달된 구조의 HD를 형성하므로 상분리도가 높고 modulus와 탄성이 증가한다.

◦ 사슬 연장제(Chain Extender)

사슬 연장제는 고분자의 주 사슬을 연장시키는 역할을 하는데 주로 저분자량의 diol이나 diamine이 사용된다. Diamine 사슬연장제를 사용하면 HS내에 urea기가 형성되며 diol을 사용하면 urethane기가 형성된다. HS내에 urea가 형성되면 urethane 기에 비하여 HS간의 응집력과 수소결합 세기가 커지므로 물리적 가교결합이 견고해지고 열적, 기계적 물성이 증가하게 된다.

◦ 가교제(Cross-Linker)

가교제는 고분자사슬을 가지달린 사슬로 만들거나 망상구조를 형성시키며, 3가 이상의 알콜 또는 아민류가 주로 사용된다.



◦ 촉매(Catalyst)

화학반응을 촉진시키거나 지연시키며, 자신은 반응에 참여하지 않는 물질. 폴리우레탄을 제조하는데는 3급 아민(Tertiary Amine)계 촉매, 유기금속(Organometal)계 촉매가 일반적으로 많이 사용된다.

◦ 수지화 촉매(Gelling Catalyst)

폴리올과 이소시아네이트 반응(수지화 반응)을 촉진시켜 주는 촉매로서 유기금속계(주석화합물, 납화합물 등)나 일부 3급 아민(TEDA)이 사용됨.

◦ 포화 촉매(Blowing Catalyst)

이소시아네이트와 물과의 반응(포화반응)을 촉진시켜 주는 촉매로서 일부 3급 아민(PMDETA, BDMEE)들이 많이 사용됨.

◦ 밸런스 촉매(Balance Catalyst)

수지화 반응과 포화반응 모두를 적절하게 촉진시켜 주는 촉매로서 일부 3급 아민(DMCHA)들이 많이 사용됨.

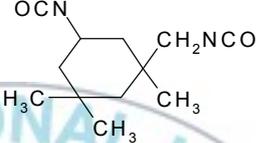
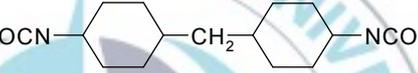
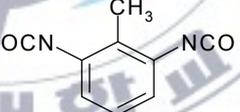
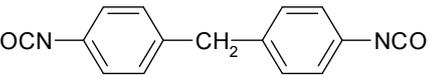
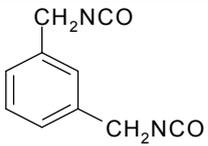
◦ 삼량화 촉매(Trimerization Catalyst)

이소시아네이트 3개가 반응하여 이소시아누레이트(Isocyanurate)를 형성(삼량화 반응)하는데, 이반응을 촉진시켜주는 촉매. 일부 3급 아민이나, 일부 유기금속계 촉매가 사용됨.

Table 5. Merits and demerits of typical polyols

| Polyether Polyols | | Polyester Polyols |
|---|----------|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ◦ Hydrolytically stable ◦ Microbial resistant ◦ Low mol weight ◦ Most are liquid ◦ Low Tg | Merits | <ul style="list-style-type: none"> ◦ Good abrasion ◦ Good tensile strength ◦ Good tear strength ◦ Good oil and acid resistance ◦ Good toughness |
| <ul style="list-style-type: none"> ◦ Poor abrasion ◦ Lower tensile strength ◦ Lower tear strength ◦ Poor oil resistance | Demerits | <ul style="list-style-type: none"> ◦ Hydrolytically unstable ◦ Potential transesterification ◦ Most are solid |

Table 6. Typical diisocyanates

| NOTE | 화 학 명 | 구 조 식 | 특 성 |
|---------------------|---------------------------------------|--|---------------------------|
| H-MDI | 1,6-Hexamethylene Diisocyanate | $OCN-(CH_2)_6-NCO$ | 내황변성 Soft 성 반응성 |
| IPDI | Isophrone Diisocyanate |  | 내황변성 내열성 |
| H ₁₂ MDI | 4,4'-Dicyclohexylmethane Diisocyanate |  | 내황변성 내수성 |
| NBDI | Norbornane Diisocyanate |  | 내약품성 내후성 고강도 |
| TDI | Toluene Diisocyanate |  | 황변성 반응성 저가 |
| MDI | 1,4'-Diphenylmethane Diisocyanate |  | 황변성 반응성 기계적물성 저가 |
| XDI | Xylene Diisocyanate |  | 난황변성 (Methyl기) 반응성 |

3. 실험

3-1. 시약

수분산 폴리우레탄 합성 및 HA 개질반응에 사용된 isocyanate는 isophorone diisocyanate (IPDI, TCI), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI, TCI), hexamethylene diisocyanate (HDI, TCI)를 사용하였다. ϵ -Caprolactone (CL, 99%)은 Aldrich사, hydroxy apatite와 triethyl amine (TEA)은 Junsei사의 시약을 사용하였다. Polyol은 poly(tetramethyl adipate)glycol (PTAd, Mw=2,000, Aldrich), polycaprolactonediol (Mw=1,000, Dow chemical)을 사용하였고, 촉매제로서 dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich), stannous 2-ethyl-hexanoate (sn-hex, Sigma)를 사용하였다. 용매로는 dimethyl formamide (DMF, Junsei)를 사용하였고 수분산 폴리우레탄의 친수성기 부여를 위해 dimethylol propionic acid (DMPA, Aldrich)와 n-methyl-pyrrolidone (NMP, Junsei)을 사용하였다. 우레탄 사슬연장제로는 ethylene diamine (EDA, Junsei)을 사용하였다.

3-2. HA 개질

본 연구에 사용한 HA는 폴리우레탄 수분산체 내에서의 분산성 향상을 위하여 우레탄 반응과 에스테르 반응을 통하여 개질하였다. 합성을 위한 반응기는 교반기, 환류냉각기, 온도계, 질소주입구가 장착된 4구 플라스크를 사용하였다(Figure 15 참조). 우레탄 반응으로 HA를 개질하기 위하여 플라스크에 Table 7에 나타낸 함량으로 HA, isocyanate, DMF 와 DBTDL 을 넣고 70 °C에서 3시간 반응시켰다. 여기에 PCL을 투입하고 70 °C에서 3시간 더 반응시켜 우레탄 사슬을 가진 -OH 말단의 HA개질체(HA-2, 3, 4, 5)를 합성하였다. 에스테르 반응을 통한 HA 개질은 플라스크에 HA와 CL, DMF, sn-hex를 넣고 150 °C에서 6시간동안 반응을 진행하였다. 반응 후, 용매에 분산된 상태로 24시간 동안 상온에 방치하여 침전된 HA (개질 반응율이 낮은 HA)는 분리, 제거하고 용매에 분산되어 있는 HA를 원심분리기로 추출하였다. 개질된 화합물을 DMF, THF, 아세톤으로 수회 세척하여 잔류 isocyanate와 PCL을 제거하였고 진공 오븐으로 40 °C에서 3일간 건조시켜 수분과 용매를 제거하였다.

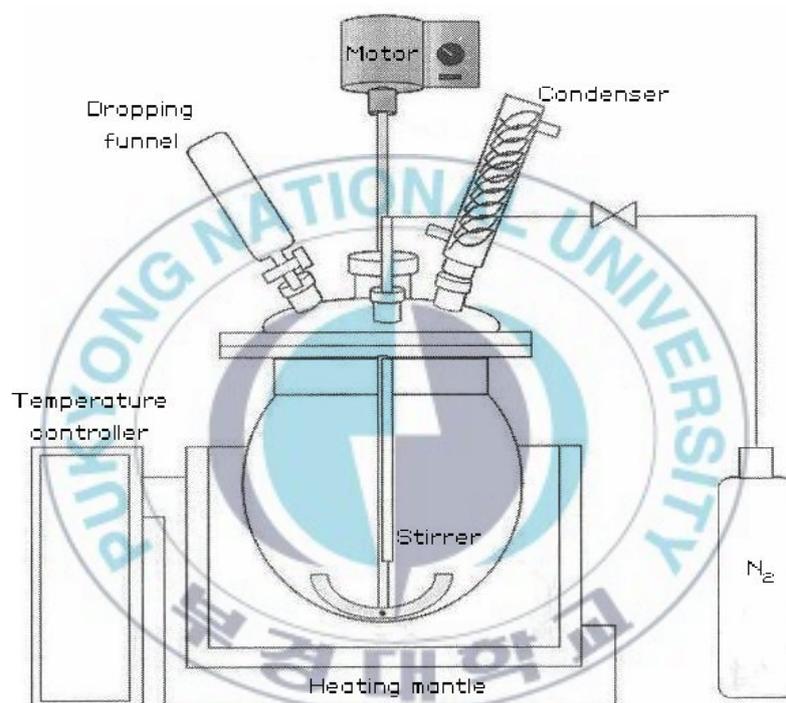


Figure 15. Experimental apparatus.

Table 7. Syntheses of modified hydroxyapatites

| Sample designation | Composition (molar ratio) | | | | | | |
|--------------------|---------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|
| | HAp | ϵ -caprolactone | IPDI | MDI | HDI | PCL | DMF |
| HA-1 | 0.04 | - | - | - | - | - | - |
| HA-2 | 0.04 | 0.12 | - | - | - | - | 4.10 |
| HA-3 | 0.04 | - | 0.12 | - | - | 0.04 | 4.10 |
| HA-4 | 0.04 | - | - | 0.12 | - | 0.04 | 4.10 |
| HA-5 | 0.04 | - | - | - | 0.12 | 0.04 | 4.10 |

3-3. HA/WBPU 복합체 제조

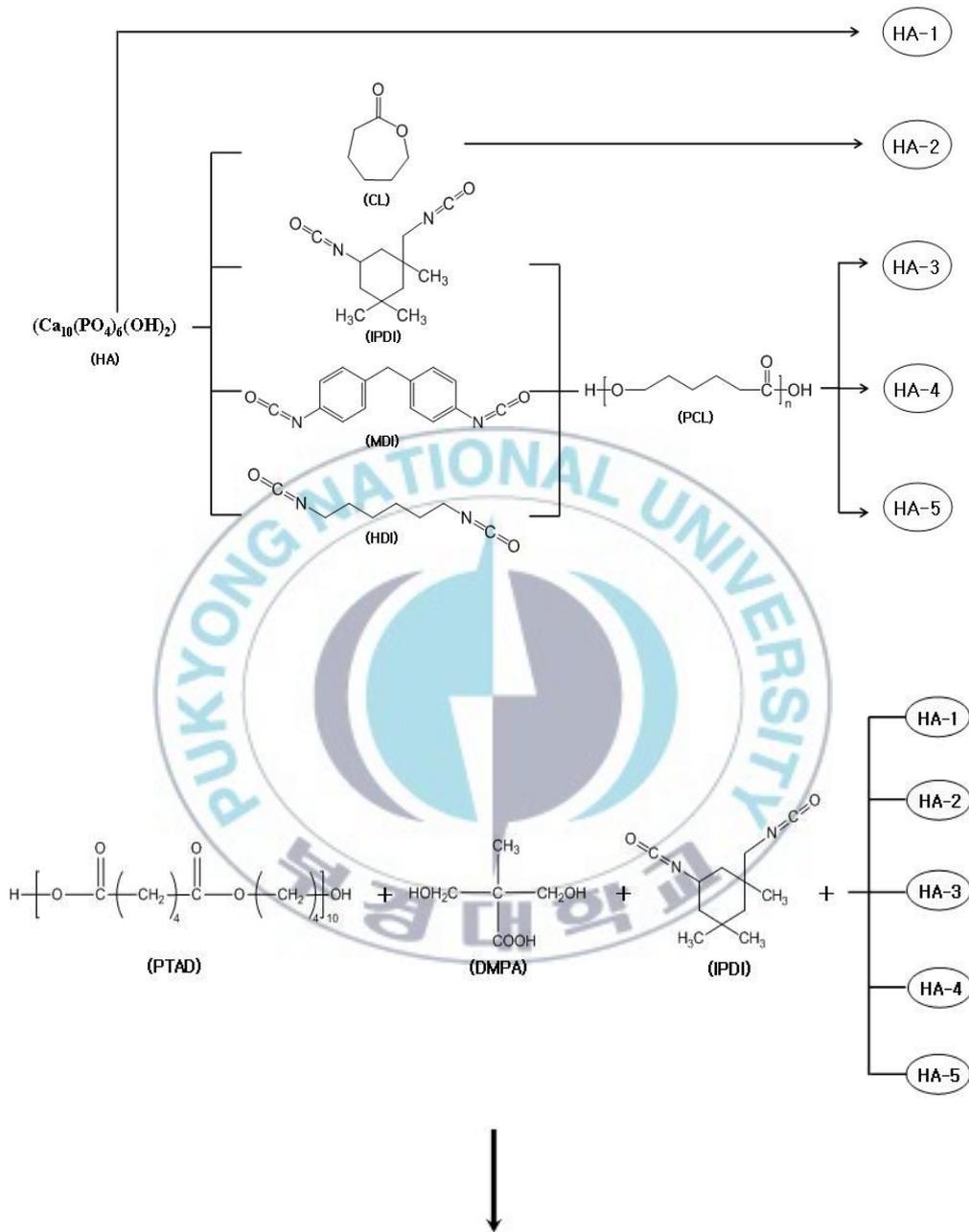
본 연구의 수분산 폴리우레탄은 2단계 중합법에 의하여 합성하였다. 2단계 중합법은 1단계 중합법에 비해 보다 규칙적인 구조를 얻는데 용이하며 겔사슬이나 가교결합과 같은 부반응이 적게 일어나며 중합계의 조절이 용이한 장점이 있다⁴⁴.

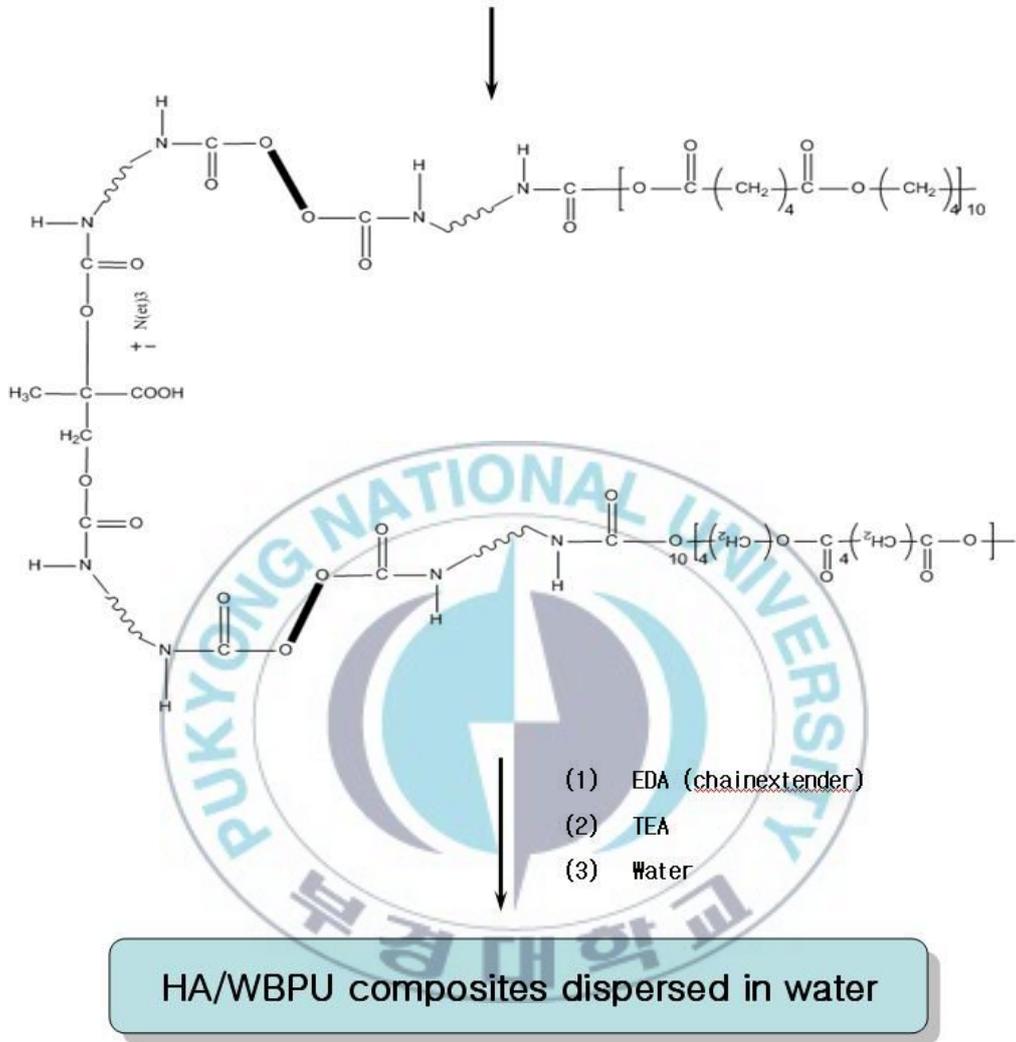
먼저 HA와 IPDI 및 DBTDL을 혼합하여 밀봉하고 50 °C에서 2시간동안 초음파를 조사하여 HA입자를 isocyanate 내에 고르게 분산시켰다. 그리고, 질소 유입구, 냉각기, 온도계와 교반기가 장착된 4구 플라스크에 PTAD를 넣고 85 °C에서 완전히 녹인 후, 진공펌프로 감압하여 30분간 수분을 제거하였다. 이후 65 °C로 냉각하여 DMPA와 NMP를 투입하고 40분간 교반하여 균일하게 혼합하였다. 혼합물이 투명해지면 HA가 분산된 IPDI와 DBTDL혼합액을 투입하고 85 °C에서 3시간 반응시켜 카르복실기를 가진 NCO말단 프리폴리머를 합성하였다. 반응물을 65 °C로 냉각하고 MEK와 TEA를 첨가하여 이온화된 프리폴리머를 얻었으며, 증류수와 사슬 연장제인 EDA를 첨가하여 HA/WBPU 수분산 복합체를 제조하였다. 모든 중합체의 고형분 함량은 30 wt%로 하였고 Table 8과 Figure 16에 각각 제조 조건 및 반응과정을 나타내었다.

제조된 HA/WBPU 복합체는 건조 후, 두께가 0.5 mm 가 될 수 있도록 테프론 접시에 일정량을 넣고 상온에서 5일간 건조시켰다. 상온건조가 끝난 HA/WBPU 복합체 필름은 진공오븐에 넣어 60 °C에서 24시간 동안 건조시키고 데시케이터에 넣어 상온에서 보관하였다.

Table 8. Preparation of HA/WBPU composites

| Sample designation | Composition (molar ratio) | | | | | HA(1~5) |
|--------------------|---------------------------|--------|--------|--------|-------|---------|
| | PTAD | DMPA | IPDI | TEA | EDA | |
| HA/WBPU | 0.0177 | 0.0272 | 0.0566 | 0.0272 | 0.010 | 0~5wt% |





~~~~~ = Isocyanate (IPDI, MDI, HDI)

———— = Hydroxyapatite

Figure 16. Polymerization process for HA/WBPU composites.

### 3-4. HA/WBPU 복합체의 분석

개질된 HA와 HA/WBPU 복합체의 반응여부는 Jasco FT/IR 4000을 이용하여 분석하였으며  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  range,  $4\text{ cm}^{-1}$  resolution, 32 scans 조건하에서 측정하였다. WBPU/HA 복합체 필름의 미세구조와 HA입자의 분산거동을 확인하기 위하여 0.5 mm 두께의 필름을 액체질소를 이용하여 과단시키고 금 코팅처리를 하여 scanning electron microscope (SEM, Tescan/VEGAI(LSU))를 이용하여 과단면의 형상을 고찰하였다. 또한 복합체 필름에 분산되어 있는 HA 입자의 Ca 원소를 확인하기 위하여 energy dispersive x-ray spectrometer (EDS)를 이용하여 Ca mapping 이미지를 촬영하였다.

HA/WBPU 필름의 기계적 특성은 Universal test machine(UTM, SES-1000 Shimadzu)을 이용하여 ASTM D412 에 의거하여 50mm/min의 인장속도로 측정하였으며, 최소 5회 이상 측정치의 평균값을 나타내었다. HA개질체 및 HA/WBPU 복합체 필름의 열중량 분석은 열분석기 (PERKIN-ELMER, TGA7, U.S.A)을 사용하여  $\text{N}_2$ 분위기 하에  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 측정하였다. HA/WBPU 복합체 필름의 흡습성은  $25\text{ }^\circ\text{C}$  로 온도가 유지된 항온조에서 행하였다. 각 샘플 시료의 질량을 물에 침지하기 전 미리 측정하고 항온조에 1~3일간 침지시켰다. 이후 시료를 필터링하여 수분을 제거하고 표면의 물기를 닦아낸 후  $\pm 0.0001\text{ g}$ 의 정확도로 질량 변화를 측정하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4-1 HA/WBPU 복합체 수지 내 HA 분산성

Figure 17에 나타난 바와 같이 HA/WBPU 복합체 제조 후 개질하지 않은 HA-1은 3일 이내에 침전이 일어났지만, 개질된 HA-2, 3, 4, 5는 3일이 지나도 침전현상이 거의 일어나지 않는 것으로 나타났다. 따라서 isocyanate,  $\epsilon$ -CL 과 PCL로 개질된 HA-2, 3, 4, 5는 HA-1에 비하여 상대적으로 WBPU 수지상에서 분산 안정성이 향상되는 것으로 나타났다. 이는 개질반응에 의해 HA에 결합된 유기물이 HA 입자와 PU매트릭스간에 가교결합 및 수소결합을 형성시켰기 때문인 것으로 사료된다.





(a)



(b)

Figure 17. Time-dependent phase behavior of HA/WBPU composites.

(a) 0 day, and (b) 3 days later.

#### 4-2. HA개질체의 FTIR 분석

HA의 개질 여부를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼을 분석하였는데, 그 결과를 Figure 18에 나타내었다. 그래프트 반응 여부는 FT-IR 스펙트럼에서 이소시아네이트의 NCO와 CH 피크와 우레탄의 -NH, C=O 피크, PCL의 CH<sub>2</sub>, CH 피크의 생성으로 확인할 수 있다. HDI와 PCL을 반응시킨 HA 개질체는 2925 및 2860 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C-H 신축진동 피크가 나타나는데 이는 HDI와 PCL에 포함된 CH<sub>2</sub> 결합의 대칭 비대칭 신축 운동으로부터 기인된 것으로 판단된다. 또한 1570 cm<sup>-1</sup>의 NH 피크와 1735 cm<sup>-1</sup>의 C=O 피크로부터 HA 표면에 우레탄 사슬 유기체가 결합된 것을 알 수 있었고, 1250 cm<sup>-1</sup> 부근에서 PCL의 CH<sub>2</sub> 피크를 확인하여 HA-HDI-PCL의 결합이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 2300 cm<sup>-1</sup> 부근의 NCO 피크는 HA에 결합된 이소시아네이트의 일부가 HA 결정의 입체적 장애에 의해 PCL과 반응하지 못한 잔류 NCO로 판단되었다.

IPDI/PCL와 MDI/PCL을 반응시킨 HA개질체 역시 2956 cm<sup>-1</sup> 부근의 CH 피크와 1556 cm<sup>-1</sup>의 NH 1730 cm<sup>-1</sup>의 C=O 피크를 확인하여 HA 입자에 우레탄 사슬 유기체가 결합된 것을 알 수 있었다. 하지만 HDI를 사용한 HA개질체와 비교하였을 때 우레탄사슬의 특성 피크 강도가 상대적으로 낮게 나타났으며 PCL의 특성 피크가 약하게 나타나 소량의 PCL만이 결합된 것으로 나타났다. 이러한 결과는 HA와 HDI의 반응성이 IPDI와 MDI보다 높기 때문인데, 고리형 구조를 포함한 IPDI와 MDI 보다 선형 구조인 HDI가 개질반응 시, HA 입자 결정구조의 입체적 장애를 적게 받았기 때문인 것으로 사료된다.

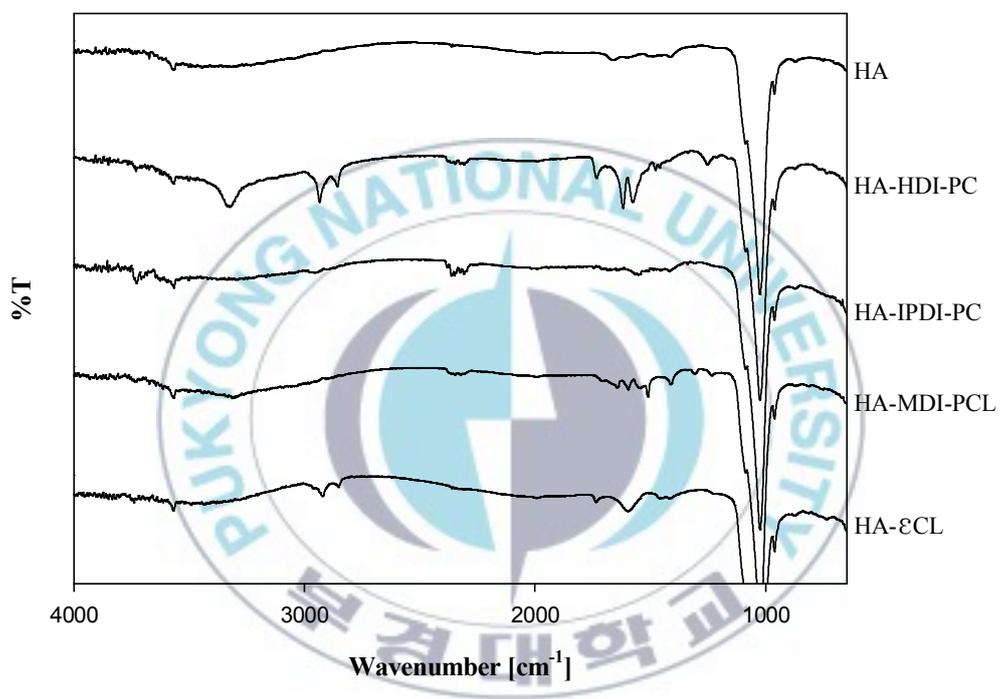


Figure 18. FT-IR spectra of modified hydroxyapatites by different chemicals.

#### 4-3. HA개질체의 TGA 분석

대부분의 유기 고분자들은 500 °C 이내에서 완전분해가 일어난다. 따라서 유/무기 복합체의 유기물 함량을 분석하기 위해 TGA분석(Thermogravimetric analysis, 열중량 분석)을 하였고 그 결과를 Figure 19에 나타내었다. 순수한 HA의 TGA 곡선을 살펴보면 전체적으로 600 °C에서 약 4%의 중량 감소를 나타내는데 이는 HA 입자의 결정구조 내부에 함유된 수분 증발에 의한 것이다. HA 개질체들의 TGA 곡선을 보면  $\epsilon$ -caprolactone으로 개질한 HA-2는 수분 함량을 제외한 유기물의 함량이 약 3%인 것으로 나타났으며, IPDI로 개질한 HA-3는 약 5%, MDI로 개질한 HA-4는 약 6%, 그리고 HDI에 의해 개질된 HA-5는 약 14%로 가장 많은 유기물을 함유한 것으로 나타났다. 이 결과는 앞선 FT-IR 분석 결과와 마찬가지로 고리형 구조를 지닌 IPDI와 MDI 보다 선형구조를 지닌 HDI가 HA 입자와의 반응성이 높았기 때문에 더 많은 유기물이 함유된 것으로 판단되었다.

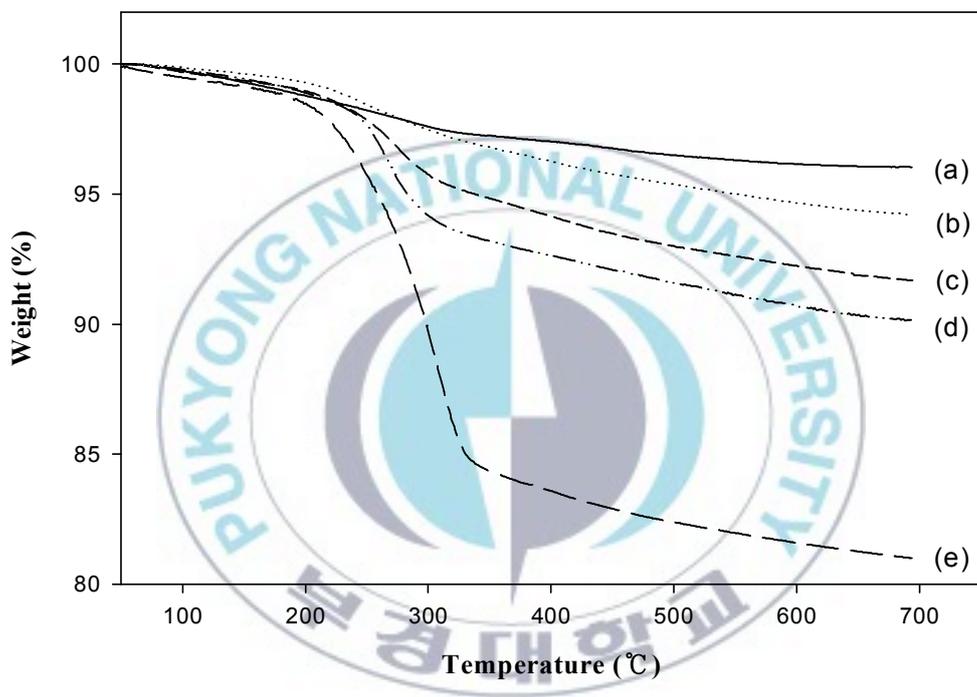


Figure 19. TGA thermograms of modified hydroxyapatites.  
 (a) HA-1 (Pure HA), (b) HA-2 (HA-εCL), (c) HA-3 (HA-IPDI-PCL),  
 (d) HA-4 (HA-MDI-PCL), and (e) HA-5 (HA-HDI-PCL).

#### 4-4. HA/WBPU 복합체 필름의 SEM 분석

제조한 HA/WBPU 복합체 필름내의 HA 분산성을 확인하기 위해 SEM 파단면 이미지와 Ca mapping 이미지를 Figure 20에 함께 나타내었다.

HA-1/WBPU 복합체 필름인 a, b 모두 반경 10~15  $\mu\text{m}$  정도 크기의 HA 입자가 뭉쳐진 응집체가 생성되었고 HA 함량이 증가할수록 HA 응집체의 분포 수가 많아진 것을 알 수 있었다. 반면에 HA-2, 3, 4, 5/WBPU 복합체 필름인 c, d, e, f, g, h, i, j의 경우 HA가 뭉쳐있는 응집체의 크기와 분포 수는 a, b와 비교하였을 때 상대적으로 작거나 없으며, 분산된 HA 입자들이 좀 더 균일하게 분포되어 있는 것을 알 수 있었다. 이 결과로서 순수 HA보다 개질된 HA의 WBPU 수지 내 분산성이 향상되었다는 것을 알 수 있었다.



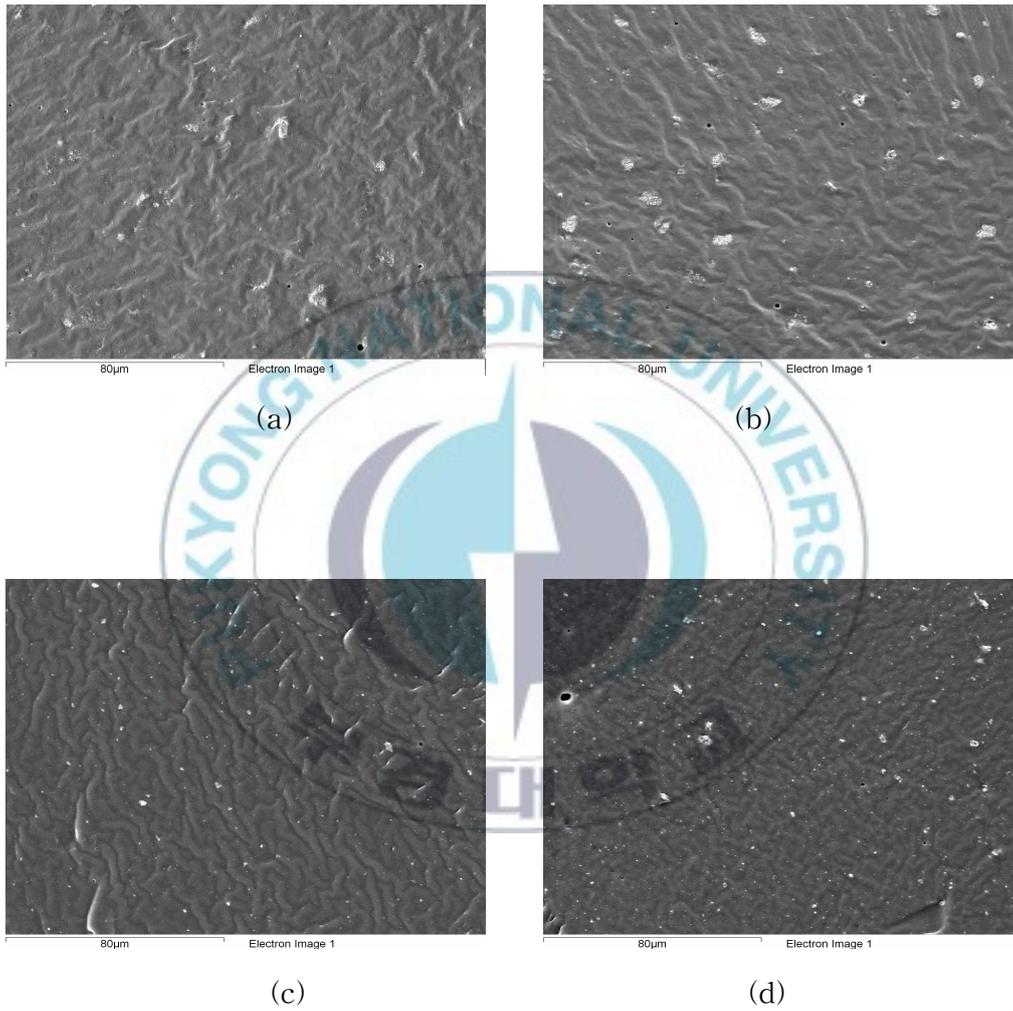


Figure 20. SEM images of HA/WBPU composite films.

To be continued.

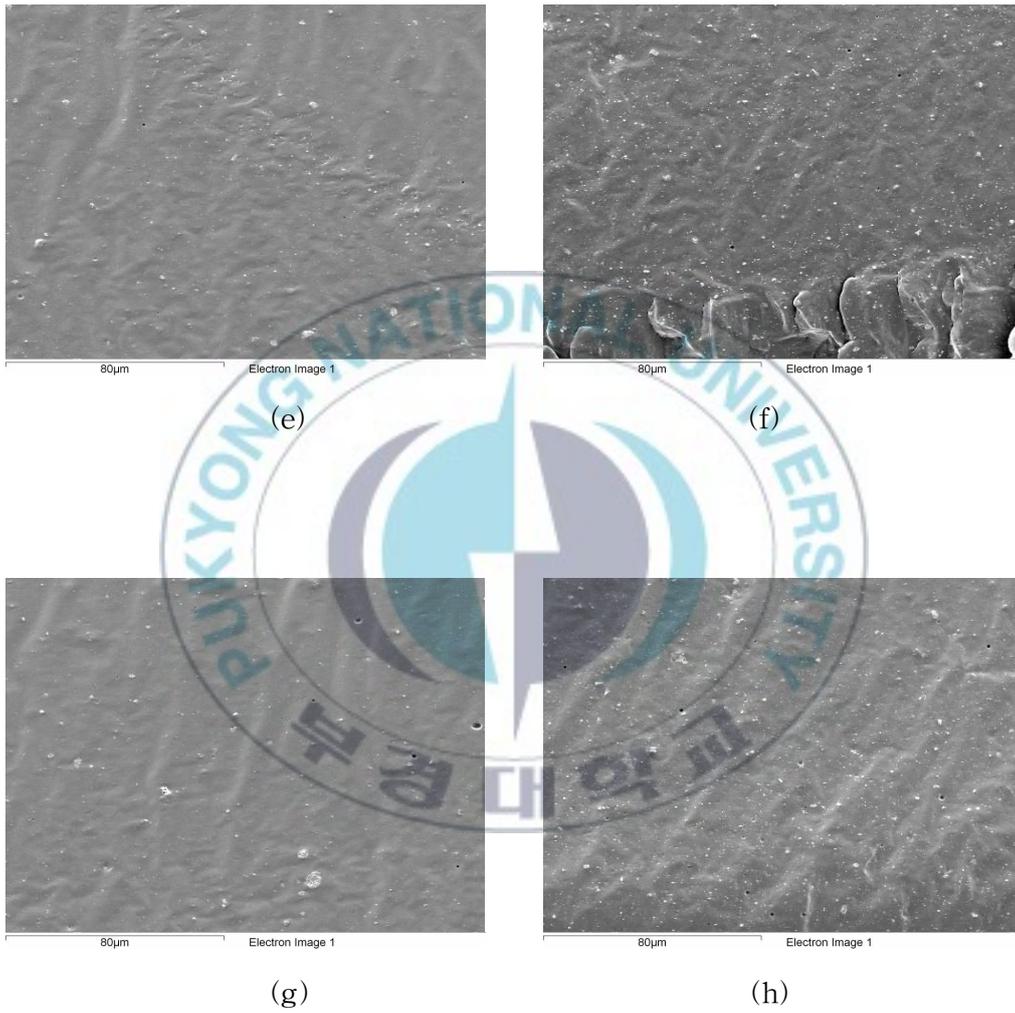
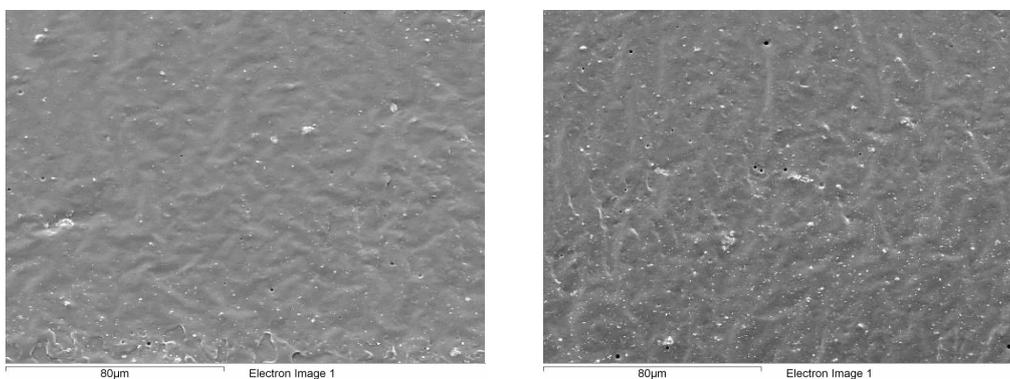


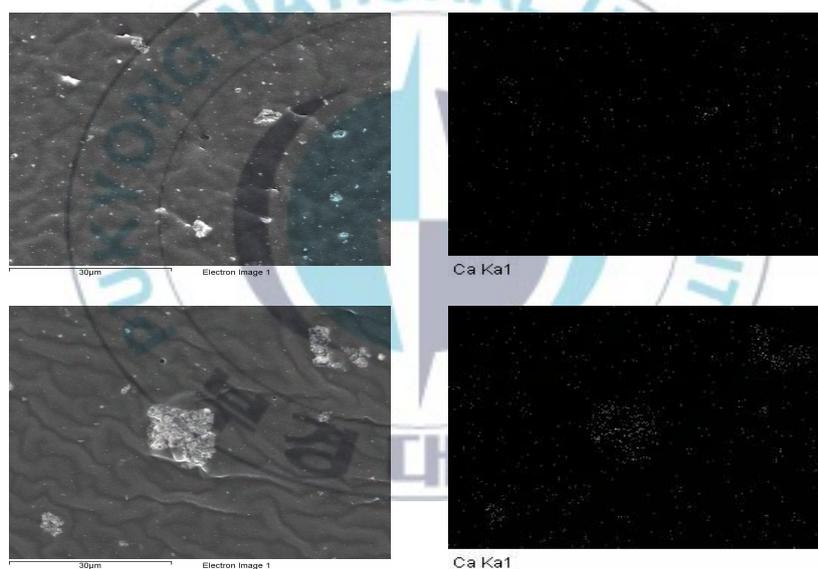
Figure 20. SEM images of HA/WBPU composite films.

To be continued.



(i)

(j)



(k)

Figure 20. SEM images of HA/WBPU composite films.

(a) HA-1 2wt%, (b) HA-1 4wt%, (c) HA-2 2wt%, (d) HA-2 4wt%  
 (e) HA-3 2wt%, (f) HA-3 4wt%, (g) HA-4 2wt%, (h) HA-4 4wt%  
 (i) HA-5 2wt%, (j) HA-5 4wt%, and (k) Ca mapping images.

#### 4-5. HA/WBPU 복합체 필름의 TGA 분석

HA 함량 변화에 따른 HA-1/WBPU 복합체 필름의 내열성 변화를 측정하기 위해 TGA 분석을 행하였으며 결과는 Figure 21에 나타내었다. HA 함량 0 ~ 5 wt%인 필름 모두 300~315 °C 범위에서 열중량 감소가 시작되었고, 50 % 열중량 감소 온도는 HA 함량별로 각각 0 wt% (383 °C), 1 wt% (389 °C), 2 wt% (397 °C), 3 wt% (402 °C), 4 wt% (404 °C), 5 wt% (410 °C)으로 HA 함량이 증가 할수록 비례적으로 내열도가 향상되었으며, 순수 WBPU 보다 HA 5 wt%인 HA/WBPU 의 내열성이 27 °C 정도 향상된 것으로 나타났다. HA 첨가에 의한 HA/WBPU 복합체의 내열성 향상은 HA 입자의 미 반응 -OH 그룹과 WBPU 매트릭스의 아마이드 (-NH-CO-O-) 그룹 간의 가교결합 및 수소결합에 의한 내부 결합력 증가와 HA 입자 자체가 지닌 높은 내열성에서 기인된 것으로 사료된다.

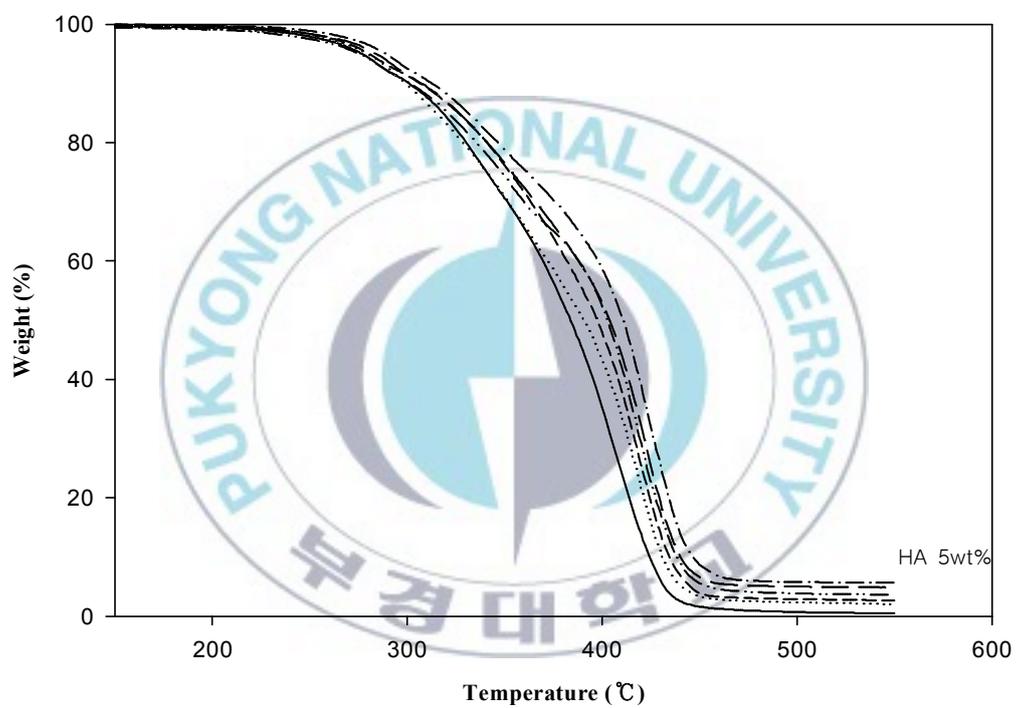
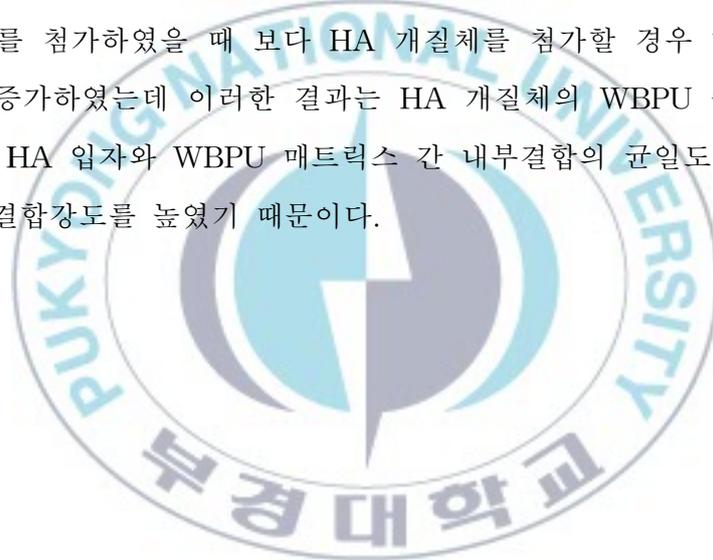


Figure 21. TGA thermograms of modified HA/WBPU composite films.

HA 개질 방법의 변화에 따른 HA/WBPU 복합체 필름의 내열성 변화를 비교하기 위해 HA 함량이 5 wt%인 HA-1, 2, 3, 4, 5/WBPU 복합체 필름의 TGA 분석 결과를 Figure 22에 나타내었다. HA 함량 5 wt%인 HA-1, 2, 3, 4, 5/WBPU 복합체 필름 모두 315~325 °C 범위에서 열중량 감소가 시작되었고, 50 % 열중량 감소 온도는 HA 종류별로 각각 HA-1 5 wt% (410 °C), HA-2 5 wt% (413 °C), HA-3 5 wt% (420 °C), HA-4 5 wt% (416 °C), HA-5 5 wt% (423 °C)로 나타나, 유기물 함량이 가장 많은 HA-5가 첨가된 복합체 필름의 내열성이 가장 높은 것으로 나타났다.

순수 HA를 첨가하였을 때 보다 HA 개질체를 첨가할 경우 내열성이 전반적으로 증가하였는데 이러한 결과는 HA 개질체의 WBPU 수지내 분산성 향상이 HA 입자와 WBPU 매트릭스 간 내부결합의 균일도를 향상시켜 전체적인 결합강도를 높였기 때문이다.



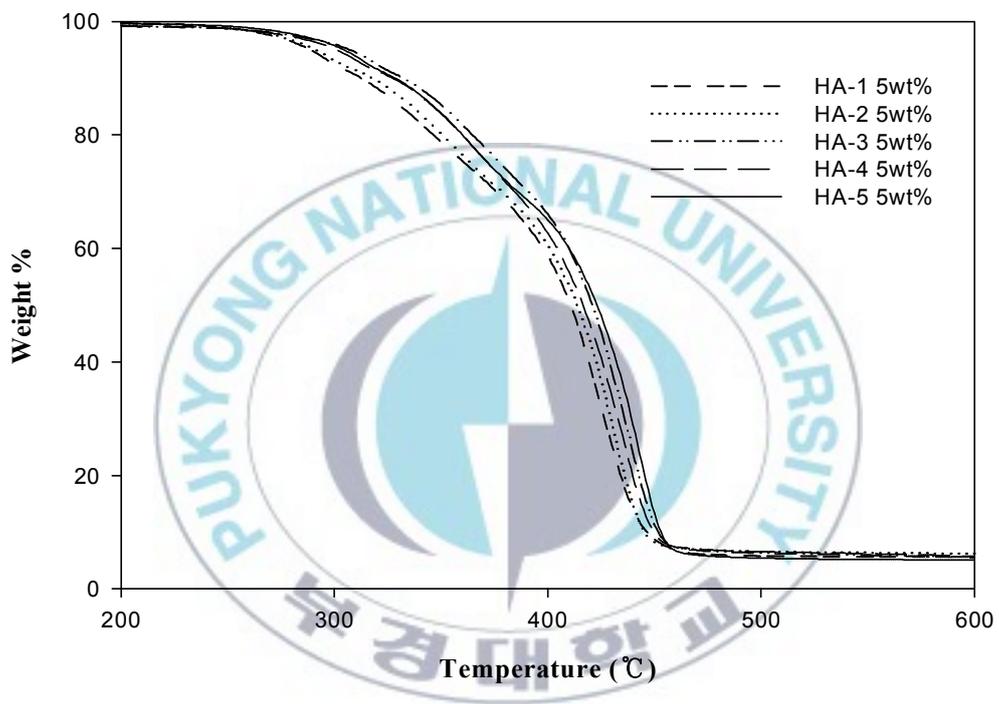


Figure 22. TGA thermograms of various HA/WBPU composite films with 5wt% HA content.

#### 4-6. HA/WBPU 복합체 필름의 UTM 분석

HA/WBPU 복합체 필름의 인장강도와 신장률 측정 결과를 Figures 23과 24에 나타내었다. 인장강도의 경우 HA개질체의 종류에 관계없이 각각의 HA 함량이 2 wt% 일 때 가장 높은 인장강도를 나타내었고, HA-5를 첨가한 복합체가 가장 높은 인장강도를 나타내었다. 반면 상대적으로 유기물 함량이 낮은 HA-2, 3, 4 가 첨가된 복합체는 HA 유기물 함량에 비례하여 인장강도가 떨어졌으며 개질하지 않은 HA가 첨가된 HA-1/WBPU 복합체의 인장강도가 가장 낮게 나타났다. 각 HA/WBPU 복합체의 신장률은 HA 함량 4 wt%를 기점으로 증가하다 하락하는 경향을 나타내었고, HA개질체가 첨가된 복합체가 순수HA가 첨가된 복합체보다 HA 각 함량별 평균 50 ~150 % 더 높은 신장률을 나타내었다.

이와 같은 결과는 앞선 FT-IR, TGA, SEM 분석 결과와 마찬가지로 유기물을 함유한 HA-2, 3, 4, 5 개질체가 순수한 HA-1 보다 WBPU 매트릭스에 상대적으로 더 잘 분산되어 복합체 내부의 가교결합 및 수소 결합이 증가하여 복합체 매트릭스의 내부 결합력이 향상되었기 때문인 것으로 사료된다. 또한 HA의 유기물 함유량이 증가할수록 HA/WBPU 복합체의 인장강도와 신장률이 증가하는 것으로 나타나, HA의 유기물 함유량을 좀 더 증가 시킬 수 있다면 HA/WBPU 복합체의 기계적 물성이 더욱 향상될 수 있을 것으로 예상된다.

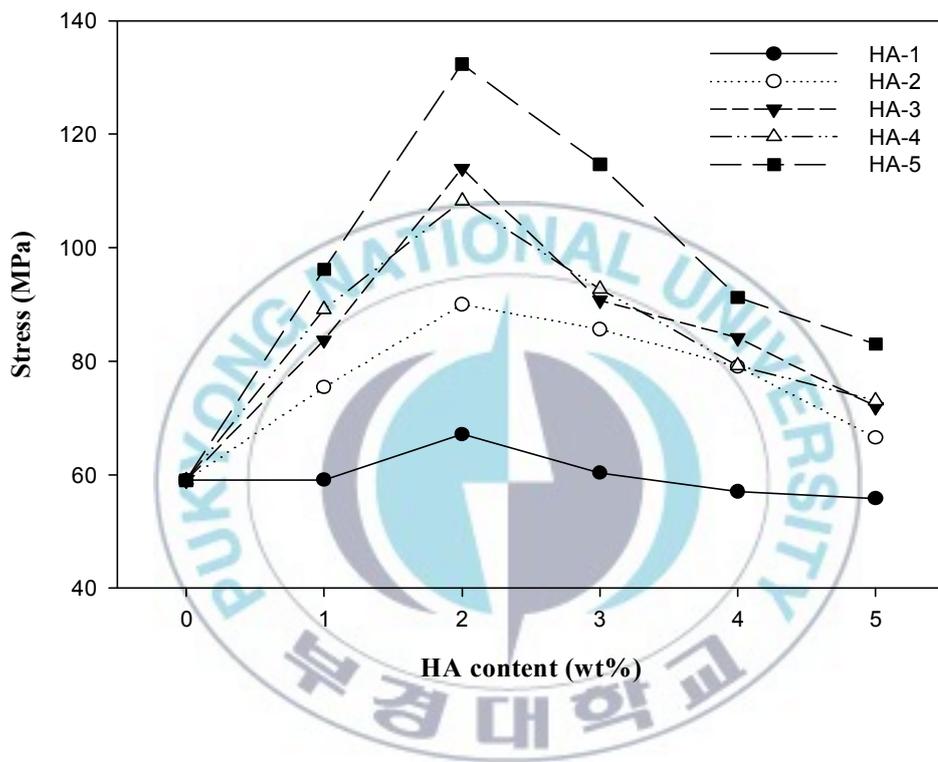


Figure 23. Tensile strengths of modified HA/WBPU composite films.

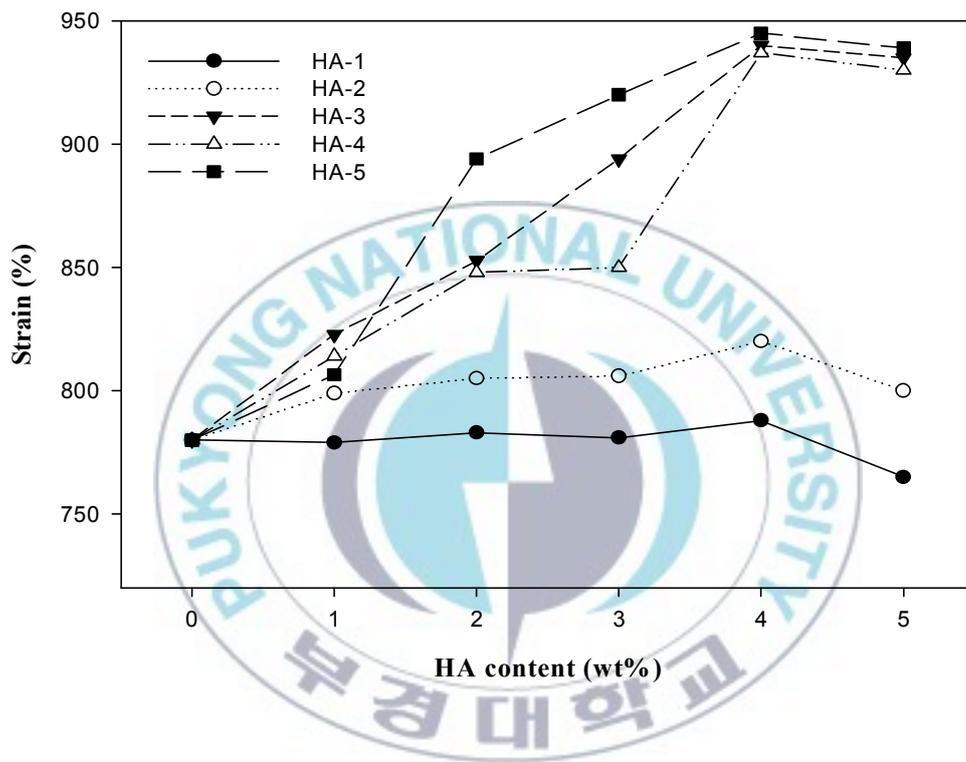


Figure 24. Elongation behaviors of modified HA/WBPU composite films.

#### 4-7. HA/WBPU 복합체 필름의 흡수율 측정

HA/WBPU 복합체 필름의 흡수율(water absorption) 측정 결과를 Figure 25 에 나타내었으며 흡수율은 다음과 같은 식(1)에 의해 계산하였다.

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

여기서  $W_0$ 는 시료의 초기 무게,  $W_s$ 는 물을 흡수한 시료의 무게이며, 각 결과수치는 3회 측정결과의 평균값을 나타낸 것이다. 각 HA/WBPU 복합체의 흡수율은 HA 함량이 증가할수록 지속적으로 감소하다가 HA 함량 4 wt%에서 가장 낮은 값을 나타내었으며 5 wt% 부터 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 HA와의 복합화는 WBPU의 방수성을 증가시킬 수 있고 방수성이 약한 수분산계 고분자의 물성보완 첨가제로서 유용하다는 것을 알 수 있었다.

HA가 5 wt% 이상 첨가될 때 흡수성이 증가하는 현상은 HA 첨가량이 늘어남에 따른 HA응집체수의 증가와 응집체 내부에 형성된 공극의 증가 때문인 것으로 설명할 수 있으며 이는 앞선 SEM 분석 결과와도 일치한다. HA 응집체 내부에 형성된 공극은 물이 흡수되는 공간으로 작용하며, HA 첨가량이 증가할수록 HA응집체의 수와 크기가 증가함에 따라 공극률이 높아져 흡수성이 증가된 것으로 사료된다.

또한, HA의 유기물 함량이 증가할수록 복합체의 흡수성은 낮아지는 경향을 나타내었는데, 이는 앞선 결과와 마찬가지로 개질된 HA의 유기물 함량이 증가할수록 복합체 내부의 분산성이 증가하여 HA 응집체의 공극률이 낮아졌기 때문인 것으로 사료된다.

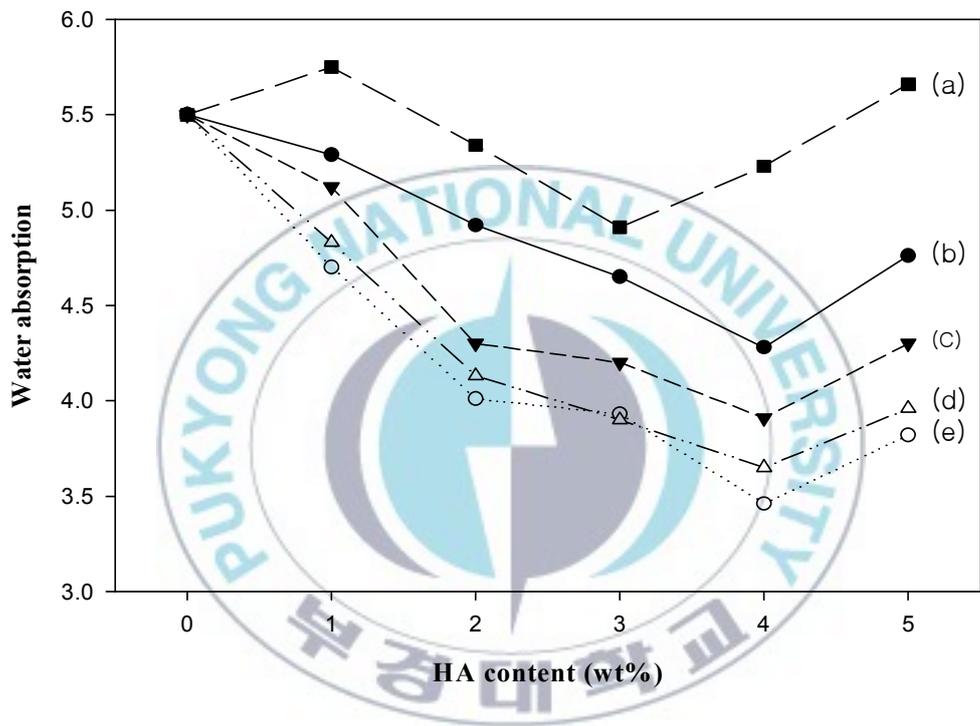


Figure 25. Water swelling of modified HA/WBPU composites films.  
 (a) HA-1, (b) HA-2, (c) HA-3, (d) HA-4, and (e) HA-5.

## 5. 결론

HA/PU 복합체 제조에 있어서 HA의 분산성 향상을 위하여 다양한 방법으로 HA를 개질시키고 개질 HA/WBPU 복합체 필름을 제조하여 열적특성과 기계적 물성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HA의 개질반응은 FT-IR 및 TGA 측정으로부터 유기물이 결합된 HA를 확인하였고 이소시아네이트의 경우, 선형구조를 지닌 HDI가 고리형 구조를 지닌 IPDI나 MDI 보다 높은 반응성을 보였으며 HDI로 개질한 HA의 개질체 함량도 가장 높았다.

2. 각각의 HA/WBPU 복합체에 대한 TGA 분석결과 HA 함량이 증가할수록 열 안정성이 비례적으로 증가하는 것으로 나타났으며 50 % 열중량 감소 온도의 경우, 순수 WBPU 에 비하여 HA(5 wt%)/WBPU 복합체가 27°C 높은 것으로 나타났다. 또한, 복합체에 첨가된 HA개질체의 유기물 함유량이 많을수록 분산성이 향상되어 열안정성이 높아지는 것으로 나타났다.

3. HA/WBPU 복합체의 인장강도는 HA 함량 2 wt%일 때, 신장률은 4 wt%일 때 가장 높게 나타났으며, 인장강도는 HA 함량 3 wt%부터, 신장률은 5 wt%부터 감소하는 것으로 나타났다. HA-1/WBPU가 평균적으로 가장 낮은 인장강도와 신장률을 나타내었고, HA-5/WBPU가 가장 높은 인장강도와 신장률을 보여주어 HA 개질체의 유기물 함량이 증가할수록 분산성이 향상되어 HA/WBPU 복합체의 기계적 물성도 증가하는 것으로 나타났다.

4. HA/WBPU 복합체의 흡수성은 HA 함량 4 wt% 일 때 가장 낮게 나타났으며 5 wt%부터 증가하는 것으로 나타났다. 또한 HA/WBPU 복합체에 첨가된 HA개질체의 분산성이 좋을수록 방수성이 증가하는 것으로 나타났다.

이상의 결과들을 종합해보면 향후 HA의 개질방법을 최적화하고 다양화함으로써 생체뼈재료용 HA/고분자 복합재료에 다양한 물성변화를 줄 수 있을 것으로 기대된다.

## 참고문헌

1. M. Asako, O. Hazime, "The ceramics used for regenerative medical", *Material(Jap.)*, 2007, 20(9), 1-6.
2. Y. Masahiko, "Hydroxyapatite coating by plasma thermal spraying", *Functional material (Jap.)*, 2007, 27(11), 7-15.
3. H. Zztomu, "Coating of single crystal nano hydroxyapatite", *Functional material(Jap.)*, 2007, 27(11), 40-48.
4. K. Yosiyouki, "Bio ceramics by control of the nano structure", *Material (Jap.)*, 2007, 20(11), 39-43.
5. H. Aoki, "Hydroxyapatite", Sejong publishing company, 2002, pp.56-78.
6. H. Wang, Y. Li, Y. Zuo, J. Li, S. Ma, L. Cheng, "Biocompatibility and osteogenesis of biomimetic nano-hydroxyapatite/polyamide composite scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, 2007, 28, 3338-3348.
7. T. Y. Liu, S. Y. Chen, D. M. Liu, "Influence of the Aspect Ratio of Bioactive Nanofillers on Rheological Behavior of PMMA-Based Orthopedic Materials", *J. Biomed. Mater. Res., Part B: Appl Biomater*, 2004, 71B, 116-122.
8. W. R. Walsh, M. J. Svehla, J. Russell, M. Saito, T. Nakashima, R. M. Gillies, W. Bruce, R. Hori, "Cemented fixation with PMMA or Bis-GMA resin hydroxyapatite cement: effect of implant surface roughness", *Biomaterials*, 2004, 25, 4929-4934.

9. A. M. Moursi, A. V. Winnard, P. L. Winnard, J. J. Lannutti, R. R. Seghi, "Enhanced osteoblast response to a polymethylmethacrylate - hydroxyapatite composite", *Biomaterials*, 2002, 23, 133-144.
10. Y. Shikinami, M. Okuno, "Bioresorbable devices made of forged composites of hydroxyapatite (HA) particles and poly-L-lactide (PLLA): Part I. Basic characteristics", *Biomaterials*, 1999, 20, 859-877.
11. N. Ignjatovic, E. Suljovrujic, J. B. Simendic, I. Krakovsky, D. Uskokovic, "Evaluation of Hot-Pressed Hydroxyapatite/Poly-L-lactide Composite Biomaterial Characteristics", *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 2004, 71B, 284-294.
12. G. Wei, P. X. Ma, "Structure and properties of nano-hydroxyapatite/polymer composite scaffolds for bone tissue engineering", *Biomaterials*, 2004, 25, 4749-4757.
13. L. D. Silvio, M. J. Dalby, W. Bonfield, "Osteoblast behaviour on HA/PE composite surfaces with different HA volumes", *Biomaterials*, 2002, 23, 101-107.
14. L. Fang, Y. Leng, P. Gao, "Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites", *Biomaterials*, 2006, 27, 3701-3707.
15. Y. Zhang, K. E. Tanner, N. Gurav, L. D. Silvio, "In vitro osteoblastic response to 30 vol% hydroxyapatite-polyethylene composite", *J. Biomed. Mater. Res.*, 2007, 81A, 409-417.
16. M. M. Rahman, H. D. Kim, W. K. Lee, "Preparation and Characterization of Waterborne Polyurethane/Clay Nanocomposite: Effect on Water Vapor Permeability", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, 110, 3697-3705.

17. J. M. Yeh, C. T. Yao, C. F. Hsieh, L. H. Lin, P. L. Chen, J. C. Wu, H. C. Yang, C. P. Wu, "Preparation, characterization and electrochemical corrosion studies on environmentally friendly waterborne polyurethane/Na<sup>+</sup>-MMT clay nanocomposite coatings", *European Polymer Journal*, 2008, 44, 3046 - 3056.
18. J. Hao, M. Yuan, X. Deng, "Biodegradable and Biocompatible Nanocomposites of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) with Hydroxyapatite Nanocrystals: Thermal and Mechanical Properties", *J. Appl. Polym. Sci.*, 2002, 86, 676 - 883.
19. J. Hao, Y. Liu, S. Zhou, Z. Li, X. Deng, "Investigation of nanocomposites based on semi-interpenetrating network of [1-poly( $\epsilon$ -caprolactone)]/[net-poly( $\epsilon$ -caprolactone)] and hydroxyapatite nanocrystals", *Biomaterials*, 2003, 24, 1531-1539.
20. H. J. Lee, S. E. Kim, H. W. Choi, C. W. Kim, K. J. Kim, S. C. Lee, "The effect of surface-modified nano-hydroxyapatite on biocompatibility of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/hydroxyapatite nanocomposites", *European Polymer Journal*, 2007, 43, 1602 - 1608.
21. Q. Liu, J. R. Wijn, K. Groot, C. A. Blitterswijk, "Surface modification of nano-apatite by grafting organic polymer", *Biomaterials*, 1998, 19, 1067-1072.
22. Q. Liu, J. R. Wijn, C. A. Blitterswijk, "A study on the grafting reaction of isocyanates with hydroxyapatite particles", *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, 40, 358-364.

23. Q. Liu, J. R. Wijn, C. A. Blitterswijk, "Nano-apatite/polymer composites: mechanical and physicochemical characteristics", *Biomaterials*, 1997, 18, 1263-1270.
24. Q. Liu, J. R. Wijn, C. A. Blitterswijk, "Covalent bonding of PMMA, PBMA, and poly(HEMA) to hydroxyapatite particles", *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, 40, 257-263.
25. K. D. Park, Y. H. Kim, D. K. Han, K. S. Ji, "The latest development trend of polyurethane for medical treatment", *Rubber Technology(Kor)*, 2002, 3, 2.
26. C. X. Zhao, W. D. Zhang, "Preparation of waterborne polyurethane nanocomposites: Polymerization from functionalized hydroxyapatite", *European Polymer Journal*, 2008, 44, 1988-1995.
27. Aortech Biomaterials PTY LTD., "Biostable Polyurethanes", WO 2007112485.
28. K. N. Park, K. H. Yoon, D. S. Bang, "Morphology and Mechanical Properties of Polyurethane/Organoclay Nanocomposites", *Elastomer(Kor)*, 2007, 42, 224-231.
29. B. G. Son, T. S. Hwang, "Synthesis of Polyurethane Nanocomposite Filled Inorganic Particles and Their Properties", *Polymer(Kor)*, 2007, 31, 379-384.
30. M. M. Rahman, H. J. Yoo, C. J. Mi, H. D. Kim, "Synthesis and Characterization of Waterborne polyurethane/Clay Nanocomposite - Effect on Adhesive Strength", *Macromol Symp.*, 2007, 249-250, 251-258.

31. B. K. Kim, J. W. Seo, H. M. Jeong, "Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites", *European Polymer Journal*, 2003, 39, 85–91.
32. C. R. Nunes, S. J. Simske, R. Sachdeva, L. M. Wolford, "Long-term ingrowth and apposition of porous hydroxylapatite implants", *J. Biomed. Mater. Res.*, 1997, 36, 560–563.
33. A. J. Ruys, M. Wei, C. C. Sorrell, M. R. Dickson, A. Brandwood, B. K. Milthorpe, "Sintering effects on the strength of hydroxyapatite", *Biomaterials*, 1995, 16, 409–415.
34. C. Santos, R. L. Clarke, M. Braden, F. Guitian, K. W. M. Davy, "Water absorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler", *Biomaterials*, 2002, 23, 1897–1904.
35. Z. Hong, P. Zhang, C. He, X. Qiu, A. Liu, L. Chen, X. Chen, X. Jing, "Nano-composite of poly(L-lactide) and surface grafted hydroxyapatite: Mechanical properties and biocompatibility", *Biomaterials*, 2005, 26, 6296–6304.
36. Q. Liu, J. R. de Wijn, Clemens A. van Blitterswijk, "Composite biomaterials with chemical bonding between hydroxyapatite filler particles and PEG/PBT copolymer matrix", *J. Biomed. Mater. Res.*, 1998, 40, 490–497.
37. M. Wang, W. Bonfield, "Chemically coupled hydroxyapatite–polyethylene composites: structure and properties", *Biomaterials*, 2001, 22, 1311–1320.

38. Z. Hong, X. Qiu, J. Sun, M. Deng, X. Chen, X. Jing, "Grafting polymerization of L-lactide on the surface of hydroxyapatite nano-crystals", *Polymer*, 2004, 45, 6699-6706.
39. O. R. Pardini, J. I. Amalvy, "FTIR, <sup>1</sup>H-NMR spectra, and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids", *J. appl. Polym. Sci.*, 2008, 107, 1207-1214.
40. C. J. Liao, F. H. Lin, K. S. Chen, J. S. Sun, "Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere", *Biomaterials*, 1999, 20, 1807-1813.
41. J. Y. Kwon, H. D. KIM, "Comparion of the properties of waterborne polyurethane/multiwalled carbon nanotube and acid treated multiwalled carbon nanotube composites prepared by in situ polymerization", *J. Polym. Sci. part A: Polym. Chem.*, 2005, 43, 3973-3985.
42. S. Subramani, J. Y. Lee, S. W. Choi, J. H. Kim, "Waterborne trifunctionalsilane-terminated polyurethane nanocomposite with silane-modified clay", *J. Polym. Sci. Part B:Polym. Phys.*, 2007, 45, 2747-2761.
43. S. K. Kim, K. S. Kim, T. K. Kim, G. J. Oh, "Synthesis and physical properties of waterborne polyurethane microgels", *Elastomer(Kor)*, 2000, 35, 281-287.
44. T. Y. Lee, H. S. Lee, S. S. Won, "Structure of polyurethane thermoplastic elastomer", *Polymer Science and Technology(Kor)*, 1999, 10, 5.

45. R. W. Seymour, S. L. Cooper, "Thermal analysis of polyurethane block polymers", 1973, 6, 48.
46. L. H. Peebles, "Sequence length distribution in segmented block copolymers", *Macromolecules*, 1974, 7, 872.
47. L. H. Peebles, "Hard block length distribution in segmented block copolymers", *Macromolecules*, 1976, 9, 58.
48. H. J. Kim, "Polyurethane adhesives", *Rubber Technology(Kor)*, 2003, 4, 2.
49. M. M. Rahman, H. D. Kim, "Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different segments", *J. Adhesion Sci. Technol.*, 21, 1, 81-96.
50. Z. Dong, Y. Li, Q. Zou, "Degradation and biocompatibility of porous nano-hydroxyapatite/polyurethane composite scaffold for bone tissue engineering", *Appl. Surf. Sci.*, 2009, doi:10.1016/j.apsusc.2009.01.083.
51. A. Rehab, A. Akelah, T. Agag, N. Shalaby, "Polyurethane-nanocomposite materials via in situ polymerization into organoclay interlayers", *Polym. Adv. Technol.*, 2007, 18, 463-471.
52. B. S. Kim, H. Y. Jeong, B. K. Kim, "Surface characterizations of polyurethanes having different types of soft segment", *Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects.*, 2005, 268, 60-67.
53. S. Subramani, J. Y. Lee, S. W. Choi, J. H. Kim, "Waterborne trifunctional silane-terminated polyurethane nanocomposite with silane-modified clay", *J. Polym. Sci. Part B:Polymer Physics*, 2007, 45, 2747-2761.

우여곡절 끝에 2년간의 석사과정을 마치고 어느덧 졸업논문을 적게 되었습니다. 짧지만은 않았던 석사과정은 제가 많은 것들을 배우고 느낄 수 있는 보람된 시간이 되었습니다. 이제는 무사히 학위를 마치고 졸업할 수 있도록 도와주신 분들께 감사의 말씀을 드리고 싶습니다.

먼저 제가 대학원 재학 중 갑자기 다니던 회사를 그만두고 풀타임 대학원생으로 전환했을 때, 여러모로 배려하고 챙겨주셨던 저의 지도교수이신 이원기 교수님. 비록 지금은 미국에 계셔서 찾아뵙지 못해 아쉽지만 항상 감사하다는 말씀 드리고 싶습니다. 또한 지도교수님이 안 계신 자리를 채워주시며 여러모로 저를 지도해주신 민성기 교수님, 학교에서 마주칠 때마다 안부를 물어보며 반갑게 맞이해주신 박찬영 교수님, 물리화학을 쉽게 가르쳐주신 박상보 교수님, 세미나 발표 때 저의 연구주제에 아이디어를 제시해 주신 이봉 교수님, 취업관련 많은 기회를 주시며 저를 걱정해주신 박성수 교수님, 생소한 유기 광전자 재료를 쉽게 설명해 주신 김주현 교수님께 진심어린 감사의 말씀 드립니다. 그리고 한학기 먼저 졸업했지만 실험실의 유일한 동기이자 여러모로 도움을 준 우선아, 지금 취업한 곳에서 열심히 일해 좋은 결실 맺기를 바라고 감사한다.

항상 저를 믿어주시고 저의 생각을 존중해주시는 아버지, 어머니 항상 감사하고 사랑합니다. 그리고 저의 누나와 형에게도 감사의 마음을 전합니다. 마지막으로 항상 옆에서 큰 힘이 되어준 민정아 감사하고 사랑한다.