



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년12월11일
(11) 등록번호 10-0783587
(24) 등록일자 2007년12월03일

(51) Int. Cl.

A61L 27/12 (2006.01) A61L 27/46 (2006.01)

A61L 27/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0005995

(22) 출원일자 2007년01월19일

심사청구일자 2007년01월19일

(56) 선행기술조사문헌

US20030235622 A1

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천 남구 용현동 253 인하대학교

(72) 발명자

오남식

서울 양천구 목동 926-8 성원아파트 102동 1208호

이상진

전남 목포시 상동 886 우성아파트 111동 1202호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 14 항

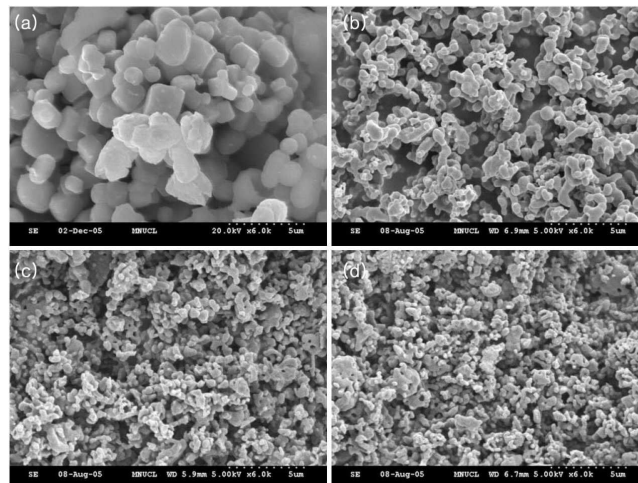
심사관 : 김상우

(54) 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말 및 이의소결체의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말 및 이의 소결체의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 구체적으로는 세척된 미가공의 달걀껍질을 하소하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 하소된 달걀껍질 분말을 이소프로필알콜 용매하에서 인산 용액을 첨가한 후 분쇄하여 혼합하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 분쇄된 혼합물에 고분자 분말을 첨가한 후 교반하여 겔 용액을 제조하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 제조된 겔 용액을 건조하고 하소한 후 재분쇄하여 분말을 얻는 단계(단계 4)를 포함하여 이루어지는 제조방법으로 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트(TCP) 분말을 제조하고, 이를 성형 및 소결하여 소결체를 제조함으로써, 본 발명의 β -TCP 분말 및 이의 소결체는 유기체에서 생성된 천연재료를 이용하여 생체친화성이 높고, 경제성이 뛰어날 뿐만 아니라, PEG 없이 제조된 β -TCP 분말과 비교하여 더 작은 입자 크기를 보이고 α -TCP로 상전이 없이 1150 °C 이하의 낮은 온도에서도 충분히 치밀화 될 수 있으므로, 소결성이 향상되어 골 대체물질로 응용이 가능하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이명현

경기 수원시 영통구 매탄3동 1274번지 우남아파트
208동 203호

오선호

대구 수성구 수성동1가 수성삼우타운 101동 401호

(56) 선행기술조사문헌

JP62087406 A

KR1020020083369 A

한국세라믹학회지, 39권, 11호, 1103-1107쪽

한국분말야금학회지, 11권, 5호, 391-398쪽

특허청구의 범위

청구항 1

세척된 미가공의 달걀껍질을 하소하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 하소된 달걀껍질 분말을 이소프로필알콜 용매하에서 인산 용액을 첨가한 후 분쇄하여 혼합하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 분쇄된 혼합물에 고분자 분말을 첨가한 후 교반하여 겔 용액을 제조하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 제조된 겔 용액을 건조하고 하소한 후 재분쇄하여 분말을 얻는 단계(단계 4)를 포함하여 이루어지는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 단계 2의 달걀껍질 분말과 인산 용액의 혼합비는 중량비로 1:1.3 내지 1:1.7인 것을 특징으로 하는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 혼합비는 중량비로 1:1.3 내지 1:1.5인 것을 특징으로 하는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 고분자는 폴리에틸렌글리콜인 것을 특징으로 하는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 고분자의 분자량은 500~3500인 것을 특징으로 하는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 단계 3의 고분자에 대한 전체 칼슘이온의 중량비는 3:1 내지 1:1인 것을 특징으로 하는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 단계 4의 하소는 대기압에서 850~950 °C로 0.5~2시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말의 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 β -트리칼슘포스페이트 분말을 성형 및 소결하여 소결체를 얻는 단계를 추가적으로 포함하여 이루어지는 치밀도가 향상된 β -트리칼슘포스페이트 소결체의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 소결은 1120~1180 °C의 온도도 0.5~2시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 치밀도가 향상된 β -트리칼슘포스페이트 소결체의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조되는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 분말의 입자 크기는 50~500 nm인 것을 특징으로 하는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스

페이트 분말.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 분말의 비표면적은 $50\sim70\text{ m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말.

청구항 13

제8항의 제조방법에 의해 제조되는 치밀도가 향상된 β -트리칼슘포스페이트 소결체.

청구항 14

제9항의 제조방법에 의해 제조되는 치밀도가 향상된 β -트리칼슘포스페이트 소결체.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말 및 이의 소결체의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 혼합하여 나노 수준의 입자 크기를 가지며 α -TCP로 상전이 없이 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 낮은 온도에서도 충분히 치밀화될 수 있어 골 대체물질로 유용하게 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 경제적으로도 매우 유리한 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말 및 이의 소결체의 제조방법에 대한 것이다.
- <5> 차세대 의의료기술로 주목받고 있는 재생 의료, 특히 재생을 원하는 조직으로부터 세포를 분리하여 배양하고 이를 적절한 생체 재료에 접종하여 증폭 배양함으로써 인공적으로 조직을 형성하는 기술에 많은 관심이 집중되고 있다. 이러한 기술에는 이식 후 결합조직과의 분리를 막기 위하여 적절한 세포 지지체가 필요하며, 이러한 세포 지지체는 조직과의 적합성이 우수하여야 하며, 사용량이 제한받지 않아야 하며, 형태의 부여가 용이해야 하고, 부여한 형태가 장기간 변하지 아니하여야 한다. 마지막으로 생체 조직에 의해 대체되거나 조직이 자라 오르는 데 장애가 되지 말아야 한다.
- <6> 종래 일반적으로 세포 지지체로서 고분자 지지체가 많이 이용되고 있으나 골 손실에 있어서의 골 대체 재료로서는 골의 무기성분과 유사한 무기재료인 하이드록시아파타이트(HAp), 트리칼슘포스페이트(TCP), 테트라칼슘포스페이트 등의 인산칼슘계 세라믹 재료가 대표적으로 이용되어 왔다. 이들은 기계적 강도 또한 골대체 재료로 적합하다. 브라운 등은 무기 재료 중 흡수성인 다공성 HAp를 연구하였고, 울프는 β -TCP가 자연골의 무기성분과 구조가 유사하기 때문에 서서히 분해되어 신생골로 대체된다고 보고한 바 있으며, 차우 등은 β -TCP의 골 전도성에 대해 보고한 바 있다. 그 외에도 포셋 등은 테트라칼슘포스페이트를 프랭크버그 등은 칼슘포스페이트 시멘트 등에 대한 연구를 보고한 바 있다.
- <7> TCP는 $1180\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 상 전이되는데, 고온형인 α -TCP와 저온형인 β -TCP가 있으며, α -TCP는 1180 내지 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 온도 범위에서 안정한데, 주로 골 시멘트(bone cement) 용으로 사용되고, $1180\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 안정한 β -TCP는 화학적 안정성, 기계적 강도 면에서 뛰어나고 재흡수성을 갖는 세라믹스로 효과적인 골 구조 대체용으로 사용된다. 또한, HAp도 오래전부터 사용되어 온 대표적인 생체재료로서 생체 활성 성질이 뛰어나 골 대체용으로 널리 사용되고 있다. 특히, 외과용 임플란트로 β -TCP를 사용하기 위해서는, β -TCP 세라믹스의 기계적 강도가 가능한 한 높아야 한다. 따라서, β -TCP의 밀도를 치밀하게 유도하는 것이 중요한데, 일반적으로 소결을 통하여 β -TCP의 밀도를 높이기 위해서는 β -TCP가 α -TCP로 전이되는 온도보다 낮은 온도에서 소결해야 한다. 그러나, 실제로 $1180\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 β -TCP의 밀도를 향상시키려는 시도는 아직까지 보고된 바 없다.
- <8> 이들 재료의 제조법에는 원료분말을 고온에서 고상 반응시키는 건식법과 실온에서 수용액반응에 의해 제조하는 습식법 등이 있다. 어느 방법에 있어서나 CaO 등과 같은 제2상이 나오지 않도록 하는 것이 중요한데, 상업화된 화학 약품인 칼슘 니트레이트 혹은 칼슘카보네이트 등을 칼슘의 주원료로 사용하여 칼슘포스페이트를 제조하는 방법은 공정이 복잡하고, 그 생성물이 화학 양론적 조성에서 벗어나는 등의 문제가 발생하고 있으며, 소결 후의 강도 향상 문제 등을 해결해야 한다.

- <9> 따라서, 이미 본 발명자들은 화학적인 원료를 사용하여 β -TCP 분말을 제조하는 방법에서 벗어나 천연재료인 달걀껍질을 이용하여 생체재료를 제조하려고 시도하였으며, 달걀껍질을 인산과 혼합한 후 900 °C에서 하소하여 0.6 μm 정도의 입자 크기 및 비교적 고른 입도 분포를 갖는 순수한 β -TCP 분말을 제조하고, 이를 1200 °C 이하의 낮은 온도에서 소결하여 β -TCP 분말 소결체를 제조한바 있다(Journal of the Korean Ceramic Society, 39, 11, 2002., Journal of Korean Powder Metallurgy Institute, 11, 5, 2004.).
- <10> 이에, 본 발명자들은 달걀껍질을 이용하여 생체친화적이고 경제성이 우수한 β -TCP 분말을 제조하기 위하여 연구하던 중, 고분자를 첨가하여 입자의 크기가 나노 수준이며 생체친화성 및 소결성이 향상된 β -TCP 분말을 제조하고, 이를 이용한 β 상의 치밀한 소결체를 얻는 방법을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <11> 본 발명의 목적은 달걀껍질을 이용하여 입자의 크기가 나노 수준이며 생체친화성 및 소결성이 향상된 β -TCP 분말의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- <12> 본 발명의 다른 목적은 치밀도가 향상된 우수한 β -TCP 소결체의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- <13> 본 발명의 또 다른 목적은 소결성이 우수한 β -TCP 분말 및 이의 소결체를 제공하는 데 있다.

발명의 구성 및 작용

- <14> 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 세척된 미가공의 달걀껍질을 하소하는 단계(단계 1); 상기 단계 1의 하소된 달걀껍질 분말을 이소프로필알콜 용매하에서 인산 용액을 첨가한 후 분쇄하여 혼합하는 단계(단계 2); 상기 단계 2에서 분쇄된 혼합물에 고분자 분말을 첨가한 후 교반하여 겔 용액을 제조하는 단계(단계 3); 및 상기 단계 3에서 제조된 겔 용액을 건조하고 하소한 후 재분쇄하여 분말을 얻는 단계(단계 4)를 포함하여 이루어지는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트(TCP) 분말의 제조방법을 제공한다.
- <15> 또한, 본 발명은 β -트리칼슘포스페이트 분말을 성형 및 소결하여 소결체를 얻는 단계를 추가적으로 포함하여 이루어지는 치밀도가 향상된 β -트리칼슘포스페이트 소결체의 제조방법을 제공한다.
- <16> 나아가, 본 발명은 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말 및 이의 소결체를 제공한다.
- <17> 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- <18> 먼저, 본 발명에 따른 천연재료인 달걀껍질을 이용하여 소결성이 우수한 β -TCP 분말의 제조방법을 단계별로 살펴본다.
- <19> 본 발명의 β -TCP 분말 제조방법에 따른 상기 단계 1은 세척된 미가공의 달걀껍질을 하소하는 단계로, 미가공의 달걀껍질을 세척한 후, 800 °C에서 1시간 동안 하소하는 단계이다. 달걀껍질은 석회석 물질인 탄산칼슘(CaCO_3)으로 이루어져 있는데, 공기 중에서 800 °C로 하소하면 상기 물질은 산화칼슘(CaO)으로 분해된다.
- <20> 본 발명의 β -TCP 분말 제조방법에 따른 상기 단계 2는 단계 1의 하소된 달걀껍질 분말을 이소프로필알콜 용매하에서 인산 용액을 첨가한 후 분쇄하여 혼합하는 단계이다. 상기 하소된 달걀껍질 분말과 인산 용액의 혼합비는 중량비로 1:1.3 내지 1:1.7인 것이 바람직하고, 1:1.3 내지 1:1.5인 것이 더욱 바람직하다. 상기 혼합비가 1:1.3 미만인 경우, β -TCP 대신 HAp가 형성되고, 1: 1.7을 초과하는 경우, β -TCP와 함께 α -TCP 상과 같은 또 다른 제2상이 형성된다.
- <21> 상기 분쇄방법은 특별히 제한되지 아니하나, 바람직하게는 볼밀링에 의해 수행될 수 있다. 상기 볼밀링은 이소프로필알콜 용매하에서 습식 밀링으로 이루어지는 것으로, 달걀껍질 분말의 응집을 막고 더 작게 분쇄하며, 인산 용액과 균질하게 혼합하기 위하여 12시간 동안 지르코니아(Y-TZP) 볼을 이용하여 수행할 수 있다.
- <22>
- <23> 본 발명의 β -TCP 분말 제조방법에 따른 상기 단계 3은 단계 2에서 분쇄된 혼합물에 고분자 분말을 첨가한 후 교반하여 겔 용액을 제조하는 단계이다. 상기 고분자는 이소프로필알콜 용매에 잘 용해되는 고분자로, 하기 단계 4의 하소 과정 수행에 의해 완전히 제거될 수 있는 고분자인 것이 바람직하다. 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol; PEG) 등의 고분자를 사용할 수 있다. 상기 단계 2에서 분쇄된 혼합물에 PEG를 첨가하여 제조한 β -TCP 분말은 입자의 크기가 작아지고, 하소 단계의 수행 결과 PEG가 제거된 자리에 기공이 생성됨으로써 분말이 부드러워지고 밀링이 용이해질 수 있다.

- <24> 상기 단계 3의 고분자 첨가량은 전체 칼슘 이온에 대한 고분자의 중량비로, 3:1 내지 1:1인 것이 바람직하다. 상기 고분자를 첨가한 후 혼합하여 제조된 분말의 경우, 고분자 첨가 없이 제조된 분말의 입자 크기와 비교하면 입자 크기가 절반 이하로 작아진다. 이는 고분자의 긴 사슬이 양이온이나 솔(sol) 상태의 입자들을 둘러싸고 보호함으로써, 양이온들 사이의 접촉을 방지하여 이들 간의 응집 및 침전을 제한하기 때문이다. 상기 전체 칼슘 이온에 대한 고분자의 중량비가 3:1 미만인 경우 PEG 첨가에 따른 기대효과가 미미하고, 1:1을 초과하는 경우 하소 과정으로 고분자가 완전히 제거되지 않을 수 있고, 또한, 분말 입자의 크기가 작아지는 효과를 관찰할 수 없거나 때로는 양이온의 분산을 오히려 방해하여 국부적으로 큰 입자가 생성되어 불균질한 크기의 입자가 생성될 수 있다.
- <25> 상기 고분자의 바람직한 분자량은 500~3500이다. 본 발명의 β -TCP 분말의 기공도 및 기공 크기는 상기 분자량의 영향을 받을 수 있다.
- <26> 상기 단계 3의 교반 과정에서 이소프로필알코올의 증발이 서서히 유도되고 용액의 점도가 증가하여 솔(sol) 상태에서 쉬운 겔 상태로 변해간다.
- <27> 본 발명의 β -TCP 분말 제조방법에 따른 상기 단계 4는 단계 3에서 제조된 겔 용액을 건조하고 하소한 후 재분쇄하여 β -TCP 분말을 얻는 단계이다. 상기 하소는 대기압에서 850~950 °C로 0.5~2시간 동안 수행되는 것이 바람직하다. 상기 재분쇄 방법은 특별히 제한되지 아니하나, 바람직하게는 볼밀링을 수행할 수 있다. 상기 볼밀링은 습식 밀링으로, 이소프로필알코올 용매하에서 6시간 동안 지르코니아 볼을 이용하여 수행될 수 있다. 이때, 습식 밀링으로 제조된 β -TCP 분말은 응집이 제거되고 입자 크기는 약 0.1 μm 이하로 더욱 줄어들게 된다.
- <28> 또한, 본 발명은 β -트리칼슘포스페이트 분말을 성형 및 소결하여 소결체를 얻는 단계를 추가적으로 포함하여 이루어지는 치밀도가 향상된 β -트리칼슘포스페이트 소결체의 제조방법을 제공한다.
- <29> 본 발명의 β -TCP 분말 제조방법에 따라 제조된 β -TCP 분말을 성형 및 소결시키면 치밀도가 향상된 β -트리칼슘포스페이트 소결체를 얻을 수 있다. 상기 β -TCP 분말은 대기압에서 일축 방향(uni-axially)으로 10 MPa의 압력에서 성형하고, 그 성형체를 1120~1180 °C의 온도로 0.5~2시간 동안 소결할 수 있다. 상기 소결은 β -TCP가 α 상으로 상전이 되는 것을 막기 위하여 그 상전이 온도(1180 °C)보다 낮은 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.
- <30> 나아가, 본 발명은 상기 β -TCP 분말 제조방법 또는 소결체의 제조방법에 의해 제조되는 소결성이 우수한 β -트리칼슘포스페이트 분말 또는 이의 소결체를 제공한다.
- <31> 상기 β -TCP 분말의 입자 크기는 50~500 nm인 것이 바람직하고, 밀링 후 평균 입자 크기는 100 nm 정도이다. 또한 상기 분말의 비표면적은 50~70 m^2/g 인 것이 바람직하다. 상기 범위의 입자 크기 및 비표면적을 갖는 분말을 이용하여 성형 및 소결을 거쳐 제조되는 다공성 소결체는 생체 내에 이식되었을 때 큰 비표면적 및 기공체적을 제공하여, 효율적으로 기공 공간의 이용을 가능하게 하고, 기공 사이로 혈액, 산소, 영양소 등이 자유로이 통과하여 새로운 뼈의 생성을 도와 치유효과를 높일 수 있으므로 골 지지체로서의 효율성이 뛰어나다.
- <32> 본 발명의 제조방법에 따라 입자 크기는 더 작아지고 더 좋은 소결성을 보이는 β -TCP 분말을 제조할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 β -TCP 분말에 대하여 미세구조 분석 및 비표면적을 측정한 결과, 전체 칼슘이온:PEG의 중량비로, 3:1 비의 PEG를 첨가하여 제조된 본 발명의 β -TCP 분말은 약 200~300 nm 크기의 평균 입자를 갖고, 57 m^2/g 의 높은 비표면적을 갖는 치밀도를 향상시키는 β -TCP 분말로 형성되었음을 알 수 있었다. PEG를 첨가하여 제조된 β -TCP 분말은 1150 °C에서 1시간 동안 소결하여 고도로 치밀화 될 수 있었다. 따라서, PEG 첨가는 전구체 내의 양이온 분산 및 혼합을 용이하게 하는데에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 또한, 고온의 소결 과정에서 발생할 수 있는 α 상으로의 전이는 상전이 온도보다 낮은 온도에서 분말을 소결함으로써 효과적으로 억제할 수 있었다.
- <33> 이하, 실시예 및 도면을 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <34> <실시예 1> β -TCP 소결체 제조 1
- <35> 세척한 미가공의 달걀껍질을 800 °C에서 1시간 동안 대기압에서 하소하였다. 하소한 달걀껍질에 인산을 혼합하였다. 이때, 상기 달걀껍질과 인산의 혼합비는 중량비로, 1:1.0 내지 1:1.7로 변화시켰으며, 용매로 이소프로필알코올을 사용하였다. 상기 혼합물의 응집을 막고 균질하게 혼합하기 위하여 12시간 동안 지르코니아(Y-TZP)

볼을 이용하여 상기 혼합물을 볼밀링하였다. 볼밀링한 혼합물에 전체 금속이온:PEG의 중량비로 3:1이 되도록 폴리에틸렌글리콜(PEG, M.W. 2000)을 첨가한 후, 상기 혼합물을 건조하였다. 슬(sol) 상태의 혼합용액은 상기 건조로 인하여 이소프로필알콜은 증발되고 그 증발로 인해 점도 또한 증가하여 부서지기 쉬운 겔 상태로 된다. 상기 건조된 겔을 대기압에서 1시간 동안 900 °C로 하소하였다. 하소한 β -TCP는 이소프로필알콜 용매 하에 지르코니아 볼을 이용하여 볼밀링하였다. 상기 습식 밀링은 6시간 동안 수행되었고, 상기 볼밀링된 분말은 대기압에서 일축(uni-axially)으로 10 MPa의 압력을 가하고 성형한 후, 1150 °C로 1시간 동안 소결하여 소결체를 얻었다.

<36> <실시예 2> β -TCP 소결체 제조 2

<37> 볼밀링을 거친 혼합물에 전체 칼슘이온:PEG의 중량비로 1:1이 되도록 폴리에틸렌글리콜을 첨가하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 제조과정을 수행한 후 소결하여 소결체를 얻었다.

<38>

<39> <비교예 1> 고분자 없이 β -TCP 소결체 제조

<40> 볼밀링을 거친 혼합물에 폴리에틸렌글리콜 첨가 없이 건조하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 조건으로 제조과정을 수행한 후 소결하여 소결체를 얻었다.

<41> <실험예 1> β -TCP 분말의 결정상 분석 실험

<42> X선 회절(X-ray diffraction; XRD, Rigaku D/Max 2200) 분석기로 CuK α 특성 x선 파장을 이용하여 40 kV, 30 mA의 조건하에서 하소된 달걀껍질 분말과 인산 용액의 혼합비에 따른 작용에 대해 합성된 분말의 결정상 성장을 연구하였다. 또한, 제조된 분말의 칼슘/인 각 중량비에 따른 칼슘/인 몰 비를 ICP AES(스펙트로플램 EOF)를 이용한 화학분석에 의해 측정하였다.

<43> 하소된 달걀껍질 분말과 인산 용액의 혼합 중량비는 칼슘 포스페이트 분말의 최종 결정상에 영향을 미치는데, 각 칼슘/인 몰 비에 따른 칼슘포스페이트 분말의 최종 상을 표 1에 나타내었다.

표 1

<44>

혼합비(중량비)	칼슘/인(몰 비)	관찰된 상 ^{*)}
1:1.0	1.89	HAp + CaO
1:1.1	1.77	HAp + (CaO)
1:1.2	1.65	HAp
1:1.3	1.57	β -TCP
1:1.4	1.49	β -TCP
1:1.5	1.41	β -TCP
1:1.6	1.33	β -TCP + 알 수 없는 상
1:1.7	1.24	β -TCP + 알 수 없는 상
*) 1시간 동안 900 °C에서 가열된 시편에서 () : 매우 미미하게 관찰된 상		

<45> 상기 표 1에 나타난 바와 같이, HAp는 1:1.2의 중량비로 900 °C에서 1시간 동안 수행하여 제조되었다. 인산의 양을 가장 적게 사용하였을 때, 미반응된 CaO를 확인할 수 있었다. 1:1.3 내지 1:1.5 중량비로 혼합한 경우, 목적 화합물인 β -TCP가 효과적으로 제조되었다. 또한, 1:1.6 내지 1:1.7 중량비로 혼합한 경우에는 β -TCP 피크의 강도는 감소하였고 알 수 없는 피크도 함께 확인되었다. 그 같은 결정성향은 PEG 양에 관계없이 PEG 고분자를 사용하여 β -TCP 분말을 제조한 경우에도 나타났다.

<46> 최초 인산의 양이 혼합 및 건조과정에서 감소할 수 있으므로, 상기 칼슘/인의 혼합비는 최초 혼합시의 중량비로부터 달라질 수 있다. 따라서, 본 연구에서 HAp(1.66 당량)과 β -TCP(1.50 당량)의 칼슘/인 혼합비는 각각 1:1.1 내지 1:1.2 및 1:1.3 내지 1:1.5의 중량비 사이에 존재한다는 것으로 추측할 수 있다.

<47> <실험예 2> β -TCP 분말 및 소결체의 미세구조 분석 실험

<48> 상기 제조된 분말 및 소결체의 미세구조 분석을 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM, 히

타치 S-3500N)으로 관찰하였다. 상기 샘플은 알루미늄 조각에 탑재하여 Au-Pd 스퍼터를 이용하여 40초 동안 15 mA로 코팅하였다.

<49> 하소된 달걀껍질 및 PEG 양에 따라 900 °C에서 제조된 β -TCP 분말의 미세구조는 **도 1**에 나타내었다. 800 °C에서 하소한 상기 달걀껍질의 미세구조는 1.0 내지 2.0 μm 크기의 일정한 크기를 갖는 포도 모양의 입자를 나타내었다(**도 1(a)** 참조). 칼슘/인 비를 1:1.5 혼합비로 수행된 β -TCP의 제조에서, 입자 크기는 PEG의 첨가에 의해 감소하였다. 전체 칼슘이온:PEG의 1:1 중량비로 첨가하고 혼합하여 제조된 분말(실시예 2)에서 PEG 첨가 없이 제조된 분말(비교예 1)보다 입자의 크기가 크게 감소함을 확인할 수 있었다. 특히, 3:1의 PEG 첨가한 분말(실시예 1)에서 제조된 상기 분말은 PEG가 없이 제조된 분말의 입자 크기와 비교하여 약 0.2-0.3 μm 로 절반 이하 크기의 입자를 보였다(**도 1(b)**, **도 1(c)** 및 **도 1(d)** 참조).

<50> 소결성이 향상된 β -TCP 분말은 선택된 고분자를 공정상 첨가함으로써 900 °C 이하의 하소 과정을 거쳐 얻어질 수 있다. 첨가된 PEG 고분자의 긴 사슬은 제조 과정에서 양이온 사이의 접근을 막고 그들의 응집 및 침전을 제한한다. 따라서, PEG 첨가시 더 좋은 입자 형질을 얻을 수 있는 것이다. PEG를 이용하여 β -TCP 분말을 제조할 때 입자가 작아지고 소결성이 우수한 분말을 얻을 수 있다.

<51> PEG 없이 제조된 β -TCP 분말을 1150 °C에서 소결한 소결체의 표면(a) 및 그 소결체 파단면(b)의 SEM 관찰 결과를 **도 2**에 나타내었고, 전체 칼슘이온:PEG의 3:1 중량비로 PEG를 첨가하여 제조된 β -TCP 분말을 1150 °C에서 소결한 소결체의 표면(a) 및 그 소결체 파단면(b)의 SEM 관찰 결과를 **도 3**에 나타내었다. 상기 소결체는 α 상으로 전이를 막기 위해 1150 °C에서 소결된 것으로, PEG를 첨가하여 제조한 β -TCP 소결체는 PEG 없이 제조된 β -TCP 소결체보다 고른 결정립 분포를 보이고, 1.2 μm 의 비교적 일정한 결정립 크기를 갖는 치밀화된 모습을 알 수 있다(**도 2** 및 **도 3** 참조). 상기 β -TCP 소결체에 대하여 XRD 분석을 수행한 결과 β 상만이 관찰되었다. 1150 °C에서 소결된 소결체의 β 상은, 칼슘/인 비의 화학당량을 벗어난 경우에 있어서, 1180 °C 이상에서 α 상이 억제되고 β 상으로 존재한다는 일부 과학자의 이론에 의하여 얻어진 것이라는 관측보다는 낮은 소결온도 조절에 의한 결과라 판단된다. 즉, 이는 α 상으로 전이되는 온도보다 더 낮은 온도로 소결하였기 때문이다.

<52> <실험예 3> β -TCP 분말의 비표면적 측정 실험

<53> 질소가스 흡수로부터 파이프-포인트 BET(Five-point BET, Model Autosorb-1, Boynton Beach, FL) 분석은 β -TCP 분말의 비표면적을 측정하기 위해 사용하였다.

<54> 비표면적 측정 결과를 통하여, 3:1 비의 PEG를 첨가하여 제조된 상기 β -TCP 분말은 57 m^2/g 의 높은 비표면적을 갖는 소결성이 우수한 β -TCP 분말이 형성되었음을 알 수 있다.

발명의 효과

<55> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 의하면 재활용 가능한 달걀껍질을 인산과 혼합하고, 여기에 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 첨가하여 최종 제조된 β -TCP 분말 및 이의 소결체는 천연재료를 이용함으로써 생체친화성이 높고, 경제성이 뛰어날 뿐 아니라, PEG 없이 제조된 β -TCP 분말과 비교하여 더 작은 입자 크기를 보이고 α -TCP로 상전이 없이 1150 °C 이하의 낮은 온도에서도 충분히 치밀화 될 수 있으므로, 소결성이 향상되어 골 대체 물질로 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

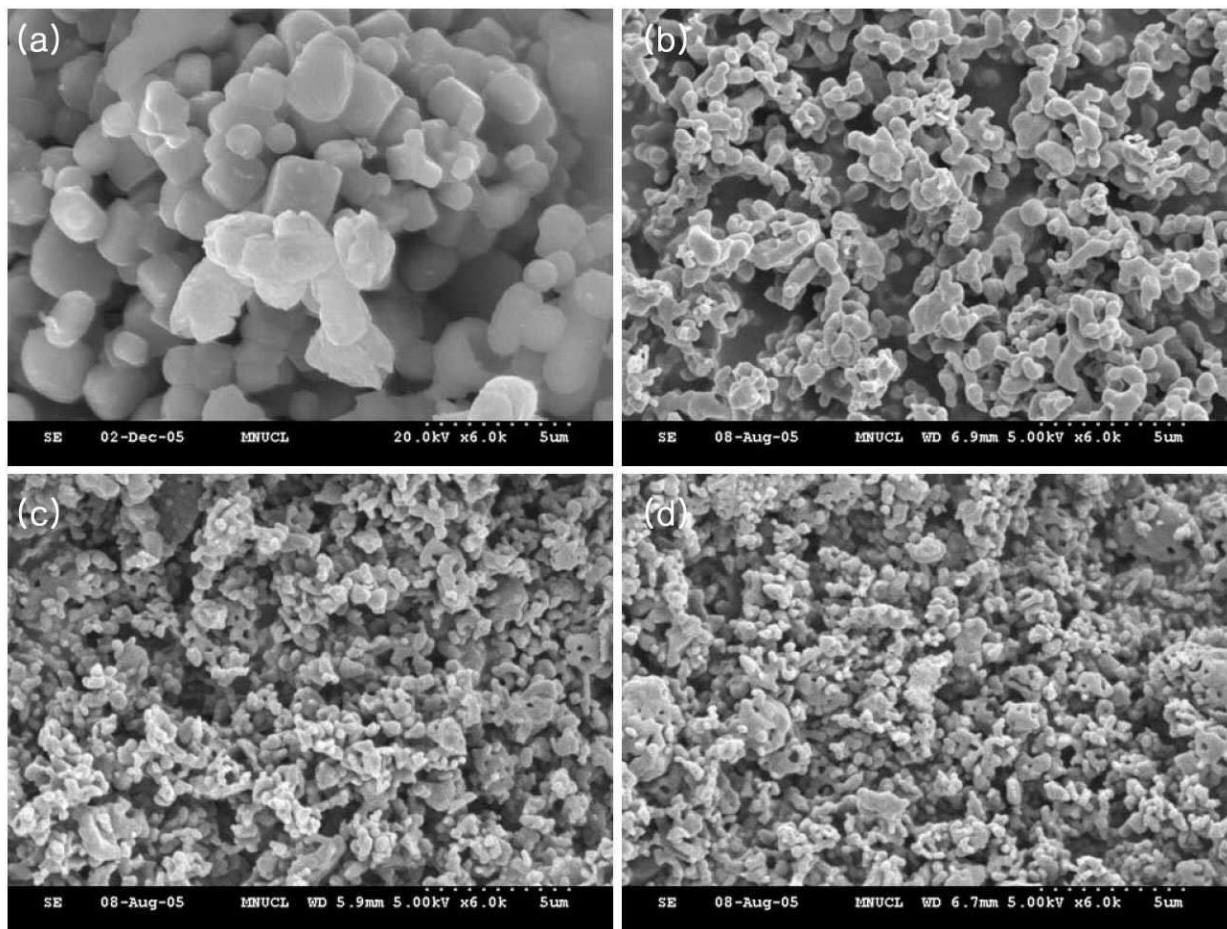
<1> **도 1**은 본 발명의 일 실시예에 따른 800 °C에서 하소한 달걀껍질(a), 900 °C에서 제조된 β -트리칼슘포스페이트(TCP) 분말(b), 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 3:1로 첨가하여 900 °C에서 제조된 β -TCP 분말(c) 및 PEG를 1:1로 첨가하여 900 °C에서 제조된 β -TCP 분말(d)을 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM)으로 분석한 미세구조를 나타내고,

<2> **도 2**는 본 발명의 일 실시예에 따른 PEG 없이 제조된 β -TCP 분말을 이용하여 1150 °C에서 소결한 소결체의 표면(a) 및 그 소결체의 파단면(b)을 주사전자현미경(SEM)으로 분석한 미세구조를 나타내며,

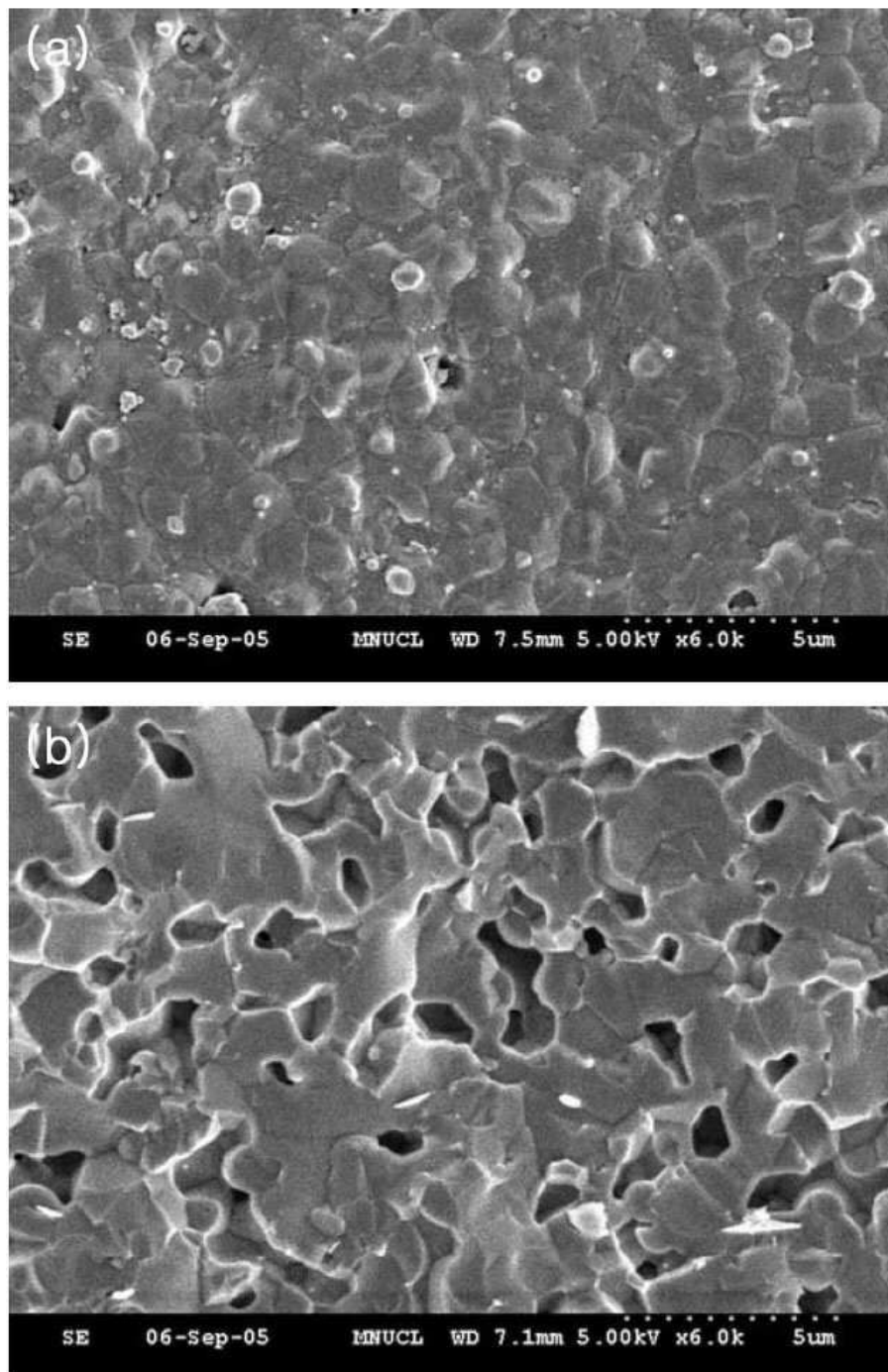
<3> **도 3**은 본 발명의 일 실시예에 따른 PEG를 3:1로 첨가하여 제조된 β -TCP 분말을 이용하여 1150 °C에서 소결한 소결체의 표면(a) 및 그 소결체의 파단면(b)을 주사전자현미경(SEM)으로 분석한 미세구조를 나타낸다.

도면

도면1



도면2



도면3

