creative commons

COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 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

dCollection

[UCI]I804:24011-200000240311

2010년 8월

博士學位論文

플라즈마 공정조건에 따른 티타늄 표면의 카르복실기의 함량 변화에 관한 연구

조선대학교 대학원

치의학과

신 재 연

플라즈마 공정조건에 따른 티타늄 표면의 카르복실기의 함량 변화에 관한 연구

A study on content of carboxyl group of titanium surface with plasma polymerization conditions

2010年 8月 25日

조선대학교 대학원

치의학과

신 재 연

플라즈마 공정조건에 따른 티타늄 표면의 카르복실기의 함량 변화에 관한 연구

지도교수 최 한 철

이 논문을 치의학 박사학위 논문으로 제출함.

2010年 07月

조선대학교 대학원

치의학과

신 재 연

신재연의 박사학위 논문을 인준함

위원장 서울대학교 교수 임 범 순 印

위 원 조선대학교 교수 국 중 기 印

위 원 조선대학교 교수 고 영 무 印

위 원 조선대학교 교수 김 병 훈 印

위 원 조선대학교 교수 최 한 철 印

2010年 6月 日

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF FIGURES
LIST OF TABLES
ABSTRACT iii

제 1장 서 론 1

제 2장 실험재료 및 방법 2
제 1절 실험재료 2
제 2절 플라즈마 중합반응 3
제 3절 카르복실기 정량분석 4

제 3장 실험결과 5
제 1절 표면개질 티타늄 표면형상 5
제 2절 표면개질티타늄표면의 화학조성 6

제 4장 고찰 9

제 5장 결론 11

참 고 문 헌

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Titanium disk after mechanically polishing. 2

Fig. 2. Plasma deposition system for polymerization. 3

Fig. 3. Titanium disk after plasma polymerization. 4

Fig. 4. TBO reactions with carboxyl group on the modified Ti surface 4

Fig. 5. SEM observation of Ti surfaces with plasma power change. 5

Fig. 6. ATR-FTIR spectra with plasma power change. 7

Fig. 7. XPS spectra with plasma power change. 7

Fig. 8. Carboxyl group contents with plasma power change. 8

LIST OF TABLE

Table 1. Contact angles with plasma power change 8

ABSTRACT

A study on content of carboxyl group of titanium surface with plasma polymerization conditions

Jae-Yeon Shin, D.D.S, M.S.D
Director : Prof. Han-Chul Choe, Ph.D.
Department of Dental Science
Graduate School of Chosun University

Plasma surface modification can be used to improve the surface properties of commercial pure Ti by creating functional groups to produce bioactive materials with different surface topography. The purpose of this study was to investigation of optimum conditions of plasma polymerization by changing plasma discharge power. Titanium surface modification was carried out by depositing an thin polymeric layer containing carboxyl groups through plasma polymerization using an acrylic acid (AA) monomer. The chemical structure and morphology of poly acrylic acid (PAA) film surface were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared (FT-IR), and scanning electron microscopy (SEM). Hydrophilic property was measured by contact angle. The content of carboxyl group was measured by TBO assay using a toluidine blue O. All chemical analysis showed polymeric PAA thin film containing COOH groups on the titanium surface. In the 70W of plasma RF power, content of carboxyl group is higher than other plasma conditions. In contrast, value of contact angle in 50W plasma power show the lowest value than that of plasma power.

제 1 장 서 론

티타늄은 기계적 특성과 생체적합성이 뛰어나 정형외과용 힙 조인트 및 치과용 임플란트 재료로 널리 사용되어왔다. 티타늄 임플란트의 골 융합은 임플란트 표면과 직접 접촉하는 임플란트 주변의 새로운 골 형성에 의해서 발생하는 생물학적과정으로 알려져 있다[1,2]. 일반적으로, 이 과정은 골 유도라고 볼 수 있으며, 수많은 실험연구결과는 표면개질이 골/임플란트 융합을 증가시킬 수 있다는 것을 보여주었다. 한편 생체재료 표면에 물리적 또는 화학적인 특성을 변화시킴으로써 생체적합성이 우수하도록 특별한 기능을 부여하는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 물리적 특성인 표면 거칠기는 골/임플란트 접촉면적과 역 토크 저항을 증가시킨다고 보고되어왔다[3-5]. 또한 하이드록시아파타이트 코팅과 같은 표면개질은 임플란트 표면에 접촉하는 골 생성 증가, 가속된다는 것과 연관성이 있다고 보고되었다[6]. 이러한 효과의 일부분은 표면에너지의 증가와 제타포텐셜의 변화, 그리고 접촉각의 변화로 설명 할 수 있다. 이러한 사실 때문에 단백질이 재료표면에 부착 시 초기 퍼짐의 증대와 세포유도의 증진이 발생한 것으로 추측 된다[7]. 게다가 이러한 물리적, 화학적 효과, 시그널전달에 바탕을 둔 세포적 반응은 생체재료표면에 세포의 장기간부착, 단기간부착에 관여하고 있음을 보여주었다.

이러한 표면개질기술 중에서 플라즈마를 이용한 표면개질기술은 세포의 분화 및 부착을 증진시키기 위해 생체재료표면을 화학적으로 변화시키는 기술이므로 현재 생체 의공학 분야에 널리 사용되고 있다[8-12]. 특히 플라즈마 중합기술로 증착된 반응기(카르복실기, 아민기, 하이드록실기, 술폰기 등)는 재료표면에 존재하면서 생체활성물질 및 단백질과 공유결합에 의한 고정화에 매우 유용한 기술로 응용된다.

따라서 본 연구에서는 임플란트 주재료로 널리 사용되는 티타늄표면에 플라즈마 중합반응을 이용하여 폴리아크릴산 고분자박막 최적 플라즈마 코팅조건을 도출하고, 향후 그 표면에 조골세포 부착을 유도하는 생체활성물질을 공유결합으로 고정화하고자 한다.

제 2 장 실험재료 및 방법

제 1 절. 실험재료

본 실험에서는 상업적으로 사용되는 순수 티타늄 원판(NSC CP Ti, grade 2, Japan)을 직경 20 mm로 가공하여 시료로 사용하였고, 기계적 연마는 #100, #600, #800, #1200, #2000 grit SiC 연마지로 단계적으로 습식 연마하였다. 연마한 시료는 아세톤과 에탄올을 1:1비율로 혼합한 용액에 1시간동안 초음파 세척한 후 3차 탈 이온수로 세정하고 건조하여 사용하였다. Fig. 1은 기계적 연마 후 세척, 건조한 티타늄 원판의 실물사진을 나타내었다.

Fig. 1. Titanium disk after mechanically polishing.

제 2 절. 플라즈마 중합반응

Fig. 2는 플라즈마마트(Miniplasma station, Korea)에서 구입한 플라즈마 증착장비의 실물사진과 장비 구성도를 나타내었다. 고분자 모노머는 아크릴산(Acrylic acid)를 사용하였고, 시료표면의 클리닝이나 활성화를 부여하기 위한 시료표면의 전처리는 산소(O_2)가스를 유속 60sccm, 플라즈마 방전세기는 150W 로 150sec 동안 시행하였다. 아르곤(Ar)가스로 유속 6.4sccm, 플라즈마 방전세기 60W로 5분간 수행하였다. 이어서 중합반응은 아크릴산을 3.2sccm 유속으로 플라즈마 반응기 안에 도입하고 30, 50, 70W에서 5분간 반응시킨 후 3차 증류수로 세척한 후 진공오븐에서 건조 시켰다. Fig. 3는 플라즈마 중합반응 후 폴리아크릴산(PAA)이 코팅된 티타늄 원판을 실물 그대로 사진으로 찍은 것이다. Fig. 3에서 보여준 무 처리 티타늄 원판의 표면에 비하여 고분자박막이 코팅되어 빛 반사 굴절율이 변화하여 약간의 색깔이 보이는 것을 관찰할 수 있었다.

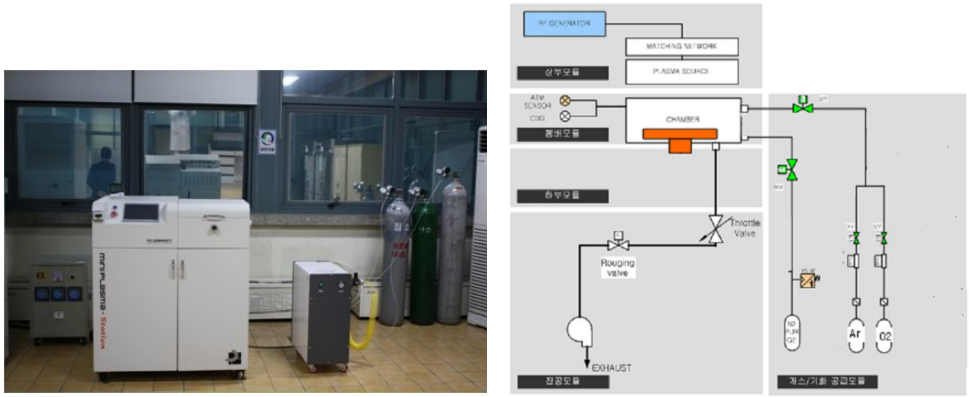

Fig. 2. Plasma deposition system.

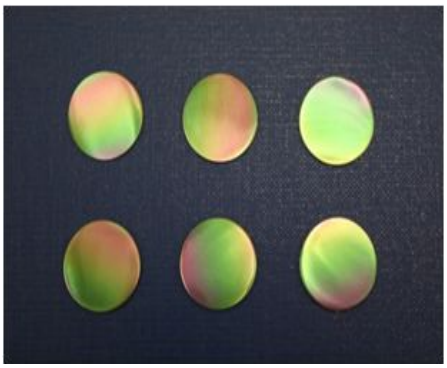

Fig. 3. Titanium disk after plasma polymerization.

제 3 절 카르복실기 정량분석 (TBO assay)

1) Toluidine Blue O (0.5 mM, pH 10)의 용액에 티타늄 시료를 담궈서 30℃에서 6시간 동안 Toluidine Blue O 염료와 카르복실기를 반응시켰다.
2) Toluidine Blue O 염료와 카르복실산은 1:1로 반응한다.
3) Sodium hydroxide 용액 (pH 9)에서 30초간 50 rpm으로 세척을 한 후 Acetic acid 50% 수용액에서 12시간 동안 1000 rpm으로 Toluidine Blue O를 탈착시킨 다음 이 수용액을 620nm의 흡광도로부터 카르복실기를 정량하였다. (Fig. 4)

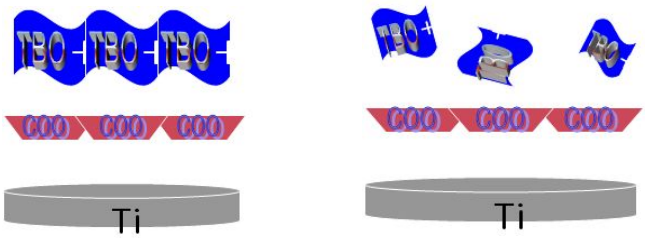

Fig. 4. TBO reactions with carboxyl group on the modified Ti surface.

제 3 장 실험결과

제 1 절. 표면개질 티타늄 표면형상

Fig. 5에서는 플라즈마세기 30W, 50W 및 70W로 표면 처리한 티타늄표면의 형상을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 플라즈마세기와는 관계없이 티타늄 시편들의 표면은 편평한 표면형상으로 보이고 있다. 그러나 플라즈마파워가 가장 높은 70W의 경우는 결합이 끊어진 중합반응입자로 보이는 알갱이가 관찰되었다. 이것은 플라즈마 파워가 너무 높아서 중합체가 지속되지 못하고 다시 플라즈마 방전에 의해 고분자 단량체로 분해 된 것이 아닌 가 추측이 된다.

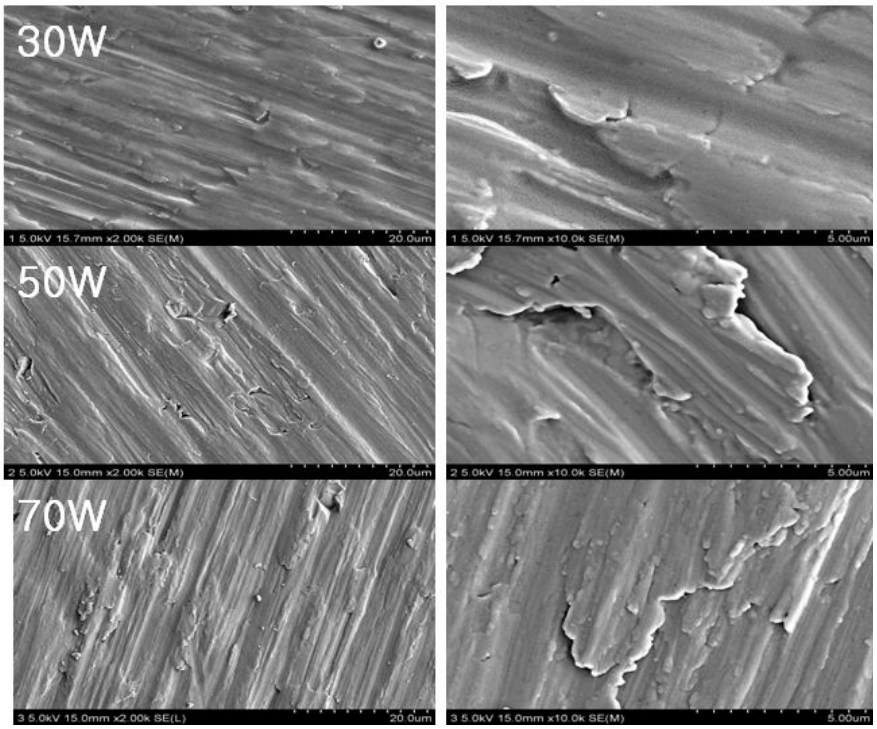

Fig. 5. SEM observation of Ti surfaces with plasma power change.

제 2 절. 표면개질티타늄표면의 화학조성

Fig. 6은 플라즈마세기 30W, 50W 및 70W로 표면 처리한 티타늄표면의 w ide scan ATR-FTIR 스펙트럼이다. 세 가지 샘플 모두 FTIR 스펙트럼 1700cm^{-1}부근에서 강한 C=O결합 피크를 관찰 할 수 있다. 이것은 아크릴산이 플라즈마 중합반응으로 인해 일반적인 고분자 선형중합 보다는 중합도가 높은 교차 중합 형태로 일어나기 때문에 강한 피크가 나타난 것으로 사료된다. 플라즈마중합의 일반적인 특징은 중합이 선상 사슬형태로 이루어지는 것이 아니라 복잡한 3차원 교차결합 형태로 일어난다.

Fig. 7은 플라즈마세기 30W, 50W, 70W로 표면 처리한 티타늄표면의 XPS 분석 스펙트라이다. 플라즈마 세기와는 무관하게 세 종류의 샘플 모두 각 원소 (O1s, C1s)에 대한 XPS 스펙트라을 관찰 할 수 있었으며, 탄소원소는 플라즈마 중합에 의하여 카르복실기(-COOH)가 잘 코팅되었음을 시사한다.

또한 Fig. 8은 플라즈마 파워변화에 따른 카르복실기의 함량변화를 그래프로 나타낸 것이다. 플라즈마 파워가 강해질수록 카르복실기의 함량이 증가함을 알 수 있었다. 30W에서 50W로 플라즈마 세기가 증가 할때는 카르복실기의 함량이 급격히 증가함을 알 수 있었으나, 50W에서 70W로 증가 할 때는 카르복실기의 함량변화가 크지 않았다. 이것은 플라즈마중합반응이 30W에서 50W 사이에 일어나고 있음을 나타낸 것으로 사료된다.

Table 1.은 플라즈마세기에 따른 접촉각의 변화를 표로 정리한 것이다. 플라즈마 세기가 50W 일 때가 접촉각이 가장 낮게 나타났으며, 30W가 가장 높게 나타났다. 70W의 경우는 접촉각이 오히려 증가하였는데, 이것은 플라즈마 파워가 너무 세서 중합된 고분자가 다시 모노머로 분해되었을 것으로 사료된다.

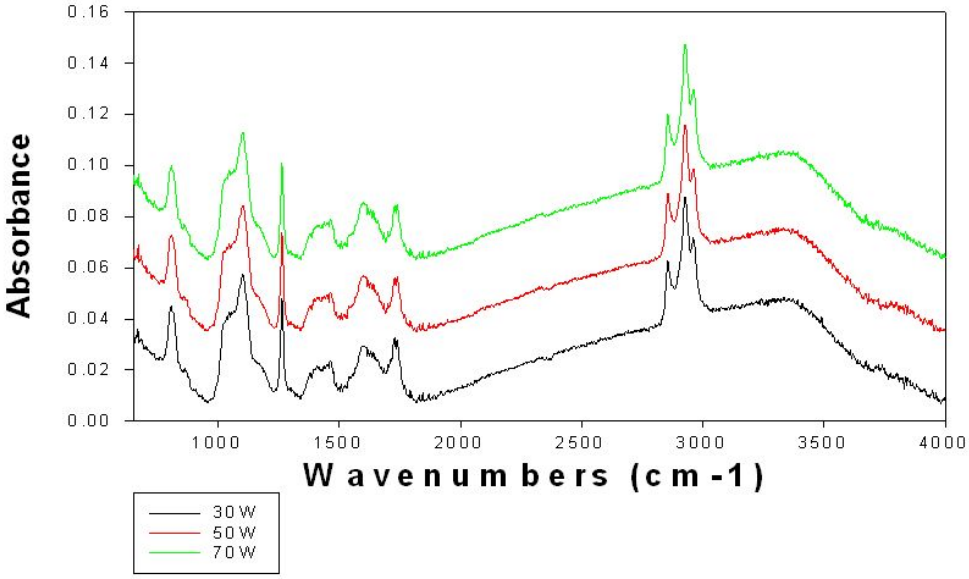

Fig. 6. ATR-FTIR spectra with plasma power change.

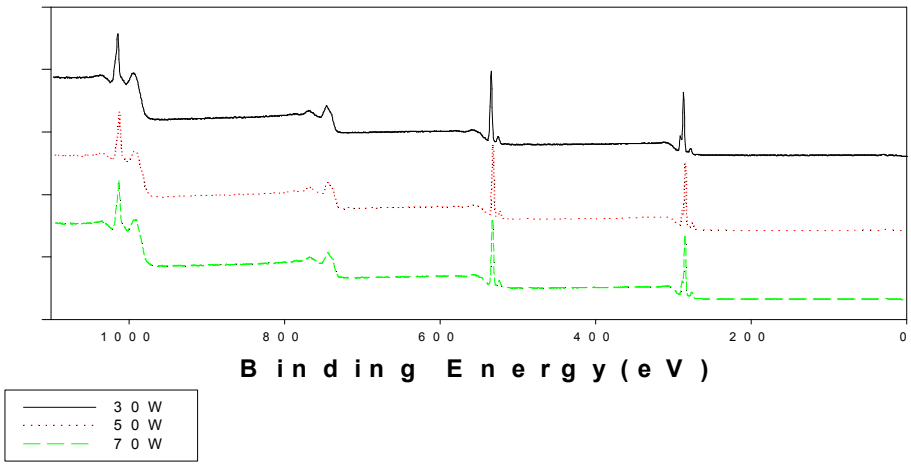

Fig. 7. XPS spectra with plasma power change.

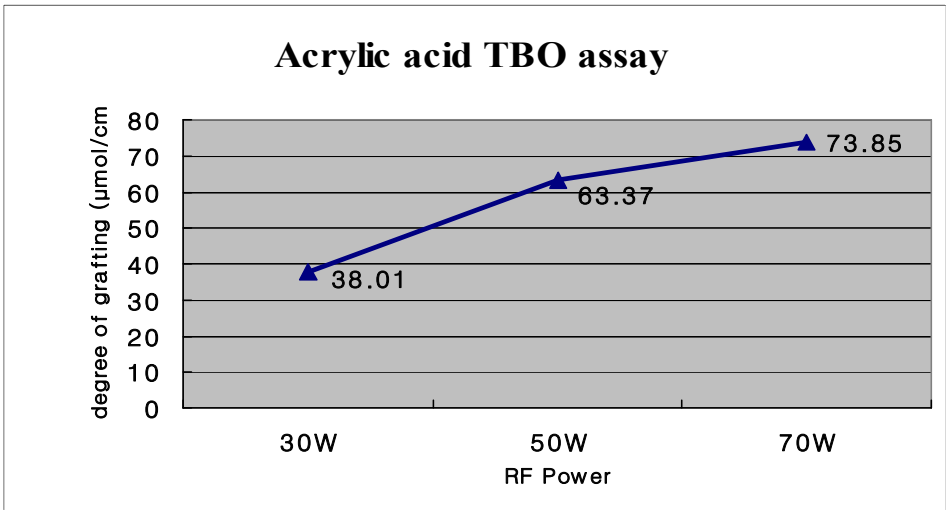

Fig. 8. Carboxyl group contents with plasma power change.

Table 1. Contact angles with plasma power change

Group	Plasma power (W)	Contact angle (^{o})
1	30	61 ± 3
2	50	33 ± 2
3	70	40 ± 3

제 4 장 고찰

플라즈마 중합반응은 기체 및 증기들의 분자들이 플라즈마 상태에서 반복적으로 활성화-비활성화 (consecutive activation-deactivation)단계를 거치면서 고분자로 성장해 가는 과정이라 볼 수 있다. 반응기에 주입된 기체나 증기의 분자들이 플라즈마 내에 존재하는 전자, 이온, 광자 등과 같이 높은 에너지를 가지고 있는 입자들과 충돌하여 에너지를 흡수하는 활성화 단계에서는 들뜬 상태의 분자들, 자유 라디칼, 이온, 이온-라디칼 등과 같은 반응기들이 생성되고, 비활성화 단계에서는 이렇게 생성된 반응기들이 낮은 에너지 상태에 있는 분자들 또는 주위의 고체 표면과 충돌하여 에너지를 방출하면서 더 큰 분자로 결합해나간다. 비 활성화된 분자들은 또 다시 활성화될 수 있으며 이 과정은 플라즈마 조건이 사라질 때까지 반복된다.

플라즈마 중합은 인공 장기들의 생체적합성 향상에 응용될 수 있는데, 두 가지 방향으로 생각해 볼 수 있다. 첫 번째는 생체적합성이 우수한 poly(ethylene oxide)나 헤파린 등을 grafting할 수 있도록 화학적으로 반응성이 강한 박막을 코팅시키는 것으로서, 높은 밀도의 NH_2기를 포함하고 있는 플라즈마 고분자가 이 목적에 적합한 것으로 알려져 있다. 두 번째는 그 자체가 생체적합성이 좋은 박막을 코팅하는 것이다. 혈액성분들의 흡착은 피흡착체의 표면에너지가 Baier's window로 알려진 20-30 mJ/㎡내에 있을 때 가장 약한 접착력을 가지며, 접착력이 약하면 흡착된 단백질들이 변성되기 전에 새로운 단백질들로 교체됨으로써 platelet의 성장이 둔화된다고 알려져 있다. 이 때문에 비교적 낮은 표면에너지를 가지고 있는 organosilicon과 fluorocarbon 플라즈마 고분자들이 주로 생체적합성 박막으로 연구되고 있다. 하지만 플라즈마 고분자의 생체적합성은 화학 조성보다는 잘 발달된 3차원 구조로 가교되어 있는 구조적 안정성에 기인하다는 견해도 있다. 플라즈마 중합은 또한 콘택트렌즈들의 표면 개질에 응용되고 있는데, 주로 눈물이 잘 적시도록 친수성 박막을 코팅하는 것이 일반적이다. 콘택트렌즈들의 표면을 친수성으로 개질하는 방법에는 여러 가지가 있으나, 플라즈마 중합을 이용하면 ageing 효과를 줄일 수 있다. 플라즈마 중합은 또한 소프트 렌즈의 소재

인 실리콘 고무가 가지고 있는 문제점인 이물질의 흡착에 의한 오염을 방지하는데 효과적인 것으로 알려져 있다.

제 5 장 결론

금속재료표면에 생체활성물질이나 단백질 또는 약물을 고정화하기 위해서는 금속표면에 원하는 반응기를 코팅하여야 한다. 따라서 본 연구에서는 플라즈마 표면 개질기술 중의 하나인 플라즈마 중합공정의 최적조건을 도출하고자 실험한 결과는 다음과 같다.

1) 플라즈마 파워가 70W에서 카르복실기 함량이 가장 높았다.
2) 친수기의 척도를 나타내는 접촉각은 50W 일 때가 가장 낮았다.

표면개질된 티타늄표면은 대조군(무처리 Ti)에 비해서 접촉각의 감소와 카르복실기의 증가로 친수성이 증가하였으며 이것은 향후 생체활성물질이나 단백질 또는 약물을 고정화하는데 유리한 표면환경을 제공 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

[1] Albrektsson, T. (1983) Direct bone anchorage of dental implants. *Journal of Prosthetic Dentistry* **50**: 255 - 261.

[2] Brånemark, P.I. (1983) Osseointegration and its experimental background. *Journal of Prosthetic Dentistry.* **50**: 399-410.

[3] Wennerberg, A., Hallgren, C., Johansson, C. Danelli, S. (1998) A histomorphometric evaluation of screwshaped implants each prepared with two surface roughnesses. *Clinical Oral Implants Research* **9**: 11 - 19.

[4] Cochran, D.L., Schenk, R.K., Lussi, A., Higginbottom, F.L. Buser, D. (1998) Bone response to unloaded and loaded titanium implants with a sandblasted and acidetched surface: a histometric study in the canine mandible. *Journal of Biomedical and Materials Research* **40**: 1-11.

[5] Buser, D., Nydegger, T., Hirt, H.P., Cochran, D.L. Nolte, L.-P. (1998) Removal torque of titanium implants in the maxilla of miniature pigs. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants* **13**: 611-619.

[6] Becker, J., Meissner, T., Neukam, F.W., Knöfler, W., Graf, H.-L. Reichart, P. (1991) Tierexperimentelle Untersuchung zur Einheiling von ANOF-beschichteten Titanimplantaten. *Zeitschrift für Zahnärztliche Implantologie* **7**: 162-169.

[7] Weinländer, M. (1996) Surface preparation of endosseous implants. In: Watzek, G., ed. *Endosseous Implants:Scientific and Clinical Aspects*, 101 - 129.

[8] Rammelt S, Illert T, Bierbaum S, Scharnweber D, Zwipp H, Schneiders W. (2006) Coating of titanium implants with collagen, RGD peptide and chondroitin sulfate. *Biomaterials* **27**: 5561 - 5571.

[9] Barber TA, Gamble LJ, Castner DG, Healy KE. (2006) In vitro characterization of peptide-modified p(AAm-co-EG/AAc) IPNcoated titanium implants. *J Orthop Res* **24**: 1366 - 1376.

[10] Schuler M, Owen GR, Hamilton DW, de Wild M, Textor M, Brunette DM,(2006). Biomimetic modification of titanium dental implant model surfaces using the RGDSP-peptide sequence: a cell morphology study. *Biomaterials* **27**: 4003 - 4015.

[11] Petrie TA, Capadona JR, Reyes CD, Garcia AJ. (2006) Integrin specificity and enhanced cellular activities associated with surfaces presenting a recombinant fibronectin fragment compared to RGD supports. *Biomaterials* **27**: 5459 - 5470.

[12] Elmengaard B, Bechtold JE, Soballe K. (2005) In vivo effects of RGDcoated titanium implants inserted in two bone-gap models. *J Biomed Mater Res* A **75**: 249 - 255.

저작물 이용 허락서

학 과	치의학	학 번	20087435	과 정	박사
성 명	한글: 신 재 연 한문 : 申 才 娟 영문 :Shin Jae Yeon				
주 소	대구 북구 침산동 코오롱하늘채 208-1101 행복한 e-치과				
연락처	010-9064-7568	E-MAIL	ddsjy@hotmail.com		
논문제목	한글: 플라즈마 공정조건에 따른 티타늄 표면의 카르복실기의 함량 변화에 관한 연구				
	영어: A study on content of carboxyl group of titanium surface with plasma polymerization conditions				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제,
   기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집・형식상의 변경을 허락함.
   다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포・전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가
   없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는
   1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한
   권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의
   전송・출력을 허락함.

동의여부 : 동의(O) 반대( )

2010 년 6 월 23 일

저작자: 신 재 연 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하