

Bioglass 에서 CaO 대신 MgO 의 치환첨가에 따른 유리구조, 물성 및 Hydroxyapatite 형성

이호필·김철영

인하대학교 공과대학 무기재료공학과

(1990년 10월 8일 접수)

Effect of Substitution of MgO for CaO on the Bioglass Structure, Properties and Hydroxyapatite Formation

Ho-Pil Lee and Cheol-Young Kim

Dept of Ceramic Engineering, Inha University

(Received October 8, 1990)

요 약

Bioglass 는 인체내에서 생리학적 친화성이 우수한 표면활성 생체이식 재료로 알려져 있으나 그 구조 및 물성에 대한 연구는 충분히 이루어지고 있지 않다.

본 연구에서는 bioglass 조성중 CaO 를 MgO 로 치환첨가함에 따른 구조 및 물성 변화를 Raman 분광분석과 밀도, 열팽창계수, 연화점, 굴절율 등 물성측정을 통하여 연구하였으며, 뼈와의 결합에 중요한 역할을 하는 hydroxyapatite 결정의 형성에 대하여는 Tris-완충용액과의 반응실험을 통하여 연구하였다.

Bioglass 조성에서 CaO 를 MgO 로 치환 첨가하면 유리구조내 비가고 산소 부분은 감소하였으나 유리구조의 불규칙성은 증가하여졌으며 열팽창계수와 연화점 측정결과 혼합 산화물 효과를 나타내었다. Tris-완충용액에서의 반응결과 hydroxyapatite 결정형성은 MgO 가 많은 조성일수록 늦어졌으며, MgO 의 양이 11 mole% 이상인 조성에서는 hydroxyapatite 결정이 형성되지 않았다. 생성된 hydroxyapatite 층의 두께는 기의 일정하였고, SiO₂-rich 층도 MgO 양에 따른 큰 변화는 없었다.

ABSTRACT

The possible use of bioglass as implant materials is due to its biocompatibility to human body. Even if many animal studies for the bioglasses have been performed, their structures and physical properties are not fully understood.

In the present work, several investigations such as Raman spectroscopic analysis, density, thermal expansion coefficient, softening temperature, and refractive index measurement were carried out to find the structures and physical properties of bioglasses, where MgO is substituted for CaO in bioglass composition (46.1% SiO₂, 24.4% Na₂O, 26.9% CaO, 2.6% P₂O₅; mole%). Hydroxyapatite formation on the glass surface reacted in Tris-buffer solution

was also examined.

When CaO was replaced by MgO, nonbridging oxygen in glass structure was diminished but the degree of disorder increased. Thermal expansion and softening properties showed the mixed oxide effect

Hydroxyapatite were formed on the surface of 0~11 mole% of MgO containing bioglasses, and the thickness of SiO₂-rich layer as well as hydroxyapatite layer were unchanged with MgO content

However, the hydroxyapatite was not formed on the surface of the bioglasses containing over 11 mole percent MgO, even if the glasses were reacted for long period.

1. 서 론

생체재료는 인공장기나 보철물의 형태로써 인체 내에서 특정한 생체학적 구조적 작용을 할 수 있는 물질을 말한다¹⁾. 생체에 이식할 수 있는 생체재료 중에서 bioglass는 생체내에서 생리학적 친화성이 우수한 표면활성 생체재료로서 현재 연구가 가장 활발히 진행되고 있는 생체이식 재료중의 하나이다. 이 bioglass는 Hench²⁾에 의해 1970년에 개발된 것으로 46.1% SiO₂, 24.4% Na₂O, 26.9% CaO, 2.6% P₂O₅(mole%)의 조성을 갖고 있으며 이 유리는 인체내에 이식되었을 경우 유리 표면에서 칼슘과 인 이온이 재료 밖으로 용출되었다가 다시 유리 표면에 침적되면서 이식재료 표면에 hydroxyapatite 결정층을 형성하게 된다. 이때 발생한 hydroxyapatite 결정이 이식체 표면과 뼈와의 강한 결합을 유도한다³⁾.

그리고 이와 같은 부식과정중 이 유리표면과 새로 형성된 hydroxyapatite 결정층 사이에 약한 실리카 겔층이 형성되며, 이 실리카 겔층은 실제 이식 재료로서의 사용에서 가장 큰 약점이 되고 있다. 이는 bioglass의 조성이 망목형성체로서 유리의 구조를 유지하는 SiO₂의 양이 46.1 mole%밖에 안되고 수식체인 Na₂O, CaO의 양이 상당히 많이 포함되어 있어서 일반 유리에 비해 Na⁺, Ca²⁺ 이온들의 용출이 높기 때문이다.

bioglass에 대한 동물적용 실험은 많이 이루어져 왔으나³⁾ bioglass 내의 조성변화에 따른 유리구조 및 물성에 대한 기초 연구는 많이 이루어지고 있지 않다.

일반적으로 소다 석회 규산염유리에서 Na₂O를 K₂O로 치환하는 것과 같은 1가 알칼리 이온간의 치환점까지 일부 물성변화가 비직선적인 변화를 나타내는데 이는 혼합 알칼리효과라고 알려져 있으며⁴⁻⁶⁾, 2가의 CaO를 MgO로 치환 첨가하는 경우에도 이와같이 그 물성이 비직선적인 변화를 나타내는 것으로 일부 학자들에 의해 보고되고 있고 이를 혼합 산화물 효과라 부르고 있다⁷⁾. 그러나

bioglass 조성에서는 이러한 연구가 보고되어 있지 않다.

따라서 본 실험에서는 bioglass 조성에서 CaO를 MgO로 치환첨가함에 따른 구조 및 물성의 변화를 체계적으로 연구하여 혼합 산화물효과가 bioglass의 구조 및 물성에 미치는 영향을 조사하였으며, 이때 이것이 hydroxyapatite 형성에 미치는 영향에 대하여도 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리의 용융 및 시편의 제작

본 실험에서 사용된 유리조성은 Hench에 의하여 개발된 45S5 조성(46.1% SiO₂, 26.9% CaO, 24.4% Na₂O, 2.6% P₂O₅; 몰비)¹⁾을 기본조성으로 하였고 여기서 CaO를 MgO로 치환하였을 때의 영향을 알아보기 위하여 SiO₂, P₂O₅, Na₂O의 양을 고정하고 전체 조성중 MgO/(CaO+MgO)의 비가 0.0에서 1.0이 되도록 CaO 대신 MgO를 치환첨가하여 Table 1과 같이 준비하였다 유리를 제조하기 위한 원료로는 SiO₂, H₃PO₄, Na₂CO₃, CaCO₃, MgO의 일급시약을 사용하였다

유리시편은 Table 1의 조성을 정량하여 잘 혼합한 후 백금도가니에서 SiC 발열체를 사용한 전기로를 이용하여 1,250°C에서 각각 2시간 동안 용융한 후 스텐레스 판 위에 부어 냉각시켰다. 균질한 유리를 얻기 위하여 일어난 유리를 분쇄하여 위와 같은 조건으로 다시 2차 용융하여

Table 1. Batch Composition of Bioglass. (mole %)

Sample	CaO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO
						CaO+MgO
0.0MC	26.90	0.0	46.10	2.60	24.40	0.0
0.2MC	21.52	5.38	46.10	2.60	24.40	0.2
0.4MC	16.14	10.76	46.10	2.60	24.40	0.4
0.6MC	10.76	16.14	46.10	2.60	24.40	0.6
0.8MC	5.38	21.52	46.10	2.60	24.40	0.8
1.0MC	0.0	26.90	46.10	2.60	24.40	1.0

혹연 물드에 성형한 후 각 조성의 시차열분석에서 얻은 전이점에 해당하는 온도에서 서냉하여 본 실험의 시편으로 준비하였다

2.2. 구조분석 및 물성측정실험

2.2.1. Raman 분광분석

각 조성의 유리를 다이아몬드 질단기로 질단하여 1,200 mesh 까지의 SiC 연마포로 연마하여 $5 \times 5 \times 25$ mm 크기로 시편을 준비하였다. Raman 분석에는 spex model 1403 double-grating Spectrometer 를 사용하였으며 파장이 514.5nm (19435.6cm^{-1})인 Argon 이온 laser 를 여기광으로 하였다. Slit width 는 5cm^{-1} , laser power 는 700mW 로 하였고 90° 산란법에 의하여 $300 \sim 1,300\text{cm}^{-1}$ 영역에서 스펙트라를 얻었다.

2.2.2. 밀도 및 굴절을 측정

서냉 한 각 조성의 유리시편중 $4 \sim 5\text{g}$ 이 되는 유리시편을 각각 5개씩 취하여 Buoyancy 법을 이용하여 소수점 3 자리까지 5번씩 측정 한 후 그 평균값을 구하여 밀도값으로 하였다.

굴절을 측정은 서냉을 한 각 조성의 유리 시편을 $10 \times 10 \times 20\text{mm}$ 의 크기로 1,200mesh 까지의 SiC 연마포로 연마하여 준비하였으며 tetra bromonaphtalene 용액을 굴절액으로 하여 Fisher 제 Abbe refractometer 로 시편당 5번씩 측정하여 그 평균값을 구하여 굴절을 값으로 하였다.

2.2.3. 열팽창계수 및 연화점 측정

각 조성의 유리를 600mesh 까지 연마하여 $5 \times 5 \times 25\text{mm}$ 의 크기로 시편을 준비하였고 Naruse 402 ED 열팽창 측정기를 사용하였다. 표준물질은 Al_2O_3 로 하였고 승온속도는 $4^\circ\text{C}/\text{min}$.로 하였다.

연화점은 fiber elongation 법을 변형시킨 침입방법을 이용한 Harpro 제 SP-3A 연화점 측정기를 사용하였다. 시편은 SiC 연마포로 600mesh 까지 연마하여 $4 \times 5 \times 5\text{mm}$ 가 되게 하였고 연화점이 794°C 인 NBS #716 유리를 표준시료로 하여 실험전후에 각각 기기를 보정하였다.

2.3. 용액반응 실험

본 실험의 반응용액은 Tris-완충용액으로 하였으며 용액은 다음과 같이 준비하였다. 먼저 0.2몰의 trishydroxymethyl aminomethane 완충용액(Tris-완충용액)을 만들어 1000ml 를 취하고 0.2몰의 HCl 용액과 증류수를 각각 첨가하여 용액의 pH 를 체액의 pH 와 같은 7.2로 맞추면서 전체용액의 양이 2000ml 가 되도록 반응용액을 준비하였다. 반응실험의 시편은 $5 \times 7 \times 3\text{mm}$ 로 하였고 600mesh

의 SiC 연마포로 연마한 후 아세톤에서 초음파 세척기로 5분간 세척하여 사용하였다

각 시편에 대한 Tris-완충용액의 양은 시편의 표면적 내부피의 비가 0.1cm^{-1} 이 되게 하였으며 시편을 테프론 선으로 묶어서 Tris-완충용액을 넣은 폴리에틸렌 용기내에 침적시켜 37°C 수조내에서 일정시간 유지하였다. 반응실험 후 그 표면에 대하여 적외선 분광분석, 주사전자현미경 관찰 및 에너지분산 분광분석 등을 하였다.

2.3.1. 적외선 반사 분광분석

알의 반응실험이 끝난 시편의 표면에 대한 적외선 분광분석은 diffuse reflectance unit 가 부착된 적외선 분광분석기로 하였으며 이때 사용한 기기는 10MX FT-IR (Nicolet Instrument) 이었고, 분해능을 2cm^{-1} 로 하여 $400 \sim 1200\text{cm}^{-1}$ 의 영역에서 스펙트라를 얻었다.

2.3.2. 주사전자현미경 관찰 및 에너지 분산 분광분석

반응 표면에 대한 미세구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경으로 시편의 표면을 관찰하였다. 시편의 표면은 Pd-Au 합금으로 코팅하였으며 Hitachi 제 X-650 주사전자현미경을 사용하여 25KV 의 가속전압으로 관찰하였다. 또 형성 결정층의 두께를 관찰하기 위하여 시편을 에폭시 수지에 함침시켜 다이아몬드질단기로 질단하고 그 단면에 대하여 에너지 분산 분광분석을 한 후 Si^{4+} , Ca^{2+} , P^{5+} 이온들에 대한 선분석을 하였다.

2.3.3. 반응용액의 용출이온농도 측정

반응실험이 끝난 용액들에 대하여 Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 이온들의 농도를 원자흡수 분광분석기(Shimadzu, AA-670/GV-5)로 측정하였고 P^{5+} 이온의 농도는 자외선-가시선 분광분석기(Shimadzu, UV-260)를 사용하였다. Ca^{2+} 와 Mg^{2+} 의 표준용액은 1,000ppm 의 원자 흡광분석용 표준원액으로 만들었으며 P^{5+} 이온의 측정은 Murph 와 Riley³⁾ 방법으로 표준용액을 만들어 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조 및 물성 변화

3.1.1. Raman 분광분석

bioglass 조성(46.1% SiO_2 , 24.4% Na_2O , 26.9% CaO , 2.6% P_2O_5 , 몰비)에서 CaO 를 MgO 로 치환함에 따른 Raman 스펙트라를 Fig.1에 나타내었다. 그 결과 각각 941, 865, 625cm^{-1} 부근에서 피크를 나타내었으며 $1,040\text{cm}^{-1}$ 부근에서 shoulder 를 보였다.

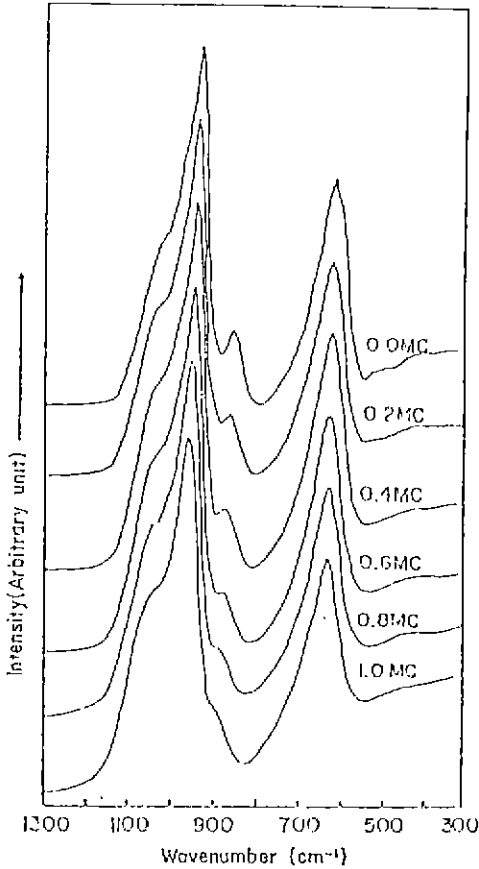


Fig.1 Raman spectra of the bioglasses with various MgO/(CaO+MgO) mole percent ratio.

또한 주 피이크인 941cm^{-1} 의 반가폭 측정결과, MgO가 전혀 첨가되지 않은 0.0MC는 80cm^{-1} 의 반가폭을 나타내었고 MgO의 치환첨가량이 증가함에 따라 반가폭은 계속 증가하여 1.0MC에서는 115cm^{-1} 까지 증가하였다.

또 임, 김^{10,11)} 등에 의하면 $1,040\text{cm}^{-1}$ 의 shoulder는 bioglass에서 1개의 비가교 산소를 가지는 $[\text{SiO}_4]$ 사면체내의 Si-O 결합의 신축진동에 의한 것이며, 941cm^{-1} 과 865cm^{-1} 의 피이크는 각각 $[\text{SiO}_4]$ 사면체내에 2개, 4개의 비가교 산소를 가지고 있는 Si-O 결합의 신축진동에 의한 것이고 625cm^{-1} 의 피이크는 $[\text{SiO}_4]$ 사면체간의 가교결합인 Si-O-Si 결합의 굽힘 진동과 신축진동에 의하여 복합적으로 나타나는 것이라 하였다¹²⁻¹⁴⁾.

따라서 bioglass는 비가교 산소를 많이 가지고 있는 disilicate와 metasilicate 구조로 된 불안정한 구조임을 알

수 있다 이와 비슷한 band assignment를 Frukawa¹⁵⁾ 등의 논문에서도 찾아볼 수 있다.

본 연구에서 CaO를 MgO로 치환첨가함에 따라서 941cm^{-1} 과 625cm^{-1} 의 피이크가 각각 960cm^{-1} 과 638cm^{-1} 까지의 고파수로 이동하는 것으로 미루어 보아 비가교산소를 포함하고 있는 $[\text{SiO}_4]$ 구조내의 Si-O 결합이 강화되고 있음을 알 수 있으며, 865cm^{-1} 의 피이크가 MgO의 양이 증가한 조성으로 갈수록 그 세기가 감소하는 것으로 미루어 보아 구조내에서 4개의 비가교산소로 이루어진 $[\text{SiO}_4]$ 단독 구조의 수가 감소하고 있음을 알 수 있다.

한편 Braver¹⁶⁾에 의하면 Raman 피이크의 반가폭 증가는 유리구조의 불규칙성(degree of disorder)이 증가함을 나타낸다고 하였으며 이와같은 구조의 불규칙성은 유리구조내 Si-O 결합의 결합거리 변화, 결합각의 변화 및 $[\text{SiO}_4]$ 사면체간 결합의 꼬임 등이 그 원인이라고 하였다. 이로 보아 본 실험의 유리에서 MgO의 치환첨가량이 증가함에 따라 941cm^{-1} 피이크의 반가폭이 80cm^{-1} 에서 115cm^{-1} 로 계속 증가하였으므로 MgO의 첨가가 유리구조의 불규칙성을 증가시키는 효과를 가져온다고 생각한다.

또한 Mg^{2+} 이온은 이온반경이 0.78\AA 으로 유리구조내에서 4와 6의 산소 배위를 할 수 있으며 알칼리 이온이 충분히 존재하는 경우에는 알칼리 이온을 Mg^{2+} 이온 근처에 두어 결핍된 전자를 보충하면서 $[\text{MgO}_4]$ 의 구조가 되어 망목형성체로 작용한다고 알려져 있다¹⁶⁾.

본 실험에서는 충분한 알칼리가 존재하므로 Mg^{2+} 는 망목형성 이온으로 작용할 것이라고 생각되며, MgO의 치환 첨가는 유리구조내 비가교산소를 가교산소 정도의 강한 결합으로 바꾸어줌을 예측할 수 있다. 이것은 4개의 비가교산소로 이루어진 구조를 나타내는 865cm^{-1} 의 피이크가 MgO의 양이 많은 조성으로 갈수록 그 세기가 감소하여 유리구조내에 4개의 비가교 산소로 이루어진 구조가 감소함을 나타내는 것으로 설명할 수 있다. 그러나 Ca^{2+} 이온이 Mg^{2+} 이온으로 치환됨에 따라 Ca^{2+} 이온 주위의 6개의 산소가 Mg^{2+} 이온의 4개의 산소배위 구조로 바뀔에 따라 Na^+ 이온의 산소 배위수는 증가하게 될 것이며, 이로써 Na^+ 과 배위산소들과의 결합력이 약화됨을 예상할 수 있다. 이것은 2개의 비가교 산소를 가진 구조에 의해 나오는 Si-O 신축진동인 941cm^{-1} 의 피이크가 고파수로 이동하는 것으로 설명할 수 있으며, MgO의 첨가는 유리구조에 가교산소를 가진 구조와 약한 비가교 산소를 가진 구조를 동시에 만들어 준다고 생각된다.

3.1.2. 밀도 및 물체적

bioglass 조성에서 CaO를 MgO로 치환첨가한 유리들에 대한 밀도와 산소 1 mole 당 체적을 측정된 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

CaO에 대한 MgO의 치환첨가량을 증가시킬수록 밀도가 2.72g/cm³에서 2.56g/cm³로 크게 감소하였으며 산소 1mole 당 체적은 14.49cm³/mole에서 14.29cm³/mole로 큰 변화가 없는 경향을 나타내었다. 이는 Mg²⁺ 이온(원자량=24.31g/mole, 이온반경=0.72Å)이 Ca²⁺ 이온(원자량=40.08g/mole, 이온반경=1.00Å)에 비해 무게와 이온반경이 모두 작지만 체적은 변화하지 않고 무게감소에 의한 밀도의 감소만이 나타나고 있음을 보여주고 있다. 따라서 이온반경 감소에 따른 체적의 감소는 발생하지 않음을 알 수 있으며, 이에 따른 유리구조내 자유공간의 상당한 증가가 예상된다

3.1.3. 굴절율

Fig. 3에 bioglass 조성에서 CaO를 MgO로 치환첨가한 유리들의 굴절율의 변화를 나타내었으며 그 결과 MgO 첨가에 따라 굴절율은 1.564에서 1.524로 직선적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 유리에서의 밀도와 편극율이 굴절율에 주로 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 그 관계는 다음식¹⁷⁾과 같다.

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{(4/3\pi N_L)(\alpha_m)}{V_m}$$

여기서 n은 굴절율, N_L은 Loschmidt number, α_m은

편극율(polarizability), V_m은 몰 체적을 의미한다.

이 식으로부터 굴절율은 편극율(α_m)에 비례하고 물체적(V_m)에는 반비례함을 알 수 있다. 밀도의 측정에서 알 수 있듯이 MgO 첨가에 따른 물체적의 변화는 거의 없는 것으로 나타났으므로 편극율값이 Ca(1.39×10⁻²⁴cm³)보다 Mg(0.26×10⁻²⁴cm³)로 작기때문에 이에 따른 굴절율의 감소가 일어난다고 생각된다.

3.1.4. 열팽창계수

bioglass 조성에서 CaO를 MgO로 치환첨가한 유리들에 대한 열팽창계수를 Fig. 4에 나타내었다.

열팽창계수가 처음에는 160×10⁻⁷/°C에서 171×10⁻⁷/°C까지 증가하다 CaO가 MgO로 완전히 치환된 경우 131.5×10⁻⁷/°C로 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 초기 열

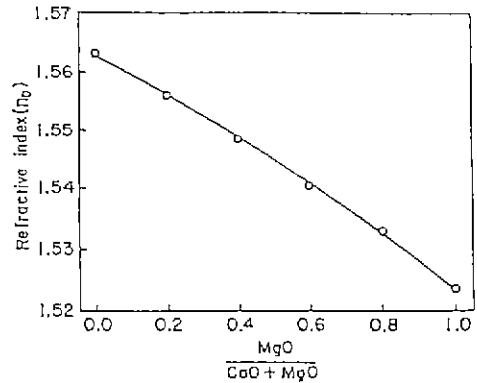


Fig. 3 Refractive indices of the bioglasses with MgO/(CaO+MgO) mole percent ratio.

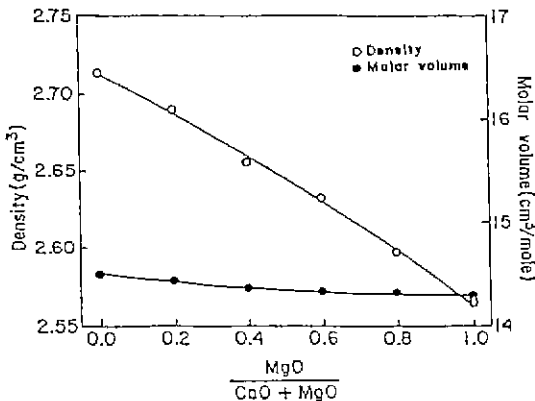


Fig. 2 Density and molar volume of the bioglasses with MgO/(CaO+MgO) mole percent ratio.

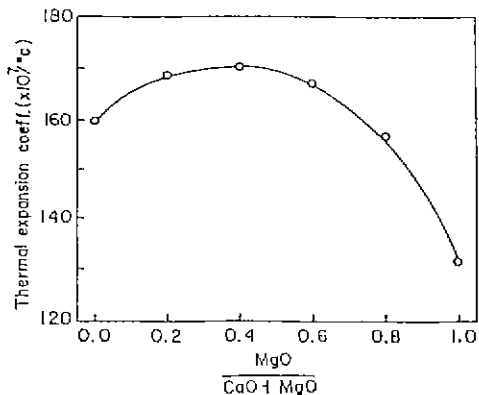


Fig 4 Thermal expansion coefficient of the bioglasses with MgO/(CaO+MgO) mole percent ratio.

팽창계수의 증가는 Ca 대신 치환되는 Mg가 Ca에 대한 이온반경과 질량의 차에 따른 열진동의 비조화성이 증가하기 때문이며, 후기 열팽창계수의 감소는 Mg의 결합력이 Ca보다 큰 것으로 인한 유리구조의 강화와 치환되는 Mg의 이온반경이 월등히 작음으로 인한 유리구조내 자유공간이 증가하여 이들이 원자진동을 흡수하기 때문으로 생각된다.

이 결과로부터 CaO를 MgO로 치환하였을 때 혼합 산화물 효과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

3.1.5. 인화점

bioglass 조성에서 CaO를 MgO로 치환첨가한 유리들에 대한 인화점 측정 결과를 Fig.5에 나타내었다. 인화점은 전기전도도와 함께 산화물의 혼합 산화물 효과를 가장 잘 나타내는 물성으로 CaO에 대한 MgO의 치환비가 0.4인 조성에서 혼합산화물 효과를 나타내었다.

Dietzel⁸⁾은 모든 실리케이트계 유리는 쿨롱의 힘에 의해 구조가 형성된다고 하였으며 장 강도(field strength) $F = z/a^2$ (z : 양이온의 전자가, a : 양이온과 음이온간의 거리(Å))로 유리의 형성에 대하여 설명하였다.

서로 다른 양이온이 존재할 때 두 양이온간에 작용하는 field strength 차(ΔF)는 그 크기가 작더라도 유리구조내 양이온의 위치를 결정하는 데 큰 역할을 한다고 하였다. 예를 들어 $Na_2O-CaO-SiO_2$ 와 같은 3성분계 유리에서 비가교산소 부분이 Na^+ 나 Ca^{2+} 만으로 이루어져서 $Si-O \begin{smallmatrix} Na \\ Ca \end{smallmatrix}$ 또는 $Si-O-Ca$ 의 구조를 이루어 ΔF 가 0이 될 때보다는, $Si-O \begin{smallmatrix} Ca \\ Na \end{smallmatrix}$ 의 구조를 만들어 ΔF 의 값이 $0.16 \times 10^{16}/cm^2$ 로

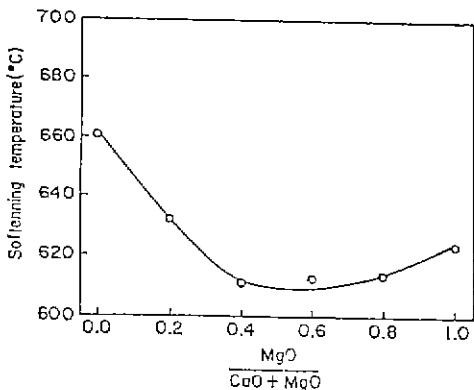


Fig.5 Littleton softening temperatures of the bioglasses with MgO/(CaO+MgO) mole percent ratio.

될 때가 더 안정한 유리구조를 형성한다.

한편 Braver¹³⁾는 CaO와 MgO를 포함하고 있는 3성분계 및 4성분계 규산염유리의 Raman 분광분석결과 Mg^{2+} 이온이 치환될 때의 피이크반가폭은 Ca^{2+} 이온의 경우보다 더 크게되어 유리의 구조는 더욱 불규칙하게 된다고 하였고, 또한 CaO가 MgO로 치환된 유리조성에서는 용융 실리카의 구조를 가진 상과 비가교 산소들 많이 가지고 있는 알칼리 실리케이트 구조를 가진 상으로 상분리현상이 일어난다고 하였다.

따라서 본 실험에서와 같이 유리구조내에 1가와 2가의 서로 다른 두 가지 수식체 이온이 포함되어 있는 경우에는 ΔF 가 양의 값을 갖도록 Na^+ 과 Ca^{2+} 이온이 비가교 산소 주위에 혼합하여 존재하므로서 $Si-O \begin{smallmatrix} Ca \\ Na \end{smallmatrix}$ 의 구조를 형성한다고 생각되며, MgO의 치환첨가는 구조내에 $Si-O \begin{smallmatrix} Mg \\ Na \end{smallmatrix}$ 의 구조를 형성하여 SiO_2-Na_2O-CaO 및 SiO_2-

$-Na_2O-MgO$ 로 상분리가 일어날 수 있다고 생각된다.

따라서 CaO를 MgO로 치환한 유리중 치환비가 0.4인 조성에서 혼합산화물 효과를 나타내고 있으며, 여기서 초기인화점의 감소는 MgO 치환첨가에 따라 SiO_2-Na_2O-MgO 구조가 발생하여 미세상분리가 일어나기 때문이며 0.4MC 이후 MgO의 계속적인 증가는 Raman 분석에서 보았듯이 비가교산소 부분의 결합세기를 증가시켜 다시 인화점을 증가시키는 것이라고 생각할 수 있다. 그러나 이때 MgO가 100% 치환된 1.0MC 유리의 인화점이 MgO가 치환되지 않은 0.0MC 유리보다 작게 나타나서 SiO_2-Na_2O-CaO 구조를 가진 유리보다 SiO_2-Na_2O-MgO 구조를 가진 유리가 더 약함을 나타내었다.

이는 앞의 Raman 분광 분석 결과, MgO가 첨가됨에 따라 4개의 비가교산소를 가진 구조를 나타내는 $860cm^{-1}$ 피이크의 세기가 감소하여 Mg^{2+} 이온이 망목 형성체로 작용하여 $[MgO_6]$ 에서 $[MgO_4]$ 의 배위구조로 바뀌고, 또 $941cm^{-1}$ 과 $625cm^{-1}$ 의 피이크가 코파수로 이동하여 Si-O 간의 결합이 강화되는 것으로부터 Na^+ 이온의 산소 배위수가 증가하여 Na^+ 와 배위산소들과의 결합력이 약화됨을 예상할 수 있었는데, 이로서 유리 전체의 구조를 약화시켜서 SiO_2-Na_2O-CaO 구조를 가진 유리보다 SiO_2-Na_2O-MgO 구조를 가진 유리에서의 인화점이 낮게 나타나는 것이라고 생각된다.

3.2. 용액반응실험

3.2.1. 반응 표면 관찰

bioglass 조성에서 CaO를 MgO로 치환 첨가한 유리들을 Tris-원충용액에 20시간 반응시킨 후 그 표면에 대하여 적외선 반사 분광분석한 결과를 Fig.6에 나타내었다. 그 결과 0.0MC에서부터 0.4MC 조성까지는 1040, 600, 570cm⁻¹의 피이크가 주로 나타나며 0.6MC에서 1.0MC 조성까지는 1090, 790, 470cm⁻¹의 피이크가 주로 나타났다.

0.0MC에서 0.4MC 조성에서 나타나는 1040cm⁻¹은 P-O 결합의 신축진동에 의한 것이며 600cm⁻¹와 570cm⁻¹의 피이크는 P-O-P 결합의 굽힘진동에 의한 것으로 이들 피이크로부터 유리표면에 hydroxyapatite가 형성됨을 알

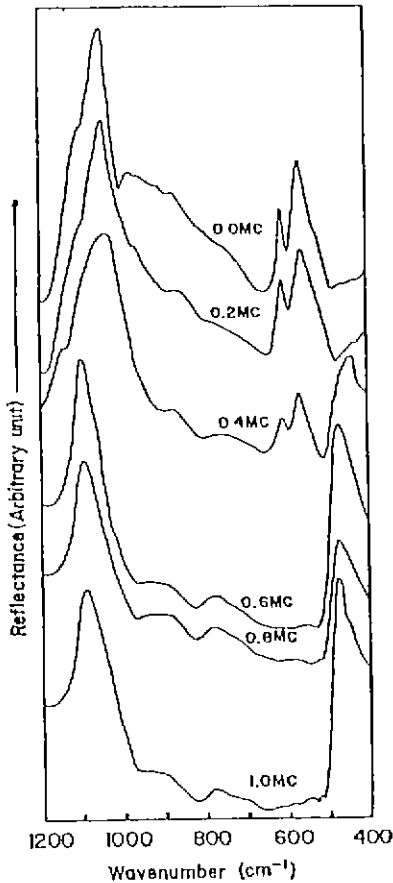


Fig 6 FT-IRRS spectra of the bioglasses with various MgO/(CaO+MgO) mole percent ratio after 20 hours reaction.

수 있었다. 그러나 0.4MC 조성에서는 600과 570cm⁻¹의 hydroxyapatite 피이크의 세기가 작아지고 Si-O-Si 결합의 굽힘 진동에 해당하는 470cm⁻¹ 피이크가 나타났다. 이것은 표면에 형성된 hydroxyapatite 층의 두께가 얇게 형성되어 바닥에 있는 SiO₂-rich 층까지 적외선 빛이 투과하여 들어감을 나타내고 있다¹¹⁾.

0.6MC에서 1.0MC 조성까지에서 나타나는 1090cm⁻¹의 피이크는 Si-O 결합의 신축진동에서 나오는 피이크이고, 790cm⁻¹의 피이크는 Si-O-Si 결합의 신축진동에 의한 피이크이며, 470cm⁻¹의 피이크는 Si-O-Si 결합의 굽힘진동에 의한 피이크이다. 그러나 600과 570cm⁻¹에서는 피이크가 발견되지 않았다. 따라서 0.6MC에서 1.0MC까지의 조성에서 나오는 피이크는 모든 유리에 의한 피이크이므로 이들 조성에서는 hydroxyapatite가 형성되지 않고 있음을 알 수 있다

한편 Tris-원충용액에 20시간 반응시킨 유리들의 표면에 대한 주사전자현미경 관찰 결과를 Fig.7에 나타내었다. 그 결과 0.0에서 0.4MC 조성까지 hydroxyapatite 결정이 형성됨을 볼 수 있었으며, 0.6MC 이상의 조성에서는 유리의 부식 표면만이 관찰되었다. 이때 0.4MC의 경우는 hydroxyapatite 결정 형성의 초기단계로 결정의 모양이 완전하게 이루어지지 않고 있음을 보여주고 있어서 앞의 적외선 반사 분광분석 결과와 일치함을 보여주고 있다.

Toshihiro 등¹²⁾은 (49.5-X)CaO-16.3P₂O₅-34.2SiO₂-XMgO(X=0에서 9.8) 조성의 glass-ceramics에 대하여 pseudo extracellular fluid(PECF) 용액을 이용한 hydroxyapatite 형성 실험을 X-선 회절 피이크의 세기와 용액에 대한 이온 농도를 측정하여 MgO양의 변화가 hydroxyapatite 형성에 미치는 영향을 연구하였다. X-선 회절분석 결과 MgO가 많은 조성으로 갈수록 X-선회절 피이크의 세기가 감소하여 hydroxyapatite의 형성이 적어짐을 알 수 있었고, MgO가 많은 조성일수록 Mg의 이온 농도가 높게 나옴을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통해서 hydroxyapatite의 형성은 용액내 Mg²⁺이온이 재료의 표면으로 침적되어 Mg²⁺의 막을 형성하게 되고 이것이 Ca²⁺, P⁵⁻이온의 결정화를 방해하여 hydroxyapatite 형성을 방해한다고 보고하였다.

본 연구에서도 MgO가 많은 조성일수록 hydroxyapatite 결정의 형성이 지연되거나 형성이 안되었는데 이것은 용액내 높은 Mg²⁺이온의 농도에 의한 영향

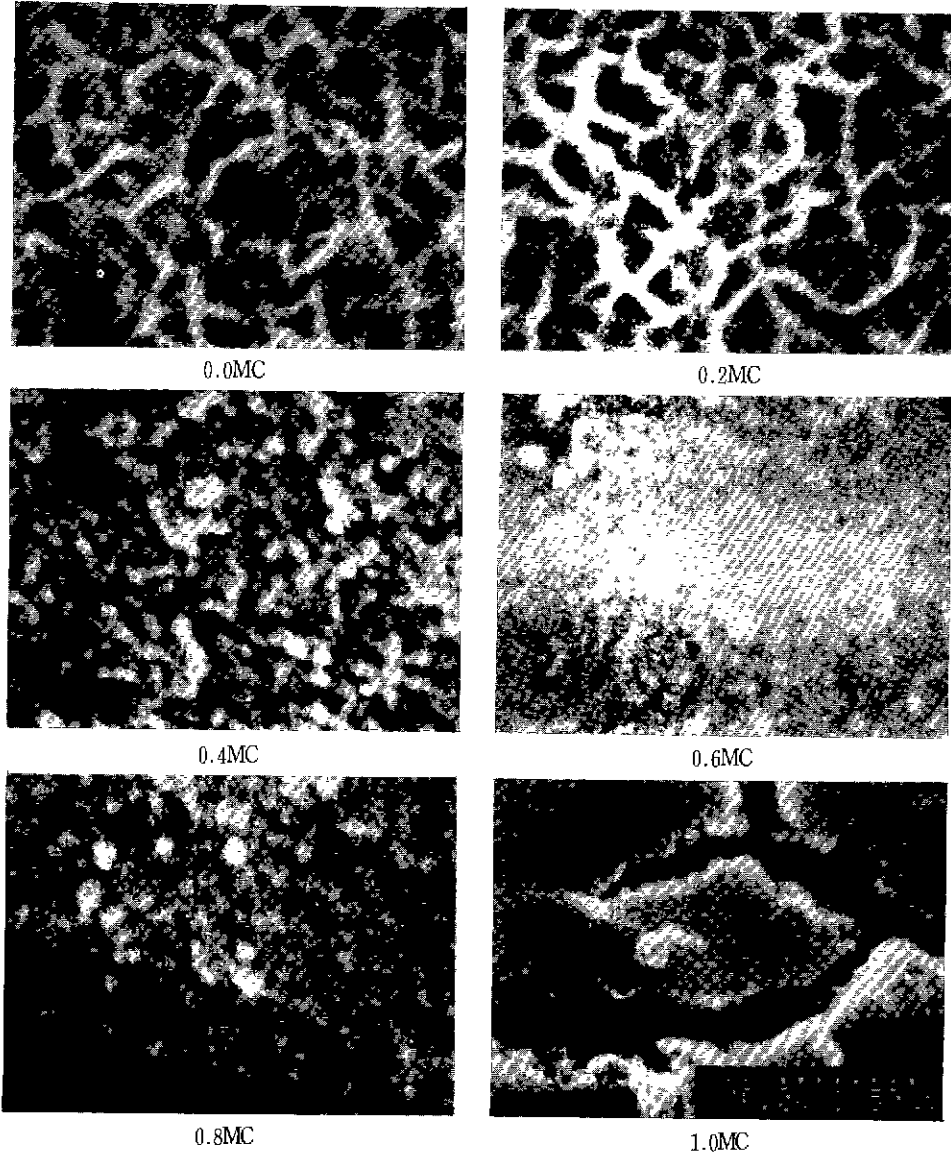


Fig.7 Scanning electron micrographs of the bioglass surfaces with various(MgO/CaO+MgO) mole percent ratio after 20 hours reaction,

을 받는 것으로, 유리표면에 Mg^{2+} 이온의 침적이 일어나 Mg^{2+} 의 막을 형성하고 이 막이 Ca^{2+} 와 P^{5+} 이온의 결집화를 방해하기 때문이라고 생각된다.

3.2.2. 반응층의 측정

모든 생체유리 시편을 Tris-완충용액에 400시간 반응시킬 후 표면에 생성된 hydroxyapatite의 생성 두께를 알아 보기 위하여, 반응시편을 에폭시수지에 함침시켜 절단하

여, 그 단면에 대하여 에너지 분산 분광분석(EDS)을 하였다. 그 결과 Si^{+} , Ca^{2+} , P^{5+} 성분에 의한 피이크를 인 있고 시편의 표면에 우선 분석할 선을 지정한 후 Si^{+} , Ca^{2+} , P^{5+} 이온들에 대한 에너지 분산 분광분석을 하여 Fig.8과 같은 스펙트리를 얻었다.

hydroxyapatite가 형성되는 조성인 0.4MC에서는 우리의 표면에 접근할수록 Ca^{2+} 와 P^{5+} 이온의 양이 급격히

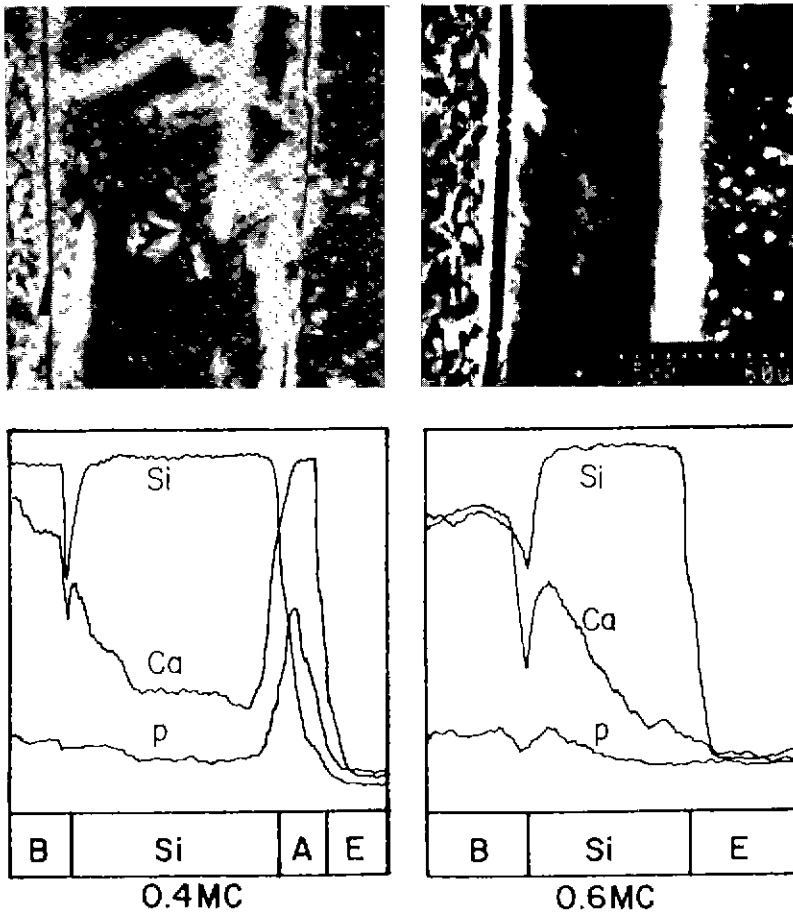


Fig. 8 Line profiles of EDS and micrographs of cross-sections of bioglasses after 400 hours reaction. B : Bioglass, Si : SiO₂, A : Hydroxyapatite, E : Mounting epoxy.

감소하다가 다시 급격히 증가하여 표면에 Ca²⁺와 P⁵⁺의 층이 형성됨을 알 수 있었다. 이 층은 표면에 hydroxyapatite 층이 있음을 나타내는 것이고 그 뒷면에 Ca²⁺와 P⁵⁺의 양이 감소한 부분은 SiO₂ 층이 형성됨을 나타낸다. 그러나 0.6MC와 같이 hydroxyapatite가 생성되지 않는 조성에서는 Ca²⁺와 P⁵⁺ 이온의 양이 급격히 감소하여 표면까지 Ca²⁺와 P⁵⁺ 이온이 존재하지 않음을 나타내어 SiO₂의 층만이 있다는 것을 나타내었다. 이같은 실험을 통하여 얻어진 spectra로부터 hydroxyapatite 층과 SiO₂ 층의 두께를 측정하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

이 경우 hydroxyapatite 층은 0.0MC에서 0.4MC 조성에서만 생성되었고, SiO₂ 층은 모든 조성에서 생성되었다.

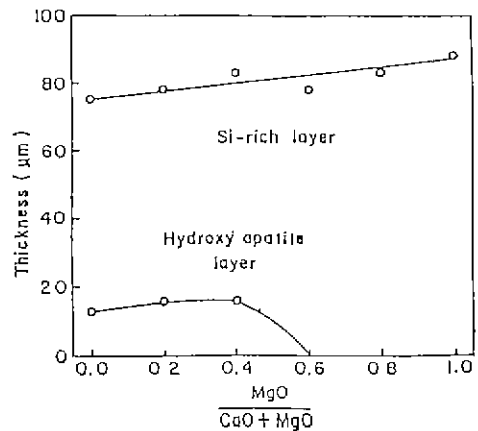


Fig. 9 Thickness of hydroxyapatite and silica rich layers of bioglasses with MgO/(CaO+MgO) mole percent ratio after 400 hours reaction.

생성된 hydroxyapatite 층은 13 μm 내지 16 μm 로 조성에 따른 큰 변화는 없었으며 SiO₂ 층은 80 μm 정도로 역시 MgO 증가에 따른 큰 변화는 나타나지 않았다. 이는 Ca²⁺를 Mg²⁺로 치환하는 것과 같은 알칼리토류 금속간의 치환이 유리의 화학적 내구성에는 큰 영향을 주지 않는 것이라고 예상할 수 있으며, 실제로 Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺를 각각 첨가한 소다 규산염 유리에서도 Na⁺ 이온 용출량을 측정할 결과 그 용출량이 크게 차이가 나지 않음이 보고되어 있다¹⁹⁾.

3.2.3. 이온용출량 측정

생체유리에 대하여 반응시간을 변화시키며 반응실험 후 그 용액들에 대하여 Ca²⁺, Mg²⁺, P³⁺ 이온 농도를 측정할 결과를 Fig. 10, 11, 12에 각각 나타내었다.

먼저 Ca²⁺ 이온 농도를 측정할 결과 0.8MC를 제외한 모든 조성에서 비슷한 용출속도를 나타내고 있으며, Mg²⁺ 이온 농도를 측정할 결과 hydroxyapatite 결정이 생성되는 조성에서는 40ppm 이하의 낮은 Mg²⁺ 이온 농도를 나타내고 있으며 그 용출속도도 늦음을 알 수 있다. 그러나 hydroxyapatite 결정이 생성되지 않는 조성에서는 급격한 용출속도를 나타내고 있으며 Mg²⁺ 이온의 농도도 높음을 알 수 있다.

이때 CaO 대신 MgO가 반정도 치환된 조성에서 Ca²⁺와 Mg²⁺의 용출량을 비교하면 Tris-완충용액에 20시간

반응하였을 때 Ca²⁺는 약 80ppm이 용출되었고 Mg²⁺는 약 40ppm이 용출되어 Ca²⁺의 용출이 쉽게 일어남을 알 수 있다. 이는 Mg²⁺가 Raman 분광분석에서 논하였듯이

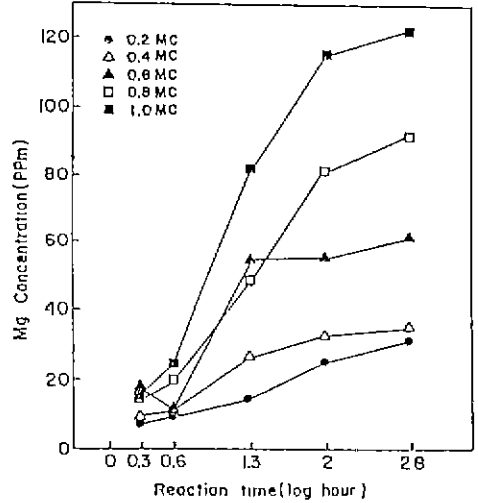


Fig. 11 Magnesium-ion concentration in reacted solution versus reaction time for various MgO/(CaO+MgO) mole percent ratio.

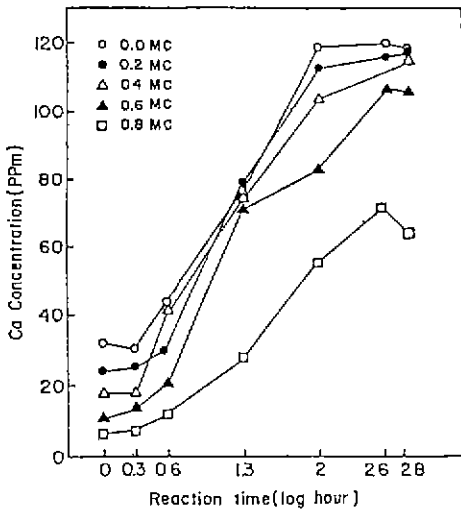


Fig. 10 Calcium-ion concentration in reacted solution versus reaction time for various MgO/(CaO+MgO) mole percent ratio.

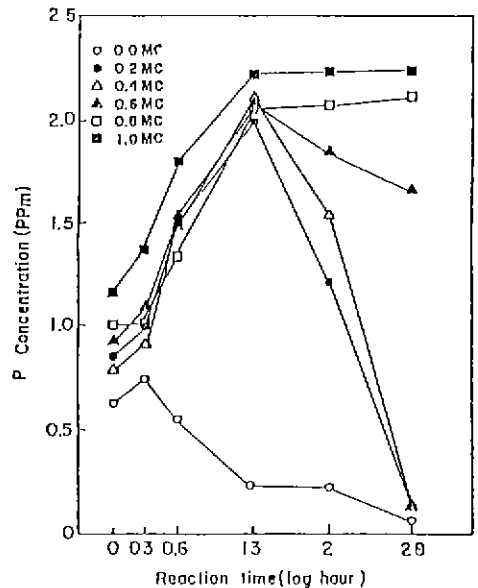


Fig. 12 Phosphorus-ion concentration in reacted solution versus reaction time for various MgO/(CaO+MgO) mole percent ratio.

유리구조내에서 망목형성체인 $[MgO_4]$ 를 형성함을 나타내고 있다. 그러나 MgO가 많이 치환된 조성에서는 Mg^{2+} 의 용출이 많아지는데 이는 유리구조 내에서 Mg^{2+} 가 수식체의 역할을 하기 때문이라 생각된다.

P^{5+} 이온의 농도를 측정된 결과 MgO가 첨가되지 않은 0.0MC의 경우 hydroxyapatite가 형성되는 2시간에서부터 P^{5+} 이온의 농도가 계속 감소하였고, MgO가 첨가된 조성으로 hydroxyapatite 결정이 생기는 0.2MC와 0.4MC는 20시간 이후 급격한 P^{5+} 이온 농도의 감소를 나타내고 있다. P^{5+} 이온 농도의 감소는 용액내 P^{5+} 이온이 유리표면으로 침전되어 hydroxyapatite 결정 형성에 기여하고 있음을 알 수 있다. Kim¹¹⁾ 등에 의하면 실험의 0.0MC조성과 같은 조성인 45S5유리의 경우 2시간 반응에서부터 최초로 hydroxyapatite 결정이 형성되고 그때 반응용액내의 P^{5+} 이온 농도가 가장 높게 나타남을 보고하였다. 본 실험에서도 0.0MC 유리의 경우 2시간 반응 실험후 P^{5+} 이온 농도가 가장 높게 나타났으며 hydroxyapatite 최초형성 시간은 2시간이 됨을 알 수 있었다. Mg^{2+} 이온 농도를 측정된 결과 hydroxyapatite 결정이 생성되는 조성에서는 40ppm 이하의 낮은 Mg^{2+} 이온 농도를 나타내고 있으며 그 용출속도도 늦음을 알 수 있다. 그러나 hydroxyapatite 결정이 생성되지 않는 조성에서는 급격한 용출속도를 나타내고 있으며 Mg^{2+} 이온의 농도도 높음을 알 수 있다.

4. 결 론

bioglass 조성(46.1%SiO₂, 26.9%CaO, 24.4%Na₂O, 2.6%P₂O₅, 물비)중 CaO를 MgO로 치환첨가하여 그에 따른 구조 및 물성의 변화와 hydroxyapatite 형성과정을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Raman 분광분석에서, CaO를 MgO로 치환첨가함에 따라 유리구조내 비가교산소 부분이 감소하지만 구조의 불규칙성은 더욱 증가하였다.
- 2) 열팽창계수, 연화점의 성질은 치환비가 0.4인 부근에서 혼합산화물 효과를 나타내었다.
- 3) Tris-원충용액에 이들 유리들을 반응시킨 결과 MgO의 치환비가 높은 조성일수록 hydroxyapatite 형성시간이 지연되었고 치환비가 0.4인 조성까지만 hydroxy apatite가 형성되었다.
- 4) SiO₂-rich 층의 두께는 MgO의 치환첨가에 따른 큰

변화가 없었으며, 반응 용액에 Mg^{2+} 이온의 농도가 40 ppm 이상인 경우에는 hydroxyapatite 결정이 형성되지 않았다.

「감사의 글」

이 연구는 1988년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술 연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다

REFERENCES

1. L.L. Hench, "Ceramic Implants for Humans," *Advanced Ceramic Mater.*, **1** (4) 306-310, 325 (1986).
2. J.B. Park, *Biomaterials Science and Engineering*, Plenum Press, New York, pp.1-10 (1984).
3. M.M. Walker, An Investigation into the Bonding Mechanisms of Bioglass., Master Thesis, Florida Univ., (1977)
4. W.C. LaCourse, "A Defect Model for the Mixed Alkali Effect," *J. Non-Cryst Solids*, **95 & 96** 905-912 (1987).
5. Gerhard Tomandl and Helmut A. Schaeffer, "The Mixed-Alkali Effect-A Permanent Challenge," *J Non-Cryst. Solids*, **73**, 179-196 (1985).
6. R.H. Doremus, "Mixed-Alkali Effect and Interdiffusion of Na and K ions in Glass," *J. Amer. Ceram. Soc.*, **57** (11) 478-480 (1974).
7. C.T. Moynihan and A.V. Lesikar, "Weak-Electrolyte Models for the Mixed-Alkali Effect in Glass," *J Amer. Ceram. Soc.*, **64** (1) 40-46 (1981).
8. A.H. Dietzel, "On the So-called Mixed Alkali Effect," *Phys. Chem. Glasses*, **26** (6) (1983).
9. T.R. Parsons and Yoshiaki Maita and C.M. Lalli, *A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis*, Pergamon press, pp.22-25 (1980)
10. 임기홍, 황진명, 김철영, "P₂O₅ 함량에 따른 Bioglass의 구조분석 및 물성측정," *한국요업학회지*, **26** (4) 559-567 (1989).
11. C.Y. Kim, A.E. Clark and L.L. Hench, "Early

- Stages of Calcium Phosphate Layer Formation in Bioglasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **113** 195-202 (1989).
12. S.A. Brawer and W.B. White, "Raman Spectroscopic Investigation of the Structure of Silicate Glasses, I : The Binary Alkali Silicate," *J. Chem. Phys.*, **63** (6) 2421-2432 (1975).
 13. S.A. Brawer and W.B. White, "Raman Spectroscopic Investigation of the Structure of Silicate Glasses, II : Soda-Alkaline Earth-Alumina Ternary and Quaternary Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **23**, 261-278 (1977).
 14. T. Furukawa, K.E. Fox and W.B. White, "Raman Spectroscopic Investigation of the Structure of Silicate Glasses, II : Raman Intensities and Structural Units in Sodium Glasses," *J. Chem. Phys.*, **75** (7) 3226-3237 (1981).
 15. T. Furukawa and W.B. White, "Vibrational Spectra and Glass Structure," *J. Non-Cryst. Solids*, **38, 39**, 87-92 (1980).
 16. H. Scholze, *Glass Nature, Structure and Property*, Translated by J.H. Lee, Bando Pub., p.113 (1989).
 17. M.B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, Glass Science and Technology, Elsevier, **7**, 44 (1984).
 18. T. Kasuka, K. Nakagawa, M. Yoshida and E. Miyade, "Compositional Dependence of Formation of an Apatite Layer on Glass-Ceramics in Simulated Physiological Solution," *J. Mater. Sci.*, **22**, 3721-3724 (1987)
 19. A. Paul, *Chemistry of Glass*, Chapman and Hall, pp.191-196 (1990).