

CaO-SiO₂-P₂O₅계 바이오 시멘트 유리의 조성이 경화 및 Hydroxyapatite 형성에 미치는 영향

박상종 · 김철영

인하대학교 무기재료공학과
(1994년 3월 30일 접수)

Compositional Effects of CaO-SiO₂-P₂O₅ Bioactive Cement on Hardening and Hydroxyapatite Formation

Sang-Jong Park and Cheol-Young Kim

Dept. of Ceramic Engineering Inha University
(Received March 30, 1994)

요 약

현재 CaO-SiO₂-P₂O₅계 유리와 ammonium phosphate 용액을 반응시켜 제조된 biocement는 생체친화성이 있으며 강도도 높다는 보고가 있다. 그러나 CaO-SiO₂-P₂O₅계만을 중심으로 했기 때문에 다른 성분이 첨가될 때의 경화 현상과 hydroxyapatite 형성에 대해서는 연구가 되어있지 않다. 따라서 본 연구에서는 CaO-SiO₂계 유리에서 MgO, P₂O₅ 등의 성분을 치환 첨가시킨 후 이들 유리분말을 ammonium phosphate 용액과 반응시켰을 때의 경화 및 이들 경화체를 tris-완충용액과 반응시켰을 때 hydroxyapatite 형성에 대하여 연구하였다. CaO-SiO₂계 유리를 ammonium phosphate 용액에 반응시킬 경우 CaO의 양이 50 mole% 이상일 때에만 CaNH₄PO₄·H₂O 결정이 생성되었고, CaO의 양이 50 mole% 이하에서는 ammonium phosphate 용액이 유리와 반응없이 결정화된 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정만이 생성되었다. 또한 P₂O₅의 양이 증가할수록 CaNH₄PO₄·H₂O 결정이 잘 생성되었다. 이들 경화체를 tris-완충용액에 반응시킬 경우 CaNH₄PO₄·H₂O 결정이 형성되었던 biocement에서만 hydroxyapatite가 빠르게 형성되었다. 한편, MgO의 양이 증가함에 CaNH₄PO₄·H₂O 결정은 줄어들었으며 MgNH₄PO₄·6H₂O 결정이 생성되었다. 그리고 이들 시편을 tris-완충용액에 반응시키면 CaNH₄PO₄·H₂O 결정은 hydroxyapatite로 변화하였으나 MgNH₄PO₄·6H₂O 결정은 tris-완충용액에 어떠한 영향도 받지 않고 그대로 존재함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

It has been reported that a biocement obtained by mixing CaO-SiO₂-P₂O₅ glass powder and ammonium phosphate solution has biocompatibility as well as high strength. However, the compositional dependence on its hardening and hydroxyapatite formation phenomena has not been studied. Therefore, the main objective of this work is to study the effects of P₂O₅, MgO in CaO-SiO₂ system glass on the hardening and hydroxyapatite formation. When more than 50 mole% of CaO containing CaO-SiO₂ glasses was reacted with ammonium phosphate solution, CaNH₄PO₄·H₂O crystal was formed, but the glass with less than 50 mol% of CaO formed (NH₄)₂HPO₄ and NH₄H₂PO₄ crystals which are derived from ammonium phosphate solution without reacting with the glasses. As the amount of P₂O₅ in CaO-SiO₂-P₂O₅ glass system was increased, the formation of CaNH₄PO₄·H₂O crystal was enhanced. When those hardened samples were reacted with tris-buffer solution, hydroxyapatite was obtained only for the sample with CaNH₄PO₄·H₂O. While the substitution of MgO for CaO decreased the formation of CaNH₄PO₄·H₂O crystal. MgNH₄PO₄·H₂O crystal was formed in high MgO containing glass, which did not react with tris-buffer solution.

1. 서 론

뼈결함(bone defect)이 생기면 그 장소를 메꾸기 위

하여 인공 이식재료가 필요한데 이 때 사용하는 재료로 polymethylmethacrylate(PMMA)를 아미노산이나 collagen 등과 섞어서 사용하고 있다¹⁾. 그리고 금속으로된 hip

joint를 빼에 이식할 때도 금속 표면에 PMMA 또는 석고를 코팅하여 사용하고 있다. 그러나 PMMA는 강도는 80 MPa(압축강도) 정도로 좋으나 생체세포와의 친화성이 좋지 못하여 오랜 시간이 지나면 생체조직과 분리되어 안정성을 잃게 되고 curing시 유출된 monomer가 몸에 해로운 것으로 알려져 있다²⁾. 따라서 생체 친화성도 있으면서 PMMA보다 강도도 더 우수한 표면활성 시멘트를 얻으려는 연구가 활발히 수행되고 있다⁴⁾.

최근 소개되고 있는 표면활성 bioceramics는 생체 이식시 표면에 hydroxyapatite가 생성되면서 생체세포와 결합하는 좋은 특성을 갖고 있다. 이러한 bioceramics의 일부가 biocement로도 응용되고 있다. 즉, tricalcium phosphate, hydroxyapatite 등이 biocement로 이용되고 있으나 기계적 강도가 낮고 경화특성이 좋지 못하여 hip joint 코팅재료 등으로 사용할 수는 없고 bone filler로 이용하고 있다³⁾. Hydroxyapatite의 경우 plasma 코팅을 하여 사용하기도 하나 뼈와의 결합 반응속도가 느린 것이 문제가 되고 있다.

따라서 표면활성 생체유리를 표면활성 시멘트로 이용하려는 노력이 진행되고 있다. 즉, 53.6% CaO·38.1% SiO₂·7.7% P₂O₅·0.6% CaF₂(mole%) 조성의 유리를 분쇄하여 분말로 만든 후 이를 ammonium phosphate 용액과 반응시켜 제조된 표면활성 시멘트는 생체친화성도 좋으며 강도도 PMMA와 거의 비슷하다는 사실이 Kokubo에 의해 보고되었다⁵⁾. 그러나 CaO-SiO₂-P₂O₅계만을 중심으로 했기 때문에 조성을 변화시켰을 때 이들 조성이 유리 분말과 ammonium phosphate 용액과의 반응시 경화현상과 그리고 이를 tris-완충용액에 반응시켰을 때

의 hydroxyapatite 형성에 대한 연구는 이루어 진적이 없는 상태이다.

따라서 본 연구에서는 CaO-SiO₂계 유리에서 CaO의 영향과, SiO₂ 및 CaO를 P₂O₅ 및 MgO로 치환시켰을 때 이들이 경화 및 hydroxyapatite 형성에 미치는 영향을 검토하는 것을 목적으로 하고 있다.

2. 실험방법

2.1. 유리의 용융 및 분말의 제조

유리조성이 경화현상 및 hydroxyapatite 형성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 먼저 CaO-SiO₂계(CS계) 유리를 기초로 하여 CaO를 변화시키면서 다양한 유리를 얻었으며, 이 CS계 중 53% CaO·47% SiO₂를 택하여 SiO₂ 대신 P₂O₅를 2, 5, 7 mole% 치환첨가한 CaO-SiO₂-P₂O₅계(CSP계)의 유리를 만들어 P₂O₅의 치환첨가에 의한 영향을 연구하였다. 그리고 CaO 이외의 2가 산화물의 영향을 알아보기 위해 CSP계중 56%·CaO 36% SiO₂·8% P₂O₅를 택하여 CaO 대신 MgO를 5.6, 11.2, 16.8 mole% 치환첨가한 CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO계(CSPM계)의 유리를 만들어 MgO의 치환첨가에 의한 영향을 연구하였으며 이들 유리 조성을 Table 1에 나타내었다. 유리를 제조하기 위한 원료로는 SiO₂, H₃PO₄, CaCO₃, MgO의 일급 시약을 사용하였다.

유리시편은 Table 1에 나타낸 조성을 칭량하여 잘 혼합한 후 Pt-Rh 도가니에서 MoSi₂ 발열체를 사용한 전기로를 이용하여 용융하였다. 용융온도는 조성에 따라 1,500~1,600°C로 하였으며, 2시간 동안 용융한 후 급냉

Table 1. Biocement Batch Composition

(mole%)

System	Sample number	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	MgO
CaO-SiO ₂	C40 S60	40	60	-	-
	C50 S50	50	50	-	-
	C53 S47	53	47	-	-
	C56 S44	56	44	-	-
CaO-SiO ₂ -P ₂ O ₅	C53 S47 P0	53	47	0	-
	C53 S45 P2	53	45	2	-
	C53 S42 P5	53	42	5	-
	C53 S40 P7	53	40	7	-
CaO-SiO ₂ -P ₂ O ₅ -MgO	CSPM 0	56	36	8	0
	CSPM 5.6	50.4	36	8	5.6
	CSPM 11.2	44.8	36	8	11.2
	CSPM 16.8	39.2	36	8	16.8

하여 유리를 얻었다. 유리의 균질도를 증진 시키기 위하여 1차 용융물을 분쇄하여 1차용융 때와 같은 조건으로 2차용융을 행하였다. 2차 용융이 끝난 이들 유리들을 분쇄하여 37 μm이하의 크기를 갖는 분말을 제조하여 사용하였다.

2.2. 경화현상 분석

일급 시약의 (NH₄)₂HPO₄, 60.1 g, NH₄H₂PO₄, 5.0 g을 물 100 cc에 넣어서 자석 교반기를 이용하여 1시간 동안 교반하여 ammonium phosphate 용액(APS)을 준비하였다.

2.1절에서 얻은 유리분말과 위에서 얻은 ammonium phosphate 용액을 섞어서 경화체를 제조하였다. 그 방법은 아크릴 판위에 사각으로 만든 아크릴 틀을 올려 놓은 후 유리분말과 ammonium phosphate 용액을 혼련하여 채워 넣고 다시 다른 아크릴판으로 덮어 공기 중에서 적당시간 방치하여 경화체를 만들었다. 이렇게 제조된 경화체에 대해서 X-선 회절분석, 적외선 반사 분광분석, 주사 전자현미경 등으로 관찰하였다.

2.3. Hydroxyapatite 형성 관찰

위에서 얻은 경화체를 테프론 선으로 묶어서 tris-완충용액을 넣은 폴리에틸렌 용기내에 침적하여 반응시켰다. 이 때 반응온도는 37°C로 유지하였으며 시편표면과 반응액의 비는 0.1 cm⁻¹로 고정하여 실험하였다. Tris-완충용액 반응후 경화체 표면에생기는 hydroxyapatite의 형성을 X-선 회절분석, 적외선 반사 분광분석, 주사 전자현미경 등으로 관찰하였다.

본 실험에 사용된 tris-완충용액은 다음과 같이 준비하였다. 즉, 먼저 0.2몰의 trishydroxymethyl aminomethane 완충용액 (tris-완충용액)을 만들어 1,000 ml를 취하고 0.2몰의 HCl용액과 증류수를 각각 첨가하여 용액의 pH를 체액의 pH와 같은 7.2로 맞추면서 전체 용액의 양이 2,000 ml가 되도록 준비하였다

2.4. 반응표면의 특성평가

반응 시편에 형성된 결정상을 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석을 행하였으며, 이때 사용한 기기는 X-ray diffractometer(Philips Co., PW-1719)로서 CuKα(graphite filter), scanning speed : 5°/min., full scale : 500 cps, 2θ : 10~60°의 조건으로 분석하였다.

한편 이들 시편에대한 적외선 분광분석은 확산반사(diffused reflection) 약체서티가 부착된 적외선 반사 분광분석기로 하였으며 이때 사용한 기기는 10MX FT-

IR(Nicolet Instrument)이었으며, 분해능을 2 cm⁻¹로 하여 400~1,200 cm⁻¹의 영역에서 스펙트럼을 얻었다.

그리고 반응 표면에 대한 미세구조를 관찰하기 위하여 주사 전자현미경으로 시편의 표면을 관찰하였다. 시편의 표면은 Au 코팅하였으며 Hitachi제 X-650 주사 전자현미경을 사용하여 25 KV의 가속전압으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. CaO-SiO₂계 유리

CaO-SiO₂계 유리를 P⁵⁺ 이온이 포함된 유사생체용액(simulated body fluid)에 반응시킬 경우에는 유리표면에 hydroxyapatite가 형성될 수도 있으나 tris-완충용액을 사용할 경우 tris-완충용액에는 P⁵⁺ 이온이 없기 때문에 hydroxyapatite 형성을 관찰할 수가 없다⁶⁾. 그러나 CaO-SiO₂계 유리를 ammonium phosphate 용액과 섞어서 경화시킬 경우 P⁵⁻ 이온을 ammonium phosphate 용액으로부터 공급받아 hydroxyapatite 결정을 형성할 수 있다는 점에 착안하여 이계의 유리를 기초로 하여 연구하였다

Table 1에 나타난 조성의 CaO-SiO₂계 유리분말을 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄가 포함된 ammonium phosphate 용액과 혼련한 후 아크릴 판을 놓고 사각 아크릴로 된 틀안에 혼합물을 채워 넣은 후 다른 아크릴판으로 압착시켰다. 그리고 1시간 동안 공기중에 방치하여 반응시킨 시편에 대한 X-선 회절도를 Fig. 1에 나타내었다.

CaO가 50 mole% 이하인 조성에서는 화학적 내구성이 강해 ammonium phosphate 용액이 유리를 침식하지 못하여 유리에서 Ca²⁺ 이온이 용출이 되지 못하기 때문에 ammonium phosphate 용액이 유리와 반응없이 공기에 노출되면서 그대로 결정화된 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정만이 생성되었다. 그러나 CaO의 양이 50 mole% 이상인 조성부터 유리의 화학적 내구성 감소로 인하여 유리로부터 Ca²⁺ 이온이 용출되어 ammonium phosphate 용액과 반응하여 생성되는 결정상인 CaNH₄PO₄·H₂O 결정이 생성되었다. 그리고 CaO의 양이 증가함에 따라 유리의 구조는 약화되고 ammonium phosphate 용액으로 용출되어 나올 수 있는 Ca²⁺ 이온의 수가 늘어남에 따라 CaNH₄PO₄·H₂O 결정이 더 잘 생성되었다.

이들 CaO-SiO₂계 조성중 CaO의 양이 최대인 조성 즉, 56% CaO-44% SiO₂ 조성을 택하여 유리분말을 ammonium phosphate 용액과 혼련하여 1시간 공기중에 방치한 후 이 경화체를 tris-완충용액에 시간을 변화시키며

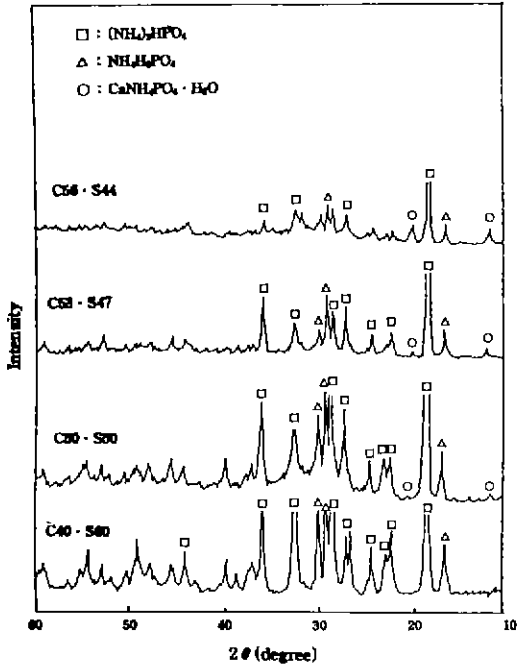


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for CaO-SiO₂ glasses after 1 hour of reaction in ammonium phosphate solution.

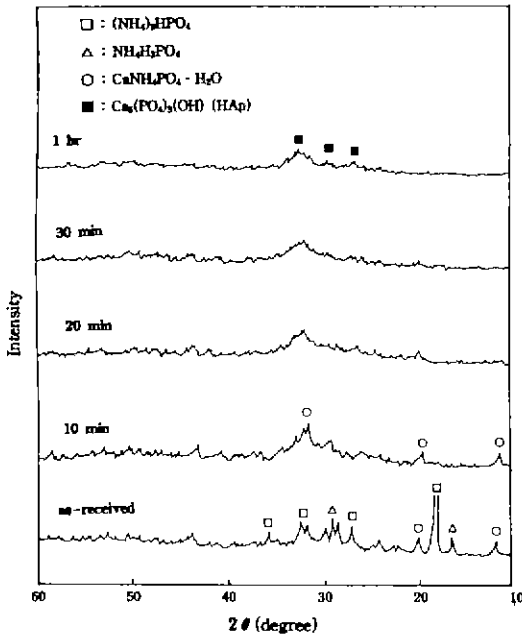


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for hardened 56CaO·44SiO₂ glass after reaction in tris-buffer solution for various time.

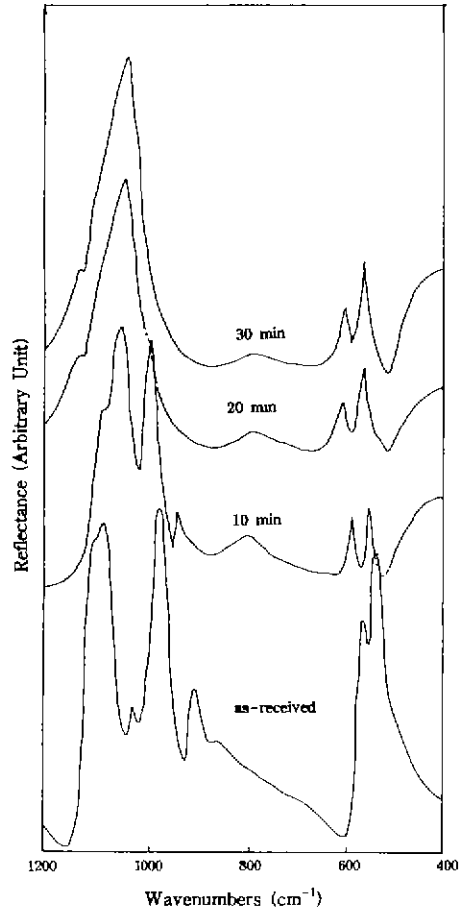


Fig. 3. FT-IRRS spectra for hardened 56CaO·44SiO₂ glass after reaction in tris-buffer solution for various time.

반응시켰다. 이들 시편의 반응표면에 대한 X-선 회절도를 Fig. 2에 나타내었다. Tris-완충용액에 10분간 반응시켰을 때에는 유리와 반응없이 표면에 생성되었던 원료인 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정은 전부 tris-완충용액에 녹아 없어지고 CaNH₄PO₄·H₂O 결정만이 존재하였으며, 20분 반응시부터 약하게나마 hydroxyapatite 결정 피크를 관찰할 수 있다.

이들 시편에 대한 적외선 반사 분광분석으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Tris-완충용액에 10분 반응시켰을 때 ammonium phosphate 용액의 결정화에 의한 피크로 생각되는 스펙트라가 CaNH₄PO₄·H₂O 결정으로 보이는 스펙트라로 변하였으며, 이는 Fig. 2의 X-선 회절도와 잘 일치하였다. 즉, tris-완충용액과의 반응은

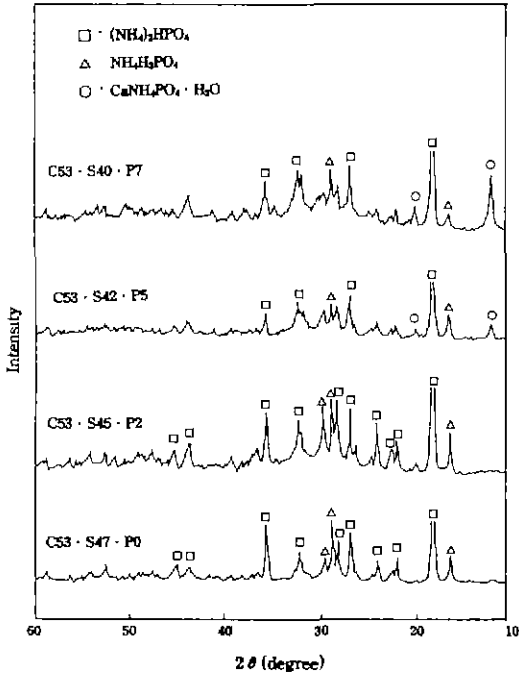


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for 53CaO·(47-x)SiO₂·xP₂O₅ glasses after 1 hour of reaction in ammonium phosphate solution.

기에는 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정 등은 tris-완충 용액에 빠르게 녹아서 CaNH₄PO₄·H₂O 결정만이 존재하고 있었으며 이 때 P-O 굽힘진동에 해당되는 hydroxyapatite의 특성 피크인 602 cm⁻¹, 565 cm⁻¹가 생기는 것으로 보아 X-선 회절도에서는 잘 나타나지는 않았지만 적외선 분광분석에 의하면 이 때부터 hydroxyapatite의 형성이 일부 이루어지고 있다고 생각할 수 있다⁷⁾. Tris-완충용액에 20분 반응시부터는 CaNH₄PO₄·H₂O 결정상을 발견할 수 없었고, hydroxyapatite 특성 피크만이 관찰되어서, 이로서 CaNH₄PO₄·H₂O 결정이 hydroxyapatite로 전이되었다고 생각되어진다.

CaO의 양이 50 mole% 이하인 조성 즉, CaNH₄PO₄·H₂O 결정의 생성없이 유리화 미반응된 원료인 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄가 단지 수분의 증발에 의해 결정화되었던 조성을 tris-완충용액에 반응시킬 경우에는 이들 결정이 tris-완충용액에 녹아 유리분말이 서로 결합이 되지 않고 흩어짐을 관찰할 수 있다. 그러나 유리분말과 ammonium phosphate 용액간의 반응에 의해 생성된 CaNH₄PO₄·H₂O 결정은 유리분말을 서로 연결하여 주고 tris-완충 용액에 반응시킬 경우 녹지 않으며 빠르게 hydroxyapatite로 변화되는 것으로 생각할 수 있다.

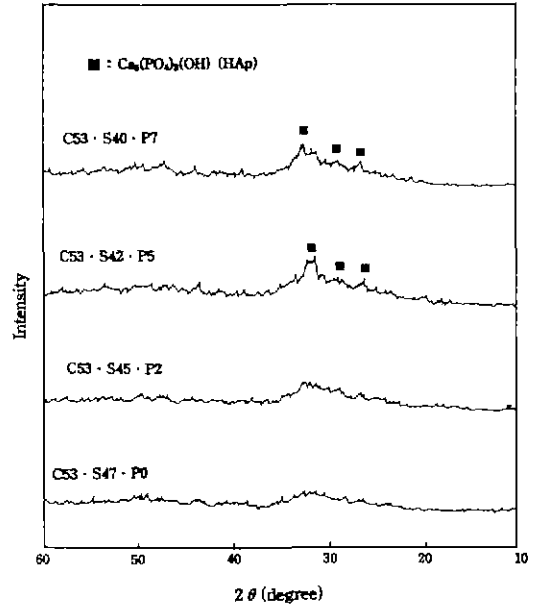


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for hardened 53CaO·(47-x)SiO₂·xP₂O₅ glasses after 20 min of reaction in tris-buffer solution.

3.2. CaO-SiO₂-P₂O₅계 유리

P₂O₅의 영향을 알아보기 위하여 CaO-SiO₂계중 53% CaO·47% SiO₂ 조성의 유리를 택하여 SiO₂ 대신 P₂O₅를 2, 5, 7 mole% 치환첨가한 유리분말(Table 1 참조)을 ammonium phosphate 용액과 혼련하여 성형한 후 1시간 동안 반응시켰을 때의 X-선 회절도를 Fig. 4에 나타내었다. P₂O₅의 양이 증가할수록 유리로부터 Ca²⁺ 이온의 용출이 용이하게 되어 유리화 미반응된 원료인 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정 피크는 줄어들고, 유리화 ammonium phosphate 용액이 반응하여 유리로부터 Ca²⁺ 이온을 공급받아 생성된 CaNH₄PO₄·H₂O 결정 피크는 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 또한 이 시편들을 tris-완충용액에 20분 반응시킨 후 그 표면에 대한 X-선 회절도를 Fig. 5에 나타내었다. P₂O₅가 0% 또는 2% 포함된 유리에서는 2θ=30° 근처에서 유리의 특성인 bump만이 보이는 것으로 보아 유리화 반응없이 결정화된 원료인 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정은 tris-완충용액에 녹아서 사라짐을 관찰할 수 있으며, P₂O₅의 양이 많은 조성일수록 즉, CaNH₄PO₄·H₂O 결정이 잘 생성된 시편에서는 hydroxyapatite 형성이 잘 됨을 관찰할 수 있다.

이들 CaO-SiO₂-P₂O₅계 조성중 53% CaO·40% SiO₂·7% P₂O₅ 조성을 택하여 유리분말을 ammonium phosphate 용액과 혼련하여 성형한 후 공기중에 1시간 방

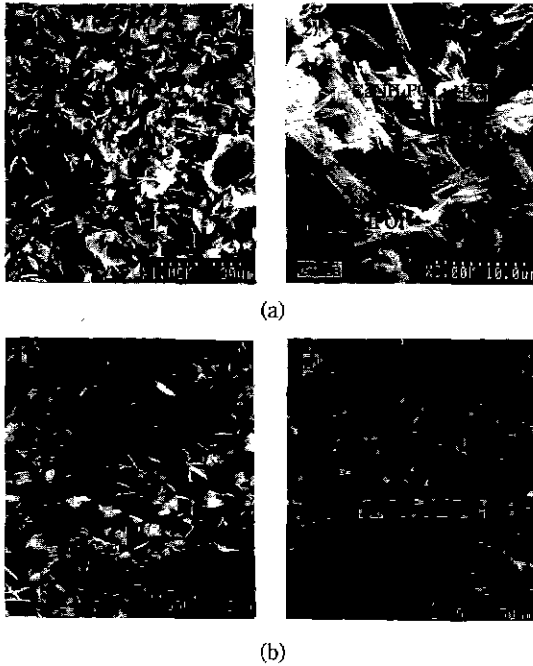


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the bio cement surface obtained from 53%CaO, 40%SiO₂, 7% P₂O₅ glass powder (a) after 1 hour reaction in ammonium phosphate solution. 1) low magnification, 2) high magnification. (b) after 10 min reaction in tris-buffer solution. 1) low magnification, 2) high magnification.

치하였을 때와, 이를 tris-완충용액에 10분 반응시킨 후 이를 주사 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 유리분말을 ammonium phosphate 용액과 혼련하였을 때에는 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정과 유리 입자를 서로 연결해 주는 것으로 생각되는 침상형의 CaNH₄PO₄·H₂O 결정을 관찰할 수 있다. 그리고 이들을 tris-완충용액에 10분 반응시킨 결과 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정은 관찰할 수 없으며, CaNH₄PO₄·H₂O 결정과 hydroxyapatite의 전형적인 형상을 관찰할 수 있다.

이 결과는 유리와 반응없이 ammonium phosphate 용액이 수분의 증발에 의해 결정화된 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정은 tris-완충용액에 빠르게 녹아 사라지고 CaNH₄PO₄·H₂O 결정은 hydroxyapatite로 변화한다는 Fig. 4과 Fig. 5의 X-선 회절도의 결과와 일치하고 있다.

3.3. CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO계 유리

56% CaO·44% SiO₂ 조성을 택하여 CaO 대신 MgO를 치환첨가시켜 MgO의 영향을 알아보려 하였으나 MgO가

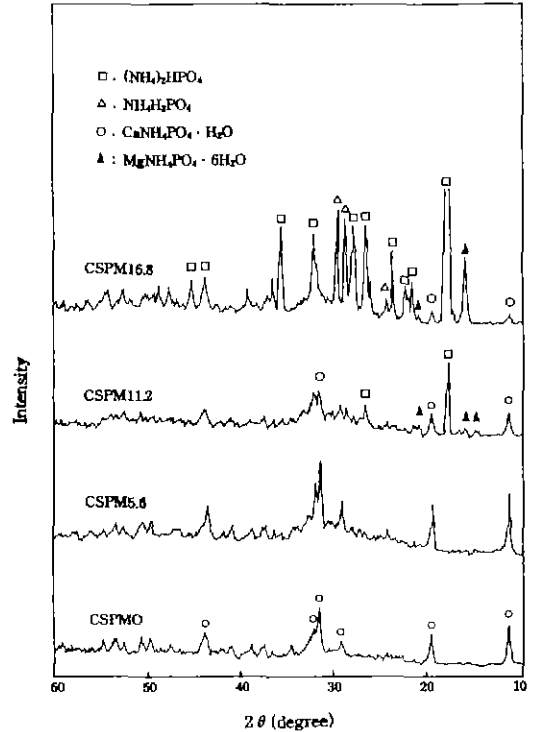


Fig. 7. X-ray diffraction patterns for the CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO glasses after 1 hour of reaction in ammonium phosphate solution.

치환첨가됨에 따라 경화가 전혀되지 않고 유리와 미반응된 ammonium phosphate 용액의 원료인 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정이 생성되었고, 이를 tris-완충용액에 반응시킬 경우 형태를 잃고 풀어짐을 관찰하였다. 따라서 CaO-SiO₂-P₂O₅계에서 CaO와 P₂O₅가 최대량 포함되어 경화가 가장 잘 되었던 즉, CaNH₄PO₄·H₂O 결정이 가장 잘 생성되었던 조성을 택하여 MgO의 영향을 조사하였다.

CaO-SiO₂-P₂O₅계 유리중 CaNH₄PO₄·H₂O 결정이 잘 형성되었던 56% CaO·36% SiO₂·8% P₂O₅ 조성의 유리에서 CaO 대신 MgO를 5.6, 11.2, 16.8 mole% 치환첨가한 유리분말(Table 1참조)을 ammonium phosphate 용액과 혼련하여 성형한 후 1시간 동안 공기중에 방치시켰을 때의 X-선 회절도를 Fig. 7에 나타내었다.

MgO가 없거나 5.6 mole% 치환된 경우에는 CaNH₄PO₄·H₂O 결정만이 생성되었으나 MgO의 양이 증가함에 따라 유리와 반응없이 결정화된 (NH₄)₂HPO₄ 및 NH₄H₂PO₄ 결정 피크가 증가하고 CaNH₄PO₄·H₂O 결정 피크는 감소함을 관찰할 수 있다. 따라서 MgO의 첨가

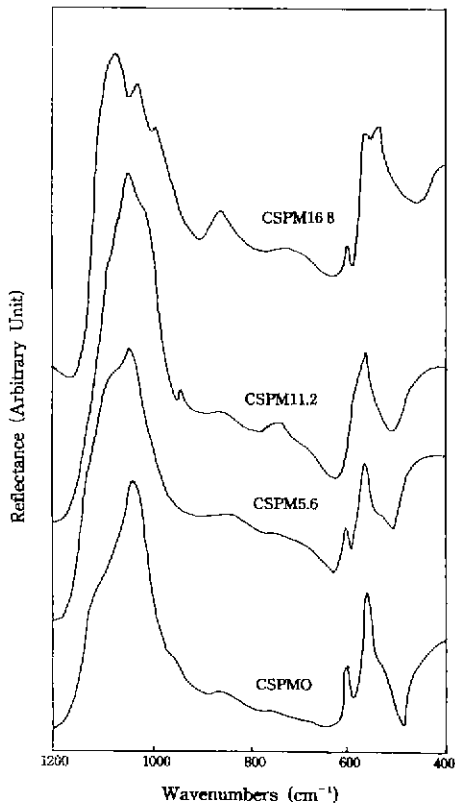


Fig. 8. FT-IRRS spectra for the hardened CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO glasses after 10 min of reaction in tris-buffer solution.

량이 많아짐에 따라 유리로부터의 Ca²⁺ 이온의 용출이 적어 유리 및 ammonium phosphate 용액과의 반응이 잘 안된다는 것을 알 수 있다. 그러나 MgO의 첨가량이 11.2,

16.8 mole%로 증가함에 따라 유리에서 Mg²⁺ 이온이 용출되어 ammonium phosphate 용액과 반응하여 생성된 MgNH₄PO₄·6H₂O 결정을 관찰할 수 있다.

MgO 분말과 여러 종류의 ammonium phosphate를 반응시킬 경우 생성되는 반응 생성물은 MgNH₄PO₄·6H₂O(struvite), MgNH₄PO₄·H₂O(dittmarite), Mg(NH₄)₂(HPO₄)₂·4H₂O(scherterite), Mg₃(PO₄)₂·4H₂O, MgHPO₄·3H₂O(newberyite) 결정 등이 있으며, 이중 MgNH₄PO₄·6H₂O 결정이 경화가 가장 잘 된다고 한다¹⁾. 또한 최소한 MgO 분말과 monoammonium phosphate를 반응시킬 경우 처음에는 MgNH₄PO₄·H₂O 결정이 생성되며, 수분이 충분히 존재할 경우 MgNH₄PO₄·6H₂O 결정으로 전환된다는 보고도 있다²⁾.

따라서 CaO-SiO₂-P₂O₅계 유리에서 CaO대신 MgO가 치환됨에 따라 구조의 강화 때문에 유리에서 용출되어 나오는 Ca²⁺ 이온의 양이 적어 이들이 ammonium phosphate 용액과 반응하여 소량의 CaNH₄PO₄·H₂O 결정을 생성하고, 유리에서 용출되어 나온 Mg²⁺ 이온이 ammonium phosphate 용액과 반응하여 위에서 언급한 여러 종류의 반응 생성물중 MgNH₄PO₄·6H₂O 결정만이 생성되었다고 생각된다.

MgO가 0, 5.6, 11.2, 16.8 mole% 치환됨에 따라 조성의 유리분말을 ammonium phosphate 용액과 공기중에서 1시간 동안 경화시킨 후 tris-완충용액에 10분 동안 반응시킨 후 적외선 반사 분광분석을 Fig. 8에 나타내었다. MgO가 없거나 5.6 mole% 치환됨에 따라 조성에서는 반응 10분만에 P-O 굽힘진동에 해당하는 602 cm⁻¹, 565 cm⁻¹ 피크가 생성되는 것으로 보아 hydroxyapatite가 형성됨을 알 수 있다. MgO가 16.8% 첨가된 시편의 tris-완충용액 반응후 적외선 분광분석 결과가 반응전 적외선

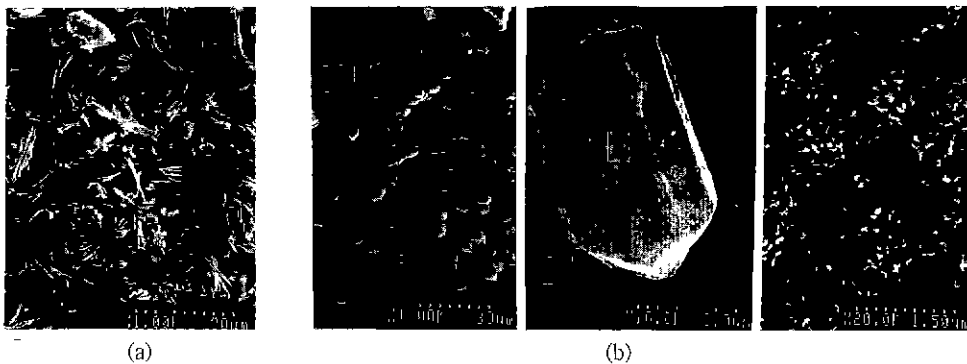


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the biocement surfaces obtained from CSPM11.2 glass powder. (a) after 1 hour reaction in ammonium phosphate solution, (b) after 3 hour reaction in tris-buffer solution [A: CaNH₄PO₄·H₂O, B: MgNH₄PO₄·6H₂O, C: HAp]

분광분석 결과와 비슷한 것으로 보아 새로 생성된 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 결정은 tris-완충용액에 용해하지 않은 것으로 판단된다. MgO가 11.2% 첨가된 경우 hydroxyapatite 피이크와 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 결정의 복합형태를 나타내는 것으로 보아 이 조성에서도 일부 hydroxyapatite가 형성되었다고 생각할 수 있다. CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO계 조성중 MgO가 CaO 대신 11.2 mole% 치환첨가된 유리분말을 ammonium phosphate 용액과 1시간 동안 경화시켰을 때와 이를 tris-완충용액에 3시간 반응시킨 후 이를 주사 전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 유리분말과 ammonium phosphate 용액을 1시간 공기중에 방치 후의 주사 전자현미경 사진에서 볼 수 있듯이 유리입자를 연결해주는 침상형의 $CaNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 결정과 Mg^{2+} 이온이 ammonium phosphate 용액으로 용출되어 생성된 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 결정을 관찰할 수 있다. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 결정의 형상은 scroll-tubular 형태로 이들이 서로 엉켜 있다는 보고¹⁰⁾와 수 μm 의 크기로 모서리가 뾰족한 결정이라는 보고가 있다¹¹⁾. 본 실험에서 관찰한 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 결정의 형상은 6각 주상형태로서 후자의 형상과 일치하였다.

그리고 이들을 tris-완충용액에 3시간 반응시킨 후에도 주사 전자현미경으로 관찰한 결과 6각 주상형태의 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 결정은 tris-완충용액에 영향을 받지 않고 그대로 관찰되었으며 이 결정 주위에 전형적인 hydroxyapatite의 형상이 관찰되었다. 이로써 침상형의 $CaNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 결정은 tris-완충용액내에서 hydroxyapatite로 변하고 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 결정은 녹지않고 hydroxyapatite와 공존함을 알 수 있다.

4. 결 론

CaO-SiO₂계유리조성에서 P₂O₅, MgO를 치환 첨가하여 얻은 유리분말을 ammonium phosphate 용액과 섞어 혼련하였을 때의 경화현상과 이들 시편을 tris-완충용액에 반응시켰을 때의 hydroxyapatite 형성에 대해 연구한 결론은 다음과 같다.

1. 경화체를 만들 때 CaO-SiO₂계 유리에서는 CaO가 50 mole% 이상 첨가되었을 때 그리고 CaO-SiO₂-P₂O₅-MgO계 유리에서는 P₂O₅가 많이 포함될수록, MgO가 적게 포함된 유리일수록 $CaNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 결정이 많이 생성되며 단단한 경화체를 얻을 수 있다.

2. 이들 경화체를 tris-완충용액과 반응 시킬 경우 경화시 얻어지는 $(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$ 결정체는 용해되고, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ 결정은 tris-완충용액과 반응하지

않았으며 $CaNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 결정은 hydroxyapatite 결정으로 전이되는 것으로 보아 경화시 $CaNH_4PO_4 \cdot H_2O$ 가 얻어진 경화체를 만어 생체활성을 나타내리라 생각된다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. R.M. Fumich and D.F. Gibbons, "Rate of Mixing and the Strength of Methylmethacrylate Bone Cements." *Ortho. Rev.* **8**, 41-47 (1979).
2. S.F. Mulbert, J.C. Bokros, L.L. Hench, J. Wilson and G. Heimke, "Ceramics in Clinical Applications, Past, Present and Future," pp.3-27 in *Ceramics in Clinical Applications*, Ed. by P. Vincenzini Elsevier, Amsterdam (1987).
3. C.M. Schoenfield, G.J. Conrad, and E.P. Lautenschlager, "Monomer Release from Methacrylate Bone Cements during Simulated In-vivo Polymerization," *J. Biomed Mater. Res.*, **13**, 135-147 (1979).
4. T. Kokubo, S. Yoshihara, N. Nishimura and T. Yamamura, *Bioactive Bone Cement Based on CaO-SiO₂-P₂O₅ Glass*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(7), 1739-41 (1991).
5. S. Akamatsu, K. Toyoota, F. Sugihara, M. Yamada, I. Kishida, S. Shimada, Y. Mandai, and M. Oonishi, "Hardening Material Consisted of α -Tricalcium Phosphate and Citric Acid," *Seitarizairyoku Kikai* **6**, 21-27 (1987).
6. 조정식, 김철영, "CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리의 생체활성," *한국요업학회지*, **30**(6), 433-440 (1993).
7. C.Y. Kim, A.E. Clark, and L.L. Hench, "Early Stage of Calcium Phosphate Layer Formation in Bioglass," *J. Non-Cryst Solids*, **112**, 195-202 (1989).
8. B.E.I. Abdelrazig, J.H. Sharp and B. El-Jazari, "The Microstructure and Mechanical Properties of Mortars Made from Magnesia Phosphate Cement." *Cem. Concr. Res.*, **19**, 247-58 (1988).
9. S. Popovics, N. Rajendran, and M. Penko, "Rapid Hardening Cements for Repair of Concrete," *ACI J.*, **84**, 64-73 (1987).
10. T. Sugama and L.E. Kukacka, "Characteristics of Magnesium Polyphosphate Cements Derived from Ammonium Polyphosphate Solutions," *Cem. Concr. Res.*, **13**(4), 499-506 (1983).
11. A. Zurz, I. Odler, and B. Dettki, "Investigation on Phosphate Cements Hardening at Room Temperature," *Mat Res Soc Symp. Proc.*, **179**, 69-82 (1991).