

## 석회석을 이용한 BT산업원료 제조연구

### Synthesis of Biometals Using the Improved Purity Limestone

이수정(Su Jeong Lee) · 서명덕(Myeong Deok Seo) · 조건준(Keon Joon Cho)

조성백(Sung Baek Cho)

한국지질자원연구원 광물자원연구본부 비금속활용연구실(sbcho@kigam.re.kr)

#### 1. 서론

생체재료등과 같은 BT 산업용 소재로서 사용되는 인공골용 세라믹스는 대부분이 인체의 결손조직의 대체 재료로서 조직기능의 회복을 목적으로 이용되고 있다. 특히, 인체의 뼈, 상아질, 에나멜질 등의 경조직을 구성하는 무기성분이 칼슘과 인으로 이루어진 화합물이라는 사실에 착목하여, 여러 종류의 형상을 가지는 인산칼슘계 세라믹스가 개발되어 왔다. 그러나, 인산칼슘 세라믹스의 Ca/P ratio, 탄산이온 농도 또는 결정성 등은 제조방법 및 합성조건에 따라 모두 달라지므로, 결과적으로 임플란트로서 체내에 매입하였을 경우 체액과의 반응이 다르기 때문에 골 수복능력에 차이를 보이는 것으로 생각된다. 본 연구에서는 국내외 석회석의 활용도를 증대시키고 부가가치 향상을 위해 석회석으로부터 칼슘염을 제조하고 이 칼슘염을 원료로 하여 여러가지 BT 산업용 원료소재를 제조하고자 하였다.

#### 2. 시료 및 실험

##### 2.1. 고순도 석회석 미분체 제조

본 연구를 위해 사용한 석회석 원광의 화학분석결과, 0.13%SiO<sub>2</sub>, 0.11%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.04%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 55.09%CaO, 43.56%Ig. loss로서 비교적 양호한 품위를 나타내고 있었다. 그러나 석회석은 원광에 황철석이 포함되어 있어 고순도 석회석을 얻기 위하여 부유선별을 실시하였다. 부유선별에 의해 Table 1에 나타낸 바와 같이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 품위가 원광의 0.04%에서 정제에 의하여 0.01% 이하로 낮아진 것을 알 수 있었고 또한 백색도도 98.1로 향상된 것을 확인할 수 있었다.

##### 2.2. BT용 유무기복합체 제조를 위한 CaO-SiO<sub>2</sub> 분체 제조

무기물질인 CaO-SiO<sub>2</sub>는 30CaO-70SiO<sub>2</sub>(CS)의 조성으로 Tetraethoxysilane을 수용액 중에서 가수분해(hydrolysis)시킨 후 중축합(polycondensation)시키는 졸-겔(Sol-Gel)법을 사용하여 합성하였다. 먼저 석회석을 질산에 용해시킨 용액 속에 분자량 10,000의 폴리에틸렌 글리콜을 용해시켰다. 상기의 용액을 격렬하게 교반(stirring)시키면서 TEOS를 첨가하고, 용액이 투명할 때까지 교반시킨 후 밀봉하여 40℃의 오븐 속에 넣어 겔화시킨 후 40℃오븐 속에서 건조한 다음, 실리코니트 발열체를 사용하는 전기로를 이용하여 600℃에서 열처리를 행하고 로냉하였다. 열처리 후의 겔을 유성볼밀을 이용하여 분쇄하여 미분체를 얻었으며 입자의 주사전자현미경을 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 30CaO70SiO<sub>2</sub>겔 미분체는 약 3 $\mu$ m 크기의 구형입자임을 알 수 있었다.

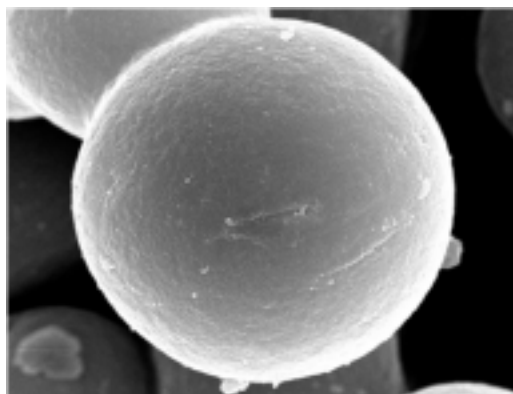


Fig. 1. SEM photograph of 30CaO-70SiO<sub>2</sub> powder

### 3. 결과 및 고찰

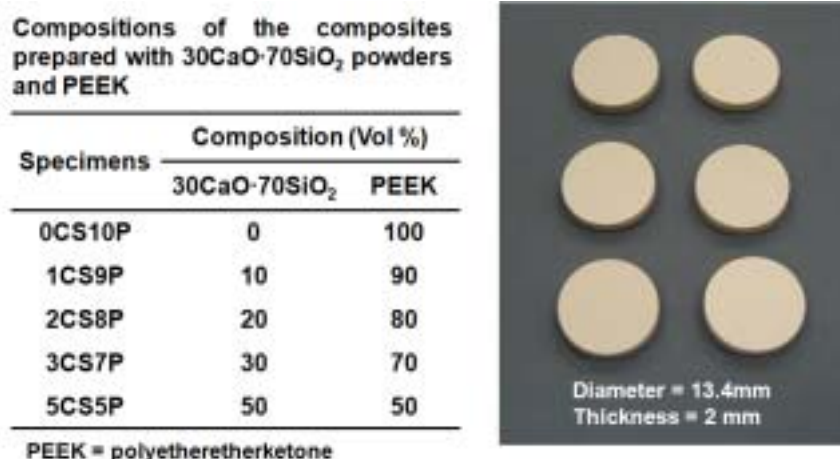
Polyetherethylnketone(PEEK)의 일정 비율을 앞의 방법으로 제조한 30CaO70SiO<sub>2</sub>(CS)분말로 대체하여 혼합한 후 mold에 복합 분말을 넣은 후 150MPa의 압력으로 프레스하여 시편을 제작하였다. 이 시편을 360~365℃에서 30분간 열처리 하였다. 이때 사용한 PEEK는 CS 분말에 대해 0 wt.% ~50wt.%까지 변화시켰으며 그 형상을 Fig. 2에 나타내었다

Table 1과 같이 사람 혈장의 무기이온 농도와 유사한 농도를 갖는 유사체액(Simulated Body Fluid:SBF)용액은 NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 1mol/dm<sup>3</sup> HCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등의 시약을 이용하여 제조하고 최종 용액의 pH를 36.5℃에서 7.25가 되도록 Tris-Buffer Solution (CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>, ER, Nalacai, Japan)과 1N-HCl용액을 사용하여 조절하였다. 폴리스틸렌 병 속에 30ml의 SBF을 넣은 후, 열처리한 PE/CS 시료들을 그 속에 침적시켰다. 뚜껑을 닫은 후, 사람의 체온인 36.5℃와 같은 온도로 조절한 인큐베이터 (incubator) 속에 폴리스틸렌 병을 넣어 1 day~2 weeks까지 유지하였다. SBF속에 일정 기간 침적한 후, SBF로부터 시료를 꺼내어 증류수로 잘 씻은 다음 대기 중에서 자연건조시켰다. 그 시편 표면에 생성된 아파타이트를 분석하기 위하여 X선 회절 분석 및 주사전자 현미경을 사용하였다.

100%의 PEEK(0C10P)와 1C9P, 2C8P, 3C7P, 5C5P 조성의 CS/PEEK 복합체를 SBF 속에 일정기간 침적하기 전후의 표면을 SEM으로 분석을 하였으며 그 결과, 순수한 PEEK만으로 성형한 성형체(0C10P)를 SBF용액에 침적한 결과를 보면, pH 7.25, 36.5℃의 SBF에 침적 후 2주일이 지나도 표면에 아파타이트가 생성 되지 않았으나, 1C9P, 2C8P, 3C7P, 5C5P 조성의 CS/PEEK 복합체를 살펴보면 각각의 표면에 아파타이트가 생성되었음을 관찰 할 수 있었다. 특히, CS겔 분말의 양이 비교적 적은 1C9P, 2C8P의 조성에서는 생성되는 2주후에도 아파타이트의 양이 적어 표면을 완전히 덮지 못하였으나, 3C7P, 5C5P 조성에서는 시편표면 전체를 아파타이트가 덮고 있음을 관찰하였다. 이러한 결과로부터 CS의 함량이 증가함에 따라 표면에 생성되는 아파타이트의 양 또한 증가함을 알 수 있었다.

**Table 1.** Ion Concentrations of Human Body Fluid and Simulated Body Fluid(SBF)  
 (Unit:mM)

	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Body Fluid	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	4.2	1.0	0.5
SBF	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	27.0	1.0	0.5



**Fig. 2.** Compositions of the composites prepared with 30CaO·70SiO<sub>2</sub> powders and PEEK

한편, 클로로포름에 PLA를 용해시킨 후 20CaO80SiO<sub>2</sub> 겔 분말을 분산시켜 제조한 PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드 재료는 유연성을 지니고 있으며 특히 약간의 수분이 가해지면 bending에 의한 파괴도 방지되어 가공성 부여가 용이할 것으로 판단되었다. 파단면의 SEM 사진으로부터 PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드 재료는 그 두께가 약 50~100 $\mu$ m 정도이며 PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드 제조 시 그 두께는 자유로이 조절할 수 있음을 알 수 있었다. 또한 파단면을 살펴보면 20CaO80SiO<sub>2</sub> 겔 분말들이 PLA와 비교적 균일하게 혼합되어 있음을 알 수 있었다.

생체활성 PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드 제조 시 중요한 인자 중의 한 가지는 생체활성인 20CaO80SiO<sub>2</sub> 겔 분말 입자를 어떻게 하면 균일하게 PLA 속에 분산시킬 수 있을까 하는 문제이다. 20CaO80SiO<sub>2</sub> 겔 분말의 분산 정도를 알아보기 위하여 PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드의 표면을 주사전자현미경으로 관찰하고 그 표면을 원소별로 mapping 한 결과인 Fig. 3을 살펴보면 PLA의 주요성분인 카본(C)는 표면 전체에 걸쳐 분포되어 있음을 알 수 있으며 20CaO80SiO<sub>2</sub> 겔 분말의 주성분인 칼슘(Ca)과 실리콘(Si) 성분은 주로 SEM 사진의 흰색 입자들이 분포하는 곳에서 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었다.

PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드 표면 전체에 대한 Energy Dispersive Spectroscopy Spectrum을 살펴보면 20CaO80SiO<sub>2</sub> 겔 분말의 주성분인 칼슘(Ca)과 실리콘(Si) 성분이 측정됨을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 생체활성 무기물 입자인 20CaO80SiO<sub>2</sub> 겔 분말이 균일하게 분산된 PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드를 제조하기 위하여 클로로포름을 이용하여 PLA를 용해시키고 20CaO80SiO<sub>2</sub> 겔 분말을 분산시키는 방법이 유효함을 알 수 있었다.

생체활성 20CaO80SiO<sub>2</sub> 겔 분말을 첨가하지 않은 순수한 PLA 재료의 아파타이트 형성능과 PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드 재료의 아파타이트 형성능을 비교하기 위하여 각각의 시

편을 유사체액에 침적한 전 후의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과, PLA인 경우 유사체액에 침적하기 전이나 1주일 침적 후에도 표면에 아무런 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드 시편의 경우 침적 전에 비해 인편상(platelike)의 입자들이 PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드 표면 전체에 형성되어 있음을 알 수 있다.

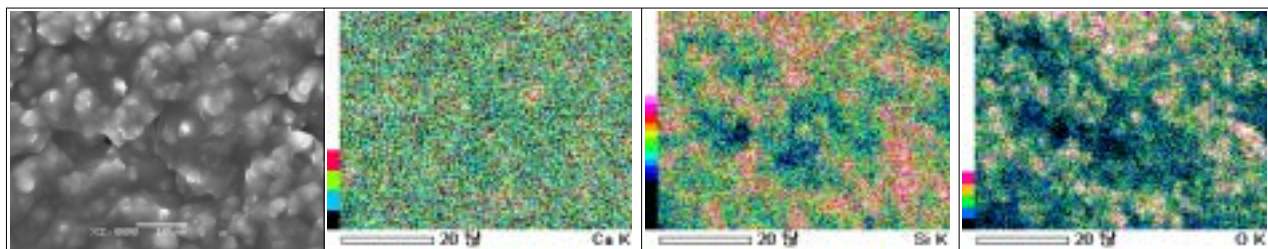


Fig. 3. SEM-EDS patterns of PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> hybrid surface.

#### 4. 결론

이상의 결과로부터 고순도 석회석 미분체를 이용하여 표면생체활형 BT산업용 원료인 Polyetherethylketone/30CaO70SiO<sub>2</sub> 하이브리드 재료와 PLA/20CaO80SiO<sub>2</sub> 하이브리드 재료를 제조할 수 있었다. 유사체액을 이용하여 상기 하이브리드 재료들의 표면에서의 생체활성 발현특성을 조사한 결과, 상기 재료들은 체내에 매입되면 생체 뼈와 결합할 수 있는 능력을 나타내어 인공골로 사용할 수 있다는 것을 알 수 있었다.