

## 졸-겔법에 의한 Cu함유 인산염계 수용성 유리의 제조 및 특성

오승한 · 최세영 · 김경남\*

연세대학교 세라믹공학과

\*연세대학교 치과재료학교실

(1997년 12월 12일 접수)

### Preparation and Characterization of Water-Soluble Phosphate Glasses Containing Cu by Sol-Gel Method

Seung Han Oh, Se Young Choi, Kyoung Nam Kim\*

Dept. of Ceram. Engr., Yonsei Univ.

Dept. of Dent. Mat., Yonsei Univ.

(Received December 12, 1997)

#### 요 약

Cu를 함유하는 인산염계 수용성 유리를 졸-겔법에 의해 제조하였다. 제조된 유리분말 0.2 g과 100 ml D.I. water를 polyethylene(PE)병에 넣어 25°C 수조에 담근 후 1, 6, 12, 24, 48 및 96 시간동안 유리를 용해시킨 후 유리조성에 따른 용해거동, 특성, 살균효과 및 세포독성 등을 평가하였다. 졸-겔법으로 유리를 제조하였을 경우 Cu의 최대 함량이 35 mol%로서 용융법에 비해 5 mol% 증가되었고, 용해시간에 따른 유리용해량은 직선적으로 증가하여 용출기구는 용해전단계동안 selective leaching보다 total dissolution이 우세하였음을 알 수 있었다. 용해액내  $Cu^+$ 와  $Cu^{2+}$ 의 분포비는 3:7로써 유리의 구조는 3차원 polymeric 구조보다 2차원 사슬구조가 지배적임을 규명하였다. 그람양성, 그람음성 및 salmonella균 등에 대한 유리용해액의 살균효과는 Cu농도가 40 및 100 ppm인 경우 2시간 내에 80%, 12시간 내에 100% 살균효과를 각각 나타내었고, L929 세포에 대한 세포독성실험 결과, Cu농도가 40 및 100 ppm일 때 96시간 동안 독성이 검출되지 않았다.

#### ABSTRACT

Sol-gel derived phosphate water-soluble glasses containing Cu were prepared. Powder-shape of glasses were added in D.I. water used polyethylene bottle. After solution contained glass powder were submerged in water bath on 25°C, their dissolution behavior/characteristics, bactericidal effect and cytotoxicity test were evaluated. The maximum amount of Cu (35 mol%) via sol-gel method was more 5 mol% increased than that with melting process. The stage of total dissolution was more dominant than that of selective leaching during dissolution due to dissolved amount of glasses increased linearly with time. The ratio of  $Cu^+$  to  $Cu^{2+}$  was 3:7 so that the structure of glasses is more predominant 2-dimension chain structure than 3-dimension polymeric structure. The stage of total dissolution was more dominant than that of selective leaching during dissolution. Bactericidal effect against all bacteria showed that solutions which contained 40 ppm and 100 ppm of Cu killed 80 percentages of bacteria within 2 hours and 100 percentages of those within 12 hours. The result of cytotoxicity test for L929 cells showed no cytotoxicity were observed within 96 hours for dissolved solution that contains 40 ppm and 100 ppm of Cu.

**Key words :** Sol-gel method, Cu, Phosphate glass, Water-soluble, Bactericidal effect, Cytotoxicity

#### I. 서 론

망목형성산화물이  $P_2O_5$ 인 인산염 유리는 규산염 또는 붕규산염 유리에 비하여 화학적 내구성이 낮고 흡수성이 강하다. 일반적으로 인산염 유리는 특수한 목적(특수

광학용 인산염계 유리, 열차단 유리, 내불산 유리 및 핵 연구 분야의 방사선량계 등)을 위하여 제한적으로 사용되어져 왔으나, 인산염 유리의 강한 흡수성으로 인하여 광학 및 특수분야로의 개발에 많은 문제점을 드러내 왔다. 이에 인산염 유리의 화학적 내구성 향상 및 유리의

뛰어난 광학적 특성(자외선 투과)을 얻어내기 위하여 규산염, 붕산염 및 그 외 다른계의 유리와 조합한 인산염계 유리에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다.<sup>1)</sup> 그러나 이러한 단점을 역으로 이용할 경우 인산염계 유리의 강한 흡수성을 이용한 화학적 내구성이 좋지 않은 유리, 즉 물에 쉽게 용해되는 수용성 유리의 제조가 가능하다.<sup>2,3)</sup>

한편 산업이 발달하고 인구가 증가함에 따라 수질오염이 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 특히 도시의 인구집중화에 의해 식수소비량 및 생활하수량이 증가함에 따라 정수처리제로 염소계 산화물 및 오존 등이 사용되고 있으나 염소계 산화물(악취 및 발암성) 및 오존(높은 제조단가) 등을 사용했을 때 발생하는 문제점에 대한 해결책은 아직 미비하여 이에 생활하수를 빠르고 지속적으로 정화시킬 수 있는 새로운 재료가 요구되고 있다.

이에 이온상태에서 살균능을 발휘하는 Cu를 함유시킨 인산염계 수용성 유리를 정수처리제로 사용할 경우 다음과 같은 장점을 기대할 수 있다. 첫째, 대표적인 수용성유리의 망목형성산화물로  $B_2O_3$ 와  $P_2O_5$ 가 있는데  $B_2O_3$ 의 경우 강한 독성을 내포하므로  $B_2O_3$ 대신  $P_2O_5$ 를 사용할 경우, 물 속에서 용해되었을 때 생체내에 덜 유해하다. 둘째, 용해 후 물 속에서 침전물이 생성되지 않고 유리의 용해속도를 쉽게 조절할 수 있다.<sup>4)</sup> 즉, 유리망목구조내에서 Cu는 구조와 결합을 형성하거나 구조 내에 안정하게 이온상태로 존재할 수 있을 뿐만 아니라, 유리망목구조의 붕괴와 함께 물 속으로 용해된 Cu이온들이 유리의 조성에 따라 수일 혹은 수개월동안 환원되지 않고 망목형성산화물의 가교산소와 결합을 하고있거나, 4배위의 P와 결합하여  $PO_4^{3-}$ 의 구조단위를 형성하기 때문에 Cu이온들은 유리가 물 속에서 용해되어도 상태가 안정적으로 유지되며 물 속에 존재할 수 있다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 Cu함량을 증가시킬 목적으로 졸-겔법으로 Cu함유 인산염계 졸-겔 및 유리를 합성·제조한 후 D.I.water내에서의 용해실험으로 용해시간에 따른 Cu용해량 측정 및  $Cu^+$  및  $Cu^{2+}$  원자가 정량분석을 통하여 용해전단계동안 물/유리 계면에서의 유리의 용출기구를 규명하고 Cu의 도입에 의한 인산염계 유리의 구조를 분석하였다. 또한 생활하수에 번식하는 그람양성, 그람음성 세균 및 salmonella균 등에 대한 Cu이온의 살균효과를 평가하였고, 쥐의 피하조직내 섬유아세포에서 주화한 L929 세포를 배양하여 세포독성의 정도를 관찰하였다.

## II. 실험방법 및 측정

### 2.1. 인산염계 졸-겔 합성 및 유리제조

망목형성산화물인  $P_2O_5$ 의 공급원으로  $H_3PO_4$ (Duksan

**Table 1.** Compositions of the Glasses Studied Via Sol-Gel Process

Specimen	Composition	Sol formation
CP25	25 CuO · 75 $P_2O_5$	○
CP30	30 CuO · 70 $P_2O_5$	○
CP35	35 CuO · 65 $P_2O_5$	○
CP40	40 CuO · 60 $P_2O_5$	×
CP45	45 CuO · 55 $P_2O_5$	×
NP25	25 CuO 5 $Na_2O$ · 70 $P_2O_5$	×
NP30	30 CuO 5 $Na_2O$ · 65 $P_2O_5$	×
NP35	35 CuO 5 $Na_2O$ · 60 $P_2O_5$	×
NP40	40 CuO · 5 $Na_2O$ · 55 $P_2O_5$	×

Pharmaceutical Co. Ltd., 85.0%, Korea)를, 망목수식산화물인  $Na_2O$ 의 공급원으로  $NaOCH_3$ (Lancaster Synthesis, 98.0%, England)를, CuO의 공급원으로  $CuNO_3 \cdot 3H_2O$ (Junsei Chemical Co. Ltd., 99.5%, Japan)를,  $H_3PO_4$ 를 용해시키기 위한 용매로서 iso propyl alcohol (Duksan Pharmaceutical Co. Ltd., 99.0%, Korea)를,  $CuNO_3 \cdot 3H_2O$ 와  $NaOCH_3$ 를 용해시키기 위한 용매로서 2-methoxyethanol(Duksan Pharmaceutical Co. Ltd., 99.0%, Korea)를 각각 사용하였다.

인산염계 졸을 합성하기 위하여 2성분계의 경우 12.08 g의  $CuNO_3 \cdot 3H_2O$ 를 용매 2-methoxyethanol 100 ml에 용해하였고 100 ml의 iso propyl alcohol에 다른 농도의  $H_3PO_4$ 를 용해시켜 전체용액이 200 ml가 되게 합성하였다. 3성분계의 경우 12.08 g의  $CuNO_3 \cdot 3H_2O$ 를 용매 2-methoxyethanol 100 ml에 용해하였고 100 ml의 2-methoxyethanol에 다른 농도의  $NaOCH_3$ 를 용해시켜 Cu-Na 혼합액 200 ml를 제조한 후 용매 2-methoxyethanol 100 ml에 Table 1에 명시되어있는 조성에 맞게 몰수가 조절된  $H_3PO_4$ 를 용해하여 300 ml의 졸을 합성하였다.

졸을 합성하는 동안 침전물의 생성방지 및 가수분해 촉진을 위하여 3시간 동안 강하게 교반하였다. 합성된 졸의 겔화는 건조기에서 24 시간 건조시켜 겔화한 후 50 cc의 알루미늄아 도가니에 담아 1000-1100°C에서 열처리하여 모유리를 제조하였다.

### 2.2. 용해실험

용해시간에 따른 유리용해액의 성분원소분석, 살균효과 및 세포독성 등을 평가하기 위하여 제조된 모유리를 건식 분쇄한 후 체가름하여 분말시편으로 제조하였다. 이때 분말의 입도는 -40 +60 mesh(250~425  $\mu m$ )로 하였다. 제조된 분말시편 0.2 g을 100 ml의 D.I.water와 polyethylene(PE)병에 넣고 25°C의 수조에 PE병을 담긴 후 용해시간을 1, 6, 12, 24, 48, 및 96시간으로 변화

시키며 용해시켰다. 용해 후 용해액은 여과지(Watman 40, England)로 여과하였다.

2.3. 분석 및 측정

인산염계 겔 형성여부를 알아보기 위하여 X-Ray Diffractometer(D-Max III, Rigaku, Japan)로 분석하였고, 용해시간에 따른 용해거동 규명 및 각 성분의 용해량을 측정하기 위하여 ICP-AES(ICP S1000 III, Shimadzu, Japan)로 측정하였다. 인산염계 유리의 구조 및 유리용해액의 용출기구를 규명하기 위하여 용해액의 Cu<sup>-</sup>와 Cu<sup>2+</sup>이온 분포비를 간접요오드적정법<sup>6)</sup>으로 Cu<sup>2+</sup> 농도를 측정 한 후, ICP-AES로 측정한 전체 Cu농도에서 Cu<sup>2+</sup>농도를 감하여 Cu<sup>-</sup>농도를 계산하였다. Cu이온이 살균효과를 나타내는 원리를 알아보기 위하여 분말시편이 첨가되지 않은 D.I.water의 proton 농도와 분말시편을 96시간 용해시킨 D.I.water의 proton 농도를 Proton Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance (Proton FT-NMR, DPX-250, BRUKER, Germany)로 측정하였다. 용해시간에 따른 용해액의 살균효과 및 세포독성정도는 staphylococcus aureus, E. coli, pseudomonas aeruginosa 및 salmonella typhimurium균 등에 대한 살균효과 및 쥐의 피하조직내 섬유아세포에서 주화한 L929 세포에 대한 MTT 검정법<sup>7)</sup>으로 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 젤-겔 합성 및 유리형성범위

본 실험에서 제조한 겔의 형성여부를 확인하기 위하여 Fig. 1과 같이 X-선 회절분석을 한 결과 2성분계의 경우, Cu의 최대 함량이 35 mol%인 CP35까지 유리상이 존재하였으며 이는 용융법<sup>8)</sup>으로 제조한 유리에 비해 Cu의 함량을 5 mol% 증가시킬 수 있었다. Cu의 함량이 40, 45 mol%인 CP40, CP45의 경우 Cu결정질이 석출되었다. 이는 금속산화물 도입의 상대적인 증가에 따라서 유리 내에 생성된 금속 클로이드상의 농도증가에 의해 실투가 발생하여 Cu결정질이 석출된 것이다.<sup>9)</sup> 망목수식산화물인 Na<sub>2</sub>O를 첨가한 3성분계의 경우, 모든 조성에서 Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>결정이 석출되었다. 인산염계 유리의 경우 가교산소의 수가 P와 O의 이중결합의 존재로 3의 값을 가지므로 가교산소의 수가 4인 규산염계 유리에 비하여 약한구조를 형성하고 있다. 여기에 망목수식산화물을 가하면 3차원 망목구조는 2차원 사슬구조를 이루며, 망목수식산화물이 계속 첨가될 경우 유리구조를 형성하고 있는 사슬의 길이가 짧게됨에 따라 유리화하기 어렵게 된다. 따라서 Cu의 도입으로 2차원 사슬구조를 형성하고 있는 (25+5x)CuO-(70-5x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리[x=0.1,2,3]

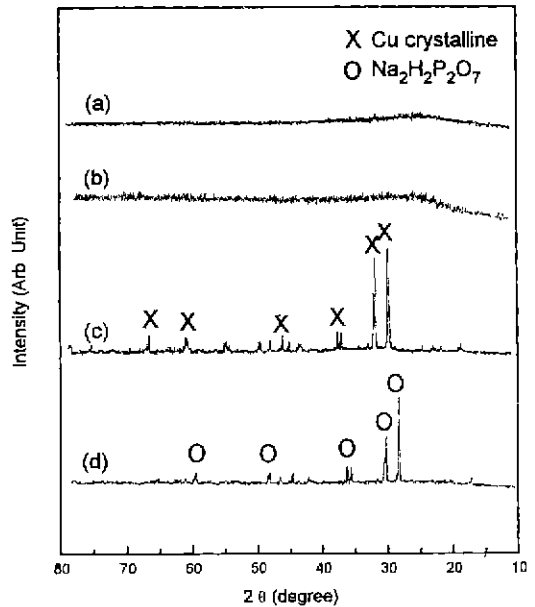


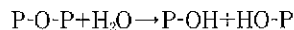
Fig. 1. XRD patterns of phosphate-based gels studied. (a) CP30 (b) CP35 (c) CP40 and (d) NP25

에 망목수식산화물인 Na<sub>2</sub>O가 첨가됨으로써 유리화가 되지않고 Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>가 석출되는 것이다.

3.2. 용해특성

Fig. 2는 CP30, CP35의 Cu용해량을 비교한 것이다. 두 조성 모두 96 시간 이후 700 ppm 이상의 뛰어난 용해량을 나타내었고 용해량은 용해시간에 비례하여 직선적으로 증가하였으며 이에 유리의 용출기구가 용해전단계에 걸쳐 selective leaching보다 유리망목구조의 붕괴를 야기하는 total dissolution이 지배적이었음을 알 수 있었다.

또한 CP35에 비하여 CP30이 많은 용해량을 나타내었는데, 이는 anti-branching rule<sup>10)</sup>로서 설명이 가능하다. 즉 인산염계 유리내에서 PO<sub>2</sub>그룹은 에너지가 불안정하므로 MO(M<sub>2</sub>O)/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 1보다 작을 경우 [MO(M<sub>2</sub>O)+H<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]의 값이 1로 충족되어져 가므로, H<sub>2</sub>O를 분기점에 도달할 때까지 끌어들여 아래의 식과 같은 반응을 일으켜 보다 안정한 구조로 전환하게 된다.



즉, 인산염계 수용성유리의 화학적 내구성은 망목수식이온인 금속산화물의 양이 증가함에 따라 향상됨을 보여주므로 Cu함량을 증가시켜 물 속에서의 용해량 및 살균능을 극대화시키기 위해 이용한 젤-겔법은 처음의 의도와는 달리 상반된 결과를 나타내었다.

Fig. 3은 CP35 용해액내에 존재하는 Cu<sup>+</sup> 및 Cu<sup>2+</sup>의

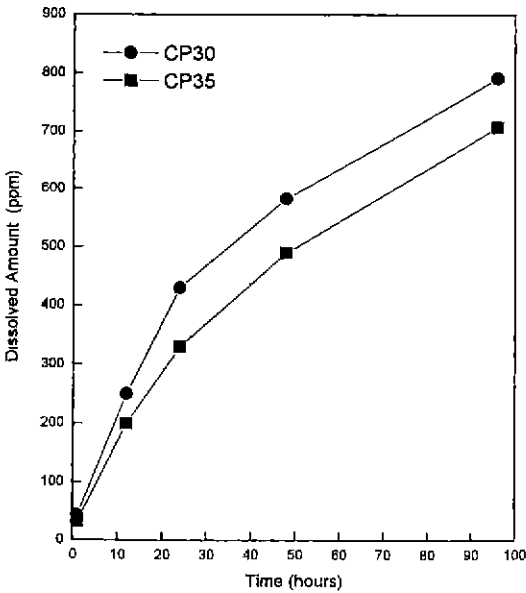


Fig. 2. XRD patterns of phosphate-based gels studied. (a) CP30 (b) CP35 (c) CP40 and (d) NP25

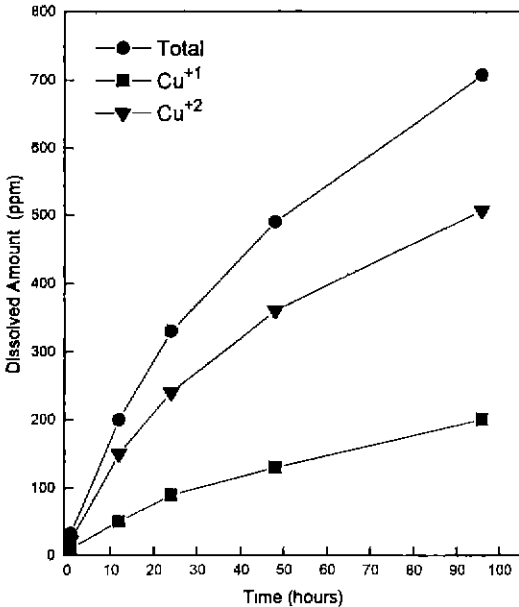


Fig. 3. Quantitative results of Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup> extracted from CP35 glass according to dissolution time.

원자가 분포도이다. 용해시간에 따른 Cu<sup>+</sup>와 Cu<sup>2+</sup>의 비가 3:7로 일정하게 증가하였다. 이는 인산염계 유리가 [PO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> 4면체로 이루어진 3차원 polymeric 구조에서 금속 산화물을 첨가됨으로써 구조가 붕괴되면서 2차원 사슬구조가 형성되므로 CP35 조성의 유리는 3차원 po-

요업학회지

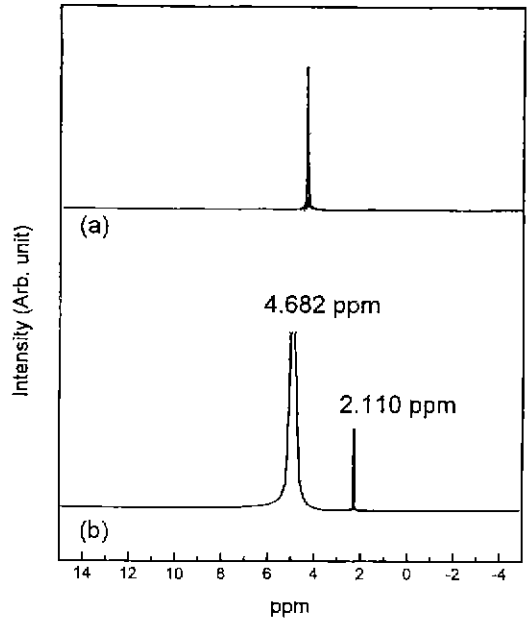


Fig. 4. Proton FT-NMR spectra for D.I.water.

(a) pure D.I. water and (b) after dissolving CP35 glass in D.I.water (24 hrs).

lymeric구조가 아니라 2차원 사슬구조라는 것을 의미하는 것이며,<sup>11)</sup> 용해시간에 따른 Cu<sup>+</sup>와 Cu<sup>2+</sup>의 용해량이 일정하게 증가하였으므로 용해되는 동안 D.I.water/유리 계면에서 Cu<sup>+</sup>와 Cu<sup>2+</sup>은 Fig. 2에서 관찰할 수 있었던 total dissolution의 용출기구에 의해 동시에 용해되는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 CP35를 넣지 않은 D.I.water와 CP35를 넣고 96시간 용해시킨 후의 D.I.water의 proton의 농도를 나타낸 것이다. 유리를 96시간 용해시킨 D.I.water의 proton 농도가 4.682 ppm에서 2.110 ppm으로 감소하였다. 이로써 유리가 물 속에서 용해되어 water cluster의 구조가 변화되는 것을 확인할 수 있었으며 이러한 water cluster의 변화가 살균에 어떠한 영향을 미치는가에 대해서는 더 연구되어야 할 것으로 생각된다.

### 3.3. 살균효과 및 세포독성

Fig. 5는 CP30 및 CP35 용해액의 네가지 균에 대한 살균 효과를 나타낸 것이다. Salmonella typhimurium균의 경우, 모든 용해액에서 세균과의 접촉시간 2시간 내에 100% 살균되었다. 그람양성세균인 staphylococcus aureus, E. coli균 및 그람음성세균인 pseudomonas aeruginosa균의 경우, Cu농도가 40(1시간 용해량) 및 100(6시간 용해량) ppm일 때 세균과의 접촉시간 2시간 내

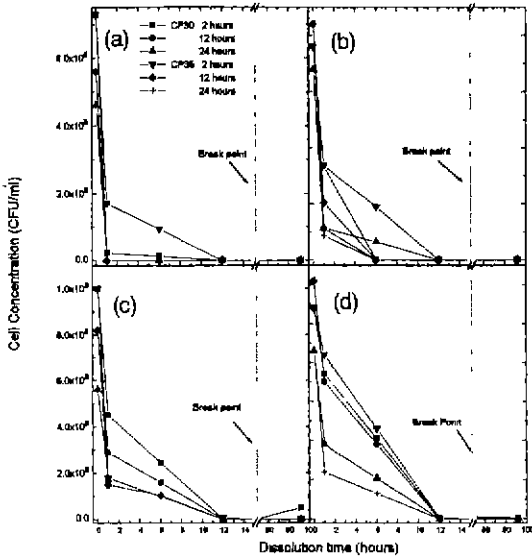


Fig. 5. Bactericidal effects of CP30 and CP35 glasses during dissolution time.  
 (a) salmonella typhimurium  
 (b) staphylococcus aureus  
 (c) E. coli and  
 (d) pseudomonas aeruginosa

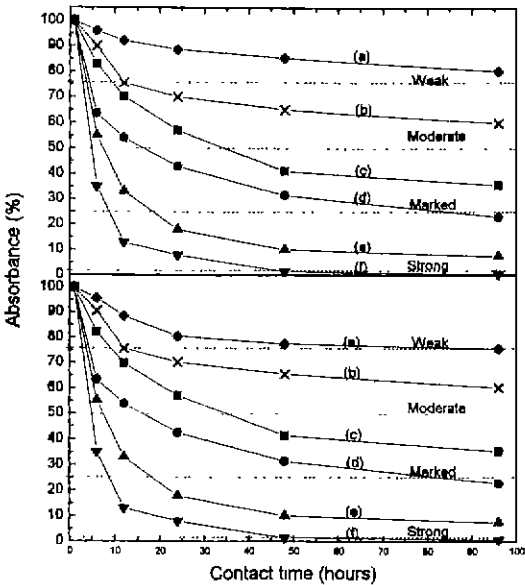


Fig. 6. Cytotoxicity of CP30 and CP35 glass expressed in absorbance of L929 cells by the MTT assay during dissolution time.  
 (a) 1 hour  
 (b) 6 hours  
 (c) 12 hours  
 (d) 24 hours  
 (e) 48 hours and  
 (f) 96 hours.

에 80%, 12시간 이내에 100% 살균되었다. 200(12시간 용해량) ppm이상 농도의 용해액에 대해서는 접촉시간에 상관없이 100% 살균되었다.

Fig. 6은 CP30 및 CP35 용해액의 세포와의 접촉시간에 따른 흡광도를 나타낸 것으로 흡광도가 작아질수록 살아있는 세포가 그만큼 감소된 것이므로 독성이 증가된 것을 의미한다. Cu농도가 40 및 100 ppm일 때 96시간 내에 독성이 검출되지 않았으나, 200 ppm 이상 농도의 용해액에 대해서는 접촉시간에 상관없이 독성이 검출되었다.

CP30 및 CP35 용해액의 살균효과 및 독성에 대한 차이점은 나타나지 않았는데, 이는 두가지 조성의 유리가 2차원 사슬구조를 형성하고 있으며, 용해시간에 따른 용해액내에 존재하는  $Cu^+$ 와  $Cu^{2+}$ 의 비율이 일정하였기 때문이다.

### 3. 결 론

Cu함유 인산염계 수용성유리를 졸-겔법으로 제조하여 용해특성, 살균효과 및 세포독성 등에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 졸-겔법으로 유리를 제조하였을 경우 Cu 함유량이 용융법에 비해 5 mol% 증가된 35 mol% Cu함유 인산염계 수용성 유리를 제조할 수 있었다.

2. 용해실험 결과 유리의 용해량은 용해시간에 비례하여 직선적으로 증가하였는데 이는 유리의 용출기구가 selective leaching보다 total dissolution이 지배적임을 알 수 있었으며 anti-branching rule에 의하여 유리 내에 금속 산화물의 양이 적을수록 용해량은 더 컸음을 알 수 있었다.

3. 간접요오드적정법 결과 용해시간에 따른 용해액 내  $Cu^+ : Cu^{2+}$ 의 비는 3:7이었고 용해시간동안  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ 의 용해량은 시간에 비례하여 직선적으로 증가하였는데 이는 유리구조가 금속 산화물의 도입에 의하여 2차원 사슬구조로 이루어졌고 D.L.water/유리계면에서의  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ 의 용출은 total dissolution을 따른다는 것을 알 수 있었다.

3. FT-NMR 측정 결과 D.I.water 내에 유리를 넣어 용해시켰을 경우 water 속의 proton의 농도가 4.682 ppm에서 2.110 ppm으로 감소하였으므로 water cluster 구조의 변화를 확인할 수 있었다.

4. 유리의 살균효과는 salmonella균의 경우, Cu농도에 상관없이 2시간 내에 100% 살균되었고, 그람양성 및 음성 세균의 경우, Cu농도가 40 및 100 ppm일 때 2시간 내에 80%, 12시간 내에 100% 살균되었다.

5. 세포독성시험 결과, 용해액 속의 Cu농도가 40 및

100 ppm일 때 96시간 이내에서 독성이 검출되지 않았고 200 ppm 이상의 농도의 용해액에 대해서는 접촉시간에 상관없이 독성이 검출되었다.

### 감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 협력연구과제지원(과제번호 94-06-00-02-3)에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

- 1 이정훈, 유리화학, 176-181, 반도출판사, 한국, 1989
2. 小西明男, "水溶性ガラス-防菌, 防霉, 防汚用-", *New Glass*, (1), 40-44. (1983).
3. Le A. Krisky, 銀處理水, 1987.
4. 최세영, 수용성 유리; -방균, 방미, 방오용-, 요업재료 의과학과 기술, 8, 4, 381 - 390. (1993).
5. ニュ-ガラスハンドブック, ニュ-ガラスハンドブック 編輯委員會 編, 542 - 544. 丸善株式会社, 東京, 1991.
6. 이용근 외, 분석화학, 369-372. 선중당, 한국, 1996.
7. Kawahara, H., Yamagami, A. and Nakamura Jr. M., "Biologic Testing of Dental Materials by Means of Tissue Culture," *Int. Dent. J.*, **18**, 443-467 (1968).
- 8 최세영, 조종호, 이용근, 신철수, 김정남, "용융법에 의한 수용성 유리의 제조 및 특성(I): 용해특성, 살균효과 및 세포독성," *요업학회지*, **32**, 1093-1102. (1995).
9. B.H.Kim, "Synthesis of Bioceramics Based on Glass-Ceramics of CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system," *J. of Kor. Ceram. Soc.*, **23**, 3, 67-77, (1986).
10. Milo B. Volf. *Chemical Approach to Glass*, 103-119, Elsevier Science Publishing Company, New York, 1984.
- 11 B.C. Bunker, G.W. Arnold and J.A. Wilder, "Phosphate Glass Dissolution in Aqueous Solutions," *J. of Non-Cryst Solids.*, **64**, 291-316. (1984)