

Effect of Storage Conditions on the Setting Properties of Brushite Bone Cement Containing Granular β -Tricalcium Phosphate

Sun-Ae Lee, Tai-Joo Chung, and Kyung-Sik Oh[†]

School of Advanced Materials Engineering, The Center for Green Materials Technology,
Andong National University, Andong, 760-749, Korea
(Received October 4, 2008; Revised October 15, 2008; Accepted October 16, 2008)

과립형 β -삼인산칼슘을 사용한 Brushite계 골시멘트의 보관 조건에 따른 경화 특성

이선애 · 정태주 · 오경식[†]

국립안동대학교 신소재 공학부 청정소재기술연구센터
(2008년 10월 4일 접수 ; 2008년 10월 15일 수정 ; 2008년 10월 16일 승인)

ABSTRACT

In the bone cement composed of dense granules of β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP) and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, the compressive strength, setting time and temperature rise were measured to observe the degradation of cement with respect to the stored days before setting. Decreases of compressive strength and temperature rise were observed, while setting time increased with respect to the stored days. The similar trends were repeated with the increase of temperature of storage. Such a change virtually meant the fading of the character of cement and it took place only when the two starting materials were mixed during storage. The degradation could be mitigated taking advantage of granular β -TCP instead of powdery one. The formation of CaHPO_4 , which resulted from reaction with ambient humidity, was attributed to the degradation observed during storage. Dependence of the degradation behavior on mixing and temperature during storage was discussed in terms of the driving force for reaction of cement.

Key words : Bone cement, Granular β -TCP, Storage, DCPD, DCP

1. 서 론

골시멘트란 분말형 출발 물질에 경화액이라 불리는 액체를 혼합하여 경화 반응을 유도하는 소재이다. 골시멘트는 완전히 경화되기 전까지 유동성을 유지하므로 손쉽게 사용자가 원하는 형상으로 만들 수 있고 인체에 무해하므로 경조직의 불규칙한 결함을 치료하거나 임플란트를 고정시키는데 사용된다. 골시멘트는 크게 아크릴계와 인산칼슘계로 구분할 수 있는데, 아크릴계 시멘트는 내구성과 접착력에서, 인산칼슘계 시멘트는 생체친화성에서 장점을 가지고 있다. 이중 인산칼슘계는 최종반응상을 기준으로 다시 Apatite계와 Brushite계로 나눌 수 있다. Apatite계는 α - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD) 등으로 구성된 출발물질의 산·염기 반응에 따라 경화되며¹⁾ 경화 후 50~100 MPa의 비교적 우수한 압축강도를 갖는다.²⁾ 반면 Brushite계 시멘트는 β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP)와 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (MCPM)에 석고를 첨가하여 제조하는데³⁾, 압축강도는

Apatite계 비해 낮지만⁴⁾ 생체 흡수성을 갖는 장점이 있다.⁵⁾ 생체 흡수성 소재는 자연 골조직으로 성공적인 대체가 발생할 경우 여러 부작용을 염려할 필요가 없어 장기적인 안정성에서 관심을 모으고 있다.

시멘트 분말에 액체 상태의 경화액을 혼합할 경우 반응이 진행되면서 액체를 소모하고 고체 상태의 반응물질이 생성되는데, 시멘트 혼합물은 이때 유동성을 잃고 경화된다. 이와 같은 경화는 자발적인 비가역 반응으로 시멘트 분말과 경화액이 반응 전에 가진 화학적 위치에너지가 감소하는 과정이기도 하다. 사용자의 입장에서 분말과 경화액은 경화처리 중에만 반응해야 하지만, 출발물질이 반응의 구동력을 가지고 있기 때문에 상황에 따라 의도하지 않은 반응이 진행될 가능성을 안고 있다. 이러한 반응은 화학적 위치에너지의 감소 또는 반응 구동력의 소모를 수반하므로 실제로 경화를 필요로 하는 순간에는 반응 구동력의 부족으로 경화 반응이 발생하지 않는 문제가 발생할 가능성이 있다.

약한 산성 물질을 경화액으로 사용하는 Apatite계 시멘트와 달리 Brushite계 시멘트는 증류수로 경화시킬 수 있는데,⁶⁾ 이는 보관 중에도 수증기에 의한 반응 가능성이 있음을 의미한다. 이에 따라 이러한 반응이 발생하지 않

[†]Corresponding author : Kyung-Sik Oh
E-mail : ksoh@andong.ac.kr
Tel : +82-54-820-5783 Fax : +82-54-820-6211

도록 실용적 측면에서 보관상의 주의가 매우 중요한 문제로 부각된다.⁷⁾ 구체적으로 보관 중 어떠한 주의를 해야 하는지 알아내기 위해서는 화학적 위치에너지 또는 반응 구동력의 관점에서 골시멘트의 보관 문제에 접근할 필요가 있다. 본 저자는 이와 관련해 β -TCP계 시멘트에서 보관 온도와 습도의 중요성을 지적한 바 있으며,⁸⁾ 본 연구에서는 이와 함께 출발물질의 개질을 통해 같은 보관 조건에서도 특성 변화가 적은 시멘트의 가능성을 제시하고자 하였다. 이는 출발 물질의 일부를 치밀한 과립 형태로 대체하여 분말형 원료에 비해 느린 반응 속도를 활용하고자 하는 것이다.

2. 실험 방법

Brushite계 시멘트 제조를 위해 β -TCP와 MCPM을 6:4의 질량비로 혼합하였는데 β -TCP는 과립 혹은 분말의 두 가지 상태로서 사용되었다. 분말형태의 β -TCP는 시약 상태로서 입자크기는 1~3 μm 이었으며, 이미 보고된 방법⁹⁾으로 제작된 과립형태의 β -TCP는 기공률이 5% 미만인 구형으로 크기는 약 125 μm 이었다. 혼합물은 전동식 교반기를 사용하여 제조하였는데, 이때 교반속도는 100 rpm으로 2시간동안 건식 혼합하였다.

혼합된 β -TCP와 MCPM을 100%의 상대습도에서 각각 2, 7 그리고 14일간 보관한 후 경화시켰다. 경화를 위해 보관되었던 1g의 시멘트 분말에 대해 0.5 혹은 0.6 ml의 증류수를 가하였다. 증류수를 가하면 시멘트 혼합체는 유동성을 가진 페이스트 상태를 수 분간 유지하다가 점차 경화되었다. 비교를 위하여 혼합상태로 보관한 시멘트 분말과 함께 분리된 상태에서 보관하였던 시멘트 분말도 준비하였다. 이렇게 분리해 보관한 분말도 마찬가지로 2, 7 그리고 14일간 100%의 상대습도에서 보관하였다가 경화시켰다. 이처럼 보관 방식에 따른 구분을 위해 이하에서 간단하게 '분리보관(stored separated)' 및 '혼합보관(stored mixed)'으로 칭하였다. 보관 중 상대 습도를 유지하기 위하여 밀봉한 100 ml 규격의 비이커에 10 ml의 증류수를

넣었으며 시멘트 원료 분말은 물과 직접 접촉하지 않도록 방수처리된 테플론 접시위에 보관하였다. 보관에 테플론 접시를 사용한 이유는 물에 대해 소수성을 나타내므로 모세관 현상에 따른 물의 이동을 방지할 수 있기 때문이었다. 이렇게 준비한 비이커를 각각 4, 30, 또는 50°C로 유지하였으며 보관 이후에도 비이커에 증류수가 남아 있는지 확인하였다. 이처럼 높은 상대 습도와 온도를 사용한 목적은 일종의 가혹조건을 조성한 것으로서 일상적 보관 조건에서 나타날 수 있는 변화를 보다 짧은 시간 범위에서 관찰하기 위함이었다.

보관 원료 후 경화시키기 전 후에 시멘트 분말 및 경화체에 대해 X선 회절 분석을 실시하였다. 또한 시멘트의 경화 속도를 평가하기 위하여 Vicat 침을 이용하였는데, 이는 페이스트 상태의 경화체 표면에 300 g의 하중을 받는 Vicat 침을 30초의 주기로 눌러 경화체가 변형을 일으키지 않는 시간을 관찰하는 방식이다. 시멘트는 경화과정에서 발열반응을 나타내므로 경화에 따른 온도 상승을 측정하기 위해 경화체에 열전대를 꽂아 시간에 따른 온도 변화를 등온조건에서 측정하였다. 압축강도 및 밀도 측정을 위해 한 변의 길이가 1 cm인 정육면체 모양의 시편을 제작하였다. 이렇게 만든 시편을 일주일간 보관한 후 Instron 4204를 이용해 압축강도를 측정하였다. 한 가지 조건에 대해 6개의 시편을 제작하여 평균값을 얻었으며 Crosshead의 이동속도를 0.5 mm/분의 조건으로 통일하였다. 밀도는 같은 시편에 대해 Archimedes 원리를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 과립 혹은 분말형 β -TCP를 사용해 제조한 시멘트를 50°C에서 보관한 후 보관 방식 및 보관 기간에 따른 밀도의 변화를 관찰한 결과이다. 보관기간의 증가에 따라 모든 조건에서 경화체의 밀도는 감소하였다. 그런데, 밀도의 감소 정도는 출발물질로 사용한 β -TCP의 종류 및 보관상태에 크게 의존함을 발견할 수 있다. 우선 β -TCP

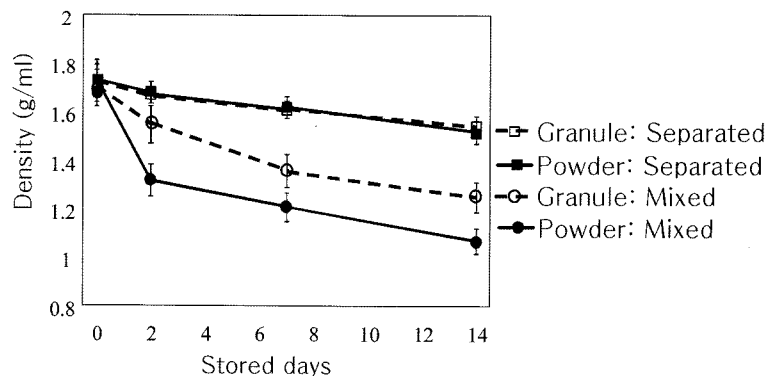


Fig. 1. Densities of bone cement containing either granular or powdery β -TCP after storage at 50°C.

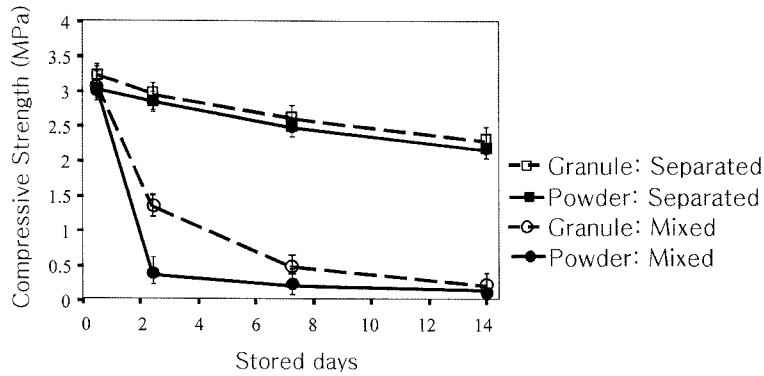


Fig. 2. Compressive strengths of bone cement containing either granular or powdery β -TCP after storage at 50°C.

Table 1. Setting Times of Bone Cement Containing either Granular or Powdery β -TCP after Storage at 50°C

Starting Material and Way of Storage		Stored day(s)			
		0	2	7	14
Granular β -TCP	Mixed	3 min.	8 min.	Failed to set	
	Separated		3 min.	3 min. 20 sec.	3 min. 50 sec.
Powdery β -TCP	Mixed	40 sec.	8 min.	Failed to set	
	Separated		55 sec.	1 min. 10 sec.	1 min. 40 sec.

의 종류에 무관히 β -TCP와 MCPM을 분리 보관한 경우에는 거의 유사한 밀도 변화를 나타내었으며 그 변화폭은 크지 않았다. 반면 β -TCP와 MCPM을 혼합 보관한 경우에는 분리 보관한 경우에 비해 큰 밀도 감소를 나타내었는데, 특히 과립형보다 분말형인 β -TCP를 사용한 경우에 큰 밀도 감소가 일어났다. 14일간 보관한 후 얻는 밀도를 최대 밀도(0일 보관)로 나누어 상대값을 비교할 경우 분리하여 보관한 경우는 92%, 혼합하여 보관하되 β -TCP 과립을 사용한 경우에는 77%였는데, β -TCP 분말을 사용해 혼합 보관한 경우에는 64%에 불과하였다.

Fig. 2는 과립형 혹은 분말형 β -TCP를 사용한 시멘트를 50°C에서 보관하면서 MCPM과의 혼합 여부 및 보관 기간에 따른 압축강도의 변화를 관찰한 결과이다. Fig. 1에서 밀도 변화를 관찰한 바와 유사하게 분리보관한 경우에는 보관기간에 따라 압축강도가 서서히 감소하였지만 혼합보관한 경우에 압축강도가 크게 감소하였다. 특히 분말형 β -TCP를 혼합보관한 경우에 압축강도는 더욱 크게 감소하여 이미 2일간 보관하였을 때 거의 강도가 측정되지 않는 수준이었다. 과립형 β -TCP를 사용한 경우에도 2일 보관 후 강도가 감소하였지만 분말형과 달리 초기 강도와 비교해 43%에 달하는 강도를 유지하고 있음을 알 수 있다. 그러나 과립형 β -TCP의 경우에도 혼합한 상태에서 14일이 경과하면 분말형 β -TCP를 사용한 경우와 마찬가지로 거의 강도를 갖지 못하는 상태가 되었다. 반면

β -TCP와 MCPM을 분리하여 보관하면 14일이 경과하여도 분말형 혹은 과립형의 사용여부에 무관하게 최대값의 87%에 달하는 강도를 유지하고 있었다.

Table 1은 과립형 혹은 분말형 β -TCP를 50°C에서 보관할 경우 보관 방식 및 보관기간에 따라 경화시간을 측정 한 결과이다. Table 1의 결과를 보면 분말형 β -TCP를 분리하여 보관하면 경화시간이 40초~1분 40초로서 비교적 신속하게 경화됨을 알 수 있다. 반면 같은 분말형 β -TCP라도 MCPM과 혼합하여 보관하면 경화시간은 보관 2일 만에 8분으로 급격히 증가하고 보관기간이 7일 이상으로 증가하면 마침내 경화능력을 상실함을 발견할 수 있다. 이처럼 혼합보관할 때 경화능력을 상실하는 현상은 과립형의 β -TCP를 사용한 경우에도 유사하게 관찰할 수 있다. 반면 과립형의 β -TCP를 분리하여 보관할 경우에는 경화시간이 3분에서 3분 50초 범위로서 보관기간이 증가하여도 경화시간이 비교적 안정적으로 유지됨을 알 수 있다.

Fig. 3은 50°C에서 7일간 보관한 시멘트 원료에 대해 경화 중의 온도변화를 관찰한 결과이다. Fig. 3에서 가장 온도가 많이 상승한 경우는 분리하여 보관한 분말형 β -TCP로서 혼합 후 200초가 경과하였을 때 출발온도 보다 약 10°C가 상승하였다. 반면 혼합하여 보관한 분말형 β -TCP는 Table 1에서 살펴본 바와 같이 경화 반응을 일으키지 않았을 뿐 아니라 뚜렷한 온도 상승도 나타내지 않았다. 과립형 β -TCP를 사용하는 경우에는 혼합보관과 분리보관

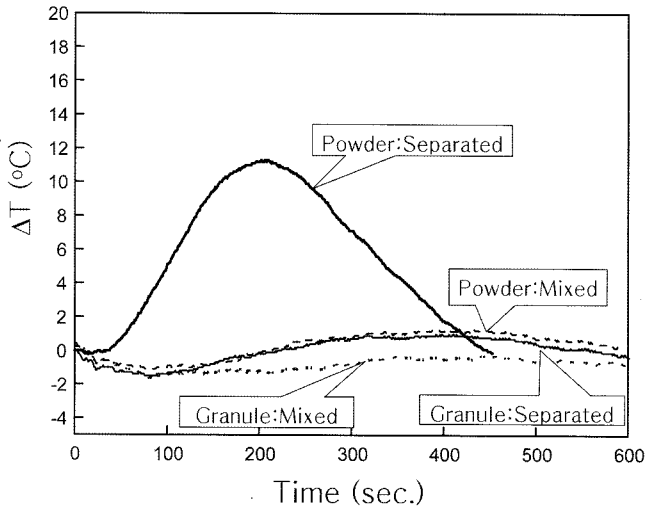


Fig. 3. Temperature rise of bone cement containing either granular or powdery β -TCP after storage at 50°C for 7 days.

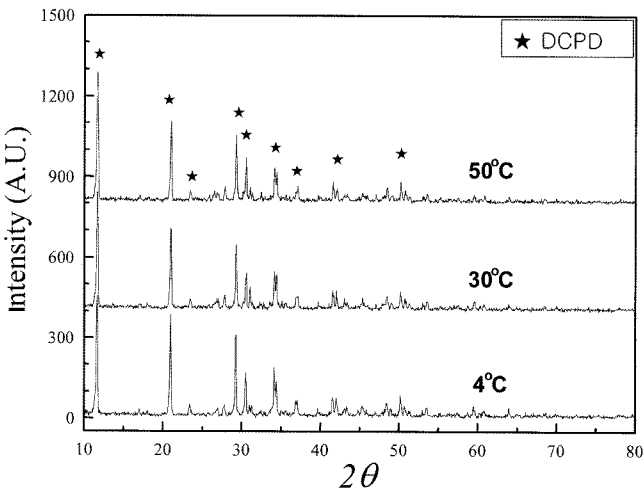


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of bone cement after storage for 7 days. The granular β -TCP was kept separated from MCPM during storage.

의 경우 모두 온도 상승이 미미하였다. 혼합 보관의 경우에는 분말형 β -TCP와 마찬가지로 경화되지 않았지만 분리하여 보관한 β -TCP는 Table 1에 나타낸 바와 같이 적절히 경화가 이루어졌음에도 온도 상승은 거의 발생하지 않았다. 과립을 사용하는 경우 이처럼 온도 상승이 억제되는 이유에 대해서는 이전 보고에서 설명한 바 있다.¹⁰⁾

이상의 결과로부터 50°C 100%의 상대습도를 유지한 조건에서 β -TCP와 MCPM을 혼합하면 장기간 보관할수록 압축강도가 약화되며, 경화시간은 길어지고 경화에 따른 발열도 소멸됨을 알 수 있었다. 이러한 변화 원인을 규명하고자 경화된 상태에 대해 보관 기간 및 온도에 따른 상변화를 X선 회절 분석을 통하여 관찰하였다. Fig. 4와 Fig. 5는 과립형의 β -TCP와 MCPM을 7일간 각각 혼합 혹은 분

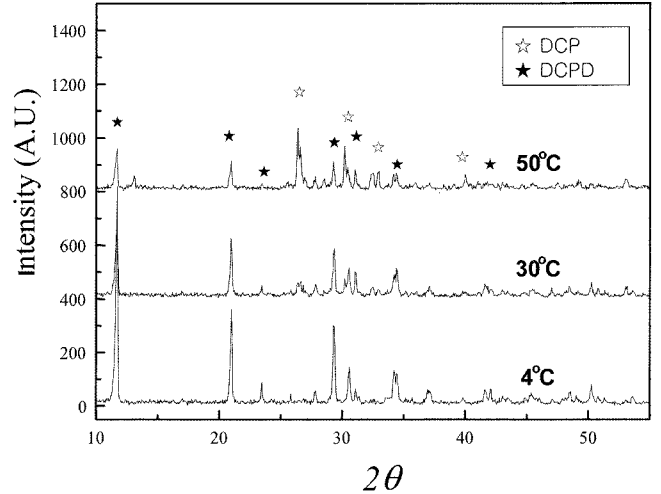
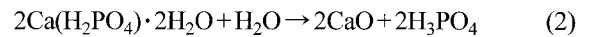
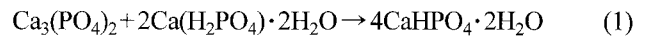


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of bone cement after storage for 7 days. The granular β -TCP was kept mixed with MCPM during storage.

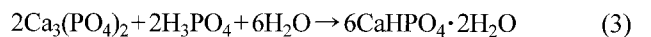
리 보관한 후 경화시킨 뒤에 X선 회절 분석을 통하여 경화체의 상을 분석한 결과이다. Fig. 4와 같이 β -TCP와 MCPM을 분리하여 보관하였을 때는 4, 30, 그리고 50°C 등 모든 보관 온도 조건에서 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD)만이 경화체를 구성하고 있었다. 반면 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 β -TCP와 MCPM을 혼합하여 보관하면 4°C에서는 DCPD만이 관찰되지만 50°C에서 보관한 경우에는 DCPD와 함께 CaHPO_4 (DCP)가 관찰되고 30°C에서 보관한 경우에도 약한 DCP의 피크가 관찰되었다. 본 보고에서는 생략하였지만 50°C에서 혼합보관한 경우에는 경화시키기 전에도 이미 DCP가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2의 압축강도 및 Table 1의 경화시간 측정 결과로부터 50°C에서 분리보관하면 적절한 강도와 경화시간을 나타내는 반면 혼합보관하면 강도는 크게 감소하고 실질적으로 경화가 일어나지 않음을 알 수 있었다. 이러한 차이는 Fig. 4와 Fig. 5에서 대비되듯이 경화체를 DCPD 혹은 DCP가 구성하는지에 따라 결정되는 것으로 보인다.

β -TCP와 MCPM가 반응하여 DCPD를 생성하는 과정은 아래의 (1), (2) 화학식과 같이 알려져 있다.³⁾



β -TCP는 식 (1)과 같이 MCPM과 반응하여 DCPD를 생성하는데, 이보다 앞서 MCPM은 식 (2)과 같이 경화액인 증류수와 반응하여 인산을 생성한다. 결국 β -TCP는 (3)식과 같이 증류수를 소모하면서 인산과 반응하여 DCPD를 생성하게 된다.



이때 DCPD는 침상형의 결정으로서 식 (3)과 같이 경화액으로 제공되는 물을 소모하여 침상형의 결정을 생성하므로 반응의 진행에 따라 시멘트는 특유의 유동성을 잃고 경화된다.

반면 DCP는 DCPD에서 결정수가 제거된 상태인데 DCPD와 달리 침상형이 아니라 등방형 결정 형태를 가진 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ DCP는 DCPD에 비해 용해도가 낮아 안정하지만¹²⁾ 성장속도는 느린 것으로 알려져 있다.¹³⁾ DCP가 생성되는 화학반응은 식 (4)와 같이 고려할 수 있어 (3)과 비교하면 수분이 없이 일어날 수 있는 반응이다.



즉 수분이 충분한 상태에서는 빠른 성장속도를 가진 DCPD가 생성물의 대부분을 차지하여 결과적으로 (3)의 반응식을 나타내게 되며 반대로 수분이 부족한 상태에서는 DCPD를 생성할 수 없기 때문에 (4)의 반응식에 따라 DCP가 생성되는 것으로 보인다. 따라서 (1),(2),(4)의 모든 반응이 일어날 수 있도록 β-TCP와 MCPM이 혼합되어 있고 공기를 통해 비록 미량이지만 수증기가 공급되며 충분한 온도가 보장될 경우 (4)의 반응에 따라 DCP가 생성될 것으로 추정된다. 그러나 이러한 반응은 β-TCP와 MCPM가 영성하게 섞여 있을 뿐 충분한 밀집도를 갖도록 혼합된 상태에서 일어나는 반응이 아니므로, DCP가 생성되더라도 시멘트가 경화되지는 않는 것으로 판단된다. 더구나 이렇게 해서 DCP가 일부라도 생성되면 보관 종료 후 경화액을 첨가하여 DCPD의 생성을 유도하고자 하여도 이미 상당한 반응 구동력을 소모한 상태로 볼 수 있다. 따라서 이러한 상태에서는 DCPD의 생성에 한계가 있으며 적절한 경화를 유도할 수 없는 것으로 추정된다. DCPD는 DCP와 비교할 때 준안정상이지만 화학결정수가 결정구조 내에 있는 상태이므로 상온에서 결정수가 제거되는 변화는 나타나지 않는 것으로 보인다.

한편 Fig. 5의 결과를 보면 혼합보관할 경우 보관 온도에 따라 DCP의 생성여부에 차이가 있음을 알 수 있다. 위에 제시한 경화 반응 중에서 인산과 β-TCP의 반응인 (3), (4)는 발열, MCPM의 분해인 (2)는 흡열반응으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 따라서 β-TCP와 MCPM의 혼합체에 경화액이 공급되면 먼저 MCPM가 분해되어 β-TCP에 인산을 공급하게 된다. 그런데, MCPM은 분해되는데 열의 흡수를 필요로 하므로 온도가 높거나 주변에서 발열 반응이 진행될 때 분해 반응이 원활히 진행될 것으로 보인다. 따라서 50°C에서 보관하는 경우에는 MCPM이 수증기와 반응하여 충분한 인산을 생성하고 다시 인산이 β-TCP와 발열 반응하면서 MCPM의 분해를 돕는 연쇄반응을 일으키는 것으로 여겨진다. 실제로 Fig. 3에서 시간에 따른 온도 변화를 보면 본격적으로 온도가 상승하기 전에 오히려 온도가 떨어지는 구간이 있음을 알 수 있는데, 이때 MCPM

의 분해가 발생하는 것으로 여겨진다.

한편 보관 온도가 낮을 때는 수증기가 있어도 MCPM의 분해에 필요한 열을 얻기 어려워 인산이 생성되지 않으며, β-TCP와의 발열 반응을 통한 열도 얻을 수 없게 된다. 따라서 β-TCP와 MCPM의 혼합물을 저온에서 보관하면 수증기가 있는 조건이라도 반응이 진행되지 않고 보다 장기간 보관이 가능한 것으로 여겨진다. 이처럼 β-TCP와 인산의 반응 그리고 MCPM의 분해는 서로 열과 인산을 제공하여 반응이 지속되도록 하는 상호 의존적 관계에 있는 것으로 보인다. 이러한 반응 관계에서 어느 한 쪽의 반응이라도 중단되면 전체의 반응은 중단될 것으로 여겨진다. 따라서 β-TCP와 MCPM이 서로 분리되어 있다면 MCPM이 분해되어 일부 인산이 생기더라도 β-TCP와의 반응할 수 없으므로 장차 DCPD의 생성에 필요한 반응 구동력을 유지하는 것으로 보인다. 따라서 분리 보관 후에 경화액을 가하면 Fig. 4에서 관찰한 바와 같이 4°C나 30°C는 물론 비교적 높은 온도인 50°C에서 보관하더라도 반응상으로 DCPD를 생성함으로써 Fig. 2 및 Table 1에서 살펴본 바와 같이 적절히 경화되는 것으로 볼 수 있다.

이와 같이 β-TCP와 MCPM의 분리 보관 여부, 보관 온도, 보관 기간이 시멘트의 정상적 경화 여부에 중요한 영향을 끼치며 이는 보관 중 β-TCP와 MCPM이 가진 반응 구동력이 DCP를 생성하는데 소모되지 않도록 하는데, 그 의미가 있음을 알아보았다. 그러나 제품을 관리하는 측면에서는 분말을 혼합하지 않고 보관한다든지, 매우 낮은 보관 온도를 유지하는 데는 어려움이 수반될 수 있으며, 소재 자체의 개선을 통하여 보다 장기간 보관에 적합한 상태가 되면 바람직하다. Fig. 2를 보면 출발물질로서 분말형 대신 과립형 β-TCP를 사용하면서 MCPM과 혼합보관할 경우 분말형 β-TCP를 사용한 경우에 비해 보관기간에 따른 밀도와 압축강도가 상대적으로 서서히 감소함을 알 수 있다. β-TCP와 MCPM을 50°C에 혼합보관하면 MCPM이 손쉽게 분해되어 인산을 방출할 것으로 예측할 수 있는데, 다만 β-TCP가 치밀한 과립 상태로서 비표면적이 매우 작은 상태이므로 시간당 인산과 반응하는 양은 상대적으로 작을 것이다. 이에 따른 발열도 제한될 것이며 이는 다시 분해되는 MCPM의 양을 제한한다. 따라서 과립형 β-TCP의 사용은 분말형을 사용한 경우에 비해 전체적 반응속도를 낮출 것으로 보이며 결국 반응 구동력의 소모를 늦출 수 있다. Table 1에서 관찰한 바와 같이 과립형 β-TCP를 사용할 경우 경화시간이 연장되는 이유에는 이처럼 전체적 반응 속도의 저하 효과가 있기 때문으로 여길 수 있다. 또한 Fig. 3에서 과립형의 β-TCP를 사용할 경우 온도 상승이 억제되는 이유도 발열 반응이 서서히 진행되므로 열이 축적되지 않고 페이스트 밖으로 방출될 수 있는 충분한 시간이 있기 때문으로 여겨진다.

이상의 결과를 정리하면 다음과 같다. β -TCP형 시멘트는 수화반응을 통해 생성된 DCPD에 의해 경화되는데, 경화처리 전 오랜 기간 보관하면 DCP가 생기면서 시멘트로서의 경화 특성을 잃게 된다. 이러한 변화가 발생하는 이유는 공기 중의 수분이 시멘트의 구성 성분인 MCPM의 분해를 유도하고 그 분해 산물인 인산이 β -TCP와 반응하여 DCP를 생성하면서 반응 구동력을 잃기 때문으로 판단된다. 보관 기간이 증가할수록 반응 구동력의 손실량은 증가하는데, 이 상태에서 경화액을 첨가하여도 반응 구동력이 부족해 경화는 발생하지 않고 시멘트로서의 특성을 상실하는 것으로 보인다. 이러한 경향은 보관온도가 높을수록, 공기 중에 습도가 높을수록, 또한 시멘트를 구성하는 두 분말이 밀접하게 접촉하고 있을수록 뚜렷하게 나타나는 것으로 여겨진다. 따라서 장기간 효과적으로 보관하기 위해서는 되도록 온도와 습도가 낮은 조건이 필요하며 반응물질이 서로 접촉하지 않도록 최대한 분리하였다가 사용 직전에 혼합되도록 사용 지침을 제시하는 방법도 있을 수 있다. 또한 본 연구에서 제안한 바와 같이 치밀한 과립형태의 분말을 사용하여 반응 구동력의 손실 속도를 늦추는 방법도 해결 방향으로 제시할 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 β -TCP와 MCPM으로 구성된 Brushite형 시멘트에서 분말형의 β -TCP를 치밀하고 조대한 과립으로 대체하였을 때 보관 중 나타나는 변화에 대해 관찰하였다. β -TCP와 MCPM을 혼합하여 보관하였을 때, 보관 온도가 높았을 때, 그리고 보관 기간이 길수록 압축강도가 약화되고 경화시간이 늘어나 시멘트로서의 특성을 상실하였다. 이러한 시멘트는 경화 후에도 DCP의 함량이 많다는 점을 발견하였는데, 이는 경화액과의 반응이 아닌 공기 중의 수증기와 반응한 결과로 판단되었다. DCP의 생성은 반응구동력의 소실을 초래하여 보관 종료 후 경화액과 혼합하였을 때 경화 반응을 유도하지 못하는 방해 요소로 작용한 것으로 판단되었다. β -TCP를 과립상으로 대체할 경우 인산과의 반응 뿐 아니라 MCPM의 분해를 늦추어 전반적으로 반응 구동력을 장시간 보존하는데 기여한다.

Acknowledgments

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비

지원으로 수행되었습니다. 또한 연구의 계기와 수행에 도움을 주신 (주)경원메디칼에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F. C. M. Drissens, M. G. Boltong, O. Bermudez, J. A. Planell, M. P. Ginebra, and E. Fernandez, "Effective Formulations for the Preparation of Calcium Phosphate Bone Cements," *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **5** [3] 164-70 (1994).
2. E. Charriere, S. Terrazoni, C. Pittet, Ph. Mordasini, M. Dutoit, J. Lemaitre, and Ph. Zysset, "Mechanical Characterization of Brushite and Hydroxyapatite Cements," *Biomaterials*, **22** [21] 2937-45 (2001).
3. A. A. Mirtchi, J. Lemaitre, and N. Terao, "Calcium Phosphate Cements: Study of the β -tricalcium Phosphate-Monocalcium Phosphate System," *Biomaterials*, **10** [7] 475-80 (1989).
4. C. Pittet and J. Lemaitre, "Mechanical Characterization of Brushite Cements: A Mohr Circles' Approach," *J. Biomed. Mater. Res: Appl. Biomat.*, **53** [6] 769-80 (2000).
5. F. Theiss, D. Apelt, B. Brand, A. Kutter, K. Zlinsky, M. Bohner, S. Matter, C. Frei, J. A. Auer, and B. von Rechenber, "Biocompatibility and Resorption of a Brushite Calcium Phosphate Cement," *Biomaterials*, **26** [21] 4383-94 (2008).
6. M. Bohner, "Calcium Orthophosphates in Medicine: from Ceramics to Calcium Phosphate Cements," *Injury*, **31**:S-D 37-47 (2000).
7. Private Communications with Kyungwon Medical Co.
8. S. A. Lee, T. J. Chung, K. A. Lee, H. M. Kim, and K. S. Oh, "Effect of Storage Conditions Prior to Mixing of β -TCP Based Bone Cement on the Reaction Products and the Setting," *Key Engineering Materials*, **361-363** 351-354 (2008).
9. K. S. Oh, S. R. Kim, and P. Boch, "Synthesis and Properties of Bone Cement Containing Dense β -TCP Granules," *Key Engineering Materials*, **254-256** 237-240 (2004).
10. K. S. Oh, H. W. Choi, and S. R. Kim, "Temperature Rise and Setting of β -TCP-MCPM Bone Cement Containing Dense β -TCP Granules," *Current Applied Physics*, **5** 489-92 (2005).
11. X. Lu, Y. B. Wang, J. X. Wang, S. X. Qu, J. Weng, R. L. Xin, and Y. Leng, "Calcium Phosphate Crystal Growth under Controlled Environment through Urea Hydrolysis," *J. Cryst. Growth*, **297** 396-402 (2006).
12. S. V. Dorozhkin, "Calcium Orthophosphates," *J. Mater. Sci.*, **42** [4] 1061-95 (2007).
13. J. C. Elliott, "Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates," pp. 6-11, Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo, 1994.
14. M. Bohner and U. Gbureck, "Thermal Reactions of Brushite Cements," *J. Biomed. Mat. Res. Part.B*, **84B** [2] 375-85 (2008).