Cyanate methacrylate가 상아질 결합강도에 미치는 영향

김향경·최경규·최기운·박상진* 경희대학교 대학원 치의학과 치과보존학교실

ABSTRACT

THE EFFECT OF CYANATE METHACRYLATE ON THE SHEAR BOND STRENGTHS TO DENTIN

Hyang-Kyung Kim, Kyung-Kyu Choi, Gi-Woon Choi, Sang-Jin Park*

Department of Conservative Dentistry, Division of Dentistry, Graduate of Kyung Hee University

The purpose of this study was to evaluate the effects of cyanate methacylate on the shear bond strengths to bovine dentin surfaces as a dentin primers.

Seven experimental adhesives were made with different mass fraction of Isocyanatoetylmethacrylate (IEM), 40wt% HEMA (Wako Pure Chemical Industries Osaka, Japan), 0.6% camphoroquinone, 0.4% amine and ethanol as balance. dentin bonding agents (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12%) were made and applied on the surface of bovine dentin specimens of 7 experimental groups.

Shear bond strengths were measured using a universal testing machine (Instro 4466).

To identify the ratio and modes of cohesive failures, microscopic examination was performed. The ultra-structure of resin tags were observed under scanning electron microscope.

The results were as follows:

- 1) A higher shear bond strengths (33.62 MB) in group 8% of Cyanate methacrylate to dentin were found, but there were no statistically significancy between Groups (p > 0.05).
- 2) The higher ratio of cohesive failures mode in group 2, 6, an 10% could be seen than that in any other groups.
- 3) A shorter resin tags were observed in all experimental groups.

This could be resulted that the preventing from the cyanate methacrylate penetrate into dentin owing to reacting it with dentin collagen.

Therefore the resin tags were shorter in lengths.

Whether the higher bonding strengths of dentin bonding agents can be affected was not been assured with statistic results.

The results indicated that the relation between tensile strengths of the dentin adhesives to bovine dentin and resin tags formed into the dentin could not affected.

The main reason of increasing the shear bond strength to bovine dentin in experimental groups could not be assured. (J Kor Acad Cons Dent 32(3):236-247, 2007)

Key words: Dentin primer, Isocyanate methacrylate, Shear bond strength, Resin tag, Cohesive failures, Collagen

* Corresponding Author: Sang-Jin Park

- Received 2007.3.21., revised 2007.4.24., accepted 2007.4.30. -

Department of Conservative Dentistry, Division of Dentistry, Graduate of Kyung Hee University 1, Hoegi Dong, Dongdaemun Gu, Seoul, Korea, 130-702

Tel: 82-2-958-9335

E-mail: psangjin@khu.ac.kr

Ĭ.서 론

수복치과분야에서 접착 술식의 발달과 함께 복합레진의 성공적인 수복을 위하여 치질과 결합되어 접착내구성을 지 니며 효과적인 변연 패쇄 능력과 색조안정성 및 심미성의 유지가 요구되고 있다. 이에 따라서 복합레진수복은 술후 지각과민성과 미세누출을 최소화할 수 있는 접착 술식을 기 본으로 하는 심미성수복재의 이용이 수복 술식의 대부분을 차지하는 추세이다.

복합레진을 이용한 수복 술식은 치아표면의 법량질과 결합강도를 증가시키기 위한 산부식 방법이 Buonocore¹¹에 의하여 소개된 이래, 치질과의 접착은 이중 기능성 methylmetahcrylate기의 고분자에 관능기를 지닌 분자가법량질의 무기성분과 접착으로 이루어진다. 그러나 상아질과의 접착은 법량질과는 달리 다량의 유기성분과 액체의 유동성 등의 환경 하에 장기간 접착을 유지할 수 있는 상아질의 처리와 습기하의 안정적인 상아질 접착제의 개발이 요구되고 있는 실정이다.

Bowen²⁾은 상아질에 대한 결합강도에 관한 연구에서 상 아질 표면을 화학적으로 변화시켜 상아질 내부로 레진을 침 투하게 하여 결합강도가 증가됨을 보고한 바 있으며, 상아 질에 대한 미세 기계적 결합은 산처리에 의한 도말층 (smear layer)이 제거되고 외측 상아질이 탈회되어 레진 및 상아질 양측에 침투할 수 있는 수용성 접착강화제 (이하 primer)가 탈회된 관간 및 관주 상아기질 속으로 침투할 수 있도록 함으로서 가능하다고 보고하였으며, 상아질의 표면 을 통과하여 내부로 확산된 primer 및 bonding레진은 계속 적으로 중합과정이 진행되어 레진과 상아질간 혼성층 (hybrid layer)³⁻⁵⁾이라 불리는 레진강화 상아질층인 레진침 투 상아질층 (resin impregnated dentin layer = transitional zone)이 형성된다. 이 층은 탈회된 상아질과 레진 단량체 (monomer)간의 혼합된 혼성층, 즉 두 가지 성분이 상아 - 레진 계면에 구성되어 있다. 외측 부분은 교원질섬유 의 망상체이며 내측은 주로 레진이 침투된 층으로 수산화 인회석이 부분적으로 탈회되어 좁은 띠 (band)를 형성하게 된다.

따라서 대부분의 현재 사용 중인 상아질 접착제의 상아질 접착기전은 상아질의 무기성분과 접착하는 방법과 유기성분과 접목 (graft)하는 방법으로 접착을 유도할 수 있다. 무기질과 접착을 유도하는 방법은 methacylate 분자에 phosphate group을 기능기를 부가하거나, NPG-GMA,4-META 및 NTG-GMA를 부착하여 상아질의 Ca과 접착을 시도하고 있다.

그러나 교원질이 풍부한 상아질 표면에서는 수용성 primer 및 bonding레진을 이용하여 상아질에 대한 접착체계의 강화로 미세 기계적 결합의 기본인 레진강화 혼성층의

형성을 유도하여 접착을 강화하여야 한다. 상아질의접착을 강화하기 위한 표면 처리에는 염화금속 (ferric chloride 등)을 사용하며 접착강화제로 4-META 및 MMA-TBB 레 진 등이 이용되고 있다^{6.7)}.

그러나 대부분의 접착성 레진 성분은 소수성이여서 습기가 존재하는 상아질내부로의 확산을 방해한다. Watanabe 외 2인⁸⁾ 등은 부분적으로 탈회된 상아질내로 접착제의 resin성분의 확산을 위하여 수용성 HEMA를 추천하였다. 그러나 Taira 등⁹⁻¹¹⁾은 상아질에 대한 결합강도는 HEMA의 유무와는 무관하며 염화철의 적용여부에 영향을 받는다고 보고한 바 있다. 즉. 염화철과 HEMA를 함유 primer를 사용한 MMA-TBB 레진은 33 kk의 결합강도를 측정되었으며, 염화철이 함유된 수용성 primer를 사용할 경우, 22 Mkk이하의 결합강도를 나타냈다고 보고하여 염화철 (ferric chloride)의 상아질 primer의 효과를 평가하여 레진을 접착수복에서의 이용가능성을 보고하였다.

이와 같이 상아질 접착제의 상아질에 대한 효과적인 결합은 primer에 의하여 화학적으로 변화된 상아질 기질 (substrate) 내부로 primer 및 bonding레진을 충분히 확산시킴으로써 획득할 수 있다. 그러나 Munksgaard와 Asmusssen¹²¹은 상아질의 산처리 후, 상아질 접착제 (dentin bonding agent)가 잔존된 교원질 망상체 내부로 완전 확산이 이루어 지지 못하며 이는 교원질 내부로 확산된 primer 및 bonding레진이 교원질의 peptide linkage를 형성하였더라도 구강 내 습기가 많은 환경에 노출되면, 가수분해작용으로 레진-상아질 간의 결합이 약화되어 결과적으로 결합강도를 감소시키고 미세누출을 증가시키게 된다고 보고하였다.

이에 따라 Nakabayashi 외 2인¹³⁾은 레진 단량체 (monomer)가 교원질망상체로 불완전하게 침투되어 장기적으로는 결합이 약화되는 단점을 보완하기 위하여 탈회층을 최소화하여야 함을 주장하였다. 즉 상아질의 산처리 후, 유기 교원질층의 제거와 부분적으로 탈회된 상아질층에 대한 레진 단량체 (monomer)의 영구적인 기계적인 결합으로 상아기질의 수산화 인회석 성분에 대하여 접착내구성이 증가할 수 있다고 주장하였으며, 상아기질에 대한 표면을 통하여 상아질 접착체계의 레진-상아질 간의 장기간에 걸친결합강도와 접착 내구성을 높은 수준까지 향상시킬 수 있다는 이론을 전개한 바 있다.

한편 최근 상아질접착제의 발전으로 치과임상술식이 한결 간편해져 one-step (단일 과정)의 접착제가 이용되고 있어 시술시간의 단축 및 접착안정성에 대한 새로운 접착제가 등 장하고 있으나, De Munck 등¹⁴⁾은 자가 부식 접착제의 낮 은 결합강도는 산부식에 의한 상아질층의 "수산화 인회석이 소실된 hybrid layer형성"이 원인이라고 주장 하였다. 따라 서 임상에서 상품화되어 공급되는 수많은 접착제와 접착 술 식이 소개되고 있으나, 이들의 올바른 선택과 안정성에 관하여는 현재에도 불확실한 상황이다^{8,15)}. 즉 상아질과의 결합에서 파괴기전은 접착계면의 혼성층내에 레진성분의 용출에 기인한다. 즉 레진-상아질 접착계면에서 수분의 잔류에 따른 가수분해로 인한 접착파괴는 시간 경과에 따라 결합강도가 감소한다^{8,15)}.

그러나 습윤접착에 의한 상아질에 초기 형성된 혼성층에서 미세기포 (micro- or nano-porosity)가 발견되지 않았으나 구강 내에서 시간 경과 에 따라 상아질의 교원선유에 침투된 레진이 소실되어 산, 염기 및 효소 등에 기포가 형성되어 취약한 구조로 된다. 이러한 접착레진과 교원섬유 간에 상호작용은 아직 명확히 밝혀지지 않았고, 자가부식형접착제에서는 접착레진의 유출이 적고 기능성 모노머 (functional monomer)와 수산화 인회석간의 반응으로 불용성 칼슘염을 생성하여 보다 안정된 접착이 가능한 것으로알려지고 있다^{16,17)}.

한편 Chappelow 등^{15,18)}과 Lee 등¹⁹⁾, Brauer 등²⁰⁾은 Isocyanate ethylmethacylate (IEM)제조하여 상아질 접 착제로서 사용 가능성을 제시한 바 있다.

이에 본 연구는 이들 상아질 접착제의 술식을 간편하게 하며 보다 효과적이며 안정적인 결합강도를 지닌 상아질 접착제를 개발하고자 cynate methacrylate의 농도를 달리한실험적 상아질 접착제를 제조하였다. 다음 이를 실험동물의 상아질에 적용하여 전단결합강도를 측정하고 응집파괴양상을 분석, 평가하여 다소의 지견을 얻어 cyanate methacrylate가 상아질 접착제로서 임상 적용 여부와 접착기전을 연구하여 치과보존치료의 새로운 임상 술식을 제공하며 앞으로 지속적인 연구분야를 개척할 목적으로 이 연구를 계획하였다.

Ⅱ. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

발거후 냉동 (영하 30 °C)보관된 120개의 소의 하악전치를 실험에 사용하였으며, 상아질표면 접착제로는 농도를 달리한 isocyanate methacrylate: (0-12%)를 기재로 HEMA: 40%, Camphoroquinone (CQ): 0.6%, tertiary amine: 0.4% 및 ethanol을 balance 로 사용하여, 실험군의 접착제를 제조하였다. 접착실험에 사용된 복합레진은 Z 250 (3M)이었다 (Table 1).

2. 연구 방법

1) 상아질 표면의 제작

냉동 보관 (영하 30℃)된 소의 하악 전치 치근부를 절단, 제거하고 치관부만 레진에 포매한 후, 상아질의 순면이 노출되도록 자동연마기 (Metaserv, Buehler Co. England)에서 연마 (SiC Paper #600 - #2.000)하여 총 91개 상아질 피착체로 광중합한 시편을 제작하여 실험에 사용하였다.

2) 실험군의 분류

실험적으로 제조된 isocyanate methacrylate의 농도에 따라 0 (대조군), 2, 4, 6, 8, 10 및 12%의 7개 실험군으로 분류 (Table 2)하였으며, 각 군에는 13개씩의 상아질 피착체로 광중합한 시편이 포함되어 모두 91개의 시편이 제작되었다.

Table 1. Materials and chemical characteristics of experimental bonding agents used in this study

Teeth: 91 bovine anterior teeth

Adhesive components: HEMA 40%

Camphoroquinone 0.6%

Amine 0.4%

Cyanate Methacrylate 0 - 12%

Ethanol Balance

Composite Resin: Restorative Z-250, 5904 A 3.5 (3M ESPE, USA)

Visible Light machine: Optilux (3M ESPE, USA)

3) 전단 결합강도 실험

각 군의 제작된 상아질 표면을 10% phosphoric acid (인산 용액)로 산 부식 처리하여 수세 (10초)및 건조 (10초)후,제조된 각 실험군에 cyanate methacrylate기재로 도포 후,건조 (10초)하였다. 다음 각 실험군의 도포된 상아질 접착제 상부에 내경 3.0 mm, 두께 1.0 mm의 금속링을 부착하고 복합레진 (Z-250) 충전, 1분간 광조사후, 24시간, 37℃ 수중에 보관하였다.

4) 전단 결합강도 측정

수중 침지된 복합레진을 접착시켜 24시간 보관된 91개의 시편의 전단결합강도는 만능 시험기 (Instron 4466.USA)을 이용하여 분당 1.0 ㎜의 속도로 최대하중 50 Kg의 조건으로 측정하여 복합레진의 전단 결합강도로 정하였다. 측정된 강도는 단위면적당 강도로 환산하여 최종 전단접착 강도로 정하였다.

Shear Bond Strength =
$$\frac{P}{\pi_{\Gamma}^2}$$

P = Peak load, r = Radius

전단결합강도간의 상관관계는 회귀분석법 (Regression Analysis)으로 구하였고, 상관관계에 대한 분석은 Duncan's Multiple Range Test 및 ANOVA test로 분석하였다.

5) resin tag 및 응집파괴 (cohesive failure)의 주사전자 현미경 관찰

결합강도 측정 후 파단된 시편의 접착면을 중심으로 수직 절단한 후, 시편을 초음파 세척기에서 10초간, 2회 세척후 접착 계면 즉 관찰면을 SiC paper로 #600, #800, 및 #2,000번까지 연마 후, 1 마이크론 (如) 다이아몬드 연마재 (diamond abrasives)를 이용하여 평탄하게 연마하였다.

연마된 시편을 증류수에서 세척 (10초) 관찰면을 HCl 용액에서 24시간 탈회 후 수세 및 NaOCl 용액으로 10초간 세척하고 다시 수세 후 건조하여 전자현미경 관찰용 시료를 제작하였다. 제작된 시료를 전자현미경 관찰용 스터브 (stub)에 고정하고 금이온 증착 (coating)을 시행한 후 전자현미경 (Hitachi S-3,200, Japan)에서 20kvp의 전압으로 800 - 3,000배에서 파단면을 관찰하였다.

Ⅲ. 연구결과

각 군에서 나타난 전단 결합강도는 Table 2와 Figure 1 - 2에 나타나 있다. 0%군 (대조군)에서는 29.16 麻로, 2% 군에서는 30.12 ኲ 나타났고, 4%군은 32.11 ኲ, 6%군에서는 33.29 ኲ, 8%군에선 33.62 ኲ, 10%군에선 32.18%로 12%군에선 31.79 ኲ로 나타나 8%군에서 가장 높은 전단 접착 강도로 나타났으나 (Table 3, Figure 1 - 2), 통계학적 유의성의 없었다 (P〉0.05), 응집파괴양상에 대한 비

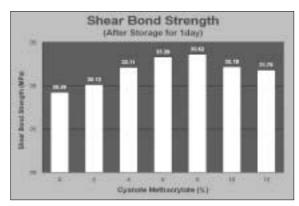


Figure 1. Shear bond strengths between seven experimental groups.

Table 2. Experiment groups by dentin bonding agents used in this study

LAPCI	able 2. Experiment groups by dentin bonding agents asea in this study						
Group	HEMA (%)	IEM (%)	CQ (%)	Amine (%)	Ethanol (%)	Total (%)	
0	40	0	0.6	0.4	59	100	
2	40	2	0.6	0.4	57	100	
4	40	4	0.6	0.4	55	100	
6	40	6	0.6	0.4	53	100	
8	40	8	0.6	0.4	51	100	
10	40	10	0.6	0.4	49	100	
12	40	12	0.6	0.4	47	100	

(unit: weight %)

	0		•	0 1	
Groups	Mean SBS	Standard	Cohesive failure	Duncans Multiple	ANOVA
агоиры	(KPa)	Deviation	mode	Range Test	1110 111
0	29.26	9.12	0.59	1.87	D
2	30.12	4.72	1.19	2.44	AB
4	32.11	2.82	2.98	6.19	A
6	33.29	5,74	0.86	1.76	A
8	33.62	6.83	1.27	2.76	BC
10	32.16	8,13	1.64	3.67	C
12	31 79	4 50	2.77	6 40	\mathbf{C}

Table 3. Shear bond strengths (KPa) and cohesive failure modes in seven experimental groups

^{*} Duncan's Group means that there is no statistical differences between groups marked with same letter.

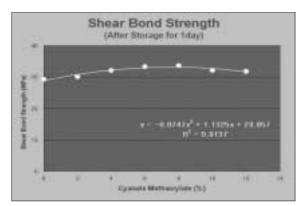
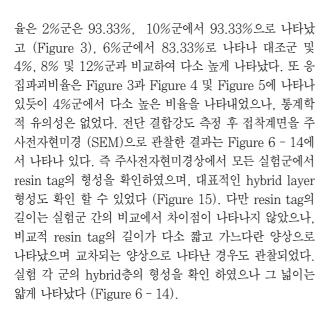


Figure 2. Result of linear regression analysis in seven experimental groups in shear bond strengths.



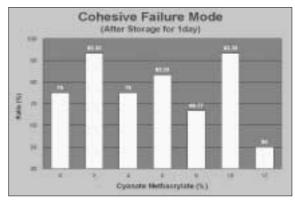


Figure 3. Cohesive fracture ratio of seven experimental groups.

Ⅳ. 총괄 및 고찰

복합레진에 의한 수복은 산부식술과 함께 접착성레진, 즉 bonding agents의 발달로 법랑질부위에서는 높은 접착강도를 나타냈다. 특히 구치부의 수복재로 지금까지 널리 사용되고 있는 치과용 아말감은 수은중독과 중금속에 의한 환경오염에 대한 위해성으로 인체에 무해하며 심미성이 높은 수복재로의 수복욕구가 증대되어 전치부에서 뿐만 아니라구치부에서도 천연 치아색과 유사한 심미수복의 증례가 증가하고 있는 추세이다.

그러나 법랑질과는 대조적으로 상아질은 유기질의 교원질 기질상부에 45 vol% 무기질 수산화인회석이 불규칙하게 침착 배열되어 복합레진과의 접착능력이 낮아 상아질을 포함한 수복에서 종종 실패가 발생된다. 따라서 상아질에 대한 복합레진의 접착은 법랑질에 대한 접착보다도 더욱 복잡하고 예측이 불가능하다.

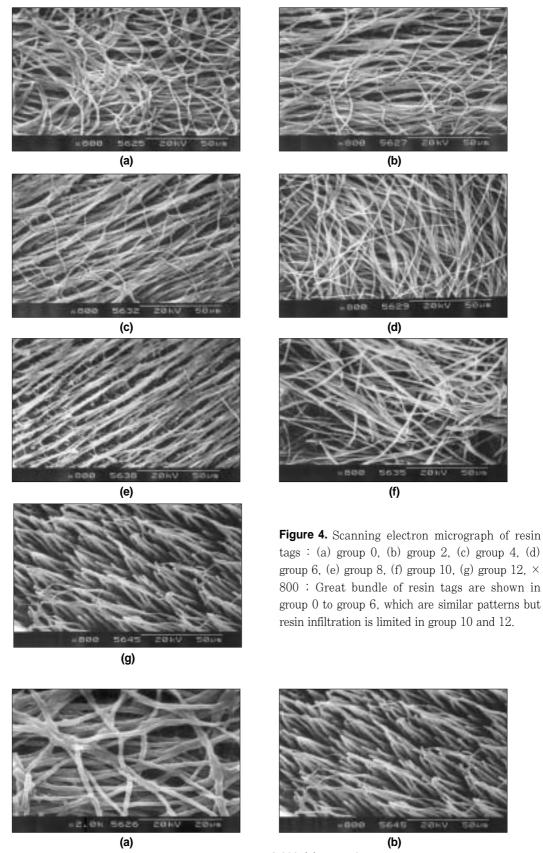


Figure 5. Scanning electron micrograph showing the resin tags, \times 2,000 (a) group 0; a great number of resin tags are intangled and cross-linked each other (b) group 12; resin tags are blunt and shortened. some of canaliculi are shown between tags.

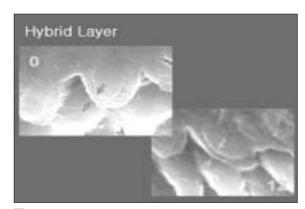


Figure 6. Scanning electron micrograph showing the hybrid layers in group 0% and 12%. \times 3,000.

최근 상아질 접착제의 발달과 함께 상아질면의 표면을 변 화시키는 전처리제²⁹⁾인 primer의 개발과 보급으로 치과 보 존치료에서 상아질에 대한 접착 술식이 획기적으로 발전하 고 있다. 즉 법랑질에서는 산성용액으로 산부식 처리하여 접착제 도포 후 복합레진으로 수복하여도 접착 안정성이 유 지되고 있으나, 상아질에서는 법랑질과 동일한 방법에 의한 산부식 방법을 적용하여 레진 tag를 상아세관 내에 형성하 여도 낮은 접착강도를 나타낼 뿐이다. 이는 상아질에서는 상아질과의 기계적 결합이 효과적이지 못하기 때문으로 알 려져 화학적인 결합을 증가시킬 새로운 상아질 접착제의 개 발과 접착효과를 향상시킬 분자구조의 변화가 요구되고 있 다. 따라서 이러한 상아질 접착제에는 이중 기능성단량체를 포함하고 그 중 소수성 복합레진 또는 접착레진과 결합하는 methacrylate group과 친수성 상아질과 결합하는 hydroxyl group으로 구성³¹⁻³³⁾된다. cyanate체계의 상아질 접착제는 Antonucci¹⁶⁾ 등이 HEMA(hydroxyethylmethacrylate)의 유도체인 Isocyanato urethane을 합성 하여 단백성 피착제인 상아질과의 계면에서 중합되고 접착 효과를 향상시킬 수 있음을 보고한 이래, Asmussen 등²¹⁾ 은 methacrylovl moiety와 hexamethylenelinkage 및 isocyanate group이 포함된 이중 관능성 monomer를 수 복용 레진과 상아질의 유기질간의 접착에서 1 № 정도의 미 약한 결합강도를 보고하여 임상적 관심을 집중하기에는 낮 은 접착강도였음을 보고하였고, Vanherle와 Smith²²⁾도 isocyanate을 과량 함유시킨 urethane prepolymer를 상 아질 접착제로 사용하여 4MP의 접착강도를 보고한 바 있다.

Byerley 등²³⁾은 isocynatoethylmethacylate (IEM)의 단량체 또는 공중합체의 상아질에 대한 접착효과를 보고한 바 있다. Chappelow 등¹⁸⁾도 isocyanate methacrylate와 이중 기능성 공중합체의 이원성 화합물이 free radical 기시 의 공중합반응으로 생성된 치과용 접착제를 개발 보고하였으며, 이는 공중합체의 수소와 -NCO group간의 반응을 통한 자유기 중합반응과 methacrylate의 이중 결합의 이중 방식으로 isocyanate methacrylate를 치과용으로 사용될수 있는 접착기전을 설명하고 있다. 비록 사용된 comonomer에 따라서 접착이 확인될 수 없더라도, -NCO group은 치질 내에서 활성수소와 잠재성으로 반응하는 methacrylate의 중합 후에 잔존될 수 있다고 하였다.

한편 Brauer와 Lee^{19,20)} 등도 isocyanate를 포함하고 분자량이 조절된 oligomer의 효과가 골(bone)과 연조직뿐만아니라 상아질과도 접착하며, 우치 및 인체 상아질에 대한인장 접착강도가 GLUMA (glutaraldehyde와 2-hydroxyethylmethacrylate) 또는 ferric oxalate와 N-phenylglycine 및 dimethyl acryloxy-ethyl-pyromellitate제제와 유사한 접착강도를 나타내었다고 보고한 바 있다.

그러나 오늘날 접착술식의 개선 및 접착재료의 개발 등으로 수복술식은 편리하며 최단 시간에 양호한 결과를 보고하고 있으나, 임상적으로는 변연부의 착색, 이차우식증과 술후 지각과민증, 수복물과 와동 간에 생기는 변연누출, 마모 및 치수 자극성 등으로 인하여 접착수복술의 내구성 등이 아직까지 만족할만한 수준에 미치지 못하고 있는 실정이다.

현재까지 상품화된 상아질 접착제는 복합레진의 상아질에 대한 이상의 단점을 보완하고, 조작이 간편하며 상아질에 도포 후, 초기의 접착강도가 장기간 유지되어야 한다.

이와 같이 Nishida 외 3인²⁴⁾은 self-etching primer인 상 아질 접착제의 조작의 간편성에 관하여 연구한 바 있으며, Ferrai와 Davidson²⁶⁾은 상아질 도말층 (smear layer)에 침투하여 이 층을 강화시킬 수 있는 상아질 접착제의 안정 성에 관한 보고를 한 바 있다. 즉 이들 상아질 접착제의 안 정성은 함유된 primer레진과 상아질간의 inter-diffusion zone의 형성 및 resin tag가 형성되어 복합레진과 상아질 간의 기계적 결합이 접착에 중요함을 알 수 있다.

본 연구에서 사용된 모든 실험군의 HEMA성분이 친수성으로 collagen 섬유에 대한 습윤성을 증가시켜 접착제의 성분이 상아질로의 확산을 증가시켜 친수성 접착효과가 나타나 접착강도가 높게 나타난 것으로 생각된다 (Table 2, Figure 1, 2). 즉 이와 같은 결과는 HEMA가 cyanate methacrylate와 상아질 간의 긴밀한 접촉이 이루어지도록 유도하며, 그 접착기전은 micro- mechanical interlocking과 chemical bonding, 또는 두 가지 기전 모두의 작용이가능하여, cyanate methacryalte 접착제와 상아질 간의 접착강도 증가에 기여한 것으로 사료된다.

Tay 등²⁶⁻²⁸⁾의 연구에서도 상아질 접착제의 상아질에 대한 접착력과 상아세관으로의 침투력에 대한 연구에서 상아질 표면에 대한 수분존재 시 산부식효과와 상아질 접착제의 상 아질표면에 대한 습윤력 (wetting)과 이에 따른 접착계면 및 접착구조를 주사현미경적으로 관찰하여 보고한 바 있다. 한편 상아질은 많은 유기질 함량과 상아세관의 복잡한 구조뿐만 아니라 조상아 세포돌기 및 세관액의 외부 유출로 인하여 상아질과의 접착을 어렵게 한다. 이러한 상아질-접착성 레진성분간의 불완전한 접착으로 인하여 법랑질에 대한 접착강도에 비하여 상아질에서 열등한 것으로 나타나고 있다.

이와 같이 사용된 상아질 전처리제에 포함된 산부식제는 법랑질에서 그 효과도 동일하지 않음을 알 수 있다. 즉 Swift와 Triolo²⁹⁾은 10% maleic acid로 산부식이 충분히 이루어지지 않으며, 이 경우 복합레진으로 수복하면 변연누 출이 발생될 수 있다고 경고하였다. 또한 이와 같은 변연누 출은 복합레진의 중합방식과는 관계가 적고 시간 경과에 따 라 미세누출을 증가하는 경향을 보이나 접착강도와 미세누 출 사이에 상관성은 확인할 수 없었으며 혼성층에서 나타나 는 미세누출이 초기 접착강도보다는 접착제의 내구성이 접 착강도를 결정하는 요인임을 보고하였다, 이는 접착제-상아 질 접착파괴의 기전은 계면의 혼성층 내 레진성분의 가수분 해에 따른 용출에 의하며, 접착제내의 친수성 레진성분이 수중에서 시간경과에 따라 물리적 성질이 급격히 약화되기 때문으로 생각된다. 즉 self etching primer가 상아질에 대 한 투과도의 증가로 수분흡수와 레진성분의 가수분해를 가 속화하여 접착내구성에 손상을 나타나게 된다.

본 연구에서 측정된 모든 실험군의 전단결합강도는 29.26 kk에서 33.62 kk로 비교적 높게 나타났다. 이중 8% 군에서 전단결합강도가 가장 높게 나타난 결과는 본 실험에서 사용된 HEMA의 40% 농도는 상아질을 전처리하여 교원질의 배열을 규칙적이고 균일화시켜 접착제의 효과적인 상아질 내부로의 침투력을 향상시켜 접착강도를 증가시킨 요인으로 사료되며, HEMA 및 cyanate methacrylate 침투가 결국에는 강력한 미세 기계적 결합으로 접착강도를 높게 한 것이며, 이는 탈회된 상아질내로 접착제 내 resin성분의 확산을 HEMA가 유도하여 높은 접착강도를 나타낸 것으로 보고한 Watanabe외 2인⁸주장을 토대로 해석할 수 있다.

현재 임상에서 널리 사용되고 있는 상아질 결합제의 주요 기능은 산부식제의 효과로 인한 상아질 표면의 콜라겐 섬유기질 (collagen fiber network)을 노출시켜 primer 및 bonding레진이 관간 상아질 (inter-tubular dentin)내부로 침투하는 것을 유도하는 역할을 하며, 이는 상아질 접착제내의 primer 및 bonding 레진이 상아세관 (tubule)내로 침투할 뿐 아니라 관주상아질 및 변위된 세관입구를 개방시켜 레진 tag의 lateral branches를 형성한다고 알려지고 있다³⁰⁾. 이는 레진 tag의 inter-connecting network가 상아질에 대한 효과적인 접착에 실질적으로 기여한다고 결론을 내릴 수 있다.

본 연구에서 모든 상아질 접착제의 적용 후 hybrid layer 를 확인할 수 있었다 (Figure 6). 또 모든 실험군에서는 lateral branches는 확인할 수 없었으나, 12%군의 광확대 상에서 역원추형 레진 tags의 형성이 관찰되어 (Figure 5b) 전단 결합강도가 다소 높게 나타났다고 생각된다. 또한 길고 교차되는 양상의 레진 tag을 확인할 수 있었다 (Figure 4b, c, d, e, g).

또 본 실험군의 SEM 사진에서확인된 hybrid layer는 사용된 접착제의 농도와 관계없이 유사하게 나타났으며 (Figure 6), 거칠고 다소 얇은층을 형성하고 있었다. 이와같은 소견은 인산용액 (10% phosphoric acid)의 상아질의수산화 인회석의 탈회(demineralization)작용 때문인 것으로 생각된다. 모든 실험군에 사용된 수용성 레진 HEMA는상아질의 유기질과 결합을 유도하고 상아질 접착제가 자가부식작용으로 상아질 표면 탈회와 동시에 HEMA를 함유한접착성분인 cyanate methacrylate가 상아질 내부로 확산되어 비교적 얇은 층의 hybrid layer를 형성하였으나 기포나 취약층이 형성되지 않아 전단접착강도가 높게 나타난 것으로 사료된다.

비록 smear layer가 상아질의 침투성을 감소시키는 데에 상아질 접착제의 primer및 bonding 레진 성분의 확산 방해 (diffusion barrier)에 관여한다고 알려져 있지만, Pashley 외 2인³¹⁾은 이와 같이 형성된 smear layer는 레진수복물의 상아질에 대한 접착을 방해하는 장애물로 작용하거나 반드 시 제거되어야 한다고 주장하고 있다.

물론 본 연구의 모든 실험군에서 사용된 접착제는 조성 중에 HEMA를 40% 함유하였고 치질접착성분인 cyanate methacrylate을 0% 내지 12% 함유시켜 함유한 bonding 레진을 사용하여 상아질 표면에 형성된 smear layer를 용해시켜 상아세관을 개방시키고 관주상아질 (peritubular dentin)도 탈회시켜 레진 tag 및 tag-branch를 형성한 것³⁰⁾으로 사료된다 (Figure 4). 그러나 Holtan 외 4인 등은 탈회에 사용된 self-etching primer등의 산 부식에 적용된 시간, 적용방법, 적용 치아기질 (피착체) 간의 차이등의실험조건에 따른 실험실 결과와 생체실험의 결과와는 다르게 나타날 수 있다고 보고하였다. 본 연구에서도 (Figure 4, 5) 인체 치아를 사용하였을 경우, 상아질 표면의 smear layer의 두께 및 침착물의 차이 및 산부식후 resin tag의 형성 양상이 달라질 수 있어 전단접착강도의 증감이 나타날수 있다고 사료된다.

상아질의 구성성분에서 수산화인회석에 대한 결합은 상아 질 접착제가 교원질 섬유 (polypeptide)내부로 침투할 수 있는 능력과 탈회된 부분의 기저에 있는 불규칙한 수산화인 회석 결정의 encapsulation으로 hybrid layer (혼성층)라 불리는 레진 강화층을 형성할 수 있는 능력에 의해 좌우된 다. 그러나 본 연구의 모든 실험군에서 hybrid layer의 두 께는 비교적 얇게 나타났다. 모든 실험군의 전단결합강도는 높게 나타났으며 응집파괴빈도는 2%, 6% 및 10%군에서 다소 높게 나타나 전단접착강도와는 상관성을 확인 할 수 없었으나, 이에 대하여 전단 접착강도와 hybrid layer의 두께와는 무관함을 보고한 결과와 비교하여도 이들의 관련성은 명확히 알 수 없었다^{34,36)}.

또한 Tay 등³⁷⁾의 보고에서도 혼성층 (hybrid layer)는 smear layer의 두께에 관계없이 형성되며 파과력을 가할 경우, 이 혼성층이 하나의 단위로 파단됨을 보고 한바 있으며, Reise³⁴⁾도 smear layer두께와 접착강도의 증감과는 무관함을 보고 한바 있다.

그러나 상아질 접착제 (dentin bonding agent)가 상아질에 대한 산처리 후에도 잔존한 망상체내부로 충분히 확산되어 충분한 접착이 이루어졌다 하더라도 미세누출이 발생되어^{38,39)}, 접착 내구성이 임상에서는 더욱 중요한 문제로 대두된다. Kenshima 등³⁶⁾은 자가부식형 primer를 사용하였을 경우, 변연누출도가 가장 낮았음을 보고하였다.

본 연구에선 primer 레진을 사용하지 않았음에도 불구하고 전단 접착강도가 30 km 이상으로 나타났다, 이는 Chappelow 등¹⁵⁾의 보고와는 다른 결과로서 primer를 사용하지 않았으나 응집 파괴율이 모든 실험군에서 50%이상으로 나타나 (Figure 3), 이는 본 실험에 사용된 피착제 및레진의 압축강도가 Chappelow 등¹⁵⁾의 연구에서 사용된 피착체의 물성과 상아질내 침투성 차이의 결과로 생각된다.

한편 산성 용액으로 교원질이 제거된 시료에서 레진-상아질간의 접착강도가 감소되는 원인은 레진으로 보호받지 못한 상아질 내의 교원질 섬유가 장기간 수중침지 후에 가수분해로 인한 것으로 추측된다. 즉 레진이 침투되지 못한 노출된 교원질 band (non-hybridized collagen)는 장기간의수분에 노출로 인하여 가수 분해되어 레진-상아질간의 접착강도가 감소되어 결합이 약화된다고 보고하였다. 그러나Burrow 등에은 장기간 수중 침지시켰을 경우에도 레진 접착층 내의 응집파괴 또는 상아질 자체의 응집파괴가 나타나교원질의 콜라겐과 결합이 완료된 이후에는 접착계면에서의 파괴는 발생되기 어렵다고 주장하였다.

본 실험의 모든 실험 군에서 전단 결합강도가 비교적 높은 30 MPa이상을 나타내었다, 이에 대하여 실험군의 사용된 접착성례진 내에는 상아질 콜라겐에 작용하는 HEMA 성분이 40%함유되어 있기 때문으로 생각된다. 즉 Eliades 등⁴¹⁾의 연구보고에서도 HEMA가 주성분인 상아질 접착제인 GLUMA (EDTA함유된 pH 7.4의 Glutar-aldehyde와 HEMA가 주성분)를 사용하였을 경우, 레진-상아질 사이에서 가장 높은 접착강도가 나타난 것은 glutaraldehyde가 collagen cross-linking작용이 효과적으로 작용한 결과이며, HEMA가 collagen을 고정 (fixation)시켜 glutar-aldehyde의 하방 상아질 내로 확산시켜 collagen과의 결합

강화가 결국에는 접착강화기전으로 작용하였기 때문이라고 설명할 수 있다. 이상과 같이 상아질에서 접착제의 역할은 기계적인 결합을 강화시키기 위하여 상아기질 내의 collagen섬유의 처리가 중요하다는 사실을 확인할 수 있다. 따라 서 이 연구는 상아질 접착제가 상아질의 collagen섬유에 대 한 보다 명확한 접착기전을 확인하는 과정이 필요하다. 그 러나 "교원질층의 변화와 레진 tag의 형성만으로 접착제의 레진성분과 상아질간의 계면접착이 접착강도 증가에 크게 기여하지 않는다"는 Gwinnett의 결론은 주시할 필요가 있다.

본 연구에서 결합강도가 가장 높게 나타난 8%군에서 상아질의 교원질층의 제거 유무와 변화는 확인할 수 없었으나, 대조군 (0%)에 비하여 cyanate methacrylate의 농도가 8%까지 증가할수록 전단결합강도의 증가는 적정 농도가 8%임이 예상되며, 이 농도에서 접착제의 성분이 상아질내부 (관간 및 관주 상아질층)로 확산되며 collagen 섬유의배열이 규칙적인 변화에 의한 것으로 추측할 수 있다.

또한 10% 및 12%군에서 결합강도가 다소 감소된 결과 도 농도가 증가할수록 bonding 레진성분이 다른 농도군에 비하여 상아질 내부로의 침투력이 효과적이지 못하다는 의 미라고 해석 할 수 있다.

본 연구에서는 인산용액으로 10초간 산 부식 처리하였으나, 상아질의 산처리 시간을 연장하면, 노출된 교원질에서 두꺼운 band가 형성되어 교원질층의 변화가 나타남을 관찰할 수 있었다고 Gwinnet⁴²⁾ 등이 보고한 바 있다. 즉 그는 산 처리 시간이 경과되면, 교원질의 섬유배열과 간격이 불규칙하게 되어 접착성 레진의 침투를 방해하여 접착성 레진으로 강화되지 못한 다공성의 교원질층이 형성되기 때문에 교원질의 가수분해가 촉진되어 레진-상아질과의 접착계면이 장기간 경과 후 접착강도가 약화될 수 있다고 밝혔다.

그러나 본 연구에서 cyanate methacrylate농도와 적용시간과는 무관하게 상아질에 대한 전단 결합강도가 비교적 균일한 수치로 나타난 것은 교원질 망상체내로 접착제의 성분이 충분히 침투하였다는 가능성을 의미한다. 즉 본 실험에 사용된 접착제가 primer레진 또는 bonding레진으로서 작용하여 상아세관과 관간 및 관주상아내측으로 깊이 침투했음을 예상할 수 있었다. 따라서 교원질을 다른 방법으로 배열을 일정하게 하고 제거할 수 있다면 "상아질 내부로 보다 깊이 레진이 침투하여 레진 tag의 길이도 증가하며 교차상의 레진 tag상이 나타날 수 있지 않았을까"라고 예상되었다.

이상의 연구결과는 임상가에게는 상아질 접착제의 올바른 선택과 함께 확실한 정보를 제공하여 임상 적용 시에 편리 함과 연구자에게는 새로운 상아질 접착제의 개발에 대한 방 향을 제시하고자 함에 있다.

Ⅴ. 결 론

본 연구에서는 Cyanate Methacrylate의 다양한 농도 (0, 2, 4, 6, 8, 10 및 12%)로 실험군의 상아질 접착제를 제조하여 소의 하악 전치 상아질 표면에 도포한 후, 복합레진 (Z250, 3M)을 접착하여 전단 결합강도와 접착계면의응집파괴양상을 측정 관찰한 결과 (SEM, S-3, 200, Hitachi, Japan), 다음과 같은 결론을 얻었다;

- Cyanate methacrylate 8%군이 가장 높은 전단 결합 강도는 나타내었으나 (33.62 №), 통계학적 유의성은 없었다 (P > 0.05)
- 2. Cyanate methacrylate 2%, 4% 및 6%군은 응집파 괴빈도가 대조 (0%군)과 비교하여 높게 나타났다.
- 3. Cyanate menthacrylate군에서 레진tag의 길이는 짧 게 나타났다.

Cyanate methacrylate 성분이 collagen과의 결합능력은 있으나 상아질의 물리적 성질을 저해할 수 있으므로 결합강도의 실질적인 증가는 확인할 수 없었다.

참고문헌

- 1. Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res* 34:849-853, 1955.
- Bowen RL, Cobb EN, Rapson JE. Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues: improvement in bond strength to dentin. J Dent Res 61:1070-1076, 1982
- Hulmes DJS, Wess TJ, Prockop DJ, Fratzl P. Radial packing, order, and disorder in collagen fibrils. J Biophys 68:1661-1670, 1995.
- Nakabayashi N and Pashley DH. Hybridization of dental hard tissues. Quintessence Publishing Co., p1-107, 1998.
- 5. Van Meerbeek B, Perdigao J, Lambrechts P, Vanherle G. The clinicabonding to dentin with ferrous chloride primers and tri-n-butyl borane l performance of adhesives. *J Dent* 26:1-20, 1998.
- Taira Y, Matsumura H, Yoshida K, Tanaka T, Atsuta M. Adhesive-initiated luting agents. J Dent Res 75:1859-64, 1996.
- Sensi LG, Lopes GC, Monterio S Jr, Baratieri LN, Vieira LC. Dentin bond strength of self-etching primers/adhesives. Oper Dent 30:63-8, 2005.
- 8. Watanabe I., Nakabayashi N, Pashley DH. Bonding to ground dentin by a phenyl-p self-etching primer. *J Dent Res* 73:1212-1220, 1994.
- 9. Taira Y, Matsumura H, Yoshida K, Tanaka T, Atsuta M. Adhesive bonding to dentin with ferrous chloride primers and tri-n-butylborane-initiated luting agents. *J Dent Res* 75:1859-64, 1996.
- Taira Y, Matsumura H, Atsuta M. Use of 2-isocyanatoethyl methacrylate and iron(II) perchlorate for bonding tri-n-butylborane-initiated luting agents to dentin. Eur J Oral Sci 106:887-891, 1998.
- 11. Taira Y, Matsumura H, Yoshida K, Kamada K, Tanaka

- T. Atsuta M. Metal chloride primers for bonding dentine with tri-n-butyl borane-initi-ated luting agents. *J Dent* 26:603-608, 1998.
- Munksgaard EC, Inc M and Asmussen E. Dentin-polymer bond promoted by Gluma and various resins. J Dent Res 64:1409-1411, 1985.
- Nakabayashi N, Nakamura M, Yasuda N. Hybrid layer as a dentin bonding mechanism. J Esthet Dent 3:133– 138, 1991.
- 14. De Munck J, Vargas M, Iracki J, Van Landuyt K, Poitevin A, Lambrechts P, Van Meerbeek B. One-day bonding effectiveness of new self-etch adhesives to burcut enamel and dentin. Oper Dent 30(1):39-49, 2005.
- Chappelow CC, Power MD, Bowels CQ, Miller RG, Pinzino CS, Eick JD. Novel priming and crosslinking systems for use with isocyanato-methacrylate dental adhesives. *Dent Mater* 16:396-405, 2000.
- Antonucci JM, Brauer GM, Termini DJ. Isocyanato urethane methacrylates derived from hydroxyethyl methacrylate. J Dent Res 59:35-43, 1980.
- 17. Stachhouse JA Jr, Kristol DS, Von Hagen S, Rao G. Effect of substrate condition and substituted phenols and methacrylates on toluene diisocyanate/dentin bond strengths. *J Biomed Mater Res* 23:81-90, 1989.
- Chappelow CC, Byerley TJ, Pinzino CS, Millich F, Eick JD. Design and development of isocyanatoacrylates as dental adhesives. J Dent Res 75:761-767, 1996.
- 19. Lee CH and Brauer GM. Oligomers with pendant isocyanate groups as adhesives for dentin and other tissues. G. Dent Res 68:484-488, 1989
- 20. Brauer GM and Lee CH. Oligomers with pendant isocyanate groups as tissue adhesives: II Adhesion to bone and other tissues. J Biomed Mater Res 23:753– 63, 1989.
- 21. Asmussen E and Munksgaard EC. Bonding of restorative resins to dentin by means of methacryloylchlo-ride and methacryloyl-R-isocyanate, *Scand J Dent Res* 91:153-155, 1983.
- 22. Vanherle Guido and Smith Dennis C. Posterior composite resin dental restorative materials, Amsterd-am: Peter Szulc pulblishing co. 1985.
- Byerley TJ, Chappelow, CC, Chappell RP, Millich F, Eick JD. Isocyanatoacrylate, A new class of dental adhesives. J Dent Res 70:363-370, 1991.
- 24. Nishida, K., Yamauchi, J., Wada, T. Hosoda, H. Development of a new bonding system. J Dent Res 72: (IADR Abstracts) No. 267:137, 1993.
- Ferrari M and Davidson CL. Sealing perfomance of Scotchbond Multi-purpose-Z100 in Class II restorations. Am J Dent 145-149, 1996.
- 26. Tay FR, Gwinnett AJ, Pang KM, Wei SHY. Micromorphological relationship of the resin-dentin interface following a total etch technique in vivo using a dentinal bonding system. Quint Int 26:63-70, 1995.
- 27. Tay FR, Gwinnett AJ, Wei SHY. The overwet Phenomenon: An optical, micro-morphological study of surface moisture in the acid-conditioned, resindentin interface. *Am J Dent* 9:39-44, 1996.
- 28. Tay FR, Gwinnett AJ, Wei SHY. The overwet Phenomenon: An transmission electronical micro-morphological study of surface moisture in the acid- conditioned, resin-dentin interface. Am J Dent 9:161-166, 1996.
- 29. Swift EJ and Triolo PT. Bond strength of Scotchbond Multipurpose to moist dentin and enamel. Am J Dent

- 5:318-320, 1992.
- 30. Ferrari M and Davidson CL. *In vivo* resin dentin interdiffusion and tag formation with lateral branches of two adhesive systems. *J Prosthet Dent* 76:250-253, 1996.
- 31. Pashley DH, Livingston MJ, Greenhill JD. Regionl resistances to fluid flow in human dentin *in vitro*, *Arch Oral Biol* 23:807-810, 1978.
- 32. Holtan JR, Nystrom GP, Phelps RA, Anderson TB, Becker WS. Influence of different etchants and etching times on shear bond strength. *Oper Dent* 20:94-99, 1995
- 33. Nikaido T, Burrow MF, Tagami J, Takatsu T. Effect of pulpal pressure on adhesion of resin composite to dentin: Bovine serum versus saline. *Quint Int* 26:221-226, 1995.
- 34. Reis A, Grandi V, Carlotto L, Borotoli G, Patzlaff R. Rodriguues Accorinte Mde L, Dourado Logguercio A. Effect of smear layer thickness and acidity of self-etching solution on early and long-term bonding strength to dentin. J Dent 33:549-559, 2005.
- 35. Kenshima S, Resi A, Uceda-Gomez N, Tancredo Lde, Filho LE, Nogueira FN, Loguercio AD. Effect of smear layer thickness and pH of self-etching adhesives on the bond strength and gap formation to dentin, *J Adhes*

- Dent 7:117-126, 2005.
- 36. Tani C and Finger WJ. Effect of smear layer thickness on bond strength medicated by three all-in-one self-etching priming adhesives. *J Adhes Dent* 4:283-289, 2002.
- 37. Tay FR, Carvalho R, Sano H, Pashley DH. Effect of smear layers on the bonding of a self-etching primer to dentin. *J Adhes Dent* 2:99-116, 2000.
- 38. Sano H, Takatsu T, Giucchi B, Russel CM, Pashley DH. Tensile properties of resin-infiltrated deminerized human dentin. *J Dent Res* 74:1093-1102, 1995.
- 39. Sano H and Takatsu T. Giucleakage with the hybrid layer. *Oper Dent* 20:18-25. 1995.
- Burrow MF, Tagami J, Hosoda H. The long term durability of bond strengtrhs to dentin. Bull Tokyo Med Dent Univ. 40:173-191, 1993.
- 41. Eliades GC, Caputo AA, Vougiouklakis GJ. Composition, wetting, properties and bond strength with dentin of 6 new dentin adhesives. *Dent Mater* 1:170-176, 1985.
- 42. Gwinnet AJ. Quantitative contribution of resin infiltration/ hybridization to dentin bonding. *Am J Dent* 6:7-9, 1994.

국문초록

Cyanate methacrylate가 상아질 결합강도에 미치는 영향

김향경·최경규·최기운·박상진* 경희대학교 대학원 치의학과 치과보존학교실

접착제의 술식을 간편하게 하고 효과적이며 안정적인 접착강도를 지닌 상아질 접착제를 개발하고자 isocyanate methacrylate의 농도를 달리해 상아질에 적용하여 전단결합강도를 측정하고 응집파괴양상을 분석, 평가하였다. Isocyanate methacrylate의 농도에 따라 0% (대조군), 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 및 12%의 7개 실험군으로 분류하였으며, Instron (No.4466.USA)를 이용하여 복합레진의 전단 결합강도를 측정하고 Resin tag 및 응집파괴를 주사전 자현미경으로 관찰해 다음 결론을 얻었다.

- 1. Cyanate methacrylate 8%군이 가장 높은 전단 결합강도는 나타내었으나 (33.62 №), 통계학적 유의성이 없었다 (P > 0.05).
- 2. Cyanate methacrylate 2%, 4% 및 6%군은 응집성파괴빈도가 대조군 (0%군)과 비교하여 높게 나타났다.
- 3. Cyanate menthacrylate군에서 레진tag의 길이는 짧게 나타났다.

이상의 연구의 결과로 cyanate methacrylate가 collagen과 반응하여 상아질 내로 침투를 방해하며 레진 tag의 길이를 짧게 하며 상아질의 유기성분과의 반응에 의하여 결합강도는 높아질 수 있으나, 상아질 자체의 강도가 낮아질 수 있어 상아질에 대한 결합강도의 실질적인 증가는 확인할 수 없었다.

주요어: 상아질 접착제, Isocyanate methacrylate, 전단 결합강도, Resin tag, 응집성파괴빈도, Collagen