

자가부식 접착제의 미세인장접착강도에 대한 시효처리 효과

박진성¹ · 김종순^{1,2} · 김민수¹ · 손호현^{1,2} · 권혁준^{1,2} · 조병훈^{1,2*}¹서울대학교 치과대학 치과보존학교실, ²치학연구소

ABSTRACT

AGING EFFECT ON THE MICROTENSILE BOND STRENGTH OF SELF-ETCHING ADHESIVES

Park JS¹, Kim JS^{1,2}, Kim MS¹, Son HH^{1,2}, Kwon HC^{1,2}, Cho BH^{1,2*}¹Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University, ²Dental Research Institute

In this study, the changes in the degree of conversion (DC) and the microtensile bond strength (MTBS) of self-etching adhesives to dentin was investigated according to the time after curing. The MTBS of Single Bond (SB, 3M ESPE, USA), Clearfil SE Bond (SE, Kuraray, Japan), Xeno-III (XIII, Dentsply, Germany), and Adper Prompt (AP, 3M ESPE, USA) were measured at 48h, at 1 week and after thermocycling for 5,000 cycles between 5°C and 55°C. The DC of the adhesives were measured immediately, at 48h and at 7 days after curing using a Fourier Transform Infra-red Spectrometer. The fractured surfaces were also evaluated with scanning electron microscope. The MTBS and DC were significantly increased with time and there was an interaction between the variables of time and material (MTBS, 2-way ANOVA, $p = 0.018$; DC, Repeated Measures ANOVA, $p < 0.001$). The low DC was suggested as a cause of the low MTBS of self-etching adhesives, XIII and AP, but the increase in the MTBS of SE and AP after 48h could not be related with the changes in the DC. The microscopic maturation of the adhesive layer might be considered as the cause of increasing bond strength. [J Kor Acad Cons Dent 31(6):415-426, 2006]

Key words: Self-etching adhesive, Microtensile bond strength, Degree of conversion, Brittle fracture, Aging

- Received 2006.4.17., revised 2006.9.12., accepted 2006.9.13. -

I. 서 론

1982년에 Nakabayashi는 상아질 접착의 기전으로 혼성층 (hybrid layer)의 개념을 제시하였다¹⁾. 혼성층 형성의 개념을 바탕으로, total-etch technique을 이용하여 도말층

과 상아질 표면의 무기질을 제거하고, 수세 후 남은 수분에 부유된 교원섬유망 사이로 친수성단량체를 침투시켜 혼성층을 형성하는 상아질 접착제가 1990년대 중반에 보편화되었다. 이들은 일반적으로 4세대 상아질 접착제로 분류되며, 임상술식은 산부식, 프라이머 전처리, 접착레진 도포의 3단계로 이루어진다. 전단접착강도 측정에서 이전의 접착제에 비해 높은 접착강도를 보였으며, 응집성 상아질 파절 (dentin-cohesive fracture)을 보이는 빈도가 높았다^{2,3)}. 이러한 파절양상을 근거로 제조사들은 접착제의 접착효능을 개선하기 보다는 시술의 편의성을 개선하기 위해, 프라이머 전처리과정과 접착레진 도포과정을 합친 total-etch 단일병 접착제 (total-etch one-bottle adhesive 또는 single solution

* Corresponding author: Byeong-Hoon Cho

Department of Conservative Dentistry,
College of Dentistry, Seoul National University
28 Yeongeon-dong, Chongro-gu Seoul, Korea, 110-749
Tel: 82-2-2072-3514 Fax: 82-2-764-3514
E-mail: chobh@snu.ac.kr

※ 이 논문은 한국과학재단 지능형생체기계공학연구센터의 지원을 받아 연구되었음.

bonding agent)와 산부식과정과 프라이머 전처리과정을 합친 자가부식 프라이머 (self-etching primer)라 일컫는 상아질 접착제를 소개하였다⁴⁻⁶⁾. 이들은 5세대 상아질 접착제로 분류되며, 시술은 2단계로 이루어진다. 최근에는 산부식에서 접착레진 도포까지의 모든 과정이 접착제 한번 도포로 가능하도록 고안된 6세대 상아질 접착제로 분류되는 자가부식 접착제 (self-etching adhesive)가 소개되었다⁷⁾. 이들은 시술이 한 단계로 단순화되어 “all-in-one adhesive”라고도 한다.

자가부식 접착제를 사용할 경우에는, total etch 접착제 사용에서 필수적인 산부식 후의 치아 세척 과정이 필요 없어 세척 과정 중에 일어날 수 있는 과건조 (over-dry)⁸⁾나 과습윤 (over-wet)⁹⁾으로 인한 부적절한 혼성층 형성을 피할 수 있다는 장점이 제시되었다. 자가부식 접착제에는 수분이 포함되어 있으며 도말층을 제거하지 않고 적용하여 하부의 상아질까지 탈회와 침투가 동시에 일어나므로, 술후 민감성이 감소되고, 상아세관액의 이동이나 교원섬유망의 건조로 인한 접착 술식의 민감성이 감소하고, 재현성 있는 접착강도를 얻을 수 있는 점, 등의 장점도 기대되었다. 그러나, 자가부식 접착제는 total etch 접착제에 비해 접착강도가 낮다^{5,7,10,11)}. 그 이유로 첫째, 인산에 비해 자가부식 접착제의 산도가 낮아 도말층을 완전히 제거하지 못하므로 혼성층의 두께가 얇고 resin-tag이 상대적으로 적게 형성되기 때문으로 설명되기도 하였다¹²⁾. 특히, 법랑질과 경화성 상아질 (sclerotic dentin)에서는 낮은 접착강도가 보고되었다¹¹⁾. 둘째, 자가부식 접착제와 화학중합형 복합레진 사이에 접착이 잘 이루어지지 않는다는 사실이 알려진 이후, 산부식을 위해 첨가된 산성단량체의 낮은 pH로 인한 접착제-복합레진 계면에서의 중합 지연이 중요한 원인으로 제기되었다¹³⁾. 접착제 표면에 존재하는 산소에 의한 미중합층 (oxygen-inhibited layer)에는 반응하지 않은 산성단량체가 존재하게 되고, 이들의 낮은 pH는 화학중합형 복합레진에 포함된 amine 개시제의 활성을 억제하고, 광중합형 복합레진의 경우에 있어도 활성화제 (accelerator)로 첨가된 amine의 활성을 방해하여 중합을 방해하거나 지연시킴으로써 복합레진과의 결합을 저해하는 것으로 알려졌다¹⁴⁾.

접착제의 내구성의 측면에서도 구강내의 환경은 온도변화, 교합력, 산과 효소들에 의한 화학적 침습, 등 치아와 복합레진 사이의 접착을 장기간 유지하기 어려운 조건이다. total-etch 접착제는 중합 후 단 기간의 *in vitro* 실험에서는 만족할 만한 접착강도를 보이지만, 산에 의해 변성된 교원섬유질과 접착레진 중의 친수성 단량체가 수분에 노출되면 가수분해 또는 가수성변화를 겪으면서 접착력이 감소된다¹⁵⁻¹⁷⁾. 반면에 자가부식형 접착제의 경우에는, total etch 접착제와 달리 탈회 깊이와 레진 침투 깊이가 같으므로 교

원섬유의 노출이 적어 수분에 오랜 시간 노출되어도 접착강도가 감소되지 않는다는 보고¹⁸⁾와 접착제층에 산성단량체 등의 친수성 domain이 많고, 중합 후에도 반투성막으로 작용하여 수분에 의한 영향을 많이 받으므로 접착력이 감소된다는 상반된 보고가 있다^{19,20)}. 특히, 6세대 자가부식 접착제의 접착제층에서는 치아 표면의 수분과 접착제내의 용매와 수분이 잔류하여 형성된 내부의 void가 장기적으로는 water tree와 같은 형태로 확대되어 접착제층이 약화되는 원인으로 보고되고 있다²¹⁾.

본 연구에서는 자가부식형 접착제는 산도가 낮으므로 접착제층의 중합이 방해되어 접착강도가 낮으며, 시간경과에 따라 중합률이 증가되면서 접착강도가 증가될 것이라는 가설을 검증하고자 하였다. 이를 위해서 total-etch 단일병 접착제, 자가부식 프라이머, 및 자가부식 접착제에 대해 48시간, 1주일, 및 5000회의 열순환 시효처리 후 미세인장접착강도를 측정하고, 시간경과에 따른 접착제의 중합률의 변화를 측정하여 접착강도의 변화와 비교하고, 입체현미경과 주사전자현미경을 이용하여 파절 양상을 분석하였다.

Ⅱ. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

발치한지 일 개월이 경과되지 않은 대구치 36개를 본 실험에 이용하였으며, 발거한 치아는 연조직 잔사를 제거하고 0.5% chloramine-T용액에 24시간 보관한 후, 시편 제작 전까지 생리식염수에 넣어 4℃에서 냉장 보관하였다. 본 실험에 사용된 상아질 접착제는 total-etch 단일병 접착제로는 3M ESPE사의 Single Bond, 자가부식 프라이머로는 Kuraray사의 Clearfil SE Bond, 자가부식 접착제로는 Dentsply사의 Xeno-III와 3M ESPE사의 Adper Prompt를 사용하였으며 (Table 1), 각 상아질 접착제의 성분은 Table 2와 같다. 복합레진은 3M사의 Z-250 (색조 A2)를 사용하였다. 접착제와 복합레진은 600 mW/cm²의 광강도를 가진 광조사기 (light-curing unit: Hilux™ Ultra+, Benlioglu Dental Inc., Turkey)를 사용하여 중합하였다.

2. 실험방법

(1) 군의 분류와 치아 준비

생리식염수에 보관된 36개의 치아를 각각 9개씩 4개의 군으로 나누고, 각 군은 다시 접착 후 48시간에 미세인장접착강도를 측정하는 군, 1주일 후에 측정하는 군, 열순환 시효처리 후 1주일째에 측정하는 군으로 나누어 각각 3개씩의 치아를 무작위 배정하였다. 각 군에 배정된 치아들은 정

Table 1. Dental adhesives used in this study

Material	Type	Batch No.	Manufacture
Single Bond	total-etch one-bottle adhesive	3HX	3M ESPE, St Paul. MN, U.S.A
Clearfil SE Bond	self etching primer	primer: 00341A adhesive: 00442A	Kuraray Co., Osaka, Japan
Xeno-Ⅲ	self etching adhesive	210001222	Detrey/Dentsply, Konstanz, Germany
Adper Prompt	self etching adhesive	Liquid A: 1395987 Liquid B: 140488	3M ESPE, St Paul. MN, U.S.A

Table 2. Compositions of dental adhesives used in this study

Material	Etchant	Primer	Adhesive resin
Single Bond	35% H ₃ PO ₄	Self-etching adhesive Polyalkenoic acid copolymer, HEMA, Bis-GMA, ethanol, water, photoinitiator	
Clearfil SE Bond	Self-etching primer MDP, HEMA, hydrophilic dimethacrylate di-camphoroquinone N,N-diethanol-p-toluidine, water	MDP, Bis-GMA, HEMA, hydrophobic dimethacrylate, di-camphoroquinone, N,N-diethanol-p-toluidine, silanated colloidal silica	
Xeno-Ⅲ	Universal: HEMA, aerosil R-947 fumed silica, BHT, ethanol, water Catalyst: Pyro-EMA-SK, PEM-F, UDMA, BHT, CQ, p-dimethyl amine ethyl benzoate		
Adper Prompt	Liquid 1: Methacrylated phosphoric esters, Bis-GMA, Initiators based* on camphoroquinone, stabilizers Liquid 2: water, HEMA, Polyalkenoic acid, stabilizers		

Abbreviations:

BHT: 2,6-di-tert-butyl-p-cresol,

CQ: camphorquinone (2,3-bornanedione),

MDP: 10-methacryloxy methacrylate,

HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate,

Pyro-EMA-SK: tetra-methacryl-ethyl-pyrophosphate

PEM-F: Penta-methacryl-oxy-ethyl-cyclo-phosphazene-monofluoride,

UDMA: urethane dimethacrylate,

Bis-GMA: 2,2 bis [4-(2hydroxy3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane

육면체의 금속 몰드에 매몰하여 주수 하에 치아장축에 수직인 방향으로 교합면 법랑질을 삭제하고, 노출된 상아질 면은 #500 SiC 연마지 (Buehler Ltd., Lake Bluff, IL, USA)로 연마하여 상아질 접착단면이 측정시의 인장하중의 방향에 직각이 되게 하였다.

(2) 접착 방법

각 군의 치아에는 4종의 상아질 접착제 중 지정된 접착제를 제조사의 지시에 따라 다음과 같은 방법으로 각각 적용하였다.

- 1) Single Bond: 35% 인산젤로 상아질면을 15초 동안 산부식 후 10초간 세척하고, 증류수를 흡습시킨 흡습지

를 이용하여 적절한 량의 수분을 남기고 치아면의 습윤 상태를 유지하였다. 접착제는 연속해서 2회 도포하고, 10초간 압축공기를 이용하여 가볍게 건조하고 10초간 광조사하였다.

2) Clearfil SE Bond: 압축공기로 과량의 수분을 제거한 상아질 표면에 프라이머를 문지르면서 도포하고 20초 동안 기다렸다. 휘발성 용매를 증발시키기 위해서 압축 공기를 이용하여 가볍게 건조한 후 접착제를 적용하고 10초간 광조사하였다.

3) Xeno-III: Liquid A와 B를 mixing well에 각각 한 방울씩 떨어뜨린 후, 브러시를 이용하여 5초간 혼합하였다. 압축공기로 과량의 수분을 제거한 상아질 표면에 혼합한 접착제를 20초간 문지르면서 도포하고 압축공기를 이용하여 2-3초간 건조한 후 10초간 광조사하였다.

4) Adper Prompt: Liquid A와 B를 mixing well에 각각 한 방울씩 떨어뜨린 후, 5초간 브러시를 이용하여 혼합하였다. 압축공기를 이용하여 과량의 수분을 제거한 상아질 표면에 접착제를 15초간 문지르면서 도포하고 압축공기로 2-3초간 건조 후 10초간 광조사하였다.

모든 치아는 접착제 도포 후 복합레진을 1.2 mm씩 3회 적층하여 각각 40초씩 광조사하였고, 측정시까지의 전 과정을 통해 상온의 증류수에 보관하여 항상 습윤상태를 유지하였다.

(3) 미세인장접착강도 측정

접착 후 48시간에 접착강도를 측정하는 군의 경우, 접착 후 24시간이 경과한 후 접착계면이 폭 1.0 mm, 두께 0.6 mm 인 모래시계 형태의 미세인장접착강도 측정시편으로 제작하였다 (Figure 1). 제작된 접착시편을 실온 (22℃)의 증류수에 보관하여 접착 후 48시간에 미세인장접착강도를 측정하였고, 1주일 후 측정하는 군의 경우는 증류수에 6일간 보관한 후 모래시계 형태로 제작하여 접착 후 7일에 측정하였다. 열순환 시효처리 후 측정하는 군에서는 5℃와 55℃에서 침적시간 (dwell time) 24초, 대기시간 (waiting time) 6초의 열순환 (thermocycling)을 5000회 시행한 후 모래시계 형태의 시편으로 절단하고 7일째에 미세인장접착강도를 측정하였다.

측정시 인장하중이 시편의 접착계면에 직각으로 전달될 수 있게 고안된 측정용 jig에 모래시계 형태의 측정시편을 접착계면이 jig의 정중앙에서 견인력의 방향에 수직이 되도록 cyanoacrylate cement로 입체현미경 하에서 부착시킨 후, 만능시험기 (Model 4466, Instron Inc., Canton, MA, USA)에서 crosshead speed 1 mm/min로 접착강도를 측정하였다.

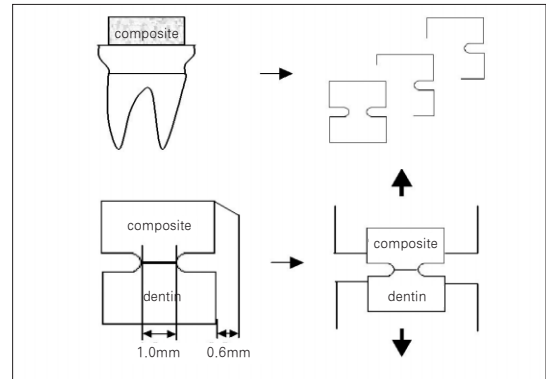


Figure 1. Schematic diagram illustrating the procedures for preparing the specimens used in the microtensile bond strength test: bonding and building-up composite crown, grooving and sectioning the bonded sample into hourglass-shaped specimens, and finally testing the specimen fixed on the measuring apparatus.

(4) 중합률의 측정

4종의 상아질 접착제에 대해 각각 중합 직후, 48시간 경과 후 및 1주일 경과 후의 중합률을 측정하였고, 48시간 및 1주일 경과 후 측정의 경우는 중합 직후의 스펙트럼을 기록한 후 중합률 측정 시점까지 시편을 수분과 빛을 차단할 수 있는 폴라스트릭통에 넣어 실온에서 보관하였다. 두 개의 KBr 디스크 사이에 상아질 접착제를 얇게 도포하고 압착하여 시편 고정 장치에 위치시켰다. FT-IR 분광분석기 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, Spectrum One, Perkin-Elmer, USA)로 transmission mode에서 4 cm⁻¹의 해상도로 16회 스캔하여 중합 전의 스펙트럼을 기록하였다. 중합 후의 스펙트럼은 광조사기로 10초간 중합시킨 후 동일한 방법으로 얻었다. 중합 전후의 1637 cm⁻¹에서의 aliphatic 탄소 이중결합의 흡수도를 비교하여 Ferracane과 Greener²²⁾가 만든 식을 이용하여 중합률을 계산하였다. Bis-GMA를 주성분으로 하는 Single Bond와 Clearfil SE Bond, Adper Prompt의 경우, 1608 cm⁻¹의 aromatic 탄소 이중결합을 internal reference로 사용하였고²³⁾ (Figure 2a), UDMA를 주성분으로 하는 Xeno III의 경우, 1720 cm⁻¹의 carbonyl C=O peak를 이용하여 계산하였다²⁴⁾ (Figure 2b).

(5) 파절 단면의 주사전자현미경 관찰

미세인장접착강도 측정 후 파절된 시편을 입체현미경 하에서 파절 양상을 관찰하여 상아질내 응집성파절 및 복합레

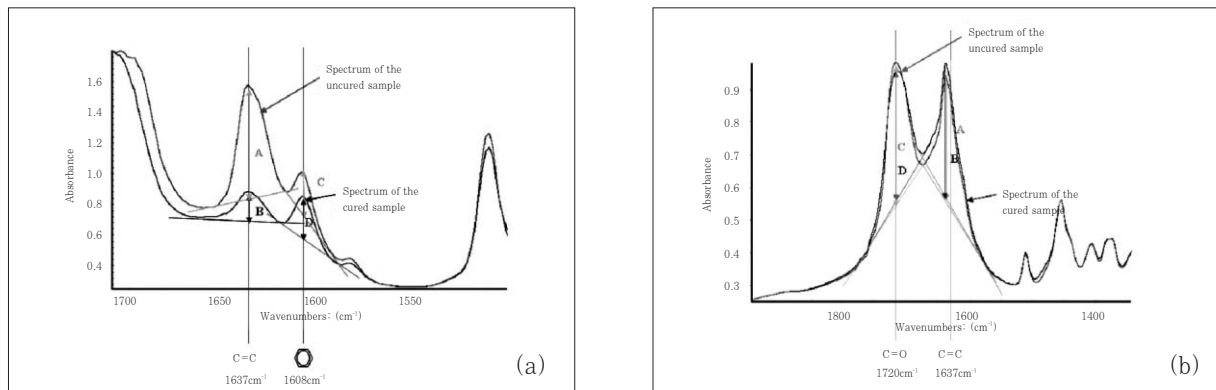


Figure 2. Determination of the degree of conversion from mid-IR spectra. The absorbance of aliphatic C=C double bond was measured at 1637 cm^{-1} (A, before light-curing; B, after light-curing) and the absorbance of (a) aromatic C=C double bond at 1608 cm^{-1} for Single Bond, SE bond and Adper Prompt, and (b) carbonyl C=O bond at 1720 cm^{-1} for Xeno III were used as internal references (C, before light-curing; D, after light-curing).

진내 응집성과결이 없음을 확인하였고, 각 군에서 특징적인 양상을 나타내는 대표적인 시편을 선택하여 주사전자현미경 (JSM-840A; JEOL Ltd, Tokyo, Japan)으로 파절시편의 상아질층과 복합레진층 면을 고배율 ($\times 1,000 - \times 5,000$)에서 관찰하였다.

(6) 통계분석

미세인장접착강도와 중합률 측정치는 통계분석 프로그램인 SPSS (ver 12.0; SPSS Inc., Chicago, IL, USA)를 이용하여 95% 신뢰수준에서 각각 이원배치분산분석법 (Two-way ANOVA)과 Repeated measures ANOVA를 이용하여 각 군간의 차이를 비교하였으며, Duncan's test로 사후 검정하였다.

III. 실험 결과

(1) 미세인장접착강도 측정

각 접착제의 접착 후 48시간, 1주일 및 5000회 열순환 시효처리 후의 미세인장접착강도는 Table 3과 같다. 접착 후 48시간의 상아질에 대한 미세인장접착강도는 Single Bond의 경우 다른 접착제에 비해 유의하게 높았고, 자가부식 접착제인 Xeno-III와 Adper Prompt의 경우는 자가부식 프라이머인 Clearfil SE Bond에 비해 유의하게 낮았다 ($p < 0.05$). 증류수에 1주일 침적한 경우와 열순환 시효처리한 경우에는 Clearfil SE Bond와 Adper Prompt의 접착강도는 접착 후 48시간의 미세인장접착강도에 비해 통계적으로 유의하게 증가하였으나 ($p < 0.05$), Single Bond와 Xeno III는 48시간에 측정한 값과 차이가 없었다 ($p >$

0.05). Adper Prompt의 경우 1주일 동안 증류수에 침적한 후와 열순환 시효처리 후 사이에도 접착강도가 유의하게 증가하였으나 ($p < 0.05$), 나머지 접착제들은 1주일 이후 더 이상의 접착강도의 증가는 없었다 ($p > 0.05$). 접착제와 측정시점사이에는 교호작용이 관찰되었다 ($p = 0.018$).

(2) 중합률 측정

광중합 직후 측정한 중합률은 Clearfil SE Bond에서만 높은 값을 보였고, Single Bond의 경우에는 중등도의 중합률을 나타내었으며, 자가부식형 접착제인 Xeno-III와 Adper Prompt의 경우에는 낮은 중합률을 보였다 ($p < 0.05$). 시간이 지나면서 모든 접착제에서 중합률이 증가하였고, 특히 최초의 48시간에 유의한 증가를 보였다 ($p < 0.05$). 이에 비해, 48시간 이후 1주일까지의 중합률의 증가는 상대적으로 적어서 Xeno III를 제외한 세 종류의 접착제는 유의한 차이를 보이지 않았다 ($p > 0.05$). 모든 측정 기간을 통해서 자가부식형 접착제인 Xeno-III와 Adper Prompt는 Single Bond와 Clearfil SE Bond에 비해 낮은 중합률을 보였다 ($p < 0.05$, Table 4).

(3) 주사전자 현미경 관찰

대부분의 파절은 접착제층 내에서 일어나거나 접착제층과 복합레진 사이에서 일어나며, 시간이 경과되면 접착제층이 점점 더 성숙되어 취성파절 (brittle fracture)의 양상을 보인다. 초기에 높은 접착강도를 보이는 Single Bond와 Clearfil SE Bond의 경우, 48시간의 파절단면에서도 취성파절의 특징인 hackle이 관찰되어 초기에 중합이 많이 진행하였음을 관찰할 수 있다 (Figure 3a). Adper-Prompt의

Table 3. Microtensile bond strength of dentin adhesives to superficial occlusal dentin at 48 hours and 1 week and after aging with thermocycling(Unit: MPa, mean \pm standard deviation, The numbers in parentheses are those of the specimens tested)

Adhesive	Aging*			Two-way ANOVA
	48 hours	1 week	Thermocycling**	
Single Bond	45.3 \pm 5.7 (15) ^{Aa***}	42.8 \pm 8.4 (15) ^{Aa}	39.6 \pm 14.0 (16) ^{Aa}	p = 0.018
Clearfil SE Bond	33.7 \pm 9.7 (18) ^{Bb}	43.5 \pm 8.6 (14) ^{Aa}	41.5 \pm 13.7 (19) ^{Aa}	
Xeno-III	24.6 \pm 9.9 (15) ^{Ac}	26.3 \pm 11.9 (16) ^{Ab}	28.1 \pm 9.2 (19) ^{Ab}	
Adper Prompt	17.2 \pm 4.2 (15) ^{Bc}	21.6 \pm 4.9 (20) ^{ABb}	27.2 \pm 7.0 (16) ^{Ab}	

* The time at which the microtensile bond strength was measured using a universal testing machine.

** The specimens were thermally cycled 5000 times between 5℃ and 55℃ with 24 seconds of dwell time and 6 seconds of waiting time.

*** The same superscript letters mean that there are no significant differences between groups, according to the adhesives (small letters) or the aging method (capital letters).

¶ The results of Two-Way ANOVA suggested that the interaction effect of “adhesive * time” be expected in the measurements of the microtensile bond strength.

Table 4. The degree of conversion of four adhesives determined by mid-IR spectroscopy(Unit: %, mean \pm standard deviation)

Adhesives	0 hour*		48 hours		1 week	
	1608 cm ⁻¹ §	1720 cm ⁻¹ §	1608 cm ⁻¹	1720 cm ⁻¹	1608 cm ⁻¹	1720 cm ⁻¹
Single Bond	46.2 (8.6) ^{Bb**}		84.3 (5.3) ^{Aa}		85.3 (6.0) ^{Aa}	
ClearfilSE Bond	73.9 (2.7) ^{Ba}		84.2 (6.0) ^{Aa}		87.2 (5.4) ^{Aa}	
Xeno III		17.8 (14.2) ^{Cc}		49.2 (5.0) ^{Bc}		64.1 (6.2) ^{Ac}
Adper Prompt	18.2 (0.2) ^{Bc}		72.8 (13.7) ^{Ab}		76.9 (4.3) ^{Ab}	
Repeated Measures ANOVA¶			time		p < 0.0001	
			time * adhesive		p < 0.0001	

* The spectrum of the uncured adhesive was obtained before cure and those of the cured adhesives were obtained immediately after cure and at 48 hours and 1 week after cure.

** The same superscript letters mean that there are no significant differences between groups, according to the adhesives (small letters) or the aging period (capital letters).

§ The internal references used for measuring degree of conversion were the absorbance peak at 1608 cm⁻¹ of aromatic -C=C double bond for Single Bond, Clearfil SE Bond and Adper Prompt and that at 1720 cm⁻¹ of carbonyl -C=O double bond for Xeno III, according to their base monomers.

¶ The results of Repeated Measures ANOVA suggested that the interaction effect of “time * adhesive” be expected in the measurements of the degree of conversion.

경우 시간이 경과하면서 48시간에 비해 1주일과 열순환 처리 이후에 취성파절의 양상을 보이는 시편이 증가되지만 (Figure 3b - 3d), Xeno III의 경우에는 파절단면에서 접착제층이 성숙되는 양상은 보이나 수분에 의해 생긴 것으로

추측되는 기공 (porosity)이 48시간의 파절단면에서부터 열순환 처리 이후의 파절단면에까지 일관되게 관찰되었다 (Figure 4).

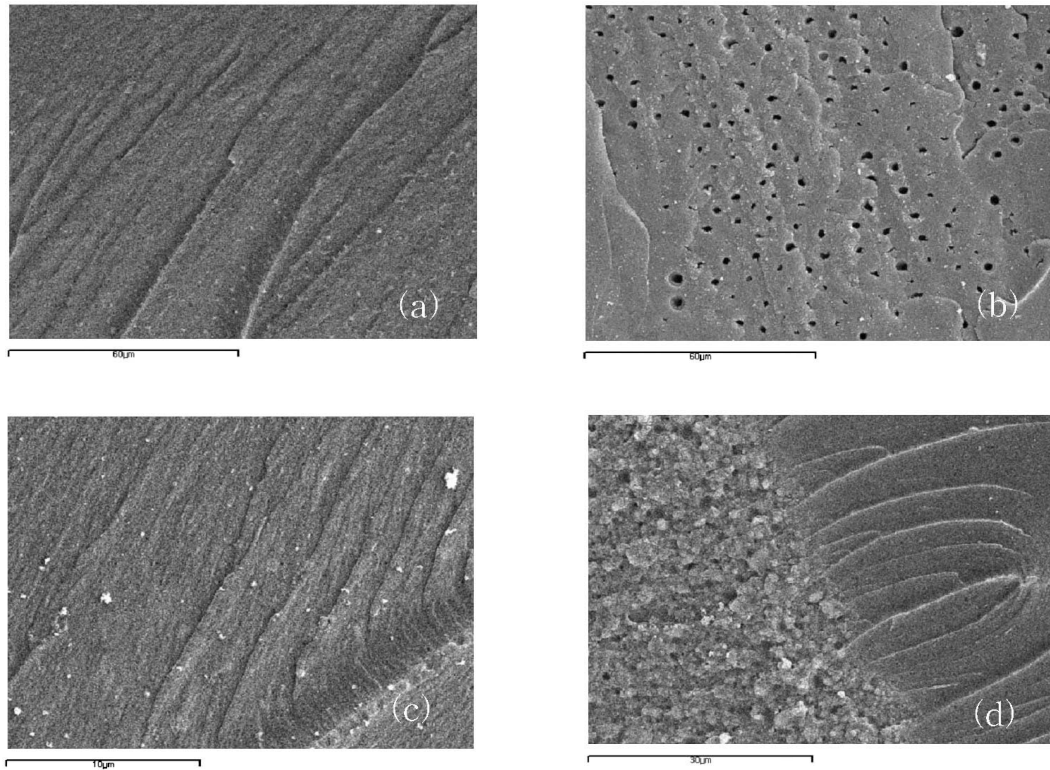


Figure 3. (a) SEM photograph of the fractured surface of Clearfil SE Bond (dentin side, $\times 1,000$). The fracture surface showed a pattern of brittle fracture, even from the specimens tested at 48h. (b-d) SEM photographs of the fractured surfaces of Adper Prompt (b, dentin side of the specimen fractured at 48h, $\times 1,000$; c, resin side of the specimen fractured at 1 week, $\times 5,000$; d, resin side of the specimen fractured after thermocycling, $\times 2,000$). The fracture surfaces looked brittle with maturation of the adhesive resin layer.

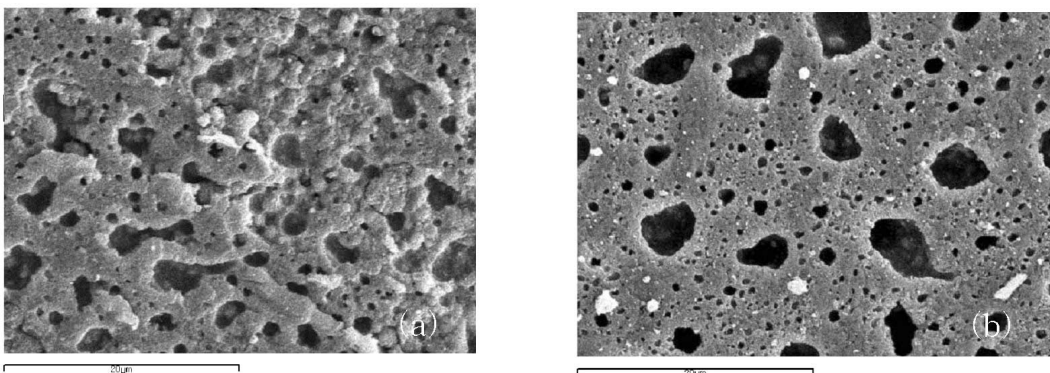


Figure 4. SEM photographs of the fractured surface of Xeno III. (a) after 48 hours, resin side ($\times 3,000$), (b) after thermocycling, resin side ($\times 3,000$). Lots of porosities were found at the fracture surfaces, which were appeared to be resulted from water inclusion. The surface looked more clearly-fractured after thermocycling than that fractured at 48h.

IV. 고 찰

자가 부식형 접착제와 total-etch 접착제의 접착강도의 차이에 대해서는 많은 보고가 있었으며 일반적으로 자가 부식형 접착제의 접착강도가 낮은 것으로 알려져 있다^{6,7,10,11}. 본 실험에서도 중합 후 48 시간의 접착강도는 total etch 접착제인 Single Bond가 자가부식 접착제에 비해 높은 값을 보였다 (Table 3). 일반적으로 자가부식 프라이머와 자가부식 접착제의 접착강도가 낮은 것은 산성의 접착제 또는 프라이머의 산도가 인산에 비해 낮아서 혼성층의 형성이 부족하면서도^{11,12}, 낮은 pH로 인해 접착제층의 중합과 복합레진과의 접착계면에서의 공중합이 방해되기 때문으로 설명된다^{13,14}.

그러나, total etch 접착제에서 혼성층이나 접착제층의 두께와 접착강도의 상관관계는 낮은 것으로 보고되었으²⁵⁻²⁸, 두께 보다는 접착 초기에 피착면인 상아질에 대한 접착제의 wetting (습윤) 능력에 따른 접착면의 전자현미경적인 접촉의 양상과 같은 질적인 요소가 접착을 일으키는 근원이 되는 것으로 알려져 있다²⁹⁻³¹. 반면에 실측값으로서 접착강도라 함은 구강 내에서 기능하는 동안 발생하는 교합력이나 실험실에서 만능시험기에 의해 가해지는 하중에 의한 파절에 저항하는 접착제층의 저항능력을 의미한다. 즉, 실측값인 접착강도는 접착제층의 기계적 특성 (mechanical properties)에 의해 큰 영향을 받는다. 그 근거로 첫째, 하중이 가해질 때의 접착체 (bonded complex)의 파절은 접착체 전체의 파절에 대한 저항능력에 의해 결정되고, 접착체의 구성요소 중 접착제층의 물성이 가장 약한 것으로 알려져 있어 접착제층의 물성이 결정적인 요소임이 보고된 바 있다³²⁻³⁴. 둘째, fracture mechanic의 관점에서 접착체의 파절은 전형적인 취성파절로 간주되어 crack mechanism에 의해 해석된다^{28,35}. 실제로 crack은 혼성층과 접착제층 사이, 접착제층 내부, 또는 접착제층과 복합레진의 계면 등에서 많이 관찰된다^{28,35,36}. 셋째, 인장시험에서 파절된 시편의 파절 단면을 관찰하면 대부분의 경우 혼성층과 접착제층 사이 또는 접착제층 내에서 파절이 일어나고 있다^{28,37}.

고분자 재료의 경우, 일반적으로 중합률이 증가되면 기계적 성질이 향상되기 때문에 본 연구에서는 접착제의 물성의 차이가 접착강도에 미치는 영향을 해석하기 위해 각 접착제의 중합률을 측정하였다. 다만, 본 실험에서는 KBr disk에 접착제를 도포하고 중합률을 측정하였으므로 도말층과 상아질의 완충효과가 반영되지 않아 실제 임상 상황에 비해 pH가 더 낮은 상태에서의 중합률이 측정되었을 것임을 고려하여야 한다. 그러나, Sanares 등¹³의 실험에서도 자가부식 접착제가 자가중합 복합레진과 결합하지 못하는 것처럼 자가부식 접착제는 도말층과 상아질을 부식한 후에도 표면에 존재하는 산소에 의한 미중합층 (OIL, oxygen-inhibit-

ed layer)은 상당한 수준의 산도를 유지하고 있음을 추정할 수 있다. 광중합 복합레진에 사용되는 tertiary amine의 경우 핵친화도가 낮고 자유라디칼의 형성속도가 빠르기 때문에 자가부식 접착제의 pH에 따른 영향을 적게 받을 것으로 예상되지만, 지연중합 등으로 장시간 접촉되거나 농도가 높을 때에는 접착계면에서의 광중합 복합레진의 중합에 영향을 미쳐 접착강도를 감소시키는 요인이 된다¹⁴. 이와 같은 낮은 pH는 자가부식 접착제의 접착제층의 중합률을 낮게 하여 접착제층의 물성을 약하게 하고³⁷, 복합레진과의 접착계면에서의 공중합 (co-polymerization)을 방해함으로써 복합레진이 중합수축될 때 간극 (gap)이 발생하는 부위가 되어^{13,36}, 접착강도를 감소시키고 접착계면에서의 파절을 일으키는 요인으로 작용한다. Adper-Prompt와 Xeno-III의 pH는 각각 1.0과 1.6으로 중합률 측정 결과에서 pH가 낮은 Adper-Prompt와 Xeno-III의 중합률이 현저히 낮고 또한 48시간에서의 접착강도가 낮으며, 파절양상의 관찰에서 접착제와 복합레진의 계면에서의 파절 양상을 관찰할 수 있어 산도가 중합률을 통해서 접착제의 물성 뿐 아니라, 복합레진과 접착제의 계면에서의 접착을 방해함을 확인할 수 있다.

또한 중합 후 접착 레진 내에 잔류하게 되는 수분과 용매도 접착제의 불완전한 중합을 유도할 수 있고³⁷, 산도의 발현을 위해 자가부식 접착제 내에 포함된 수분도 중합률 감소 또는 defect로 작용하여 접착제층을 약화시킴으로써 접착강도에 영향을 미칠 수 있을 것이다. Clearfil SE Bond는 프라이머의 pH가 1.9, 접착제의 pH가 2.8으로 pH가 낮음³⁸에도 불구하고 중합률이 높은 것은 비록 산성단량체가 들어있으나, Adper-Prompt와 Xeno III와 달리 접착제 내에 용매와 수분이 없어 defect가 형성될 가능성이 적고, 접착제 내의 용매와 수분에 의한 중합률의 저하를 방지하여 높은 접착강도를 얻는 요인이 된다.

접착레진의 초기 접착강도 뿐 아니라, 접착의 내구성은 수복물의 수명에 매우 중요한 요소이다. Total etch 접착제의 경우에는 수분에 오랜 시간 노출되면 혼성층 내부의 콜라겐이 가수분해되어 접착강도가 감소된다¹⁵⁻¹⁷. 이와 같은 장시간의 수분접촉에 의한 접착강도의 감소는 구강 내에서의 접착제의 내구성과 관련하여 개선되어야 할 접착제의 요구성능의 하나이다. 자가부식 접착제에서도 혼성층과 접착제층에 존재하는 친수성 레진 단량체에 의한 수분의 흡수는 혼성층과 접착제층의 가수분해를 일으키게 되며 시간이 지남에 따라 혼성층 내부에 기공 (porosity)을 증가시키고, 기공은 미세누출의 경로가 되어 접착강도의 감소를 초래한다고 보고되었다³⁹. 즉, 자가부식 접착제의 접착제층에 산재해 있던 기공은 접착제층의 투과성을 증가시켜 혼성층이나 상아질로부터 수분이 이동하는 통로를 제공하고 water tree의 형태로 발달하여 가수분해를 가속화시키고, 복합레진과 접

착제의 접착계면에 수포 (water blister)를 형성하여 접착강도를 감소시킨다고 알려져 있다⁴⁰⁾. 그러나, 본 실험에서 total etch 접착제인 Single Bond의 경우 1주일과 열순환 시효처리 후에 접착강도의 변화가 없었으나, Clearfil SE Bond와 Adper-Prompt의 접착강도는 유의성 있게 증가하였다. Xeno-III의 접착강도는 증가하는 경향을 보이나 통계적으로 유의한 차이를 보이지는 않았다. 이와 같은 결과는 본 실험의 관찰기간이 1주일과 5,000회의 열순환치리로 임상적인 수명에 비해 비교적 짧은 기간임을 고려하여 해석되어야 한다. Gale과 Darvell⁴¹⁾은 열순환 10,000회는 약 1년간 시효 처리하는 것에 해당된다고 보고하였다. 이를 근거로 본 실험에서는 5,000회의 열순환치리는 6개월의 기간에 해당하는 것으로 간주하였다. 이와 같은 비교적 짧은 기간 동안에는, 자가부식 접착제의 경우 가수분해에 의한 접착강도의 감소를 관찰할 수 없었다. 반면에, 중합물에 있어서는 중합 후 48시간의 중합률이 높은 Single Bond의 경우에는 높은 초기 접착강도를 보이고 이후에는 중합률의 추가적인 증가가 없으므로 접착강도가 증가할 수 없었을 것으로 추정된다. 자가부식 접착제 중 48시간 이후에 접착강도가 증가되는 Adper Prompt의 경우 48시간 이후 중합률의 추가적인 증가가 없었지만, 중합률이 증가되는 Xeno III의 경우에는 오히려 접착강도의 개선을 관찰할 수 없었다 (Tables 3 & 4). 따라서 본 실험의 가설 중 자가부식 접착제의 낮은 중합률이 접착강도의 저하를 초래한다는 부분은 검증되었으나, 시간이 경과함에 따라 중합률이 증가되어 접착강도가 개선될 것이라는 가설은 거부되었다.

Adper-Prompt의 경우 48시간 이후 중합률의 추가적인 증가는 없었음에도 불구하고 접착강도가 유의하게 증가한 것은 시간이 경과되면서 접착제층이 점점 더 성숙되었기 때문으로 해석된다. 비록 중합률의 증가가 크지는 않지만, 자가부식 접착제인 Adper-Prompt에서 48시간의 파절단면에 비해 1주일 또는 열순환 시효처리 이후의 파절단면에서 보다 뚜렷한 hackle을 보이는 등의 취성파절의 양상을 보인다 (Figures 3b - 3d). 즉, 이와 같은 중합률의 증가로는 설명되지 않는 현미경적으로 관찰되는 접착제층의 성숙에 따른 접착제의 취성 (brittleness)의 증가가 접착강도에 영향을 미치는 것으로 해석된다. 초기 접착강도에서 높은 값을 보이는 Single Bond와 Clearfil SE Bond의 경우, 48시간의 파절단면에서도 취성파절의 특징인 hackle이 관찰되어 초기에 중합이 많이 진행하였음을 관찰할 수 있다 (Figure 3a). 다만, Xeno III의 경우에는 48시간의 파절시편에 비해 1주일 이후의 파절단면에서 접착제층이 보다 치밀한 양상을 보이나, Tay 등¹⁹⁾에 의해 보고된 "water tree"라 불리는 수분에 의해 생긴 것으로 추측되는 기공 (porosity)이 48시간의 파절단면에서부터 열순환 시효처리 이후의 파절단면까지 관찰되어 접착강도가 증가되지 못한 것으

로 해석된다 (Figure 4).

자가부식 프라이머와 접착제가 분리되어 있는 Clearfil SE Bond의 경우, 자가부식 접착제인 Adper-Prompt와 Xeno III에 비해 상대적으로 높은 접착강도를 보이는 원인으로 첫째, 프라이머와 접착제가 분리되어 있어 접착제내에 용매가 포함되어 있지 않기 때문에 도포시에 두터운 접착제층을 형성할 수 있고 void의 형성을 최소화함으로써 하중이 가해졌을 때 응력을 분산하기 용이하다는 점도 고려할 수 있다. 주사전자현미경 사진에서도 전처리된 상아질 표면위로 용매 (물, 아세톤, 에탄올)가 없는 접착레진을 도포하는 Clearfil SE Bond에서는 접착레진의 투과성이 감소되기 때문에 기공이 거의 형성 되지 않았다⁴²⁾ (Figure 3a). 또한 자가부식 접착제의 적용방법에 있어서 2회 도포 또는 중성의 접착제를 추가 도포한 경우, 1회 도포한 경우에 비해 그 접착강도가 크게 개선되며 이는 접착층 표면에 존재하는 OIL의 산도의 조절⁴³⁾과 2회 도포로 인해 형성된 두터운 접착층의 충격흡수 효과 등으로 설명할 수 있다⁴⁴⁻⁴⁶⁾. 둘째, 접착제의 산도가 높음에도 불구하고 적절한 개시제를 사용하여 다른 접착제들에 비해 유의하게 높은 중합률을 얻은 것이 또 한 가지 요인으로 해석된다.

V. 결 론

본 실험의 조건 하에서는 자가부식접착제의 초기 접착강도가 낮은 원인으로 중합직후와 48시간의 중합률이 낮기 때문으로 해석되며, 48시간 이후의 접착강도의 증가는 중합률의 변화로 설명이 되지 않았다. 다만, 시간의 경과에 따라 접착제층의 성숙 양상이 현미경적으로 관찰되어 접착제층의 취성이 증가함에 따라 접착강도가 증가될 가능성을 제기할 수 있다. 반면에 5,000회의 열순환 처리에 의한 접착강도의 감소는 관찰되지 않아서 보다 장기간의 시효처리에 대한 지속적인 연구가 필요한 것으로 사료된다.

참고문헌

1. Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res* 16:265-273, 1982.
2. Tantbirojn D, Cheng YS, Versluis A, Hodges JS, Douglas WH. Nominal shear or fracture mechanics in the assessment of composite-dentin adhesion? *J Dent Res* 79:41-48, 2000.
3. Dunn WJ, Soderholm KM. Comparison of shear and flexural bond strength tests versus failure modes of dentin bonding systems. *Am J Dent* 14:297-303, 2001.
4. Wakefield CW, Draughn RA, Sneed WD, Davis TN. Shear bond strengths of six bonding systems using the pushout method of *in vitro* testing. *Oper Dent* 23:69-76, 1998.

5. Wilder AD Jr., Swift EJ Jr., May KN Jr., Waddell SL. Bond strengths of conventional and simplified bonding systems. *Am J Dent* 11:114-117, 1998.
6. Inoue S, Vargas MA, Abe Y, Yoshida Y, Lambrechts P, Vanherle G, Sano H, Van Meerbeek B. Microtensile bond strength of eleven contemporary adhesives to dentin. *J Adhesive Dent* 3:237-245, 2001.
7. Frankenberger R, Perdigao J, Rosa BT, Lopes M. "No-bottle" vs "multi-bottle" dentin adhesives - a microtensile bond strength and morphological study. *Dent Mater* 17:373-380, 2001.
8. Tay FR, Gwinnett JA, Wei SH. The overwet phenomenon in two-component acetone-based primers containing aryl amine and carboxylic acid monomers. *Dent Mater* 13:118-127, 1997.
9. Pashley DH, Ciucchi B, Sano H, Horner JA. Permeability of dentin to adhesive agents. *Quintessence Int* 24:618-631, 1993.
10. Miyazaki S, Iwasaki K, Onose H, and Moore BK. Enamel and dentin bond strengths of single application bonding systems. *Am J Dent* 14:361-366, 2001.
11. Inoue S, Vargas MA, Abe Y, Yoshida Y, Lambrechts P, Vanherle G, Sano H, Van Meerbeek B. Microtensile bond strength of eleven contemporary adhesives to enamel. *Am J Dent* 16:329-334, 2003.
12. Miyazaki M, Hirohata N, Takagaki K, Onose H, Moore BK. Influence of self-etching primer drying time on enamel bond strength of resin composites. *J Dent* 27:203-207, 1999.
13. Sanares AM, Itthagarun A, King NM, Tay FR, Pashley DH. Adverse surface interactions between one-bottle light-cured adhesives and chemical-cured composites. *Dent Mater* 17:542-556, 2001.
14. Suh BI, Feng L, Pashley DH, Tay FR. Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically cured or dual-cured composites. Part III. Effect of acidic resin monomers. *J Adhes Dent* 5:267-282, 2003.
15. Sano H, Yoshikawa T, Pereira PN, Kanemur N, Morigami M, Tagami J, Pashley DH. Long-term durability of dentin bonds made with a self-etching primer, *in vivo*. *J Dent Res* 78:906-911, 1999.
16. Hashimoto M, Ohno H, Kaga M, Endo K, Sano H, Oguchi H. *In vivo* degradation of resin-dentin bonds in humans over 1 to 3 years. *J Dent Res* 79:1385-1391, 2000.
17. Hashimoto M, Ohno H, Sano H, Kaga M, Oguchi H. Degradation patterns of different adhesives and bonding procedures. *J Biomed Mater Res* 66B:324-330, 2003.
18. Asmussen E, Peutzfeldt A. Short- and Long-term bonding efficacy of a self-etching, one-step adhesive. *J Adhes Dent* 5:41-45, 2003.
19. Tay FR, Pashley DH, Suh BI, Carvalho RM, Itthagarun A. Single-step adhesives are permeable membranes. *J Dent* 30:371-382, 2002.
20. Meiers JC, Young D. Two-year composite/dentin bond stability. *Am J Dent* 14:141-144, 2001.
21. Chersoni S, Suppa P, Grandini S, Goracci C, Monticelli F, Yiu C, Huang C, Prati C, Breschi L, Ferrari M, Pashley DH, Tay FR. *In vivo* and *in vitro* permeability of one-step self-etch adhesives. *J Dent Res* 83:459-464, 2004.
22. Ferracane JL, Greener EH. Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins - methods comparison. *J Dent Res* 63:1093-1095, 1984.
23. Imazato S, McCabe JF, Tarumi H, Ehara A, Ebisu S. Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. *Dent Mater* 17:178-183, 2001.
24. Yoshida K, greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater* 9:246-251, 1993.
25. Yoshiyama M, Carvalho R, Sano H, Horner J, Brewer PD, Pashley DH. Interfacial morphology and strength of bonds made to superficial versus deep dentin. *Am J Dent* 8:297-302, 1995.
26. Pioch T, Stotz S, Buff E, Duschner H, Staehle HJ. Influence of different etching times on hybrid layer formation and tensile bond strength. *Am J Dent* 11:202-206, 1998.
27. Perdigao J, May KN Jr, Wilder AD Jr, Lopes M. The effect of depth of dentin demineralization on bond strengths and morphology of the hybrid layer. *Oper Dent* 25:186-194, 2000.
28. Cho BH, Dickens SH. Effects of the acetone content of single solution dentin bonding agents on the adhesive layer thickness and the microtensile bond strength. *Dent Mater* 20:107-115, 2004.
29. Perdigao J, Lopes M, Geraldini S, Lopes GC, Garcia-Godoy F. Effect of a sodium hypochlorite gel on dentin bonding. *Dent Mater* 16:311-323, 2000.
30. Sano H, Takatsu T, Ciucchi B, Horner JA, Matthews WG, Pashley DH. Nanoleakage: leakage within the hybrid layer. *Oper Dent* 20:18-25, 1995.
31. Burrow MF, Takakura H, Nakajima M, Inai N, Tagami J, Takatsu T. The influence of age and depth of dentin on bonding. *Dent Mater* 10:241-246, 1994.
32. Van Meerbeek B, Willems G, Celis JP, Roos JR, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Assessment by nano-indentation of the hardness and elasticity of the resin-dentin bonding area. *J Dent Res* 72:1434-1442, 1993.
33. Lin C, Douglas WH. Failure mechanisms at the human dentin-resin interface: a fracture mechanics approach. *J Biomech* 27:1037-1047, 1994.
34. Sano H, Takatsu T, Ciucchi B, Russell CM, Pashley DH. Tensile properties of resin-infiltrated demineralized human dentin. *J Dent Res* 74:1093-1102, 1995.
35. Armstrong SR, Keller JC, Boyer DB. Mode of failure in the dentin-adhesive resin composite bonded joint as determined by strength-based (μ TBS) and fracture-based (CNSB) mechanical testing. *Dent Mater* 17:201-210, 2001.
36. Kim JS, Choi YH, Cho BH, Son HH, Lee IB, Um CM, Kim CK. The effect of light-cure time of adhesive resin on the thickness of the oxygen inhibited layer and the micro-tensile bond strength to dentine. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 78B(1):115-123, 2006.
37. Dickens SH, Cho BH. Interpretation of bond failure through conversion and residual solvent measurements and Weibull analyses of flexural and microtensile bond strengths of bonding agents. *Dent Mater* 21(4):354-364, 2005.
38. Carvalho RM, Chersoni S, Frankenberger R, Pashley DH, Prati C, Tay FR. A challenge to the conventional wisdom that simultaneous etching and resin infiltration always occurs in self-etch adhesives. *Biomaterials* 26:1035-1042, 2005.
39. Tay FR, Pashley DH. Have dentin adhesives become

- too hydrophilic? Review. *J Can Dent Assoc* 69:726-731, 2003.
40. Hashimoto M, Ohno H, Sano H, Tay FR, Kaga M, Kudou Y, Oguchi H, Araki Y, Kubota M. Micromorphological changes in resin-dentin bonds after 1 year of water storage. *J Biomed Mater Res* 63:306-311, 2002.
41. Gale MS, Darvell BW. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *J Dent* 27:89-99, 1999.
42. 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.
43. 정문경, 조병훈, 손호현, 엄정문, 한영철, 정세준. Effect of additional coating of bonding resin on the microtensile bond strength of self-etching adhesives to dentin. *대한 치과보존학회지* 31:103-112, 2006.
44. Uno S, Finger WJ. Function of the hybrid zone as a stress-absorbing layer in resin-dentin bonding. *Quintessence Int* 26:733-738, 1995.
45. Choi KK, Condon JR, Ferracane JL. The effects of adhesive thickness on polymerization contraction stress of composite. *J Dent Res* 79:812-817, 2000.
46. Lambrechts P, Vanherle G. Microtensile bond strengths of one- and two-step self-etch adhesives to bur-cut enamel and dentin. *Am J Dent* 16:414-420, 2003.

국문초록

자가부식 접착제의 미세인장접착강도에 대한 시효처리 효과

박진성¹ · 김종순^{1,2} · 김민수¹ · 손호현^{1,2} · 권혁춘^{1,2} · 조병훈^{1,2*}

¹서울대학교 치과대학 치과보존학교실, ²치학연구소

자가부식 상아질 접착제의 중합 후 시간 경과에 따른 접착강도의 변화를 관찰하고, 중합률의 영향을 평가하고자 하였다. 36개의 상하악 대구치를 Single Bond (SB, 3M ESPE, USA), Clearfil SE Bond (SE, Kuraray, Japan), Xeno-III (XIII, Dentsply, Germany), 및 Adper Prompt (AP, 3M ESPE, USA)를 적용하는 4군으로 나누고, 이를 다시 미세인장접착강도 측정 시점에 따라 22℃의 증류수에 보관 후 48시간에 측정한 군과 7일 후 측정한 군, 및 접착된 시편을 5000회 열순환을 시행하고 측정한 군으로 나누었다. 모래시계 형태의 접착시편을 제작하여 만능시험기 (Model 4466; Instron Co., USA)로 1 mm/min의 하중속도 하에서 미세인장접착강도를 측정하였다. 접착제의 중합률은 Fourier 변환 적외선 분광법을 이용하여 중합 직후, 48시간, 1주일에 측정하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 파절 단면을 관찰하였다. 미세인장접착강도와 중합률 모두 시간의 경과에 따라 유의한 증가를 보였으며, 시간 경과와 재료간에 교호작용이 있었다 (미세인장접착강도, 2-way ANOVA, $p = 0.018$; 중합률, Repeated Measures ANOVA, $p < 0.001$). XIII와 AP의 낮은 미세인장접착강도는 낮은 중합률 때문임을 확인할 수 있었다. 48시간 이후에 SE와 AP에서 접착강도가 증가 되는 것은 중합률과는 관련이 없고, 전자현미경에서 관찰되는 접착제층의 성숙에 따른 취성의 증가가 원인일 가능성이 제기된다.

주요어: 자가부식 접착제, 미세인장접착강도, 중합률, 취성파절, 시효처리