의공학회지 : 제16권, 제4호, 1995
J. of KOSOMBE : Vol. 16, No. 4

연 구 논 문
95-16-4-18

상아질 전처리방법이 4-META / MMA-TBB계 레진의 접착강도에 미치는 영향

김 교 한* · 김 영 빈* · 박 진 훈** · 강 인 규***

=Abstract=

Effects of Pretreatment Method on the Bonding Strength of 4-META/MMA-TBB Resin to Bovine Dentin

Kyo-Han Kim*, Young Bin Kim* · Jin-Hoon Park** and Inn-Kyu Kang***

The present study investigated the effectiveness of pretreatment on dentin bonding. The adhesive resin was 5% 4-methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride(4-META) in methyl methacrylate(MMA) combined with poly-MMA powder. Polymerization of this resin was initiated by tri-n-butyl borane (TBB).

Ground bovine dentin samples were etched with either an aqueous solution of 10% citric(10-0 solution) (Group Ⅰ) or aqueous solution of 10% citric acid and 3% ferric chloride(10-3 solution) (Group Ⅱ). After etching, the primer(an aqueous solution of 35% hydroxyethyl methacrylate(HEMA) and 5% glutaraldehyde was applied on the differently etched surfaces(Group Ⅲ, Group Ⅳ).

The 10-0 treatment showed the lowest tensile bond strength, followed by the 10-3 treatment, primer application after the 10-0 treatment and primer application after the 10-3 treatment.

The relationship among the surface morphology after pretreatment, fractured surface morphology and tensile bond strength was examined. It revealed that the surface morphology change by different pretreatment influenced the bond strength and the resulting fractured surface morphology.

The correlation of tensile bond strength with the fracture morphology was explained.

Key words : Dentin bonding agent, 4-META, Tensile bond strength, Conditioner, Primer, 10-0 solution, 10-3 solution

서 론

치아 법랑질에의 레진의 접착은 인산을 중심으로 하는 전처리제에 의해 법랑질을 탈회시킨 후 레진을 침투시켜 레진 tag을 형성시키는 방법에 의해[1], 또는 법랑질에 존재하는 칼슘과 레진 중의 인산기나 카르복실기가 반응하는 것에 의해 견고한 접착이 얻어지고 있다[2].

그러나 상아질은 법랑질에 비해서 상대적으로 수분이나

* 경북대학교 치과대학 치과재료학교실
* Department of Dental Materials and
** 경북대학교 치과대학 치과보존학교실
** Conservative Dentistry, College of Dentistry, Kyungpook National University
*** 경북대학교 공과대학 고분자공학과
*** Department of Polymer Science, College of Engineering, Kyungpook National University
통신저자: 김교한, 대구 광역시 중구 동인동 2가 101번지, Tel. (053) 420-6821, Fax. (053) 425-6025

유기질이 많이 존재하고[3], 또 치아절삭에 의해서 형성되는 도말층이 상아질과 레진과의 접착을 방해하기 때문에[4] 상아질에 대한 레진의 접착에는 많은 어려움이 있었다. 도말층이 존재하면 상아세관을 봉쇄하여 미생물이나 유해자극으로부터 치수를 보호할 뿐만 아니라, 그 위에 접착성레진을 적용함으로써 도말층을 제거한 경우와 비슷한 접착강도를 얻는다는 보고도 있으나[5], 현재는 산제에 의해 도말층을 제거하거나 혹은 일부 변형시킴으로써 상아질에 대한 접착력이 전반적으로 향상되고 있다.

한편 상아질 접착에 사용되는 접착성레진으로는 bisphenol glycidyl methacrylate(BIS-GMA)[6], pyromellitic dianhydride와 hydoxyethyl methacrylate의 합성물인 PM-DM[7], N-phenyl glycine과 glycidyl methacrylate의 부가반응물인 NPG-GMA, N(P-tolyl) glycine과 glycidylmethacrylate의 합성체인 NTG-GMA 등[7, 8]이, 또 Masuhara 등[9]이 개발한 methyl methacrylate(MMA)-tri-n-butyl borane (TBB)계 레진 등이 다양하게 상품화되어 사용되고 있다.

최근에는 2-(methacryloxy)ethylphenylhydrogen phosphate(phenyl-P)[10, 11], phenyl-P의 유도체[12], 4-methacryloxyethyl trimelliate andhydride(4-META) 등[13, 14]과 같이 다관능성기를 포함하는 접착촉진 monomer가 개발되어, 이들 monomer를 접착성레진에 첨가하여 사용함으로써 상아질에 대한 접착력을 높이고 있다. 접착촉진 monomer를 포함하는 접착성레진은 탈회된 치질표면에서부터 내부로 확산, 침투하여 들어가 거기에서 치질과 레진의 복합층(hybrid layer)을 형성함으로써 상아질에 대한 높은 접착력이 얻어지는 것으로 알려져 있고[13, 15~27], 레진 복합층에 관한 연구도 활발하게 이루어지고 있다[28~31].

MMA에 접착촉진 monomer인 4-META를 5% 첨가하고, 여기에 물 또는 공기에 의해 활성화되는 중합촉매인 TBB를 이용한 4-META/MMA-TBB계 접착시스템은 치질[21] 뿐만 아니라 금속[14, 32, 33], porcelain[34]에까지도 높은 결합력을 나타낸다고 보고되고 있다.

접착성레진이 상아질 내로 침투하여 레진과의 복합층을 형성하기 위해서는 monomer 자체의 확산성과 상아질의 물질투과성이 중요한 역할을 하며, 상아질의 물질투과성은 치종, 연령, 접착부위 등과도 관계가 있지만, 도말층 제거를 위한 산제의 종류, 양, 수세시간, 수세방법 등에도 영향을 받는 것으로 알려져 있다[35].

4-META/MMA-TBB계 레진의 경우 통상 10%의 구연산과 3%의 염화제2철의 수용액(10-3 용액)으로 상아질을 전처리하는데 특히 염화제2철은 collagen의 변성억제에 효과적인 것으로 알려져 있다[20]. 또 박[22], 박 등[23]은 4-META를 포함하지 않는 MMA/TBBO 레진의 산처리제로 10%의 인산수용액에 1% 및 3%의 염화제2철, 염화제2동, 황산제2동 및 질산제2동을 첨가시켜 상아질 접착에 미치는 철 및 동의 효과를 알아본 결과 동은 효과가 있었으나 철은 효과가 없었다고 보고하였다.

한편 주로 도말층 제거의 목적으로 사용되는 산제인 conditioner와 구별하여 상아질 표면의 wettability를 증가시키고 산에 의해 변성된 상아질면의 성상회복을 목적으로 사용되는 primer도 접착에 중요한 역할을 하는 전처리제의 범주라 할 수 있다.

Ethylene diamine-tetraacetic acid(EDTA)로 처리된 상아질표면에 hydroxyethyl methacrylate(HEMA)와 glutaraldehyde의 혼합수용액인 primer를 도포하였을 경우 상아질에 대한 레진의 접착에 유효한 것으로 보고되었는데[36, 37] 그 기전으로는 EDTA로 탈회되어 노출된 상아질 중의 collagen의 아민기와 glutaraldehyde가 결합하고, 그 glutaraldehyde에 HEMA가 반응결합하여 HEMA의 이중결합과 레진이 공중합한다고 설명하였다.

Glutaraldehyde와 HEMA의 수용액인 primer 중에서 glutaldehyde보다 HEMA의 중요성이 인식되면서 HEMA의 접착성 향상에 대한 연구가 이루어져 왔다. 탈회량이 많은 인산으로 처리한 후 HEMA를 적용시켰을 경우, SEM 관찰을 통해 피착면의 collagen 섬유의 형태가 명확하게 관찰되는 것으로부터 HEMA가 건조에 의한 collagen 섬유의 수축을 억제하였기 때문이라고 보고되었고[38] 또 10-0 용액(10% 구연산 수용액), 10-3 용액으로 처리한 상아질에 35% HEMA 수용액을 60분간 처리하였을 때 10-3 용액으로 처리한 상아질과 비슷한 접착강도가 얻어졌고 그 이유로써 HEMA가 상아질의 monomer 투과성을 향상시키기 때문이라고 주장하였으나 HEMA의 작용시간이 60분으로 너무 길기 때문에 임상에서의 적용의미를 찾을 수 없었다[39, 40].

이상의 연구에 의하면 10-0 용액, 10-3 용액 또는 인산용액으로 상아질처리 후 HEMA의 적용에 대한 연구는 많으나, 10-0 용액 혹은 10-3 용액으로 상아질을 산처리 후 glutaraldehyde와 HEMA의 수용액을 primer로 사용한 경우에 대해서는 연구결과가 적고 접착강도에 미치는 전처리의 영향에 대해서도 분명히 밝혀져 있지 않다.

한편, 국내에서의 상아질 접착에 대한 연구를 살펴보면 박[22]이 MMA/TBBO 레진의 상아질 접착에 있어서 동이온이 계면에서의 모노머의 중합을 촉진하는 효과가 있는 것을 보고하였고, 김 등[41]은 산처리가 상아질 접착에 미치는 영향을, 손 등[42]은 상아질표면의 건조에 따른 습윤상태가

레진시멘트의 접착에 미치는 영향을, 권 등[43]은 불소도포가 상아질 접착에 미치는 영향을 보고하여 상아질에 대한 레진의 접착에 대한 연구가 어느 정도 이루어지고 있으나 모노머의 합성 및 conditioner, primer에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 10-0 용액, 10-3 용액으로 처리한 상아질에 35% HEMA와 5% glutaraldehyde의 혼합용액인 primer를 적용한 후, 합성하여 얻은 4-META로 제조한 4-META/MMA-TBB계 레진으로 접착시켜 접착강도를 측정하고, 각 전처리상태에서의 표면양상 그리고 접착강도 측정 후 파단면의 양상과 접착강도와의 관계를 비교함으로써 4-META/MMA-TBB계 레진의 상아질 접착강도에 미치는 전처리의 영향에 대해서 검토하였다.

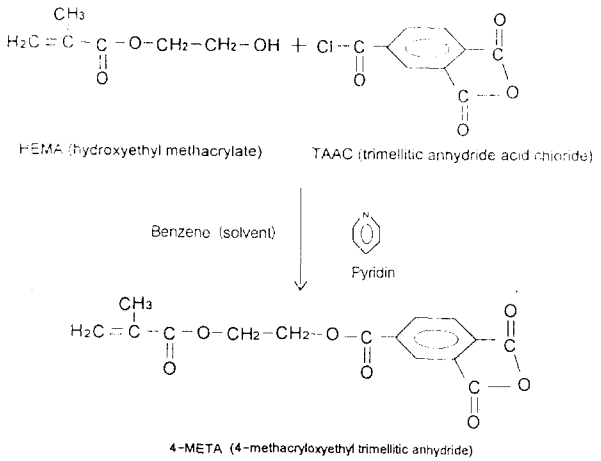

그림 1. 모노머의 합성
Fig. 1. Synthesis of monomer.

재료 및 방법

1. 모노머의 합성

합성에 이용된 2-hydroxyethylmethacrylate(HEMA)는 Sigma 社의 것을, trimellitic anhydride acid chloride (TAAC)는 Aldrich 社로부터 제공받은 것을 사용하였으며, benzene은 Showa chemical 社의 1급시약을 금속나트륨을 넣어 건조한 후, 상압증류하여 사용하였고, pyridine은 건조 후 증류하여 사용하였으며, tetrachloromethane(CCl_4)은 Jenssen chemical 社의 특급시약을 합성에 이용하였다.

먼저 TAAC와 HEMA의 축합반응에 의해 4-META를 합성하였다(Fig. 1). 염화칼슘관, 냉각수관이 연결된 삼구플라스크와 측관부 적하플라스크를 장치하고, TAAC 0.0095mol(2g), bnzene 10.4ml를 삼구플라스크에 넣은 다음, HEMA 0.0079mol(1.03g), benzene 16ml, pyridine 0.0079mol(0.63ml)을 장착된 측관부 적하플라스크에 넣었다. 측관부 적하플라스크의 콕크를 조금만 열어 액이 한방울씩 삼구플라스크 내로 떨어지게 하고, 얼음 bath를 준비하여 반응조의 온도가 5를 넘지않게 해준다. 측관부 적하플라스크의 내용물을 삼구플라스크에 모두 적하하고 약 1시간 동안 자석교반을 한 후, 교반을 정지하고 30분 정도 실온에서 정치하였다. 유리여과를 이용하여 삼구플라스크 내에 석출한 피리딘 염산염을 여별여과하였다. 여과가 끝난 후 여액을 꺼내어 둥근플라스크에 담고 중합금지제인 hydroquinon을 소량 넣은 후 회전증발기에서 가온하여 여액을 농축시켜 고형물을 형성시켰다. 얻어진 고형물을 CCl_4와 benzene으로 2회 재결정하여 백색의 고체시료를 얻었다. 이 고체시료를 적외선흡수스펙트럼(FT-IR)으로 측정한 결과 phenyl기의 신축진동에 의해 3105cm^{-1}에서, benzene ring에 연결된 carbonyl기의 굽힘진동에 의해 1788cm^{-1}에서 vinyl기에 연결된 carbonyl기의 굽힘진동에 의해 1714cm^{-1}, 1168cm^{-1}에서, anhydride기의 굽힘진동에 의해 1853cm^{-1}에서, 이중결합의 신축진동에 의해 2928, 1084, 902cm^{-1}에서 각각 peak가 나타나므로써 또, 시차열분석에 의해서 96.5의 융점을 확인함으로써 4-META가 합성된 것을 확인하였다[44].

2. 접착실험

도살 직후 발거한 소의 하악전치를 다이아몬드절단기로 치근부를 절제, 치수 및 주위 연조직을 제거한 후 치관부를 바로 냉동보존한 후 실험 직전 해동시켜 피착체시료로 하였고, 냉동보관한 치아는 3개월 이내로 사용하였다. 실험을 위해서 해동시킨 치아를 silicon carbide 연마지 #180~#600까지를 이용하여 순측면을 주수하에 연삭하여 상아질면을 노출시켰다. 상아질표면 전처리제는 10% citric acid 용액(Fisher Scientific Company, U.S.A) (이하 10-0 용액)과 10% citric acid 용액에 3% $FeCl_3$(Showa Chemical Co., Ltd, Japan)를 혼합한 수용액(이하 10-3 용액)과, 35% HEMA(Shinyo Pure Chemicals Co., Ltd, Japan)와 5% glutaraldehyde(Avondale laboratory, England)의 혼합수용액(이하 primer)을 조제하여 사용하고 상아질 접착제로는 합성한 4-META monomer를 MMA(Junsei Chem., Co., Ltd, Japan), TBB(Sun Medical, Co., Japan)에 혼합하여 사용하였다.

준비된 시편을 전처리방법에 따라 4군으로 나누었다.

제 I 군은 10-0 용액만으로 표면처리한 군, 제 II 군은 10-3 용액으로 표면처리한 군, 제 III 군은 10-0 용액으로 처리하고 primer 용액을 도포한 군, 제 IV 군은 10-3 용액으로 처리하고 primer 용액을 도포한 군으로 하였다. 10-0 용액과 10-3 용액을 붓으로 상아질면 위에 도포하여 30초간 유지한 후, 상아질표면에 수직으로 4cm 떨어진 거리에 위치한 3-way syringe를 이용하여 20초간 수세시키고 10초간 건조시켰으며, primer 처리는 10-0 용액, 10-3 용액 처리하여 수세, 건조한 상아질표면에 역시 붓을 사용하여 primer 용액을 도포하여 60초간 유지시킨 후 10초간 건조시켰다.

상아질 표면 전처리 후 시편을 1cm 두께의 유리판 위에 utility wax를 이용하여 시편의 윗면을 바닥과 평행하게 고정시키고 직경 3.2mm의 구멍이 뚫린 50μm 두께의 polyethylene tape를 상아질표면에 부착시켜 접착제가 접촉될 접촉면적과 접착제의 두께를 일정하게 하였다.

실온에서 4-META와 TBB를 4:1의 비율로 혼합한 후 붓을 이용하여 시편표면과 미리 준비한 아크릴봉에 도포한 후 PMMA (polymethyl methacrylate, Sun Medical, Co., Japan) 분말을 소량 첨가하여 필적법으로 치면에 적용하고 직경 5mm의 아크릴봉을 시편에 부착시켰다. 1회 시험시 한 군당 5개의 시험편을 준비하였고 4회 이상 실험하였다.

제작된 시편은 실온에 30분간 방치 후 37℃ 항온조에 24시간 보관 후 만능실험기 (Instron 4202, U.S.A)에서 cross head speed 1mm/min로 인장실험의 방법으로 치질에 대한 레진의 접착강도를 측정하였으며, 이때 얻어지는 최대하중을 이용하여 접착강도를 계산하였다.

3. 주사전자현미경의 관찰

표면처리 후의 상아질표면성상과 파절된 파단면의 형태에 따른 접착강도와의 관계를 알아보기 위해 각 표면처리 후의 상아질표면과 파단 후 파단면의 양상을 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, S-2300 Hitachi Co., Ltd, Japan)으로 관찰하였다.

이상의 접착실험과정을 Fig. 2에 나타내었다.

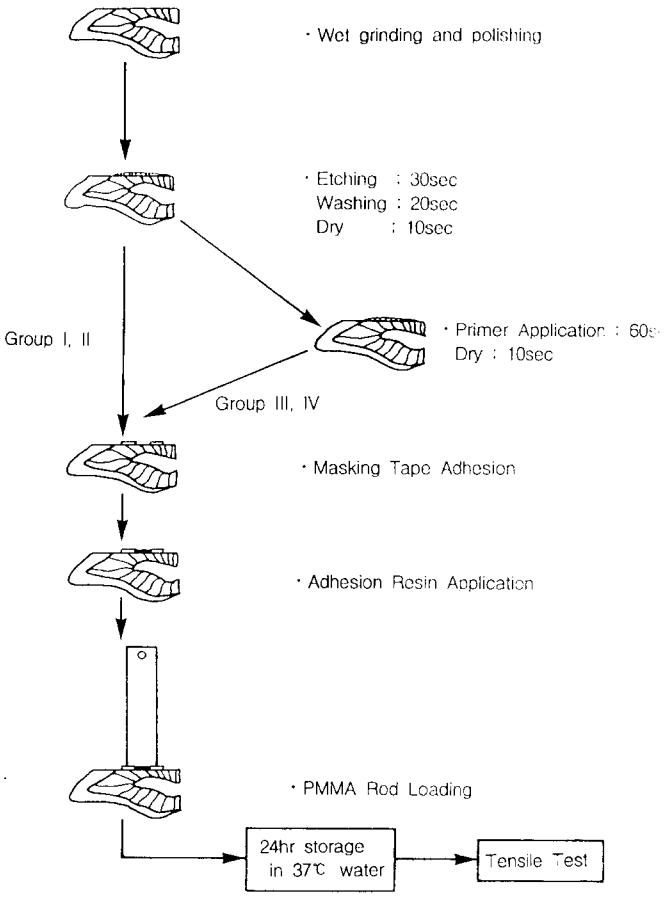

그림 2. 실험과정의 개략도
Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

결 과

1. 전처리한 상아질표면의 주사전자현미경 관찰

전처리한 상아질의 SEM에 의한 표면양상 관찰결과를 Fig. 3에 나타내고 있다. 10-0 용액으로 처리한 I 군에서는 산처리에 의하여 노출된 collagen 섬유가 건조에 의해서 수축되고, 그 결과 수축된 collagen 막으로 덮여진 매우 평

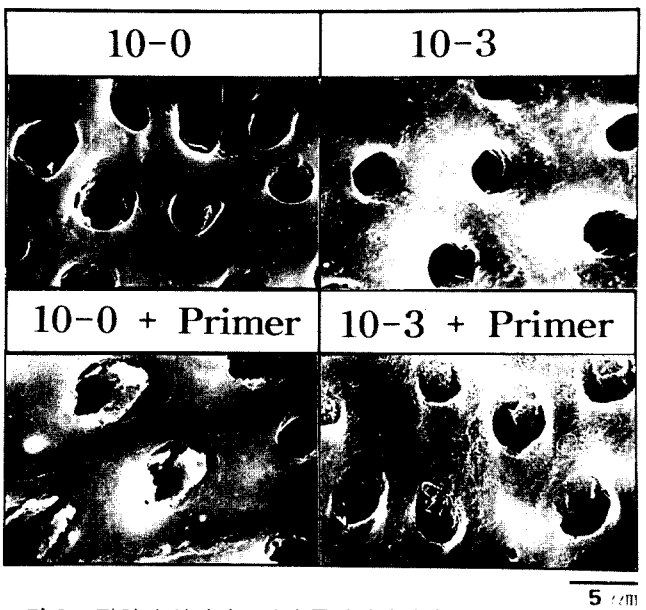

그림 3. 전처리 상아질표면의 주사전자현미경 양상
Fig. 3. Scanning electron micrograph of differently pretreated dentin surface.

표 1. 서로다른 전처리에 따른 상아질에 대한 4-META/MMA-TBB 레진의 접착강도

Table 1. Tensile bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to differently pretreated dentin

Group	Mean ± SD(MPa)	Range
Ⅰ	6.53 ± 2.22	3.90 − 10.73
Ⅱ	13.0 ± 3.28	8.57 − 19.59
Ⅲ	18.77 ± 5.47	10.12 − 25.85
Ⅳ	19.05 ± 6.39	10.48 − 31.22

표 2. 실험군 사이의 인장접착강도의 유의성

Table 2. Significance of tensile bond strength between experimental groups

Group	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
Ⅰ				
Ⅱ	*			
Ⅲ	*	*		
Ⅳ	*	*		

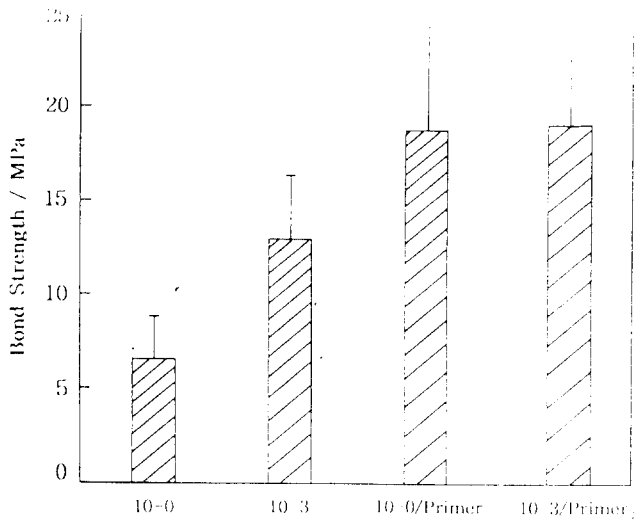

그림 4. 전처리방법에 따른 4-META/MMA-TBB 레진의 접착강도의 변화

Fig. 4. The effect of pretreatment on the tensile bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to bovine dentin.

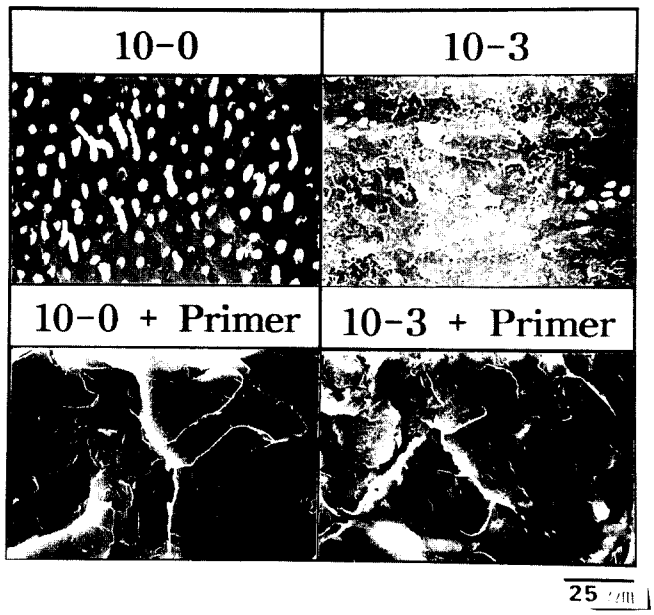

그림 5. 접착강도 실험후 파단면의 상아질측의 주사전자현미경 양상

Fig. 5. Scanning electron micrograph of fractured surface of dentin side after tensile bonding test.

탄한 표면양상을 보였다. 10-3 용액으로 처리한 Ⅱ군에서는 Ⅰ군보다는 덜 평탄하고 collagen 섬유상으로 보이는 표면 성상이 확인되었다. 10-0 용액 처리 후 primer 처리한 Ⅲ군에서는 Ⅱ군과 비슷한 양상을 보였으나 상아세관 내에 lamina limitans가 primer에 의해 고정되어 수축되지 않고 남아있음을 알 수 있었다.

10-3 용액처리 후 primer 처리한 Ⅳ군에서는 다른 군보다 가장 명료하게 섬유상의 구조가 연속적으로 나타나 있었다.

2. 접착강도

접착강도 측정 결과 10-0 용액으로 처리한 제Ⅰ군에서는 6.53 ± 2.22 MPa, 10-3 용액으로만 처리한 제Ⅱ군에서는 13.0 ± 3.28 MPa, 10-0 용액처리 후 primer를 도포한 제Ⅲ군에서는 18.77 ± 5.47 MPa, 그리고 10-3 용액처리 후 primer를 도포한 제Ⅳ군에서는 19.05 ± 6.39 MPa이 얻어져 Ⅳ군, Ⅲ군, Ⅱ군, Ⅰ군의 순으로 접착강도가 높게 나타났다(Table 1, Fig. 4). 또 10-0 용액처리한 Ⅰ군은 모든 군에 비해 낮은 접착강도를 보였고($P<0.05$), primer 처리한 제Ⅲ군과 Ⅳ군에서는 primer 처리하지 않은 Ⅰ군과 Ⅱ군에 비해 유의성 있는 높은 접착강도를 보였다($P<0.05$). Ⅱ은 Ⅰ군보다 유의성 있는 높은 접착강도를 나타내었으며($P<0.05$), Ⅲ군과 Ⅳ군 사이에는 Ⅳ군의 평균치가 높게 나타났으나 유의성은 없었다($P>0.05$) (Table 2).

3. 파단면의 주사전자현미경 관찰

상아질 측의 파단면 관찰에서(Fig. 5), Ⅰ군은 상아질과 접착레진 사이의 계면파괴의 양상을 보이면서, 상아세관 내에는 인장시험에 의해서 떨어져 나가고 남은 레진 tag이 확인되었다. Ⅱ군에서는 상아질과 접착레진 사이의 계면파괴와 접착레진 내의 응집파괴가 혼합된 혼합파괴의 양상이 보였고, primer를 사용한 Ⅲ, Ⅳ군에서는 접착레진내의 응집파괴를 나타내면서 레진파괴의 특징인 벽개면의 양상이 관찰되었다.

아크릴봉측의 파단면관찰(Fig. 6)에서는 상아질측과 반대되는 양상이 보였고 Ⅰ군에서는 계면파괴에 의해서 상아질로부터 박리된 레진에 상아세관으로 침투해 들어가 인장시험에 의해 떨어진 레진 tag이 붙어 있는 모습을 보였고, Ⅱ군에서는 혼합파괴의 결과로 접착레진의 응집파괴와 계면파괴의 결과 레진에 붙어 있는 레진 tag이 보이고 있다. Ⅲ, Ⅳ군에서의 접착성레진의 응집파괴로 파단면 상아질측의 SEM 관찰과 유사한 양상을 나타내었다.

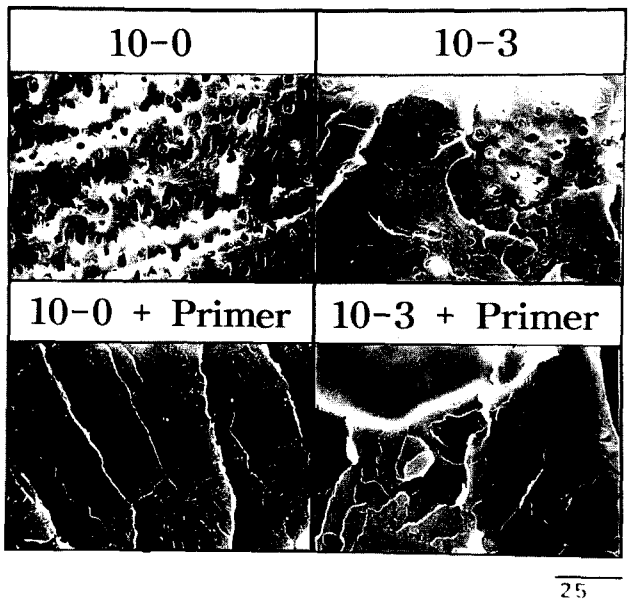

그림 6. 접착강도 실험후 파단면의 아크릴봉측의 주사전자현미경 양상

Fig. 6. Scanning electron micrograph of fractured surface of acrylic rod side after tensile bonding test.

4. 파괴양상과 접착강도와의 관계

파단면의 파괴양상과 접착강도와의 관계를 살펴보면(Fig. 7) 3-5 MPa까지의 접착강도를 나타내는 시험편에서는 전부가 레진과 치질에서의 파괴인 계면파괴의 양상을 보였다. 접착강도가 5-10 MPa를 나타내는 시험편에서는 레진과 치질과의 계면파괴와 상아질 내에서의 응집파괴가 혼합되어 나타났으나 전체시험편의 80~90% 이상에서 계

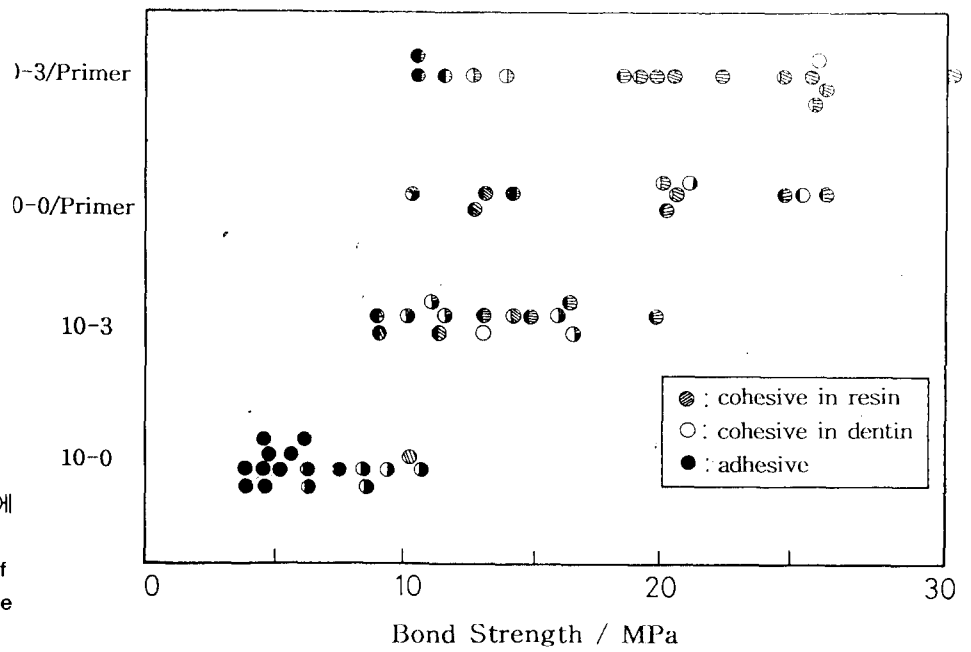

그림 7. 파괴양상과 접착강도와의 관계에 대한 도식적 표현

Fig. 7. Schematic representation of relationship between the fracture mode and the tensile bond strength.

면파괴의 양상을 나타내었다.

접착강도가 10-15 MPa을 나타내는 시험편에서는 레진과 치질과의 계면파괴가 차지하는 부분이 줄어들면서 접착레진에서의 응집파괴와 상아질에서의 응집파괴가 혼합되어 나타났다. 15 MPa 이상의 접착강도를 나타낸 경우 대부분의 시편에서는 레진에서의 응집파괴가 파단면의 대부분을 차지하고, 나머지 일부 시편에서는 상아질 내에서의 응집파괴, 또는 상아질과 레진 사이의 계면파괴, 레진에서의 응집파괴가 혼합되어 나타났다.

고 찰

상아질에 대한 레진의 접착기전은 여러 가지로 생각할 수 있으나 Nakabayashi와 Nakabayashi 등[18, 19]은 독특한 형태의 미시기계적결합을 제창하였다.

그는 10% 구연산과 3%의 염화제2철을 포함하는 수용액으로 상아질표면을 처리하여 상아질에 부분탈회층을 형성하여 monomer의 투과성을 높인 후 hydrophobic과 hydrophilic group을 모두 가지는 4-META를 포함하는 MMA-TBB 레진으로 처리함으로써, 이들 monomer가 탈회된 상아질 내부로 확산되어 중합함으로써 레진도 상아질도 아닌 복합층이 형성되어 레진과 상아질 사이의 결합의 중재자로서 레진의 결합이 달성된다고 보고하였다. 또한 이러한 복합층의 형성은 4-META/MMA-TBB 레진에서만 가능한 것이 아니고, 상아질을 monomer가 쉽게 확산되도록 전처리하고, 가능하면 접착계면보다 내측으로 확산해 들어간 monomer를 외측의 레진층보다 미리 중합하도록 하면 복합층이 형성되어 여러 가지 bonding agent에 응용할 수 있다고 보고하였다.

이와 같은 상아질에 대한 미시기계적결합은 현재에는 상아질에 높은 결합력을 얻을 수 있는 확실한 방법 중의 하나로 여겨지고 있다. 이에 따라 4-META/MMA-TBB계 레진의 접착에 대한 연구도 활발히 이루어지고 있다.

Nakabayshi 등[18]은 상아질에 대한 접착을 증가시키기 위해서는 즉, 강고한 복합층을 형성시키기 위해서는 monomer의 침투성과 상아질 자체의 확산성이 중요하다고 주장하였다. 이와 같이 monomer의 침투성과 상아질 자체의 확산성이 증가되기 위해서는 상아질의 산처리 및 그 이후 사용하는 primer의 역할이 중요한 것으로 알려져 산처리 및 primer에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

Mizunuma[45]는 10-3 용액의 상아질에 대한 유효성을 이해하기 위하여 산으로 부식한 상아질의 collagen의 성상의 변화에 대하여 검토하였다. 그는 collagen의 성질을 트립신의 소화속도로부터 측정하는 방법을 고안하여 실험한 결과, 인산이나 구연산에 의해서 collagen은 변성되지만 10-3 용액에 의한 변성은 대단히 낮고, 염화제2철은 collagen의 변성억제에 유효하다고 보고하였다.

또 Shimizu 등[46]은 상아질에의 접착에는 smear층의 제거는 불가결하지만, smear층의 제거에 collagen을 변성시키지 않고 상아세관을 별로 확대시키지 않는 부드러운 전처리제가 적절하다고 하여 상아질 collagen을 변성시키지 않는 0.5M EDTA 3Na (pH 7.4)를 상아질 전처리제로 사용하고 4-META/MMA-TBB 레진을 접착시켰지만 높은 접착강도를 얻지 못하였고, 이 전처리제에 Fe를 첨가하여 사용한 결과 높은 접착강도가 얻어진 것으로부터 접착강도에 대해서는 collagen의 변성유무보다는 Fe^{3+} 이온의 관여가 더 중요하다고 시사하였다.

한편 Munksgaard와 Asmussen[36]에 의해서 제안된 primer의 사용이 레진과의 접착성을 현저히 향상시킨다는 보고가 있은 이래 그 유효성이 많은 연구자들에 의해 증명되었다.

Monomer의 투과성을 향상시키기 위해 2-methacryloyloxyethyl methyl sulfoxide (MEMSO), Dimethyl sulfoxide (DMSO), N, N-Dimethylformamide (DMSO) 등의 친수성 monomer를 primer로 사용하면 10-0 용액으로 도말층을 제거하는 동안에 상실된 탈회상아질의 monomer 투과성이 향상되어 4-META/MMA-TBB 레진의 접착성이 향상되었다고 Ide 등[47]은 보고하였고, Suzuki 등[48]은 소의 상아질을 40% 인산으로 처리하고 30% HEMA 수용액을 60분간 적용시킨 후 공기로 건조시키고, 시료를 직접 진공중에 주사전자현미경으로 관찰하여도 피착면의 collagen 섬유의 형태가 명료히 관찰되므로, HEMA가 건조에 의한 collagen 섬유의 수축을 억제함과 동시에 collagen과 강한 상호작용을 하는 것을 보고하였다.

Mizuno 등[49]은 산처리한 상아질에 HEMA 수용액으로 표면처리한 후 SEM 관찰, TEM 관찰 및 접착강도 시험을 행한 결과 HEMA 수용액을 적용시킨 피착면의 복합층은 HEMA로 처리하지 않은 것에 비해 두꺼웠고 높은 접착강도를 나타내었다고 하였다.

본 연구에서는 접착레진으로써 4-META/MMA-TBB 레진계를 사용함에 있어서의 전처리의 영향에 대해서 살펴보기 위해서, 산제로서 10-0 용액, 10-3 용액을 사용하고 primer로써 가장 효과적이라고 알려져 있는 35% glutaraldehyde와 5%의 HEMA 수용액을 사용하였을 때의 상아질의 표면성상, 접착강도, 접착면의 파괴양상 등을 상호비교하였다.

상아질에서의 접착성레진의 접착강도는 전처리된 상아질의 표면성상, 파단 후의 파괴양상과 깊은 관계를 나타내었다.

10-0 용액만으로 상아질을 전처리한 Ⅰ군에서의 전처리한 표면의 SEM 관찰상을 살펴보면, 탈회에 의해서 상아세관이 확대되었고 전체면이 collagen 막으로 덮혀져 있음을 알 수 있다. 이것은 산처리에 의해 표층의 hydroxyapatite가 용해되고 그것이 수세과정에 의해서 유출되어 나간 결과 apatite가 빠져나간 부분이 pore를 유지하는 습윤 collagen의 섬유만이 남게 되지만, 그후에 공기에 의한 건조, 또 SEM 관찰을 위한 이온 증착시에 collagen 섬유가 수분을 잃고 수축함으로써, 3차원의 구조가 일그러져 응착되고 그결과 섬유끼리 서로 부착하여 밀집된 막의 형태로 되기 때문에 전체적으로 매끈한 표면양상을 나타내었다고 생각할 수 있다.

Nakabayashi[20]의 주장과 같이 이와 같은 collagen 섬유가 찌그러져 서로 엉키어 있는 상태에서는 monomer에 대한 상아질의 투과성이 낮아지게 되고, 그 결과 상아질 내로의 접착성레진의 침투가 일어나지 못하고 상아세관내의 레진 tag만이 형성되게 된다.

접착시험시 얻어진 평균접착강도의 값은 6.53 MPa로 이 값은 상아세관 내로 침투하여 형성된 레진 tag 자체의 인장강도에 의한 것으로 생각되고, 파단면 관찰에서도 나타난 바와 같이 관간상아질에서의 레진과 상아질의 접착은 이루어지지 못하였고 그 결과 레진과 상아질 사이의 계면파괴양상이 나타난 것으로 생각된다.

10-3 용액으로 처리한 Ⅱ군의 표면처리한 후 상아질의 SEM 관찰상을 살펴보면 Ⅰ군보다는 덜 평탄한 양상을 나타내는 것으로부터, 10-3 용액 중의 염화제2철이 탈회 중 collagen의 변성을 억제하여 apatite가 소실되어 나갔지만 3차원적인 구조는 어느 정도 유지함으로써 그 결과 접착성레진의 침투가 용이하게 이루어져 복합층을 형성하므로 13 MPa의 높은 접착강도가 얻어진 것으로 생각된다.

Nakabayashi[20]는 10-0 용액처리와 같이 관간상아질에 접착성레진이 침투하지 못하고 상아세관 내로만 레진이 침투한 경우와, 10-3 용액 처리와 같이 레진의 침투가 관간상아질에서 일어나 복합층을 형성한 경우의 접착강도는 전자의 경우 약 6 MPa, 후자의 경우 약 18 MPa이라고 하고 따라서 18 MPa 중 6 MPa은 레진 tag 자체의 인장력에 의한 값이고 나머지 12 MPa은 관간상아질에 형성된 복합층의 결합력에 의한 것이라고 주장하였다.

본 연구에서는 10-3 용액의 경우 13 MPa 정도의 접착강도값을 나타낸 것은 파단면의 관찰에서 알 수 있던 것과 같이 파괴양상이 100% 레진 내부의 응집파괴가 아니고 일부 계면파괴가 섞인 혼합파괴의 양상을 나타냄으로써 모든 관간상아질 영역에서 레진의 침투가 충분히 일어나지 못한 결과로 생각된다.

10-0 용액처리 후 primer를 적용한 Ⅲ군과 10-3 용액처리 후 primer를 적용한 Ⅳ군에서의 접착강도는 거의 비슷한 값을 나타내었고 전처리한 상아질의 SEM 관찰에서 Ⅲ군과 Ⅳ군은 비슷한 양상을 보이나, Ⅳ군에서 더 명확하게 섬유형태의 구조가 나타남을 알 수 있었다. 산처리에 의하여 apatite가 용해 제거되어 collagen이 풍부하게 된 표면층에 primer가 침투하면 collagen의 건조에 의한 수축이 억제되고, 또 팽윤현상 등에 의해 섬유형태의 3차원적인 구조가 얻어지게 되어 여기에 접착성레진이 침투, 중합하여 복합층을 형성하기 쉽게 되고 결과적으로 높은 결합강도를 나타낸 것으로 생각된다.

이와 같은 현상은 Suzuki 등[48]도 상아질을 40% 인산으로 수세, 건조 후에 임계점건조하여 SEM으로 관찰한 결과 인산에 의해 apatite가 소실되어 collagen 섬유만이 명료하게 관찰되었지만 인산처리 후 임계점건조 없이 ion coating하고 관찰한 결과 섬유상의 구조를 관찰할 수 없었다. 이것은 collagen의 섬유가 건조에 의해 수축하여 섬유구조가 망가뜨려져 응축한 결과라고 하였다. 한편 인산처리 후 HEMA 처리하고 공기로 건조시킨 뒤 이온증착하여 SEM 관찰한 시편에서는 시료를 직접 진공 중에 넣었음에도 불구하고 임계점건조한 경우와 같이 collagen 섬유가 명료하게 관찰되었고, 그 이유로써 HEMA가 collagen 섬유의 건조에 의한 수축을 억제하였기 때문이라고 하였다.

Ⅲ, Ⅳ군의 파단면의 관찰에서 레진의 응집파괴 양상이 많이 보이는 것은 primer를 적용함으로써 collagen의 수축이 억제되어 망상의 3차원 구조를 가지는 상아질표면에 접착레진이 침투해 들어가 복합층을 형성함으로써 레진과 상아질 사이의 결합이 레진 자체의 인장강도보다도 더 높은 결합력으로 유지되었기 때문이다.

한편 10-3 용액 처리의 경우, Fe^{+} 이온에 의해서 collagen의 변성이 억제되어 충분한 복합층이 형성되어 높은 접착강도가 얻어졌지만(13 MPa), Ⅲ군의 10-0 용액처리 후 primer 처리한 경우가 더 높은 접착강도값이 얻어진 것으로부터 본 실험에서는 Fe^{+} 이온의 collagen 변성억제효과보다는, 일단 collagen이 변성, 수축된다고 하더라도 primer(HEMA+glutaraldehyde)에 의한 회복효과가 훨씬 컸다는 것을 알 수 있었다. 이것은 파단면관찰에서도 알 수 있었던 바와 같이 Ⅱ군의 경우 많은 시험편에서 혼합파괴가 보였지만 Ⅲ군의 경우 거의가 레진 내의 응집파괴인 점을

고려하면 이해가 된다. 또 Ⅲ, Ⅳ군의 경우 상아세관 내에서도 lamina limitans가 primer의 적용에 의해 수축되지 않고 남아 있음으로써 상아세관 내에 침투한 레진도 세관벽으로 잘 침투해 들어가 견고하게 결합됨으로써 전체적으로 접착강도가 향상된 것으로 생각된다.

한편 Ⅱ군과 Ⅲ, Ⅳ군을 비교해 볼 때 Fe^{+} 이온의 효과보다 primer의 효과가 더 큰 것에 대해서는 앞으로 더욱 검토되어야 할 사항으로 생각되어진다.

결 론

상아질 전처리가 4-META/MMA-TBB계 레진의 접착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 소의 하악전치의 상아질을 대상으로 10-0 용액처리(Ⅰ군), 10-3 용액 처리(Ⅱ군), 10-0 용액처리 후 35% HEMA와 5% glutaraldehyde의 수용액의 primer를 적용(Ⅲ군), 10-3 용액처리 후 primer를 적용(Ⅳ군)한 후, 전처리한 상아질면의 표면관찰, 접착강도, 파단면의 양상관찰, 파괴 mode와 접착강도와의 관계를 알아보고자 하였다.

각 전처리에 의해서 나타난 상아질 표면양상은 Ⅰ군에서는 수축된 collagen 막으로 덮여진 평탄한 표면양상이, Ⅱ, Ⅲ군에서는 Ⅰ군보다 덜 평탄하고 collagen 섬유상으로 보이는 요철상의 표면성상이, Ⅳ군에서는 가장 명료하게 섬유상의 구조를 보였다. 접착강도에서는 Ⅰ군, Ⅱ군, Ⅲ군, Ⅳ군의 순으로 높은 접착강도값을 나타내었고, 파단면의 관찰에서는 접착강도가 가장 낮은 Ⅰ군에서는 레진과 상아질 사이의 계면파괴가, Ⅱ군에서는 계면파괴와 레진내의 응집파괴가 혼합되어 나타난 혼합파괴가, Ⅲ, Ⅳ군에서는 접착레진내에서의 응집파괴의 경향을 나타내었다. 파괴양상과 접착강도의 관계에서 3-5 MPa의 접착강도를 나타낸 시험편에서는 계면파괴의 양상이, 5-10 MPa의 경우 레진과 치질 사이의 계면파괴와 치질 내에서의 응집파괴가 혼합되어 나타나고, 10-15 MPa의 시편에서는 레진과 치질과의 계면파괴가 줄어들면서 치질 내의 응집파괴가 나타났다. 15 MPa 이상의 접착강도를 나타내는 대부분의 시편에서는 레진층의 응집파괴의 양상이 나타났다.

참 고 문 헌

1. Buonocore M. G. *A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces,* J Dent Res, 34: 849-853, 1955.
2. Bowen R. L., Cobb E. N. *A method for bonding to dentin and enamel,* J Am Dent Assoc, 107:734-736, 1983.
3. Erickson R. L. *Transactions of international congress on dental materials,* 55-69, 1989a.
4. White G. J., Beech D. R., Tyas M. J. *Dental smear layer: an asset & a liability for bonding,* Dent Mater, 379-383, 1989.
5. Ishiok S. and Caputo A. A. *Interaction between the dentinal smear layer and composite bond strength,* Prosthet Dent, 61: 183-186, 1989.
6. Bowen R. L. and Rodriguez M. S. *Tensile strength and modulus of elasticity of tooth structure and several restorative materials,* J Am Dent Assoc, 64:378-387, 1962.
7. Bowen R. L., Cobb E. N. and Rapson J. E. *Adhesion bonding of various materials to hard tissues: Improvement in bond strength to dentin,* J Dent Res, 61:1070-1076, 1982.
8. Johnston A. D., Asumussen E. and Bowen R. L. *Substitution for N-phenylglycine in adhesive bonding to dentin,* J Dent Res, 68:1337-1344, 1989.
9. Masuhara E., Kojima K., Hirasawa J. and Kimura T. *Studies on dental self-curing resin, Rep Inst Dent Mater, Tokyo Med Dent Univ, 2:457-465, 1963.*
10. *Yamauchi J. Study of dental adhesive resin containing phosphoric acid methacrylate monomer,* J Jpn Dent Mater, 5: 144-154, 1986.
11. Tani C., Itoh K. Hisamitsu H. and Wakumoto S. *Efficacy of dentin bonding agents combined with self-etching dentin primers containing pheyl-P,* Dent Mater J., 12:219-224, 1993.
12. Nakabayashi N. and Kanda K. *Synthesis of phosphoric compounds and their adhesives to bovine teeth,* Kobunshi Ronbunshu, 45:91-96, 1988.
13. Misra D. N. *Adsorption of 4-META on hydroxyapatite and its role in composite bonding,* J Dent Res, 68:42-47, 1989.
14. Takeyama M., Kashibuchi N., Nakabayashi N. and Masuhara E. *Studies on dental self-curing resin. Adhesion of PMMA with bovine enamel or dental alloys,* J Jpn Dent Appar Mater, 19:179-185, 1978.
15. Erickson R. L. *Mechanism and clinical implications of bond formation for two dentin bonding agents,* Am J Dent, 2:117-123, 1989.
16. Inokoshi S., Hosoda H., Harnirattisai C., Shimada Y. and Tatsumi T. *A study on the resin impregnated layer of dentin. I. A comparative study on the decalcified and undecalcified sections and the application of argon ion beam etching to disclose the resin imprognated layer of dentin,* Jpn J Conserv Dent, 33: 427-442, 1990.
17. Nakabayashi N. *Resin reinforced dentin due to infiltration of monomers into the dentin at the adhesive interface,* J Jpn Den Mater, 1:78-81, 1982.
18. Nakabayashi N., Koima K. and Masuhara E. *The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrate,* J Biomed Mater Res, 16:215-273, 1982.
19. Nakabayashi N. and Watanabe A. *SEM and TEM observation of dentin interface treated for adhesion,* Rep Inst Med Dent Eng, 17:45-55, 1983.
20. Nakabayashi N. *Biocompatibility and promotion of adhesion to*

tooth substrates, CRC Critic Rev Biocompatibility, 1:25-52, 1984.

21. Tani C., Itoh K. Hisamitsu H. and Wakumoto S. *Effect of filler content on bonding efficacy of 4-META/MMA-TBB bonding agent,* Dent Mater J., 13:131-137, 1994.
22. 박진훈 동 및 철이온이 MMA/TBBO 레진의 상아질 접착에 미치는 영향, 대한치과보존학회지, 18:423-430, 1993.
23. Park J. and Imai Y. *Phosphoric acid tooth conditioner containing copper salt for bonding MMA-TBB resin,* Dent Mater J., 14:14-22, 1995.
24. Nakabayashi N., Ashizawa M. and Nakamura M. *Identification of a resindentin hybrid layer in vital human dentin created in vivo; Durable bonding to vital dentin,* Quintenssence Int, 23:135-141, 1992.
25. Nikaido T. *Formation of photocurable bonding linear and adhesion to dentin. Effect of photoinitiator, monomer and photoirradiation,* J Jpn Dent Mater, 8:862-876, 1989.
26. Suzuki M., Kato H. and Wakumoto S. *Vibrational analysis by Raman spectroscopy of the interface between dental adhesive resin and dentin,* J Dent Res, 70:1092-1097, 1991.
27. Thompson U. P., Elder T. C., Davis G. *XPS characterization of dentin and dentin treated with bonding primers,* J Dent Res, 68:958, Abstr. No. 733, 1989.
28. Sano H., Takatsu T., Ciucchi B., Russel C. M. and Pashley D. H. *Tensile properties of resin-infiltrated demineralized human dentin,* J Dent Res., 74:1093-1102, 1995.
29. Van Meerbeek B., Dhem A., Goret-Nicaise M., Braem M., Lambrechts P. and Vanherle G. *Comparative SEM and TEM examination of the ultrastructure of the resin-dentin interdiffusion zone,* J Dent Res., 72:495-501, 1993.
30. Van Meerbeek B., Dhem A., Goret-Nicaise M., Braem M., Lambrechts P. and Vanherle G. *Chemical characterization of the resin-dentin interface by micro-raman spectroscopy,* J Dent Res., 72:1423-1428, 1993.
31. Van Meerbeek B., Dhem A., Goret-Nicaise M., Braem M., Lambrechts P. and Vanherle G. *Assessment by nano-indentation of the hardness and elasticity of the resin-dentin bonding area,* J Dent Res., 72:1434-1442, 1993.
32. Masuhara H. and Nakabayashi N. *Adhesive 4-META/MMA-TBB opaque resin with poly (methyl methacrylate)-coated titanium dioxide,* J Dent Res, 67:29-32, 1988.
33. Tanaka T., Hirano M., Kawahara M., Matsumura H. and Atsuta M. *A new ion-coating surface treatment of alloys for dental adhesive resins,* J Dent Res, 67:1376-1380, 1988.
34. Maeda M., Mogi M., Miura F. and Nakabayashi N. *Study on the direct bonding method for porcelain and ceramic bracket,* J Jpn Orthod Soc, 46:370-379, 1987.
35. Nakabayashi N., Takarada K. and Kojima M. *Bonding of MMA-TBB resins to extracted bovine dentin treated with EDTA 3-2 (NH_4/Fe),* J Jpn Dent Mater, 10:788-795, 1991.
36. Munksgaard E. L. and Asmussen E. *Bond strength between dentin and restorative resins mediated by mixtures of HEMA and Glutaldehyde,* J Dent Res, 63:1087-1089, 1984.
37. Munksgaard E. L. and Asmussen E. *Dentin-polymer bond mediated by Glutaraldehyde/HEMA,* Scan J Dent Res, 93:463-469, 1985.
38. Suzuki K. and Nakai H. *Adhesion of restorative resin to tooth substrate,* J Jpn Dent Mater, 12:34-44, 1993.
39. Nakabayashi N. and Takarada K. *Effect of HEMA on bonding to dentin,* Dent Mater, 8:125-130, 1992.
40. Nakabayashi N., Watanabe A. and Gendusa N. J. *Dentin adhesion of "modified" 4-META/MMA-TBB resin; function of HEMA,* Dent Mater, 8:256-264, 1992c.
41. 김영경, 김성교, 박진훈. 산처리가 상아질 접착에 미치는 영향, 대한치과보존학회지, 18:73-83, 1993.
42. 손강하, 박진훈, 조규증. 상아질 표면의 건조에 따른 습윤상태가 레진 시멘트 의 접착에 미치는 영향, 대한치과보존학회지, 20:97-112, 1995.
43. 권형조, 박진훈, 조규증. 불소도포가 상아질 접착에 미치는 영향, 대한치과보존학회지, 20:113-128, 1995.
44. K. H. KIM, J. H. PARK, I. -K. KANG. *Development of korean dental dentin bonding agent,* 1995 Federation Meeting of Korean Basic Medical Scientists, pp. 424-429, 1995.
45. Mizunuma T. *The adhesion of resin to dentin and structural change of dentin collagen,* J Jpn Dent Mater, 5:54-64, 1986.
46. Shimizu H. and Nakabayashi N. *The 4-META/MMA-TBB resin adhesion of dentin pretreated with EDTA,* Nishihoshi, 28:270-276, 1985.
47. Ide K., Ishihara K. and Nakabayashi N. *Effectiveness of 2-methacryloyloxyethyl methyl sulfoxide (MEMSO) on permeability of demineralized dentin and improvement of bond strength to dentin,* J Jpn Dent Mater, 11:1037-1042, 1992.
48. Suzuki K., Takahashi M. and Nakai H. *Treatment of dentin by aqueous solution of amino acid deriatives-HEMA,* Adhesive Dentistry, 8:43-51, 1990.
49. Mizuno Y., Suzuki K. and Kondo Y. *Adhesiveness of resin to acid-etched dentin,* J Jpn Dent Mater, 12:637-647, 1993.