

# The Optimum Addition Ratio of Nano Hydroxyapatite to Glass Ionomer Dental Cement (Changes in Demineralization Resistance and Bonding Strength of Light Cured Glass Ionomer after the Addition of Nano Hydroxyapatite in Various Ratio)

Nam Hyuk Kim, Seong Oh Kim, Je Seon Song, Jae Ho Lee, Heung Kyu Son, Byung Jai Choi, Hyung Jun Choi

Department of Pediatric Dentistry and Oral Science Research Center, College of Dentistry, Yonsei University

## Abstract

The aim of this study was to evaluate changes in demineralization resistance and bonding strength of light cured glass ionomer after the addition of nano hydroxyapatite in various ratios. Fuji II LC GIC (GC Co., Japan) was used as the control group and also as a base material for experimental group. HA was mixed into the RMG-IC at various ratio to create a HA-LC GIC mixture, preparing six experimental groups, i.e. 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% HA-LC GIC. According to the results, the bonding strength increased due to the addition of HA, showing the maximum value at the 15% nano HA group ( $p < 0.05$ ). Under CLSM observation after 4 days of demineralization, the HA groups were more resistant to demineralization compared to the control group. No significant difference was observed between HA groups. In analysis through SEM, the HA groups showed attachment of granular materials and decreased demineralized tooth surfaces under influence of HA particles.

**Key words :** Nano hydroxyapatite, Light-cured glass ionomer, Bonding strength, Demineralization resistance

## I. 서 론

글래스아이오노머 시멘트(GIC ; glass ionomer cement)는 치아 구조에 결합하는 특성, 생체친화성, 불소방출에 의한 항우식작용 등의 많은 장점이 있는 반면, 파절에 취약하고 낮은 기계적 물성을 지니는 단점을 갖고 있다.

이러한 물성의 개선을 위해 여러 가지 부형제(filler)의 함입을 통해 물성의 개선을 이루려는 시도가 행해지고 있는데 이 중 수산화인회석(hydroxyapatite, HA,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ )을 적정량 글래스아이오노머에 첨가할 경우, 파괴인성(fracture toughness)의 강화와 치질과 장기간의 접착이 유지됨이 보고된 바 있으며, 치약이나 구강양치액 등에 첨가하여 사용했을 때, 탈회된 법랑질의 재광화 효과를 나타내는 것으로 보고되었다<sup>1-4)</sup>.

최근에 나노 기술이 발전과 함께 마이크로 HA에 비해 나노

HA를 첨가한 경우에 더욱 효과적인 탈회저항성과 결합강도의 개선을 나타내는 연구가 보고되고 있으나<sup>5)</sup> 글래스아이오노머에 나노 HA의 첨가 시 최적의 물성을 나타내는 농도에 관한 연구는 보고된 바가 없다.

이 연구의 목적은 resin-modified glass ionomer cement에 각각 무게비로 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%의 나노 HA를 첨가하여 물리적 성질 및 탈회저항, 결합강도의 변화를 측정함으로써 최적의 나노 HA의 첨가 비율을 알아보고자 함에 있다.

## II. 연구 재료 및 방법

### 1. 연구 재료

시판용 광중합형 글래스아이오노머인 Fuji II LC™ (GC Co, Japan)와 나노미터 입자 크기의 HA 그리고 광중합기로

Corresponding author : Hyung Jun Choi

Department of Pediatric Dentistry, College of Dentistry, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul, 120-752, Korea

Tel: +82-2-2228-3175 / Fax: +82-2-392-7420 / E-mail: choihj88@yuhs.ac

Received September 12, 2012 / Revised June 5, 2013 / Accepted June 11, 2013

※ This study was supported by a faculty research grant of Yonsei University College of Dentistry for 6-2010-0097.

Elipar™FreeLight (3M/ESPE, USA)를 연구에 사용하였다.

나노미터입자 크기의 HA는 Medical grade extra pure nano powder hydroxyapatite (OssGen Inc., Korea)를 사용하였다. 이 재료의 분자식은  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 이며 평균 입자 직경은 100~150 nm이다.

## 2. 연구 방법

### 1) 표본준비

실험군은 시판용 광중합형 글래스이오노머 분말에 5~30%의 무게비로 나노 HA를 혼합하여 여섯 개의 군으로 나누었으며, HA를 5% 혼합한 군을 HA-5, 10% 혼합한 군을 HA-10, 15% 혼합한 군을 HA-15, 20% 혼합한 군을 HA-20, 25% 혼합한 군을 HA-25, 30% 혼합한 군을 HA-30이라 구분하였다(Table 1). 적절한 함량을 찾기 위해 5%씩 늘렸으며, 35% 혼합한 경우 균일한 혼합물을 얻기가 어렵고 흐름성이 낮아 조작하기 어려웠으므로, 임상적인 판단에 의해 실험에서 배제하였다. 대조군은 HA의 첨가 없이 Fuji II LC™만을 사용하였다.

### 2) ISO 기본 실험

ISO 9917-2:2004의 규정에 따라서 치과용 광중합 수성 시멘트가 가져야 하는 기본적인 성질인 중합깊이, 주변광에 대한 민감도, 굽힘강도에 대한 실험을 하였다.

#### (1) 광중합 깊이

여과지를 덮고 있는 투명한 필름 위에 6 mm 높이와 4 mm 직경의 원통형 몰드를 올려놓고 제조사의 지시에 따라 LC GIC를 기포가 생기지 않게 약간 넘치도록 충전시킨 후 두 번째의 투명한 필름을 그 위에 올려놓았다. 두 장의 슬라이드 유리판 사이에 몰드와 필름을 놓고 압박하여 여분의 재료를 짜냈다. 한 쪽의 필름을 덮고 있는 슬라이드 유리판을 조심스럽게 제거하고 이 필름에 광중합기의 배출창을 가볍게 올려놓았다. 제조사의 추천에 따라 LC GIC를 20초간 중합시키고 난 후, 즉시 몰드에서 제거하였다. 중합되지 않은 재료를 플라스틱 스파툴라로 제거하여 중합된 재료의 높이를 측정하였다. 3회 측정을 시행하였고 각 실험군에서 동일 과정을 반복하였다.

**Table 1.** Sample identification of light cured glass ionomer cement

Sample I. D.	LC GIC	Weight% of HA
Control	Fuji II LC™	0
HA-5	Fuji II LC™	5
HA-10	Fuji II LC™	10
HA-15	Fuji II LC™	15
HA-20	Fuji II LC™	20
HA-25	Fuji II LC™	25
HA-30	Fuji II LC™	30

LC GIC = light cured glass ionomer cement, HA = hydroxyapatite

측정치를 2로 나눈 수치를 기록하고 세 번의 결과 모두 이 값이 1 mm 이상이 되었을 때, 재료는 광중합형 글래스이오노머 충전재로서의 요구조건을 만족한 것으로 간주하였다.

#### (2) 주변광에 대한 민감도

30 mg의 LC GIC를 혼합하여 구형으로 만들어 유리판 위에 올려놓고 8000 lux의 Xenon 램프에 30초간 노출했다. 광원을 제거한 후 즉시 microscope slide를 재료 위에 위치시키고 압력을 가해 약간의 전단력을 가하였다. 시각적으로 검사하여 균일한 면이 형성되었는지 식별하였다. 동일한 과정을 각 군마다 2회 시행하였다.

#### (3) 굽힘강도

25 × 2 × 2 mm 크기의 시편을 스테인리스 스틸 몰드를 사용하여 제작하였다. 몰드에 재료를 충전하고 투명 필름으로 덮었다. 그 위에 유리판을 다시 덮은 후 압력을 가하여 여분의 재료가 빠져나가게 하였다. 시편의 중앙부에서 20초간 광중합을 한 후, 광중합한 부위와 광중합기의 배출창의 절반이 겹치도록 다시 위치시킨 후 광중합을 반복적으로 시행하였다. 중합이 마무리된 후 시편과 몰드를 15분간 37℃의 항온 수조에 담고, 몰드에서 시편을 분리해서 다시 24시간 동안 37℃ 항온 수조에 보관하였다. 이후, 만능시험기(universal testing machine: Instron, UK)를 사용하여 0.75 mm/min의 crosshead speed로 시편에 하중을 가하였다. 시편에 파절이 발생하는 순간에 하중을 기록하고, 굽힘강도( $\sigma$ )를 다음의 공식에 의하여 산출하였다(MPa). 각 군에서 5회 반복 측정하였다.

$$\sigma = 3Fl / 2bh^2$$

F = the maximum load applied (N)

l = the distance between the supports (mm)

b = width of the specimen (mm)

h = height of the specimen (mm)

#### 3) 결합강도 측정과 주사전자현미경을 이용한 파절면 관찰

나노 HA의 첨가에 따른 광중합형 글래스이오노머의 상아질에 대한 결합강도의 변화를 측정하였다. 각 군당 5개씩 총 35개의 발치된 영구 소구치를 사용하였다. 치아의 교합면은 상아질이 노출될 때까지 치아 장축에 수직으로 편평하게 삭제하였다. 직경 15 mm, 높이 30 mm의 실린더 형태의 에폭시 레진 몰드에 교합면을 상방으로 노출한 형태로 치아를 매몰하였다. 치아 삭제 과정에서 형성된 도말층을 제거하기 위해 37% 인산을 이용해 노출면을 탈회, 수세, 건조시킨 후 원통형태(직경 3 mm, 높이 4 mm)의 polyethylene tube를 이용해 치아에 각 군의 재료를 부착하였다.

표본을 37℃, 100% 습도를 유지한 상태에서 3시간 동안 보관하였다. 이후 각 표본은 만능시험기(Instron, UK)를 이용하여 crosshead speed 1 mm/min의 속도로 파절강도를 측정하였다. 전단결합강도는 파절강도와 결합면적의 비로 계산하였고 MPa(N/mm<sup>2</sup>) 단위로 정리하였다.

**Table 2.** Content's ingredients of acid buffer solution (pH 5.0)

Materials	Molecular weight (g/mol)	vol. (ml)	Weight (g)	Content (mM)
CaCl <sub>2</sub>	110.98	1500	0.3662472	2.2
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	156.01	1500	0.51	2.2
CH <sub>3</sub> COOH	60.05	1500	4.503942	50

결합강도 측정 후 scanning electron microscope(S 2000, Hitachi, Japan)을 이용하여 파절면을 관찰하였다. 파절면은 광중합형 글래스아이오노머와 상아질 사이에서 일어나는 계면 파절(adhesive failure), 재료 내부 또는 치질 내부에서 일어나는 응집파절(cohesive failure)로 분류하였다.

4) 탈회 저항성 실험과 CLSM, SEM을 이용한 탈회면 관찰  
나노 HA의 첨가 비율의 차이가 광중합형 글래스아이오노머의 법랑질의 탈회저항에 주는 효과를 아래와 같이 시험하였다. 치아우식증이 없는 발거된 영구대구치의 법랑-백악 경계를 따라서 박스형태의 와동(6 mm × 2 mm × 1.5 mm)을 형성하였고 와동의 변연은 저속 fissure bur로 마무리하였으며 cavo-surface angle은 90°로 형성하였다. 실험군과 각 대조군의 재료를 충전한 다음 Sof-Lex™ disk로 연마하였다.

내산성인 varnish를 와동 변연으로부터 1 mm 떨어진 치아면에 도포하였고 치아를 25 ml의 acid buffer solution (pH 5.0)에 넣은 후 37°C에서 4일간 보관하였으며 산 용액은 24시간마다 교체하였다(Table 2). 4일 뒤 치아를 epoxy-resin에 묻은 후, EXAKT diamond band saws (EXAKT Co., Germany)로 수복물의 중앙을 지나도록 치아의 장축방향으로 절단하여 시편을 제작하였다. 절단한 시편은 SEM과 confocal laser scanning microscope (LSM 510, Carl Zeiss Meditec AG, Germany)을 이용해 재료 인접부 법랑질의 탈회 양상에 대한 관찰을 시행하였다. CLSM 촬영을 위해 표본을 0.1 mM Rhodamine B solution으로 1시간 동안 염색하고 증류수로 수세한 후 건조시켰다. CLSM은 543 nm 여기 파장(excitation wavelength)을 갖는 He-Ne 레이저와 560 nm의 long pass barrier filter를 사용하여 탈회된 병소가 있는 법랑질에서 형광을 나타낸다.

5) 통계 분석

SAS 9.0 version을 사용하였으며, 광중합 깊이, 굽힘강도, 결합강도 등에 있어서 나노 HA의 함유량에 따라 각 구간 결과에 차이가 있는지를 비모수 ANOVA인 Kruskal-Wallis test로 분석하였고(p value = 0.05), Dunn procedure로 사후 검정하였다. 결과는 평균값(mean) 또는 중간값(median)과 범위(range)로 정리하였다.

**Table 3.** The depth of cured portion (n = 3)

	Range (mm)	Median (mm)
Control	3.15 ~ 3.25	3.20*
HA-5	2.88 ~ 3.09	2.90
HA-10	2.68 ~ 2.79	2.76
HA-15	2.47 ~ 2.59	2.48
HA-20	2.22 ~ 2.34	2.32
HA-25	1.99 ~ 2.11	2.08
HA-30	1.36 ~ 1.57	1.45*

HA = hydroxyapatite

\* : Statistically significant difference set at critical value = 3.038 by Dunn procedure

(minimum curing depth = 1 mm)

**Table 4.** Flexural strength measurement by universal testing machine (n = 5)

	Median (MPa)	Range (MPa)
Control	30.21*	29.44 ~ 35.06
HA-5	20.93*	17.93 ~ 24.53
HA-10	30.98*	24.68 ~ 39.41
HA-15	49.28*	45.63 ~ 52.31
HA-20	17.29*	16.20 ~ 19.65
HA-25	23.40	21.49 ~ 26.66
HA-30	24.62	21.08 ~ 27.90

HA = hydroxyapatite

\* : Statistically significant difference set at critical value = 3.038 between control and HA-20, HA-5 and HA-15, HA-10 and HA-20, HA-15 and HA-20 by Dunn procedure

(minimum flexural strength = 20 MPa)

Ⅲ. 연구 결과

1. ISO 기본 실험

1) 광중합 깊이

광중합형 글래스아이오노머의 중합깊이는 대조군에서 평균 3.23 mm로 가장 높았다. 실험군은 HA 함량이 높아지면서 감소하였으며 Kruskal-Wallis test 결과 군 간에 유의한 차이가 있었다(p < 0.05). Dunn procedure로 사후검정한 결과 대조군과 HA-30군 간에 유의한 차이가 발견되었다(p = 0.008).

모든 경우 중합 깊이가 1.0 mm를 초과하여 ISO 9917-2:2004의 요구사항을 만족하였다(Table 3).

2) 주변광에 대한 민감도

모든 군에서 균일한 면이 관찰되었다. 주변광에 대한 민감도는 어떤 군에서도 관찰되지 않았다.

3) 굽힘 강도

HA-15군에서 49.28 MPa의 가장 큰 수치를 기록했다. 대조군은 30.21 MPa였고 HA-20군에서 17.29 MPa로 가장 작은 수치를 보였다(Table 4).

**Table 5.** Bonding strength to dentin (n = 5)

	Median (MPa)	Range (MPa)
Control	7.33*	6.60 ~ 8.61
HA-5	8.91	8.78 ~ 9.21
HA-10	9.81	8.69 ~ 10.14
HA-15	11.12*	8.80 ~ 12.32
HA-20	7.18*	6.80 ~ 7.88
HA-25	7.50*	5.61 ~ 7.93
HA-30	7.44*	6.05 ~ 8.42

HA = hydroxyapatite

\* : Statistically significant difference set at critical value = 3.038 between control and HA-15, HA-15 and HA-20, HA-15 and HA-25, HA-15 and HA-30 by Dunn procedure

Kruskal-Wallis test를 통해 7개 군 간에 유의한 차이가 발견되었다( $p < 0.05$ ). Dunn procedure로 사후 검정한 결과 대조군과 HA-20 군( $p = 0.011$ ), HA-5 군과 HA-15 군( $p = 0.004$ ), HA-10 군과 HA-20 군( $p = 0.036$ ), HA-15 군과 HA-20 군( $p < 0.001$ ) 간에 유의한 차이가 있음을 확인할 수 있었다.

## 2. 결합강도

광중합 글래스이오노머 제재와 상아질과의 접착력은 HA-

15군에서 11.12 MPa로 가장 높았다. 대조군에서 7.33 MPa 이었고, HA의 첨가량이 증가할수록 결합강도의 증가가 나타났으나 HA-20 군에서부터는 강도가 저하되어 대조군과 비슷한 값을 나타내었다(Table 5).

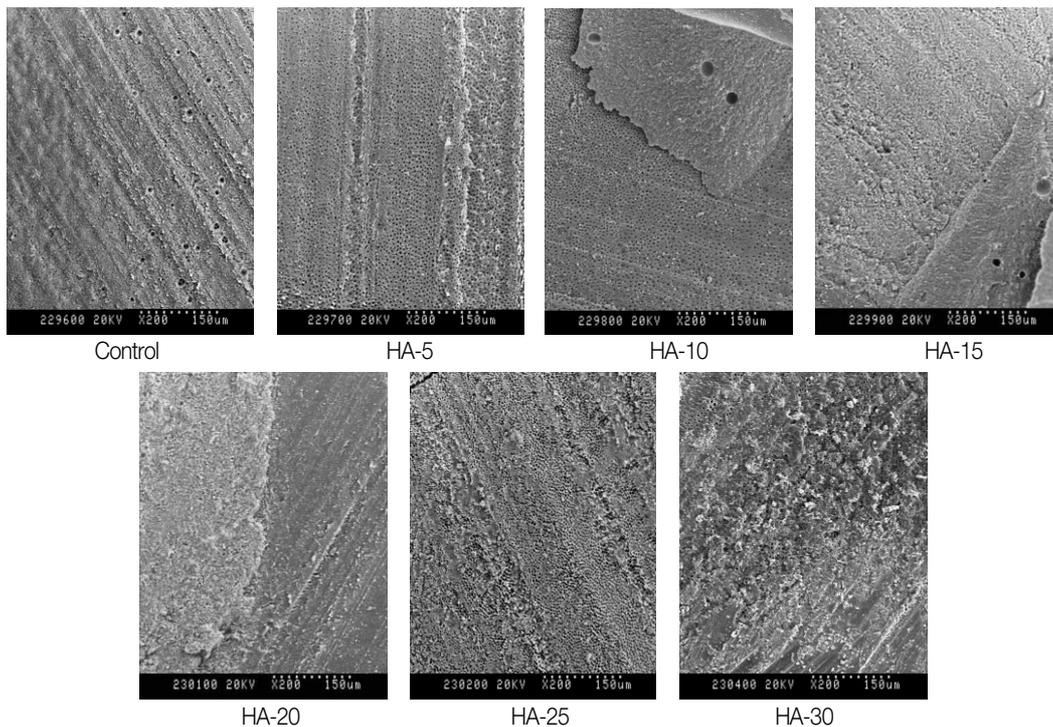
Kruskal-wallis test 결과, 7개의 그룹간에 유의할 차이가 있었다( $p < 0.05$ ). Dunn procedure 사후 검정에서 HA-15 군과 대조군( $p = 0.038$ ), HA-15 군과 HA-20 군( $p = 0.018$ ), HA-15 군과 HA-25 군 ( $p = 0.017$ ), HA-15 군과 HA-30 군( $p = 0.026$ ) 간에 유의한 차이가 있었다.

## 3. 결합강도 측정 후 주사전자현미경을 이용한 파절면 관찰

주사전자현미경으로 파절면을 관찰한 결과 응집파절(cohesive failure)과 계면파절(adhesive failure)이 혼재되어 나타난 경우가 대부분이었다. 응집파절이 발생한 부분이 더 크게 차지하고 있었으나 각 군간, 또 각 군내에서 파절 양상의 일정한 규칙성을 찾을 수 없었다. 응집 파절의 경우 거의 대부분이 재료 내에서 일어났다(Fig. 1).

## 4. CLSM을 이용한 탈회면 관찰

치아는 acid buffer solution (pH5)에 의해 4일 간 탈회되었다. 시편을 Rhodamine B solution으로 염색하여 CLSM촬영을 하면, 탈회된 공간은 붉은 색을 띤다. LC-GIC군에 비해 HA군에서 탈회된 공간의 감소가 관찰된다(Fig. 2).



**Fig. 1.** SEM image of fracture surface after measuring bonding strength ( $\times 200$ ).

5. 주사전자현미경을 이용한 탈회면 관찰

SEM 상에서 각 군 간의 탈회된 표면을 비교할 수 있다. 대조

군에서 탈회된 법랑질의 거친 표면이 드러난 반면 실험군들에 선 HA 입자들이 탈회된 구조와 결합되어 미세공극을 메우고 있는 모습을 볼 수 있다(Fig. 3).

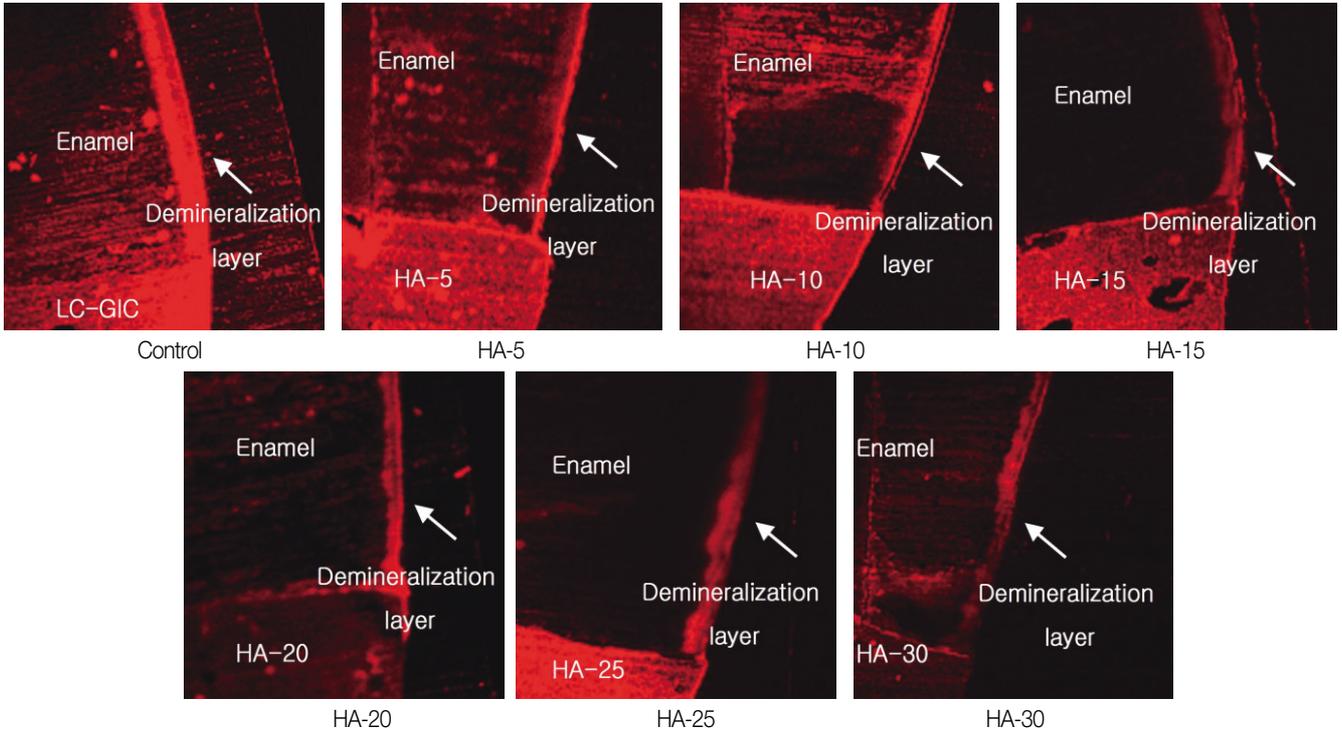


Fig. 2. Interface between tooth and cement observed under CLSM after acid demineralization (×10).

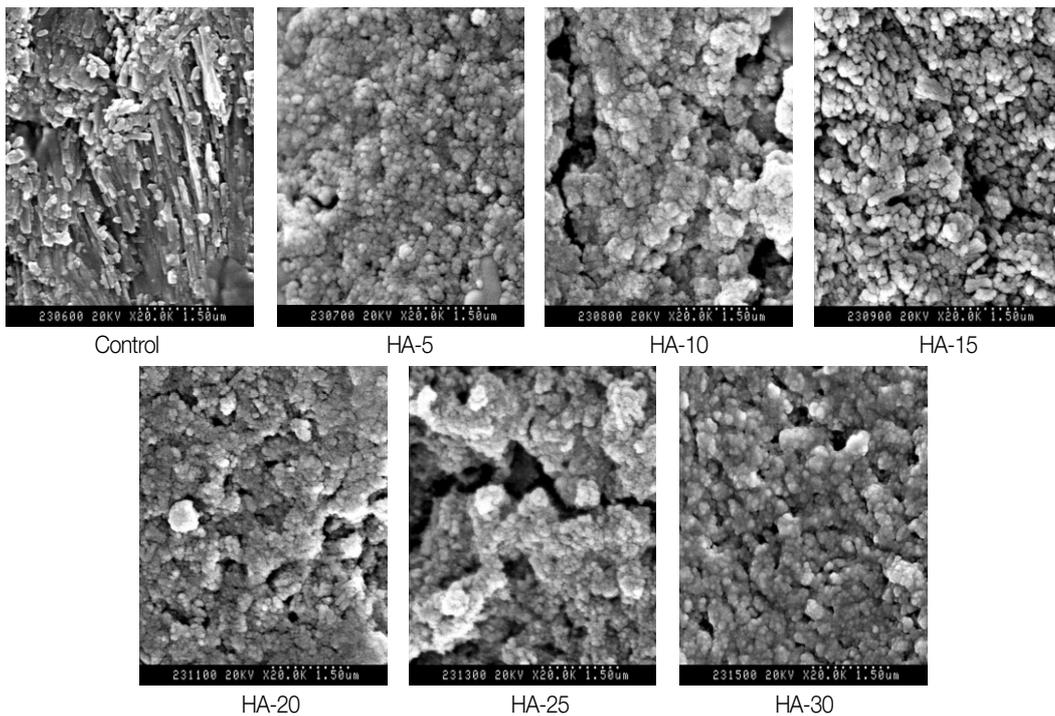


Fig. 3. SEM image of the sagittally sectioned enamel surface adjacent to the cement after acid demineralization (×2000).

#### Ⅳ. 총괄 및 고찰

ISO 9917-2:2004의 규정에 따른 ISO 규격 실험을 시행한 결과, 중합깊이는 HA의 함량이 증가할수록 감소하였다. 이러한 감소는 HA 입자의 산란 효과에 의한 것으로 추정 된다<sup>6)</sup>. 비록 나노 입자의 크기가 100~150 nm 에 불과하다 하더라도 가시광선 입자의 파장 범위인 0.02~1  $\mu\text{m}$ 보다 크기 때문에 가시광선과 반응하여 산란 및 흡수 반응을 일으킴을 확인할 수 있었다. 모든 군에서 최소 요구조건인 1.0 mm 이상의 중합깊이를 기록하였으나 HA-30의 경우 1.46 mm로, 깊은 와동의 수복에 있어서 광중합 반응에 의한 경화반응 보다는 산-염기 반응에 의한 지연된 경화반응의 비율이 높아질 것으로 보인다<sup>7)</sup>. 산-염기 반응에 의한 자가중합 반응의 비율이 커지는 것은 결과적으로 RMGIC의 물성을 저하시킬 것이다<sup>8)</sup>.

주변광에 대한 민감도는 의도하지 않은 광중합이 발생 시 void나 crack이 형성될 수 있기에 검사가 필요하다<sup>9)</sup>. 주변광에 대한 민감도 검사 결과 모든 군에서 노출된 광원에 의한 광중합이 발생하지 않은 것으로 판단되었다.

수복물의 내구성을 평가하기 위해 굽힘강도 측정을 시행하였다<sup>9)</sup>. HA-5와 HA-20 군은 베이스와 이장용 시멘트에 요구되는 10 MPa 이상의 굽힘강도를 보였지만 수복용 시멘트에 요구되는 20 MPa이상의 굽힘강도를 나타내지는 못했다(ISO 9917-2:2004). 나머지 군은 20 MPa 이상의 굽힘강도를 나타내었다.

CGIC (Fuji IX GP<sup>®</sup>, GC, Co, Japan)에 32.9  $\times$  2.1  $\mu\text{m}$  크기의 HA를 첨가한 실험에서 19%에서 최대값을, 5~20  $\mu\text{m}$  크기의 HA를 첨가한 실험에서 8~25%에서 최대값을 나타낸 Lucas 등<sup>2)</sup>의 실험과 유사하게 HA 첨가량이 증가함에 따라 굽힘강도가 증가하였고 15% 군에서 최대값을 나타냈으나 이전과는 달리 15% 군을 제외한 군에서는 대조군에 비해 더 낮은 굽힘강도를 나타내었다. 하지만 HA-20 군을 제외한 나머지 실험 군들과 대조군 사이에는 굽힘강도의 유의한 차이가 없었다. RMGIC (Fuji II LC<sup>™</sup>, GC Co, Japan)와 100~150 nm 크기의 HA를 15% 첨가한 실험군 사이의 굽힘강도를 비교한 2008년의 실험에서는 나노 입자 크기의 HA를 15% 첨가한 군에서 순수한 RMGIC 군보다 더 낮은 굽힘강도를 나타내어 이번 실험과는 반대의 결과를 보였다<sup>5)</sup>.

굽힘강도가 증가하는 기전에 관해 정확하게 알려진 것은 없지만, HA-15 군에서 굽힘강도가 증가한 것은 폴리악릴산과 분말을 혼합하는 과정에서 첨가된 나노 HA로부터 여분의 칼슘이온이 용출되어 칼슘이온과 폴리악릴산 간에 이온 결합이 형성된 결과 초기 반응을 촉진하기 때문인 것으로 추정 할 수 있다<sup>2,3)</sup>. Lucas<sup>10)</sup>의 이전의 연구에서도 HA를 첨가한 GIC에서 초기 굽힘강도의 증가가 보고된 바 있다. LC GIC 내의 polyacid는 glass powder 내의 칼슘이온과 일차적으로 결합한 후 점차 다른 이온들과 결합을 하게 되는데 나노 HA를 첨가한 경우 칼슘이온의 증가로 인한 LC GIC의 주된 경화반응인 이온 결합이 증가되어 초기 굽힘강도가 증가하게 되는 것으로 이해

할 수 있다. 덧붙여 입자크기가 약 4.5  $\mu\text{m}$ 로 상대적으로 크기가 큰 ionomer와 matrix 사이로 상대적으로 입자의 크기가 작은 100~150 nm 크기의 나노 HA가 들어가면서 packing effect가 나타나는 것도 원인으로 고려될 수 있다<sup>2,3,11)</sup>.

HA-15를 정점으로 해서 HA-20, HA-25에서는 오히려 LC-GIC에 비해 낮은 굽힘강도를 보였다. 이는 HA 입자의 산란 효과로 초기의 광중합 반응을 방해하여 폴리산과 글래스아이오노머 분말 사이에 산-염기 반응의 비율을 높이기 되어 결과적으로 굽힘강도의 저하가 나타난 것으로 사료된다<sup>8)</sup>. 또한 과도하게 packing된 나노 HA입자가 오히려 GIC의 cross linking을 방해한 것으로 사료된다.

글래스아이오노머와 치질과의 결합 기전에 관해서는 아직 명확하게 밝혀진 것은 아니지만 폴리산의 카르복실기와 범랑질이나 상아질의 HA에서 방출된 칼슘이온과의 킬레이션에 일차적으로 의존한다는 것이 정설로 받아들여지고 있다<sup>12-15)</sup>. Lucas 등<sup>3)</sup>은 HA에서 용출된 칼슘이온이 치질과 GIC 사이의 이온 결합에 관여함으로써 결합강도를 증가시킴을 보고하였고 Moshaverina 등<sup>16)</sup>은 HA가 첨가된 GIC의 경우 GIC와 치질 사이의 중간층에 인산, 하이드록실 이온이 이온 결합 및 수소 결합을 추가적으로 발생시켜 결합강도를 증가시키는 것으로 보고하였다.

대조군과 HA-5, HA-10, HA-15 군의 결과는 치질과의 결합강도를 시험한 이전의 연구들과 비슷한 수치를 보여주었다. 굽힘강도에서 나타난 바와 유사하게 HA의 함량이 증가할수록 결합강도 역시 증가하였고 HA-15 군에서 11.12 MPa로 최대치를 나타내었다<sup>3,16-18)</sup>. HA-20, HA-25, HA-30 군에서는 결합강도가 오히려 감소하거나 대조군과 비슷한 강도를 보였는데, 이것은 과도하게 packing된 HA입자가 산란 효과를 일으켜 일차적인 광중합 반응을 방해하는 것으로 유추해 볼 수 있다. 한편, 나노 HA의 작은 크기로 인하여 시멘트 액과의 접촉 면적이 넓어져 HA의 첨가량이 증가할수록 점도가 증가하는 경향을 나타내었는데, 때문에 몰드 내로 재료를 충전 시에 탈회된 상아질 면으로 재료가 원활히 흘러가지 못했을 가능성이 있다. GIC의 결합력은 화학적 결합보다 기계적 결합력에 대한 의존도가 더 크므로 기계적 결합의 실패가 결과적으로 결합강도의 저하로 나타난 것으로 사료된다.

결합강도의 측정은 칼슘이온이 폴리카복실산과 칼슘염을 형성하게 하기 위해 치질과의 결합 후 3시간 이후에 측정되었는데 100% 습도를 유지하여 경화 이후의 탈수 반응을 방지하였다. 최근의 연구에 의하면, GIC의 경화반응은 수분 내에 일어나는 gelation phase (leaching of cations from the glass to matrix)와 24시간 정도 소요되는 maturation phase (cross-linking of the polymer chain by the leached cations)로 나눌 수 있다<sup>19)</sup>. 또한 이전의 연구들에 의하면 GIC, RMGIC에서 일어나는 산-염기 반응의 성숙과 최적의 물성에 도달하는 시점은 8일에서 6개월 사이인 것으로 보고되어 왔다<sup>20-23)</sup>. 결합강도는 일차적인 광중합 반응 이후 지속적으로 일어나는 산-염기 반응에 의해 강화될 수 있는 반면 용해성 단량체 성분에 의해 침

식되거나 주변 수분에 의해 가소화되어 약화될 수 있으며, 이런 영향은 초기 광중합 반응기가 불충분할 경우 확대될 수 있다<sup>21)</sup>. 따라서 최대의 결합강도에 도달하는 시기인 1주일 후의 결합강도를 비롯한 보다 장기간의 시간이 경과한 후의 결합강도의 측정이 필요한 것으로 사료된다.

결합강도 측정 후 주사전자현미경을 이용한 파절면 관찰시험 결과, 응집파절(cohesive failure)과 계면파절(adhesive failure)이 혼재되어 나타난 경우가 대부분이었으며 Fragundes 등의 연구 결과와 유사했다<sup>17)</sup>. 그러나 재료 내부의 응집파절이 발생한 부분이 더 크게 차지하고 있어 시멘트-치질 간의 결합력이 재료 내부의 응집력보다 강하다는 이전의 연구 결과들과 일치하는 결과를 보여주었다<sup>3,23-25)</sup>.

주사전자현미경 상에서 대조군의 파절면은 상아질의 탈회된 거친 표면이 노출되어 있었고 콜라겐 기질이 드러나 있었다. 이는 김 등<sup>5)</sup>의 실험과 같이 상아질 표면을 37% 인산으로 탈회를 시켰기 때문이었다. 결합강도 실험에서 인산을 이용 탈회를 시킨 것은 시편을 제작하는 과정에서 생성된 불규칙한 도말층을 제거하고 각 시편에 동일한 조건을 부여해 주기 위함이었다. 반면 실험군들에서는 노출된 콜라겐 기질상에 나노 HA 입자의 부착, 상아세관 내로 나노 HA 입자 덩어리의 침투가 관찰되었다.

HA의 농도에 따른 탈회저항성의 변화를 알아보기 위한 실험에서는 김 등<sup>5)</sup>의 연구에서와같이 대조군인 LC GIC 시편에 탈회면적에 비해 HA 첨가물들의 탈회면적은 줄어든 양상을 보이고 있었다. 하지만 실험군 간에 탈회 면적의 차이는 대조군과의 차이만큼 확연하지는 않았다. 탈회의 양상은 범랑질 표면탈회라기 보다는 범랑질 표면하 탈회였으며 이는 산의 유입과 용해 물질의 방출에 따른 것으로 사료되었다<sup>26)</sup>.

주사전자현미경을 이용한 탈회면 관찰 시 대조군과 실험군들 사이에 차이가 확인됐다. LC GIC 군에서는 탈회된 범랑질 기질의 불규칙한 표면과 범랑 소주 간 공극 부위가 관찰됐다. HA-GIC 군의 경우엔 노출된 범랑 기질에 나노 HA 입자가 부착되어 범랑 소주 간 공극을 부드럽게 메우고 있는 모습이 관찰되었다. 이런 부착물은 HA-30으로 갈수록 풍부하게 부착이 되었지만 실험군 간에 확연한 차이는 없었다.

나노 HA-LC GIC 군에서 탈회저항성이 증가한 원인으로 HA에서 용출된 칼슘과 인 이온이 탈회된 기질에 공급되어 재광화를 촉진했기 때문인 것으로 추정된다<sup>27)</sup>. 또한 약 0.1  $\mu\text{m}$  크기의 범랑소주 간 미세공극을 100~150 nm 크기의 나노 HA가 채움으로써 범랑질 표면에서 용출되는 칼슘이온의 이동을 방해하는 효과도 탈회저항성의 향상에 영향을 준 것으로 사료된다<sup>1)</sup>.

이상의 시험결과들을 종합해 볼 때에 최적의 굽힘강도와 결합강도를 보이는 HA의 첨가비율은 15% 주변인 것으로 판단되며 HA의 첨가비율에 따른 탈회저항성의 차이는 불분명한 것으로 판단되었다. 하지만 임상적 활용에 앞서 15% 나노 HA GIC의 줄어든 경화 깊이와 점도의 증가를 주지할 필요가 있으며, 이 실험에서 도출된 결합강도는 3시간 이후의 수치로 1주에서 4주 사이의 최대의 물성에 도달 시의 각 군 간의 물성의 비교 연구를 비롯한 장기간의 시간이 경과한 이후의 비교 연구

가 추가로 필요할 것으로 사료된다. 또한, 최대의 물성을 나타내는 HA 첨가량 및 HA-LC GIC의 점도는 분말/액 혼합 비율에 따라 변화할 수 있으므로 최대의 물성 및 임상적 편리성을 얻을 수 있는 분말/액 혼합비율에 관한 연구도 필요할 것으로 사료된다<sup>2)</sup>.

## V. 결 론

이 연구는 글래스아이오노머에 나노미터 입자의 HA를 첨가하여 중합 깊이, 굽힘강도, 결합강도 및 탈회저항성을 실험하였다. 실험군은 Fuji II LC™ (GC Co, Japan)에 나노 HA를 5, 10, 15, 20, 25, 30%의 무게비로 첨가한 6개였으며, 대조군은 Fuji II LC™였다.

실험 결과에 따르면 15% 나노 HA의 첨가는 RMGIC의 치질과의 결합력을 유의하게 증가시켰지만 수복재료로서의 기능을 유의할 정도로 강화시키는 것은 아니었다. HA의 첨가에 따라 중합깊이가 감소하는 결과는 임상적 적용에 있어 주의해야 할 필요가 있다. 나노 HA의 적용에 따른 탈회저항성의 증가가 모든 실험군에서 관찰되었으나 나노 HA의 첨가량에 따른 유의한 차이는 없었다. 적정 농도의 나노 HA의 첨가는 치과용 수복재료로서의 물성을 강화시키고 탈회저항성을 증가시켜 RMGIC의 임상적 적용에 있어 효용성을 높일 수 있을 것으로 기대되며 적정한 첨가량은 15%의 무게비로 HA를 첨가하는 것으로 사료된다.

## References

1. Kim MY, Kwon HK, Kim BI : The comparison of remineralizing effect on mouthrinse containing nano sized or micro sized hydroxyapatite. *J Korean Acad Dent Health*, 30:325-333, 2006.
2. Lucas ME, Arita K, Nishino M : The effect of adding hydroxyapatite on the flexural strength of glass ionomer cement. *Dent Mater J*, 22:126-136, 2003.
3. Lucas ME, Arita K, Nishino M : Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement. *Biomaterials*, 24:3787-3794, 2003.
4. Lee HJ, Min JH, Choi CH, et al. : Remineralization potential of sports drink containing nano-sized hydroxyapatite. *Key Engin Mat*, 330-332:275-278, 2007.
5. Kim JH, Lee YK, Kim SO, et al. : The effects of nano-sized hydroxyapatite on demineralization resistance and bonding strength in light-cured glass ionomer dental cement. *J Korean Acad Pediatr Dent*, 37:24-34, 2010.
6. Arcis RW, Lopez-Macipe A, Toledano M, et al. : Mechanical properties of visible light-cured resins

- reinforced with hydroxyapatite for dental restoration. *Dent Mater*, 18:49-57, 2002.
7. Nicholson JW : Chemistry of glass-ionomer cements: a review. *Biomaterials*, 19:485-494, 1998.
  8. Glasspoole EA, Ericson RL, Davidson CL : Effect of surface treatments on the bond strength of glass ionomers to enamel. *Dent Mater*, 18:454-462, 2002.
  9. Gladys S, Van Meerbeek B, Beam M, *et al.* : Comparative physico-mechanical characterization of new hybrid restorative materials with conventional glass-ionomer and resin composite restorative materials. *J Dent Res*, 76:883-894, 1997.
  10. Lucas ME : Flexural strength of hydroxyapatite-added glass ionomer cement. *J Dent Res*, 81:36, 2002.
  11. Alpöz AR, Cogulu D, Kaya E, *et al.* : Effects of light curing method and exposure time on mechanical properties of resin based dental materials. *Eur J Dent*, 2:37-42, 2008.
  12. Akinmade AO, Nicholson JW : Review : Glass-ionomer cements as adhesives. Part 1. Fundamental aspects and their clinical relevance. *J mater sci med*, 4:95-101, 1993.
  13. Wilson, AD, Prosser HJ, Powis DM : Mechanism of adhesion of poly electrolyte cements to hydroxyapatite. *J Dent Res*, 62:590-592, 1983.
  14. Lin A, McIntyre NS, Davidson RD : Studies on the adhesion of glass ionomer cements to dentin. *J Dent Res*, 71:1836-1841, 1992.
  15. Titley KC, Smith DC, Chernecky R : SEM observations of the reactions of the components of a light-activated glass polyalkenoate (ionomer) cement on bovine dentine. *J Dent*, 24:411-416, 1996.
  16. Moshaverinia A, Ansari S, Moshaverinia M, *et al.* : Effects of incorporation of hydroxiapatite and fluoroapatite nano-bioceramics into conventional glass-ionomer cements. *Acta Biomater*, 4:432-440, 2008.
  17. Fagundes TC, Toledano M, Navarro MF, *et al.* : Resistance to degradation of resin-modified glass-ionomer cements dentine bonds. *J Dent*, 37:342-347, 2009.
  18. Arora R, Deshpande SD : Shear bond strength of resin-modified restorative glass-ionomer cements to dentin- an in vitro study. *J Indian Soc Pedod Prev Dent*, 16:130-133, 1998.
  19. Pires R, Nunes TG, Abrahams I, *et al.* : *J Mater Sci Mater Med*, 15:201, 2004.
  20. Wasson EA, Nicholson JW : Studies on the setting chemistry of glass-ionomer cements. *Clin Mater*, 7:289-293, 1991.
  21. Kanchanasita W, Anstice HM, Pearson GJ : Long-term flexural strengths of resin-modified glass-ionomer cements. *Biomaterials*, 19:1703-1713, 1998.
  22. Piwowarczyk A, Ottl P, Lauer HC, *et al.* : Laboratory strength of glass ionomer cement, compomers, and resin composites. *J Prothodont*, 11:86-91, 2002.
  23. Fritz UB, Finger WJ, Uno S : Resin-modified glass ionomer cements : bonding to enamel and dentin. *Dent Mater*, 12:161-166, 1996.
  24. Ngo H, Mount GJ, Peters MCRB : A study of glass-ionomer cement and its interface with enamel and dentin using a low-temperature, high resolution scanning electron microscope technique. *Quintessence Int*, 28:63-69, 1997.
  25. Fruits TJ, Duncanson Jr MG, Miller RC : Bond strengths of fluoride-releasing restorative materials. *Am J Dent*, 9:219-222, 1996.
  26. Anderson P, Bollet-Quivogne FR, Dowker SE, *et al.* : Demineralization in enamel and hydroxyapatite aggregates at increasing ionic strength. *Arch Oral Biol*, 49:199-207, 2004.
  27. Mazzaoui SA, Burrow MF, Tyas MJ, *et al.* : Incorporation of Casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate into a glass-ionomer cement. *J Dent Res*, 82:914-918, 2003.

국문초록

글래스아이오노머에 대한 나노 하이드록시아파타이트의 최적 첨가 비율  
(나노 하이드록시아파타이트의 첨가 비율에 따른광중합형  
글래스아이오노머의 결합강도와 탈회저항성의 변화 비교)

김남혁 · 김성오 · 송제선 · 이제호 · 손흥규 · 최병재 · 최형준

연세대학교 치과대학 소아치과학교실, 구강과학연구소

이 연구의 목적은 광중합형 글래스아이오노머인 Fuji II LC™를 대조군으로 삼고 다양한 비율의 나노 하이드록시아파타이트(HA ; hydroxyapatite)를 첨가하여 최적의 물성을 나타내는 HA의 첨가비율을 알아보는 것이다. 각각 무게비로 5~30%의 나노 HA를 첨가하여 HA-5, HA-10, HA-15, HA-20, HA-25, HA-30의 여섯 개의 실험군을 설정하였으며 ISO 9917-2:2004 기본 규정에 따른 물리적 성질과 탈회저항성, 결합강도 실험을 시행하고 주사전자 현미경을 통해 탈회양상과 파절 양상을 관찰하였다.

결합강도 실험 결과 HA의 함량이 증가하면서 결합강도는 증가하여 HA-15 군에서 최대치를 기록하였다( $p < 0.05$ ). 탈회저항성 실험으로 4일간의 탈회 후 CLSM을 이용하여 탈회면을 관찰한 결과, HA 첨가군에서 탈회 구간의 감소가 나타났으나 HA의 첨가량에 따른 유의한 차이는 없었다. 주사전자현미경 상에서 탈회면을 관찰한 결과에서는HA 입자가 탈회된 범랑질의 미세공극을 채우고 있는 양상이 나타났다.

**주요어:** 나노 하이드록시아파타이트, 광중합형 글래스아이오노머, 결합강도, 탈회저항성