

## Effect of Acidic Environment on the Push-Out Bond Strength and Surface Morphology of Tricalcium Silicate Materials

Misun Park, Jaehwan Kim, Namki Choi, Seonmi Kim

*Department of Pediatric Dentistry, College of Dentistry, Chonnam National University*

### Abstract

The aim of this study was to evaluate the effect of a range of acidic pH values on the push-out bond strength and surface morphology of tricalcium silicate materials: Biodentine<sup>®</sup>, Theracal<sup>®</sup> and ProRoot MTA<sup>®</sup>.

The standardized lumens of root slices prepared from extracted single-root human teeth were filled with Biodentine<sup>®</sup>, Theracal<sup>®</sup> and ProRoot MTA<sup>®</sup> according to manufacturer's instructions. The specimens were randomly divided into 4 groups (n = 20) for each material and then incubated for 4 days at 37°C: 3 acidic groups (butyric acid buffered at pH 4.4, 5.4, 6.4) and 1 control group (phosphate buffered saline solution at pH 7.4). The push-out bond strengths were then measured by using a universal testing machine and the surface morphology of each experimental group was analyzed by a scanning electron microscope.

Biodentine<sup>®</sup> and Theracal<sup>®</sup> showed higher push-out bond strength compared with ProRoot MTA<sup>®</sup> after exposure to acidic pH values. A substantial change in the surface morphology of each material occurred after exposure to different pH values.

In conclusion, the push-out bond strengths of Biodentine<sup>®</sup> and Theracal<sup>®</sup> are higher than the ProRoot MTA<sup>®</sup>. Further the acidic environment weakens the push-out bond strength and microstructure of tricalcium silicate materials.

**Key words :** Acidic environment, Biodentine, Theracal, Mineral trioxide aggregate, Push-out bond strength, Scanning electron microscope

### I. 서 론

치과 재료 영역에서 생체활성 재료는 생체 환경에서 인회석과 같은 물질을 표면에 형성할 수 있는 재료라고 할 수 있다<sup>1)</sup>. 규산 삼칼슘(tricalcium silicate)은 포틀랜드 시멘트(Portland cement)의 구성성분으로, 생리적 조건에서 조직액과 반응하여 규산칼슘 수화물(calcium silicate hydrate)과 규산칼슘(calcium silicate)으로 수화되어 표면에 수산화인회석을 형성하므로 생체활성 재료라 할 수 있다<sup>2)</sup>.

대표적인 규산 삼칼슘 재료인 mineral trioxide aggregate (MTA)는 우수한 생체친화성, 치수 및 치근단 주위 조직 재생 가능성의 증가, 양호한 밀폐력 등의 장점을 가지고 있다<sup>3,4)</sup>. 따라서 MTA는 현재 치수 복조술 및 치수절단술, 치근 천공의 치료, 치근단 수술 중 치근단 충전, 피사된 미성숙 영구치의 치근단 장벽 형성, 근관충전 등 다양한 임상분야에 널리 쓰이고 있다. 그러나 MTA는 이러한 장점에도 불구하고 긴 경화시간, 조작의 어려움, 높은 가격, 치아 변색의 가능성과 같은 단점을 갖는다<sup>3)</sup>.

Corresponding author : Seonmi Kim

Department of Pediatric Dentistry, College of Dentistry, Chonnam National University, 33 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju, 61186, Korea

Tel: +82-62-530-5668 / Fax: +82-62-530-5669 / E-mail : gracekim@chonnam.ac.kr

Received July 22, 2015 / Revised October 29, 2015 / Accepted October 16, 2015

최근 이러한 단점을 극복하면서도 MTA와 유사한 성질을 갖는 규산 삼칼슘 재료들이 개발되어 소개되고 있다. 그 중 Biodentine® (Septodont, Saint Maur des Fosses, France)은  $3CaO \cdot SiO_2$ ,  $CaCO_3$ ,  $ZrO_2$ 로 이루어진 분말과 경화촉진제로서  $CaCl_2$ 와 감수제를 포함하는 용액으로 이루어져 있다<sup>6)</sup>. Biodentine®은 우수한 밀폐력, 높은 압축 강도, 생체친화성, 생체활성 뿐 아니라 짧은 경화시간으로 인해 레진 수복물 하방의 상아질 대체제 및 근관 치료용 재료로 사용할 수 있다<sup>6)</sup>. 또 다른 규산 삼칼슘 재료인 Theracal® (Bisco, Inc., Schamburg, IL, USA)은 광중합형 레진 변형 규산칼슘(light curable resin-modified calcium silicate)으로 직접 및 간접 치수복조제로 고안되었다. Theracal®은  $CaO$ ,  $CaSiO_3$ , 방사성 조영물질( $Bi_2O_3$ ), 친수성 증점제인 fumed silica, 레진을 함유하고 있으며, MTA와 비교하여 더 짧은 경화시간, 더 낮은 용해도, 더 높은 흐름성을 갖는다<sup>7)</sup>.

세균 또는 염증 반응에 의해 형성된 산성 구강 환경은 생체활성 재료의 강도를 감소시키고 미세구조를 약화시킬 수 있다<sup>8)</sup>. 실제로 MTA는 산성 환경에서 인장강도, 압출강도, 표면 강도, 밀폐력의 감소를 보였다<sup>8-11)</sup>. 이러한 조건은 교합력에 의한 기계적 하중이나 수복 재료를 충전하는 과정 중 생체활성 재료의 탈락이나 미세누출 발생 가능성의 증가를 초래할 수 있다. 따라서 이 연구에서는 다양한 산성 조건에서 생체활성 재료인 규산 삼칼슘 재료들의 압출강도를 측정하고 표면 형태를 관찰하여 산성 조건이 이들 재료에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 또한 MTA와 Biodentine® 및 Theracal®을 구강 내 산성 환경에서도 사용할 수 있는지 비교 평가하고자 하였다.

## II. 연구 재료 및 방법

### 1. 연구 재료

0.5% chloramine-T 용액에 저장되어 있던 60개의 발거된 사람 단근치가 이 연구에 사용되었다. 치관을 제거한 후 냉각수를 이용한 저속 다이아몬드 톱(ISOMET 1000; Beuhler Ltd, Lake Bluff, NY, USA)를 이용하여 치근의 중간 1/3을 치축에 수직 방향으로 2 mm 두께로 절단하였다. 각각의 절단편에서 #2 round bur와 #5 Gate-Glidden bur (Dentsply Maillefer, Ballaigues, Switzerland)를 이용하여 근관 내에 직경 1.3 mm의 표준화된 내강을 형성하였다. 절단편들을 각각 3분 동안 17% EDTA와 1% NaOCl에 담가두었고, 이후 증류수로 씻어내고 건조시켰다.

이상과 같이 준비한 샘플들은 실험재료에 따라 무작위로 80개씩 3개의 그룹으로 나누었으며 각각 ProRoot MTA®, Biodentine®, Theracal®에 해당하였다. 이러한 실험재료 그룹들은 산도에 따라 4개의 하위 그룹으로 분류하였다(n = 20).

실험용 well plate에 인산완충식염수(phosphate buffered saline)(pH = 7.4)를 적신 gelatin sponge (Gelfoam; Pfizer Inc, Kalamazoo, MI, USA)를 위치시켰다. 그 상방에

치아의 절단편을 놓고 각각의 실험재료들을 제조사의 지시에 따라 혼합하여 근관 내에 충전하였고 Theracal®은 충전 후 광중합 하였다. 각각의 실험재료에 대해 하위 그룹 1은 충전한 샘플의 상방을 인산완충식염수(pH = 7.4)를 적신 거즈를 싸주었으며, 하위 그룹 2, 3, 4는 각각 pH 4.4, 5.4, 6.4의 부티르산(butyric acid)을 적신 거즈로 싸주었다. 실험 그룹들은 4일간 37°C에서 보관하였으며, 일정한 산성 조건을 유지하기 위해 24시간마다 인산완충식염수 및 부티르산으로 적신 거즈를 교체해 주었다.

### 2. 연구 방법

#### 1) 압출강도 측정

만능 재료 시험기(universal testing machine)(RB 301 UNITECH; R&B Inc, Daejeon, Korea)를 이용하여 압출강도를 측정하였다. 직경 1.0 mm의 원통형 plunger가 수직 방향으로 움직일 수 있도록 구멍을 뚫은 plexiglass 위에 구멍과 샘플의 내강이 일치하도록 샘플을 위치시켰다(Fig. 1). Plunger가 1 mm/min의 속도로 움직여 샘플 내강에 충전된 재료가 탈락할 때까지 가해진 최대 하중을 newton (N)으로 기록하였다. 재료의 탈락 저항성에 대한 지표로서 압출강도를 MPa로 계산하기 위해 다음과 같은 공식을 사용하였다: 압출강도(MPa) = 탈락에 필요한 힘(N) / 접촉한 면의 넓이(mm<sup>2</sup>). 접촉한 면의 넓이(mm<sup>2</sup>) =  $2\pi r \times h$ ,  $\pi$ 는 3.14로 원주율이며, r은 내강의 반지름(mm), h는 샘플의 두께(mm)였다.

압출강도 시험을 시행한 샘플은 파괴양상(failure mode)을 결정하기 위해 40배율에서 실체현미경(Olympus SZX-ILLB100; Olympus Optical, Tokyo, Japan)으로 조사하였

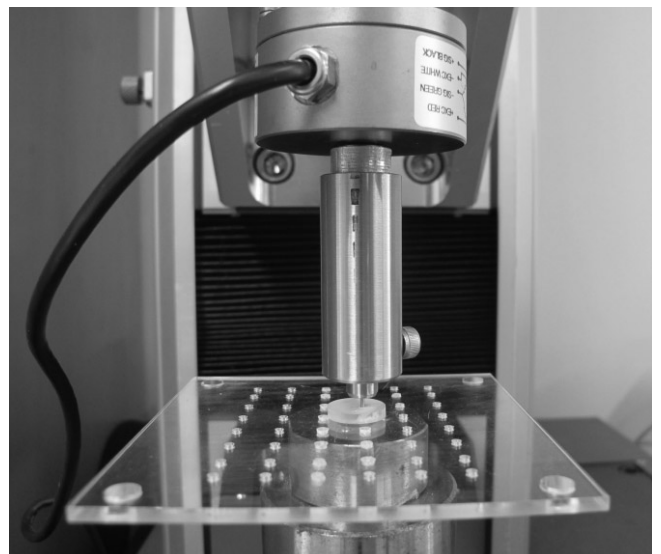


Fig. 1. A cylindrical steel plunger to the load cell of the universal testing machine loading on material inside a root section.

다. 샘플은 Camilleri 등<sup>12)</sup>이 기술한 바와 같이 파괴양상에 따라 실험재료와 상아질 계면에서 발생하는 접착파괴(adhesive failure), 실험재료 내에서 발생하는 응집파괴(cohesive failure), 이상의 2가지 양상이 혼합되어 나타나는 혼합파괴(mixed failure)의 3가지 범주로 나누었다.

2) 표면 형태 분석

다양한 산성 조건 하에서 각각의 재료들이 갖는 표면 형태를 조사하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope)(JEOL JSM-IT300; Jeol Ltd., Tokyo, Japan)을 이용하였다. 각각의 재료에 대해 8개씩(개별 그룹당 2개) 총 24개의 샘플을 앞서 기술한 방식과 같이 pH 4.4, 5.4, 6.4, 7.4의 조건에서 준비하였다. 각각의 그룹에 대해 준비된 샘플의 표면 형태를 관찰하였다.

임계 점진조기 (Samdri-795; Tousimis Research Corporation, Rockville, MD, USA)로 샘플을 건조시킨 후 진공상태에서 샘플 표면을 금으로 진공증착(sputtering)하였다. 20 Kv의 전압 하에 5,000배율로 주사전자현미경을 이용하여 샘플을 조사하고, 표면형태를 디지털 이미지 시스템으로 기록하였다.

3) 통계분석

생체활성 재료의 종류와 다양한 산도라는 두 가지 요인이 압

출강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 95% 신뢰수준에서 이원분산분석(2-way ANOVA)을 시행하고, Tukey's Post Hoc Test로 사후 검정을 시행하였다(SPSS 21.0; IBM Corp., Armonk, NY, USA).

Ⅲ. 연구 성적

1. 압출강도 측정

pH 조건에 따른 생체활성 재료들의 압출강도가 Table 1에 제시되고 있다. 이원분산분석 결과 실험재료의 종류와 pH에 따라 압출강도는 영향을 받았다( $p < 0.05$ ). Tukey's Post Hoc Test 결과 세 가지 재료 모두에서 pH 7.4에서 가장 높은 평균값을 보였고 pH 4.4에서 가장 낮은 평균값을 보였으며, 통계적으로 유의한 차이를 보였다( $p < 0.05$ ). 또한 동일한 pH 조건에서는 모두 Theracal<sup>®</sup>에서 가장 높은 값을 보였고 그 다음으로 Biodentine<sup>®</sup>, MTA 순이었으며 통계적으로 유의한 차이를 보였다( $p < 0.05$ ).

또한 파괴양상을 조사한 결과, ProRoot MTA<sup>®</sup>는 접착파괴 양상을(95%), Biodentine<sup>®</sup>은 응집파괴 양상을(83.75%), Theracal<sup>®</sup>은 혼합파괴 양상을(57.5%) 가장 많이 보였다(Table 2).

**Table 1.** Push-out bond strength (MPa) of test materials

Material	pH			
	4.4	5.4	6.4	7.4
ProRoot MTA <sup>®</sup>	2.5 ± 0.4 <sup>a</sup>	3.7 ± 0.3 <sup>ba</sup>	5.1 ± 0.2 <sup>ca</sup>	8.0 ± 0.2 <sup>da</sup>
Biodentine <sup>®</sup>	4.3 ± 0.2 <sup>ab</sup>	5.9 ± 0.4 <sup>bb</sup>	7.2 ± 0.4 <sup>cb</sup>	9.8 ± 0.4 <sup>db</sup>
Theracal <sup>®</sup>	5.5 ± 0.3 <sup>ac</sup>	6.8 ± 0.4 <sup>bc</sup>	8.1 ± 0.2 <sup>cc</sup>	11.7 ± 0.3 <sup>dc</sup>

Tukey's Post Hoc Test

MPa = megapascals, MTA = mineral trioxide aggregates

Values are mean ± standard deviation.

<sup>A, B, C, D</sup> : Different letters in each material (row) indicate significant difference ( $p < 0.05$ ).

<sup>a, b, c</sup> : Different letters in each pH (column) indicate significant difference ( $p < 0.05$ ).

**Table 2.** Failure mode of test materials

Material	Failure mode	pH				Total n (%)
		4.4 n (%)	5.4 n (%)	6.4 n (%)	7.4 n (%)	
ProRoot MTA <sup>®</sup>	Adhesive	20 (100)	20 (100)	18 (90)	18 (90)	76 (95)
	Cohesive	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)
	Mixed	0 (0)	0 (0)	2 (10)	2 (10)	4 (5)
Biodentine <sup>®</sup>	Adhesive	1 (5)	1 (5)	0 (0)	0 (0)	2 (2.5)
	Cohesive	15 (75)	16 (80)	18 (90)	18 (90)	67 (83.75)
	Mixed	4 (20)	3 (15)	2 (10)	2 (10)	11 (13.75)
Theracal <sup>®</sup>	Adhesive	11 (55)	9 (45)	6 (30)	6 (30)	32 (40)
	Cohesive	0 (0)	0 (0)	1 (5)	1 (5)	2 (2.5)
	Mixed	9 (45)	11 (55)	13 (65)	13 (65)	46 (57.5)

## 2. 표면 형태 분석

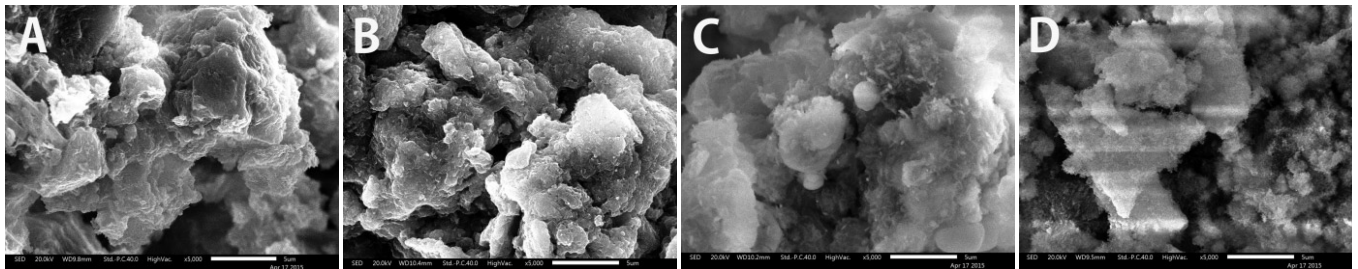
주사전자현미경을 이용하여 각 재료들의 pH에 따른 표면 형태를 관찰하였다. ProRoot MTA<sup>®</sup>의 경우, pH 7.4와 6.4에서 얇은 판 형태의 결정들이 층을 이루며 그 사이에 형성된 바늘 모양의 결정들이 이러한 층상의 결정들을 하나의 덩어리로 묶어주고 있는 모습을 보였다(Fig. 2C, 2D). 그러나 이러한 바늘 모양의 결정은 pH 5.4 이하에서는 관찰되지 않았다. 또한 pH가 감소함에 따라 얇은 판 형태의 변연이 부식되어 점점 부드러워지고 결정들 사이에 공극이 증가하였다(Fig. 2A, 2B).

Biodentine<sup>®</sup>의 경우 pH 7.4에서는 다양한 크기의 능면체(rhombohedral) 결정들이 층을 이루어 있는 모습이 관찰되었다(Fig. 3D). 그러나 pH가 감소함에 따라 결정의 변연이 부드러워지고 결정 간 공극이 증가하였다(Fig. 3A, 3B, 3C).

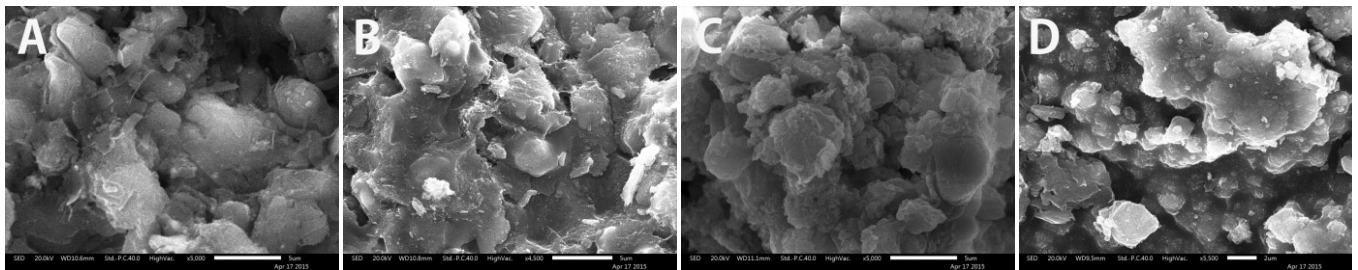
Theracal<sup>®</sup>은 pH 7.4에서 경화된 레진 기질 위에 구형의 결정들이 축적되어 있는 모습이 보였다(Fig. 4D). 그러나 pH가 감소함에 따라 표면의 구형 결정은 사라지고 레진 기질의 공극이 증가하였다. 또한 다양한 형태를 갖는 입자들이 불규칙적으로 산재해 있는 모습을 보였다(Fig. 4A, 4B, 4C).

## Ⅳ. 총괄 및 고찰

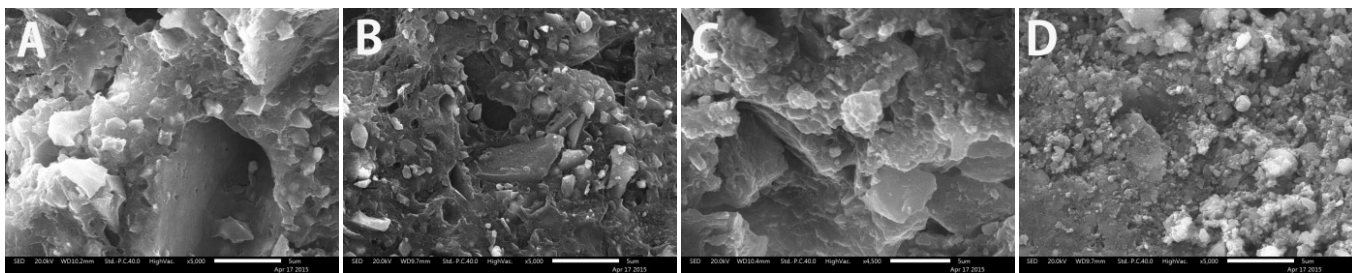
1993년 MTA가 처음으로 소개된 이후 MTA에 대한 수많은 연구들이 이루어졌으며 MTA의 우수한 성질들이 밝혀졌다. MTA는 생체 친화성을 가지고 치수 및 치주 조직에 안전하게 사용할 수 있으며 세균의 침입을 막을 수 있다<sup>3,4</sup>. 또한 MTA는 습한 조건에서도 경화되며, 낮은 용해도를 보인다<sup>3,4</sup>. 이처럼 우수한 성질로 인해 MTA는 현재 치수복조, 치수절단술, 치근단



**Fig. 2.** Scanning electron microscope images of MTA(ProRoot MTA<sup>®</sup>) exposed to butyric acid at (A) pH 4.4, (B) pH 5.4, (C) pH 6.4 and (D) pH 7.4 after 4-day setting.



**Fig. 3.** Scanning electron microscope images of Biodentine<sup>®</sup> exposed to butyric acid at (A) pH 4.4, (B) pH 5.4, (C) pH 6.4 and (D) pH 7.4 after 4-day setting.



**Fig. 4.** Scanning electron microscope images of Theracal<sup>®</sup> exposed to butyric acid at (A) pH 4.4, (B) pH 5.4, (C) pH 6.4 and (D) pH 7.4 after 4-day setting.

수술 등 다양한 분야에 적용되고 있다. 그런데 구강 환경은 산의 유입, 염증, 감염 등으로 인해 pH가 쉽게 변화하는 습한 환경이며<sup>13)</sup>, 염증이 심한 경우 pH 5.5-5.6까지 감소한다<sup>14)</sup>. 실제로 이러한 산성 조건은 MTA의 성질에도 영향을 미친다. 산성 조건에서 MTA는 인장강도, 압출강도, 표면경도, 밀폐력이 감소하였다<sup>8-11)</sup>. 따라서 이 연구에서는 다양한 산성 조건이 ProRoot MTA<sup>®</sup>와 최근 소개된 Biodentine<sup>®</sup>, Theracal<sup>®</sup>의 압출강도에 미치는 영향을 비교 평가하고자 하였다. 실제 구강 환경과 유사한 조건을 형성하기 위해 실험은 pH 7.4의 인산완충 식염수와 pH 4.4, 5.4, 6.4의 부티르산에서 수행하였으며, 치수 감염과 유사한 조건을 형성하기 위해 혐기성 세균의 대사산물인 부티르산을 사용하였다<sup>8)</sup>. 또한 이 연구에서는 생체재료와 상아질 사이의 접착강도를 측정하기 위해 압출강도 시험을 수행하였다. 생체활성 재료의 밀폐력은 재료와 상아질 사이의 물리화학적 반응으로부터 나오는 것으로<sup>15)</sup>, 생체재료와 상아질 사이의 안정적인 접착은 이러한 물리화학적 반응의 전제 조건이 된다. 따라서 생체재료와 상아질 사이의 접착강도를 연구하는 것은 의미가 있으며 이러한 연구방법으로는 인장강도 측정, 전단강도 측정, 압출강도 측정 등이 있는데 이중 압출강도 측정은 효과적이고 안정적인 방법으로 여겨지고 있다<sup>16)</sup>.

압출강도 시험 결과, 모든 그룹에서 Theracal<sup>®</sup>은 가장 큰 값을 보였으며, 그 다음으로는 Biodentine<sup>®</sup>, ProRoot MTA<sup>®</sup> 순이었다. 모든 실험 재료들의 압출강도는 pH 7.4에서 가장 큰 값을 보였으며, pH가 감소함에 따라 압출강도는 유의하게 감소하였다. 이러한 결과는 산성 조건에서 MTA와 Biodentine<sup>®</sup>의 압출강도를 비교한 Elnaghy<sup>17)</sup>의 연구 결과와도 일치하였다. 이와 같이 pH가 감소함에 따라 압출강도가 감소하는 이유는 규산칼슘 재료의 수화과정 중 수산화인회석 결정이 형성되고 상아질과 규산칼슘 재료 사이에 혼성층이 형성되는데, 이러한 구조들이 산성조건에서 쉽게 손상받기 때문으로 생각 된다<sup>10)</sup>.

모든 조건에서 Theracal<sup>®</sup>은 가장 높은 압출강도를 보였는데 이는 Theracal<sup>®</sup>의 독특한 조성으로 인한 경화과정에서 그 이유를 유추해 볼 수 있다. Theracal<sup>®</sup>은 광중합형 레진 변형 규산칼슘 재료로 구성요소 중 약 45%를 이루는 레진은 urethane dimethacrylate (UDMA), bisphenol A-glycidyl methacrylate (BisGMA), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)와 같은 소수성 인자는 물론 hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 polyethyleneglycol dimethacrylate (PEGDMA)와 같은 친수성 인자를 모두 포함하고 있다<sup>18)</sup>. 광중합 후 HEMA와 PEGDMA는 재료의 표면을 안정화시키는 중합 네트워크를 형성하고, 이후 수분을 흡수하여 규산칼슘의 수화 및 경화를 돕는다<sup>19)</sup>. 따라서 이 연구에서 Theracal<sup>®</sup>은 광중합 후 표면이 경화된 상태에서 산성 조건에 노출되더라도 다른 재료들에 비해 더 안정적인 구조를 가짐으로써 더 높은 압출강도를 보였다고 할 수 있다.

ProRoot MTA<sup>®</sup>는 모든 산성 조건에서 대부분 접착파괴의 양상을 보였다(95%). 이러한 결과는 압출강도 측정 전 4일간의 짧은 샘플 보관 기간에서 그 원인을 찾아볼 수 있다. Noushin

등<sup>20)</sup>의 연구에서도 MTA는 대부분 접착파괴 양상을 보였는데, 이들 또한 시험 전 4일간 샘플을 보관하였다. 실제로 MTA와 상아질 사이의 화학적 결합은 시간이 경과함에 따라 상아질벽과 MTA 사이의 계면에 수산화인회석이 축적되면서 증가하는데<sup>10)</sup>, 짧은 보관기간으로 인해 MTA와 상아질 사이의 계면에 충분한 물리화학적 결합이 이루어지지 않아 MTA와 상아질 계면에서 파괴가 발생했다고 볼 수 있다. 이 연구에서 Biodentine<sup>®</sup>의 경우 ProRoot MTA<sup>®</sup>와는 달리 대부분 응집파괴의 양상을 보였는데(83.75%), 이는 Biodentine<sup>®</sup>의 입자 크기에서 그 원인을 찾을 수 있다. Biodentine<sup>®</sup>의 작은 입자와 균일한 조성으로 인해 Biodentine<sup>®</sup>은 상아세관 내에 ProRoot MTA<sup>®</sup>와 비교하여 더욱 용이하게 침투하여 꼬리표 같은(tag-like) 구조를 형성하고 기계적 고정원을 얻음으로써 응집파괴의 양상을 보였다고 할 수 있다<sup>21)</sup>.

이 연구에서는 주사전자현미경을 이용하여 산성 조건이 생체활성 재료의 표면 형태에 미치는 영향을 조사하였다. ProRoot MTA<sup>®</sup>의 경우, pH 7.4와 6.4에서 바늘 모양 결정에 의해 얇은 판 모양의 결정들이 결합되어 있는 모습이 관찰되었으나 pH가 감소함에 따라 이러한 형태의 결정은 사라지고 얇은 판 형태의 결정들이 산에 의해 부식되고 결정들 사이에 공극이 증가하는 모습을 보였다. 바늘 모양의 결정은 ettringite(hydrated calcium aluminum sulfate hydroxide)이며 판 형태의 결정은 규산칼슘 수화물 결정이다<sup>22)</sup>. pH가 감소함에 따라 바늘 모양의 결정은 사라지고 결정들 사이의 공극이 증가하는 모습을 볼 때, 바늘 모양의 결정이 결정들 사이의 연결에 중요한 역할을 하며 이러한 형태의 결정은 산성 조건에 취약하다는 것을 알 수 있다. 또한 산성 조건에서 이러한 구조 변화는 이 연구에서 산도 증가에 따른 압출강도 감소를 설명해줄 수 있다. Biodentine<sup>®</sup>은 pH 7.4에서 능면체의 결정형태들이 층을 이루고 있었으며, pH가 감소함에 따라 결정의 변연 형태가 부드러워지고 결정 간 공극이 증가하였다. 표면에서 관찰되는 능면체의 결정형태는 탄산칼슘(calcium carbonate)으로, Grech 등<sup>23)</sup>은 Biodentine<sup>®</sup>의 경화 후 주사전자현미경을 이용하여 표면을 관찰하였을 때 수화된 규산칼슘 젤(hydrated calcium silicate gel)과 탄산칼슘이 관찰되며, 탄산칼슘은 수화과정에 관여하며 표면에 축적되어 경화과정을 일으킴으로써 Biodentine<sup>®</sup>의 물리적 성질을 향상시킨다고 하였다. 이 연구에서 pH가 감소함에 따라 탄산칼슘의 변연 형태가 부드러워지고 크기가 감소한 것을 볼 때, 산성 조건에서 탄산칼슘이 부식되었으며 이로 인해 Biodentine<sup>®</sup>의 구조가 취약해지고 압출강도가 감소하였다고 볼 수 있다. Theracal<sup>®</sup>은 pH 7.4에서 경화된 레진 기질 위에 구형의 결정들이 축적되어 있는 모습이 보였다. 그러나 pH가 감소함에 따라 표면의 구형 결정은 사라지고 레진 기질의 공극이 증가하였다. 또한 다양한 형태를 갖는 입자들이 불규칙적으로 산재해 있는 모습을 보였다. pH 7.4에서 표면에 축적된 구형 결정은 인산칼슘(calcium phosphate)이며, pH가 감소함에 따라 나타나는 불규칙한 입자들은 수화되지 않은 시멘트 입자 및 BaZr이다<sup>24)</sup>. Theracal<sup>®</sup>은 수화과정에서 pH가 증가하며(pH 10-11) 일주

일 후에는 중성조건이 된다(pH 8-8.5)<sup>18)</sup>. 이 과정에서 칼슘 이온이 유리되어 인산칼슘을 형성하게 된다. 이 연구에서 pH가 감소함에 따라 표면에서 인산칼슘이 관찰되지 않은 점으로 미루어 볼 때, pH가 감소함에 따라 Theracal<sup>®</sup>의 칼슘 이온 분비가 감소한다는 점을 알 수 있다. 또한 pH가 감소함에 따라 수화되지 않은 시멘트 입자와 반응하지 않은 BaZr 입자들이 관찰되었는데, 이를 통해 산성 조건이 Theracal<sup>®</sup>의 수화과정에 부정적 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

이 연구에서는 생체활성 재료인 ProRoot MTA<sup>®</sup>, Biodentine<sup>®</sup>, Theracal<sup>®</sup>을 다양한 산성 조건에 노출시킨 후 압출강도를 측정하고 표면 형태를 관찰하여 각각의 재료들을 비교하고 ProRoot MTA<sup>®</sup>의 결점을 극복하기 위한 대안으로써 Biodentine<sup>®</sup>와 Theracal<sup>®</sup>을 사용할 수 있음을 확인하였다. 그러나 이상의 실험만으로 이상적인 생체활성 재료를 평가하기에는 한계가 존재한다. 향후 연구로써 압축강도 측정, 표면강도 측정과 같은 물리적 성질을 포함하여 생체친화성 및 생광물화(biomineralization) 특성에 대한 연구가 더 이루어져야 할 것이며, 실제 임상에서 이러한 생체활성 재료를 적용하였을 때 장기간의 경과관찰이 필요할 것이다.

## V. 결 론

pH 4.4, 5.4, 6.4, 7.4의 다양한 산성 조건에서 ProRoot MTA<sup>®</sup>, Biodentine<sup>®</sup>, Theracal<sup>®</sup>의 압출강도를 측정하고 표면 형태를 관찰한 결과 Theracal<sup>®</sup>과 Biodentine<sup>®</sup>은 ProRoot MTA<sup>®</sup>와 비교하여 보다 우수한 압출강도를 보였다( $p < 0.05$ ). 각각의 재료들은 pH가 감소함에 따라 유의하게 압출강도가 감소하였다( $p < 0.05$ ). 주사전자현미경을 이용하여 표면형태를 관찰한 결과, 각각의 재료들은 pH가 감소함에 따라 산에 부식되어 결정들의 형태가 변하고 결정들 사이의 연결이 약화되었으며, 불충분한 수화과정이 일어나는 것을 보여주었다. 결론적으로, Biodentine<sup>®</sup>과 Theracal<sup>®</sup>은 산성 조건에서 ProRoot MTA<sup>®</sup>와 비교하여 우수한 압출강도를 보였으며, 각각의 재료들은 산성 조건에 노출되었을 때 재료 표면의 결정 구조가 취약해지는 것으로 나타났다.

## References

1. Kokubo T, Kushitani H, Yamamuro T, *et al.* : Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. *J Biomed Mater Res*, 24:721-734, 1990.
2. Camilleri J : Characterization and hydration kinetics of tricalcium silicate cement for use as a dental biomaterial. *Dent Mater*, 27:836-844, 2011.
3. Parirokh M, Torabinejad M. : Mineral trioxide aggregate : a comprehensive literature review - part I : chemical, physical, and antibacterial properties. *J*

- Endod*, 36:16-27, 2010.
4. Torabinejad M, Parirokh M : Mineral trioxide aggregate : a comprehensive literature review - part II : leakage and biocompatibility investigations. *J Endod*, 36:190-202, 2010.
5. Han L, Okiji T : Uptake of calcium and silicon released from calcium silicate-based endodontic materials into root canal dentine. *Int Endod J*, 44:1081-1087, 2011.
6. Laurent P, Camps J, About I, *et al.* : Induction of specific cell responses to a Ca<sub>3</sub>-SiO<sub>5</sub>-based posterior restorative material. *Dent Mater*, 24:1486-1494, 2008.
7. Vivan RR, Zapata RO, Gomes DM, *et al.* : Evaluation of the physical and chemical properties of two commercial and three experimental root-end filling materials. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod*, 110:250-256, 2010.
8. Namazikhah MS, Nekoofar MH, Dummer PM, *et al.* : The effect of pH on surface hardness and microstructure of mineral trioxide aggregate. *Int Endod J*, 41:108-116, 2008.
9. Shie MY, Huang TH, Ding SJ, *et al.* : The effect of a physiologic solution pH on properties of white mineral trioxide aggregate. *J Endod*, 35:98-101, 2009.
10. Shokouhinejad N, Nekoofar MH, Dummer PM, *et al.* : Effect of acidic environment on the push-out bond strength of mineral trioxide aggregate. *J Endod*, 36:871-874, 2010.
11. Saghiri MA, Lotfi M, Ranjkesh B, *et al.* : Effect of pH on sealing ability of white mineral trioxide aggregate as a root-end filling material. *J Endod*, 34:1226-1229, 2008.
12. Formosa LM, Mallia B, Camilleri J : Push-out bond strength of MTA with antiwashout gel or resins. *Int Endod J*, 47:454-462, 2014.
13. Chng HK, Islam I, Koh ET, *et al.* : Properties of a new root-end filling material. *J Endod*, 31:665-668, 2005.
14. Torabinejad M, Chivian N : Clinical applications of mineral trioxide aggregate. *J Endod*, 25:197-205, 1999.
15. Sarkar NK, Caicedo R, Kawashima I, *et al.* : Physicochemical basis of the biologic properties of mineral trioxide aggregate. *J Endod*, 31:97-100, 2005.
16. Goracci C, Tavares AU, Ferrari M, *et al.* : The adhesion between fiber posts and root canal walls :

- comparison between microtensile and push-out bond strength measurements. *Eur J Oral Sci*, 112:353-361, 2004.
17. Elnaghy AM : Influence of Acidic Environment on Properties of Biodentine and White Mineral Trioxide Aggregate: A Comparative Study. *J Endod*, 40:953-957, 2014.
  18. Gandolfi MG, Siboni F, Prati C : Chemical-physical properties of TheraCal, a novel light-curable MTA-like material for pulp capping. *Int Endod J*, 45:571-579, 2012.
  19. Gandolfi MG, Taddei P, Prati C, *et al.* : Development of the foremost light-curable calcium-silicate MTA cement as root-end in oral surgery. Chemical-physical properties, bioactivity and biological behavior. *Dent Mater*, 27:134-157, 2011.
  20. Hachmeister DR, Schindler WG, Thomas DD, *et al.* : The sealing ability and retention characteristics of mineral trioxide aggregate in a model of apexification. *J Endod*, 28:386-390, 2002.
  21. Atmeh AR, Chong EZ, Watson TF, *et al.* : Dentin-cement interfacial interaction: calcium silicates and polyalkenoates. *J Dent Res*, 91:454-459, 2012.
  22. Wang Z, Ma J, Haapasalo M, *et al.* : Acidic pH weakens the microhardness and microstructure of three tricalcium silicate materials. *Int Endod J*, 48:323-332, 2015.
  23. Grech L, Mallia B, Camilleri J : Investigation of the physical properties of tricalcium silicate cement-based root-end filling materials. *Dent Mater*, 29:20-28, 2013.
  24. Camilleri J : Hydration characteristics of Biodentine and Theracal used as pulp capping materials. *Dent Mater*, 30:709-715, 2014.

국문초록

## 산성 환경이 Tricalcium Silicate 재료의 압출강도와 표면형태에 미치는 영향

박미선 · 김재환 · 최남기 · 김선미

전남대학교 치의학전문대학원 소아치과학교실

이 연구의 목적은 다양한 산성 환경에서 규산 삼칼슘 재료인 Biodentine<sup>®</sup>, Theracal<sup>®</sup>, ProRoot MTA<sup>®</sup>의 압출강도를 측정하고 표면형태를 관찰하는 것이었다.

각각의 재료에 대해 샘플을 4개의 그룹으로 나누었다. 산성 조건 그룹은 pH 4.4, 5.4, 6.4의 부티르산 조건에서, 대조군 그룹은 pH 7.4의 인산완충식염수 조건에서 4일간 37℃에서 보관하였다. 이후 압출강도를 측정하고 표면 형태를 분석하였다.

Biodentine<sup>®</sup>과 Theracal<sup>®</sup>은 모든 산성 조건에서 ProRoot MTA<sup>®</sup>보다 더 높은 압출강도를 보였고 pH 감소에 따라 압출강도가 감소하였다. 주사전자현미경을 이용한 관찰 결과 재료들 모두 산성 조건에서 표면 형태에 상당한 변화를 보였다.

결론적으로, Biodentine<sup>®</sup>과 Theracal<sup>®</sup>은 ProRoot MTA<sup>®</sup>와 비교하여 더 높은 압출강도를 보였다. 또한 산성 조건은 규산 삼칼슘 재료들의 압출강도와 미세구조를 약화시킬 수 있다.

**주요어:** 산성환경, Biodentine, Theracal, Mineral trioxide aggregate, 압출강도, 주사전자현미경