

◀ 齒科材料의 近況 ▶

亞鉛華 유지놀 씨멘트의 評價

An Evaluation of Zinc Oxide Eugenol Cement

서울大學校 齒科大學 齒科材料學教室

金 哲 偉

緒 言

1890年代부터 齒科治療에 使用되어 온 亞鉛華유지놀 씨멘트는 硬, 軟組織에 對한 鎮靜, 防腐効果, 窩洞內의 우수한 適合性, 낮은 热傳導性 때문에 暫時充填材, 一時合着材, 斷熱材, 根管充填材 등으로 널리 쓰이고 있다. 放射性同位元素(radioactive)의 tracer를 使用하여 各種材料의 齒質에 對한 適合을 測定한 바로는 처음 數日 또는 數週日間은 邊緣漏出이 적다는 점에서 亞鉛華유지놀 씨멘트는 특히 우수하였다. 이 材料의 齒髓에 對한 鎮靜効果는 齒髓에 炎症을 일으킬 수 있는 口腔液이나 有機物의 侵入을 방지하고 있는 것으로 보며 齒牙에 充填하였을 때에도 水素 Ion 濃度는 7.0~8.0¹⁾ 으로서 齒髓에 對한 자극이 가장 적은 最良의 것으로 알려져 있다. 또한 傷害받은 齒髓가 回復될 때 까지 齒牙에 자극을 주지 않기 위한 暫間的方法으로 固定恢復物의 合着에도 使用되는데 強度가 弱하고 薄膜度가 커서 永久材料로서는 適合지 않으며 이 材料를 永久合着材로서 사용할 수 있는 가는 最近 檢討의 對象이 되고 있다.

ZOE 씨멘트의 組成

代表的 組成은 第 1 表와 같으며²⁾ 亞鉛華유지놀 印象材와도 그 成分은 같다. C.P. 또는 U.S.P. 表示가 있는 亞鉛華와 U.S.P. 表示가 된 유지놀을 使用하면 되나 어면 亞鉛華를 使用하는가에 따라 유지놀과의 反應速度는 달라지는 데 水酸化亞鉛(zinc hydroxide), 硫酸亞鉛(zinc carbonate) 또는 鹽類(salts)를 300°C에서 分解하여 만든 亞鉛華粉末은 유지놀과 活性이 强하고^{3,4)} 硬化中에 鏡媒作用을 한다. 充填材나 加塑劑를 넣으면 強度와 練和性(mixing properties)이 增加된다. 즉 亞鉛華와 유지놀만으로된 씨멘트의 壓縮強度는 140 kg/cm²이나 粉末에 罗진을 넣는 경우는 385 kg/cm²으로 增加되고⁵⁾ 第 2 磷酸칼슘(dicalcium phosphate)를 넣으면

强度가 300% 까지 增加된다⁶⁾. 유지놀에 o-에톡시安息香酸(o-ethoxybenzoic acid)를 넣어도 強度가 增加된다⁷⁾. 유지놀대신 丁香油(clove oil), oil of bay, guaiacol을 使用하는 수도 있다. 亞鉛華粉末의 크기는 磷酸亞鉛씨멘트보다 微細하며 rosin은 100 mesh sieve, zinc acetate는 200 mesh sieve 정도이다.

Table 1 Composition of a zinc oxide-eugenol cement*

Ingredient	Composition
Powder	
Zinc oxide	70.0 gm.
Rosin	28.5 gm.
Zinc stearate	1.0 gm.
Zinc acetate	0.5 gm.
Liquid	
Eugenol	85.0 ml.
Cottonseed oil	15.0 ml.

*From Accepted Dental Remedies, Chicago, American Dental Association, 1965

ZOE 씨멘트의 硬化時間

亞鉛華粒子크기가 작을수록 硬化時間은 短아지며 유지놀보다 粉末이 多을 때도 硬化時間은 短縮된다. 粉末 8gm에 유지놀 0.4ml이면 적당한 狀態의 練和物을 얻을 수 있고 渦度나 練和方法은 硬化過程에 影響을 주게되며 濕度로는 크게 左右된다. 물은 硬化反應을 일으키는데 必要하며 濕度가 너무 높으면 硬化는 빨라진다. 그러나 물로 硬化時間은 조절하는 것은 적당한 練和物을 얻을 수 없을 뿐더러 전여 使用하지 못하게 되는 수도 있다. 대개 濕度가 높으면 硬化는 빨라진다. 硬化를 遲延시키고자 할 때는 練和物을 放置한채 두거나 calcium chloride나 silica gel 같은 dehydrating agent을 넣은 密閉된 곳에 보관하면 된다. glycol이나

glycerine을 넣으면 硬化가 遲延되고 또 練和板의 溫度를 낮게 하여도 硬化를 遲延시킬 수도 있다. 대개 鹽類들 特히 酪酸鹽(acetates) 硝酸鹽(nitrates) 鹽化物(chlorides)등은 促進劑의 効果가 있는데 酪酸亞鉛(zinc acetate)은 가장 効果가 크면서 生物學的으로도 無害하다. 알콜, 물, 冰醋酸(glacial acetic acid)도 促進劑로 쓰이고 있다⁹⁾.

一時合着

補綴物을 裝着하기前 一時合着劑로 쓰이는 씨멘트는 強度가 낮아야 하는데 亞鉛華유지놀씨멘트의 壓縮強度는 1,000~1,500 psi(磷酸亞鉛씨멘트의 10%)밖에 안되나 이것으로 修復物을 一時合着時 除去하기 어려운 때가 있다. 練和時에 petrolatum이나 silicone grease과 같이 混合하면 強度가 減少되어 쉽게 除去할 수 있다. 暫時充填材로 볼 때 亞鉛華유지놀씨멘트는 生物學적으로는 다른 것보다 優秀하나 낮은 硬度, 弱한 耐磨耗性, 높은 flow의 性質때문에 耐久성이 必要하지 않는 部位에 限하여 使用한다.

永久合着

蒸溜水와 有機酸內에서 亞鉛華유지놀씨멘트의 溶解度는 磷酸亞鉛씨멘트보다 적으며 薄膜度도 美國齒科醫師協會의 磷酸亞鉛씨멘트의 規格인 40μ 以內로서 溶解度가 낮고 齒髓에 對한 鎮靜効果와 补綴物裝着後에 오는 知覺을 除去하여 주는 利點이 있어 永久合着劑로서의 使用可能性은 증가되고 있다¹⁰⁾. 亞鉛華유지놀씨멘트의 壓縮強度는 385 kg/cm^2 에 달하고 있으나 磷酸亞鉛씨멘트에 比해 단지 $1/10$ 밖에 안되는 缺點이 있고⁵⁾, 또한 美國齒科醫師協會에서 定한 磷酸亞鉛씨멘트의 標準粘稠度 정도의 練和物을 얻을려면 薄은 粉末을

使用해야 된다. 그러나 粘稠度가 높은 練和物을 使用하는 경우는 거의 없기 때문에 磷酸亞鉛씨멘트보다 弱하여 지는 것이 缺點이다. 裏裝材로서 要求되는 強度는 정확하게 알 수 없으나一般的으로 385 kg/cm^2 정도로는 修復物위에 오는 各種 咬合壓에 견디어 낼 수 없어 亞鉛華유지놀씨멘트로 裏裝한 위에 磷酸亞鉛씨멘트의 尾을 만들어 낮은 強度에 抵抗을 주고 있다. 補綴物을 合着時에는 窩壁과 鑄造體사이로 씨멘트가 흘러 들어가 어떤 機械的維持裝置의 役割을 하게 되며 씨멘트가 強 할수록 破切에 對한抵抗이 높아져서 機械的維持는 더 증가 된다. 때문에 合着劑로서는 強度가 높아야 함이 必須條件이다. 口腔內에서 修復物은 단순한 應力下에 있지 않고 씨멘트와 齒牙, 씨멘트와 修復物 사이는 壓縮, 引張, 摧斷等 여러 應力を 받게 된다. 第1圖에서 Inlay 위에 어떤 壓縮力を 加하고 그 힘의 方向을 偏光彈性學的方法(photoelastic technic)으로 分析하면 힘은 窩壁을 따라 내려가 窩底에 集中된다. 強度는 대개 서로 相互關係가 있어 壓縮強度가 높은 씨멘트는 낮은 씨멘트보다 引張, 摧斷強度도 높다. 따라서 全體強度의 數値은 壓縮強度에 根據을 두게 된다. 亞鉛華유지놀씨멘트는 壓縮強度가 비교적 낮기 때문에 固定補綴物을 合着時에 使用하는지는 疑問이나 이 재료를 永久合着劑로서 使用하기 위해서는 壓縮強度를 增加시켜야 할 것이다. 強度를 높여주기 위해 어떤 添加劑를 넣는데 例를 들어 polystyrene을 넣으면 強度는 適切하게 增加된다. glass fibers, amalgam filings等도 使用되며 이것은 씨멘트의 物理的性質에 아무런 影響을 주지 않는다. 그外 polymer을 넣어 強度를 $1,500 \text{ psi}$ 에서 $3,000 \text{ psi}$ 로 增加시킨 것도 있고(B and T.L.D. Caulk Co., Milford, Del) 亞鉛華粒子의 表面

←Fig 1. Stress distribution (dark lines) in a photoelastic model of an inlay when the restoration is placed under a compressive force. (From Mahler, D.B. and Peyton, F.A., J. Dent. Res. 34:831, 1955.)

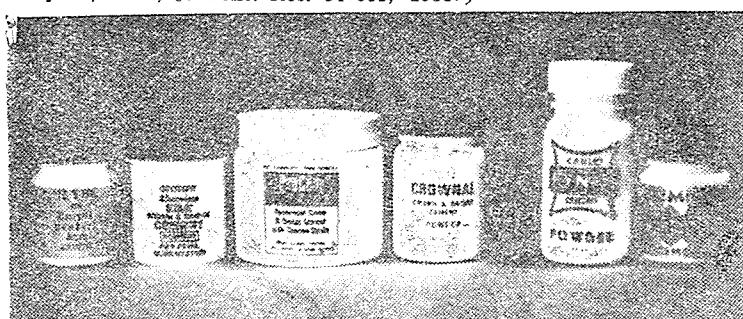


Fig 2. Several proprietary zinc oxide-eugenol cements designed for permanent cementation. The four materials at the left contain EBA while the two at the right are reinforced by other means.

을 處理하여 強度增加와 磨耗性을 改良시킨 것 도 있다. (IRM, L.D. Caulk Co, Milford, Del) 또는 cotton fibers를 混合하기도 하는데 이때는 窩洞에서 除去하기 쉬운 黑이 있다. 유지놀에 o-ethoxybenzoic acid (EBA)를 넣으면 더욱 効果가 있어 8,000 psi 以上의 壓縮強度를 얻을 수 있다. EBA는 無害하여 齒髓에 對한 鎮靜效果도 變化시키지 않는다. EBA를 使用하면 씨멘트의 強度가 增加되나 溶解性도 높아진다. 그러나 粉末에다 hydrogenated rosin을 넣으면 溶解度는 相殺된다. fused quartz와 alumina도 亞鉛華유지놀 EBA 씨멘트의 捕斷 및 壓縮強度를 높이기 위하여 넣는다. 現在 永久合着 目的으로 쓰이고 있는 市販亞鉛華유지놀 씨멘트는 第2圖와 같고 그 組成은 第2表와 같은데 어떤 것은 亞鉛華粉末에다 polymer를 넣어 壓縮強度를 높여주고 있다. (Fynal, L.D.Caulk Co., Milford, Del) 第3表는 磷酸亞鉛씨멘트와 EBA 씨멘트의 性質을 比較한 것인데 亞鉛華유지놀 씨멘트의 壓縮強度는 磷酸亞鉛씨멘트보다 낮고 引張強度도 낮다. 第3圖는 씨멘트의 維持能力을 比較한 것으로 鑄造體를 窩洞內에 合着한 後 除去하는데 必要로 하는 應力を 測定한 바 2種의 亞鉛華유지놀 씨멘트에서 磷酸亞鉛씨멘트와 비슷하였고 3種은 維持能力이 적었다. 改良된 亞鉛華유지놀씨멘트의 蒸溜水內에서 溶解度는 磷酸亞鉛씨멘트보다 높았고 Crownal with Fluoride and Temrex Extra等은 다른 것 보다 더 溶解하였다며 10種中 5種은 美國齒科醫師協會 磷酸亞鉛씨멘트 規格에서 要求한 最大 溶解度와 崩壞度는 蒸溜水內에 7日間 侵適時 0.30%인 것과 同一하였다. 그러나 이 정도의 溶解度이면 口腔內에 露出되어도 큰 缺點은 안될 것이며 磷酸亞鉛씨멘트와 이 정도 差異는 큰 問題가 안된다. 有機酸內에서 測定할 때에도 溶解度도 磷酸亞鉛씨멘트보다 높지 않았다¹⁰⁾. Opotow EBA, Ultim eba, Temrex Extra를 除外한 亞鉛華유지놀씨멘트의 最大 薄膜度는 美國齒科醫師協會의 磷酸亞鉛씨멘트 規格인 40μ와 一致한다. 37°C와 100% 濕度下에서 測定한 數值는 鑄造體를 合着時 形成되는 實際膜의 두께를 表示하는데 가깝다. 亞鉛華유지놀씨멘트에서 薄膜度 差異는 溫度와 濕度가 增加함에 따라 적어져서 鑄造體를 完全히 永久合着할 수 있는가는 問題가 되지 않는다. EBA 씨멘트에서 alumina는 우수한 充填材이며 薄膜度를 적게하고 取扱을 改良하여 준다. 亞鉛華유지놀씨멘트의 強度는 많이 改良되었으나 物理的 性質이 磷酸亞鉛씨멘트 보다 優秀하여 こた다는 報告는 없다. 두 씨멘트는 完全히 다른 部類의 材料이므로 要求條件도 다르며 一定한 期間이 지나야 그 臨床的 効果

를 알 수 있겠으나 改良된 亞鉛華유지놀씨멘트는 生物學의 으로도 優秀한 性質을 갖고 있고 操作差異에 對하여도 反應이 예민하지 않으며 varnish를 必要로 하지 않는 長點도 있다. 改良된 亞鉛華유지놀씨멘트를 臨床使用��에는 安全한 評價를 얻었으나 永久合着劑로서의 安全性은 아직도 觀察의 對象이 되고 있다.

Tabel 2. Typical formula of an EBA reinforced zinc oxide-eugenol cement*

Ingredient	Composition
Powder	
Zinc oxide	74%
Hydrogenated rosin	6%
Fused quartz	20%
Liquid	
o-Ethoxybenzoic acid	62.5%
Eugenol	37.5%

* From accepted Materials for the practicing dentist, 1969

操作

유지놀은 resins을 侵蝕하여 軟化하고 構裂이 생기게 하므로 亞鉛華유지놀씨멘트로 resin jacket crown을 결대로 合着해서는 안되어 resin facings에도 silicone grease를 塗布하여 유지놀과 接觸되는 것을 방지해야 한다. EBA 씨멘트의 경우는 刺戟이 더욱 심하며, 隣接齒牙에 silicone grease나 petrolatum을 塗布하면硬화된 餘分의 씨멘트를 쉽게 除去할 수 있는 利點도

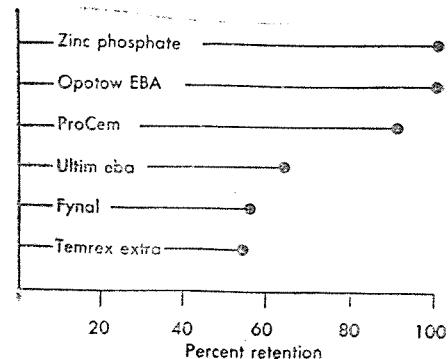


Fig 3. The tensile force required to remove one-surface inlays cemented by means of various improved zinc oxide-eugenol cements is compared to the tensile force required to remove the same inlays when cemented with zinc phosphate cement.

있다. 亞鉛華유지놀 씨멘트의 特徵의 하나는 齒髓에 對한 鎮靜效果로서 varnish나 窩洞裏裝材等의 保護膜이 必要없고 使用해서도 안된다.

Table 3. The physical properties of a zinc phosphate cement and a group of improved zinc oxide-eugenol cements.

Cement	24 Hour compressive strength (psi)	24 Hour tensile strength (psi)	Film thickness (microns)		Solubility (water) %
			Air	RH	
Tenacin* (Zinc Phosphate)	12,300	820	22	38	0.08
Opotow EBA*-1	7,200	800	41	47	0.28
Opotow EBA with Alumina*-1	9,200	650	20	23	0.16
Fynal*	7,000	630	32	30	0.18
Ultim eba*-2	6,600	660	83	86	0.54
ProCem	6,700	710	40	52	0.36
ProCem with Albumina*-3	6,500	730	16	16	0.23
Crownal	1,500	170	21	22	0.52
Crownal with Fluoride*-4	2,100	180	18	16	4.51
Temrex Extra*-2	4,900	540	80	84	1.24

Note; Film thickness was tested at room temperature in air and at 37°C. and 100% relative humidity.

Solubility was based upon former ADA Specification No.8 at 7 days. (Data courtesy J.P. Moffa)

* L.D. Caulk Co., Milford, Del.

*-1 Opotow Dental Mfg. Co., Brooklyn, N.Y.

*-2 Interstate Dental Co., New York, N.Y.

*-3 Professional Products Co., San Diego, Calif.

*-4 The Lorvic Corp., St. Louis, Co.

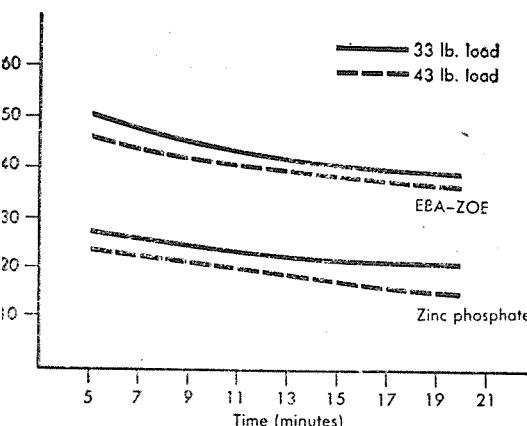


Fig 4. Film thickness of a zinc oxide-eugenol-EBA-quartz cement and a zinc phosphate cement as related to the pressure applied over time intervals ranging from 5 minutes up to 20 minutes from the start of the cement mix. The load was applied 3 minutes after mixing was initiated.

液과 粉末의 比率: 強度나 溶解度에 아무런 影響도 주지 않는다.

練和過程: 다른 씨멘트에서 처럼 復雜하지 않다. 練和時의 温度變化는 어느정도 硬化反應에 影響을 주어 錠板을 冷却시키면 硬化가 遅延된다.

合着: 石英을 넣은 EBA 씨멘트는 粘着성이 있어 比較的 두께운 膜을 形成한다. 씨멘트를 練하고나서

鑄造體를 合着하기前 時間이 길때는 粘調度를 잃어 셔維持力은 弱하여진다. 練和後에는 可能限速히 鑄造體合着해야 하며 硬化될 때까지 繼續加壓해야 하는데 壓力의 程度와 時間에 따라 薄膜度에 影響을 준다. 第 4 圖에서 練和 3分後 荷重을 加하고 5分에서 20分까지의 時間差異에 따라 薄膜度를 測定한 바 33과 43 pounds의 荷重下에서 ZOE-EBA-quartz cement의 薄膜度는 磷酸亞鉛씨 맨트에서 보다 큰 數值를 보이었다. 즉 時間과 荷重이 同一할 때 亞鉛華유지놀씨 맨트의 薄膜度는 磷酸亞鉛씨 맨트보다 거의 2倍였다. polymer reinforced

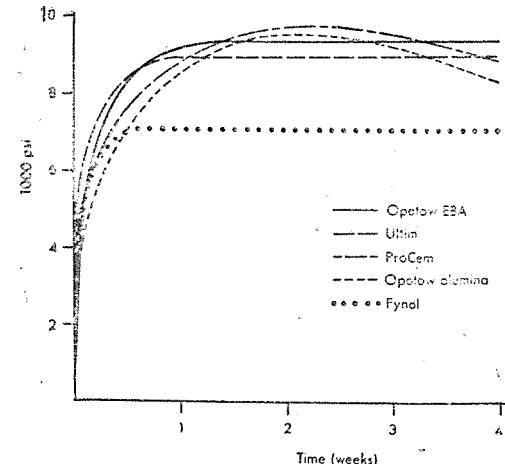


Fig. 5. Compressive strength of improved zinc oxide-eugenol cements as related to time.

cement Fynal 의 薄膜度도 비슷한 數値를 보이었다. 따라서 亞鉛華유지 놀 씨멘트로 永久合着을 할 경우에는 다른 씨멘트에서 보다 큰 壓力으로 鑄造體를 合着 해야하고 可能한 걸게 그 壓力を 維持시켜야만 最少의 薄膜度를 얻고 단족한 合着을 얻을 수 있는 方法이 될 것이다. 또한 恢復物을 合着한 後 1~2時間後에 初期強度는 씨멘트가 친천히 硬化함으로 얻기 힘들고 可塑性이 높아서 荷重을 받으면 變形된다. 第5圖에서 最大強度는 2~3週後에야 이르게 됨을 볼수 있어 合着後 처음 數時間은 무리한 咀嚼力を 加하지 않아야 한다. 즉 亞鉛華유지 놀 씨멘트는 徐徐히 그 強度를 얻게 됨으로 恢復物 위에 無理한 힘을 加하지 않아야 한다.

References:

1. Harvey, W., Le Brocq, L.F., and Rakowski, L.: The Acidity of Dental Cements. Brit. D.J., 77: 61-69, 88-99, 1944.
2. Wallace, D.A., and Hansen, H.L.: Zinc Oxide-Eugenol Cements. J.A.D.A., 26:1536-1540, 1939.
3. Harvey, W., and Petch, N.J.: Acceleration of the Setting of Zinc Oxide Cements. Brit. D.J., 80:1-8, 35-42, 1946.
4. Smith, D.C.: The Setting of Zinc Oxide-Eugenol

- Mixtures. Brit. D.J., 105 :313-321, 1958.
5. Paffenbarger, G.C., and Caul, H.J.: Dental Cements. Proc. Dent. Cent. Celebration, pp. 232-237. 1940.
6. Roland, N., Kutscher, A.H., and Ayers, H.D.: Effect of Dicalcium Phosphate on the Crushing Strength of Zinc Oxide and Eugenol Cement. Primary Report. N.Y. State D.J., 25:84-86, 1959.
7. Brauer, G.M., White, E.E., and Moshonas, M.G.: The Reaction of Metal Oxides with o-Ethoxybenzoic Acid and Other Chelating Agents. J.D. Res., 547-560, 1958.
8. Molnar, E.J., and Skinner, E.W.: A Study of Zinc Oxide-Rosin Cements. J.A.D.A., 29: 744-751, 1942.
9. Barabon, D.J.: Cemention of Fixed Bridge Prostheses with Zinc Oxide-Rosin Eugenol Cements. J. Pros. Den., 8: 988-991, 1958.
10. Norman, R.D., Swartz, M.L., and Phillips, R.W.: Additional Studies on the Solubility of Certain Dental Materials. J.D. Res., 1028-1037, 1959.

S.P. 壓印床 및 무봉관 전문 원피스 및 其他 技工 一切

光成齒科技工研究所

代表 鄭 永 鎬

서울 鍾路區 鍾路 5 街 98의 5호

電 話 75-4484

(화성 치과 재료)