Glass ionomer cement초기 경화시 수분접촉의 영향에 관한 연구★

서울대학교 치과대학교 보존학교실
엄 정 문
NIOM, Scandinavian Institute of Dental Materials
Gudbrand Øilo

Abstract

THE EFFECT OF EARLY WATER CONTACT ON GLASS-IONOMER CEMENTS

Um, Chung Moon*/Gudbrand Øilo**

The purpose of this study was to observe the effect of immersion in water at 3, 5, 7, and 10 minutes after mixing on the surface of three regular and one light-curing glass-ionomer cement by measuring penetration of a methylene blue solution. Early solubility of these cements was also measured and compared with that of a zinc phosphate and a polycarboxylate cement. A blue-stained zone was observed in all glass-ionomer cement, but an inner, opaque zone was observed in only two of the regular glass-ionomer cements. Extending the time between start of mixing and immersion on water decreased the width of both zones in all cements and markedly lowered the loss of substance from the surface of regular glass-ionomer cements. However, time after mixing had no or only a limited effect on the loss of substance from the light-curing glass-ionomer cement, the zine phosphate cement, or the polycarboxylate cement.

Ⅰ. 서 론

Wilson과 Kent[1]에 의하며 고안된 glass ionomer cement는 치질에 화학결합을 갖는 수복재로서 제5급와동에 사용할 목적으로 개발되였다. Glass ionomer cement는 그 질적인 면에서 점짐적으로 개선되여 현재는 제3급와동 수복에 사용되며 금관, 계속가공의치의 접착재, 이장재, 열구전색재 또는 복합레진의 Sandwich 수복[2,3]의 base material로도 사용된다.

근래 소개되고 있는 광중합 glass iomomer cement은 배수성 dimethacrylate resin, polyacrylic acid, pendant methacrylate군 또는 hydroxyethyl methacrylate를 함유하고 있다[4,5].

*Professor, Department of Conservateive Dentistry,
College of Dentistry, Seoul National University, Seoul, Korea.
**Professor and Head, Physical/Chemical Division,
NIOM, Scandinavian Institute of Dental Materials. Haslum, Norway.

★본 연구 논문은 1991년 서울대학 병원 임상연구비에 의해 이루어진 것임.

base, 이장재, 접착재와 수복재료 사용되는 재료을 평가할때 용해도는 매우 중요한 비중을 찾이하며 많은 학자들[6-11]에 의해서 용해도는 생체내 또는 생체외 실험에서 연구되여왔다. Mclean과 Wilson[12]은 glass ionomer cement가 초기경화하는 동안 초기에 수분이나 타액에 접촉되여 cement가 약화됨을 관찰하였다. glass iomomer cement가 경화되는 동안 조기에 수분에 오염되면 물리적성질이 약화되고 transluceney가 감소되며 용해도가 증가된다[7,13,14].

cement가 경화되는 동안 수분에 의한 초기오염을 막기의해서 matrix를 적용하든가 물이 침입못하게 wax, resin또는 varnish등을 수복물위에 적용하는 것을 추천해 왔다[2,15]. 그러나, Glass ionomer cement를 liner나 luting agent로 사용할때는 수분접촉을 막는 것이 늘 가능하지는 않다. 이연구의 목적은 glass ionomer cement를 연화한 후 시간에 따라 물에 침적시켜 표면의 영향과 cement의 용해도를 평가하여 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 실험방법

본실험에 사용된 재료는 table 1과 같다.

i) 표면의 영향(Surface effect)

그림1에서 보는 것과 같이 투명 tape를 4번 중폭

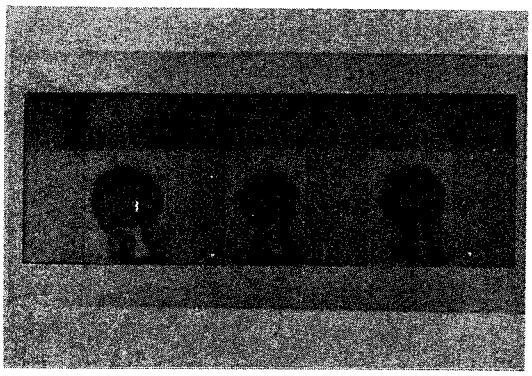

Fig 1. Cement specimens between two microscope slides with four bands of transparent tape 130-μm thick.

시켜 그 후경 130μm되는 것을 현미경 glass plate에 부착시켜 3개의 구획을 만들었다. 소량의 glass ionomer cement를 제조업자의 지시에 따라 연화하여 각각의 구획 중앙에 놓고 다른 glass plate를 위에 놓아 이를 clamp로 밀착시켰다(Fig. 1). 따라서 cement는 tape의 후 경과 유사한 후경을 갖는 조그만 등근 disk형으로 되였다. Vitrebond시편은 Visilux-2 light curing unit(3M Dental Products Div.)로 30초간 광중합시켰다. clamp로 조여진 glass ionomer cement가 함유된 glass plate를 cement연화후 3, 5, 7, 10분후에 0.05% methylene blue용액에 3시간 동안 37℃에 보관하고 증류수에 세척한후 opti-

Table 1. Cements used in this study

Product	Manufacturer	Type	Batch No.	P/L ratio
AquaCem	DeTrey/Dentply	GIC	880788	3.3 : 1.0(g/mL)
Fuji 1	GC International	GIC	P : 170671 L : 110671	1.4 : 1.0(g/g)
Ketac-Cem	ESPE GmbH	GIC	P : 0015 S : 0022	3.8 : 1.0(g/mL)
Vitrebond	3M Dental Products Div	GIC	P890511	1.4 : 1.0(g/g)
Durelon	ESPE CmbH	PCB	0135	1.5 : 1.0(g/g)
Phosphatine	Svedia Dental Industri AB	ZPC	P : 04.8804 L : 03.8804	1.00 : 0.36(g/g)

GIC=Glass ionomer cement.
PCB=Polycarboxylate cement
ZPC=Zinc phosphate cement

cal measuring microscope(Profile Projector, Nikon)로 관찰하였다. methylene blue용액에 의해서 염색된 외부의 blue zone과 내부의 brown 또는 opaque zone(Fig. 2)을 서로 대각선으로 90°의 위치에서 그 후경을 계측하였다.

대조군으로서는 clamp에 조여진 cement을 100% 의 상대습도 37℃용기에 3시간보관한 후 0.05% methylene blue용액에 1분간 침적시키고 증유수로 세척하였다. 변색된 zone은 전술한 바와 같이 계측하였다. 한재료의 각시간 군에 대하여 3개의 시편을 함유한 glass plate 3개를 제작하여 총 36번 계측하였다.

ii) 물질의 감량(Substance loss)

4종의 glass ionomer cement, polycarboxylate cementㄱ리고 인산아연 cement의 물질손실을 정량하기 위해서 resin block에 직경 5mm, 높이 2mm의 원주형와동을 형성하여 cement holder(Fig. 3)를 만들었다. 연화된 cement을 와동에 넣고 spatula로 평형을 만들어 와동외부로 나온 cement는 제거하고 경화시켰고 광중합형 glass ionomer cement는 30초간 중합시켰다. cement을 연화하기 시작하여 3, 5, 7, 10분후에 resin block은 정량된 glass bottle에 50 ml의 증류수를 넣어 이에 침적시켰다. 사용된 glass bottle은 증류수로 깨끗이 씻고 150℃에서 2시간 방치한후 desiccator에서 식힌후 정량하였다.

시편이 든 bottle은 37℃에 3시간 방치한후 ultrasonic vitrator(Metason120 Stuers)에 1분간 진동을 주었다. cement holder는 물에서 제거되고 bottle은 수분을 증발시키기 위해서 130℃에 24시간 방치하였다. cement은 vibration하는 동안 제거되고 용해된 물질의 양은 bottle의 초기와 후기의 무게차를 환산함으로서 계측하였다. 1종의 cement에 대하여 연화시작후 주어진 시간에 대하여 최소 3회를 수행하였으며 와동의 노출면적당 평균무게손실이 계산되었다.

III. 실험성적

여러가지 glass iomoner cement의 methylene blue stained zone(A)와 내부 opaque zone(B)은 Fig. 4에

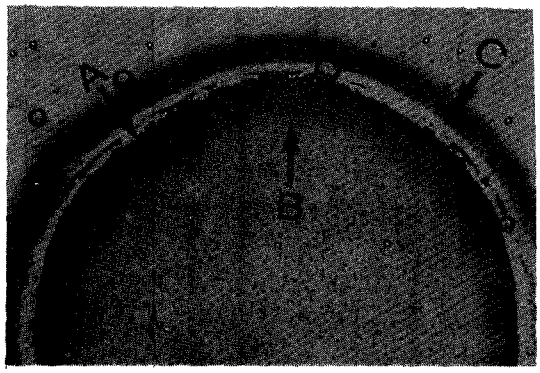

Fig 2. Fuji I cement specimen immersed in water 3 minutes after start of mixing : (A) the outer zone, stained by methylene blue ; and (B) the inner opaque zone. The width of each zone was measured at four diametrically placed positions. (C) Methylene blue-stained cement particles dissolved from surface. (Original magnification×20)

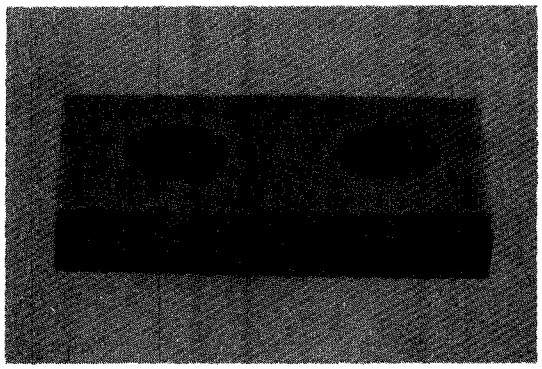

Fig 3. The cement holder made from ABC-resin.

도해하였다. 초기 물의 접촉으로 Vitrebond와 Aqua-Cem(Fig. 5와 6)에서는 Blue stain zone만 관찰되었고 반면에 Fuji 1와 Ketac-Cem에서는 두 zone이 모두 나타났다(Fig. 8). 연화 초기시간과 물에 침적시키는 사이의 시간이 연장됨에 따라 모든재료에서 zone A와 B는 그 후경이 점진적으로 감소하였다. Fuji 1의 zone A의 후경에서 10분 것은 3분것에 비해서 46%가 감소하였고 대조군 3시간 것은 64%나 감소하였고 Ketac의 것은 10분것과 3시간것은 3분것에 비해서 51%와 60%, Aqua-Cem에서는 63%와

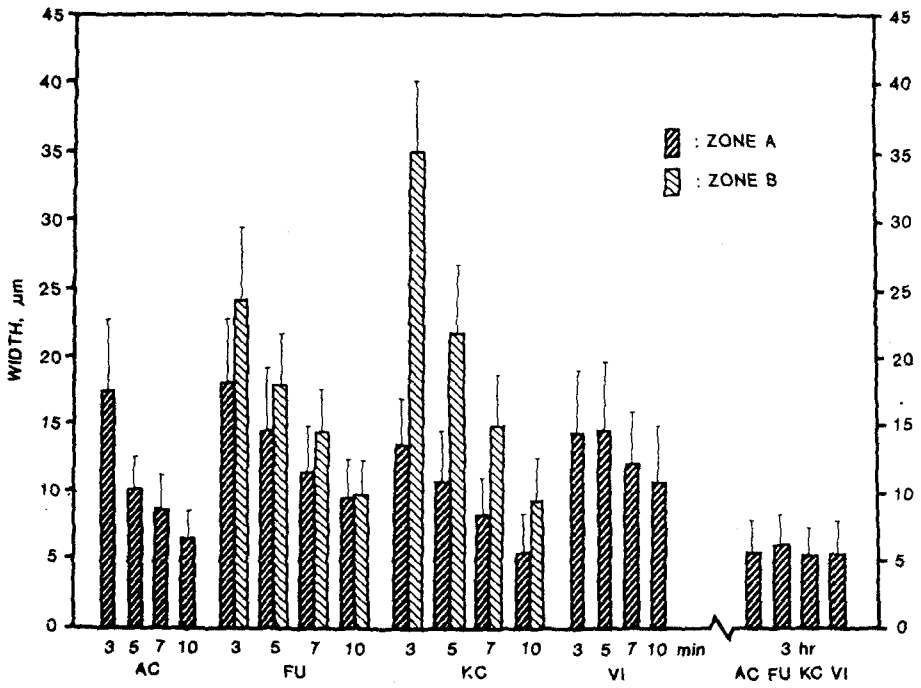

Fig 4. Width of zones A and B in relation to time of immersion in water after start of mixing : (AC) AquaCem, (Fu) Fuji I, (KC) KetacCem, (VI)Vitrebond.

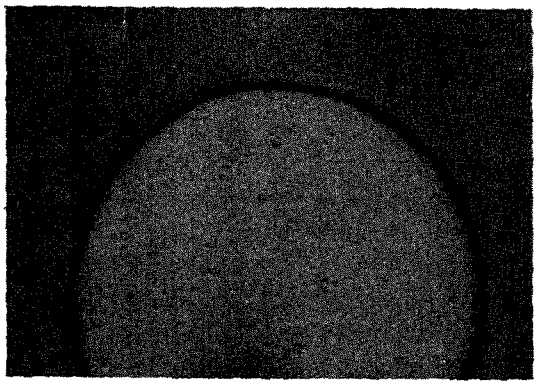

Fig 5. Vitrebond immersed in 0.05% methylene blue solution 3 minutes after start of mixing.(Original magnification×20.)

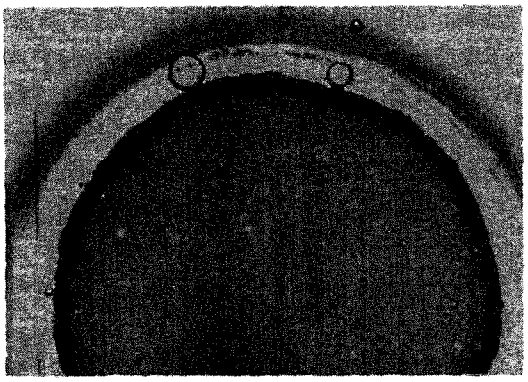

Fig 6. AquaCem immersed in 0.05% methylene blue solution 3 minutes after start of mixing. (Original magnification×20.)

그리고 Vitrebond는 18%와 54%가 각각 감소하였다.

Fuji 1에서 zone B의 후경을 관찰하면 10분 것은 3분것에 비해서 60%감소하고 Ketac-Cem에서는 73%나 감소하였다.

cement을 연화하기 시작하여 일정시간 경과한 후에 시편을 증류수에 침적시킬때 경과시간과 cement표면에서 cement의 손실양과의 관계는 Fig. 9에 도해하였다. glass ionomer cement중 Ketec-Cem은 모든 예증에서 손실량이 가장컸고 다음으로는 Fuji

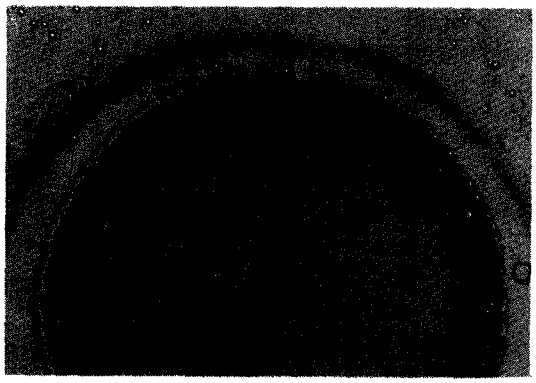

Fig 7. Ketac-Cem immersed in 0.05% methylene blue solution 3 minutes after start of mixing. (Original magnification×20.)

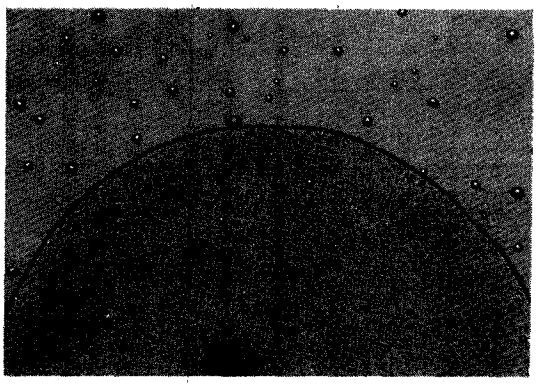

Fig 8. Fuji I Cement stored at 100% relative humidity for 3 hours and then immersed in 0.05% methylene blue solution. (Original magnification×20.)

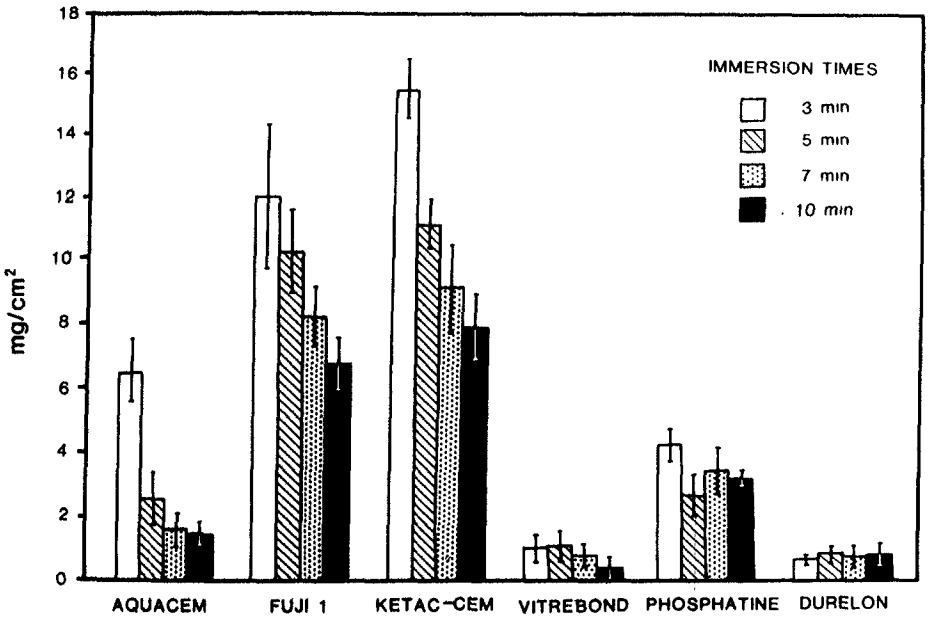

Fig 9. Loss of substance from dental cements in relation to time between start of mixing and immersion in water.

1, 그리고 Aqua-Cem순이였으며 Vitrebond는 손실량이 Polycarboxylate수준이었다. Zinc phosphate cement의 용해도는 Vitrebond와 Durelon보다 높았고 Ketac-Cem과 Fuji 1보다는 낮았다. 연화초기에서 물에 침적시키는 사이 시간이 길면 길수록 표면에서 물질의 손실은 현저히 감소하였다. 즉 Ketac-Cem의 10분것은 3분것에 비해서 49%, Fuji 1은 44%, AquaCem은 78% 감소하였다. Vitrebond는 10분것에 비해서 64% 감소하였다.

Ⅳ. 총괄 및 고찰

glass ionomer cement은 경화과정 초기에 물과 접촉하게되면 경화반응에 변화를 가져온다. cement에 형성된 양이온은 씻겨 나가고 물은 흡수하여 cement은 고유의 translucency를 잃어버린다[2]. blue stained zone은 Mesu[16]가 제시한 cement이 붕괴된 부위와 일치하고 경화반응이 진행되면서 큰 색소분자는 물질안으로 들어가는 것이 허용되지 않는다. opaque zone은 물이 흡수되여서 경화반응 기전에 영향을 주어 translucency에 변화를 가저온 것이다.

경화가 진행됨에 따라 cement은 점점 더 단단해지고 물이 침투되는 것이 차단되고 양이온이 외부로 운반되는 것은 감소된다. 경화반응으로 전체적인 파괴층과 내부에 물에 의해서 영향을 받은 층은 점차적으로 감소한다[2,16]. 이러한 사실은 물에 의해서 영향을 받은 discolored zone과 opaque zone을 측정함으로서 확실하게 제시되었다. 물이 glass ionomer cement에 접촉되어 glass ionomer cement표면에 영향을 주는 정도는 cement의 표면이 얼마나 경화되였나에 달려있다. 즉 cement을 연화하고 시간을 얼마나 경과한후에 물에 접촉하느냐에 의존된다.

그러나 물에 영향을 받는 zone을 정확히 측정하는 방법이 고안되어야 할 문제로 남아있다. blue stained zone은 정확히 측정할수 없었다. 왜냐하면 어떤부위는 cement의 표면으로 부터 분리되거나 일부는 시편을 세척하는 과정에서 떨어져 나갔기 때문이다 (Fig. 2). 또한 inner zone(B)에 있어서 opacity가 점진적으로 감소하는 inner border를 결정하는 것은 주관적인 점에 의존하였다.

Durelon을 제외한 모든 cement에서 연화시작 시간과 물에 침적사이 시간이 길면 길수록 cement표면에 물질의 손실은 감소하였다. cement의 종류에 따라 연화시작후 물에 침적시키기 전 경과시간에 따른 영향을 경화반응이 시작과 경화물질의 안정성에 차이로 설명할수 있다[2,4,7].

glass ionomer cement을 초기에 물에 접촉시키면 cement표면은 용해되진 않았지만 얼기설기 하게 결합된 물질은 초음파 진동으로 가능한 많이 제거할수 있다[7].

Fuji 1과 Ketac-Cem에서 3분에서 10분 경과시 용해도와 zone A의 거리는 시간이 경과됨에 따라 공히 감소함을 관찰할수 있다. 그러나 부과해서 행한 실험결과 진동이 모든 염색된 물질을 제거하진 않았다. AquaCem과 Vitrebond에서 용해도가 감소되는 것은 zone A의 감소보다 컸다. AquaCem과 Vitrebond에서 3분경과후에 물에 침적시켰을 때 zone A의 후경은 유사하였으나 용해도에 있어서는 커다란 차이를 보인것은 매우 흥미로운 일이다. 이것은 진동을 포함한 용해도 실험으로 경화반응이 방해되여 만든 물질을 제거할수 없다는 것을 의미한다. 염색방법이 이러한 층의 깊이를 더 표시할수 있는 것같다. 반면에 염색과정중에서 표면에서 물질손실을 정량적으로 정확하게 환산하는 것이 문제로 제기되게 한다. 그러므로, 이두가지 '병합방법이 glass ionnomer cement의 경화과정 중에 습기에 대한 민감성을 충분히 평가하는데 필요한 듯 하다.

Ketac-Cem과 Fuji 1은 zone B에서 차이가 있으나 이 두 cement과 AquaCem간의 물질손실에는 상당히 큰차이가 있다. 이러한 결과는 Aqua-Cem은 다른 두 cement보다 경화반응이 더 빠르고 초기에 좀더 수화적으로 안정된 Alumimium salts가 형성됨을 의미한다. 경화반응에서 이러한 반응은 Ca이 glass surface에서 고갈현상이 일어나 수분에 안정되지 못한 산물이 형성된다[4]. 연화시작에서 침적까지의 경과시간을 3분에서 5분으로 하였을시 AquaCem과 Ketac-Cem은 Fuji 1에 비해 용해도에 있어서 현저히 감소함은 나타내는 것은 이러한 변화로서 설명할수 있다.

광중합형인 Vitrebond는 연화후 침적까지의 경과시간에 크게 영향을 받지 않는다. Vitrebond는 glass ionomer cement의 산과 염기의 경화반응과 레진이 가시광선에 의한 광중합반응의 이중 경화반응을 갖는다. Vitrebond는 초기에 가시광선으로 레진을 중합결합시키므로 연화후 조기에 물이 접촉되여도 cement을 심각하게 파괴시키는 것을 막는다. 이는 resin network가 형성되어 물이 cement안으로 침투되는 것을 막는다는 것을 암시해 준다[17]. 연화후 7분에 나타나는 용해도의 감소와 zone A의 감소는 polyacrylic acid와 fluoroaluminosilicate glass의 산과 염기의 반응의 결과이며 이로 인해서 견고성이 증가하고 물에 의해서 분해되는 저항성이 증가하는 것이다.

V. 요 약

본 연구의 목적은 3종의 일반적 glass ionomer cement과 1종의 광중합형 glass ionomer cement을 자료로 하여 연화후 3, 5, 7, 10분 경과시켜 methylene blue용액에 침적하여 그침투를 측정하여 물의 영향을 관찰하고 이상의 시간과 관련하여 수분과 접촉시 그 용해도를 zinc phosphate와 polycarboxylate cement와 비교관찰하였다. blue stained zone은 모든 glass ionomer cement에서 나타났고 inner opaque zone은 두종의 regular glass ionomer cement에서만 나타났다. 연화시작부터 물에 침적시키는 사이시간이 연장되매 따라 모든 cement에서 두 zone의 후경이 감소하였고 regular glass ionomer cement의 면으로 부터 물질의 손실량은 현저히 감소하였으며 물질의 손실량에 대해서는 light curing glass ionomer cement는 시간에 거의 영향을 받지 않았으며 zinc phosphate cement과 polycarboxylate cement도 이와 유사성을 보였다.

References

1. Wilson AD, Kent BE : A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement. Br Dent J 1972 : 133－135.
2. McLean JW : Glass ionomenr cements. Br Dent J 1988 : 164 : 293－300.
3. Mount GJ : Clinical requirements for a successful "sandwich"－dentin to glass ionomer cement to composite resin. Aust Dent J 1989 : 34 : 259－265.
4. Wilson AD : Developments in glass ionomer cements. Int J Prosthodont 1989 : 2 : 438－446.
5. Smith DC : Composition and characteristics of glass ionomer cements. J Am Dent Assoc 1990 : 120 : 20－22.
6. Mitchem JC, Gronas DG : Clinical evaluation of cement solubility. J prosthet Dent 1978 : 40 : 453－456.
7. Øilo GL : Early erosion of dental cements. Scand J Dent Res 1984 : 92 : 539－543.
8. Kuhn AT, Wilson AD : The dissolution mechanisms of silicate and glass ionomer dental cements. Biomaterials 1985 : 6 : 378－382.
9. Setchell DJ, Teo CK, Khun AT : The relative solubilities of four modern glass ionomer cements. Br Dent J 1985 : 158 : 220－222.
10. Phillips RW, Swartz ML, Lund MS, et al : In vitro disintegration of luting cements. J Am Dent Assic 1987 : 114 : 489－492.
11. Knibbs PJ, Wall AWG : A laboratory and clinical evaluation of three dental luting cement. J Oral Rehabil 1989 : 16 : 467－473.
12. McLean JW, Wilson AD : The clinical development of the glass ionomer cement. 111. The erosion lesion. Aust Dent J 1977 : 22 : 190－195.
13. Causton BE : The physico-mechanical consequences of exposing glass ionomer cement to water during setting. Biomaterials 1981 : 2 : 112－115.
14. Mount GJ : Restorations of eroded areas. J Am Dent Assoc 1990 : 120 : 31－35.
15. Earl MSA, Hume WR, Mount GJ : Effect of varnishes and other surface treatments on water movement across the glass ionomer cement surface. Aust Dent J 1985 : 3 : 298 : 301.
16. Mesu FP : Degradation of luting cements measured in vitro. J Dnent Res 1981 : 61 : 665－672.
17. mathis RS, Ferracane JL : Properties of a glass ionomer/resin-composite hybrid material. Dent Mater 1989 : 5 : 355－358.