

Benzalkonium Chloride가 NTG-GMA/BPDM계 및 DSDM계 상아질접착제의 접착성능에 미치는 영향

경북대학교 치과대학 보존학교실
신 일 · 박진훈

Abstract

EFFECT OF BENZALKONIUM CHLORIDE ON DENTIN BONDING WITH NTG-GMA/BPDM AND DSDM SYSTEM

Il Shin, Jin-Hoon Park

Dept. of Conservative Dentistry, School of Dentistry, Kyungpook National University

This study was conducted to evaluate the effect of benzalkonium chloride solution as a wetting agent instead of water on dentin bonding with NTG-GMA/BPDM system (All-bond 2, Bisco.) and DSDM system (Aelitebond, Bisco.). Benzalkonium chloride solution is a chemical disinfectant widely used in medical and dental clinics for preoperative preparation of skin and mucosa due to its strong effect of cationic surface active detergent.

Eighty freshly extracted bovine lower incisor were grinded labially to expose flat dentin surface, and then were acid-etched with 10% phosphoric acid for 15 second, water-rinsed, and dried for 10 second with air syringe. The specimens were randomly divided into 8 groups of 10 teeth. The specimens of control group were remoistured with water and the specimens of experimental groups were remoistured with 0.1%, 0.5%, and 1.0% benzalkonium chloride solution respectively. And then, the Aelitefil composite resin was bonded to the pretreated surface of the specimens by use of All-bond 2 dentin bonding system or Aelitebond dentin bonding system in equal number of the specimens.

The bonded specimens were stored in 37°C distilled water for 24 hours, then the tensile bond strength was measured, the mode of failure was observed, the fractured dentin surface were examined under scanning electron microscopy, and FT-IR spectroscopy was taken for the purpose of investigating the changes of the dentin surface pretreated with benzalkonium chloride solution followed by each primer of the dentin bonding systems.

The results were as follows :

In the group of bonding with NTG-GMA/BPDM dentin bonding agent (All-bond 2), higher tensile bond strength was only seen in the experimental group remoistured with 0.1% benzalkonium chloride solution than that in water-remoistured control group ($p < 0.05$). In

the group of bonding with DSDM dentin bonding agent(Aelitebond), no significant differences were seen between the control and each one of the experimental group($p < 0.05$).

Higher tensile bond strength were seen in NTG-GMA/BPDM dentin bonding agent group than in DSDM dentin bonding agent group regardless of remoisturization with benzalkonium chloride solution. On the examination of failure mode, cohesive and mixed failure were predominantly seen in the group of bonding with NTG-GMA/BPDM dentin bonding agent, while adhesive failure was predominantly seen in the group of bonding with DSDM dentin bonding agent.

On SEM examination of fractured surfaces, no differences of findings of primed dentin surface between the groups with and without remoisturization with benzalkonium chloride solution. FT-IR spectroscopy taken from the control and the experimental group revealed that some higher absorbance derived from the primers binding to dentin surface was seen at the group pretreated with 0.1% benzalkonium chloride solution than at the control group of remoisturizing with water.

I. 서 론

치질에 대해 견고히 접착할 수 있는 접착성 재료 및 접착방법들이 치의학 분야에서 오래 전부터 연구되어져 왔다. Buonocore¹⁾가 산부식법을 고안하고 Bowen²⁾이 Bis-GMA 레진을 소개한 이후로 레진계 접착성 재료의 범랑질에 대한 접착성능은 상당히 향상되었고 나아가 상아질에 대한 접착력을 증가시키기 위한 많은 연구들이 행해져 왔다.

상아질은 범랑질에 비해 무기질 함량이 적고³⁾ 콜라겐 등의 유기성분 및 수분의 함량이 상대적으로 높아^{4,5)} 표면장력이 낮으므로 소수성이 강한 레진계 접착성 모노머의 침투 및 확산이 어렵다^{6,7)}. 따라서 접착조건이 범랑질에 비해 상당히 불리하므로 친수성을 가진 접착성 모노머와 더불어 상아질 표면의 습윤정도가 접착성능에 미치는 영향에 관한 연구가 진행되어 왔다. 상아질 접착에 이용되고 있는 일반적인 접착시스템은 상아질 표면의 도말층을 제거해 상아세관을 개방하고 표층 상아질을 탈회시키는 전처리제, 탈회된 관주상아질과 관간상아질의 interfibrillar space까지 침투해 상아질 표면을 접착에 유리한 성상으로 개선시키는 primer, 그리고 primer를 따라 상아질

표층에 침투하여 중합 경화되는 bonding resin 등으로 구성된다.

최근에 널리 사용되고 있는 All-bond 2 접착시스템은 전처리제로 10% 인산을 상아질 및 범랑질 공용의 산처리 목적으로 사용하며, primer로는 Bowen⁸⁾이 개발한 NTG-GMA(the adduct of N<p-tolyl>glycine and glycidyl methacrylate)를 기저로 하여 BPDM(biphenyl dimethacrylate) 등을 acetone 또는 ethanol용매에 용해시켜 사용하고, bonding resin 으로는 Bis-GMA, UDMA 및 HEMA 등을 함유하고 있다. 또한 이와 유사한 시스템으로 NTG-GMA/BPDM대신에 1액성의 Sulfone계 DSDM(diarylsulfone dimethacrylate) 성분을 primer의 주성분으로 대체시킨 Aelitebond 접착시스템도 최근 소개되었다.

Suh⁹⁾는 NTG-GMA/BPDM계 접착시스템인 All-bond 2의 상아질 접착에 관한 연구에서 산처리에 따른 수세과정 후 상아질 표면을 air syringe로 충분히 건조시킨 군에 비해 짧은 시간 동안 가볍게 건조(blot dry)시킨 군에서 훨씬 높은 전단접착강도가 나타남을 보고하였다. Kanca¹⁰⁾도 이와 유사한 연구에서 상아질 표면의 전처리후 blot dry시킨 군이 3초 또는 10초간 건조시킨 경우보다 유의하게 높은 접착강도를

나타내었음을 보고하면서 이러한 현상은 primer의 용매로 사용되는 acetone 용액의 수분에 대한 친화력이 매우 높기(water-loving effect) 때문인 것으로 설명하였다.

Tay 등¹¹⁾은 상아질을 대상으로 한 생체실험에서 All-bond 2 상아질접착제를 Kanca¹⁰⁾등이 고안한 “wet bonding” 방법으로 상아질에 접착시킨 후 접착제면을 전자현미경적으로 관찰한 결과 탈회된 관주상아질 및 관간상아질부위와 상아세관내의 조상아세포돌기 주위의 공간까지 레진성분이 잘 침투하여 접착력의 증대와 상아질지각과민증의 방지에 “wet bonding” 방법이 효율적인 처치법이었다고 보고하였다.

손 등¹²⁾은 상아질 표면에 대한 전처리 후 건조시간을 달리한 접착실험 결과 NTG-GMA/BPDM계인 All-bond 2 군이 MAC-10을 주성분으로 한 Bistite 레진세멘트 및 Phenyl-P를 주성분으로 한 Panavia-21 레진세멘트와는 달리 20초 건조 또는 12시간 완전 건조군에 비해 1초간 가볍게 건조시킨 습윤상태의 상아질에서도 인장접착강도의 감소가 나타나지 않았음을 보고하였다.

Benzalkonium chloride 수용액은 4급 암모니아 화합물(quaternary ammonium compound)로서 양이온 계면활성효과(cationic surface active effect)가 큰 특성을 지니며 세포막의 투과성을 증가시켜 인과 질소성분을 세균내부로 부터 유출시키고 세포내 단백질을 변성시키는 약리작용¹³⁾을 나타내어 Gram(+) 세균에 대해 강하게, Gram(-) 세균에 대해 약한 정도의 살균력¹⁴⁾을 가진다. 또한 수용성이 커서 0.05-0.1%의 희석수용액이 창상의 소독이나 수술전 피부 또는 점막의 소독 등에 널리 사용되며 acetone 및 alcohol 등의 유기용매에도 쉽게 용해되는 특성이 있다. 따라서 습윤상태의 상아질 표면에서 그 접착성능이 유지 또는 증대되는 NTG-GMA계 상아질 접착시스템에 benzalkonium chloride 수용액을 병용할 경우 형성된 치아와동에 대한 소독효과를 기대할 수 있을 뿐 아니라, 상아질 표면에 대한 계면활성작용에 따라 primer 도포효과를 높임으로써 접착력이 향상되는 등의 유리한 측면을 예상할

수 있으나 이에 대한 연구보고는 전무한 실정이다.

본 연구는 양이온 계면활성효과를 가져 구강영역에서 창상 또는 점막부위의 소독 등에 널리 사용되고 있는 benzalkonium chloride 수용액을, 형성된 상아질 표면에 대한 “wet bonding” 술식에 습윤용 처리제로 적용시킬 경우 NTG-GMA/BPDM계 상아질 접착제 및 DSDM계 상아질 접착제의 접착성능에 미치는 영향을 관찰하는데 그 목적이 있다.

II. 재료 및 방법

실험재료

소의 하악 전치 80개를 발거하여 저속의 diamond disc(Shofu Dent. MFG Co., Japan)로 치근을 절제하고 치수강내의 치수를 제거한 뒤 증류수에 침지시켜 냉동보관 하였다가 실험직전에 해동시켜 실험대상으로 삼았다. 상아질 표면처리제로는 0.1%, 0.5% 및 1% benzalkonium chloride 수용액을 사용하였고 상아질 접착제로는 NTG-GMA/BPDM계 상아질접착제인 All-bond 2(Bisco Inc., U.S.A.)와 DSDM계 상아질접착제인 Aelitebond(Bisco Inc., U.S.A.)를 사용하였으며 복합레진으로는 Aelitefil(Bisco Inc., U.S.A.)을 사용하였다(Table 1).

실험방법

1) 시편제작

실험직전에 해동시킨 소의 하악전치 80개를 저속의 wet trimmer를 이용하여 폭경이 5mm 이상의 상아질면이 노출되도록 치아의 순면을 삭제한 뒤 노출된 상아질면을 600번 및 800번 silicon carbide paper를 사용해 수분이 있는 상태에서 연마하였다. 연마한 시편은 무작위로 8개군으로 나누었다. 제 1군에서 제 4군까지의 접착에는 All-bond 2를 사용하였고 제 5군에서 제 8군까지의 접착에는 Aelitebond를 사용하였다. 각 군별 실험과정은 Fig. 1과 같다.

a) 대조군인 제 1군 및 제 5군은 상아질면을 20초간 수세, 20초간 건조시키고 10% 인산으로

Table 1. Composition of dentin bonding agents used in this study

Product	Chemical composition	Manufacturer
All-bond 2	etchant; 10% phosphoric acid primer; (A) 2% NTG-GMA in ethanol and acetone (B) 16% BPDM in acetone bonding resin; BIS-GMA, UDMA, HEMA	Bisco Inc., U.S.A.
Aelitebond	etchant; 10% phosphoric acid primer; ethyl alcohol hydroxyalkyl methacrylate diarylsulfone dimethacrylate bonding resin; Bis-GMA, UDMA, HEMA, Rocryl-700	Bisco Inc., U.S.A.

15초간 처리한 뒤 20초간 수세, 10초 건조 후 물로 재습윤시키고 10초간 방치한 다음 1초간 air syringe로 건조(blot dry)시킨 후 시편을 paraffin wax판 위에 수평을 유지하게 고정시켰다. 의도적으로 상아질 표면에 수분을 잔존시켜 윤택한 표면이 나타나도록 하였다.

b) 제 2군 및 제 6군은 제 1군 및 제 5군과 동일한 요령으로 상아질면을 처리하였으나 물로 재습윤하는 대신 0.1% benzalkonium chloride 수용액을 사용하였다.

c) 제 3군 및 제 7군은 제 1군 및 제 5군과 동일한 요령으로 처리하였으나 0.5% benzalkonium chloride 수용액으로 재습윤 시켰다.

d) 제 4군 및 제 8군은 제 1군 및 제 5군과 동일한 요령으로 처리하였으나 1% benzalkonium chloride 수용액으로 재습윤 시켰다.

각 군의 상아질 표면을 전처리한 다음 접착 면적을 일정하게 하기 위해 직경 3.5mm의 원형구멍이 뚫린 masking tape를 부착한 뒤 제 1, 2, 3 및 4군은 All-bond 2 primer A와 primer B를 동량으로 혼합하여 5회 연속 도포한 후 air syringe로 5초간 건조시켰다. 제 5, 6, 7 및 8군은 Aelitebond primer를 상기와 동일한 방

법으로 적용하였다. 각각의 bonding resin을 상아질면에 균일하게 도포한 뒤 20초간 광중합 시켰다.

Bonding resin이 도포된 상아질 시편 위에 내경 5mm의 원형구멍이 뚫린 1.2mm 두께의 silicone mold를 위치시킨 뒤 Aelitefil 수복용 복합레진을 충전하여 slide glass로 압접하면서 40초간 광중합시켰다. 제작된 시편을 cyanoacrylate를 이용하여 아크릴봉에 연결시킨 뒤 실온에 1시간 동안 방치하였다가 증류수에 담구어 37°C 항온조에서 24시간 동안 보관하였다.

2) 인장접착강도 측정

각 접착시편을 만능시험기(Instron 4202, Instron Co., U.S.A.)에서 load cell 50kgf, cross-head speed 2mm/min으로 인장실험하여 이때 얻어지는 최대하중과 시편의 접착면의 면적을 이용하여 접착강도를 계산하였다. 각 실험군의 평균값과 표준편차를 환산한 뒤 각 군간의 통계학적 유의성을 Student t-test를 이용하여 검정하였다.

3) 파단양상의 관찰

인장접착강도의 측정이 끝난 각 시편의 상아질쪽 파단면을 stereomicroscope(동원 Co.,

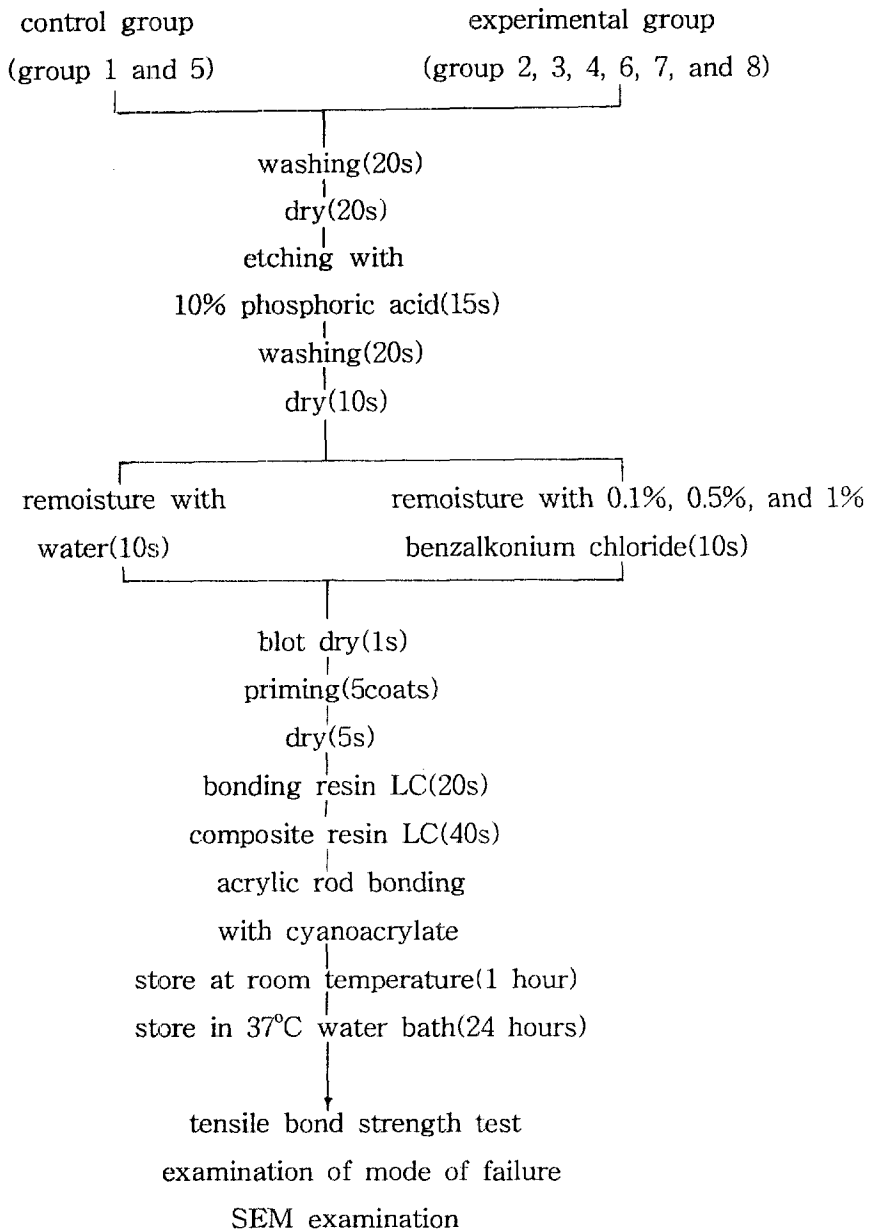


Fig. 1. Schematic representation of procedures of each group.

Korea)를 이용하여 40배의 배율로 관찰하여 전체 접착면적에 대한 응집파단이 나타난 면적의 백분율을 산정한 후, 응집파단율이 75% 이상일 경우는 응집성 파단으로, 75% - 25% 일 경우는 혼합성 파단으로, 그리고 25% 이하일

경우는 부착성 파단으로 분류하였다.

4) 파단면의 주사전자 현미경적 관찰

Benzalkonium chloride 수용액의 적용에 따른 NTG-GMA/BPDM 및 DSDM primer의 도포양상의 변화와 파단면의 양상을 관찰하기

위해 상아질 표면을 산처리 한 후 각각의 primer를 도포한 시편과 산처리 후 0.1% benzalkonium chloride 수용액을 적용한 후 각각의 primer를 도포한 시편 그리고 파단면을 주사전자 현미경용 시편으로 제작하였다. 각 시편은 가로 세로가 각각 약 4mm, 두께가 약 1mm가 되도록 절단한 다음 건조기(Sanplatec Corp., Japan)에 넣어 24시간 건조시킨 후 시편대에 carbon tape로 고정하고 IB-3형 ion coater(Eiko Co., Japan)에서 3분간 금이온을 증착시킨 뒤 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, S-2300, Hitachi Ltd., Japan)을 이용하여 가속전압 20KV에서 2000배로 관찰하였다.

5) FT-IR을 이용한 표면분석

상아질 표면에 대한 benzalkonium chloride 수용액 적용 후의 FT-IR 분석용 상아질 시편을 제작하였다. 각 시편은 가로 약 4mm, 세로 약 14mm, 두께 약 2mm로 절단한 다음 600번 및 800번 silicon carbide paper로 연마한 후 다음과 같이 전처리 하였다.

a) 대조군으로서 산처리하지 않은 상아질면을 20초간 수세한 후 건조.

b) 10% 인산수용액으로 15초간 산처리 후 20초간 수세시킨 뒤 건조.

c) 10% 인산수용액으로 15초간 산처리 후 20초간 수세, 10초간 건조한 후 0.1% benzalkonium chloride 수용액으로 10초간 재습윤시킨 뒤 건조.

d) 10% 인산수용액으로 15초간 산처리 후 20초간 수세, 1초간 건조한 후 All-bond 2 primer A와 B를 혼합해 5회 연속 도포한 후 건조.

e) 10% 인산수용액으로 15초간 산처리 후 20초간 수세, 10초간 건조한 후 0.1% benzalkonium chloride 수용액으로 10초간 재습윤, 1초간 건조한 후 All-bond 2 primer A와 B를 혼합해 5회 연속 도포한 후 건조.

f) 10% 인산수용액으로 15초간 산처리 후 20초간 수세, 1초간 건조한 후, Aelitebond primer를 5회 연속 도포한 후 건조.

g) 10% 인산수용액으로 15초간 산처리 후 20초간 수세, 10초간 건조한 후 0.1% benzal-

konium chloride 수용액으로 10초간 재습윤, 1초간 건조한 후 Aelitebond primer를 5회 연속 도포한 후 건조.

전처리가 끝난 시편을 사알레에 넣어 건조기(Sanplatec Corp., Japan)에서 24시간 건조한 후 FT-IR(Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy, MIDAC Co., Japan)을 이용하여 KBr plate상에서 ATR(전반사)방법으로 absorbance type, gain : 2, resolution : 4cm^{-1} , 입사각 : 45° , 그리고 scan : 64의 조건 하에서 측정 분석하였다.

III. 성 적

인장접착강도

측정된 인장접착강도의 평균치는 All-bond 2 대조군(제 1군)에서는 $8.2 \pm 2.6\text{MPa}$ 이었으며 All-bond 2 실험군(제 2, 3 및 4군)에서는 적용한 benzalkonium chloride 수용액의 농도에 따라 0.1%에서 $11.5 \pm 2.9\text{MPa}$, 0.5%에서 $9.9 \pm 4.6\text{MPa}$ 그리고 1.0%에서 $6.3 \pm 2.4\text{MPa}$ 이었다(Table 2). Aelitebond 대조군(제 5군)에서는 $2.9 \pm 2.1\text{MPa}$ 이었으며, Aelitebond 실험군(제 6, 7 및 8군)에서는 적용한 benzalkonium chloride 수용액의 농도에 따라 0.1%에서 $2.1 \pm 1.0\text{MPa}$, 0.5%에서 $2.0 \pm 0.9\text{MPa}$ 그리고 1.0%에서 $2.1 \pm 0.8\text{MPa}$ 이었다. 각군의 인장접착강도의 평균치를 통계학적으로 비교 검정한 결과 All-bond 2로 접착시킨 경우에는 대조군(제 1군)에 비해 0.1% benzalkonium chloride로 습윤처리한 군(제 2군)에서 유의성 있는 접착강도의 증가를 보였으나($p < 0.05$), 나머지의 실험군(제 3군, 4군)은 대조군에 비해 유의한 차이가 없는 것으로 나타났다. Aelitebond로 접착시킨 경우에는 benzalkonium chloride 수용액으로 습윤 처리한 실험군(제 6, 7 및 8군) 모두가 대조군(제 5군)에 비해 유의한 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$). 또한 전체적으로 All-bond 2로 접착시킨 경우가 Aelitebond로 접착시킨 경우보다 유의하게 높은 접착강도를 보였다($p < 0.05$).

Table 2. Tensile bond strength measurement of each group(n=10) of adhesives

Group	Adhesives	B.C.*application	Mean** \pm S.D.(MPa)	Range
1	All-bond 2	no	8.2 ^a \pm 2.6	5.5-14.1
2		0.1%	11.5 ^b \pm 2.9	6.9-15.7
3		0.5%	9.9 \pm 4.6	5.2-17.7
4		1.0%	6.3 \pm 2.4	4.4-12.8
5	Aelitebond	no	2.9 \pm 2.1	1.5-8.1
6		0.1%	2.1 \pm 1.0	1.0-3.8
7		0.5%	2.0 \pm 0.9	1.3-3.8
8		1.0%	2.1 \pm 0.8	1.1-3.6

* benzalkonium chloride solution

**significantly different between a and b(p<0.05)

Table 3. Number of specimens of each failure mode

Group	Adhesives	n	Cohesive failure	Mixed failure	Adhesive failure
1	All-bond 2	10	6	4	0
2		10	4	4	2
3		10	5	1	4
4		10	5	5	0
5	Aelitebond	10	0	1	9
6		10	0	0	10
7		10	0	0	10
8		10	0	0	10

파단양상

파단양상의 관찰결과는 Table 3. 과 같았다. All-bond 2로 접착시킨 경우 benzal-konium chloride 수용액을 적용하지 않은 대조군(제 1군) 과 각 농도의 benzalkonium chloride 수용액으로 적용시킨 실험군(제 2, 3 및 4군)간의 파단양상의 큰 차이는 나타나지 않았다. 전반적으로 응집성파단 및 혼합성파단이 우세하였

으나 0.5% benzal-konium chloride 수용액 적용군(제 3군)에서는 혼합성파단에 비해 부착성파단이 많이 나타났다.

Aelitebond로 접착시킨 경우 benzalkonium chloride 수용액을 적용하지 않은 대조군(제 5군) 및 각 농도의 benzalkonium chloride 수용액을 적용시킨 실험군(제 6, 7 및 8군) 공히 All-bond 2로 접착시킨 경우와는 대조적으로

부착성파단이 거의 대부분 나타났다.

상아질 표면 및 파단면의 주사전자 현미경적 관찰조건

상아질 표면의 산처리 후 benzalkonium chloride 수용액 및 primer 도포에 따른 주사전자 현미경적 관찰상은 fig. 9, 10, 11 및 12로 나타났으며, 접착시편의 파단면의 주사전자 현미경적 관찰상은 fig. 13, 14, 15 및 20과 같았다.

상아질 표면의 산처리 후 NTG-GMA/BPDM primer를 도포한 경우(fig. 9 및 fig. 10) 전반적으로 균일하게 도포된 소견을 나타내며, 상아세관의 입구가 부분적으로 primer 도포에 의해 막혀져 있는 양상을 보여 primer가 상아세관 입구의 가까운 내부까지 침투한 것으로 추정된다. 0.1% benzalkonium chloride 처리군(fig. 10)이 처리하지 않은 대조군(fig. 9)에 비해 상아세관 입구가 primer 도포에 의해서 더 많이 덮힌 양상을 보였다. 각각의 상아질 표면의 산처리 후 DSDM primer를 도포한 시편(fig. 11 및 12)에서는 대조군과 0.1% benzalkonium chloride 처리군 공히 상아질 표면에 대한 primer의 균일한 도포양상을 포함하여 전반적으로 거의 유사한 소견을 보였다.

접착시험 후의 파단면의 양상에서 All-bond 2군(fig. 13-16)에서는 응집성 및 혼합성 파단양상이 우세하게 나타나 상아질 층에서의 응집파단에 따른 상아세관의 노출상이 부분적으로 보였고, 상아세관 내에서 절단된 레진 tag이 레진층에서의 응집파단과 함께 선명히 나타나 상아세관 내로의 bonding resin의 침투가 충분히 일어났을 뿐만 아니라 관간 상아질 부위에서도 레진의 침윤에 따른 강고한 접착의 양상을 나타내었다. 대조군(fig. 13) 및 각 농도의 benzalkonium chloride를 적용한 실험군(fig. 14, 15 및 16)사이에 특별한 파단양상의 차이는 관찰되지 않았다.

Aelitebond군(fig. 17-20)에서는 부착성 파단양상이 우세하게 나타났다. 노출된 상아질 표면에서 레진 tag이 파단된 상태로 남아있는 상아세관의 양상이 부분적으로만 관찰되어 pri-

mer 또는 bonding resin이 상아세관 내부로 깊이 침투하지 못하였거나, bonding resin의 중합수축에 의해 레진 tag이 상아세관벽에서 완전한 접착을 이루지 못하여 인장응력에 의해 빠져나온 소견을 나타내었다. 각 농도의 benzalkonium chloride를 적용한 실험군(fig. 18, 19 및 20)들은 대조군(fig. 17)과 유사한 파단면의 소견을 보였다.

FT-IR을 이용한 표면분석 결과

상아질 표면에 대한 10% 인산수용액 및 benzalkonium chloride 수용액 적용 전후의 FT-IR에 의한 흡수강도 도표는 fig. 2-fig. 8로 나타났다. 10% 인산수용액으로 산처리하기 전의 상아질 시편(fig. 2)에서는 hydroxyapatite의 인산ester의 P-O결합을 나타내는 995.58 cm^{-1} 부위의 강한 흡수강도의 peak^{15,16)}가 있었으며, $1518.52-1647.72\text{ cm}^{-1}$ 간의 peak에서 콜라겐의 amide I 및 II 결합의 흡수대^{15,17)}를 나타내었다.

상아질 표면을 10% 인산수용액으로 15초간 산처리한 후의 시편(fig. 3)에서는 fig. 2에서 보였던 995.58 cm^{-1} peak가 대폭 감소해 산처리로써 상아질 표층의 hydroxyapatite가 거의 대부분 용해되었음을 나타내었다. $1516.52-1647.72\text{ cm}^{-1}$ 사이의 peak는 fig. 2와 큰 차이가 나타나지 않아 10% 인산수용액으로 15초간 산처리한 상아질 표면의 콜라겐이 큰 변화없이 유지되었음을 나타내지만, 1539.67 및 1516.52 cm^{-1} peak가 fig. 2에서 보다 흡수강도가 감소된 것으로 보아 콜라겐 amide II 결합부위에서 소량의 변화가 일어났음을 시사하고 있다. 그리고 fig. 2에서는 보이지 않던 1238.68 cm^{-1} peak가 나타남은 인산ester가 산처리로 끊어져 가수분해 되어 phosphine oxide로 변한 것으로 추정된다.

10% 인산수용액으로 산처리한 후 0.1% benzalkonium chloride 수용액으로 습윤시킨 시편(fig. 4)에서는 fig. 3에서는 없었던 1319.72 및 1335.15 cm^{-1} peak가 보이는데 이는 benzalkonium chloride내의 C-N 신축진동^{18,19)}에 의한 것으로 추정되며 습윤처리 후 benzalkonium

chloride가 잔존함을 시사한다. fig. 3에서 보였던 1647.72cm^{-1} peak가 감소한 것은 양이온계 계면활성제인 benzalkonium chloride에 의해 콜라겐의 amide I 결합부위의 약한 변화가 일어난 것으로 추정된다.

10% 인산수용액으로 산처리한 후 NTG-GMA/BPDM primer를 도포한 시편(fig. 5)과 primer 도포전에 0.1% Benzalkonium chloride 수용액으로 습윤시킨 후 NTG-GMA/BPDM primer를 도포한 시편(fig. 6)에서는 fig. 4에서 나타나지 않았던 1713.32 및 1705.6cm^{-1} peak가 보여 primer의 ester의 C=O 결합에서의 강한 흡수대^{18,19)}를 나타내었으며, fig. 6에서의 1713.32cm^{-1} peak가 fig. 5에서의 1705.6cm^{-1} peak보다 상대적으로 강하게 나타남으로써 benzalkonium chloride 적용에 따라 NTG-GMA/BPDM primer의 도포효과가 향상된 것으로 보인다.

10% 인산 etching 후 DSDM primer를 도포한 시편(fig. 7)과 primer 도포전에 0.1% benzalkonium chloride로 습윤시킨 시편(fig. 8)을 보면 fig. 7에서는 fig. 5 및 fig. 6에서 보인 1713.32 및 1705.6cm^{-1} peak가 나타나지 않고 987.86 및 945.41cm^{-1} peak가 약한데 반해 fig. 8에서는 1705.6cm^{-1} peak가 강하게 나타나고 특히 980.24 및 949.27cm^{-1} peak가 상당히 증가한 것으로 봐서 benzalkonium chloride의 적용이 DSDM primer의 도포에도 영향을 미친 것으로 보인다.

IV. 고 찰

치질에 대한 수복물의 견고한 접착은 수복물의 유지력을 증대시킬 뿐 아니라 수복물과 치질간의 접착계면에서의 미세누출을 방지하여 치질을 장기간 보존하고 상실된 치아의 기능

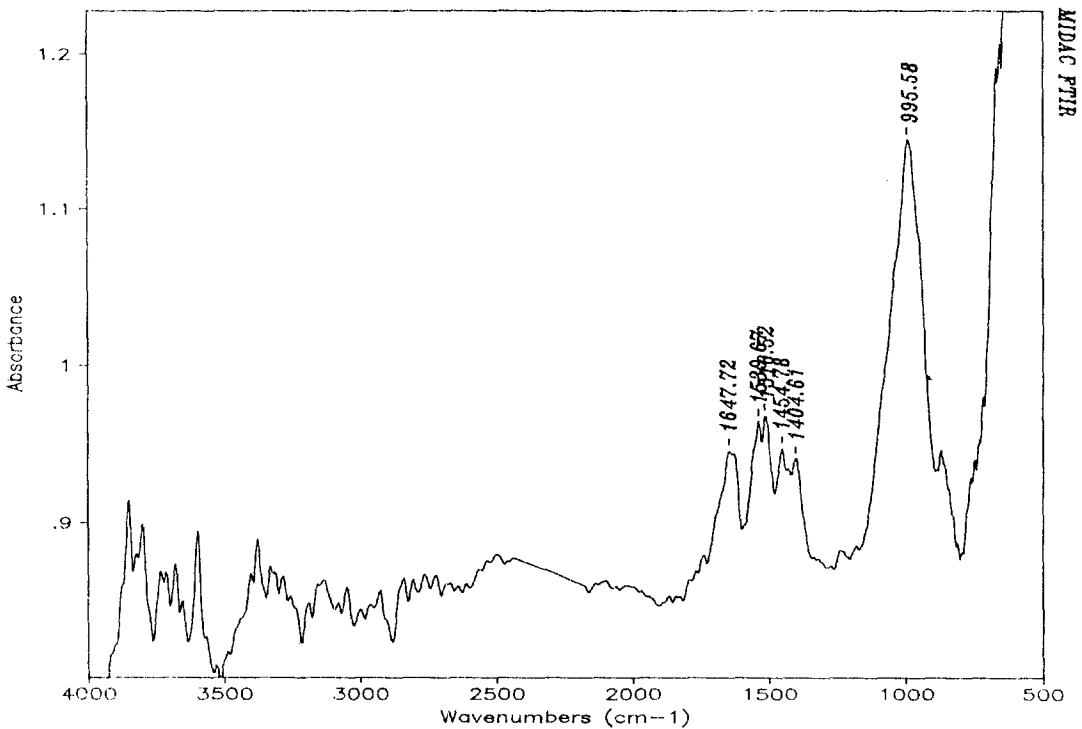


Fig. 2. FT-IR absorbance of bovine dentin surface

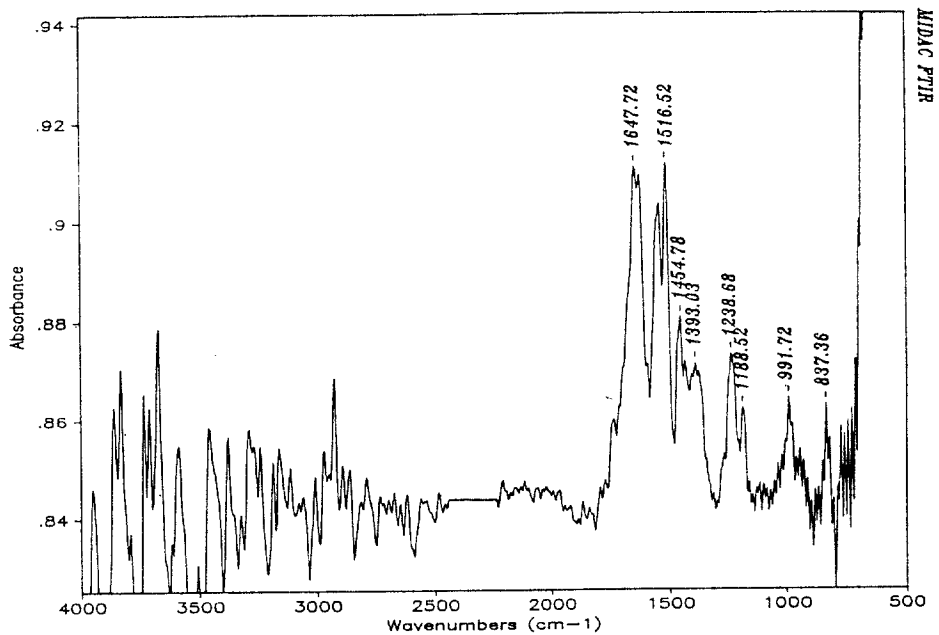


Fig. 3. FT-IR absorbance of acid-etched bovine dentin surface

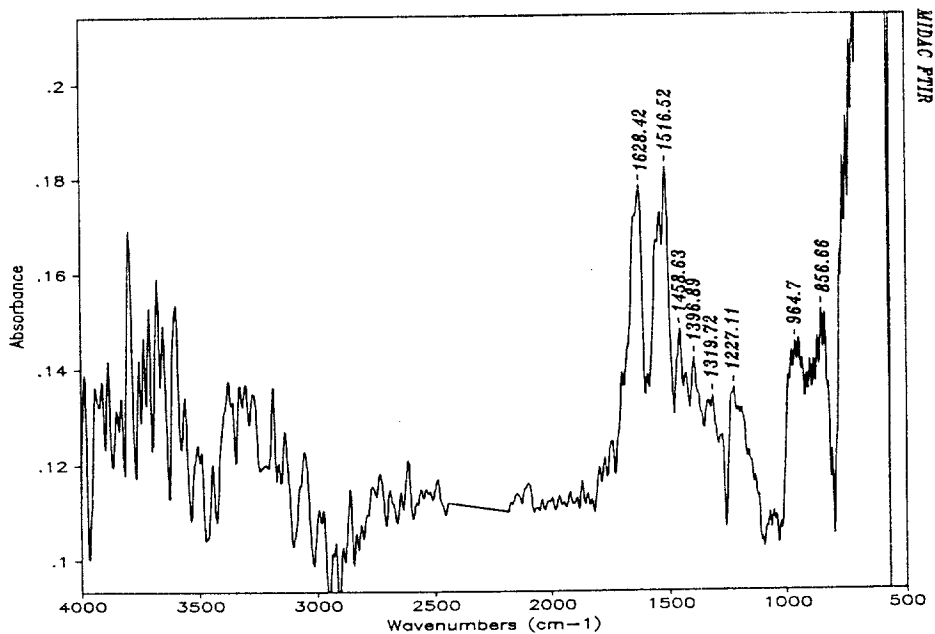


Fig. 4. FT-IR absorbance of acid-etched bovine dentin surface pretreated with 0.1% benzalkonium chloride solution

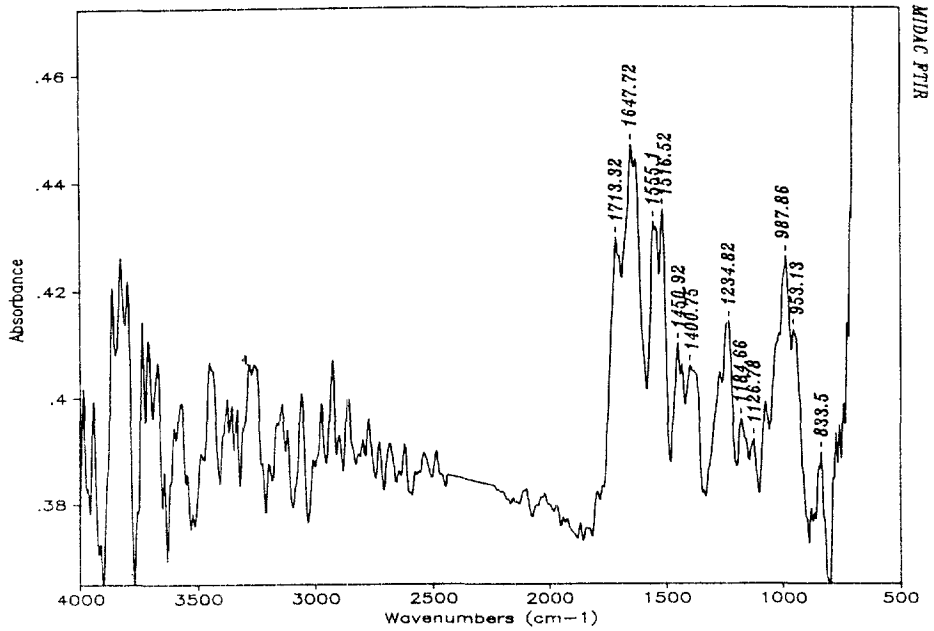


Fig. 5. FT-IR absorbance of acid-etched bovine dentin surface primed with NTG-GMA/BPDM primer

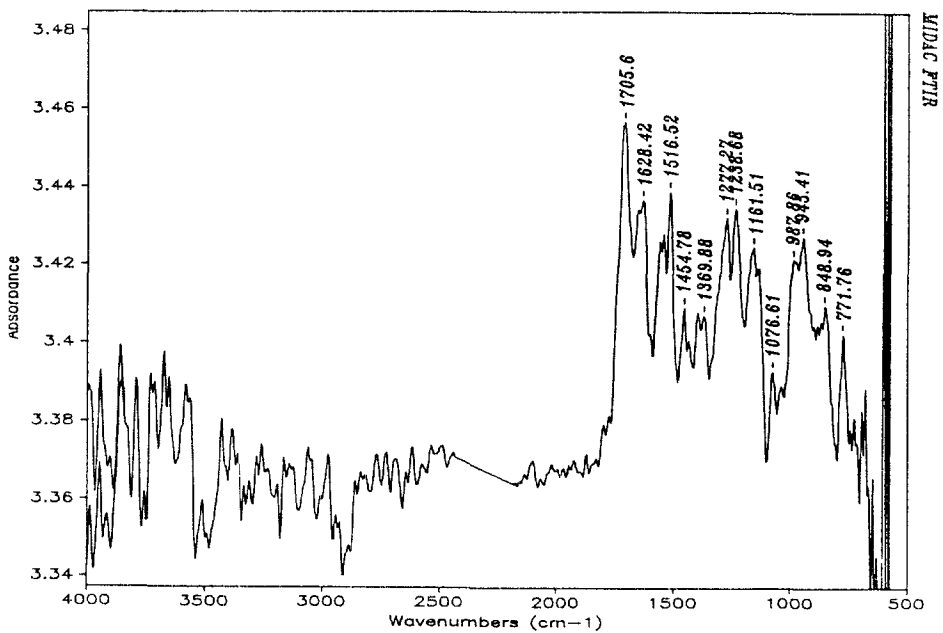


Fig. 6. FT-IR absorbance of acid-etched bovine dentin surface pretreated with 0.1% benzalkonium chloride solution and primed with NTG-GMA/BPDM primer

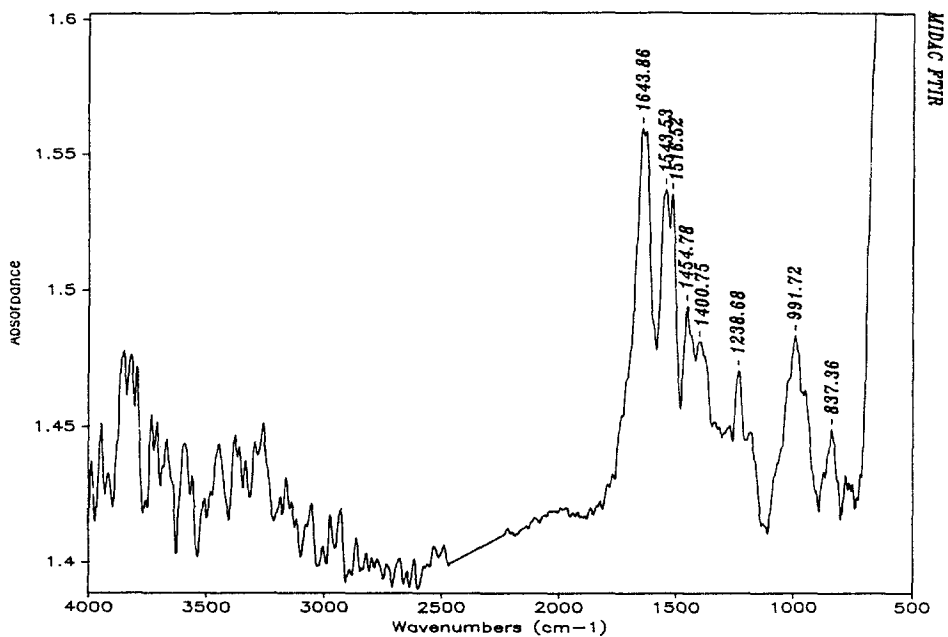


Fig. 7. FT-IR absorbance of acid-etched bovine dentin surface primed with DSDM primer

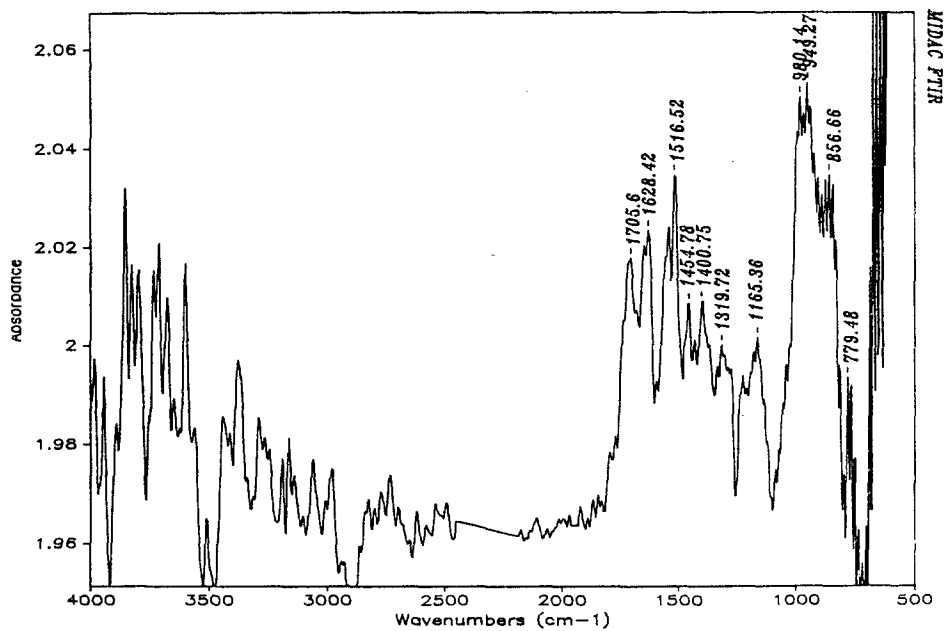


Fig. 8. FT-IR absorbance of acid-etched bovine dentin surface pretreated with 0.1% benzalkonium chloride solution and primed with DSDM primer

및 심미성을 효과적으로 회복시킬수 있는 등의 많은 잇점을 가진다.

상아질은 법랑질에 비해 무기질함량이 낮으며 콜라겐이 주성분인 유기질함량이 높을 뿐 아니라 상아세관액의 지속적인 유출현상²⁰⁾으로 인해 법랑질에 비해 접착조건이 불리한 편이다. 또한 형성된 상아질 표면에는 임상에서 흔히 시행하는 건조방법으로는 완전히 제거되지 않는 수분이 상존하며 상아질 삭제과정에서 형성된 도말층이 덮혀져 있어 낮은 표면에너지로 가지게 되어⁶⁾ 레진계 접착성 모노머의 상아질 표면으로의 침투를 감소시킨다²⁰⁾.

그러나 Kanca¹⁰⁾는 상아질 표면에 대한 산처리 후의 습윤상태가 콜라겐의 3차원적인 구조를 안정화시켜 상아질접착제의 접착력을 증가시키는 등 오히려 상아질 표면에 어느 정도의 수분이 존재하는 것이 상아질접착에 유리하게 작용한다는 “wet bonding” 방법을 소개하였다. “wet bonding”으로 강한 접착력을 얻을 수 있는 기전은 primer 내의 아세톤이 상아질 표면의 수분과 접촉하여 수분의 증기압을 증가시키고 결과적으로 수분의 표면장력을 감소시켜 “water chase” 현상이 발생되므로 primer가 관간 상아질, 관주상아질 및 상아세관 부위의 표면에 긴밀하게 접촉하게 되며, 이 부위에 bonding resin이 침투한 후 중합되어 micro-tag이 형성되고 primer 및 레진성분이 확산침투된 상아질표층 즉 수지함침층(hybrid layer)²¹⁾이 형성되기 때문에 설명되어지고 있다²²⁾. 한편 Gwinnett²³⁾는 Kanca¹⁰⁾가 소개한 “wet bonding” 방법으로 상아질 표면을 처리하되 가볍게 건조시키는 blot dry방법 대신에 건조시킨 후 물로 다시 습윤시키는 방법도 접착력 유지에 큰 영향이 없었음을 보고하였으며, 이 등²⁴⁾도 Allbond 2를 사용한 상아질 접착 실험에서 상아질 표면을 산처리 및 수세 후 blot dry시킨 군에 비해 10초 건조시킨 후 물로 재습윤시킨 군의 전단접착강도가 유의한 차이가 없었음을 보고하였다.

본 실험에서도 상아질 표면에 대한 산처리 후 수세 건조과정에서 blot dry시키는 방법은 표면의 습윤정도를 일관성있게 유지하기 힘들

것으로 판단되어 건조 후 재습윤시키는 방법을 사용하였다. 또한 재습윤 과정에서 물 대신에 강력한 계면활성제²⁵⁾인 benzalkonium chloride 수용액을 사용하는 것이 benzalkonium chloride가 가지는 강한 살균력에 의한 외동 소독 효과를 기대할수 있을 뿐 아니라, 계면활성작용¹⁴⁾을 통한 primer의 도포효과를 증진시키고 그 화학적 구조상 공여전자가 풍부한 벤젠환²⁶⁾을 가지는데 착안하여 접착계면에서의 중합활성화 효과를 기대할수 있는 등의 잇점이 있을 것으로 예상하였다.

본 실험에서 사용된 상아질 접착시스템인 NTG-GMA/BPDM 및 DSDM계 접착제에 관한 특성을 이해하는 것이 본 실험의 결과를 분석하는 데에 필요하다. 상아질 전처리제로 사용된 인산수용액은 상아질 표면을 탈회시키며 상아질 표면의 입계표면장력을 증가시켜⁶⁾ 잔존된 콜라겐 구조사이로 접착성 모노머의 확산 및 침투를 증가시킨다. NTG-GMA는 금속이온을 통한 chelation 반응으로 치질의 hydroxyapatite와 결합되고²⁷⁾ carboxylate group이 콜라겐과 수소결합을 이루며, 전자가 풍부한 방향족 구조를 갖고 있어 pyromellitic dianhydride와 2-hydroxy ethyl methacrylate의 반응물인 PMDM에 electron transfer 복합체를 형성하여²⁷⁾ 중합을 개시한다²⁸⁾. 또한 BPDM은 calcium 및 기타 무기성분과 수소결합을 이루는 carboxylate group과 중합에 관련되는 두개의 methacrylate group을 가지고 있다²⁹⁾. DSDM은 화학 구조상 두개의 carboxylate group과 methacrylate group을 가지며 NTG-GMA에 비해 carboxylate group이 하나 많지만 hydroxyl group이 없고 벤젠환도 공여전자가 부족하다. 또한 NTG-GMA/BPDM primer는 수분과 잘 섞여 지나 DSDM primer는 수분에 부분적으로 용해되는 차이점을 지닌다. 특히 이들 성분이 용해되어 있는 ethyl alcohol과 acetone은 상아질 표면의 탈회층 깊숙히 primer 성분을 침투시켜 주는 운반체의 작용을 한다. 이들 접착 시스템에 포함되어있는 bonding resin은 primer의 methacrylate group과 결합하여 복합레진 수복물을 접착시키는 기능을 가진다. 탈회된

상아질 표면으로의 bonding resin의 침투는 심부로 갈수록 감소하며 특히 콜라겐의 interfibrillar space로의 깊은 침투는 매우 감소하게 된다. 탈회된 상아질표면에서 노출된 콜라겐 섬유와 침투한 bonding resin과의 미세한 물리적인 interlocking³⁰⁾이 상아질 접착의 주된 기전으로 알려져 있으며 잔존 hydroxyapatite와의 물리화학적인 결합도 상아질 접착에 미약하게 기여하는 것으로 알려져 있다.

본 실험결과로 나타난 인장접착강도(Tab 2.)에서 All-bond 2 접착시편에서 0.1% benzalkonium chloride 수용액으로 재습윤시킨 군(제 2군)만이 물로 재습윤시킨 대조군(제 1군)에 비해 유의하게 높은 인장접착강도를 보였고 나머지 실험군(제 3군, 제 4군)은 유의한 차이를 보이지 않았다. 제 2군에서 높은 인장접착강도를 보인 것은 산처리된 상아질에 흡착된 0.1% 농도의 benzalkonium chloride 수용액의 계면활성효과가 가장 유효하게 발휘되어 상아질의 표면에너지를 증가시켜 NTG-GMA/BPDM primer의 침투 및 확산을 증진시킨 때문인 것으로 사료된다. 또한 적용시킨 benzalkonium chloride 수용액이 0.1% 농도에서 대조군에 비해 유의하게 높은 11.5 ± 2.9 MPa를 나타냈으며 0.5% 농도에서 9.9 ± 4.6 MPa로 대조군의 8.2 ± 2.6 MPa에 비해 유의하지는 않지만 더 높은 접착강도를 나타냈으나 1.0% 농도에서 6.3 ± 2.4 MPa로 나타나 benzalkonium chloride 수용액의 농도가 높아질수록 인장접착강도는 점차 낮아지는 경향을 보였다. 이는 10% 인산수용액에 의해 상아질 표면이 탈회된 후 노출된 콜라겐이 benzalkonium chloride 수용액의 적용에 의해 변화 내지 변성된 데에 기인하는 것으로 해석할 수 있으며, 이러한 해석의 근거는 FT-IR 분석결과인 fig 4.에서 나타난 바와 같이 0.1% 농도의 Benzalkonium chloride 수용액을 적용시킨 경우에도 콜라겐 amide I 결합부위의 미약한 변성을 나타낸 것으로 미루어 이보다 고농도인 0.5% 및 1.0% benzalkonium chloride 수용액에서는 이러한 경향이 더욱 크게 작용하였을 것으로 추정된다.

파단양상의 관찰결과(Tab 3.)에서 All-bond

2로 접착시킨 경우는 대조군(제 1군)에서 응집성 파단이 6개이고 부착성 파단이 나타나지 않았는데 반해 0.1%의 benzalkonium chloride 수용액을 적용한 제 2군에서는 응집성 파단이 4개이고 부착성 파단이 2개를 보였음에도 불구하고 그 접착강도는 대조군에서 보다 더 높게 나타났으며, 0.5% 및 1.0% benzalkonium chloride로 적용시킨 제 3 및 4군에서 각각 5개의 응집성 파단양상이 나타난점 등을 종합하면 benzalkonium chloride 수용액의 적용이 NTG-GMA/BPDM계 primer 및 bonding resin을 포함하는 접착성 레진의 중합활성화에 직접적인 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. All-bond 2 접착시편의 파단양상에 대한 주사전자현미경적 관찰결과(fig. 13-16)에서 각 실험군이 공통적으로 응집성과 혼합성의 파단양상을 주로 보였으며, 관상상아질에 레진이 부분적으로 부착된 양상과 더불어 상아세관 내에 레진 tag이 상아세관 벽과 긴밀하게 접착되어 있는 양상을 보여주는 것 등이 높은 인장접착강도를 나타낸 결과를 뒷받침해 주지만 대조군과 각 실험군간의 확실히 구분되는 파단양상의 차이는 보이지 않았다.

Aelitebond로 접착시킨 경우의 대조군(제 5군)과 실험군(제 6, 7 및 8군)사이에 유의성 있는 접착력의 차이는 나타나지 않았다(Table 2). benzalkonium chloride 수용액이 DSDM primer의 도포효율을 다소 향상시키는 것으로 FT-IR결과(Fig. 7 및 8)를 참고하여 추정할 수 있겠으나, 대조군이 2.9 ± 2.1 MPa의 인장접착강도를 보인데 비해 각 농도의 benzalkonium chloride 수용액을 적용시킨 결과 유의성은 인정되지 않았지만 인장접착강도가 2.0MPa 및 2.1MPa로 소폭 감소된 것은 DSDM primer의 특성상 금속이온을 통한 hydroxyapatite와의 결합은 용이하지 않을 것으로 보이며 콜라겐과의 수소결합과 물리적 interlocking에 그 접착력이 주로 의지할 수 밖에 없을 것으로 판단되며 따라서 benzalkonium chloride 수용액에 의한 콜라겐의 미약한 변화가 인장접착강도의 저하에 영향을 미친 것으로 추정할 수 있다. 또한 DSDM primer를 사용하는 Aelitebond

접착군의 인장접착강도가 NTG-GMA/BPDM primer를 사용하는 All-bond 2 접착군에 비해 대조군 및 각 실험군 모두에서 낮게 나타났는데 그 이유는 DSDM이 구조적으로 NTG-GMA에 비해 비록 carboxylic group이 하나 더 많아 수소결합의 빈도가 증가될 것으로 생각되지만 hydroxyl group과 amime group이 없어 금속 이온을 통한 hydroxyapatite와의 chelation이 어렵고 중심부에 위치한 벤젠환에 파이전자가 부족하며, 또한 NTG-GMA에 비해 수분과 잘 섞이지 않는 특성을 가져 primer의 침투 및 확산이 감소한 점등이 접착에 불리하게 작용한 것으로 생각된다. 주사전자 현미경을 통한 파 단양상의 관찰결과(fig. 17-20)에서 DSDM primer를 사용한 Aelitebond 접착군에서 상아 세관내에 파절된 채로 잔존하는 레진 tag의 수가 All-bond 2 접착군의 파단면 관찰상에 비해 적게 나타난 것 등이 이러한 접착력의 차이를 뒷받침하는 것으로 보인다. 또한 Aelitebond로 접착시킨 경우의 파단양상의 관찰결과(Table 3.)에서 대조군 및 각 실험군 모두에서 응집성 파단은 관찰되지 않았으며 혼합성 파단도 거의 없이 대부분이 부착성 파단양상을 보인 것 등을 종합해 보면 benzalkonium chloride 수용액의 적용이 DSDM계 primer 및 bonding resin을 포함하는 접착성 레진의 중합활성화에 직접적인 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

본 실험에서는 자연치 대신에 소(bovine)의 하악 전치를 실험대상으로 사용했는데, Nakamichi 등³¹⁾은 소의 치아와 사람의 치아에 세 종류의 세멘트와 두 종류의 복합레진으로 수복한 후 접착력을 비교한 결과 법랑질과 표층 상아질에서의 접착력이 소의 치아에서 약간 낮게 나타났지만 통계적으로 유의한 차이는 나타나지 않아 접착실험에서 소의 전치를 자연치 대용으로 사용할 수 있음을 보고하였다.

한편 상아질접착제를 평가하는 방법에는 변연누출을 검사하는 색소침투법, 방사선동위원소 침투법 및 미세간극측정법과 상아질과의 접착강도를 측정하는 전단접착강도측정법 및 인장접착강도측정법등이 있으며, 그 외에 산부식된 상아질에 대한 레진의 침투양상을 SEM

또는 TEM으로 관찰하고 FT-IR³²⁾, NMR³³⁾, UV spectroscopy 및 Raman spectroscopy^{34,35)} 등으로 표면을 분석하는 방법등이 있으나, 본 연구에서는 상아질접착제의 상아질에 대한 인장접착강도측정 및 Stereomicroscope와 SEM을 사용한 파단면관찰법 및 FT-IR을 이용한 표면분석법을 사용하였다. 본 연구에서 사용된 Fourier변환 적외선 흡수 분광측정법(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)은 입사광과 반사광의 에너지비에 의한 간섭없이 생체시편으로부터 spectra를 모을 수 있는 유용한 방법³²⁾으로 정성 및 정량분석에 널리 응용되고 있으며 유기화합물을 확인하는 용도로서 이용되는 분석법이다.

본 연구에서는 FT-IR 분석법 중 고체시료의 표면으로부터 직접 반사된 에너지를 분석하는 전반사법(ATR)을 사용하였으며, benzalkonium chloride 수용액의 적용에 따른 상아질 표면의 성상의 변화와 benzalkonium chloride 수용액 적용후에NTG-GMA/BPDM 및 DSDM primer를 도포하였을 때 나타나는 표면의 화학적 변화를 분석하고 그 결과를 benzalkonium chloride의 적용이 상아질접착제의 접착성능에 미치는 영향을 해석하는 보조자료로 사용했다.

본 연구에서 인장접착강도의 측정결과와 파 단양상의 주사전자 현미경적 관찰, 그리고 FT-IR을 사용한 전처리전후의 상아질 표면의 분석결과등을 통해서 볼 때 상아질 표면을 인산 수용액으로 처리한 후 benzalkonium chloride 수용액으로 습윤시키는 것은 NTG-GMA/BPDM계 및 DSDM계 상아질접착제의 primer 도포효과를 다소 증진시킨다는 간접적인 증거를 얻을 수 있었으나, benzalkonium chloride 수용액의 적용에 의해서 상아질 표면의 탈회층 내의 콜라겐의 미약한 변화가 일어날수 있다는 점을 확인할 수 있었다. 향후 benzalkonium chloride가 상아질 표면의 콜라겐에 미치는 영향에 대해 그리고 그 영향이 상아질접착제의 접착 성능과의 관계에 미치는 영향과 아울러 benzalkonium chloride의 임상적 적용방법등에 관한 더욱 심도있는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

V. 요 약

본 연구는 양이온 계면활성효과를 가져 소독제로 사용되고 있는 benzalkonium chloride 수용액을 상아질 표면에 대한 습윤용 처리제로 적용시킬 경우 상아질접착제의 접착성능에 미치는 영향을 관찰하기 위해 시행되었다. 소의 하악전치 80개를 8개군으로 분류하여 순면의 상아질을 노출시켜서 산처리한 후 물로 습윤 상태를 유지시킨 대조군과 0.1%, 0.5% 및 1% 농도의 benzalkonium chloride 수용액으로 습윤시킨 실험군으로 나누어 NTG-GMA/BPDM 계 상아질접착제인 All-bond 2와 DSDM계 상아질접착제인 Aelitebond를 각각 접착시킨 후 접착시험을 시행하였다. 상아질 표면을 10% 인산수용액으로 처리한 후 습윤과정을 거친 시편을 각 접착시스템의 primer와 bonding resin을 도포하고 Aelitefil 복합레진으로 접착시킨 후 항온조에서 24시간 방치한 뒤 인장접착강도를 측정하고, 상아질 표면 및 파단면의 양상을 주사전자 현미경으로 관찰하였으며 FT-IR을 사용하여 전처리 전후의 상아질 표면을 분석하여 다음의 결과를 얻었다.

1. NTG-GMA/BPDM계 상아질접착제(All-bond 2)로 접착시킨 경우 물로 습윤시킨 대조군에 비해 0.1% benzalkonium chloride 수용액으로 습윤시킨 군에서 유의하게 높은 인장접착강도를 보였으나($p < 0.05$), 0.5% 및 1.0% benzalkonium chloride 수용액으로 습윤시킨 군에서는 유의한 차이가 나타나지 않았다.
2. DSDM계 상아질접착제(Aelitebond)로 접착시킨 경우 물로 습윤시킨 대조군과 0.1%, 0.5% 및 1.0% benzalkonium chloride 수용액으로 습윤시킨 군 간의 인장접착강도의 유의한 차이는 없었다($p > 0.05$).
3. Benzalkonium chloride 수용액의 적용과 관계없이 전체적으로 NTG-GMA/ BPDM계 상아질접착제로 접착시킨 경우가 DSDM계 상아질접착제로 접착시킨 경우보다 인장접착강도가 높았으며, 파단양상의 관찰결과에서도 NTG-GMA /BPDM계 상아질접착

제를 사용한 경우는 응집성 및 혼합성 파단양상이, DSDM계 상아질접착제를 사용한 경우는 부착성 파단양상이 우세하였다.

4. 주사전자 현미경적 관찰상에서 benzalkonium chloride 수용액 적용 유무에 따른 각 상아질 표면의 primer 도포양상의 뚜렷한 차이는 관찰되지 않았으나, 상아질 표면에 대한 benzalkonium chloride 수용액 적용 전후의 FT-IR 분석결과 에서는 0.1% benzalkonium chloride 수용액으로 습윤 처리시킨 군이 대조군에 비해 NTG-GMA/BPDM 및 DSDM primer의 도포효과를 다소 향상시킨 소견이었다.

참고문헌

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. : Adhesive bonding of various material to hard tissues. IV. Bonding to dentin, enamel, and fluororapatite improved by the use of a surface active comonomers, *J. Dent. Res.*, 44 : 906-911, 1965.
3. Stenfort, J., Deblauwe, B. M., and Beertsen, w. : The inorganic components of cementum and enamel related dentin in the rat incisor, *J. Dent. Res.*, 69 : 1287-1292, 1990.
4. Gwinnett, A. J. : The morphologic relationship between dental resins and etched dentin, *J. Dent. Res.*, 56 : 1155-1160, 1977.
5. Pashley, D. H., Michelich, V., and Kehl, T. : Dentin permeability : effects of smear layer removal, *J. Prosthet. Dent.*, 46 : 531-537, 1981.
6. Baire, R. E. : Principle of adhesion, *Oper. Dent. supplement*, 5 : 1-9, 1992.
7. Erickson, R. L. : Surface interaction of dentin adhesive materials, *Oper. Dent. supp-*

- lement, 5 : 81-94, 1992.
8. Bowen, R. L. : Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissue. II : Bonding to dentin promoted by a surface-active comonomer, *J. Dent. Res.*, 44 : 895-902, 1965.
 9. Suh, B. I. : All bond : fourth generation dentin bonding system, *J. Esthet. Dent.*, 3 : 139-147, 1991.
 10. Kanca, J. : Resin bonding to wet substrate. I. Bonding to dentin, *Quint. Int.*, 23 : 39-41, 1992.
 11. Tay, F. R., Gwinnet A. J., Pang, K. M., and Wei, H. Y. : Structural Evidence of a Sealed Tissue Interface with a Total-etch Wet-bonding Technique in vivo, *J. Dent. Res.*, 73 : 629-636, 1994.
 12. 손강하, 박진훈, 조규중 : 상아질 표면의 건조에 따른 습윤상태가 레진세멘트의 접착에 미치는 영향, *대한치과보존학회지*, 20 : 97-112, 1995.
 13. Laskin, D. M. : *Oral and Maxillofacial surgery*, Mosby Co., 1985. pp.348-350
 14. McGhee, J. R., Michalek S. M., and Cassell G. H. : *Dental Microbiology*, Harper & Row pub., 1982. pp.171-188
 15. Nakanishi, K., and Solomon, P. H. : *Infrared Absorption Spectroscopy*, HD Inc., 1977. pp.10-57
 16. 이희주, 허 복 : pH, 온도 및 시간이 수산화인회석의 합성에 미치는 영향, *대한치과보존학회지*, 19 : 27-44, 1994.
 17. Edler, T. L., Krikorian, E., and Thompson, V. P. : FT-IR analysis of dentin and dentin bonding agents, *J. Dent. Res.*, 70(Spec Iss) : 458, 1991.
 18. 박만기 : *분광학적 분석입문*, 도서출판 자유아카데미, 1984. pp.13-77
 19. Fresenius, W., Huber, J. F. K., Pungor, E., Rechnitz, G. A., Simon, W., and West, Th. S. : *Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds*, 2-edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1989. pp.15-1265
 20. Gerzina, T. M., and Hume, W. R. : Effect of Hydrostatic Pressure on the Diffusion of Monomers through Dentin in vitro , *J. Dent. Res.*, 74 : 369-373, 1995.
 21. Nakabayashi, N., Nakamura, M., and Yasuda, N. : Hybrid layer as a Dentin-Bonding Mechanism, *J. Esthet. Dent.*, 3 : 133-138, 1991.
 22. Kanka, J. K. : Improving bond strength through acid etching of dentin and bondign to wet dentin surfaces, *JADA.*, 123 : 35-43, 1992.
 23. Gwinnett, A. J. : Dentin bond strength after air drying and rewetting. *Am. J. Dent.*, 7 : 144-148, 1995.
 24. 이광원, 박수정, 손호현 : 산 표면처리후 상아질과 범랑질 표면의 습윤이 결합강도에 미치는 영향, *대한치과보존학회지*, 20 : 328-341, 1995.
 25. Katzung, B. G. : *Basic and Clinical Pharmacology*, 4 edition, Appleton & Lange Co., 1989. pp.612-616
 26. Windholz, M., Budavari S., Stroumtsos L. Y., and Fertig M. N. : *The Merck index*, 9 edition, Merck & Co. Inc., 1976. p.1065
 27. Ruyter, I. E. : *The Chemistry of Adhesive Agents*, *Oper. Dent. Supplement*, 5 : 32-43, 1992.
 28. Bowen, R. L., Cobb, E. N., and Parson, J. E. : Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues : Improvement in bond strength to dentin, *J. Dent. Res.*, 61 : 1070-1076, 1982.
 29. Barkmeier, W. W., Suh, B. I., and Cooley, R. L. : Shear bond strength to dentin and Ni-Cr-Be alloy with the All-bond universal adhesive resin, *J. Esthet. Dent.*, 3 : 148-153, 1991.
 30. Van Meerbeek, B., Dhém, A., Goret-Nicaise, M., Braem, M., Lambrechts, P., and

- Vanherle, G. : Comparative SEM and TEM examination of the ultrastructure of resin-dentin interdiffusion zone, *J. Dent. Res.*, 72 : 495–501, 1993.
31. Nakamichi, I., Iwaku, M., and Fusayama, T. : Bovine teeth as possible substitutes in the adhesion test, *J. Dent. Res.*, 62 : 1076–1081, 1983.
32. Spencer, P., Byerley, T., Marshall, L., Eick, D., and Witt, J. : Dentin/Adhesive Surface Characterization using FT-IR Photoacoustic Spectroscopy, *Dent. Mater.*, 8 : 10–15, 1992.
33. Wolinsky, L. E., Armstrong, R. W., and Seghi, R. R. : The Determination of Ionic Bonding Interactions of N-Phenyl Glycine and N-(2-hydroxy-3-methacryloxypropyl Glycine as Measured by Carbon-13 NMR Analysis, *J. Dent. Res.*, 72 : 72–77, 1993.
34. Van Meerbeek, B., Mohrbacher, H., Celis, J. R., Roos, J. R., 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.
35. Shin, W. S., Li, X. F., Schwaetz, B., Wunder, S. L., and Baran, G. R. : Determination of the degree of cure of dental resin using Raman and FT-Raman spectroscopy, *Dent. Mater.*, 9 : 317–324, 1993.

Explanation of figures

- Fig. 9. Scanning electron microscopy of an acid-etched bovine dentin surface which were remoistured with water and primed with NTG-GMA/BPDM primer. The primed dentin surface was even and the dentinal tubule was partially obturated. ($\times 2,000$)
- Fig. 10. Scanning electron microscopy of an acid-etched bovine dentin surface which were remoistured with 0.1% benzalkonium chloride solution and primed with NTG-GMA/BPDM primer. The primed dentin surface was clear and dentinal tubule was nearly obturated with the primer. ($\times 2,000$)
- Fig. 11. Scanning electron microscopy of an acid-etched bovine dentin surface which were remoistured with water and primed with DSDM primer. The primed dentin surface was even and the dentinal tubule was partially obturated. ($\times 2,000$)
- Fig. 12. Scanning electron microscopy of an acid-etched bovine dentin surface which were remoistured with 0.1% benzalkonium chloride solution and primed with DSDM primer. The primed dentin surface was clean and the dentinal tubule was nearly covered with primer ($\times 2,000$)
- Fig. 13. Scanning electron microscopy of fractured dentin surface which were remoistured with water and primed with NTG-GMA/BPDM primer before bonding. Mixed failure mode was seen. The surface of adhesive failure mode demonstrate broken resin tags in the dentinal tubules and irregular resin chip on the intertubular dentin. ($\times 2,000$)
- Fig. 14. Scanning electron microscopy of fractured dentin surface which were remoistured with 0.1% benzalkonium chloride solution and primed with NTG-GMA/BPDM primer before bonding. Mixed failure mode was seen. The surface of adhesive failure mode demonstrate broken resin tags attached to the tubular wall and rough resin chips attached to the surface of the intertubular dentin. ($\times 2,000$)
- Fig. 15. Scanning electron microscopy of fractured dentin surface which were remoistured with 0.5% benzalkonium chloride solution and primed with NTG-GMA/BPDM primer before bonding. Mixed failure mode was also seen. The surface of adhesive failure mode demonstrate broken resin tags in tubules and rough resin chips attached the surface of intertubular dentin. ($\times 2,000$)
- Fig. 16. Scanning electron microscopy of fractured dentin surface which were remoistured with 1% benzalkonium chloride sol'n and primed with NTG-GMA/BPDM primer before bonding. Mixed failure mode was seen. The surface of cohesive failure mode demonstrate the feature of brittle fracture. ($\times 2,000$)
- Fig. 17. Scanning electron microscopy of fractured dentin surface which were remoistured with water and primed with DSDM primer before bonding. Adhesive failure mode was seen. The surface demonstrate not many of broken resin tags in dentinal tubules. ($\times 2,000$)
- Fig. 18. Scanning electron microscopy of fractured dentin surface which were remoistured with 0.1% benzalkonium chloride solution and primed with DSDM primer before bonding. Adhesive failure mode was seen. The surface demonstrate resin tags

attached to dentinal tubular wall rarely seen. ($\times 2,000$)

Fig. 19. Scanning electron microscopy of fractured dentin surfaces which were remoistured with 0.5% benzalkonium chloride solution and primed with DSDM primer before bonding. Adhesive failure mode was seen. The surface demonstrate denuded intubular dentin which has low resin chips attached to. ($\times 2,000$)

Fig. 20. Scanning electron microscopy of fractured dentin surfaces which were remoistured with 1% benzalkonium chloride solution and primed with DSDM primer before bonding. Adhesive failure mode was also seen. The surface demonstrate small quantity of resin tags broken and retained in dentinal tubules. ($\times 2,000$)

논문 사진 부도(1)

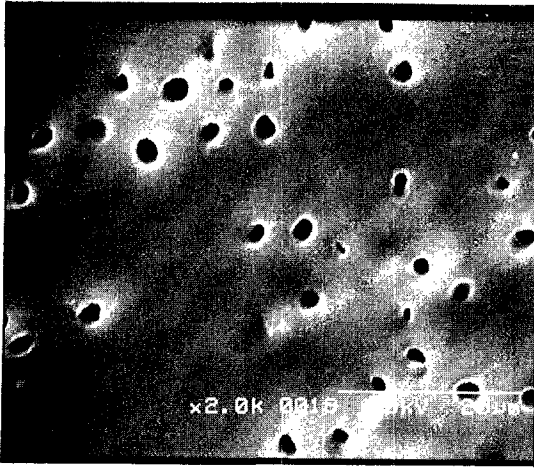


Fig. 9



Fig. 10



Fig. 11

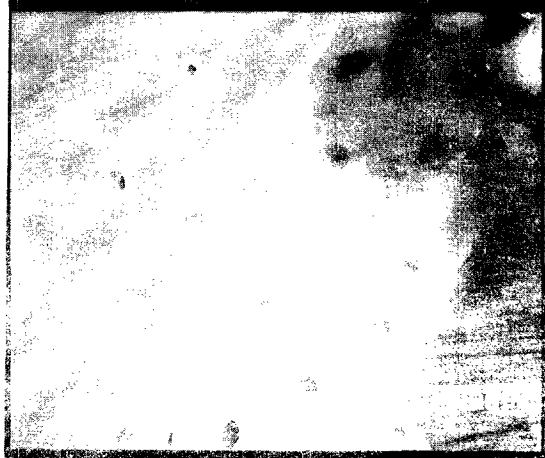


Fig. 12



Fig. 13



Fig. 14

논문 사진 부도(II)

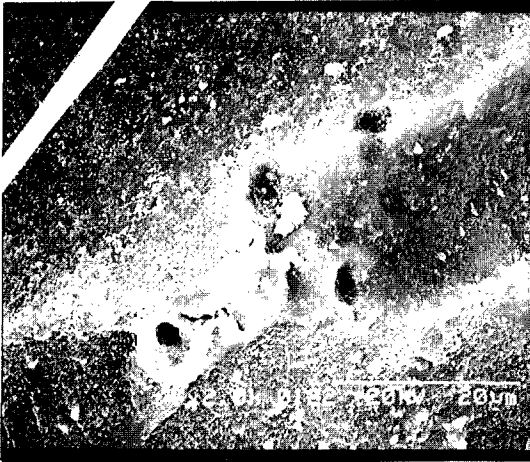


Fig. 15

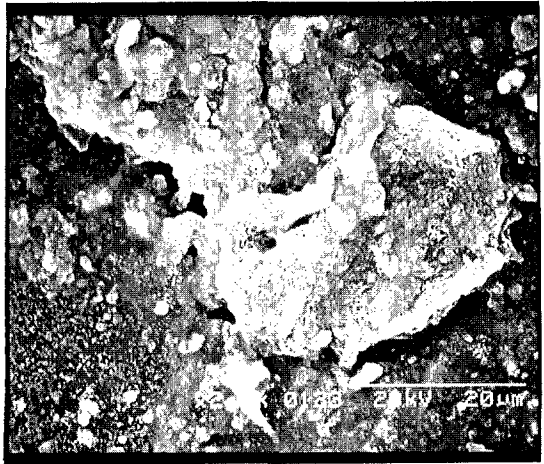


Fig. 16

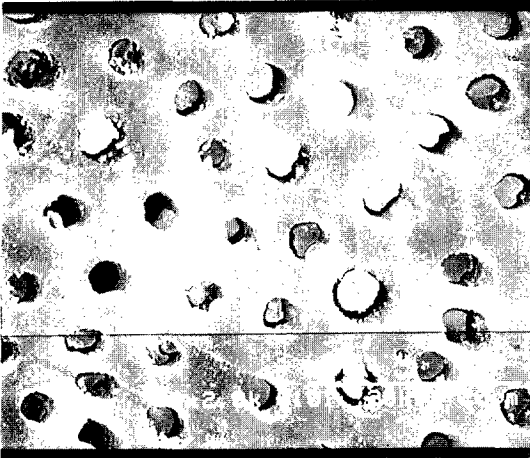


Fig. 17

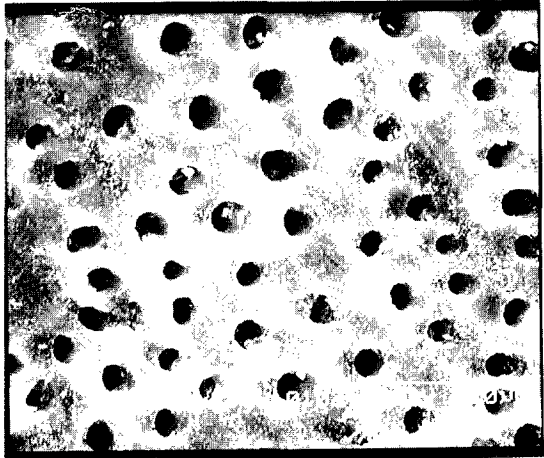


Fig. 18

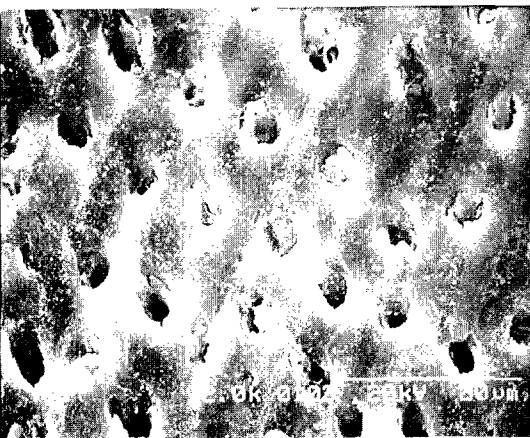


Fig. 19

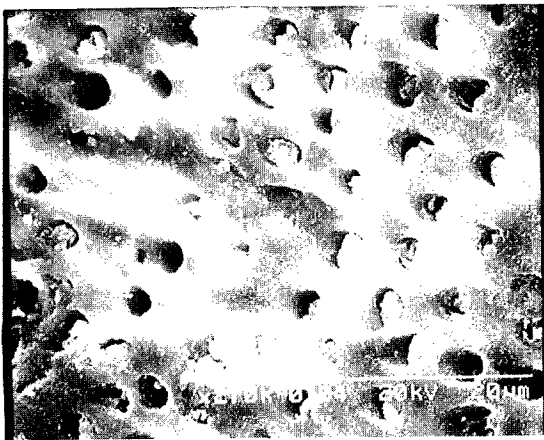


Fig. 20