

법랑질표면에서 폴리아크릴산용액 농도와 황산이온 농도가 결정형성에 미치는 영향

김 주 형 · 이 기 수

교정장치의 직접부착을 위하여 일반적으로 사용되고 있는 산부식법의 대체가능 방법중 하나는 결정형성법이며, 폴리아크릴산과 황산이온은 결정형성액의 주요 물질로 알려져 왔다. 이 연구는 황산이온농도와 폴리아크릴산의 농도변화가 결정형성에 미치는 영향을 관찰하여 결정형성용액에 관한 기초자료를 획득하기 위하여 시행되었다.

분자량 5,000의 폴리아크릴산을 10%, 20%, 30% 및 40%용액으로 만들고, 각각의 용액에 황산이온 농도가 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.5M 및 1.0M이 포함되는 총 20가지의 실험용 결정형성용액을 제조하고, 이들을 법랑표면에 60초간 반응시킨 후, 주사전자현미경 사진을 촬영하여 결정 피복도, 결정 길이 및 결정형태 분포의 균일성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리아크릴산 용액은 법랑질 표면을 경미하게 부식시켰으며, 농도에 따른 부식효과의 차이는 없었다.
2. 폴리아크릴산의 농도는 결정형성에 적은 영향을 미쳤다. 특히 20% - 40%사이의 폴리아크릴산 용액은 결정형성에 영향을 미치지 않았다.
3. 황산이온 농도는 결정형성의 주요인자이다. 0.2M이상의 황산이온이 포함된 폴리아크릴산 용액에서 결정이 형성되었다.
4. 20%~40% 폴리아크릴산 용액에 포함된 황산이온농도가 결정 피복도에 미치는 영향은 황산이온 농도가 어느한도까지 증가하면 결정 피복도도 증가하나 그 이상에서는 감소하는 경향으로 나타났다. 이 실험에서는 0.5M 황산이온이 포함된 실험용액이 가장 높은 결정 피복도를 나타냈으며, 최대의 결정 피복도를 나타내는 황산이온 농도는 0.5M, 혹은 0.5M에서 1.0M사이에 있을 것으로 추정되었다.
5. 폴리아크릴산 용액내의 황산이온 농도가 증가할수록 결정길이는 작아지는 경향을 보였다.
6. 폴리아크릴산 용액내의 황산이온 농도는 결정 형태의 분포에 영향을 미친다. 황산이온의 농도가 낮을수록 spherulitic형 배열의 결정형성이 증가하고, 황산이온농도가 증가하면 무정형 배열의 결정형성이 증가하는 경향을 보였다.
7. 이 연구에서 가장 양호한 실험용 결정형성용액은 0.5M 황산이온이 포함된 30% 폴리아크릴산 용액이었다.

(주요단어 : 결정형성, 황산이온 농도, 폴리아크릴산 농도)

I. 서 론

교정용 브라켓을 치면에 부착시키는 방법은 스테인레스 스틸 밴드를 인산아연 시멘트로 치아에 고정

하는 전통적 방법이 있으나, Buonocore¹⁾가 인산에 의한 법랑질 표면의 산부식법을 소개한 이후로, 현재에는 산부식액과 콤포짓레진의 연구개발에 의하여 인산액으로 법랑질을 부식시키고 콤포짓레진으로 브라켓을 치면에 직접 접착하는 인산부식법이 치과교정 영역에서 보편적으로 사용되고 있다. 그러나, 산부식

¹⁾ 경희대학교 치과대학 교정학교실

²⁾ 경희대학교 치과대학 교정학교실

법에 의한 직접접착법은 브라켓의 접착과 제거중에 몇가지의 의원성 손상, 즉 법랑질 손상^{2,3,4,5)}, 법랑질 미세파절⁶⁾, 법랑질 변색이나 국소적 착색^{7,8)}, 치태부착물의 증가^{6,8)}, 등이 보고되어 왔다.

산부식법에 의한 의원성 손상을 대체할 방법으로 서, 지금까지 연구가 진행중인 것중 하나는 법랑질과 화학적 결합을 하면서 불소를 유리하는 글라스아이오노머 시멘트로 브라켓을 직접 접착하는 방법이고^{9,10,11)}, 다른 하나는 법랑질 표면과 화학적 결합을 하는 결정을 법랑질 표면에 형성시키고 브라켓을 직접 접착하는 방법이 보고되어왔다.

산부식법의 대체 방법으로서 가능성을 보이는 결정형성 접착법(crystal bonding system)의 연구 배경은 Smith¹²⁾가 산화아연과 폴리아크릴산(polyacrylic acid)용액이 주성분인 징크 폴리카복실 시멘트와 치아 법랑질사이에 화학적 결합력이 있음을 보고하고, Mizrahi 와 Smith¹³⁾는 구강내에서 이 시멘트를 이용하여 교정용 브라켓을 법랑질에 직접부착하여 부분적으로 성공하였으며, Beech¹⁴⁾는 폴리아크릴산이 법랑질 칼슘과의 상호작용으로 폴리카복실산의 카복실기가 이온화하여 법랑질 칼슘과 이온결합함을 보고한 이후부터이다. 이에 관한 연구를 더 진행한 Smith와 Cartz¹⁵⁾는 잔류 황산이온을 포함하는 폴리아크릴산액은 법랑질과 반응하여, 법랑질과 화학적 결합을 하는 백색의 spherulitic한 황산칼슘 소결정을 생성함을 입증하였고, Maijer와 Smith¹⁶⁾, Smith 들^{17,18)}은 브라켓의 인장결합강도는 구강내 환경에서 나오는 힘을 충분히 견딜수 있다고 보고하고, Shaffer¹⁹⁾는 브라켓의 전단결합강도가 인산부식법에 의한 것과 동일하다고 하였으며, Maijer 와 Smith²⁰⁾은 임상실험 보고를 통하여 가능성있는 대체방법이라고 보고하였다. 그러나 McPhee들²¹⁾, Artun과 Bergland²²⁾, Farkuhqr²³⁾, Read 들²⁴⁾, Beech와 Russell²⁵⁾ Maskeroni 들²⁶⁾, Knox 와 Jones²⁷⁾는 결정형성법의 브라켓 결합강도는 산부식법에 의한 것보다 작고, 구강내에서의 브라켓 탈락율은 더 높으므로 산부식법의 대체방법으로는 아직 부적당함을 시사하였다.

지금까지 보고된 결정형성용액에 관한 구체적 자료는 부족한 편이며 우리나라에는 이에 관한 연구가 없었다. 이 연구의 목적은 결정형성용액의 주요 물질로 보고된 일종의 폴리아크릴산(분자량 5,000)용액의 농도와 황산이온 농도를 변수로 하여 실험용 결정형성용액을 제조하고, 황산이온 농도와 폴리아크릴산의 농도변화가 결정형성에 미치는 영향을 관찰하여 결

정형성용액에 관한 기초자료를 획득하기 위하여 시행되었다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험 재료

분자량이 5,000인 50% 폴리아크릴산(polyacrylic acid, Aldrich Chemical Co. Inc. USA)과 96%의 황산(sulfuric acid, Junsei Chemical Co. Ltd., Japan)을 시약으로 사용하였다. 폴리아크릴산을 증류수로 희석하여 10%, 20%, 30%, 40%용액을 만들고, 각각의 용액에 황산이온농도가 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.5M 및 1.0M이 되도록하여 Table 1과 같이 총 20개의 실험용 결정형성용액을 제조하였다.

2. 실험 방법

1) 시편과 결정형성방법

실험에 사용된 치아는 교정치료 목적으로 최근에 발거한 사람 제 1 소구치이며, 발거직후 생리식염수에 담구어 냉장 보관하였던 치아이다. 치근을 잘라내고, 치관은 근원심축으로 분리하였으며, 분리된 협측 혹은 설측 치관을 주사전자현미경용 알루미늄 스텝에 고정하였다. 일정한 량의 실험용 결정형성용액이 일정한 법랑질 표면과 접촉하게 하기 위하여 직경 3mm의 원형 접착테이프를 치면에 부착하고 나머지 치면은 레진으로 덮은 후, 원형 접착테이프를 제거하여 치면을 노출시키고, 로빈슨 브러쉬와 퍼미스 물반죽으로 세척하여 시편을 준비하였다.

각 실험용 결정형성용액당 10개의 시편을 무작위로 배정하고, 실험용 결정형성용액 0.3ml를 준비된 치면에 60초간 반응시키고, 치과용 시린지(3 way syringe)로 수압을 약하게 하여 15초간 수세하고, 더운 공기로 건조하여 시편을 완성하였다.

또한, 황산이온 농도를 포함하지 않은 폴리아크릴산 용액이 법랑질 표면에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 10%, 20%, 30% 및 40%의 폴리아크릴산용액당 각각 시편 3개씩을 배정하고 동일한 처리를 하였다.

2) 주사전자현미경적 관찰

실험용액으로 처리된 시편을 임계점온도 건조기(HCP-2, Hitachi Co, Japan)로 건조하고, 금증착기(Eiko Engineering Co., Japan)로 금증착한 후, 가속

Table 1. Experimental crystal growth solutions.

Code	Concentration of polyacrylic acid (%)	Concentration of sulfate ion (M)	pH
S11	10	0.1	1.39
S12	10	0.2	1.82
S13	10	0.3	0.54
S14	10	0.5	0.29
S15	10	1.0	0.23
S21	20	0.1	1.35
S22	20	0.2	0.81
S23	20	0.3	0.55
S24	20	0.5	0.28
S25	20	1.0	0.10
S31	30	0.1	1.34
S32	30	0.2	0.71
S33	30	0.3	0.49
S34	30	0.5	0.24
S35	30	1.0	0.0
S41	40	0.1	1.33
S42	40	0.2	0.59
S43	40	0.3	0.48
S44	40	0.5	0.22
S45	40	1.0	0.0

전압 200 Kv 하에서 주사전자현미경 (S-2300, Hitachi Co., Japan) 으로 관찰하였다.

법랑질 표면의 관찰은 Pizarro 들²⁸⁾의 방법에 따랐으며, 전반적인 법랑질표면을 관찰한 후, 대표적인 소견을 보이는 부위에서 각 시편당 500배 사진과 1,500배 사진 각 1매씩의 전자현미경사진을 얻은 후, 결정 피복도와 결정길이의 평균위치 및 결정형태의 균일성을 다음과 같이 평가하였다.

3) 결정피복도(degree of crystal coverage)의 평가

폴리아크릴산 농도가 동일한 결정형성용액을 한 군으로 묶고, 각 군에서 황산이온 농도에 따른 결정 피복도를 관찰하였으며, 황산이온 농도가 동일한 결정형성용액을 한 군으로 묶고, 각군에서 폴리아크릴산 용액의 농도가 결정 피복도에 미치는 영향을 관찰하였다.

결정 피복도의 평가는 500배 전자현미경 사진중에서 무작위로 1매를 선택하고, 10개의 동일 면적으로 분할된 아세테이트지 그리드를 사진위에 놓고, 각 분

할면적에서 결정 피복의 정도에 따라 다음과 같이 평가하였다.

- 0 점: 결정이 없거나 결정흔적이 있음
- 1 점: 피복도가 50% 미만
- 2 점: 피복도가 50% 이상이지만 불완전한 피복
- 3 점: 완전한 피복

각 분할면적에서 얻은 점수를 모두 합하여 결정 피복도로 하였으며, 완전 피복된 시편은 30점이 된다. 이러한 평가는 3명의 관찰자가 1주이상의 간격으로 2회 시행하였다.

통계는 군별로 관찰자간의 오차, 결정 피복도의 평균치, 최소 최대치, 중간수(median) 및 95%의 신뢰구간을 산출하였고, 각 군에서 변수에 따른 결정피복도의 차는 Mann-Whitney test로 검정하였다. 또한, 전체 실험용 결정형성용액을 대상으로 Tukey's studentized range (honestly significant difference) test를 시행하여 결정피복도의 순위별 차이를 관찰하였다.

4) 결정 길이(crystal length)의 평가

결정 길이는 폴리아크릴산 용액농도가 동일한 것을 한 개의 군으로 묶어 10% 폴리아크릴산 군, 20% 폴리아크릴산 군, 30% 폴리아크릴산 군, 40% 폴리아크릴산 군으로 나누고, 각각의 폴리아크릴산 농도에서 황산이온 농도의 변화가 결정의 길이에 미치는 영향을 평가하였다.

평가방법은 1,500배 주사전자현미경 사진을 결정의 길이가 긴 것부터 작아지는 순서로 배열하고 가장 긴 것을 1번으로 번호를 주었다. 관찰은 3인의 관찰자가 1주이상의 간격으로 2회 평가하여 각 실험용액마다 결정길이의 평균위치(mean position)를 산출하였다. 결정 길이의 평균위치는 6 회 관찰번호의 총합을 6으로 나눈 값이다.

통계는 결정길이의 평균위치, 범위, 중간수 및 95% 신뢰한계를 산출하고, 평균위치의 비교는 Kruskal-Wallis test를 시행하였으며, 관찰자간의 관찰오차는 Kendall Tau correlation coefficient로 평가하였다.

5) 결정형태의 균일성(consistency of crystal morphology) 평가

폴리아크릴산 용액의 농도가 동일한 것을 1개군으로 묶고, 각각의 군에서 황산이온의 농도가 결정형태의 균일성에 미치는 영향을 평가하였다.

관찰방법은 1,500배 주사전자현미경사진을 무작위

Table 2. Degree of crystal coverage on the enamel surface for the experimental crystal growth solutions grouped in the same concentration of polyacrylic acid.

Crystal solutions			Mean	SD	Range(min-max)	Median	95% confidence level
Code	PAA (%)	Sulfate ion (M)					
S12	10	0.2	7.30	4.48	19 (1 - 20)	7.0	6.14 - 8.45
S13		0.3	21.90	3.96	18 (12 - 30)	21.0	20.87 - 22.92
S14		0.5	22.01	4.68	21 (9 - 30)	22.0	20.81 - 23.22
S15		1.0	22.43	5.39	20 (10 - 30)	22.5	21.04 - 23.82
S22	20	0.2	15.91	5.80	23 (2 - 25)	18.0	14.42 - 17.41
S23		0.3	25.27	3.42	10 (20 - 30)	25.0	24.38 - 26.15
S24		0.5	27.02	3.41	11 (19 - 30)	28.5	26.13 - 27.89
S25		1.0	22.17	5.44	20 (10 - 30)	21.0	20.75 - 23.57
S32	30	0.2	17.87	3.51	16 (9 - 25)	19.0	16.96 - 18.77
S33		0.3	25.47	3.61	10 (20 - 30)	25.0	24.53 - 26.39
S34		0.5	28.92	1.36	5 (25 - 30)	29.0	28.56 - 29.27
S35		1.0	27.28	3.73	22 (8 - 30)	28.0	26.32 - 28.24
S42	40	0.2	16.10	4.70	21 (4 - 25)	17.0	14.88 - 17.31
S43		0.3	25.58	3.73	12 (18 - 30)	25.5	24.62 - 26.45
S44		0.5	29.35	1.38	8 (22 - 30)	30.0	28.99 - 29.70
S45		1.0	28.28	3.38	14 (16 - 30)	30.0	27.41 - 29.16

* Difference of degree of crystal coverage in a group of same concentration of polyacrylic acid are tested by Mann-Whitney test at the significant level of p<0.01.

Difference in the 10% polyacrylic acid group: S12 < S13 ≈ S14 ≈ S15

Difference in the 20% polyacrylic acid group: S22 < S23 < S25 < S24

Difference in the 30% polyacrylic acid group: S32 < S33 < S35 < S34

Difference in the 40% polyacrylic acid group: S42 < S43 < S45 ≈ S44

로 섞어 놓고, 유사한 형태와 배열을 가진 사진을 아래와 같이 분류하고, 동일한 형의 출현 빈도를 평가하였다. 결정형태의 균일성은 spherulitic형 배열과 무정형 배열로 나누고, 길이는 결정 길이의 대중소, 결정 끝의 형태에 따라 평가하였다.

- 1 형 : spherulitic형 배열과 긴 결정
- 2 형 : spherulitic형 배열과 중간길이 결정
- 3 형 : 무정형 배열과 짧고 예리한 결정
- 4 형 : 무정형 배열과 짧고 뭉뚱한 결정

폴리아크릴산용액의 농도가 동일한 각 실험용 결정성장용액군에서 각 형의 출현 빈도수를 기록하였

으며, 3명의 관찰자가 2회 관찰하였다. 관찰치는 Chi square test로 차의 유의성을 검정하였다.

III. 연구 성적

1. 폴리아크릴산의 법랑질 부식효과

황산이온이 포함되지 않은 10%, 20%, 30% 및 40%의 폴리아크릴산 0.3ml를 법랑질 표면에 60초간 반응시켰을 때 법랑질표면은 경미한 부식조건을 보였으며, 농도에 따른 부식정도의 차이는 식별할 수 없었다 (Fig. 2).

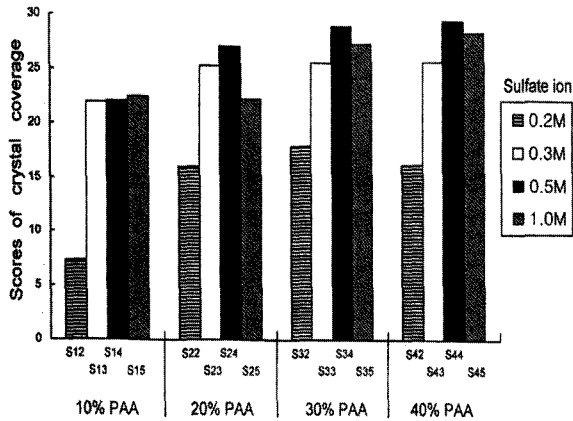


Fig. 1. Histogram of the mean crystal coverage on the enamel surface for the same concentration of polyacrylic acid.

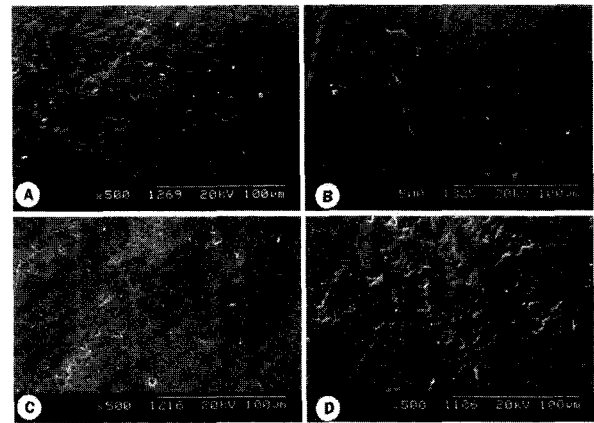


Fig. 2. SEM photographs of etching effect of 10% (A), 20%(B), 30%(C) and 40%(D) polyacrylic acid solutions on the enamel surface.

2. 실험용 결정형성용액의 결정형성

황산이온농도가 0.1M이 포함된 실험용 결정성장용액 S11, S21, S31, S41은 법랑질표면에 결정을 형성하지 않고, 단지 법랑질 표면을 경미하게 부식시켰으며, 부식소견은 황산이 포함되지 않은 폴리아크릴산 용액에 의한 것과 유사하였다. 따라서 이하의 연구 성적 평가에서는 이들 용액의 자료를 제외시켰다. 그외의 실험용 결정형성용액으로 처리된 법랑질 표면에서 육안적으로 다소의 유백색 거친 표면을 관찰할 수 있었고, 주사전자현미경하에도 법랑질 표면에 전반적으로 산재하는 결정을 관찰할 수 있었다.

3. 결정 피복도의 평가

실험용 결정성장용액이 법랑질 표면에 형성한 결정 피복도는 황산이온 농도의 변화가 미치는 영향과 폴리아크릴산 용액농도의 변화가 미치는 영향으로 구분하여 관찰하였다. 법랑질 표면을 완전히 피복한 결정 피복도의 평가 점수는 30점이다. 관찰자간의 관찰오차를 분산분석에 의한 5%의 유의수준에서 검정한 결과 관찰자간의 유의차는 없었다.

황산이온 농도의 변화가 결정 피복도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, 동일 농도의 폴리아크릴산 용액군으로 구성된 실험용 결정형성용액의 결정피복도를 Table 2와 Fig. 1에 제시하였으며, 각 군내의 차이는 유의수준 $p < 0.01$ 에서 Mann-Whitney test로 검정하였다. 또한 각 군의 대표적인 주사전자현미경사진

을 Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6에 제시하였다. 10% 폴리아크릴산으로 구성된 실험용액군의 결정 피복도는 $S12 < S13 \approx S14 \approx S15$ 이었으며, 0.2M 황산이온 농도에서 가장 작고 0.3M, 0.5M 및 1.0M 황산이온 농도에서는 유사하였다. 20% 와 30%의 폴리아크릴산 용액으로 구성된 실험용액군의 결정 피복도는 각각 $S22 < S23 < S25 < S24$ 와 $S32 < S33 < S35 < S34$ 로 나타났으며, 양군 모두 황산이온 농도가 0.2M, 0.3M, 1.0M, 0.5M 순으로 증가하였다. 40% 폴리아크릴산 용액으로 구성된 실험용액군의 결정 피복도는 $S42 < S43 < S44 \approx S45$ 로 나타나, 결정피복도는 황산이온이 0.2M, 0.3M, 1.0M, 0.5M의 순서로 증가하나, 0.5M과 1.0M 용액은 유사하였다.

폴리아크릴산 농도가 결정피복도에 미치는 영향은 Table 3과 Fig. 7에 제시하였다. 각 군내에서 폴리아크릴산 농도에 따른 결정 피복도의 차이는 유의수준 $p < 0.01$ 에서 Mann-Whitney test로 검정하였다. 황산이온 농도가 0.2M인 군, 0.3M인 군 및 0.5M인 군 각각의 결정 피복도는 $S12 < S22 \approx S42 \approx S32$, $S13 < S23 \approx S33 \approx S43$ 및 $S14 < S24 \approx S34 \approx S44$ 로 나타나 모두 유사한 경향을 보였다. 즉, 10% 폴리아크릴산에서 결정 피복도가 가장 적고, 20%, 30% 및 40% 폴리아크릴산은 유사한 결정 피복도를 나타냈다. 황산이온이 1.0M인 실험용액군의 결정피복도는 $S15 \approx S25 < S35 \approx S45$ 로 나타나 10%와 20%의 폴리아크릴산액에서 유사하고, 30%와 40% 폴리아크릴산액에서 유사하였으며, 전자는 후자보다 적었다. 이러한 결과는 10%의 폴리아크릴산 용액을 포함

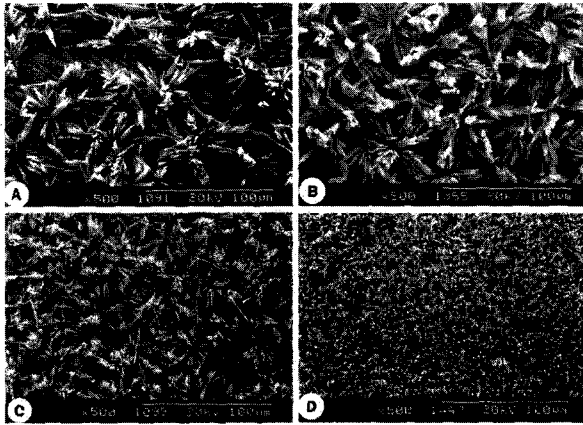


Fig. 3. SEM photographs of the crystal coverage for the experimental crystal growth solutions (S12, S13, S14, S15) of 10% polyacrylic acid solution containing 0.2M(A), 0.3M(B), 0.5M(C), and 1.0 M(D) sulfate

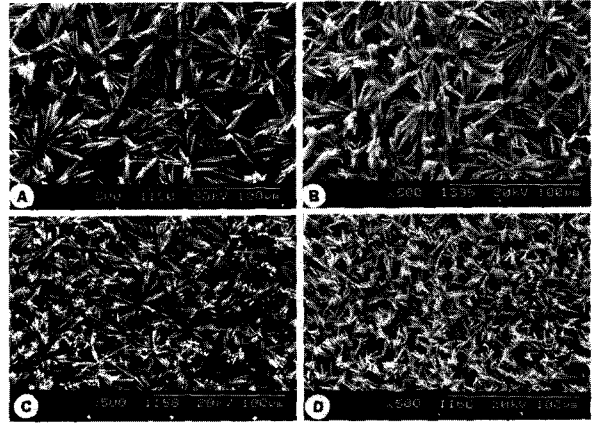


Fig. 5. SEM photographs of the crystal coverage for the experimental crystal growth solutions (S32, S33, S34, S35) of 30% polyacrylic acid solution containing 0.2M(A), 0.3M(B), 0.5M(C), 1.0M(D) sulfate ion.

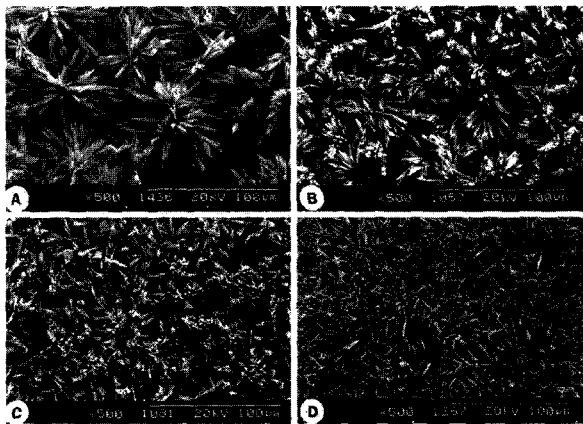


Fig. 4. SEM photographs of the crystal coverage for the experimental crystal growth solutions (S22, S23, S24, S25) of 20% polyacrylic acid solution containing 0.2 M(A), 0.3 M(B), 0.5M(C), 1.0 M(D) sulfate ion.

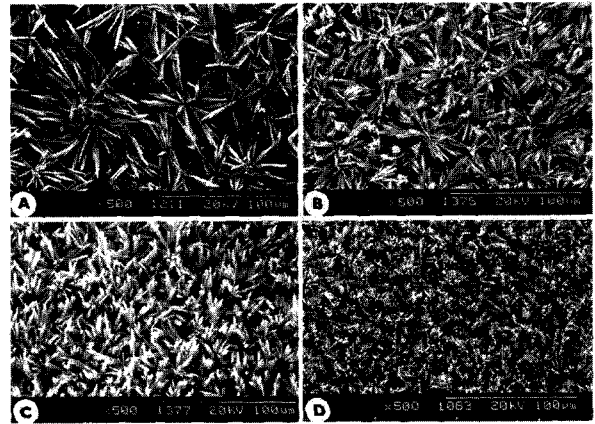


Fig. 6. SEM photographs of the crystal coverage of the experimental crystal growth solutions (S42, S43, S44, S45) of 40% polyacrylic acid solutions containing 0.2M(A), 0.3M (B), 0.5M(C), 1.0M(D) sulfate ion.

하는 실험용 결정형성용액은 결정 피복도가 최소이었고, 20% ~ 40%의 폴리아크릴산 농도는 결정피복도에 거의 영향을 미치지 못한 것으로 나타났다.

이상의 결과를 총괄하며, 결정 피복도는 결정형성용액속의 황산이온 농도, 폴리아크릴산 농도 및 이들의 교호작용에 의하여 영향을 받는다. 결정형성에 주요 영향을 미치는 인자는 결정형성용액속의 황산이온 농도이며, 폴리아크릴산 용액의 농도는 20% -

40%이면 결정형성에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

실험용 결정형성용액이 만든 결정 피복도의 등급간 순위 결정을 하기위하여 Tukey's studentized range (honest significance difference) test를 유의수준 5%에서 시행한 결과를 Table 4에 제시하였다. 결정 피복도가 가장 높은 실험용 결정형성 용액은 S44, S34 및 S45이며, 통계적 유의차는 없으나 급간의 차

Table 3. Degree of crystal coverage on the enamel surface for the experimental crystal growth solutions grouped in the same concentration of sulfate ion.

Crystal solutions			Mean	SD	Range(min-max)	Median	95% confidence level
Code	PAA (%)	Sulfate ion(M)					
S12	0.2	10	7.30	4.48	19 (1 - 20)	7.0	6.14 - 8.45
S22		20	15.91	5.80	23 (2 - 25)	18.0	14.42 - 17.41
S32		30	17.87	3.51	16 (9 - 25)	19.0	16.96 - 18.77
S42		40	16.10	4.70	21 (4 - 25)	17.0	14.88 - 17.31
S13	0.3	10	21.90	3.96	18 (12 - 30)	21.0	20.87 - 22.92
S23		20	25.27	3.43	10 (20 - 30)	25.0	24.38 - 26.15
S33		30	25.47	3.61	10 (20 - 30)	25.0	24.53 - 26.39
S43		40	25.58	3.73	12 (18 - 30)	25.5	24.62 - 26.45
S14	0.5	10	22.01	4.68	21 (9 - 30)	22.0	20.81 - 23.22
S24		20	27.02	3.41	11 (19 - 30)	28.5	26.13 - 27.89
S34		30	28.92	1.36	5 (25 - 30)	29.0	28.56 - 29.27
S44		40	29.35	1.38	8 (22 - 30)	30.0	28.99 - 29.70
S15	1.0	10	22.43	5.39	20 (10 - 30)	22.5	21.04 - 23.82
S25		20	22.17	5.45	20 (10 - 30)	21.0	20.75 - 23.57
S35		30	27.87	3.74	22 (8 - 30)	28.0	26.32 - 28.24
S45		40	28.28	3.39	14 (16 - 30)	30.0	27.41 - 29.16

* Comparison of the degree of crystal coverage in a group of the same concentration of sulfate ion are performed by Mann-Whitney test at the significant level of p<0.01.

Difference in the 0.2M sulfate ion group: S12 < S22 ≈ S32 ≈ S42

Difference in the 0.3M sulfate ion group: S13 < S23 ≈ S33 ≈ S43

Difference in the 0.5M sulfate ion group: S14 < S24 ≈ S34 ≈ S44

Difference in the 1.0M sulfate ion group: S15 ≈ S25 < S35 ≈ S45

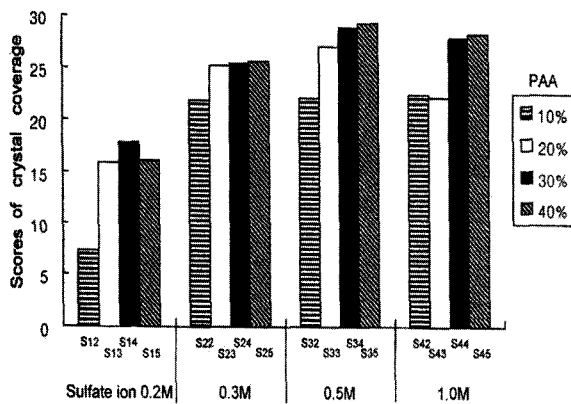


Fig. 7. Histogram of mean crystal coverage on the enamel surface for the same concentration of sulfate ion.

Table 4. Result of Tukey's honestly significant difference test for the degree of crystal coverage of the experimental crystal growth solutions.

Rank*	Solutions
A	S44, S34, S45, S35, S25
B	S35, S25, S43, S33, S23
C	S15, S25, S14, S13
D	S32, S42, S22
E	S12

* Alphabetic letters mean the rank of degree of crystal coverage in the descending order. Crystal growth solutions grouped in the same letter are not different at the significant level of p<0.05 in the degree of crystal coverage.

Table 5. Mean position of crystal length for the experimental crystal growth solutions grouped in the same concentration of polyacrylic acid.

Crystal solutions			Mean position	Range (min-max)	Median	confidence level (95%)
Code	PAA (%)	Sulfate ion (M)				
S12	10	0.2	8.23	23.0 (1 - 24)	7.5	6.66 - 9.81
S13		0.3	13.15	19.0 (4 - 23)	13.0	11.83 - 14.47
S14		0.5	25.63	15.0 (18 - 33)	26.0	24.60 - 26.67
S15		1.0	34.98	15.0 (25 - 40)	35.5	34.0 - 35.97
S22	20	0.2	12.69	30.0 (1 - 31)	11.0	10.72 - 14.66
S23		0.3	15.51	28.0 (2 - 30)	15.5	13.38 - 17.64
S24		0.5	20.22	34.5 (2 -36.5)	22.0	17.38 - 23.05
S25		1.0	33.58	24.0 (16 - 40)	34.75	32.07 - 35.09
S32	30	0.2	10.78	22.0 (1 - 23)	11.0	9.05 - 12.51
S33		0.3	11.30	21.0 (2 - 23)	10.0	9.71 - 12.89
S34		0.5	26.92	30.0 (9 - 39)	26.0	24.93 - 28.90
S35		1.0	32.95	18.0 (22 - 40)	33.0	31.85 - 34.05
S42	40	0.2	11.31	23.0 (3 - 26)	10.0	9.83 - 12.79
S43		0.3	15.71	33.0 (1 - 34)	17.25	13.16 - 18.25
S44		0.5	22.96	37.5 (1 -38.5)	25.5	20.0 - 25.92
S45		1.0	31.86	22.5(17.5- 40)	32.0	30.35 - 33.37

* All crystal lengths are significant different in a group of same concentration of polyacrylic acid at $p < 0.0001$ by Kruskal-Wallis test(Chi-square approximation).

* The smallest number indicates the longest crystal length.

이를 보인 S35와 S25인 것으로 나타났다. 즉, 결정 피복도가 가장 높은 것은 황산이온이 0.5M이 포함된 40%와 30%의 폴리아크릴산용액 및 1.0M의 황산이온을 포함하는 40%, 30% 및 20% 폴리아크릴산 용액이었다. 통계적 유의차를 보이면서 다음으로 낮은 것은 S43, S33 및 S23이었으며, 그 다음으로 낮은 군은 S15, S25, S14 및 S13이었고, 가장 낮은 것은 S42, S32, S22, S12 이었다.

결정 피복도가 가장 높은 S44, S34, S45, S35, S25 중에서 결정 피복도의 변위가 가장 작은 것은 S34이었으며, 그 다음이 S44이었고, S45, S35 및 S25는 비교적 큰 편이었으며, 따라서 반복성이 높은 결정 피복도를 나타낸 것 S34와 S44 이었다.

4. 결정 길이의 평가

결정 길이의 평가는 결정의 길이가 작은 것에서 긴 것으로 순번을 주고, 각 실험용액이 만든 결정길이의 평균위치(mean position)를 결정하고, Kruskal-Wallis test로 상호의 차이를 검정하였다. 결정길이의 평균 위치는 폴리아크릴산액의 농도가 10%인 군(S12, S13, S14, S15), 20%인 군(S22, S23, S24, S25), 30%인 군(S32, S33, S34, S35) 및 40%인 군(S42, S43, S44, S45)으로 나누어 동일한 농도의 폴리아크릴산 용액내에서 황산이온 농도가 결정길이에 미치는 영향을 평가하였으며 그 결과를 Table 5와 Fig. 8에 제시하였다. 결정 길이의 순위 결정은 가장 긴 결정을 1번으로 하고 가장 짧은 것은 40번으로 하였으므로 숫자가 작을

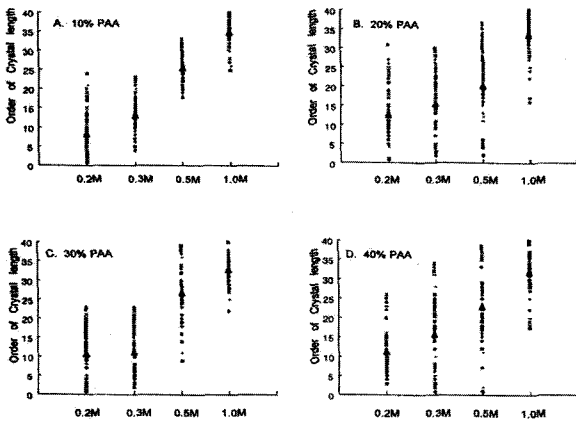


Fig 8. Plots of mean position of the crystal length. **A** for the crystal solutions of S12, S13, S14 and S15, **B** for the crystal solutions of S22, S23, S24 and S25, **C** for the crystal solutions of S32, S33, S34 and S35, **D** for the crystal solutions of S42, S43, S44 and S45. *The smallest number indicates the longest crystal length.

수록 결정 길이는 길며, 숫자가 증가할 수록 결정 길이는 작아지는 것을 의미한다.

폴리아크릴산용액 농도가 10%인 군에서 황산이온의 농도가 증가할수록 결정길이의 평균위치는 유의성있게 증가하였으며($p < 0.0001$), 이는 황산이온 농도가 0.2M, 0.3M, 0.5M, 1.0 M로 증가할수록 결정길이는 감소하는 것으로 나타났다. 폴리아크릴산 농도가 20%인 군, 30%인 군 및 40%인 군에서도 동일한 추세가 나타났다. 이러한 결과는 동일한 농도의 폴리아크릴산 용액내에서 황산이온 농도가 증가하면 결정 길이는 감소하는 경향이 있음을 나타냈다.

5. 결정형태의 일관성 평가.

결정 형태의 분류에 관한 Pizarro 들⁽²⁸⁾의 방법에 따른 1형, 2형, 3형 및 4형의 대표적 주사전자현미경 사진은 Fig.9에 제시하였다. 결정형태의 일관성 평가에서도 폴리아크릴산용액의 농도가 동일한 것을 한 군으로 묶고, 황산이온농도의 변화가 이에 미치는 영향(Table 6과 Fig. 10)을 평가 하였으며, 각 군내의 빈도수는 모두 통계적으로 유의차가 있는 것으로 나타났다 ($p < 0.001$).

10% 폴리아크릴산 용액을 가진 실험용 결정형성용액군(S12, S13, S14, S15)에서 S12는 1형과 2형의 빈

Table 6. consistency of crystal morphology for the experimental crystal growth solutions grouped in the same concentration of polyacrylic acid.

Code	PAA (%)	Sulfate ions(M)	Groups of crystal morphology*				Sum
			G1	G2	G3	G4	
S12	10	0.2	8.83	1.17	0	0	10
S13		0.3	6.50	2.67	0.67	0.17	10
S14		0.5	4.17	2.50	2.17	1.17	10
S15		1.0	0.67	3.33	4.33	1.67	10
Sum			20.17	9.67	7.17	3.0	40
S22	20	0.2	9.5	0.5	0.33	0	10
S23		0.3	8.67	1.33	0	0	10
S24		0.5	1.17	6.0	1.83	1.0	10
S25		1.0	0	4.0	3.17	2.83	10
Sum			19.33	11.83	5.0	3.83	40
S32	30	0.2	7.5	2.33	0.17	0	10
S33		0.3	5.33	4.17	0.33	0.17	10
S34		0.5	3.33	5.67	1.0	0	10
S35		1.0	0.33	3.33	4.67	1.67	10
Sum			16.5	15.5	6.17	1.83	40
S42	40	0.2	9.17	0.83	0	0	10
S43		0.3	7.17	2.83	0	0	10
S44		0.5	0.5	5.17	3.5	0.83	10
S45		1.0	0	0.5	6.5	3.0	10
Sum			16.83	9.33	10.0	3.83	40

* G1: spherulitic arrangement- long crystal,
 G2: spherulitic arrangement-medium crystal,
 G3: random arrangement-short sharp crystal,
 G4: random arrangement-short blunt crystal

* Comparisons were performed in a group of the same concentration of polyacrylic acid by Chi-square test at the significant level of $p < 0.001$.

도가 각각 약 8.8개와 1.2개로 나타났고, 3형과 4형은 출현하지 않았다. S13은 1형, 2형, 3형 4형이 각각 6.5개, 2.7개, 0.7개와 0.2개 로 나타났다. S14는 1형, 2형, 3형과 4형이 각각이 4.2개, 2.5개, 2.2개, 1.2개로 나타났고, S15는 1형, 2형, 3형, 4형이 각각 약 0.7개, 3.3개, 4.3개, 0.7개 로 나타났다. 이 결과는 10% 폴리아크릴

산 용액이 포함된 실험용 결정형성용액에서 황산이온 농도가 0.2M과 0.3M인 용액은 주로 Spherulitic형 배열의 긴 혹은 중간 길이의 결정이 형성되며, 무정형 배열의 짧은 결정은 거의 형성하지 않는 경향으로 나타났다. 황산이온 농도가 0.5M인 용액은 주로 spherulitic형 배열의 길거나 중간 길이의 결정형성이 나타나, 무정형 배열의 중간 길이 결정 형성도 증가하였고, 황산이온 농도가 1.0M인 용액은 주로 중간 길이의 결정이 무정형 배열을 하거나 spherulitic형 배열을 가지며, 무정형 배열의 짧은 길이 결정 형성빈도도 증가하였다.

20% 폴리아크릴산 용액으로 구성된 실험용 결정형성용액(S22, S23, S24, S25)군에서 S22는 1형과 2형의 출현빈도는 각각 약 9.5개와 0.5개로 나타나고, 3형과 4형은 출현하지 않았으며, S23에서는 1형과 2형이 각각 약 8.7개와 1.3개로 출현하고 3형과 4형은 출현하지 않았다. S24에서는 1형이 약 1.2개, 2형이 6.0개, 3형이 1.8개 출현하였으며, 4형은 1개 출현하였다. S25에서는 1형은 출현하지 않고, 2형이 4.0개, 3형이 3.2개, 4형이 2.8개로 출현하였다. 이상의 결과는 20% 폴리아크릴산 용액을 가진 실험용 결정형성용액에서 황산이온 농도가 0.2M과 0.3M이면 주로 spherulitic형 배열의 긴 결정이 형성되며, 0.5M에서는 주로 spherulitic형 배열의 중간길이 결정이 형성되나 무정형 배열의 중간길이 결정형성도 증가하고, 1.0M에서는 주로 중간길이의 결정이 spherulitic형 혹은 무정형 배열을 나타내며, 무정형 배열의 짧은 길이 결정형성이 증가하는 경향을 보였다.

30% 폴리아크릴산 용액의 실험용 결정형성용액(S32, S33, S34, S35)군에서 S32에서는 1형, 2형, 3형이 각각 약 7.5개, 2.3개, 0.2개 출현하였고, 4형은 출현하지 않았으며, S33에서는 1형, 2형, 3형, 4형이 각각 약 5.3개, 4.2개, 0.3개, 0.2개로 출현하였고, S34에서는 1형, 2형과 3형이 각각 3.3개, 5.7개, 1개가 출현하였고, 4형은 출현하지 않았으며, S35에서는 1형, 2형, 3형, 4형이 각각 약 0.3개, 3.3개, 4.7개, 1.7개 출현하였다. 이러한 결과는 30% 폴리아크릴산 용액내의 황산이온 농도가 0.2M과 0.3M에서는 주로 spherulitic형 배열의 긴 결정과 중간 길이의 결정이 주로 형성되며, 무정형 배열의 결정은 최소하게 형성되나, 0.5M에서는 spherulitic형 배열의 중간길이 혹은 긴 길이 결정이 형성되는 경향이 나타났으며, 1.0M에서는 중간길이의 결정이 무정형 배열 혹은 spherulitic형 배열을 하며, 무정형 배열의 짧은 길이 결정형성이 증가되는

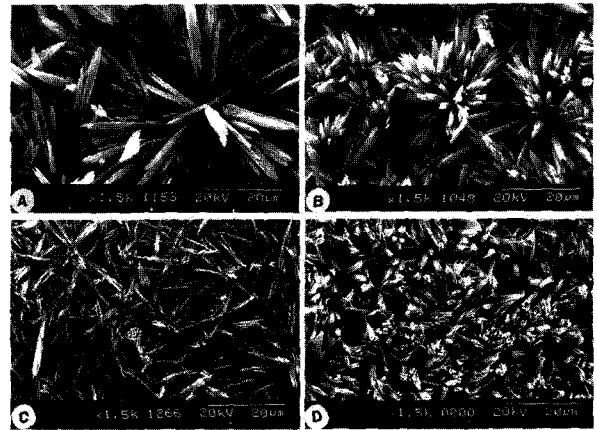


Fig. 9. SEM photographs of the morphology of crystal growth (G1,G2,G3,G4).

- A, group 1(G1)-spherulitic arrangement and long crystal;
- B, group 2(G2)-spherulitic arrangement and medium crystal;
- C, group 3(G3)-random arrangement and short sharp crystal;
- D, group 4(G4)-random arrangement and short blunt crystal.

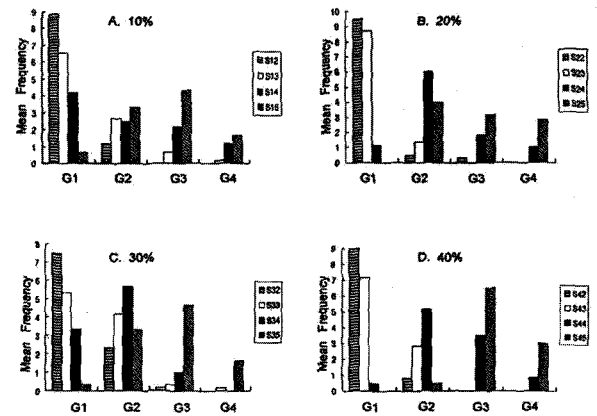


Fig 10. Histograms of consistency of crystal morphology.

- A for the crystal solution of S12, S13, S14 and S15,
- B for the crystal solution of S22, S23, S24 and S25,
- C for the crystal solution of S32, S33, S34 and S35,
- D for the crystal solution of S42, S43, S44 and S45.

경향이 있었다.

40% 폴리아크릴산 용액의 실험용 결정형성용액(S42, S43, S44, S45)군에서 S42에서는 1형과 2형이 각각 약 9.2개와 0.8개 출현하고 3형과 4형은 출현하지 않았으며, S43에서는 1형과 2형이 각각 약 7.2개와

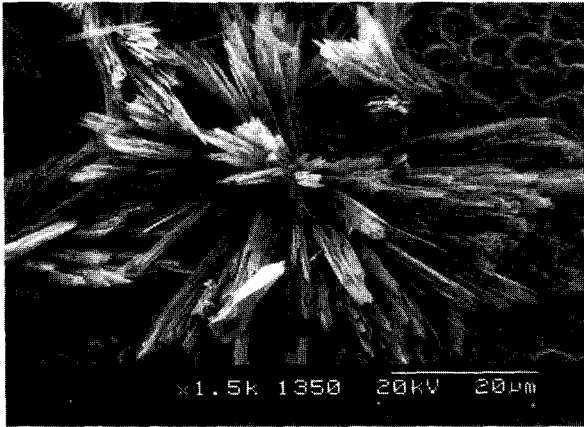


Fig. 11. SEM photograph showing slight etching of the enamel between crystal nucleations.

2.8개 출현하고 3형과 4형은 출현하지 않았다. S44에서는 1형, 2형, 3형, 4형이 각각 약 0.5개, 5.2개, 3.5개, 0.8개씩 출현하였고, S45에서는 1형은 출현하지 않고 2형, 3형 및 4형이 각각 약 0.5개, 6.5개, 3개씩 출현하였다. 이러한 결과는 황산이온 농도가 0.2 M과 0.3M에서는 spherulitic형 배열의 긴 길이 결정이 주로 출현하고, 0.5M에서는 spherulitic형 배열의 중간 길이 결정이 주로 출현하거나 무정형 배열의 중간길이 결정이 형성되며, 1.0M에서는 무정형 배열의 중간 길이 결정이 주로 형성되거나 짧은 길이의 결정도 많이 형성되었다.

이상의 결과를 총괄하면, 황산이온 농도가 0.2M과 0.3M에서는 대체로 spherulitic형 배열의 길거나 중간 길이 결정이 형성되며, 0.5M에서는 대체로 spherulitic형 배열이지만 무정형배열도 증가하며 중간 길이의 결정이 형성되고, 1.0M에서는 대체로 무정형 배열이 많이 형성되며 결정길이는 짧았다.

IV. 고 찰

폴리아크릴산 용액의 법랑질 부식

폴리아크릴산은 폴리카복실 시멘트액에 포함된 물질이며, 그라스아이오머 시멘트를 사용할 때의 법랑질 표면 처리액(conditioner)으로도 사용된다. 이 연구에서 법랑질 표면에 60초간 반응시킨 10%, 20%, 30%와 40%의 폴리아크릴산 용액은 주사전자현미경 관찰에서 모두 경미하게 법랑질을 부식시킨 소견을

보였고 농도에 따른 부식 차이는 관찰할 수 없었다. 10%, 20%, 30%와 40% 폴리아크릴산용액의 수소이온 농도는 1.6에서 1.8사이에 있었으며(Table 1), 법랑질 부식의 차이가 관찰되지 않은 것은 이와 연관된 것으로 추정된다.

이 연구의 실험용 결정형성용액은 법랑질 표면에 결정을 형성하고 결정사이의 법랑질도 경미하게 부식시킨 주사전자현미경 소견을 관찰할 수 있었다(Fig. 11). 결정형성법에 의한 브래킷 접착기전은 법랑질 표면과 화학적 결합을 이루면서 소핵으로 착생(nucleation)되어 있는 결정과 접착 콤포짓 레진이 기계적 결합을 하며, 법랑질의 경미한 부식면과 접착 콤포짓 레진사이에도 기계적 결합을 하는 것이다. 경미한 법랑질 부식은 콤포짓레진 접착제의 브래킷 결합력을 어느정도로 향상시킨다는 보고³¹⁾가 있었다.

결정을 형성하는 최소의 황산이온 농도

0.1M (0.53%)의 황산이온을 포함하고 있는 실험용 결정형성용액은 폴리아크릴산 농도에 관계없이 결정을 형성하지 않았으며, 0.2M (1.04%)이상의 황산이온이 포함된 실험용액은 법랑질표면에 결정을 형성하였다. 이는 용액속에 중량비 1% 이상의 황산이온이 존재해야 결정이 형성된다는 Smith 들¹⁸⁾의 보고를 지지하였다.

결정 피복도의 평가

결정형성법에 의한 교정용 브래킷의 결합기전에 따르면 법랑질 표면에 소핵으로 착생(nucleation)된 결정의 수와 결정 피복도는 연관되어 있으며, 따라서 결정피복도는 법랑질에 대한 교정용 브래킷의 결합력에 중대한 영향을 줄 것으로 추정된다.

결정 피복도에 대한 황산이온농도 변화의 영향은 유의수준 $p < 0.01$ 에서 비교 검토한 결과이다. 결정피복도는 10%의 폴리아크릴산용액을 제외하면, 20와 30%의 폴리아크릴산 농도를 가진 실험용 결정형성용액중 최대의 결정피복도는 황산이온 농도가 0.5M에서 나타났고, 40%의 폴리아크릴산용액에서는 황산이온농도가 0.5M에서 크지만 1.0M과 유사한 것으로 보아 최대의 결정피복도를 보이는 황산이온 농도는 0.5M과 0.1M사이에 있을 것으로 추정된다. 따라서, 폴리아크릴산 용액내의 황산이온 농도가 어느 한도까지 증가할수록 결정피복도도 증가하며, 그이상의

황산이온 농도에서는 감소하는 경향이 있음을 추정할 수 있으며, 이에 대한 연구가 추가로 요구된다.

폴리아크릴산 용액의 농도가 결정 피복도에 미치는 영향도 유의수준 $p < 0.01$ 에서 평가하였다. 모든 실험군내에서 10% 폴리아크릴산으로 만들어진 실험용액의 결정 피복도는 유의성있게 가장 작았고, 20%, 30% 및 40%의 폴리아크릴산으로 만들어진 실험용액의 결정피복도는 유사한 것으로 나타났으며, 단지 40% 폴리아크릴산 용액의 실험용액중 황산이온 농도를 0.3M과 0.5M을 포함하는 실험용액만 차이를 나타냈다. 이러한 결과는 폴리아크릴산용액의 농도는 대체로 결정 피복도에 미치는 영향이 적으며, 특히 20% - 40%의 폴리아크릴산 용액은 결정 피복도에 거의 영향을 미치지 않을 것으로 추정된다.

이 연구의 실험용 결정형성용액은 점도가 높은 폴리아크릴산(50%)을 희석하여 제조하였으므로 용액의 농도가 낮을수록 점도도 낮아진다. 20%, 30% 및 40% 폴리아크릴산 용액은 각각 점도의 차이가 뚜렷하였음에도 불구하고 결정피복도에 영향을 주지 못한 것으로 나타났으며, 이는 Smith와 Cartz¹⁵⁾가 폴리아크릴산액의 점도가 결정 형성에 영향을 줄 것이라는 보고와는 다르게 관찰되었다.

실험용 결정형성용액중 결정 피복도가 가장 양호하며 통계적 유의차가 없는 것은 0.5M의 황산이온이 포함된 40%의 폴리아크릴산 용액(S44), 0.5M의 황산이온을 포함하는 30%의 폴리아크릴산 용액(S34) 및 1.0M의 황산이온이 포함된 40%의 폴리아크릴산 용액(S45)이었으며, 이상 3가지 실험용 결정형성용액과 통계적으로 유의한 차이는 없으나 급간이 다른 양호한 결정 피복도를 나타낸 실험용액은 S35와 S24이었다. 이들 5가지 용액은 0.5M의 황산이온이 포함된 40%와 30% 폴리아크릴산 용액, 1.0M의 황산이온이 포함된 40%, 30% 및 20%의 폴리아크릴산용액이다. 그 다음으로 양호한 결정 피복도를 보인 실험용액은 S43, S33 및 S23으로 0.3M의 황산이온이 포함된 40%, 30% 및 20%의 폴리아크릴산 용액이었다. 0.3M의 황산이온농도를 포함하는 30%의 폴리아크릴산용액이 양호한 결정형성을 한다는 보고²⁸⁾와는 차이를 나타냈다.

40%의 폴리아크릴산용액은 점도가 높아서 치면에 대한 적합성이 비교적 불량하였고, 용액의 흐름이 비교적 양호한 것은 30%의 폴리아크릴산 용액이었다. 따라서 용액의 흐름이 양호하고, 표준편차와 범위가 가장 작아서 결정 피복도의 반복성과 균일성이 좋을

것으로 예상되는 S34가 이 연구의 실험용액중 가장 우수한 결정형성용액이 될 수 있을 것으로 평가 된다.

결정길이의 평가

이 평가법은 결정 길이의 절대적 평가가 아니라 상대적 크기를 평가한 것이다. 실험용 결정형성용액 전체를 대상으로 한 결정 길이의 평가는 시편의 수가 많아서 관찰 방법상 어려움이 있었기 때문에 동일한 농도의 폴리아크릴산 용액이 포함된 것을 하나의 군으로 묶어 평가하였다. 10%, 20%, 30% 및 40%의 폴리아크릴산 용액을 포함하고 있는 각각의 군에서 모두 황산이온 농도가 낮으면 결정의 길이가 길었고, 황산이온 농도가 높으면 결정의 길이가 작아지는 것으로 나타났다. 따라서 실험용 결정형성용액내의 황산이온 농도가 증가할수록 결정길이는 짧아지는 경향이 있는 것으로 나타났으며, 황산이온의 농도는 결정의 길이에 영향을 미치는 중요 인자인 것으로 평가되었다.

결정형성법에 의한 브라켓 접착기전에 의하면 결정의 크기가 길고 굵으면 브라켓의 접착결합력이 증가될 것으로 예상된다. 그러나 Knox와 Jones²⁹⁾는 결정의 길이가 브라켓의 전단결합강도에 영향을 주지 않았다고 보고하였으며, 이에 관한 그외의 보고는 없었으므로 좀 더 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

실제의 결정 길이를 주사전자현미경 사진상에서 관찰하면, 황산이온 농도가 0.2M과 0.3M이 포함된 실험용 결정형성용액은 대체로 길이가 20 μ m 이상의 결정을 형성하며, 황산이온농도가 0.5M인 실험용액은 10 μ m - 20 μ m의 결정을 형성하고, 1.0M인 실험용액은 대체로 10 μ m 전후의 결정을 형성하는 경향이 있었다.

결정 형태의 균일성 평가

결정형태의 균일성 평가는 Pizzaro 등²⁸⁾에 의하여 분류된 결과에 따라 4 가지 형으로 출현빈도를 조사하였다. 그러나 Pizzaro들에 의한 결정형태 분포의 분류방법을 분석해 보면, 결정의 배열이 spherulitic형 배열인가 혹은 무정형 배열인가 하는 2가지 인자, 결정 길이의 대, 중, 소에 따른 3가지 인자, 결정이 가늘고 끝이 예리한가 혹은 두껍고 뾰족한가에 따른 2가지 인자를 조합하여 결정의 분포상태를 분류했다. 이들 각 인자를 조합하면 총 12가지의 결정분포 형이

출현될 것으로 예상되나 그들은 4가지 형이 출현하였다고 보고하였다. 이 연구의 실제 분류 과정에서는 분류 판정이 어려운 경우가 다소 있었고, Pizzaro들의 분류에 속하지 않는 무정형 배열의 중간 길이 결정형이 다소 출현하고 있었으며, 따라서 이후의 연구에서는 결정분포의 형에 대한 재검토가 필요할 것으로 생각된다.

이 연구 성적에서 보면, 대체로 0.2M과 0.3M의 황산이온이 포함된 결정형성용액은 Spherulitic형 배열의 긴 길이 결정이 형성되는 경향이 강했으며, 0.5M의 황산이온을 포함하는 실험용액은 주로 spherulitic형 배열을 하고 무정형 배열도 증가하며, 1.0M의 황산이온이 포함된 실험용액에서는 무정형 배열이 상대적으로 더 증가한 것으로 나타났으며, 이는 실험용액내의 황산이온 농도가 증가하면, 무정형 배열도 증가하는 것으로 유추된다.

이 연구에서 가장 양호한 실험용 결정형성용액으로 평가된 S34의 결정분포는 약 90%이상 spherulitic형 배열이며, 주로 중간 길이의 결정이 형성되지만 긴 결정도 형성되며, 무정형배열의 짧은 길이 결정은 10%정도 형성하였다. 그러나 S44는 과반수가 spherulitic형 배열의 중간 길이의 결정이 출현하며 나머지는 무정형 배열의 짧은 결정을 형성하였고, S45는 약 95%가 무정형 배열의 중간 길이 혹은 짧은 길이 결정을 형성하고 나머지 5%정도가 중간 길이의 spherulitic형 배열을 형성하였다. 따라서 S34와 S45는 결정의 분포형태가 브라켓 결합강도에 미치는 영향을 평가하기 위한 좋은 모델이 될 수 있을 것으로 추정된다.

결정형성용액은 황산이온을 포함한 폴리아크릴산용액만으로 제조되는 것은 아니며, 현재까지 문헌에 나타난 결정형성용액의 종류는 성분을 알 수 없으나 시판되었던 것으로 Crystal-Lok(Ormco사)와 Crystal Tach (Densply사)가 있었고, 6% ammonium persulfate를 포함하는 결정성장용액²⁵⁾, 15%의 무수황산나트륨과 1%의 황산이온을 포함하는 수소이온 농도 1.5의 이온액, 15% 무수황산나트륨과 10% 인산액 및 1%의 황산이온이 포함된 수소이온 농도 1.2의 이온액²²⁾, 등이 있었다. 이 실험은 여러 가지 결정형성용액중 한가지 조성의 결정형성용액을 대상으로 결정 피복도, 결정의 길이, 결정 분포의 균일성을 평가한 것이며, 이후의 다른 결정형성용액을 연구하는 기초자료가 될 것으로 사료되며, 연구방법에 대한 다소의 정보를 얻었다.

결정형성은 폴리아크릴산 용액의 분자량, 농도, 점도와 황산이온농도 및 황산이온의 제공물질, 용액의 수소이온 농도, 법랑질과의 접촉시간, 등의 여러 가지 요인이 영향을 주는 것으로 알려져 있으므로, 이 연구는 이들에 대한 검토의 일부분에 지나지 않으며, 앞으로 이들 요인들을 구체적으로 검토할 더 많은 연구가 필요하다고 생각한다.

V. 결 론

분자량 5,000의 폴리아크릴산을 10%, 20%, 30% 및 40%용액으로 만들고, 각각의 용액에 황산이온 농도가 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.5M 및 1.0M이 포함되는 총 20가지의 실험용 결정형성용액을 제조하고, 이들을 법랑표면에 60초간 반응시킨 후, 주사전자현미경 사진을 촬영하여 결정 피복도, 결정 길이 및 결정형태 분포의 균일성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리아크릴산 용액은 법랑질 표면을 경미하게 부식시켰으며, 농도에 따른 부식효과의 차이는 없었다.
2. 폴리아크릴산의 농도는 결정형성에 적은 영향을 미쳤다. 특히 20% - 40%사이의 폴리아크릴산 용액은 결정형성에 영향을 미치지 않았다.
3. 황산이온 농도는 결정형성의 주요인자이다. 0.2M 이상의 황산이온이 포함된 폴리아크릴산 용액에서 결정이 형성되었다.
4. 20%~40% 폴리아크릴산 용액에 포함된 황산이온 농도가 결정 피복도에 미치는 영향은 황산이온 농도가 어느한도까지 증가하면 결정 피복도도 증가하나 그 이상에서는 감소하는 경향으로 나타났다. 이 실험에서는 0.5M 황산이온이 포함된 실험용액이 가장 높은 결정 피복도를 나타냈으며, 최대의 결정 피복도를 나타내는 황산이온 농도는 0.5M, 혹은 0.5M에서 1.0M사이에 있을 것으로 추정되었다.
5. 폴리아크릴산 용액내의 황산이온 농도가 증가할수록 결정길이는 작아지는 경향을 보였다.
6. 폴리아크릴산 용액내의 황산이온 농도는 결정 형태의 분포에 영향을 미친다. 황산이온의 농도가 낮을수록 spherulitic형 배열의 결정형성이 증가하고, 황산이온농도가 증가하면 무정형 배열의 결정형성이 증가하는 경향을 보였다.
7. 이 연구에서 가장 양호한 실험용 결정형성용액은 0.5M 황산이온이 포함된 30% 폴리아크릴산 용액이었다.

참고문헌

1. Buonocore MG: A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surface, *J Dent Res* 34: 849-853, 1955.
2. Gwinnett AL: Histologic changes in human enamel following treatment of acidic adhesive conditioning agents, *Arch Oral Biol* 16: 731-738, 1971.
3. Diedrich P: Enamel alterations from bracket bonding and debonding; a study with the scanning electron microscope, *Am J Orthod* 79:500-522, 1981.
4. Brown L, Way DC: Enamel loss during orthodontic bonding and subsequent loss during removal of filled and unfilled adhesives, *Am J Orthod* 74: 663- 671, 1978.
5. Pus MD, Way DC: Enamel loss due to orthodontic bonding with filled and unfilled resins using various cleanup technique, *Am J Orthod* 77: 269-283, 1980.
6. Retief DH, Deneys RF: Finishing of enamel surfaces after debonding of orthodontic attachments, *Angle Orthod* 49: 1-10, 1979.
7. Ceen RF, Gwinnett AJ: Indelible iatrogenic staining of enamel following debonding, *J Clin Orthod* 14: 713-715, 1980.
8. Sandison RM: Tooth surface appearance after debonding, *Br J Orthod* 8: 199-200, 1981.
9. Murray GA, Yates JL: A comparison of the bond strength of composite resins and glass ionomer cement, *J Pedod* 8: 172-177, 1984.
10. White LW: Glass ionomer cement, *J Clin Orthod* 20: 387-391, 1986.
11. Wiltshire WA: Shear bond strengths of a glass ionomer for direct bonding in orthodontics, *Am J Orthod Dentofac Orthop* 106: 127-130, 1994.
12. Smith DC: A new dental cement, *Brit Dent J* 125: 381-384, 1968.
13. Mizrahi E, Smith DC: Direct attachment of orthodontic brackets to dental enamel - A preliminary clinical report, *Brit Dent J* 130: 392-396, 1971.
14. Beech DR: A spectroscopic study of the interaction between human tooth enamel and polyacrylic acid(poly-carboxylate cement), *Arch Oral Biol* 17: 907- 911, 1972.
15. Smith DC, Cartz L: Crystalline interface formed by poly-acrylic acid and tooth enamel, *J Dent Res* 52: 1155, 1973.
16. Majjer R, Smith DC: A new surface treatment for bonding, *J Biomed Mater Res* 13: 975-985, 1979.
17. Smith D C, Bennett G, Peltoniemi R, Majjer R: Further studies of bonding to enamel through crystal growth, *J Dent Res* 59: 995(abstr No 435), 1980.
18. Smith D C, Lux J, Majjer R: Crystal bonding to enamel, *J Dent Res*, 60: 368(abstr No 231), 1981.
19. Shaffer SE: Crystal Lok bonding of orthodontic brackets to teeth, *J Dent Res* 63:178 (abstr No. 72), 1984.
20. Majjer R, Smith DC: Crystal growth on the outer enamel surface - an alternative to acid etching, *Am J Orthod* 89:183-193, 1986.
21. McPhee CA, Way DC, Galil KA: Experimental and clinical evaluation of crystal bonding vs acid etch bonding, *J Dent Res* 64: 277(abstr No 918), 1985.
22. Artun J, Bergland S: Clinical trials with crystal growth conditioning as an alternative acid etching, *Am J Orthod* 85: 333-340, 1984.
23. Farquhar RB: Direct bonding comparing a polyacrylic acid and a phosphoric acid technique, *Am J Orthod Dentofac Orthop* 90: 187-194, 1986.
24. Read JF, Ferguson JW, Watts DC: Direct bonding: crystal growth as an alternative to acid etching, *Eur J Orthod* 8:118-122, 1986.
25. Beech DR, Russell ML: Bond strength, SEM and clinical studies of crystal bonding, *J Dent Res* 65: 477, Australian/Newzealand division, 1986.
26. Maskeroni AJ, Meyers CE Jr, Lorton L: Ceramic bracket bonding; a comparison of bond strength with polyacrylic acid and phosphoric acid enamel conditioning, *Am J Orthod Dentofac Orthop* 97: 168 -175, 1990.
27. Jones ML, Pizarro KA: A comparative study of the shear bond strengths of four different crystal growth solutions, *Brit J Orthod* 21: 133-137, 1994.
28. Knox J, Jones M L: Crystal bonding- an adhesive system with a future?, *Brit J Orthod* 22: 309-317, 1995.
29. Pizarro KA, Jones ML, Knox J: An in vitro study of the effects of different crystal growth solutions on the topography of the enamel surface, *Eur J Orthod* 16: 11-17, 1994.
30. Barry GRP, Robertson NRE, Jones ML: Crystal growth on the enamel surface as an alternative to acid etching, *J Dent Res*, 70: 720(Abstr no 400), 1991.
31. 신강섭, 이기수: 법랑질 표면처리가 광중합형 및 화학중합형 글래스아이오노머 시멘트의 전단결합강도에 미치는 영향, *대치교정지* 25: 223-233, 1995.

-ABSTRACT-

Effect of Concentration of Polyacrylic Acid and Sulfate ion on the Crystal growth - A Topographic Study

Joo-Hyung Kim, Ki-Soo Lee

Department of Orthodontics, Division of Dentistry, Graduate School, Kyung Hee University

This study was designed to observe the effects of various concentration of polyacrylic acid containing different concentration of sulfate ion on the crystal formation on the enamel surface.

Experimental crystal growth solutions were made of 10%, 20%, 30%, and 40% polyacrylic acid (molecular weight, 5,000) solutions which containing 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.5M, and 1.0M sulfate ion respectively. The extracted human first bicuspid enamel surface was contacted for 60 seconds with these solutions, washed for 15 seconds, dried, and then the crystal topography on the enamel surface was observed under the scanning electron microscope. The crystal topography were evaluated on the SEM photographs by degree of crystal coverage, crystal length, and consistency of crystal morphology, and conclusions were as the follows.

1. Polyacrylic acid solution etched slightly the enamel surface, and the difference of etching effect by its concentration was not observed.
2. The effect of concentration of polyacrylic acid on the crystal formation was less, especially that of 20% ~ 40% polyacrylic acid was almost not different.
3. Concentration of the sulfate ion was a determinant factor in precipitating crystals on the enamel. The experimental crystal growth solutions containing 0.1 M sulfate ion did not make crystal formation but those containing over 0.2 M sulfate ion did.
4. The degree of crystal coverage showed a tendency to increase and then decrease according to the concentration of sulfate ion in the 20% - 40% polyacrylic acid. The experimental solutions containing 0.5 M sulfate ion showed the peak of degree of crystal coverage.
5. The crystal length showed a tendency to decrease by increment of sulfate ion in the polyacrylic acid solution.
6. There was a tendency to increase the frequency of random arrangement of short crystals when increasing the concentration of sulfate ion in the polyacrylic acid solution. The lower concentration of sulfate ion in the polyacrylic acid solutions tended to make spherulitic arrangement of crystals, the higher concentration of sulfate ion, the more random arrangement of crystals. The experimental solutions containing 0.5M sulfate ion showed more spherulitic arrangement than random arrangement of crystals.
7. The best one of these experimental crystal growth solutions was 30% polyacrylic acid solution containing 0.5M sulfate ion.

KOREA. J. ORTHOD. 1998 ; 28 : 1-15

※ **Key words** : crystal growth, sulfate ion concentration, polyacrylic acid concentration