

실험적 접착레진의 단량체 조성비에 따른 중합률 및 전단결합강도 변화에 관한 연구

문은재 · 김병현* · 조병훈 · 권혁춘

서울대학교 치과대학 치과보존학교실, 울산대학교 의과대학 서울중앙병원 치과보존과*

ABSTRACT

CHANGES OF THE DEGREE OF CONVERSION AND SHEAR BOND STRENGTH ACCORDING TO THE MONOMER RATIO OF EXPERIMENTAL BONDING RESINS

Anne-Jay Moon, D.D.S., M.S.D., Byung-Hyun Kim, D.D.S., M.S.D., Ph.D*.,
Byeong-Hoon Cho, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Hyuk-Choon Kwon, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University

**Department of Conservative Asan Medical Center, College of Medicine, Ulsan University*

Bis-GMA, the representative monomer of bonding resin, contributes to the rigidity of bonding layer. Hydrophilic monomer contributes to the permeability into dentin substrates while weaken the bonding layer due to its small molecular weight. The degree of conversion also contributes to the ultimate strength of the bonding layer. This study was performed for the correlation analysis of monomer ratio and dentin bonding strength via degree of conversion.

7 experimental bonding resins were prepared with Bis-GMA, ratio from 20% to 80% by 10% increment, and hydrophilic HEMA monomer. Their degree of conversion and shear bond strength to dentin were compared with Scotchbond Multi-Purpose adhesive, and the fractured surfaces were examined microscopically.

The results were as follows:

1. The degree of conversion increased when the ratio of Bis-GMA increased from 20% to 70%, whereas it decreased when the ratio of Bis-GMA was 80%.
2. Shear bond strengths of the experimental bonding resins of 80%, 70%, 60% ratio of Bis-GMA were significantly higher than those of the experimental bonding resin of 50% ratio of Bis-GMA and Scotchbond Multi-Purpose adhesive. Lower shear bond strengths were obtained with the experimental bonding resins of 40%, 30%, 20% ratio of Bis-GMA ($p < 0.05$).
3. Adhesive fractures were associated with the bonding resins of the lower bond strength, while cohesive fractures within the bonding resin layer were associated with the bonding resins of higher bond strength. Bonding resins with shear bond strength higher than 18MPa showed some cohesive fractures within the composite resin or within the dentin.
4. Correlations between Bis-GMA ratio and the degree of conversion ($r=0.826$), between Bis-GMA ratio and shear bond strength ($r=0.853$), and between the degree of conversion and shear bond strength ($r=0.786$) were significant ($p < 0.05$).

Key Words : bonding resin, monomer ratio, degree of conversion, shear bond strength

이 논문은 1997년도 서울대학교병원(지정진료)연구비 지원에 의해 이루어진 것임.

I. 서 론

1960년대 초반 치과계에 도입된 복합레진 시스템은 사회경제적 발전에 따라 삶의 질을 증시하게 된 시대적 조류에 힘입어, 그 탁월한 심미성을 발판으로 수복치과학의 주요한 위치를 점유하게 되었다. 이러한 심미적 재료가 기존 수복치과학의 여타의 재료들과 차별화되는 근본적인 차이점은 치질 자체에 직접 결합을 이룰 수 있도록 한 접착수복 술식에 있다 할 것이다.

1955년 Buonocore¹⁾에 의해 산부식법이 소개된 이후 부식 처리된 법랑질과 복합레진의 기계적 결합은 임상적 성공을 인정받고 있으나, 상아질과의 결합은 많은 시행착오를 겪어 왔다.

생물학적으로 불활성인 법랑질과 달리 상아질은 해부·생리학적으로 치수의 연장선 상에 있으며, 수분 12%, 단백질 18%, 무기질 70% 등 이종의 물질들로 구성된 화학적 다양성을 지니고 있다²⁾. 또한 상아질의 물리적·형태적 구조면에서도, 치수로부터의 거리에 따라 상아세관의 밀도, 직경, 방향 등이 각각 다양하게 나타나며, 회전 절삭 기구에 의해 형성된 도말층이라는 특이한 구조물로 피개되어 있다.

초기 상아질 접착제는 도말층과의 화학적 반응을 시도한 것이었으며³⁾, 도말층과 상아질과의 결합강도인 6 MPa⁴⁾의 한계를 극복할 수 없었다. 이후 상아질 표면에 대한 전처리 과정을 통하여 도말층을 제거하고 친수성의 단량체를 이용한 침투력의 증가로, 레진의 중합수축에 따른 응력에 저항할 수 있는 최소 18 MPa⁵⁾를 능가하는 접착제들이 개발되었다.

1982년 Nakabayashi 등⁶⁾은 10% citric acid로 도말층 및 smear plug을 제거하고 건전한 상아질의 표층부 3~6 μ m를 탈회하여 교원섬유의 망상구조를 노출시킨 후, 친수성의 접착 단량체를 교원섬유 망상구조 속으로 침투, 중합시키면 상아질과 미세 기계결합을 형성할 수 있다고 보고하였다. 상아질의 독특한 구조를 교원섬유 바탕질 사이에 apatite crystallite로 채워진 생물학적 복합체(biologic composite)로 이해하고, 이 중 무기질 부분을 용출해내고 그 자리에 레진 중합체를 대치하여 새로운 치료개념의 복합체(therapeutic composite)를 형성하면 소위 레진과 교원섬유 간의 hybrid 구조가 된다는 해석이다⁷⁾.

혼합층(hybrid layer)을 형성하는데 있어서 가장 중요한 인자는 레진 단량체의 확산능(diffusion potential)과 관간 상아질에의 침투력이라고 볼 수 있다⁸⁾.

레진 단량체 자체의 확산능을 증가시키기 위해서는 친수성기와 소수성기를 함께 소유하고 있는 amphiphilic methacrylate인 2-hydroxy-3- β -naphthoxypropyl methacrylate(HNPM), 2-methacryloyl-oxyethyl phenyl phosphoric acid(Phenyl-P), 4-methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride(4-META), glycerylmethacrylate 등을 용

매로 사용하게 되었으며, 이후 pyromellitic acid diethylmethacrylate(PMDM), biphenyl dimethacrylate (BPDM), 4-META-like-hydrophobic dicarboxylic acid (MAC-10), Phenyl-P-like-hydrophobic phosphoric acid(Pent-P) 등이 3세대 접착제로 대두되었다^{8,9)}.

단량체의 침투통로는 탈회되기 전의 hydroxy-apatite가 점유하고 있던 공간이므로, 침투력은 상아질의 조건에 따라 다양하게 나타나기 마련이다. 산부식 과정에서 교원섬유가 변성되면 탈회된 교원섬유층은 수축 붕괴되고 침투력의 저하를 가져오게 된다. Nakabayashi¹⁰⁾는 10% citric acid 내 ferric ion과 3% ferric chloride를 이용하여 전처리 과정에서 교원섬유의 변성을 방지함으로써 상아질과의 높은 결합력을 얻은 바 있다.

Kanca¹¹⁾와 Gwinnett¹²⁾은 탈회후 상아질을 건조시키면 교원섬유층의 망상 구조를 지지하고 있던 수분을 증발시킴으로써 표면장력에 의해 교원섬유가 수축 붕괴되는 결과를 초래하므로, 상아질 내 수분이 잔존하는 것이 접착레진의 침투에 긍정적으로 작용하여 결합력 향상에 기여한다는 습윤접착법을 제안하였다.

산부식과 세척으로 도말층 제거 후 hydroxyapatite가 빠져 나간 자리에 ethanol이나 acetone 등의 높은 증기압을 지닌 용매에 녹인 aromatic carboxylic acid를 상아질면에 적용시키면, 교원섬유층에 존재하던 수분을 따라 carboxylic acid가 침적해 들어가고 뒤따라 레진 단량체가 이 공간을 통해 확산하여 중합 후 혼합층을 이루게 된다¹³⁾.

습윤제로 가장 많이 쓰이고 있는 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)는 기왕에 수축 붕괴된 교원섬유층일지라도 침투하여 팽창시켜 탈회된 상아질의 침침까지 접착레진이 침투할 수 있도록 함으로써 높은 결합력을 확보하는 것으로 알려져 있다¹⁴⁾.

일단 상아질 내로의 확산과 침투라는 문제를 해결한 후, 효과적인 접착 시스템을 이루기 위해 필요한 또 하나의 주요한 인자는 수복체에 외력이 작용할 때 중합된 접착체로부터 탈락되는 것에 대항할 수 있는 기계적 저항력을 지녀야 한다는 것이다. 따라서, 이상적인 상아질 접착제는 중합이 잘 이루어져야 하고 교차결합(crosslinking) 성분을 함유하여 중합물과 망상구조(network) 밀도를 높이도록 해야 한다⁹⁾.

강도 높은 레진을 사용하면 표층 관간 상아질(intertubular) 교원섬유와의 혼합층 형성 및 상아세관 내(intratubular) tag 형성을 통해 단단한 접착층을 얻을 수 있다¹⁵⁾. 상아세관 내 형성된 레진 tag는 산부식에 의해 세관 입구 부위에서 노출된 교원섬유에 혼합층을 형성하게 되므로 표층 2~3 μ m에서만 최대의 강도를 나타내고 이 이상의 깊이에서는 유지력이 큰 의미를 갖는다고 보기 어렵다¹⁶⁾. 많은 연구들에서 접착레진의 상아세관내 tag 형성이 결합력의 현저한 증가를 가져오지는 않는다고 보고된 바 있다¹⁷⁻²¹⁾. 그러나, 세관벽에의 접착력이 어

떠난 수준이든지 간에 외력이 작용하였을 때 상아세관 방향의 불일치성으로 말미암아 tag의 파절 없이는 수복물의 탈락을 초래하지 않으므로, 레진 자체의 강도는 수복물의 결합강도를 예측할 수 있는 지표가 된다 할 것이다.

석회화된 상아질의 응집력은 대략 20~25 MPa¹⁶⁾, 탈회된 상아질의 인장 강도는 30 MPa²²⁾ 정도로 알려져 있으며, 여러 가지 강도의 레진으로 침투시켰을 때 최종적인 혼합층의 강도는 레진 자체의 강도에 비례하는 것으로 보고된 바 있다¹⁶⁾. Pashley 등¹⁵⁾의 실험에서도 강도 높은 레진을 사용하였을 때, 더 강력한 결합력을 얻을 수 있다고 보고하였다. Sano 등²³⁾의 접착제 강도 측정 실험에서 All bond 2와 Scotchbond Multi-Purpose 접착레진이 여타의 재료들에 비해 높은 강도를 나타냈으며, 이는 많은 연구들에서 이 두 재료가 상아질에 대해 높은 결합력을 나타내는 것으로 보고된 것과 무관하지 않을 것이다.

Van Meerbeek 등²⁴⁾은 아르곤 이온 광선 부식법을 이용한 혼합층의 형태학적 연구에서, 상아질 산부식 후 접착레진 적용시 얇은 혼합층이 형성되지만 이것이 낮은 결합강도를 의미하지는 않는다고 하였으며, Burrow 등²⁵⁾도 얇은 혼합층을 형성하는 상아질 접착제라 하더라도 높은 결합강도를 갖는 제품들이 있다고 하였다. Finger 등²⁶⁾과 Yoshiyama 등²⁷⁾도 혼합층의 후경과 결합강도는 상관관계가 없으며, 높은 결합강도를 얻기 위해서는 혼합층의 후경보다 질이 중요하다고 하였다. 혼합층의 질은 혼합층의 강도라고 할 수 있으며 이는 교원섬유 사이에 침투한 레진의 횡단면적과 레진 자체의 응집력으로 결정되는 것이다¹⁶⁾.

레진의 물리적 성질은 또한 중합정도에 의해 영향을 받는다²⁸⁻³⁰⁾. 중합되지 않은 미반응 단량체는 중합체를 유약하게 만들어 물리적 성질을 저하시키고 산화반응에 대한 저항성을 감소시켜 결국 결합강도의 약화를 초래한다²⁹⁾. Lee와 Greener³¹⁾는 접착레진이 복합레진의 중합수축력에 대항하기 위해서는 상아질 면에서 빠르고 완전하게 중합되어야 하며, 충분히 중합되지 않으면 약한 접착층이 형성되어 결합강도가 감소한다고 보고하였다.

그러나, 레진이 물리적 성질을 발현하는 데에는 중합률 뿐만 아니라 단량체 분자 자체의 성질 또한 중요하게 작용한다²⁸⁾. Burrow 등²⁵⁾은 비교적 단단하고 분자량이 큰 Bis-GMA를 접착제에 많이 포함시킬수록 중합체의 분자량 및 강도가 높

아지고, 분자량이 작고 유연한 희석단량체 또는 친수성 단량체인 HEMA를 많이 포함시킬수록 중합체의 강도는 약해진다고 하였다. 한편, Ruyter 등³²⁾은 Bis-GMA 양이 증가하고 HEMA 양이 감소할수록 재료의 점도가 높아지고, 너무 높은 점도 하에서는 중합반응시 free radical의 확산이 원활하게 일어나지 못하므로 중합률이 감소하게 된다고 하였다.

상아질 접착제에 있어서 이상적인 단량체의 성질은 친수성이 높아 상아질내 침투가 쉽고, 중합이 잘 이루어지며, 단량체의 분자량이 커서 자체 강도가 높고 중합수축이 적어야 한다는 것이다. 그러나 분자량이 큰 Bis-GMA의 함량을 높일 경우 상대적으로 친수성 단량체의 비중이 낮아지므로 접착층의 강도는 높아지지만 침투력이 떨어지며, 침투력을 높이기 위해 친수성 단량체를 많이 함유시키면 접착층의 강도가 약해질 수 있다.

이에 따라 본 연구에서는 단량체의 조성비율에 따른 물리적 성질의 차이를 규명해 보고자 대표적 단량체인 Bis-GMA와 HEMA를 주성분으로 각각의 조성비율을 달리한 7종의 접착레진을 실험적으로 제조하여 중합률 및 상아질면에서의 전단결합강도를 측정할 바 다소의 지견을 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 접착레진 제조

본 실험에서 직접 제조하여 사용한 접착레진의 구성요소는 Table 1과 같다. Bis-GMA(bisphenol A-glycidyl methacrylate)와 HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)는 주요 단량체로 쓰였고, EDMAB (ethyl 4-dimethyl aminobenzoate)는 반응촉진제, camphorquinone은 중합개시제로 쓰였다. 접착레진 구성요소 중 주요 단량체의 조성비율은 Table 2에서와 같고, 그 외 중합개시제는 총중량의 0.25%, 반응촉진제는 총중량의 0.5%로 일정하게 유지하였으며, 모든 시료의 중량은 Denver Instrument Co.의 AA-200DS 저울로 1/1000g까지 측정하여 오차를 줄이도록 하였다.

대조군으로 사용한 Scotchbond Multi-Purpose(3M Dental Products, St. Paul, MN 55144)의 접착레진(adhesive, 6EP)은 Bis-GMA 62.5%, HEMA 37.5%, 그리고 1% 미만의 camphorquinone으로 구성되어 있다^{33,34)}.

Table 1. Bonding resin components used in the study

Component	Manufacturer	Lot No
Bis-GMA	M-P & Dajac Labs, Inc. Bustleton Pike Feasterville, PA, USA	10-19-16
HEMA	Mitubishi gas chemical Co., Ltd	HG 61023
EDMAB	Fluka chemieAG CH-9470 Buchs	318700/1 995
Camphorquinone	Aldrich chemical Co., Inc., Milwaukee, USA	KQ 00306DQ

Table 2. Proportion of the monomers (wt %)

Group	I*	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Bis-GMA	62.5	20	30	40	50	60	70	80
HEMA	37.5	80	70	60	50	40	30	20

* adhesive in Scotchbond Multi-Purpose

실험적 접착레진의 제조 과정은 다음과 같다. 먼저 camphorquinone을 HEMA에 10분간 녹여 중합개시제 용액을 만들고, EDMAB를 HEMA에 10분간 녹여 반응촉진제 용액을 만든다. 해당 용량의 주요 단량체, Bis-GMA와 HEMA를 30분간 혼합한 후, 반응촉진제 용액을 넣어 30분간 혼합한다. 이를 교반하며 중합개시제 용액을 적하, 30분에 걸쳐 혼합한다. 완성된 접착레진은 빛이 통하지 않는 용기에 넣어 냉장 보관하였으며, 제조 후 6주 이내에 실험에 사용하였다.

2. 중합률 측정

1) 탄소이중결합 농도 측정

중합전 액체상태의 접착레진을, 적외선 스펙트럼 상에서 접착레진의 탄소이중결합 해당 파장에 간섭을 일으키지 않는 것을 확인한 두 장의 투명한 polyethylene strip 사이에 한 방울 떨어뜨리고 두 장의 slide glass 사이에서 압박하여 얇은 박막 형태로 만든 다음, Fourier 변환 적외선 분광계(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Bruker IFS 66, HP, Germany)를 이용하여 탄소이중결합 농도를 측정하였다. 이후 Polyethylene strip 사이의 접착레진을 10초간 광중합 후 동일한 방법으로 남아 있는 탄소이중결합 농도를 측정하였다. 적외선 스펙트럼은 16회 scan하여 평균치를 기록하였으며 해상도는 4cm^{-1} 단위로 하였다. 600cm^{-1} 에서 4400cm^{-1} 영역을 먼저 scan한 후 1590cm^{-1} 에서 1660cm^{-1} 사이의 범위를 확대하여 기록하였으며, 질소가스를 주입하여 선명하고 안정된 스펙트럼을 측정하였다. 얻어진 스펙트럼은 투과방식으로 기록된 후 컴퓨터 처리장치에 의해 흡수 스펙트럼으로 변환되었다.

2) 중합률 계산

접착레진 내 탄소이중결합에는 두 가지가 있다. Aliphatic C=C는 1635cm^{-1} 위치에서 흡수도를 나타내고 aromatic C=C는 1610cm^{-1} 위치에서 흡수도를 나타낸다. 1610cm^{-1} 위치의 aromatic C=C는 단량체 분자의 벤젠링에 있는 aromatic bond로서 중합시 반응하는 부분이 아니기 때문에 일정한 흡수도를 유지하므로 내부 기준(internal standard)으로 삼는다. 이와 같이 standard baseline technique을 이용하여 중합전·후 aliphatic C=C와 aromatic C=C의 흡수 강도를 비교한 후, Ferracane과 Greener가 만든 아래와 같은 식을 이용하면 중합후 남아 있는 aliphatic C=C의 양을 구할 수 있다³⁶⁾.

100에서 남아 있는 aliphatic C=C의 값을 제하면 원하는 중합률을 얻을 수 있다.

Remaining aliphatic C=C (%) =

$$\frac{[abs(aliphatic\ C=C)]/abs(aromatic\ C=C)]\ polymer}{[abs(aliphatic\ C=C)]/abs(aromatic\ C=C)]\ monomer} \times 100$$

3. 전단결합강도 측정

1) 치아 시편 제작

우식이나 충전물이 없는 120개의 발거된 대구치를 즉시 0.5% chloramine 용액에 최대 1주일간 보관하였다가 이후 증류수에 냉장 보관하였으며 4주 이내에 실험에 사용하였다. 결합력 측정 대상으로 ISO 규격³⁷⁾에 따라 협측 상아질면을 이용하기 위해, mold 중앙부위에 치관부 협면이 위치할 수 있도록 diamond bur를 이용하여 치근을 적절히 절단하였다.

직경 25mm의 원형 mold 내에 치아의 협면이 전단력이 가해지는 방향에 평행하도록 위치시키고, 투명한 교정용 자가중합레진으로 포매하였다. 이 때, 측정에 사용될 협측 상아질면이 포매제의 표면보다 돌출되도록 포매하여, 포매제의 레진 단량체가 상아세관 내로 침투하는 것과 포매제의 중합시 발열반응으로 인한 상아질의 변성 및 이후 연마 과정 중 상아질면의 포매제의 도말현상을 방지하도록 하였다³⁸⁾ 조작중의 치아는 15분이상 대기중에 노출되지 않도록 하고, 포매제 중합 후 즉시 실온의 물에 보관하였다.

McCabe와 Rusby³⁹⁾가 제안한 연마기준에 따라 상아질면을 규격화시키고 전단력이 결합면에 평행하게 가해지도록 하기 위해 레진 블록을 연마기계 (Pedemat Specimen Preparation Equipment, Struers Rotopol-V)에 고정시키고 수주하에 SiC grit 220, 320, 500 순으로 순차 연마하여 직경 5mm 이상의 상아질면을 확보하였다.

2) 결합 시편 제작

연마 후 수중보관한 시편을 5초간 압축공기로 건조시킨 후, 내경 5mm로 천공시킨 투명 양면 테이프와 내경 6mm로 천공시킨 유색 접착 슈트를 겹쳐 붙여 결합을 위한 상아질 표면적을 일정하게 유지하고, 이후 복합레진 축성을 위한 금속링의 안정된 부착을 도모하였다.

III. 실험결과

상아질 표면처리는 Scotchbond Multi-Purpose 제품의 etchant(7KK)를 이용하여 15초간 산부식하고 15초간 수세한 후, 약한 압축공기를 순간적으로 불어 습윤상아질면을 유지하였다. 같은 제품의 primer(7RE)를 도포하여 압축공기로 건조시키고 다시 한 번 primer를 도포하고 건조시키는 과정을 반복하여 광택면을 확인하였다.

접착레진을 붓으로 균일하게 도포한 후, 내경 5mm, 외경 6mm, 높이 2mm의 금속링을 미리 부착된 테이프의 천공부위에 맞추어 고정시키고 광중합기(3M Curing Light XL 3000, Model 5530 BH, Ser No 115601, Germany)로 10초간 광조사하여 중합시켰다. 광중합기는 Curing radiometer (Model 100, Demetron Research Corp., Danbury, CT, USA)로 수시 점검하여 600mW/cm²이상의 광량을 확인하였다.

복합레진은 Z100(A2, 3M Dental Products)을 이용하여 금속링 내에 기포가 함입되지 않도록 충전시킨 후 mylar strip과 slide glass를 덮고 가압하여 인여 복합레진이 금속링의 slit 부위로 밀려 나오는 것을 확인한 후 slide glass만 제거하고 40초간 광조사하여 중합시켰다. 이후 금속링은 slit margin 부위 테이프 하방으로 #15 blade를 밀어 넣어 분리시키고, 접착 테이프도 제거하였다.

이상과 같이 각 실험군 별로 15개씩의 결합시편을 제작하여 상온의 물에 24시간 보관후 전단결합강도 측정을 시행하였다.

3) 전단결합강도 측정

시편을 ISO 규격³⁷⁾에 따라 제작한 시편고정대(mounting jig)에 고정시킨 후, 만능시험기(Model 4466, Instron Corp., Canton, MA, 02021, USA)를 이용하여 결합강도를 측정하였다. 시편고정대에 위치한 결합시편에 0.5mm/min의 crosshead speed로 압축하중을 가하여 상아질로부터 복합레진 시편이 분리될 때의 최대하중(Kg)을 구하고, 이를 단위면적 당 결합강도(MPa)로 환산하였다.

4) 파절면 관찰

접착부위가 파절된 후 파절면의 현미경적 관찰을 위해 surgical microscope(Carl Zeiss S21, Germany)으로 16배 확대하여 파절면의 상태를 구분하고, 대표적인 시편을 택하여 이온증착기(E5400 ion spotter coater, Biorad, England)로 금·팔라듐을 증착한 후 주사전자현미경(JSM-840A, JEOL, Japan)을 이용하여 5kV의 가속전압 하에서 파절양태를 관찰하였다.

1. 중합률

본 실험에서 직접 제조한 접착레진 7종과 Scotchbond Multi-Purpose 접착레진에 대하여 중합전 탄소이중결합 농도와 가시광선으로 10초간 중합후 미반응 탄소이중결합 농도에 대해 FTIR로 측정된 결과, 중합전·후의 적외선 스펙트럼은 Fig. 1과 같다. 이를 Ferracane과 Greener가 제시한 식³⁸⁾에 의해 계산한 중합률은 Table 3, Fig. 2와 같다.

Scotchbond Multi-Purpose 접착레진은 Bis-GMA 함량 62.5%로서 Bis-GMA 함량 60%의 실험적 접착레진의 경우와 비슷한 중합률을 나타내었다. 실험적 접착레진에서 Bis-GMA 함량 20%에서 40% 사이에서는 10초간 광조사 후 중합률이 거의 10% 내외 정도로 낮았다. 실험적 접착레진에서 Bis-GMA 함량이 70%에 이르기까지 Bis-GMA 함량에 따라 중합률도 더불어 증가하다가 Bis-GMA 함량 80%에서는 오히려 중합률이 다소 감소하였다.

2. 전단결합강도

본 실험에서 직접 제조한 접착레진 7종과 Scotchbond Multi-Purpose 접착레진을 사용하여 복합레진을 축성하고 상아질과의 전단결합강도를 측정된 후, Windows용 SPSS version 7.0 software 상에서 one-way ANOVA test ($p=0.05$)와 Duncan's multiple range tests를 이용하여 각 접착레진 군간의 전단결합강도의 차이에 대한 유의성을 검증한 결과 Table 4, Fig. 3과 같다.

상아질에 대한 가장 높은 전단결합강도는 Bis-GMA 함량 80%, 70%, 60% 실험적 접착레진에 의해 얻을 수 있었으며 ($p<0.05$), 이 세 군은 통계적으로 동일한 군을 형성하였다. 다음으로 높은 전단결합강도는 Bis-GMA 함량 50% 실험적 접착레진과 Scotchbond Multi-Purpose 접착레진의 경우였으며 ($p<0.05$), 이 두 군은 통계적으로 동일한 군을 형성하였다. 전단결합강도가 낮게 나타난 실험군은 Bis-GMA 함량 20%, 30%, 40% 실험적 접착레진이었으며 ($p<0.05$), 이 세 군간의 유의한 차이는 인정되지 않았다.

3. 파절면 관찰

파절면에 대한 현미경적 관찰 결과, 동일한 시편 내에서도 다양한 종류의 파절양태를 나타내는 경우가 대부분이었으며 (Fig. 4, 5), 부분적으로라도 특정한 층에서의 파절양태를 보인 시편의 갯수와 전단결합강도와의 사이에 일종의 상관관계를 유추해 낼 수 있었다(Table 5).

전단결합강도가 낮게 나타난 실험군에서는 대체로 상아질

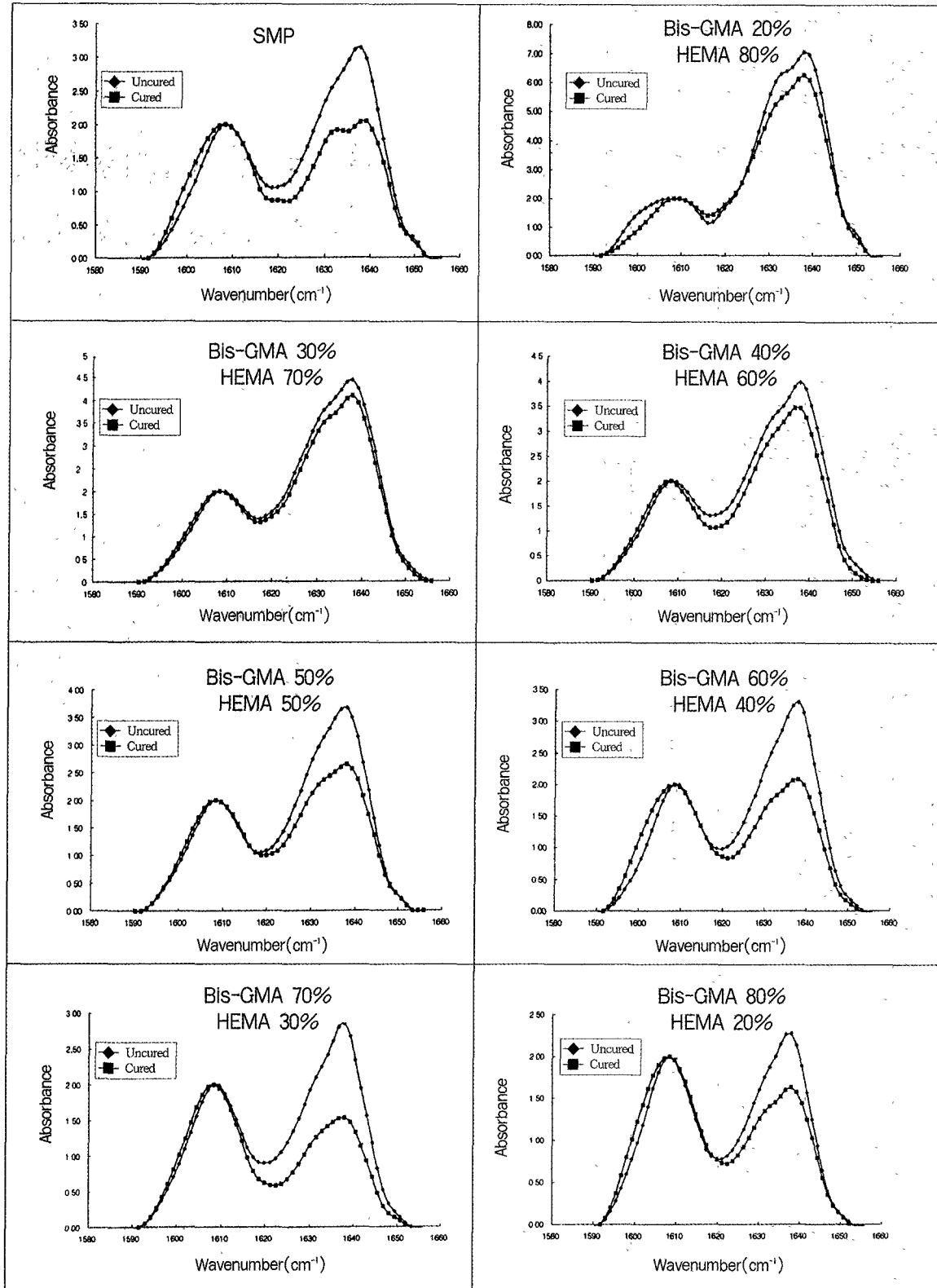


Fig. 1. FTIR spectra of the various bonding resins

Table 3. Degree of conversion (DC) of bonding resins tested

Group	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
DC(%)	34.82	11.06	7.67	13.10	27.87	36.67	46.13	28.19

Table 4. Shear bond strengths of bonding resins tested (MPa)

Shear Bond St.	Mean±S.D.	Duncan Group*
Group VIII (n=15)	29.21±6.31	A
Group VII (n=15)	28.41±6.84	A
Group VI (n=15)	24.88±4.32	A
Group V (n=15)	20.07±5.82	B
Group I (n=15)	18.03±4.34	B
Group IV (n=15)	17.33±4.97	C
Group III (n=15)	15.88±5.27	C
Group II (n=15)	13.24±6.03	C

* Values with the same letter are not significantly different (p > 0.05).

Table 5. No. of specimen(s) according to fracture mode

Fracture mode*	A	B	C	D
Group VIII (n=15)	-	15	7	7
Group VII (n=15)	-	13	7	6
Group VI (n=15)	3	11	7	7
Group V (n=15)	4	13	6	4
Group I (n=15)	6	10	8	5
Group IV (n=15)	11	9	4	1
Group III (n=15)	13	2	4	-
Group II (n=15)	14	2	1	-

*A : adhesive fracture between dentin and bonding resin

B : cohesive fracture within bonding resin

C : cohesive fracture within composite resin

D : cohesive fracture within dentin

과 접착레진 사이 계면에서의 파절(adhesive fracture, Fig. 6)이 주로 나타났으며, 결합강도가 높아지면서 순차적으로 접착레진 내에서의 응집성 파절(Fig. 7)이 많이 나타났고, 접착 계면에서의 파절은 감소하였다. 레진의 중합수축으로 인한 응력에 대항할 수 있는 최소 18MPa 이상의 평균 결합강도 수치를 보인 Bis-GMA 함량 80%, 70%, 60%, 50% 실험적 접착레진 군과 Scotchbond Multi-Purpose 접착레진 군에서는 복합레진 내 응집성 파절(composite resin cohesive fracture, Fig. 8)과 상아질 내 응집성 파절(dentin cohesive fracture,

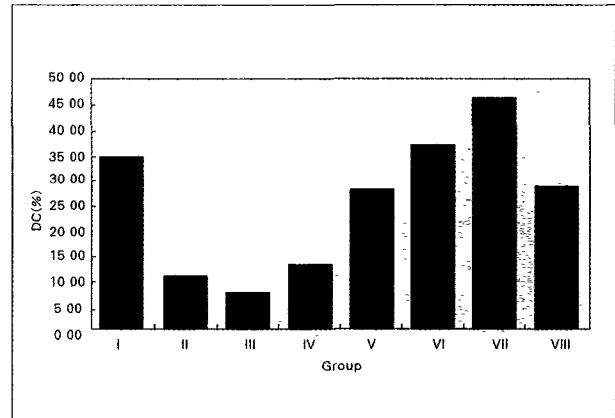


Fig. 2. Degree of conversion (DC) of bonding resins tested.

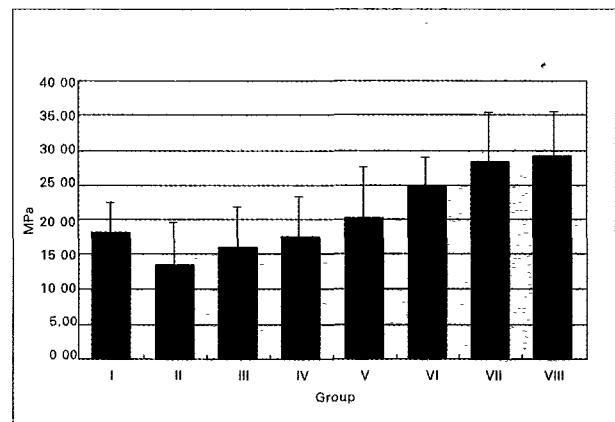


Fig. 3. Shear bond strengths (MPa) of bonding resins to the etched and primer-treated dentin.

Fig. 9)도 상당수 나타났다.

4. 상관관계 분석

Spearman 상관관계 분석법을 이용하여 유의수준 p=0.05 하에서 Bis-GMA 함량과 중합률 사이의 상관관계를 분석한 결과, 두 지표간의 상관계수(correlation coefficient)는 r=0.826으로 매우 강한 관련성을 보이며, Bis-GMA 함량이 증가함에 따라 중합률이 증가하는 것으로 분석할 수 있다(Fig. 10). 같은 방법으로 Bis-GMA 함량과 전단결합강도 사이의 상관관계를 분석한 결과, 두 지표간의 상관계수는 r=0.853으로 역시 매우 강한 관련성을 보이며, Bis-GMA 함량이 증가함에 따라 전단결합강도가 증가하는 것으로 분석된다(Fig. 11).

최종적으로 중합률과 전단결합강도 사이에도 상관계수 r=0.786으로 역시 매우 강한 관련성을 보이며, 중합률이 증가함에 따라 전단결합강도도 증가한다고 분석할 수 있다



Fig. 4. Complex fracture modes

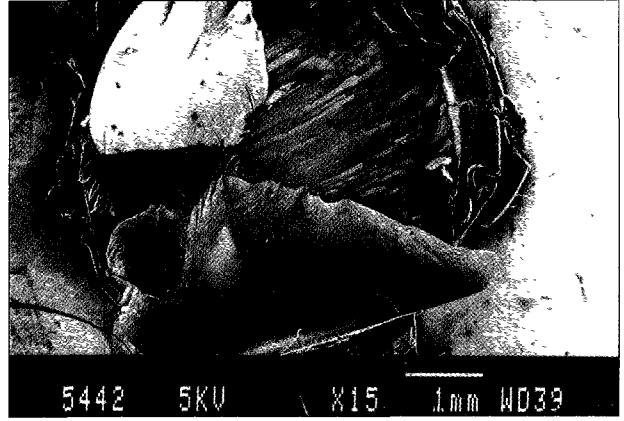


Fig. 5. Complex fracture modes

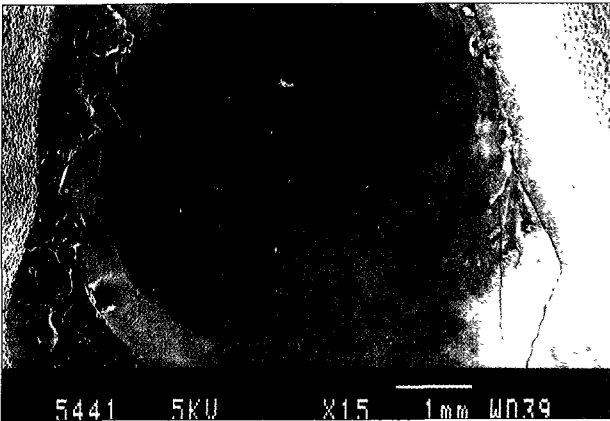


Fig. 6. Adhesive fracture between dentin and bonding resin

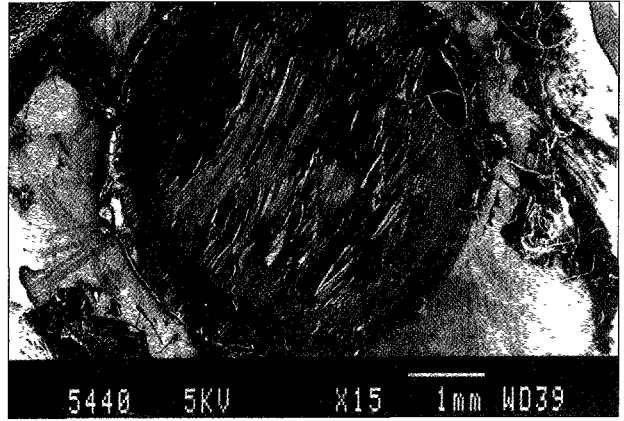


Fig. 7. Cohesive fracture within bonding resin

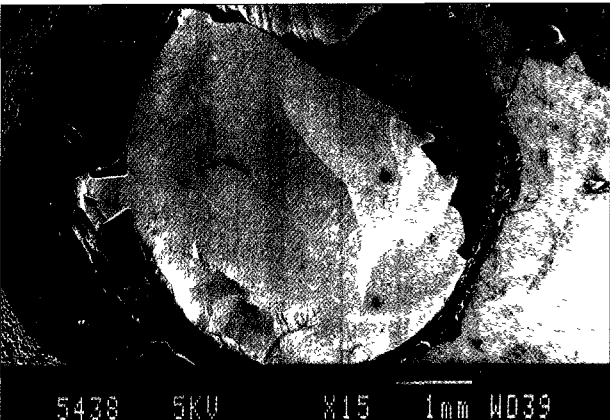


Fig. 8. Cohesive fracture within composite resin

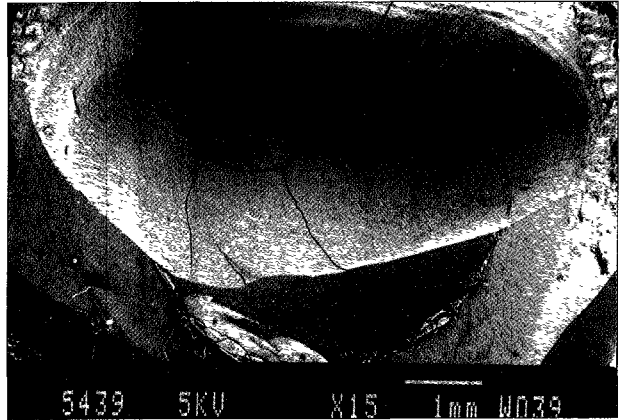


Fig. 9. Cohesive fracture within dentin

(Fig. 12).

IV. 총괄 및 고찰

경제 성장과 사회복지 수준의 향상으로 자연치 보존 기간이

연장됨에 따라 치근면에 대한 수복 요구가 늘어나면서 상아질 접착이라는 명제가 수복치과학의 주요한 화두로 떠오르게 되었다.

상아질과 접착을 이루기 위해서는 도말층의 한계, 상아질의 깊이에 따른 구조적 변화, 수분 및 혈액 오염에 대한 감수성,

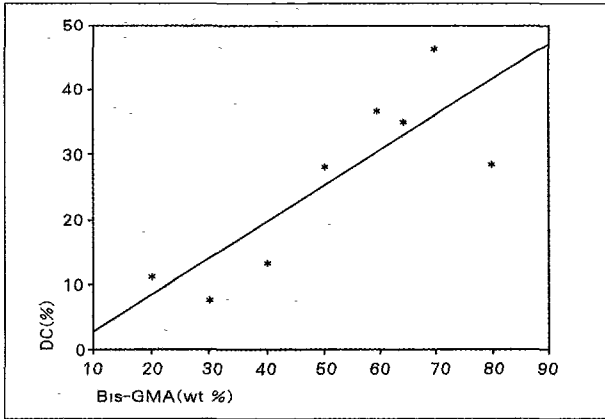


Fig. 10. Correlation between the BIS-GMA ratio and the degree of conversion (DC).

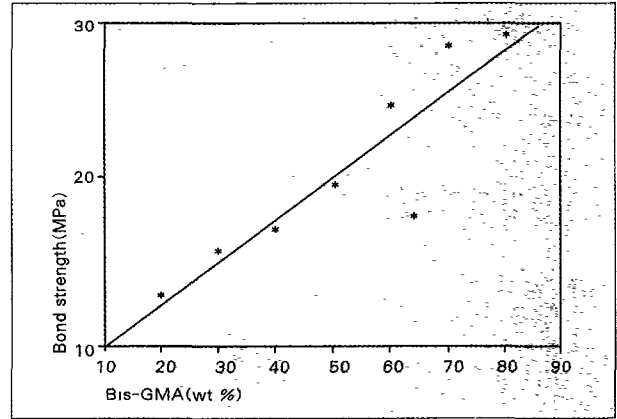


Fig. 11. Correlation between the BIS-GMA ratio and the shear bond strength.

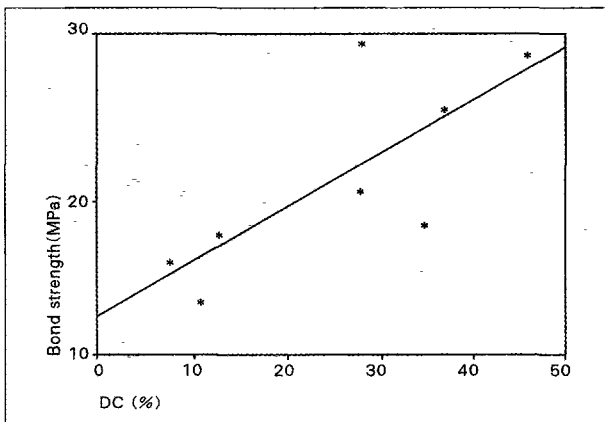


Fig. 12. Correlation between degree of conversion(DC) and the shear bond strength.

그리고 중합수축에 따른 응력 등 많은 문제점을 극복해야 한다⁴⁰⁾. 현재 대부분의 상아질 접착제는 전처리 과정을 통하여도 말층을 변형 내지 제거하고, 친수성의 레진 단량체 사용으로 상아질 기질 내 수분에 대한 감수성은 많이 극복되었다. Nakabayashi 등⁹⁾에 의해 제안된 혼합층의 개념은 친수성 레진 단량체가 상아질 미세구조 내로 확산·침투하여 미세기계결합을 형성하는 것이다. 침투력의 증가는 탈회 후 노출된 교원섬유층 뿐 아니라 상아세관 내, 그리고 세관 간 anastomoses 부위까지 영향을 미쳐, 제품에 따라서는 NaOCl로 교원섬유층을 제거한 경우에 세관 간 anastomoses 내로의 침투력이 증가하여 결합강도가 향상되는 결과를 나타내는 경우도 있다⁴¹⁾. 여러 가지 상아질 접착 강화제(dentin primer)는 구조적으로 완전한 수분 배제가 불가능한 상아질 기질에 접착레진이 효율적으로 침투할 수 있는 조건을 형성해 줌으로써 접착력 강화에 기여하게 되었다.

침투력 외에 결합강도에 작용하는 또다른 인자는 중합 후 레진의 자체 강도라고 할 수 있다. 물성이 강한 레진을 얻기 위

하여 Fanning 등⁴²⁾은 접착레진에 미세입자(microfiller)를 함유시킴으로써 결합강도를 높인 보고가 있으며, Miyazaki 등⁴³⁾의 보고에서는 접착레진에 미세입자를 30% 이상 함유시킨 경우에는 레진의 물리적 성질은 향상되는 반면, 침투력이 감소하고 탄성계수가 높아져 완충능이 저하되므로 결합강도가 감소하는 방향으로 작용한다고 하였다.

일반적으로 상아질 접착제는 미세입자를 포함하지 않으므로 접착레진의 물리적 성질은 단량체의 조성에 따라 다양하게 나타난다. 대표적 단량체인 Bis-GMA는 분자량(m.w.512)이 크고 점도가 높아 중합후 매우 단단한 물질이 되며, 친수성 단량체 HEMA는 분자량(m.w.124)이 작으며 희석단량체 역할을 할 정도로 유연한 물질이다. 한편, 레진이 물리적 성질을 발현하는 것은 단량체 상태가 아니라 중합된 이후의 상태이기 때문에 중합물이 중요한 의미를 지니며, 이러한 중합물은 레진에 포함되는 단량체의 분자량과 분자 구조의 영향을 받게 된다.

치과용 중합체의 중합률 측정에는 gas chromatography, 적외선 분광법(Infrared spectroscopy), 열량 측정법(calorimetry), 간접적인 경도 측정법 등 여러 가지 방법을 이용할 수 있으며, 이 중 적외선 분광법이 비교적 신뢰도가 높은 것으로 알려져 있다. 이는 적외선 파장 내에서 중합체 사슬에 포함된 functional group의 분자 진동특성에 기인한 광선의 흡수 원리에 기초한 것으로, 공유결합 각각의 신장 진동은 스펙트럼의 특정 진동수에서만 적외선을 흡수한다. 적외선 분광법의 흡수띠의 전이는 분자 내 진동변화와 연관되며, functional group의 동정은 적외선 스펙트럼 내의 흡수띠로 나타나는 특정 진동수를 확인함으로써 알 수 있다³⁶⁾.

광중합 레진의 기본 단량체는 보통 사슬 말단에 존재하는 vinyl group의 탄소이중결합의 수에 따라 monofunctional monomer와 difunctional monomer로 구분되며, 대부분 aromatic difunctional monomer인 Bis-GMA가 사용된다. 단량체 사슬상의 여러 group이 최종적인 중합체의 특성에

영향을 미치나 가장 중요한 부위는 사슬의 양 끝에 위치한 탄소이중결합이다. 이러한 vinyl group은 단량체의 부가반응에 의한 중합에 기여할 뿐만 아니라 교차결합에도 관여한다. Bis-GMA의 긴 사슬은 작은 methyl methacrylate를 사용한 경우보다 중합수축의 양을 줄이며, 교차결합 반응이 계속 일어나게 함으로써 인성(rigidity)이 증가하는 방향으로 중합체의 물리적 성질을 개선시키게 된다⁴⁴⁾.

본 연구에서 직접 제조한 실험적 접착레진은 Bis-GMA 함량 20~80%까지로, 10초간 광조사후 중합률은 Bis-GMA 함량 20% 접착레진에서 11.06%, Bis-GMA 함량 30% 접착레진에서 7.67%, Bis-GMA 함량 40% 접착레진에서 13.10%로 낮게 나타났으나, Bis-GMA 함량 50% 접착레진에서는 27.87%로 뚜렷이 높아지는 경향을 보이며, Bis-GMA 함량 60% 접착레진에서 36.67%, Bis-GMA 함량 70% 접착레진에서 46.13%로 최고조에 달했다가, Bis-GMA 함량 80% 접착레진에서는 28.19%로 다시 감소하는 양상을 나타내었다. Bis-GMA 함량이 낮은 접착레진은 상대적으로 친수성 단량체 HEMA 비중이 높으므로 중합전 액체 상태에서의 점도가 매우 낮아 대기 중의 산소가 단량체 표면층으로 쉽게 확산될 수 있으므로, 보다 광범위한 중합방해층을 형성하는 것에 기인하여 중합률이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

Finger 등⁹⁾의 연구에서는 acetone을 용매로 한 Bis-GMA와 HEMA 혼합 실험적 접착레진에서 Bis-GMA : HEMA 비율 100 : 0에서부터 80 : 20, 60 : 40, 50 : 50, 40 : 60 순으로 산소에 의한 중합방해층의 두께가 증가한다고 보고한 바 있으며, 본 실험에서의 중합률도 이에 부합되는 결과를 나타냈다. 한편, 김과 권³⁴⁾의 연구에서는 여러 가지 상아질 접착제 중 단일용기제품이 복합용기제품에 비해 높은 중합률을 나타냈는데, 복합용기제품보다 단일용기제품에서 Bis-GMA 함량은 더 낮고 HEMA 함량이 높은 것으로 분석되어 본 실험의 결과와 상충되는 바이나, 시판되고 있는 접착레진은 Bis-GMA와 HEMA 외에 UDMA나 BPDM 등의 단량체를 포함하고 있는 제품도 있어, 여러 가지 다양한 단량체의 영향을 복합적으로 받았기 때문으로 사료된다. Vankerckhoven 등⁴⁵⁾은 동일한 단량체를 갖는 접착레진과 복합레진의 중합률을 비교한 결과, Bis-GMA 함량이 접착레진의 2배인 복합레진에서 낮은 중합률을 나타냈으며, Bis-GMA 함량이 높은 것이 중합률에는 부정적인 것으로 보고한 바 있으나, 접착레진과 달리 복합레진은 레진 외에 포함된 입자에 따라 재료의 물리적 성질이 광범위하게 달라질 수 있으므로 비교의 대상으로 적절하다고 보기 힘든 점이 있다.

본 연구의 실험적 접착레진에서 Bis-GMA 함량 70%까지는 중합률이 증가하였으나 80%에 이르러서는 오히려 다소 감소하는 양상을 보인 것은 difunctional monomer인 Bis-GMA의 반응기가 부가반응 및 교차결합에 의한 중합반응에 유리하게 작용할 수 있는 가능성을 가지고 있으나, 지나치게 높은 점도 하에서

는 반응에 필요한 free radical의 확산이라는 역학적인 문제에 부딪혀 중합률이 떨어지는 것으로 분석되며, Ruyter 등³²⁾도 Bis-GMA의 높은 점도는 중합반응시 free radical의 확산을 제한하여 중합률이 감소하는 결과를 나타낸다고 보고한 바 있다. 본 실험의 결과에 따르면, Bis-GMA의 높은 점도가 중합률에 부정적으로 작용하려면 대략 80% 내외 이상의 함량을 지닐 경우이므로, 일반적인 접착레진에서 동일한 구성요소일 때에는 Bis-GMA 함량이 높을수록 중합률이 높다고 할 수 있으며, 구성요소가 달라지면 중합률도 달라질 수 있다. 시판되고 있는 Scotchbond Multi-Purpose 접착레진은 Bis-GMA 함량 62.5%, HEMA 37.5%로, 단량체 조성비가 비슷한 Bis-GMA 60%, HEMA 40% 실험적 접착레진보다 중합률이 다소 낮게 나타난 것은(34.82 < 36.67), 실험적 접착레진의 경우에는 중합억제제나 산화방지제 등을 함유하지 않은 것에 연유하는 바가 크다고 사료된다.

너무 낮은 점도의 접착레진은 산소 확산을 쉽게 허용하여 두꺼운 중합방해층을 형성하므로 중합률을 낮추게 되고, 너무 높은 점도의 접착레진은 중합반응시 free radical의 확산을 저해하게 되어 중합률이 낮게 나타나므로, 접착레진이 적절한 중합률을 갖기 위해서는 적절한 점도를 유지하여야 하며, 본 실험에서의 결과에 의하면 Bis-GMA 함량 60~70%의 접착레진이 높은 중합률을 나타내고 있다.

실제 임상에서 접착수복물의 성공은 단순히 접착레진이 중합되는 정도에 좌우된다기 보다는 접착기질의 결합강도의 수준에 의해서도 많이 좌우된다고 할 수 있다. 결합강도의 측정에는 접착기질인 치질의 선택 및 처리방법, 산부식과 접착강화제 도포를 포함한 접착방법, 보관방법, 측정방법 등 많은 변수가 존재한다.

실험에 사용할 치질의 선택에 있어서 Pashley 등⁴⁶⁾에 의하면, 교합면은 부위에 따라 상아질의 습윤정도가 다르고, 인접면이나 협설면에 비해 낮은 결합강도를 나타낸다고 하였다. ISO 규격³⁷⁾에 의하면, 상아질에 대한 결합강도 측정시 변수를 줄려면 인간의 영구치, 특히 18~25세 사이의 환자에게서 발치한 제 3 대구치 협면의 표층 상아질을 추천하고 있다. 또한 발치한 치아의 상아질의 변성은 대부분 발치 직후 수일간 왕성하게 일어나므로, 결합강도 측정시기는 발치후 1개월 시점이 바람직하며 6개월을 넘기지 않는 것이 좋다고 하였다. 측정시점까지의 치아의 보관은 발치 직후 증류수에 보관하거나, 0.5% chloramine 용액에 최대 1주일간 보관하였다가 이후 증류수에 냉장 보관하는 것이 좋고, 주기적으로 보관용액을 교환하여 변성을 최소화하는 것이 좋으며, 증류수나 chloramine 용액 이외의 화학 약품은 치질에 흡수되거나 치질을 변화시키므로 결합강도 측정을 위해서는 적합하지 않다고 하였다.

결합강도 측정에는 인장강도와 전단강도 두 가지의 방법이 있으며, 인산아연 시멘트 등 치질과 결합하지 않는 시멘트에 대해서는 전통적으로 전단강도 측정을 시행하여 왔으나, 치질

과 결합을 이루는 레진 시멘트에 대해서는 전단강도 외에 인장강도에 대해서도 측정을 하는 것이 유용하다⁴⁷⁾. Retief⁴⁸⁾는 인장강도에 비해 전단강도가 다소 예측성이 뛰어나기는 하나, 임상에서 수복물에 가해지는 외력을 실험실에서 인장력이나 전단력만으로 완전히 재현하기는 부족하다고 하였다.

본 실험에서는 각 접착레진 군별로 15개 썩의 치아 시편을 제작하여 상아질면에 대해 산부식과 접착강화제 전처리후 접착레진을 도포하고 10초간 광중합하고 복합레진 축성후 40초간 광중합하여 전단결합강도를 측정하였으며, 실험적 접착레진에서 평균결합강도는 Bis-GMA 함량이 20%일 때 13.24 MPa로 나타났으며, Bis-GMA 함량 증가에 따라 순차적으로 상아질에 대한 전단결합강도도 증가하여 Bis-GMA 함량 80% 접착레진에서는 29.21 MPa에 이르렀다.

Bis-GMA 함량 증가에 따라 평균결합강도 수치가 순차적으로 높아지는 경향을 나타낸 것에 대해 통계적으로는, 상아질에 대한 전단결합강도가 13.24~17.33 MPa로 낮게 나타난 Bis-GMA 함량 20%, 30%, 40% 실험적 접착레진은 동일한 균을 형성하였으며, 평균 전단결합강도 24.88~29.21 MPa를 기록한 Bis-GMA 함량 60%, 70%, 80% 실험적 접착레진이 상아질에 대해 통계적으로 유의하게 높은 전단결합강도를 나타내는 군으로 분류되었다. 중간 군으로 Bis-GMA 함량 50% 실험적 접착레진과 Scotchbond Multi-Purpose 접착레진이 통계적으로 동일한 균을 형성하였다.

Finger 등⁹⁾의 연구에서도 acetone을 용매로 한 Bis-GMA와 HEMA 혼합 실험적 접착레진에서 Bis-GMA : HEMA 비율을 달리하여 법랑질과 상아질에 대해 전단결합강도 변화를 측정하였으며, Bis-GMA : HEMA 비율 40 : 60 접착레진이 50 : 50, 60 : 40, 80 : 20, 100 : 0 접착레진보다 법랑질에 대해 낮은 결합력을 나타내었다. Bis-GMA 함량이 낮을수록 레진의 자체 강도가 떨어져 접착력이 낮게 나타난 것은 본 실험의 결과와 일치하는 양상을 보였다. 한편, 상아질에 대해서는 Bis-GMA : HEMA 비율 50 : 50 접착레진이 가장 높은 결합력을 보였고, 다음으로 40 : 60, 60 : 40 접착레진 순이었으며, 점도가 높은 80 : 20과 100 : 0 접착레진은 매우 낮은 결합력을 보였다. 접착기질에 따라 접착력이 상이하게 나타나는 결과는, 본 실험에서와 달리 Finger 등⁹⁾의 실험에서는 별도의 상아질 접착강화제를 사용하지 않은 것에 연유하는 바가 큰 것으로 분석되며, 수분의 영향을 많이 받는 상아질 기질에 대해서는 중합률 이외에 침투력이 중요한 요소로 작용한다는 것을 알 수 있다.

Bis-GMA 함량 80%의 접착레진에서는 Bis-GMA의 함량이 높아짐에 따라 단단하고 치밀한 분자구조의 영향으로 중합체의 강도가 증가하는 것에 힘입어, Bis-GMA 함량 70%의 접착레진보다 중합률이 다소 떨어짐에도 불구하고 전단결합강도는 오히려 더 높게 나타나는 것으로 분석된다. 그러나, 결과적으로 전단결합강도는 높게 나타난다고 하더라도 Bis-GMA

함량이 지나치게 높으면 접착레진층이 두껍게 형성되고, 이는 주변 치질과의 조화로운 심미적 표현에 제한 요소로 작용할 수 있으므로 바람직하다고 보기 힘들다. 또한, 접착레진 제조 과정에서 Bis-GMA의 지나치게 높은 점도는 여러 가지 재료들과의 균일한 혼합체 형성을 어렵게 하는 점이 있다.

근래 결합강도에 대한 연구를 분석해 보면 약 80%에서 전단강도가 주로 측정되고 있으나, 전단강도 측정에서는 미리 설정된 평면으로 파절이 이루어지므로 실제 접착체에 의해 나타나는 파절양태와 반드시 부합하지는 않는다⁴⁹⁾. 만능시험기로 전단결합강도 측정시 시편고정대의 첨단은 날의 두께와 접착제의 변연에 형성된 fillet 때문에 정확하게 접착제면에 위치하지 못하므로 전단력이 가해질 때 bending moment가 개재되는 경향이 있고, 인장결합강도 측정시에는 접착제면에 인장력을 부여할 때 수직방향을 맞추기가 매우 어렵다는 한계가 있으며⁴⁷⁾, 측정치의 분산 정도가 인장강도에서 더 크게 나타난다고 분석한 보고도 있다⁴⁹⁾.

최근의 상아질 접착제는 전단력에 대해 상아질 내 응집성 파절을 많이 나타내는데, 이것은 상아질 접착제 자체의 우수한 물성에 따른 직접적인 결과라기 보다는 전단력 측정시 응력이 부여되는 역학체계 상 접착제면의 응력 집중이 균일하지 않다는 데에 기인하는 바가 크다^{50,52)}. 전단강도 측정시 시편고정대의 첨단이 닿는 국소적인 접착제면 부위에서 수복물에 대해서는 압축력으로, 상아질에는 강한 인장력으로 작용하여 crack이 형성되고, 이후에 계속 가해지는 전단력은 더 이상 접착제면에 영향을 미치지 못하고 상아질이라는 단일재질 내로 (monolithically) crack을 전파하게 된다⁵³⁾. 상아질은 상대적으로 인장력에 대해서는 취약하기 때문에 파절경로는 상아질 내로 일탈하게 되며, 결합강도가 높을수록 상아질 내로 파절 경로가 전파되는 경향이 커지게 된다는 것이 'tensile monolithic fracture hypothesis' 이다.

결합강도 측정방법에 따라 응력의 집중현상이 다르게 나타난다는 견해는 Kitasako 등⁴⁷⁾에 의해서도 언급되었으며, 인장강도 측정시에는 시편의 가장자리에 레진이 남아 있는 양상을 많이 보이는데 비해 전단강도 측정시에는 레진이 파절된 후 파절면상에 반달 모양의 레진을 남기게 되는 경우가 많은 것은 서로 다른 형태의 응력 집중이 crack 전파 경로에서도 다른 형태로 나타난다는 데에 근거한다는 것이다.

인장강도 측정시보다 전단강도 측정시에 상아질의 응집성 파절이 많이 나타나는 것은 응력 전파 방법이 역학적으로 다르기 때문에 상아질 내 응집성 파절은 높은 결합강도와 반드시 일치하지는 않으나, 일단 동일한 측정방법 내에서는 높은 결합강도와 상아질 내 응집성 파절은 관련되어 있는 것으로 간주할 수 있다. 본 실험에서도 이에 부합되는 결과를 얻었으며, 전단결합강도가 높은 실험군의 시편에서는 상아질 내 파절이 많이 나타나나, 전단결합강도가 낮은 군에서는 주로 접착제면에서의 파절이 많고 상아질 내 파절은 찾아볼 수 없었다.

본 실험에서 대부분의 시편은 어느 한 층에서의 파절만을 단독적으로 나타내는 경우는 드물었으며, 하나의 시편에서도 부위별로 다양한 층에서의 파절을 동시에 보이는 경우가 많았다 (Fig. 4, 5). 일단 접착기질(dentin)과 접착제(bonding resin) 및 수복재(composite resin)로 층을 나누고, 각 층별로 파절양태를 분류하여 보면, 접착기질과 접착제 사이의 계면에서의 파절(adhesive fracture)은 평균 전단결합강도가 낮게 나타났던 Bis-GMA 함량 20% 접착레진 군의 시편 15개 중 14개의 시편에서 관찰되었으며, 전단결합강도가 증가함에 따라 접착계면에서의 파절을 보인 시편 수는 순차적으로 감소하여 평균 전단결합강도 28.41~29.21 MPa인 Bis-GMA 함량 70%, 80% 접착레진에서는 전혀 관찰되지 않았다. 한편, 접착레진 내에서의 응집성 파절은 Bis-GMA 함량 20% 접착레진 군의 시편 15개 중 2개의 시편에서 관찰되었으며, 전단결합강도가 증가함에 따라 시편 수는 순차적으로 증가하여 평균 전단결합강도 29.21 MPa인 Bis-GMA 함량 80% 접착레진에서는 15개 시편 모두에서 응집성 파절 양상을 나타냈다.

접착계면에서의 파절이나 상아질 내, 또는 복합레진 내 응집성 파절은 비교적 명확하게 구분되는 반면, 접착레진 내에서의 파절은 탈회 상아질과의 혼합층 내에서의 파절인지, 혼합층 상부 접착레진만의 중합층 내에서의 파절인지, 또는 접착레진과 복합레진과의 계면에서의 파절인지 뚜렷이 구분하기는 힘들었다. 대체로 접착레진 내 파절은 Burrow 등⁵⁴⁾의 연구에서와 같은 동심원 형태는 아니지만 물결무늬를 띄고 있었으며(Fig. 7), 물결무늬가 두껍게 형성된 경우 약간의 복합레진 층을 포함하기도 하였다(Fig. 4). 한 시편의 대부분에서 복합레진이 파절된 경우에는 소위 반달모양의 파절편을 보이는 경우가 많았으며(Fig. 8), 한 시편에서 여러 가지 양태의 파절이 동시에 나타나는 경우에는(Fig. 4, 5), 반달모양은 아니었으나 시편의 중심부와 가장자리까지 연결되어 파절편이 나타남으로써 인장강도 측정의 경우처럼 중심부는 adhesive fracture를 보이고 가장자리에만 파절편을 나타내는 경우와는 확연하게 다른 양상을 보였다.

상아질 내 응집성 파절(Fig. 9)은 전단강도 측정에서 전형적으로 많이 나타나는 양상으로 본 실험에서도 레진의 중합수축에 따른 응력에 대항할 수 있는 18MPa 이상의 평균 결합강도를 보인 접착레진 군에서 다수 나타났다. 파절선은 대체로 상아질 깊이 전이되는 경우가 많았고, 세 개의 시편에서는 거의 수직으로 전이되어 포매재료부터 파절편의 움직임이 느끼지 못할 정도였으며, Versluis 등⁵⁵⁾의 연구에서 검증된 'tensile monolithic fracture hypothesis'와 부합되는 양태를 볼 수 있었다.

Al-Salehi 등⁴⁹⁾은 결합강도 측정시 반드시 그 파절양태를 언급하는 것이 필수적이라는 근거로 상아질의 응집성 파절을 초래하는 수준 이상으로 결합력을 증가시키는 것은 유익한 점이 없다고 하였으나, 실제 임상에서 치질 및 수복물에 가해지는

외력에 의한 응력 집중 및 전파와는 다른 측정방법의 역학에 의해 나타나는 상아질의 응집성 파절로 접착층의 강도를 제한하여 언급하는 것은 다분히 이론적인 견해라고 할 수 있다. 무엇보다 접착층에서의 응력의 분포를 균일하게 재현할 수 있는 결합강도 측정방법의 개발이 우선되어야 할 것이다.

Bis-GMA 함량이 높아질수록 중합률이 증가하는 경향에 대해 상관관계 분석 결과 두 지표간의 관련성이 매우 강하고 ($r=0.826$), 유의하게 ($p<0.05$) 나타났다. Bis-GMA 함량을 70%까지로 제한하고, 중합률이 다소 감소한 Bis-GMA 함량 80% 접착레진 군을 제외한다면 상관계수는 더욱 증가할 것이다. 구체적인 범위를 명시할 수는 없지만 Bis-GMA 함량은 적정 수준까지 높아질수록 중합률 향상에 기여한다고 할 수 있다. Bis-GMA 함량이 높아질수록 결합강도가 증가하는 경향에 대해서도 상관관계 분석 결과 두 지표간의 관련성이 매우 강하게 나타났으며($r=0.853$), 접착레진 자체의 강도 증가에 따라 상아질과의 결합강도도 증가한 것으로 분석된다. 중합률과 결합강도 사이에도 강한 관련성을 갖는 것으로 나타났으며($r=0.786$), 상이한 레진 간에는 높은 중합률이 반드시 높은 결합강도를 보장하는 절대적인 지표라고 할 수는 없지만^{30,34)} 동일한 구성을 갖는 레진 내에서는 중합률이 높을수록 레진의 자체 강도가 높아져 접착층의 강도를 높이는데 기여하는 것으로 생각할 수 있다.

본 실험의 결과에 따르면 분자량이 큰 Bis-GMA 함량이 적정 수준까지 높아질수록 중합률 및 결합강도 개선에 유리한 점이 있는 것으로 나타났으며, 점도가 높은 단량체의 조성비를 높이는 데는 레진 제조 과정상의 어려움이 많을 것으로 사료되므로, 적절한 희석단량체의 사용을 고려해 볼 수 있겠다.

이상적인 상아질 접착제는 상아질내 침투가 쉽고, 중합이 잘 이루어지며, 단량체의 분자량이 커서 자체 강도가 높고 중합수축이 적어야 한다는 것이다. 친수성의 접착강화제 사용에 의해, 치수로부터 끊임없이 수분을 공급받고 있는 상아질에 대한 레진 침투력의 개선은 상당 부분 효과를 보고 있으며, 별도의 접착강화제 사용은 접착레진 자체의 물성 중 강도에 보다 큰 의미를 부여하게 되었다. 강도가 큰 접착층을 얻기 위해서는 기본적으로 분자량이 크고 단단한 단량체를 이용하여 접착레진을 구성하고, 여기에 높은 중합률을 곱하여 최종적인 중합체의 강도를 확보해야 한다.

일반적으로 악구강계의 기능 중 외력을 많이 받는 부위에 사용되는 수복재에 대해서 물성을 향상시키기 위해 filler 함량을 높이는 등의 노력을 하는 것처럼, 접착층에서의 강도 또한 중요하게 작용하므로 접착레진 자체의 물성을 개선시키기 위한 노력도 병행되어야 할 것이다. 수복재에 있어서 적용 부위의 특성에 따라 연마도를 개선하거나 물성을 강화하는 등 용도 별로 세분되어 있는 바와 같이, 접착제의 경우에도 적용 부위에 따라 다양한 요구에 부합하는 특화된 레진을 사용할 필요가 있다고 사료된다.

V. 결 론

접착레진 구성요소인 단량체의 조성비율에 따른 물리적 성질의 차이를 규명해 보고자 대표적 단량체인 Bis-GMA와 HEMA를 주성분으로 각각의 조성비율을 달리한 7종의 접착레진을 실험적으로 제조하여 Scotchbond Multi-Purpose 접착레진과 비교하여 중합률 및 상아질면에서의 전단결합강도 측정 및 파절면에 대한 현미경적 관찰 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실험적 접착레진에서 Bis-GMA 함량이 20%부터 70%까지 증가함에 따라 중합률도 증가하는 경향을 보였으나, Bis-GMA 함량 80%에서는 중합률이 오히려 감소하였다.
2. Bis-GMA 함량 80%, 70%, 60% 실험적 접착레진은 여타의 접착레진보다 상아질에 대해 유의하게 높은 전단결합강도를 보였으며, 다음으로 높은 군은 Bis-GMA 함량 50% 실험적 접착레진 및 Scotchbond Multi-Purpose 접착레진이었으며, Bis-GMA 함량 20%, 30%, 40% 실험적 접착레진은 낮은 결합강도를 보였다($p < 0.05$).
3. 결합강도가 낮은 시편일수록 상아질과 접착레진 사이 계면에서의 파절이 많았고, 결합강도가 높아지면서 접착레진 내에서의 파절이 많이 나타났다. 평균 18MPa 이상의 결합강도를 나타낸 접착레진 군에서는 상아질 내 응집성 파절 및 복합레진 내 응집성 파절도 나타났다.
4. Bis-GMA 함량과 중합률 사이($r = 0.826$), Bis-GMA 함량과 전단결합강도 사이($r = 0.853$), 그리고 중합률과 전단결합강도 사이($r = 0.786$)의 유의한 상관관계가 인정되었다($p < 0.05$).

참고문헌

1. Buonocore MG : A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res* 34:849-853, 1955.
2. Linde A : Dentin and dentinogenesis, vol 1. Boca Raton, FL : CRC Press, 1984.
3. Bowen RL : Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. *J Dent Res* 44:1369-1373, 1965.
4. Heymann HO, Bayne SC : Current concepts in dentin bonding : focusing on dentinal adhesion factors. *J Am Dent Assoc* 124:27-36, 1993.
5. Davidson CL, DeGee AJ, Feilzer A : The competition between the composite dentin bond strength and the polymerization contraction stress. *J Dent Res* 63:1396-1399, 1984.
6. Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E : Promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. *J Biomed Mater Res* 16:265-273, 1982.
7. Nakabayashi N, Nakamura M, Yasuda N : Hybrid layer as a dentin bonding mechanism. *J Esthet Dent* 3:133-138, 1991.
8. Nakabayashi N : Current developments in adhesive materials. *Esthet Dent Update* 5(2):42-45, 1994.
9. Finger WJ, Lee KS : Monomers with low oxygen inhibition as enamel/dentin adhesives. *Dent Mater* 12:256-261, 1996.
10. Nakabayashi N : Adhesive bonding with 4-META. *Oper Dent* 5(suppl):125-130, 1992.
11. Kanca J : Effect of dentin drying on bond strength. *J Dent Res* 70:394, abstr #1029, 1991.
12. Gwinnett AJ : Moist vs dry dentin : its effect on shear bond strength. *Am J Dent* 5:127-129, 1992.
13. Gwinnett AJ, Kanca J : Micromorphology of the bonded dentin interface and its relationship to bond strength. *Am J Dent* 5:73-77, 1992.
14. Nakabayashi N, Takarada K : Effect of HEMA on bonding to dentin. *Dent Mater* 8:74-78, 1992.
15. Pashley DH, Ciucchi B, Sano H, Carvalho RM, Russell CM : Bond strength vs dentin structure : a modeling approach. *Arch Oral Biol* 40:1109-1118, 1995.
16. Pashley DH, Carvalho RM : Dentine permeability and dentine adhesion. *J Dent* 25(5) : 355-372, 1997.
17. MaCabe JF, Rusby S : Dentin bonding agents - characteristic bond strengths as a function of dentin depth. *J Dent* 20:225-230, 1992.
18. Soderholm K-JM : Correlation of in vivo and in vitro performance of adhesive restorative materials : a report of the ASC MD156 Task Group on test methods for the adhesion of restorative materials. *Dent Mater* 7:74-83, 1991.
19. Fukushima T, Horibe T : A SEM investigation of bonding of methacryloyloxyalkyl hydrogen maleate to etched dentin. *J Dent Res* 69:46-50, 1990.
20. Nordenvall K-J : Enamel bond composite fillings in etched cavities. The appearance of resin surfaces facing enamel and dentin. *Swed Dent J* 2:141-150, 1978.
21. Torney DL : The retentive ability of acid-etched dentin. *J Prosthet Dent* 39:169-171, 1978.
22. Sano H, Ciucchi B, Matthews WG, Pashley DH : Tensile properties of mineralized and demineralized human and bovine dentin. *J Dent Res* 73:1205-1211, 1994.
23. Sano H, Takatsu T, Ciucchi B : Tensile properties of resin-infiltrated demineralized human dentin. *J Dent Res* 74:1093-1102, 1995.
24. Van Meerbeek B, Inokoshi S, Braem M, Lambrechts P, Vanherle G : Morphological aspects of the resin-dentin interdiffusion zone with different dentin adhesive systems. *J Dent Res* 71:1530-1540, 1992.
25. Burrow MF, Tagami J, Negishi T : Early tensile bond strength of several enamel and dentin bonding systems. *J Dent Res* 73:522-528, 1994.
26. Finger WJ, Inoue M, Asmussen E : Effect of wettability of adhesive resins on bonding to dentine. *Am J Dent* 7:35-38, 1994.
27. Yoshiyama M, Carvalho RM, Sano H, Horner JA, Brewer PD, Pashley DH : Regional bond strength of resins to human root dentine. *J Dent* 24:435-442, 1996.
28. Asmussen E : Restorative resins : hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scand J Dent Res* 90:484-489, 1982.
29. Ruyter IE : Methacrylate-based polymeric dental material : conversion and related properties. *Acta Odontol Scand* 40:359-376, 1982.
30. Ferracane JL : Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. *Dent Mater* 1:11-14, 1985.
31. Lee SY, Greener EH : Effect of excitation energy on dentin bond strength and composite properties. *J Dent* 22:175-

- 181, 1994.
32. Ruyter IE, Svedsen SA : Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odont Scand* 36:75-82, 1978.
 33. Harry F. Albers : Tooth-colored restorations. 8th ed., ADEPP institute, Santa Rosa, CA.
 34. 김병현, 권혁춘 : 수중 상아질 접착제의 결합강도와 중합률에 관한 연구. *대한치과보존학회지* 23:68-93, 1998.
 35. Koeing JL : FTIR of polymers. *Advances in polymer science* 54:89-139, 1984.
 36. Ferracane JL, Greener EH : FTIR analyses of degree of polymerization in unfilled resins- methods comparison. *J Dent Res* 63:1093-1095, 1984.
 37. ISO/TR 11405 : Dental materials- Guidance on testing of adhesion to tooth structure. 1994.
 38. 조병훈 : 합착용 복합레진시멘트로 합착한 machinable ceramic 과 상아질 사이의 인장강도에 대한 실험적 연구. *대한치과보존학회지* 23:487-501, 1998.
 39. McCabe JF, Rusby S : Dentin bonding agents- Characteristic bond strength as a function of dentin depth. *J Dent* 20:225-230, 1992.
 40. Pashley DH : Dentin bonding : Overview of the substrate with respect to adhesive material. *J Esthet Dent* 3:46-50, 1991.
 41. Vargas MA, Cobb DS, Armstrong SR : Resin-dentin shear bond strength and interfacial ultrastructure with and without a hybrid layer. *Oper Dent* 22:159-166, 1997.
 42. Fanning DE, Wakefield CW, Robbins JW, Bagley AL : Effect of a filled adhesive on bond strength in three dental bonding systems. *Gen Dent* 43:256-262, 1995.
 43. Miyazaki M, Ando S, Hinoura K, Onose H, Moore BK : Influence of filler addition to bonding agents on shear bond strength to bovine dentin. *Dent Mater.* 11:234-238, 1995.
 44. Asmussen E : NMR analysis of monomers in restorative resins. *Acta Odontol Scand* 33 : 129-134, 1975.
 45. Vankerckhoven H, Lambrechts P, Van Beylen M, Davidson CL, Vanherle G : Unreacted methacrylate groups on the surfaces of composite resins. *J Dent Res* 61:791-795, 1982.
 46. Pashley DH, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M, Carvalho RM : Adhesion testing of dentin bonding agents : a review. *Dent Mater* 11:117-125, 1995.
 47. Kitasako Y, Burrow MF, Nikaido T, Harada N, Inokoshi S, Yamada T, Takatsu T : Shear and tensile bond testing for resin cement evaluation. *Dent Mater* 11:298-304, 1995.
 48. Retief DH : Standardizing laboratory adhesion tests. *Am J Dent* 4:231-236, 1991.
 49. Al-Salehi SK, Burke FJT : Methods used in dentin bonding tests : an analysis of 50 investigations on bond strength. *Quintessence Int* 28:717-723, 1997.
 50. DeHoff PH, Anusavice KJ, Wang Z : 3-dimensional finite element analysis of the shear bond test. *Dent Mater* 11:126-131, 1995.
 51. Van Noort R, Cardew GE, Howard IC : A study of the interfacial shear and tensile stresses in a restored molar tooth. *J Dent* 16:286-293, 1988.
 52. Van Noort R, Noroozi S, Howard IC, Cardew G : A critique of bond strength measurements. *J Dent* 17:61-67, 1989.
 53. Versluis A, Tantbirojn D, Douglas WH : Why do shear bond tests pull out dentin? *J Dent Res* 76:1298-1307, 1997.
 54. Burrow MF, Tagami J, Hosoda H : The long term durability of bond strengths to dentin. *Bull Tokyo Med Dent Univ* 40:173-191, 1993.