

지르코니아 투명도 및 두께에 따른 레진 시멘트의 중합률

노형록, 주규지*, 선금주*

광주보건대학교 치기공과, 전북대학교 바이오나노시스템*

The degree of conversion of dual-cured resin cement as a function of transmittance and thickness

Hyeong-Rok Noh, Kyu-Ji Joo*, Gum-Ju Sun*

Dental Laboratory Technology, Gwangju Health College
Department of Bionanosystem, Chonbuk National University*

[Abstract]

Purpose: The purpose of this study was to know of photopolymerization effect of self-etch dual-cured resin cement on different transmittance and thickness of zirconia disks.

Methods: The two types of transparent and opaque zirconia specimens were prepared. The five specimens of each groups were separated with 0.5mm and 1.0mm thickness. Degree of conversion(DC) were studied by FT-IR spectroscopy using ATR method before and after irradiation for 40 sec.

Results: The relative DC was showed the higher results of ZS5 as compared with ZS10 ($p < 0.05$). And OP5 and OP10 were lower results than ZS10 ($p < 0.05$).

Conclusion: The photopolymerization effect of dual-cured resin cement were affected by the transmittance and thickness of zirconia.

○**Key words** : degree of conversion, zirconia, self-etch dual-cured cement, FT-IR

* 본 연구는 2014년 광주보건대학 교내학술연구비 지원에 의해서 이루어진 논문임.

교신저자	성명	선 금 주	전화	010-7665-3852	E-mail	gjsun@ghu.ac.kr	
	주소	광주광역시 광산구 북문대로 419번길 73 광주보건대학교 치기공과					
접수일	2016. 7. 29		수정일	2016. 9. 1		확정일	2016. 9. 20

I. 서론

심미성을 중시하는 분위기에 편승하여 치과용 보철도 금속내관이 없는 전부도재관의 사용빈도가 높아지고 있다(Kelly et al, 1996). 전부도재관은 제작법이나 사용된 재료에 따라 많은 종류가 있으나, 기존의 올세라믹은 복잡한 제작과정과 사용된 소재의 강도가 약한 문제점을 가지고 있다. 반면 지르코니아 올세라믹은 치과용 캐드캠의 도입으로 인하여 제작과정이 더욱 간편해졌을 뿐만 아니라 금속에 버금가는 강도와 심미성 등의 장점을 모두 가지고 있어 다른 종류의 전부도재관에 비해 사용 빈도가 급격히 높아지고 있다(Liu et al, 2013).

지르코니아의 단점으로는 불투명성이 논의되어 왔으나, 근래에 들어 많은 부분이 개선되어 심미적인 보철물 제작에 있어 문제점이 점차 감소되고 있다(Hwang, 2014). 지르코니아의 또다른 단점으로는 250℃도 내외의 상대적 저온에서 습윤상태에 노출될 경우 지르코니아가 서서히 상변화를 겪으며 미세균열이 진행되어 강도가 감소되는 저온열화 현상이 논의되고 있으나 지르코니아 보철물의 임상 도입기간이 그다지 길지 않아 현재 여러가지 연구가 진행되고 있다(Kohorst et al, 2008).

한편 지르코니아는 세라믹의 특성을 그대로 가지고 있기 때문에 주로 사용하는 레진 접착제와는 화학적인 결합이 되지 않아 습윤상태인 구강내에서 보철물을 장시간 사용하였을 경우 마진의 미세누출로 인한 탈락이 염려되고 있다. 뿐만 아니라 일반적인 전부도재관에 사용되는 glass나 lithium disilicate 등의 재료에 비해 빛의 산란 등으로 투광성이 떨어지므로 지르코니아 보철물을 투과하여 조사되는 빛의 도달이 쉽지 않아 레진접착제의 중합이 완전히 못할 가능성이 높다(Isil et al 2012). 이러한 문제점으로 인하여 지르코니아 접착제로 화학중합과 광중합을 동시에 이루어지는 dual-cure 시스템의 레진접착제가 주로 사용되어 왔다. 만약 중합률이 낮을 경우에는 합착 실패로 이어져 마진의 미세누출 현상과 2차 우식발생과 같은 결과를 초래하게 되므로 레진접착제의 중합률은 지르코니아 보철물의 구강내 장기보존에 매우 중요한 요인으로 작용한다 할수 있겠다.

레진의 중합률을 알아보는 방법으로는 스크랩백 길이

(scrape-back length), 미세경도 테스트(microhardness testing)와 같은 간접적인 중합률 테스트법과 FT-IR을 이용한 직접적인 중합률 테스트법이 있다(Bouschlicher et al., 2008). 이들 방법들 중 가장 흔하게 사용되고 있는 방법은 FT-IR법으로, 중합률을 알고자 하는 물질의 화학적 구조 내 지방족탄소 이중결합 감소율(degree of conversion, DC)로부터 중합률을 도출해 내는 방법이다(Knežević et al 2003, Yoo et al, 2011, Kim et al, 2013).

본 연구에서는 중합률의 중요 변수인 빛의 투과율에 따른 결과를 알아보기 위하여 지르코니아의 투명도나 두께를 달리하며, FT-IR을 이용한 중합률을 비교함으로써 지르코니아 보철물 성공에 있어 중요한 사항으로 부각되고 있는 접착제의 중합률을 알아보고자 한다.

II. 연구 방법

1. 재료 및 기기

지르코니아 접착제로는 Self-etched dual-cure 접착제인 Ivoclar Vivadent의 Tetric N-Bond Self-Etch를 사용하였고, 지르코니아 시편은 투명블럭[Zpex-smile, (주)디맥스, 한국]과 불투명블럭[opaque, (주)디맥스, 한국]을 사용하였으며 가시광선 조사 후 적외선 흡수 분광기 분석 직전의 미중합된 접착제 제거를 위한 용매로서는 에탄올[ethanol, (주)덕산화학제품, 한국]을 정제없이 사용하였다.

광중합을 위한 가시광선 조사기[Dr's Light (주)굿닥터스, Korea]는 최대흡광 영역 480nm, 빛의 세기 650 MW/cm², LCD light를 직경 8mm의 light guide tip을 장착하여 사용하였고, 가시광선 조사에 의한 광중합효율 측정을 위해서는 적외선 흡수 분광기(Prestige-21, Shimadzu, Japan)를 사용하였다.

2. 실험방법

광중합률 측정을 위하여 투명과 불투명 지르코니아 블럭을 직경 19mm, 두께는 0.5mm와 1.0mm로 각 그룹당 5개씩 제작한 후 1,000 grit의 sand paper로 표면을 조정하여

사용하였다(Table 1). 또한 실험에 사용된 지르코니아 블럭의 투명도를 육안으로 확인하기 위하여 조정된 지르코니아 시편을 동일한 광원과 동일한 조건에서 사진 촬영하였다.

Table 1. Zirconia specimens used in this study

Groups	Thickness (mm)	Irradiation Time (sec)	abbreviation
Zpex-smile	0.5	40	ZS5
	1.0		ZS10
Opaque	0.5		OP5
	1.0		OP10

조사전 접착제의 두께를 균일하게 하기 위하여 버튼이 장착된 접착제의 분사횟수를 2회로 동일하게 하였으며, 지르코니아 시편 중앙부위에 직경 8mm의 원점을 표시 후 접착제를 도포하고 조사전과 40초 조사 후 각 종류의 시편을 적외선 분광 측정하였다(Fig.1). 조사 후에는 산소와의 결합으로 이중결합된 접착제를 에탄올로 제거한 후 측정하였다. DC는 지방족 탄소 이중결합(aliphatic C=C)에 의한 1643cm⁻¹에서의 흡광도 감소율을 1604cm⁻¹에서의 방향족 탄소 이중결합(aromatic C=C) 피크에 의한 흡광도를 내부표준으로 사용하여 ATR법을 사용하여 측정하였다 (Kim et al., 2013). 또한 조사가 진행됨에 따라 접착제가 수축함으로 인하여 피크의 베이스라인(baseline)이 달라질수 있으므로 피크의 시작점과 끝나는 지점을 제로 베이스라인(zero baseline)으로 설정하여 보다 더 정확한 흡광도 비교가 가능하도록 하였다.

$$DC(\%) = [1 - (A_2/B_2) / (A_1/B_1)] \times 100$$

where A₁ : 조사 전 1643cm⁻¹에서의 흡광도
 A₂ : 조사 후 1643cm⁻¹에서의 흡광도
 B₁ : 조사 전 1604cm⁻¹에서의 흡광도
 B₂ : 조사 후 1604cm⁻¹에서의 흡광도를 나타낸다.

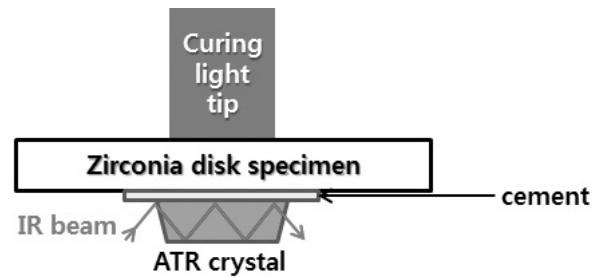


Fig. 1. Schematic diagram the measurements of the light transmittance of zirconia disk

3. 통계처리

각 데이터 당 5개씩의 값을 구하여 평균과 표준편차를 구하였고 통계적 검증을 위하여 SPSS WIN Program (version 20)을 사용하였다. 측정된 값의 결과는 신뢰도 95% 유의수준에서 각 그룹의 중합률 차이를 일원배치분석(one way ANOVA analysis)으로 분석하였으며, 사후 검정으로 Duncan test를 실시하였다.

III. 결 과

사용된 지르코니아 시편의 투명도를 비교 관찰하기 위하여 동일한 광원과 동일한 백그라운드 하에서 사진 촬영을 하였으며, 그 결과는 <Fig. 2>와 같다. 같은 두께의 지르코니아 시편을 비교하였을 때 투명한 종류인 ZS가 불투명한 종류인 OP에 비해 배경의 선이 더 뚜렷이 보여 상대적으로 더 투명한 것을 알 수 있었으며, 두께가 다른 ZS5와 OP10의 경우는 거의 유사한 투명도를 육안으로 확인할 수 있었다.

DC 값을 비교하기에 앞서 실험에 사용된 접착제에 가시광선을 조사하였을 때 중합이 진행되는지 여부와 조사전과 후에 각 피크의 변화를 관찰하기 위하여 조사전과 40초 조사 후 적외선 흡수 분광 스펙트럼을 겹쳐서 살펴 보았으며 그 결과는 <Fig. 3>과 같다. 1643cm⁻¹에서 지방족 이중결합에 의한 피크가 내부표준인 1604cm⁻¹에서의 지방족 이중결합 피크에 비해 상대적으로 급격히 감소하여 접착제가 가시광선 조사에 의해 광중합됨을 알 수 있었다.

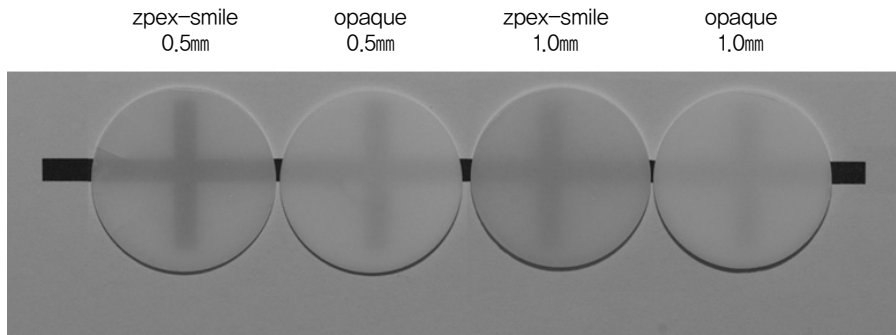


Fig. 2. The zirconia specimens of different transmittance and thickness

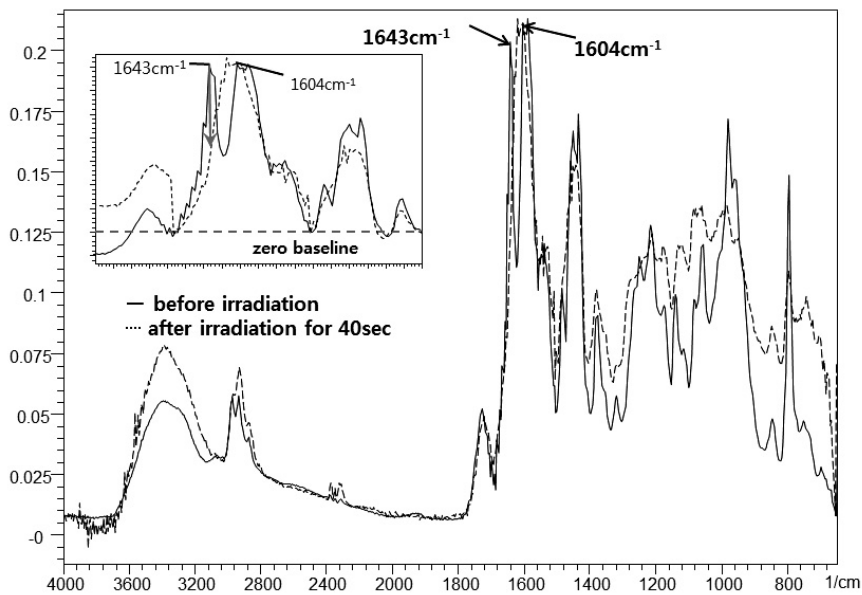


Fig. 3. FT-IR spectra of dual-cured resin cement before and after irradiation for 40 sec

이러한 결과를 토대로 지르코니아의 투명도 및 두께가 시멘트의 중합률에 어떤 영향을 미치는지 보기 위하여 투명도가 다른 두 종류의 지르코니아를 각각 0.5와 1.0mm의 두께로 밀링한 시편에 접착제를 도포하여 중합전과 40초 동안 중합한 후 중합률을 알아보았으며 그 결과를 (Fig 4)에 나타내었다. 0.5mm 두께의 경우 투명한 그룹인 ZS 그룹이 불투명한 OP 그룹에 비해 20% 이상 중합효율이 높게 나타나서 통계적으로 유의한 결과를 나타내었다($p < 0.05$). 또한 두께에 따른 중합률의 결과는 투명한 ZS의 경우는 두께가 1.0mm로 두꺼울 때의 중합률이 0.5mm일때에 비해 16% 낮아 통계적으로 유의한 결과를 보였으나($p < 0.05$), 투명도가 낮은 OP 그룹의 경우는 두께에 따른 중합률의 차이가 없는 것으로 나타났다.

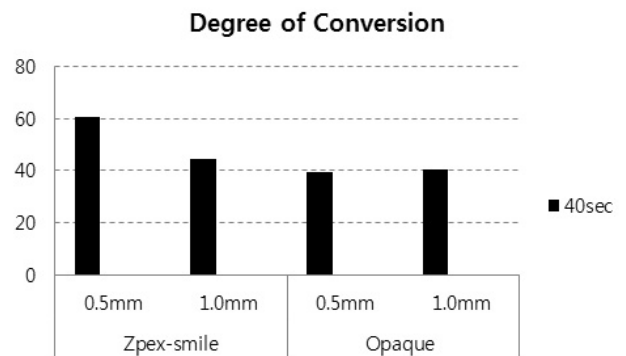


Fig. 4. Changes in degree of conversion(%) of each samples (DC, mean±SD)

IV. 고찰

지르코니아는 심미적이면서도 생체 친화적이고 자동화된 시스템으로 제작이 가능하여 제작이 간편하다는 점 등 많은 장점으로 인하여 전체적인 보철물 제작 재료 중 사용비율이 점차 높아져 가고 있다. 지르코니아 보철이 처음 치과분야에 도입되었을 때에는 투명성의 문제점으로 인하여 구치부위에만 주로 사용되었지만, 투명한 지르코니아 블록이 제조되어 시판됨으로 인하여 심미성의 향상으로 전치부에도 사용빈도가 급격히 높아져 가고 있다. 그러나 심미적인 보철물이 제작된다할지라도 환자 구강 내에서 오랫동안 장착되어 사용되는 것은 보철의 성공에 있어 매우 중요한 요건임에도 불구하고 지르코니아와 접착제와의 접착성에 대한 많은 우려들이 있다. 따라서 아직 여러 가지 논란의 여지가 있기는 하지만 지르코니아를 지대치와 접착상태를 오래 지속시키기 위하여 표면에 미세조면을 형성함으로써 기계적 결합력을 높이고자 하는 sand blasting법이 사용되고 있다. 또한 화학적 결합력을 높여주기 위하여 지르코니아 표면에 많이 존재하는 수산(-OH)기를 실란커플링제(silane coupling agent)에 있는 실란(Si)기 또는 산성 단량체 중 인산계 기능성 단량체와 반응시켜 실란기 또는 인산(-P)기와 지대치 표면의 수산기를 다시 화학적으로 반응시키는 화학적 결합법들까지 발전되어 사용되고 있다. 그러나 이러한 다양한 방법에도 불구하고 여전히 접착성에 대한 완벽한 결과가 도출되지 않아 최근에는 전부-부식형(total-etch), 자가-부식형(self-etching) 및 자가-접착형(self-adhesive) 등의 방법들이 더해져 접착제가 재분류 되어 사용되고 있다(Hwang 2014, Lim and Her 2011).

이렇게 다양한 종류의 접착제가 개발되어 사용되고 있음에도 불구하고 접착제에 관한 연구가 아직도 활발히 진행되고 있는 이유는 완벽한 접착기전이나 접착제의 개발이 되지 않아 임상가들에 의해 끊임없이 의구심이 제기되기 때문으로 생각된다. 이들 많은 종류의 접착제 중 임상에서 현재 가장 많이 도입되어 사용되고 있는 종류 중 하나는 자가-부식형이면서도 화학중합과 광중합을 동시에 도입한 self-etch dual-cure 시스템이다. 이는 지르코니아 자체가 빛투과율이 낮음으로 인하여 지르코니아 보철

물 위에서 빛을 쬐었을 때 중합효율이 낮아지므로 접착제와 치아면 사이에 기계적 결합력을 높임과 동시에 광중합으로 생성된 라이칼이 화학중합으로 이어져서 중합효율이 높아질 것을 기대하기 때문으로 생각된다(Meng et al, 2007, Isil et al, 2012).

따라서 본 실험에서도 self-etching 시스템과 dual curing 시스템을 함께 가지고 있는 self-etched dual cure 레진 접착제인 Tetric N-Bond Self-Etch[®]를 사용하여 빛투과 효율이 다른 투명한 지르코니아와 불투명한 지르코니아 시편 위에서 광중합을 시행하였으며, 지르코니아의 두께가 중합효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 두께를 달리하며 제작한 지르코니아를 통과한 빛을 이용한 레진 시멘트의 중합효율을 알아보았다. 광중합을 시행하기에 앞서 화학적 중합이 단독적으로 일어나는지 여부를 알아보기 위하여 접착제를 도포하고 도포한 직후의 적외선 분광 스펙트럼을 측정하고 후 10분, 30분, 1시간 이후의 중합효율을 측정하고자 하였으나, 표면층의 산소와 먼저 반응한 미중합층을 제거하는 과정에서 시멘트의 대부분이 제거되어 실험을 진행할 수가 없었다. 이로부터 화학 중합이 단독적으로 많이 일어나지 않는 것을 알 수 있었다.

한편 본 실험에 사용한 레진시멘트의 조성은 80%의 단량체, 20%의 에탄올 용매, 1% 미만의 무기질 필러, 그리고 소량의 개시제와 안정제로 구성되어 있으며, 단량체로는 Bis-GMA, urethane dimethacrylate, dimethacrylate, hydroxyethyl methacrylate, phosphonic acid acrylate의 혼합물이 사용되고 있다. 이 중 중합에 참여하는 조성물은 단량체와 개시제인데 중합이 진행됨에 따라 많은 종류의 단량체 내에 공히 포함되어 있는 metacrylate기 내의 지방족 탄소 이중결합(C=C)이 중합이 개시됨에 따라 열려 탄소 단일결합(C-C)으로 바뀌며 중합에 이르게 된다. 따라서 1643cm⁻¹에서의 지방족 C=C의 감소율로부터 중합의 진행여부를 확인할 수 있다. 그러나 대부분의 접착제는 중합이 진행됨에 따라 수축이 동반되므로 단순히 지방족 이중결합의 감소율만 보는 것은 많은 실험적 오차가 있을 수 있다. 따라서 화학구조 중 중합이 진행됨에 따라 분해되지 않는 구조의 피크를 내부표준으로 사용하여 상대적 감소율을 구했을 때 보다 정확한 중합률을 구할 수

있다. 본 실험에서는 Hass 등(2013)의 실험과 같이 내부 표준 피크로서 1603 cm^{-1} 에서의 방향족 탄소 이중결합 피크를 사용하였으며, 중합이 진행됨에 따라 baseline이 달라짐으로 인해 발생될 오차를 줄이기 위하여 Rueggerberg 등의 방법에 따라 사용한 피크의 시작점에서부터 끝나는 지점을 동일하게 zero baseline으로 설정하여 실험하였다(fig. 3).

이러한 방법에 기초하여 진행된 실험결과를 살펴보면, 투명한 ZS 그룹이 같은 두께의 불투명한 OP 그룹에 비해 중합효율이 20% 이상 높게 나타나 통계적으로 유의한 차이를 보였다. 또한 두께에 따른 중합률의 결과는 투명한 ZS의 경우 두께가 0.5mm일 때에 비해 1.0mm로 2배 두꺼울 때 중합률이 16% 낮게 나타났으며, 이러한 결과는 지르코니아의 두께가 두꺼워짐에 따라 중합기의 광투과율이 떨어진다는 Isil 등(2012)의 결과와 동일한 것으로 두께가 두꺼울수록 빛이 통과하는 과정에서 산란되거나 흡수되어 광원의 빛투과율이 떨어지기 때문으로 보인다. 또한 상대적으로 불투명한 OP 그룹의 경우는 투명한 그룹인 ZS에 비해 같은 두께일 때나 두께가 투명한 지르코니아인 ZS5일 경우보다도 오히려 낮은 중합률을 보였는데, 이는 투명도를 육안으로 관찰하였던 실험결과와도 무관하지 않은 결과로서 지르코니아에 첨가된 첨가물이나 지르코니아 결정성과도 관련이 있을 것으로 보인다. 그 이유는 불투명성을 높이는 성분들은 대부분 빛을 반사하거나 빛의 산란율이 높고, 지르코니아 결정립이 뺨뺨할 경우에는 빛이 투과되지 못하고 지르코니아 결정에 의해 역시 산란되거나 반사될 확률이 높기 때문이다.

V. 결 론

지르코니아의 투명도 및 두께가 self-etched dual cured 접착제의 중합효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 적외선 흡수 분광기를 이용한 ATR법으로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 적외선 흡수 분광기를 사용한 접착제의 조사전과 40초 조사 후의 중합여부를 1643 cm^{-1} 에서의 지방족 이중결

합 감소율을 관찰한 결과 조사 전에 비해 조사한 후 흡광도가 급격히 감소되어 중합이 진행됨을 알 수 있었다.

2. 육안으로 관찰하였을 때 투명도가 다른 2종의 지르코니아 시편의 중합률은 같은 두께의 시편에서 최대 21%의 중합률 차이를 보여서 투명도가 중합률에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

3. 지르코니아 두께에 따른 중합률을 살펴본 결과 투명한 지르코니아에서는 0.5mm의 시편이 1.0mm의 시편에 비해 16% 이상 중합률이 높게 나타났으나, 불투명한 시편의 경우는 두께에 상관없이 중합률이 낮은 결과를 보였다.

4. 이상의 결과들로부터 지르코니아에 사용되는 접착제는 두께가 두껍거나 불투명한 지르코니아에 사용하였을 경우에는 중합효율이 상대적으로 낮으므로, 중합효율을 높이기 위해 빛조사 시간을 더 늘리거나 광중합보다는 화학중합이 더 활발히 일어날 수 있는 접착제를 사용하였을 때 지르코니아 보철물의 장시간 보존기간이 확보될 것으로 사료된다.

REFERENCES

- Bouschlicher MR, Rueggeberg FA, Wilson BM. Correlation of bottom-to top surface microhardness and conversion ratios for a variety of resin composite compositions. Oper Dent 29, 1281-1288, 2008.
- Hass V, Dobrovolski M, Zander-Grande C, Martins GC, Gordillo LAA, Accorinte MLR, Gomes OMM, Loguercio AD, Reis A. Correlation between degree of conversion, resin-dentin bond strength and nanoleakage of simplified etch-and-rinse adhesives. D Mater 29(9), 921-928, 2013.
- Hwang SW. Clinical guide for adhesion of zirconia restoration. J Korean Acad Esthet Dent, 23(2),

- 58-69, 2014.
- Isil CN, Ferhan E, Gulfem E. Comparison of light transmittance in different thicknesses of zirconia under various light curing units. *J Adv Prosthodont* 4, 93-96, 2012.
- Kelly JR, Nishmiura, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *J Prosthet Dent* 75, 18-32, 1996.
- Kim MJ, Kim KH, Kim YK, Kwon TY. Degree of conversion of dual-cured resin cements light-irradiated through zirconia ceramic disks. *J Adv Prosthodont*, 5(4), 464-470, 2013.
- Knežević A, Tarle Z, Meniga A, Šutalo J, Pichler G, Ristić. Degree of conversion and temperature measurement of composite polymerised with halogen LED-curing unit. *Acta Stomat Croat*, 37(2), 165-168, 2003.
- Kohorst P, Dittmer MP, Borchers L, Stiesch-Scholz M. Influence of cyclic fatigue in water on the load-bearing capacity of dental bridges made of zirconia. *Acta Biomater* 4, 1440-1447, 2008.
- Lim BS and Her SB, Bonding to zirconia with resin cements. *Korea Dent Assoc*. 49(5), 265-278, 2011.
- Liu MC, Steven A. Aquilino, David G, Gratton, Ou KL, Lin CC. Relative Translucency and Surface Roughness of Four Yttrium-stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystalline-based Dental Restorations. *J Exper Clin Med*, 5(1), 22-24, 2013.
- Margari M, Gloria F, Napoli E, Pujia AM. Zirconia: Cementation of prosthetic Restorations. Literature Review. *Oral & Implantology*, 4, 25-29, 2010.
- Meng X, Yoshida K, Atsuda M. Influence of irradiation condition on microshear bond strength of dual-cured resin luting agents. *D Mater J*, 26(4), 575-581, 2007.
- Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FT-IR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater*, 6, 241-249, 1990.
- Yoo JA, Cho BH, Effects of the color components of light-cured composite resin before and after polymerization on degree of conversion and flexural strength. *JKACD*, 36(4), 324-335, 2011.