

## 동 및 철이온이 MMA/TBBO레진의 상아질 접착에 미치는 영향

경북대학교 치과대학 보존학교실  
박진훈

### Abstract

#### EFFECT OF CUPRIC AND FERRIC IONS ON BONDING OF MMA/TBBO RESIN TO DENTIN

Jin-hoon Park, D. D. S., Ph. D.

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

The purpose of this study was to investigate the effect of cupric and ferric ions contained in phosphoric acid solution as a pretreatment solution on bonding of MMA/TBBO resin to dentin. Each of 1% and 3% ferric chloride, cupric chloride, cupric sulfate, and cupric nitrate was mixed into 10% phosphoric acid solution and pretreated dentin surface of bovine anterior teeth for 30 seconds followed by water rinse and dry. Tensile bond strength was determined after bonding of pretreated dentin with MMA/TBBO resin by use of brush-on technique and storing for 24 hours in 37°C distilled water. The amount of cupric ions adsorbed on pretreated dentin surface was detected by Wave-Dispersion X-ray microanalyzer for different groups of each pretreatment solution containing cupric salts.

The pretreatment with cupric ions contained in 10% phosphoric acid solution was effective to increase bonding strength of MMA/TBBO resin to dentin but not in case of ferric ions. The pretreatment with 3% cupric chloride and cupric nitrate both enhanced significant increase in bonding strength compared to the control group of 10% phosphoric acid solution ( $p < 0.05$ ). Cupric ions measured in pretreated dentin surface was higher in 3% cupric chloride group than in 1% cupric chloride group, but couldn't find distinct relationship from the results of this experiment between the amount of adsorbed cupric ions according to the kind of cupric salts and the bonding strength value.

### I. 서론

치질에 대해 견고히 접착할 수 있는 접착성재료 및 접착방법들은 오래전부터 치의학분야에서 큰 관

심의 대상이 되어왔다. Buonocore<sup>1)</sup>가 산부식법을 고안하여 치아법랑질에 대한 레진계 접착성재료의 접착성능을 한층 증대시킨 이래 상아질에 대한 접착력을 향상시키기 위한 본격적인 연구들이 시작되

었다. 그러나 상아질은 법랑질에 비해 유기질 함량이 상대적으로 많고 수분 및 상아세관으로부터 유출되는 조직액 등으로 인해 접착조건이 상이하며, 접착에 사용되는 약제들이 노출된 상아세관이나 상아질내로의 확산을 통해 치수에 자극성 내지는 위해성을 미칠 수 있다는 논란으로 상아질 접착에 관한 연구는 어려움을 겪어온 실정이다.

치질삭제과정에서 생성되어 상아질표면을 덮고 있는 도말층의 존재에 관해서, 치수로의 자극차단을 위해서는 전부 또는 부분적으로 보존해야 한다는 주장<sup>2-4)</sup>과 접착재료의 충분한 성능발휘를 위해서는 제거되어야 한다는 견해<sup>5,6)</sup>가 서로 상반되어 왔다. 그러나 수복물의 치수에 대한 위해성은 수복재료 자체의 성분에 의한 것보다는 수복물과 치질사이의 미세변연누출에 주로 기인한다는 최근의 보고<sup>7)</sup>와 함께, 상아질 자체의 완충능력때문에 상아질표면에 적용된 산성용액 등의 자극성이 치수에 까지 전달 되기는 어렵다는 연구결과<sup>8)</sup>등을 통해 다소 희석된 산성용액으로 표면의 도말층을 제거하는 것이 상아질에 대한 접착력의 향상에 기여할 뿐아니라<sup>9,10)</sup> 접착변연의 미세누출의 억제에도 효과가 있음<sup>11,12)</sup>이 인식되고 있다.

상아질에 대한 접착력을 향상시키기 위한 노력 가운데 표면성상을 접착에 유리하게 변화시키는 방법들이 많이 제기되었으며, 금속착염을 상아질 표면에 처리하는 Mordant(매염제)의 응용이 그중 한 방법인데 Bowen등<sup>13)</sup>과 Cobb등<sup>14)</sup>은 복합레진과 상아질의 접착에 Mordant로서 ferric oxalate를 병용할 것을 제안한 바 있다. 또한 금속염화물을 구연산같은 유기산에 첨가하여 상아질 표면을 처리할 경우 MMA/TBBO레진의 접착성이 증대됨이 보고<sup>15)</sup> 되었으며, Nakanbayashi<sup>16)</sup>는 3% 염화제2철을 10% 구연산용액에 첨가한 소위 10-3용액으로 상아질을 전처치한 결과 접착성 monomer인 4-META가 함유된 MMA/TBBO레진의 접착성이 대폭 개선되었다고 하였다. 이러한 금속이온을 이용한 전처치법이 상아질접착에 유효한 이유에 관해서, 산성의 전처치용액을 사용할 경우 상아질 표면의 도말층이 제거될 뿐아니라 표면탈회기 일어나며 이때 상아질내 교원질(collagen)의 변성을 금속이온이 흡착되어 억제시키므로 레진monomer의 침투확산이 촉진되고 따라서 강한 수지함침층(hybrid layer)이 형성될 수 있다는

해석과, 상아질내 교원섬유에 흡착된 금속이온들이 MMA레진의 중합개시에 사용되는 TBBO개시제의 활성화 촉매로 작용하여 MMA레진의 계면중합개시가 가능토록 하기 때문이라는 중합거동상의 측면으로 해석<sup>16)</sup>하는 두가지 견해가 제시되고 있다.

본 연구는 구연산용액에 염화제2철 성분을 첨가하여 사용해 오던 상아질 전처치용액 대신에 10% 인산수용액에 염화제2철, 염화제2동 등의 철 및 동염 수종을 첨가하여 상아질을 전처치한 후 MMA/TBBO레진의 상아질에 대한 접착강도에 미치는 영향 및 동이온의 흡착도에 관해 관찰할 목적으로 시행하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험재료

도살직후에 발거하여 냉동보관한 소(bovine)의 하악전치를 실험 직전에 해동시켜 실험대상으로 하였다.

상아질 표면의 전처리제로는 10% 인산수용액(orthophosphoric acid, Kanto chemical Co., Japan)에 1% 및 3%의 염화제2철, 염화제2동, 황산제2동, 및 질산제2동을 각각 첨가시켜 조제한 용액(이하 10P-1Fe, 10P-3Fe, 10P-1Cu, 10P-3Cu, 10P-1CuS, 10P-3CuS, 10P-1CuN 및 10P-3CuN으로 약함)을 사용하였으며 상아질 접착제로는 Methyl Methacrylate(MMA, Mitsubishi Chemical Co., Japan), 중합개시제로는 Tributyl Borane부분산화물(TBBO, Sun Medical Co.)을 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 1) 접착시험

저속 diamond절단기(Isomet, Buehler Co, Germany)로 실험치아의 상아질 표면의 직경이 약7mm의 크기로 노출되게 치관부 협면을 치아장축과 평행되게 절단한후 silicone-carbide연마지(#600 및 #800)로 상아질 표면을 연마하였다.

상아질 표면의 전처치는 각 전처치용액을 붓으로 3회 표면 도포하여 30초간 유지시킨후 노출된 상아질 표면에 대해 45°각도로 경사진 방향으로 4 cm의 거리에서 3-way syringe를 사용하여 20초간 수세, 10초간 건조시켰다.

상아질 표면의 전처치가 끝난 시편은 paraffin wax판 위에 수평을 유지하게 고정시키고 50 $\mu$ 두께의 polyethylene tape에 직경 5mm의 원형 구멍을 뚫어 상아질 표면에 접착시켜서 접착제가 접촉될 면적을 일정하게 하였다.

실내온도 22 $^{\circ}$ C-25 $^{\circ}$ C의 조건하에서 MMA에 약 9.8 wt%의 TBBO를 혼합한 다음 PMMA(polymethyl methacrylate, Sun Medical Co., Japan)분말을 소량 첨가하여 brush-on technique으로 직경 7mm의 아크릴봉을 각 시편의 상아질 표면에 접착시켰다. 접착제의 두께를 일정하게 하기 위해 아크릴봉 위에 중량 10 $\pm$ 0.5g의 silicone mass를 올려 놓았으며, 접착후 30분간 실온에 방치한 다음 37 $^{\circ}$ C 증류수에 24시간 침지시켰다(Fig. 1).

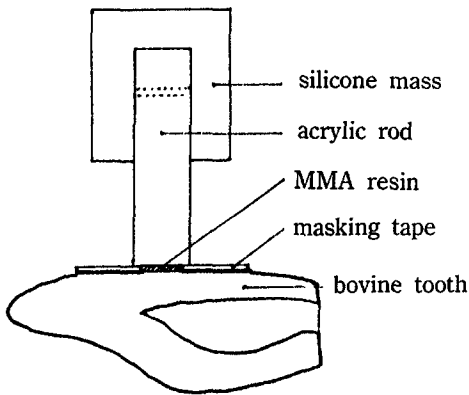


Fig. 1. Schematic illustration of the specimen for the bonding test.

접착강도의 측정은 만능시험기(Autograph AGS-1000A, Shimazu Co., Japan)를 사용하여 cross-head speed 2mm/min로 측정하였으며, X-Y recorder상에 기록된 측정치를 접착면적에 따라 MPa로 환산하고 각 전처치 용액에 따른 접착강도를 Duncan's multiple range test로 통계처리하였다. 접착시험 후의 파단면 양상은 stereoscope를 이용한 확대상에서 관찰하였다.

2) WDX(Wave-Dispersion X-ray microanalyzer) 분석

전처치후의 상아질표면에 흡착된 동이온의 정량적 분석을 위하여 상아질시편을 제작하고 건조 및 5회

탄소증착시킨후 분석용 전자현미경(JXA-6400P electronprobe microanalyzer, JEOL Co, Japan)을 이용하여 20KV, 10sec dwell time, 40 $^{\circ}$  take off angle 및 LSP scan mode의 분석조건으로 각3회씩 표면분석하였으며, ZAF정량분석 프로그램으로 순동 표준시료에 대한 각 전처치용액에 의한 상아질표면에 흡착된 동이온의 상대적 K-ratio를 산출하였다.

Table 1. Tensile bond strength of MMA/TBBO resin to the dentin after pretreatment with ferric or cupric salts contained in 10% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solution(n=5)

Group	Metal salts(%)	Mean $\pm$ S.D.(MPa)*
10P	(-)	6.1 $\pm$ 2.2
10P-1Fe	FeCl <sub>3</sub> (1)	4.5 $\pm$ 1.4
10P-3Fe	FeCl <sub>3</sub> (3)	2.9 $\pm$ 1.6
10P-1Cu	CuCl <sub>2</sub> (1)	12.4 $\pm$ 4.4
10P-3Cu	CuCl <sub>2</sub> (3)	14.0 $\pm$ 5.8
10P-1CuS	CuSO <sub>4</sub> (1)	10.3 $\pm$ 3.1
10P-3CuS	CuSO <sub>3</sub> (3)	9.3 $\pm$ 4.8
10P-1CuN	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (1)	10.0 $\pm$ 4.5
10P-3CuN	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (3)	13.8 $\pm$ 8.6

\* Vertical lines join values were not significantly different at the p>0.05 level.

### III. 성적

#### 1. 접착강도

접착강도 측정결과 10% 인산수용액만으로 전처치한 10P군에서는 상아질에 대한 접착강도가 6.1 $\pm$ 2.2 MPa이었으며, 철이온을 함유한 10P-1Fe 및 10P-3Fe군에서는 4.5 $\pm$ 1.4MPa 및 2.90 $\pm$ 1.6MPa로 대조군인 10P군보다 다소 낮은 접착강도를 나타내었다(Tabel 1). 동이온을 함유한 10P-1Cu 및 10P-3Cu군에서는 12.2 $\pm$ 4.4MPa 및 14.0 $\pm$ 5.8MPa, 10P-1CuS 및 10P-3CuS군에서는 10.3 $\pm$ 3.1MPa 및 9.3 $\pm$ 4.8MPa, 10P-1CuN 및 10P-3CuN군에서는 10.0 $\pm$ 4.5MPa 및 13.8 $\pm$ 8.6MPa로 나타나 대조군인 10P군에 비해 전반적으로 높은 접착강도를 보였으며, 특히 10P-3Cu 및 10P-3CuN군은 10P군에 비해 유의한 차이를 나타내었다(P<0.05). 동이온을 전

처치 용액에 함유한 3군간에는 1% 함유의 경우 10 P-1Cu군이 가장 높았으나 큰 차이는 없었고 3% 함유의 경우는 10P-3Cu, 10P-3CuN 및 10P-3CuS군의 접착강도를 보였다(Fig. 2).

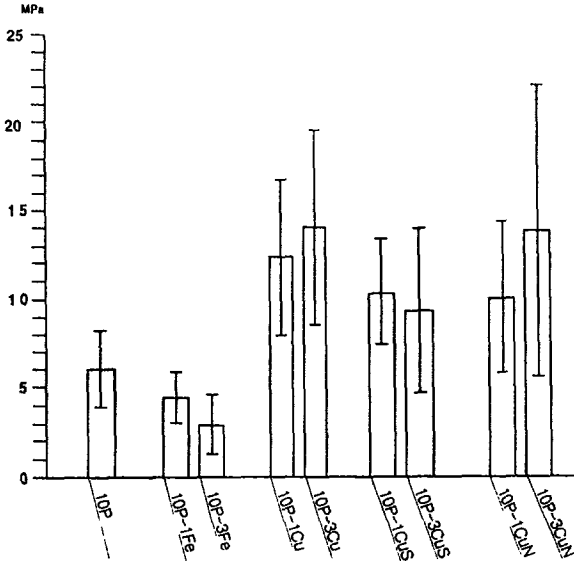


Fig. 2. Comparison of tensile bond strength values among the groups of experimental pretreatment solutions for dentin.

접착시험 후의 파단양상은 전처치용액의 종류에 관계없이 6-8MPa이상의 접착강도를 나타낸 시편에서는 상아질표면의 접착면과 MMA접착레진간의 접착성파괴와 접착레진의 응집성파괴가 동시에 관찰되는 혼합파괴의 양상을 타내었으며, 14-16 MPa이상의 접착강도를 보인 시편에서는 접착레진층 내부의 응집성파괴와 상아질표면 탈회층내의 응집성파괴가 동시에 관찰되는 소견을 보였다.

## 2. WDX분석결과

본 실험에서 사용한 10% 인산수용액내에 첨가시킨 각 1% 및 3%의 3종의 동염에 따라 전처치후의 상아질표면에 흡착되어 잔존하는 동성분의 정량분석을 시행한 결과는 table 2와 같았다.

동의 X-선 특성파장의 강도를 순수동에 대한 상대적 수치로 나타내는 K-ratio는 동을 첨가시키지 않은 대조군인 10P군에서도 0.009로 나타나 이수치

가 상아질내에 함유된 미량금속종의 동성분을 나타내는지 아니면 분석 방법상의 오차의 한계인지는 명확치 않다. 그러나 10P-1Cu 및 10P-3Cu군에서는 첨가된 염화제2동이 많을수록 0.201 및 0.621로 증가되었으며, 10P-3CuS 및 10P-3CuN군에서는 0.333 및 0.292로 나타나 같은 농도에서도 첨가한 동염의 종류에 따라 상아질표면에 흡착된 동성분의 양에 다소의 차이가 있음을 나타내었다.

Table 2. K-ratio of remaining copper components detected from quantitative surface analysis by Wave-Dispersion X-ray microanalyzer after dentin-pretreatment and water rinse(n=3)

Group	Metal salts(%)	Mean K-ratio
10P		0.009
10P-1Cu	CuCl <sub>2</sub> (1)	0.201
10P-3Cu	CuCl <sub>2</sub> (3)	0.621
10P-3CuS	CuSO <sub>4</sub> (3)	0.333
10P-3CuN	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (3)	0.292

## IV. 고찰

상아질 접착은 상아질표면의 삭제에 따른 성상의 변화와 상아질자체의 생물학적 특성을 충분히 고려해야 할 뿐아니라, 상아질 표면내지는 접착계면에서 접착성능을 적절히 발휘할 수 있는 물리화학적 성질을 갖춘 접착재료를 필요로 한다. 상아질에 대한 강한 접착은 치아와동내에 충전물의 유지형태를 부여하기 위한 치질의 불필요한 삭제를 줄일수 있으며, 또한 외동변연에서의 누출을 억제하여 재발성 우식이나 수복물의 변색 그리고 치수에 대한 자극을 방지할 수 있는 등 보존수복분야에서 특히 관심이 증대되고 있는 연구대상이다.

상아질에 대한 접착수복과정에서 외동형성시 상아질 표면에 형성된 도말층의 제거 여부에 관해서 논란이 있어왔다. 도말층 자체가 외벽의 절단 노출된 상아세관을 피개하여 치수로의 외래자극을 차단할 뿐아니라 도말층을 제거하기 위해서 산성의 전처치 용액을 사용할 경우 치수에 대한 화학적 자극이 위험할 수 있다는 주장으로<sup>2,3)</sup> 상아질표면 도말층의

완전한 제거가 과거에는 반대되어 왔었다. 그러나 치아수복에 따른 치수병변의 주원인이 수복물과 와동변연사이의 미세누출현상때문이라는 연구결과<sup>7)</sup> 및 상아질 표면에 적용되는 전처치용액의 산성도를 상아질 심부 또는 치수에까지 미치지 못하게 하는 상아질 자체의 완충효과에 관한 보고 등을 통해서, 희석된 산용액으로 전처치하는 과정이 접착강도를 높일 수 있다면 결과적으로 접착계면의 미세누출이 최대한 억제되어 만족스러운 수복이 가능한 것으로 결론<sup>9-12)</sup>이 내려지고있다. 또한 상아질표면에 대한 도말층의 부착력이 매우 약할 뿐아니라 상아질 표면으로 접착성레진 monomer가 침투, 확산되는 것을 도말층이 방해하므로 최근에는 접착성레진 monomer의 종류에 관계없이 도말층을 전처치단계에서 제거하는 산처리법이 주로 사용되고 있다.

MMA레진의 치아경조직에 대한 접착성은 중합개시제로 사용되고있는 TBB부분산화물(TBBO)이 산소와 물 등에 의해 활성화됨으로써<sup>10)</sup> 더욱 증대되는데, 특히 상아질 접착에 있어서는 상아질이 어느 일정한도이상 건조시킬 수 없는 피착체이며 산에 의한 표면 탈회의 결과 탈회층내로 분자량이 비교적 적은 MMA monomer가 쉽게 확산되어질 수 있다는 점, 그리고 산처리된 상아질 표면의 습윤성(wettability)이 향상된다는 점<sup>20)</sup>등이 접착에 유리하게 작용한다. 상아질 탈회층내로 깊이 침투확산된 monomer가 상아질 교원성분과 grafting하여 접착강도가 증대된다는 연구보고도 있으나 이러한 화학적 분자레벨의 결합까지는 아직 구체적 증명이 되지않고 있으며, 중합물내의 matrix효과에 의해 MMA monomer의 중합경화가 촉진될 수 있다는 점은 이해가 가능하다.

한편 상아질표면 도말층의 제거를 위해 사용되는 산성의 여러가지 전처치 용액들은 법랑질에 대한 산부식시에 사용되던 고농도의 산부식 용액보다 다소 낮은 농도를 사용하며, Gwinnet<sup>21)</sup> 및 Tao와 Pashley<sup>22)</sup>등은 접착을 위한 전처리과정에서 상아질 표면의 교원질(collagen)의 변성나지는 손상을 방지하기 위해서 저농도의 산을 단시간 적용시킬것을 제안하였다.

상아질접착에 있어서 산성용액을 이용한 전처치법 이외에 상아질피착면의 개질을 위한 다른 방법들에 관해서도 연구되어 왔는데, Bowen등<sup>13)</sup>은 상아질접

착에 수산철(Ferric Oxalate)을 Mordant로서 병용하는 방법을 제안한 바 있으며, MMA/TBBO 접착성레진의 경우는 10% 구연산용액에 3% 정도의 금속염화물을 첨가하여 전처치할 경우 치질에 대한 접착강도가 현저히 증가되는 결과<sup>14)</sup>를 얻게 되었다. 본 실험에서는 Nakabayashi<sup>15)</sup>가 연구, 소개했던 10-3용액 즉 10% 구연산용액에 3%의 염화제이철을 첨가시킨 전처리용액 대신에 10% 인산용액에 1% 및 3%의 염화제2철 및 염화제2동을 첨가시켰으며 그 결과 인산수용액을 사용할 경우에는, 철보다 동성분이 첨가될 때 접착력이 더욱 증대되는 현상을 발견하고 황산동 및 질산동을 추가로 인산 수용액에 첨가시켜 동염의 종류에 따라 접착강도에 어떠한 차이가 있는가를 비교검토했다.

대조군인 10% 인산수용액만으로 전처리한 경우 6.1MPa정도의 접착강도가 나타난데 비해 1%의 염화제2동의 첨가에 따라 12.4MPa로, 그리고 3%의 염화제2동의 첨가시에는 14.0MPa의 높은 접착강도를 보였다(Table 1). 그러나 1% 및 3%의 염화제2철을 첨가했을 때는 4.5MPa 및 2.9MPa의 접착강도를 보여 대조군인 10%에서보다 오히려 낮은 접착강도를 보였는데, 이는 염화제2철의 첨가로 인해 인산수용액의 pH가 심하게 감소된 결과로 생각되며, 10-3용액에서는 비교적 약산인 10%의 구연산수용액을 사용하므로 3%의 염화제2철을 첨가하여도 10% 인산수용액에서보다 산성도가 더 증가하지는 않기 때문에 사료되나, 그밖에 첨가된 금속염화물의 종류에 따라 인산 및 구연산과의 상호반응성의 차이유무 등에 관해서는 계속적인 연구가 필요하겠다.

Nakabayashi등<sup>17)</sup>은 4-META/MMA 레진의 상아질에 대한 접착성능을 설명하면서 전처리용액으로 사용하는 10% 구연산 용액에 함유시킨 3%의 염화제2철이 전처리용액에 의한 상아질 표면의 탈회단계에서 교원질의 변성을 억제시키며 따라서 친수성과 소수성기를 동시에 갖고 있는 4-META가 상아질 탈회층 내부로 깊게 침투되고 MMA monomer 역시 깊게 확산될 수 있다고 하였다. 또한 TBBO개시제의 계면중합개시특성으로 인하여 상아질 탈회층 내부로 확산되어 들어간 MMA monomer가 그곳에서 중합됨으로써 견고한 hybrid layer를 형성하며 따라서 접착강도가 높게 나타날 수 있다고 보고하였다. 그러나 한편으로는 10-3용액의 염화제2철 성분이

MMA/TBBO레진의 높은 접착력에 기여하는 이유를 이와 다르게 설명한 연구보고도 있는데, Kadoma와 Imai<sup>23)</sup>는 교원질 분말과 교원질 절편을 철이온으로 전처리시켜 그 위에 MMA레진을 TBBO개시제로 중합시킨 실험에서 MMA의 중합반응을 철이온이 매우 촉진시킨다는 결론을 얻었다. 저자도 철 및 동이온이 TBBO개시제의 활성화에 직접적인 영향을 미칠 수 있다고 생각하며 이러한 활성화 과정은 철 및 동이온의 독특한 산화환원반응(Redox reaction)<sup>24)</sup>에 기인한 것으로 추정된다.

본 실험에서 나타난 동이온의 첨가에 의한 MMA/TBBO레진의 접착강도 증가현상을 볼 때 그 기전을 다음의 여러단계로 나누어 설명할 수 있겠다. 우선 10% 인산수용액에 의해 상아질 표면의 도말층이 제거되고 동시에 상아질 표층이 탈회되어지며<sup>25)</sup> 이때 상아질 기질부의 교원섬유에 결합되어 있던 hydroxyapatite가 녹아나가며 그 즉시 노출된 교원섬유에 전처치용액에 함유된 동이온이 빠른 속도로 흡착되어 교원섬유의 변성을 억제한다. MMA monomer와 함께 TBBO개시제가 상아질 표면 탈회층내로 침투하게 되면 흡착되어있던 동이온, 물 및 산소등과 접촉되는 선단의 TBBO가 free radical발생을 우선적으로 개시하여 주위의 MMA monomer를 중합시키며 따라서 중합반응의 순서는 접착계면 즉, 탈회층내부의 동이온과 접촉된 부위부터 중합이 개시되므로 상부의 아직 미중합된 유동성을 가진 MMA monomer가 접착계면쪽으로 응축되어지고<sup>18)</sup> 따라서 중합수축에 의한 보상이 가능해진다. 이상 설명한 일련의 과정의 결과로 상아질 탈회층내에 더욱 견고한 수지함침층(hybrid layer)이 생기게 되고, 아울러 계면에서 발생된 중합수축의 응력이 계면으로부터 멀리 떨어진 곳으로 분산될 수 있어서 높은 접착강도를 나타낼 수 있는 것으로 사료되며, 본 실험에서도 접착시험 후의 파단양상에서 14-16MPa이상의 높은 접착강도를 보인 시편에서는 첨가된 동염의 종류에 관계없이 접착레진층내부 또는 상아질 탈회층내의 응집성파괴가 혼합되어 나타난 것을 관찰할 수 있었다.

Imai등<sup>18)</sup>은 접착계면으로부터의 중합개시가 접착력을 증진시키는 핵심이라고 하면서 이를 위해서는 상아질과 친화력이 있는 개시제 또는 개시활성 성분이 필요함을 강조하였다. 본 실험에서 사용된 동

이온은 탈회층내의 교원섬유에 강한 흡착력을 나타내므로 접착계면으로부터의 MMA/TBBO레진의 중합개시 및 활성화에 적절히 기여하였다고 판단되어 지나 인산수용액에 첨가한 동염의 종류에 따라 다소 차이가 있는 결과를 보였는데, 특히 황산제2동을 첨가한 군에서는 염화제2동 및 질산제2동의 첨가군에 비해 1% 첨가군과 3% 첨가군간에 접착강도의 차이가 거의 나타나지 않았다(Fig. 2). 이는 황산제2동의 경우 상아질 표면의 탈회과정에서 황산칼슘이 생성되었을 가능성을 생각할 수 있으며 황산칼슘의 낮은 수용성 때문에 접착계면으로의 MMA monomer의 침투확산이 다소 방해되어졌을 것으로 추정할 수 있다.

동이온의 상아질 탈회층내 흡착정도를 관찰하기 위한 WDX측정결과에서는 염화제2동을 인산수용액에 첨가한 경우 첨가농도가 높은 3%군이 1%군에 서보다 동이온의 흡착도도 높게 나타났으나, 같은 3% 첨가군간에는 염화제2동, 황산제2동, 그리고 질산제2동의 순으로 동염의 흡착정도가 감소되었다(Table 2). 이는 각 동염내의 물분수(분자속의 동염의 상대적 분자량)의 차이에 따른 것으로 생각되는데 동염의 물분수는 염화제2동이 47.2%, 황산제2동이 39.8%, 그리고 질산제2동이 33.9%인 점을 감안할 때 실험결과에 나타난 동이온의 검출량과 관계가 있는 것으로 보이며 그 밖에 염산, 황산 및 질산간의 화학적 성질의 차이에 따라 동염의 흡착정도가 일정치 않을 수도 있겠다.

그리고 동염의 상아질 표면 흡착정도와 MMA/TBBO레진의 접착강도를 비교해 볼 때 염화제2동의 경우는 동염의 흡착도가 높은 3%첨가군이 1%첨가군에 비해 접착강도가 높게 나타났으나, 3% 질산제2동 첨가군에서는 3% 염화제2동에서 보다 동염의 흡착량은 훨씬 적으나 거의 비슷한 접착강도를 보이고 있어 동염의 흡착량이 접착강도와 반드시 비례적인 관계에 있지는 않음을 알 수 있었다.

본 실험에서 상아질 전처치용액으로 사용된 10% 인산수용액은 치수에 대한 자극성 내지는 위해성의 논란이 아직 완전히 불식되지는 않았지만 기타 유기산에 비해서 탈회층을 두껍게 형성하므로 MMA monomer의 확산침투가 비교적 용이하며, 전처치후의 수세과정에서 미량 잔류하더라도 유기산에 비해 안정성이 높으므로 장기적으로 볼 때 내구성면에서

유리할 것으로 추측된다. 또한 소량의 동이온과 병용할 경우 상아질 탈회층내의 교원섬유의 산에 의한 변성을 억제할 수 있을 뿐 아니라 동이온에 의한 항균효과도 기대할 수 있을 것으로 저자는 추정하고 있으나 이런 점들에 관해서는 보다 장기적인 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

이상의 내용을 종합하면 10% 인산수용액에 1-3%의 동염을 첨가하여 상아질 전처치에 사용한 결과 상아질 표면 탈회층내에 흡착된 동이온을 확인할 수 있었고 이는 MMA/TBBO 레진의 상아질에 대한 접착강도를 증대시키는데 효과가 있음이 입증되었으며, 그 기전으로는 상아질 탈회층내에 흡착된 동이온이 TBBO개시제를 활성화시킴으로써 접착계면으로부터의 MMA레진의 중합개시가 유발되는 것이 주된 효과로 생각되나, 동이온과 상아질내 교원섬유의 상호반응 및 MMA/TBBO레진의 중합거동에 미치는 구체적인자 등에 관해서는 보다 심도깊은 연구가 필요한 것으로 사료된다.

## V. 요약

상아질 표면에 흡착된 동 및 철이온이 MMA/TBBO레진의 상아질에 대한 접착력에 미치는 영향을 관찰하기 위해 10%의 인산수용액에 1% 및 3%의 염화제2철, 염화제2동, 황산제2동 및 질산제2동을 첨가시킨 상아질 전처치용액으로 소의 발거된 치아를 대상으로 상아질 전처치를 시행하고 MMA/TBBO레진을 접착한 후 접착강도를 측정하였으며, 상아질 표면의 동 및 철의 흡착정도를 WDX(Wave Dispersion X-ray microanalyzer)로 측정하여 비교 분석한 결과 다음과 같았다.

1. 상아질 전처치제로 사용한 10% 인산수용액에 첨가된 동은 MMA/TBBO레진의 상아질에 대한 접착강도의 증가에 효과가 있었으나 철은 효과가 없었다.
2. 10% 인산수용액만으로 전처치한 대조군에 비해 3% 염화제2동 및 3% 질산제2동을 첨가한 군에서 접착강도의 유의한 증가가 나타났다( $P < 0.05$ ).
3. 상아질 표면의 동 및 철의 흡착정도는 염화제2동 1% 첨가군에서보다 3% 첨가군이 더 높았으나, 동염의 종류에 따른 흡착정도와 접착강도간에는 일정한 관계가 나타나지 않았다.

## References

1. Buonocore, G. : Simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surface, *J. Dent. Res.*, 34 : 849-853, 1955.
2. Pashley, D. H., Livingston, M. J., Reeder, O. W., and Horner, J. : Effects of the degree of tubule occlusion on the permeability of human dentin in vitro, *Arch. Oral. Biol.*, 23 : 1127-1133, 1978.
3. Pashley, D. H. : Smear layer : Physiological considerations, *Oper. Dent.*, 3 : 13-29, 1984.
4. Douglas, W. H. : Clinical status of dentin bonding agents, *J. Dent.*, 17 : 209-215, 1989.
5. Brännström, M. and Nyborg, H. : Cavity treatment with a microcidal fluoride solution : growth of bacteria and effect on the pulp, *J. Prosth. Dent.*, 30 : 303-310, 1973.
6. Brännström, M., Nordenvall, K. J., and Glantz, P. O. : The effect of EDTA containing surface active solutions on the morphology of prepared dentin : an in vivo study, *J. Dent. Res.*, 59 : 1127-1131, 1980.
7. Cox, C. F., Keall, C., Ostro, E., and Bergenholtz, G. : Biocompatibility of surface-sealed dental materials against exposed pulps, *J. Prosth. Dent.*, 57 : 1-8, 1987.
8. Bowen, RL., Rupp, N. W., and Eichmiller, F. C. : Clinical biocompatibility of and experimental dentin-enamel adhesive for composites, *Int. Dent. J.*, 39 : 247-252, 1989.
9. Fusayama, T. : A simple pain-free adhesive restorative system by minimal reduction and total etching, Tokyo, Ishiyaku EuroAmerica Publisher, pp.65-80, 1993.
10. Pashley, D. H. : Dentin bonding : overview of the substrate with respect of adhesive material, *J. Esthet. Dent.*, 3 : 46-50, 1991.
11. Cox, C. F. : Effects of adhesive resins and various dental cements on the pulp, *Oper. Dent. Supplement 5* : 165-176, 1992.

12. Wiczowski, G., Yu, X. Y., Davis, E. L., and Joynt, R. B. : Microleakage in various dentin bonding agent/composite resin system, *Oper. Dent. Supplement 5* : 67-67, 1992.
13. Bowen, R. L., Cobb, E. N., and Rapson, J. E. : Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues : Improvement in bond strength to dentin, *J. Dnet. Res.*, 61(9) : 1070-1076, 1982.
14. Cobb, E. N., Boosser, R. L., Bowen, R. L., and Johnston, A. D. : Ferric oxalate with nitric acid as a condition in an adhesive bonding system, *J. Adhesion*, 28 : 41-49, 1989.
15. Nakabayashi, N., Kojima, K., and Masuhara, E. : The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates, *J. Biomed. mater. Res.*, 16 : 265-273, 1982.
16. Wang, T. and Nakabayashi, N. : Effect of 2 (methacryloxy)ethyl phenyl hydrogen phosphate on adhesion to dentin, *J. Dent. Res.*, 70 : 59-66, 1991.
17. Nakabayashi, N., Nakamura, M., and Yasuda, N. : Hybrid layer as a dentin bonding mechanism, *J. Esthet. Dent.*, 3 : 133-138, 1991.
18. Imai, Y., Kadoma, Y., Kojima, K., Akimoto, T., Ikakura, K., and Ohta, T. : Importance of polymerization initiator systems and interfacial initiation of polymerization in adhesive bonding of resin to dentin, *J. Dnet. Res.*, 70(8) : 1088-1091, 1991.
19. Nakabayashi, N. and masuhara, E. : Development of adhesive pit and fissure sealants using a MMA resin initiated by a TBB derivative, *J. Biomend. Mater. Res.*, 12 : 149-165, 1978.
20. Erickson, R. : Surface interactions of dentin adhesive materials, *Oper. Dnet. Supplements 5* : 81-94, 1992.
21. Gwinnet, J. A. : Smear layer : mophological consideration, *Oper, Dent.*, 3 : 3-12, 1984.
22. Tao, L., and Pashley, D. H. : Shear bond strength to dentin : effects of surface treatments, depth, and position, *Dent. Mater.*, 4 : 371-378, 1988.
23. Kadoma, Y. and Imai, Y. : Effect of ferric salts on polymerization of MMA by TBBO in the presence of a collagen sheet, *J. Japan Society for Dent. Mat. and Devices*, 7(5) : 817-923, 1988.
24. Kochi, J. K. : 금속착화물에 의한 유기화합물의 산화환원반응(상), *일본 화학잡지*, 22(1) : 1005-1013, 1967.
25. 김영경, 김성교, 박진훈 : 산처리가 상아질 접착에 미치는 영향, *대한치과보존학회지*, 18(1) : 73-83, 1993.