

Ethylene Glycol 유사체가 탈회된 상아질의 물리적 성질에 미치는 영향

이경하 · 조영근¹ · 이광원*

¹조선대학교 치과대학 치과보존학교실, 전북대학교 치과대학 치과보존학교실

ABSTRACT

THE EFFECT OF ETHYLENE GLYCOL ANALOGS ON MECHANICAL PROPERTIES OF MOIST DEMINERALIZED DENTIN MATRIX

Kyung-Ha Lee · Young-Gon Cho¹ · Kwang-Won Lee*

¹Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Chosun University

Department of Conservative Dentistry, School of Dentistry, Chonbuk National University

Objectives : The purpose of this study is to evaluate the effect of ethylene glycol analogs on modulus of elasticity and ultimate tensile strength of moist, demineralized dentin matrix.

Methods : Dentin disks 0.5 mm thick were prepared from mid-coronal dentin of extracted, unerupted, human third molars. "I" beam and hour-glass shaped specimens were prepared from the disks, the ends protected with nail varnish and the central regions completely demineralized in 0.5M EDTA for 5 days. Ultimate tensile stress (UTS) and low strain modulus of elasticity (E) were determined with specimens immersed for 60 min in distilled water (H₂O), ethylene glycol (HO-CH₂-CH₂-OH), 2-methoxyethanol (H₃CO-CH₂-CH₂-OH), and 1,2-dimethoxyethane (H₃CO-CH₂-CH₃-OCH₃) prior to testing in those same media. Modulus of elasticity was measured on the same specimens in a repeated measures experimental design. The results were analyzed with a one-way ANOVA on ranks, followed by Dunn's test at $\alpha = 0.05$. Regression analysis examined the relationship between UTS or E and hoy's solubility parameter for hydrogen bonding (δ_h) of each solvent.

Results : The UTS of demineralized dentin in water, ethylene glycol, 2-methoxyethanol, and 1,2-dimethoxyethane was 24 (3), 30 (5), 37 (6), and 45 (6) MPa, \times (SD) N = 10. Low strain E for the same media were 16 (13), 23 (14), 52 (24), and 62 (22) MPa. Regression analysis of UTS vs δ_h revealed a significant ($p < 0.0001$, $r = -0.99$, $R^2 = 0.98$) inverse, exponential relationship. A similar inverse relationship was obtained between low strain E vs δ_h ($p < 0.0005$, $r = -0.93$, $R^2 = 0.86$).

Significance : The tensile properties of demineralized dentin are dependent upon the hydrogen bonding ability of polar solvents (δ_h). Solvents with low δ_h values may permit new interpeptide H-bonding in collagen that increases its tensile properties. Solvents with high δ_h values prevent the development of these new interpeptide H-bonds. [J Kor Acad Cons Dent 31(4):290-299, 2006]

Key words: Polar Solvents, Ethylene Glycol Analogs, Hydrogen Bonding Ability

* Corresponding Author: Kwang-Won Lee

- Received 2006.4.4., revised 2006.4.27., accepted 2006.5.2

Department of Conservative Dentistry,
School of Dentistry, Chonbuk National University
664-14 Duckjin-dong, Duckgin-gu, Jeonju, Korea, 561-756
Tel: +82-63-250-2016
E-mail: lkw@chonbuk.ac.kr

I. 서 론

상아질에 대한 수복용 레진의 결합이 금세기 치의학의 중요 관심사가 되고 있다. 치질과의 효율적인 결합은 지난 오랫동안 수복물을 유지하기 위해 기계적인 유지형태를 형성해야 했던 문제점을 극복할 수 있는 계기가 되었으며 그러한 견전 치질을 보호하기 위한 노력을 통해 지극히 보존적인 와동형성의 개념이 점차 정립되고 있다.

그러나 상아질에 대한 효율적 결합을 이루어 내기 위한 많은 노력들은 대부분 새로운 중합체의 개발과 변화에 치우쳐 왔으며 그러한 접착제를 녹이기 위한 용매들의 중요한 작용에 대한 연구들은 극히 미진한 상황이다. 실제로 용매들은 용매의 특성과 상아질의 초기 상태에 따라 심하게 교원섬유 기질의 물리적 특성을 변화시킬 수 있으며 특히 탄성계수 (E)나 항복인장강도 (UTS)와 같은 물리적 특성의 변화를 야기할 수 있다. 가장 이상적인 상황은 접착제내의 용매가 탈회된 상아질의 형태학적, 물리적 특성을 변화시키지 않도록 하여야 하며 이러한 노력들이 가능하게 되어진다면 상아질에 대한 우수한 변연의 봉쇄와 높은 결합력은 자연스럽게 성취될 수 있을 것이다.

비록 교원섬유 기질이 인체 내에서는 무수의 극성 용매에 노출될 가능성이 좀처럼 존재하지 않는다고 해도 접착 수복학에서는 교원섬유 기질에 부착된 무기질을 제거하기 위해 상아질의 교원섬유 기질도 의도적으로 산 부식된다. 이후 극성 용매안의 접착성 단량체가 복합레진의 미세기계적 유지를 위해 섬유 주위로 침윤¹⁾되는데 이때 운반체 (vehicle)로 사용되는 에탄올, HEMA, 아세톤 등과 같은 용매들이 수분을 제거함으로써 탈회된 상아질을 경직시킨다고 하였으며, 심지어 더 큰 견성 (stiffness)이 압축공기를 사용한 건조과정²⁾에 의해 유도될 수 있음을 보고하였다.

또한 탈수의 경직반응은 탈회된 교원섬유 층 내에서 인접한 펩타이드들이 물이 없는 가운데 작지만 Vander Waals forces나 수소결합과 같은 결합을 유도하는 능력 때문이라고 생각하고 있다³⁾. 최근에는 용매가 기질을 탈수시킬 때 거의 모든 무수의 그러나 물과 섞일 수 있는 극성 용매가 탈회된 상아질의 수축을 유도한다는 것을 증명하였다³⁾. 부가적으로 낮은 수소결합력을 가진 극성 용매가 높은 수소결합력을 가진 용매보다 더 큰 수축을 보였으며 시험 용매의 수소결합 (δ_h)의 순위를 매기기 위한 척도로 Hansen이나 Hoy의 용해도 매개변수를 이용하였다⁴⁾. 수축을 일으키는 용매는 $19 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 보다 작은 δ_h 값을 가진 반면, 수축을 일으키지 않는 용매는 $19 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 보다 큰 값을 가졌다. 따라서 $19 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 이 상대적으로 건조된 탈회 상아질의 δ_h 값과 같은 양을 나타낸다고 추측할 수 있다. 즉, 교원섬유 층 내에서 인접한 펩타이드 간의 기능성 작용기들이 $19 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 과 같은 결합 에너지 밀도로 수소결합을 형성함으로써

교원섬유 기질을 경직되게 한다. 이에 반해 물은 $37 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 의 높은 δ_h 값을 가지므로 펩타이드간 수소결합을 빠르게 분해하여 교원섬유의 가소성 (plasticity)을 증가⁵⁾시킨다. 또한 $22.3 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ 의 δ_h 값을 갖는 메탄올도 많은 수축 없이 교원섬유 기질을 탈수시킬 수 있다고 하였으며, 이는 메탄올이 우선적으로 교원섬유내의 펩타이드와 먼저 수소결합을 형성하여 펩타이드간 수소결합을 막기 때문⁵⁾이라고 하였다. 만일 이러한 이론이 사실이라면 탈회된 상아질의 탄성계수와 항복인장강도는 역으로 상아질을 탈수시키는데 사용된 무수의 극성 용매의 δ_h 값과 관련이 있어야 함을 반증한다.

이에 본 연구에서는 위에서 제시한 탄성계수 (E)나 항복인장강도 (UTS)와 같은 물리적 특성의 변화에 새로운 용매들이 어떻게 작용하는 지를 가설을 설정하여 확인하는 과정을 거쳐 보았다. 그중 첫 번째는 습윤된 탈회 상아질의 항복인장강도 (UTS)가 적용된 용매들 각각에 대한 Hoy의 수소결합 (δ_h) 용해도 매개변수에 반비례한다는 가설을 검증하기 위함이고, 두 번째는 습윤된 탈회 상아질의 탄성계수 (E)가 적용된 용매들 각각에 대한 Hoy의 수소결합 용해도 매개변수에 역시 반비례한다는 가설을 입증하기 위함이다.

II. 실험재료 및 방법

발거된 사람의 제 3대구치를 4°C 의 0.2% sodium azide를 함유한 0.9% 등장성 식염수에서 보관하여 세균의 성장을 억제시킨 뒤, 저속의 Isomet saw (Buehler, Lake Bluff, IL, USA)를 사용하여 치관 중심부 상아질로부터 약 0.5 mm의 두께를 갖는 58개의 상아질 디스크를 구하였다. 다시 이 디스크들은 주수 하에서 고속의 ultrafine diamond bur를 사용하여 6개의 디스크는 탄성계수 측정을 위한 T beam 형태로, 그리고 52개의 상아질 디스크는 항복인장강도 측정을 위한 hourglass 형태로 재형성하였다. Figure 1-A는 실험에 사용된 치관 중심부 상아질로부터 취해진 0.5 mm 디스크의 형태이며 Figure 1-B는 hourglass 형태로 변화된, 그리고 Figure 1-C는 I-beam 형태로 재형성된 디스크들의 모습이다. 다시 시편들의 양쪽 끝을 두 층의 nail-varnish로 피개한 뒤, 탄성계수 측정을 위한 6개의 시편과 항복인장강도 측정을 위한 52개 시편을 25°C , 0.5M EDTA (pH 7.4)에서 5일간 탈회하였고 또한 임상적 상황과 유사한 상아질 산부식의 재현을 위해 24개의 시편을 별도로 37% 인산용액에서 4시간 동안 탈회하였다. 이후 탈회된 시편의 두께를 Optiseic 현미경 (Micro-Enterprise Inc, Norcross, GA, USA) 하에서 측정하고 기록하였으며, 탈회되지 않은 시편의 양끝에 남아있는 부분의 nail-varnish를 scalpel을 이용하여 제거하였다.

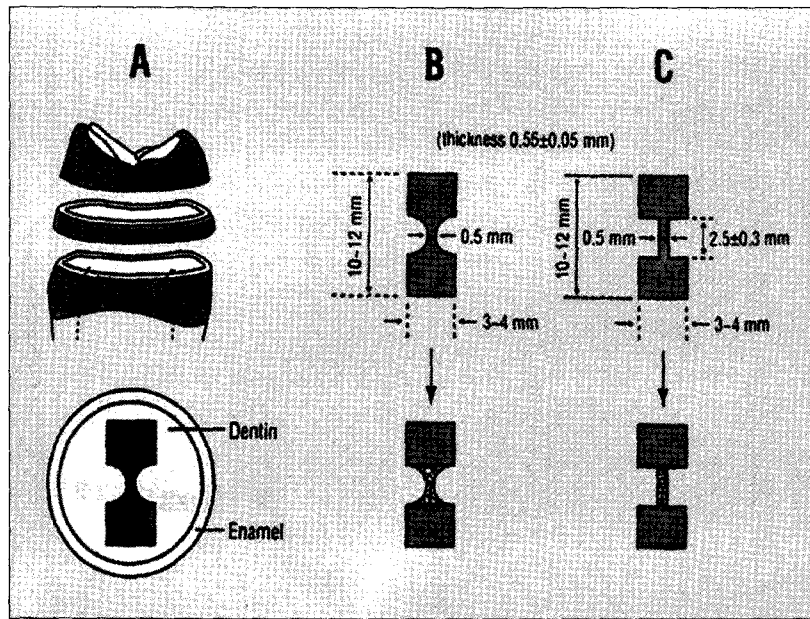


Figure 1. Schematic of sample preparation from mid-coronal dentin disk 0.5 mm thick (A). Hour-glass (B) and "I" beam (C) specimens were cut from the discs.

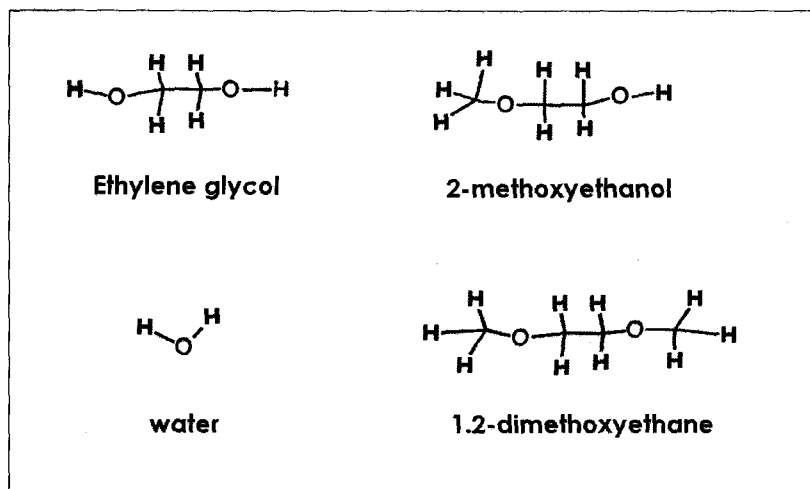


Figure 2. Two dimensional chemical structures of the control and test solvents.

탈회된 상아질 시편에 적용된 극성용매는 다음과 같이 증류수와 2개의 hydroxyl group을 갖는 ethylene glycol, 그 중 1개를 methacrylate group으로 치환시킨 2-methoxyethanol, 그리고 2개 모두를 methacrylate group으로 치환시킨 1,2-dimethoxy ethane의 4종류를 사용하였으며, Figure 2는 위에서 언급된 4종류 극성용매의 2차원적 화학구조이다.

시험 용매들에 대한 Hoy의 용해도 매개변수는 Hoy와 Van klevlen의 handbook으로부터 취하였으며 매개변수를 계산하기 위해 R. Miller가 제공한 computer program을 사용하였다. Table 1은 실험에 사용된 용매들의 Hoy의 용해도 매개변수와 분자량 및 농도들의 값이다.

탄성계수는 2.8 ± 0.2 mm 길이 "I" beam 형태의 상아질 디스크 끝을 universal microtensile 측정기인 vitrodyne

Table 1. Hoy's solubility parameters, molecular weight and concentrations of test solvents

Solvent	δ_h	δ_d	δ_p	δ_t	MW	Concentration (moles/L)
Water	40.4	12.2	22.8	48	18	55.6
Ethylene glycol	29.8	10.1	15.1	34.9	62.1	17.3
2-methoxyethanol	21.6	13.7	12.2	28.4	76.1	12.7
1,2-dimethoxyethane	13.2	15.1	8.2	21.7	90.1	9.6

hydrogen bonding forces (δ_h), dispersive forces (δ_d), polar forces (δ_p), Hildebrand's solubility parameter (δ_t). MV=molecular weight(g/mole)

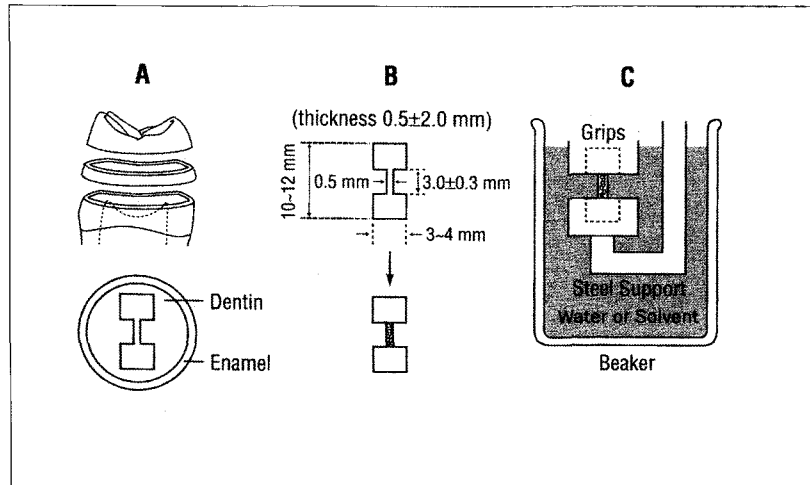


Figure 3. Illustration of how the demineralized "I" beam was placed into friction grips of a universal testing machine.

V 1000 (Liveco Inc, Burlington, VT, USA)의 friction grip안에 위치시켜 측정하였으며 시편들에 원 "I-beam"길이의 5%인 low-strain의 범위 안에서 인장력을 0.6 mm/min의 속도로 가해 변화량을 측정하고 탄성계수를 구하였다. 각 시편의 탄성계수는 측정 전 60분 동안 4종류 각각의 용매에 노출되었으며 10분 동안 측정값을 구하였다. Figure 3은 탈회된 "I" beam을 universal testing 기기인 vitrodyne V 1000의 friction grip에 위치시킨 모습이다.

각 시편들에 용매들이 일정한 순서로 가해지는 order effect를 피하기 위해 모든 용매들은 체계적인 방법으로 반복되지 않은 적용순서를 정해 탈회된 상아질에 노출시켰으며 Table 2는 탈회된 상아질에 용매를 적용시키는 순차적인

방법을 표기하였다. 증류수는 항상 처음 가해지는 control solvent로서 다른 3종류의 용매들에 대한 측정치의 비교대상으로 활용하였으며, 다른 용매를 적용하기 전에 탈회된 상아질 시편에 남아있는 용매를 제거하고 기질을 재수화하기 위해 60분 동안 500 ml의 증류수에 담가놓았다.

항복인장강도는 hourglass 형태의 시편을 friction grip을 사용하지 않고 split-aluminum mold의 기저부에 위치시켜 인장강도를 측정하였으며, Figure 4는 항복인장강도 측정을 위해 사용된 split-aluminum mold의 모습이다. 또한 hourglass 시편들을 실험 용매에 1시간 동안 담가 두어 충분히 용매가 시편에 침투되게 하였으며 이후 각각의 용매에서 0.6 mm/min의 속도로 항복인장강도를 측정하였다.

실험결과는 실험군간 통계적 유의성을 알아보기 위하여 Kruskal-Wallis one-way ANOVA를 사용하였으며 극성 용매의 수소결합 매개상수와 항복인장강도, 그리고 탄성계수간의 상관관계를 알아보기 위해 회귀분석법을 적용하였다.

III. 실험결과

증류수에서 탈회된 상아질은 약 24 MPa의 항복인장강도를 가졌으며, 가해진 용매와 동적평형을 이룬 상태에서 시편의 인장강도는 ethylene glycol, 2-methoxyethanol, 그리고 1,2-dimethoxyethane의 순으로 증가되는 높은 항복인장강도 값을 가졌다. Figure 5는 탈회된 상아질 시편에 극성 용매를 적용시 변화되는 항복인장강도 값을 보여주고 있다. 증류수를 적용한 시편들의 항복인장강도는 ethylene

glycol을 제외한 다른 용매들의 적용 시 측정된 수치보다 유의성 있게 낮은 결과를 보였다 ($p < 0.05$). 또한 2-methoxyethanol과 1,2-dimethoxyethane 간에는 인장강도의 통계적 유의성을 보여주지 못하였다 ($p > 0.05$).

Table 3은 극성 용매를 가한 후 0.5M EDTA와 37% 인산용액 간의 탈회용액의 차이에 따른 항복인장강도 값의 차이와 탄성계수 측정치의 변화이다. 회귀분석 결과에서도 항복인장강도 측정치와 Hoy의 수소결합 매개변수 간에 매우 높은 유의성 ($p < 0.001$)을 가지는 역 지수 관계를 나타내었으며, Figure 6은 이러한 결과를 보여주는 그림으로 R^2 값이 0.98에 이르는 높은 상관 값을 가지고 있다.

탈회시킨 용액 간 차이 즉 0.5M EDTA에 탈회한 시편들과 37% 인산 용액에서 탈회한 시편들 간의 항복인장강도 값의 비교에서는 실험군들 간에 유의성 ($p > 0.05$)을 찾아

Table 2. Solvent exposure order to the demineralized dentin

Group	Solution Order	Solvents
1	BCD	B = neat Ethylene glycol (EG)
2	CDB	C = neat 2-methoxyethanol (ME)
3	DBC	D = neat 1,2-dimethoxyethane (DME)
4	BDC	
5	DCB	
6	CBD	

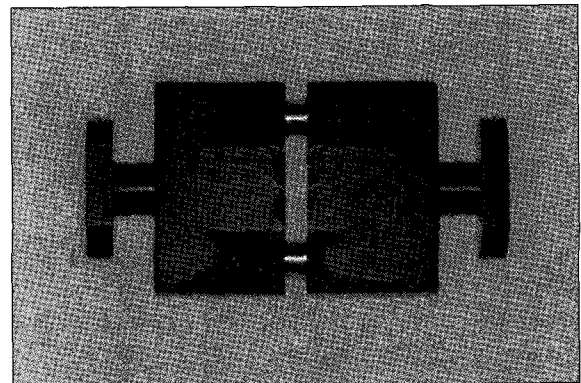


Figure 4. Split-aluminum mold to measure the ultimate tensile strength by placing hourglass pattern into depressions.

Table 3. Summary of the effects of polar solvents on the tensile properties of demineralized dentin

Treatment	UTS ^a (Mpa)	UTS ^b (Mpa)	Modulus* (Mpa)
Water	24.3 ± 3.4	23.6 ± 6.2	15.8 ± 7.9
Ethylene glycol	29.7 ± 6.1	29.9 ± 4.4	23.5 ± 8.4
2-methoxyethanol	37.2 ± 6.5	34.8 ± 7.2	51.6 ± 13.7
1,2-dimethoxyethane	45.0 ± 7.2	39.9 ± 6.2	62.0 ± 12.3

a UTS of specimens demineralized with 0.5 M EDTA.

b UTS of specimens demineralized with 37% H₃PO₄.

* 5% strain modulus of elasticity.

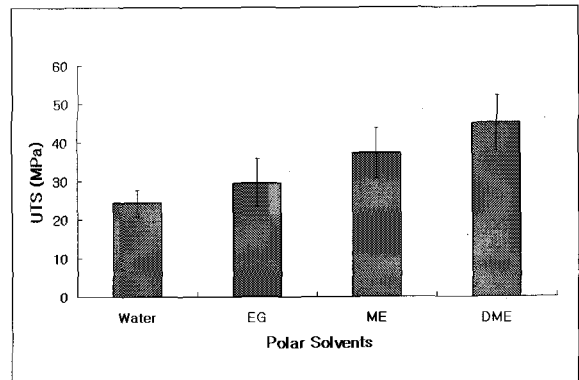


Figure 5. UTS Values of Polar Solvents in 0.5 M EDTA Demineralized Dentin.

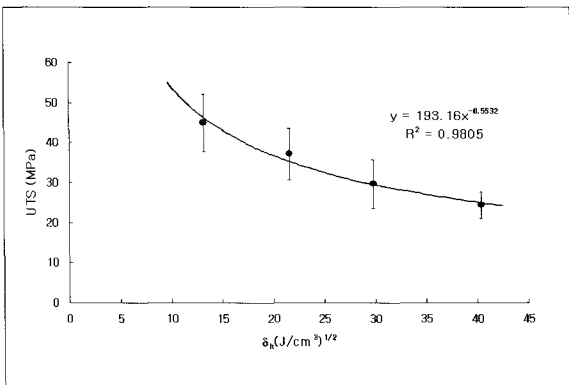


Figure 6. Hoy's Solubility Parameter vs UTS of Demineralized Dentin Matrix.

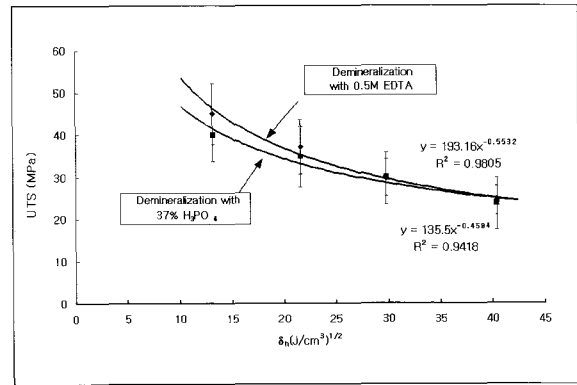


Figure 7. Hoy's Solubility Parameter vs UTS of Demineralized Dentin Matrix.

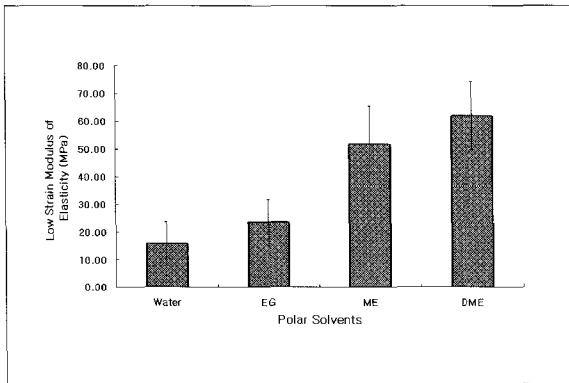


Figure 8. Low Wtrain Modulus of Elasticity of Polar Solvents.

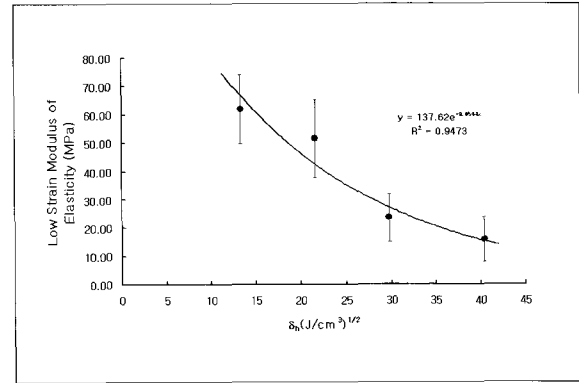


Figure 9. Hoy's Solubility Parameter vs Low Strain Modulus of Elasticity.

내지 못하였다. 항복인장강도 측정치와 Hoy의 수소결합 매개변수 간 회귀분석 결과에서도 Figure 7과 같이 R² 값이 각각 0.98과 0.94로서 유사한 지수 곡선을 그리고 있다.

Figure 8은 각 극성용매들의 탄성계수를 low-strain 범위에서 측정한 결과로써 stiffness가 methoxyethanol group과 dimethoxyethane group에서 높게 증가하고 있다. 또한 증류수에 담가놓은 시편들의 탄성계수는 2-methoxyethanol과 1,2-dimethoxyethane에 적용된 시편들의 탄성계수보다 stiffness의 정도가 유의하게 작은 결과를 나타내었다 ($p < 0.05$).

low-strain (5%)의 탄성계수 측정치와 각 용매들의 수소결합 매개변수 사이의 회귀분석 결과에서도 매우 높은 유의성 ($p < 0.001$)을 보이는 역 지수 관계를 보여주었다. Figure 9는 각 용매들에 대한 Hoy의 수소결합 용해도 매개변수와 탄성계수간의 역 지수 그래프로서 R²값이 0.95에 이르는 높은 상관관계를 보여주고 있다.

IV. 고찰

용해도 매개변수 (solubility parameter)는 물질 각 구성요소들의 특성으로부터 응집 및 결합 특성을 연관시키고 예견하는 수단으로 사용되며 상아질 접착 과정에서도 중요한 변수로 작용한다⁶⁾. Hildebrand의 용해도 매개변수는 근본적으로 용액 상태의 특성을 나타내기 위해 고안되었으며, 혼합물의 용해성을 용해도 매개변수 (δ)로 정량화하여 표시할 수 있다. 이 매개변수는 용액 내에서 용매들 간에 일어날 수 있는 분자간 상호반응을 나타내는데 사용되며, δ 값 차이가 큰 용매들보다 δ 값이 비슷한 용매들 간의 용해도가 더 높다. 용해도 매개변수는 용액의 응집성 에너지 밀도 (solution cohesive energy density)의 제곱근으로 용액의 모든 분자간 상호반응과 관계된 에너지량이며 (J/cm³)^{1/2} 단위로 표시한다⁷⁾.

Hansen의 용해도 매개변수는 Hildebrand의 용해도 매개변수를 세부분으로 나눠 표시하는 데, 주로 polymer-liquid interaction에서 유용하게 사용된다. 즉 Hansen의 용해도 매개변수는 분자간 상호반응을 dispersive forces (δ_d), polar forces (δ_p), hydrogen bonding forces (δ_h)의 합으로 나타내며, 이는 $\delta_{total}^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2$ 으로 표시⁷⁾ 하고 δ_{total}^2 은 Hildebrand의 용해도 매개변수와 같은 값을 갖는다. 최근에는 Hansen의 용해도 매개변수와 매우 유사한 Hoy의 용해도 매개변수가 사용되고 있으며, Hoy의 용해도 매개변수⁸⁾ 역시 매개변수를 세부분으로 나눠 표기하며 이 방법을 적용하면 재료의 밀도와 구조만 알아도 용해도 매개변수를 계산할 수 있다.

요즘 사용되는 상아질접착제는 아세톤, 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), 알콜, 또는 물을 용매체제로 사용하며, 이들 대부분은 수화된 탈회상아질의 수축을 야기하는 것으로 밝혀졌다. Pashley 등⁹⁾은 각기 다른 용해도 매개변수를 갖는 11개의 극성 용매가 탈회된 기질의 용매-유도성 수축을 야기하는 지 실험한 결과, 용해도 매개변수와 기질의 수축 간에 밀접한 관련이 있음을 보고하였다. 즉 용매의 용해도 매개변수 (δ_d , δ_p , δ_h) 값과 기질의 수축 정도를 좌표에 따라 구성하여 보았을 때 δ_h 는 매우 높은 유의성 ($p < 0.005$)을 가지는 역 상관값 ($r^2 = -0.74$)을 보였고, 이에 반해 $\delta_d + \delta_p$ 는 훨씬 낮은 상관관계를 보였다. 또한 $\delta_h > 19$ (J/cm^3)^{1/2}인 용매는 초기에는 약간의 기질의 수축을 야기하지만 곧이어 원래의 수준까지 다시 팽창할 수 있음을 지적하였으며, 이에 반해 $\delta_h < 19$ (J/cm^3)^{1/2}인 용매는 그러한 재팽창 과정 없이 수축만을 야기한다고 하였다. 이러한 사실로 수축의 원인이라 생각되는 교원섬유 기질내의 펩타이드간 수소결합의 힘이 19 (J/cm^3)^{1/2}과 동일한 응집성 에너지 밀도를 가지며, 기질의 재팽창을 유도하기 위해서는 $\delta_h > 19$ (J/cm^3)^{1/2}인 용매가 필요하다는 결론을 유추하였다. 이러한 임계 δ 값은 이미 Asmussen과 Hansen 등¹⁰⁾이 상아질 접착제가 $\delta_h = 20$ (J/cm^3)^{1/2}에서 최대 효율을 보였다고 보고한 이전 연구 결과와 유사하다. 또한 이러한 재팽창을 위한 역치 ($= \delta_h > 19$ (J/cm^3)^{1/2} 값은 EDTA 처리된 상아질의 $\delta_h (= 18.2 - 23.6$ (J/cm^3)^{1/2} 값과 유사함을 알 수 있다¹¹⁾.

탈회된 상아질의 탄성계수나 항복인장강도와 같은 기계적 특성에 대해 용매가 미치는 영향은 탈회된 상아질의 수축 및 팽창을 직접 측정하는 실험에 비해 더 민감하고 실질적이다. 인장강도는 재료가 인장력에 의해 파괴되기 까지 견딜 수 있는 최대 응력이며, 탄성계수는 탄성 범위 내에서 재료가 갖는 상대적 강성을 나타낸다. 이는 응력-변형을 곡선 (stress-strain curve)의 기울기에서 변형률 (strain)에 대한 응력 (stress)의 비로 계산해 결정한다. 취성재료 (brittle materials)의 경우 응력-변형을 곡선에서 load rate의 효과는 큰 의미를 가지지 않는다. 그러나 상아질은

점탄성 (viscoelastic) 물질이므로 load rate는 매우 중요하다¹²⁾. 이 점탄성은 교원질 분자의 수소결합 네트워크와 관련이 있으며, Load (strain) rate의 증가는 높은 탄성계수와 항복인장강도 값을 갖는 응력-변형을 곡선을 만든다¹³⁾. 상아질의 기계적 특성들은 이러한 변수를 없앤 일정한 응력 하에서 더 잘 결정되고 측정된다. 상아질은 높은 변형률 보다는 낮은 변형률에 더 민감하다. 상아질이 건조되거나 용매에 노출 되었을 때, 강성 (stiffness)은 낮은 변형률에서는 20 - 38배, 높은 변형률에서는 3 - 6배 증가한다²⁾. 따라서 본 실험에서도 5%의 낮은 변형률 범위에서 탈회된 상아질의 탄성계수를 측정하고 평가하였다.

탈회된 상아질의 항복인장강도는 광화된 상아질의 약 30% 정도로 13 - 15 MPa에서 26 - 32 MPa까지 감소한다¹⁴⁾. 이는 상아질의 탈회가 상아질의 기계적 특성에 중요한 영향을 미침을 의미하며 특히 결합력에 중요한 영향을 주게 된다¹⁵⁾.

접착 치과학 분야에서 사용하는 산에 단시간 노출되는 것으로 탈회된 상아질의 기계적 특성이 급속하게 약화될 것 같지는 않다¹⁶⁾. 그러나 다양한 극성용매에 용해된 접착레진 혼합물을 상아질에 적용하면, 그들은 화학적으로 수분을 제거하여 탄성계수가 δ_h 값에 반비례 해 커지는 결과를 초래할 수 있다⁵⁾. δ_h 가 감소함에 따라 탄성계수가 증가하면, 인접한 교원질 펩타이드 간에 수소결합이 일어난다. 만약 펩타이드가 충분히 근접해 있다면 이 결합으로 수분이 점차적으로 소실된다. 만일 이때 $\delta_h > 19$ (J/cm^3)^{1/2}인 물 또는 다른 극성 용매가 존재하면 용매들이 교원질과 수소결합을 형성하고 펩타이드간 수소결합을 차단하여 기질이 팽창하고 탄성계수 값이 감소한다. δ_h 가 19 (J/cm^3)^{1/2}이하로 감소하면, 용매가 인접한 교원질의 작용기와 반응하지 못하고 대신 펩타이드간 수소결합이 빠르게 형성되어 기질이 수축하고 탄성계수 값이 증가한다.

이는 용매의 δ_h 가 탈회된 상아질의 기계적 물성 변화에 큰 영향을 미침을 증명한다. 그러나 이러한 관계는 서로 다른 크기의 분자와 작용기를 갖는 다양한 종류의 용매에서 얻어진 결과이다. 탄성계수가 용매의 δ_h 에 반비례한다는 가정에 대한 더 좋은 실험모형은 다양한 δ_h 값의 작용기를 갖는 같은 크기의 분자를 통해 이루어질 수 있다. 이를 위해 높은 δ_h 값을 갖는 용매가 필요하고, 여기에 메탄올이 적합한 재료로 선택될 수 있다. 그러나 메탄올의 알콜기는 methylation을 일으켜 methoxymethanol을 형성하는데, 불행히도 methoxymethanol은 기체이다. 이 문제의 해결을 위한 모델 용매로 두개의 알콜기를 가진 ethane인 ethylene glycol (EG)을 제시할 수 있다. Ethylene glycol은 화학식은 $C_2H_6O_2$ 이고 구조식은 $HO-CH_2-CH_2-OH$ 이다. 메탄올이나 에탄올보다 δ_h 값이 더 크고 이 구조는 실온에서 액체 상태로 남아있기에 충분한 만큼 연속적인 수소결합을 가능케

한다. 또한 한개나 두개의 알콜기를 메틸기로 치환시킨 유사체를 통해 실험하면 기질의 수축과 용해도 매개변수 δ_h 값의 상관관계를 정확하게 분석할 수 있다.

본 연구결과 역시 극성용매에서 탈회된 상아질의 인장력이 용매의 수소결합을 측정하는 Hansen의 용해도 매개변수와 역 상관성을 보여주었으며, 항복인장강도 (UTS)와 탄성계수 (E)는 회귀분석 결과 δ_d 또는 δ_p 와 낮은 상관 계수를 나타내었다. Pashley 등⁵⁾은 이미 시편들이 물, HEMA, 아세톤 또는 공기와 동적 평형을 이루었을 때 탈회된 상아질의 탄성계수가 증가됨을 확인하였다. 이는 물을 함유하지 않지만 물과 혼화될 수 있는 극성 용매에 의해 탈회된 상아질의 탈수가 초래되고, 이는 다시 수분의 존재하에서는 일어날 수 없는 인접한 펩타이드 사이에서 약하지만 분자간 상호반응 (예, Van der Waals, hydrogen bond 등)을 허용한다고 생각하였다.

본 실험에서도 물과 ethylene glycol은 2-methoxyethanol과 1,2-dimethoxy ethane보다 탈회된 상아질의 수축이 훨씬 적은데, 이는 물과 ethylene glycol의 δ_h 값이 40.4와 29.8 (J/cm^2)^{1/2}으로 2-methoxyethanol과 1,2-dimethoxy ethane의 21.6과 13.2 (J/cm^2)^{1/2}의 값보다 상대적으로 높기 때문이다. 즉 높은 δ_h 값을 갖는 극성용매는 교원질 펩타이드와 수소결합을 이루어 건조된 교원섬유의 δ_h 값인 19 (J/cm^2)^{1/2}이하의 용매에 있을 때 일어날 수 있는 교원섬유 펩타이드간 수소결합을 차단하게 된다¹⁷⁾. 교원섬유는 교원분자들이 자가 배열에 의한 응집형태를 보여주며, 그들의 강한 물리적 특성은 교차결합 (cross-links)¹⁸⁾과 분자간 상호 얽힘현상 (intertwining)¹⁹⁾에 기인한다. 이는 일정한 힘이 가해졌을 때에도 교원섬유들은 쉽게 절단되지 않고 탈응집 되거나 탈섬유화 됨²⁰⁾을 의미한다. 그러나 가장 강력한 수소결합 용매로 알려진 물의 존재 하에서는 교원섬유 펩타이드간 수소결합이 차단되어 위와 같은 강한 물리적 특성을 약화시킨다. 실제로 탈회된 상아질의 탄성계수와 항복인장강도를 공기 중에서 측정하였을 때가 물 안에서 보다 탄성계수는 24배, 항복인장강도는 8배 증가²¹⁾되므로 위와 같은 교원섬유의 인장특성을 검증한다 할 수 있다.

Asmussen과 그 연구진^{6,10,22)}은 탈회된 상아질에 대한 단량체들의 상호반응 우선순위를 알아보기 위해 용해도 매개변수를 처음으로 사용하였다. Miller 등¹¹⁾은 교원섬유 기질과 많은 단량체와 용매들에 대해 Hansen의 3요소 용해도 매개변수를 계산하였고, 또한 이러한 수치들과 결합강도의 상관성을 실험하였다. 또한 앞으로의 연구에서는 위와 같은 용매나 단량체들에 의한 상아질의 붕괴가 낮은 상아질-레진간 결합²³⁾을 유도할 수 있음을 화학적 또는 구조적으로 증명하여야 하며 새로운 수소결합의 확인을 위해 vibrational spectroscopy와 같은 기기의 사용이 추천된다.

또한 임상적으로는 교원섬유 간 기질 공간으로의 단량체

의 치밀한 확산이 혼성층의 결합강도뿐만 아니라 결합의 내구성²⁴⁾을 증가시켜 주므로, 이러한 단량체의 확산을 최대화하기 위해 탈회된 상아질을 재팽창 시킬 수 있는 접착제의 개발이 필요하다 사료된다.

V. 결 론

본 연구에서는 상아질의 항복인장강도 (UTS)나 탄성계수 (E)와 같은 물리적 특성이 적용된 용매들의 각각에 대한 Hoy의 수소결합 용해도 매개변수에 반비례한다는 가설을 설정하고 실험한 결과 가설이 입증되었으며 이를 토대로 다음과 같은 결론을 유도하여 보았다.

첫째는 탈회된 상아질의 인장 특성 및 물성이 가해진 극성 용매의 수소결합능에 밀접히 연관되어 있다는 것이며, 둘째는 낮은 수소결합능을 가진 용매는 교원섬유 층 내에서 새로운 펩타이드간 수소결합을 유도함으로써 탈회된 상아질의 인장력 및 탄성계수를 증가시킨다는 결과이다. 셋째로는 이러한 결과들을 토대로 높은 수소결합능을 가진 용매들은 새로운 펩타이드간 수소결합의 형성을 차단하여 탈회된 상아질의 구조적 특성을 유지시킬 수 있다는 결론을 도출하였다.

참고문헌

1. Nakabayashi N, Pashley DH. Hybridization of Dental Hard Tissues. Quintessence Publishers, 1st edit, Tokyo, 42-56, 1998.
2. Maciel KT, Carvalho RM, ~~Callison~~ Callison TE, Preston CD, Russell CM, Pashley DH. The effects of acetone, ethanol, HEMA and air on the stiffness of human decalcified dentin matrix. *J Dent Res* 75:1851-1858, 1996.
3. Pashley DH, Agee KA, Nakajima M, Tay FR, Carvalho RM, Terada Rss, Harmon FJ, Lee K-W, Rueggeberg RA. Solvent-induced dimensional changes in EDTA demineralized dentin matrix. *J Biomed Mater Res* 56(2):273-81, 2001.
4. Barton Allan FM. Chapter 5: Expanded cohesion parameters, In: CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, pp.98-103, pp.250-257, 1991.
5. Pashley DH, Agee KA, Carvalho RM, Lee KW, Tay FR, Callison TE. Effects of water and water-free polar solvents on the tensile properties of demineralized dentin. *Dent Mater* 19(5):347-52, 2003.
6. Asmussen E, Uno S. Solubility parameters, fractional polarities, and bond strengths of some intermediary resins used in dentin bonding. *J Dent Res* 72(3): 558-65, 1993.
7. Barton Allan FM. Handbook of Solubility Parameters and other Cohesion Parameters 2nd ed., CRC, 123-137, 1991.
8. Hoy KL. Tables of Solubility Parameters, Solvent and Coatings Materials Research and Development Department, Union Carbide Co., 1985

9. Pashley DH, Zhang Y, Agee KA, Rouse CJ, Carvalho RM, Russell CM. Permeability of demineralized dentin to HEMA. *Dent Mater* 16:7-14, 2000.
10. Asmusen E, Hansen EK, Pentzfeldt A. Influence of the solubility parameter of intermediary resin on the effectiveness of the Gluma bonding system. *J Dent Res* 70(9):1290-1293, 1991.
11. Miller RG, Bowles CQ, Chappelow CC, Eick JD. Application of solubility parameter theory to dentin-bonding and adhesive strength correlations. *J Biomed Mater Res* 41:237-243, 1998.
12. Sasaki N, Odajima S. Stress-strain curve and Young's modulus of a collagen molecules as determined by the X-ray diffraction technique. *J Biomechanics* 29:655-658, 1996.
13. Craig R. Restorative Dental materials. 8th ed., Mosby, 65-112, 1989.
14. Sano H, Ciucchi B, Takatsu T, Russell CM, Pashley DH. Tensile properties of mineralized and demineralized human and bovine dentin. *J Dent Res* 73(6):1205-11, 1994.
15. Pedigao J, Lopes M, Gerableri S, Lopes GC, Garcia-Godoy F. Effect of a sodium hypochlorite gel on dentin bonding. *Dent Mater* 16:311-323, 2000.
16. Zhang Y, Agee K, Nor J, Carvalho R, Sachar B, Russell C, Pashley D. Effects of acid-etching on the tensile properties of demineralized dentin matrix. *Dent mater* 14:222-228, 1998.
17. Pashley DH, Carvalho RM, Tay FR, Agee KA, Lee K-W. Solvation of dried dentin matrix by water and other polar solvents. *Am J Dent* 15(2):97-102, 2002.
18. Knott L, Bailey AJ. Collagen cross-links in mineralizing tissues: A review of their chemistry, function and clinical relevance. *Bone* 22:181-187, 1988.
19. Silver FH, Christiansen D, Snowhill PB, Chen Y, Landis WJ. The role of mineral in the storage of elastic energy in turkey tendons. *Biomacromolecules* 1:180-185, 2000.
20. Tay FR, Carvalho RM, Yiu CKY, King NM, Zhang Y, Agee K, Bouillaguet S, Pashley DH. Mechanical disruption of dentin collagen fibrils during resin-dentin bond testing. *J Adhes Dent* 2:175-192, 2000.
21. Kato YP, Christiansen DL, Hahn RA, Shieh SJ, Goldstein JD, Silver FH. Mechanical properties of collagen fibers: A comparison of reconstituted and rat tail tendon fibers. *Biomaterials* 10:38-42, 1989.
22. Finger WJ, Inoue M, Asmussen E. Effects of wettability of adhesive resins on bonding to dentin. *Am J Dent* 7:35-38, 1994.
23. Chappelow CC, Power MD, Bowles CQ, Miller RG, Pinzino CS, Eick JD. Novel priming and cross-linking systems for use with isocyno-methacrylate dental adhesives. *Dent Mater* 16:393-405, 2000.
24. Kato G, Nakabayashi N. The durability of adhesion to phosphoric acid etched, wet dentin substrates. *Dent Mater* 4(5):347-52, 1998.

국문초록

Ethylene Glycol 유사체가 탈회된 상아질의 물리적 성질에 미치는 영향

이경하 · 조영곤¹ · 이광원*

¹조선대학교 치과대학 치과보존학교실, 전북대학교 치과대학 치과보존학교실

본 연구에서는 상아질의 항복인장강도 (UTS)나 탄성계수 (E)와 같은 물리적 특성이 적용된 용매들의 각각에 대한 Hoy의 수소결합 용해도 매개변수에 반비례한다는 가설을 설정하고 실험한 결과 가설이 입증되었으며 이를 토대로 다음과 같은 결론을 유도하여 보았다.

첫째는 탈회된 상아질의 인장 특성 및 물성이 가해진 극성 용매의 수소결합능에 밀접히 연관되어 있다는 것이며, 둘째는 낮은 수소결합능을 가진 용매는 교원섬유 층 내에서 새로운 펩타이드간 수소결합을 유도함으로써 탈회된 상아질의 인장력 및 탄성계수를 증가시킨다는 결과이다. 셋째로는 이러한 결과들을 토대로 높은 수소결합능을 가진 용매들은 새로운 펩타이드간 수소결합의 형성을 차단하여 탈회된 상아질의 구조적 특성을 유지시킬 수 있다는 결론을 도출하였다.

주요어: 극성용매, Ethylene Glycol 유사체, 수소결합능