

글라스아이오노머 시멘트에 첨가된
하이드록시아파타이트의 입자 크기에 따른
탈회저항과 결합강도의 비교

연세대학교 대학원

치 의 학 과

이 정 진

글라스아이오노머 시멘트에 첨가된
하이드록시아파타이트의 입자 크기에 따른
탈회저항과 결합강도의 비교

지도 김 성 오 교수

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함

2007년 6월 일

연세대학교 대학원

치 의 학 과

이 정 진

이정진의 석사 학위논문을 인준함

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

연세대학교 대학원

2007년 6월 일

감사의 글

논문이 완성되기까지 격려와 지도를 아끼지 않으셨던 김성오 지도 교수님, 자상하게 조언을 해 주셨던 이제호, 최형준 교수님, 늘 관심을 가져 주셨던 최병재, 손흥규 교수님께 감사를 드립니다. 또한 실험의 진행 과정에서 많은 도움을 주신 이용근 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

실험과 논문작성 중 많은 조언을 해주신 윤상일, 채문희 선생님, 바쁜 병원 생활 속에서도 깊은 관심과 도움을 준 소아치과 의국원들, 실험의 기술적 부분에 도움을 주신 치과재료학교실 이병현, 김지연 선생님, 통계처리를 도와주신 예방의학교실 최은희 선생님께 감사드립니다.

마지막으로 변함없는 사랑으로 저를 지켜봐 주시는 부모님과 시부모님, 비록 멀리 있지만 항상 든든한 버팀목과 힘이 되어 주는 남편에게 고마움과 사랑의 마음을 전합니다.

저자 씬

차 례

그림 차례	iii
표 차례	iv
국문 요약	v
I. 서론.....	1
II. 재료 및 방법.....	4
가. 실험 재료	4
나. 실험 방법	6
1. 표본 준비	6
2. ISO 기본 실험	7
1) 피막도.....	7
2) 경화시간.....	8
3) 압축강도.....	9
3. 치아 탈회 실험과 CLSM, SEM을 이용한 탈회면 관찰	10
4. 결합강도와 SEM을 이용한 파절면 관찰	11
5. 통계학적 분석.....	13

III. 결과.....	14
가. ISO 기본 실험	14
1. 피막도	14
2. 경화시간	16
3. 압축강도	18
나. Confocal laser scanning microscope(CLSM)를 이용한 탈회면 관찰	20
다. Scanning electron microscope(SEM)를 이용한 탈회면 관찰.....	21
라. 결합강도	24
마. 결합강도 측정 후 scanning electron microscope(SEM)를 이용한 과절면 관찰	26
IV. 고찰	30
V. 결론	37
참고문헌	39
영문요약	46

그림 차례

Fig. 1. RelyX™ GIC (3M/ESPE, USA)	5
Fig. 2. Calcium phosphate tribasic (Sigma-Aldrich Inc., USA).....	5
Fig. 3. Medical grade extra pure nano powder HA (OssGen Inc., Korea)	6
Fig. 4. Sample for the investigation of bonding strength	12
Fig. 5. Film thickness (mm)	15
Fig. 6. Setting time (sec).....	17
Fig. 7. Compressive strength (MPa)	19
Fig. 8. Sectioned surface of the interface between tooth and material under confocal laser scanning microscope(CLSM) after demineralization (x 10)	20
Fig. 9. Scanning electron micrographs of the sagittally sectioned enamel surface adjacent to the filling material after demineralization.....	23
Fig. 10. Bonding strength (mN/mm ²).....	25
Fig. 11. Interface between tooth and material observed under SEM (x 200)··	27
Fig. 12. Interface between tooth and material under SEM	29

표 차례

Table 1. Sample identification of GIC·····	7
Table 2. Content's ingredients of acid buffer solution (pH 5.0)·····	11
Table 3. The components of simulated body fluid(SBF) in this study···	12
Table 4. Film thickness·····	15
Table 5. Setting time·····	17
Table 6. Compressive strength·····	19
Table 7. Bonding strength·····	25

국문요약

글라스아이오노머 시멘트에 첨가된 하이드록시아파타이트의 입자 크기에 따른 탈회저항과 결합강도의 비교

하이드록시아파타이트(HA)는 생물학적 아파타이트로서 치아 법랑질과 골조직의 주요 구성 성분이고 생체 조직과의 유사성으로 인하여 치의학 분야에서 골대체제나 치아 수복재료 등으로 사용하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있으며 탈회된 치아 표면을 재광화시키기 위하여 활용되고 있다.

최근 치의학 분야에서 나노기술을 치과재료에 적용시키는 연구들이 행해지고 있는데 나노미터 입자의 HA는 마이크로미터 입자에 비해 크기가 작고 표면적이 크며 용해도가 높으므로 탈회된 법랑질 표면의 미세공극을 채우고 칼슘과 인 등의 무기질 이온을 공급하는데 보다 뛰어난 효과를 보일 것으로 기대된다.

이번 연구의 목적은 글라스아이오노머 시멘트(GIC)에 마이크로미터 입자와 나노미터 입자의 HA를 첨가하였을 때 물리적 성질과 탈회저항, 결합강도의 차이를 비교하기 위함이며, 실험에 사용된 글라스아이오노머는 RelyX™ GIC (3M/ESPE, USA)였고 GIC는 대조군으로, 10% micro HA-GIC는 실험군 1, 10% nano HA-GIC는 실험군 2로 설정하였다.

먼저, ISO 9917-1:2003(E) 규정에 따라서 치과용 수성 시멘트가 가져야 하는 기본적 성질인 피막도와 경화시간, 압축강도에 대한 실험을 시행하였고, 탈회 저

항성을 알아보기 위하여 4일간 탈회시킨 시편을 절단하여 confocal laser scanning microscope(CLSM)와 scanning electron microscope(SEM)를 사용하여 재료 인접부 법랑질의 탈회 양상에 대하여 관찰하였다.

결합강도 측정을 위해 재료를 치아에 부착하여 37℃의 유사체액(simulated body fluid, SBF)에 4주간 보관하였고 전단결합강도 측정 후 SEM을 이용하여 파절면을 관찰하였다.

피막도는 실험군 2, 실험군 1, 대조군 순으로, 경화시간은 대조군, 실험군 1, 실험군 2 순으로, 압축강도는 실험군 2, 대조군, 실험군 1 순으로 증가했다.

탈회 후 CLSM을 이용한 절단면 관찰 결과 실험군이 대조군에 비해 탈회가 덜 일어난 것을 확인할 수 있었으나 실험군 1과 실험군 2 사이에는 탈회 정도에 있어서 명확한 차이점을 발견할 수 없었다. SEM 관찰 하에서는 실험군이 탈회가 덜 일어났고 표면입자도 보다 규칙적이었으며 실험군 2가 실험군 1보다 탈회에 저항하였다.

결합강도는 대조군, 실험군 1, 실험군 2 순으로 증가했고 모든 군에서 cohesive failure가 더 많이 일어났다. 결합강도 측정 후 SEM 상에서 파절면을 관찰하였는데, HA를 포함한 실험군에서는 골 유사 아파타이트 추정 입자가 형성되었고 마이크로미터 HA에서보다 나노미터 HA에서 더 많은 입자가 형성되었다.

핵심되는 말 : 글라스아이오노머 시멘트, 마이크로미터 하이드록시아파타이트,

나노미터 하이드록시아파타이트, 탈회저항, 결합강도

글라스아이오노머 시멘트에 첨가된
하이드록시아파타이트의 입자 크기에 따른
탈회저항과 결합강도의 비교

<지도교수 : 김성오>

연세대학교 대학원 치의학과

이정진

I. 서론

글라스아이오노머 시멘트(GIC)는 1960년대 후반 Wilson과 Kent에 의해 처음 도입되었고 (Wilson과 Kent, 1972) 1970년대 초 상업적으로 시판되기 시작하였으며 임상 치의학 분야에서 널리 사용되어 왔다.

글라스아이오노머 시멘트의 장점으로는 불소 방출 (Gao와 Smales, 2001; Swartz 등, 1984) 및 상아질과 유사한 열팽창 계수와 탄성계수 (Bullard 등, 1998), 법랑질과 상아질에 대한 화학적 결합 (Erickson과 Glasspoole, 1994), 생

체친화성 (Leyhausen 등, 1998), 상대적으로 쉬운 사용 등을 들 수 있으나 다른 재료들에 비해 낮은 물리적 성질과 수분 민감성의 단점을 가지며 (Mount, 1999) 이로 인하여 수복물 주변에 미세누출이 생겨 하방 치아조직에 이차적인 치아우식증이 발생하는 문제를 가지고 있다 (Pachuta와 Meiers, 1995). 이러한 글라스아이오노머의 단점을 극복하기 위한 시도가 행해지고 있는데, 물리적 성질의 향상을 위해 silver-cermets, stainless steel powder, carbon과 alumino-silicate fibers, hydroxyapatite 등의 여러가지 부형제(filler)를 글라스아이오노머 시멘트에 적용시키고 있다 (Kawano 등, 2001; Xu 등, 2000).

그 중에서 하이드록시아파타이트(HA)는 생물학적 아파타이트로서 치아 법랑질과 골조직의 주요 구성 성분이고 생체 조직과의 유사성으로 인하여 치의학 분야에서는 골대체제나 (Saito 등, 1994) 치아수복재료 (Santos 등, 2002) 등으로 사용하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있으며 탈회된 치아표면을 재광화시키기 위하여 활용되고 있다 (Anderson 등, 2004).

하이드록시아파타이트를 레진이나 글라스아이오노머 같은 치과용 수복재료에 적정량 첨가한 경우 굴곡강도와 경도 (Arcis 등, 2002), 압축강도, 결합강도 (Yoon 등, 2005) 등의 물리적 성질이 향상되었다는 연구들이 행해져 왔고 껌이나 치약, 구강양치액 등에 함유하여 사용하였을 때 탈회된 법랑질을 재광화 시킨다는 보고가 있었다 (Itthagaran 등, 2005).

하이드록시아파타이트의 재광화 효과는 탈회된 법랑질 표면의 미세공극을 직접 채워주는 효과 이외에 하이드록시아파타이트의 주된 구성성분인 칼슘과 인이 용해됨으로써 무기질 이온을 공급하는 기전을 생각할 수 있다. 그러나 법랑질 소주

사이의 미세공극은 약 0.1 μm 이므로 기존에 주로 활용해 오던 마이크로미터 입자의 하이드록시아파타이트로 탈회된 법랑질 표면의 미세공극을 직접 채우는 것을 기대하기는 어렵다 (김 등, 2006).

최근 나노기술의 발전과 함께 치의학 분야에서도 나노기술을 치과재료에 적용시키는 연구들이 행해지고 있는데 나노미터 입자의 하이드록시아파타이트는 마이크로미터 입자에 비해 훨씬 작아서 치아에 존재하는 광물질과 유사하며, 표면적이 크고 (Arcis 등, 2002) 용해도가 높으므로 (Domingo 등, 2001) 탈회된 법랑질 표면의 미세공극을 채우고 칼슘과 인 등의 무기질 이온을 공급하는데 보다 뛰어난 효과를 보이며 (Huang 등, 2003) 치아와의 결합력을 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

이번 연구의 목적은 글라스아이오노머 시멘트에 마이크로미터 입자의 하이드록시아파타이트와 나노미터 입자의 하이드록시아파타이트를 첨가하여 물리적 성질 및 탈회저항, 결합강도에서의 차이를 비교해 보고자 함이다.

II. 재료 및 방법

가. 실험 재료

시판용 글라스아이오노머 시멘트와 입자 크기가 다른 두 가지의 하이드록시아파타이트를 준비하였고, 글라스아이오노머 시멘트는 RelyX™ GIC (3M/ESPE, USA) (Fig. 1)를 사용하였다.

마이크로미터 입자 크기의 하이드록시아파타이트는 Calcium phosphate tribasic (Sigma-Aldrich Inc., USA) (Fig. 2)을 사용하였으며, 이 재료의 분자식은 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$, 평균 입자 직경은 5-10 μm 였다.

나노미터 입자 크기의 하이드록시아파타이트는 Medical grade extra pure nano powder hydroxyapatite (OssGen Inc., Korea) (Fig. 3)를 사용하였고 이 재료의 분자식은 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, 평균 입자 직경은 100-150 nm였다.



Fig. 1. RelyX™ GIC (3M/ESPE, USA).

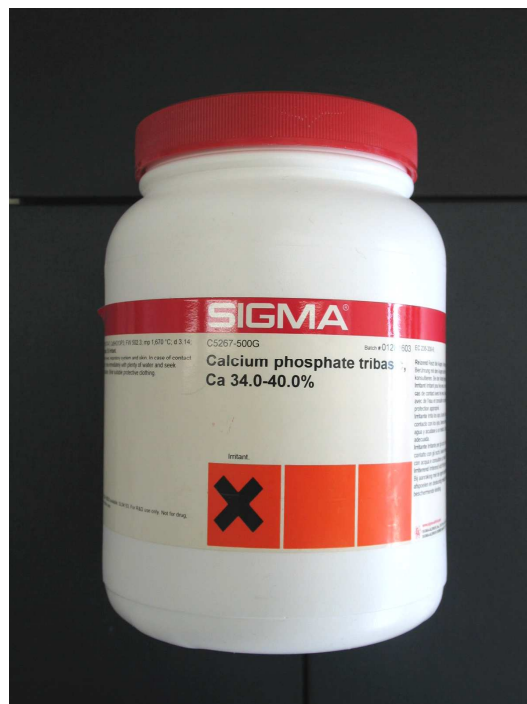


Fig. 2. Calcium phosphate tribasic (Sigma-Aldrich Inc., USA).

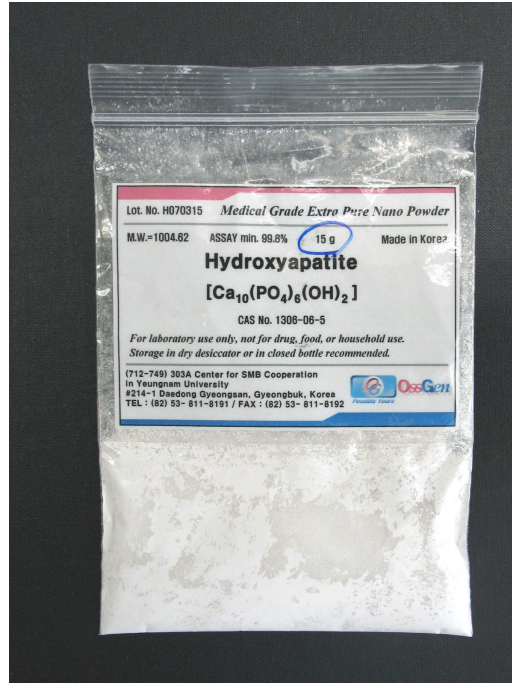


Fig. 3. Medical grade extra pure nano powder HA (OssGen Inc., Korea).

나. 실험 방법

1. 표본 준비

이전 연구에서 15% micro HA-RelyX™ GIC가 가장 좋은 물리적 성질을 보인 바 있지만 이번 연구에서는 15% nano HA-RelyX™ GIC가 너무 지연된 경화를 보였기 때문에 5% 감소시킨 10% micro HA-RelyX™ GIC와 10% nano HA-RelyX™ GIC를 사용하였다 (Yoon 등, 2005).

10%의 혼합 비율은 중량비로 하였으며 두 재료의 균일한 혼합을 위하여 Ball mill (Samwoo Scientific Co., Korea)을 400 rpm 하에서 24시간 동안 사용하였다.

분말-액 비는 제조자의 지시에 따랐으며 중량으로는 1.6:1이며, 동일한 수의 분말 스퀵과 액 방울로 얻을 수 있었다.

RelyX™ GIC를 대조군으로 사용하였고 10% micro HA-RelyX™ GIC와 10% nano HA-RelyX™ GIC를 실험군으로 설정하여 비교하였다 (Table 1).

Table 1. Sample identification of GIC

Sample I. D.	GIC	wt% of HA
GIC (control)	RelyX™	0
Micro HA-GIC (exp. 1)	RelyX™	10
Nano HA-GIC (exp. 2)	RelyX™	10

2. ISO 기본 실험

ISO 9917-1:2003(E) 규정에 따라 치과용 수성 시멘트가 가져야 하는 기본적인 성질인 피막도, 경화시간, 압축강도에 대한 실험을 대조군과 실험군에서 시행하였다.

1) 피막도

2개의 투명하고 평편한 유리를 접촉한 상태에서 두께를 1 μm의 오차 범위까지 정확하게 측정하고 이를 측정값 A라고 하였다. 상부의 유리판은 제거하고

(0.10 ± 0.05) ml의 시멘트 혼합물을 하부 유리판 중앙에 위치시키고 하중장치의 직하방 중앙에 놓은 후 상부 유리판은 처음과 동일하게 시멘트의 중앙에 오도록 하였다.

제조회사가 제시한 작업시간의 10초 전에 (150 ± 2) N의 하중을 상부 유리판을 통하여 수직으로 중앙에 가한 후 시멘트 혼합물이 유리판 사이의 공간에 완전히 퍼졌는지를 확인하고 하중을 가한 후 최소 10분이 경과하였을 때 하중장치에서 유리판을 제거하였으며 두 개의 유리판과 시멘트 피막의 두께를 측정하였고 이를 측정값 B라 하였다.

시멘트 피막을 포함하는 경우와 포함하지 않는 경우의 유리판 두께의 차 (측정값 B - 측정값 A)를 피막 두께로서 기록하였다.

2) 경화시간

(23 ± 1) $^{\circ}$ C 온도에서 금속 몰드 (8 mm x 10 mm x 5 mm)를 알루미늄 호일에 올려 놓고 시멘트 혼합물을 일정한 높이까지 채운 다음 혼합이 끝나고 60초 후에 금속 몰드, 알루미늄 호일 및 시멘트 시편을 포함하는 전체를 금속 블록에 올려서 온도가 (37 ± 1) $^{\circ}$ C이고 최소한 90%의 상대 습도를 유지하는 캐비닛에 넣어 두었다. 이때 금속 몰드, 알루미늄 호일 및 금속 블록이 잘 접촉되는지를 확인하였다.

혼합이 끝나고 90초 후에 압흔바늘(indentator)을 조심스럽게 시멘트 위에 수직으로 내려 놓고 5초간 유지하였으며, 대략의 경화시간을 측정하기 위하여 30초 간격으로 압흔바늘을 시멘트 위에 위치시켜 완전한 원형의 압흔이 형성되지 않을 때까지 시험을 반복하였다. 2배로 확대하여 압흔을 확인하였으며 필요한 경우에는

압인의 사이사이에 바늘의 끝을 깨끗하게 하였고 대략의 경화시간 30초 전부터는 10초 간격으로 반복하였다. 혼합이 끝난 시점으로부터 바늘이 시멘트 내로 침투되지 못하여 완전한 원형의 압흔을 형성하지 못할 때까지 경과한 시간을 측정하여 순 경화시간으로 정하였다.

3) 압축강도

3가지 시멘트 혼합물의 혼합이 끝난 직후 60초 이내에 분할형 몰드에 충분한 양의 시멘트를 채우고 약간의 압력을 가하면서 하부판 위에 올려 놓았다. 몰드와 평판을 클램프에 위치시켜 조이고 혼합 직후부터 120초가 경과하기 전에 모든 장비를 온도가 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ 이고 최소한 30%의 상대 습도를 유지하는 캐비닛에 넣어두었다.

혼합 직후로부터 1시간이 경과하면 판을 제거하고 시편 끝을 젖은 400번 실리콘카바이드 연마지를 이용하여 갈아서 평편하게 만들어 시편 장축에 직각이 되도록 하였다.

시편을 $(37\pm 1)^\circ\text{C}$ 온도에서 (23 ± 0.5) 시간 동안 보관 후 시편을 만능시험기 (Instron, UK)에 위치시키고 시편의 장축방향으로 압축하중을 가하였으며 다음의 공식을 이용하여 압축 강도를 MPa 단위로 측정하였다.

$$C = 4p / \pi d^2$$

p = the maximum load applied (N)

d = the measured diameter of the specimen (mm)

3. 치아 탈회 실험과 CLSM, SEM을 이용한 탈회면 관찰

치아우식증이 없는 발거된 영구 대구치의 법랑-백악 경계를 따라서 박스형태의 와동 (6 mm x 2 mm x 1.5 mm)을 형성하였고 와동의 변연은 저속 fissure bur로 마무리하였으며 cavo-surface angle은 90°에 가깝도록 형성하였다. 와동은 재료 경화시 수축현상을 고려하여 조금 넘치게 채웠고 시멘트 경화 후 Sof-Lex™ disk로 연마하였다.

산에 저항할 수 있는 varnish를 와동 변연으로부터 1 mm 떨어진 치아면에 2번 적용하였고 치아를 25 ml의 acid buffer solution (pH 5.0) (Table 2)에 넣은 후 37°C에서 4일간 보관하였으며 산 용액은 24시간 마다 교체하였다.

4일 뒤 치아를 epoxy-resin에 묻은 후, EXAKT diamond band saws (EXAKT Co., Germany)를 사용하여 수복물의 중앙을 지나도록 치아의 장축방향으로 절단하여 시편을 제작하였다.

절단한 시편은 confocal laser scanning microscope(CLSM) (LSM 510, Carl Zeiss Meditec AG, Germany)와 scanning electron microscope(SEM) (S 2000, Hitachi, Japan)를 사용하여 재료 인접부 법랑질의 탈회 양상에 대한 관찰을 시행하였다.

CLSM 촬영을 위해 표본을 0.1 mM Rhodamine B solution으로 1시간 동안 염색하고 증류수로 수세한 후 건조시켰다. CLSM은 543 nm 여기 파장(excitation wavelength)을 갖는 He-Ne 레이저와 560 nm의 long pass barrier filter를 사용하여 탈회된 병소가 있는 법랑질에서 형광을 나타낸다.

Table 2. Content's ingredients of acid buffer solution (pH 5.0)

Materials	Molecular weight (g/mol)	Vol (ml)	Weight (g)
CaCl ₂	110.98	1000	0.2441648
NaH ₂ PO ₄ ·2H ₂ O	156.01	1000	0.34
CH ₃ COOH	60.05	100	0.300263

4. 결합강도와 SEM을 이용한 파절면 관찰

결합강도 측정을 위해 각 군당 5개 씩 총 15개의 발거된 영구 대구치를 사용하였다. 모든 치아를 원통형태의 epoxy-resin mold (25 mm x 25 mm x 25 mm)에 묻은 후 재료를 붙일 충분한 상아질을 노출시키기 위해 치관부를 치아장축에 수직으로 삭제하였고 노출된 표면은 도말층을 제거하기 위해 35% 인산으로 탈회시켰으며 재료를 원통형태 (직경 6 mm, 높이 6 mm)로 탈회된 표면에 부착하였다 (Fig. 4). 시편의 경화가 끝난 후 각 표본을 37℃에서 pH 7.4인 유사체액 (simulated body fluid, SBF) (Table 3)에 보관하였고 용액은 1주일 마다 교체하였다. 4주 뒤 각 표본은 만능시험기 (Instron, UK)를 이용하여 1 mm/min의 속도로 전단결합강도를 측정하였다. 전단결합강도는 파절강도와 결합면적의 비로 계산하였고 mN/mm² 단위로 정리하였으며 결합강도 측정 후 SEM을 이용하여 파절면을 관찰하였다.

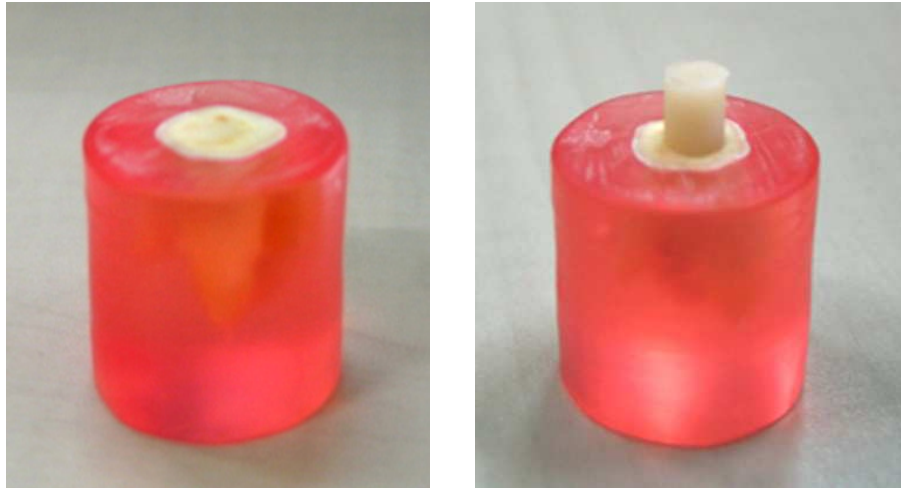


Fig. 4. Sample for the investigation of bonding strength.

Table 3. The components of simulated body fluid(SBF) in this study

List	Material	1L (g)	500ml (g)
1	NaCl	7.996	3.998
2	NaHCO ₃	0.35	0.175
3	KCl	0.224	0.112
4	K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	0.174	0.087
5	MgCl ₂ .6H ₂ O	0.305	0.1525
6	1M-HCl	40 ml	20
7	CaCl ₂	0.278	0.139
8	Na ₂ SO ₄	0.071	0.0355
9	NH ₂ C(CH ₂ OH) ₃	6.057	3.0285

5. 통계학적 분석

통계분석은 SAS 8.2 version으로 시행하였고 피막도, 경화시간, 압축강도, 결합 강도 각각에서 대조군, 실험군 1, 실험군 2 간에 차이가 있는지를 Kruskal-Wallis test로 분석하였으며 (유의수준 = 0.05), 어떤 군 간에 차이가 있는지를 보기 위해 Dunn procedure로 사후검정하였다. 결과는 중간값(median)과 범위(range)로 정리하였다.

III. 결과

가. ISO 기본 실험

1. 피막도

실험군 1은 0.011 mm, 실험군 2는 0.006 mm로서 대조군인 GIC의 0.023 mm보다 작은 값을 나타냈다 (Table 4, Fig. 5).

Kruskal-Wallis test로 분석한 결과 세 군간에 통계학적으로 유의할 만한 차이가 있었고 ($P < 0.05$), Dunn procedure로 사후검정 시 대조군과 실험군 2가 유의한 차이를 보였다 (critical value = 2.395). 모든 군이 ISO 9917-1:2003(E) 규정에 있는 피막도의 조건 (최대 25 μ m 이하)을 만족시켰다.

Table 4. Film thickness

	Control	Exp. 1	Exp. 2
Median	0.023*	0.011	0.006*
Range	0.021~0.023	0.010~0.012	0.004~0.007

* : Statistically significant at critical value = 2.395 by Dunn procedure

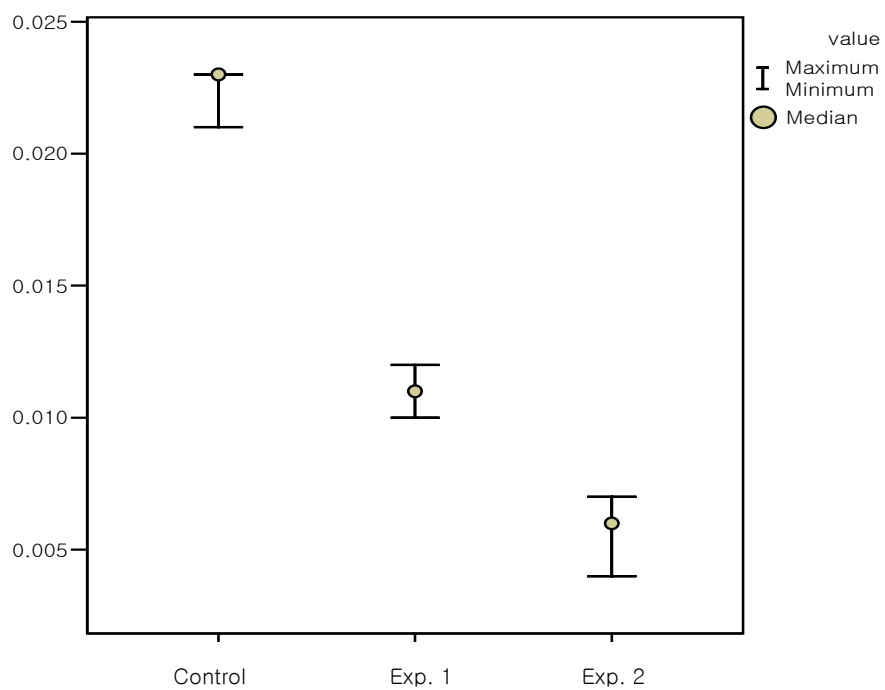


Fig. 5. Film thickness (mm).

2. 경화시간

대조군이 223초, 실험군 1이 380초, 실험군 2가 814초로 경화시간이 증가했다 (Table 5, Fig. 6).

Kruskal-Wallis test로 분석한 결과 세 군의 차이가 통계학적으로 유의성이 있었고 ($P < 0.05$), Dunn procedure로 사후검정 시 대조군과 실험군 2가 유의한 차이를 보였다 (critical value = 2.395).

대조군과 실험군 1은 ISO 9917-1:2003(E) 규정에 있는 경화시간 조건 (최소: 90초, 최대: 480초)을 만족시켰으나 실험군 2는 만족시키지 못했다.

Table 5. Setting time

	Control	Exp. 1	Exp. 2
Median	223*	380	814*
Range	217~225	375~384	812~820

* : Statistically significant at critical value = 2.395 by Dunn procedure

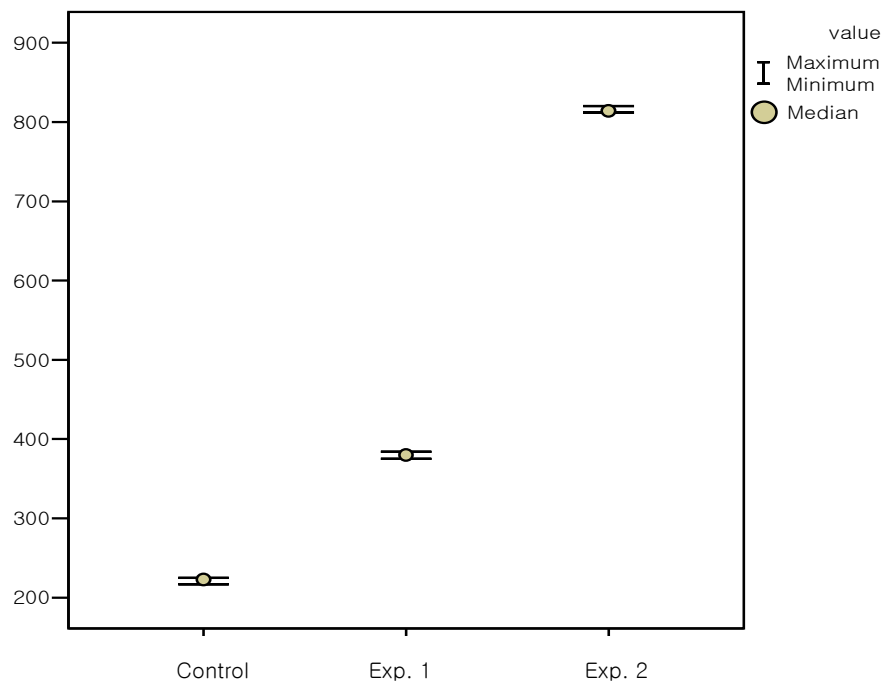


Fig. 6. Setting time (sec).

3. 압축강도

실험군 1은 압축강도가 101.1 MPa로서 대조군의 92.26 MPa보다 크게 측정되었으나 실험군 2는 64.62 MPa로 대조군보다 작은 값으로 측정되었다 (Table 6, Fig. 7).

Kruskal-Wallis test로 분석한 결과 세 군의 차이가 통계학적으로 유의성이 있었고 ($P < 0.05$), Dunn procedure로 사후검정 시 유의한 차이를 보이는 군이 없었다 (critical value = 2.395).

모든 군이 ISO 9917-1:2003(E) 규정에 있는 압축강도의 조건 (최소 50 MPa 이상)을 만족시켰다.

Table 6. Compressive strength

	(MPa)		
	Control	Exp. 1	Exp. 2
Median	92.26	101.10	64.62
Range	84.15~96.65	97.67~108.78	56.62~70.75

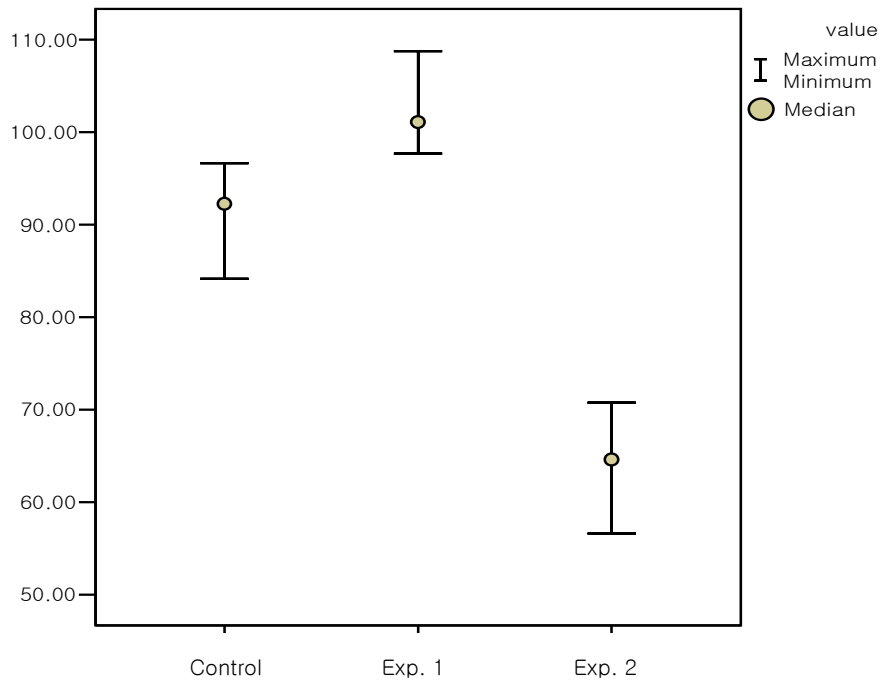


Fig. 7. Compressive strength (MPa).

나. Confocal laser scanning microscope(CLSM)를 이용한 탈회 면 관찰

CLSM으로 관찰 시 실험군과 비교해 볼 때 대조군에서 법랑질의 탈회가 더 많이 발생하였으나 실험군 1과 실험군 2 사이에는 탈회 정도에 있어서 명확한 차이점을 발견할 수 없었다. CLSM 사진에서 붉은색으로 표시된 것이 탈회된 부분이며 재료 부분은 Rhodamine B solution을 많이 흡수하여 붉게 나타났다 (Fig. 8).

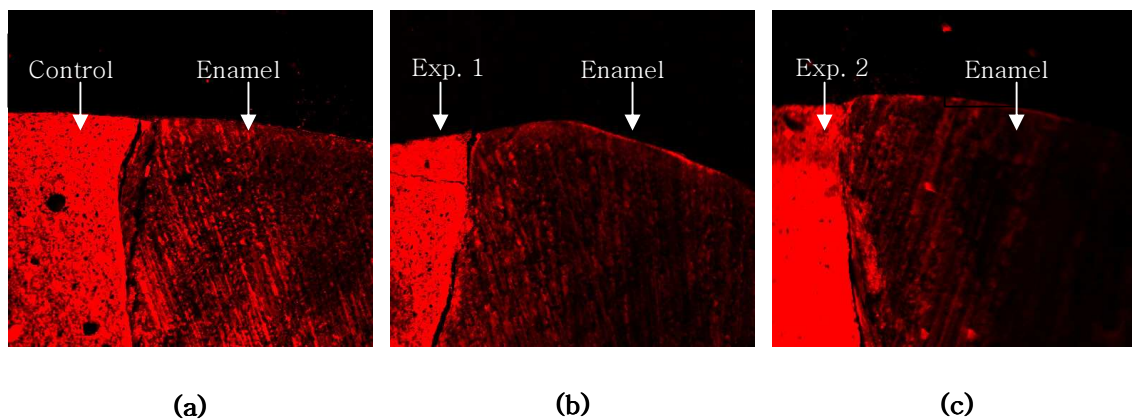
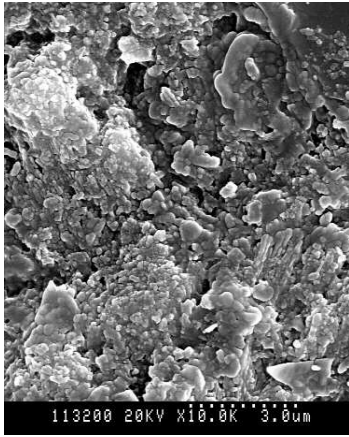


Fig. 8. Sectioned surface of the interface between tooth and material under confocal laser scanning microscope(CLSM) after demineralization (x 10).

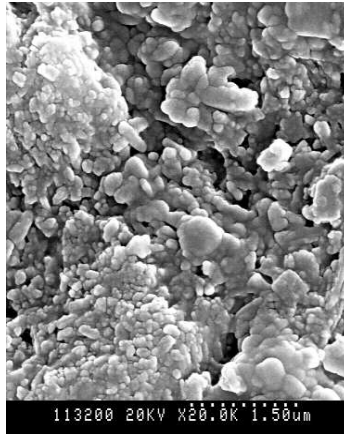
There was an apparently demineralized appearance in the enamel adjacent to the cement in the control group (a) compared to that of exp. group (b, c).

다. Scanning electron microscope(SEM)를 이용한 탈회면 관찰

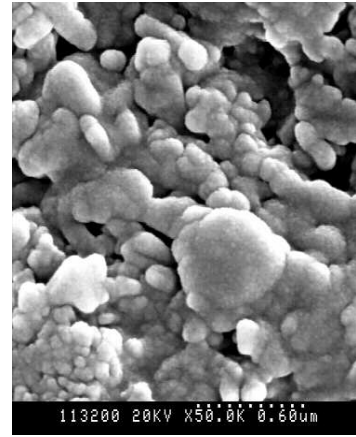
SEM으로 관찰한 결과 대조군에서 법랑질의 탈회로 더 많은 빈 공간이 생겼고 표면 입자의 형태가 불규칙적이었으며, 실험군은 하이드록시아파타이트의 영향으로 탈회가 덜 일어났고 표면 입자의 형태도 보다 규칙적이었다. 두 실험군을 비교하면 실험군 2가 실험군 1 보다 탈회가 덜 일어나 빈 공간이 적었고 표면이 좀 더 조밀했다 (Fig. 9).



(x 10000)



(x 20000)

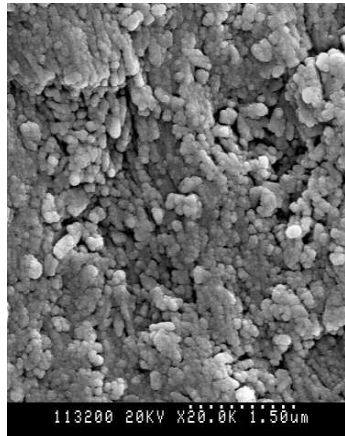


(x 50000)

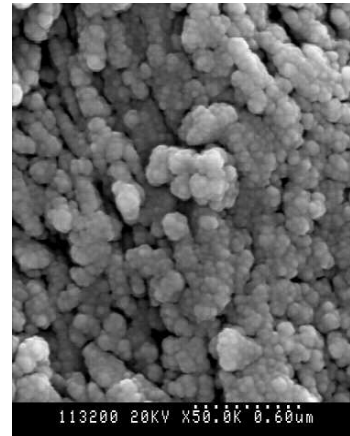
(a)



(x 10000)

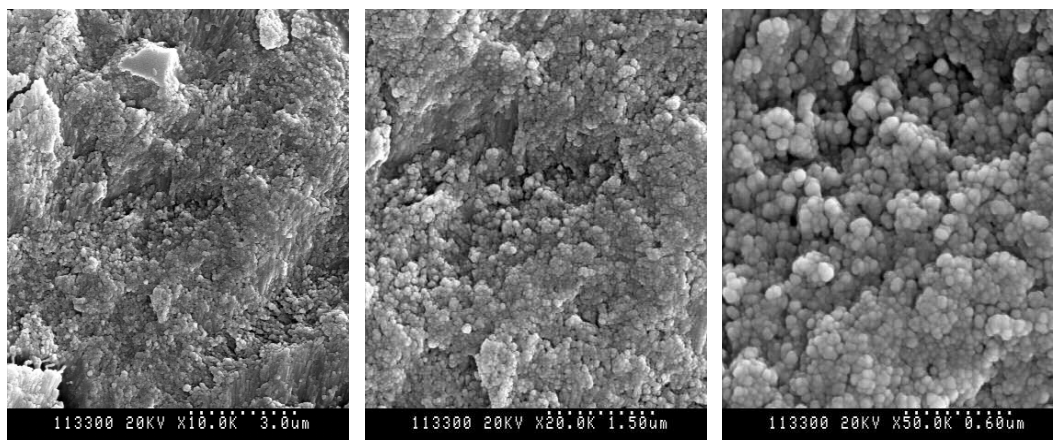


(x 20000)



(x 50000)

(b)



(x 10000)

(x 20000)

(x 50000)

(c)

Fig. 9. Scanning electron micrographs of the sagittally sectioned enamel surface adjacent to the filling material after demineralization.

The control group (a) shows greater irregularity and porosity on the enamel surface compared to the exp. 1 group (b) or the exp. 2 group (c). The exp. 2 group (c) shows the least irregularity and porosity after demineralization.

라. 결합강도

만능시험기를 이용한 시편의 결합강도를 측정한 결과 대조군은 751.10 mN/mm², 실험군 1은 1016.30 mN/mm², 실험군 2는 1913.10 mN/mm² 으로 결합강도 값이 증가하였다 (Table 7, Fig. 10).

Kruskal-Wallis test로 분석한 결과 세 군의 차이가 통계학적으로 유의성이 있었고 ($P < 0.05$), Dunn procedure로 사후검정 시 대조군과 실험군 2가 유의한 차이를 보였다 (critical value = 2.395).

Table 7. Bonding strength

(mN/mm²)

	Control	Exp. 1	Exp. 2
Median	751.10*	1016.30	1913.10*
Range	584.90~786.90	932.50~1340.10	1816.00~1930.00

* : Statistically significant at critical value = 2.395 by Dunn procedure

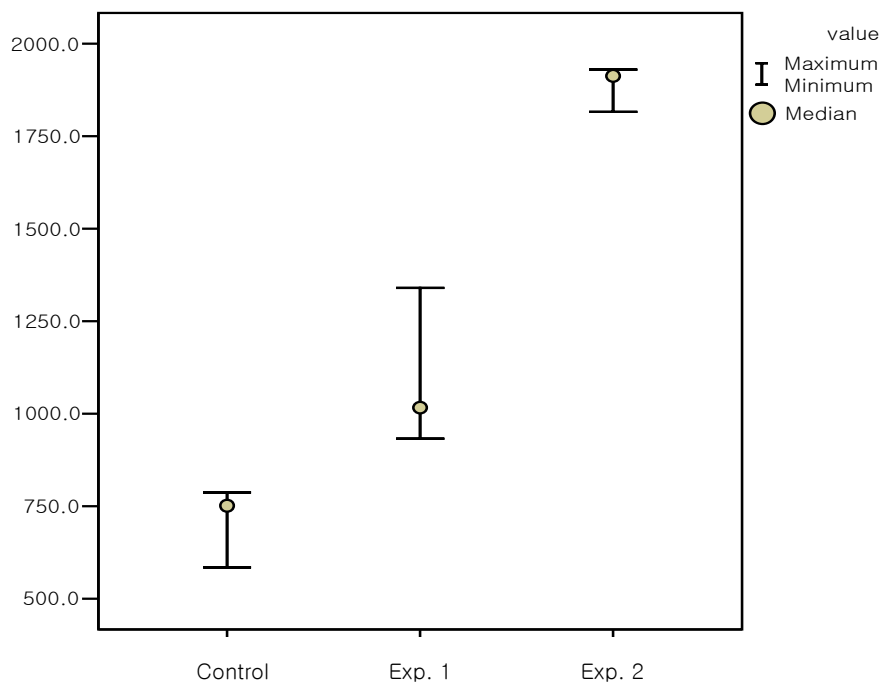


Fig. 10. Bonding strength (mN/mm²).

마. 결합강도 측정 후 scanning electron microscope(SEM)를 이용한 파절면 관찰

SEM 소견상 대조군과 실험군 모두에서 adhesive failure보다 cohesive failure가 더 많이 관찰되었고 대조군, 실험군 1, 실험군 2 순으로 cohesive failure의 비율이 커졌다 (Fig. 11).

대조군에서는 치아의 상아질면이 비교적 편평했으나 HA를 포함한 실험군에서는 골 유사 아파타이트 추정물질이 형성됨을 관찰하였다. 또한 마이크로미터 입자의 HA에서보다 나노미터 입자의 HA에서 더 많은 골 유사 아파타이트 추정 물질을 확인할 수 있었다 (Fig. 12).

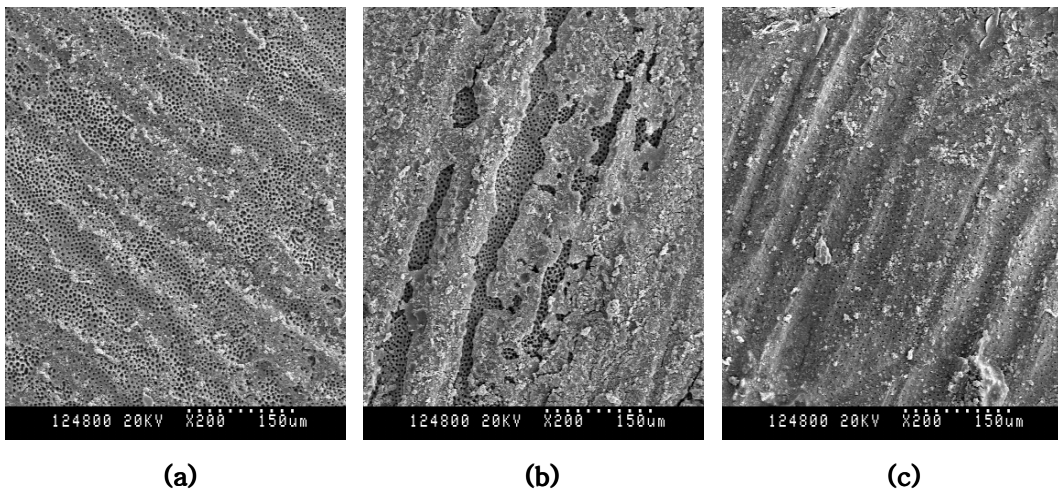
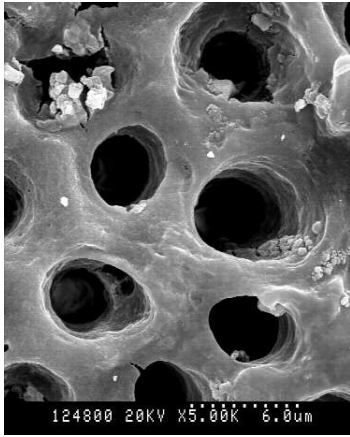
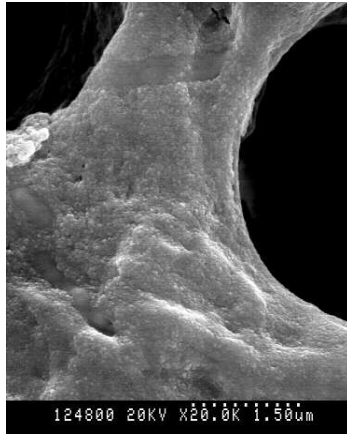


Fig. 11. Interface between tooth and material observed under SEM (x 200).

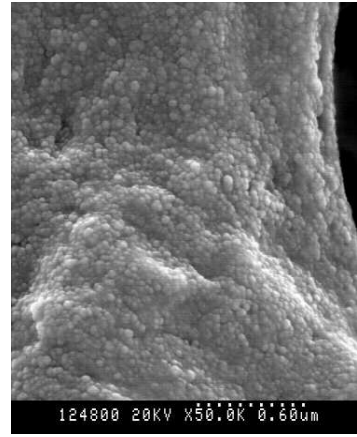
Increased appearance of cohesive failure was observed in exp. group (b, c) in comparison with the control group (a). The exp. 2 group (c) had greater cohesive failure than exp. 1 group (b).



(x 5000)

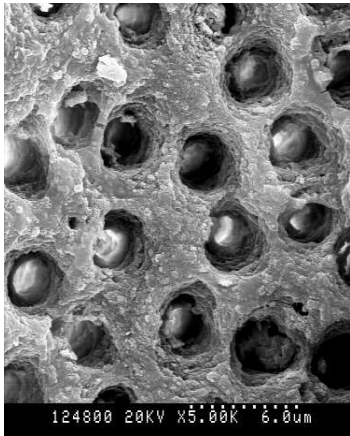


(x 20000)

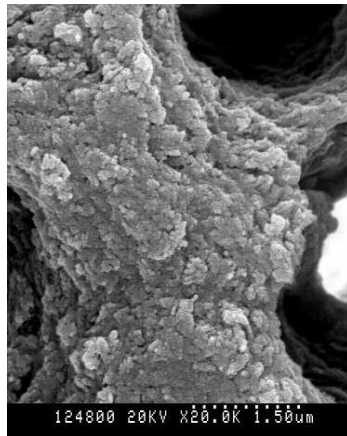


(x 50000)

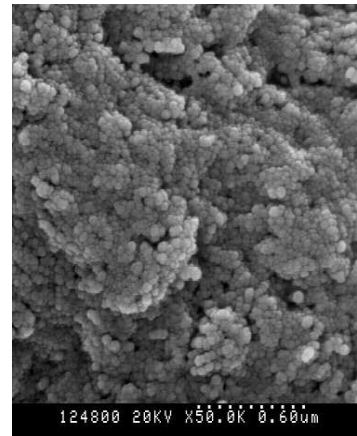
(a)



(x 5000)



(x 20000)



(x 50000)

(b)

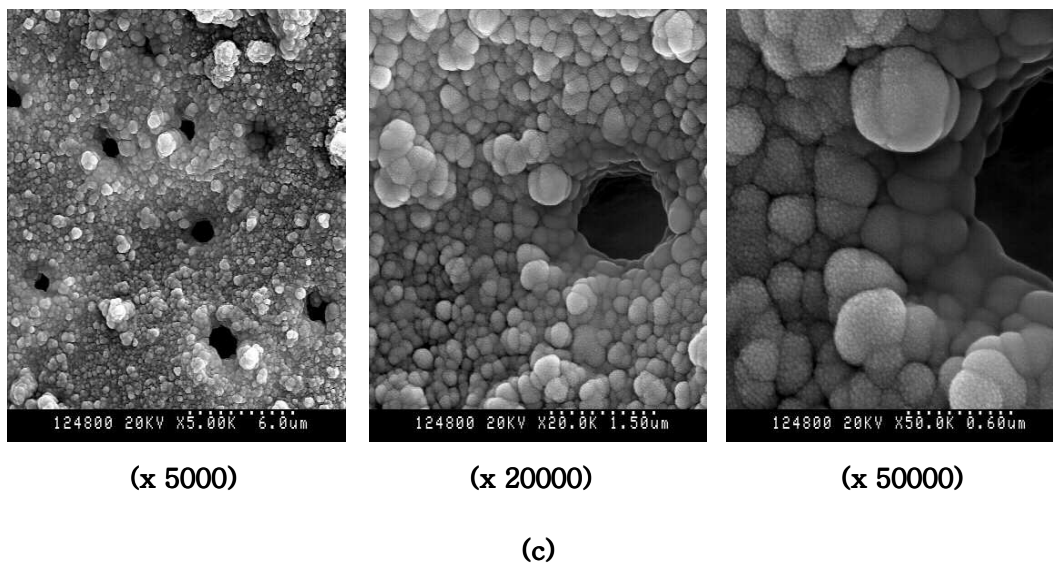


Fig. 12. Interface between tooth and material under SEM.

- (a) Control group, No bone like apatite materials were observed on the tooth surface.
- (b) Exp. 1 group, the expected particles of bone like apatite were seen on the tooth surface.
- (c) Exp. 2 group, the expected particles of bone like apatite were formed on the tooth surface more than exp. 1 group (b).

IV. 고찰

치의학 분야에 있어서 보다 생체친화적이면서 보존적인 재료들에 대한 연구가 많이 진행되고 있는데, 그 재료들 중 글라스아이오노머 시멘트를 들 수 있다. 글라스아이오노머 시멘트는 법랑질, 상아질 모두에 화학적 결합을 하고 치아와 유사한 열팽창 계수를 가지며 생체친화성이 있고, 불소를 방출하는 장점을 가진다. 그러나 물리적 성질이 낮다는 단점이 있는데 이러한 물리적 성질은 향상시키면서 항우식 효과를 높이려는 시도가 행해져 왔다 (Mazzaoui 등, 2003).

Calcium phosphate compound (Pickel과 Bilotti, 1965; Reynolds 등, 2003), casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate nanocomplex(CPP-APP) (Shen 등, 2001; Reynolds 등, 2003), Urea (Infeld 등, 1995) 등의 물질들을 껌, 치약, 구강양치액 등에 첨가하여 치아의 재광화 연구에 사용하여 왔고, 그 중에서 hydroxyapatite, CPP-APP를 치아의 수복과 보철물 부착을 위한 재료인 레진이나 글라스아이오노머 시멘트에 포함시켜서 물리적 성질과 재광화를 연구한 보고들이 나오고 있다 (Domingo 등, 2001; Arcis 등, 2002; Mazzaoui 등, 2003).

이번 연구에서는 이러한 글라스아이오노머 시멘트에 마이크로미터 입자의 하이드록시아파타이트 뿐 아니라 요즘 주목받고 있는 나노기술에 의한 나노미터 입자의 하이드록시아파타이트를 첨가하였을 때 물리적 성질과 탈회저항 및 결합강도에서의 차이를 비교해 보고자 하였다.

연구에 사용한 글라스아이오노머 시멘트는 RelyX™ Luting Cement (3M/ESPE, USA)로서 레진 강화형 글라스아이오노머 시멘트에 속하지만 광중합형 반응을 갖

지는 않는다. 두 가지 경화 반응이 일어나는데 첫 번째는 fluoroaluminosilicate glass와 polycarboxylic acid 사이에서 일어나는 산-염기 반응이고, 두 번째는 polymer의 methacrylate group과 HEMA(2-hydroxyethylmethacrylate)의 자유 라디칼 중합반응이다. 자유 라디칼 중합반응은 광조사 없이도 일어나므로 hybrid glass-ionomer cement로 분류할 수 있다.

그러므로 ISO 9917-1:2003(E) 규정에 따라 dental luting cement로서의 적합성을 평가하기 위하여 피막도, 경화시간, 압축강도를 측정하였다.

피막도는 대조군, 실험군 1, 실험군 2 순으로 감소했고 세 군간에 통계학적으로 유의할 만한 차이가 있었다 ($P < 0.05$).

이것은 입자 크기가 원인인 것으로 생각되는데, Nicholson (1998)의 보고에 의하면 GIC의 평균 입자 크기는 13-19 μm ($< 45 \mu\text{m}$)이고 이 연구에 사용한 micro HA는 5-10 μm , nano HA는 100-150 nm이므로 HA의 입자 크기가 작아질수록 GIC 기질 사이로 들어가는 HA의 입자가 많아지게 되고 이로 인해 점도가 낮아져서 (Lucas 등, 2003) HA를 첨가한 GIC 군의 피막도가 작아진 것으로 보인다. 실험군 2가 실험군 1보다 피막도가 작은 것은 HA 입자가 nano 크기로 작아짐에 따라 용해도가 커진 것 (Domingo 등, 2001)에 기인한다고 생각된다.

경화시간은 대조군, 실험군 1, 실험군 2 순으로 증가했고 세 군간에 통계학적으로 유의할 만한 차이가 있었다 ($P < 0.05$).

GIC에 HA 첨가시 polyacrylic liquid와 반응성이 좋은 glass powder의 부분을 HA가 대체하는 것이므로 GIC의 산염기 반응이 지연되는 것으로 보인다 (Nicholson 등, 1993). 실험군 2는 실험군 1에서 보다 경화시간이 두 배 이상

지연되었고 ISO 9917-1:2003(E) 규정의 최대 경화시간을 만족시키지 못했는데, 이것은 nano HA의 용해도가 크기 때문에 (Domingo 등, 2001) 다른 군과 같은 분말/액 비율을 적용 시 너무 묽어졌기 때문인 것으로 사료된다. 그러므로 경화 시간을 단축시키기 위해서는 분말/액 비율에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

압축강도는 실험군 1이 대조군보다 크게 측정되었으나 실험군 2는 대조군보다 작은 값으로 측정되었고 세 군간에 통계학적으로 유의할 만한 차이가 있었다 ($P < 0.05$).

실험군 1이 대조군보다 압축강도 값이 큰 원인은 polyacrylic liquid와 시멘트를 혼합하는 동안 HA의 표면에서 칼슘이온이 빠져 나오게 되고 두 물질간의 상호작용으로 강한 이온 결합을 하는 polyacrylate ion을 형성하기 때문인 것으로 보인다. GIC와 HA 사이의 이러한 반응은 GIC와 치아의 법랑질, 상아질의 결합 기전과 유사하다 (Wilson과 McLean, 1998; Yoshida 등, 2000). 이번 연구에 사용한 GIC가 resin modified 된 것이기 때문에 liquid의 한 성분인 HEMA와 HA 사이의 강한 친밀성(affinity) 또한 압축강도 증가에 기여한 것으로 보이는데, Domingo 등 (2001)과 Morra (1993), Arcis 등 (2002)은 이러한 친밀성을 언급하였고, 산-염기 반응에서 HEMA는 전자 공여자이고 HA는 전자 수여자로 작용하여 기질과 부형제(filler) 간의 부착을 향상시킨다고 하였다. HA와 GIC 간 입자크기의 차이도 압축강도 증가의 원인인자로 여겨지는데, 입자 크기가 큰 ionomer matrix 내로 입자 크기가 작은 HA가 들어가면서 Gu 등 (2005)이 보고한“packing effect”가 나타난 것으로 보인다.

실험군 2가 대조군보다 압축강도가 작아진 원인으로는 nano HA의 용해도 증가 (Domingo 등, 2001)를 생각해 볼 수 있다. Nano 입자의 경우 micro 입자보다 크기가 작으므로 ionomer matrix 내로 들어가는 “packing effect”는 더 클 것으로 추정되나 (Gu 등, 2005) 오히려 GIC 군보다 압축강도가 작아진 것은 nano 크기로 입자가 작아짐에 따라 polyacrylic acid에 대한 용해도가 커졌기 때문인 것으로 보인다. 이것은 실험군 2가 피막도가 작아진 것, 경화시간이 길어진 것과 연관 지을 수 있는 사항이라고 생각된다. Nano HA를 포함한 경우 더 많은 물의 흡수가 일어났을 가능성도 압축강도 감소의 원인으로 고려할 수 있겠다. Nano HA는 ionomer matrix와 상호작용하는 더 넓은 표면적을 가지며, 그에 따라 더 큰 표면에너지를 갖게 된다. Nano HA가 강화용 부형제(filler)로 사용될 경우 계면에서 높은 반발력이 생기고 agglomerates의 형성이 일어난다. 이러한 mesoporous agglomerates의 형성은 수분을 더 많이 흡수하는 성질을 갖게 하며 흡수한 수분을 유지하기 때문에 물리적 성질에 악영향을 준 것으로 사료된다 (Domingo 등, 2001; Arcis 등, 2002).

Nano HA를 사용할 경우 압축강도를 높이기 위해서는 GIC의 cross-linking을 방해하지 않는 한도 내에서 nano HA의 용량을 높이고 분말/액 비율을 조정하는 것이 필요할 것이다 (Guggenberger 등, 1998; Gu 등, 2005).

4일 동안 pH 5.0인 산 용액에서 시편을 보관한 후 재료에 따른 치아의 탈회 저항 효과를 보기 위해 EXAKT diamond band saws로 시편을 절단하였다. 먼저 confocal laser scanning microscope(CLSM) 하에서 관찰한 결과를 살펴 보면 대조군에서 HA를 첨가한 실험군에서보다 법랑질의 탈회가 더 일어났으나 HA의 입자크기에 따른 탈회 정도의 차이는 명확하게 구별할 수 없었다.

CLSM 상에 나타난 탈회는 법랑질의 표면탈회라기 보다는 표면하탈회 (subsurface demineralization)였는데, 이것은 산의 내부 이동과 용해 산물의 외부 이동 사이에서 일어나는 “coupled diffusion” 현상의 결과로 볼 수 있다 (Anderson, 2004).

Scanning electron microscope(SEM)를 이용한 탈회면 관찰 시 HA를 첨가한 실험군보다 대조군인 GIC의 법랑질 표면이 좀 더 불규칙하고 법랑 소주간 공극 부위의 무기질 손실이 더 많이 발생하였으며, 실험군 2의 법랑질 표면은 무기질 손상이 일어났던 미세공극 부위가 nano HA 입자로 채워져서 실험군 1보다 매끄럽고 규칙적인 표면을 나타냈다.

Nano HA에서 탈회저항 효과가 더 크게 나타나는 원인으로는 먼저 입자크기가 작기 때문에 micro HA에서보다 탈회된 법랑질 공간으로의 침착에 유리했다는 것을 들 수 있고, 용해도가 높으므로 (Domingo 등, 2001) HA-GIC로부터 나온 칼슘과 인 등의 무기질 이온을 탈회된 공극으로 공급하는데 도움이 된 것으로 생각된다 (Huang 등, 2003; Mazzaoui 등, 2003). 그리고 이렇게 탈회된 공간을 막음으로써 산용액에 노출시 법랑질 표면에서 용출되는 칼슘의 이동을 방해하는 효과도 얻을 수 있었던 것으로 추정된다 (김 등, 2006).

결합강도는 대조군, 실험군 1, 실험군 2 순으로 증가했으며 통계학적으로 유의할 만한 차이가 있었다 ($P < 0.05$).

GIC와 치아 구조와의 화학적 결합기전은 아직도 명확하지는 않지만 부착이 치아표면으로의 polyalkenoic acid 확산에 의한다는 가설 (Akinmade와 Nicholson, 1993)과 치아의 무기질 부분에 있는 HA와 이온결합을 형성한다는

가설 (Wilson 등, 1983; Lin 등, 1992; Tittley 등, 1996)이 있다. 치아와 화학적 결합을 하는 GIC에 치아의 주요 구성성분 중 하나인 HA를 첨가함으로써 결합 강도의 증가가 나타났는데 이것은 HA에서 용출된 칼슘이온이 치아와 재료간의 이온결합에 참여한 것에 기인하는 것으로 보고되었다 (Lucas 등, 2003). 실험군 1보다 실험군 2에서 결합강도가 컸는데, 이것은 입자의 크기가 작을수록 표면적이 증가하고 그 결과 입자들이 표면에 달라붙는 흡착도가 커지게 되어 결합력을 높이는 것으로 사료된다.

결합강도 측정 후 파절면을 SEM 상에서 관찰하였는데, 모든 표본에서 cohesive failure가 우세하게 나타났고 이것은 치아 경조직과 시멘트기질 사이의 결합이 시멘트기질과 글라스 입자 사이의 결합보다 강하다는 Ngo 등 (1997)의 연구와 일치한다. HA를 첨가한 실험군에서 cohesive failure가 더 확연했고 실험군 2가 실험군 1보다 그러한 양상이 더 많이 나타났는데 이것은 결합강도의 증가로 설명할 수 있다.

SBF 용액에 시편을 보관한 것은 치아와 재료 사이의 계면에서 골 유사 아파타이트의 형성을 유도하기 위해서였는데 4주 뒤 SEM 상에서 관찰한 결과 대조군인 GIC는 상아질 표면이 비교적 편평했으나 HA를 첨가한 그룹에서는 표면에 골 유사 아파타이트로 추정되는 입자가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이것은 SBF와 재료에서 용출된 HA 사이의 이온 교환에 의한 것으로 보고되었다 (Santos 등, 2001).

실험군 1에 비해 실험군 2에서 더 많은 골 유사 아파타이트 추정 입자를 볼 수 있었고 상아세관 입구가 이러한 입자의 형성으로 인해 좁아져 있었다. HA의 입자

크기가 작아짐에 따라 골 유사 아파타이트 추정 입자가 더 많이 형성된 원인은 크게 두 가지로 생각해 볼 수 있다. 첫번째는 nano HA의 용해도가 크므로 SBF 용액과의 이온교환에 더 많이 참여하여 표면에 골 유사 아파타이트로 추정되는 입자를 보다 많이 형성할 수 있다는 것이고 (Domingo 등, 2001), 두번째는 nano HA가 흡착력이 강하며 치아와 성분이 유사하다는 것이다. 이것은 결합강도의 증가 원인으로도 언급했지만 높은 흡착력과 구성 성분의 유사성을 가지므로써 치아 표면과의 공극 사이에 침투가 쉽고 침전된 nano HA가 입자의 침착을 촉진한 것으로 생각된다.

V. 결론

이 연구는 글라스아이오노머 시멘트에 마이크로미터 입자의 하이드록시아파타이트와 나노미터 입자의 하이드록시아파타이트를 첨가하였을 때 물리적 성질과 탈회저항 및 결합강도의 차이를 비교하기 위함이며, 치과용 수성 시멘트의 기본 조건을 만족시키는지 알아보기 위하여 피막도, 경화시간, 압축강도의 실험을 함께 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 피막도는 실험군 2, 실험군 1, 대조군 순으로 증가하였으며 세 군간에 통계학적 유의성이 있었고 ($P < 0.05$), 모든 그룹이 ISO 9917-1:2003(E) 규정에 있는 피막도의 조건을 만족시켰다 (최대 피막도 = $25\mu\text{m}$).

2. 경화시간은 대조군, 실험군 1, 실험군 2 순으로 증가했고 세 군간에 통계학적으로 유의할 만한 차이가 있었다 ($P < 0.05$). 대조군과 실험군 1은 ISO 9917-1:2003(E) 규정에 있는 경화시간 조건을 만족시켰으나 실험군 2는 최대 경화시간이 지난 후에 경화되었다 (경화시간 - 최소 : 90초, 최대 : 480초).

3. 압축강도는 실험군 2, 대조군, 실험군 1 순으로 증가했고 세 군간에 통계학적으로 유의할 만한 차이가 있었고 ($P < 0.05$), 모든 군이 ISO 9917-1:2003(E) 규정에 있는 압축강도의 조건을 만족시켰다 (최소 압축강도 = 50 MPa).

4. 4일간의 탈회 후 CLSM을 이용하여 탈회면을 관찰한 결과 실험군보다 대조군에서 법랑질의 탈회가 더 많이 발생하였으나 실험군 1과 실험군 2에서는 탈회 정도에서 명확한 차이점을 발견할 수 없었다.

5. SEM을 이용한 탈회면 관찰 시 대조군에서 법랑질의 탈회가 더 많이 일어났고, 실험군은 하이드록시아파타이트의 영향으로 탈회가 덜 일어났으며 표면 입자도 보다 규칙적이었다. 두 실험군을 비교했을 때 실험군 2가 실험군 1보다 탈회에 저항하였다.

6. 재료의 결합강도는 대조군, 실험군 1, 실험군 2 순으로 증가했으며 세 군간에 통계학적으로 유의할 만한 차이가 있었다 ($P < 0.05$).

7. SEM 상에서 결합강도 측정 후 파절된 면을 관찰한 결과 모든 군에서 cohesive failure가 더 많이 관찰되었고 대조군, 실험군 1, 실험군 2 순으로 cohesive failure의 비율이 더 커졌다. HA를 포함한 실험군에서는 골 유사 아파타이트 추정 입자가 관찰되었으며 micro HA보다 nano HA에서 더 많은 입자가 형성되었다.

이번 연구에서는 10% micro HA와 10% nano HA를 사용하였는데, nano 입자인 경우가 micro 입자의 경우보다 물리적 성질은 낮지만 탈회 저항성과 결합강도가 더 좋은 것으로 나타났으므로 물리적 성질의 개선을 위해서 nano HA의 첨가 비율을 조정하여 연구할 필요가 있을 것으로 생각된다.

VI. 참고문헌

김민영, 권호근, 김백일: 나노 및 마이크로 수산화인회석 함유 구강양치액의 재광화 효과 비교. *대한구강보건학회지*. 30(3): 325-334, 2006.

Akinmade, A. O. and Nicholson, J. W.: Glass-ionomer cements as adhesive. Part I: Fundamental aspects and their clinical relevance. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 4: 93-101, 1993.

Anderson, P., Bollet-Quivogne, F. R., Dowker, S. E., and Elliott, J. C.: Demineralization in enamel and hydroxyapatite aggregates at increasing ionic strength. *Arch. Oral Biol.* 49(3): 199-207, 2004.

Arcis, R. W., Lopez-Macipe, A., Toledano, M., Osorio, E., Rodriguez-Clemente, R., Mutra, J., Fanovich, M. A., and Pascual, C. D.: Mechanical properties of visible light-cured resins reinforced with hydroxyapatite for dental restoration. *Dent. Mater.* 18: 49-57, 2002.

Bullard, R. H., Leinfelder, K. F., and Russell, C. M.: Effect of coefficient of thermal expansion on microleakage. *J. Am. Dent. Assoc.* 116: 871-874, 1998.

Domingo, C., Arcis, R. W., Lopez-Macipe, A., Osorio, R., Rodriguez-Clemente, R., Mutra, J., Fanovich, M. A., and Toledano, M.: Dental composite reinforced with hydroxyapatite: Mechanical behavior and absorption/elution characteristics. *J. Biomed. Mater. Res.* 56(2): 297-305, 2001.

Erickson, R. L. and Glasspoole, E. A.: Bonding to tooth structure: a comparison of glass-ionomer and composite-resin systems. *J. Esthet. Dent.* 6: 227-244, 1994.

Gao, W. and Smales, R. J.: Fluoride release/uptake of conventional and resin-modified glass ionomers, and compomers. *J. Dent.* 29: 301-306, 2001.

Gu, Y. W., Yap, A. U. J., Cheang, P., and Khor, K. A.: Effect of incorporation of HA/ZrO₂ into glass ionomer cement (GIC). *Biomaterials* 26: 713-720, 2005.

Guggenberger, R., May, R., and Stefan, K. P.: New trends in glass-ionomer chemistry. *Biomaterials* 19: 479-483, 1998.

Huang, M., Feng, J., Wang, J., Zhang, X., Li, Y., and Yan, Y.: Synthesis and characterization of nano-HA/PA66 composites. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 14(7): 655-660, 2003.

Infeld, T., Birkheld, D., and Lingstrom, P.: Effect of urea in sugar-free chewing gums on pH recovery in human dental plaque evaluated with three different methods. *Caries Res.* 29: 172-180, 1995.

Itthagaran, A., King, N. M., Yiu, C., and Dawes, C.: The effect of chewing gums containing calcium phosphates on the remineralization of artificial caries-like lesions in situ. *Caries Res.* 39(3): 251-254, 2005.

Kawano, F., Kon, M., Kobayashi, M., and Miyai, K.: Reinforcement effect of short glass on strength of fibers with CaO-P₂O₅-SiO₂-Al₂O₃ glass-ionomer cement. *J. Dent.* 29(5): 377-380, 2001.

Leyhausen, G., Abtahi, M., Karbakhsh, M., Sapotnick, A., and Geurtsen, W.: Biocompatibility of various light-curing and one conventional glass-ionomer cement. *Biomaterials* 19: 559-564, 1998.

Lin, A., McIntyre, N. S., and Davidson, R. D.: Studies on the adhesion of glass-ionomer cements to dentin. *J. Dent. Res.* 71: 1836-1841, 1992.

Lucas, M. E., Kenji Arita, and Mizuho Nishino: Toughness, bonding and fluoride-release properties of hydroxyapatite-added glass ionomer cement.

Biomaterials 24: 3787-3794, 2003.

Mazzaoui, S. A., Burrow, M. F., Tyas, M. J., Dashper, S. G., Eakins, D., and Reynolds, E. C.: Incorporation of Casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate into a glass-ionomer cement. *J. Dent. Res.* 82(11): 914-918, 2003.

Morra, M.: Acid-base properties of adhesive dental polymers. *Dent. Mater.* 9: 375-378, 1993.

Mount, G. J.: Glass ionomers: a review of their current status. *Oper. Dent.* 24: 115-124, 1999.

Ngo, H., Mount, G. J., and Peters, MCRB.: A study of glass-ionomer cements and its interface with enamel and dentin using a low temperature, high resolution scanning electron microscope technique. *Quintessence Int.* 28: 63-69, 1997.

Nicholson, J. W., Hawkins, S. J., and Smith, J. E.: The incorporation of hydroxyapatite into glass-polyalkenoate (" glass-ionomer ") cements: a preliminary study, 1993.

Nicholson, J. W.: Chemistry of glass-ionomer cements: a review. *Biomaterials* 19: 485-494, 1998.

Pachuta, S. M. and Meiers, J. C.: Dentin surface treatment and glass ionomer microleakage. *Am. J. Dent.* 8: 187-190, 1995.

Pickel, F. D. and Bilotti, A.: Effect of a chewing gum containing dicalcium phosphate on salivary calcium and phosphate. *Ala. J. Med. Sci.* 2: 286-287, 1965.

Reynolds, E. C., Cai, F., Shen, P., and Walker, G. D.: Retention in plaque and remineralization of enamel lesions by various forms of calcium in a mouthrinse or sugar-free chewing gum. *J. Dent. Res.* 82: 206-211, 2003.

Saito, M., Marouka, A., Mori, T., Sugano, N., and Hino, K.: Experimental studies on a new bioactive bone cement: hydroxyapatite composite resin. *Biomaterials* 15: 156-160, 1994.

Santos, C., Clarke, R. L., Braden, M., Guitian, F., and Davy, K. W.: Water absorption characteristics of dental composites incorporating hydroxyapatite filler. *Biomaterials* 23(8): 1897-1904, 2002.

Santos, C., Luklinska, Z. B., Clarke, R. L., and Davy, K. W. M.: Hydroxyapatite as a filler for dental composite materials: mechanical properties and in vitro bioactivity of composites. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 12: 565-573, 2001.

Shen, P., Cai, F., Nowicki, A., Vincent, J., and Reynolds, E. C.: Remineralization of enamel subsurface lesions by sugar-free chewing gum containing casein phosphopeptide-amorphous calcium phosphate. *J. Dent. Res.* 80: 2066-2070, 2001.

Swartz, M. L., Phillips, R. W., and Clark, H. E.: Long-term F release from glass-ionomer cements. *J. Dent. Res.* 63: 158-160, 1984.

Titley, K. C., Smith, D. C., and Chernecky, R.: SEM observations of the reactions of the components of a light-activated glass polyalkenoate (ionomer) cement on bovine dentine. *J. Dent.* 24: 411-416, 1996.

Wilson, A. D. and Kent, B. E.: A new translucent cement for dentistry. The glass ionomer cement. *Br. Dent. J.* 132: 133-135, 1972.

Wilson, A. D. and McLean, J. W.: Glass-ionomer cement. Illinois: Quintessence Publishing Co. Inc., 1998.

Wilson, A. D., Prosser, H. J., and Powis, D. M.: Mechanism of adhesion of polyelectrolyte cements to hydroxyapatite. *J. Dent. Res.* 62: 590-592, 1983.

Xu, H. H. K., Eichmiller, F. C., Antounucci, J. M., Schumacher, G. E., and Ives, L. K.: Dental resin composites containing ceramic whiskers and procured glass ionomer particles. *Dent. Mater.* 16(5): 356-363, 2000.

Yoon, S. I., Lee, Y. K., Kim, Y. U., Kim, M. C., Kim, K. N., Kim, S. O., and Choi, H. J.: The effects of hydroxyapatite on bonding strength between dental luting cement and human teeth. *Key Eng. Mater.* 284-286: 953-956, 2005.

Yoshida, Y., Meerbeek, B. V., Nakayama, Y., Snauwaert, J., Hellemans, L., Lambrechts, P., Vanherle, G., and Wakasa, K.: Evidence of chemical bonding at biomaterial-hard tissue interfaces. *J. Dent. Res.* 79(2): 709-714, 2000.

Abstract

The comparison about the resistance of demineralization and bonding strength depending on particle size of the hydroxyapatite in glass ionomer dental cement

Jong Jin Lee

*Department of Dentistry
The Graduate School, Yonsei University
(Directed by Professor Seong Oh Kim, D.D.S., Ph.D.)*

Hydroxyapatite is the main component of the tooth and bone mineral as biologic apatite. There have been several studies for the substitute of bone, dental restoration, and remineralization of the decalcified teeth in dentistry.

Recently, nano-technology has been involved in a variety of fields including dentistry. As nano HA particles are characterized by their small size, large surface area and high solubility, we expect that nano HA will contribute to fill in the micro-sized pores of the demineralized enamel surfaces, and to supply inorganic ions such as calcium and phosphate.

The aims of this study were to compare the physical properties, demineralization resistance, and bonding strength among three groups: GIC, 10% micro HA-GIC, 10% nano HA-GIC.

RelyX™ GIC (3M/ESPE, USA) was used for this study. We used GIC in the

control group, 10% micro HA-GIC in exp. 1 group, 10% nano HA-GIC in exp. 2 group.

Film thickness, setting time, compressive strength were measured in order to confirm that the cement met the basic requirements of dental materials (ISO 9917-1: 2003(E)). And to test demineralization resistance, sectioned specimens were observed under CLSM and SEM after 4 days of demineralization. Four weeks after the assembly of tooth-material had been immersed in SBF at 37°C, the shear bonding strength was measured and the fractured surface of the specimen was observed under SEM.

There were increases in sequence among : (1) exp. 2, exp. 1, control group in film thickness, (2) control, exp. 1, exp. 2 group in setting time, (3) exp. 2, control, exp. 1 group in compressive strength.

The main acquired results are: (1) During the observation of the sectioned surface using CLSM after demineralization, it was found that exp. group had more demineralized appearance in the enamel adjacent to the cement than control group. (2) Exp. 2 group had more demineralization resistance than exp. 1 group under SEM. (3) The bonding strengths were increased in the order of control, exp. 1, exp. 2 group. (4) Cohesive failure was observed in all groups. (5) The bone-like apatite particles were formed in exp. group as expected and (6) exp. 2 group had more bone-like apatite particles than exp. 1 group.

Key words : glassionomer cement, micrometer HA, nanometer HA, demineralization resistance, bonding strength