

치아 수복용 불소함유 glass filler의 제조 및 특성*

연세대학교 공과대학 세라믹공학과¹ · 치과대학 치과재료학연구소² 한화그룹중앙연구소 의약연구센터³

김대성¹ · 최세영¹ · 김경남² · 김광만² · 김종곤³

Preparation and Characterization of Glass Filler Containing Fluoride for Dental Restorative Materials

Dae-Sung Kim¹, Se-Young Choi¹, Kyoung-Nam Kim², Kwang-Mahn Kim², Joong-Gon Kim³

Department of Ceramic Engineering, College of Engineering¹ and Department of Dental Materials, College of Dentistry², Yonsei University, Seoul 120-752, Korea
Pharmaceutical Research Division, Hanwha Group R & D Center³

The purpose of this study was the leaching test of restorative glass according to composition. Mixtures of SrF₂, CaF₂ and SiO₂ were fused in platinum crucible. The glasses were ground and fraction which passed through a 400 mesh (38 μm) sieve were collected. The powder specimens were analyzed by a DTA and XRD. Then powder specimen were inserted to D. I. water with various of dissolution time and composition at 37°C. Fluoride ion, cation release, solubility, and pH change were estimated.

It was clear that the glasses were formed except S0.65. In S0.40, T_g, T_s, and T_c were 630, 672, and 813°C respectively.

In initial 0.5 hrs., amounts of released fluoride ion and cation were about 90% of total released amounts and released rate was decreased with dissolution time. Amount of released fluoride ion and cation were increased with decreasing SiO₂ in glass filler. And released rate was decreased rapidly by adding CaF₂. This was caused by structural variation in glass filler. Solubility was similar tendency with ion released.

The pH of D. I. water was 4.5. But in initial 0.5 hrs., pH was 8.2~9.8, and decreased according to dissolution time. This is caused by ionic changing with cation and H⁺ ion.

Key Words : restorative glass filler, fluorine, dissolution, leaching test, pH, solubility

J Korean Res Soc Dent Mater 25(3):273-284, 1998

서 론

치아 결손부의 수복재에 대한 지금까지의 연구는 이

들 재료의 기능에 중점을 두었으나, 최근 생활 수준이 향상되면서 그 기능과 심미성을 함께 갖는 연구가 활발히 이루어 지고 있다. 이상적인 수복재는 물리적 특성이 치아와 유사하여야 하고 상아질 및 법랑질과 물리적·화학적 결합을 이루며, 구강 환경에서 저항성을 가져야 한다. 이러한 수복재로 콤포짓트와 글라스 아이오노머가 연구되어 왔으며, 최근 두 재료를 혼합하여 우수한 물성과 다양한 용도를 갖는 콤포머(Com-

주소 : 서울특별시 서대문구 신촌동 134번지. 우편번호 120-752

연세대학교 치과대학 치과재료학교실. 김경남

ISSN: 1225-1631

* 본 연구는 1997년도 보건복지부 선도기술 의료공학기술개발사업 연구비지원에 의하여 이루어진 것임(HMP-97-G-2-19)

pomer)에 대한 개발이 이루어지고 있다. 콤포머는 치질에 결합하는 능력외에 불소를 유리하여 치아우식증 예방효과를 가지고 있다. 뿐만아니라 시술자가 경화시간 등을 쉽게 조절할 수 있는 장점이 있다. 한편 glass filler는 콤포머의 중요한 성분으로 물리적·기계적 특성뿐 아니라 불소를 유리하는 특징도 갖고있다. Glass filler는 70 vol.% 이상 함유되어 있으며, 입자 크기에 따라 최종 수복물의 표면성질이 좌우되고 함량 증가에 따라 물리적·기계적 성질이 개선된다. 따라서 콤포머의 물성증진을 위하여 우수한 glass filler의 개발이 필수적이다.

최초의 불소유리 수복제는 실리케이트 시멘트였으나 용해도가 크고 생체적합성이 나쁜 단점이 있어 상용화 되지 못했다. 그 후 Wilson과 Kent(1972)에 의해 글라스 아이오노머 시멘트가 개발되었으며 치아와 유사한 물리적 특성과 치아와 화학적 결합을 하는 장점을 가지고 있다. 또한 글라스 아이오노머 수복물과 인접한 치질면에 불소가 흡착됨이 보고되었으며(Wesenberg와 Hals, 1980), 이차우식의 개시와 성장도 불소가 유리되지 않는 수복물보다 감소하였다(Cranfield 등, 1982; Retief 등, 1984). Marthis와 Ferracane(1989)은 불소유리, 상아질과의 접착력 및 우수한 기계적 특성을 얻기 위하여 글라스 아이오노머 시멘트와 콤포짓트 레진을 혼합한 화학중합형 콤포머를 개발하였다. 최근 산-염기 중합 반응의 단점을 보완한 광중합형 콤포머가 개발되고 있다.

반면 국내의 경우 Lim과 Kim(1983)은 접착용 글라스 아이오노머 시멘트의 특성에 관한 연구를, Kim과 Kim(1988)은 글라스 아이오노머 시멘트의 용해도에 관한 연구를, Lee등(1988)은 산치리에 따른 상아질에 대한 글라스 아이오노머 시멘트의 결합강도에 관한 연구를 보고하였으나, glass filler의 제조 및 물성에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 콤포머 개발에 관한 기초 연구로서 유리조성의 변화에 따라 glass filler를 제조하였고 용출특성을 확인하였다.

연구재료 및 방법

(1) 유리 제조

본 연구의 실험 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 출발 원료는 SiO₂(Junsei Chem. Co. Ltd., 99 %, Japan), CaF₂(Kishida Chem. Co. Ltd., 99%, Japan)와 SrF₂(Aldrich Chem. Co. Inc., 99.9%, U.S.A)를 각각 사용하였다. 불화

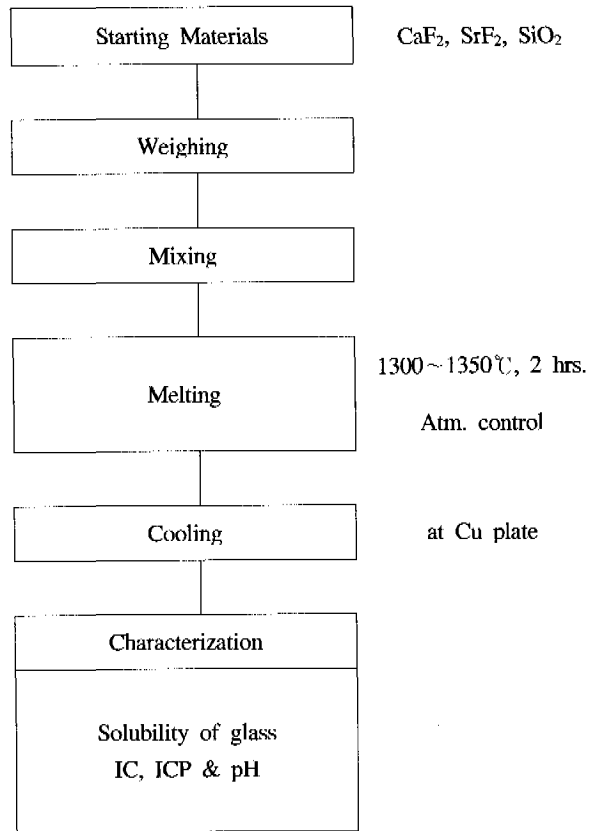


Fig. 1. Flowchart for experimental procedure.

Table 1. Experimental composition in this study.

Specimen	Composition
S0.60	0.60SrF ₂ · 0.40SiO ₂
S0.55	0.55SrF ₂ · 0.45SiO ₂
S0.50	0.50SrF ₂ · 0.50SiO ₂
S0.45	0.45SrF ₂ · 0.55SiO ₂
S0.40	0.40SrF ₂ · 0.60SiO ₂
C0.05S0.45	0.05CaF ₂ · 0.45SrF ₂ · 0.50SiO ₂

물 계열은 1000℃ 이상에서 산화하므로 이를 방지하기 위하여 유리 용융시 NH₄F·HF를 첨가하여 1300~1350℃에서 2 시간 유지 후 급냉시켜 유리를 제조하였으며, Table 1에 조성을 나타내었다. 제조된 유리를 알루미나 유발에서 분쇄한 후 체가름을 하여 분말(≤400 mesh)로 하였다. Fig. 2에 제조된 시편의 유리형성범위 중에서 본 연구에 사용된 유리의 조성영역을 나타내었다.

(2) 특성 분석

제조된 유리는 X-ray diffraction(XRD; Rigaku D/MAX Rint 2000, Japan)을 사용하여 유리형성 여부를 확인하였으며, 이때의 조건은 아래와 같다.

Target : CuK_α Scan range : 10~80°
 Scan speed : 4° /min CPS : 400

유리의 열적 특성을 분석하기 위하여 Differential thermal analysis(DTA; TG/DTA 92, Setaram, France)를 사용하여 10 K/min의 승온속도로 측정하였다.

(3) 용출 실험

유리형성이 되지 않은 S0.65를 제외한 조성에 대하여 분말 시료 0.2 g을 100 ml의 증류수(Deionized water)에 넣고 37 ℃로 유지된 수조에서 1 ~ 2.5 시간까지 0.5 시간 간격으로 시간을 변화시켜가며 용출하여 여과지(Watman 42, England)로 여과한 후 용출액내의 각 성분을 아래와 같이 분석하였다.

불소이온 용출량은 Ion-Chromatography(Dionex 4500i, U.S.A.)를 사용하여 측정하였다. Column은 AG4A (Ion-Pac AG4A Guard column)과 AS4A(IonPac As4A Analytical column)를, eluent는 각각 1.8 mM Na₂CO₃ 와 1.7 mM NaHCO₃를 사용하였고, flow rate는 2 ml/min였으며, suppressor는 Anion Micromembrane Suppressor를, regenerant는 50 mN H₂SO₄를 사용하였다.

용출된 양이온의 종류 및 용출량을 측정하기 위하여 ICP-AES(JY90C, JOBIN -YVON, France)를 사용하였다. R·f power는 1000W, coolant gas flow는 16 l/min, auxiliary gas는 0.2 l/min로, nebulizer gas는 0.8 l/min

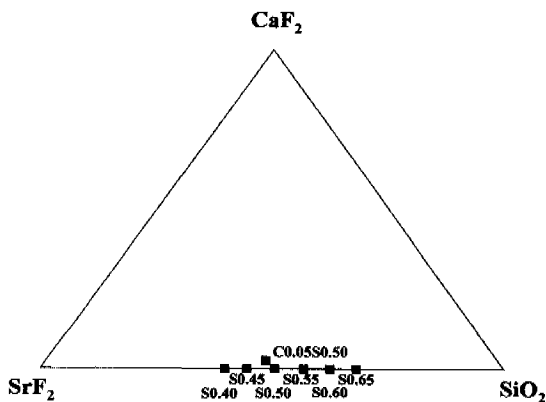


Fig. 2. Glass forming region of the system CaF₂-SrF₂-SiO₂(mol%).

로, pump speed는 20 rpm으로 하여 측정하였다.

또한 용출전·후의 pH 변화를 Microprocessor pH meter(SP-2000A, Suntex, Taiwan)로 측정하였으며, 용해도는 여과지에 남은 분말의 무게를 측정하여 (식1)에 의해 계산하였다.

$$\text{용해도}(\%) = \frac{(\text{침적전무게}) - (\text{침적후무게})}{(\text{침적전무게})} \quad (\text{식1})$$

연구결과

Fig. 3은 C0.05S0.45의 XRD pattern으로서 25~40° 범위에서 유리 고유의 특성인 halo가 확인되어 유리가 형성되었음을 알 수 있었다. S0.65를 제외한 모든 조성이 유리가 형성되어 위와 같은 XRD pattern을 나타내었다.

Fig. 4는 S0.65의 XRD pattern으로 여러 가지 결정 peak이 확인되었다. S0.65 조성의 경우 용융은 되었으나, 냉각시에 β-SrSi₂O₅, Sr₃SiO₅, SrF₂ 및 SiO₂ 결정상이 석출 되었다.

Fig. 5에 S0.40의 DTA curve를 나타내었는데 630℃에서 유리 전이에 의한 약한 흡열 반응(T_g)을 보였고, 672℃에서 연화점(T_s), 그리고 813℃에서 결정화에 의한 강한 발열 반응(T_c)을 나타내었으며, 1200℃에서 용융에 의한 흡열 반응을 나타내었다.

Fig. 6은 용출시간에 따른 불소 이온의 용출량을 나

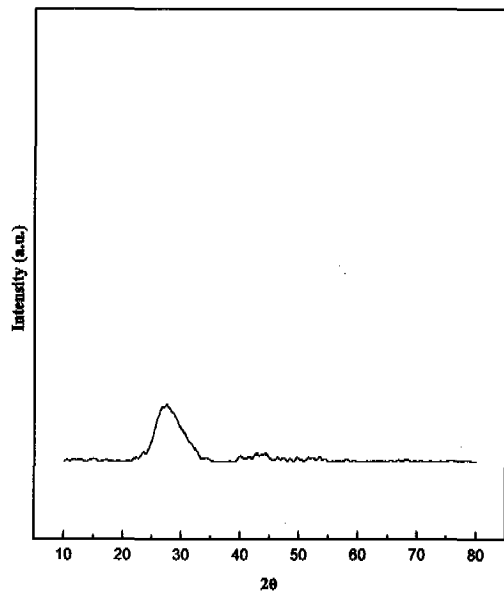


Fig. 3. XRD pattern of C0.05S0.45 glass.

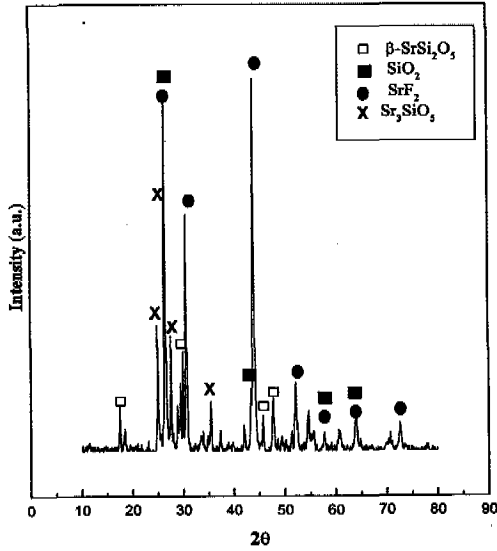


Fig. 4. XRD pattern of S0.65 composition.

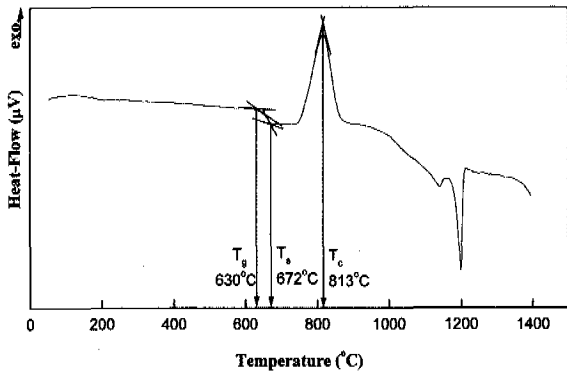


Fig. 5. DTA curve of S0.40 glass.

타낸 것으로 최초 0.5 시간 동안 30~53 ppm이, 2.5 시간 후에는 33~70 ppm의 불소가 용출되어 모든 조성에서 초기 0.5 시간 용출후 용출속도가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. S0.60을 제외한 모든 조성에서 처음 0.5 시간동안 30~40 ppm의 용출된 것에 비하여 S0.60은 53 ppm의 급격한 용출량을 나타내었고, SiO₂의 함량이 증가할수록 용출량은 감소하였으며, C0.05S0.45의 조성에서 불소의 용출량이 가장 적었다.

Fig. 7은 용출시간에 따른 Si⁴⁺ 이온의 용출량을 나타낸 것으로 처음 0.5 시간 동안 20~70 ppm이 용출되었고, 그 후 시간이 지남에 따라 용출속도가 점차 감소하는 경향을 나타내었다. S0.60의 경우 다른 조성에 비해

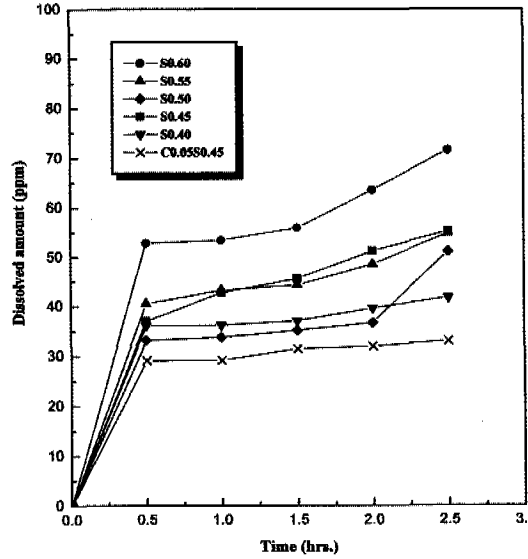


Fig. 6. Amount of released F⁻ ion according to composition and dissolution time a 37°C.

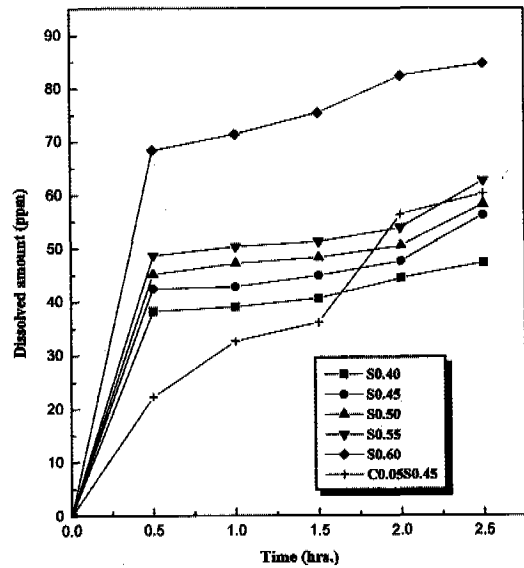


Fig. 7. Amount of released Si⁴⁺ ion according to composition and dissolution time at 37°C.

급격한 용출량을 나타내었는데 이는 유리구조의 변화로 인하여 SiO₂의 함유량이 감소할수록 Si⁴⁺ 이온이 많이 용출되는 것이다. 또한 Si⁴⁺ 이온은 다른 양이온에 비하여 적은 용출량을 나타내었는데, 이는 용출기전이 2가의 양이온과 다르기 때문이다.

Fig. 8은 용출시간에 따른 Sr²⁺ 이온의 용출량을 나타

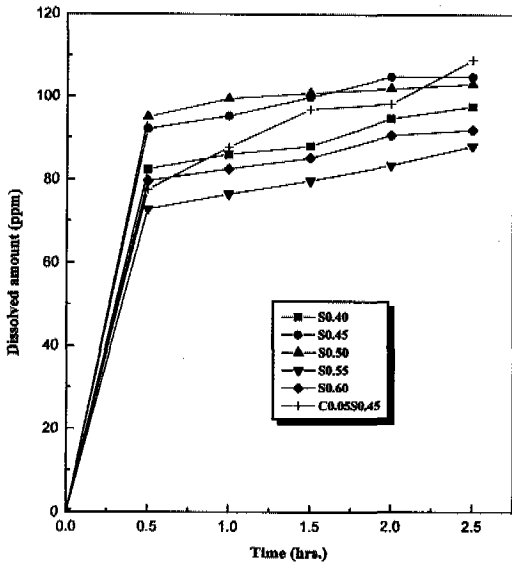


Fig. 8. Amount of released Sr^{2+} ion according to composition and dissolution time at $37^{\circ}C$.

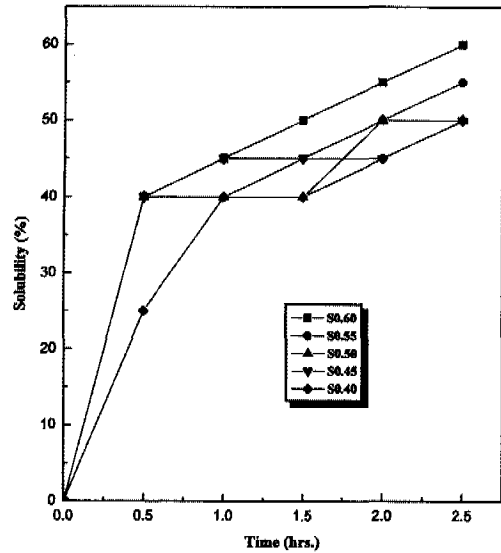


Fig. 10. Solubility of glasses according to composition and dissolution time at $37^{\circ}C$.

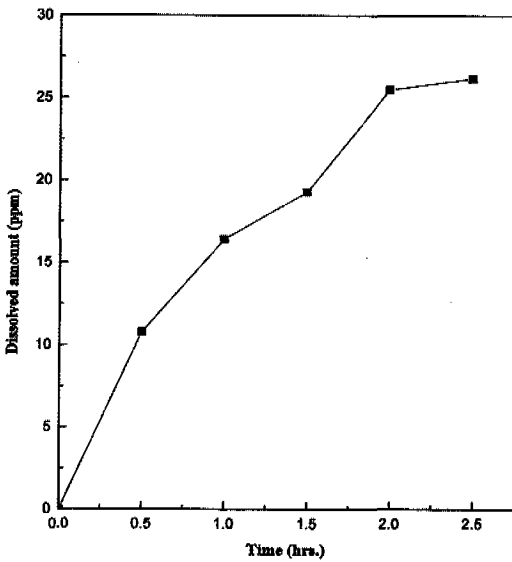


Fig. 9. Amount of released Ca^{2+} ion of C0.05S-0.45 according to dissolution time at $37^{\circ}C$.

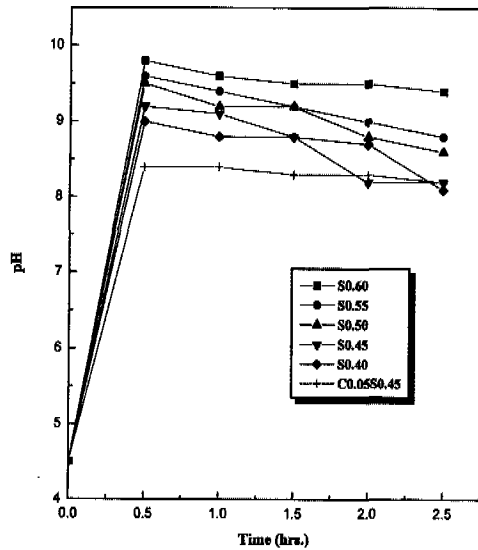


Fig. 11. pH change of solution according to composition and dissolution time at $37^{\circ}C$.

낸 것으로 처음 0.5 시간동안 75~98 ppm의 이온이 용출되었으며, 그 후 용출속도가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 9는 C0.05S0.45 조성의 Ca^{2+} 이온의 용출량을 나타낸 것으로 이 조성에서 나타낸 다른 이온의 용출과 유사한 경향을 나타내었다.

Fig. 10은 용출시간에 따른 용해도를 나타낸 것으로, 용출시간 변화에 따라서 처음 0.5 시간 동안 20~40%, 2.5 시간 동안에는 45~60%의 용해도를 보였다. SiO_2 의 함량이 증가할수록 용해도가 감소하여 C0.05S0.45가 최소치를, S0.60이 최대치를 보였고 양이온의 용출량과 비슷한 경향을 나타내었다.

Fig. 11은 용출시간에 따른 pH의 변화를 나타낸 것으로 용출전 증류수의 pH는 4.5였고, 처음 0.5 시간동안 pH는 8.4~9.8을 나타내다가 시간이 지나면서 8.2~9.4를 나타내어 용출 후에는 약염기성을 나타내었다. CO.05SO.45의 pH가 가장 낮았으며, SiO₂의 함유량이 증가할수록 pH는 감소하였다.

총괄 및 고찰

(1) 유리형성 범위

XRD 분석결과 유리질이 형성된 경우 결정형과는 다르게 결정 peak이 관찰되지 않고 halo만이 관찰되었는데, 이는 유리 구조상에서 원자의 배열이 주기적인 장거리 규칙성(long range order)이 없고, 단거리 규칙성(short range order)만을 갖기 때문이다. 이러한 조건을 충족시켜 망목구조(network)를 형성하게 되면 단거리 규칙성을 가진 유리가 형성된다.

이와는 달리 S0.65의 경우 XRD pattern과 표준회절 분석도표(JCPDS)를 비교한 결과 β-SrSi₂O₅, Sr₃SiO₅, SrF₂ 및 SiO₂ 결정상을 확인할 수 있었는데 이는 S0.65의 조성이 유리형성을 하지 못하기 때문이다. 즉, 유리 망목구조를 이루기 위해서는 어느 정도 이상의 망목형성산화물이 구조내에 존재하여야 한다. 그러나 망목형성산화물의 존재량이 적을 경우 [SiO₄]⁴⁻ 사면체의쇄상 연결이 타개되어 고립된 [SiO₄]⁴⁻ 사면체가 생성되어 Si-O-Si 연결이 불가능해지므로, S0.65는 SiO₂의 함유량이 적어 망목구조를 이루지 못하기 때문에 유리가 형성되지 않는 것이다. 다성분계에서는 망목형성산화물만의 조합으로 액상선 이상에서 2액 불혼화(2-liquid immiscibility)를 일으키지 않으면 임의의 조성의 유리가 제조되나 망목형성산화물과 수식산화물의 조합에서는 일반적으로 망목형성산화물의 함유량이 감소함에 따라 유리 형성능이 저하한다. 또 유리화가 가능한 조성영역도 조합하는 산화물의 종류에 따라 다르며, 어떠한 경우에도 액상선 이상에서 2액 불혼화가 발생되지 않아야 한다. 망목형성산화물의 함유량이 같으면 일반적으로 함유하는 성분수가 많을수록 유리화가 쉬우며, 다성분계의 유리화 경향은 그 조성의 용액으로부터 석출할 가능성이 있는 결정의 융점 및 액상선과 밀접한 관계가 있고 공용점(eutectic point)근방에서 유리화되기 쉽다.

용액의 유리 형성능과 결정화 경향은 서로 상반관계에 있으며, 냉각과정에서 결정화가 일어나지 않으면 유리가 얻어진다. 용액의 결정화란 새로운 상(결정)의

핵생성(nucleation)과 핵의 결정성장(crystal growth)이라는 과정을 경유하여 진행된다. 그러므로 핵생성속도가 작아 과냉각액체(supercooled liquid)가 T_g까지 냉각되는 사이에 결정핵이 전혀 생성되지 않으면 유리가 형성되는 것이다. 이때, 과냉각액체의 점도는 온도의 저하와 함께 연속적으로 급격히 증대되고 융점 부근에서의 점도가 높으면 핵생성속도가 작아 유리화가 쉽게된다.

Glass filler의 원료중 CaF₂는 유리 제조시 용융점을 낮추며, 성형성의 향상 및 경화 후 강도를 높이고, 반투명성을 증가시킨다. 또한 적당량의 불소를 일정하게 방출하여 장기간 불소를 방출시켜 이차우식을 감소시킨다. SrF₂는 적당량의 불소를 방출시킬 뿐 아니라 방사선 불투과성(radiopacity)을 갖게되어 어두운 곳에서 자연치아와 구분되지 않는 장점을 지니고 있다. 한편, 유리 용융시 NH₄F·HF를 batch에 첨가하게 되는데 이는 도가니 내의 분위기 조절을 통해 불화물 계열의 산화를 방지하여 제조된 유리의 불소 함유량이 감소하는 것을 막기 위한 것이다.

(2) 특성 분석

DTA 분석결과 630 ℃에서 유리 전이온도가 나타났고 813 ℃에서 결정화 온도가 나타났다. 유리는 열역학적으로 준안정상상태의 과냉각액체로, 온도가 낮아짐에 따라 액체의 점도가 증가하여 액체내의 구조 재배열이 느려지고 결국에는 점도가 매우 높아 더이상 평형상태 유지가 불가능하게 되며, 점도가 10¹³ dPa·s일때를 유리 전이온도라 부른다. 결정화 온도는 유리 구조내에서 결정이 생성되는 온도로 안정한 결정형으로 전환하기 때문에 발열 peak가 나타난다.

SrF₂와 CaF₂는 유리 제조시 분상(phase separation)과 실투(devitrification)를 쉽게 유발하기 때문에 제조된 유리는 유백색으로 불투명 또는 반투명하지만 XRD 상에는 비정질이다. Weyl 과 Marboe(1960)에 의하면 [SiO₄]⁴⁻ group에 불소이온이 첨가되면 Si⁴⁺ 이온의 차폐도는 낮아지고, 나머지 O²⁻ 이온은 보다 더 강하게 결합되기 때문에 SiF₄ 형성을 위해 필요한 불소의 결합은 어려워진다. 또한 O²⁻와 F의 이온반경이 유사하여 이온이 바뀌게되면 F는 1가이기 때문에 O²⁻처럼 다리역할을 하지못하여 network을 깨고 silicate system을 분해시켜 용액의 점도를 저하시키고, 분상과 결정화를 유발시키며 표면장력도 저하시키기 때문에 유백화에 영향을 미친다. 따라서 이러한 유백화를 방지하기 위해서는 용액을 급냉시켜야 한다.

(3) 용출 실험

모든 조성에서 불소 이온 용출량은 처음 0.5 시간에 가장 많은 양의 불소를 용출하여 총 누적합의 약 90%가 용출되었다. 초기 용출은 시편의 표면적과 관련이 있고 지속적인 불소 이온의 용출은 시편 내부와 관련이 있다. 본 연구에서 사용된 유리시편은 38 μm 이하의 입자로 표면적이 매우 크므로 초기 용출에 크게 의존하며, 따라서 0.5 시간 동안의 불소 용출량이 총 누적합의 대부분을 차지하는 것이다. 이러한 용출 경향은 다른 연구자들의 결과와도 동일한 경향을 보이는 것으로(Crips 등, 1974; Crips 등, 1976), 초기의 glass filler의 높은 부식성과도 연관된다(Crips 등, 1975).

조성 변화에 따른 불소 이온의 용출량 변화는 SiO_2 의 함유량이 증가할수록 불소 이온의 용출량이 감소하였고, C0.05S0.45의 경우 용출량이 가장 적었다. 이는 유리내부에서 불소의 함유량이 증가할수록 불소의 용출량이 증가하였다고 볼 수 있으나, SiO_2 의 함유량이 증가할수록 구조가 강화되어 양이온이 불소 이온과 강하게 결합되어 불소 용출량이 감소하였고 CaF_2 를 첨가한 C0.05S0.45의 경우 용출량이 감소하는 것을 확인함으로써 용출량의 변화는 함유량에 의존하기 보다는 유리구조 변화에 기인하는 것을 알 수 있다. SiO_2 의 함유량이 증가할수록 유리의 망목구조가 더욱 강화되어 화학적 내구성은 증가하며, 알칼리와 OH에 의해서만 침식되는데 이것 역시 적은 양이다(Miloš B. Volf, 1984). SiO_2 의 함유량이 같은 S0.50과 C0.05S0.45를 비교해보면 C0.05S0.45의 용출량이 상당히 적은 것을 알 수 있는데, 이는 Ca^{2+} 가 Sr^{2+} 보다 전장결합강도가 크기 때문이다. 또한 칼슘은 유리의 물, 알칼리, 그리고 산에 대한 화학적 내구성이 증대시키며, 알칼리 용액에 의한 유리의 침식을 억제한다. Hörsted-Bindslev와 Larsen (1990)은 재래형 및 금속강화형 글라스 아이오노머 시멘트를 증류수에 침적하여 24 시간 후 15 ppm 이상의 불소 용출과 시간 경과에 따른 용출량의 감소를 확인하였으며, Momoi와 McCabe(1993)는 재래형 글라스 아이오노머 시멘트의 경우 불소 이온이 기질에 균일하게 분포하여 지속적으로 불소를 유출하나 광중합형의 경우 친수성의 HEMA가 수분을 흡수하여 불소 이온의 확산을 용이하게 하여 광중합형의 경우도 불소 용출에는 문제가 없다고 하였다. Seppä 등(1993)은 글라스 아이오노머 시멘트의 불소 섭취·유리에 대한 저장능을 규명하였으나, 유리구조내에서의 확산 및 재유출에 대한 기전은 규명하지 못하였다.

양이온의 용출 실험에서도 이와 같은 경향을 볼 수

있는데, 단지 용출량이 원료 함유량에 의존한다면 S0.40의 경우 Si^{4+} 의 용출량이 가장 많아야 하지만 S0.60이 용출량이 가장 큰 것으로 보아 함유량보다는 유리 내부 구조 변화에 의존하는 것을 알 수 있다. 따라서 C0.05S0.45 시편의 경우가 양이온 용출량이 가장 적었는데, 이는 Sr^{2+} 가 전장결합강도가 큰 Ca^{2+} 로 대체되면서 유리 내부의 구조가 강화되어 유리의 화학적 내구성이 증대됐기 때문이다. 또한, 시편이 증류수에 침적되면서 유리 불소가 용출됨에 따라 구조가 파괴되고 양이온이 용출되는 것으로 보인다. 각 양이온의 용출량을 비교해보면 Ca^{2+} 나 Sr^{2+} 이온의 경우 H^+ 와 이온 교환되며 용출되나 Si^{4+} 이온의 경우 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ tetrahedra 구조로 용출됨으로(Cable와 Parker, 1992) 2가 양이온에 비해 Si^{4+} 이온의 용출량이 적다. 양이온 용출의 경우도 불소 이온의 용출과 마찬가지로 초기 용출이 많고 그 후 용출속도가 감소하는 경향을 볼 수 있는데 전체적인 용출이 초기 용출, 즉 표면에서의 용출에 의존한 것이다. 유리는 그 자체가 Si-O 망목구조로 이루어져 있으며 공동내에는 Ca^{2+} 이온과 같은 수식 이온들이 들어있다.

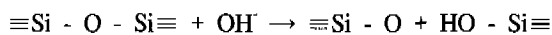
H^+ 이온과 산성의 망목구조간의 반응은 우선 무시할 수 있는데 이것은 각 구조단위가 망목구조에 강하게 결합되어 있어 실제로 이동 가능성이 없기 때문이다. 이와는 반대로 망목수식이온은 공동에서 공동으로 이동하거나 공동에 인접한 주변 용액으로 녹아 들어갈 수 있는 어느 정도의 이동로가 있다. 물론 이 확산과정에서 좁은 영역내에서의 전기적 중성조건은 항시 충족되어야 하며, 이것은 유리 내부중 양이온의 무질서한 이동에 의하여 이루어지는 반면 유리-용액간의 경계면에서는 망목수식이온 자리에 H^+ 이온이 치환된다. 즉, 이온교환이 일어나고 유리는 알칼리함량이 빈약해지는데 이러한 현상을 알칼리용출이라고 한다. 알칼리용출 기구는 다수 연구되었고 유리 표면에서는 확산법칙에 따라 알칼리 농도가 증가되므로, 간단하지만 대개의 경우 알칼리 용출시 유리 표면에 겔층이 형성되며 더 이상 확산기구가 적용되지 않는다. 이와같은 겔층은 알칼리양이 빈약하며 내부쪽으로 뚜렷한 경계를 이룬다.

H^+ 이온이 물에서 유리입자에 들어가 표면에 고농도의 수소이온이 존재하게 되면 silica network이 깨지기 시작하며 이러한 구조 파괴로 이온이 용출된다. 초기 표면에서의 용출은 이온 교환에 의한 것이며 양이온과 수소 이온의 이온 교환에 의해 양이온이 용출되고, 불소 이온과 OH 이온의 이온 교환에 의해 불소 이온이 용출된다. 따라서 불소가 초기 용출 후 용출속도가 감

소하는 것은 표면에 OH 이온이 흡착되어 유리내부의 불소가 용출되는 것을 방해하기 때문이다. 유리의 산-염기 반응 후 불소이온의 초기 용출은 시작되며 지속적인 불소 용출로 충전제 주위의 2차 우식을 억제한다. Fukazawa 등(1987, 1990)은 glass filler 표면과 주변용액의 이온농도 차이에 의해 이온이 이동하여 용해반응이 진행된다고 하였고, 시편 두께 변화에 따른 원소들의 용출량 변화는 큰 차이가 없다고 하였다. 또한 산완충 용액에서 글라스 아이오노머 시멘트의 용해도는 기질의 구조, 수소 이온의 농도 및 양이온의 확산에 영향을 받으며 시편의 두께와는 무관하다고 하였다. 따라서 용해도는 용액과 접하는 표면적에 비례한다고 할 수 있다.

용해도를 측정된 결과 이온의 용출과 유사한 경향을 보였다. 이는 유리의 성분이 용출되면서 무게가 감소하는 것이며, 특히 불소이온의 용출보다는 양이온의 용출곡선과 유사한 경향을 나타내는 것을 알 수 있는데, 이는 원자량이 큰 양이온이 용출되며 무게감량에 크게 기여한 것으로 보인다. Forss(1993)는 젖산용액에서 글라스 아이오노머 시멘트의 기질형성체인 칼슘 및 알루미늄 이온의 용해가 산도에 영향을 받으며 수분 흡수로 무게는 증가할 수도 있다고 하였다. SiO₂가 증가할수록 화학적 내구성은 증가하여 용해도는 감소하였고, 칼슘이 첨가된 경우 화학적 내구성이 급격히 증가하여 가장 낮은 용해도를 보였다.

용출액의 pH를 측정된 결과 증류수는 약산성인데 반하여 용출 초기부터 약염기성을 나타내며, 용출시간이 지남에 따라 pH가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 유리가 물에 침식되어 표면의 알카리 이온과 증류수의 H⁺ 이온간에 이온교환이 일어나 H⁺ 이온 감소를 초래하여 용출액이 염기성으로 되어 망목구조의 붕괴, 즉 유리를 용해시킨다. 유리에 물을 접촉시키면 우선 초기에 유리 표면으로부터 알카리 이온의 선택적 용출이 일어나고, 표면에는 Si-OH가 풍부한 층이 형성된다. 알카리 이온의 용출에 의해 수종의 OH에 의한 Si-O-Si 결합이 절단되고 Si-OH가 풍부한 표면층 전체가 붕괴, 용출하여 새롭게 노출된 표면으로부터 알카리 이온의 선택적인 용출이 일어나는 과정이 반복된다. 염기성 용액에 의한 유리의 침식은 염기성 용액중의 OH 이온이 망목구조와 다음과 같은 반응을 일으켜 발생한다.



즉, 망목구조의 붕괴가 일어나며 적절한 조건하에서는 저분자, 용해성 규산 음이온을 형성하는데, 이것은

곧 유리의 완전 용해를 의미한다. 이 과정은 순수한 화학반응으로 제반규칙이 적용되며 유리의 용해도가 pH 값의 증가에 따라 상승함을 의미한다. 이와 동시에 용해량은 시간에 따라 비례적으로 증가함이 실험적으로 입증되었다.

이것으로서 수분에 의한 침식은 용출은 몇 개의 용출기구의 종합으로 나타나며, 이는 조성과 온도에 의하여 결정된다. 이것은 조성 변화에 따른 pH의 변화에서도 알 수 있는데 S0.60의 경우 pH가 가장 높았고 용해도가 감소할수록 pH는 낮았다. 이는 용출량이 많을수록 H⁺ 이온과 양이온간의 이온교환량이 증가하기 때문에 증류수의 H⁺ 이온량이 감소하여 용출액의 pH가 증가하는 것을 알 수 있다. 그 후 물이 염기성으로 변하고 망목구조의 붕괴를 초래하여 유리를 용해시키지만 일반적으로 저온과 단시간에는 이온교환이 지배적이다(Doremus와 El-Shamy, 1967).

결 론

조성 변화에 따라 제조된 불소함유 유리에 대하여 용해도, 불소이온 용출량, 용출된 양이온의 확인 및 용출량, 용출액에 대한 pH 측정을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. SiO₂의 함량이 35 mol% 이상의 모든 조성에서 유리 질이 형성되었다. SiO₂의 함량이 증가할수록 용출량이 감소하였고, CaF₂가 첨가되면 용출량이 급격히 감소하였으며, 이는 유리구조 강화에 기인한 것이다.
2. 불소 이온은 처음 0.5 시간동안 약 30~53 ppm이 용출되었으며, 초기 용출후 용출 속도가 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 시편의 표면적이 매우 컸으며, 용출시간이 짧았으므로 전체적인 용출이 이온교환에 의한 것이기 때문이다.
3. Ca²⁺, Sr²⁺와 Si⁴⁺의 양이온이 용출되었고, 용출량은 0.5 시간동안 각각 12 ppm, 75~98 ppm, 20~70 ppm을 나타내었으며, 그 후 용출속도가 감소하는 경향을 나타내었다.
4. 용해도는 처음 0.5 시간에 약 20~40%, 그 후 2.5시간동안 45~60%이었으며 이는 양이온의 용출과 유사한 경향을 보였다.
5. 용출액의 pH는 8.2에서 9.8의 약염기성을 나타내었으며, 이는 불소이온보다 양이온의 용출량이 많았기 때문에 알카리이온의 용출로 인하여 용출액이 약염기성을 나타내는 것이다.

이상의 결과로 glass filler의 조성 변화에 따른 불소 유리량의 변화를 확인할 수 있었는데 이는 유리내부 구조의 변화에 기인한 것으로 보이며, 양이온의 용출량의 변화에서도 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Cable M, Parker JM(1992). High-Performance Glasses. Chapman and Hall 166.
- Cranfield M, Kuhn AT, Winter GB(1982). Factors relating to the rate of fluoride-ion release from glass-ionomer cement. *J Dent* 10(4):333-341.
- Crisp S, Ferner AJ, Lewis BG, Wilson AD(1975). Properties of improved glass-ionomer cement formulations. *J Dent* 3:125.
- Crisp S, Lewis BG, Wilson AD(1976). Glass ionomer cements: Chemistry of erosion. *J Dent Res* 55:1032.
- Crisp S, Wilson AD(1974). Reactions in glass ionomer cement II.: An infrared spectroscopic study. *J Dent Res* 53:1414.
- Doremus RH, El-Shamy TMM(1967). Reactions of glasses with aqueous solutions. *J Am Cer Soc* 50:1-8.
- Fors H(1993). Release of fluoride and other elements from light-cured glass ionomers in neutral and acidic conditions. *J Dent Res* 72:1257-1262.
- Fukazawa M, Matsuya S, Yamane M(1987). Mechanism for erosion of glass-ionomer cements in an acid buffer solution. *J Dent Res* 66:1770-1774.
- Fukazawa M, Matsuya S, Yamane M(1990). Mechanism for erosion of glass-ionomer cements in organic-acid buffer solutions. *J Dent Res* 39:1175-1179.
- Hörsted-Bindslev P, Larsen MJ(1990). Release of fluoride from conventional and metal-reinforced glass-ionomer cements. *Scand J Dent Res* 98:451.
- Kim YJ, Kim CW(1988). A study on the solubility of glass ionomer cement luting cements. *J Korean Res Soci Dent Mater* 15:73 (in Korean).
- Lee WS, Min BS, Choi HY, Park, SJ(1988). An experimental study on bond strength of glass ionomer cement to dentin surface following acid treatment. *J Korean Assoc Cons Dent* 13:123 (in Korean).
- Lim HN, Kim CW(1983). A comparative study on the characteristics of luting glass ionomer cements. *J Korean Res Soci Dent Mater* 10:31 (in Korean).
- Mathis RS, Ferracane JL(1989). Properties of a glass ionomer/resin-composite hybrid materials. *Dent Mater* 5: 355-358.
- Miloš B. Volf(1984). Chemical approach to glass. New York, 155.
- Momoi Y, McCabe JF(1993). Fluoride release from light-activated glass ionomer restorative cements. *Dent Mater* 9:151.
- Retief DH, Bradley EL, Denton JC et al.(1984). Enamel and cementum fluoride uptake from a glass ionomer cement. *Caries Research* 18:250-257.
- Seppä L, Fross H, Ogaard B(1993). The effect of fluoride application on fluoride release and the antibacterial action glass ionomers. *J Dent Res* 72:1310.
- Wesenberg G, Hals E(1980). The in vitro effect of a glass ionomer cement on dentine and enamel walls. *J Oral Rehabil* 7:35-42.
- Weyl WA, Marboe EC(1960). Conditions of glass formation among simple compounds. *Glass Ind* 41:429-433.
- Wilson AD, Kent BE(1972). A new translucent cement for dentistry. *Brit Dent J* 132:133-135.