# 에탄올의 첨가가 치과용 접착제의 효율에 미치는 영향

조선대학교 치의학전문대학원 [1]치과보존학교실, [2]치과보철학교실

민정범[1] · 김희중[2]

본 연구에서는 과수분 상태에서 두단계 산부식 접착제를 적용할 때 부가적으로 에탄올을 첨가하였고 이러한 에탄올의 첨가가 접착제의 효율에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 접착제의 효율을 평가하기 위해 잔존 휘발성분의 양을 측정하고 접착제의 상변화를 관찰하였으며 전환율과 미세인장 결합강도를 측정하였다. 접착제 10 μl만을 사용한 1군, 증류수 3 μl에 접착제 10 μl를 적용한 2군, 그리고 여기에 부가적으로 100% 에탄올을 1 μl에서 6 μl까지 1 μl씩 단계적으로 추가한 6개의 실험군을 포함하여 총 8개의 실험군으로 분류하였다. 슬라이드 글라스 위에서 10초, 30초, 60초 동안 공기건조하고 잔존 휘발성분의 양을 측정하였다. 또한 각 실험군의 실험조건에 따라 미세인장 결합강도와 전환율을 측정하였다. 모든 실험값은 one-way ANOVA와 Tukey HSD test를 사용해 95% 유의수준에서 통계적으로 분석하였다. 이 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다. 잔존 휘발성분의 양에 있어서 1군을 제외한 다른 모든 실험군들에서 공기건조 시간이 증가할수록 양이 감소하였고, 2군, 3군, 4군 보다 5군, 6군, 7군이 더 낮았다 ($p < 0.05$). 5군, 6군에서 공기건조 시간이 증가함에 따라 전환율이 증가하였다 ($p < 0.05$). 5군, 6군, 7군에서 공기건조 시간이 증가함에 따라 미세인장 결합강도가 증가하였다 ($p < 0.05$). 광학현미경 관찰에서5군, 6군, 7군, 8군에서 공기건조 시간이 증가할수록 상분리가 소실되는 상이 관찰되었다. 이에 과수분 상태에서 두단계 산부식 접착제에 부가적으로 에탄올을 첨가하는 것은 수분을 제거하고 접착효율을 높이는데 효과적인 것으로 사료된다.

**주요어**: 상분리 현상, 전환율, 에탄올첨가, 미세인장결합강도 (**구강회복응용과학지** 2011:27(2):161~174)

## 서 론

치과용 상아질 접착제의 개발과 발전 경향들 중의 하나는 접착과정의 통합에 의한 단순화이다. 접착제 중에서 이런 단순화의 첫 모델이 이단계 산부식 접착제이다. 이단계 산부식 접착제는 산부식을 위한 인산과 친수성 프라이머와 소수성 접착레진이 혼합된 접착제로 구성된다. 이 접착제의 특징은 기존의 다단계 산부식 접착제보다 탈회된 상아질의 건조와 습윤상태에 더욱 민감하게 영향을 받는다는 점이다.[1-4] 다단계 접착제는 친수성 프라이머에 의해 수축된 상아질 콜라겐 섬유의 재팽창이 가능하지만,[5] 두단계 산부식 접착제는 수축된 콜라겐 섬유의 재팽창이 제한되며 결국 결합강도는 감소하게 된다.[1-4] 이런 이유로 상아질에서 두단계 산부식 접착제를 사용할 때는 습윤 접착술 (wet bonding technique)이 요구된다.[6]

습윤접착술은 탈회된 상아질 표면에 일정 양의 수분을 잔존시켜 노출된 콜라겐 섬유들이 팽

교신저자: **김희중**
조선대학교 치의학전문대학원 보철학교실, 광주광역시 동구 서석동 421
Fax: 062)220-3820, E-mail: khjdds@chosun.ac.kr
원고접수일: 2011년 01월 22일, 원고수정일: 2011년 02월 15일, 원고채택일: 2011년 06월 25일

창된 상태에서 단량체가 섬유들 사이의 공간 내로 잘 확산될 수 있도록 유도하는 술식이다.[7] 이때 수분은 콜라겐 섬유들 사이의 수소결합을 끊어 콜라겐 섬유들을 지탱하고 팽창된 상태를 유지하는데 중요한 역할을 한다.[8] 이런 이유로 습윤상태의 유지는 필수적이며 임상에서는 가볍게 공기건조를 시키거나 blot dry 방법 등이 이용되고 있다.[1] 하지만 적정량의 습윤상태를 조절하고 유지하는 것은 매우 민감하고 어려운 과정이다.[9,10] 실제로 임상에서 탈회된 상아질의 과건조를 피하기 위해 과량의 수분을 남기게 되는 경우가 많다. 이런 경우 상아세관액의 흐름이 증가하고[4], 상아세관의 폐쇄는 힘들어지며[11], 접착제의 투과성이 높아진다.[12] 결국 과량의 수분이 수포를 형성하고 결합강도를 감소시키는 'overwet' 현상을 일으킨다.[12] 많은 양의 수분이 잔존하는 경우에 접착제의 흡수와 용해가 증가하고 접착제의 물리적인 성질은 약화된다.[13] 또한 접착층에 잔존하는 수분은 nanoleakage를 야기시켜 교원섬유를 가수분해시키고 접착의 내구성을 저해하는 요인이 된다.[14]

수분은 강한 수소결합을 갖는 극성 용매로 콜라겐 섬유의 팽창과 유지에 중요한 역할을 하지만, 이로 인해 끓는점이 높아지고 증기압은 낮아져 제거가 어려우며, 높은 유전상수 (dielectric constant)로 인해 소수성 단량체와 잘 섞이지 않아 접착제 내에서 상분리 현상 (phase separation phenomenon)을 일으킬 수 있다.[15] 이러한 이유 때문에 수분은 에탄올이나 아세톤과 같은 다른 용매와 함께 사용된다.[16] 에탄올은 극성 용매이지만 유전상수가 낮아 용매로 많이 사용되며,[15] 수분에 비해 끓는점이 더 낮고 증기압은 더 높아 제거가 더 쉽다. 더욱이 수분과 에탄올의 혼합물은 공비혼합물을 형성하여 증발이 용이하다.[15] 이러한 현상은 수분과 에탄올 사이에서 형성된 수소결합이 이상적인 혼합물의 증기압 곡선인 라울의 법칙 (Raoult's law)을 상회하는 증기압 곡선을 갖는 positive azerotrope의 형성을 통해 일어난다.[15] 또한 에탄올은 콜라겐 섬유를 경직시켜 에탄올이 증발된 후에도 섬유구조의 붕괴를 억제한다.[17] 이러한 에탄올의 특성으로 인해 현재 치과용 접착제에서 에탄올을 용매로 널리 사용하고 있으며, 에탄올을 이용해 수분을 제거하는 방법도 시도되고 있다.[18]

그러나 접착제 내 용매의 양의 변화는 접착제의 전환율에 영향을 미칠 수 있다.[19,20] 전환율은 접착제의 기계적, 물리적 그리고 생체적합성에 영향을 미치는 중요한 요소이다.[21,22] 용매의 양이 증가할 때, 단량체 사이의 공간을 용매가 차지하게 되며 중합체로의 성장을 제한하며 상대적으로 단량체가 희석되며 결합강도가 감소하는 결과를 초래한다.[21,22] 그러므로 용매의 양의 증가할 경우 용매가 전환율과 결합강도에 미치는 영향이 고려되어야 한다.

과수분 상태는 임상의가 자주 직면하는 상황이며 잔존하는 수분은 결합강도와 접착의 내구성을 저해한다.[13,14] 그러나 수분의 화학적인 특성으로 인해 치면에서 수분을 제거하는 것은 매우 어렵다. 이에 본 연구에서는 과수분 상태에서 두단계 산부식 접착제를 적용할 때 부가적으로 에탄올을 첨가하였고 이러한 에탄올의 첨가가 접착제의 효율에 미치는 영향을 평가하고자 하였다. 접착제의 효율을 평가하기 위해 잔존 휘발성분의 양을 측정하고 접착제의 상변화를 관찰하였으며 전환율과 미세인장 결합강도를 측정하였다.

## 연구재료 및 방법

### 1. 실험 재료

본 연구에서는 에탄올을 용매로 사용하는 두단계 산부식 접착제인 OptiBond Solo Pus (Kerr, Orange, CA, USA)가 사용되었으며, 복합레진으로는 Filtek Z250 (3M ESPE, St. Paul, MN, USA)가 사용되었다. 부가적으로 첨가된 에탄올로는 100%의 무수 에탄올이 이용되었다. 이들의 각 구성 성분은 Table Ⅰ에 나타나 있다.

Table 1. Materials used in this study

| Materials (manufacturer) | Composition | Specific gravity ($H_20$=1) | Batch Number |
|---|---|---|---|
| OptiBond solo plus (Kerr, Orange,CA,USA) | Etchant : 37% $H_3PO_4$<br>Adhesive : Bis-GMA, HEMA, GDMA, GPDM, CQ, ODMAB, BHT, filler, coupling factor 174, ethanol (20-25%) | 1.45 | 3182430<br>3089661 |
| Filtek Z250 (3M ESPE, St.Paul,MN,USA) | TEG-DMA, UDMA, Bis-EMA, Zirconia/silica filler | | 8NBJ |
| Ethanol (Merck, Darmstadt,Germany) | 100% Absolute ethanol | 0.789 | |

Bis-GMA : bisphenol A diglycidyl methacrylate, HEMA : 2-hydroxyethyl methacrylate,
GDMA : glycerol dimethacrylate, GPDM : glycerol phosphate dimethacrylate, CQ : camphorquinone,
ODMAB : 2-(ethylhexyl)-4-toluidine, BHT : butylhydroxytoluene,
TEG-DMA : triethylene glycol dimethacrylate, UDMA : urethane dimethacrylate,
Bis-EMA : ethoxylated bisphenol A glycol dimethacrylate

## 2. 실험군의 분류

수분의 영향이 없는 상태의 접착제 10 μl 만을 사용한 1군, 과수분 상태를 재현하기 위해 증류수 3 μl를 적용한 후 접착제 10 μl를 적용한 2군, 그리고 여기에 부가적으로 100% 에탄올을 1 μl에서 6 μl까지 1 μl씩 단계적으로 추가한 3군에서 8군까지의 총 8개의 실험군으로 분류되었다(Table Ⅱ).

Table Ⅱ. Group classification according to adhesive procedures

| Group | Adhesive procedures |
|---|---|
| 1 | Only Adhesive 10 μl |
| 2 | Distilled water 3 μl + Adhesive 10 μl |
| 3 | Distilled water 3 μl + Adhesive 10 μl + 100% Ethanol 1 μl |
| 4 | Distilled water 3 μl + Adhesive 10 μl + 100% Ethanol 2 μl |
| 5 | Distilled water 3 μl + Adhesive 10 μl + 100% Ethanol 3 μl |
| 6 | Distilled water 3 μl + Adhesive 10 μl + 100% Ethanol 4 μl |
| 7 | Distilled water 3 μl + Adhesive 10 μl + 100% Ethanol 5 μl |
| 8 | Distilled water 3 μl + Adhesive 10 μl + 100% Ethanol 6 μl |

### 3. 잔존 휘발성분의 양 측정

먼저 24 ℃의 외기온도 하에서 슬라이드 글라스 (76 mm X 26 mm, 1 mm in thickness, Marienfeld, Paul Marienfeld GmbH & Co., Lauda-Königshofen, Germany)의 무게 (S wt)를 정밀저울 (Libror AEX-200B, Shimadzu, Japan, 0.1 mg)을 사용하여 측정하였다. 이후에 슬라이드 글라스 위에 각각의 실험군의 실험조건에 따라 증류수, 접착제 그리고 에탄올을 micropipette (Discovery, HTL, Warsaw, Poland)을 사용하여 차례로 적용한 후 다시 무게를 측정하였고, 이 무게에서 슬라이드 글라스의 무게를 빼어 전체 양 (T wt)을 산출하였다.

공기건조 시간에 따른 잔존 휘발성분의 양을 측정하기 위하여 hair dryer를 사용해 6 m/s의 속도로 10초, 30초, 60초로 나누어 공기건조를 시행하였으며 건조 직후 무게를 측정하였고 마찬가지로 슬라이드 글라스의 무게를 빼어 공기건조 후의 양 (A wt)을 산출하였다. 공기 건조가 끝난 시편은 암실 상태의 dry oven에 48시간 동안 보관하여 휘발성분이 완전히 증발된 후 전체 무게가 일정해질 때까지 기다린 다음 최종 무게 (C wt)를 측정하였다. 각 실험군의 실험조건 하에서 상기 과정을 5회 반복하였으며, 다음의 식에 따라 잔존 휘발성분의 양을 산출하였다.

전체 비휘발성분 (non-volatile part)의 양 (NVP wt) = C wt - S wt

전체 휘발성분 (volatile part)의 양 (VP wt) = T wt - NVP wt

잔존 휘발성분 (remaining volatile part)의 양 (RVP wt) = A wt - NVP wt

### 4. 미세인장 결합강도 측정

저속 diamond saw (Isomet, Buhler Ltd, Lake Bluff, IL, USA)로 발거된 제3대구치의 교합면측 법랑질을 제거하여 상아질을 노출시키고 #600 grit SiC paper로 연마하였다. 노출된 상아질 표면을 37% 인산으로 15초 동안 산부식하였다. 5초 동안 수세하고 탈회된 상아질의 습윤상태를 유지하기 위해 blot dry를 시행하였으며, 실험군의 실험조건에 따라 증류수, 접착제, 에탄올을 micropipette (Discovery, HTL, Warsaw, Poland)을 이용하여 적용하였다. 마이크로 브러쉬를 이용해 가볍게 문지르고 10, 30, 60초로 나누어 위와 동일한 방법으로 공기건조한 후 Spectrum 800 (Dentsply Caulk, Milford, DE, USA)을 사용하여 600 mW/cm$^2$의 광강도로 20초 동안 광조사하였다. 이후에 A3 색조의 Z250 (3M ESPE, St. Paul, MN, USA)를 이용해 2 mm 이하의 두께로 적층하고 각각 20초 동안 광중합하였다. 시편들은 결합강도 측정 전에 37℃ 증류수에서 24시간 동안 보관하였다.

미세인장 결합강도의 측정을 위해 저속 diamond saw (Isomet, Buhler Ltd, Lake Bluff, IL, USA)를 사용하여 시편을 치아 장축을 따라 1 mm 두께의 slab으로 절단하고 이를 다시 수직 절단하여 1 mm$^2$의 단면적을 갖는 막대형 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 미세인장 결합강도 측정을 위한 jig에 cyanoacrylate adhesive (Zapit, Palladium, USA)를 이용하여 부착한 후 Microtensile tester (Bisco Inc., Schaumberg, IL, USA)에서 0.5 mm/min의 crosshead speed로 인장력을 가해 결합강도를 측정하였다 (Fig. 1).

### 5. 전환율 측정

Fourier 변환 적외선 분광기 (Nicolet 6700 FTIR, Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 이용하여 전환율을 측정하였다. 먼저 슬라이드 글라스 위에 실험조건에 따라 증류수, 접착제, 에탄올을 micropipette (Discovery, HTL, Warsaw, Poland)을 이용하여 적용하고 공기건조를 시행하였다. 분광기의 ZnSe ATR cystal 위에 용액이 crystal과 접촉하게 한 다음 먼저 중합 전의 파장대별 흡수도를 측정하였다.[23] 슬라이드 글라스

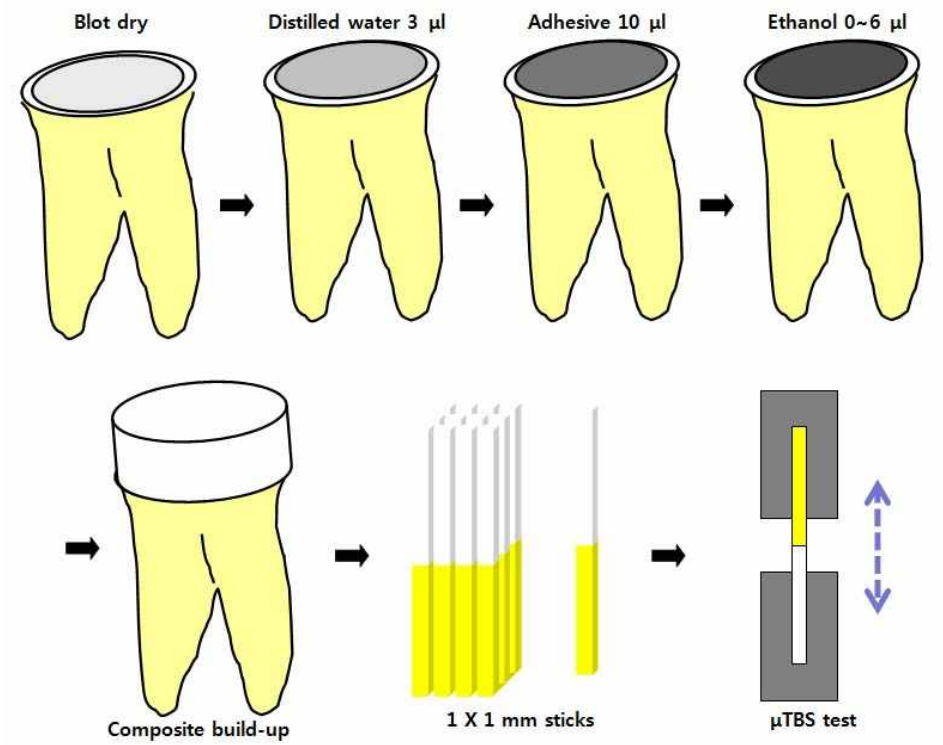


Fig. 1. Schematic procedures of μTBS test.

위로 Spectrum 800 (Dentsply Caulk, Milford, DE, USA)을 사용하여 600 mW/cm$^2$의 광강도로 20초 동안 광조사하고 중합 후의 파장대별 흡수도를 측정하였다 (Fig. 2). 해상도는 4 cm$^{-1}$ 단위로 하였으며 32회 scan 하여 평균치를 기록하였다. 각 실험조건 하에서 상기 과정을 5회 반복하였다.

전환율은 지방족 탄소이중결합 (aliphatic C=C)과 방향족 탄소이중결합 (aromatic C=C)의 흡수도를 각각 1636 cm$^{-1}$과 1608 cm$^{-1}$ 에서 측정한 후 다음의 식을 이용하여 전환율을 계산하였다.[24]

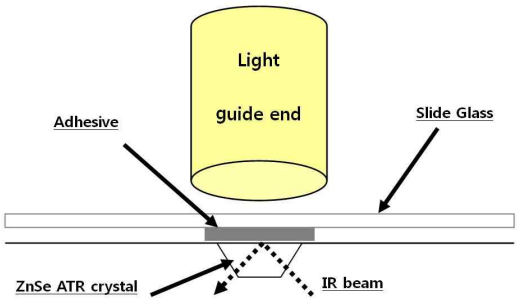


Fig. 2. Schematic presentation of ATR element in FTIR spectrometer.

$$\text{Degree of Conversion (\%)} = \frac{\text{polymer aliphatic C=C abs. / polymer aromatic C=C abs.}}{\text{monomer aliphatic C=C abs. / monomer aromatic C=C abs.}} \text{ X } 100$$

### 6. 광학현미경 관찰

슬라이드 글라스 위에 실험조건에 따라 증류수, 접착제, 에탄올을 적용하고 혼합한 후 공기건조를 시행하였다. 혼합된 용액의 상태를 평가하기 위해 광학현미경 (Olympus BX41TF, Tokyo, Japan)을 이용하여 100배의 배율로 관찰하였다.

### 7. 통계 분석

측정된 잔존 휘발성분의 양, 전환율 그리고 미세인장 결합강도의 실험값을 유의수준 95%에서 one-way ANOVA와 Tukey HSD test를 이용하여 통계적으로 분석하였다.

## 결 과

각 실험군에서 10초, 30초, 60초 동안 공기건조 후 측정된 잔존 휘발성분의 양은 Table Ⅲ, Fig. 3에 나타나 있다. 잔존 휘발성분의 양에 있어서 1군은 공기건조 시간이 증가할수록 통계학적으로 유의하게 감소하지 않았지만 ($p>0.05$), 그 외의 다른 군들에서는 통계학적으로 유의하게 감소하였다 ($p<0.05$) (Table Ⅲ). 각 군들간의 비교 시 각 건조 시간 모두에서 2군, 3군, 4군 보다 5군, 6군, 7군이 통계학적으로 유의하게 더 낮은 양을 나타내었다 ($p<0.05$) (Table Ⅲ).

각 실험군에서 10초, 30초, 60초 동안 공기건조 후 측정된 전환율의 값은 Table Ⅳ, Fig. 4에 나타나있다. 1군, 2군, 3군, 4군, 7군, 8군에서는 공기건조 시간이 증가함에 따라 통계학적으로 유의성 있는 전환율의 변화는 관찰되지 않았다 ($p>0.05$) (Table Ⅳ). 그러나 5군과 6군에서는 공기건조 시간이 증가함에 따라 통계학적으로 유

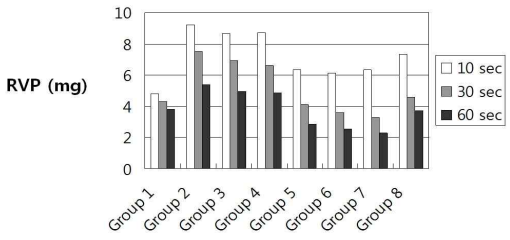


Fig. 3. The weight of Remaining Volatile Part (RVP) for each Experimental Group by different air-drying times.

Table Ⅲ. Amount of Remaining Volatile Part (RVP) for each Experimental Group by different air-drying times (mg)

| | Group 1 | Group 2 | Group 3 | Group 4 | Group 5 | Group 6 | Group 7 | Group 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Air-dry for 10 sec | 4.80±1.2 aA | 9.22±0.67 aB | 8.66±0.57 aBD | 8.70±1.12 aBE | 6.34±0.77 aCDE | 6.12±2.40 aCD | 6.34±1.05 aCDE | 7.30±1.20 aBCE |
| Air-dry for 30 sec | 4.30±1.14 aA | 7.52±0.64 bB | 6.90±0.53 bB | 6.62±1.10 bB | 4.10±0.75 bA | 3.58±1.10 bA | 3.30±0.59 bA | 4.58±1.00 bA |
| Air-dry for 60 sec | 3.78±1.21 aAD | 5.38±0.36 cB | 4.94±0.88 cAB | 4.86±0.75 cAB | 2.84±0.52 cCD | 2.54±0.46 bCD | 2.28±0.55 bC | 3.72±0.51 bACD |

Mean±SD

Same lower case letter indicates no statistical difference among air-drying times ($p>0.05$).Samecapital letter indicates no statistical difference among groups ($p>0.05$).

Table Ⅳ. Degree of Conversion (DC) for each Experimental Group by different air-drying times (%)

| | Group 1 | Group 2 | Group 3 | Group 4 | Group 5 | Group 6 | Group 7 | Group 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Air-dry for 10 sec | 52.90±5.33 aA | 37.60±10.17 aB | 18.52±7.446 aC | 28.09±5.45 aBC | 35.89±3.33 aB | 27.41±6.47 aBC | 24.51±8.10 aBC | 24.00±7.53 aBC |
| Air-dry for 30 sec | 53.96±7.75 aA | 33.10±10.29 aBC | 28.22±5.33 aCD | 24.97±6.45 aCD | 45.29±8.85 acAB | 26.85±3.47 aC | 26.12±6.54 aC | 17.00±3.61 aCD |
| Air-dry for 60 sec | 55.49±4.97 aA | 25.12±12.14 aBD | 23.67±13.90 aBD | 27.99±2.74 aBD | 46.96±2.32 cAC | 38.07±2.03 bBC | 29.84±2.31 aBD | 19.02±7.39 aD |

Mean±SD

Same lower case letter indicates no statistical difference among air-drying times ($p$>0.05).

Samecapitalletterindicatesnostatisticaldifferenceamonggroups($p$>0.05).

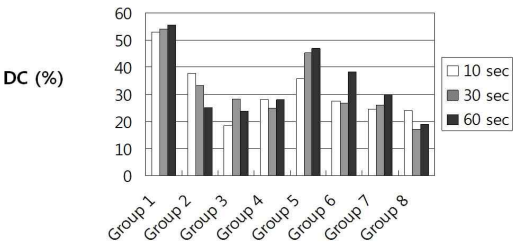


Fig. 4. Degree of Conversion (DC) for each Experimental Group by different air-drying times.

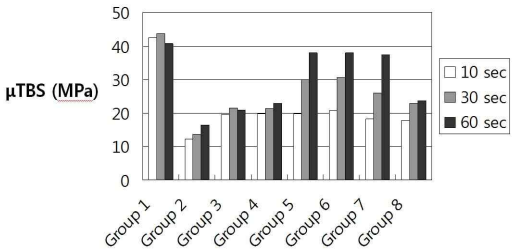


Fig. 5. Microtensile Bond Strength (μTBS) for each Experimental Group by different air-drying times.

의하게 전환율이 증가하였다 (p<0.05) (Table Ⅳ). 10초 건조 시 1군이 다른 군들보다 통계학적으로 유의하게 높은 전환율을 나타내었으며 (p<0.05) (Table Ⅳ), 30초와 60초 건조 시 1군이 가장 높은 전환율을 보였으나 5군과 통계학적으로 유의한 차이는 나타나지 않았다 (p>0.05) (Table Ⅳ).

각 실험군에서 10초, 30초, 60초 동안 공기건조 후 측정된 미세인장 결합강도의 값은 Table Ⅴ, Fig. 5에 나타나있다. 1군, 2군, 3군, 4군, 8군에서는 공기건조 시간이 증가함에 따라 통계학적으로 유의성 있는 미세인장 결합강도의 변화는 관찰되지 않았으나 (p>0.05), 5군, 6군, 7군에서는 통계학적으로 유의하게 미세인장 결합강도가 증가하였다 (p<0.05) (Table Ⅴ). 10초와 30초 건조 시 1군이 다른 군들 보다 통계학적으로 유의하게 높은 결합강도를 보였다 (p<0.05) (Table Ⅴ). 60초 건조 시 1군, 5군, 6군, 7군이 다른 군들보다 통계학적으로 유의하게 높은 결합강도를 보였다 (p<0.05) (Table Ⅴ). 2군은 모든 건조 시간에서 가장 낮은 결합강도를 보였다.

1군에서는 공기건조 시간에 관계없이 상분리가 없는 균일한 모습이 관찰되었다 (Fig. 6). 2군에서는 건조시간에 관계없이 상분리로 인해 뚜

Table Ⅴ. Microtensile Bond Strength (μTBS) for each Experimental Group by different air-drying times (MPa)

| | Group 1 | Group 2 | Group 3 | Group 4 | Group 5 | Group 6 | Group 7 | Group 8 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Air-dry for 10 sec | 42.44±5.97 aA | 12.27±1.95 aB | 19.57±2.20 aBC | 19.70±2.34 aC | 19.76±5.41 aC | 20.66±4.62 a C | 18.14±4.25 aC | 17.85±1.57 aC |
| Air-dry for 30 sec | 43.66±9.01 aA | 13.69±4.30 aB | 21.59±2.33 aBD | 21.27±3.21 aBD | 30.02±5.90 bCD | 30.69±2.23 bCD | 25.96±5.97 aCD | 22.98±6.09 aBD |
| Air-dry for 60 sec | 40.78±6.91 aA | 16.42±4.32 aB | 20.90±3.01 aB | 22.99±4.50 aB | 38.03±6.44 bA | 37.92±3.17 cA | 37.33±2.62 bA | 23.77±3.77 aB |

Mean±SD

Same lower case letter indicates no statistical difference among air-drying times ($p$>0.05).

Samecapitalletterindicatesnostatisticaldifferenceamonggroups($p$>0.05).

렷한 윤곽을 갖는 수포가 관찰되었으며 수포 내로 접착제가 용해되는 모습은 명확하게 관찰되지 않았다 (Fig. 6). 3군과 4군에서도 건조시간에 관계없이 상분리가 관찰되었으나, 2군과는 달리 수포가 잘게 부서지고 수포 내로 접착제가 용해되는 모습이 관찰되었다 (Fig. 6). 5군, 6군, 7군, 8군에서는 상분리가 관찰되었으나 60초 건조 시 수포의 윤곽이 불명확해지면서 소실되는 모습이 관찰되었으며 수포가 잘게 부서지는 현상과 수포 내로 접착제의 용해상이 더 뚜렷하게 관찰되었다 (Fig. 6).

## 총괄 및 고안

치과용 접착제는 단량체와 용매로 구성되며 용매는 접착제의 점도를 조절하고 단량체를 치면에 침투시키기 위한 매개체로 사용된다. 역할이 끝난 용매는 제거해야 하며 임상에서 공기건조를 통해 증발시키는 방법이 이용된다. 과량의 용매는 접착제의 중합을 방해하고 접착층을 약화시킨다.[20] 임상에서 용매의 건조와 증발은 소홀하게 다루어지지만 충분한 시간을 용매의 건조에 할애해야 한다.[25,26]

아세톤을 용매로 사용하는 경우 휘발성으로 인하여 빠르게 증발하는 장점이 있지만 빠른 증발 속도로 인해 표면이 반짝일 때까지 반복적으로 여러 번 접착제를 도포해야 한다.[27] 에탄올을 용매로 사용하는 경우, 아세톤에 비해 건조시간이 증가한다.[28] 그러므로 접착제 내의 에탄올의 양이 많은 경우, 용매를 건조하는데 걸리는 시간은 증가할 것이다.[29]

본 연구에서 과수분 상태를 재현하기 위해 사용된 증류수의 양은 3 μl이었고, 접착제의 양은 10 μl였으며, 부가적으로 첨가된 에탄올의 양은 1 μl에서 6 μl이었다. 이는 3가지 용매들이 혼합되어 과량의 휘발성분이 치면에 존재하는 상황이다. 잔존 휘발성분의 양을 비교했을 때 10초 건조 시 접착제만을 사용한 1군에 비하여 증류수와 에탄올을 첨가한 실험군에서 더 많은 휘발성분이 잔존하고 있음을 알 수 있었으며 1군과 비슷한 양을 보일 때까지는 30초 이상의 건조 시간이 필요하였다 (Table Ⅲ). 60초 건조 시 3군, 4군보다 5군, 6군, 7군에서 잔존 휘발성분의 양이 더 적었는데, 이는 수분을 증발시키기 위해서는 3군, 4군에서 사용되었던 1~2 μl 이상의 에탄올이 필요함을 보여준다. 첨가된 에탄올은 수분과 혼합되어 수분을 분산시키고 증발을 촉진하며 잔존 휘발성분의 양을 감소시키는 것으로 보여

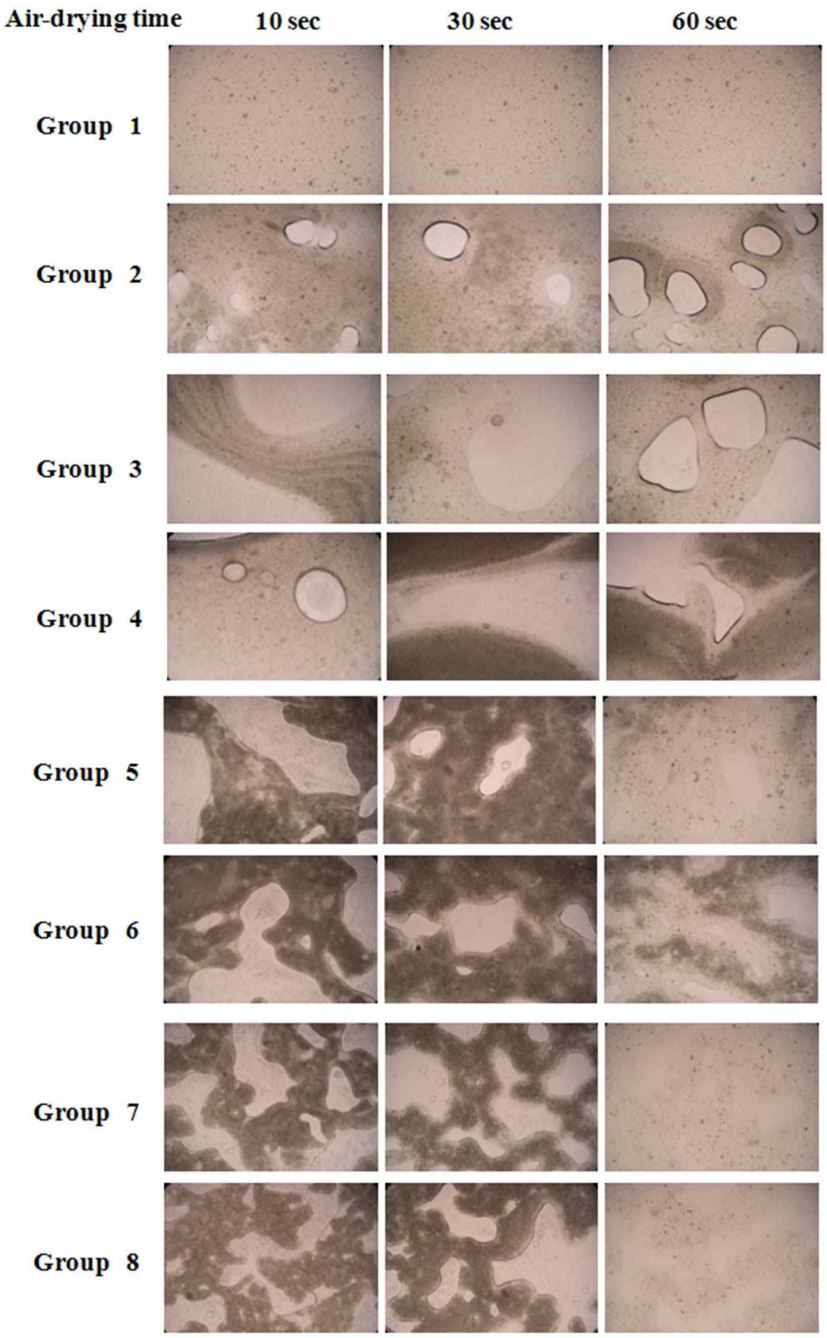


Fig. 6. Light microscope images of Groups according to the air-drying times.

진다. 그러나 8군에서 잔존 휘발성분의 양이 다시 증가하는 것으로 보아 에탄올의 양을 증가시켜 증발되는 속도가 증가한다 할지라도 단위 시간당 증발할 수 있는 양에는 한계가 있음을 알 수 있었으며 최소 요구량은 3 μl였다. 그러나 잔존하는 수분의 양에 따라 에탄올의 최소 요구량은 달라질 것이다.

1군에서는 건조시간이 증가하여도 잔존 휘발성분의 양에 큰 변화가 없었고, 오히려 전체 휘발성분의 양이 절대적으로 많은 5군, 6군, 7군에서 30초 이상 건조했을 때 잔존 휘발성분의 양이 오히려 더 적었는데, 이는 접착제의 점도와 관련되어 있다고 보여진다. 즉, 에탄올을 첨가해 접착제의 점도가 감소한 상태에서 증기압이 증가하고 휘발성분의 증발은 더 활발해질 것이다. 휘발성분은 공기건조를 통해 증발되지만 건조 후 잔존하는 휘발성분 내에서 에탄올과 수분은 공비혼합물 상태로 존재할 것이다. 이 둘 간의 완벽한 분리는 어려운 바 휘발성분 내의 모든 수분을 완벽하게 제거하는 것은 불가능할 것이다.

전환율은 중합체의 물리적인 성질에 영향을 주는 중요한 요소이다.[21,22] 낮은 전환율은 접착제의 투과성과 흡수도를 높여 nanoleakage를 증가시키고 접착의 내구성을 떨어뜨린다.[12,30-32] 또한 중합되지 않고 남아 있는 단량체에 의해 세포독성이 증가하고 접착제의 생체적합성이 낮아지게 된다.[22] 전환율은 잔존하는 용매나 내부의 수분에 의해 영향을 받는다.[33] 본 연구에서는 60초 건조 시 1군이 5군의 전환율의 값과 유의한 차이를 보이지 않은 것을 제외하고, 1군의 전환율이 가장 높게 나타났다 (Table Ⅳ). 증류수와 에탄올을 첨가한 다른 실험군들의 전환율은 유의하게 감소하였다. 휘발성분 중 수분이 차지하는 양이 가장 많은 2군은 전환율에서 큰 편차를 보였는데 이는 상분리 현상이 이에 관여하는 것으로 생각된다 (Fig. 6). 잔존 휘발성분의 양이 1군과 비슷했던 5군과 6군은 공기건조 시간이 증가할수록 휘발성분의 양이 줄어들면서 유의하게 전환율이 증가하였으며, 이는 용매의 양과 전환율 사이의 관계에 대한 이전의 연구 결과와 일치한다.[20,34] 그러므로 5군과 6군의 잔존 휘발성분의 조성과 양이 1군과 가장 유사함을 알 수 있다. 그러나 본 연구에서는 휘발성분 내 용매들의 조성과 양이 각 실험군마다 다르므로 모든 실험군에서 유의성 있는 관계가 있다고 판단하기에는 무리가 있다. 그러나 잔존 휘발성분의 양을 더 줄여주는 것은 오히려 전환율을 유지시키는데 필요한 양을 감소시켜 중합을 방해할 수 있으므로 적정양의 휘발성분을 유지시켜야 한다.[18] 5군과 6군에서 적용된 60초의 공기건조 시간은 전환율을 감소시킬 정도로 휘발성분의 양을 감소시키지는 않았다.

5군, 6군, 7군에서 공기건조 시간이 증가할수록 미세인장 결합강도가 증가하였으며 이는 휘발성분의 양이 적정 수준으로 회복되고 전환율이 개선되면서 나타난 결과로 보여진다 (Table Ⅴ). 잔존하는 에탄올의 양이 증가할 때 접착층의 강도는 감소하고 접착층의 균열이 발생해 접착층은 중합수축 응력에 취약한 구조가 될 것이다.[19] 또한 접착층의 투과성도 증가할 것이다.[30] 반대로 잔존하는 수분의 양이 증가할 때 과량의 수분은 접착층 내에서 상분리를 일으키고 단량체의 침투를 방해하며 접착층의 투과성을 증가시킬 것이다.[29]

수분은 극성 용매로 소수성 단량체를 용해시킬 수 없으며 상분리를 일으킨다. 본 연구에서 사용된 두단계 산부식 접착제인 OptiBond Solo Plus (Kerr, Orange, CA, USA)는 과량의 증류수 (3 μl)와 혼합되었을 때 접착제 내에서 상분리가 관찰되었다 (Fig. 6). 마이크로브러쉬로 잘 혼합한 후에 육안으로는 수포가 소실되었지만, 공기건조 시 다시 수포가 확인되었다. 이는 공기건조 과정에서 분자들간의 운동이 활발해지고 극성에 따라 다시 분리되는 것이라고 볼 수 있다. 광학현미경으로 관찰한 결과, 건조 시간에 관계없이 1군을 제외한 모든 실험군에서 상분리가 관찰되었다 (Fig. 6). OptiBond Solo Pus (Kerr, Orange, CA, USA)의 용해도는 습윤 접착을 위해 필요한

최소량의 수분에 최적화 되어있어 과량의 수분이 치면에 존재하는 상태에서 이 접착제는 접착의 한계를 드러냄을 알 수 있다.

상분리를 방지하기 위해서 친수성 단량체인 HEMA를 첨가하는 방법이 제시된다.[35] HEMA는 용매를 대체하고 용액 내의 성분을 유지해 상분리를 방지하지만, 접착제의 강도를 저하시키고 수분 흡수를 증가시키며 변색을 유발한다.[36] 접착제 내에 용매의 양을 증가 시켜 수분에 대한 용해도를 증가시키는 방법은 용매의 증가와 더불어 단량체가 희석되는 문제가 있다. 본 연구에서 사용된 부가적으로 에탄올을 첨가하는 방법은 단량체를 희석시키지 않고 수분에 대한 용해도를 높이고 수분의 증발을 촉진시키기 위해 고안되었다.

부가적으로 에탄올을 첨가하는 방법은 상분리를 통해 접착제로부터 분리된 수분을 분산시키고 증발을 촉진시켜 잔존 휘발성분의 양을 감소시켰지만 전체적으로 균일한 상을 형성하지는 못하였다. 그러나 5군, 6군, 7군, 8군에서 수포 내로 접착제가 활발히 용해되는 현상과 60초 건조 시 수포가 소실되는 모습이 관찰되었다 (Fig. 6). 수포가 관찰된 부위에서 휘발성분이 증발된 후 용해되어있던 단량체는 접착층을 형성할 것이다.

접착제 내 수분의 증발은 이 외에도 분출되는 공기압, 건조 온도, 용매의 종류, 단량체의 종류와 같은 다른 다양한 요소에 영향을 받을 수 있다. 따라서 습윤 상태에서 치과용 접착제의 효율을 높이기 위해서는 이러한 모든 요소들을 최적의 조건으로 정량화시키는 노력이 필요할 것이다.

## 결 론

이상의 잔존 휘발성분의 양, 전환율, 미세인장결합강도의 실험값과 광학현미경 관찰을 종합적으로 분석해 보았을 때 과수분 상태에서 두단계 산부식 접착제에 에탄올 3 μl을 부가적으로 첨가한 후 공기 건조를 시행하였을 때 잔존 휘발성분의 양이 감소하였으며 전환율과 미세인장 결합강도는 증가하였다. 이는 정상 접착제와 유의한 차이가 없는 수준이었다. 이에 과수분 상태에서 두단계 산부식 접착제에 부가적으로 에탄올을 첨가하는 것은 수분을 제거하고 접착효율을 높이는데 효과적인 것으로 사료된다.

## 연구비 지원 및 사의

이 논문은 2007년 조선대학교 치과대학 교육문화재단의 학술연구비 지원을 받아 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. Gallo JR 3rd, Henderson M, Burgess JO. Shear bond strength to moist and dry dentin of four dentin bonding systems. Am J Dent. 2000;13:267-270.
2. Hakaoki Y, Nikaido T, Burrow MF, Tagami J. Effect of residual water on dentin bond strength and hybridization of a one-bottle adhesive system. Oper Dent. 2002;27: 563-568.
3. Hashimoto M, Ohno H, Kaga M, Sano H, Endo K, Oguchi H. Fractured surface characterization: wet versus dry bonding. Dent Mater. 2002;18:95-102.
4. Hashimoto M, Tay FR, Svizero NR, de Gee AJ, Feilzer AJ, Sano H, Kaga M, Pashley DH. The effort of common errors on sealing ability of total-etch adhesives. Dent Mater. 2006;22:560-568.
5. Perdigão J, Van Meerbeek B, Lopes MM, Ambrose WW. The effect of re-wetting agent on dentin bonding. Dent Mater. 1999;15:282-295.
6. Manso AP, Marquezini L Jr, Silva SM, Pashley DH, Tay FR, Carvalho RM. Stability of wet dry bonding with different solvent-based adhesives. Dent Mater. 2008;24:476-482.
7. Kanca J 3rd. Effect of resin primer and surface wetness on resin composite bond strength to dentin. Am J Dent. 1992;5:213-215.
8. Nakaoki Y, Nikaido T, Pereira PN, Inokoshi S, Tagami J. Dimentional changes of demineralized

dentin treated with HEMA primers. Dent Mater. 2000;16:441-446.
9. Tay FR, Gwinnett AJ, Wei SH. The overwet phenomenon: an optical, micromorphological study of surface moisture in the acid-conditioned, resin-dentin interface. Am J Dent. 1996;9:43-48.
10. Tay FR, Gwinnett AJ, Wei SH. The overwet phenomenon: a scanning electron microscopic study of surface moisture in the acid-conditioned, resin-dentin interface. Am J Dent. 1996;9:109-114.
11. Hashimoto M, Ito S, Tay FR, Svizero NR, Sano H, Kaga M, Pashley DH. Fluid movement across the resin-dentin interface during and after bonding. J Dent Res. 2004;83:843-848.
12. Tay FR, Frankenberger R, Krejci I, Bouillaguet S, Pashley DH, Carvalho RM, Lai CNS. Single-bottle adhesives behave as permeable membranes after polymerization. J Dent. 2004;32:611-621.
13. Malacarne J, Cavalho RM, de Goes MF, Svizero N, Pashley DH, Tay FR, Yiu CK, de Oliveira Carrilho MR. Water sorption/solubility of dental adhesive resins. Dent Mater. 2006;22:973-980.
14. Tay FR, Hashimoto M, Pashley DH, Peters MC, Lai SCN, Yiu CKY, Cheong C. Aging affects two modes of nanoleakage expression in bonded dentin. J Dent Res. 2003;82:537-541.
15. Graham Solomons TW, Fryhle CB. Ionic reactions. In: Brennam D(eds). Organic chemistry 8th edition. Danvers: John Wiley & Sons, Inc; 2004: 264-265.
16. Jacobsen T, Söderholm KJ. Some effects of water on dentin bonding. Dent Mater. 1995;11:132-136.
17. Maciel KT, Carvalho RM, Ringle RD, Preston CD, Russell CM, Pashley DH. The effect of acetone, ethanol, HEMA, air on the stiffness of human decalcified dentin matrix. J Dent Res. 1996;75: 1851-1858.
18. Sadek FT, Pashley DH, Nishitani Y, Carrilho MR, Donnelly A, Ferrari M, Tay FR. Application of hydrophobic resin adhesives to acid-etched dentin with an alternative wet bonding technique. J Biomed Mater Res. 2008;84A:19-29.
19. Cadenaro M, Breschi L, Rueggeberg FA, Suchko M, Grodin E, Agee K, Di Lenarda R, Tay FR, Pashley DH. Effects of residual ethanol on the rate and degree of conversion of five experimental resins. Dent Mater. 2009;25:621-628.
20. Dickens SH, Cho BH. Interpretation of bond failure through conversion and residual solvent measurements and Weibull analyses of flexural and microtensile bond strengths of bonding agents. Dent Mater. 2005;21:354-364.
21. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of selected components on crosslink density in polymer structures. Eur J Oral Sci. 2001;108:282-285.
22. Stansbury J, Dickens S. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. Dent Mater. 2000;17:71-79.
23. Holemes RG, Rueggeberg FA, Callan RS, Caughman F, Chan DC, Pashley DH, Looney SW. Effect of solvent type and content on monomer conversion of a model resin system as a thin film. Dent Mater. 2007;23:1506-1512.
24. Ferracane JL, Greener EH. FTIR analysis of degree of polymerization in unfilled resins-methods comparison. J Dent Res. 1984;63:1093-1095.
25. Ikeda T, De Munck J, Shirai K Hikita K, Inoue S, Sano H, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Effect of air-drying and solvent evaporation on the strength of HEMA-rich versus HEMA-free one-step adhesives. Dent Mater. 2008;24:1316-1323.
26. Klein-Júnior CA, Zander-Grande C, Amaral R, Stanislawczuk R, Garcia EJ, Baumhardt-Neto R, Meier MM, Loguercio AD, Reis A. Evaporating solvents with a warm air-steam: effect on adhesive layer properties and resin-dentin bond strengths. J Dent. 2008;36:618-625.
27. 최경규. 치아의 접착과 접착제. 접착과 심미수복의 임상. 서울: 명문출판사; 2009: 32.
28. Paul SJ, Leach M, Rueggeberg FA, Pashley DH. Effect of water content on the physical properties of model dentine primer and bonding resins. 1999;J Dent. 27:209-214.
29. Yiu CK, Pashley EL, Hiraishi N, King NM, Goracci C, Ferrari M, Carvalho RM, Pashley DH, Tay FR. Solvent and water retention in dental adhesive blends after evaporation. Biomaterials. 2005;26:6863-6872.

30. Cadenaro M, Antoniolli F, Sauro S, Tay FR, Di Lenarda R, Prati C, Biasotto M, Contardo L, Breschi L. Degree of conversion and permeability of dental adhesives. Eur J Oral Sci. 2005;113:525-530.
31. De Munck J, Van Landuyt KL, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M, Van Meerbeek B. A critical review of the durability adhesion to tooth tissue: methods and results. J Dent Res. 2005;84: 118-132.
32. Soh MS, Yap AU, Yu T, Shen ZX. Analysis of the degree of conversion of LED and halogen lights using mico-Ramman spectroscopy. Oper Dent. 2004;29:571-577.
33. Cardoso Pde C, Loguercio AD, Vieira LC, Baratieri LN, Reis A. Effect of prolonged application times on resin-dentin bond strengths. J Adhes Dent. 2005;7: 143-149.
34. Cadenaro M, Breschi L, Antoniolli F, Navarra CO, Mazzoni A, Tay FR, Di Lenarda R, Pashley DH. Degree of conversion of resin blends in relation to ethanol content and hydrophilicity. Dent Mater. 2008;24:1194-1200.
35. Van Landuyt KL, Snauwaert J, Peumans M, De Munck J, Lambrechts P, Van Meerbeek B. The role of HEMA in one-step self-etch adhesives. Dent Mater. 2008;24:1412-1419.
36. Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. Biomaterials. 2007;28:3757-3785.

# Effect of Ethanol Addition on Efficacy of Dental Adhesive

**Jeong-Bum Min[1], Hee-Jung Kim[2]**

[1]Department of Conservative Dentistry and
[2]Department of Prosthodontic Dentistry, School of Dentistry, Chosun University, Gwangju, Korea

The purpose of this study was to evaluate the effect of ethanol addition on efficacy of two-step total-etch adhesive under over-wet condition by measurement of remaining volatile part (RVP), microtensile bond strength (μTBS), and degree of conversion (DC). Two-step total-etch adhesive, Optibond Solo Plus (Kerr, Orange, USA), was used. Experimental groups were divided into 8 groups: Group 1 (only 10 μl adhesive), Group 2 (mixture of 3 μl distilled water and 10 μl adhesive), From Group 3 to Group 8 (mixture of 3 μl distilled water, 10 μl adhesive, and ethanol added in1 μl increment from 1 μl to 6 μl ). The mixtures were placed on slide glass and evaporated for 10 s, 30 s, and 60 s by air-drying. The weight of RVP was measured by precision weight. Same procedures were performed for μTBS test and measurement of DC. The condition of mixed solution was observed under light microscope. For RVP weight, the weights of experimental groups except for group 1 decreased with the increase of air-drying time ($p<0.05$). The DC increased with the increase of air-drying time in only group 5 and 6 ($p<0.05$). The μTBS increased with the increase of air-drying time in group only 5, 6, and 7 ($p<0.05$). The phase separation was examined and water blisters were diminished with the increase of air-drying time in group 5, 6, 7, and 8. Within the limits of this study, ethanol additionally applied to adhesive decreased RVP and increased DC and μTBS under over-wet condition. It was shown that the addition of ethanol to two-step total-etch adhesive under over-wet condition would remove water and increase the efficacy of adhesive.

**Key words**: over-wet phenomenon, degree of conversion, ethanol addition, μTBS

Correspondence to: Dr. Hee-Jung Kim
Department of Prosthodontic Dentistry, School of Dentistry, Chosun University,
375 Seosuk-Dong, Dong-Gu, Gwangju 501-759, Republic of Korea
Tel: 82-62-220-3820, Fax: 82-62-, E-mail: khjdds@chosun.ac.kr
Received: January 22, 2011, Last Revision: February 15, 2011, Accepted: June 25, 2011