

지르코니아를 첨가한 치과용 폴리카복실레이트 시멘트의 생체적합성 및 기계적 성질 개선

김동애¹ · 전수경^{2*}

¹여주대학교 치위생과 부교수, ²한서대학교 치위생학과 조교수

Dental Polycarboxylate Cement Biocompatibility and Mechanical Properties Improved by Zirconia

Dong-Ae Kim¹, Soo-Kyung Jun^{2*}

¹Dept. of Dental Hygiene, Yeosu Institute of Technology, Associate Professor

²Dept. of Dental Hygiene, Hanseo University, Assistant Professor

Objectives: In this study, zirconia-incorporated polycarboxylate cement (PCC) (ZrO_2/PCC) was developed to reduce the cytotoxicity and improve the mechanical properties of PCC.

Methods: The ZrO_2 was incorporated into a commercial PCC powder 0~20 wt%. Its mechanical properties and dimensional stability were evaluated, and its cell biocompatibility was assessed using an MTS analysis with human dental pulp stem cells (hDPSCs).

Results: As the ZrO_2 content increases, the mechanical properties strength values increase; there was a statistically significant difference in the cell survival rate ($p < 0.05$).

Conclusions: The research results have demonstrated improvements in the mechanical properties and biocompatibility stability of ZrO_2 in dental porcelain ceramics.

Keywords Biocompatibility, dental polycarboxylate cement, human dental pulp stem cells (hDPSCs), mechanical properties, zirconia (ZrO_2)

Received on Nov 08, 2023. Revised on Nov 28, 2023. Accepted on Nov 30, 2023.

* Corresponding Author (E-mail: iris979@hanmail.net)

이 논문은 2023년도 한서대학교 교내연구과제 지원사업에 의하여 연구되었음.

I. 서론

치과용 폴리카복실레이트 시멘트(Polycarboxylate cement; PCC)는 1960년대 Smith에 의해 도입된 치질에 접착하는 최초의 접착용 유기계 시멘트이다[1]. 인산아연 시멘트(Zinc phosphate cement; ZPC)의 강도와 산화아연-유지놀 시멘트(Zinc oxide eugenol; ZOE)의 생체친화성을 갖춘 재료로 산화아연(ZnO) 분말과 폴리아크릴산(Poly acrylic acid; PAA) 수용액으로 구성되고 산-염기 경화 반응 시 음이온 카르복실기($-COOH$)가 치아의 성분인 양이온 칼슘이온(Ca^{2+})과 화학적으로 결합하여 높은 유지력을 제공한다[2].

PCC는 분말과 액의 경화 반응 후 pH가 빠른 속도로 증가하여 초기 산도가 증가하지만 인산아연 시멘트(Zinc phosphate cement; ZPC)보다 치수에 대한 위해 작용이 낮으며 분말에 불소

를 함유한 경우는 치질 내로 불소를 방출하여 우식 예방 효과도 있어 현재까지 글라스아이오노머 시멘트(Glassionomer cement; GICs)와 함께 폭넓게 사용하고 있는 치과용 시멘트이다[3-6].

이처럼 많은 장점에도 불구하고 PCC는 유사소성(pseudoplastic) 특성으로 혼합 시 shear thinning 현상으로 흐름성이 증가하여 접착력과 압축강도(strength), 강성(stiffness), 크리프(creep) 등 기계적 특성을 저하시키는 요인으로 작용한다[7-8]. 특히 압축강도는 치질과 결합 시 접착시멘트의 보존 기능과 매우 밀접한 관련이 있는 중요한 요인이다[8]. 단량체의 분자량은 30,000 - 50,000으로 큰 분자를 가지고 있어 혼합 시 점도가 높아 경화시간 지연을 초래하며 상아세관으로 침투가 쉽지 않아 치수에 위해 작용은 적지만 법랑질에 비해 상아질과 치질 사이의 접착 강도와 압축강도가 낮은 단점을 가지고 있다[2,6].

이와 같이 취약한 PCC의 강도 개선 및 결합력을 개선하기

위해 초기에는 금속이온인 Al_2O_3 , AlF_3 등을 첨가하여 카르복실레이트 그룹간의 교차 결합을 증가하여 개선 가능성을 보고하였으며[8], 최근에는 생체활성 재료를 활용한 연구가 활발히 진행되고 있다. 생체활성유리(Bioactiveglass; BGn), 하이드록시아파타이트(Hydrpxypateite; HAp), 티타늄디옥사이드(Titanium dioxide; TiO_2), 베타-삼인산칼슘(β -Tricalcium phosphat; β -TCP) 등 다양한 생체활성 물질을 첨가하여 시멘트 기계적 특성 및 생체적합성에 관한 연구를 보고하였다[7-10].

생체재료인 지르코니아(Zirconia; ZrO_2)는 불활성 소재로 부식이 발생하지 않는 고강도, 고인성, 내마모성, 절연성 등 타 재료에 비해 우수한 특성을 가지고 있는 세라믹 재료로 활발한 연구가 진행되고 있다[11]. 또한 우수한 생체적합성을 가지고 있으며 마모저항성과 강도가 높아 하중을 필요로 하는 부위에 널리 응용되며 화학적 변화가 거의 없어 생체 내에서 장시간 노출 시에도 자가 조절 기능에 의해 조직 친화성이 우수하여 치의학 분야에서 쓰임이 점차 증가하고 있다[12-14].

지르코니아는 조직에 알레르기가 나타나지 않고 프라그(Plaque)가 생기지 않는 특성이 있으며 Cementation에 효과가 있는 치과적 특성을 가지고 있다[15]. 생물학적 선행 연구에서는 섬유모세포에서 돌연변이 등 변형요소가 발생하지 않았으며, 티타늄에 비해 염증 발생이 적다고 보고하였으며[8,16], Raffaelli 등[17]은 낮은 세포독성 및 강한 부착을 나타내 세포적합성이 뛰어나다고 보고하였다.

본 연구에서는 상업용 PCC 분말에 생체재료로 우수한 지르코니아를 분말에 비율별로 복합체 분말을 제조하여 기계적 특성과 치수줄기세포독성 평가를 비교 분석하여, 지르코니아 첨가에 의한 PCC의 기계적 성질 개선과 생물학적 효과에 대해 평가하고자 한다.

II. 연구방법

1. 연구재료

본 연구에 사용된 폴리카복실레이트 시멘트(PCC)는 상업용 HY-BOND CARBO PLUS(SHOFU, Japan, Lot number 032001)와 지르코니아($5 \mu m$ size, Sigma, st. Louis, MO, USA, Lot number 230693)를 사용하였다.

1) PCC/ ZrO_2 분말 복합체 제조

지르코니아(ZrO_2)를 무게비(wt%)로 계산하여 0-20 wt%를

폴리카복실레이트 시멘트(PCC) 분말에 혼합 후 지르코니아분을 이용하여 불밀기(PM 100 CM, Retsch, Germany)에서 3분간 작동하여 균일한 복합체 분말을 조성하였다.

2. 연구방법

1) 순경화시간(Net setting time) 및 기계적 특성 평가

순경화시간은 제조된 복합 분말과 액 비율을 제조사의 지시에 따라 혼합 후 ISO 9917 규격에 의해 무게 ($400g \pm 5g$), 침의 끝 부분 직경 (1 ± 0.1)mm의 원통형 침의 압흔이 완전한 원형을 형성하지 못할 때까지 각 군별로 10개씩 총 40개의 시편을 한 시편당 3회 반복 측정하여 평균값을 측정하였다.

PCC/ ZrO_2 복합체의 기계적 특성을 평가하기 위해 압축강도와 비커스경도를 평가하였다.

압축강도 시편은 ISO 규격 9917에 따라 직경 4 mm, 높이 6 mm의 금속 주형 몰드를 이용하였으며 제조된 시편은 (37 ± 1) $^{\circ}C$, 상대습도 100% 조건에 1시간 보관 후 몰드에서 제거하여 37 $^{\circ}C$ 증류수에 1, 7일간 침전하였다. 각 실험군당 10개의 시편, 총 80개의 시편을 제작하였으며 재료시험기(Instron 3371, USA)를 이용하여 1 mm/min 속도로 강도를 측정하였다.

압축강도(σ_{cs})는 다음 공식에 의해 산출하였다.

$$\sigma_{cs} = 4P / \pi D^2$$

P: 하중, D: 시편의 직경

비커스경도(Hv)는 직경 10 mm, 높이 2 mm의 테프론 몰드를 이용하여 각 실험군당 10개의 시편, 총 80개의 시편을 제작하였으며 37 $^{\circ}C$ 증류수에 1, 7일간 침전하였다. 비커스 경도 측정기(HM-221, Mitutoyo, Japan)로 하중 200 gf에서 20초 하중 유지시간을 적용하여 배율 50의 광학현미경으로 압흔의 대각선 길이를 시편당 3회 측정하여 평균값을 산출하였다. 비커스 경도는 ISO 규격 6507-1 다음 공식에 의해 산출하였다.

$$Hv = (2P \times \sin 360^{\circ} / 2) / d^2 = 1.854 \times P / d^2$$

P: 압흔의 하중 (kgf), d: 선 평균길이 (mm)

2) 치수줄기세포 세포적합성 평가

(1) 시편제작

테프론 몰드의 디스크 형태로 직경 10 mm, 두께 2 mm를 이용하여 각 실험군별 5개씩 총 20개의 시편을 제작하였다.

제작된 시편은 SiC #800, #1200 grit로 표면을 매끄럽게 연마하여 EO가스법으로 멸균하였다(Person medical, Korea).

(2) 치수줄기세포 분리 및 배양

본 연구에 사용된 세포는 D대학교 생명윤리위원회 IRB 심의를 받은(IRB H-1407/009/004) 치수줄기세포(human dental pulp stem cells (hDPSCs)로서 우식 이완이 없는 제3대구치에서 분리하였다.

추출한 hDPSCs를 1% penicillin/streptomycin (Invitrogen, Carlsbad, CA, USA)과 10% fetal bovine serum (Gibco, Waltham, MA, USA), 2mM GlutaMAX (Gibco), 0.1mM L-ascorbic acid (Sigma)이 포함된 α -Minimum Essential Medium(Gibco, Rockville, MD, USA)로 조성하여 37°C의 5% CO₂ 조건으로 배양하였다. 배양기에서 2-3일 간격으로 배지를 교체하면서 confluence 상태로 배양하였다.

(3) 치수줄기세포 생존율 측정

생체적합성을 평가하기 위해 ISO 10993-5 규격에 의해 측정 한 세포수를 96 well plate에 1 x 10⁵ cells/mL의 농도로 세포를 seeding 하여 24시간 배양 후 각 시편당 3 cm² /mL의 증류수 비율로 37°C, 120 rpm 속도 조건의 진탕 배양기에서 24시간 용출하였다.

세포생존을 평가는 MTS분석법을 이용 하였으며 CellTiter 96® AqueousOne(Promega, Madison, WI, USA)시약을 첨가 후 제조사의 지시대로 37°C에서 2시간 배양하였다. 이후 배양액을 96 well plate에 옮겨 담아 Microplate reader(SpectraMax M2e, Molecular Devices)로 490 nm에서 흡광도를 측정하였다. 세포활성도를 평가하였다.

각 실험군의 흡광도(n=6)를 음성대조군(50 μ L 세포배지에 50 μ L 2배 농도의 세포배지)의 흡광도로 나누어 100을 곱하여 세포활성을 나타냈으며 독립적인 동일 실험을 3회 반복 수행하여 세포생존율(%) 평균값은 다음의 공식을 이용하여 산출하였다.

$$\text{세포생존율(\%)} = (\text{Abs}_{\text{test}}/\text{Abs}_{\text{control}}) \times 100$$

(4) CLSM(Confocal laser scanning microscopy) 관찰

세포의 생존 여부를 Live & Dead viability/cytotoxicity kit for mammalian cells (Invitrogen, USA) 시약을 이용하여 평가하였다. 600 μ L의 phosphate buffered solution (PBS)에 2 mM

ethidium homodimer-1 (EthD-1) solution 1.2 μ L와 4 mM calcein AM solution 0.3 μ L를 혼합하여 제조된 Live & Dead assay combined reagents를 각 well에 첨가하여 30 분간 반응시킨 후, 공초점 레이저 주사현미경 (CLSM, LSM700, Carl Zeiss, Thornwood, NY, USA)을 이용하여 생존세포는 녹색으로, 사멸된 세포는 적색으로 관찰하였다.

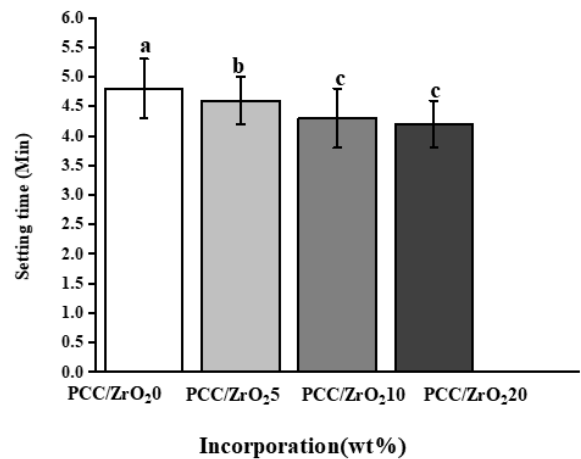
3. 자료분석

통계분석은 SPSS Statistics 20 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 정규성 검정에서 정규성을 확인하고 일원배치 one-way ANOVA로 분석하였으며 사후검정은 Duncan 비교·분석 평가하였다(p<0.05).

III. 연구결과

1. 순경화시간(Net setting time)

ZrO₂를 첨가한 PCC의 순경화시간 평가 결과는 4.2분~4.8분 범위로 측정되었으며<Figure 1>, 이는 치과용 베이스/수복용 시멘트 ISO 9917-1규격의 허용범위(1.5~8.0분)에 포함된다. ZrO₂의 함량이 증가할수록 경화시간이 감소 되어 통계적 유의한 차이가 나타났다(p<0.05).



* Different letters indicate significant differences among the incorporation (p < 0.05).

<Figure 1> Net setting time for the PCC incorporation PCC/ZrO₂.

2. 기계적 특성 (Mechanical properties)

ZrO₂를 첨가한 PCC의 압축강도와 비커스경도의 실험결과는 <Table 1>과 <Figure 2>에 나타내었다. 압축강도(CS)는 침전 1일 후 53.0 MPa~69.4 MPa 강도값의 범위를 보였으며, 침전 7일 후 58.3 MPa~80.3 MPa 범위의 강도값을 나타냈다. 특히 침전 7일 후 ZrO₂20 실험군에서 80.3 MPa로 가장 높은 값을 보여 통계적으로 유의한 차이가 나타났다[Figure 2-A].

비커스경도(HV)는 침전 1일 후 14.0 kgf/mm²~21.9 kgf/mm² 범위의 경도값을 보였으며, 침전 7일 후 16.7 kgf/mm²~28.1 kgf/mm² 범위의 강도값을 나타냈으며, 특히 침전 7일 후 ZrO₂20 실험군에서 28.1 kgf/mm²로 가장 높은 값을 보여 통계적으로 유의한 차이가 나타났다[Figure 2-B].

압축강도와 비커스경도는 ZrO₂ 첨가량이 증가할수록 강도값이 통계적으로 유의하게 증가하였다($p < 0.05$).

3. 치수줄기세포 생존율 측정

MTS 분석을 사용한 치수줄기세포 생존율 측정 결과는

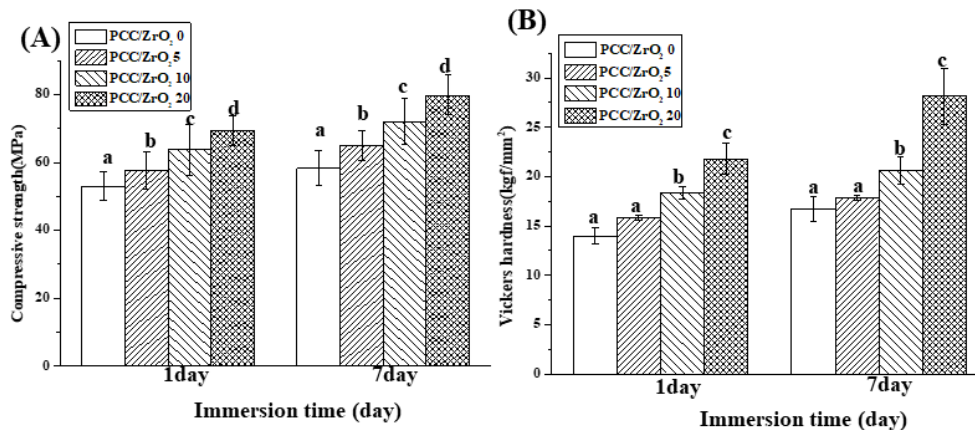
<Figure 3>에 나타내었다. 단계별로 희석한 저농도 모든 실험군에서는 100%에 가까운 세포생존율을 보였으나, 고농도 25%, 50%, 100% 추출 조건에서 모든 시험 그룹의 세포 생존율은 ISO 규격 70% 미만으로 나타나 독성을 나타냈다. 그 중에서도 대조군이 가장 낮았으며 그 다음으로 ZrO₂ 5% 에서 낮은 생존율을 보였다. ZrO₂ 10% 및 20%에서는 대조군과 비교하여 세포 생존율이 30% 증가했으며, 이는 각 그룹간 에서 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$). 단계별 희석 농도 25% CLSM 결과에서도 ZrO₂가 첨가하지 않은 대조군과 5%에 비하여 10%와 20% 농도에서 치수줄기세포 생존율이 죽은세포 보다 살아있는 세포가 더 많음을 확인할 수 있다.

IV. 고찰

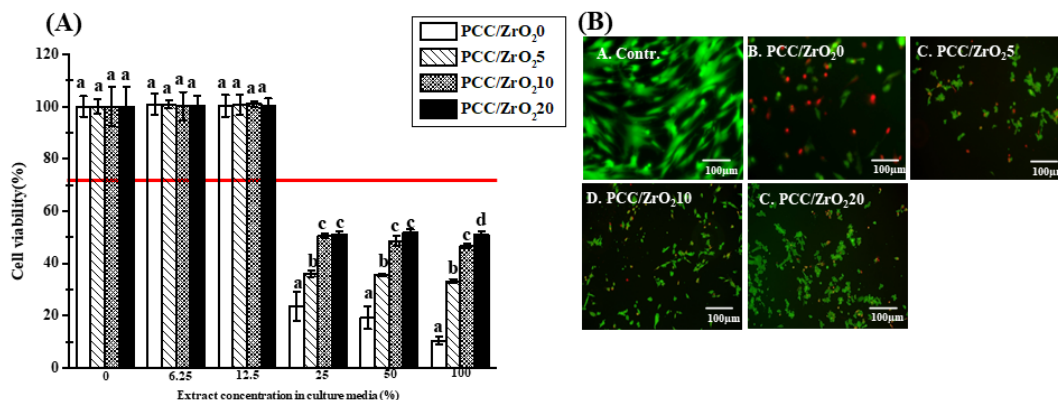
치아우식증에 의해 치아가 손상 받거나 치아가 상실되었을 때 기능적으로 치아를 대체해 줄 수 있는 인공치관이나 인레이 같은 보철물 수복 시 보철물과 치아 사이에 접착제 뿐 아니라 수복용과

<Table 1> Results of mechanical properties with statistical differences

Groups Code	CS (MPa)		HV (kgf/mm ²)	
	1 day	7 days	1 day	7 days
PCC/ZrO ₂ 0	53.0(4.2) ^a	58.3(5.2) ^a	13.8(0.7) ^a	16.7(1.2) ^a
PCC/ZrO ₂ 5	57.6(1.6) ^b	64.9(4.4) ^b	15.9(0.2) ^a	17.8(0.2) ^a
PCC/ZrO ₂ 10	63.7(2.5) ^c	72.0(2.8) ^c	18.4(0.7) ^b	20.6(1.3) ^b
PCC/ZrO ₂ 20	69.4(4.3) ^d	80.3(1.4) ^d	21.9(2.0) ^c	28.2(2.0) ^c



<Figure 2> (A) Compressive strength(CS), (B) Vickers hardness(HV). Some lower case letters indicate no significance between the difference PCC/ZrO₂ at the immersion time($p < 0.05$).



*Different letters indicate significant differences among the extract conditions($p < 0.05$).

<Figure 3> (A) Results of cell viability at various concentrations of extracts from PCC/ZrO₂ 5,10,20% added. (B) Live and dead cells exposed to 25% concentrations of extracts from PCC/ZrO₂ 0,5,10,20% added. Live(green) and dead(red) cells were observed by the fluorescent microscope. Washing steps were performed before live and dead staining to make sure that only intact live cells remained on the plate. Because the dead cells(red colored) were easily detached during the washing step, they are hardly seen in the current images.

이장재 등 폭 넓은 분야에서 치과용 시멘트가 사용된다[3].

그 중 치과임상에서 사용되고 있는 폴리카복실레이트 시멘트 (Polycarboxylate cement; PCC)는 분말 성분 대부분이 zinc oxide와 액에는 산 베이스의 고분자량의 알케노닉산(alkenonic acid)이 30%~43% 구성되어 있다[6]. 이러한 유기산의 점성 특성 때문에 경화가 되면 인산아연시멘트(zinc phosphate)에 비해 피막도가 높다[6,18]. 또한, 플라스틱과 같은 가변성이 있어 압축강도는 인산아연시멘트에 비해 1/2이며, 인장강도는 1/3로 낮게 나타나 높은 하중 시 변형이 높게 일어난다고 보고하였다 [6,18-20]. 이러한 원인으로 기계적 강도가 낮아 기능적 응력을 받는 고정성 보철물 또는 구치부 수복 같은 압력이 높은 부위는 사용이 제한되고 있다[19-20].

이에 본 연구에서는 지르코늄(zirconium)의 다결정체 물질이며 높은 기계적 성질과 알루미나(alumina)에 비해 생체적합성이 우수한 지르코니아 분말을 상업용 HY-BOND CARBO PLUS(SOFU, Japan)제품에 0~20 wt% 농도를 첨가하여 첨가하지 않은 대조군과 실험군을 그룹별로 제조하여 순경화시간과 기계적 성질 평가는 압축강도, 비커스경도를 평가하였으며 치수 줄기세포 생존률을 평가하여 세포적합성을 평가하여 지르코니아 치과용 접착성 시멘트에 미치는 영향을 평가하였다.

지르코니아(ZrO₂)를 첨가한 실험군의 경화시간은 4.2분~4.8분 범위로 나타났으며 ZrO₂의 양이 증가할수록 유의하게 감소하는 양상을 보였다($p < 0.05$). 압축강도는 침전 1일 후 53.0-69.4

Mpa로 나타났으며 특히 20% 첨가한 실험군이 매우 높은 결과값을 나타내었다. 침전 7일 후 강도값은 58.3~80.3 Mpa로 ZrO₂ 첨가량이 증가할수록 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$). 비커스강도는 침전 1일 후 13.8~21.9 kgf/mm²로 나타났으며 특히 20% 첨가한 실험군이 매우 높은 결과값을 나타냈다. 침전 7일 후 16.7~28.2 kgf/mm²로 ZrO₂ 첨가량이 증가할수록 통계적으로 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$). 압축강도와 비커스경도의 결과 대조군에 비해 ZrO₂ 첨가량이 증가할수록 높은 강도값을 보여 통계적 유의성을 보여 기계적 성질 개선에 효과가 있음을 입증하였다. 이는 지르코니아는 고강도 세라믹 재료로 치과에서 유용하게 사용하고 있는 생체재료로써 지르코니아의 입자들이 균일하게 PCC의 성분들과 경화하면서 입자들간의 견고한 교차 결합 형성이 원인으로 사료된다.

압축강도와 비커스경도의 결과 대조군에 비해 ZrO₂ 첨가량이 증가할수록 통계적 유의성을 보였다($p < 0.05$). Chalissery 등[19]의 연구에서는 지르코니아를 첨가하여 강화한 글라스아이오노머시멘트(Glassionomer cement; GICs)연구에서 압축강도 값이 매우 높은 강도값을 보였으며 폴리알케노닉산(polyalkenonic acid)과 GICs의 첨가된 지르코니아가 입자의 균일한 결합이 원인으로 입증하여 본 연구와 같은 결과를 보였다. Umopathy 등[20]은 치의학분야에서 ZrO₂NPs(nanoparticles)의 첨가한 파괴인성과 압축강도가 개선되었으며 ZrO₂NPs로 인해 내부의 균열(crack)이 감소된 것을 원인으로 보고하였다.

타액으로 인해 수분에 노출되는 구강 내 환경은 재료의 기계적 성질 뿐만 아니라 생체친화성도 매우 중요한 요소이다. 산화아연(ZnO) 분말과 산용액 혼합으로 경화하는 시멘트의 경우 아연이온(Zn^{2+})과 산용액 유출로 낮은 pH와 중등도의 세포독성이 있다고 보고하였으며[21,22], 치과에서 사용되고 있는 시멘트 중 폴리카복실레이트 시멘트에서 높은 독성 평가를 나타냈는데 마찬가지로 아연이온(Zn^{2+})과 산용액으로 인한 초기산도를 원인으로 보고하였다[23]. ISO 규격 10993-12에 따르면[24] 세포생존율 70%를 기준으로 70% 이상인 경우 재료에 독성이 없다고 평가한다.

본 연구는 생체 친화성 평가방법으로 농도별로 처리하는 MTS assay를 이용하여 hDPSCs의 세포의 증식과 생존율을 평가하였다. 구강 내 환경을 재현하기 위해 저농도 12.5% 농도에서는 모든 실험군에서 생존율 100%에 가까운 생존율을 보였으며 고농도인 25%, 50%, 100% 농도에서는 모든 실험군에서 70% 미만의 생존율을 보여 독성이 나타났으나, ZrO_2 첨가량이 증가할수록 생존율이 통계적으로 유의하게 나타나 ZrO_2 효과를 입증하였다.

폴리카복실레이트 시멘트 혼합 시 Zn^{2+} 방출로 인해 발생하는 낮은 pH를 ZrO_2 보상시켜 생존율이 높아진 것이라 사료되며 추후 시멘트의 pH농도 값의 변화와 혼합 시 방출되는 성분과의 연관성에 관한 추후 연구가 필요하다.

본 연구는 ZrO_2 를 상업용 폴리카복실레이트에 첨가하여 순경화 시간, 압축강도, 비커스 경도에 대한 기계적 성질을 평가하고 치수 줄기세포생존율을 연구하였다. ZrO_2 의 첨가량에 따라 방출되는 아연이온(Zn^{2+})과 이에 따른 pH변화 및 결합관계 규명을 명확히 밝히지 못한 한계점이 있으나 ZrO_2 를 첨가했을 때 기계적 성질이 개선되고 우수한 세포생존율의 효과를 입증한점은 의미가 있다.

V. 결론

본 연구는 ZrO_2 의 첨가량에 따른 기존의 PCC에 미치는 기계적 성질 개선 효과와 세포독성을 통한 생체적합성 연구 결과는 다음과 같다.

1. 순경화시간은 ZrO_2 첨가량이 증가할수록 통계적으로 유의하게 감소하였다($p < 0.05$).
2. 압축강도와 비커스경도는 ZrO_2 첨가량이 증가할수록 강도 값이 증가되었으며, 통계적으로 유의한 차이가 나타났다($p < 0.05$).
3. 세포독성은 저농도에서는 100%의 생존율을 보였으며 25%

이상의 농도에서는 70% 이하의 생존율을 보였으나 ZrO_2 첨가량이 증가할수록 세포 생존율은 유의하게 높은 값을 나타내었다($p < 0.05$).

참고문헌

1. Smith DC: A new dental cement. *British Dental Journal* 124(9):381-384, 1968
2. Smith DC: A review of the zinc polycarboxylate cements. *Journal of the Canadian Dental Association* 37(1):22-29, 1971.
3. Anusavice KJ: *Phillip's Science of Dental Materials*. Elsevier Pub, pp.854, 2003.
4. Combe EC, Greener EH: The rheology of zinc polycarboxylate cements. *Journal of Dental Research* 54(79):5-8, 1975.
5. Kim DA, Jun SK: Mechanical properties and biocompatibility of polycarboxylate cement(PCC) after the addition of beta-tricalcium phosphate(β -TCP) in various ratio. *Journal of Korean Society of Oral Health Science* 10(3):43-50, 2022. DOI: 10.33615/jkohs.2022.10.3.43
6. Kim CW: Recent research and future status on the polymeric dental materials. *Polymer Science and Technology* 12(4): 452-462, 2001.
7. Adams LK, Lyon DY, Alvarez PJ: Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO_2 , SiO_2 , and ZnO water suspensions. *Water Research* 40(19):3527-3532, 2006. DOI: 10.1016/j.watres.2006.08.004
8. Oilo G, Ruyter IE: The influence of various admixes on the physical properties of a polycarboxylate cement. *Journal of Dental Research* 62(8):937-939, 1983. DOI: 10.1177/00220345830620081901
9. Jones N, Ray B, Ranjit KT, Manna AC: Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiology Letters* 279(1):71-76, 2008. DOI: 10.1111/j.1574-6968.2007.01012.x
10. Fang M, Chen JH, Xu XL, Yang PH, Hildebrand HF: Antibacterial activities of inorganic agents on six bacteria associated with oral infections by two susceptibility tests. *International Journal of Antimicrobial Agents* 27(6):513-517, 2006. DOI: 10.1016/j.ijantimicag.2006.01.008
11. Lee HJ, Go MW, Kim TN: Hydrothermal synthesis and

- mechanical characterization of 3mol% Y_2O_3 - ZrO_2 by urea contents. *Korean Journal of Materials Research* 21(8):425-431, 2011.
DOI: 10.3740/MRSK.2011.21.8.425
12. Gowri S, Gandhi RR, Sundrarajan M: Structural, optical, antibacterial and antifungal properties of zirconia nanoparticles by biobased protocol. *Journal of Materials Science & Technology* 30(8):782-790, 2014.
DOI: 10.1016/j.jmst.2014.03.002
13. Choi YR, Kim KN, Kim KM: In vitro and in vivo biocompatibility evaluation of dental zirconia ceramic *Korean Journal of Dental Materials* 42(1):65-71, 2015.
DOI: 10.14815/kjdm.2015.42.1.65
14. Kim KM, Lee DY, Kim KN : Dental resin cements. *Polymer Science and Technology* 12(4): 477-483, 2001.
15. Suh DW, Kim YK, Yi YJ: A review of biocompatibility of zirconia: In vitro experiment. *Journal of Korean Academy of Prosthodontics* 56(4):391-395, 2018.
DOI: 10.4047/jkap.2018.56.4.391
16. Bansal RK, Tewari US, Singh P, Murthy DVS: Influence of cryolite on the properties of polycarboxylate cement. *The Journal of Prosthetic Dentistry* 73(2):210-213, 1995.
DOI: 10.1016/S0022-3913(05)80163-5
17. Raffaelli L, Iommetti PR, Piccioni E, et al.: Growth, viability, adhesion potential, and fibronectin expression in fibroblasts cultured on zirconia or feldspathic ceramics in vitro. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 86(4): 959-968, 2008.
DOI: 10.1002/jbm.a.31693
18. Bae SS, Kim HN, Park EJ: Understanding dental cement and preference for using luting cement. *Journal of the Korean Academy of Esthetic Dentistry* 17(1):31-36, 2008.
19. Chalissery VP, Marwah N, Almuhaiza M, et al.: Study of the mechanical properties of the novel zirconia-reinforced glass ionomer cement. *The Journal of Contemporary Dental Practice* 17(5):394-398, 2016.
DOI: 10.5005/jp-journals-10024-1861
20. Umopathy VR, Natarajan PM, SumathiJones C, et al.: Current trends and future perspectives on dental nanomaterials-an overview of nanotechnology strategies in dentistry. *Journal of King Saud University-Science* 34(7):1-11, 2002.
DOI: 10.1016/j.jksus.2022.102231
21. Schedle A, Frasz A, Rausch-Fan X, et al.: Cytotoxic effects of dental composite, adhesive substances, compomers and cements. *Dental Materials* 14(6):429-440, 1998.
DOI: 10.1016/s0300-5712(99)00018-4
22. Schmid-Schwab M, Franz A, König F, et al: Cytotoxicity of four categories of dental cements. *Dental Materials* 25(3):360-368, 2009.
DOI: 10.1016/j.dental.2008.08.002
23. Skośkiewicz-Malinowska K, Mysior M, Rusak A, Kuropek P, Kozakiewicz M, Jurczyszyn K: Application of texture and fractal dimension analysis to evaluate subgingival cement surfaces in terms of biocompatibility. *Materials Basel, Switzerland* 14(19):5857, 2021.
DOI: 10.3390/ma14195857
24. ISO 10993-12: Biological evaluation of medical devices—part 12: sample preparation and reference materials. 2012.