

카복실레이트계 시멘트의 접착력에 관한 비교 연구※

서울대학교 대학원 치의학과 보철학전공

<지도교수 장 완 식>

이 한 무

I. 서 론

치과용 시멘트는 치과보철물의 합착, 와동이장재, 단열재, 일시충전재, 근관충전재, 치수 및 치주질환 처치등 그 사용목적에 따라 10여종 이상으로 분류되고 있으며, 근래에는 인산아연계 시멘트 보다 자극이 적은 아연화유지놀계, 카복실레이트계 시멘트를 사용하는 경향이 점차 증가되고 있다.

치과보철물의 유지는 구조체의 유지형태나 적합성에 따라 차이가 있으나 치아경조직이나 보철물과 치과용 시멘트 사이의 접착력에 따라서도 크게 달라진다.

치과용 시멘트의 접착과 유지력에 관하여는 Swartz와 Phillips¹⁾, Buonocore²⁾, Myers의 3인³⁾, Fusayama의 2인⁴⁾, Oldham의 2인⁵⁾, Mizrahi와 Smith^{21,23)}, Phillips의 2인²⁴⁾, Richter의 2인²⁶⁾, Lee의 3인³⁰⁾, Williams와 Smith³¹⁾, Stevens⁵¹⁾, Maldonado의 2인⁶⁶⁾, Arfaei와 Asgar⁶⁷⁾ 및 Fusayama의 3인⁶⁸⁾ 등의 연구보고가 있는데 Kaufman의 2인⁵⁾, Ady와 Fairhurst⁴²⁾, Moser의 2인⁴⁵⁾, Barton의 3인⁵³⁾ 및 Saito의 3인⁶¹⁾ 등은 치과용 합금과의 접착력을 측정하였고, Buonocore²⁾, Buonocore의 2인³⁾, Davidson⁴⁾, Myers의 2인⁷⁾, Bowen^{11,12,14,15,16,17)}, Mizrahi와 Smith²¹⁾, Brauer와 Termini³⁵⁾, Beech^{34,36,41)}, Chan의 2인⁵⁶⁾, Causton의 2인⁵⁷⁾, Levine의 2인⁶⁵⁾, Jedrychowski의 2인⁶³⁾ 및 Causton과 Johnson⁷¹⁾ 등은 치아경조직과의 접착 및 유지력을 실험한 바 있다.

치과용 카복실레이트계 시멘트에 관하여는 Smith^{18,28)}가 발표한 이때 Mortimer와 Tranter²⁰⁾, Phillips의 2인²⁴⁾ 및 Powers의 2인⁴⁶⁾ 등은 물리적 및 역학적 성질에 관하여, Friend¹⁹⁾, Kafalias의 2인⁵⁰⁾ 등은 조작

차이에 의한 특성의 변화를, McLean³⁸⁾은 5년간의 임상성적등을 보고한 바 있으며, Moser의 3인⁶⁰⁾은 경화시의 열반응에 관하여, Truelore의 2인³²⁾, Jendressen과 Trowbridge⁴⁰⁾ 등은 생물학적 평가를 하였고 Beagrie의 2인³⁹⁾, Plant²⁵⁾ 및 Barnes와 Turner²⁹⁾, El-Kafrawy등⁴⁷⁾은 치수에 대한 영향을, Mizrahi와 Smith²³⁾는 결합강도를, Lawrence와 Smith⁴³⁾는 충전재를 넣을때의 강도 변화를, Brown과 Combe⁴⁴⁾는 스테인레스스틸의 충전재를 넣었을 때의 영향을 보고하였으며, Barton의 3인⁵³⁾은 탄성이 높은 티탄산칼륨(potassium titanate)을 넣을때 역학적 성질이 크게 증가함을 보고하였으며, Ady와 Fairhurst⁴²⁾, Saito의 3인⁶¹⁾, Moser의 2인⁴⁸⁾ 등은 치과주조용합금과의 접착력을 측정하였고, Beech³⁴⁾는 법랑질과의 접착반응을, Beech⁴¹⁾, Levine의 2인⁶⁵⁾, Causton과 Johnson⁷¹⁾ 등은 상아질과의 접착성 등을 보고한 바 있다.

그러나 국내 치과계에서는 치과용 시멘트의 제반 실험에 관하여는 김^{33,62,70)}, 장³⁷⁾, 김^{45,58)}, 조⁵⁴⁾, 김⁵⁵⁾, 이⁵⁹⁾, 윤⁶³⁾ 등의 보고가 있으나 접착력 측정에 관한 자료는 희소한 실정이다.

따라서 본 실험은 현재 한국치과계에서 그 사용이 증가되고 있는 각종 치과용 카복실레이트계 시멘트를 재료로 10여종의 치과용합금 및 치아경조직과 상호간 결합시켰을때 나타나는 접착력을 Instron시험기를 이용하여 인산아연계 시멘트와 비교측정한 바 있어 그 결과를 발표하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 시편제작

현재 국내에서 사용되고 있는 치과용 카복실레이트

※본논문의 요지는 1979년11월27일 제31회 대한치과의사협회 종합학술대회에서 발표하였음.

Table 1. Cements used.

Cements	Trade Name	Powder-Liquid (gm/ml)	Manufacturer
Carboxylate Cements	Carbo Cement	1.8/1.0	Shofu Dental Mfg, Co, Japan
	Carbolit	1.6~1.7/1.0	G-C Dental Industrial Co, Japan
	Poly-F	1.6~2.2/1.0	Amalgamated Dental Co, England
Zinc Phosphate Cement	Lee Smith Zinc Cement	2.6~2.8/1.0	Lee Smith Co, U.S.A.

Table 2. Alloys used.

Alloys	Brand name and/or specified composition limits	Manufacturer
Gold	22-K Casting Gold (A)	Experimental Alloy
Copper	Cast Copper (B)	Experimental Alloy
Silver	Cast Silver (C)	Experimental Alloy
Gold-Silver	Dong Myung Cast Gold, Type A (D) (Au 43%, Pd 6%, Pt 1%)	Shin-Heung Sa, Korea
Palladium-Silver	Dong Myung Cast Gold, Type B (E) (Au 15%, Pd 20%)	Shin-Heung Sa, Korea
Silver-Indium	Salivan, Hard (F)	Shiken Co, Japan
Nickel-Chromium	Dan-Chrom, Soft (G)	Nihon Shika Kinzoku Kenkyu Sho
Precious PFM	J.P.92 (Pd 60.5%) (H)	Jensen Industrial Inc, U.S.A.
Non-Precious PFM	J.N.P. (I)	Jensen Industrial Inc, U.S.A.
" "	Verabond (J)	Aalba Dent. Inc, U.S.A.

계 시멘트에서 3종, 인산아연계 시멘트에서 1종등, 4종을 실험재료로 하여 (제 1 표), 치과용 합금으로 사용되는 금, 파라듐, 은, 인듐, 동, 니켈, 크롬 및 도재용 합금등 10여종의 합금(제 2 표)과 영구치의 법랑질, 상아질등 치아경조직을 대상으로 상호간을 결합시켰을 때의 접착력을 측정하기 위하여 합금시편은 Mortimer 와 Tranter²⁰⁾, Mizrahi 와 Smith²¹⁾, Ady 와 Fairhurst²²⁾, Moser 의 2인⁴⁵⁾, Saito 의 3인⁶¹⁾ 및 Arfaei 와 Asgar⁶⁷⁾ 등의 방법에 따라 8.0mm×3.0mm 의 시편제작용 주형(제 1 도)에서 얻은 왁스시편을 주조하여 제작하였고, 치아경조직 시편은 Bowen 과 Rodriguez⁶⁾, Oldham 의 2인¹³⁾, Mizrahi 와 Smith^{21,23)}, Grieve²²⁾, Phillips 의 2인²⁴⁾, Richter 의 2인²⁶⁾, Beech^{36,41)}, Kafalias 의 2인⁵⁰⁾, Chan 의 2인⁵⁶⁾, Prodder 와 Symonds⁶⁴⁾ 및 Maldonado 의 2인⁶⁶⁾ 등의 방

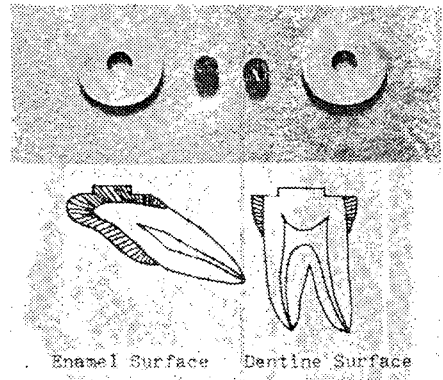


Fig. 1. (Upper) Mold for preparation of adhesive strength test specimens.
(Lower) Schematic sections of the adhesive strength test specimens.

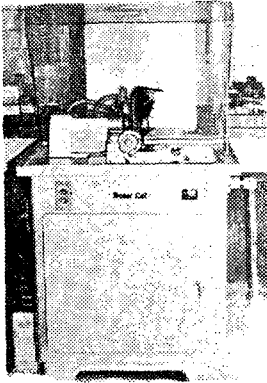


Fig.2. Technicut

법에 따라 연령과 성별차이나 우식증상이 없는 발치된 영구치를 15.0mm×20.0mm의 상온중합레진으로 고정된 다음, 법랑질 시편은 상악중절치 순면에서, 상아질 시편은 구치의 교합면에서 각각 평탄하게 시편절단기(Technicut)(제 2도)에서 8.0mm×3.0mm로 삭제하여 제작하였다(제 1도). 모든 시편의 단면은 400 및 600 grit의 실리콘카바이드 연마포 위에서 평탄하게 연마한후 카복실레이트계와 인산아연계 시멘트를 표준 점주도로 혼합하여 두개의 시편을 고정하고 23±2°C와 95%이상의 비습도의 조건하에 1일에서 1주일간 처리한 다음 실험에 사용하였다.

2. 측정기구 및 방법

접착력측정은 Swartz와 Phillips¹², Bowen과 Rodriguez⁶², Oldham의 2인¹³, Mortimer와 Tranter²⁰, Mizrahi와 Smith²¹, Grieve²², Phillips의 2인²⁴, Richter의 2인²⁶, Beech³⁶, Powers의 2인⁴⁶, Kafalias의 2인⁵⁰, Barton의 3인⁵³, Levine의 2인⁶⁵, Maldonado의 2인⁶⁶, Fusayama의 3인⁶⁸ 및 Jedrychowski의 2인⁶⁹ 등의 방법에 따라 결합된 시편을 Instron 시험기(Instron Universal Testing Instrument, Model 1122, England)(제 3, 4도)의 상하면 grips 사이에 설치하고 인장력을 받을때 저항을 받지 않도록 chain을 장치한 후, 5kN의 하중을 0.20 mm/min.의 속도로 가하면서 결합된 시편이 분리될때의 수치를 시험기에 부착되어 있는 기록장치에서 0.50 mm/min.의 속도로 측정하여 접착력을 산출하였으며, 여기에 사용되는 공식은 아래와 같다.

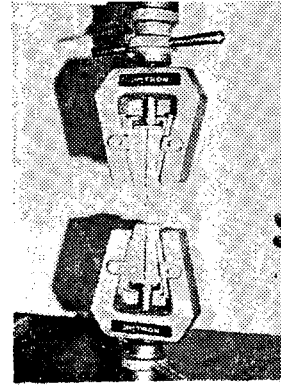


Fig.3. Assembly to break the adhesive bond in position in an Instron Tester.

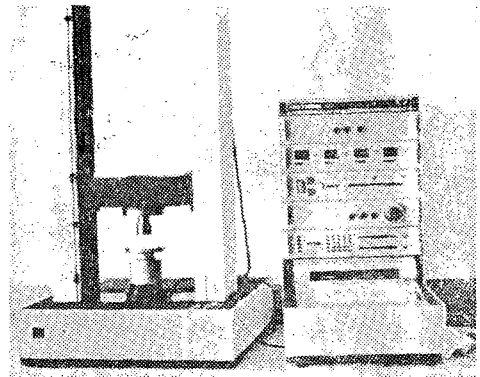


Fig.4. Instron Universal Testing Machine, Model 1122, England.

$$\text{Adhesive Strength} = \frac{P}{W \cdot H} = \frac{\text{Kg}}{\text{Cm}^2}$$

P=Ultimate tensile load

W=Specimen diameter

H=Specimen thickness

Ⅲ. 실험성적 및 고찰

1. 치과용합금과의 접착강도

3종의 카복실레이트계 시멘트와 금, 파라듐, 은, 인디움, 동, 니켈, 크롬 및 도재용 합금등 10여종의 각종 치과용합금 상호간의 접착력을 측정한 결과는 제 3표 및 제5, 6도와 같다.

Table 3. Adhesive strengths between combinations of various dental casting alloys and different brands of polycarboxylate cement after various time intervals.*

Alloys	Polycarboxylate Cements					
	Carbo Cement		Carbolit		Poly-F	
	24 Hrs	1 Wk	24 Hrs	1 Wk	24 Hrs	1 Wk
Au (A)	4.22(0.42)	3.00(0.66)	0.80(0.75)	1.06(0.21)	3.20(0.53)	3.45(0.43)
Cu (B)	3.43(0.52)	2.50(0.48)	3.21(0.78)	2.71(0.42)	5.46(0.85)	5.78(0.71)
Ag (C)	2.80(0.48)	2.29(0.72)	1.91(0.43)	4.50(0.86)	4.30(0.74)	3.42(0.86)
Au-Ag (D)	0.21(0.42)	0.18(0.32)	0.03(0.11)	0.15(0.44)	3.12(0.31)	3.37(0.45)
Pd-Ag (E)	0.59(0.52)	0.53(0.42)	0.34(0.32)	0.71(0.32)	3.90(0.45)	4.12(0.31)
Ag-In (F)	6.34(0.60)	5.62(0.64)	2.40(0.33)	5.81(0.89)	6.84(0.83)	6.62(0.66)
Ni-Cr (G)	5.56(0.53)	5.09(0.46)	3.15(0.40)	4.00(0.96)	8.06(0.74)	9.68(0.71)
Precious PFM (H)	4.28(0.77)	4.21(0.72)	1.34(0.64)	4.45(0.47)	6.12(0.51)	8.81(0.80)
Non-precious PFM (I)	6.12(0.92)	5.31(0.46)	2.25(0.85)	4.46(0.40)	8.28(0.45)	11.93(0.90)
Non-precious PFM (J)	7.90(0.73)	7.25(0.85)	5.34(0.54)	6.09(0.69)	9.96(0.72)	15.31(0.42)

*Each data represents the mean value for five specimens(kg/cm²).
Standard deviations are in parentheses.

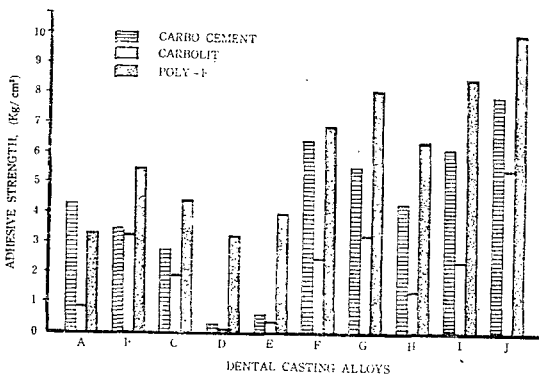


Fig. 5. Comparison of adhesive strengths to various dental casting alloys of different brands of polycarboxylate cement after one day interval.

전반적으로 동, 인디움, 니켈, 크롬계 등 비귀금속계 합금과는 높은 접착력을 보였으나, 금, 은, 파라듐 등 귀금속계 합금에서는 낮은 수치를 보였다. 1968년 Smith¹⁸⁾에 의하여 카복실레이트계 시멘트에 관한 특성이 보고된 이래 치과용합금과의 접착에 관하여는 많은 발표가 있었는데, Mizrahi와 Smith^{21, 23)}, Mortimer와 Tranter²⁰⁾ 및 Phillips의 2인²⁴⁾ 등은 스테인레스스틸, 황동, 은, 니켈 및 크롬계 등 합금에 접착력이 높다고 하였으며, Grieve²²⁾는 금합금과는 접착되지 않는다고 하였다. Smith²³⁾는 카복실레이트계 시멘트는 은, 동, 수은, 철 등 금속이온과 chelate되어 화

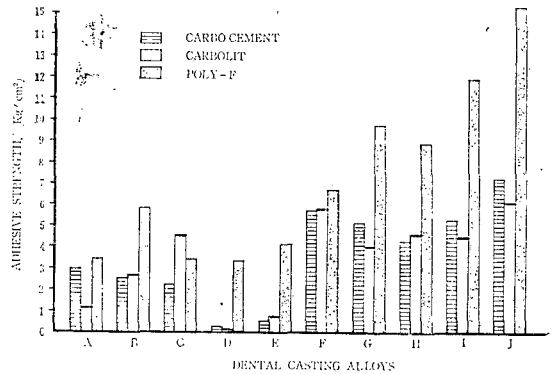


Fig. 6. Comparison of adhesive strengths to various dental casting alloys of different brands of polycarboxylate cement after one week interval.

학적 접착을 하나 금합금과는 화학반응을 하지 않기 때문에 완전한 접착은 어렵고 기계적유지를 얻어야 된다고 하였다. McLean³⁸⁾도 금이나 도재와는 전혀 화학적인 접착을 하지 않는다고 하였으며, 금합금에는 카복실레이트계 시멘트와 접착될 수 있는 적당한 금속이온이 결여되어 있다고 하였다. Saito의 3인⁶¹⁾은 화학적으로 안전성이 있는 귀금속계 합금보다는 활성이 없는 비귀금속계 합금에 강한 접착력이 있다고 하였다. 그러나 Ady와 Fairhurst²²⁾는 순금과도 화학적 접착이 있다고 하였으며 24K의 금이나 순동의 경우는 비슷한 수치로 접착력이 감소되었다고 하였는데 Moser의 2

인⁴⁶⁾은 금합금은 활성이 너무 없기때문에 오히려 접착력이 증가된다는 상반되는 보고를 하였고, 동의 경우는 상당히 높은 접착력을 갖는다고 하였다. Smith¹⁸⁾는 스테인레스스틸과 크롬계 합금과는 화학적 접착을 한다고 하였으며, Barton 외 3인⁵³⁾은 스테인레스스틸, 알루미늄, 은-석분말, 티탄산염칼륨, 흑연섬유등을 카복실레이트제 시멘트에 넣을때 인장강도등 기계적 성질이 증가된다고 하였고, Lawrence와 Smith⁴³⁾는 인산아연, 산화알루미늄등의 충전재를 넣을때 인장강도는 증가된다고 하였으며, Brown과 Combe^{27,44)}는 스테인레스스틸을 넣을때 압축, 인장력은 모두 증가된다고 하였다. 시간차이에 따르는 변화는 1일보다 1주일 후에서 전반적으로 낮은 수치를 보였는데, Going과 Mitchem⁴⁵⁾는 1개월후에서는 1일보다 인장강도가 40% 감소된다고 하였다. 제품별로는 Poly-F 군이 가장 높은 접착력을 보였으며 Carbolit 군은 1일에서 전반적으로 낮은 수치를 나타냈으나 1주일에는 증가되는 현상을 보였다.

2. 인산아연계 시멘트와의 비교

카복실레이트제 시멘트의 Poly-F와 인산아연계 시멘트의 Lee Smith와의 접착력을 비교한 결과는 제 4표 및 제 7도와 같다. 카복실레이트제 시멘트는 동(B), 은-인듐(F), 니켈-크롬(G)계 및 도재용 합금(H,I,J)에는 높은 접착력을 나타냈으나 인산아연시멘트는 금-은(D), 파라듐-은(E)계 합금을 제외하고는 합금차이에 따르는 큰 변화는 볼 수 없었고 전반적으로 카복실레이트 시멘트보다 낮은 수치를 보였다. 특히 카복실레이트 시멘트는 금-은(D), 파라듐-은(E), 니켈-크롬

(G)계 및 도재용 합금(H,I,J)에서는 인산아연 시멘트보다 4~6 배 높은 접착력을 보였다.

시간차이에 따르는 변화를 보면 카복실레이트 시멘트는 은(C), 은-인듐(F)계 합금을 제외하고는 모두 1일보다 1주일에서 증가하는 반면, 인산아연시멘트는 일보다 1주일에서 모두 감소되었다.

Swartz와 Phillips¹²⁾에 의하면 인산아연시멘트는 치질이나 회복물에는 실제 접착되지 않는다고 하였는데 Smith¹⁸⁾는 인산아연계 시멘트는 기계적으로 접착되며 카복실레이트제 시멘트는 화학적으로 접착된다고 하였다. 본 실험에서 금합금의 경우 두 시멘트의 차이가 근소하게 나타났는데, Stevens⁵²⁾는 제 2형 금합금에서 인산아연계와 카복실레이트제 시멘트는 모두 비슷한 접착력이 있다고 하였고, Jendresen과 Trowbridge⁴⁰⁾

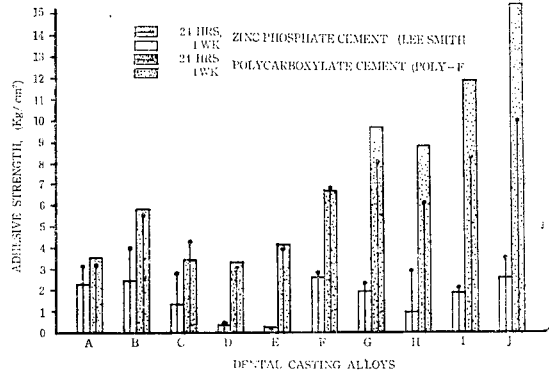


Fig. 7. Comparison of adhesive strengths of polycarboxylate cement and zinc phosphate cement at various time intervals.

Table 4. The adhesive strength of a polycarboxylate cement to various dental alloys compared with that of a zinc phosphate cement after various time intervals.*

Alloys	Polycarboxylate Cement (Poly-F)		Zinc Phosphate Cement (Lee Smith)	
	24 Hrs	1 Wk	24 Hrs	1 Wk
Au (A)	3.20(0.52)	3.45(0.43)	3.12(0.83)	2.32(0.72)
Cu (B)	5.46(0.85)	5.78(0.71)	4.00(0.93)	2.37(0.83)
Ag (C)	4.30(0.74)	3.42(0.86)	2.84(0.85)	1.31(0.56)
Au-Ag (D)	3.12(0.31)	3.37(0.45)	0.46(0.47)	0.28(0.59)
Pd-Ag (E)	3.90(0.45)	4.12(0.31)	0.21(0.31)	0.19(0.57)
Ag-In (F)	6.84(0.83)	6.62(0.66)	2.81(0.57)	2.46(0.74)
Ni-Cr (G)	8.06(0.74)	9.68(0.71)	2.25(0.74)	1.93(0.74)
Precious PFM (H)	6.12(0.50)	8.81(0.80)	2.90(0.67)	0.93(0.54)
Non-precious PFM (I)	8.28(0.45)	11.93(0.90)	2.18(0.86)	1.87(0.77)
Non-precious PFM (J)	9.96(0.72)	15.31(0.42)	3.43(0.78)	2.59(0.85)

*Each data represents the mean value for five specimens(kg/cm²). Standard deviations are in parentheses.

는 금인테이를 제거할때의 유지력은 두 시멘트 모두 비슷한 결과로 나타났으며, Lee와 3인³⁰⁾은 금합금과의 접착은 인산아연계 시멘트에서 더욱 감소된다고 하였고, Lawrence와 Smith⁴³⁾는 금합금과의 접착은 카복실레이트계 시멘트가 인산아연계 시멘트보다 4배정도 높다고 하였다. Jendressen과 Trowbridge⁴⁰⁾, Ady와 Fairhurst⁴²⁾, Saito와 3인⁶¹⁾, Moser와 2인⁴⁸⁾ 등은 금합금 및 스테인레스스틸을 사용하여 카복실레이트계와 인산아연계시멘트를 비교한바, 카복실레이트계 시멘트에서 접착강도는 높은 것으로 나타났고, 인산아연계 시멘트는 제 1형, 제 3형 금합금에는 가장 접착력이 낮았고, 스테인레스스틸과도 접착력은 감소된다고 하였다. 인산아연계 시멘트와의 비교연구에서 Phillips와 2인²⁴⁾은 압축강도는 인산아연계 시멘트가 2배정도 높으나 인장강도는 상호 비교된다고 하였고, Mortimer와 Tranter²⁰⁾, Phillips와 2인²⁴⁾, Richter와 2인²⁶⁾, Smith²⁸⁾ 및 Grieve²²⁾는 압축강도는 카복실레이트 시멘트에서 낮다고 하였다. Phillips와 2인²⁴⁾는 카복실레이트 시멘트는 압축강도는 낮으나 인장강도는 같은 범위로 나타났다고 하였고, Smith²⁸⁾는 인장강도는 인산아연계 보다 30% 높다고 하였다. Ady와 Fairhurst⁴²⁾도 접착강도는 카복실레이트계가 인산아연계보다 높다고 하였고, Grieve²²⁾는 인장강도는 유사하다고 하였으며, 인산아연계와 아연화유지놀계 시멘트에서 압축과 인장강도는 서로 상관관계가 있으나 카복실레이트계 시멘트는 이 관계가 없다고 하였다. 즉 카복실레

이트계 시멘트는 압축강도는 낮더라도 접착강도는 인산아연계 시멘트와 유사하다고 하였다.

3. 표면처리와 접착강도와와의 관계

10종의 주조용 합금을 400 및 600 grit의 실리콘카바이드 연마포 위에서 각각 연마하여 각종 시멘트와 접착강도를 비교한 결과는 제 5표 및 제8,9도와 같다. 접착면의 처리는 접착강도에 상당한 영향을 주었는데 카복실레이트계 시멘트는 전반적으로 600 grit인 섬세한 면에서 높은 접착력을 보이는 반면, 인산아연계 시멘트는 400 grit인 거칠은 면에서 높은 수치로 나타났다. 합금별로 보면 Carbo와 Carbolit 시멘트는 금

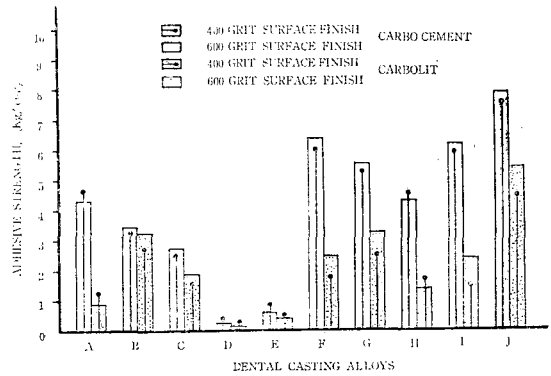


Fig. 8. The effect of surface texture of various dental casting alloys on the adhesive strength of Carbo Cement and Carbolit.

Table 5. The adhesive strengths between various dental casting alloys and different brands of dental cement as affected by surface roughness.*

Alloys	Polycarboxylate Cements						Zinc Phosphate Cement	
	Carbo Cement		Carbolit		Poly-F		Lee Smith	
	400 grit	600 grit	400 grit	400 grit	600 grit	400 grit	400 grit	600 grit
Au (A)	4.70(0.24)	4.22(0.42)	1.35(0.21)	0.80(0.75)	3.65(0.32)	3.20(0.52)	3.60(0.68)	3.12(0.83)
Cu (B)	3.25(0.37)	3.43(0.52)	2.80(0.36)	3.21(0.78)	5.25(0.21)	5.46(0.85)	4.42(0.72)	4.00(0.93)
Ag (C)	2.50(0.25)	2.80(0.48)	1.60(0.54)	1.91(0.43)	4.91(0.43)	4.30(0.74)	3.13(0.43)	2.84(0.85)
Au-Ag (D)	0.40(0.10)	0.21(0.42)	0.20(0.02)	0.03(0.11)	2.85(0.16)	3.12(0.31)	1.52(0.72)	0.46(0.47)
Pd-Ag (E)	0.90(0.18)	0.59(0.32)	0.45(0.13)	0.34(0.32)	3.72(0.37)	3.90(0.45)	0.60(0.84)	0.21(0.31)
Ag-In (F)	6.02(0.72)	6.34(0.60)	1.72(0.40)	2.40(0.33)	6.80(0.45)	6.84(0.83)	3.85(0.40)	2.81(0.57)
Ni-Cr (G)	5.40(0.50)	5.56(0.53)	2.50(0.50)	3.15(0.40)	7.99(0.62)	8.06(0.74)	2.62(0.38)	2.25(0.74)
Precious PFM(H)	4.42(0.38)	4.28(0.77)	1.71(0.43)	1.34(0.64)	6.40(0.58)	6.12(0.50)	3.40(0.65)	2.90(0.67)
Non-precious PFM (I)	6.01(0.72)	6.12(0.92)	1.50(0.20)	2.25(0.85)	8.20(0.76)	8.28(0.45)	3.21(0.32)	2.18(0.86)
Non-precious PFM (J)	7.75(0.86)	7.90(0.73)	4.58(0.70)	5.34(0.54)	9.85(0.82)	9.96(0.72)	3.72(0.73)	3.43(0.78)

*Each data represents the mean value for five specimens(kg/cm²). Standard deviations are in parentheses.

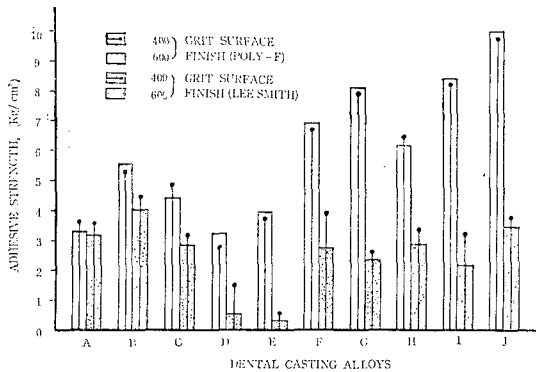


Fig. 9. The effect of surface texture of various dental casting alloys on the adhesive strength of Poly-F and Lee Smith Cement.

(A), 금-은(D), 파라듐-은(E)계 및 도재용 귀금속합금(H)에서, Poly-F 시멘트는 금(A), 은(C)계 및 도재용 귀금속합금(H) 등에서는 오히려 400 grit인 거칠은 면과의 접착력이 다소 높은 것으로 나타났으며, 특히 인산아연계 시멘트인 Lee Smith는 금-은(D), 은-인듐(F) 및 도재용 비귀금속합금(I) 등에서는 표면 처리에 따라 상당한 차이를 보였다.

Arfaei와 Asgar⁶⁷⁾는 상아, 알루미늄원반, 금합금 인레이, 금관, 평면의 상아질 및 법랑질 등을 사용하여 치과용 시멘트의 접착강도를 측정하였는데, Myers와 3인⁹⁾은 집중점(convergence angle)에 따라, Kaufman와 2인⁵⁾, Ady와 Fairhurst⁴²⁾는 접착물의 표면 상태에 따라 그 유지력은 달라진다고 하였다. Moser와 2인⁴⁸⁾은 3종의 카복실레이트계 시멘트에서 스테인레스 스틸의 원반으로 접착강도를 측정함과 전반적으로 600 grit의 섬세한 면에서 더 높게 나타났으며 인산아연계 시멘트는 400 grit에서 높았는데 섬세한 면은 응력집중(stress concentration)을 일으키는 거칠은

면을 제거함으로써 표면력(surface potential)이 증가된다고 하였다. 또 인산아연계 시멘트의 경우 섬세한 면에서 접착강도가 낮은 것은 기계적 유지력이 감소되어 인장력이 낮아지는 때문이라고 하였다. 또한 카복실레이트 시멘트는 제 1형, 제 3형 금합금과는 거칠은 면에서 높은 수치를 보였고, 스테인레스스틸 및 코발트계 합금과는 섬세한 면에서 접착력이 더 높다고 하였다.

Arfaei와 Asgar⁶⁷⁾도 카복실레이트계 시멘트는 인산아연계나 EBA계 시멘트 보다 접착력이 높았는데 접착강도는 압축, 인장강도 및 피막도와는 관계가 없다고 하였다. 본 실험에서 카복실레이트계 시멘트는 금합금과는 400 grit의 거칠은 면과의 접착력이 다소 높은 것으로 나타났는데 Grieve²²⁾는 카복실레이트계 시멘트는 금과는 화학적 결합을 하는 것이 아니고 물리적으로 인산아연계 시멘트처럼 금합금표면의 불규칙한 면에 서로 부착된다고 하였다.

4. 치아경조직과의 접착강도

카복실레이트계 및 인산아연 시멘트와 치아경조직과의 접착강도를 법랑질과 상아질에서 시간차이에 따라 비교측정한 결과는 제 6표 및 제 10표와 같다. 전반적으로 카복실레이트계 시멘트는 법랑질에서 상아질 보다 접착력이 높은 것으로 나타났으며, 법랑질, 상아질 모두 1일보다 1주일후에서 증가하는 현상으로 나타났다. 인산아연시멘트는 치질에 따르는 큰 차이는 없었고, 카복실레이트계 시멘트보다 낮은 수치로 나타났고, 법랑질에서는 1일보다 1주일후에서 증가하였으나 상아질에서는 시간차이에 따르는 변화는 없었다.

Barton의 3인⁵³⁾ 및 Arfaei와 Asgar⁶⁷⁾은 카복실레이트계 시멘트에서 polyacrylic 산은 법랑질을 부식하여 접착력을 높이고, 시멘트와 기계적접착을 용이하게 하며, 칼슘과 카복실레이트시멘트 사이에 이온화결합을 유도하는 때문에 법랑질과는 접착력이 높다고 하였

Table 6. Relative adhesive strengths of polycarboxylate cements and zinc phosphate cement to enamel and dentin.*

Tooth	Time	Polycarboxylate Cements			Zinc Phosphate Cements
		Carbo Cement	Carbolit	Poly-F	Lee Smith
Enamel	24 Hrs	1.83(0.32)	1.70(0.60)	2.05(0.40)	0.91(0.12)
	1 Wk	2.76(0.57)	2.30(0.24)	2.91(0.37)	1.23(0.24)
Dentin	24 Hrs	1.32(0.26)	0.90(0.29)	1.45(0.63)	0.71(0.21)
	1 Wk	1.87(0.67)	1.42(0.70)	2.07(0.82)	0.76(0.57)

* Each data represents the mean value for five specimens(kg/cm²). Standard deviations are in parentheses.

다. 또 polyacrylic 산은 치아구성분인 칼슘과 복합체를 형성하고 또한 아연과 접착하여 치아의 칼슘성분에 연결작용을 한다고 하였다. Levine의 2인⁶⁵⁾은 법랑질은 칼슘량이 많기 때문에 접착력이 높아진다고 하였고, Smith^{18,28)}, Phillips의 2인²⁴⁾, Beech³⁴⁾, Going과 Mitchem⁴⁹⁾ 및 Stevens⁵²⁾ 등은 polyacrylic 산은 법랑질과 석회질의 칼슘이온과의 chelating의 화학적인 결합현상으로 접착이 강해진다고 하였고, 상아질은 칼슘이 적고 다공성구조(porous nature)로 되어 있어 접착력이 감소된다고 하였다. 이에 대해 Smith²⁸⁾는 polyacrylic 산은 분자량이 크고 독성이 낮으며 단백질과 접착될 수 있는 능력이 있기 때문에 상아질 치세관을 통해 확산되는데 한계성을 갖게 되기 때문이라고 하였고, Beech³⁴⁾는 칼슘이온과 polyacrylic 산의 carboxyl groups과의 작용때문에 법랑질과 접착이 높다고 하였다. 그러나 상아질은 유기물이 많고, polyacrylic 산과 상아질과의 작용은 확실치 않기 때문에 접착력은 감소된다고 하였다.

Phillips의 2인²⁴⁾은 법랑질과 접착은 치아의 조성, 표면구조나 표면의 처리에 따라 달라진다고 하였고, Jedrychowski의 2인⁶⁹⁾은 법랑질 표면은 37~50% 인산, 70%의 아연화용액, 알카리, 효소등으로 처리하여 유기, 무기물을 제거하였을때 접착력은 증가된다고 하였고, Beech⁴¹⁾는 상아질 표면은 hypercalcification하여 처리함으로써 칼슘이온의 농도가 증가될때 접착력은 높아지며, 인장, 접착강도도 법랑질의 경우와 비슷하게 나타난다고 하였다. 또 무기용액으로 상아질의 칼슘이온을 침전시킨 결과 접착강도는 인장강도 이상으로 증가된다고 하였다.

Brauer와 Temini⁵⁵⁾는 치질에 화학적 처리를하여, 또 Buonocore²²⁾는 85%의 인산으로 법랑질을 처리함으로써 접착력을 증가시켰다고 하였다. Levine의 2인⁶⁵⁾은 상아질에서 칼슘이온농도를 증가시키기 위하여 석회화용액의 유도체를 사용하였고, Arfaei와 Asgar⁶⁷⁾은 상아질과의 접착력을 증가시키기 위하여 카복실레이트계 시멘트에 1% NaF를 넣어 상아질 표면을 처리하였을때 가장 효과적이었다고 하였다. Stevens⁵²⁾도 불소를 넣는 경우 유지력은 증가된다고 하였는데 카복실레이트계 시멘트에서 피막도와 유지력과는 무관하다고 하였다. 인산아연계 시멘트와의 비교에서 Mizrahi와 Smith²¹⁾은 카복실레이트계 시멘트는 법랑질이나 상아질에서 모두 인산아연계 시멘트보다 접착력이 높게 나타났으며, Mortimer와 Tranter²⁰⁾도 법랑질과의 접착강도는 인산아연계 보다 높았으며, Phillips의 2인²⁴⁾

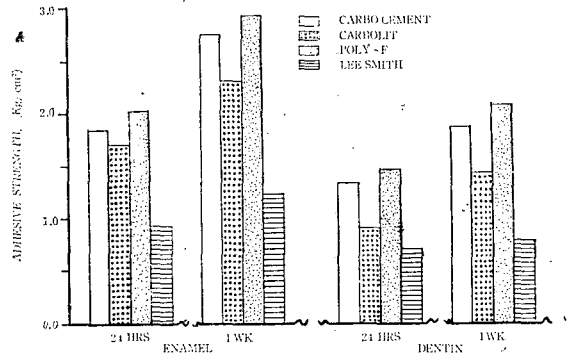


Fig. 10. The adhesive strengths of polycarboxylate cements and zinc phosphate cement to enamel and dentin after various time intervals.

는 압축강도는 인산아연계에서 2배 높았고, 인장강도는 상호 비교되었으며, 접착력은 카복실레이트계 시멘트가 더 높았고, 인산아연계 시멘트에서는 접착력은 법랑질에서 보다 높은 것으로 나타났다고 하였다.

IV. 결 론

현재 한국치과계에서 사용되고 있는 카복실레이트계 시멘트, 인산아연계 시멘트등 4종의 치과용 시멘트를 재료로 금, 파라듐, 은, 인디움, 동, 니켈, 크롬 및 도재용 합금등 10여종의 치과용 합금과 법랑질, 상아질등 치아경조직을 대상으로 상호간 결합시켰을 때 나타나는 접착력을 Instron 시험기를 이용하여 비교측정한 바 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 모든 합금에서 카복실레이트계 시멘트는 인산아연계 시멘트보다 접착력이 높은 것으로 나타났다.
2. 카복실레이트계 시멘트는 동, 인디움, 니켈, 크롬계 합금에서는 높은 접착력은 보였으나 금, 은, 파라듐계 합금에서는 낮은 수치를 보였다.
3. 표면연마는 접착력에 상당한 영향을 주었으며 카복실레이트계 시멘트는 인산아연계 시멘트와는 달리 접착면이 평탄할수록 높은 접착력을 보였다.
4. 카복실레이트계 시멘트는 상아질보다 법랑질에서 접착력이 높은 것으로 나타났다.

(본 논문을 작성함에 있어 시중 심려와 지도를 하여 주신 장완식 교수님께 감사드리며 아울러 본 실험에 여러모로 지도와 격려를 하여주신 보철과 여러 교수님과 특히 Instron 시험기 측정에 도움을 주신 김철위 교수님께 감사를 드립니다.)

References

- 1) Swartz, M. L., and Phillips, R.W.: A method of measuring the adhesive characteristics of dental cement, *J.A.D.A.*, 50:1972, 1955.
- 2) Buonocore, M.G.: A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces, *J. Dent. Res.*, 34:849, 1955.
- 3) Buonocore, M., Wileman, W., and Brudevold, F.: A report on a resin composition capable of bonding to human dentine surfaces, *J. Dent. Res.*, 35: 846, 1956.
- 4) Davidson, H.D.: The effect of zinc oxyphosphate cement upon the enamel following placement of orthodontic bands, *Am. J. Orthod.*, 42: 792, 1956.
- 5) Kaufman, E.G., Coelho, D.H., and Colin, L.: Factors influencing the retention of cemented gold casting, *J. Pros. Dent.*, 11: 478, 1961.
- 6) Bowen, R. L., and Rodriguez, M.S.: Tensile strength and modulus of elasticity of tooth structure and several restorative materials, *J. A.D.A.*, 64: 378, 1962.
- 7) Myers, C.L., Ryge, G., and Glenn, J.: In vivo test for bonding to dentin, *I.A.D.R.*, 40: 97, 1962 (Abst)
- 8) Buonocore, M.G.: Principles of adhesive retention and adhesive restorative materials, *J.A.D.A.*, 67: 382, 1963.
- 9) Myers, G.E., Ryge, G., Heyde, J.B., and Glenn, J.F.: In vivo test for bonding strength, *J. Dent. Res.*, 42: 907, 1963.
- 10) Fusayama, T., Ide, K., and Hosoda, H.: Relief of resistance of cement of full cast crowns, *J. Pros. Dent.*, 14: 95, 1964.
- 11) Bowen, R.L: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues, I. Method of determining bond strength, *J. Dent Res.*, 44: 690, 1965.
- 12) Bowen, R.L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues, II. Bonding to dentin promoted by a surface-active comonomer, *J. Dent. Res.*, 44: 895, 1965.
- 13) Oldham, D. F., Swartz, M. L., and Phillips, R.W.: Retentive properties of dental cements, *J. Pros. Dent.*, 14: 760, 1964.
- 14) Bowen, R.L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues, III. Bonding to dentin improved by pretreatment and the use of surface-active comonomer, *J. Dent. Res.*, 44: 903, 1965.
- 15) Bowen, R. L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues, IV. Bonding to dentin, enamel and fluorapatite improved by the use of a surface-active comonomer, *J. Dent. Res.*, 44: 906, 1965.
- 16) Bowen, R.L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues, V. The effect of a surface-active comonomer on adhesion to diverse substrates, *J. Dent. Res.*, 44:1365, 1965.
- 17) Bowen, R.L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues, VI. Forces developing in direct-filling materials during hardening, *J.A.D.A.*, 74: 439, 1967.
- 18) Smith, D.C.: A new dental cement, *Brit. Dent. J.*, 125: 381, 1968.
- 19) Friend, L.A.: Handling properties of a zinc polycarboxylate cement. An investigation, *Brit. Dent. J.*, 127: 359, 1969.
- 20) Mortimer, K.V., and Tranter, T.C.: A preliminary laboratory evaluation of polycarboxylate cements, *Brit. Dent. J.*, 127: 365, 1969.
- 21) Mizrahi, E., and Smith, D.C.: Direct cementation of orthodontic brackets to dental enamel, An investigation using a zinc polycarboxylate cement, *Brit. Dent. J.*, 127: 371, 1969.
- 22) Grieve, A.R.: A study of dental cements, *Brit. Dent. J.*, 127: 405, 1969.
- 23) Mizrahi, E., and Smith, D. C.: The bond strength of a zinc polycarboxylate cement. Investigations into the behaviour under varying conditions, *Brit. Dent. J.*, 127: 410, 1969.
- 24) Phillips, R.W., Swartz, M.L., and Rdodes, B.: An evaluation of a carboxylate adhesive cement, *J.A.D.A.*, 81: 1353, 1970.
- 25) Plant, C.G.: The effect of polycarboxylate

- cement on the dental pulp, *Brit. Dent. J.*, 129: 424, 1970.
- 26) Richter, W.A., Mitchem, J.C., and Brown, J.D.: Predictability of retentive values of dental cements, *J. Pros. Dent.*, 24: 298, 1970.
 - 27) Brown, D., and Combe, E.C.: Studies on reinforced adhesive cements, *J. Dent. Res.*, 50: 690, 1970.
 - 28) Smith, D.C.: A review of the zinc polycarboxylate cements, *J.C.D.A.*, 37: 22, 1971.
 - 29) Barnes, D.S., and Turner, E.P.: Initial response of human pulp to zinc polycarboxylate cement, *J.C.D.A.* 37: 265, 1971.
 - 30) Lee, H. L., Cupples, A. L., Schubert, R.J., and Swartz, M.L.: An adhesive dental restorative material, *J. Dent. Res.*, 50: 125, 1971.
 - 31) Williams, P.D., and Smith, D.C.: Measurement of the tensile strength of dental restorative materials by use of a diametral compression test, *J. Dent. Res.*, 50: 436, 1971.
 - 32) Truelove, E.L., Mitchell, D.F., and Phillips, R.W.: Biologic evaluation of a carboxylate cement, *J. Dent. Res.*, 50: 166, 1971.
 - 33) Kim, C.W.: Recent research on dental cements, *J.K.D.A.* 5: 14, 1971.
 - 34) Beech, D.R.: A spectroscopic study of the interaction between human tooth enamel and polyacrylic acid (polycarboxylate cement), *Archs. Oral. Biol.*, 17: 907, 1972.
 - 35) Brauer, G.M., Termini, D.J.: Bonding of bovine enamel to restorative resin: Effect of pretreatment of enamel, *J. Dent. Res.*, 51: 151, 1972.
 - 36) Beech, D.R.: Bonding of alkyl 2-cyanoacrylates to human dentin and enamel, *J. Dent. Res.*, 51: 1438, 1972.
 - 37) Chang, Y.I.: The effects of pretreatment solution of the direct bonding system on the enamel surface, *J. of Kor. Acad. of Orthod.*, 3: 21, 1972.
 - 38) McLean, J.W.: Polycarboxylate cements: Five years experience in general practice, *Brit. Dent. J.*, 132: 9, 1972.
 - 39) Beagrie, G.S., Main, J.H.P., and Smith, D.C.: Inflammatory reaction evoked by zinc polyacrylate and zinc eugenate cements, *Brit. Dent. J.*, 132: 351, 1972.
 - 40) Jendressen, M.D., and Trowbridge, H.O.: Biologic and physical properties of a zinc polycarboxylate cement, *J. Pros. Dent.*, 28: 264, 1972.
 - 41) Beech, D.R.: Improvement in the adhesion of polyacrylate cements to human dentine, *Brit. Dent. J.*, 135: 442, 1973.
 - 42) Ady, A.B., and Fairhurst, C.W.: Bond strength of two types of cement to gold casting alloy *J. Pros. Dent.*, 29: 217, 1973.
 - 43) Lawrence, L.G., and Smith, D.C.: Strength modification of polycarboxylate cement with fillers, *J.C.D.A.*, 39: 405, 1973.
 - 44) Brown, D., and Combe, E.C.: Effects of stainless steel fillers on the properties of polycarboxylate cement, *J. Dent. Res.*, 52: 388, 1973.
 - 45) Kim, K.N.: The effect of zinc phosphate cement on the solubility of powdered enamel and dentin, *The new medical J.*, 16: 575, 1973.
 - 46) Powers, J.M., Johnson, Z.G., and Craig, R.G.: Physical and mechanical properties of zinc polyacrylate dental cements, *J.A.D.A.*, 88:38:e 1974.
 - 47) El-Kafrawy, A.H., and Others.: Pulp reaction to a polycarboxylate cement in monkeys, *J. Dent. Res.*, 53: 15, 1974.
 - 48) Moser, J.B., Brown, D.B., and Greener, E.H.: Short-term bond strengths between adhesive cements and dental alloys, *J. Dent. Res.*, 53: 1377, 1974.
 - 49) Going, R.E., Mitchem, J.C.: Cements for permanent luting: a summarizing review, *J.A.D.A.*, 91: 107, 1975.
 - 50) Kafalias, M.C., Swartz, M.L., and Phillips, R.W.: Effect of manipulative variables on the properties of a polycarboxylate cement, *Aust. Dent. J.*, 20: 73, 1975.
 - 51) Stevens, L.: Retention with specific and mechanical adhesive lutes, *Aust. Dent. J.*, 20: 112, 1975.
 - 52) Stevens, L.: The properties of four dental cements, *Aust. Dent. J.*, 20: 361, 1975.
 - 53) Barton, J.A., Brauer, G.M., Antonucci, J.M., and Raney, M.J.: Reinforced polycarboxylate

- cements, *J. Dent. Res.*, 54: 310, 1975.
- 54) Cho, K.Z.: An experimental study on the effect of polycarboxylate cement to the dental pulp, *J.K.D.A.*, 13: 57, 1975.
 - 55) Kim, S.K.: An experimental study on pin retention of the dental cements, *J. Kor. Aca. of Prosth.*, 13: 23, 1976.
 - 56) Chan, K.C., Svare, C.W. and Horton, D.J.: The effect of varnish on dentinal bonding strength of five dental cements, *J. Pros. Dent.*, 35: 403, 1976.
 - 57) Causton, B.E., Samara-wickrama, D.Y.D., and Johnson, N.W.: Effect of calcifying fluid on bonding of cements and composites to dentine in vitro, *Brit. Dent. J.*, 140: 399, 1976.
 - 58) Kim, K.N.: A Study on the acidity of certain dental cements, *J.K.D.A.*, 14: 509, 1976.
 - 59) Lee, S.H.: Pulp response to some dental cements, *J.K.D.A.*, 14: 659, 1976.
 - 60) Moser, J.B., Broadbent, J.M., Combe, E.C., and Greener, E.H.: Some polycarboxylate cements, Thermal analytical studies, *Brit. Dent. J.*, 141, 379, 1976.
 - 61) Saito, C., Sakai, Y., Node, H. and Fusayama, T.: Adhesion of polycarboxylate cements to dental casting alloys, *J. Pros. Dent.*, 35: 543, 1976.
 - 62) Kim, C.W.: Comparative studies on the bond strengths between various dental cements, *J.K.D.A.*, 15: 745, 1977.
 - 63) Yoon, D.J.: Pulp reactions to temporary cements, *J. of Kor. Aca. Prosth.*, 15: 43, 1977.
 - 64) Proddger, T., and Symonds, M.: ASPA adhesion study, *Brit. Dent.J.*, 143: 266, 1977.
 - 65) Levine, R.S., Beech, D.R., and Garton, B.: Improving the bond strength of polyacrylate cements to dentine, *Brit. Dent. J.*, 143: 275, 1977.
 - 66) Maldonado, A., Swartz, M.L., and Phillips, R. W.: An in vitro study of certain properties of a glass ionomer cement, *J.A.D.A.*, 96:785, 1978.
 - 67) Arfaei, A.H., and Asgar, K.: Bond strength of three cements determined by centrifugal testing, *J. Pros. Dent.*, 40: 294, 1978.
 - 68) Fusayama, T., Nakamura, M., Kurosaki, N., and Iwaku, M.: Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin, *J.Dent. Res.*, 58:1364, 1979.
 - 69) Jedrychowski, J.R., Caputo, A.A., and Foliart, R.: Effects of adhesive promoters on resin enamel-retention, *J. Dent. Res.*, 58: 1371, 1979.
 - 70) Kim, C.W.: Comparative studies on the characteristics of various dental cements used in Korea, *J.K.D.A.*, 17: 203, 1979.
 - 71) Causton, B.E., and Johnson, N.W.: The role of diffusible ionic species in the bonding of polycarboxylate cements to dentine: An in vitro study, *J. Dent Res.*, 54: 1383, 1979.

COMPARATIVE STUDIES OF THE ADHESIVE QUALITIES OF POLYCARBOXYLATE CEMENTS

Han-Moo Lee, D.D.S., M.S.D.

Dept. of Prosthodontics, Graduate School, Seoul National University.

(Directed by Prof. Wan-Shik Chang, D.D.S., Ph.D.)

.....»**Abstract**«.....

In this study, the adhesive strength of three commercial polycarboxylate cements to ten types of dental casting alloys, such as gold, palladium, silver, indium, copper, nickel, chromium, and human enamel and dentine were measured and compared with that of a

conventional zinc phosphate cement.

The 8.0mm×3.0mm cylindrical alloy specimens were made by casting. The enamel specimens were prepared from the labial surface of human upper incisor, and the dentine specimens were prepared from the occlusal surface of the human molar respectively. Sound extracted human teeth, which had been kept in a fresh condition since extraction, were mounted in a wax box with a cold-curing acrylic resin to expose the flattened area. The mounted teeth were then placed in a Specimen Cutter (Technicut) and were cut down under a water spray, and then the flat area on the all specimens were ground by hand with 400 and 600 grit wet silicone carbide paper:

Two such specimens were then cemented together face-to-face with freshly mixed cement, and moderate finger pressure was applied to squeeze the cement to a thin and uniform film. All cemented specimens were then kept in a thermostatic humidor cabinet regulated at $23\pm 2^{\circ}\text{C}$. and more than 95 per cent relative humidity and tested after 24 hours and 1 week.

Link chain was attached to each alloy specimen to reduce the rigidity of the jig assembly, and then all the specimens were mounted in the grips of the Instron Universal Testing Machine, and a tensile load was delivered to the adhering surface at a cross head speed of 0.20 mm/min. The loads to which the specimens were subjected were recorded on a chart moving at 0.50 mm/min.

The adhesive strength was determined by measuring the load when the specimen separated from the cement block and by dividing the load by the area. The test was performed in a room at $23\pm 2^{\circ}\text{C}$. and 50 ± 10 per cent relative humidity. A minimum of five specimens were tested each material and those which deviated more than 15 per cent from the mean were discarded and new specimens prepared.

From the experiments, the following results were obtained.

- 1) It was found that the adhesive strength of the polycarboxylate cement to all alloys tested was considerably greater than that of the zinc phosphate cement.
 - 2) The adhesive strength of the polycarboxylate cements was superior to the non-precious alloys, such as the copper, indium, nickel and chromium alloys, but it was inferior to the precious gold, silver and palladium alloys.
 - 3) Surface treatment of the alloy was found to be an important factor in achieving adhesion. It appears that a polycarboxylate cement will adhere better to a smooth surface than to a rough one. This contrasts with zinc phosphate cements, where a rough helps mechanical interlocking.
 - 4) The adhesion of the polycarboxylate cement with enamel was found superior to its adhesion with dentine.
-