

도재소부전장관 파절시 비귀금속과 도재수리용 레진간의 결합력에 관한 실험적 연구

연세대학교 치과대학 보철학교실

안준영 · 배정수 · 한동후

I. 서 론

도재소부전장관은 도재의 심미적인 장점때문에 현재 치과임상에서 널리 사용되고 있다. 그러나 치과용 도재는 충격에 약해서 파절되기 쉽고, 여러가지 원인들로 인해 구강내에서 파절되면 재제작으로 인한 경제적, 시간적, 임상적으로 어려운 문제를 야기시킨다. 따라서 도재가 파절되었을 때 보철물을 제거하여 재제작하지 않고 구강내에서 수리하는 필요성이 제기되었다.

1960년대 말에 Semmelman 과 Kulp 등⁴⁾이 Silane coupling agent 에 의한 레진과 도재와의 화학적 결합을 이룬다고 보고한 이래 silane coupling agent 를 이용한 레진과 도재와의 결합력에 관한 많은 연구가 계속되었고^{15, 16, 18, 20, 34, 37, 40, 44, 46, 62)}, 근래에 Bertolotti 등이⁸⁾ 도재에 불산과 APF(acidulated phosphate fluoride) gel 들로 부식처리한 후 silane coupling agent 를 처리한 경우 도재와 레진간의 결합력이 증진된다고 보고한 이래 도재와 레진간의 기계적 및 화학적 결합을 이용한 도재수리방법들이 임상에 이용되고 있다.^{8, 24, 40, 60)}

레진을 금속에 기계적으로 유지시키는 방법들로 는 레진전장관에 bead, loops, pits, wire 등을^{9, 21, 48, 49)} 이용해 왔으며 레진접착수복물(resin-bonded restoration)에 사용되는 금속표면처리방법들로 는 화학처리법^{27, 50)}, 전기화학처리법^{26, 52)}, 고온가열처리법⁴⁷⁾, Silicoater 법^{25, 35, 61)} 등이 있으나 이러한 방법 들은 도재파절로 인한 금속의 노출시 구강내에서 임상적으로 이용하기가 불가능하며, 주로 임상에서 는 diamond point 를 이용^{5, 22)}하여 노출된 금속표

면을 거칠게한 후 도재표면을 불산으로 부식시킬 때 함께 부식시키는 방법을 이용하고 있으나 이러한 방법은 금속과 레진간의 기계적 결합의 한계성으로 인해 도재와 레진간의 결합력에 미치지 못하므로 금속과 레진간의 결합이 문제점으로 지적되어 왔다. 최근 이런 단점을 보완하기 위하여 금속과 화학적 결합을 하는 레진, 화학적 결합을 위한 금속표면처리방법이 개발되고 있고, 구내용 micro-sandblaster 가 개발되었다.

치과용 비귀금속과 화학적 결합을 한다고 하는 열중합 4-META 레진(4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride resin)이 1981년 Tanaka⁵¹⁾에 의해, 인산 에스테르계 복합레진인 Panavia EX 가 1984년 Omura³⁹⁾등에 의해, 자가중합 4-META/MMA-TBB opaque 레진이 Matsumura 등³⁰⁾에 의해, 그리고 광중합 4-META opaque 레진을 Yoshida 등^{58, 59)}에 의해 보고된 이래 금속과 레진간의 화학적 결합력에 관한 연구가 계속되고 있으며 점차 치과임상에 많이 응용되고 있다.

Yamashita 등⁵⁷⁾은 비귀금속면에 50 μ m aluminum oxide 로 sandblast 하였을 때 레진과 금속간의 화학적 결합함을 제시하였고 Tanaka 등⁵⁰⁾은 치과용 비귀금속면의 산화막 형성방법(anodization, dipping of oxidizing agent)에 따른 레진과 금속의 결합력 차이를 보고하였으며, alumina sandblasting 만으로도 훌륭한 결합력을 나타낸다고 하였다.

Pegoraro⁴¹⁾, Myers³³⁾, Watanabe⁵⁴⁾, Diaz-Arnold¹⁷⁾, Thompson⁵³⁾등은 금속면 처리를 전기화학적방법으로 처리하여 Bis-GMA 계 복합레진과 결합시켰을 때와 sandblast 방법으로 처리하여 인산 에스

테르계의 Panavia EX 나 4-META 계의 Superbond 와 결합시켰을 때의 결합력 차이를 비교하였다.

Barzilay 등⁶⁾은 치과용 합금과 레진의 결합시 4-META 레진을 사용한 화학적 결합력이 small bead 를 사용한 기계적 결합력보다 우수함을 보고 하였고 4-META 레진과 금속의 결합시 금속의 산화막이 결합력에 큰 영향을 미치지 않음을 보고하여 Tanaka 의 내용⁴⁹⁾에 이의를 제기하였다.

Cooley¹³⁾, Matsumura 등³¹⁾은 금속표면을 diamond stone 과 sandblasting 으로 처리시 금속과 레진간의 결합력 차이를 비교하였다.

Matsumura 등³¹⁾은 도재파절시 Silane coupler, Ferric Chloride, 그리고 4-META /MMA-TBB opaque 레진을 이용한 구강내 도재수리방법을 소개하였고, Lacy²⁶⁾는 금속의 노출을 동반한 도재파절시 Panavia OP 접착성 레진을 이용한 구강내 도재수리방법을 소개하였고, Bertolotti 등⁶⁾은 금속의 노출을 동반한 도재의 파절시 Panavia adhesive monomer 와 silane 그리고 unfilled bonding agent 를 함께 섞어서 사용하는 "Clearfil Porcelain Bond" technique 을 소개하였다.

Bertolotti 등¹⁰⁾은 금속노출이 동반된 도재의 파절시 구강내에서 노출된 금속을 50 μ m aluminum oxide 로 sandblast 할 수 있는 contra-angle Microetcher ER(Danville Engineering)을 소개하였다.

Diaz-Arnold 등¹⁷⁾은 수종의 레진접착수복용 레진을 금속과 결합시, Pratt 등⁴⁰⁾은 수종의 도재수리용 레진을 금속과 결합시 온도변화³⁰⁾에 따른, 그리고 항온수조의 저장시간^{18, 39)}에 따른 결합력 차이를 보고하였다.

silane coupling agent, 레진접착수복물의 소개로 레진과 도재 그리고 레진과 금속간의 결합력에 관한 실험 및 연구가 진행되면서, 금속의 노출이 동반된 도재소부전장판의 파절시 금속의 노출을 피하기 위하여 사용되는 opaque 레진이 포함된 도재수리용

레진과 금속간의 결합력에 관한 많은 연구들이 진행되고 있다. 그러나 아직도 금속의 노출이 동반된 도재소부전장판 파절시 도재와 레진간의 결합력보다 금속과 레진간의 결합력이 다소 떨어지고 금속과 도재수리용 레진간의 결합력에 대한 연구가 미진한 상태이다.

이에 저자는 금속표면처리방법 및 레진 종류에 따른 레진과 금속과의 결합력을 비교하기 위하여 금속표면을 diamond point 로 처리하거나 aluminum oxide 로 sandblast 한 후 opaque 레진이 포함되어 있는 수종의 도재수리용레진 또는 접착성 레진 (adhesive resin)으로 수복하여 도재용 비귀금속과의 결합력의 차이를 24 시간 증류수에 보관한 후 24 시간 thermocycling 처리한 것과 다시 2개월간 37°C에 저장한 것을 Universal testing machine(Instoron Corp., Canton, Mass U.S.A.)으로 전단결합 강도를 측정하여 얻은 결과를 보고하는 바이다.

II. 실험 재료 및 방법

가. 실험 재료

본 실험에서 금속시편을 위한 합금으로는 Ni - Cr - Be. 계의 Rexillium III를 사용하였고, 도재수리용 레진은 국내에서 사용되고 있는 All-Bond universal dental adhesive system, Clearfil Porcelain Repair System, Superbond C&B, Panavia OP, 를 사용하였다.

나. 실험 방법

1. 시편제작 및 처리

가) 시편 제작

직경 9.0mm, 두께 1.5mm 의 base plate wax 로 아래 그림과 같이 원형의 wax pattern 을 160개 제작하고(Fig 1), 제작된 wax pattern 들을 인산염 매물제인 Hi-temp 2(Whip Mix Corp., Louisville,

Table 1. Porcelain repair systems examd in this study

Porcelain repair system	Curing method	Veneered Resin	Manufacturer
All-bond	dual cure	Bis-Fil-M	Bisco, Inc, U.S.A.
Clearfil	light cure	Photo-Clearfil	Kuraray Co. Japan.
Superbond C & B	self-cure	Bis-Fil-M*	Sun Medical Co. Japan
Panavia OP	self-cure	Bis-Fil-M*	Kuraray Co. Japan.

* Bisco, Inc, U.S.A.

Kentucky, U.S.A.)로 진공 매몰하여 Rexillum III로 주조하였다. 주조체를 carbide bur로 연마한 후 시편의 피착면을 편평하게 하기 위하여 다시 연마기 (grit #100)로 연마하였다. 준비된 시편중 1/2은 coarse diamond bur(101, shofu Inc)로 시편의 면을 거칠게 하였고 나머지 1/2은 50 μ m aluminum oxide (Biobond aluminium oxide: Densply International Inc., U.S.A.)로 15초간 sandblast 한 후 초음파 세척기로 세척하였다. 표면처리된 금속시편에 높이가 2.0mm 되도록 base plate wax로 벽을 형성하고 Clearfil과 All-bond는 각각 제조회사의 지시대로 opaque 레진과 수리용 레진을 접착시키고 나서 경화후에 wax 벽을 제거하였고, Superbond C&B와 Panavia OP의 경우는 opaque power가 포함된 레진을 0.5mm 두께로 접착시키고 그위에 다시 Bisco 회사의 Bis-Fil-M 복합 레진을 접착시키고나서 경화된 후에 wax 벽을 제거하였다.

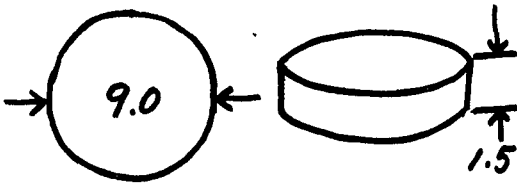


Fig 1. Schematic representation of specimen

나) 시편의 처리

시편을 금속의 표면처리 양상과 도재수리용 레진의 종류별로 각각 구별하여 37°C 증류수 속의 항온수조에 24시간 보관한 후, 5°C와 55°C의 수조속에 80초 cycle로(30초씩 교대 침수), 24시간(1440회)동안 thermocycling 처리하였다. 그중 1/2은 37°C항온 수조에 2개월간 보관하였다.

2. 전단 결합강도의 측정

전단결합강도를 측정하기 위해 시편을 고정시킬 수 있고, 금속면과 결합된 도재수리용 레진의 계면에 평행하게 힘을 가할 수 있는 봉을 가진 jig를 제작하여 Universal test machine(Instron Corp., Canton, Mass U.S.A), cross head speed 1mm/min으로 결합강도를 측정하였다.

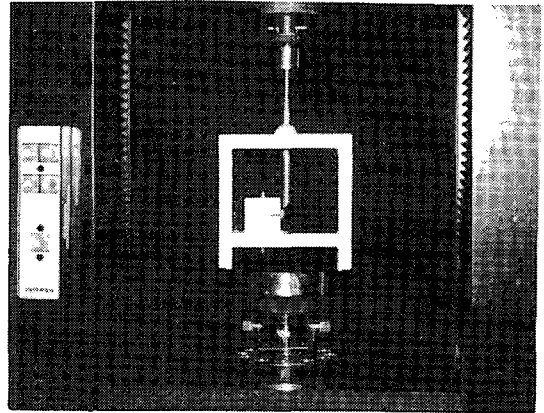


Fig 2. Universal test machine

III. 실험성적

각 Group의 도재수리용 레진의 결합강도에 대한 평균값과 95% 신뢰도에서 Duncan 씨의 다중분석에 의한 Group 간 및 재료간의 비교분석에 대한 성적 (Table 2~6), 그리고 금속처리방법 및 항온수조 보관에 따른 결합강도에 대한 평균값과 T-test에 의한 Group 간 및 재료간의 비교분석에 대한 성적 (Table 7~14)은 다음과 같다.

금속 시편을 항온수조에 보관하지 않았을 때 금속시편을 sandblast 한 경우에는 All-bond와 Superbond의 결합강도가 Clearfil, Panavia보다 유의성있게 높게 나타났으며 (Table 3), 금속시편을 diamond point로 처리한 경우에는 Panavia와 Superbond의 결합강도가 Clearfil, All-bond보다 유의성있게 높게 나타났다 (Table 4).

금속시편을 항온수조에 보관 후 측정했을 때, 금속시편을 sandblast 한 경우에는 All-bond의 결합강도가 가장 높았고 Panavia, Superbond는 다소 낮았다 (Table 5). 금속시편을 diamond point로 처리한 경우에는 Panavia가 가장 높았고 All-bond의 경우에는 가장 낮았다 (Table 6).

금속표면처리에 따른 재료간의 비교시, 금속시편을 항온수조에 보관하지 않고 측정한 경우에는 Clearfil과 All-bond 그리고 Superbond는 sandblast한 군이 diamond point로 처리한 군보다 유의성있게 높게 나타났으나 Panavia는 유의차이가 없었다 (Table 7). 금속시편을 항온수조에 보관 후 측정한 경우 Clearfil과 All-bond는 sandblast한 군이 diamond point로 처리한 군보다 유의성있게

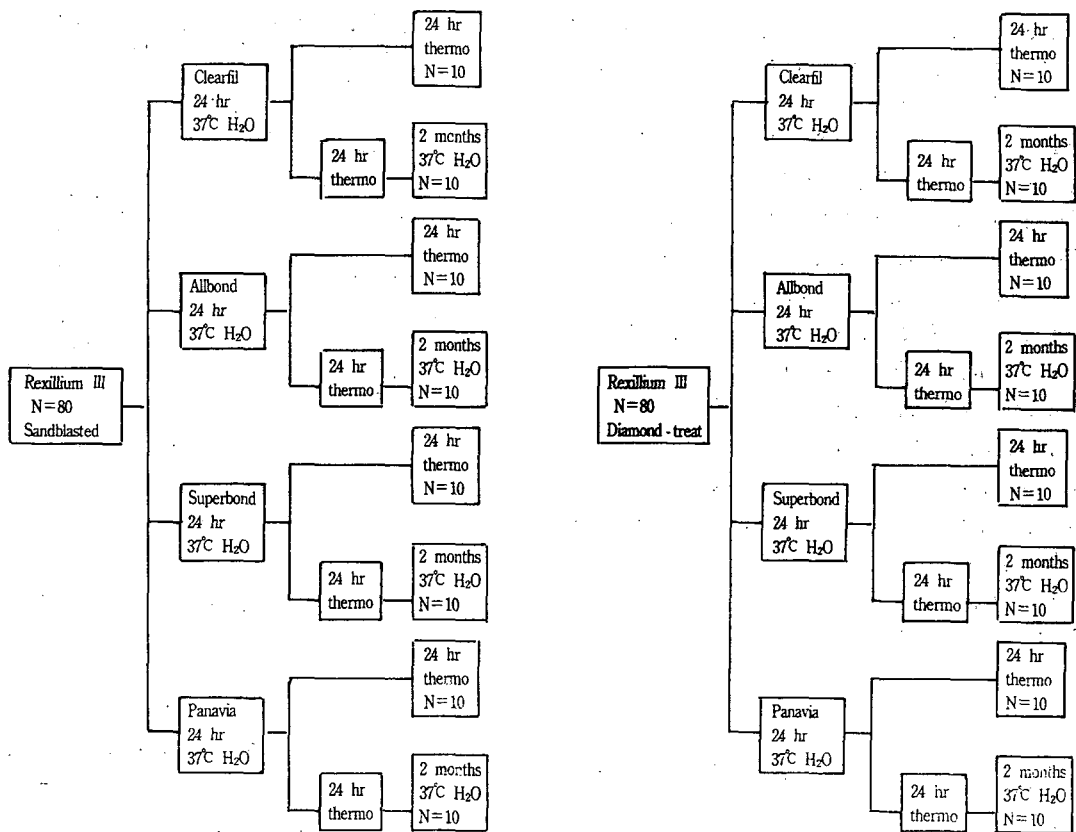


Fig 3. Diagram of the testing scheme

Table 2. Mean shear bond strengths of each group(MPa)

Resin	Sandblast	Diamond	Sand - Storage	Diamond - Storage
Clearfil	2.861±0.636	1.853±0.446	2.515±0.905	1.780±0.416
All - bond	4.178±0.979	1.479±0.282	2.771±0.490	0.748±0.376
Superbond	4.054±1.448	2.778±0.808	1.955±0.558	1.739±1.049
Panavia	2.620±0.846	2.879±0.907	2.162±0.423	2.623±0.510

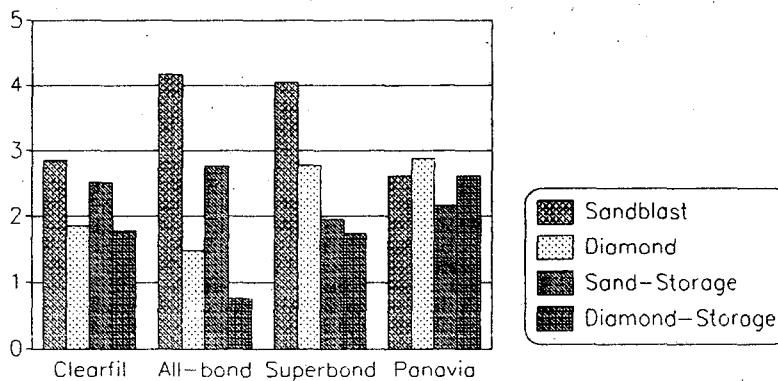


Fig 4. Mean shear bond strengths of each group (MPa)

Table 3. Sandblasted Specimens, No - Storage Time

Material	Mean shear strength(MPa)	N	Duncan groups
All - bond	4.178	10	A
Superbond	4.054	10	A
Clearfil	2.861	10	B
Panavia	2.620	10	B

Table 5. Sandblasted Specimens, 2 - Month Storage Time

Material	Mean shear strength(MPa)	N	Duncan groups
All - bond	2.771	10	A
Clearfil	2.515	10	AB
Panavia	2.162	10	B
Superbond	1.955	10	B

Table 4. Diamond - treated Specimens, No - Storage Time

Material	Mean shear strength(MPa)	N	Duncan groups
Panavia	2.879	10	A
Superbond	2.778	10	A
Clearfil	1.853	10	B
All - bond	1.479	10	B

Table 6. Diamond - treated Specimens, 2 - Month Storage Time

Material	Mean shear strength(MPa)	N	Duncan groups
Panavia	2.623	10	A
Clearfil	1.780	10	B
Superbond	1.739	10	B
All - bond	0.748	10	C

Table 7. Surface Treatment Method Analysis, No Storage time

Method	Material	N	Mean	S.D.	Prob:T'	
					Unequal	Equal
Sandblast	Clearfil	10	2.861	0.636	0.0008	0.0007
Diamond		10	1.853	0.446		
Sandblast	All - bond	10	4.178	0.979	0.0001	0.0001
Diamond		10	1.479	0.282		
Sandblast	Superbond	10	4.054	1.448	0.0017	0.0014
Diamond		10	2.777	0.808		
Sandblast	Panavia	10	2.620	0.846	0.4616	0.4468
Diamond		10	2.879	0.907		

Table 8. Surface Treatment Method Analysis, 2 - Month Storage time

Method	material	N	Mean	S.D.	Prob:T'	
					Unequal	Equal
Sandblast	Clearfil	10	2.515	0.905	0.0369	0.0315
Diamond		10	1.780	0.416		
Sandblast	All - bond	10	2.771	0.490	0.0001	0.0001
Diamond		10	0.748	0.376		
Sandblast	Superbond	10	1.955	0.558	0.575	0.572
Diamond		10	1.739	1.049		
Sandblast	Panavia	10	2.162	0.423	0.0419	0.0414
Diamond		10	2.623	0.510		

Table 9. Surface Treatment method Analysis, Storage Time

Method	Time	Mean	N	Duncan groups
Sandblast	No - Storage	3.509	40	A
Diamond		2.353	40	B
Sandblast	Storage	2.351	40	A
Diamond		1.772	40	B

Table 10. Storage Time Analysis, Sandblasted Specimens

Time	Material	N	Mean	S.D.	Prob.'T'	
					Unequal	Equal
No - Storage	Clearfil	10	2.861	0.636	0.3373	0.3359
Storage		10	2.515	0.905		
No - Storage	All - bond	10	4.178	0.979	0.0001	0.0992
Storage		10	2.771	0.490		
No - Storage	Superbond	10	4.054	1.448	0.0001	0.0001
Storage		10	1.955	0.558		
No - Storage	Clearfil	10	2.620	0.846	0.0582	0.1201
Storage		10	2.162	0.423		

Table 11. Storage Time Analysis, Diamond - treated Specimens

Time	Material	N	Mean	S.D.	Prob.'T'	
					Unequal	Equal
No - Storage	Clearfil	10	1.853	0.446	0.7098	0.7098
Storage		10	1.780	0.416		
No - Storage	All - bond	10	1.479	0.282	0.0001	0.0001
Storage		10	0.748	0.376		
No - Storage	Superbond	10	2.777	0.808	0.0153	0.0056
Storage		10	1.739	1.049		
No - Storage	Panavia	10	2.879	0.907	0.4499	0.4472
Storage		10	2.623	0.510		

Table 12. Storage Time Analysis, (Sandblasted Group + Diamond - treated Group)

Time	Material	N	Mean	S.D.	Prob.'T'	
					Unequal	Equal
No - Storage	Clearfil	20	2.357	0.743	0.3911	0.3911
Storage		20	2.147	0.782		
No - Storage	All - bond	20	3.278	1.525	0.0002	0.0004
Storage		20	1.759	1.121		
No - Storage	Superbond	20	3.278	1.525	0.0001	0.0001
Storage		20	1.759	1.121		
No - Storage	Panavia	20	2.706	0.860	0.1137	0.1500
Storage		20	2.392	0.514		

Table 13. Storage Time Analysis, Surface treatment method

Time	Material	N	Mean	S. D.	Prob>T:	
					Unequal	Equal
No - Storage	Sandblast	40	3.509	1.264	0.0001	0.0001
Storage		40	2.351	0.678		
No - Storage	Diamond	40	2.353	0.891	0.0015	0.0015
Storage		40	1.723	0.916		

Table 14. Storage Time Analysis

Time	N	Mean	S. D.	Prob>T:	
				Unequal	Equal
No - Storage	80	3.027	1.257	0.0001	0.0001
Storage	80	2.036	0.861		

높게 나타났으나 Superbond는 유의차이가 없었고, Panavia의 경우는 diamond point로 처리한 시편의 결합강도가 오히려 높은 경향을 보였다(Table 8). 그러나 sandblast 처리한 모든 군과 diamond point로 처리한 모든 군의 비교에서는 Sandblast 처리한 모든 군이 유의성있게 높았다(Table 9).

항온수조의 보관에 따른 재료간의 비교시, All-bond와 Superbond는 금속시편처리방법에 관계없이 항온수조에 보관 후 결합강도가 감소했으나, Clearfil과 Panavia는 유의차이가 없었다(Table 10, 11, 12) 전체적으로 비교시에는 항온수조보관후의 결합강도가 유의성있게 감소했다(Table 13, 14).

전단결합강도 실험 후 파절부위 관찰시 금속시편을 항온수조에 보관하지 않은 경우에는 Clearfil과 All-bond는 금속과 opaque층간에서 파절이 일어났으며 Superbond와 Panavia는 접착성 레진층과 전장용레진층간에서 파절이 일어났다. 금속시편을 두달간 항온수조에 보관 후 측정된 경우에는 Clearfil과 All-bond는 금속과 opaque층간에서 파절이 일어났으며, Superbond는 40%가 금속과 접착성 레진층간에 그리고 60%가 접착성 레진층과 전장용레진층간에서 파절이 있어났으며, Panavia는 모두 접착성 레진층과 전장용레진층간에서 파절이 일어났다(Fig. 5-8).

IV. 총괄 및 고찰

도재소부전장판은 근 30년간 치과임상에서 사

용되어왔다. 그동안 금속의 물리적 성질 및 구성 성분, 도재, 매물재, 재료의 조작방법, 그리고 design 등에 많은 발전 및 연구가 있었다^{23, 28, 29}). 그러나 이러한 연구 및 발전에도 불구하고 도재의 파절은 임상에서 아직도 종종 일어나고 있다. 도재의 파절은 금속관의 부적절한 지지, 잘못된 design, 도재와 금속간의 결합력 결여, 열팽창계수의 부조화, 부정교합 및 과도한 stress의 집중, 그리고 기공과정상 상의 실수 등 여러 요인^{2, 3, 4, 11, 12, 42, 58, 59})에 의해 일어나게 되는데 파절된 도재의 수리시 기준에는 기계적 결합력에 의존하던 것이 결합촉진제인 silane coupling agent의 개발로 도재와 레진간의 화학적 결합을 할 수 있게 되었고 도재층을 부식시켜 미세한 요철구조를 형성하게 하는 구내용 불화수소산의 개발^{14, 36, 45, 55})로 미세기계적 결합을 할 수 있게 되어서 도재와 레진간에는 임상적으로 보다 바람직한 결합력을 얻을 수 있었다. 그러나 아직도 금속의 노출이 동반된 도재의 파절시 금속과 레진간의 결합력이 약해서 종종 분리되곤 하였다. 최근에 금속과 화학적 결합을 한다고 하는 접착성 레진(adhesive resin)을 도재수리에 응용하면서 금속과 화학적으로 결합할 수 있는 도재수리용 레진이 개발되었다.

비귀금속에 강력히 결합하는 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride(4-META) opaque 레진을 Tanaka에 의해서 소개되었는데 이것은 조성중에 carboxyl기가 들어 있어서 금속의 산화막의 성분과 화학적으로 결합하여 금속에 침윤이 좋고 일단

경화하면 benzene 이 내수성을 발휘하여 물에 저항력이 증가된다고 하였다⁵⁶⁾.

인산에스테르계 복합레진은 인산에스테르계 monomer 구성성분중 인산기(P-OH, P=O)와 금속표면의 산화막의 성분이나 치질에 존재하는 성분중 OH, $-M^{2+}C=O$, -NH, -H 와 화학적으로 작용하여 금속이나 치질에 강력히 결합하고 sandblasting 이나 diamond point 로 처리하여 생긴 금속의 미세요철구조에 친화성이 양호한 기능성 monomer 및 다관능성 methacrylate 가 침입한 후 그들이 공중합(copolymerization)하여 한층의 수지상을 형성하여 기계적으로 결합시키며 분말중에 70%의 무기질 filler 가 함유되어 있어 내수성이 증가한다고 하였다⁵⁶⁾.

Matsumura 등³⁰⁾은 4-META/MMA-TBB(4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride/methylmethacrylate-tri-n-butylborane) 레진에 색소를 첨가하여 opaque 레진을 제작하는데 색소의 양이 많아지면 조작이 힘들고 기계적인 성질이 약해지므로 이것을 보완하기 위해서 titanium dioxide 로 coating 한 polymer-pigment composite 를 개발하였다. 그래서 adhesive 4-META/MMA-TBB opaque 레진의 구성은 initiator, monomer liquid, 그리고 powder 로 되어있는데 initiator 는 partially oxidized tri-n-butylborane(TBB)이며, monomer liquid 는 Methylmethacrylate(MMA)에 5% 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride(4-META)가 포함되어 있으며, powder 는 80%의 Polymethylmethacrylate(PMMA)와 20%의 coated TiO₂로 구성되어 있다. TiO₂ pigment 에 의한 금속의 피개효과는 opaque 레진의 두께에 의해서 영향을 받는데 opaque 레진의 두께는 색의 채도에는 거의 영향을 주지않고 명도와 깊은 관련이 있으며 적어도 50 μ m이상의 두께에서 배경색을 충분히 차단할 수 있다고 하였다. 그리고 adhesive 4-META monomer 의 조성중에 aromatic acid anhydride functional group 이 cobalt-chrome 이나 nickel-chromium 합금과 레진의 결합에 큰 영향을 준다고 하였으며 4-META/MMA-TBB 레진은 chrome 함량이 높은 합금을 sandblast 로 처리했을 때 훌륭한 결합력을 나타낸다고 하였다. 그러나 opaque 와 transparent 4-META/MMA-TBB 레진사이에는 결합력에서는 거의 차이가 없지만 광중합 opaque 레진은 sandblast 처리한 합금에는

결합력이 떨어져서 합금에 기계적 유지장치가 필요하다고 하였다.

Matsumura 등³⁰⁾은 Methylmethacrylate 내의 4%의 trimethoxysilylpropyl methacrylate 와 ethanol 내의 0.5%의 ferric chloride 의 두가지 system 으로 된 silane-ferric-chloride primer 와 자가중합 4-META/MMA-TBB opaque 레진을 광중합 복합레진과 함께 도재수리에 사용하는 수리재료의 경우, silane coupler 인 MMA 내의 3-trimethoxysilylpropyl methacrylate 가 silane dioxide 와 여러 methacrylate 를 중합이중결합 및 degradable trimethoxysilyl 군으로 결합되도록 하여주며, MMA 는 TBB 개시제가 primer 처리된 도재표면에 쉽게 부착되도록 하여 주며, 약간의 수분에 대해 더 저항성을 갖는 aromatic 구의 4-META 로 바뀌게 되며, 이때 ferric chloride 는 산도를 높여주어 도재와 레진의 계면에서 일어나는 TBB 에 의한 중합의 보조촉진제의 역할을 하여 도재와 레진간의 결합력을 증진시켜주는 역할을 한다고 하였다.

Yoshida 등^{58,59)}은 4-META/MMA-TEGDMA(4-methacryloxyethoxycarbonyl phthalic anhydride/methylmethacrylate-triethyleneglycol dimethacrylate) primer 와 TEGDMA-UDMA(triethyleneglycol dimethacrylate-1,6-bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexane) base monomer 그리고 titanium dioxide 로 구성된 광중합 4-META opaque 레진을 소개하였다. 일반적으로 4-META opaque 레진의 구성성분은 4-(2-methacryloxyethoxycarbonyl)phthalicanhydride(4-META), bifunctional methacrylates, 그리고 titanium dioxide(TiO₂)으로 구성되어있는데 MMA 는 4-META 의 solvent 로서 유용하지만 산소가 존재하면 photo-initiators 에 의해 충분히 반응하지 않는 단점이 있다. 그래서 photo-initiators 에 잘 반응하는 triethyleneglycol dimethacrylate(TEGDMA)을 첨가하였는데, 이 성분 단독으로는 점도가 약해서 잘 흐르므로 이러한 성질을 개선하기 위해서 점도촉진제인 1,6-bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexane(UDMA)와 혼합하여 TEGDMA-UDMA base monomer 를 구성하였다. 또한 primer 는 4-META/MMA-TEGDMA로 구성되어 있는데 4-META monomer 는 methacrylates 와 metal oxides 를 결합시키는데 효과적인 기능을 하며

MMA는 photo-initiator에 잘 반응은 하지 않지만 4-META의 적절한 solvent로 작용해서 primer를 alumina-blasted alloy에 침윤이 잘 되게 한다. 그리고 TEGDMA는 photo-initiator 및 4-META의 solvent로 작용한다고 하였다.

본 연구에서 사용한 도재수리용 레진 중에 Superbond는 4-META계의 레진이며 Panavia는 인산에스테르계의 레진인데 모두 금속에 primer를 처리하지 않고 직접 opaque 레진을 도포하도록 되어 있다. Clearfil과 All-bond는 모두 금속면에 primer를 처리한 후 opaque 레진을 도포하도록 되어 있는데 All-bond의 경우는 도재용과 금속용 primer가 각각 있으며, 금속이 노출된 도재파절의 경우 먼저 금속면에는 금속용 primer를 도포하고 도재면에는 도재용 primer를 도포한 후 opaque 레진을 접착하도록 되어 있으며, Clearfil의 경우⁷⁾는 "Clearfil porcelain bond"라고 하는 primer가 있으며, 금속이 노출된 도재의 파절의 경우에 activator, catalyst, universal liquid를 함께 혼합하여 금속과 도재의 구분없이 도포한 후 opaque 레진을 접착하도록 되어 있다.

모든 도재수리용 레진에서 금속시편을 sandblast한 균이 diamond point로 처리한 균보다 통계적으로 유의성있게 결합력이 높게 나타났는데 이것은 diamond point로 금속처리를 하는 것 보다 aluminum oxide로 sandblast한 경우에 레진과의 피착면적을 증가시켜주고 미세한 요철구조를 형성하여 레진과의 미세기계적 결합을 일으켜 접착성을 증가시켜주며 레진과의 화학반응성이 좋은 금속표면을 형성⁵⁶⁾해주기 때문에 결합력이 증가했다고 생각된다. 이는 Abbasi¹⁾, Myers³²⁾, Barziley⁶⁾등의 실험결과와 일치한다. 특히 All-bond의 경우는 sandblast한 균과 diamond point로 처리한 균간에 결합력에 차이가 많았는데, 이것은 sandblast한 금속에는 primer의 wetting 효과에 의해서 미세요철구조에 opaque 레진이 잘 스며 들어가 접착성이 증가되는데 반해 diamond point로 처리한 금속에는 미세한 요철구조가 잘 형성되지 않고 primer의 wetting 효과가 작용하지 않아서 opaque 레진과의 접착성이 떨어져서 일어난 결과로 사료된다.

그러나 Panavia의 경우는 sandblast로 처리한 균과 diamond point로 처리한 균과 결합력에 차이가 없었는데, 이것은 Panavia와 금속과의 화학적 결

합력이 금속표면처리방법에 의한 결합력 향상보다 우수하다고 사료되나 sandblast로 처리한 균의 결합력이 다른 종류의 레진에 비해 가장 낮고, Panavia와 전장용 레진 계면에서 파절이 일어났는데 이는 금속과의 계면보다는 서로 다른 종류의 레진간의 접착력의 문제와 Panavia의 중합시 산소를 차단하기 위해 도포하는 Oxyguard의 잔존과 관계되지 않을까 생각되며 이에대한 연구가 좀더 필요한 것으로 사료된다.

인산에스테르계의 레진인 Panavia와 Clearfil은 두달간 물속에 저장 후에도 거의 통계적으로 유의차이가 없었으나 All-bond와 4-META계의 레진인 Superbond는 유의성이 있게 결합력이 떨어졌는데 이는 인산에스테르계의 레진이 4-META계의 레진보다 내수성이 높다는 것을 시사하며 Omura³⁰⁾, Murrey³¹⁾, Yamashita⁵⁵⁾ 등의 실험결과와 일치한다. 이는 Yamshita의 실험결과⁵⁶⁾에서 알 수 있듯이 Panavia는 분말중에 무기질 filler를 70% 함유하고 있어 물에 대한 흡수율이 낮은데 반해 Superbond는 조성중에 filler를 함유하지 않고 있어서 초기 금속에 대한 결합강도는 높으나 시간이 지남에 따라 결합강도가 다소 떨어지는 현상으로 인해 Panavia가 Superbond보다 내수성이 높게 나타났다라고 생각된다. All-bond의 opaque 레진은 공기중에 노출시 완전히 경화되지 않는 단점을 가지고 있는데 금속표면에 너무 얇게 도포한 경우 경화되지 않은 레진이 존재하여 금속과 opaque 레진 계면에 수분침투로 인해 결합력이 감소되었다고 사료되며, opaque 레진의 경화방법에 개선이 필요하다고 생각된다.

전단결합강도 측정후 파절부위 관찰시 primer를 금속에 도포하지 않고 직접 opaque 레진을 접착시키는 Superbond와 Panavia는 금속과 접착성 레진계면에서 보다는 접착성 레진과 전장용 레진 계면에서 분리가 일어났는데, 반면 primer를 도포한 후 opaque 레진을 접착시키는 Clearfil과 All-bond는 opaque 레진과 전장용 레진 계면보다는 금속과 opaque 레진계면에서 분리가 일어났다. 이는 순수한 4-META계 레진과 인산에스테르계의 접착성 레진이 primer에 의해서 금속과 결합하는 도재수리용 레진보다 화학적결합이 우수함을 시사하고 있다. 두달간 물속에 저장후에 Superbond는 40%가 금속과 접착성 레진계면에서 분리가 일어

났는데 반면 Panavia는 모두 접착성 레진과 전장용 레진계면에서 분리가 일어났다. 이것도 마찬가지로 Panavia가 Superbond보다 무기질 filler가 많이 함유되어 있어서 내수성이 보다 강한 재료임을 시사해주고 있다.

결국 Panavia는 All-bond와 Superbond에 비해 최대결합강도는 다소 낮았으나 금속처리방법 및 항온수조보관 여부에 관계없이 결합강도가 거의 유사했고, 다른 레진의 최소결합강도 보다는 높아서 Panavia가 네가지 도재수리용 레진중 금속을 피개하는데 있어서 가장 내수성, 내구성이 좋은 재료임을 알 수 있었으나 전장용 레진과의 결합력이 금속과의 결합력에 비해 약하고, 혐기성 재료이므로 임상에서 조작하는데 약간 어려운 단점이 있음을 알 수 있었다.

금속의 노출이 동반된 도재수복물의 파절시 도재수리에 접착성 레진의 임상적 응용으로 금속과의 결합력을 증진시킬 수 있었으나 아직도 도재와의 결합력에 비해 결합강도가 떨어지며 내수성이 약하며, 접착성 opaque 레진과 전장용 레진간의 결합이 약한 단점을 개선하기 위해 보다 연구가 필요하며, opaque 레진과 보다 더 강한 결합을 이룰 수 있는 금속의 산화막 형성방법 및 보조적인 기계적인 유지방법, 금속의 어두운 색을 효과적으로 피개하면서 다양한 shade를 갖는 opaque 레진에 대한 연구의 필요성이 제기되고 있다.

IV. 결 론

저자는 금속을 피개할 수 있는 opaque 레진이 포함된 네 종류의 도재수리용 레진을 사용하여 금속표면을 aluminum oxide로 sandblast한 시편과 diamond point로 처리한 시편에 접착시킨 후, 전 시편을 24시간 thermocycling하여 이중 1/2은 즉시, 그리고, 나머지 1/2은 2개월간 37°C 항온수조에 보관 후 Instron으로 전단결합강도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Clearfil, All-bond, Superbond는 aluminum oxide로 sandblast한 균이 diamond point로 처리한 균보다 결합력이 높았으나, Panavia의 경우는 유의차이가 없었다.
2. 항온수조 보관시 All-bond, Superbond는 결합력이 감소되었으나 Clearfil과 Panavia는 유의

차이가 없었다.

3. 파절부위 관찰시 Clearfil, All-bond는 금속과 opaque 레진계면에서 분리되었다.
4. 파절부위 관찰시 Panavia는 모두 접착성 레진층과 도재수리용 레진계면에서 분리되었고, Superbond는 thermocycling 직후 측정된 경우는 접착성 레진층과 도재수리용 레진층 계면에서 분리되었으나 항온수조보관 후 측정된 경우는 40%가 금속과 접착성 레진계면에서 분리되었다.

REFERENCE

1. Abbasi J., Bertolotti R.L., Lacy A.M., Watanabe L.G.: Bond strengths of porcelain repair monomers(Abs. No. 886), J. Dent. Res., 67: 223, 1988.
2. Anusavice K.J., Ringle R.D., Fairhurst C.W.: Identification of fracture zones in porcelain-veneered-to-metal bond test specimens by ESCA analysis. J. Prosthet. Dent., 42: 417, 1979.
3. Anusavice K.J., Ringle R.D., Morse P.K., Fairhurst C.W., King G.E.: A thermal shock test for porcelain-metal systems, J. Dent. Res., 60: 1686, 1981.
4. Anusavice K.J., Shen C., Hickey T., Ban S.: Shear strength and fracture characteristics of repaired metal-ceramic substrates.
5. Barreto M.T., Bottaro B.F.: A practical approach to porcelain repair, J. Prosthet. Dent., 48: 349, 1982.
6. Barzilay I., Meyers M., Cooper L.: Mechanical and chemical retention of laboratory cured composite to metal surfaces, J. Prosthet. Dent., 59: 131, 1988.
7. Barzilay I., O'Connell B.C., Myers M.L., Graser G.N., Schaffer S.: Bond strength of 4-META containing materials to different alloys(Abs. No. 135), J. Dent. Res., 67: 129, 1988.
8. Bertolotti R.L., Lacy A.M., Watanabe L.G.: Adhesive monomers for porcelain repair, Intern. J. Prosthodont., 2: 483, 1989.
9. bertolotti R.L., Napolitano L.J.: Bonding of Isosit to electrolytically etched nickel-chromium subs-

- trate(Abs), *J. Dent. Res.*, 62 : 220, 1983.
10. Bertolotti R.L., Paganetti C. : Adhesion monomers utilized for fixed partial denture(porcelain/metal) repair, *Quinte. Intern.*, 21 : 579, 1990.
 11. Carpenter M.A., Goodkind R.J. : Effect of varying surface texture on bond strength of one semiprecious and one nonprecious ceramo - alloy, *J. Prosthet. Dent.*, 42 : 86, 1979.
 12. Carter J.M., Al-Mudafar J., Sorensen S.E. : Adherence of a nickel - chromium alloy and porcelain, *J. Prosthet. Dent.*, 41 : 167, 1979.
 13. Cooley R.L., McCourt J.W. : Bond strength of resin to amalgam as affected by surface finish, *Quinte. Intern.*, 20 : 237, 1989.
 14. Copps D.P., Lacy A.M., Curtis T., Carman J.E. : Effects of topical fluorides on five low-fusing dental porcelains, *J. Prosthet. Dent.*, 52 : 340, 1984.
 15. Culler S.R., Krueger D.D., Jos R.W. : Investigation of silane priming solution to repair fractured porcelain crowns.
 16. Dent R.J. : Repair of porcelain - fused - to - metal restorations, *J. Prosthet. Dent.*, 41 : 661, 1979.
 17. Diaz - Arnold A.M., Williams V.D., Aquillino S.A. : Tensile strengths of three luting agents for adhesion fixed partial dentures, *Intern. J. Prosthodont.*, 2 : 115, 1989.
 18. Ferrando J.P., Graser G.N., Tallents R.H., Jarvis R.H. : Tensile strength and microleakage of porcelain repair materials, *J. Prosthet. Dent.*, 50 : 44, 1983.
 19. Fujii K., Arai K. : A study on disintegration of posterior composite resins caused by long - term water immersion, *치과재료 및 기계(Jpn)*, 9 : 561, 1990.
 20. Highton R.M., Caputo A.A., Matyas J. : Effectiveness of porcelain repair systems, *J. Prosthet. Dent.*, 42 : 292, 1979.
 21. Hudgins J.L., Moon P.C., Knap F.J. : Particle - roughened resin - bonded retainers, *J. Prosthet. Dent.*, 53 : 471, 1985.
 22. Jochen D.G., Caputo A.A. : Composite resin repair of porcelain denture teeth, *J. Prosthet. Dent.*, 38 : 673, 1977.
 23. John F. Johnston : *Modern practice in crown and bridge prosthodontics*, 4th., Saunders.
 24. Lacy A.M. : Clinical techniques for intraoral repair of fractured porcelain when metal is exposed, *Quinte. Intern.*, 20 : 595, 1989.
 25. Laufer B - Z., Nicholls J.L., Townsend J.D. : SiO₂ - C Coating : A composite - to - metal bonding mechanism, *J. Prosthet. Dent.*, 60 : 320, 1988.
 26. Livaditis G.J., Thompson V.P. : Etched castings : An improved retentive mechanism for resin - bonded retainers, *J. Prosthet. Dent.*, 47 : 52, 1982.
 27. Love L.D., Breitman J.B. : Resin retention by immersion - etched alloy, *J. Prosthet. Dent.*, 53 : 623, 1985.
 28. Mclean J.W. : *Art and science of dental ceramics*, Vol. I, Quintessence, 1985.
 29. Makoto Yamamoto : *Metal - Ceramics*, Quintessence, 1980.
 30. Matsumura H., Nakabayashi N. : Adhesive 4 - META/MMA - TBB opaque resin with poly(methyl methacrylate) - coated titanium dioxide, *J. Dent. Res.*, 67 : 29, 1988.
 31. Matsumura H., Kawahara M., Tanaka T., Atsuta M. : A new porcelain repair system with a silane coupler, ferric chloride, and adhesive opaque resin, *J. Dent. Res.*, 68 : 813, 1989.
 32. Murrey A.J., Ballkey J.O. : Strength of aged and thermocycled 4 - META bonds to amalgam(Abs. No. 887). *J. Dent. Res.*, 67 : 233, 1988.
 33. Myers M.L., Barzilay I., Cooper L.F., Graser G.N. : Comparison of electrochemical etching and adhesive resins for resin - bonded retainers.
 34. Myerson R.L. : Effects of silane bonding of acrylic resins to porcelain on porcelain structure, *J. Am. Dent. Assoc.*, 78 : 113, 1969.
 35. Naegeli D.G., Duke E.S., Schwartz R., Norling B.K. : Adhesive bonding of composites to a casting alloy, *J. Prosthet. Dent.*, 60 : 279, 1988.
 36. Nelson E., Barghi N. : Effect of APF etching time on resin bonded porcelain.
 37. Newburg R., Pameijer C.H. : Composite resins bonded to porcelain with silane solution, *J. Am.*

- Dent. Assoc., 96 : 288, 1978.
38. Nowlin T.P., Barghi N., Norling B.K. : Evaluation of the bonding of three porcelain repair systems, *J. Prosthet. Dent.*, 46 : 516, 1981.
 39. Omura T., Yamauchi J., Harada I., Wada T. : Adhesive and mechanical properties of a new dental adhesive(Abs. No. 561), *J. Dent. Res.*, 63 : 233, 1984.
 40. Ortiz R.F., Phillips R.W., Swartz M.L., Osborne J.W. : Effect of composite resin bonding agent on microleakage and bond strength, *J. Prosthet. Dent.*, 41 : 51, 1979.
 41. Pegoraro L.F., Barrack G. : A comparison of bond strengths of adhesive cast restorations using different designs, bonding agents, and luting resins, *J. Prosthet. Dent.*, 57 : 133, 1987.
 42. Pratt R.C., Burgess J.O., Schwartz R.S., Smith J.H. : Evaluation of bond strength of six porcelain fracture repair systems.
 43. Schutt N.L., Campbell L.G., Rudolph J.J., Pelleu G.B. : Effect of storage time and temperature on the setting times of two composite resins, *J. Prosthet. Dent.*, 47 : 407, 1982.
 44. Semmelman J.O., Kulp P.R. : Silane bonding porcelain teeth to acrylic, *J.Am. Dent. Assoc.*, 76 : 69, 1968.
 45. Sposetti V., Shen C., Levin A.C. : The effect of topical fluoride application on porcelain restorations, *J. Prosthet. Dent.*, 55 : 677, 1986.
 46. Stokes A.N., Hood J.A. : Thermocycling, silane priming, and resin/porcelain interfaces - an electrical leakage study, *Dent. Mater.*, 5 : 369, 1989.
 47. Tanaka T., Atsuta M., Nakabayashi N., Masuhara E. : Surface treatment of gold alloys for adhesion, *J. Prosthet. Dent.*, 60 : 271, 1988.
 48. Tanaka T., Atsuta M., Uchiyama Y., Kawashima I., Eng B., Eng M. : Pitting corrosion for retaining acrylic resin facings, *J. Prosthet. Dent.*, 42 : 282, 1979.
 49. Tanaka T., Atsuta M., Uchiyama Y., Nakabayashi N., Masuhara E. : Spherical powder for retaining thermosetting acrylic resin veneers, *J. Prosthet. Dent.*, 39 : 295, 1978.
 50. Tanaka T., Fujiyama E., Shimizu H., Takaki A., Atsuta M. : Surface treatment of nonprecious alloys for adhesion - fixed partial dentures, *J. Prosthet. Dent.*, 55 : 456, 1986.
 51. Tanaka T., Nagata K., Takeyama M., Atsuta M., Nakabayashi N., Masuhara E. : 4-META opaque resin - A new resin strongly adhesive to nickel-chromium alloy, *J. Dent. Res.*, 60 : 1697, 1981.
 52. Thompson V.P., Castillo E.D., Livaditis G.J. : Resin-bonded retainers. Part I : Resin bond to electrolytically etched nonprecious alloys, *J. Prosthet. Dent.*, 50 : 771, 1983.
 53. Thompson V.P., Grolman K.M., Liao R. : Bonding of adhesive resins to various non-precious alloys (Abs. No. 1258), *J. Dent. Res.*, 64 : 314, 1985.
 54. Watanabe F., Powers J.M., Lorey R.E. : In vitro bonding of prosthodontic adhesives to dental alloys, *J. Dent. Res.*, 67 : 479, 1988.
 55. Wunderlich R.C., Yaman P. : In vitro effect of topical fluoride on dental porcelain, *J. Prosthet. Dent.*, 55 : 385, 1986.
 56. Yamashita A. : A dental adhesive and its clinical application, vol. 2. Tokyo, Quintessence Publishing, 1983.
 57. Yamashita A., Yamami T. : Procedures for applying adhesive resin(MMA-TBB) to crown and bridge restorations. Part I. : The influence of dental non-precious alloys and the treatment of inner surface of metal to adhesion, *J. Jpn Prosthet. Dent.*, 26 : 584, 1982.
 58. Yoshida K., Matsumura H., Atsuta M. : Monomer composition and bond strength of light-cured 4-META opaque resin, *J. Dent. Res.*, 69 : 849, 1990.
 59. Yoshida K., Matsumura H., Tanaka T., Atsuta M. : Physical properties of light-cured opaque resin(pat I) influence of monomer composition, *치과재료 및 기계(Jan)*, 9 : 583, 1990.
 60. 조경, 이호용 : 도재의 부식정도에 따른 접합 강도에 관한 실험적 연구, *대한치과보철학회지*, vol. 24, No. 1, 1989.
 61. 신현수, 한동후, 이근우 : Silicoationing 이 수치 접합 수복물의 결합력에 미치는 영향에 관한

실험적 연구, 대한치과보철학회지, Vol. 27, No. 2: 47, 1989.

62. 최정원, 한동후, 정창모: 도재파절양상에 따

른 수종의 도재 수복용 레진의 결합력에 관한 실험적 연구, 대한치과보철학회지 Vol. 28, No. 2, 1990.

사진부도

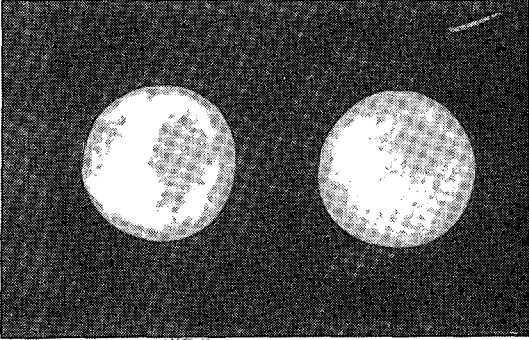


Fig 5. Failure between the metal surface and opaque resin, Clearfil

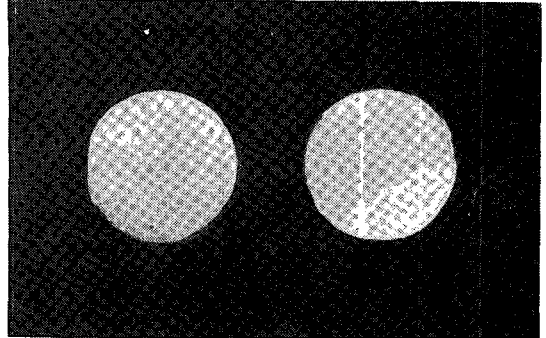


Fig 6. Failure between the metal surface and opaque resin, All - bond

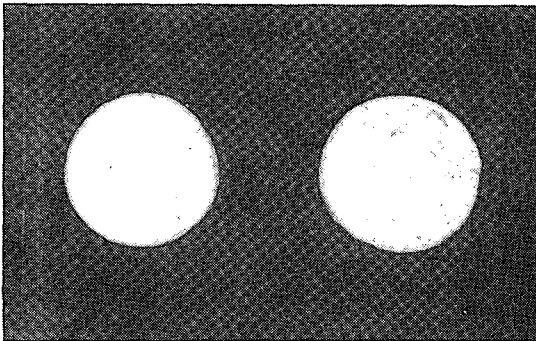


Fig 7. Failure between Superbond and the veneered resin

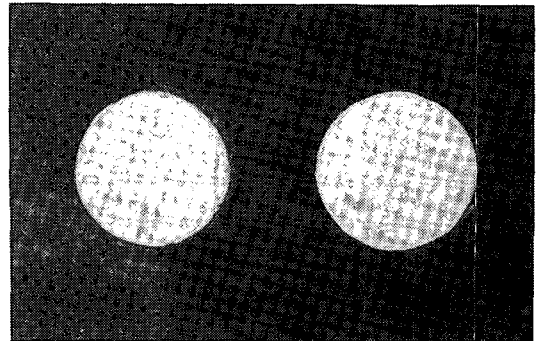


Fig 8. Failure between Panavia and the veneered resin

- Abstract -

SHEAR BOND STRENGTH OF PORCELAIN REPAIR RESINS TO NONPRECIOUS CERAMO - METAL ALLOY

Joon-Young Ann, D.D.S., Jung-Soo Bae, D.D.S., Dong-Hoo Han, D.D.S., M.S.D, Ph.D.

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Yonsei University

When the porcelain fused to metal restorations were fractured at the metal interface, various techniques and materials for intraoral porcelain repair have been suggested.

The purpose of this study was to investigate the effect of metal surface treatment method and water storage on the shear bond strength of four porcelain repair systems. : Clearfil(Kuraray), All - bond(Bisco), Superbond C & B(Sun Medical), Panavia OP(Kuraray). After the metal surfaces of the specimens were sandblasted by aluminum oxide or roughened by diamond point, they were stored in double deionized water(24 Hr., 37°C) and thermocycling was performed(24 Hr., 1024 cycles), and again half of specimes were stored in water bath(2 Months, 37°C). Mean shear bond strength and mode of failure were recorded.

The results of this study were obtained as follows :

1. Differences were observed between the sandblasted and diamond - treated specimens in Clearfil, All - bond, and Superbond. No statistically significant differences were observed in Panavia.
2. The 2 - month storage time significantly affected the bond strength of All - bond and Superbond. No statistically significant differences were observed in Clearfil and Panavia.
3. The failures were observed at the interface between opaque resin and the metal in Clearfil and All - bond.
4. The failures were observed at the interface between opaque resin and veneered resin in Panavia. The failures were observed at the interface between opaque resin and veneered resin in Superbond, but 40% of them were fractured at the interface between the metal and opaque resin after 2 - month storage time.