치과용 금-은-팔라디움 합금에 대한 프라이머 처리가 금속-레진 접착에 미치는 영향

경북대학교 치과대학 치과보철학교실

이 강 · 이청희 · 조광헌

Ⅰ. 서 론

치과주조용 금-은-팔라디움 (Au-Ag-Pd) 합금은 금합금의 대용합금으로 많이 사용되고 있는 은합금으로, 다양한 조성의 합금이 개발되어 있다. 치과 주조용 금합금은 전통적으로 금-은-동을 기초로 하여 백금족 원소가 첨가된 합금이 사용되어 왔고, 높은 귀금속의 함량으로 인하여 구강 내에서 변색과 부식을 최소화하고, 귀금속의 높은 밀도로 우수한 주조성을 나타낸다. 그러나 경제적인 이유로 금의 함량을 낮추어 금합금보다 저렴하면서도 유사한 기계적 성질을 나타내는 대용 합금이 개발되어 주조용 합금으로 널리 사용되고 있다. 현재 국내에서는 외국 제품에 비해 금의 함량은 낮지만 은, 팔라디움, 동의 함량이 높은 금-은-팔라디움 합금이 많이 사용되고 있다.

레진 접착성 보철물의 성공은 금속골격과 레진 사이의 결합상태에 가장 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다[1]. 최근에 레진 접착성 보철물의 금속-레진 접착은 임상적으로 비교적 성공적인 결과를 얻고는 있지만, 금속과 레진 사이의 결합기전에 관해서는 치질에 대한 레진의 결합기전에 비하여 확실히 밝혀져 있지 않은 실정이다.

치과용 합금에 대하여 접착성을 나타내는 레진으로는 여러 가지 종류가 개발되어 있고, 그 가운데에서 4-META/MMA-TBB (4-methacryloxyethyl trimellitiate anhydride/methyl methacrylate-tri-n-butylborane) 레진이 높은 결합력을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 이 레진의 금속과의 결합기전은 4-META의 산소나 카복실기의 수소가 금속표면의 산소나 수산화기와 수소결합을 함으로서 나타난다고 알려져 있다.[2]

한편 치과용 합금에 대한 우수하고 장기간 안정된 레진의 접착 상태를 얻기 위하여 금속에 대한 여러 가지 표면처리 방법이 개발되었는데[3-12], 최근에는 금속에 대한 레진의 접착성을 향상시키기 위한 방법으로 기능성 모노머를 함유하는 금속 프라이머가 개발되어 사용되고 있다. 이 방법은 치과용 합금에 화학적으로 결합할 수 있으며, 다른 처리 과정에 비해 간단하다는 장점으로 인해서 임상에서 널리 이용되고 있다.

본 연구에서는 치과용 금합금의 대용으로 널리 사용되는 은합금의 일종인 금-은-팔라디움 합금에 대한 레진의 결합력을 향상시키기 위한 방법을 알아보았다. 실험 방법으로는 현재 이용되고 있는 표면 전처리 방법 중, 금속 프라이머인 Cesead Opaque Primer와 Metal Primer 그리고 V-Primer를 이용하여 합금 표면을 전처리한 후 4-META/MMA-TBB 접착성 레진을 접착시켜, 접착성 레진과 금속의 결합력에 미치는 금속 프라이머의 영향에 대하여 알아보았다.

* A thesis submitted to the Council of the Graduate School of Kyungpook National University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Dental Science in June 2000.

Ⅱ. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

치과용 금-은-팔라디움 합금으로는 국산 Jental. TM® ((주)우리동명치재산업사, Au 3.0%, Pd 25.5 %, Ag 68.0 %, 기타 3.5%)을 사용하였다.

금속 프라이머로는 MDP (methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate)를 주성분으로 하는 Cesead Opaque Primer (Kuraray Co., Ltd, Osaka, Japan)와 MEPS (methacyloyloxyalkyl thiophosphate derivative)를 주성분으로 하는 Metal Primer (G-C International, Chicago, USA), 그리고 VBATDT (6-(4-vinylbenzyl-n-propyl)amino-

Table Ⅰ. Primers and bonding resin investigated in this study

Trade name	Manufacturer/trader	Functional monomer	
Primer			
Cesead opaque primer	Kuraray Co., Ltd, Osaka, Japan	MDP	
Metal Primer	G-C International, Chicago, U.S.A	MEPS	
V-Primer	Sun Medical Co., Ltd, Japan	VBATDT	
Resin Material			
Super-Bond C&B	Sun Medical Co., Ltd, Japan	Powder Liquid Initiator	 4-META

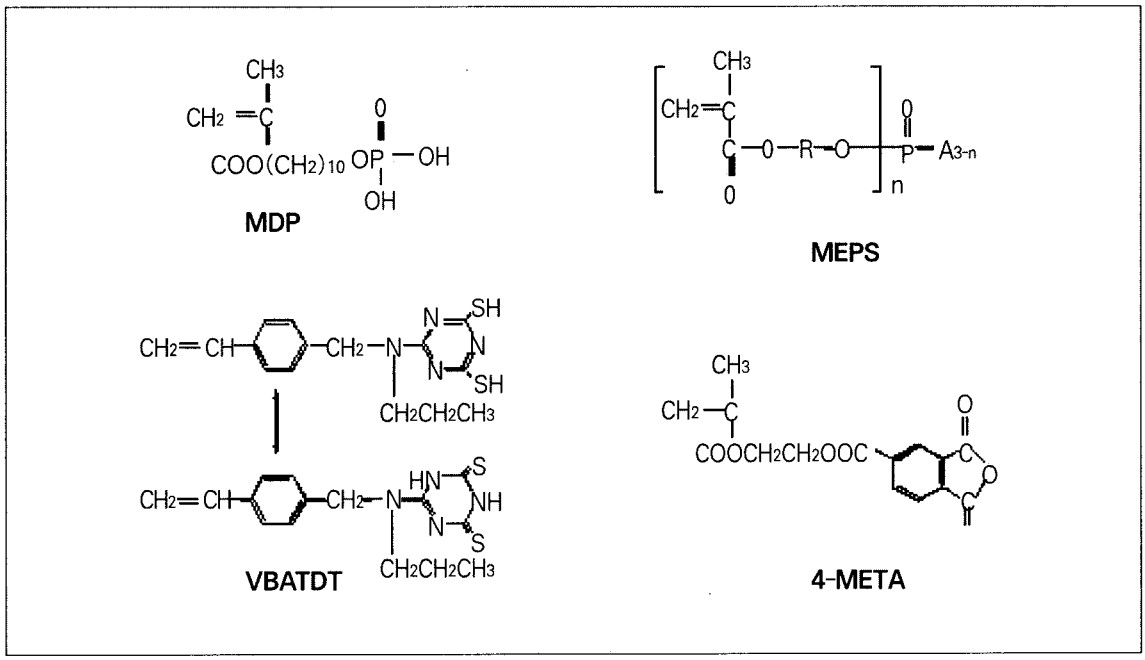


Fig. 1. Structural formulae of MDP, MEPS, VBATDT, and 4-META.

1,3,5-triazine-2,4-dithiol,-dithione tautomer)를 주성분으로 하는 V-Primer (Sun Medical Co., Ltd, Japan)를 사용하였다.

접착성 레진으로는 4-META/MMA-TBB계 레진인 Super-Bond C&B (Sun Medical Co., Ltd, Japan)를 사용하였다 (Table Ⅰ). 금속 프라이머의 주성분인 MDP, MEPS, VBATDT, 그리고 접착성 레진인 4-META/MMA-TBB의 분자구조식은 Fig. 1과 같다.

2. 실험방법

1) 접착시편의 제작

합금을 통상의 방법으로 주조하여 1mm 두께의 10×10mm와 6×6mm 크기의 정사각형의 디스크를 각각 제작하였다. 10×10mm의 시편은 에폭시 레진으로 포매 하여 고정하였다. 두 종류의 시편을 #600 SiC 연마지로 연마하고, 50㎛의 산화알루미늄으로 10초간 샌드브라스트 처리 후, 아세톤으로 10분간 초음파 세척하였다. 샌드브라스트 처리는 0.5MPa의 압력으로 샌드브라스트 장치의 노즐에서 5mm 떨어진 곳에 시편을 위치시켜 행하였다.

실험은 합금표면의 표면처리방법에 따라 4개 군으로 분류하여 실시하였다. 먼저 샌드브라스트 처리 후 추가적인 처리를 행하지 않은 시편을 대조군으로 하였고, 샌드브라스트 처리 후 Cesead Opaque Primer를 도포 한 시편을 Ⅰ군, Metal primer를 도포한 시편을 Ⅱ군, V-primer를 도포 한 시편을 Ⅲ군으로 하였으며 (Table 2), 각각의 금속 프라이머는 15초에 걸쳐 시편에 붓으로 도포하고 5초간 건조한 공기를 분사하여 건조시켰다.

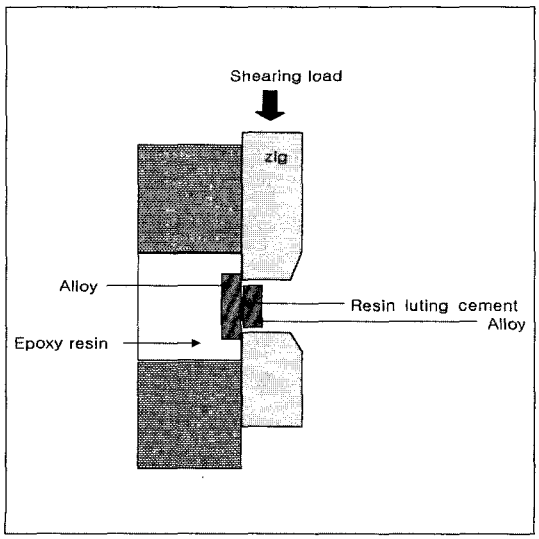


Fig. 2. Schematic illustration of shear bond strength test.

표면 전처리를 행한 10×10mm의 시편에 직경 5 mm의 구멍이 있는 50㎛ 두께의 masking tape를 부착하여 레진 접착면의 크기와 레진의 두께를 일정하게 하였다.

접착성 레진 모노머와 촉매를 4 : 1의 비율로 혼합하고 각각의 시편에 도포 한 후 PMMA 분말을 이용하여 두 시편을 접착시켰다. 제작된 시편들은 공기 중에서 30분간 방치한 후 증류수에 넣어 37℃ 항온조에서 24시간 보관하였다.

한편 합금-레진 접착에 대한 thermocycling의 효과를 알아보기 위해 준비한 시편의 반을 thermocycling 시험기를 이용하여 4℃와 60℃의 수조에 각각 1분씩 침적시켜 10,000회의 thermocycling을 시행하였다. 각 실험은 군별로 3회 이상 실시하였고, 1회 5개의 시편을 사용하였다.

2) 전단접착강도의 측정과 통계 처리

시편 제작 후 37℃ 항온조에서 24시간 보관한 시편 (thermocycle 0)과 24시간 보관 후 다시 10,000회의 thermocycling을 행한 시편 (thermocycle 10,000)의 전단접착강도를 만능시험기 (Instron Co., USA)에서 2mm/min의 crosshead speed로 측정하였다. 이 때 만능시험기 상에서 얻어진 하중 값을 레진의 단면적으로 나누어 접착강도 값을 계산하였다. 전단접착강도 실험장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 실험에 의해 얻어진 전단접착강도 값을 일원변량 분석법 (one-way ANOVA)을 이용하여 각 군 간의 유의성을 검증하였다.

3) 시편표면에 대한 분석

주조한 금-은-팔라디움 합금을 #600부터 #1500까지 SiC 연마지로 연마한 후, 6㎛부터 0.1㎛까지 다이아몬드 페이스트를 이용하여 연마하였다. 연마한 시편은 초음파 세척을 10분간 3회 이상 실시하였다. 합금 표면을 ESCA (MT 500/1, VG Microtec, England)와 FT-IR (IFS120/HR, Bruker Co.,

Germany)을 이용하여 분석하였다.

· ESCA 분석 (광전자 분광법 분석)

ESCA 측정은 electron spectrometer으로, turbo-molecular pump로 2×10^{-6} Pa의 압력 하에서 AlKα 방사 (1386.6 eV)의 조건에서 실시되었다. 측정된 광전자 피크는 285.0 eV의 결합에너지에서 hydro-carbon contamination의 C-1s 피크에 의해 정해졌다.

· FT-IR 분석 (적외선 분광 광도 분석)

FT-IR 분석은 샌드브라스트 처리한 합금 표면과 다시 각각의 프라이머로 합금 표면에 대한 상태를 스캔시간 20초, laser wavenumber 15798 cm^{-1}의 조건에서 반사모드를 이용하여 시행하였다.

4) 접착 에너지 측정

접착 에너지 측정용 시편은 45mm×4mm×1.7mm 크기의 시편을 주조하여 제작하였다. #600 SiC 연마지를 이용하여 연마 후, 50μm의 산화알루미늄으로 10초간 샌드브라스트 처리하고, 아세톤으로 초음파 세척기에서 10분간 세척하였다. 샌드브라스트 처리는 0.5MPa의 압력 하에서 샌드브라스트 장치의 노즐에서 5mm 떨어진 곳에 시편을 위치시켜 행하였다.

시편 한 쌍에 각각의 프라이머를 도포 한 후 4-META/TBB-MMA 레진이 100~150μm의 일정한 두께가 되도록 하면서 시편을 접착시켰다. 접착 후 30분간 상온에서 경화시켜 37℃의 항온조에 24시간 보관하고 나서, 시편을 장치에 고정시킨 후 선단두께가 약 400μm인 금속쐐기를 접착된 양 시편사이의 미리 제작된 홈에 일정한 하중으로 삽입하고, 37℃ 항온조에서 1일, 2일 경과 후의 균열의 길이를 시편의 양측에서 ×80 배율의 광학현미경으로 측정하여, 그 평균값을 이용하여 아래의 식으로 접착 에너지 (Wr)를 계산하였다.

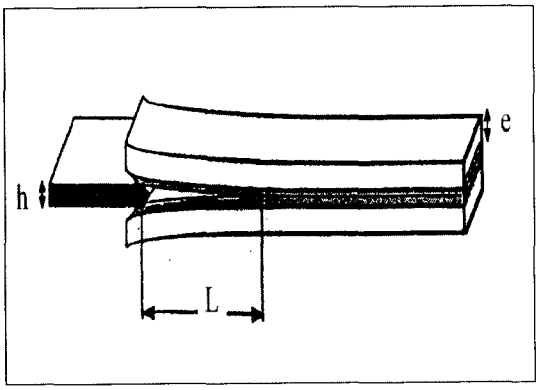


Fig. 3. Configuration of wedge test specimen.

$$Wr = \frac{3Eh^2 e^3}{16 L^4}$$

(E: 시편의 탄성계수, e: 시편두께, h: 쐐기선단두께, L: 균열 길이)

5) 파단면의 주사전자현미경 관찰

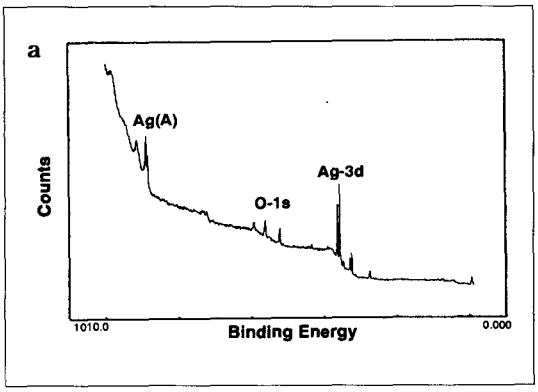
각 군의 시편에 대한 전단접착강도 실험 후의 파단면 양상을 주사전자현미경 (S-2300, Hitachi, Japan)으로 관찰하여 파단면 양상과 전단접착강도와의 관계를 비교, 평가하였다.

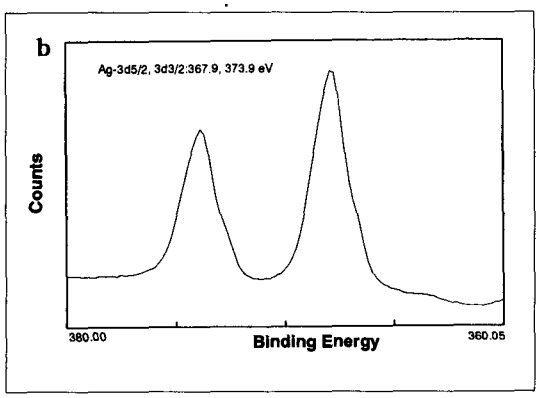
Ⅲ. 결 과

1. 합금 표면의 성분 분석

주조한 합금의 경면에 대해 ESCA 분석 결과를 Fig. 4에 나타내고 있는데, 합금표면에 깊이 방향에 따른 Ag, O의 표면농도 (a)와, 각각의 확대된 Ag과 O 부분의 모습(b, c)을 보여주고 있다. 분석 결과 O-1s는 60%, P-2p는 2.6%, Ag-3d는 37.4%로 나타났고, Ag-3d는 Ag-3d5/2 가 367.9eV에서 Ag-3d3/2가 373.9eV에서 나타났으며, 합금표면과 프라이머의 OH와의 결합을 가능하게 해주는 역할을 하는 O-1s가 523.6 eV에서 발견되었다.

Fig. 5는 합금, 프라이머, 그리고 합금에 각각의 프라이머를 도포한 경우에 대한 FT-IR 분석결과를 나타내고 있다. a의 Cesead Opaque Primer의 분석결과, 3500~3200cm^{-1}에서 수소결합에 의한 OH 결합이, 3100~3000cm^{-1}에서 알켄의 신장이, 3400~2400cm^{-1}에서 카르복실기 부분의 OH 결합이 나타났다. Cesead Opaque Primer를 합금 표면에 처리한 후 분석한 결과, 수소결합에 의한 OH 결합과 카르복실기 부분의 OH 결합이 사라지고 알켄 부분은 그대로 존재하고 투과도만 상대적으로 적어졌음을 알 수 있





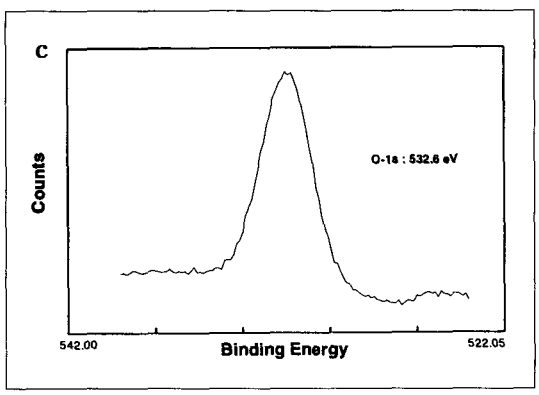
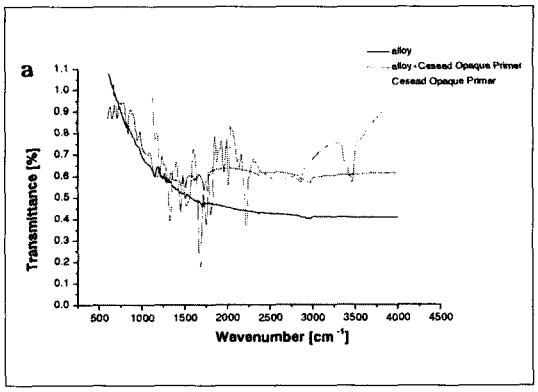
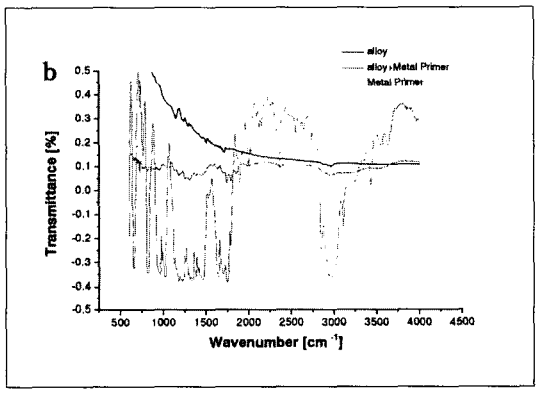


Fig. 4. ESCA survey scan spectrum of Au-Ag-Pd specimen.
a, total; b, Ag-3d; c, O-1s.





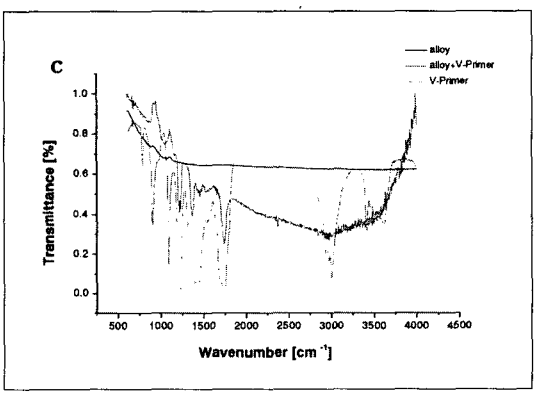


Fig. 5. FT-IR spectra of the surfaces of specimens treated with each metal primer, a, Cesead Opaque Primer; b, Metal Primer; c, V-Primer.

다. b의 Metal Primer의 분석 결과, 3500~3200cm^{-1}에서 수소결합에 의한 OH 결합이, 3100~3000cm^{-1}에서 알켄의 신장, 3400~2400cm^{-1}에서 카르복실기 부분의 OH 결합이 확인되었다. 그리고 에스테르의 C=O가 1750~1730cm^{-1}에서, 에테르의 C-O가 1300~1000cm^{-1}에서 그 피크가 나타났다. Metal Primer를 합금 표면에 처리한 후 분석한 결과, 수소결합에 의한 OH 결합이 사라지고, 나머지 부분은 a에서와 마찬가지로 투과도만 감소한 상태로 존재하였다. c의 V-Primer의 분석결과, 2550cm^{-1} 에서 S-H 결합이, 3400~2400cm^{-1}에서 N-H 결합이, 3150~3050cm^{-1}에서는 방향족 알칸이 나타났다. V-

Primer를 합금 표면에 처리한 후 즉시 FT-IR을 측정하였을 때, N-H 결합은 사라지고, S-H 결합과 반응에 관여하지 않는 방향족 알칸에 의한 피크만이 남아 있었다. V-Primer를 합금 표면에 처리하고 건조시킨 후의 분석결과는 합금 표면에 대한 결과와 동일하게 나타났다.

2. 전단접착강도

금-은-팔라디움 합금의 금속 프라이머 처리에 따른 4-META/MMA-TBB 레진의 전단접착강도 값을 얻었는데 (Table Ⅱ, Fig. 6), 전단접착강도는 thermocycling을 하지 않는 경우 (thermocycle 0), 샌드브라스트 처리만 한 대조군에서 평균 39.12MPa로 가장 낮았고, 프라이머 처리한 나머지 3개 군에서는 Cesead Opaque Primer로 처리한 Ⅰ군에서 43.69 MPa, Metal Primer로 처리한 Ⅱ군이 46.49MPa, V-Primer로 처리한 Ⅲ군에서 41.69MPa로, Metal Primer로 처리한 Ⅱ군에서 가장 높은 접착강도를 나타내었고, 대조 군과 Ⅱ군 사이에서는 통계적인 유의성이 있었으나($p<0.05$), 나머지 군들 간에는 유의성이 없었다.

4℃와 60℃에서 각각 1분씩 침적하여 10,000회의 thermocycling을 행한 경우 (thermocycle 10,000), 샌드브라스트 처리만 한 대조군에서 25.34MPa로 가장 큰 전단접착강도의 저하를 보였다. 프라이머 처

Table Ⅱ. Shear bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to Au-Ag-Pd alloy treated with each metal primer

Group	Thermocycle 0 mean±SD**(MPa)*	Thermocycle 10,000 mean±SD**(MPa)*
Control	39.12 ± 3.65^{b}	25.34 ± 2.32^{c}
Group Ⅰ	43.69 ± 6.92^{ab}	32.02 ± 1.83^{a}
Group Ⅱ	46.49 ± 5.06^{a}	33.76 ± 2.02^{a}
Group Ⅲ	41.69 ± 4.20^{ab}	29.02 ± 1.40^{b}

* The same letter means that there are no significant differences at the level of 0.05.
** SD: standard deviation.

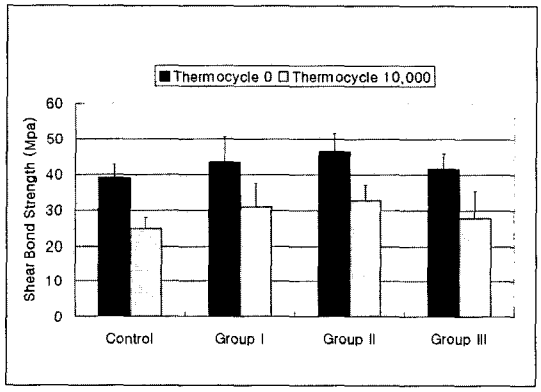


Fig. 6. Shear bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to Au-Ag-Pd alloy treated with each metal primer.

Table Ⅲ. Lengths of cracks and adherence energies (mean±SD**)

Time (days)		Control*	Group Ⅰ*	Group Ⅱ*	Group Ⅲ*
1	L(mm)	17.3±1	16.9±9	17.1±1	17.9±1.1
	$Wr(Jm^{-2})$	323 ± 48^{a}	349 ± 49^{a}	324 ± 72^{a}	290 ± 53^{a}
2	L(mm)	26.4±2.1	18.4±2	18.3±1.2	29±2.5
	$Wr(Jm^{-2})$	61 ± 24^{b}	262 ± 69^{a}	266 ± 65^{a}	45 ± 17^{b}

* The same letter means that there are no significant differences at the level of 0.05.
** SD: standard deviation.

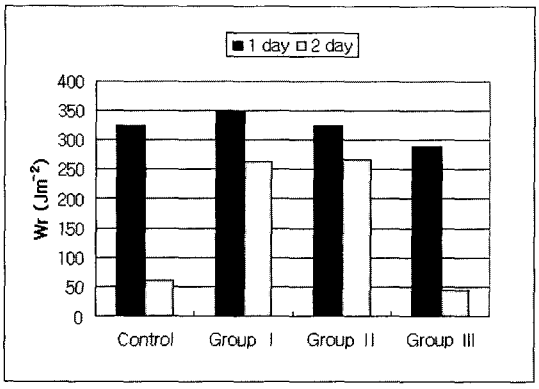


Fig. 7. Lengths of cracks and adherence energies.

리한 3개 군에서는 29.02~33.76MPa의 접착강도를 나타내었고 Metal Primer로 처리한 Ⅱ군에서 33.76 MPa로 가장 높은 접착강도를 나타내었으나, Cesead Opaque Primer로 처리한 Ⅰ군과 통계적인 유의성이 없었고 ($p \geq 0.05$), V-Primer로 처리한 Ⅲ군과는 통계적인 유의성이 있었다 ($p < 0.05$).

각 군에서 thermocycling 전후의 전단접착강도를 비교하면, 프라이머 처리를 하지 않은 대조군의 경우 약 35% 정도로 접착강도가 감소하였고, 프라이머 처리를 행한 3개 군에서는 약 28% 정도의 접착강도의 감소를 나타내었으며, 각 군에서 thermocycling을 행한 후의 접착강도는 thermocycling 전에 비해 통계적으로 유의성 있게 감소하였다 ($p < 0.05$).

3. 접착 에너지 측정

Wedge test에 의해서 금속 프라이머 처리한 금-은-팔라디움 합금과 4-META/MMA-TBB 레진의 접착에너지 값을 구하였다(Table Ⅲ, Fig. 7). 접착 에너지 측정 실험에서 1일 후의 접착 에너지는 각 군간 ($290 \pm 53 \sim 349 \pm 49 Jm^{-2}$)에 큰 차이가 나지 않았고, 2일 후에는 대조군 ($61 \pm 24 Jm^{-2}$)과 V-Primer로 처리한 Ⅲ군 ($45 \pm 17 Jm^{-2}$)에서 급격한 접착 에너지의 감소가 나타났다. Metal Primer로 처리한 Ⅱ군 ($266 \pm 65 Jm^{-2}$)과 Cesead Opaque Primer로 처리한 Ⅰ군 ($18.3 \pm 1.2 Jm^{-2}$)에서는 접착 에너지의 변화가 적었다. 2일 후의 결과에서 대조군과 Ⅲ군은 통계적인 유의성이 없었고, Ⅰ군과 Ⅱ군 사이에도 통계적인 유의성이 없었다.

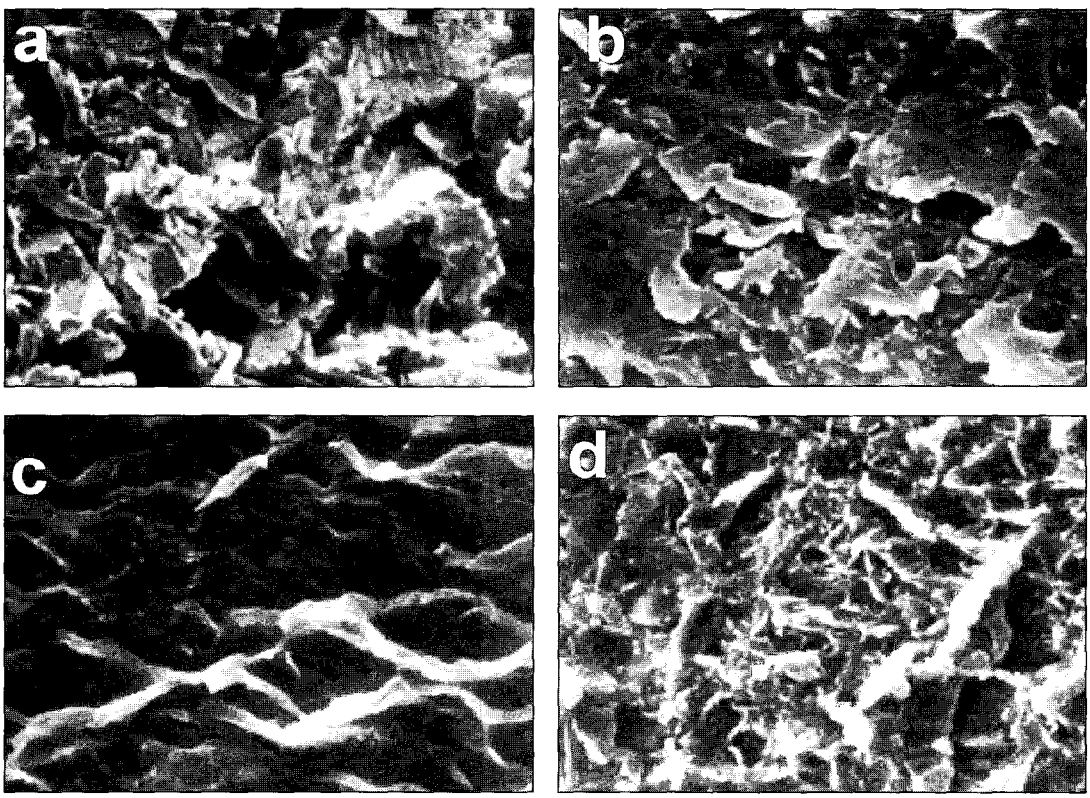


Fig. 8. SEM photographs of the fractured surface of differently treated Au-Ag-Pd specimens (thermocycle 0), a, sandblast only, b, Cesead Opaque Primer treated, c, Metal Primer treated, d, V-Primer treated.

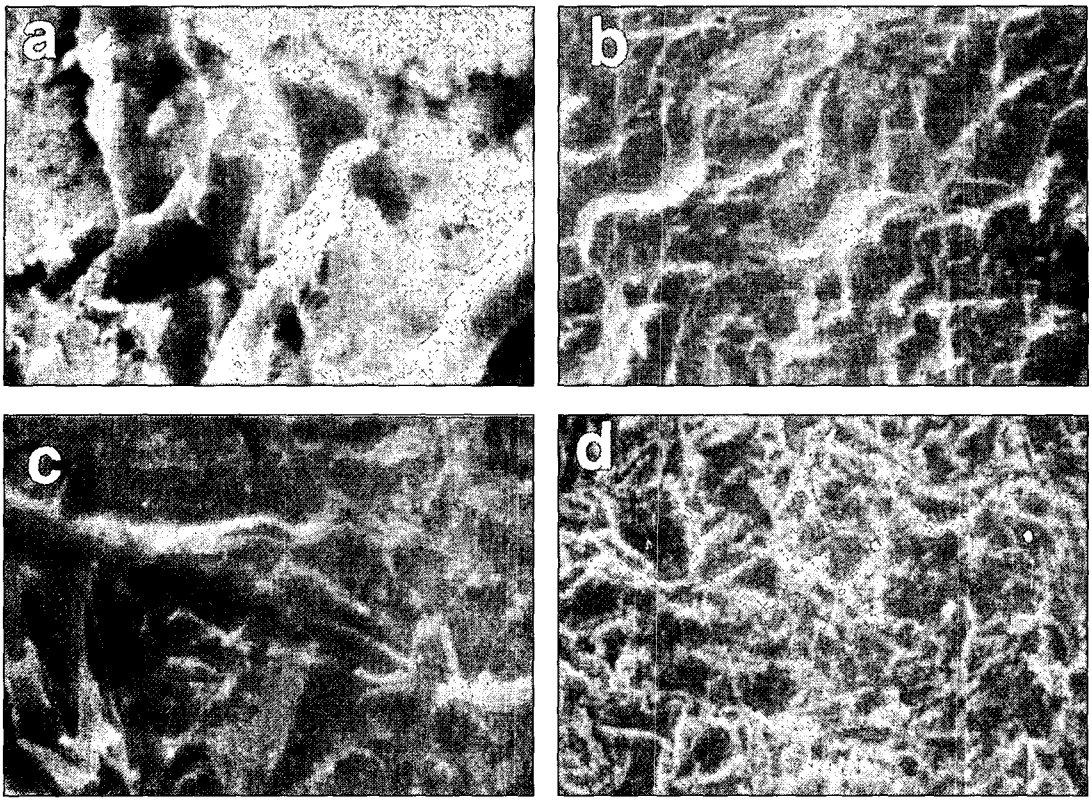


Fig. 9. SEM photographs of the fractured surface of differently treated Au-Ag-Pd specimens (thermocycle 10,000), a, sandblast only, b, Cesead Opaque Primer treated, c, Metal Primer treated, d, V-Primer treated.

4. 파단면의 주사전자현미경 관찰

전단접착강도 실험 후, 시편의 파단면 양상을 주사전자현미경으로 관찰하였는데 thermocycling을 행하지 않는 시편 (Fig. 8)과 thermocycling 10,000번 행한 시편 (Fig. 9)의 양상을 보여주고 있다.

접착강도가 상대적으로 낮았던 샌드브라스트만 처리한 대조군과 V-Primer로 처리한 Ⅲ군에서 계면파괴에 가까운 양상, 합금계면 가까운 부분에서의 레진 응집파괴를 나타내었다

10,000회의 thermocycling을 행한 경우 (Fig. 9), 레진의 열화에 의한 레진 벽계면이 전체적으로 증가함을 알 수 있었고, V-Primer로 처리한 군에서는 계면파괴 양상이 증가함을 알 수 있었다.

Ⅳ. 고 찰

구강 내에 사용되는 보철물이 장기간 그 기능을 다하기 위해서는 치질이나 레진에 대한 금속의 접착이 매우 중요한 역할을 한다. 레진과 금속간의 결합력은 기계적인 방법과 화학적인 방법에 의해서 향상시킬 수 있다. 기계적인 방법으로는 레진이 금속과의 사이에서 기계적인 유지를 얻는 거시적인 방법과 샌드브라스트, 화학적 부식 등의 방법으로 금속 표면을 거칠게 하여 표면적을 넓힘으로써 결합력을 향상시키는 미시적인 방법이 있다[13]. 화학적인 방법으로는 금속표면에 피막을 형성시켜 접착성 레진 시멘트와 화학적으로 결합력을 얻는 주석 전기도금, 다공성 금속피막 피복, 실리코팅법 등이 사용되고 있다[14].

레진과 금속 사이의 화학적 결합을 위해서는 금속표면에 적절한 산화막이 존재해야 하며, Kondo 등[15],

Tanaka 등[9], Barzilay 등[16]은 과도하게 산화막이 형성되는 경우에는 오히려 접착강도가 낮아짐을 보고한 바 있다. 이러한 단점을 보완하는 접착제로서 4-META를 함유한 레진이 개발되어 전기, 화학적 산화처리법의 복잡한 과정을 거치지 않아도 산화막에 의한 화학적 결합이 가능하게 되었다.

최근 들어 치과용 귀금속 및 비귀금속과 레진과의 접착을 위해 다양한 종류의 접착성 레진 시멘트가 개발, 시판되고 있다. 접착성 레진 시멘트로는 기능성 모노머로 MDP를 포함하는 Panavia EX (Kuraray Ltd., Japan), Panavia 21 (Kuraray Ltd., Japan), 4-META를 포함하는 Super-Bond C&B (Sun-Medical Co., Japan), MAC-10을 포함하는 Bistite Resin Cement (Tokuyama America Inc., USA) 그리고 4-AET를 포함하는 Imperva Dual (Shofu Co., Japan) 등이 있다.

접착성 레진 시멘트는 대부분 금속 접착성 모노머를 함유하고 있으나, 금속접착성 모노머 중에는 접착재 중에 첨가하면 환원제와 반응하여 경화가 되지 않거나, 반대로 보존 중에 중합개시 반응이 일어나, 화학적으로 재료의 안정성에 좋지 못한 영향을 미치는 경우도 있을 수 있다. 이를 개선하기 위하여 금속 접착성 모노머를 용매에 녹여 접착재 본체와 별도로 한 금속용 프라이머가 개발되었다. 금속 프라이머의 이점은 여러 종류의 화합물을 접착의 전처리에 이용 가능하게 되어 보존 안정성을 확보할 수 있다는 것이다. 금속 프라이머로는 4-META를 함유하는 Super-Bond Liquid (Sun-Medical Co., Japan), MAC-10을 포함하는 MR Bond (Tokuyama America Inc., USA), 4-AET를 포함하는 Acryl Bond (Shofu Inc., Japan), MDP를 포함하는 Cesead Opaque primer (Kuraray Co., Japan), MEPS를 포함하는 Metal Primer (GC International, Chicago, III.), VBATDT를 포함하는 V-Primer (Sun-Medical Co., Japan) 등이 임상에서 많이 사용되고 있다. 비귀금속 합금에 유용한 모노머로 카르복실기 (-COOH) 또는 2가의 인산 (-$PO(OH)_2$) 등의 산성 관능기가 있으며, 4-META 레진과 비귀금속의 접착기전은 주로 수소결합으로 생각되고 있다.[2] 이에 대하여 귀금속용 접착성 모노머로, 분자 내에 유황 (S)을 함유하는 멀캅토기 (-SH)는 팔라디움과 화학적으로 결합한다고 보고되고 있다.[17]

본 실험에서는 레진과 금-은-팔라디움 합금에 3종의 금속 프라이머를 처리하고 4-META/MMA-TBB 레진으로 접착시켰을 때의 전단접착강도와 wedge test에 의한 접착 에너지를 측정하여, 각각의 금속 프라이머의 효과를 비교하였다.

또 합금 표면에서의 산소는 금속 프라이머에 영향을 미치는 것을 예상하여 프라이머 처리하지 않은 경우와 프라이머 처리한 경우의 합금의 표면을 ESCA와 FT-IR 으로 분석하여 접착에 기여하는 산소의 존재와 효과를 확인하고자 하였다

금속 프라이머로 처리한 금-은-팔라디움 합금에 대한 4-META/MMA-TBB 레진의 전단접착강도는 thermocycling을 하지 않는 경우 (thermocycle 0), 샌드브라스트 처리만 한 대조군에서 평균 39.12 MPa로 가장 낮았고, Metal Primer로 처리한 Ⅱ군에서 가장 높은 접착강도를 나타내어, 금속 프라이머가 합금에 대한 레진의 전단접착강도를 향상시켰음을 알 수 있다. 10,000회의 thermocycling을 행한 경우 (thermocycle 10,000), 샌드브라스트 처리만 한 대조군에서 25.34MPa로 가장 큰 전단접착강도의 저하를 보였고, Metal Primer로 처리한 Ⅱ군에서 33.76 MPa로, 접착강도의 감소가 가장 적었다.

각 군에서 thermocycling 전후의 결과를 비교하면 프라이머 처리를 하지 않은 대조군의 경우 약 35% 정도로 접착강도가 감소하였고, 프라이머 처리를 행한 3개 군에서는 약 28% 정도의 접착강도의 감소를 나타내어, 각 군에서 thermocycling 행한 후의 접착강도는 thermocycling 하지 않은 경우에 비해 통계적으로 유의성 있게 감소하였으나, 전처리를 행한 3개 군에서 그 감소가 적었음을 알 수 있다. Thermocycling 전, V-Primer로 처리한 Ⅲ군에서 금속 프라이머로 처리한 군들 중 가장 낮은 전단접착강도 값을 나타내었지만, 대조군과 통계적으로 유의성이 없었다.

10,000회의 themocyling을 실시한 경우에도 Ⅲ군은 대조군을 제외하고는 전후에 가장 낮은 전단접착강도 값을 나타내었고, 대조군, Ⅰ군 그리고 Ⅱ군 각각에 대해서 통계적인 유의성이 있었다.

전단접착강도 실험에서 얻어진 전단접착강도 값과 wedge test에서 얻어진 접착 에너지를 비교해보면, 두 실험에서 얻어진 결과가 유사함을 알 수 있다. 특히 2일 후의 접착 에너지 측정결과 대조군과 Ⅲ군에서 현저한 접착 에너지의 감소가 있었는데, 이는 전

단접착실험에서 얻어진 결과와 일치하고 있다. 이를 종합해 보면 샌드브라스트 처리만 시행한 대조군과 V-Primer로 처리한 Ⅲ군의 경우, Ⅰ, Ⅱ군에 비해서 접착의 열화가 현저했음을 알 수 있다.

Fig. 8의 파단면 주사전자현미경 사진에서 알 수 있는 것과 같이 모든 군에서 접착 레진의 응집파괴의 양상을 나타냄으로써 금-은-팔라디움 합금과 접착레진 사이에는 충분한 결합이 얻어졌음을 알 수 있다. 샌드브라스트 처리한 대조군에서도 약 39 MPa의 높은 접착강도가 얻어졌는데, 이는 4-META/MMA-TBB 레진 자체가 금-은-팔라디움 합금에 대하여 접착강도가 충분히 높다는 것을 나타낸다.

Thermocycling 후의 전단접착 실험후의 파단면 관찰(Fig. 9)에서 알 수 있듯이 샌드브라스트 처리만 행한 대조군에서는 thermocycling에 의해 레진과 합금 표면사이에서의 열팽창계수의 차에 의해서 레진과 합금 표면이 약하게 되어 결과적으로 계면파괴가 시편의 가장자리에서 나타나게 되어 접착강도가 낮아졌음을 알 수 있다. Ⅰ~Ⅲ군에서도 이러한 현상에 의해 레진-합금 계면이 열화되어 접착강도가 감소하였으나, 대조군에 비해서는 계면파괴의 정도가 적음을 알 수 있다.

*Thermocycling*에 대하여 Tanaka 등[9]은 온도 변화가 계속될수록 피로 축적으로 인하여 계면에서 물의 확산이 가속화되어 결합력의 감소를 일으킨다고 하였고, Sparrius 등[19]은 thermocycle 과정에서 열에 의한 수축과 팽창이 가속화되고 레진의 물 흡수로 인한 수화팽창이 일어나, 결국 접착 레진과 금속 사이에는 압축과 인장 응력이 반복적으로 일어나게 되어 결합력의 감소를 보인다고 하였다. 실험시에는 온도의 범위, 노출시간, 사이클의 수 등을 고려하여야 하는데, Wendt[20]는 thermocycle의 온도 범위를 조사한 결과 최저 4~8℃, 최고 45~60℃의 온도 범위에서 이루어진다고 보고하였다. 본 연구에서도 최저온도 4℃와 최고온도 60℃와 계류시간 1분의 조건으로 10,000회의 thermocycling을 시행한 후 전단접착강도를 측정하였다.

Randle 등[21]에 의하면 레진과 금속간에는 강력한 수소 결합으로 접착력을 나타낸다고 주장하였다. 그러나 레진의 흡수성 때문에 수분이 필연적으로 접착면에 침투하게 되고, 물분자는 강력한 수소결합재이기 때문에 금속과 레진 간의 결합을 파괴시키면서 수화된 산화층과 금속이 새로운 수소 결합을 형성하게 되며, 그 결과 레진이 물분자들에 의해 금속에서 치환되고 경계부에 수분층이 생겨 결합이 약해지는 것으로 생각 할 수 있다. 이상과 같이 수중에 장기 침적시, 물의 흡수에 따라 물분자가 접착부 주위 뿐 아니라 내부 접착면에 까지 침투하여 접착의 내구성을 유지하기가 어렵게 되며, 따라서 구강 내에서 장기간 타액에 오염된 치과용 접착제는 불리한 조건하에 있고 접착력의 감소 현상이 뚜렷하게 된다.

한편 금속 표면이 대기에 노출되면 즉시 산소와 수증기를 흡수하게 되는데, 반응성이 큰 금속에서 화학반응과 산화물 또는 수화물의 형성으로 초기의 어떤 화학적 흡수가 일어나서, 산화물 성장의 초기 단계 동안 금속의 표면원자는 재배열을 하여 표면이 OH나 H_2O 층으로 덮이게 된다.[22] Bolger 등[23]이 제안한 산화물 모델에 따르면, 산화물 표면은 직접적으로 OH 단일층을 흡수한 다음, 표면 수산화기에 단단하게 결합된 H_2O 표면층이 있고, 그 위에 부가적으로 H_2O 층이 있는데, 이들의 두께는 온도와 상대습도에 달려있다.[22] 또한 Ohno 등[22]은 합금에 대한 4-META 레진이 훌륭한 접착을 얻기 위해서는 합금 표면에 4-META와 친화성을 가진 산소가 많이 덮혀 있어야 한다고 주장하였다. 그러나 비귀금속은 산소와 결합하여 산화물을 형성하지만, 본 실험에서 사용한 금-은-팔라디움 합금은 반응성이 적은 금속이기 때문에 금속 표면에서의 산화물 형성이 적어, 금속 프라이머나 접착성 레진과 친화성을 가진 산소의 양도 적다고 할 수 있다.

본 실험에서 ESCA 분석을 통해 관찰된 산소의 존재는 금-은-팔라디움 합금이 금속 프라이머 또는 접착재의 접착성 모노머인 4-META와 결합할 수 있는 중요한 근거를 제공한다. ESCA 분석에서 확인된 합금 표면에서의 산소는 FT-IR 분석에 의해 조사된 Cesead Opaque Primer의 주성분인 MDP의 수산화기, Metal Primer의 주성분인 MEPS의 인산기, V-Primer의 주성분인 VBATDT의 멀캅토기, 그리고 4-META의 카르복실기와 강하게 결합할 것으로 예상된다. 그리고 각각의 프라이머에 포함되어 있는 비닐기들은 접착성 레진의 비닐기에 사슬 연장되어 부가 중합의 일종인 라디칼 중합에 의해 단단한 결합을 형성한다.

기능성 모노머로 MDP를 함유하고 있는 Cesead Opaque Primer는 MDP에 포함되어 있는 인산 에스테르기가 금속의 피착면 처리에 의해 형성된 표면 산화막과 수소결합, 금속 이온과 접착제의 음이온 사이에 생기는 정전기적 상호 작용을 통한 결합 및 Van der Waal's force에 의한 결합을 가능하게 함으로써 금속과 기계적 결합은 물론 화학적으로도 결합하는 것으로 알려져 있다.[24]

본 실험의 FT-IR 분석결과, Fig. 5a와 같이 Cesead Opaque Primer의 분석 결과에서 나타난 3500~3200cm^{-1}에서의 수소결합에 의한 OH 결합과 카르복실기 부분의 OH 결합이, 합금표면에 처리한 후에는 수소결합에 의한 OH 결합과 카르복실기 부분의 OH 결합이 사라지고, 알켄 부분은 그대로 존재하고 투과도만 상대적으로 적어졌는데, 이것은 Cesead Opaque Primer내의 MDP의 카르복실기 중 OH가 합금표면의 산소와 결합한 것으로, 그 결과 높은 접착강도를 가지고 thermocycling 후에도 높은 접착강도를 유지하여 우수한 내구성을 가짐을 알 수 있다. Fig. 5b의 Metal Primer의 분석 결과, 3500~3200 cm^{-1}에서 수소결합에 의한 OH 결합, 3100~3000 cm^{-1}에서 알켄의 신장, 3400~2400cm^{-1}에서 카르복실기 부분의 OH 결합이 나타났는데, Metal Primer를 합금표면에 처리한 후에는 수소결합에 의한 OH 결합은 사라지고, 나머지 부분은 투과도만 감소한 상태로 존재함을 볼 수 있는데, 이는 Metal Primer 내의 MEPS의 OH가 합금표면의 산소와 결합했음을 시사하고 있다.

Metal Primer의 주성분인 MEPS의 구조식에서 볼 수 있듯이, 한 분자당 포함되어 있는 OH 결합의 숫자가 MEPS의 주사슬의 n 수에 따라 달라짐을 알 수 있다. n이 1일 경우에는 OH 결합의 각각에 대한 주사슬의 인력이 MDP에서와 같지만, n이 1보다 큰 경우에는 각각의 OH 결합은 MDP에서보다 더 큰 인력을 받게 되므로, 합금표면에 존재하는 산소와의 결합에 있어 더욱 견고해질 것이라는 것을 알 수 있다. 이는 본 실험의 전단접착강도, 접착 에너지 측정에서 얻은 결과와 일치한다.

Fig. 6c의 V-Primer의 분석결과 나타난 2550cm^{-1}에서의 S-H 결합, 3400~2400cm^{-1}에 N-H결합, 3150~3050cm^{-1}에서의 방향족 알칸이 V-Primer를 합금표면에 처리한 후 건조시의 측정에서는 모두 사라지고, 합금표면에 대한 결과와 동일하게 나타났는데, V-Primer의 주성분인 VBATDT내의 S-H기가 합금표면과 화학적으로 결합할 것이라는 예상과는 다른 결과를 나타내었다.

Yoshida 등[25]은 MDP와 MEPS를 기능성 모노머로 하는 프라이머는 유사한 기능성군, 즉 hydrogen phosphate를 포함하기 때문에 다른 성분을 기능성 모노머로 사용하는 프라이머보다 더 내구성이 강한 결합력을 보인다고 하였다.

MEPS를 주성분으로 하는 Metal Primer는 특히 귀금속에서 유용하며 주석 도금이나 산화막 형성 등의 복잡한 과정에 비해 단지 금속표면을 샌드브라스트 처리 후 그대로 1~2회 도포 하는 매우 간단한 방법으로 처리할 수 있다. 또 구성 성분 중 thiophospate part의 S는 금속과 반응할 수 있고 methacrylate group은 레진과 공유 결합을 이룰 수 있어 금속과 레진 사이의 결합력을 증진시킬 수 있다.

본 실험의 전단접착강도의 값에서도 MDP를 주성분으로 하는 Cesead Opaque Primer와 MEPS를 주성분으로 하는 Metal Primer에서 높은 접착강도를 나타내었고, 10.000회의 thermocyling 후의 전단접착강도 값에서도 Cesead Opaque Primer (43.69~32.02MPa)와 Metal Primer (46.49~33.76MPa)에서는 전단접착강도의 감소량이 적었다.

아세톤 내에 VBATDT를 함유하는 V-Primer는 VBATDT 모노머가 중합될 수 있는 황 화합물에 속하며, 원래는 동판을 위한 프라이머로 사용되었다. VBATDT 모노머와 금 사이의 결합 기전은 Suzuki 등[26]에 의해 보고되었는데, 그들은 라만 분광기를 이용하여 2단계의 결합 기전을 제시하였다. 먼저 금의 존재 하에서 용액 내의 VBATDT 모노머의 thione 구조 (=S)를 thiol (-SH)로 바꾸고, 뒤이어 thiol group과 금 사이의 화학적 결합이 형성된다는 것이다. 한편 Kojima 등[27]은 ESCA를 이용하여 thiol 모노머와 귀금속 사이의 유사한 결합 기전을 보고하였는데, 그들은 thiol 모노머의 멀캅토기가 팔라디움과 결합하여 화학 결합을 형성한다고 주장하였다. 이 두 가지 연구에 기초하면 VBATDT 모노머와 금속과의 결합기전은 유기 황 화합물과 귀금속 합금 성분 사이의 상호작용에 의해 설명 될 수 있는데, 그것은 모든 모노머는 thione 구조 유도체를 함유하고 있고, 합금은 금과 팔라디움을 가지고 있기 때문이다.

Yoshida 등[28]은 VBATDT를 기능성 모노머로 하는 V-Primer로 처리한 금-은-팔라디움 합금의 접착에서 레진 시멘트로 Imperva dual 또는 Panavia 21을 사용했을 때는 접착강도를 증가시키는데 효과적이지 않았지만, Super-Bond C& B를 사용했을 때는 접착강도를 증가시켰다고 보고하였다. Atsuta 등[29]은 V-Primer가 귀금속 합금에 대한 결합강도를 향상시키는데 효과적이고, Ⅲ형 금합금보다 은-팔라디움 합금에서 더 내구적인 접착강도를 보인다고 보고하였다. 임상 보고에서도 V-Primer가 TBB에 의해 개시되는 접착제와 함께 사용될 때 내구적인 결합을 나타낸다고 하였다. 그러나 V-Primer는 수분 환경에서의 접착 유지는 미흡한 것으로 알려져 있는데, Atsuta 등[29]은 팔라디움과 금합금에 V-Primer를 처리한 접착시편에 대해 thermocycling 전에는 강한 결합을 보이지만, thermocycling 후에는 아무런 효력을 갖지 못하였다고 보고하였으며, V-Primer로 처리된 팔라디움과 금합금의 경계면은 수분의 침투에 대하여 매우 민감하다는 것이 알려져 있다.

본 실험에서 10,000회의 thermocycling 전후의 전단접착강도 결과에서 V-Primer로 처리한 Ⅲ군에서는 다른 프라이머로 처리한 군들에 비해 접착강도의 감소량이 크게 나타났다.

또한 접착 에너지를 측정하기 위한 wedge test 결과, 쐐기가 장착된 후 수중에서 2일간 보관시킨 후의 길이의 변화가 컸으며, 이에 따른 접착 에너지의 감소도 현저하여, 통계적인 유의성이 있었고 ($p<0.05$), 샌드브라스트 처리만 한 대조 군과 비교했을 때도 통계적인 유의성은 없었지만 더 큰 감소를 나타내었다.

V-Primer는 귀금속용 금속 프라이머로 고안된 것이며 금합금보다는 대부분의 금-은-팔라디움 합금에서 더 강한 접착성과 내구성을 보인다고 보고되어 있지만[29], 대부분의 금-은-팔라디움 합금이 금함량 약 12%인데 반해, 본 실험에서 사용한 금-은-팔라디움 합금에서 금의 성분은 3%정도로, 이것이 V-Primer의 접착강도와 내구성, 그리고 접착 에너지에 있어 저조한 성적을 나타내었다고 생각된다.

보철물의 레진 접착에 있어 기계적, 열적, 화학적인 응력의 혼합된 스트레스에 의한 접착의 실패를 막기 위하여 표면처리나 접착 레진에 관한 연구가 진행되어 왔는데, 접착의 강도에 대한 평가를 위하여 흔히 사용되는 인장 혹은 전단실험에 비해 적은 표준편차를 나타내며, 시편과 하중의 기하학적 모델에 덜 민감하고[30], 임상적인 결과와 우수한 상관성을 가진다는 장점을 가지고 있는 wedge test[31]는 cleavage test나 double cantilever beam test[32]와 함께 금속-레진 계면의 내구력을 반영하는 접착 에너지 측정방법으로서 이용되고 있다.[33]

합금시편의 탄성 에너지가 감소함에 따라 균열이 유도되고, 탄성 에너지와 release rate가 단위 치수의 표면을 만드는데 필요한 에너지와 같을 때 균열이멈추게 되는데, 이에 따른 접착 에너지의 측정으로 가수분해와 내구성의 민감성을 평가할 수 있다.[34]

Moulin 등[35]은 쐐기를 도입시킨 후 공기 중에서 1일 간 방치하여 접착 에너지를 구하고, 다음 1일 간 수중에 보관하여 더 진행된 균열의 길이에 대하여 접착 에너지를 구하였다. 수중에 저장되면서 균열은 더 진행하였으며 샌드브라스트 처리한 군과 V-Primer를 처리한 군에서는 2배 이상의 접착 에너지 감소가 나타났다고 보고하였다. 또 Moulin 등[34]은 wedge test의 모형을 수중에 저장하여, 균열의 길이를 1, 2, 5, 10, 15, 20일 동안 측정하여, 2~20일 사이동안의 길이의 변화, 즉 접착 에너지의 변화를 관찰하여 균열의 진행속도를 계산하였는데, 수중 보관 1일 후에는 합금표면처리방법은 달라도 비슷한 값을 보이다가 2일 째에 큰 변화를 나타내었고, 3일에서 20일까지는 점차적인 적은 변화를 나타내었다. 한편 V-Primer로 처리된 팔라디움과 금합금의 경계면은 물 접촉에 대하여 매우 민감하다고 보고하였다.[35]

이에 본 실험에서는 합금과 레진의 접착부분에 쐐기로 균열을 일으킨 다음 수중에 보관하여 수중보관 1일과 2일에 대하여 관찰하여 각각의 접착 에너지를 구하고 내수성을 평가하였다. 레진 층의 두께는 접착 에너지에 영향을 미치지 않는다고 보고된 100~150㎛ 범위[36]로 하였다.

접착 에너지 측정 실험에서 1일 후의 접착 에너지는 각 군간에 큰 차이가 나지 않았고, 2일 후에는 샌드브라스트 처리한 대조군과 V-Primer로 처리한 Ⅲ군에서 급격한 접착 에너지의 감소가 나타났고, Metal Primer로 처리한 Ⅱ군과 Cesead Opaque Primer로 처리한 Ⅰ군에서는 접착 에너지의 변화가 적었다.

이상 본 연구에서는 금-은-팔라디움 합금에 일반

적으로 치과용 합금에 사용되는 처리법인 샌드브라스트 처리 후, MDP를 주성분으로 하는 Cesead Opaque Primer, MEPS를 주성분으로 하는 Metal Primer 그리고 VBATDT를 주성분으로 하는 V-Primer인 3종의 금속 프라이머로 전처리를 행하여 4- META/MMA-TBB 레진으로 접착시킨 결과, 특히 MEPS를 기능성 모노머로 하는 Metal Primer에서 우수한 전단접착강도를 나타내었다. 10,000회의 thermocycling을 행한 후 샌드브라스트 처리만 행한 대조군에서는 현저한 전단 접착강도의 감소를 나타내었으나, 금속 프라이머 처리한 군에서는 전단접착강도의 저하는 적었다. 4-META/ MMA-TBB 레진의 수분의 장기침적의 취약성을 고려할 때 장기적인 thermocycling 실험, 미세 누출실험 등을 통한 추가연구가 필요할 것으로 사료되며, 특히 장기간의 wedge test는 임상적인 결과에 보다 근접하는 데이타를 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 금속 프라이머의 효과도 추후 더욱 많은 연구가 필요하고, 구강내 환경에 견딜 수 있는 보다 강한 금속 프라이머와 레진의 개발이 필요할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Botelho, M. : Resin-bonded prostheses: the current state of development, Quintessence Int., 30:525-534. 1999.
2. Echizenya, T. : Interfaces between metals and 4-META/MMA-TBBO resin, J. Jpn. Dent. Mater., 11:628-641, 1992.
3. Tanaka, T., Atsuta, M., Uchiyama, Y. and Kawashima, I. : Pitting corrosion for retaining acrylic resin facings, J. Prosthet. Dent., 42:282-291, 1979.
4. Livaditis, G. J. and Thompson, V. P. : Etched castings: an improved retentive mechanism for resin-bonded retainers, J. Prosthet. Dent., 47:52 -58, 1982.
5. Thompson, V. P., Del Castillo, E. and Livaditis, G. J. : Resin-bonded retainers. Part I : Resin bond to electrolytically etched nonprecious alloys, J. Prosthet. Dent., 50:771-779, 1983.
6. Watanabe, F., Powers, J. M. and Lorey, R. E. : In vitro bonding of prosthodontic adhesive to dental alloys, J. Dent. Res., 67:479-485, 1988.
7. Yamashita, A. and 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. Soc., 26:584-593, 1982.
8. Livaditis, G. J. : A chemical etching system for creating micromechanical restention in resin-bonded retainers, J. Prosthet. Dent., 56:181-188, 1986.
9. Tanaka, T., Fujiyama, E., Shimizu, H., Takaki, A. and Atsuta, M. : Surface treatment of nonprecious alloys for adhesion-fixed partial dentures, J. Prosthet. Dent., 55:456-462, 1986.
10. Krueger, G. E., Diaz-Arnold, A. M., Aquilino, S. A. and Scandrett, F. R. : A comparison of electrolytic and chemical etch systems on the resin-metal tensile bond strength, J. Prosthet. Dent., 64:610-617, 1990.
11. Musil, R. and Tiller, H. J. : Die Molekulare Kopplung der Kunstroff -Verblendung an die Legierungsoberfl che, Dent. Labor, 32:1155-1163, 1984.
12. Laufer, B. Z., Nicholls, J. I. and Townsend, L. D. : SiOx-C coating: a composite-to-metal bonding mechanism, J. Prosthet. Dent., 60:320-327, 1988.
13. Hansson, O. : The Silicoater technique for resin-bonded prostheses : clinical and laboratory procedures, Quntessence Int., 20:85-99, 1989.
14. Albers, H. F. : Metal-resin bonding, Adept. Report, 2:25-40, 1991.
15. Kondo, Y., Uramoto, T. and Yamasita, A. : Adhesive strength of adhesive resin

Panavia EX to dental alloy, Part 1: Adhesive strength of Ni-Cr alloys, J. Jpn. Prosthodont. Soc., 28:587-593, 1984.
16. Barzilay, I., Myers, M., Cooper, L. and Graser, G. : Mechanical and chemical retention of laboratory cured composite to metal surfaces, J. Prosthet. Dent., 59:131-137, 1988.
17. Kojima, K. : Studies on adhesion of functional monomers with SH groups to tooth substrates and dental alloys, J. Jpn. Soc. Dent. Mater., 5:92-105, 1986.
18. Peuzfelt, A. and Asmussen, E. : Silicoating: Evaluation of a new method of bonding composite resin to metal, Scand. J. Dent. Res., 96:171-176, 1988.
19. Sparrius, O. and Grossman, E. : Marginal leakage of composite resin restorations in combination with dental and enamel bonding agents, J. Prosthet. Dent., 61:678-684, 1989.
20. Wendt, S. L. : A laboratory and clinical evaluation of a heat-cured composite resin inlay. A Thesis, University of Alabama School of Dentistry, Birmingham, AL, 1988.
21. Randle, R. and Gordiev, K. : Metal-on-metal articulation in total hip arthroplasty: preliminary results in 57 cases, Aust. N. Z. J. Surg., 67:634-636, 1997.
22. Ohno, H., Yamane, Y., Endo, K. : Adhesion of adhesive resin to dental Pricious metal alloys Part Ⅱ, The relationship between surface structure of Au-In alloys and adhesive ability with 4-META resin, Dent. Mater. J., 71:285-293, 1998.
23. Bolger, J. C. and Michaels, A, S. : Molecular structure and electrostatic interactions at polymer-solid interfaces, Interface conversion for polymer coating, Ed. by P. Weiss and G. D. Cheever, Elsevier Publishing Co., New York, pp 3-60. 1968.
24. Omura, K., Yamauchi, J., Harada, K. and Wada, T : Adhesive and mechanical properties of a new dental adhesive, J. Dent. Res., 63:233, 1984.
25. Yoshida, K., Taira, Y., Sawase, T. and Atsuta, M. : Effect of adhesive primers on bond strength of self-cured resin to cobalt-chromium alloy, J. Prosthet. Dent., 77:617-620, 1997.
26. Suzuki, M., Fujishima, A., Miyazaki, T., Hisamitsu, H., Kojima, K. and Kadoma Y. : A study on the adsorption structure of an adhesive monomer for precious metals by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy, Biomaterials, 20:839-845, 1999.
27. Kojima, K., Kadoma, Y. and Imai, Y : Adhesion to precious metal utilizing triazine dithione derivative monomer, J. Jpn. Soc. Dent. Mater., 6:702-707, 1987.
28. Yoshida, K. and Atsuta, M. : Effects of adhesive primers for noble metals on shear bond strengths of resin cements, J. Dent., 25:53-58, 1997.
29. Atsuta, M., Matsumura, H. and Tanaka, T. : Bonding fixed prosthodontic composite resin and precious metal alloys with the use of a vinyl-thiol primer and an adhesive opaque resin, J. Prosthet. Dent., 67:296-300, 1992.
30. Van Noort, R., Noroozi, S. nd Howard, L.C. : Surface treatment of gold alloys for adhesion, J. Prosthet. Dent., 60:271, 1988.
31. Degrange, M., Charrier, J.L., Attai, J.P, and Asmussen, E. : Bonding of luting materials for resin-bonded bridges : Clinical relevance of in vitro tests, J. Dent., 22:28-32, 1994.
32. Asmussen, E., Attai, J.P. and Degrange, M. : Factors affecting the adherence energy of experimental resin cements bonded to a nickel-chromium alloy, J. Dent.

Res., 74:715-720, 1995.
33. Cognard, J. : Quantative measurement of the energy of fracture of an adhesive joint using the wedge-test, J. adhesion, 22:97, 1987.
34. Moulin, P., Picard, B. and Degrange, M. : Watet resistance of resin-bonded joints with time related to alloy surface treatment, J. Dent., 27:79-87, 1999.
35. Moulin, P., Degrange, M. and Picard, B. : Influence of surface treatment on adherence energy of alloys used in bonded prosthetics, J. Oral Rehabil., 26:413-421, 1999.
36. Cognard, J. : Pr voir la dur e de vie d' un adh sif dans un environnement agressif, L' utilisation du test coin, Mat riaux et Techniques, 37-41, 1987.

Reprint request to:

Kwang-Hun Jo, D.D.S., Ph.D.
Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Kyungpook National University
101, Dongin-Dong 2ga, Jung-Gu, Taegu, 740-422, Korea
khjo@kyungpook.ac.kr

ABSTRACT

EFFECT OF METAL PRIMER TREATMENT OF THE Au-Ag-Pd ALLOY SURFACE ON THE METAL-RESIN BONDING

Kang Lee, D.D.S., Kyo-Han Kim, Ph.D., Cheong-Hee Lee, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Kwang-Hun Jo, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Kyungpook National University

The purpose of this study was to evaluate the effect of metal primers on the bond strength and durability of 4-META/MMA-TBB resins adhered to an Au-Ag-Pd alloy. For this study, the specimens were divided into 8 groups as follows; Thermocyle 0 : (1) control group : sandblast; (2) Group Ⅰ : sandblast + Cesead Opaque Primer; (3) Group Ⅱ : sandblast + Metal Primer; (4) Group Ⅲ : sandblast + V-Primer; Thermocyle 10,000 : 5) control : sandblast; (6) Group Ⅰ : sandblast + Cesead Opaque Primer; (7) Group Ⅱ : sandblast + Metal Primer; (8) Group Ⅲ : sandblast + V-Primer. The shear bond strength was determined using an Instron were observed with the use of scanning electron microscope. Finally, the strengths of bonded joints were evaluated with regard to their adherence energy using a wedge test. The results obtained were as follows;

(1) The shear bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to the Au-Ag-Pd alloy was significantly improved in all the groups treated with the primers ($p<0.05$).

(2) Regardless of the adhesive primers used, a significant difference was observed in the bond strength of the thermocycle 0 groups and 10,000 groups ($p<0.05$).

(3) Both before and after thermocycling, the strongest bond strength between the resin an the alloy was obtained after treatment with a metal primer containing MEPS ($p<0.05$).

(4) In the wedge test, the adherence energies of the control group and Group Ⅲ decreased more rapidly than those of Group Ⅰ and Ⅱ during the 2nd day of storage in water.