

금속 표면처리가 자가중합형
의치이장레진과 코발트-크롬 합금의
결합력에 미치는 영향

연세대학교 대학원

치 의 학 과

고 용 재

금속 표면처리가 자가중합형
의치이장레진과 코발트-크롬 합금의
결합력에 미치는 영향

지도 이 호 용 교수

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함

2005년 12월 일

연세대학교 대학원

치 의 학 과

고 용 재

고용재의 석사 학위논문을 인준함

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

심사위원 _____ 인

연세대학교 대학원

2005년 12월 일

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 오랜 기간 동안 아낌없는 사랑과 배려로 격려해 주시고 지도해주신 이호용 교수님께 진심으로 감사드리며, 논문의 시작부터 완성까지 세심한 관심으로 많은 조언을 아끼지 않으신 심준성 교수님께 깊은 감사를 올립니다. 또한 본 논문에 관심을 갖아주시고 많은 가르침을 주신 김광만 교수님께도 감사를 드립니다.

본 연구에 도움을 주신 최성민 선생님과 치과재료학 교실의 김우현 선생님께도 감사를 드리며 특별히 힘들고 어려운 일이 있을 때 곁에서 힘이 되어준 사랑하는 병원식구들에게 감사를 전하고 싶습니다.

바쁜 생활과 힘든 임상에도 논문에 열중할 수 있도록 곁에서 늘 따뜻한 격려로 힘이 되어준 사랑하는 혜련에게도 고맙다는 말을 하고 싶습니다.

끝으로 인고의 세월 속에서도 늘 변함없는 사랑을 보내주시고 기도로서 자식의 앞날을 걱정해주신 사랑하는 어머니께 이 논문을 바칩니다.

2005년 12월

고용재 드림

목 차

도표 목차	iii
국문 요약	iv
I. 서론	1
II. 연구 재료 및 방법	4
1. 연구재료	4
2. 연구방법	5
가. 시편의 제작	5
나. 전단 결합 강도(Shear bond strength) 측정	6
3. 통계 분석	7
III. 연구 성적	8
1. 전단 결합 강도(Shear bond strength)	8
IV. 총괄과 고찰	10
V. 결론	15
참고 문헌	16
영문 요약	21

도표 목차

Fig. 1. Schematic drawing for the measuring shear bond strength	6
Table 1. Materials Studied	4
Table 2. Result of shear bond strength	8
Table 3. Result of ANOVA	9
Table 4. Result of Duncan's Multiple Range Test	9

국문요약

금속표면처리가 자가중합형 의치이장레진과 코발트-크롬 합금의 결합력에 미치는 영향

치조골의 상실은 의치의 안정성에 문제를 일으키고, 의치상용레진과 금속하부구조 사이의 탈락, 의치상의 파절은 구강점막 조직의 손상을 야기 할 수 있으며 의치의 변색 등을 동반한 의치질의 저하를 일으킬 수 있으므로 이러한 경우 이장 및 수리가 의치수명을 연장하고 저작계의 안정에 반드시 필요하다. 이러한 의치의 이장 및 수리 시 구강내에서 의치이장제를 이용하는 직접법에 의한 이장은 환자 와 술자의 편의성을 도모할 수 있고 의치하부구조의 변형을 최소화할 수 있다는 장점 때문에 많이 이용되고 있다. 본 연구의 목적은 각각 sandblast, Rocatec[®] system, sandblast 후 Alloy Primer[™]와 sandblast 후 MR. Bond[®]로 표면 처리된 국소의치용 코발트-크롬합금과 일반적으로 사용되는 PEMA계열 자가중합형 의치이장레진인 Tokuyama Rebase II의 전단결합강도를 비교함으로써 임상에서 의치 수명을 보다 연장하고 환자가 만족할 만한 결과를 얻을 수 있는 의치이장에 대하여 알아보는 것이며 다음과 같은 결과를 얻었다.

전단결합강도에 있어서 sandblast군과 sandblast 후 Alloy Primer[™] 처리군이 가장 낮은 전단결합강도를 보였고 sandblast 후 MR. Bond[®] 처리군, Rocatec[®] system 처리군 순으로 강한 전단결합강도를 보였다. 이 네 군의 전단결합강도 사이의 유의차를 확인하기 위하여 분산분석(ANOVA)과 Duncan's multiple range test를 시행한 결과 Rocatec[®] system 처리군과 sandblast 후 MR. Bond[®] 처리군은 유의차가 있는 것으로 나타났고 sandblast군과 sandblast 후 Alloy Primer[™] 처리군은 유의차가 없는 것으로 나타났다($p < 0.05$, $\alpha = 0.05$).

이상의 결과에서 보면 PEMA계열의 자가중합형 의치이장레진과 코발트-크롬 합금의 결합 시 MR. Bond[®]와 Rocatec[®] system이 높은 전단강도를 보인다는 것을

알 수 있으나 본 연구에서 사용되지 않은 여러 금속표면처리제 및 표면처리방법들과도 비교 검토할 수 있는 추가적인 연구가 필요하리라 사료된다.

핵심되는 말 : 금속표면처리, 자가중합형 의치이장레진, 코발트-크롬 합금, 전단결합강도

금속 표면처리가 자가중합형 의치이장레진과 코발트-크롬 합금의 결합력에 미치는 영향

(지도 이 호 용 교수)

연세대학교 대학원 치의학과

고 용 재

I. 서 론

부분 무치악 환자에게 있어서 상실된 치아의 기능을 회복하는데 임플란트가 큰 공헌을 하고 있는 것은 사실이지만 여러 제약 요소들 때문에 가철성 국소의치가 아직도 부분 무치악 환자의 치료방법으로 중요한 역할을 하고 있다. 치아의 상실은 점진적인 치조제의 상실을 수반하고, 또한 가철성 국소의치의 장기간 사용에 따른 의치상용레진과 금속하부구조 사이의 탈락이 발생가능하며, 의치의 부적절한 관리로 인한 파절도 발생할 수 있다. 치조제의 상실은 의치의 안정성에 문제를 일으키고, 의치상용레진과 금속하부구조 사이의 탈락, 의치상의 파절은 구강점막 조직의 손상을 야기 할 수 있으며 의치의 변색 등을 동반한 의치질의 저하를 일으킬 수 있으므로 이러한 경우 이장 및 수리가 의치수명을 연장하고 저작계의 안정에 반드시 필요하다. 이러한 의치의 이장 및 수리 시에 이용할 수 있는 방법은 직접법과 간접법이 있다.¹⁾ 그러나 간접법을 사용할 경우 기공작업이 완료될 때까지 환자가 의치를 사용할 수 없고 레진 충전 시 의치하부구조의 변형을 초래할 수 있으며 원래의 교합의 변화를 야기할 수 있다. 직접법에 의한 이장 및 수리 시에는 이러한 단점들을 피할 수 있다.²⁾ 직접법에 의한 이장 및 수리 시에는 자가중합형 의치이장레진이 이용된다.^{1,3-5)} 많은 임상 예에서 기존의 의치상용레진과 의치이장레진을 결합시켜야하는 경우를 발견하게 되지만 금속하부구조에 의치이장레

진을 직접 결합시켜야 하는 심한 치조골의 흡수나 잔존치의 상실 같은 상황도 만나게 된다. 이 경우 의치의 수명은 의치이장레진과 가철성 국소의치의 금속하부구조간의 결합이 얼마나 잘 이루어지는가에 많은 영향을 받게 된다.

의치상용레진과 금속하부구조 사이의 결합을 증가시키기 위하여 일반적으로 루프(loop), 메시(mesh), 비드(bead) 등의 macromechanical retention이 사용되어 왔는데 이러한 방법들의 커다란 단점은 의치상용레진과 금속하부구조 사이에 변연봉쇄(marginal sealing)가 나쁘다는 것이다. 이러한 부족한 변연봉쇄는 의치상용레진과 금속하부구조 사이에 타액의 유입을 허용하고 의치질의 저하, 변색, 오염 및 악취가 발생할 수 있다.⁶⁾

의치상용레진과 금속하부구조의 결합을 강화하기 위하여 많은 노력이 이루어져 왔고 많은 발전이 이루어져 왔다. Rochette가 처음으로 의치상용레진과 금속하부구조 간의 접착을 위하여 silane coupling을 처음으로 기술하였고,⁷⁾ 그 이후 레진과 금속사이의 결합을 강화하기 위하여 micromechanical retention을 부여하는 화학적 부식(chemical etching)방법이 소개되었다.⁸⁻¹⁰⁾ Zurasky와 Duke는 전기화학적으로 부식된 금속표면에 레진을 접착하는 것이 비드를 이용하는 것보다 3.5배 강한 결합력을 보였다고 보고하였다.¹¹⁾ 또 다른 연구들에서는 sandblast를 이용한 결합이 소개되었는데 이 방법이 전기화학적 부식법보다 강한 결합력을 보였다고 발표하였다.¹²⁻¹⁵⁾

Hansson과 Moberg는 Rocatec™ system(3M ESPE, Seefeld, Germany)이 레진과 금속간의 결합을 강화한다고 발표하였다. Rocatec™ system은 sandblasting (Rocatec-pre)과 silica-blasting (Rocatec-plus)을 이용하여 금속표면을 처리하는 Rocatec unit(3M ESPE, Seefeld, Germany)를 사용하고 silanating agent(3M ESPE-Sil, 3M ESPE, Seefeld, Germany)를 도포한다.¹⁶⁾

다른 여러 연구에서는 접착성 레진인 4-methacryloxyethyl trimellitateanhydride (4-META)가 니켈-크롬 합금, 코발트-크롬 합금과 화학적으로 결합한다고 보고하였다.^{12,17-20)} 또 레진과 비귀금속 의치구조물의 결합을 강화하기 위하여 여러 종류

의 금속표면처리제를 사용하여 좋은 결과를 얻었다고 발표한 여러 연구들도 발표된 바 있다.^{21-25,30-43)}

이상에서 언급된 많은 연구들은 주로 polymethylmethacrylate(PMMA)계열의 의치상용레진과 금속하부구조 사이의 결합을 강화시키기 위하여 시행되어 왔고 여러 방법들이 소개되었으나 자가중합형 의치이장레진과 금속하부구조사이의 결합에 대한 연구는 다소 적게 이루어진 듯하다.

또 자가중합형 의치이장레진도 PMMA계열의 다량체(polymer)와 methylmethacrylate(MMA)계열의 단량체(monomer)로 이루어진 제품이 많이 출시되어 왔는데 최근에는 레진의 발열과 경화시간을 조절하여 구강 조직에 대한 자극을 줄이기 위하여 다른 종류의 methacrylate로 이루어진 단량체(monomer)와 다량체가 생산되어 공급되고 있다. 이 중에서 PEMA(polyethylmethacrylate)계열의 자가중합형 의치이장레진들이 주목받고 있다.²⁶⁾

국소의치의 금속하부구조 제작에 사용되던 니켈-크롬-베릴리움(Nickel-Chromium-Beryllium, Ni-Cr-Be) 합금은 부식성(corrosion), 알레르기성(allergenic), 심지어 돌연변이의 가능성(mutagenic potential)에 있어서 의심받고 있다. 특히 니켈은 잘 알려진 알레르기 생성물질이며 남성에서보다 여성에서 10배의 민감성이 보고되고 있다. 베릴리움은 독성과 암 발생 가능물질로 간주되고 있다.^{27,28)} 코발트-크롬(Cobalt-Chromium, Co-Cr) 합금은 이러한 부식성이 없으며 물리적인 성질도 만족할 만하다.²⁹⁾ 이런 이유들 때문에 코발트-크롬 합금이 국소의치 제작에 주로 이용된다.

이 연구의 목적은 sandblast, Rocatec™ system, sandblast 후 Alloy Primer™와 MR. Bond®로 표면 처리된 국소의치용 코발트-크롬합금과 일반적으로 사용되는 PEMA계열 자가중합형 의치이장레진의 결합강도를 비교함으로써 임상에서 의치수명을 연장하고 환자가 만족할 만한 결과를 얻을 수 있는 의치이장에 대하여 알아보하고자 한다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

본 연구에서 사용된 국소의치용 코발트-크롬 합금은 Biosil[®] F (Degussa, Düsseldorf, Germany)이고 자가중합형 의치이장레진은 PEMA계열인 Tokuyama Rebase II(Tokuyama Corp., Tokyo, Japan)이며 금속표면 처치를 위하여 Rocatec[™] system, Alloy Primer[™], MR. Bond[®]를 사용하였다 (Table 1).

Table 1. Materials studied

	Manufacture	Primary composition
Rocatec [™] System	3M ESPE,	110 μ m Al ₂ O ₃ (Rocatec Pre)
	Seefeld,	110 μ m Al ₂ O ₃ +Silica(Rocatec Plus)
	Germany	Silane(3M ESPE Sil)
Alloy Primer [™]	Kuraray Medical Inc.,	10-Methacryloyloxydecyl
	Okayama,	dihydrogen phosphate (MDP)
	Japan	6-(4-Vinylbenzyl-n-propyl)amino-1,3,5-triazine-2,4-dithione (VBATDT)
MR. Bond [®]	Tokuyama Corp., Tokyo, Japan	11-methacryloxy-1,1-undecanedicarboxylic acid (MAC-10)

2. 연구 방법

가. 시편의 제작

베이스플레이트 왁스를 가로 10 mm, 세로 10 mm, 두께 1.5 mm로 잘라 왁스 패턴을 제작하고 코발트-크롬용 매몰재(rema[®] Exakt; Dentarum, Germany)에 매몰한 후 코발트-크롬 합금(Biosil[®] F; Degussa, Düsseldorf, Germany)을 이용하여 제조사의 지시사항을 준수하며 60개의 금속주조체를 만들었다. 60개의 주조체의 표면은 평면을 유지하기 위하여 No.800 사포로 연마되었고 실리콘러버휠을 이용하여 최종연마 된 후 테프론틀을 이용하여 자가중합형 레진(Orthodontic resin, The LD Caulk Division, Dentsply International, Inc., Milford, DE, USA)에 넣어 블록을 만들었다.

시편은 15개씩 4개의 군으로 나누어져 제작되었는데 첫 번째 군은 대조군으로 연마된 주조체의 표면에 50 μm 의 입자크기를 갖는 Al_2O_3 분말(Aluminous Powder WA 360, Pana Heraus Dental, Inc., Osaka, Japan)로 0.25 MPa의 압력으로 약20초간 표면 분사하여 균일한 표면 거칠기를 얻었고 증류수를 이용하여 세척된 후 건조되었다. 두 번째 군은 Rocatec[™] System (3M ESPE, Seefeld, Germany)을 이용하여 표면 처리된 군으로 제조사의 지시에 따라 제작되었다. 금속의 표면에 110 μm 크기의 산화알루미늄(Al_2O_3)입자(Rocatec-Pre)를 0.28 MPa의 압력으로 약 20초간 표면 분사하였고 그 이후에 110 μm 크기를 갖는 실리카 코팅 막으로 피개된 산화알루미늄(Al_2O_3) 입자(Rocatec-Plus)를 같은 압력에서 약20초간 분사하고 즉시 silanating agent(3M ESPE Sil)를 붓을 이용하여 도포하고 건조시켰다. 세 번째 군은 첫 번째 군처럼 주조체의 표면에 50 μm 의 입자크기를 갖는 Al_2O_3 분말(Aluminous Powder WA 360, Pana Heraus Dental, Inc., Osaka, Japan)로 0.25 MPa의 압력으로 15초간 표면 분사되고 세척 및 건조된 이후 Alloy Primer[™] (Kuraray Medical Inc., Okayama, Japan)를 이용하여 표면 처리된 군이다. 네 번째 군은 세

번째 군과 같이 제작되었으나 금속표면 처리를 MR. Bond® (Tokuyama Corp., Tokyo, Japan)를 이용한 군이다.

각각의 표면처리 된 주조체에 자가중합형 의치이장레진을 접착하기 위하여 지름 3.6 mm의 구멍이 나있는 높이 10 mm의 테프론 기둥을 주조체에 최대한 밀착시킨 상태에서 구멍으로 Tokuyama Rebase II (Tokuyama Corp., Tokyo, Japan)를 흘러 넣어 주조체의 표면과 결합하도록 하여 시편을 제작하였다.

나. 전단 결합 강도(Shear bond strength) 측정

전단 결합 강도 측정을 위하여 만능역학시험기(Instron6022, Instron Corp., Massachusetts, USA)를 이용하여 시행하였다. 지지대 위에 위치시키고 shear knife를 1 mm/min의 일정한 속도로 하강시켜 시편이 완전히 파절 될 때까지 힘을 가하였다(Fig. 1).

전단결합강도는 최대하중을 결합면의 면적으로 나누어 구하였다.

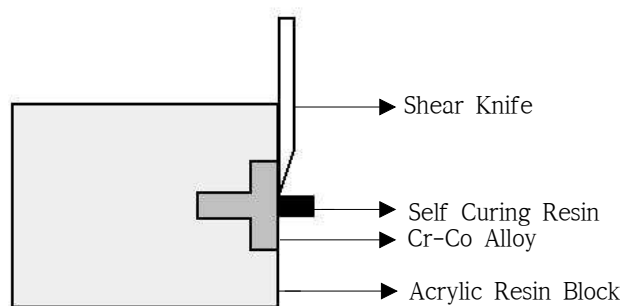


Fig. 1. Schematic drawing for the measuring shear bond strength.

3. 통계 분석

금속표면 처리방법에 따른 전단결합강도의 차이를 알아보기 위하여 각 군의 전단결합강도를 측정한 후 평균값을 구하였고 각 평균값들이 유의성이 있는지를 확인하기 위하여 일원배치 분산분석법(one-way ANOVA)을 이용하여 유의수준 5%에서 분석하였으며 각 군중 어떠한 군에서 유의한 차이를 보이는지를 검정하기 위하여 다중 비교 검정(multiple comparison test)인 Duncan's Multiple Range Test를 유의수준 5%에서 시행하였다.

III. 연구 성적

1. 전단결합강도(Shear bond strength)

금속표면처리방법에 따른 네 군의 전단결합강도의 평균값을 비교한 결과 Rocatec™ System으로 표면 처리한 군이 가장 강한 결합력을 보였다. 그 다음으로 sandblast 후 MR. Bond®로 표면 처리한 군이 강하였고 sandblast 후 Alloy Primer™ 처리군과 sandblast만 처리한 군은 비슷한 결과를 나타내었다(Table 2).

Table 2. Result of shear bond strength

Class	N	Mean	Standard deviation
Sandblast	15	7.68	3.39
Rocatec	15	17.58	3.34
Alloy Primer	15	7.47	2.45
MR.Bond	15	14.65	3.06

실험군 간의 결과가 통계학적으로 유의성이 있는 차이를 보이는지를 검정하기 위하여 분산분석(ANOVA)을 시행하였다. 분산분석은 군 간의 평균값들이 서로 같다는 가정 하에 평균값들을 분석하는 분석법이다. 분산분석 결과 실험군 간의 평균값들이 통계학적으로 유의한 차이를 보인다고 나타났다($P < 0.05$)(Table 3).

앞에서 서술한 대로 금속표면 처리방법에 따라 전단결합강도가 유의한 차이를 보인다고 밝혀졌다. 이 결과를 놓고 어느 처리가 이러한 유의차를 발생하도록 하는지를 검정하기 위하여 다중 비교 검정(multiple comparison test)인 Duncan's Multiple Range Test를 시행하였다.

검정 결과, Rocatec™ system과 sandblast 후 MR. Bond®로 표면처리한 군이 유

의한 차이를 보였고 이 두 군 사이에서도 유의한 차이를 보임을 알 수 있었다. sandblast 후 Alloy PrimerTM로 표면 처리한 군과 대조군인 sandblast로 표면 처리한 군 사이에는 유의차가 없다는 결과를 얻었다($\alpha=0.05$)(Table 4).

Table 3. Result of ANOVA

Source of Variation	Sum of squares	d.f.	Mean squares	F-value	P-value
Surface Treatment	1160.154574	3	386.718191	41.44	0.0001
Error	522.561505	56	9.331455		
Total	1682.716079	59			

Table 4. Result of Duncan's Multiple Range Test

Duncan Grouping	Mean	N	CLASS
A	17.58	15	Rocatec System
B	14.65	15	Sandblast+MR.Bond
C	7.68	15	Sandblast
C	7.47	15	Sandblast+Alloy Primer

$\alpha=0.05$

IV. 총괄과 고찰

무치악뿐만 아니라 부분 무치악의 해소를 위하여 임플란트가 치료선택의 첫 번째 관심으로 대두되고 있는 것이 현실이지만 아직도 경제적 제한, 해부학적 제한 등의 여러 제한 요소들 때문에 의치가 중요한 역할을 하고 있다. 이러한 의치의 사용에 따라 주기적인 점검, 이장은 의치수명을 연장하고 저작계의 안정에 반드시 필요하다. 숙지하고 있는 사실이지만 치아의 상실은 필연적으로 치조제의 흡수를 야기하고 이를 보상하기 위하여 이장이 필요하며 의치사용중의 파절 등으로 인한 수리 또한 흔히 만나게 된다. 이러한 의치의 이장 및 수리 시에 이용할 수 있는 방법은 직접법과 간접법이 있다.¹⁾ 그러나 간접법을 사용할 경우 기공작업이 완료될 때까지 환자가 의치를 사용할 수 없고 레진 충전 시 의치하부구조의 변형을 초래할 수 있으며 원래 교합의 변화를 야기할 수 있다. 직접법에 의한 이장 및 수리 시에는 이러한 단점들을 피할 수 있다.²⁾

가철성 국소의치의 이장과 수리 시 보통 자가중합형 의치이장레진이 이용된다.^{1,3-5)} 부분적 의치 파절과 분리는 일반적으로 레진-금속하부구조 사이 또는 의치상과 이장제 사이의 계면에서 흔히 발생한다. 그러므로 금속하부구조와 자가중합형 의치이장레진사이의 결합력이 가철성 국소의치의 수명에 중요한 역할을 한다.

Micromechanical retention의 개념이 도입되기 이전에는 macromechanical retention이 금속하부구조와 레진 사이를 결합시키기 위하여 사용되었었다. 이러한 macromechanical retention 방법들은 의치 사용에 따라 금속하부구조로부터 레진의 탈락 쉽게 일어나고 금속하부구조와 레진 사이의 변연 봉쇄가 쉽게 파괴되어 타액의 유입, 변색, 악취 등의 문제를 야기하였다.⁶⁾

의치상용레진과 금속하부구조의 결합을 강화하기 위하여 많은 노력이 이루어져 왔고 많은 발전이 이룩되어 왔다. 현재에는 많은 bonding system이 개발되어 sandblast에 의한 기계적 유지력과 금속표면처리제에 의한 화학적 유지력을 동시에 얻는 방법이 소개되고 있다.

본 연구에서는 Rocatec™ system과 임상에서 손쉽게 사용할 수 있는 금속 표면 처리제인 MR. Bond®와 Alloy Primer™를 이용하였다. 가철성 국소의치 금속하부구조 구조에 사용되는 코발트-크롬 합금 표면을 sandblast처리, Rocatec™ system, sandblast 후 Alloy Primer™ 및 MR. Bond®로 금속 표면 처리한 이후 PEMA계열의 자가중합형 의치이장레진을 접합시키고 그 결합력을 측정하였다. 결과에서 알 수 있듯이 sandblast만 처리된 군과 sandblast 후 Alloy Primer™ 처리군이 유의차 없이 가장 낮은 결합강도를 보였고 sandblast 후 MR. Bond® 처리군, Rocatec™ system 처리군의 순서로 강한 결합력을 보였다.

모든 군에서 sandblast는 기본적인 금속표면 처리방법으로 사용되었다. 전술하였듯이 sandblast가 레진과 금속간의 결합력 증가에 도움이 된다고 하였는데¹⁶⁻¹⁹⁾ Mukai는 sandblast가 금속과 수분의 접촉각(contact angle)을 줄이고 젖음성(wettability)을 향상시킴으로써 결합력을 증가시킨다고 하였다.³⁰⁾ 이러한 젖음성의 증가는 의치이장레진과 금속사이의 결합력에 영향을 준다고 할 수 있을 것이다. 본 연구에서는 금속 표면을 아무런 처리도 하지 않은 것과 sandblast 처리를 한 것 사이의 결과는 비교해보지 않아 알 수 없으나 유의차를 인정할 만큼 결합력의 증가가 있을 것으로 예상되고 이장을 할 경우에는 최소한의 sandblast 처리는 해결 필요가 있을 것으로 사료되어 실험의 대조군으로 선택하였다.

Alloy Primer™는 귀금속 합금 및 비귀금속 합금 모두에 접착되도록 고안된 금속 표면 처리제이다. 기능성분으로는 10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP)와 6-(4-Vinylbenzyl-n-propyl)amino-1,3,5-triazine-2,4-dithione (VBATDT)가 있는데 비귀금속과의 접착에 반응하는 것은 MD성분이다. MD의 phosphoric acid group은 화학적으로 비귀금속 원자와 결합하고 반대쪽의 이중결합은 레진 단량체(monomer)와 결합한다. Taira는 타이타늄 합금과 자가중합형 레진 사이에 sandblast 후 Alloy Primer™를 처리하고 4-META계열의 레진 시멘트인 Super bond C&B레진을 사용한 것이 다른 금속표면처리제를 사용한 경우보다 강하였다고 발표하였으나³¹⁾ 본 연구에서는 sandblast만으로 표면 처리한 군과 유의차

를 발견할 수 없었다. 또한 Shimizu는 Alloy primerTM가 MMA-Dimethacrylate를 주 성분으로 하는 의치이장레진과 코발트-크롬 합금 사이에서 강한 결합력을 보였다고 보고하였다.³²⁾ Petrie는 Alloy PrimerTM가 금-팔라듐 합금과 레진세멘트 사이에서 결합력 증가에 기여하였다고 보고하였다.³³⁾ Matumura는 Alloy PrimerTM가 금합금과 복합레진 사이의 결합력을 증가시켰다고 보고 하였다.³⁴⁾ Barkmeier는 Alloy PrimerTM가 금합금, 비귀금속합금 모두에서 dimethacrylate가 주성분인 Panavia 21 레진세멘트와 강한 결합력을 얻는다고 보고하였다.³⁵⁾ Antoniadou 역시 Alloy PrimerTM가 Panavia 21과 귀금속 합금 사이의 결합력 증가에 기여한다고 발표하였다.³⁶⁾

이러한 결과는 Alloy PrimerTM가 레진의 단량체(monomer)와 결합한다고 알려진 기전에서 methylmethacrylate(MMA)계열, dimethacrylate계열, 4-META계열의 레진의 단량체(monomer)와 좀 더 강한 결합을 보이는 것으로 여겨진다. 본 실험에서 사용된 의치이장레진인 Tokuyama Rebase II의 단량체(monomer)는 ethylmethacrylate계열이 주된 구성이기 때문에 기대했던 결합력을 얻지 못한 것은 아닌가 생각된다. 위에서 언급된 여러 논문들에서 Alloy PrimerTM는 타이타늄 또는 귀금속합금과의 결합력 증가에 기여하는 결과를 얻었는데³¹⁻³⁶⁾ 코발트-크롬 합금에서의 결합력에 대한 연구가 좀 더 필요하리라 생각된다.

MR.Bond[®]는 Tokuyama Rebase II를 금속에 접착시키기 위하여 개발되었는데 주된 성분은 MAC-10(11methacryoxy-1,1-undecanedicaboxylic acid)이라는 접착성 단량체(monomer)이다. 이 금속표면처리제는 코발트-크롬 합금, 니켈-크롬 합금, 타이타늄 합금과 강한 결합을 한다고 제조사에서는 밝히고 있다. MAC-10은 금속 표면의 metal oxide와 결합하고 반대편의 이중결합은 레진의 단량체(monomer)와 결합한다. 실험결과에서는 제조사에서 밝힌 수치와 비슷한 정도의 결합강도를 얻었다. Taira는 MR.Bond[®]가 타이타늄 합금과 Acryl Bond(Shofu)와 All-Bond 2 Primer B(Bisco)를 처리하고 자가중합형 의치이장레진을 적용한 경우보다 강한 결합력을 보였다고 발표하였다.³⁷⁾하지만 Yoshida가 발표한 논문에서는 PMMA-MMA

계열의 레진과 코발트 크롬합금의 결합력을 증가 시켰으나 thermocycling 후 결합력이 비교적 크게 감소하였으며³⁸⁾ 다른 논문에서는 다른 금속표면처리제들과 비교해서는 낮은 결합강도를 보였다고 발표하였다.³⁹⁾ 또한 Yanagida는 MR.Bond[®]는 타이타늄합금과 복합레진 사이에서 낮은 결합력을 보였다고 보고 하였다.^{40,41)} 여러 논문을 살펴보았을 때 MR. Bond[®]는 비교적 다른 금속표면처리제에 비하여 타이타늄합금과 PMMA-MMA계열의 결합강도가 낮다는 발표가 많다.³⁸⁻⁴¹⁾ 그럼에도 불구하고 본 연구에서 좋은 결과를 보인 것은 PEMA계열과는 강한 결합을 하는 것으로 생각할 수 있을 것이다.

본 연구에서 가장 우수한 결과를 보인 군은 Rocatec[™] system을 이용한 군이다. Rocatec[™] system은 1989년부터 독일어 사용권 나라들에서 인정받아 왔다. Kulzer사의 Silicoater에 이어 두 번째로 규산화(silicatisation) 처리를 이용한 방법이다. Rocatec[™] system은 Silicoater에 비해 열을 발생시키지 않고 규산염층(silicate layer)을 형성할 수 있으며 직접 육안으로 규산염층이 생성되는 것을 확인할 수 있다. Rocatec[™] system은 금속, 레진, 도재표면에 실란 처리된 접착층을 코팅함으로써 기계적인 유지 없이도 견고한 접착을 이룰 수 있다. 이 시스템은 규산염 처리를 하기 위해 마찰력을 이용하여 화학적 결합을 이루게 하는 방법(tribochemical method)을 사용한다. 이런 화학적 결합을 이루게 하는 힘은 문지르기(rubbing), 갈기(grinding), 샌드블라스팅(sandblasting) 등의 형태로 제공된다. 통상의 화학적 반응 때 일어나는 열이나 빛의 적용은 없다. 이런 이유 때문에 저온 규산염 처리법(cold silicatisation)으로 불리며 물리적인 힘(mechanical energy)이 운동에너지(kinetic energy)의 형태로 기질에 전달되고 온도 변화 없이 규산염화가 거시적으로 이루어진다. 이런 규산염화된 표면에 실란(silane)처리를 함으로 금속과 레진의 결합을 이룬다.

van Dalen은 Rocatec[™] system이 코발트-크롬 합금과 레진세멘트 사이의 결합시 sandblast보다 큰 결합력을 보인다고 발표하였다.⁴²⁾ Shimoe은 Rocatec[™] system이 간접 충전법에 사용되는 복합레진과 금합금의 결합에 우수한 효과를 보이고

thermocycling시에도 결합력의 차이가 없었다고 발표하였다.⁴³⁾ Akisli 등은 Rocatec™ system이 타이타늄 포스트와 코아재료 사이의 결합력을 증가시켰고 thermocycling 후에도 안정적이었다고 하였다⁴⁴⁾. Vallittu는 silica-coating과 silane을 같이 사용하는 경우가 더 큰 결합력을 얻는다고 하였다.⁴⁵⁾ Piotrowski는 Rocatec™ system이 실리콘계 의치이장레진을 코발트-크롬 합금과 결합시킬 때 강한 결합력을 보였으며 37도씨의 물속에 보관 시 결합강도가 증가하였다고 보고하였다.⁴⁶⁾ Robin은 Rocatec™ system이 금-백금-팔라듐 합금과 복합레진 사이의 인강결합강도를 크게 증가시켰고 thermocycling시에도 변화가 없었다고 발표하였다.⁴⁷⁾ Moulin은 팔라듐 합금을 제외한 팔라듐-은 합금, 금합금, 코발트-크롬 합금, 니켈-코발트합금과 4-META계열의 레진과의 결합력을 증가시켰다고 하였으며 그의 또 다른 논문에서는 수분에도 잘 견딘다고 발표하였다.^{48,49)} NaBadalung은 니켈-크롬-베릴리움 합금과 세 종류의 의치상용레진 사이의 결합력을 sandblasting시보다 크게 증가시켰다고 보고하였다.^{50,51)} May 등은 2급 타이타늄과 PMMA사이의 전단결합강도를 증가시킨다고 보고하였다.⁵²⁾ Kern 등도 역시 Rocatec™ system이 수분에 잘 견디고 thermocycling에도 안정되었다고 발표하였다.^{53,54)}

이상에서 본 연구에 사용된 금속표면처리제들에 대하여 고찰해보았다. PEMA계열의 의치이장레진과 코발트-크롬의 결합 시 금속표면 처리방법으로 MR. Bond®와 Rocatec™ system이 좋은 결과를 보였지만 본 연구에서 사용되지 않은 다른 표면처리제 사용 시의 결합력과의 비교연구가 부가적으로 필요하리라 사료된다.

본 연구에서는 실험에 사용된 금속표면처리제들에 대하여 thermocycling이나 수중보관시의 결합력의 변화에 대하여는 알아보지 못한 것이 아쉽다. Rocatec™ system의 경우 여러 논문에서 수중보관과 thermocycling 시 안정성을 보고하고 있으나 MR. Bond®의 경우 불안정하다고 보고되고 있다. PEMA계열의 의치이장레진과의 결합에 있어서도 이러한 불안정성이 나타나는지에 대하여 부가적인 연구가 필요하리라 생각된다.

V. 결 론

본 연구에서는 sandblast, sandblast 후 Alloy PrimerTM, sandblast 후 MR. Bond[®] 그리고 RocatecTM system으로 표면 처리된 국소의치용 코발트-크롬합금과 일반적으로 사용되는 PEMA계열 자가중합형 의치이장레진인 Tokuyama Rebase II의 전단 결합강도를 실험을 통하여 측정하였고 다음과 같은 결과를 얻었다.

전단결합강도에 있어서 sandblast군과 sandblast 후 Alloy PrimerTM 처리군이 가장 낮은 전단결합강도를 보였고 sandblast 후 MR. Bond[®] 처리군, RocatecTM system 처리군 순으로 강한 전단결합강도를 보였다. 이 네 군의 전단결합강도 사이의 유의차를 확인하기 위하여 분산분석(ANOVA test)과 Duncan's multiple range test를 시행한 결과 RocatecTM system 처리군과 sandblast 후 MR. Bond[®] 처리군은 유의차가 있는 것으로 나타났고 sandblast군과 sandblast 후 Alloy PrimerTM 처리군은 유의차가 없는 것으로 나타났다($p < 0.05$, $\alpha = 0.05$).

이상의 결과에서 보면 PEMA계열의 자가중합형 의치이장레진과 코발트-크롬합금의 결합 시 MR. Bond[®]와 RocatecTM system이 높은 전단강도를 보인다는 것을 알 수 있으나 본 연구에서 사용되지 않은 여러 금속표면처리제 및 표면처리방법들과도 비교 검토할 수 있는 추가적인 연구가 필요하리라 사료된다.

참고 문헌

1. McGivney GP, Carr AB. McCracken's removable partial prosthodontics. 10th ed. St. Louis: CV Mosby; 2000. p. 455-8.
2. Christensen GJ. Relining, rebasing partial and complete dentures. J Am Dent Assoc 1995;126:503-6.
3. Matsumura H, Tanoue N, Kawasaki K, Atsuta M. Clinical evaluation of a chemically cured hard denture relining material. J Oral Rehabil 2001;28:640-4.
4. Stipho HD, Stipho AS. Effectiveness and durability of repaired acrylic resin joints. J Prosthet Dent 1987;58:249-53.
5. Shen C, Colaizzi FA, Birns B. Strength of denture repairs as influenced by surface treatment. J Prosthet Dent 1984;52:844-8.
6. McGivney GP, Castleberry DJ. McCracken's removable partial prosthodontics. 10th ed. St Louis: CV Mosby; 2000. p. 142.
7. Rochette AL. Attachment of a splint to enamel of lower anterior teeth. J Prosthet Dent 1973;30:418-23.
8. Livaditis GJ. A chemical etching system for creating micro mechanical retention in resin bonded retainers. J Prosthet Dent 1986;56:181-8.
9. Doukoudakis A, Cohen B, Tsoutsos A. A new chemical method for etching metal frameworks of the acid etched prosthesis. J Prosthet Dent 1987;58:421-3.
10. Krueger GE, Diaz-Arnold AM, Aquilino SA, Scandrett FR. A comparison of electrolytic and chemical etch systems on the resin-to-metal tensile bond strength. J Prosthet Dent 1990;64:610-7.
11. Zurasky JW, Duke ES. Improved of acrylic resins to base metal alloy. J Prosthet Dent 1987;57:520-4.

12. Tanaka T, Nakata 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* 1981;60:1697-706.
13. van der Veen HJ, Jongebloed WL, Dijk F, Purdell-Lewis DJ, van de Poel AC. SEM study of six retention systems for resin-to-metal bonding. *Dent Mater* 1988;4:266-71.
14. Re GJ, Kaiser DA, Malone WFP, Garcia GF. Shear bond strengths and scanning electron microscope evaluation of three different retentive methods for resin-bonded retainers. *J Prosthet Dent* 1988;59:568-72.
15. Barzilay I, Meyers M, Cooper LB, Graser GN. Mechanical and chemical retention of laboratory cured composite to metal surface. *J Prosthet Dent* 1988;59:131-7.
16. Hansson O, Moberg LE. Evaluation of three silicoating methods for resinbonded prostheses. *Scan J Dent Res* 1993;101:243-51.
17. Hamada T, Shigato N, Yanagihara T. A decade of progress of the adhesive fixed partial denture. *J Prosthet Dent* 1985;54:24-9.
18. Tanaka T, Fujiyama E, Shemey H, Takaki A, Atsuta M. Surface treatment of nonprecious alloys for adhesion fixed partial denture. *J Prosthet Dent* 1986;55:456-62.
19. Watanabe F, Powers JM, Lorey RE. In vitro bonding of prosthodontic adhesive to dental alloy. *J Dent Res* 1988;67:479-83.
20. Jacobson TE. The significance of adhesive denture base resin. *Int J Prosthodont* 1989;2:163-72.
21. Watanabe I. Shear bond strengths of laboratory-cured prosthetic composite to primed metal surfaces. *Am J Dent*. 2003;16:401-3.
22. Ohkubo C. Shear bond strengths of polymethyl methacrylate to cast titanium and cobalt-chromium frameworks using five metal primers. *J Prosthet Dent*. 2000;83:50-7.

23. NaBadalung DP. Effectiveness of adhesive systems for a Co-Cr removable partial denture alloy. *J Prosthodont.* 1998;7:17-25.
24. Taira Y. Phosphate and thiophosphate primers for bonding prosthodontic luting materials to titanium. *J Prosthet Dent.* 1998;79:384-8.
25. Keiichi Y, Yohsuke T, Takashi S, Mitsura A. Effects of adhesive primers on bond strength of self-curing resin to cobalt-chromium alloy. *J Prosthet Dent* 1997;75:617-9.
26. Arima T, Murata H, Hamada T. Analysis of composition and structure of hard autopolymerizing reline resins. *J Oral Rehabil* 1996;23:346-52.
27. Council on Dental Materials, Instruments, and Equipment. Biological effects of nickel-containing dental alloys. *J Am Dent Assoc* 1982;104:501-5.
28. Sato A, Kumei Y, Sato K, Yoshino E, Ueno Y. Mutagenicity of dental nickel-chromium alloys. *Dent Jpn* 1991;28:129-35.
29. Lawson JR. Alternative alloys for resin-bonded retainers. *J Prosthet Dent* 1991;65:97-9.
30. Mukai M, Fukui H, Hasegawa J. Relationship between sandblasting and composite resin-alloy bond strength by a silica coating. *J Prosthet Dent.* 1995;74(2):151-5.
31. Taira Y. Adhesive bonding of titanium with a thione-phosphate dual functional primer and self-curing luting agents. *Eur J Oral Sci.* 2000;108(5):456-60.
32. Shimizu H. Use of metal conditioners to improve bond strengths of autopolymerizing denture base resin to cast Ti-6Al-7Nb and Co-Cr. *J Dent.* 2005;30
33. Petrie CS. A comparison of 3 alloy surface treatments for resin-bonded prostheses. *J Prosthodont.* 2001;10(4):217-23.
34. Matsumura H. Shear bond strength of resin composite veneering material to

- gold alloy with varying metal surface preparations. *J Prosthet Dent.* 2001;86(3):315-9.
35. Barkmeier WW. Laboratory evaluation of a metal-priming agent for adhesive bonding. *Quintessence Int.* 2000;31(10):749-52.
 36. Antoniadou M. Effect of a new metal primer on the bond strength between a resin cement and two high-noble alloys. *J Prosthet Dent.* 2000;84(5):554-60.
 37. Taira Y. Bonding of titanium with acidic primers and a tri-n-butylborane-initiated luting agent. *J Oral Rehabil.* 1997;24(5):385-8
 38. Yoshida K. Adhesive primers for bonding cobalt-chromium alloy to resin. *J Oral Rehabil.* 1999;26(6):475-8.
 39. Yoshida K. Effects of adhesive primers on bond strength of self-curing resin to cobalt-chromium alloy. *J Prosthet Dent.* 1997;77(6):617-20.
 40. Yanagida H. Adhesive bonding of composite material to cast titanium with varying surface preparations. *J Oral Rehabil.* 2002;29(2):121-6.
 41. Yanagida H. Bonding of prosthetic composite material to Ti-6Al-7Nb alloy with eight metal conditioners and a surface modification technique. *Am J Dent.* 2001;14(5):291-4.
 42. van Dalen A. The influence of surface treatment and luting cement on in vitro behavior of two-unit cantilever resin-bonded bridges. *Dent Mater.* 2005;21(7):625-32.
 43. Shimoe S. Comparative strength of metal-ceramic and metal-composite bonds after extended thermocycling. *J Oral Rehabil.* 2004;31(7):689-94.
 44. Akisli I, Ozcan M, Negriz I. Effect of surface conditioning techniques on the resistance of resin composite core materials on titanium posts. *Quintessence Int.* 2003;34(10):766-71.
 45. Vallittu PK. Bond strength of fibre-reinforced composite to the metal surface. *J Oral Rehabil.* 2003;30(9):887-92.
 46. Piotrowski PR. Comparative studies on the adhesion of a silicone elastomer to

- a chromium-cobalt dental alloy. *Eur J Prosthodont Restor Dent.* 2001;9(3-4):141-6.
47. Robin C. Weibull parameters of composite resin bond strengths to porcelain and noble alloy using the Rocatec system. *Dent Mater.* 2002;18(5):389-95.
48. Moulin P. Influence of surface treatment on adherence energy of alloys used in bonded prosthetics. *J Oral Rehabil.* 1999;26(5):413-21.
49. Moulin P. Water resistance of resin-bonded joints with time related to alloy surface treatment. *J Dent.* 1999;27(1):79-87.
50. NaBadalung DP. Comparison of bond strengths of three denture base resins to treated nickel-chromium-beryllium alloy. *J Prosthet Dent.* 1998;80(3):354-61.
51. NaBadalung DP. Comparison of bond strengths of denture base resins to nickel-chromium-beryllium removable partial denture alloy. *J Prosthet Dent.* 1997;78(6):566-73.
52. May KB, Fox J, Razzoog ME, Lang BR. Silane to enhance the bond between polymethyl methacrylate and titanium. *J Prosthet Dent.* 1995;73(5):428-31.
53. Kern M, Thompson VP. Effects of sandblast and silica-coating procedures on pure titanium. *J Dent.* 1994;22(5):300-6.
54. Kern M. Influence of prolonged thermal cycling and water storage on the tensile bond strength of composite to NiCr alloy. *Dent Mater.* 1994;10:19-25.

Abstract

Effect of metal surface treatments on shear bond strength between self curing relining resin and cobalt-chrome alloy

YONG-JAE KO, D.D.S.

Department of Prosthodontics, Graduate School, Yonsei University

(Directed by Professor HO YONG LEE, D.D.S., M.S.D., Ph.D.)

Loss of alveolar bone makes problems in stability of denture. Falling off between metal framework and denture base resin and fracture of denture base can cause damage of oral mucosa and trigger decline of denture quality that accompany change of color of denture. In these occasion, relining or repair of denture extend denture life-time and is certainly necessary in stability of mastication.

Because of advantage that relining by direct method can maintain convenience of patient and doctor and minimize transformation of denture framework utilizing denture in mouth of patient when relining and repair of denture, is used much.

Purpose of this study is searching about relining method that extends denture life-time and patients can get result worth being satisfied by comparing shear bond strength between cobalt-chrome alloy for partial denture by each sandblast, Alloy Primer™ after sandblast, MR. Bond® after sandblast, Rocatec™ system surface processed and Tokuyama Rebase II which is PEMA order self curing relining resin. I got following result.

Sandblast group and Alloy Primer™ after sandblast group were shown the lowest shear bond strength and strong shear bond strength was seen in MR. Bond® after sandblast group, Rocatec™ system group order. Enforced analysis of variance (ANOVA test) and Duncan's multiple range test to confirm significant difference between bond strength of these four groups, and was expose that Rocatec™ system group and MR. Bond® after sandblast group are significant difference and was expose that sandblast group and Alloy Primer™ after sandblast group are no significant difference ($p < 0.05$, $\alpha = 0.05$) .

MR. Bond®, Rocatec™ system are shown high shear bond strength in bond of PEMA order self curing relining resin(Tokuyama Rebase II) and cobalt-chrome alloy in result of above but is considered that need additional study that can examine comparison with several metal surface agents and surface treatment methods that is not used in this study

Key words : metal surface treatment, self curing relining resin, cobalt-chrome alloy, shear bond strength