

지르코니아 세라믹의 표면처리에 따른 치과용 접착제의 전단결합강도

김지혜 · 서재민 · 안승근 · 박주미 · 송광엽*

전북대학교 치의학전문대학원 치과보철학교실 및 구강생체과학연구소

The effect of surface treatment conditioning on shear bond strength between zirconia and dental resin cements

Ji-Hye Kim, DDS, MSD, PhD, Jae-Min Seo, DDS, MSD, Seung-Geun Ahn, DDS, MSD, PhD,

Ju-Mi Park, DDS, MSD, PhD, Kwang-Yeob Song*, DDS, MSD, PhD

Department of Prosthodontics and Institute of Oral Bioscience, School of Dentistry, Chonbuk National University, Jeonju, Korea

Purpose: The purpose of this study was to evaluate the effect of surface treatment on the shear bond strength of zirconia ceramic to 3 resin cements. **Materials and methods:** A total of 143 disk-shaped Zirconia blocks (HASS Co., Gangneung, Korea) were randomly divided into three treatment groups: (1) only 50 μm Al_2O_3 sandblasting, (2) 50 μm Al_2O_3 sandblast and zirconia liner, (3) 50 μm Al_2O_3 sandblasting and Rocatec (3M ESPE, Seefeld, Germany). Bistite II (Tokuyama Dental Co., Japan), Panavia F (Kuraray Medical, Japan), and Superbond C&B (Sun Medical, Japan) were used to cement onto the zirconia. After 24h of storage in distilled water, shear bond strength was evaluated. High value group was re-tested after thermocycling at 5,000 cycles(5-55 $^{\circ}\text{C}$). Shear bond strength data were analyzed with one-way ANOVA, two-way ANOVA test and Post Hoc Test ($\alpha=.05$). Shear bond strength data before and after thermocycling were analyzed with Independent sample T test ($\alpha=.05$). **Results:** Super-bond C&B treated with Rocatec showed the most high shear bond strength. Super-bond C&B groups resulted in significantly higher than other cement groups ($P<.05$). Rocatec groups resulted in significantly higher than other surface treatment groups ($P<.05$). Shear bond strength has increased in Panavia F treated with Zirconia liner ($P<.05$). After thermocycling, shear bond strength was increased in Super-bond C&B treated with Rocatec but decreased in other groups ($P<.05$). **Conclusion:** Super-bond C&B cement resulted the highest shear bond strength and Rocatec system enhanced the shear bond strength. After thermocycling, shear bond strength has decreased in most resin cements except Super-bond C&B treated with Rocatec. (*J Korean Acad Prosthodont* 2013;51:73-81)

Key words: Zirconia; Shear bond strength; Sandblasting; Zirconia liner; Rocatec

서론

환자들의 심미성에 대한 기대가 높아짐에 따라서 점차 금속을 포함하지 않은 수복물에 대한 요구가 증가하고 있다.^{1,2} 또한 최근 들어서 완전도재수복물의 적용 범위가 넓어지면서 전치부를 완전도재 계속가공의치로 수복하거나 심지어 구치부까지 수복하는 경우가 증가하고 있고, 이에 따라 강도가 개선된 도재 수복용 재료가 등장하고 있다. 더불어 CAD/CAM 기술의 발달은 높은 기계적 강도와 생체 적합성을 갖는 완전도재수복

물의 사용을 더욱 증가시킬 수 있는 가능성을 열어주고 있다.

기존에 소개된 완전도재수복물의 경우에는 도재 내면을 불산으로 부식한 뒤 실란을 적용하여 도재와 레진시멘트의 화학적 결합을 시도하여 임상적으로 안정적인 결합력을 얻을 수 있었다.^{3,4} 반면에 지르코니아의 경우, 높은 굽힘 강도(>1,000 MPa)를 가지고 있어서 기존의 일반적인 합착용 시멘트를 사용할 수 있는 장점이 있지만, 실리카를 함유하지 않는 높은 결정화 구조로 인해 산부식 저항성이 증가하여 레진시멘트를 사용하는 데에는 제한이 있다.^{6,8} 레진시멘트는 우수한 심미성 및 향

*Corresponding Author: Kwang-Yeob Song

Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Chonbuk National University, 20, Geonjiro, Deokjin-gu, Jeonju, 561-712, Korea

+82 63 250 2024; e-mail, skydent@jbnu.ac.kr

Article history: Received March 22, 2012 / Last Revision July 17, 2012 / Accepted February 4, 2013

© 2013 The Korean Academy of Prosthodontics

© This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

상된 변연 적합도, 미세누출에 대한 저항성, 강화된 파절 저항성 등으로 그 사용 빈도가 나날이 증가되고 있으며 이런 이유로 레진시멘트와 지르코니아 수복물 사이에 더욱 안정적인 결합을 유지시키기 위한 여러 연구가 이루어져 왔다.

Tuso 등⁹은 알루미늄의 분사 처리가 입자 크기에 관계없이 처리를 하지 않은 경우보다 더 큰 결합강도를 보이지만 열순환처리 후에 결합강도가 현저하게 감소하였고, 알루미늄의 분사와 함께 선별적인 접착성 프라이머를 같이 사용하는 경우에는 열순환처리 후에도 안정적인 결합강도를 보인다고 하였다. 반면에 Derand 등¹⁰은 분사 처리가 결합력에 영향을 주지 않는다고 하였다. 다른 연구¹¹⁻¹³에서는 알루미늄 분사 처리 후에 phosphate monomer가 함유된 레진 시멘트를 사용한 경우 결합강도가 증가한다고 보고하였다. 지르코니아의 표면에 실리카를 코팅하는 Rocatec 혹은 CoJet system에 대한 많은 연구가 있었고, 장기간에 걸쳐서 양호한 결합 강도를 보고하는 논문들이 있었다.¹⁴⁻²¹ 최근에는 지르코니아와 레진시멘트의 결합력을 높여줄 수 있는 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) monomer나 phosphoric acid acrylate 등의 성분을 포함한 접착성 프라이머의 적용과 관련된 연구 결과도 다수 보고되고 있다.²²⁻²⁶

현재 임상에서는 여러 종류의 레진시멘트가 사용되고 있고, 이중중합형 방식의 접착성 모노머인 11-Methacryloxyundecane-1,1-dicarboxylic acid (Mac-10)를 함유한 레진시멘트와 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) monomer성분을 포함하고 있는 레진시멘트, 자가중합형 방식으로 4-metacryloyloxyethyltrimellitate anhydride (4-META) monomer를 포함하는 레진시멘트 등이 지르코니아 수복물의 접착에 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 지르코니아 표면의 다양한 기계, 화학적 처리와 앞서 설명한 3가지 monomer에 따른 레진시멘트(Bistite II (Tokuyama Dental Co., Japan), Panavia F2.0 (Kuraray Medical, Japan), Super-bond C&B (Sun Medical, Japan))가 지르코니아와 레진시멘트간의 전단결합강도에 미치는 영향을 밝혀내고, 열순환처리에 따른 영향을 평가하여 봄으로써 최선의 지르코니아 표면처리 방법과 레진시멘트의 종류를 알아보고자 한다.

연구 재료 및 방법

1. 지르코니아 시편의 제조

3 mol%의 Y_2O_3 를 함유하는 정방정 지르코니아 다결정체(3Y-TZP: 3 mol% yttria-tetragonal zirconia polycrystal)를 원재료로 하는 상용 CAD/CAM 지르코니아 블록(HASS Co., Gangneung, Korea)을 사용하였다. 위 블록을 1,550°C에서 2시간 동안 상압소결한 후, 다이아몬드 휠을 이용하여 연삭하고 1 μm 다이아몬드 페이스트로 한쪽 면을 연마하여 직경 15 mm, 두께 2.75 mm의 디스크 모양 시편을 제작하였다(Fig. 1). 시편은 연삭시 발생하는 높은 응력으로 인해 정방정에서 단사정으로 상변화를 일으키면서 변질층이 생기는데 이를 제거하기 위해 연마한 후에 1,200°C에서 1시간 동안 공기 중에서 풀림(annealing)하였다. 실험은 열순환처리 전 접착강도 실험에 9개, 열순환처리 후 접착강도 실험에 4개 등 총 13개의 실험군으로 하였으며 각 실험군은 11개의 시편으로 구성하였다.

2. 지르코니아 시편의 표면처리와 레진시멘트의 접착

모든 지르코니아 시편은 50 μm 의 알루미늄(Al_2O_3)를 0.25 MPa의 압력으로 표면에 수직으로 10 mm 거리에서 10초간 분사하였다. 33개의 시편은 그대로 마무리하였고, 33개의 시편은 지르코니아 라이너를 제조사의 지시대로 도포하였으며, 또 다른 33개의 시편은 실리카 코팅 입자를 표면에 수직으로 10 mm 거리에서 2.8 bar 압력으로 10초간 분사하여 Rocatec (3M ESPE, Seefeld, Germany)처리를 시행하였다. 각 표면처리군을 다시 3개의 실험군(n=11)으로 나누어 3종류의 레진시멘트 제조사에서 추천하는 프라이머로 처리하고 건조하였다(Table 1). Bistite II (Tokuyama Dental Co., Tokyo, Japan)에는 Tokuso ceramic primer (Tokuyama Dental Co., Tokyo, Japan)를, Panavia F2.0 (Kuraray Medical, Okayama, Japan)에는 Clearfil ceramic primer (Kuraray Medical, Okayama, Japan)를, Super-bond C&B (Sun Medical, Moriyama City, Japan)

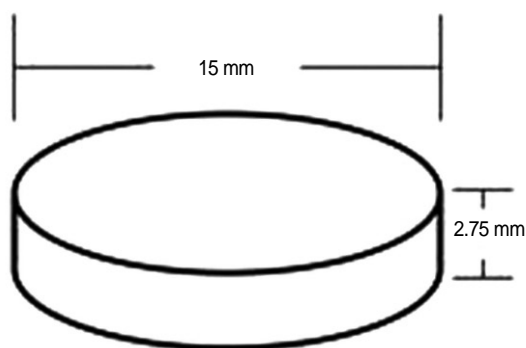


Fig. 1. Disk-shaped zirconia specimen.

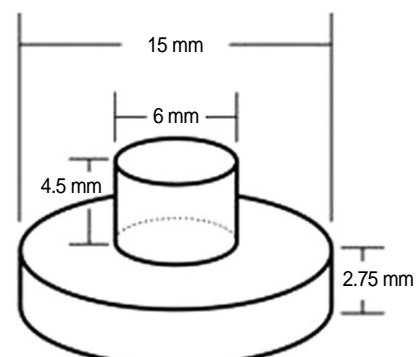


Fig. 2. Bonded resin cement to zirconia specimen.

Table 1. Resin cements used in this study

Material	Composition	Manufacture
Bistite II	Paste A NPGDMA, Bis-MPEPP, Silica-zirconia filler, Other	Tokuyama Dental Co., Tokyo, Japan
	Paste B MAC-10, BPO, CQ, Silica-zirconia filler, Other	
Panavia F2.0	Paste A Methacrylate, MDP, Quartz-glass, Microfiller, Photoinitiator	Kuraray Medical, Tokyo, Japan
	Paste B Methacrylate, Barium glass, Sodium fluoride, Chemical initiator	
	Liquid MMA, 4-META	
Superbond C&B	Powder PMMA	Sun Medical, Moriyama, Japan
	Catalyst Tri-n-butylborane	

*NPGDMA: Neopentylglycol dimethacrylate; Bis-MPEPP: 2,2-Bis-(4-methacryloxypropyloxy phenyl) propane; MAC-10: 11-Methacryloxyundecane-1,1-dicarboxylic acid; BPO: Benzoyl peroxide; CQ: d,l-Camphorquinone; MDP: 10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate; MMA: methyl methacrylate; 4-META: 4-methacryloyloxyethyltrimellitate anhydride; PMMA: polymethyl methacrylate.

Table 2. Primers & zirconia liner used in this study

Material	Composition	Manufacture
Tokuso Ceramic Primer	Silane coupling agent, phosphate ester monomer, alcohol	Tokuyama Dental Co., Tokyo, Japan
Clearfil Ceramic Primer	3-Trimethoxysilylpropyl, methacrylate, MDP, ethanol	Kuraray Medical, Tokyo, Japan
Porcelain Liner M	Liquid A MMA, 4-META, Stabilizer	Sun Medical, Moriyama, Japan
	Liquid B MMA, Silane coupling agent, Stabilizer	
Zirconia Liner	Liquid A MMA, 4-META	Sun Medical, Moriyama, Japan
	Liquid B MMA, γ -MPTS	

* γ -MPTS: 1-propanol, 3-(trimethoxysilyl)-methacrylate.

에는 Porcelain liner M (Sun Medical, Moriyama City, Japan)을 이용하였다(Table 2).

표면처리가 끝난 시편은 접착용 몰드에 고정하고 제조사의 지시에 따라 접착을 시행하였다(Fig. 2). 이중중합형인 Bistite II는 동량을 혼합하여 충전한 후 과량을 제거하고 Elipar FreeLight™ 2 광중합기(3M ESPE, St. Paul, MN, USA)를 이용해 시편에 수직으로 2 mm 상방에서 광강도 500 Lux로 1분간 1회 광조사한 다음, 3 분간 자가중합시켰다. 이중중합형의 Panavia F2.0는 자가중합의 개시제 역할을 하는 ED primer II (Kuraray Medical, Okayama, Japan)를 시편에 바르고 60초 후 건조하였으며 동량의 시멘트를 혼합 충전하고 과량을 제거한 다음 상기의 광중합기를 이용하여 동일한 방법으로 광조사하였다. 그 후, 공기와의 접촉을 차단하기 위해 표면에 산소차단제를 도포하고 3분간 자가중합시켰다. 자가중합형인 Super-bond C&B는 제조사의 지시에 따른 비율로 액과 촉매제를 넣은 후 분말을 혼합하여 충전하고 과량을 제거한 후 15분간 중합시켰다. 각 실험군은 Table 3에 표시하였다.

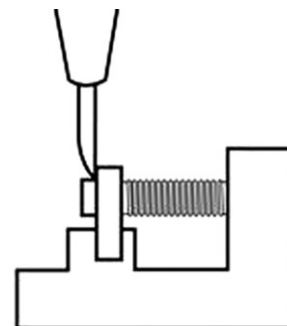
3. 열순환처리 전의 전단결합강도 측정

접착이 끝난 99개의 시편은 상온의 증류수에 24시간 동안 보관한 후에 만능시험기로(US/5569, Instron Co, Florida, USA)에 하중 속도 1 mm/min의 조건하에서 레진시멘트 실린더가 지르코니아 시편에서 분리될 때까지의 최대하중을 측정하여 열순환처리 전 전단결합강도를 계산하였다(Fig. 3).

Table 3. Experimental groups used in this study

Group	Thermocycling	Surface treatment	Cement
SaBis	No	only sandblast	Bistite II
SaPan			Panavia F2.0
SaSup			Super-bond C&B
ZLBis		sandblast + zirconia liner	Bistite II
ZLPan			Panavia F2.0
ZLSup			Super-bond C&B
RoBis	Yes	sandblast + Rocatec + silane	Bistite II
RoPan			Panavia F2.0
RoSup			Super-bond C&B
T-SaSup		only sandblast	Super-bond C&B
T-RoBis			Bistite II
T-RoPan			Panavia F2.0
T-RoSup		sandblast + Rocatec + silane	Super-bond C&B

*Sa: sandblast, ZL: zirconia liner, Ro: Rocatec, T: thermocycling, Bis: Bistite II, Pan: Panavia F2.0, Sup: Super-bond C&B.

**Fig. 3.** Schematic diagram of shear bond strength testing.

4. 유효 접착군의 열순환처리 후의 전단결합강도 측정

열순환처리 전의 접착강도 실험에서 우수한 전단결합강도를 보인 지르코니아 표면처리군인 RoBis, RoPan, RoSup군과 대조군으로 SaSup군을 선택하여 앞서 설명한 동일 표면처리와 접착 방법으로 시편을 준비한 후에 5℃와 55℃사이에서 5,000회 열순환처리를 시행하고 전단결합강도를 측정하였다.

5. 통계 분석

SPSS 통계 프로그램(SPSS 16.0 for windows, SPSS Inc., IL, USA)을 이용하여 통계분석하였다. 표면처리 방법과 레진시멘트 종류에 따른 각 3가지 실험군들간의 전단결합강도 차이를 살펴보기 위하여 일원배치분산분석(One-way ANOVA)을 통해 분석하였고, Tukey HSD방법을 통하여 사후검정을 실시하였다($\alpha=.05$). 레진시멘트 종류와 표면처리 방법에 따른 교호작용이 존재하는지 알아보기 위해 이원배치분산분석(Two-way ANOVA)을 통해 분석하였고, Tukey HSD방법을 통해 사후검정을 실시하였다($\alpha=.05$). 열순환처리 전,후의 비교를 위해서는 독립표본 t-test를 이용하였다($\alpha=.05$).

결과

1. 열순환처리 전 전단결합강도의 비교

각 군의 전단결합강도의 평균값과 표준편차는 Table 4와 같다. RoSup군에서 12.3 MPa로 가장 높은 결합강도를 보였고, ZLBis군에서 3.4 MPa로 가장 낮은 결합강도를 보였다. Fig. 4와 5는 열순환처리 전 전단결합강도를 측정한 실험군의 평균값을 표면처리 방법과 레진시멘트 종류에 따라 보여주고 있다.

각각의 표면처리별로 3가지 레진시멘트에 따른 전단결합강도를 일원배치분산분석을 통해 분석한 결과 모두 유의한 차이를 보였다($P<.05$). 따라서 사후검정을 실시한 결과(Table 5), 분사

Table 4. The mean \pm SD of shear bond strength in each group (MPa)

Group	Mean (MPa)	SD	Minimum (MPa)	Maximum (MPa)
SaBis	3.56	0.9	2.43	5.38
SaPan	7.39	1.04	5.79	9.14
SaSup	11.74	0.65	10.83	12.85
ZLBis	3.39	0.53	2.49	4.29
ZLPan	9.74	2.06	6.42	13.31
ZLSup	8.63	1.5	6.02	10.62
RoBis	7.35	1.55	5.75	9.74
RoPan	10.09	2.16	7.88	15.26
RoSup	12.25	0.48	11.66	13.13
T-SaSup	0.00	0.00	0.00	0.00
T-RoBis	3.23	0.21	2.87	3.55
T-RoPan	0.00	0.00	0.00	0.00
T-RoSup	14.05	1.73	11.07	15.99

처리만 시행한 군과 Rocatec처리를 한 군에서는 Super-bond C&B가 가장 결합력이 높았고, Panavia F2.0, Bistite II 순서로 결합력의 차이를 보였고, 3군 모두 유의한 차이를 보였다($P<.05$). 지르코니아 라이너를 도포한 군에서는 Panavia F2.0가 가장 높은 결합력을 보였고, Super-bond C&B, Bistite II 순서로 결합력의 차이를 보였으나, ZLPan과 ZLSup군 사이에서는 유의한 차이를 보이지 않았고($P>.05$), ZLBis군이 다른 군보다 유의하게 낮은 결합력을 보였다($P<.05$).

반대로, 각각의 레진시멘트별로 3가지 표면처리에 따른 전단결합강도를 일원배치분산분석을 통해 분석한 결과도 모두 유의한 차이를 보였다($P<.05$). 따라서 사후검정을 실시한 결과(Table 6), Bistite II를 사용한 경우에는 Rocatec 처리를 한 군에서 유의하게 높은 결합력을 보였고($P<.05$), 분사처리, 지르코니아 라이너 순서로 결합력의 차이가 있었으나 SaBis군과 ZLBis군 사이에서는 유의한 차이가 없었다($P>.05$). Panavia F2.0를 사용한 경우에는 Rocatec 처리를 한 군에서 가장 높은 결합력을 보였고,

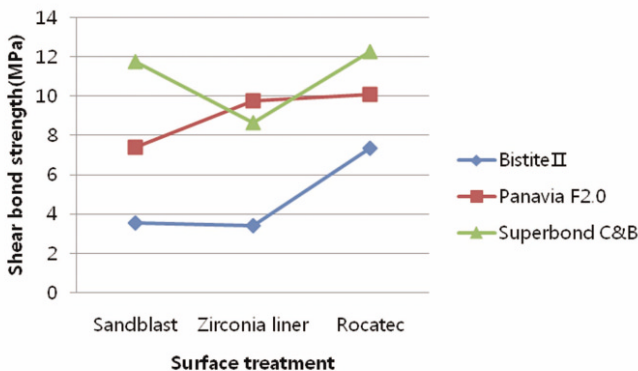


Fig. 4. Mean shear bone strength by surface treatment (MPa).

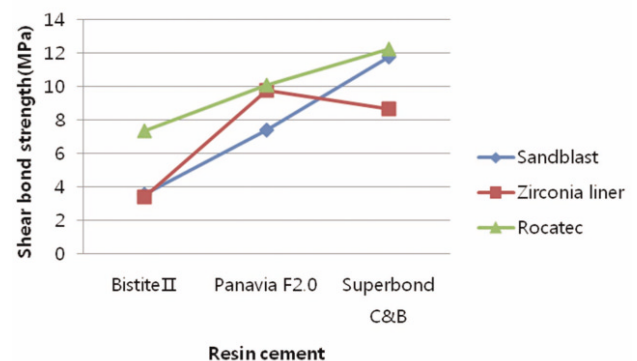


Fig. 5. Mean shear bone strength by resin cement (MPa).

Table 5. Tukey HSD test for shear bond strength according to resin cements of each surface treatment group

Surface treatment	Resin cement (1)	Resin cement (2)	Mean Difference (1-2)(MPa)	S.E.	P-value
Sandblast	Bistite II	Panavia F2.0	-3.83	10.84	.000
		Superbond C&B	-8.18	10.84	.000
	Panavia F2.0	Superbond C&B	-4.35	10.59	.000
Zirconia liner	Bistite II	Panavia F2.0	-6.35	19.01	.000
		Superbond C&B	-5.24	18.57	.000
	Panavia F2.0	Superbond C&B	1.11	18.57	.226
Rocatec	Bistite II	Panavia F2.0	-2.74	19.67	.001
		Superbond C&B	-4.90	19.67	.000
	Panavia F2.0	Superbond C&B	-2.16	19.67	.010

Table 6. Tukey HSD test for shear bond strength according to surface treatments of each resin cement group

Resin cement	Surface treatment (1)	Surface treatment (2)	Mean Difference (1-2)(MPa)	S.E.	P-value
Bistite II	Sandblast	Zirconia liner	0.17	13.65	.932
		Rocatec	-3.80	13.65	.000
	Zirconia liner	Rocatec	-3.97	13.65	.000
Panavia F2.0	Sandblast	Zirconia liner	-2.34	22.27	.016
		Rocatec	-2.70	22.27	.005
	Zirconia liner	Rocatec	-0.35	22.79	.899
Superbond C&B	Sandblast	Zirconia liner	3.12	11.95	.000
		Rocatec	-0.51	12.25	.404
	Zirconia liner	Rocatec	-3.62	12.25	.000

Table 7. Two-way ANOVA with resin cement and surface treatment

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F value	P value
Resin cement	2	485670.11	242835.06	169.017	.000
Surface treatment	2	103285.23	51642.61	35.944	.000
Resin cement * Surface treatment	4	79510.99	19877.75	13.835	.000
Error	84	120687.00	1436.75		
Corrected Total	92	783188.50			

지르코니아 라이너, 분사처리 순서로 결합력의 차이가 있었으나 ZLPan군과 RoPan군 사이에서는 유의한 차이가 없었고 ($P>.05$), SaPan군이 유의하게 낮은 결합력을 보였다($P<.05$). Super-bond C&B를 사용한 경우에는 Rocatec, 분사처리, 지르코니아 라이너 순서의 결합력을 보였고, SaSup군과 RoSup군 사이에서는 유의한 차이가 없었고($P>.05$), ZLSup군이 유의하게 낮은 결합력을 보였다($P<.05$).

이원배치분산분석 결과(Table 7), 레진시멘트 종류, 표면처리 방법 그리고 레진시멘트 종류와 표면처리 방법의 교호작용이 모두 존재하여($P<.05$) 사후검정을 시행하였다. 레진시멘트 종류에 따라서는 Super-bond C&B, Panavia F2.0, Bistite II 순으로 유의성 있는 전단결합강도의 차이를 보였다($P<.05$). 표면처리에서는 Rocatec 처리가 유의하게 높은 결합강도를 보이는 것으로 나타났다($P<.05$).

Table 8. Independent t-test of shear bond strength before and after thermocycling

Group	N	Mean (MPa)	SD	t	P-value
RoBis	11	7.35	1.55	8.257	.000
T-RoBis	11	3.23	0.21		
RoSup	11	12.25	0.48	-2.639	.025
T-RoSup	11	14.05	1.73		

2. 열순환처리 후의 전단결합강도

Table 8은 열순환처리 전,후의 전단결합강도를 비교한 것이다. 독립표본 t-test 결과, Rocatec 처리 후 Bistite II로 접착한 경우에는 7.4 MPa에서 3.3 MPa로 유의하게 결합력이 낮아졌으며, Rocatec 처리 후 Super-bond C&B로 접착한 경우에는 12.3 MPa에서 14.0 MPa로 유의하게 결합력이 높아졌다($P<.05$). T-RoPan군과 대조군인 T-SaSup군의 경우에는 열순환처리를 거친 후에 지르코니아와 레진시멘트 사이에 접착분리가 발생하여 전단결합강도를 측정할 수 없었다.

고찰

일반적으로 세라믹의 접착에서 결합력을 증가시키기 위해서는 기계적인 방법과 화학적인 방법이 있다. 기계적인 방법으로는 산부식, 분사처리 등의 방법이 있고, 화학적인 방법으로는 실란 처리나 접착성 모노머 처리 등의 방법이 소개되고 있다.

지르코니아 표면에 미세요철구조를 만들기 위해서는 적절한 분사처리 방법이 필요하며, 이는 결합강도를 높이는데 중요한 인자로 언급되고 있다.⁶ Kulunk 등²⁷은 분사처리 방법 중 30-50 μm 합성 다이아몬드 미분말이나 110 μm 알루미늄 미분말이 적절한 요철 구조를 만드는데 효과적이라고 하였다. Tsuo 등²⁸과 Phark 등²⁸은 알루미늄의 입자 크기에 따른 초기 결합강도의 차이는 없다고 하였다. Karakoca와 Yilmaz²⁹는 분사처리가 지르코니아의 상변이를 일으켜 굴곡강도를 증가시키지만 미세균열이 생성되므로 예측할 수 없는 실패를 일으킬 수 있다고 하였다.

지르코니아와 레진시멘트의 결합력을 높일 수 있는 화학적 방법으로는 접착성 모노머가 들어있는 프라이머나 레진시멘트를 사용하는 것이다. 여러 연구에서는 phosphate 모노머가 포함된 Panavia F2.0과 같은 레진시멘트에서 좋은 결합력을 보여주었다.^{12,26} 본 실험에서도 분사처리 후 Panavia F2.0로 접착한 군에서 높은 결합력을 보이는 것은 접착성 모노머 MDP 때문이라고 생각된다. Panavia F2.0에 포함된 MDP 성분은 친수성인 phosphate기가 치면의 탈회를 일으켜서 calcium ions이나 amino기와 결합하고, hydroxyl기가 금속의 metal oxide에 직접 결합을 하는 것과 같이 지르코니아 표면의 hydroxyl 기와 반응을 하게 된다. 그러나 이런 화학적 결합은 열순환처리 후에는 효과적으로 유지되지 않는다는 보고들도 있다.^{30,31} 본 실험에서도 열순환처리 후의 결합력은 결과를 측정할 수 없을 정도로 저하되었다. Panavia F2.0은 지르코니아 라이너로 지르코니아 표면을 처리했을 때 가장 높은 결합력을 보인 시멘트이다. 실험에 사용한 지르코니아 라이너에는 접착성 모노머로 4-META와 γ -MPTS가 포함되어 있다. 4-META는 비귀금속에 효과적인 성분이고, γ -MPTS는 실란의 한 종류로 세라믹에 효과적인 성분이다. 특히 γ -MPTS 성분이 실리카 지르코니아 필러를 가지고 있는 Bistite II나 필러가 없는 Super-bond C&B에 비하여 석영 글라스를 포함하고 있는 Panavia F2.0에서 결합력을 높이는 결과를 보인 것으로 사료된다.

Bistite II의 접착성 모노머인 Mac-10 또한 hydroxyl기가 MDP와 같은 반응을 하는데, 본 실험에서의 결합력은 MDP보다 약했다. 지르코니아는 금속의 산화층과 비슷한 결합 과정을 보이는데, 금속과 접착성 모노머의 결합력을 연구한 결과를 보면 구조적으로 hydrogen phosphate기를 가지는 MDP가 MAC-10보다 전기음성도가 더 높아서 화학적으로 더 잘 반응하여 더 높은 결합강도를 보인다고 한 연구³²와 본 실험 결과가 유사하게 측정된 것으로 생각된다.

Super-bond C&B와 지르코니아 라이너에 포함된 4-META는

carboxyl기와 지르코니아의 hydroxyl기 사이에 수소결합이 일어난다. 본 실험에서 지르코니아 라이너는 모든 레진시멘트에서 일정하게 결합력을 높이는 것이 아니라 사용하는 레진시멘트에 따라서 결합력이 매우 다른 양상을 보여주고 있다. 이는 4-META가 다른 접착성 모노머에 비하여 월등하게 결합력을 높여줄 수 없다는 것을 의미한다. 따라서, Super-bond C&B의 경우 다른 시멘트에 비해 높은 결합력을 보인 이유는 흐름성이 다른 시멘트보다 우수하여 미세요철구조에 의한 기계적 결합력이 강하게 형성됐기 때문이라고 생각한다.

레진시멘트와 지르코니아의 결합을 높이는 다른 화학적인 방법으로 실리카 코팅이 있다. 지르코니아에 형성된 실리카 코팅 층은 silane coupling agent와 반응하여 레진시멘트와 화학적 결합을 일으켜 결합력을 향상시킨다. 본 실험에서는 다른 표면처리에 비해서 Rocatec 처리 후에 실란을 처리한 경우가 높은 결합력을 보였다. Chai 등¹⁷과 Valandro 등^{15,16}도 Cojet system 처리가 지르코니아에 대한 레진시멘트의 결합력을 높인다고 하였으며, Blatz 등¹⁹과 Amaral 등²⁰은 열순환처리 후에, 다른 표면처리는 현저하게 결합력이 약해지나 실리카 코팅 처리에 실란을 처리한 경우에는 안정된 결과를 보인다고 하였다.

시멘트의 결합력은 접착 후의 결합력도 중요하지만 장기간의 시효 과정을 거친 후에도 결합력이 유지되는 것이 중요하다. 본 실험에서는 열순환처리 전 전단결합강도 측정 실험에서 높은 전단결합강도를 보이는 실험군을 선별하여 동일한 조건을 부여한 뒤, 열순환처리 후의 전단결합강도를 측정하였다. Rocatec 처리를 한 모든 레진시멘트 실험군과 분사처리 후 Super-bond C&B를 접착한 군을 선정하여 열순환처리 후 전단결합강도를 측정하였다. 이 실험에서는 Rocatec처리 후에 Super-bond C&B를 접착한 군에서는 오히려 결합력이 증가하였고, 분사처리 후에 Super-bond C&B로 접착한 군에서는 전단결합강도를 측정할 수 없을 정도로 결합력이 약해져 있었다. 그 이유는 후자는 주로 기계적 결합을 이루었고 전자는 기계적 및 화학적 결합을 같이 이루었기 때문이라고 생각한다. 기계적 결합의 경우에는 레진시멘트와 지르코니아의 열팽창 계수의 차이에 의해서 결합강도가 낮아진 것으로 사료된다. Rocatec 처리를 한 Bistite II의 경우에는 열순환처리를 거치면서 결합력이 절반 정도로 낮아졌다. Rocatec 처리를 한 Panavia F2.0의 경우에는 열순환처리 후에 전단결합강도를 측정할 수 없을 정도로 결합력이 저하되어 다른 연구결과들과는 다른 양상을 보였다. 이는 본 실험이 지르코니아 시편 위에 원기둥형태의 레진시멘트를 올리는 디자인으로 설계되어, Panavia F2.0의 중합을 개시시키기 위해서 지르코니아 표면에 ED primer II를 한 번 더 도포하고 접착을 시행하였는데, 이 ED primer II가 레진시멘트와 실란과의 경합을 방해하는 장애물로 작용했기 때문이라고 생각한다.

결국 레진시멘트의 결합력이 구강 내에서 장시간 유지되기 위해서는 기계적 및 화학적 결합이 같이 이루어지도록 하는 것이 필수적임을 알 수 있다. 본 실험에서는 지르코니아 라이너를 이용한 실험을 하였으나, 다른 접착성 모노머들의 개발

을 통해서 더 높은 화학적 결합력을 보이는 프라이머나 레진 시멘트가 연구되어야 하고, 또한 지르코니아의 장기적 안정성에 영향을 주지 않는 기계적 표면처리 방법이 계속 연구되어야 할 것이다.

결론

본 연구는 수종의 표면처리를 통해서 레진시멘트와 지르코니아와의 결합강도를 비교하고자 하였다. 표면처리로는 알루미나 분사처리, 지르코니아 라이너 도포, 실리카 코팅처리(Rocatec 처리)를 하였고, 사용하는 접착제는 3종류의 각기 다른 접착성 모노머를 갖는 레진시멘트, 즉 Mac-10 성분의 Bistite II, MDP 성분의 Panavia F2.0, 4-META 성분의 Super-bond C&B를 적용하였으며, 전단결합강도를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 레진시멘트 중에서 Super-bond C&B가 다른 레진시멘트에 비하여 유의하게 높은 결합강도를 보였다($P<0.05$).
2. 표면처리 중에서 실리카 코팅(Rocatec 처리)이 다른 표면처리에 비하여 더 높은 결합강도를 보였다($P<0.05$).
3. 지르코니아 라이너는 Panavia F2.0에서 결합력의 개선 효과가 나타났지만, 다른 시멘트에서는 효과를 보이지 않았다.
4. 열순환처리 후, 대부분의 군에서 전단결합강도가 유의하게 저하되었지만, 실리카 코팅(Rocatec 처리)을 하고 Super-bond C&B로 접착한 군에서는 전단결합강도가 증가되었다($P<0.05$).

참고문헌

1. Anusavice KJ. Recent developments in restorative dental ceramics. J Am Dent Assoc 1993;124:72-4, 76-8, 80-4.
2. Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. J Prosthet Dent 1996;75:18-32.
3. Brentel AS, Ozcan M, Valandro LF, Alarça LG, Amaral R, Bottino MA. Microtensile bond strength of a resin cement to feldspathic ceramic after different etching and silanization regimens in dry and aged conditions. Dent Mater 2007;23:1323-31.
4. Krämer N, Frankenberger R. Clinical performance of bonded leucite-reinforced glass ceramic inlays and onlays after eight years. Dent Mater 2005;21:262-71.
5. Piconi C, Maccacaro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials 1999;20:1-25.
6. Ozcan M, Vallittu PK. Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. Dent Mater 2003;19:725-31.
7. Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. J Prosthet Dent 2003;89:268-74.
8. Dérand P, Dérand T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. Int J Prosthodont 2000;13:131-5.
9. Tsuo Y, Yoshida K, Atsuta M. Effects of alumina-blasting and adhesive primers on bonding between resin luting agent and zirconia ceramics. Dent Mater J 2006;25:669-74.
10. Derand T, Molin M, Kleven E, Haag P, Karlsson S. Bond strength of luting materials to ceramic crowns after different surface treatments. Eur J Prosthodont Restor Dent 2008;16:35-8.
11. Blatz MB, Sadan A, Martin J, Lang B. In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. J Prosthet Dent 2004;91:356-62.
12. Kern M, Wegner SM. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. Dent Mater 1998;14:64-71.
13. Wegner SM, Kern M. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. J Adhes Dent 2000;2:139-47.
14. Kitayama S, Nikaido T, Maruoka R, Zhu L, Ikeda M, Watanabe A, Foxton RM, Miura H, Tagami J. Effect of an internal coating technique on tensile bond strengths of resin cements to zirconia ceramics. Dent Mater J 2009;28:446-53.
15. Valandro LF, Ozcan M, Amaral R, Vanderlei A, Bottino MA. Effect of testing methods on the bond strength of resin to zirconia-alumina ceramic: microtensile versus shear test. Dent Mater J 2008;27:849-55.
16. Valandro LF, Ozcan M, Bottino MC, Bottino MA, Scotti R, Bona AD. Bond strength of a resin cement to high-alumina and zirconia-reinforced ceramics: the effect of surface conditioning. J Adhes Dent 2006;8:175-81.
17. Chai J, Chu FC, Chow TW. Effect of surface treatment on shear bond strength of zirconia to human dentin. J Prosthodont 2011;20:173-9.
18. Akyil MS, Uzun IH, Bayindir F. Bond strength of resin cement to yttrium-stabilized tetragonal zirconia ceramic treated with air abrasion, silica coating, and laser irradiation. Photomed Laser Surg 2010;28:801-8.
19. Blatz MB, Chiche G, Holst S, Sadan A. Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. Quintessence Int 2007;38:745-53.
20. Amaral R, Ozcan M, Valandro LF, Balducci I, Bottino MA. Effect of conditioning methods on the microtensile bond strength of phosphate monomer-based cement on zirconia ceramic in dry and aged conditions. J Biomed Mater Res B Appl Biomater 2008;85:1-9.
21. Smith RL, Villanueva C, Rothrock JK, Garcia-Godoy CE, Stoner BR, Piascik JR, Thompson JY. Long-term microtensile bond strength of surface modified zirconia. Dent Mater 2011;27:779-85.
22. Ural C, Külünk T, Külünk S, Kurt M, Baba S. Determination of resin bond strength to zirconia ceramic surface using different primers. Acta Odontol Scand 2011;69:48-53.
23. Kern M, Barloi A, Yang B. Surface conditioning influences zirconia ceramic bonding. J Dent Res 2009;88:817-22.
24. Aboushelib MN, Matinlinna JP, Salameh Z, Ounsi H. Innovations in bonding to zirconia-based materials: Part I. Dent Mater 2008;24:1268-72.
25. Aboushelib MN, Mirmohamadi H, Matinlinna JP, Kukk E, Ounsi HF, Salameh Z. Innovations in bonding to zirconia-based materials. Part II: Focusing on chemical interactions. Dent Mater 2009;25:989-93.
26. Mirmohammadi H, Aboushelib MN, Salameh Z, Feilzer AJ, Kleverlaan CJ. Innovations in bonding to zirconia based ceramics:

- Part III. Phosphate monomer resin cements. *Dent Mater* 2010;26:786-92.
27. Kulunk S, Kulunk T, Ural C, Kurt M, Baba S. Effect of air abrasion particles on the bond strength of adhesive resin cement to zirconia core. *Acta Odontol Scand* 2011;69:88-94.
 28. Phark JH, Duarte S Jr, Blatz M, Sadan A. An in vitro evaluation of the long-term resin bond to a new densely sintered high-purity zirconium-oxide ceramic surface. *J Prosthet Dent* 2009;101:29-38.
 29. Karakoca S, Yilmaz H. Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2009;91:930-7.
 30. Parsa RZ, Goldstein GR, Barrack GM, LeGeros RZ. An in vitro comparison of tensile bond strengths of noble and base metal alloys to enamel. *J Prosthet Dent* 2003;90:175-83.
 31. Ozcan M, Nijhuis H, Valandro LF. Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging. *Dent Mater J* 2008;27:99-104.
 32. Yoshida K, Taira Y, Matsumura H, Atsuta M. Effect of adhesive metal primers on bonding a prosthetic composite resin to metals. *J Prosthet Dent* 1993;69:357-62.

지르코니아 세라믹의 표면처리에 따른 치과용 접착제의 전단결합강도

김지혜 · 서재민 · 안승근 · 박주미 · 송광엽*

전북대학교 치의학전문대학원 치과보철학교실 및 구강생체과학연구소

연구 목적: 이 연구의 목적은 지르코니아 표면처리에 따른 3종의 레진시멘트와 지르코니아의 전단결합강도를 평가하기 위함이다.

연구 재료 및 방법: 총 143개의 디스크 모양의 지르코니아 블록(HASS Co., Gangneung, Korea) 시편을 제작하고 총 13개군(n=11)으로 나누었다. 그 중 9개군은 표면처리 방식 (1. 알루미늄 분사, 2. 알루미늄 분사와 지르코니아 라이너의 도포, 3. 알루미늄 분사와 Rocatec (3MESPE, Seefeld, Germany) 처리) 및 사용한 3종류의 레진시멘트(Bistite II (Tokuyama Dental Co., Japan), Panavia F2.0 (Kuraray Medical, Japan), Super-bond C&B (Sun Medical, Japan))에 따라 나누어 열순환처리 전 접착강도 실험을 시행하였다. 열순환처리 전 접착강도 실험은 위 3종류의 레진시멘트를 3가지 방법으로 표면처리한 지르코니아 시편에 접착하고, 상온의 증류수에 24시간 동안 보관한 후, 전단결합강도를 측정하였다. 열순환처리 후 접착강도 실험은, 열순환처리 전 접착강도 실험에서 우수한 전단결합강도를 보인 지르코니아 표면처리군(알루미늄 분사와 Rocatec 처리를 하고 3종류의 레진시멘트를 접착한 3개의 군)과 대조군으로 알루미늄만으로 표면처리 후 Super-bond C&B를 접착한 1개의 군을 대상으로 5℃와 55℃사이에서 5,000회 열순환처리를 시행하고 전단결합강도를 측정하였다.

결과: 열순환처리 전 접착강도 실험에서는 알루미늄 분사와 Rocatec 처리를 한 지르코니아 표면에 Super-bond C&B를 접착한 군이 가장 높은 전단결합강도를 보였다. Super-bond C&B를 사용한 군이 다른 시멘트 군보다 유의성 있게 높은 전단결합강도를 보였으며, 지르코니아 표면에 Rocatec 처리를 한 군이 다른 표면처리를 한 군보다 유의성 있게 높은 전단결합강도를 보였다. 열순환처리를 한 후에는, Rocatec 처리를 한 지르코니아 표면에 Super-bond C&B를 접착한 군만이 유일하게 전단결합강도가 증가하였으며, 다른 모든 군에서는 전단결합강도가 감소하였다.

결론: 본 실험에서는 Super-bond C&B 시멘트가 가장 높은 전단결합강도를 보였으며, Rocatec 시스템은 레진시멘트와 지르코니아의 전단결합강도를 향상시키는 방법이 될 것이라고 사료된다. (대한치과보철학회지 2013;51:73-81)

주요단어: 지르코니아; 전단결합강도; 알루미늄 분사; 지르코니아 라이너; Rocatec

*교신저자: 송광엽

561-172 전북 전주시 덕진구 건지로 20 전북대학교 치의학전문대학원 치과보철학교실
063-250-2024; e-mail, skydent@jbnu.ac.kr

원고접수일: 2012년 3월 22일 / 원고최종수정일: 2012년 7월 17일 / 원고채택일: 2013년 2월 4일

© 2013 대한치과보철학회

© 이 글은 크리에이티브 커먼즈 코리아 저작자표시-비영리 3.0 대한민국 라이선스에 따라 이용하실 수 있습니다.