creative commons

COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

치의학석사 학위논문

프라이머가 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 접착에 미치는 영향

2013 년 10 월

서울대학교 대학원

치의학과 치의학 전공

강 석 형

프라이머가 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 접착에 미치는 영향

지도교수 오석배

이 논문을 치의학석사 학위논문으로 제출함
2013 년 10 월

서울대학교 대학원
치의학과 치의학 전공
강석형

강석형의 석사학위논문을 인준함
2013 년 11 월

위 원 장 안진수 (인)

부위원장 오석배 (인)

위 원 정지훈 (인)

국문초록

1. 목 적

최근 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 안정적인 결합을 위한 프라이머의 개발이 많이 이루어 지고 있다. 지르코니아의 표면에는 산화층이 형성되는데, 산화층과 화학적으로 결합할 수 있는 모노머를 프라이머로 사용하면 지르코니아-레진 시멘트 접착력을 매우 효과적으로 증진시킬 수 있다. Phosphate ester기를 함유한 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (10-MDP) 와 산성 모노머인 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride(4-META) 가 지르코니아 표면 산화층과 화학적으로 결합할 수 있는 모노머로 제안되고 있으며, 이들은 우수한 지르코니아-레진 시멘트 접착을 위한 지르코니아 표면 처리제로 그 효과를 입증하고 있다.

본 실험의 목적은 시판되고 있는 세 가지 종류의 프라이머를 이용하여, 프라이머 표면처리가 지르코니아-레진 시멘트 접착력에 미치는 영향을 평가하는 것이다.

2. 방 법

60개의 지르코니아(Lava,3M ESPE,St.paul,MN,USA) 시편을 디스크 형태로 제작하고, 이들을 각각 4개의 군으로 나누어, Zirconia Liner(Sun Medical Co.,Ltd., Furutaka-cho, Moriyama, Shiga,japan), Alloy primer(Kuraray Noritake Dental Inc.,Sakaju,Kurashiki,Okayama,japan), Universal primer (Tokuyama dental Corp.,Taitou,Taitou-ku,Tokyo, japan) 를 처리한 군과 아무 표면 처리를 하지 않은 군으로 사용하였다.

각 군의 지르코니아 시편 표면에 이중 중합 레진 시멘트(Biscem,Bisco Inc.,Schaumburg,IL,USA)를 접착하고, 전단결합강도를 측정하였다. 측정 결과는 일원배치 분산분석(One way ANOVA)를 시행하였고, 사후 검정은 Tukey test를 이용하였다. 각 군의 파절양상은 광학현미경 35배율 하에서 관찰하였다.

3. 결 과

표면 처리를 하지 않은 군, Zirconia Liner(ZL), Alloy primer(AP), Universal primer(UP) 의 전단결합강도 평균은 각각 0.60, 1.39, 1.03, 1.38 Mpa 로서, 프라이머 처리를 한 3개의 군이 그렇지 않은 군에 비하여 통계적으로 유의하게 높은 전단결합강도를 보였다($p<0.05$). 프라이머를 처리한 3개의 군 중에서 ZL 와 UP가 AP에 비하여 통계적으로 유의하게 높은 전단결합항도($p<0.05$)를 보였으며, ZL와 UP의 전단결합강도 평균 사이에는 통계적으로 유의한 차이($p>0.05$)가 존재하지 않았다.

파절양상의 경우, 표면 처리를 하지 않은 군에서 80%의 접착성 파절을 보였고, ZL AP, UP 각 군에서 응집성 및 혼합형 파절이 각각 73%,80%,88%을 보였다.

주요어 : 지르코니아, 프라이머, 전단결합강도, 레진 시멘트

학 번 : 2010-22426

목 차

서론 ····· 1

본론 ····· 3

연구재료 및 방법 ····· 3

1. 연구 재료 ····· 3
2. 연구 방법 ····· 3

결과 ····· 9

1. 전단결합강도 ····· 9
2. 파절양상 ····· 9

고찰 ····· 14

결론 ····· 17

참고문헌 ····· 18

Abstract ····· 21

표 목 차

Table 1 ····· 6
Table 2 ····· 10
Table 3 ····· 12

그 림 목 차

Figure 1 ····· 7
Figure 2 ····· 8
Figure 3 ····· 11
Figure 4 ····· 13

서론

세라믹 재료는 우수한 심미성과 화학적 저항성, 경도, 압축강도 그리고 생체적합성을 가진 재료로서, 이러한 장점 때문에 치과 임상 영역에서 포셀린 라미네이트 베니어, 세리믹 인레이와 온레이, 레진 접착 고정성 의치, 그리고 전부도재관 등의 여러 분야에 널리 쓰이고 있다. 하지만 재료 본래의 타고난 (inherent) 취성과 낮은 인장강도는 치과용 세라믹 재료가 극복해야 할 과제로서, 현재까지도 이런 단점을 극복하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.[4,14]

지르코니아는 Zirconium dioxide(ZrO2)으로부터 지어진 이름으로, 기존의 실리카 세라믹(silica-based ceramic)과는 달리, 유리질을 포함하지 않는 폴리크리스탈린 세라믹(polycrystalline cermaics)이다.[6] 이런 지르코니아는 앞서 말한 치과용 세라믹 재료 본래의 타고난 취성과 낮은 인장강도를 극복하고, 1000MPa이 넘는 높은 굽힘 강도를 가진, 기존의 세라믹과는 비교할 수 없는 물성과 기계적 안정성을 지닌 세라믹 재료로, 최근 심미 보철 수복에 대한 수요가 증가하고 있는 시점에서, 다소 심미성이 떨어지는 금속-도재 수복물을 대체하는 전부 도재 수복물의 코어물질로 각광받고 있다.[15] 현재 Cercon(Densply, Amherst, N.Y), DCS system (DCS dental AG, Allschwil, Switzerland), LAVA(3M ESPE) and Procera AllZirkon(Nobelbiocare) 등의 지르코니아 시스템이 존재한다.

지르코니아의 접착을 위한 표면처리는 전부 도재 시스템의 임상적 성공에 있어 해결해야 할 난관이다. 기존의 실리카 세라믹은 오랜 연구의 결과로 접착을 위한 합의된 표면처리 방법이 존재하고 있다. 그 방법은, 실리카 세라믹의 표면을 2.5%~10% 불산으로 처리한 후, 실레인(silane)을 도포함으로써, 레진 시멘트와 실리카 세라믹 사이에 화학적 결합을 이루게 하는 것이다. 실레인은 세라믹 표면에 존재하는 실리카의 수산화

기와 레진 시멘트의 유기 기질 사이에서, 둘 모두와 화학적 결합을 이룰 수 있다. 불산 처리가 실리카 세라믹의 표면처리에 효과적인 이유는 불산에 의해 유리 기질이 선택적으로 부식되고 내부의 실리카 크리스탈이 노출되기 때문이다. 하지만 지르코니아는 실리카를 함유하고 있지 않으며, 산에 대한 저항성이 높기 때문에, 불산 처리 및 실레인 도포를 통한 표면처리가 접착에 효과가 없다. 이를 극복하기 위하여, 지르코니아 표면을 샌드블라스트로 처리하여 음각 요철을 형성하거나, 실리카를 지르코니아 표면에 코팅한 후 실레인을 사용하는 방법들이 사용되었다.[4] 이 방법들은 지르코니아-레진 시멘트 초기 접착력 증가에는 기여하였지만 장기 안정성 측면에서 단점이 존재했다. 샌드블라스트 처리는 지르코니아 표면에 미세균열을 만들어 장기 안정성을 저하시켰으며, 실리카 코팅 방법은 실록산 결합(siloxane bond)의 가수분해에 의하여 접착면의 장기 안정성 저하가 나타났다.[2,26]

최근 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 안정적인 결합을 위한 프라이머의 개발이 많이 이루어 지고 있다. 지르코니아의 표면에는 산화층이 형성되는데, 산화층과 화학적으로 결합할 수 있는 모노머를 프라이머로 사용하면 지르코니아-레진 시멘트 접착력을 매우 효과적으로 증진시킬 수 있다. Phosphate ester기를 함유한 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (10-MDP) 와 산성 모노머인 4-methacryl-oxyethyl trimellitic anhydride(4-META) 등이 지르코니아 표면 산화층과 화학적으로 결합할 수 있는 모노머로 제안되고 있으며, 이들은 우수한 지르코니아-레진 시멘트 접착을 위한 지르코니아 표면 처리제로 그 효과를 입증하고 있다.[15]

본 연구에서는 시판되고 있는 세 가지 종류의 프라이머를 지르코니아 표면에 처리한 후, 레진 시멘트를 접착하여 전단결합강도와 파절면의 양상을 관찰하여, 프라이머의 처리가 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 접착에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

본론

연구재료 및 방법

1. 연구 재료

본 연구에서 사용한 재료는 Table 1에 나타내었다. 시편으로 지르코니아(Lava,3M ESPE,St.paul,MN,USA)를 사용하였고, 레진 시멘트로는 bis-GMA 계열의 이중 중합 레진 시멘트(Biscem, Bisco Inc., Schaumburg, IL, USA)을 사용하였다. 3종류의 프라이머는 각각 Zirconia Liner(Sun Medical Co.,Ltd., Furutaka-cho, Moriyama, Shiga, japan), Alloy primer(Kuraray Noritake Dental Inc. ,Sakaju, Kurashiki, Okayama, japan), Universal primer(Tokuyama dental Corp., Taitou, Taitou-ku, Tokyo, japan) 를 사용하였다.

2. 연구 방법

1) 지르코니아 시편 제작

부분 소결된 너비 1.9mm 길이 60mm 지르코니아(Lava,3M ESPE, St.paul, MN, USA) 블록 2개를, diamond saw(KDCO-550, Kyung Do Precision Co.,Ltd, Siheung, Korea)를 사용하여 주수 하에 두께 약 2mm로 잘라서 총 60개의 시편을 만들고, 제조사의 지시대로 완전 소결하였다. 그리고 모든 시편이 균일한 표면 거칠기를 가지게 하기 위하여, 1500방 사포에 8자 형태로 15회 씩 연마하였다.

2) 표면처리 및 접착

60개의 지르코니아 시편을 프라이머의 사용 유무 및 사용한 프라이머

의 종류에 따라 4개의 군으로 나누어, 각각 ZL(Sun Medical Co., Ltd., Furutaka-cho, Moriyama, Shiga, japan), AP(Kuraray Noritake Dental Inc.,Sakaju,Kurashiki,Okayama,japan), UP(Tokuyama dental Corp., Taitou, Taitou-ku, Tokyo, japan)를 처리한 군과 아무 표면 처리를 하지 않은 군으로 사용하였다. 세 종류의 프라이머 모두 제조사의 지시대로 지르코니아 표면에 적용하였다.

각 군의 지르코니아 시편 표면에, 특별히 고안된 장치를 사용하여 직경 5mm의 일정한 단면적으로 한 종류의 이중 중합 레진 시멘트(Biscem,Bisco Inc.,Schaumburg,IL,USA)을 접착하고, 20초간 초기 광중합하였다. 이 후 특수 고안된 장치로부터 시편을 분리하여, 레진 시멘트의 4방향에서 각각 5초간 총 20초 추가 광중합을 실시하였다.

3) 전단결합강도 측정

제작된 모든 시편은 실온에서 1일간 보관 후, Universal testing machine(4465,Instron,Norwood,MA,USA)에서 1mm/min의 속도로 전단력을 가하여 결합강도를 측정하였다. 전단결합강도 측정 방법을 Fig. 1에 도식으로 표현하였다.

4) 파절면의 관찰

모든 시편의 파절면을 35배율 실체현미경하에서 관찰하여, 시멘트가 지르코니아 표면으로부터 깨끗이 탈락한 접착성 파절(adhesive failure), 레진 시멘트 내에서 파절이 일어난 응집성 파절(cohesive failure), 그리고 두 양상이 혼재한 혼합성 파절(mixed failure)으로 분류하였다. 각 파절 양상의 모습을 Fig. 2 에 도해하였다.

5) 통계분석

각 군의 전단결합강도 차이를 살펴보기 위하여, one-way ANOVA (SPSS statistics 20,IBM,USA) 분석법을 사용하였으며, tukey 사후검정

하였다.

Table 1. Materials used in this study

Material	Product name	Abbreviation	Composition	Manufacturer
Resin cement	Biscem	BC	Bis(hydroxyethyl-methacrylate) phosphate, Tetraethylene glycol-dimethacrylate,	Biscem, Bisco Inc, IL,USA
Primer	Zirconia Liner	ZL	4-META	SunMedical Co.Ltd. Moriyama, Japan
	Alloy Primer	AP	10-MDP, VBATDT	Kuraray Dental Inc. ,Kurashiki, Japan
	Universal Primer	UP	MAC-10,MTU-6	Tokuyama dental Corp.,Tokyo,Japan

4-META: 4-methacryloyloxyethyltrimellitate anhydride; 10-MDP:10-Methacryloyl-oxydecyl dihydrogen phosphate, VBATDT: 6-(4-vinylbenzyl-n-propyl) amino- 1,3,5-triazine-2,4-dithione; MAC-10: 11-Methacryloxyundecane-1,1- dicarbox- ylic acid; MTU-6: 6-methacryloyloxyhexyl-2-thiouracil-5-carboxylate

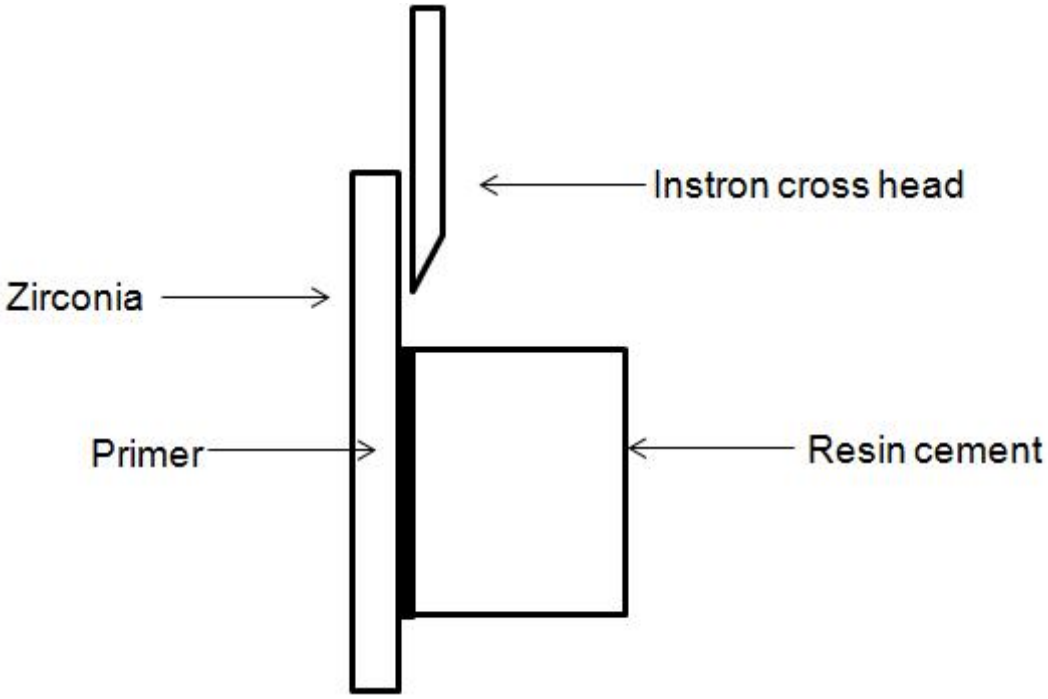

Fig.1. Schematic diagram of shear bond strength test

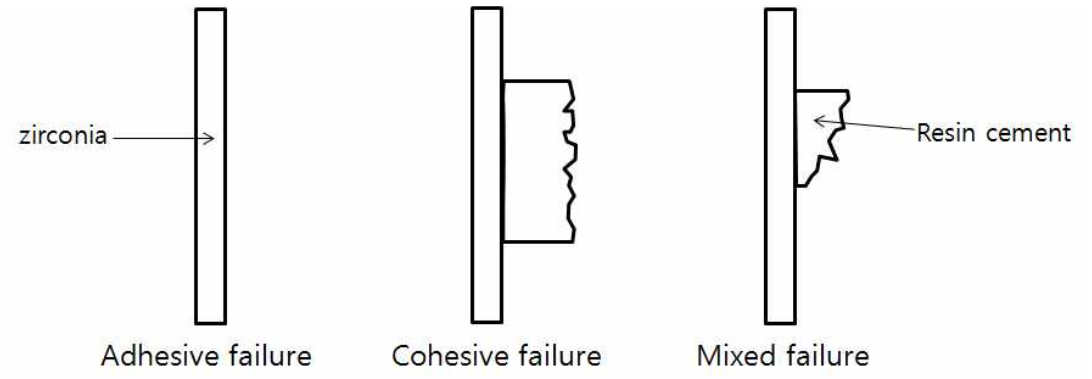

Fig.2. Schematic diagram of failure mode

결과

1. 전단결합강도

각 군들의 전단결합강도의 통계분석 결과를 Table 2 에 표시하였고, 도표로도 나타내었다(Fig. 3). One-way ANOVA 통계 분석 결과, 프라이머 사용한 군이 사용하지 않은 군보다 전단결합강도가 높았다($p<0.05$). 프라이머 사용 군들 중에서, ZL,UP가 AP보다 높은 전단결합강도를 보였다($p<0.05$).

2. 파절양상

각 군들의 파절양상 비율을 Table 3에 표시하였다. 프라이머를 사용하지 않은 군에서 80%의 접착성 파절비율을 보였으며, 응집성 파절양상은 관찰되지 않았다. ZL,AP,UP 처리군에서 각각 73%, 80%, 88% 의 응집성 및 혼합성 파절 양상을 보였으며, 응집성 파절양상의 비율은 ZL,UP 군에서 AP보다 높게 관찰되었다.

Fig.4에는 각 처리군의 파절 양상 현미경 사진 중 하나씩을 나타내었는데, 프라이머를 사용하지 않은 군의 경우, 그 군에서 가장 비율이 높은 접착성 파절 양상을 첨부하였고, AP 처리군의 경우, 그 군에서 가장 비율이 높은 혼합성 파절양상을 첨부하였으며, ZL과 UP 처리군의 경우, 다른 군에서는 관찰하기 힘들었지만 이 처리군에서 상대적으로 높은 비율을 보인 응집성 파절양상을 첨부하였다.

Table 2. Mean shear bond strength in each group

Group	Number	Mean (Mpa)	SD	Minimum (Mpa)	Maximum (Mpa)
Control	15	0.60	0.26	0.10	0.96
ZL	15	1.39	0.40	0.83	2.27
AP	15	1.03	0.30	0.42	1.57
UP	15	1.38	0.41	0.85	2.03

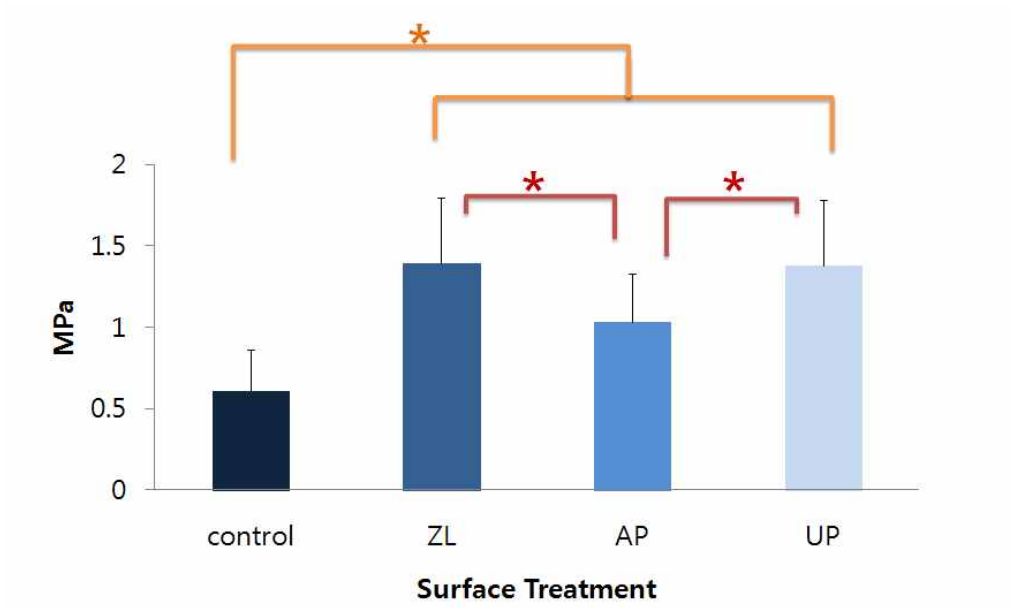

Fig.3. Mean Shear bond strength values of all experimental groups

Table 3. Proportional prevalence of fracture mode

Group	Number	Adhesive	Cohesive	Mixed
Control	15	12	0	3
ZL	15	4	3	8
AP	15	3	1	11
UP	15	2	3	10

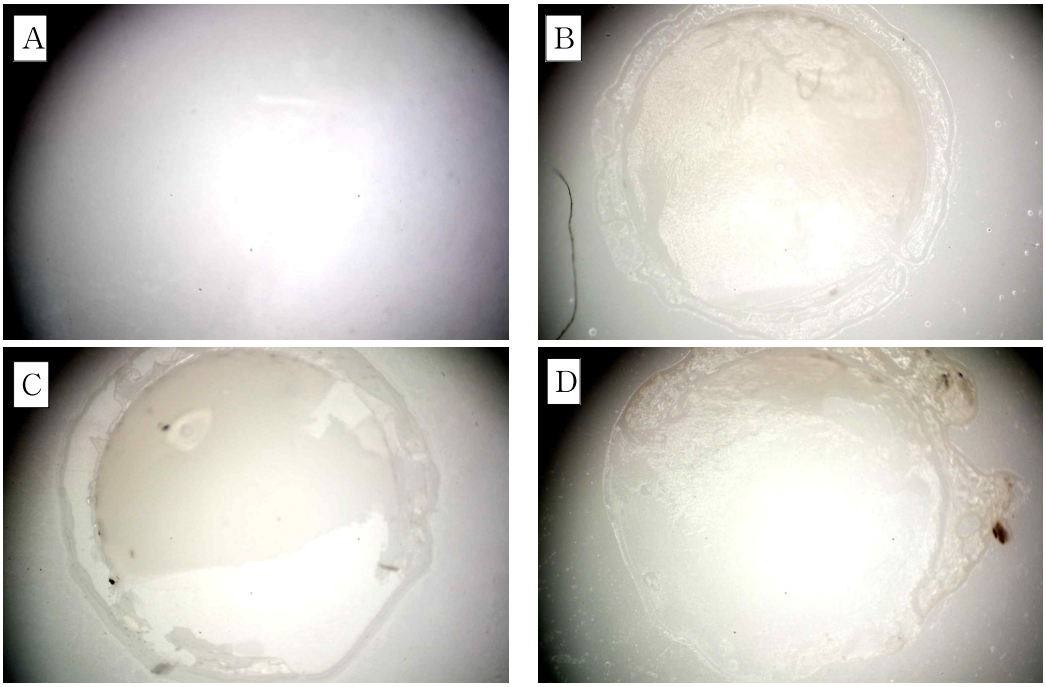

Fig. 4. Failure patterns of the groups (X35). A: Adhesive failure pattern of control group, B : Cohesive failure pattern of ZL group, C : Mixed failure pattern of AP group, D : Cohesive failure pattern of UP group

고찰

지르코니아의 접착을 위한 표면 처리방법은, 미세 요철 구조를 만드는 기계적 방법과, 표면 산화층과 공유결합을 형성시키는 화학적 방법으로 나누어 볼 수 있다. 현재 제시된 기계적 방법으로는 25~250 μm크기의 aluminum oxide 입자를 사용한 air-abrasion 이 대표적으로, 지르코니아 표면과 레진 시멘트 사이의 미세 기계적 결합력(micromechanical retention)을 증가시켜준다. 하지만 air-abrasion의 효과에 대해서는 긍정적, 부정적 견해들이 모두 존재한다. 혹자는 air abrasion이 지르코니아 상전이를 일으켜 압축표면을 (compressive layer) 형성하고, 이로 인해 굴곡강도를 더 증가시켜 준다고 주장한다. 하지만 혹자는 air- abrasion으로 인해 생긴 결함(flaw)이 오히려 이 압축표면을 손상시켜, 지르코니아의 장기안정성을 저하시킨다고 주장한다.[27]

또 다른 기계적 처리방법 중 하나인 Tribochemical silica coating은 지르코니아 표면에 silica particle을 입혀서, silane에 반응할 수 있게끔 만드는 방법이다. 하지만 지르코니아 표면의 강도 때문에 효과적인 silica coating이 어렵고, 장기적으로 siloxane bond의 가수분해 때문에 접착 안정성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.[15,21]

이렇게 접착을 위한 지르코니아 표면의 기계적 처리 방법은 지르코니아 자체의 물성 저하 우려가 존재하며, 그 처리방법 또한 복잡한 단점이 있다.

지르코니아 표면 산화층과 화학적으로 결합할 수 있는 기능성 단량체(functional monomer)들을 주성분으로 한 프라머이들이 지르코니아 표면 처리를 위한 방법으로 제시되고 있다. 그 중, 본 실험에서는 각각 10-MDP(AP) , 4-META(ZL), MAC-10(UP) 을 기능성 단량체로 가지는 프라이머를 사용하였으며, 접착 레진 시멘트로 bisphosphate 계열의 이중 중합 레진(Biscem,Bisco)을 사용하였다.

10-MDP는 많은 연구에서 효과적으로 지르코니아와 레진 시멘트 간의

결합을 증진시킨다고 입증되었다. Kitayama et al.은 10-MDP가 지르코니아-레진 시멘트 접착력의 증진에 가장 효과적인 성분 중 하나라고 하였다. Blatz et al. 은 Al_2O_3 로 air-abrasion 처리한 지르코니아 표면에 10-MDP를 적용하고, 레진 시멘트를 접착하였을 때 우수한 효과를 보였다고 보고하였다. 하지만 본 실험에서 AP(10-MDP)는 ZL(4-META)이나 UP(MTU-6) 보다 유의하게 낮은 전단결합강도를 보였다. Aboushelib et al. 은 10-MDP 함유 레진 시멘트와 air-abrasion이 함께 사용되었을 때 효과적으로 지르코니아-레진 시멘트 결합력을 증진시켰으며, 기계적 표면 처리 없이 10-MDP 함유 레진 시멘트를 사용하였을 경우 결합력 증진 효과가 없었다고 하였다. Tsuo et al. 의 실험에서 AP(10-MDP) + air abrasion 군에서 AP만 사용한 군에 비하여 유의미하게 높은 전단결합강도를 보였다. 본 실험에서는 지르코니아 표면의 기계적 처리 없이, 프라이머만 사용하였으므로, 기존의 연구들에서 보다 10-MDP의 효과가 적었으리라 생각해 볼 수 있다.

Derand et al. 에 따르면 4-META 함유 레진 시멘트(superbond C&B, Sun Medical)가 10-MDP 함유 레진 시멘트(Panavia21, Kuraray)보다 우수한 지르코니아 접착력을 보였다고 하였다. 본 실험에서는 4-META 함유 프라이머인 ZL을 실험에 사용하였으므로 정확히 일치하지는 않지만, 4-META가 10-MDP에 비하여 지르코니아 표면에 더 우수한 접착능력을 보인 본 실험의 결과를 뒷받침해줄 수 있다고 볼 수 있다.

AP가 나머지 두 프라이머보다 유의하게 낮은 전단 결합강도가 나온 또 다른 이유로 유일하게 single-bottle system을 사용하기 때문일 가능성이 있다. AP 는 10-MDP와 VBATDT (6-N-4-vinylbenzyl -propylamino-1,3,5-triazine 2,4-dithione), Acetone이 하나의 bottle에 담겨있다. VBATDT는 귀금속 표면에 친화력을 가지는 coupling agent로서, 지르코니아 표면 접착에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.[9] Ikemura et al. 에 따르면, single-bottle system이 silane coupling agent의 가수분해로 인해 보관시간에 따른 안정성 저하가 나타날 수 있다고

보고하였다. 그러므로, VBATDT가 하나의 bottle 안에 섞여있는 상황에서, 프라이머 장기안정성에 어떤 영향을 미치는지 추가적인 실험이 필요할 것으로 보인다.

파절양상 관찰 결과, 프라이머 사용군에서 응집 및 혼합 파절 양상 비율이 대조군에 비하여 높았으며, 이를 통해 프라이머가 지르코니아 표면에서 레진 시멘트와의 접착력을 효과적으로 증진시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, ZL과 UP에서 AP 보다 응집성 파절 양상 비율이 높게 나온 것으로 보아, 파절 양상에 전달결합강도의 차이가 영향을 미친 것으로 생각해 볼 수 있겠다.

이번 실험을 통해, 기계적 표면 처리 없이 프라이머만 사용했을 경우, 10-MDP에 비하여 4-META 나 MAC-10이 지르코니아와 bisphosphate 계열 레진 시멘트 간의 결합력을 효과적으로 증진시킨다는 것을 알 수 있었다. 본 실험에 사용한 이중 중합 레진인 Biscem(Bisco)에는 지르코니아 산화층과 화학적 결합을 이룰 수 있는 기능기가 존재하지 않기 때문에, 본 실험을 통해 오직 프라이머의 성분별 효과만을 관찰하기에 용이하다고 할 수 있겠다. 하지만 본 실험에서 아쉬운 점으로, 지르코니아-레진 시멘트 간의 초기 결합력만을 평가하였다는 점을 들 수 있다.

추가적으로 sandblasting 처리를 하였을 경우, AP가 ZL이나 UP와 비슷한 수준의 접착강도를 보일지 실험해 볼 필요가 있을 것이다. 또한, two-bottle system을 적용한 10-MDP 함유 프라이머를 사용해 single-bottle과 유의한 차이가 있는지 실험해 볼 필요가 있을 것으로 보인다.

결론

본 연구는 지르코니아 표면과 화학적 결합이 가능한 프라이머들이 지르코니아-레진 시멘트 간 접착강도에 미치는 영향을 알아보고자 하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 프라이머 처리군이 표면 처리를 하지 않은 군보다 전단결합강도가 높았다 ($P<0.05$)
2. ZL, UP 처리군이 AP 처리군보다 전단결합강도가 높았다($p<0.05$)
3. 표면 처리를 하지 않은 군에서 접착성 파절 비율이 높았고, 프라이머 처리군에서 응집 및 혼합파절 비율이 높았다.
4. 프라이머 처리군 중 전단결합강도가 유의하게 높았던 ZL,UP 처리군에서 AP처리군보다 응집성 파절 비율이 높았다.

이를 통해, 지르코니아 표면 프라이머 처리는 레진 시멘트와의 접착력을 효과적으로 증진시킴을 알 수 있었다. 또한, AP같은 10-MDP 함유 프라이머를 지르코니아와 레진시멘트 간 접착에 사용할 경우, 단지 프라이머 처리만으로는 ZL, UP에 비하여 효과적으로 지르코니아-레진시멘트 결합력을 증진시키지 못한다는 것도 알 수 있었다. 마지막으로, single-bottle system의 프라이머보다는 two-bottle system의 프라이머를 사용하는 것이 지르코니아와 레진 시멘트 간 결합력을 증진시키는데 더 안정적이라는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. J Prosthet Dent. 2007 Nov;98(5):379-88.
2. Akgungor G, Sen D, Aydin M. Influence of different surface treatments on the short-term bond strength and durability between a zirconia post and a composite resin core material. J Prosthet Dent 2008;99:388-99.
3. 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 - 362.
4. Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. J Prosthet Dent. 2003 Mar;89(3):268-74.
5. De Souza GM, Silva NR, Paulillo LA, De Goes MF. Bond strength to high-crystalline content zirconia after different surface treatments. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2010 May;93(2):318-23.
6. Deepak Mehta, Rohit Shetty. Bonding to Zirconia: elucidatingtheconfusion. Int Dent SA, 2010 Mar;12(2):46-52
7. Dérand P, Dérand T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. Int J Prosthodont. 2000 Mar-Apr;13(2):131-5.
8. Di Francescantonio M, Oliveira MT, Daroz LG. Adhesive bonding of resin cements to cast titanium with adhesive primers. Braz Dent J. 2012;23(3):218-22.
9. Hansson O, Moberg LE. Evaluation of three silicoating methods for resin-bonded prostheses. Scand J Dent Res 1993;101:243-251.
10. Hee-Sun In, Jong-Il Park, Jong-In Choi. The study of shear bond strength of a self-adhesive resin luting cement to dentin. J Korean Acad Prosthodont. 2008 Oct;46(5):535-543
11. Heikkinen, Timo. Bonding of Composite Resin to Alumina and Zirconia Ceramics with Special Emphasis on Surface Conditioning and Use of Coupling Agents. 2011,SARJA-SER.D OSA - TOM. 965.
12. Hye-jin Shin, Chang-kyu Song, Se-Hee Park. Physical properties of different self-adhesive resin cements and their shear bond strength

on lithium disilicate ceramic and dentin. J Korean Acad Conserv Dent. 2009 May;34(3):184-191.
13. Ikemura K, Endo T, Kadoma Y. A review of the developments of multi-purpose primers and adhesives comprising novel dithiooctanoatemonomers and phosphonicacidmonomers. Dent MaterJ.2012 Feb3;31(1):1-25.
14. Jack D. Griffin Jr, Byoung In Suh,Liang Chen. Surface Treatments for Zirconia Bonding: A ClinicalPerspective. Canadian Journal of Restorative Dentistry and Prosthodontics. 2010:23-29
15. Jung-Hang Lee, Hyeong-Seob Kim, Ahran Pae. Influence of sandblasting and primer on shear bond strength of resin cement to zirconia. J Korean Acad Prosthodont. 2011 Jan;49(1):49-56.
16. Ji-Hye Kim, Jae-min Seo, Seung-Geun Ahn. The effect of surface treatment conditioning on shear bond strength between zirconia and dental resin cements. J Korean Acad Prosthodont. 2013 Apr 51(2):73-81.
17. Kitayama S, Nikaido T, Takahashi R, Zhu L, Ikeda M, Foxton RM, Sadr A, Tagami J. Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic. DentMater2010;26:426-432.
18. Liang Chen, Byoung I. Suh. Bonding of Resin Materials to All-Ceramics: A Review. Curr. Res. Dent., 3: 7-17.
19. Matinlinna JP, Heikkinen T, Ozcan M, Lassila LV, Vallittu PK. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. Dent Mater 2006;22:824-31.
20. Palacios RP, Johnson GH, Phillips KM. Retention of zirconium oxide ceramic crowns with three types of cement. J Prosthet Dent. 2006 Aug;96(2):104-14.
21. Papanagiotou HP, Morgano SM,Giordano RA and Pober R. In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. J Prosthet Dent, 2006; 96:154-164.
22 Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials,1999;20:1-25.
23 Shahin R, Kern M. Effect of air-abrasion on the retention of zirconia ceramic crowns luted with different cements before and after artificial aging. Dent Mater. 2010 Sep;26(9):922-8.

24 Taira Y, Kamada K, Atsuta M. Effects of primers containing thiouracil and phosphate monomers on bonding of resin to Ag-Pd-Au alloy. Dent Mater J. 2008 Jan;27(1):69-74.
25 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 Dec;25(4):669-74.
26 Wegner SM, Kern M. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. J Adhes Dent 2000;2:139-47.
27 Zhang Y,Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2004; 71:381 386.

Abstract

Effect of primer on bonding between resin cement and zirconia ceramic

Kang Seok-Hyung

Department of Dentistry

School of Dentistry

Seoul National University

1.Purpose

Recently the development of adhesive primers on stable bonding between zirconia and resin cement has been on the increase. The bond strength of zirconia-resin cement can be effectively increased with the treatment of primer composed of the adhesive monomer that can chemically bond with the oxide layer, which forms on the surface of zirconia. 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (10-MDP) that contains phosphate ester and acidic monomer 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride(4-META) have been suggested as monomers that can form chemical bond with the surface oxide layer of zirconia. Also, these suggested monomers have proved to be effective zirconia surface treatment for bonding to resin cement.

The purpose of this study is to evaluate the effects of primer treatment on the bond strength of Zirconia-resin cement by using

three different kinds of primers on the market.

2. Method

Zirconia blocks were prepared into 60 disk-shaped specimens by using a diamond saw. specimens were divided into four different groups: first three groups were treated with zirconiaLiner(Sun Medical Co.,Ltd.,Furutaka-cho,Moriyama,Shiga,Japan), Alloy primer(Kuraray Noritake Dental Inc.,Sakaju,Kurashiki,Okayama,Japan), and Universal primer(Tokuyama dental Corp.,Taitou,Taitou-ku,Tokyo,Japan) respectively. The last group was the control with no surface treatment. Dual cured resin cement(Biscem,Bisco Inc.,Schaumburg,IL,USA) was luted to each group of specimens. And then, shear bond strengths were measured by universal tesing machine. The significance of the result was statistically analyzed by one-way ANOVA and Tukey test. The failure sites in each group were inspected under a magnifier.

3. Results.

Mean shear bond strength were 0.60, 1.39, 1.03, 1.38 MPa for control, Zirconia Liner(ZL), Alloy primer(AP), Universal primer(UP), respectively. Groups with application of each of the three primers showed significantly higher shear bond strength compared to the control group ($p<0.05$). Among the three groups with the treatment, ZL and UP showed significantly higher shear bond strength than AP ($p<0.05$), and there were no significant differences in mean shear bond strength between ZL and UP ($p<0.05$).

While the most specimens of control groups showed adhesive failure(80%), the most specimens of three primer-treated groups

showed cohesive or mixed failure(80%).

keywords : Zirconia, Primer, Shear Bond Strength, resin Cement
Student Number : 2010-22426

creative commons

COMMONS DEED

저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

치의학석사 학위논문

프라이머가 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 접착에 미치는 영향

2013 년 10 월

서울대학교 대학원

치의학과 치의학 전공

강 석 형

프라이머가 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 접착에 미치는 영향

지도교수 오석배

이 논문을 치의학석사 학위논문으로 제출함
2013 년 10 월

서울대학교 대학원
치의학과 치의학 전공
강석형

강석형의 석사학위논문을 인준함
2013 년 11 월

위 원 장 안진수 (인)

부위원장 오석배 (인)

위 원 정지훈 (인)

국문초록

1. 목 적

최근 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 안정적인 결합을 위한 프라이머의 개발이 많이 이루어 지고 있다. 지르코니아의 표면에는 산화층이 형성되는데, 산화층과 화학적으로 결합할 수 있는 모노머를 프라이머로 사용하면 지르코니아-레진 시멘트 접착력을 매우 효과적으로 증진시킬 수 있다. Phosphate ester기를 함유한 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (10-MDP) 와 산성 모노머인 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride(4-META) 가 지르코니아 표면 산화층과 화학적으로 결합할 수 있는 모노머로 제안되고 있으며, 이들은 우수한 지르코니아-레진 시멘트 접착을 위한 지르코니아 표면 처리제로 그 효과를 입증하고 있다.

본 실험의 목적은 시판되고 있는 세 가지 종류의 프라이머를 이용하여, 프라이머 표면처리가 지르코니아-레진 시멘트 접착력에 미치는 영향을 평가하는 것이다.

2. 방 법

60개의 지르코니아(Lava,3M ESPE,St.paul,MN,USA) 시편을 디스크 형태로 제작하고, 이들을 각각 4개의 군으로 나누어, Zirconia Liner(Sun Medical Co.,Ltd., Furutaka-cho, Moriyama, Shiga,japan), Alloy primer(Kuraray Noritake Dental Inc.,Sakaju,Kurashiki,Okayama,japan), Universal primer (Tokuyama dental Corp.,Taitou,Taitou-ku,Tokyo, japan) 를 처리한 군과 아무 표면 처리를 하지 않은 군으로 사용하였다.

각 군의 지르코니아 시편 표면에 이중 중합 레진 시멘트(Biscem,Bisco Inc.,Schaumburg,IL,USA)를 접착하고, 전단결합강도를 측정하였다. 측정 결과는 일원배치 분산분석(One way ANOVA)를 시행하였고, 사후 검정은 Tukey test를 이용하였다. 각 군의 파절양상은 광학현미경 35배율 하에서 관찰하였다.

3. 결 과

표면 처리를 하지 않은 군, Zirconia Liner(ZL), Alloy primer(AP), Universal primer(UP) 의 전단결합강도 평균은 각각 0.60, 1.39, 1.03, 1.38 Mpa 로서, 프라이머 처리를 한 3개의 군이 그렇지 않은 군에 비하여 통계적으로 유의하게 높은 전단결합강도를 보였다($p<0.05$). 프라이머를 처리한 3개의 군 중에서 ZL 와 UP가 AP에 비하여 통계적으로 유의하게 높은 전단결합항도($p<0.05$)를 보였으며, ZL와 UP의 전단결합강도 평균 사이에는 통계적으로 유의한 차이($p>0.05$)가 존재하지 않았다.

파절양상의 경우, 표면 처리를 하지 않은 군에서 80%의 접착성 파절을 보였고, ZL AP, UP 각 군에서 응집성 및 혼합형 파절이 각각 73%,80%,88%을 보였다.

주요어 : 지르코니아, 프라이머, 전단결합강도, 레진 시멘트

학 번 : 2010-22426

목 차

서론 ····· 1

본론 ····· 3

연구재료 및 방법 ····· 3

1. 연구 재료 ····· 3
2. 연구 방법 ····· 3

결과 ····· 9

1. 전단결합강도 ····· 9
2. 파절양상 ····· 9

고찰 ····· 14

결론 ····· 17

참고문헌 ····· 18

Abstract ····· 21

표 목 차

Table 1 ····· 6
Table 2 ····· 10
Table 3 ····· 12

그 림 목 차

Figure 1 ····· 7
Figure 2 ····· 8
Figure 3 ····· 11
Figure 4 ····· 13

서론

세라믹 재료는 우수한 심미성과 화학적 저항성, 경도, 압축강도 그리고 생체적합성을 가진 재료로서, 이러한 장점 때문에 치과 임상 영역에서 포셀린 라미네이트 베니어, 세리믹 인레이와 온레이, 레진 접착 고정성 의치, 그리고 전부도재관 등의 여러 분야에 널리 쓰이고 있다. 하지만 재료 본래의 타고난 (inherent) 취성과 낮은 인장강도는 치과용 세라믹 재료가 극복해야 할 과제로서, 현재까지도 이런 단점을 극복하기 위해 많은 연구가 진행되고 있다.[4,14]

지르코니아는 Zirconium dioxide(ZrO2)으로부터 지어진 이름으로, 기존의 실리카 세라믹(silica-based ceramic)과는 달리, 유리질을 포함하지 않는 폴리크리스탈린 세라믹(polycrystalline cermaics)이다.[6] 이런 지르코니아는 앞서 말한 치과용 세라믹 재료 본래의 타고난 취성과 낮은 인장강도를 극복하고, 1000MPa이 넘는 높은 굽힘 강도를 가진, 기존의 세라믹과는 비교할 수 없는 물성과 기계적 안정성을 지닌 세라믹 재료로, 최근 심미 보철 수복에 대한 수요가 증가하고 있는 시점에서, 다소 심미성이 떨어지는 금속-도재 수복물을 대체하는 전부 도재 수복물의 코어물질로 각광받고 있다.[15] 현재 Cercon(Densply, Amherst, N.Y), DCS system (DCS dental AG, Allschwil, Switzerland), LAVA(3M ESPE) and Procera AllZirkon(Nobelbiocare) 등의 지르코니아 시스템이 존재한다.

지르코니아의 접착을 위한 표면처리는 전부 도재 시스템의 임상적 성공에 있어 해결해야 할 난관이다. 기존의 실리카 세라믹은 오랜 연구의 결과로 접착을 위한 합의된 표면처리 방법이 존재하고 있다. 그 방법은, 실리카 세라믹의 표면을 2.5%~10% 불산으로 처리한 후, 실레인(silane)을 도포함으로써, 레진 시멘트와 실리카 세라믹 사이에 화학적 결합을 이루게 하는 것이다. 실레인은 세라믹 표면에 존재하는 실리카의 수산화

기와 레진 시멘트의 유기 기질 사이에서, 둘 모두와 화학적 결합을 이룰 수 있다. 불산 처리가 실리카 세라믹의 표면처리에 효과적인 이유는 불산에 의해 유리 기질이 선택적으로 부식되고 내부의 실리카 크리스탈이 노출되기 때문이다. 하지만 지르코니아는 실리카를 함유하고 있지 않으며, 산에 대한 저항성이 높기 때문에, 불산 처리 및 실레인 도포를 통한 표면처리가 접착에 효과가 없다. 이를 극복하기 위하여, 지르코니아 표면을 샌드블라스트로 처리하여 음각 요철을 형성하거나, 실리카를 지르코니아 표면에 코팅한 후 실레인을 사용하는 방법들이 사용되었다.[4] 이 방법들은 지르코니아-레진 시멘트 초기 접착력 증가에는 기여하였지만 장기 안정성 측면에서 단점이 존재했다. 샌드블라스트 처리는 지르코니아 표면에 미세균열을 만들어 장기 안정성을 저하시켰으며, 실리카 코팅 방법은 실록산 결합(siloxane bond)의 가수분해에 의하여 접착면의 장기 안정성 저하가 나타났다.[2,26]

최근 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 안정적인 결합을 위한 프라이머의 개발이 많이 이루어 지고 있다. 지르코니아의 표면에는 산화층이 형성되는데, 산화층과 화학적으로 결합할 수 있는 모노머를 프라이머로 사용하면 지르코니아-레진 시멘트 접착력을 매우 효과적으로 증진시킬 수 있다. Phosphate ester기를 함유한 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (10-MDP) 와 산성 모노머인 4-methacryl-oxyethyl trimellitic anhydride(4-META) 등이 지르코니아 표면 산화층과 화학적으로 결합할 수 있는 모노머로 제안되고 있으며, 이들은 우수한 지르코니아-레진 시멘트 접착을 위한 지르코니아 표면 처리제로 그 효과를 입증하고 있다.[15]

본 연구에서는 시판되고 있는 세 가지 종류의 프라이머를 지르코니아 표면에 처리한 후, 레진 시멘트를 접착하여 전단결합강도와 파절면의 양상을 관찰하여, 프라이머의 처리가 지르코니아와 레진 시멘트 사이의 접착에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

본론

연구재료 및 방법

1. 연구 재료

본 연구에서 사용한 재료는 Table 1에 나타내었다. 시편으로 지르코니아(Lava,3M ESPE,St.paul,MN,USA)를 사용하였고, 레진 시멘트로는 bis-GMA 계열의 이중 중합 레진 시멘트(Biscem, Bisco Inc., Schaumburg, IL, USA)을 사용하였다. 3종류의 프라이머는 각각 Zirconia Liner(Sun Medical Co.,Ltd., Furutaka-cho, Moriyama, Shiga, japan), Alloy primer(Kuraray Noritake Dental Inc. ,Sakaju, Kurashiki, Okayama, japan), Universal primer(Tokuyama dental Corp., Taitou, Taitou-ku, Tokyo, japan) 를 사용하였다.

2. 연구 방법

1) 지르코니아 시편 제작

부분 소결된 너비 1.9mm 길이 60mm 지르코니아(Lava,3M ESPE, St.paul, MN, USA) 블록 2개를, diamond saw(KDCO-550, Kyung Do Precision Co.,Ltd, Siheung, Korea)를 사용하여 주수 하에 두께 약 2mm로 잘라서 총 60개의 시편을 만들고, 제조사의 지시대로 완전 소결하였다. 그리고 모든 시편이 균일한 표면 거칠기를 가지게 하기 위하여, 1500방 사포에 8자 형태로 15회 씩 연마하였다.

2) 표면처리 및 접착

60개의 지르코니아 시편을 프라이머의 사용 유무 및 사용한 프라이머

의 종류에 따라 4개의 군으로 나누어, 각각 ZL(Sun Medical Co., Ltd., Furutaka-cho, Moriyama, Shiga, japan), AP(Kuraray Noritake Dental Inc.,Sakaju,Kurashiki,Okayama,japan), UP(Tokuyama dental Corp., Taitou, Taitou-ku, Tokyo, japan)를 처리한 군과 아무 표면 처리를 하지 않은 군으로 사용하였다. 세 종류의 프라이머 모두 제조사의 지시대로 지르코니아 표면에 적용하였다.

각 군의 지르코니아 시편 표면에, 특별히 고안된 장치를 사용하여 직경 5mm의 일정한 단면적으로 한 종류의 이중 중합 레진 시멘트(Biscem,Bisco Inc.,Schaumburg,IL,USA)을 접착하고, 20초간 초기 광중합하였다. 이 후 특수 고안된 장치로부터 시편을 분리하여, 레진 시멘트의 4방향에서 각각 5초간 총 20초 추가 광중합을 실시하였다.

3) 전단결합강도 측정

제작된 모든 시편은 실온에서 1일간 보관 후, Universal testing machine(4465,Instron,Norwood,MA,USA)에서 1mm/min의 속도로 전단력을 가하여 결합강도를 측정하였다. 전단결합강도 측정 방법을 Fig. 1에 도식으로 표현하였다.

4) 파절면의 관찰

모든 시편의 파절면을 35배율 실체현미경하에서 관찰하여, 시멘트가 지르코니아 표면으로부터 깨끗이 탈락한 접착성 파절(adhesive failure), 레진 시멘트 내에서 파절이 일어난 응집성 파절(cohesive failure), 그리고 두 양상이 혼재한 혼합성 파절(mixed failure)으로 분류하였다. 각 파절 양상의 모습을 Fig. 2 에 도해하였다.

5) 통계분석

각 군의 전단결합강도 차이를 살펴보기 위하여, one-way ANOVA (SPSS statistics 20,IBM,USA) 분석법을 사용하였으며, tukey 사후검정

하였다.

Table 1. Materials used in this study

Material	Product name	Abbreviation	Composition	Manufacturer
Resin cement	Biscem	BC	Bis(hydroxyethyl-methacrylate) phosphate, Tetraethylene glycol-dimethacrylate,	Biscem, Bisco Inc, IL,USA
Primer	Zirconia Liner	ZL	4-META	SunMedical Co.Ltd. Moriyama, Japan
	Alloy Primer	AP	10-MDP, VBATDT	Kuraray Dental Inc. ,Kurashiki, Japan
	Universal Primer	UP	MAC-10,MTU-6	Tokuyama dental Corp.,Tokyo,Japan

4-META: 4-methacryloyloxyethyltrimellitate anhydride; 10-MDP:10-Methacryloyl-oxydecyl dihydrogen phosphate, VBATDT: 6-(4-vinylbenzyl-n-propyl) amino- 1,3,5-triazine-2,4-dithione; MAC-10: 11-Methacryloxyundecane-1,1- dicarbox- ylic acid; MTU-6: 6-methacryloyloxyhexyl-2-thiouracil-5-carboxylate

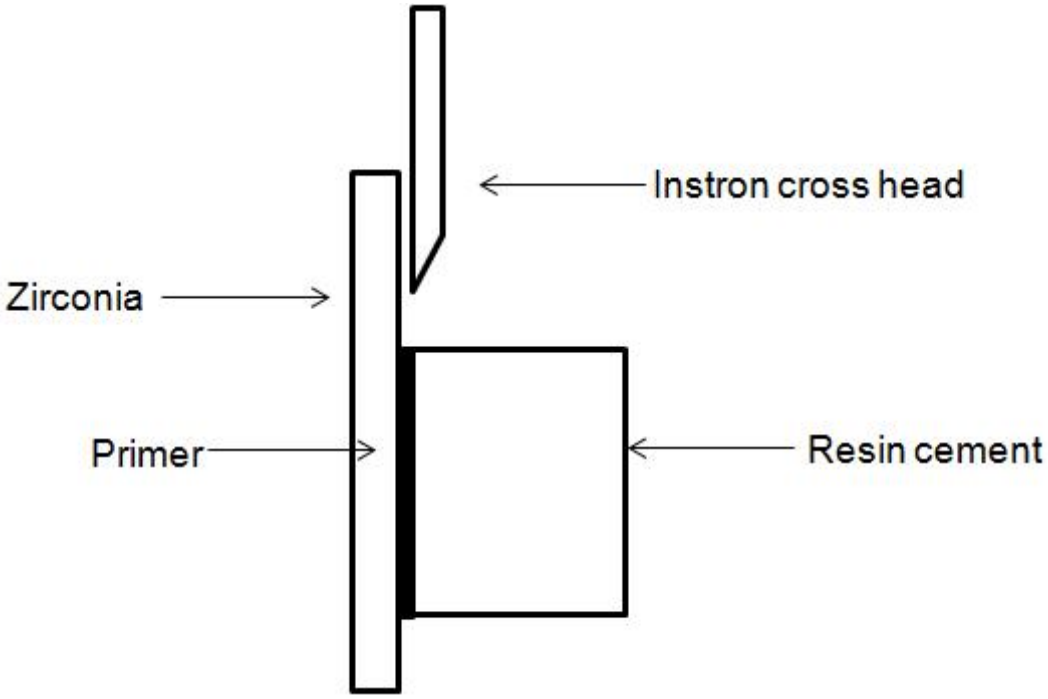

Fig.1. Schematic diagram of shear bond strength test

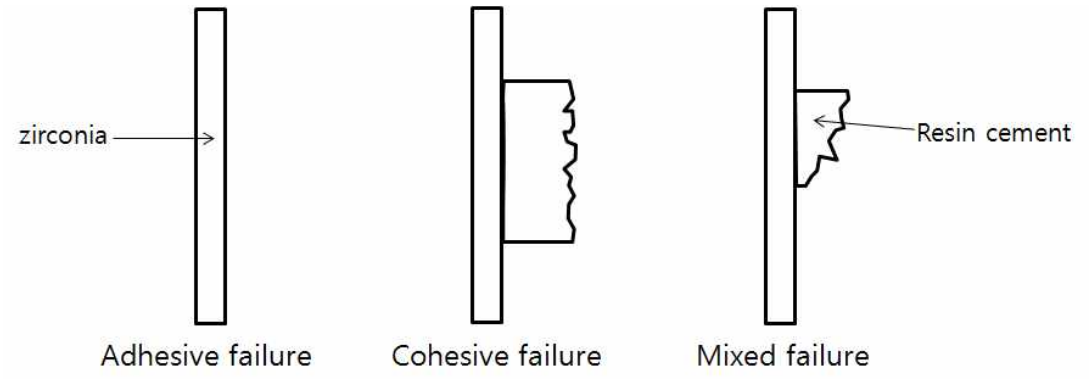

Fig.2. Schematic diagram of failure mode

결과

1. 전단결합강도

각 군들의 전단결합강도의 통계분석 결과를 Table 2 에 표시하였고, 도표로도 나타내었다(Fig. 3). One-way ANOVA 통계 분석 결과, 프라이머 사용한 군이 사용하지 않은 군보다 전단결합강도가 높았다($p<0.05$). 프라이머 사용 군들 중에서, ZL,UP가 AP보다 높은 전단결합강도를 보였다($p<0.05$).

2. 파절양상

각 군들의 파절양상 비율을 Table 3에 표시하였다. 프라이머를 사용하지 않은 군에서 80%의 접착성 파절비율을 보였으며, 응집성 파절양상은 관찰되지 않았다. ZL,AP,UP 처리군에서 각각 73%, 80%, 88% 의 응집성 및 혼합성 파절 양상을 보였으며, 응집성 파절양상의 비율은 ZL,UP 군에서 AP보다 높게 관찰되었다.

Fig.4에는 각 처리군의 파절 양상 현미경 사진 중 하나씩을 나타내었는데, 프라이머를 사용하지 않은 군의 경우, 그 군에서 가장 비율이 높은 접착성 파절 양상을 첨부하였고, AP 처리군의 경우, 그 군에서 가장 비율이 높은 혼합성 파절양상을 첨부하였으며, ZL과 UP 처리군의 경우, 다른 군에서는 관찰하기 힘들었지만 이 처리군에서 상대적으로 높은 비율을 보인 응집성 파절양상을 첨부하였다.

Table 2. Mean shear bond strength in each group

Group	Number	Mean (Mpa)	SD	Minimum (Mpa)	Maximum (Mpa)
Control	15	0.60	0.26	0.10	0.96
ZL	15	1.39	0.40	0.83	2.27
AP	15	1.03	0.30	0.42	1.57
UP	15	1.38	0.41	0.85	2.03

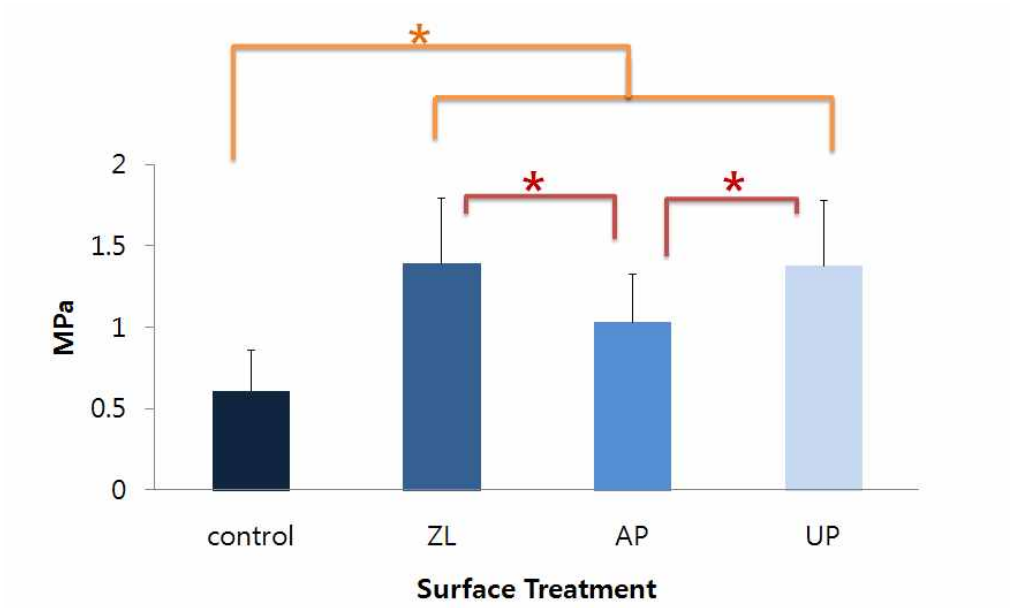

Fig.3. Mean Shear bond strength values of all experimental groups

Table 3. Proportional prevalence of fracture mode

Group	Number	Adhesive	Cohesive	Mixed
Control	15	12	0	3
ZL	15	4	3	8
AP	15	3	1	11
UP	15	2	3	10

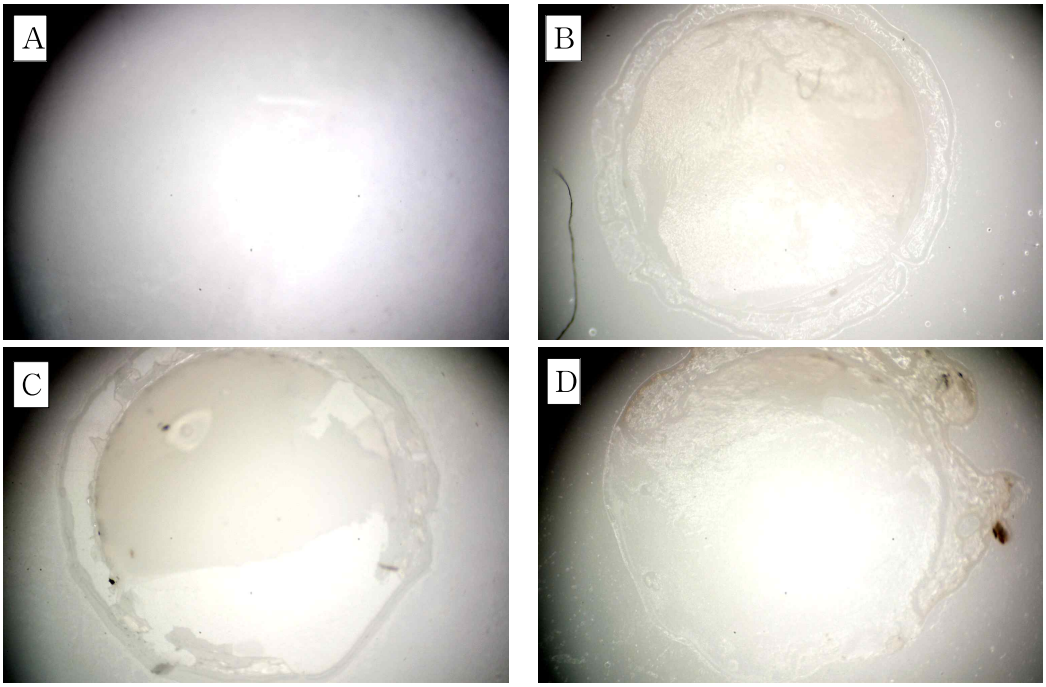

Fig. 4. Failure patterns of the groups (X35). A: Adhesive failure pattern of control group, B : Cohesive failure pattern of ZL group, C : Mixed failure pattern of AP group, D : Cohesive failure pattern of UP group

고찰

지르코니아의 접착을 위한 표면 처리방법은, 미세 요철 구조를 만드는 기계적 방법과, 표면 산화층과 공유결합을 형성시키는 화학적 방법으로 나누어 볼 수 있다. 현재 제시된 기계적 방법으로는 25~250 μm크기의 aluminum oxide 입자를 사용한 air-abrasion 이 대표적으로, 지르코니아 표면과 레진 시멘트 사이의 미세 기계적 결합력(micromechanical retention)을 증가시켜준다. 하지만 air-abrasion의 효과에 대해서는 긍정적, 부정적 견해들이 모두 존재한다. 혹자는 air abrasion이 지르코니아 상전이를 일으켜 압축표면을 (compressive layer) 형성하고, 이로 인해 굴곡강도를 더 증가시켜 준다고 주장한다. 하지만 혹자는 air- abrasion으로 인해 생긴 결함(flaw)이 오히려 이 압축표면을 손상시켜, 지르코니아의 장기안정성을 저하시킨다고 주장한다.[27]

또 다른 기계적 처리방법 중 하나인 Tribochemical silica coating은 지르코니아 표면에 silica particle을 입혀서, silane에 반응할 수 있게끔 만드는 방법이다. 하지만 지르코니아 표면의 강도 때문에 효과적인 silica coating이 어렵고, 장기적으로 siloxane bond의 가수분해 때문에 접착 안정성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.[15,21]

이렇게 접착을 위한 지르코니아 표면의 기계적 처리 방법은 지르코니아 자체의 물성 저하 우려가 존재하며, 그 처리방법 또한 복잡한 단점이 있다.

지르코니아 표면 산화층과 화학적으로 결합할 수 있는 기능성 단량체(functional monomer)들을 주성분으로 한 프라머이들이 지르코니아 표면 처리를 위한 방법으로 제시되고 있다. 그 중, 본 실험에서는 각각 10-MDP(AP) , 4-META(ZL), MAC-10(UP) 을 기능성 단량체로 가지는 프라이머를 사용하였으며, 접착 레진 시멘트로 bisphosphate 계열의 이중 중합 레진(Biscem,Bisco)을 사용하였다.

10-MDP는 많은 연구에서 효과적으로 지르코니아와 레진 시멘트 간의

결합을 증진시킨다고 입증되었다. Kitayama et al.은 10-MDP가 지르코니아-레진 시멘트 접착력의 증진에 가장 효과적인 성분 중 하나라고 하였다. Blatz et al. 은 Al_2O_3 로 air-abrasion 처리한 지르코니아 표면에 10-MDP를 적용하고, 레진 시멘트를 접착하였을 때 우수한 효과를 보였다고 보고하였다. 하지만 본 실험에서 AP(10-MDP)는 ZL(4-META)이나 UP(MTU-6) 보다 유의하게 낮은 전단결합강도를 보였다. Aboushelib et al. 은 10-MDP 함유 레진 시멘트와 air-abrasion이 함께 사용되었을 때 효과적으로 지르코니아-레진 시멘트 결합력을 증진시켰으며, 기계적 표면 처리 없이 10-MDP 함유 레진 시멘트를 사용하였을 경우 결합력 증진 효과가 없었다고 하였다. Tsuo et al. 의 실험에서 AP(10-MDP) + air abrasion 군에서 AP만 사용한 군에 비하여 유의미하게 높은 전단결합강도를 보였다. 본 실험에서는 지르코니아 표면의 기계적 처리 없이, 프라이머만 사용하였으므로, 기존의 연구들에서 보다 10-MDP의 효과가 적었으리라 생각해 볼 수 있다.

Derand et al. 에 따르면 4-META 함유 레진 시멘트(superbond C&B, Sun Medical)가 10-MDP 함유 레진 시멘트(Panavia21, Kuraray)보다 우수한 지르코니아 접착력을 보였다고 하였다. 본 실험에서는 4-META 함유 프라이머인 ZL을 실험에 사용하였으므로 정확히 일치하지는 않지만, 4-META가 10-MDP에 비하여 지르코니아 표면에 더 우수한 접착능력을 보인 본 실험의 결과를 뒷받침해줄 수 있다고 볼 수 있다.

AP가 나머지 두 프라이머보다 유의하게 낮은 전단 결합강도가 나온 또 다른 이유로 유일하게 single-bottle system을 사용하기 때문일 가능성이 있다. AP 는 10-MDP와 VBATDT (6-N-4-vinylbenzyl -propylamino-1,3,5-triazine 2,4-dithione), Acetone이 하나의 bottle에 담겨있다. VBATDT는 귀금속 표면에 친화력을 가지는 coupling agent로서, 지르코니아 표면 접착에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.[9] Ikemura et al. 에 따르면, single-bottle system이 silane coupling agent의 가수분해로 인해 보관시간에 따른 안정성 저하가 나타날 수 있다고

보고하였다. 그러므로, VBATDT가 하나의 bottle 안에 섞여있는 상황에서, 프라이머 장기안정성에 어떤 영향을 미치는지 추가적인 실험이 필요할 것으로 보인다.

파절양상 관찰 결과, 프라이머 사용군에서 응집 및 혼합 파절 양상 비율이 대조군에 비하여 높았으며, 이를 통해 프라이머가 지르코니아 표면에서 레진 시멘트와의 접착력을 효과적으로 증진시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한, ZL과 UP에서 AP 보다 응집성 파절 양상 비율이 높게 나온 것으로 보아, 파절 양상에 전달결합강도의 차이가 영향을 미친 것으로 생각해 볼 수 있겠다.

이번 실험을 통해, 기계적 표면 처리 없이 프라이머만 사용했을 경우, 10-MDP에 비하여 4-META 나 MAC-10이 지르코니아와 bisphosphate 계열 레진 시멘트 간의 결합력을 효과적으로 증진시킨다는 것을 알 수 있었다. 본 실험에 사용한 이중 중합 레진인 Biscem(Bisco)에는 지르코니아 산화층과 화학적 결합을 이룰 수 있는 기능기가 존재하지 않기 때문에, 본 실험을 통해 오직 프라이머의 성분별 효과만을 관찰하기에 용이하다고 할 수 있겠다. 하지만 본 실험에서 아쉬운 점으로, 지르코니아-레진 시멘트 간의 초기 결합력만을 평가하였다는 점을 들 수 있다.

추가적으로 sandblasting 처리를 하였을 경우, AP가 ZL이나 UP와 비슷한 수준의 접착강도를 보일지 실험해 볼 필요가 있을 것이다. 또한, two-bottle system을 적용한 10-MDP 함유 프라이머를 사용해 single-bottle과 유의한 차이가 있는지 실험해 볼 필요가 있을 것으로 보인다.

결론

본 연구는 지르코니아 표면과 화학적 결합이 가능한 프라이머들이 지르코니아-레진 시멘트 간 접착강도에 미치는 영향을 알아보고자 하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 프라이머 처리군이 표면 처리를 하지 않은 군보다 전단결합강도가 높았다 ($P<0.05$)
2. ZL, UP 처리군이 AP 처리군보다 전단결합강도가 높았다($p<0.05$)
3. 표면 처리를 하지 않은 군에서 접착성 파절 비율이 높았고, 프라이머 처리군에서 응집 및 혼합파절 비율이 높았다.
4. 프라이머 처리군 중 전단결합강도가 유의하게 높았던 ZL,UP 처리군에서 AP처리군보다 응집성 파절 비율이 높았다.

이를 통해, 지르코니아 표면 프라이머 처리는 레진 시멘트와의 접착력을 효과적으로 증진시킴을 알 수 있었다. 또한, AP같은 10-MDP 함유 프라이머를 지르코니아와 레진시멘트 간 접착에 사용할 경우, 단지 프라이머 처리만으로는 ZL, UP에 비하여 효과적으로 지르코니아-레진시멘트 결합력을 증진시키지 못한다는 것도 알 수 있었다. 마지막으로, single-bottle system의 프라이머보다는 two-bottle system의 프라이머를 사용하는 것이 지르코니아와 레진 시멘트 간 결합력을 증진시키는데 더 안정적이라는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. J Prosthet Dent. 2007 Nov;98(5):379-88.
2. Akgungor G, Sen D, Aydin M. Influence of different surface treatments on the short-term bond strength and durability between a zirconia post and a composite resin core material. J Prosthet Dent 2008;99:388-99.
3. 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 - 362.
4. Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. J Prosthet Dent. 2003 Mar;89(3):268-74.
5. De Souza GM, Silva NR, Paulillo LA, De Goes MF. Bond strength to high-crystalline content zirconia after different surface treatments. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2010 May;93(2):318-23.
6. Deepak Mehta, Rohit Shetty. Bonding to Zirconia: elucidatingtheconfusion. Int Dent SA, 2010 Mar;12(2):46-52
7. Dérand P, Dérand T. Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. Int J Prosthodont. 2000 Mar-Apr;13(2):131-5.
8. Di Francescantonio M, Oliveira MT, Daroz LG. Adhesive bonding of resin cements to cast titanium with adhesive primers. Braz Dent J. 2012;23(3):218-22.
9. Hansson O, Moberg LE. Evaluation of three silicoating methods for resin-bonded prostheses. Scand J Dent Res 1993;101:243-251.
10. Hee-Sun In, Jong-Il Park, Jong-In Choi. The study of shear bond strength of a self-adhesive resin luting cement to dentin. J Korean Acad Prosthodont. 2008 Oct;46(5):535-543
11. Heikkinen, Timo. Bonding of Composite Resin to Alumina and Zirconia Ceramics with Special Emphasis on Surface Conditioning and Use of Coupling Agents. 2011,SARJA-SER.D OSA - TOM. 965.
12. Hye-jin Shin, Chang-kyu Song, Se-Hee Park. Physical properties of different self-adhesive resin cements and their shear bond strength

on lithium disilicate ceramic and dentin. J Korean Acad Conserv Dent. 2009 May;34(3):184-191.
13. Ikemura K, Endo T, Kadoma Y. A review of the developments of multi-purpose primers and adhesives comprising novel dithiooctanoatemonomers and phosphonicacidmonomers. Dent MaterJ.2012 Feb3;31(1):1-25.
14. Jack D. Griffin Jr, Byoung In Suh,Liang Chen. Surface Treatments for Zirconia Bonding: A ClinicalPerspective. Canadian Journal of Restorative Dentistry and Prosthodontics. 2010:23-29
15. Jung-Hang Lee, Hyeong-Seob Kim, Ahran Pae. Influence of sandblasting and primer on shear bond strength of resin cement to zirconia. J Korean Acad Prosthodont. 2011 Jan;49(1):49-56.
16. Ji-Hye Kim, Jae-min Seo, Seung-Geun Ahn. The effect of surface treatment conditioning on shear bond strength between zirconia and dental resin cements. J Korean Acad Prosthodont. 2013 Apr 51(2):73-81.
17. Kitayama S, Nikaido T, Takahashi R, Zhu L, Ikeda M, Foxton RM, Sadr A, Tagami J. Effect of primer treatment on bonding of resin cements to zirconia ceramic. DentMater2010;26:426-432.
18. Liang Chen, Byoung I. Suh. Bonding of Resin Materials to All-Ceramics: A Review. Curr. Res. Dent., 3: 7-17.
19. Matinlinna JP, Heikkinen T, Ozcan M, Lassila LV, Vallittu PK. Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. Dent Mater 2006;22:824-31.
20. Palacios RP, Johnson GH, Phillips KM. Retention of zirconium oxide ceramic crowns with three types of cement. J Prosthet Dent. 2006 Aug;96(2):104-14.
21. Papanagiotou HP, Morgano SM,Giordano RA and Pober R. In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. J Prosthet Dent, 2006; 96:154-164.
22 Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. Biomaterials,1999;20:1-25.
23 Shahin R, Kern M. Effect of air-abrasion on the retention of zirconia ceramic crowns luted with different cements before and after artificial aging. Dent Mater. 2010 Sep;26(9):922-8.

24 Taira Y, Kamada K, Atsuta M. Effects of primers containing thiouracil and phosphate monomers on bonding of resin to Ag-Pd-Au alloy. Dent Mater J. 2008 Jan;27(1):69-74.
25 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 Dec;25(4):669-74.
26 Wegner SM, Kern M. Long-term resin bond strength to zirconia ceramic. J Adhes Dent 2000;2:139-47.
27 Zhang Y,Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 2004; 71:381 386.

Abstract

Effect of primer on bonding between resin cement and zirconia ceramic

Kang Seok-Hyung

Department of Dentistry

School of Dentistry

Seoul National University

1.Purpose

Recently the development of adhesive primers on stable bonding between zirconia and resin cement has been on the increase. The bond strength of zirconia-resin cement can be effectively increased with the treatment of primer composed of the adhesive monomer that can chemically bond with the oxide layer, which forms on the surface of zirconia. 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (10-MDP) that contains phosphate ester and acidic monomer 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride(4-META) have been suggested as monomers that can form chemical bond with the surface oxide layer of zirconia. Also, these suggested monomers have proved to be effective zirconia surface treatment for bonding to resin cement.

The purpose of this study is to evaluate the effects of primer treatment on the bond strength of Zirconia-resin cement by using

three different kinds of primers on the market.

2. Method

Zirconia blocks were prepared into 60 disk-shaped specimens by using a diamond saw. specimens were divided into four different groups: first three groups were treated with zirconiaLiner(Sun Medical Co.,Ltd.,Furutaka-cho,Moriyama,Shiga,Japan), Alloy primer(Kuraray Noritake Dental Inc.,Sakaju,Kurashiki,Okayama,Japan), and Universal primer(Tokuyama dental Corp.,Taitou,Taitou-ku,Tokyo,Japan) respectively. The last group was the control with no surface treatment. Dual cured resin cement(Biscem,Bisco Inc.,Schaumburg,IL,USA) was luted to each group of specimens. And then, shear bond strengths were measured by universal tesing machine. The significance of the result was statistically analyzed by one-way ANOVA and Tukey test. The failure sites in each group were inspected under a magnifier.

3. Results.

Mean shear bond strength were 0.60, 1.39, 1.03, 1.38 MPa for control, Zirconia Liner(ZL), Alloy primer(AP), Universal primer(UP), respectively. Groups with application of each of the three primers showed significantly higher shear bond strength compared to the control group ($p<0.05$). Among the three groups with the treatment, ZL and UP showed significantly higher shear bond strength than AP ($p<0.05$), and there were no significant differences in mean shear bond strength between ZL and UP ($p<0.05$).

While the most specimens of control groups showed adhesive failure(80%), the most specimens of three primer-treated groups

showed cohesive or mixed failure(80%).

keywords : Zirconia, Primer, Shear Bond Strength, resin Cement
Student Number : 2010-22426