

金屬 Bracket의 化學的 再生處理 方法에 關한 研究

朝鮮大學校 齒科大學 矯正學校室

方常容 · 李東柱

I. 緒 論

Buonocore(1955)¹⁵⁾가 1955年 酸腐蝕術을 紹介하고 10年後에 Newman(1965)³²⁾이 齒牙와 矯正用 bracket을 酸腐蝕術과 epoxy resin을 利用하여 直接接着을 試圖한 以來로 齒牙面에 bracket을 直接附着하는 方法은 band를 裝着하는 것 보다는 長點들이 많아서 이 術式과 材料에 對하여 많은 研究가 있어왔다.^{1,2,10,12,13,16,20,24,26,28,27,29,33,37,40)} 그리고 最近에는 直接接着用 金屬 bracket의 使用增加와 더불어 經濟的인 理由로 이 附着物의 再使用을 爲한 方法들이 開發되어 왔다.

再生過程의 主된 目標은 微細한 bracket의 構造에 주지 않고 또한 bracket slot幅徑의 變化없이 bracket으로부터 接着劑를 完全히 除去하는 것이다³¹⁾. 商業的인 方法으로는 bracket에 450°C로 熱을 加하여 接着劑를 燒却하여 除去하고 이때 生成된 酸化물을 없애기 爲하여 電解研磨을 하는 方法(Esmadent)¹⁹⁾과 100°C 以下에서 solvent stripping을 하고 그 다음 250°C로 熱處理後에 짧은 電解研磨을 하는 方法이 있다(Orthocycle)³⁴⁾

비록 이들 再生會社들은 再生後에 bracket에 變化가 無다고는 하지만 여러 研究에서는 bracket에 對한 影響을 報告하였다. 特히 再生會社들의 再生方法중에서 重要한 要素는 接

着劑의 燒却을 爲한 熱의 使用과 熱處理後에 生成된 不純物을 除去하기 爲한 電解研磨이다. 接着劑를 燒却하기 爲해 bracket에 加해지는 溫度는 金屬의 物理的 性質에 影響을 미친다.^{4,5,8)} Buchman(1980)¹⁴⁾은 Esmadent 會社法으로 處理한 再生 bracket에서 腐蝕抵抗과 強度의 減少와 關聯된 金屬의 微細構造의 變化가 있었다고 報告하였고 Chapman(1979)¹⁷⁾과朴(1985)等³⁾은 熱處理와 電解研磨가 bracket slot幅徑에 影響을 주어서 效果的인 torque를 떨어 뜨린다고 하였다. 그리고 Mascia(1942)³¹⁾와 Wheeler(1982)⁴¹⁾ 등은 再生 bracket을 使用時 接着強度의 減少가 나타난다고 하였다.

bracket의 附着을 爲해 利用되는 矯正用 接着劑는 me thylmethacrylate monomer와 ultrafine powder로 構成된 acrylic resin과 變形된 epoxy resin으로 構成된 diacrylate resin으로 區分되어 있다. 이 合成樹脂의 基本的인 差異는 acrylic resin은 2次元 構造로 重合된 高分子物質이고 diacrylate resin은 架橋重合을 한 3次元의인 構造로 된 高分子物質이다³⁶⁾.

一般的인 高分子物質의 特徵은 溶劑에 의해 溶解가 되지않고 膨潤이 된다는 것이다. 2次元 構造를 지닌 線形高分子物質은 特定溶劑에 無限膨潤이 되어 溶液이 되는 境遇가 있으나 架橋重合을 한 高分子物質은 溶劑에 의해서 限界膨潤이 일어난다⁷⁾.

最近에는 合成樹脂의 物理的인 性質때문에 矯正用 接着劑로 diacrylate resin을 주로 使用하고 있으며 特히 金屬 bracket은 wire gauze, foil mesh와 perforated base plate等과 같은 undercut를 bracket를 bracket base 部位에 形成하여 機械的인 維持力을 얻고 있으므로²³⁾, 이 矯正用接着劑를 쉽게 膨潤시킬 수 있는 溶劑로 한번 使用한 bracket을 處理하면 接着劑를 燒却하지 않고 除去할 수 있고, 또한 電解研磨도 必要없으므로 物理的인 變化가 없는 再生 bracket을 使用할 수 있을 것이다. 그러나 直接接着用 bracket의 使用量이 매년 增加됨에도 불구하고, bracket 再生에 關한 研究는 거의 熱處理에 依存한 것이 대부분이었다. 이에 著者는 化學的 方法으로 bracket에서 接着劑를 쉽게 除去할 수 있는 方法과 이 方法이 bracket에 미치는 影響에 對하여 研究한 結果, 다소의 知見을 얻었기에 報告하는 바이다.

II. 實驗材料 및 方法

A. 實驗材料 및 試藥

diacrylate resin系統의 自家重合樹脂인 Monolok^{*1}과 Concise^{*2,11,23)}를 利用하는 debonding된 bracket을 使用하였고 試藥으로는 Table I에서 보는 것과 같이 30여 가지를 利用하였다.

B. 實驗方法

debonding된 bracket을 3 cc의 試藥이 담긴 試驗管에 넣고 bracket에 어떠한 物理的인 힘을 加하지 않기 爲해서 常溫에서 24時間을 放置한 後에 接着劑의 變化를 觀察하였다.

24時間이 지난 後에 接着劑를 가장 많이 膨潤시키는 溶劑에서 接着劑를 가장 깨끗하게 除去할 수 있는 時間을 찾기 爲해서 24時間의 時間差를 두고 溶劑를 새로 交換하여 放置한 다음에 溶劑를 除去하고 蒸溜水로 충분히 洗滌後에 空氣噴財로 bracket을 乾燥한 後에

bracket base內의 不純物과 接着劑의 殘存여부를 觀察하기 爲해 實體顯微鏡(S_z-T_r, Olympus Tokyo, Japan)으로 bracket base를 檢査하였다.

溶劑에 의한 bracket表面의 影響을 觀察하기 爲하여 走査電子顯微鏡(SuperIII_A, ISI International Scientific Instruments, Japan)으로 檢査하였다.

化學處理한 bracket과 熱處理에 의한 再生 bracket을 比較하기 爲하여 朴(1985)⁹⁾의 方法대로 bracket을 350°C의 電氣爐에서 1時間 加熱後에 15秒間 sand blaster를 利用하여 inorganic filler를 除去하고 그후 30秒間 電解研磨를 하여서 實體顯微鏡과 走査電子顯微鏡으로 base와 表面을 觀察하였다.

Table 1. The Reaction According to Various Solvents.

MONOSOLVENT	
chloroform	n-hexane
petroleum ether	acrylo nitrile
pyridine	buthyl alcohol*
dimethylformamide	5-amino-1-pentanol
dioxane ^c	sulfuric acid [#] (assays 95%)
methanol	n-heptane
ethanol ^c	n-octyl alcohol
toluene	salicyl aldehyde
dichloroethane	1, 1, 1 trichloroethane
dimethylsulfuroxide	triphenyl phosphite*
acetone ^c	tetrahydrofuran
ethanolamine	benzoyl chloride
3-amino-1-propanol	cyclo hexanone
benzene	1, 5 dibromopentane*

c : gradually swelled	# : pectfect swelled
* : partially swelled	the others: nonsolvent

COSOLVENT	
dimethylformamide	+ dioxane
acetone	+ ethanol
acetone	+ dimethylformamide
buthyl alcohol	+ acetone
triphenyl phosphite	+ bothyl alcohol

All partially swelled

* 1 Mono-Lok (R.M.Co.) * 2 Concise(3M Co.)

III. 實驗結果

여러가지 試藥에 對한 接着劑의 反應은 Table I에 나타나 있다. dimethylformamide, dioxane, ethanol, 그리고 acetone 등에는 肉眼으로 觀察할 수 있을 정도로 약간 膨潤되었으며 buthyl alcohol, tripheny phosphite, 그리고 1.5dibromopentane等에는 進行된 부분적인 膨潤이 보였으며 이들 反應이 있는 單一溶劑를 混合하여 反應시켰을 때에도 單一溶劑에 處理했을 때의 反應정도만 보였다. 그러나 95% 黃酸에서는 Monolok®과 Concise® 등이 모두 膨潤이 가장 잘 일어났다.

95% 黃酸으로 bracket을 48時間동안 處理하

였을 때 bracket과 接着劑가 떨어지기는 하였으나 bracket에 餘分の 接着劑가 남아 있었다. 그러나 이 黃酸으로 bracket을 72時間동안 處理時에 接着劑는 거의 다 bracket에서 除去되었으나, 한번에 72時間동안 放置한 것보다는 24時間마다 黃酸을 交換해 주었을 때에 bracket base에서 接착제가 完璧하게 除去되었다(Figure 1). 그러나 bracket을 熱處理하여 再生한 境遇에는 bracket base中央部位에 接着劑가 남아 있었다(Figure 2).

bracket再生方法이 bracket表面에 미치는 影響을 볼 수 있는 走査電子顯微鏡所見은 화학적처리를 한 bracket에서는 走査處理前의 bracket表面과 똑같은 매끄러운 所見을 보이나 熱處理한 bracket表面은 거칠은 表面狀態를 보인다(Figure 3, 4, 5).

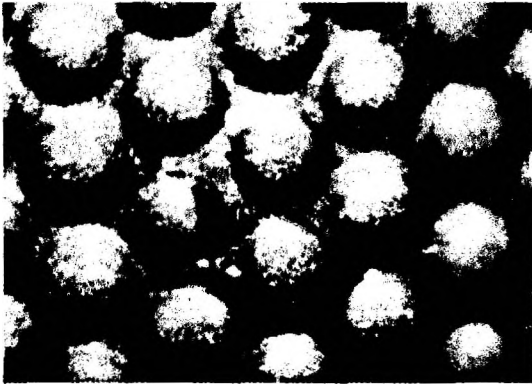


Fig. 1. Photograph in chemical recycling bracket base (Steromicroscope 10X)

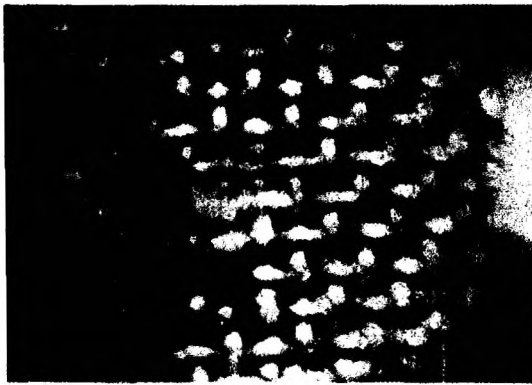


Fig. 2. Photograph in thermal recycling bracket base (Steromicroscope 10X)



Fig. 3. Photograph in debonded bracket surface (SEM X500)

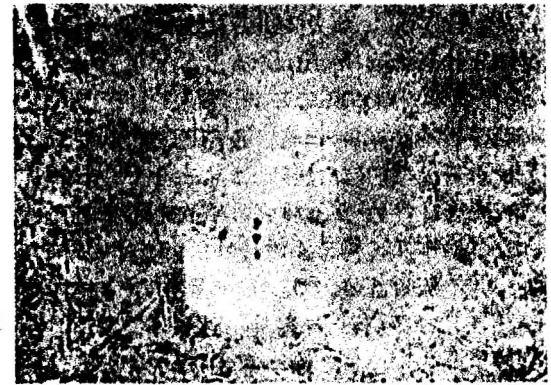


Fig. 4. Photograph in chemical recycling bracket surface (SEM X500)

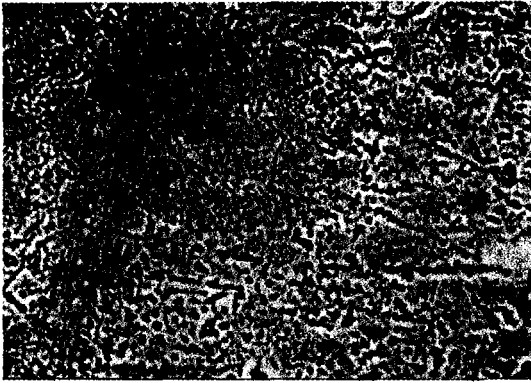


Fig. 5. Photograph in thermal recycling bracket surface (SEM X500)

IV. 總括 및 考察

齒牙에 直接附着되는 矯正用 bracket은 plastic bracket, plastic bracket with metal-reinforcing endoskeleton, metal bracket, 그리고 ceramic bracket 등으로 大別된다. plastic bracket은 接着劑와 分子結合으로 接着強度를 지나나 그 結合이 不規則하며 bracket 自體의 強度와 硬度가 낮고 쉽게 變色이 되므로 使用이 制限되며 ceramic bracket은 金屬bracket처럼 機械的인 結合으로 接着劑와 結合되나 부피가 크고 깨어지기 쉽다. 金屬base가 가장 確固한 結合을 하므로 널리 使用되고 있으나, base의 形態, wire size와 spot welds size 등과 같은 要素에 많은 影響을 받고 있다^{16,18,24,27,29,39}.

대부분의 金屬 bracket과 base는 American Iron and steel Institute(A.I.S.I)의 Type 304, 302 스테인레스鋼으로 만들어 진다^{22,30,35}. 이 鋼은 18~20%의 크롬, 8~10%의 니켈, 그리고 少量의 망간과 矽砂 그리고 0.1%미만의 炭素를 含有하는 오스테나이트系統의 스테인레스鋼이다^{9,22,35}. 이 오스테나이트系統의 스테인레스鋼은 表層부에 크롬이 크롬산화膜의 不動態를 形成하여서 녹슬지 않는 性質을 갖는다^{6,22,35}. 또한 이 鋼은 550°C~850°C로 加熱되면 結晶粒界의 炭素는 크롬과 作用하여 炭素크롬의 析出物을 形成하게 되어 結晶粒界腐蝕에

對하여 銳敏해 진다^{4,5,8}. 그러나 熱硬化性樹脂인 acrylic resin을 燒却하여 除去할 境遇에는 이 resin은 770°C 주위에서 完全한 熱分解가 일어난다². 그러므로 朴(1985)³⁾과 Esmadent 會社¹⁹⁾ 등에서는 金屬의 物理的性質의 變化를 防止하기 爲해서 350°C와 450°C로 接着劑를 燒却하나 接着劑를 完全히 除去 할 수가 없어서 電解研磨를 施行하였다.

電解研磨는 熱處理後 金屬表面에 있는 不純物, 殘留物 등을 除去할 뿐만 아니라 크롬酸化膜의 不動態形成을 誘導하여 金屬을 保護하는 作用을 한다. 그러나 이 電解研磨는 金屬을 같이 除去하므로 짧은 時間동안 處理를 한다^{5,21,22}. 電解研磨時 電流密度의 差異에 의해서 가장자리와 突出部の 金屬이 가장 影響을 많이 받고 中央部는 影響을 받지 못하므로²², 中央部の 不純物 등은 完全하게 除去되지 않는다. 朴(1985)³⁾의 方法으로 處理한 bracket base에서 不純物이 남아 있는 것을 보여준다 (Figure 2).

朴(1985)³⁾과 Wheeler(1982)⁴⁾ 등은 熱處理한 bracket의 接着強度가 減少하는 原因이 殘在된 不純物들에 의한 것이라고 하였다. 또한 Mascia(1982)³²⁾는 電解研磨時의 金屬損失에 의하여 再生 bracket의 接着強度가 떨어진다 고 主張하였다. 그리고 Chapman(1979)¹⁹⁾은 Esmadent 會社法으로 處理時 再生하는 횟수가 增加함에 따라 bracket slot幅徑이 增加한다고 報告하였다. 그러나 여기 化學處理한 bracket base에서는 接着劑가 完全히 除去됨을 볼 수 있고 電解研磨를 하지 않았기 때문에 接着強度와 slot幅徑의 變化가 없을 것으로 思料된다.

bracket에 주로 쓰이는 304와 302 type의 스테인레스鋼은 室酸과 같은 酸化性 酸에는 매우 強한 耐蝕性을 지닌다⁹. 特히 化學的 處理方法에 使用된 黃酸도 酸化性 酸이므로³⁸ bracket表面에 별다른 影響을 주지 않을 것이다. 이것은 Fig. 4, 5의 走査電子顯微鏡所見에서 熱處理를 한 bracket表面은 거칠은 반면에 化學的 處理를 한bracket表面은 異狀이 없는 것이 이 事實을 뒷받침 해준다. 그러나 만약에 黃酸處理時에 물이 들어가서 黃酸이 稀釋

되던 黃酸의 酸化能이 增加되어서³⁸⁾ 金屬에 影響을 줄 수 있고 黃酸은 強酸이기 때문에 黃酸으로 處理時 매우 細心한 注意를 要한다.

本 研究는 bracket base에서 接着劑의 化學的 處理에 對하여 研究하였으나 계속적으로 化學的 處理된 bracket의 接着强度和 slot幅徑의 變化 그리고 口腔內에서 化學的으로 處理된 金屬 bracket의 腐蝕에 對한 저항성에 關하여 長期的인 研究가 必要하다고 思料된다.

V. 結 論

現在 矯正用 金屬 bracket은 經濟的인 理由로 여러가지 方法으로 再生을 하고 있지만, 이런 再生方法等은 bracket slot 幅徑과 接着强度에 많은 影響을 주고 있다. 이에 bracket에 影響을 주지 않는 化學的 處理方法을 위해 한 번 使用된 bracket을 30여가지 溶劑로 處理하여 金屬表面을 實體顯微鏡(Sz-Tr, Olympus Tokyo, Japan)과 走査電子顯微鏡(Super III_A, ISI International Scientific Instruments, Japan)으로 觀察하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 熱硬化性樹脂 接着劑인 Monolok[®]는 Concise[®]는 alcohol系의 溶劑에 多少 膨潤되었으나 95%黃酸에서 가장 큰 膨潤狀態를 보였다.

2. 95% 黃酸으로 處理時 72時間 계속 放置하는것 보다는 24時間 간격으로 黃酸을 交換해 주면서 72時間 處理時 더욱 완벽하게 接着劑가 除去되었다.

3. 化學處理된 金屬 brack을 走査電子顯微鏡으로 觀察한 結果 表面에 變化는 보이지 않았다.

참 고 문 헌

- 權五源：“矯正用 接着劑의 引張强度”. 「大韓齒科矯正學會誌」, 第12卷, 第1號: 15-20, 1982.
- 權五源：“Eirect bonding bracket의 引張强度”. 「大韓齒科矯正學會誌」, 第12卷, 第2號: 139:144, 1982.
- 朴昌基：“熱處理한 再生金屬 bracket의 引張强度和 物理的 變化에 關한 研究”. 「大韓齒科矯正學會誌」, 第15卷, 第2號: 261-269, 1985.
- 社團法人 大韓金屬學會編:「鐵鋼材料」. 서울, 1981, 탐出版社, pp.174-178.
- 梁勳永, 金水泳:「金屬材料學」. 改定版, 서울, 1979, 文運堂, pp.96-111, 114-143, 188-228, 232-281.
- 廉熙澤:「金屬表面處理」. 改訂版, 서울, 1979, 文運堂, pp. 157-159.
- 尹能民:「溶劑포켓북」. 서울, 1979, 大光書林, pp. 23-25.
- 尹秉河, 金大龍:「金屬의 腐蝕과 防蝕概論」. 서울, 1979, 螢雪出版社, pp.54-65, 126-127.
- 韓國 綜合特殊鋼 株式會社編:「特殊鋼」. 서울, 1978, pp.191-218.
- Alexandre, P., Young, J., Sandrik, J.L., and Bowman, D.: “Bonding strength of three orthodontic adhesives”, Am. J. Orthod., 79:653-660, 1981.
- Altuna, G., and Freeman, E.: “The reaction of skin to primers used in the “single-step” bonding system,” Am. J. Orthod., 91: 105-110, 1987.
- Artun, J., and Zachrisson, B.: “Improving the handling properties of a composite resin for direct bonding”, Am. J. Orthod., 81:269-276, 1982.
- Brobakken, B.O., and Zachrisson, B.U.: “Abrasive wear of bonding adhesives: Studies during treatment and after bracket removal”, Am. J. Orthod., 79:134-147, 1981.
- Buchman, D.J.L.: “Effects of recycling of metallic direct-bond orthodontic brackcets”, Am. J. Orthod., 77:654-668, 1980.

5. Buonocore, M.G.: "A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces", *J. Dent. Res.*, 34:849-853, 1955.
6. Buzzita, V.A.J., Hallgren, S.E., and Powers, J.M.: "Bonding strength of orthodontic direct-bonding cement-bracket system as studied in vitro", *Am. J. Orthod.*, 81:87-92, 1982.
7. Chapman, P.L.: "Recycling the orthodontic bonded bracket", M.S. Thesis, Indiana University School of Dentistry, 1979.
8. Dickinson, P.T., and Powers, T.M.: "Evaluation of fourteen direct-bonding orthodontic bases", *Am. J. Orthod.*, 78:630-639, 1980.
9. Esmadent, "BIG JAME" bracket reconditioner-polisher E3762, Esma Chemicals, Inc. P.O. Box 162. Highland Park, IL 60035 U.S.A., *Am. J. Orthod.*, 92:221, 1987.
10. Faust, J.B., Grego, G.N., and Powers, J.M.: "Penetration coefficient, tensile strength, and bond strength of thirteen direct bonding orthodontic cements", *Am. J. Orthod.*, 73:512-525, 1978.
11. Futterman, M.J.: "Electrolytic stainless steel polisher" *Am. J. Orthod.*, 28:652-654, 1942.
12. Gaston, N.G.: "Chrom alloy in orthodontics", *Am. J. Orthod.*, 37:779-796, 1951.
13. Graber, T.M., and Swain, B.F.: *Orthodontic current principles and techniques* St. Louis, 1985. C.V. Mosby Company, pp. 499-501, 513.
14. Jassem, H.A., Retief, D.H., and Jamison, H.C.: "Tensile and shear strengths of bonded and rebonded orthodontic attachments", *Am. J. Orthod.*, 79:661-668, 1981.
15. Johnson, W.T., Hembree, J.H., and Weber, F.M.: "Shear strength of orthodontic direct-bonding adhesives", *Am. J. Orthod.*, 70:559-556, 1976.
26. Khowassah, M.A., Bishara, S.E., Francis, T.C., and Henderson, W.: "Effect of temperature and humidity on the adhesive strength of orthodontic direct bonding materials", *J. Dent. Res.*, 54:146-151, 1975.
27. Lopez, J.I.: "Retentive shear strengths of various bonding attachment bases", *Am. J. Orthod.*, 77:669-678, 1980.
28. MacLeod, N.: "Quantitative analysis by pyrolysis gas chromatography of thermosetting acrylic resins used in automotive enamels", *Chromatographia*, 5:516, 1972.
29. Majer, R., and Smith, D.C.: "Variables influencing the strength of metal orthodontic bracket bases", *Am. J. Orthod.*, 79:20-34, 1981.
30. Majer, R., and Smith, D.C.: "Corrosion of orthodontic bracket bases", *Am. J. Orthod.*, 81:43-48, 1982.
31. Mascia, V.E., and Chen, S.R.: "Shearing strength of recycled direct-bonded bracket", *Am. J. Orthod.*, 82:211-216, 1982.
32. Newman, G.V.: "Epoxy adhesives for orthodontic attachments: Progress report", *Am. J. Orthod.*, 50:901-912, 1965.
33. Newman, G.V.: "A posttreatment survey of direct bonding of metal brackets", *Am. J. Orthod.*, 74:197-206, 1978.
34. Orthod-cycle company, 1231 Ross Ave., St. Louis, Mo.: *Product information materials*, 1987.
35. Phillips, R.W.: *Skinner's science of dental materials*, ed. 7, Philadelphia, 1973.
36. Reynolds, I.R.: "A review of direct orthodontic bonding", *Br. J. Orthod.*, 2:171, 1975.
37. Retief, D.H., Dreyer, C.J., and Gavron, G.:

- "The direct bonding of orthodontic attachments by means of an epoxy resin adhesive", *Am. J. Orthod.*, 58:21-40, 1970.
38. Sienko, M.J., and Plane, R.A.: **CHEMICAL PRINCIPLES and PROPERTIES**, ed. 2, Tokyo, 1974, McGraw-Hill Kogakusha, Ltd. pp. 134-139.
39. Sheykhoslam, Z., and Brandt, S.: "Some factors affecting the bonding of orthodontic attachments to tooth surface", *J. Cli. Orthod.*, 11:734-743, 1977.
40. Thanos, L.E., Munholl, T., and Caputo, A.A.: "Adhesion of mesh-base direct-bonding brackets", *Am. J. Orthod.*, 75:421-430, 1979.
41. Wheeler, J.J., and Ackerman, R.J.: "Bond strength of thermally recycled metal brackets", *Am. J. Orthod.*, 83:181-186, 1983.

– ABSTRACT –

A STUDY ON THE CHEMICAL RECYCLING METHOD OF METAL BRACKET

Bang Sang-Yong, Lee Dong-Joo

Department of Dentistry, Graduate School, Chosun University

Metal brackets were recycled by variable methods for economic reason. Such recycling methods had a great effect on bracket slot width and bonding strength. Therefore, the recycling methods that don't change the properties of original bracket were suggested.

In this study, debonded brackets were recycled with 30 kinds of solvents and bracket surfaces were examined by S.E.M. (Super IIIA, ISI International Scientific Instruments, Japan) and Stereo Microscope (Sz-Tr, Olympus Tokyo, Japan) methods.

The following results were obtained.

1. Thermosetting resin adhesives (eq. Monolok[®], Concise[®]) were swelled most in sulfuric acid (assays 95%) and slightly in alcohol groups.
2. The solvent was exchanged every 24 hours during the brackets were recycled with sulfuric acid (assays 95%). As the passage of time, the adhesives were removed more clearly, and after 72 hours adhesives were nearly detached from bracket bases.
3. Chemical recycled metal bracket surface showed no irregular structure by S.E.M. method.