

Vinyloligosilsesquioxane 함유 의치상용 아크릴릭 레진의 마모 저항성

연세대학교 치과대학 보철학교실

박 란 · 심준성 · 한동후

I. 서 론

아크릴릭 레진의 일종인 폴리메틸메타크릴레이트(poly(methylmethacrylate), PMMA)는 1930년대 치과에 처음 소개되었고 1940년대 이후 의치상의 95%가 메틸메타크릴레이트(methylmethacrylate, MMA) 중합체(polymer)와 공중합체(copolymer)로 제작되고 있다.¹⁾

PMMA는 이전에 사용되던 고무재료에 비하여 심미적이고 고도의 연마 활택이 가능하며 제작과 수리가 간편한 장점이 있다. 그러나 낮은 열전도율, 금속 의치상에 비하여 낮은 강도, 마모 저항성과 가열 소독이 불가능하다는 단점 외에도 중합수축의 발생과 의치 사용 중 발생하는 의치상의 파절이 가장 큰 문제점으로 지적되어 왔다. 특히 중합시 발생하는 수축은 의치의 고경을 변화시키고, 교합, 의치의 적합도 등이 정확성을 저하시킨다.²⁾

레진 단량체는 중합 중 21% 수축한다고 알려져 있고 단량체가 전체 부피의 25%를 차지하므로 중합체 수축이 없다고 가정한다면 전체 부피 수축은 5% 정도이다.³⁾ Woelfel²⁾에 따르면 선수축량은 0.4-0.6%라고 하였다.

수축은 의치상의 두께와 위치에 따라 달라지고 특히 구개후방 변연에서 두드러져 의치의 유지와 안정에 문제를 일으킨다.⁴⁾ 레진의 중합수축, 중합되는 레진과 몰드의 열수축을 차이, deflasking 시의 응력완화로 인하여 의치상은 변형된다. 중합 방법에 상관

없이 중합된 의치의 내면과 치아의 위치는 3차원적으로 바뀌게 된다. 레진의 수분 흡수와 용해, warpage 등으로 인해 완성 후에도 의치상은 변형된다. 이렇게 3차원적으로 바뀐 의치의 내면과 치아는 의치 사용 중에 지속적으로 하부 지지 조직에 유해한 영향을 주게 된다.⁵⁾

지난 수십 년간 중합이 간편하고 우수한 물리적 성질과 체적 안정성을 갖는 의치상 레진을 위한 연구로 다양한 의치상 재료와 성형법, 중합방법이 개발되었다.

강도가 충분하고 중합 수축량이 적은 의치상 재료의 개발을 위해 PMMA의 대체물질 개발과 PMMA의 물리적 성질을 향상시키기 위한 노력이 시도되었다.

PMMA의 대체물질로 폴리아마이드(polyamides), 에폭시 레진(epoxy resin), 폴리스티렌(polystyrene), 비닐아크릴레이트(vinylacrylic), 폴리카보네이트(polycarbonate) 등이 개발되었으나 아직 만족스러운 결과를 보이고 있지 않다.⁶⁾

의치상용 아크릴릭 레진의 물리적 성질을 향상시키기 위해 주로 2가지 방법이 시도되었다. 첫째는 rubber graft polymer의 첨가와 같이 PMMA의 화학적 구조를 변화시키는 것이고, 둘째는 carbon fiber, glass fiber 같은 재료를 첨가하여 PMMA를 강화시키는 것이다.⁶⁻¹⁰⁾ Jagger 등¹¹⁾에 의하면 rubber를 중합체에 첨가하는 방법이 PMMA와 rubber의 네트워크를 구성하여 물리적 성질을 향상시키는 성공적인 방법으로 널리 받아들여지지만 가격이 비싼 것이 단점으

※ 본 연구는 보건의료기술 개발사업(HMP-99-E-10-0003)의 일환으로 이루어졌음.

로 지적된다. Carbon fiber이 glass fiber을 이용하여 물리적 성질을 강화하는 방법이 제기되었으나 아직 만족스러운 결과를 보여주지는 못하고 있다.⁶⁻⁹⁾

중합 수축을 감소시키기 위해 다양한 의치상 성형법이 연구되어왔다. 의치상 성형법으로는 가압 성형법(compression molding technique), 주입 성형법(injection molding technique) 및 지속적 가압주사식 성형법(continuous-pressure injection technique) 등이 있다.^{3,12)}

가압 성형법은 중합체와 단량체를 혼합하여 병상기가 되면 의치함에 가압 전입 후 일정한 온도의 수조 속에서 중합시키는 방법으로 의치상 성형법 중 가장 널리 사용되고 있다. 이러한 가압 성형법은 아크릴릭 레진의 중합 수축과 의치를 플라스크에서 제거하는 과정에서 일어나는 의치상의 변형으로 인해 의치의 적합성이 떨어지는 문제를 야기할 수 있다. 지속적 가압주사식 성형법의 경우 주사관에서 가장 멀리 떨어진 부위에서부터 중합이 일어나고 온성 중 발생하는 중합 수축을 지속적으로 보상할 수 있다는 장점이 있는 반면, 인장강도가 낮고 고가의 장비를 필요로 하는 단점이 있다.¹²⁾

에너지원에 따라 의치상 레진 중합법을 분류하면 자가 중합법, 열중합법, 마이크로파 에너지에 의한 중합법, 광중합법 등이 있고, 이중 열 중합법을 이용한 의치상 제작이 임상에서 널리 사용되고 있다.

이러한 다양한 재료와 방법으로 중합한 의치도 중합 수축과 수분 흡수, 용해, 마모로 인한 3차원적 변형이 생기며 이 오차는 의치 하부의 잔존지지조직에 유해한 영향을 준다.

최근 아크릴릭 레진의 성질을 향상시키고자 PMMA에 polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)의 일종인 1,3,5,7,9,11,13,15-octavinylpentacycloocta-siloxane(vinyloligosilsesquioxane (vinyl-POSS) : Aldrich Chemical, US)를 첨가한 organic-inorganic hybrid 재료를 합성하는 노력이 시도되었다.¹³⁾ POSS는 styrl, acrylics, polyamide, LC polymer 같은 다양한 monomer와 hybrid를 형성할 수 있다.¹⁴⁾

Vinyloligosilsesquioxane(vinyl-POSS)는 팽창성 단량체(expandible monomer) 중 하나로 알려져 있으며 중합시 수축을 보상한다. 분자구조에 8개의 비닐반응기(vinyl functional groups)를 갖고 있어 비닐기의 이중결합이 PMMA와 MMA matrix 사이에서 네트워크 구조를 형성하여 가교제(cross-linking agent)처럼 작용한다.

또한 vinyl-POSS가 혼합구성에 anchoring part 역할을 하며 Si-O 결합의 독특한 새장(cage) 구조가 외부 스트레스를 흡수하는 역할을 한다. 부가적으로 네트워크 구조를 갖고 있으므로 열안정성과 마모 저항성이 기대된다.^{13,15)} (Fig. 1, 2)

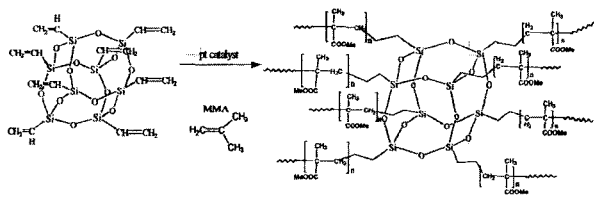


Fig. 1. The opening of the double chain of vinyl-POSS by platinum.

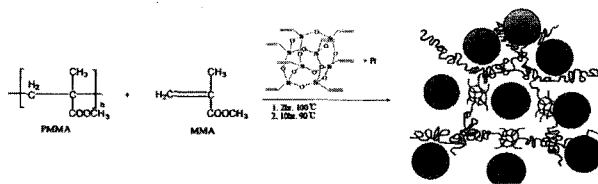


Fig. 2. The basic scheme of the PMMA/MMA co-polymerization with vinyl-POSS.

박 등¹⁵⁾은 vinyl-POSS가 첨가된 아크릴릭 레진 의치상은 일반적인 열중합 아크릴릭 레진에 비해 월등히 작은 체적 수축을 보인다고 보고하였다. 백금 촉매가 vinyl-POSS의 vinyl group가 열리는 것을 촉진시키고 8개의 vinyl group가 MMA vinyl group와 결합하여 3차원적으로 crosslink된 네트워크 구조를 형성함으로써 부피가 안정된다. 또한 수분 흡수로 인한 유의성 있는 체적 변화도 없는 것으로 보고되었다.¹⁵⁾

Vinyl-POSS가 첨가된 의치상용 아크릴릭 레진의 파절 저항성은 일반적인 열중합 아크릴릭 레진과 유사한 것으로 보고되었다.¹⁶⁾

Vinyl-POSS가 첨가된 의치상용 아크릴릭 레진의 중합 수축은 현저히 감소하는 것으로 보고되었으나, 의치의 장기간 사용시 의치의 적합성이 불량해지는 원인 중 하나로 지적된 마모도에 대한 연구는 아직 시행된 바가 없다. 이에 본 연구에서는 vinyl-POSS를 첨가한 아크릴릭 레진의 마모저항성을 기존의 다른 의치상 재료와 비교하고 성형방법에 따른 마모 저항성을 비교하고자 하였다.

의치의 마모는 기능 시나 세척 시 발생하는데 특히 의치상에 침착된 세균성 치태를 제거하기 위해 부적절한 솔이나 마모제를 사용한 결과 아크릴릭 레진 의치상의 내외면이 과도하게 마모된 증례가 보고되었다.^{17,18)}

의치에 침착된 치태를 제거하는 것은 심미적 목적 외에도 의치구내염, 치주질환, 충치와 같은 구강 질환의 예방 차원에서 중요하다. 특히 소모성 질환자에서 구내 칸디다 감염은 전신적으로 확산되어 치명적일 수도 있다.^{17,18)}

의치를 세척하는 방법으로는 비누나 물, 치약을 이용해 기계적으로 세척하는 방법, 화학 세정제를 이용하는 방법, 초음파 세척기를 이용하는 방법 등이 있다.^{11,19)}

여러 가지 용액이나 크림, 분말을 이용해 기계적으로 의치를 세척하는 것은 가장 많이 이용되는 방법으로, 사용하는 솔과 마모제의 조합에 따라 치태 제거 정도와 마모 가능성이 다양하게 나타난다. 비누와 물 또는 치약을 이용해 기계적으로 세척하는 방법은 주의 깊게 시행된다면 치태 침착을 방지하는데

효과적이다. 하지만 부적절할한 형태의 칫솔이나, 마모도가 높은 약제 사용 시 아크릴릭 레진 의치상이 마모될 위험이 있다.^{11,17-19)}

화학 세정제는 사용이 간편한 장점이 있지만 비용이 많이 들고 제조사의 지시에 따르지 않을 경우 의치상 레진의 탈색이나 금속의 부식을 야기할 위험도 있다. 그리고 마모의 위험 때문에 화학 세정제의 사용이 종종 추천되기도 하지만 과다한 치태 침착인 경우 화학 세정제만으로는 완전히 제거할 수 없으므로 화학 세정제 사용 전에 기계적으로 치태를 제거하는 것이 필요하다.^{11,19)}

초음파 세척기는 치태 제거를 짧은 시간에 할 수 있는 장점이 있으나 특별한 기구를 구입해야 하며 경우에 따라 치태의 완전한 제거가 어려운 단점이 있어 환자가 일상적으로 이용하는데 제한이 있다.^{11,19)}

Jagger 등¹¹⁾에 의하면 의치 장착 환자의 절반 이상이 치약을 이용해 기계적으로 의치를 세척하며, 국소의치 장착 환자들은 자연치와 의치를 같은 마모제로 세척하는 경향이 있는 것으로 알려졌다.

치약을 이용하여 의치를 세척하는 경우 의치상용 재료의 마모 저항성이 낮으면 표면이 손상되어 의치의 세척이 어려워지고 비시미적이며 적합성이 저하되므로 바람직하지 못하다. 마모 저항성은 물질이 rubbing, scraping, erosion과 같이 표면에서 점진적으로 물질을 제거할 수 있는 기계적 자극에 저항하는 능력이다. 마모 저항성은 일반적으로 경도와 마모도 시험으로 평가된다.^{17,18)}

경도는 물질의 마모 저항성을 나타내는데 가장 빈번하게 사용되는 기계적 성질이다. 일반적으로 경도가 클수록 마모 저항성이 큰 것으로 간주되나, 경도가 증가했지만 마모 저항성이 감소한 보고도 있다.²⁰⁻²³⁾

마모도 시험은 two-body wear 또는 three-body wear 시험이 가능하며 질량 측정이나 profilometer 계측 등의 방법으로 측정할 수 있다.^{17,18)}

본 실험에서는 마모 저항성 비교를 위해 미세표면경도(microhardness), 마모도(abrasion)를 측정하고 주사전자현미경(Scanning electronic microscopy (SEM))으로 표면 마모의 양상을 관찰하였다.

II. 연구 재료 및 방법

가. 연구 재료

본 실험에 사용된 의치상용 레진은 4종류로 conventional PMMA인 Paladent® 20, vinyl-POSS가 첨가된 Paladent® 20, rubber-grafted PMMA인 Lucitone 199®와 지속적 가압주사식 성형법을 위해 개발된 SR Ivocap®를 사용하였다(Table I).

Vinyl-POSS는 중합체와 섞기 전에 MMA 단량체에 용해시키는데 최대로 1.44%밖에 용해되지 않는다. 이때 용해도를 증가시키기 위하여 적은 양의 tetrahydrofuran(THF, Aldrich Chemical, US)을 첨가하여(MMA:THF 1.7:1 vol%) 3.9% POSS-

MMA 용액을 제작하였다. 또한 단량체의 반응을 촉진하기 위하여 백금(platinum) 촉매를 첨가하였다.¹³⁾

나. 연구 방법

(1) 시편의 제작

시편은 성형방법과 재료에 따라 7개의 군으로 분류하고 각 군마다 40개의 시편을 제작하였다(Table II).

시편은 베이스 플레이트 왁스를 이용하여 가로 길이 7.0mm, 세로 길이 7.0mm, 두께 3.0mm로 납형을 제작한 다음(Fig. 3), 네 가지 의치상용 레진을 제조사의 지시대로 혼합하고 가압성형법과 지속적 가압주사식 성형법을 이용해서 레진 블록을 제작하였다.

Table I. Denture base resins used in this study

Resin	Manufacturer	Mixing ratio	Primary composition
Paladent® 20 + vinyl-POSS		10g/4ml	Polymethylmethacrylate, Methylmethacrylate, Dimethacrylate, Vinyl-POSS
Paladent® 20	Heraeus Kulzer GmbH & Co. KG. Wehrhies. Ts. Germany	10g/4ml	Polymethylmethacrylate, Methylmethacrylate, Dimethacrylate
Lucitone 199®	Dentsply International. Miford, DE. USA	32cc/10ml	Copolymer(with PMMA and polybutyl-methacrylate), Rubber toughener, Crosslinking additive, Initiator, etc
SR Ivocap®	Ivoclar. Aktiengesellschaft. FL-9494 Schaan, Liechtenstein	20g/30ml	Polymethylmethacrylate, Copolymer, Benzoyl peroxide, Methylmethacrylate, Dimethacrylate copolymer

Table II. Acrylic resins and molding methods used in this study

Group	Material	Molding method
1	Paladent®20 + vinyl- POSS	Compression molding technique
2	Paladent®20 + vinyl-POSS	Continuous-pressure injection technique
3	Paladent®20	Compression molding technique
4	Paladent®20	Continuous-pressure injection technique
5	Lucitone 199®	Compression molding technique
6	Lucitone 199®	Continuous-pressure injection technique
7	SR Ivocap®	Continuous-pressure injection technique

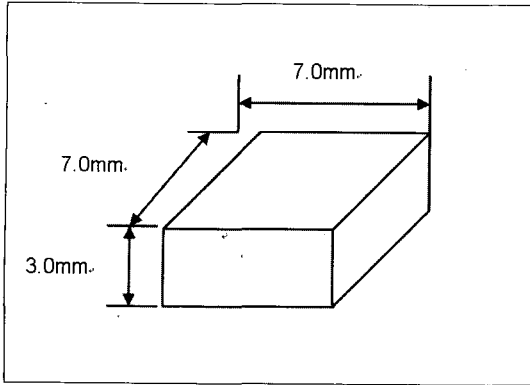


Fig. 3. Dimensions of abrasion test specimen.

Vinyl-POSS가 첨가된 Paladent® 20은 Paladent® 20과 같은 방법으로 시편을 제작하였다. 제작상의 오차를 없애기 위해 플라스크에서 분리된 레진 블록을 지름 20cm, p800 sandpaper wheel로 표면 연마하였다. 완성된 시편은 실온의 증류수에 보관하였다.

(2) 표면 경도(hardness) 측정

재료와 성형방법에 따라 나는 각 군에서 10개씩 시편을 임의 선택하고 silica gel이 들어 있는 항습기에서 1주일간 건조시켰다. 표면경도는 대면각 136°의 다이아몬드 피라미드로 정하중을 가하여 재료의 표면에 압입하는 Vickers 경도를 측정하였다. 미세표면경도시험기(Micro Hardness Tester/MMT-3, JT Toshi Inc., Tokyo, Japan)를 이용하여 1961 mN(200 g)의 하중을 20초간 가했다. 다음의 식에 의해 경도값(Hv)이 계산된다.

$$Hv = 1.854 \frac{P}{d^2}$$

P = 압입하중(kg)

d = 표면에 형성된 압흔의 대각선의 길이(mm)

(3) 마모시험기 장치 및 마모도(abrasion) 측정

표면 경도를 측정한 시편과 나머지 시편을 silica gel이 들어있는 항습기 안에서 건조하고 24시간마다 무게를 측정하여 측정된 무게가 이전에 측정된 무게와 0.001 g 이상 차이가 없는 무게를 건조 무게 W₁(g)으로 하였다. 무게의 측정은 측정범위 10⁻⁴~200

mg인 전자저울(BP211D-OCE, Sartorius, NY11717-8358, USA)을 사용하였다.

Putty type의 부가중합형 고무인상재를 이용하여 시편을 마모시험기(model K236, Tokyo-Giken Co. Ltd., Tokyo, Japan) 챔버 내의 마운트에 고정했다. 각 군별로 시편을 20개씩 나누고 각각 챔버에 채우는 용액을 달리해 실험하였다.

비누 용액은 비누(Lux®, Lever Trothers, Korea)와 증류수의 무게비가 1:10이 되도록 제작했다. 치약 용액은 치약(Colgate®, Colgate-Palmolive Co., New York, USA)과 증류수의 무게비가 1:1이 되도록 제작했다. 챔버에 비누 용액과 치약 용액을 100 ml 채우고 시편이 잠기도록 하였다.

시편 위에 320 g의 중량이 가해지도록 고안된 바에 칫솔(Oral B® Soft, Oral B, Korea)을 고정하였다. 이는 구강 내에서 칫솔질하는 힘으로 Naomi 등²⁴⁾이 제시한 350 g, Mandikos 등²²⁾이 제시한 450 g에 근접한 중량이다. 칫솔질 횟수는 하루에 두 번 의치를 칫솔질 할 경우 1년에 10,000회 왕복해서 칫솔질 한다는 Sexson과 Phillips²⁵⁾의 관찰에 기준하여 2년 분에 해당하는 왕복 20,000회를 시행하였다.

매 시편마다 용액과 칫솔을 새 것으로 교체하였다. 시편을 마모시험기 챔버 내에 위치시키고 20,000회 왕복 칫솔질을 시행하고 증류수로 씻어낸 후 7일 동안 항습기에서 건조시키고 후 W₁ 결정시와 동일한 방법으로 건조무게를 측정하여 W₂(g)로 하였다.

시편의 마모도는 무게 손실분 W₁-W₂(g)으로 결정되고 손실무게는 다시 다음의 식을 이용하여 두께 손실로 전환하였다.¹⁷⁾

$$\frac{T_L}{T_o} \propto \frac{W_1 - W_2}{W_1}$$

T_o = 원래 시편 두께 (mm)

T_L = 마모된 시편의 손실 두께 (mm)

W₁ = 시편의 초기 건조 무게 (g)

W₂ = 마모된 시편의 건조 무게 (g)

(4) 주사전자현미경(scanning electron microscopy)

관찰

각 군당 임의로 선정된 한 개의 시편 표면을 주사

전자현미경으로 관찰하였다. 각 시편은 완전히 건조시킨 후에 SEM stud에 부착한 후 gold sputter-coating 하고 70배, 200배의 비율로 관찰하였다.¹⁸⁾

다. 통계분석

성형방법에 따른, POSS의 첨가여부에 따른 표면경도, 마모도의 차이를 알아보기 위하여 두 군씩 Mann-Whitney test로 유의수준 5%에서 분석하였고, 여러 군사이의 표면경도, 마모도의 차이를 알아보기 위하여 Kruscal Wallis test로 유의수준 5%에서 분석하였다.

Ⅲ. 연구 성적

가. 표면 경도

표면 경도값은 Paladent®20을 지속적 가압주사식 성형법으로 제작한 4군이 18.3으로 가장 작으며 Lucitone 199®를 지속적 가압주사식 성형법으로 제작한 6군이 19.4로 가장 컸다(Table Ⅲ, Fig. 4).

성형방법과 재료에 따라 두 군씩 비교한 결과 통계학적으로 유의한 차이를 보이지 않았으며, 전체군을

Table Ⅲ. Results of Vickers hardness test

Group	1	2	3	4	5	6	7
Mean (VHN)	18.5	18.8	18.4	18.3	18.8	19.1	18.7
Standard deviation	0.64	0.83	0.72	0.71	0.93	0.84	0.86

Kruscal Wallis test로 비교한 결과 통계학적으로 유의한 차이를 보이지 않았다($p < 0.05$).

나. 마모도

마모량을 손실 두께로 전환한 값은 Table Ⅳ와 Fig. 5~10에 나타내었다.

재료와 성형방법이 같을 경우, 치약 용액을 사용했을 때 평균 마모량은 13.85~14.78 μm 로 비누 용액일 때 평균 마모량 2.46~2.89 μm 보다 5배 정도 마모도가 높았고 모든 군에서 유의성 있는 차를 보였다($p < 0.05$).

동일 재료 내에서는 사용한 용액에 상관없이 성형방법에 따른 유의한 차이가 없었다($p < 0.05$).

치약용액을 사용한 경우, 성형방법에 상관없이 Paladent®20, vinyl-POSS를 첨가한 Paladent®20, Lucitone 199®, Ivocap®, 순서로 마모량이 적었다.

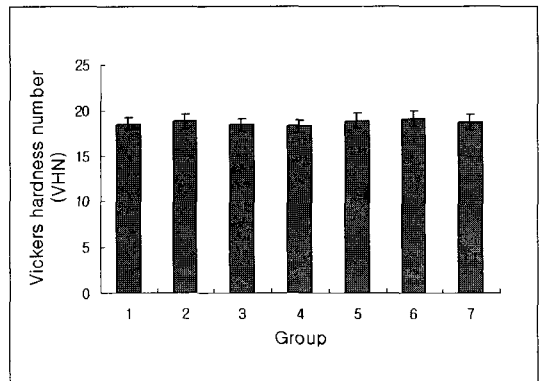


Fig. 4. Results of Vickers hardness test.

Table Ⅳ. Mean thickness loss after abrasion test(μm)

Group	1	2	3	4	5	6	7
Tooth paste	14.10 ^{*ab} (1.27)	14.37 ^{*AB} (1.24)	14.81 ^{*a} (1.42)	14.78 ^{*A} (1.52)	13.89 ^{*b} (1.50)	13.99 ^{*B} (1.42)	13.85 ^{*B} (1.39)
Soap	2.82 ^a (0.50)	2.83 ^a (0.48)	2.89 ^a (0.56)	2.81 ^a (0.46)	2.47 ^b (0.40)	2.50 ^b (0.46)	2.46 ^b (0.44)

- * : significant difference compared with soap ($p < 0.05$)
- a,b : grouping in compression molding technique ($p < 0.05$)
- A,B : grouping in injection molding technique ($p < 0.05$)
- () : standard deviation

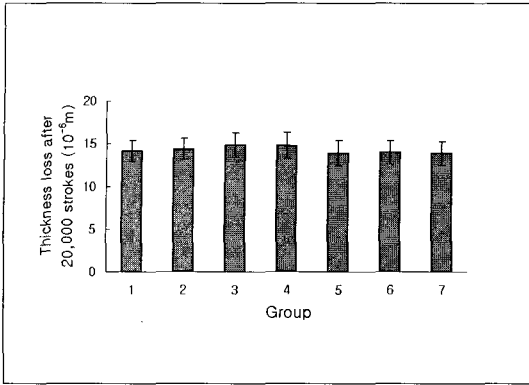


Fig. 5. Results after abrasion test using toothpaste solution.

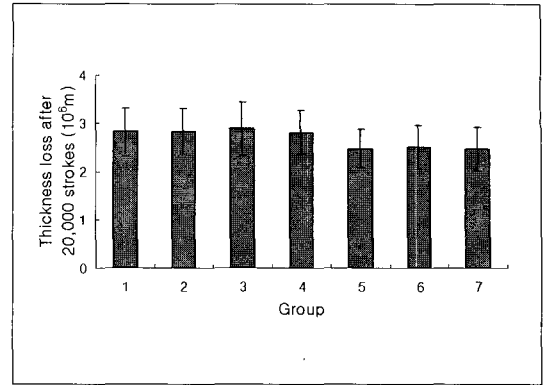


Fig. 6. Results of abrasion test using soap solution.

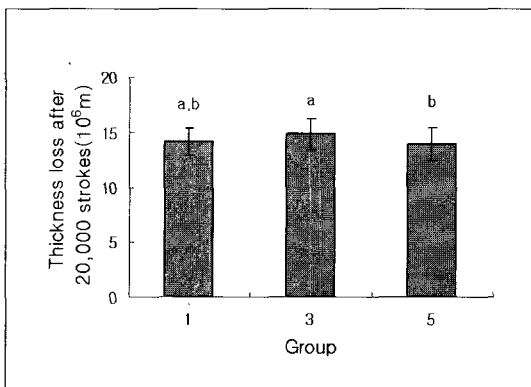


Fig. 7. Results of abrasion test in compression molding technique using toothpaste solution (Mann-Whitney test). Between same characters, there are no significant difference at the 0.05 level.

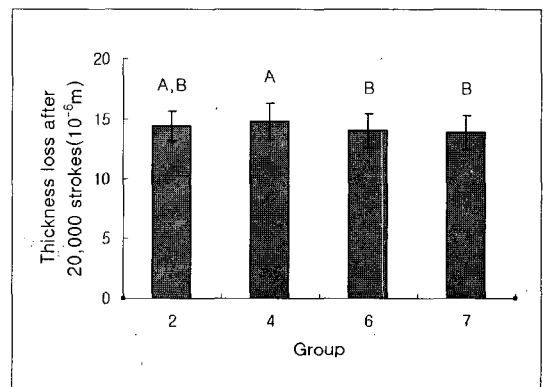


Fig. 8. Results of abrasion test in injection molding technique using toothpaste solution (Mann-Whitney test). Between same characters, there are no significant difference at the 0.05 level.

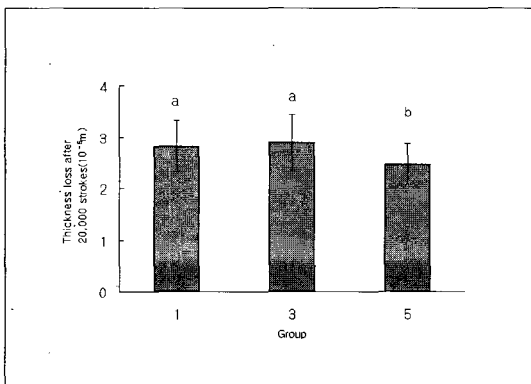


Fig. 9. Results of abrasion test in compression molding technique using soap solution (Mann-Whitney test). Between same characters, there are no significant difference at the 0.05 level.

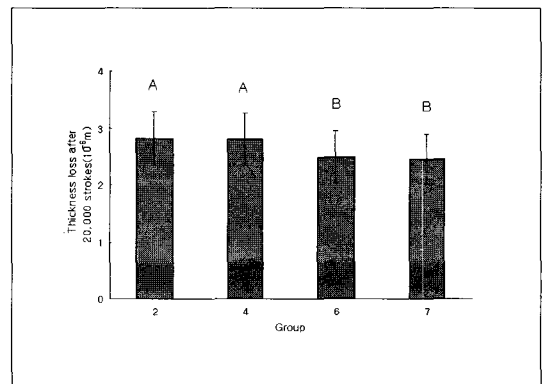


Fig. 10. Results of abrasion test in injection molding technique using soap solution (Mann-Whitney test). Between same characters, there are no significant difference at the 0.05 level.



Fig. 11. Paladent[®] 20 with POSS : SEM photograph of abraded surface with toothpaste solution at magnification of 70X.

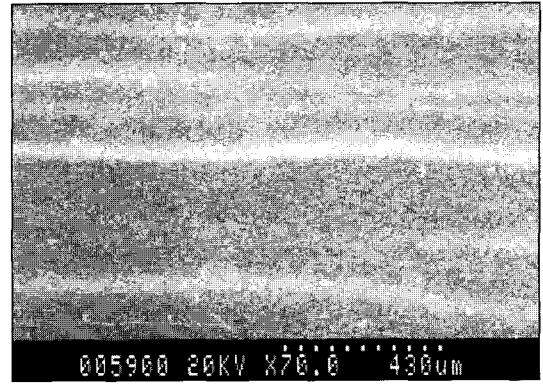


Fig. 12. Paladent[®] 20 : SEM photograph of abraded surface with toothpaste solution at magnification of 70X.

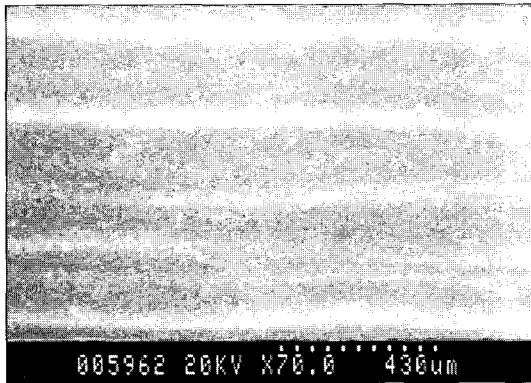


Fig. 13. Lucitone 199[®] : SEM photograph of abraded surface with toothpaste solution at magnification of 70X.

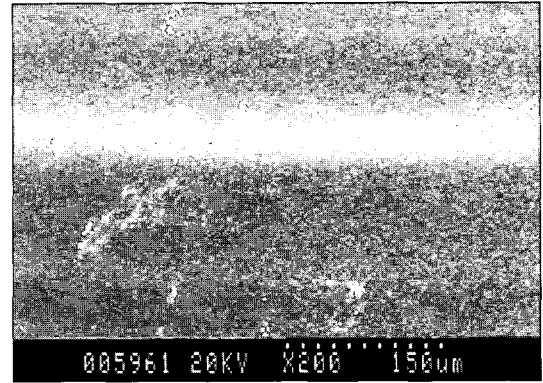


Fig. 14. Ivocap[®] : SEM photograph of abraded surface with toothpaste solution at magnification of 200X.



Fig. 15. Paladent[®] 20 with POSS : SEM photograph of abraded surface with soap solution at magnification of 70X.

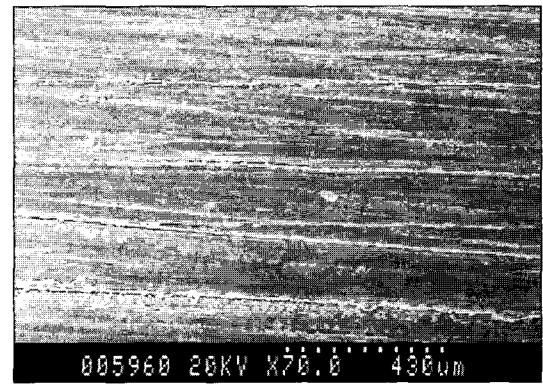


Fig. 16. Paladent[®] 20 : SEM photograph of abraded surface with soap solution at magnification of 70X.

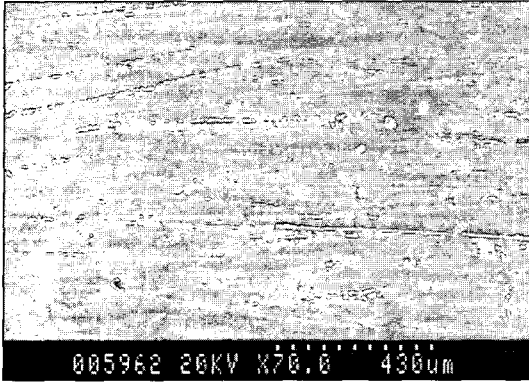


Fig. 17. Lucitone 199® : SEM photograph of abraded surface with soap solution at magnification of 70X.

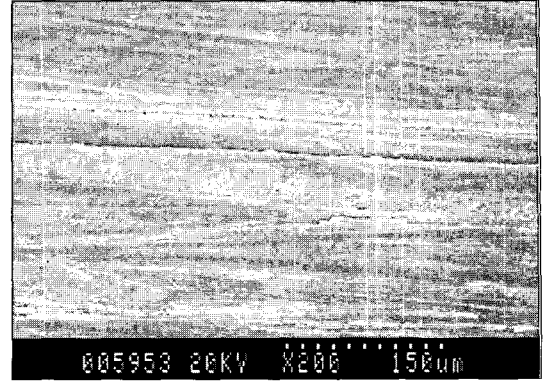


Fig. 18. Ivocap® : SEM photograph of abraded surface with soap solution at magnification of 200X.

Vinyl-POSS가 첨가되지 않은 Paladent®20으로 제작한 3, 4군은 Lucitone 199®로 제작한 5, 6군, Ivocap®으로 제작한 7군과 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$).

비누용액을 사용한 경우, POSS를 첨가한 Paladent®20으로 제작한 1, 2군은 POSS가 첨가되지 않은 Paladent®20으로 제작한 3, 4군과 유의한 차가 없었다. POSS 첨가 여부와 상관없이 Paladent®20으로 제작한 1, 2, 3, 4군은 Lucitone 199®로 제작한 5, 6군과 Ivocap®으로 제작한 7군보다 마모가 더 많이 된 것으로 나타났다. Lucitone 199®와 Ivocap® 사이에는 유의한 차이를 보이지 않았다($p < 0.05$).

다. 주사전자현미경 관찰

치약용액으로 칫솔질 한 경우 성형방법에 상관없이 모든 시편에서 칫솔이 주행한 장축 방향으로 홈이 규칙적으로 패인 동일한 양상이 관찰되었으며 Ivocap®에서는 홈이 얇고 비교적 평편한 면을 보였다(Fig. 11~14).

비누용액으로 칫솔질 한 경우 칫솔질 방향으로 홈이 패였으나 치약용액으로 칫솔질 한 것과 비교하면 홈이 얇고 덜 규칙적이었다(Fig. 15~18).

IV. 총괄 및 고찰

기능이나 세척시 발생하는 의치의 마모는 보철물에 많은 영향을 줄 수 있다. 특히 마모제에 의한 의치의 마모가 장기간 축적되면 의치 적합성에 영향을

줄 수 있다.^{11,17-19)}

레진의 기계적 마모는 abrasive, adhesive, fatigue wear에 의해 일어난다. Abrasive wear은 서로 다른 표면이 스칠 때 더 단단한 물질이 부드러운 물질을 깎아내어 표면 구조의 소실을 가져온다. Adhesive wear은 움직이는 2개의 표면이 마찰하면서 표면 입자 사이에 국소적인 cold welding가 일어나고 떨어져 나가는 과정이다. Fatigue wear은 지속적인 힘이 가해질 때 microcrack가 진행되어 표면 입자가 분리되는 과정이다.^{22,26)}

임상적으로 대부분의 의치상 마모는 기계적 세척 과정 중에 일어나는 abrasive wear에 의한다. 많은 환자들은 마모제가 함유된 치약으로 의치를 세척하며 그 결과 아크릴릭 레진 의치상의 표면이 손상되어 의치 적합의 저하와 표면 거칠기의 증가로 인한 심미적, 위생적 문제를 야기할 수 있다. 그러므로 또한 의치상용 아크릴릭 레진의 임상 적용시 마모저항성과 칫솔질이 표면에 미치는 영향을 고려해야만 한다.

마모저항성은 일반적으로 경도와 마모도 측정으로 평가된다.

경도란 특정한 힘을 지속적으로 가할 때 생성되는 압흔이나 scratching에 저항하는 물리적 성질을 측정하는 것이다. 경도값은 scratching과 abrasion에 대한 저항성과 finishing, polishing의 용이성을 나타내는 상대적인 물성을 표시하는데 이용된다. 재료의 경도는 흔히 기계적 강도, 견고성과 상관관계가 있다. 그러나 경도가 높다고 반드시 강도가 큰 것은 아니다.²⁷⁾

본 실험에서 측정된 경도값은 Lucitone 199®,

Ivocap[®]이 Paladent[®] 20, vinyl-POSS가 첨가된 Paladent[®] 20보다 큰 것으로 나타났으나 전체 실험군에서 통계학적으로 유의한 차이를 보이지 않아 마모도 실험 결과와는 약간의 차이를 보였다. Vinyl-POSS의 첨가로 더 치밀하고 견고해졌으리라는 예상과는 달리 vinyl-POSS의 첨가가 경도에 영향을 주지 않은 것으로 나타났으며, 성형방법에 따른 차이도 없는 것으로 나타났다. 이는 시편 제작시 중합이나 활택 과정에서 오차가 발생했거나 시편의 개수가 적어 측정시 오차가 발생했을 가능성도 고려하도록 한다.

마모도를 측정하는 방법으로는 질량 측정을 통해 손실 부피를 결정하는 방법, shadowgraph와 planimeter를 이용해 단면 부피의 손실량을 측정하는 방법, radioactive isotope을 이용하는 방법과 profilometer를 이용하여 마모로 인해 형성된 홈의 상대적 깊이를 비교하는 방법 등이 있다.^{17, 28)} 현재는 profilometer를 이용한 마모도 측정을 많이 이용하지만 이 측정치는 상대적 비교값으로 실제적인 마모량 측정에는 부적절한 면이 있으므로 본 실험에서는 정량적 측정을 위해 질량 측정을 통해 부피 손실량을 결정하는 방법을 이용하였다.

본 실험에서 질량의 손실을 부피의 손실로 전환하는 식은 시편 전체 부피에서 밀도가 동일하다는 가정 하에 이용된다.¹⁷⁾ 하지만 실제로 중합된 아크릴릭 레진은 표층의 밀도가 낮은 것으로 알려져 있으므로 다소의 오차가 발생할 것으로 추측된다.

마모 실험에서 치약의 마모제 외에 영향을 주는 요소로는 마모제 농도, 칫솔의 뽀뽀한 정도, 마모시험기, 마모 횟수, 가해지는 힘, 온도 등이 있다.^{17, 24, 28, 29)}

치약의 마모제로 calcium pyrophosphate, calcium carbonate와 silica가 주로 이용된다. Calcium pyrophosphate는 법랑질에 높은 마모도를, 상아질에는 중간 정도의 마모도를 보이고, calcium carbonate는 법랑질에는 낮은 마모도를, 상아질에는 중간 정도의 마모도를 보이는 것으로 보고되었다. Silica는 법랑질, 상아질 모두에 높은 마모도를 보였으며 기존의 의치상용 아크릴릭 레진에도 가장 마모도가 높은 것으로 보고되었다.^{17, 28)} 본 실험에서 이용된 치약의 마모제는 silica의 일종으로 마모도가 상대적으로 높다.

마모제의 농도가 증가하면 마모도도 증가하지만 실제 치약의 농도가 증가한다고 해서 마모도가 증가하지는 않는다는 결과가 보고된 바 있는데, 이는 치

약속의 다른 성분이 일정치 이상 희석되지 않으면 마모제의 기능을 저해하기 때문으로 이해된다.²⁸⁾

Harte와 Manly²⁹⁾는 치약에 의한 마모도에 칫솔의 상표, 뽀뽀한 정도가 지대한 영향을 미친다고 보고하였다. 또 다른 실험에서는 마모제보다는 칫솔의 뽀뽀한 정도가 마모에 더 큰 영향을 준다는 결과가 보고되었다. 칫솔모가 부드러우면 대부분의 치약에서 마모도가 낮지만, 칫솔모가 뽀뽀하면 치약에 따른 차이가 증폭되고 마모도도 높게 나타난다.²⁸⁻³⁰⁾ 시판되는 칫솔은 상표와 표시된 뽀뽀한 정도 사이에 일관된 관계가 없으며, 본 실험에서 사용된 칫솔은 비교적 부드러운 칫솔로 평가된 것이다.²⁸⁻³⁰⁾ 일반적으로 부드러운 칫솔을 이용할 경우 마모제의 농도나 다른 변수에 상관없이 마모제에 따른 비교적 일관된 마모도 순위를 보인다고 한다.²⁸⁾

Sexson과 Phillips²⁵⁾에 의하면 하루에 2번씩 의치를 칫솔질하면 1년에 10,000번의 왕복칫솔질을 동일 부위에 하게 된다고 한다. 이 관찰이 정확하다면 본 실험에서 20,000번의 왕복칫솔질은 2년 분에 해당한다. 칫솔질 빈도가 증가할수록 마모도는 증가할 것이다.

실험 시 온도가 높을수록 마모도가 낮게 나타나는 것으로 보고되었는데 이는 온도가 높아질수록 칫솔모가 부드러워지기 때문이다.^{17, 24, 28)} 본 실험에서는 구강내 온도보다 낮은 실온에서 실험하였다.

본 실험에서 성형 방법에 따른 차이는 없는 것으로 나타났다.

비누 용액을 사용한 경우, Paladent[®] 20에 vinyl-POSS를 첨가함으로써 마모 저항성이 다소 향상되었으나 Lucitone 199[®]나 Ivocap[®]보다는 낮은 것으로 나타났다. 하지만 모든 군에서 마모량이 매우 적으며 그 차이가 미미하므로 vinyl-POSS의 network 구조에 의한 강화효과를 판단하는데 한계가 있는 것으로 보인다.

치약으로 마모를 시킨 경우 vinyl-POSS의 첨가와 관계없이 Paladent[®] 20의 마모도가 컸으며, 이는 rubber graft된 Lucitone 199[®]와 지속적 가압주사식 성형법을 이용하는 SR Ivocap[®]의 마모 저항성이 더 우수한 것으로 나타났다. Vinyl-POSS의 첨가가 특이한 새장(cage) 구조와 가교제(cross-linking agent)로서의 기능때문에 마모저항성을 향상시킬 것으로 예상하였으나, 본 실험 결과에서는 마모 저항성 향상에 큰 역할을 하지 못하는 것으로 나타났다.

치약 용액을 이용했을 때 비누 용액에서와 마찬가지로 각 군사이의 마모량 차이가 적었는데 이는 부드러운 칫솔모를 이용함으로써 치약의 효과가 낮게 나타났기 때문으로 생각되며, 칫솔질이 반복되면서 마모제는 점점 둥글어지고 작게 파절되면서 마모 능력이 저하된 것도 하나의 원인으로 추정할 수 있다. 또한 반복적인 칫솔질이 시행될 때 마모제가 아래로 침전되어서 실제 칫솔과 시편 사이에 개재되는 마모제의 양도 시간이 지나면서 점점 줄어드는 것도 원인이 될 수 있다.

Dickson³¹⁾은 각각 다른 마모시험에서 많은 수복 재료가 동일한 마모도 순위를 보이지 않음을 지적했다. 마모 시험기 종류, 가해지는 힘, 마모운동 횟수, 치약과 칫솔 종류와 같은 시험 조건의 차이와 의치상용 아크릴릭 레진의 마모에 영향을 주는 많은 인자 때문에 다양한 실험결과를 비교하기는 어렵다. 또한 임상적으로 마모 기전은 매우 복잡하므로 이후에 추가적인 연구와 임상 관찰이 필요하리라 생각된다.

임상적으로 환자들은 매번 새로운 치약으로 칫솔질하며 습관적으로 매번 동일한 부위에서 칫솔질을 시작한다. 그러므로 이 부위에서 최고 농도의 마모제가 가해져서 이 실험에서보다 더 높은 마모도를 보일 수 있을 것이다.

또한 환자들은 굵은 칫솔모 사용을 선호하는데 이런 뾰뾰한 칫솔은 abrasive system에 더 강한 힘을 전달해서 마모가 많이 일어나게 한다.¹⁷⁾

본 실험에서 20,000회 마모실험 후 나타난 마모량은 적은 것으로 나타났으나 일반적으로 환자들은 동일한 부위에서 습관적으로 칫솔질을 시작하므로 이 부위는 고농도의 마모제로 세척되며 표면의 흠에 솔과 마모제의 작용이 집중되어 channelling가 형성되고 마모가 증가한다. 첫째로 인공치 주위 활택면이나 치조정을 덮는 조직면과 같은 함몰부에는 칫솔모가 집중된다. 이것을 filaments의 primary channelling라 한다. 둘째로 환자가 칫솔질 방향에 변화없이 일정하게 칫솔질하면 편평한 면도 흠이 형성되고 마모도는 증가한다. 이를 secondary channelling라 한다. 물론 primary channelling가 더 크게 나타난다.³²⁾ 마모실험 결과 비누 용액과 치약 용액 모두에서 표면 거칠기가 육안으로도 증가한 것이 관찰되었으며 특히 치약 용액에서는 칫솔질 장축 방향으로 뚜렷한 흠이 관찰되었다.

Morris 등³³⁾에 의하면 치태 침착은 의치 표면의 흠이나 패인 자국에서 시작되고 시간이 갈수록 침착량이 증가한다. 치태가 의치에 침착하는 기전은 여러 가지 요소가 복잡하게 작용하여 나타난다. 그 중 의치 표면의 거칠기가 중요한 요소로 지적되는데 의치의 조직면이 활택할수록 박테리아 군집화와 치태 침착량이 준다고 보고되었다. 그러므로 본 실험에서 발생한 마모가 표면에 국소적으로 발생하면 그 부위에서 마모가 계속 진행되고 치태 침착도 증가하게 된다.

표면 거칠기는 아크릴릭 레진 표면의 충격강도에도 영향을 주는데 결함이나 흠이 있는 경우 충격강도가 급감한다. 그러므로 장기간 사용된 의치에 마모로 인한 흠이 깊게 형성되면 이 부위에서 파절 위험도 증가할 수 있다.

본 실험에서 나타난 마모량은 비교적 적어 임상 적용시 문제가 없을 것으로 생각되지만, 의치 표면의 어떠한 손실도 의치 적합에 바람직하지 않다는 점과 표면 거칠기의 증가로 비시미적이며 치태와 색소 침착이 증가할 가능성은 있다. 마모 저항성은 의치의 적합도와 치태 관리에 영향을 주는데 기존의 재료와 차이가 없는 vinyl-POSS의 첨가는 마모 저항성 향상에 효과가 없는 것으로 생각된다.

이후 실험 조건을 달리하고 시편의 수를 늘인 부가적인 마모 실험과 vinyl-POSS의 작용을 규명하기 위한 중합체의 중합도, 가교정도 측정, 잔류 단량체 측정 등의 추가적인 연구가 필요하리라 사료된다.

V. 결 론

본 연구에서 vinyl-POSS를 첨가한 Paladent[®] 20, Paladent[®] 20, Lucitone 199[®]를 각각 가압성형법과 지속적 가압주사식 성형법으로, SR Ivocap[®]을 지속적 가압주사식 성형법으로 제작하고, 각 군의 표면 경도, 마모도를 측정하고 주사전자현미경 사진으로 마모된 표면을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 재료에 따른 표면경도 측정결과 Paladent[®] 20, vinylPOSS가 첨가된 Paladent[®] 20, SR Ivocap[®], Lucitone 199[®]의 순으로 경도가 커지는 것으로 나타났다(p<0.05).
2. 성형방법에 따른 표면경도 측정결과 동일 재료

내에서 유의할만한 차이가 없었다($p < 0.05$).

3. 마모도 실험결과 재료와 성형방법이 동일한 경우 치약 용액에 의한 마모가 비누 용액에 의한 마모보다 5배정도 더 많이 일어났다.
4. 동일한 재료에서 성형방법에 따른 마모도의 유의할만한 차이는 없었다.
5. 치약 용액을 사용한 경우 마모도는 Paladent® 20, vinyl-POSS가 첨가된 Paladent® 20, SR Ivocap®, Lucitone 199®의 순으로 적은 값을 보였으나 통계학적으로 유의성있는 차이는 Paladent® 20과 SR Ivocap®, Lucitone 199® 사이에서만 관찰되었다.
6. 비누 용액을 사용한 경우 vinyl-POSS가 첨가된 Paladent® 20, Paladent® 20으로 제작한 군의 마모도가 SR Ivocap®, Lucitone 199®보다 크게 나타났다.

이상의 결과로 보아 vinyl-POSS의 첨가로 인한 마모 저항성의 향상 효과는 없는 것으로 생각되며 기존의 재료와 유사한 마모 저항성을 보였다. 앞으로 조건을 달리한 부가적인 연구가 필요하리라 사료되며 vinyl-POSS의 임상적용을 위해서 다른 요구조건을 만족시키는지에 대한 추가 연구가 필요하다.

참고문헌

1. Peyton FA. History of resins in dentistry. Dental Clinics of North America 1975; 19(2):211-222.
2. Woelfel JB. Dimensional changes occurring in dentures during processing. The Journal of the American Dental Association 1960;61:413-430.
3. Picketthg, Appleby RC. A comparison of six acrylic resin processing technics. Journal of the American Dental Association 1970;80(6):1309-1314.
4. Jow J. Mechanical undercuts as a means of decreasing shrinkage in the postpalatal seal region of the maxillary denture. Journal of Prosthetic Dentistry 1989; 62(1):110-115.
5. Takamata T, Setcos JC. Resin denture

- bases : review of accuracy and methods of polymerization. International Journal of Prosthodontics 1989;2(6):555-562.
6. Jagger DC, Harrison A, Jandt KD. The reinforcement of dentures. Journal of Oral Rehabilitation 1999;26(3):185-194.
7. Kanie T *et al.* Flexural properties and impact strength of denture base polymer reinforced with woven glass fibers. Dental Materials 2000;16(2):150-158.
8. Ladizesky NH, Ho CF, Chow TW. Reinforcement of complete denture bases with continuous high performance polyethylene fibers. Journal of Prosthetic Dentistry 1992;68(6):934-939.
9. Vallittu PK. A review of fiber-reinforced denture base resins. Journal of Prosthodontics 1996;5(4):270-276.
10. Rodford RA, Braden M. Further observations on high impact strength denture-base materials. Biomaterials 1990;13(10):726-728.
11. Jagger DC, Harrison A. Denture cleansing- the best approach. British Dental Journal 1995;178(11):413-417.
12. Garfunkel E. Evaluation of dimensional changes in complete dentures processed by injection-pressing and the pack-and-press technique. Journal of Prosthetic Dentistry 1983;50(6):757-761.
13. Nam KW *et al.* Development of the reinforced acrylic-based hybrid denture composite resin with vinyloligosilsesquioxane(POSS). The Journal of Korean Academy of Prosthodontics 2000;38(6):782-790.
14. Haddad TS, Lichtenhan JD. Hybrid organic-inorganic thermoplasited-styryl based polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers. Macromolecules 1996;29(7):302-305.
15. Park MS. Dimensional stability of reinforced acrylic-based hybrid resin with vinyloligosilsesquioxane(POSS) measured by 3-D laser scanner. 2000. 석사학위논문, 서울대학교 대학원, 치의학과.

16. Shim DS. The effect of vinyloligos-
ilsesquioxane addition on the fracture re-
sistance of denture base acrylic resin. 2000,
석사학위논문, 연세대학교 대학원, 치의학과.
17. Heath JR, Davenport JC, Jones PA. The
abrasion of acrylic resin by cleaning pastes.
Journal of Oral Rehabilitation 1983;
10(2):159-175.
18. Haselden CA, Hobkirk JA, Pearson GJ,
Davies EH. A comparison between the
wear resistance of three types of den-
ture resin to three different dentifrices.
Journal of Oral Rehabilitation 1998;
25(5):335-339.
19. Budtz-Jørgenson E. Materials and meth-
ods for cleaning dentures. *Journal of*
Prosthetic Dentistry 1979;42:619.
20. Pintaude G, Ttanaka DK, Sinatora A,
Effect of indentation size and microhard-
ness calculation on abrasive wear severi-
ty. *Scr Mater* 2001;44:659-663.
21. Wu SK, Lin HC, Lee CY. Gas nitriding on
an equiatomic TiNi shape memory alloy Π .
Hardness, wear and shape memory abil-
ity, *Surf Coat Technol* 1999;113:13-16.
22. Mandikos MN, McGivney GP, Davis E,
Bush PJ, Carter JM. A comparison of
the wear resistance and hardness of indirect
composite resins. *Journal of Prosthetic*
Dentistry 2001;85(4):386-395.
23. Ladizesky NH, Braden M. Further ob-
servations on high impact strength denture-
base materials. *Biomaterials* 1992;
13(10):726-728.
24. Tanoue N, Matsumura H, Atsuta M.
Wear and surface roughness of current com-
posites after toothbrushing/dentifrice
abrasion. *Journal of Prosthodontics*
2000;84(1):93-97.
25. Sexson JC, Phillips RW. Studies on the ef-
fects of abrasives on acrylic resins. *Journal*
of Prosthetic Dentistry 1951;1:454.
26. Mair LH. Wear in dentistry-current ter-
minology. *Journal of Dentistry* 1992;
20(3):140-144
27. Craig RG. Restorative dental materials. St
Louis, MO: Mosby-Year Book. 1993: 248-
270.
28. Harte DB, Manly RS. Four variables af-
fecting magnitude of dentifrice abrasive-
ness. *Journal of Dental Research*
1976;55(3):322-327.
29. Harte DB, Manly RS. Effect of tooth-
brush variables on wear of dentin produced
by four abrasives. *Journal of Dental*
Research 1975;54(5):993-998.
30. Vieira DF, Phillips RW. Influence of cer-
tain variables on the abrasion of acrylic resin
veneering materials. *Journal of Prosthetic*
Dentistry 1962;12(4):720.
31. Dickson G. Physical and chemical properties
and wear. *Journal of Dental Research*
1979;58(5):1535-1543.
32. Dobbs HE, Abbott DJ. Sensitive method for
measuring the relative abrasiveness of
dentifrices. *Journal of Dental Research*
1968;47(6):1072-1079.
33. Morris IJ, Wade WG, Aldred MJ, Walker
DM. The early bacterial colonization of
acrylic plates in man. *Journal of Oral*
Rehabilitation 1987;14(1):13-21.

Reprint request to:

June-Sung Shim, D.D.S., Ph.D.

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Yonsei University
134 Shinchon-Dong Seodaemun-Gu, Seoul, 120-749, Korea
jfshim@hanmail.net

ABSTRACT

ABRASION RESISTANCE OF DENTURE BASE RESIN INCLUDING VINYL-OLIGO-SILSESQUIOXANE

Ran Park, D.D.S., June-Sung Shim, D.D.S., Ph.D., Dong-Hoo Han, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Department of Prosthodontics, Graduate School, Yonsei University

Statement of problem : Recently, in attempts to reinforce the acrylic resin and to reduce the polymerization shrinkage, it has been reported that adding vinyl-oligo-silsesquioxane (vinyl-POSS) to PMMA significantly compensates for polymerization shrinkage and somewhat increases the fracture resistance.

Purpose : There haven't been any studies on abrasion that can affect the adaptation of the denture in long-term use. In this study, abrasion resistance was compared between acrylic resin with vinyl-POSS and commercialized acrylic resin for denture base. In addition, the difference in abrasion resistance according to molding methods was compared.

Material and method : Using PaladentR 20 including vinyl-POSS, PaladentR 20, Lucitone 199R, SR IvocapR, denture bases were fabricated using compression molding technique and continuous-pressure injection technique.

Surface hardness and abrasion were measured for each group, and the worn surfaces were observed under a scanning electron microscope.

Results :

1. When surface hardness was measured for each material and molding technique, there was no statistically significant difference among the materials. ($p < 0.05$)
2. When same denture base material and molding technique were used, the abrasion due to toothpaste solution was 5 times as severe as the abrasion due to soap solution.
3. When toothpaste solution was used, the abrasion decreased in the order of PaladentR 20, PaladentR 20 including vinyl-POSS, SR IvocapR, and Lucitone 199R. However, statistically significant difference was seen only among PaladentR 20, SR IvocapR, and Lucitone 199R. ($p < 0.05$).
4. When soap solution was used, the abrasion was more severe in PaladentR 20 and including vinyl-POSS PaladentR 20 groups than in SR IvocapR and Lucitone 199R groups. ($p < 0.05$).

Conclusion : Addition of vinyl-POSS doesn't improve the abrasion resistance, and the abrasion resistance was similar to those of existing materials. Additional studies under different conditions are needed. For clinical application of vinyl-POSS, further investigations with different requirements and conditions are necessary.

Key words : Abrasion, Acrylic resin, Denture base, Scanning electron microscope, Surface hardness, Vinyl-oligo-silsesquioxane(vinyl-POSS)