

치과용 의치상 아크릴릭 레진 단량체 중량비에 따른 기계적 성질

이 희 경, 선 금 주*

대구보건대학교 치기공과, 광주보건대학교 치기공과*

The mechanical property investigation according to the monomer weight ratio of the dental acrylic denture base resin

HeeKyung Lee, GumJoo Sun*

Dept. of Dental Technology, Daegu Health College, Daegu, 706-722 Korea
Dept. of Dental Technology, Gwangjoo Health College, Gwangjoo, 506-701 Korea*

[Abstract]

Purpose: This study is to provide basic data of the dental acrylic denture base resin in the mechanical property difference investigation according to the monomer composition weight ratio of the acrylic denture base resin.

Methods: The monomer composition of the acrylic denture base resin and weight ratio makes the different specimen. It measured the mechanical property with the specimens through Hardness Test, Tensile Test, Flexural Test, Flexural Modulus, FT-IR Test.

Results: The control group Vertex was 18.4 Hv and the experimental group MED was 14.46~19.07Hv in the hardness test. Vertex was 364N, MED-3 was lowest in the tensile strength test and the Head of a family cursor declination was big. The result declination of the experimental specimens showed. Vertex and MED-2 was the highestest in the flexural test and after coming MED-6, MED-5, MED-1, MED-3, MED-4. Vertex and MED-2, as to a spectrum for 500~1800 cm^{-1} peak can show the excellent degree of polymerization in the FT-IR Test.

Conclusion: The ideal weight ratio of the monomer of the acrylic denture base resin of which the mechanical property is the highestest was MMA 100g, EDGMA 5g, DMA 0.2g, of MED-2.

○Key words : PMMA, MMA, Denture, Acrylic Resin, Flexural test

교신저자	성명	이 희 경	전화	053-320-1868	E-mail	hklee@dhc.ac.kr	
	주소	대구시 북구 영송로 15번지 대구보건대학교 치기공과					
접수일	2013. 9. 30		수정일	2013. 11. 26		확정일	2013. 12. 17

I. 서 론

치과용 의치상 재료로서 고분자 재료는 1937년부터 사용되기 시작하였다. 1946년 이후 치과용 아크릴릭 레진의 일종인 폴리메틸메타크릴레이트(polymethymethacrylate, PMMA)가 사용되었으며 현재 치과용 의치상의 90% 이상이 메틸메타크릴레이트 고분자, 또는 공중합체로 만들어지고 있다(Peyton, 1975).

치과용 의치상 레진의 조성은 일반적으로 용액과 분말로 이루어지며 단량체 용액에는 메틸메타크릴레이트(MMA)를 주성분으로 하고 중합금지제(inhibitor)인 하이드로퀴논(hydroquinon)과 글리콜 디메타크릴레이트(glycol dimethacrylate)와 같은 가교제가 함유되어 있다.

중합체 분말은 폴리메틸메타크릴레이트를 주성분으로 하고 개시제(intiator)로서 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide) 및 색소(pigment)가 소량 포함된다(Woefel, 1971). 치과용 의치상 레진의 분말로 만들어진 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)는 폴리(poly)와 소량의 에틸(ethyl), 부틸(butyl), 기타 알킬 메타크릴레이트(alkyl methacrylates) 등을 포함하고 있고, 분말에 단량체 용액이 첨가되어 중합반응이 개시된다. 그 중 퍼옥사이드 개시제(peroxide initiator)는 고분자에 첨가되어 있고 중합반응 이후 극소량이 잔류되어 있기도 하다. 그 외에 색소 파이버(dyed organic fibers), 성형제(plasticizer), 가교제(cross-linking agent) 등도 포함된다(John & Ronald, 2008).

아크릴레진의 용액 성분은 열, 빛, 혹은 산소에 의해 중합될 수 있으므로 용액의 충분한 저장 시간 확보를 위해 중합을 금지하는 반응 억제제를 첨가한다. 가장 흔히 사용되는 중합금지제(inhibitor)는 0.1% 이하 농도의 하이드로퀴논(hydroquinone)이다.

일반적으로 중합금지제(inhibitor)와 반대역할로 열을 가하지 않고 상온에서 반응을 진행할 때 과산화물 분해를 촉진시킴으로서 중합반응을 촉진시키는 반응촉진제가 용액에 첨가된다. 이러한 반응 촉진제는 삼차 아민(tertiary amine), 설피닉 에시드(sulfinic acid), 설피닉 에시드 디메틸 파라톨루딘(sulfinic acid dimethyl-para-toluidine)과 디하이드록실 파라톨루딘(N, N-

dihydroxyethyl-para-toluidine)이다. 고분자 재료는 기본적으로 여러 종류의 수지와 블랜드가 가능하며, 다양한 경화제의 선택이 가능하여 개질 혹은 필러의 첨가로 성능을 향상시킬 수 있다(Huang, Guang-Chun, 2009).

이와 같이 다양한 성분으로 조합된 치과용 의치상 아크릴릭 레진의 요구사항은 강도와 내구성, 열적 성질, 정확도와 크기 안정성, 화학적 안정성, 생체 적합성, 제작과 수리의 간편함 등이다. 치과용 의치상 아크릴릭 레진은 금속과 같은 다른 재료보다 심미적이며 제작과 수리가 용이한 장점을 가지나 단점으로는 낮은 기계적 강도를 가지고 있다. 치과용 의치상 아크릴릭 레진의 낮은 기계적 강도 때문에 금속으로 제작된 금속의치상이나 크라운 브릿지(Crown Bridge)와 달리 견디기 어려운 교합력, 사고로 인한 충격, 양측성 균형교합의 불균형, 내면적합도 불량 등이 발생하는 것으로 간주되고 있다(Beyli & Fraunhofer, 1981).

치과용 아크릴릭 레진 의치상의 기계적 성질을 측정하기 위해 ANSI/American Dental Association Specification(ADA) 규격 No.12에서는 굽힘강도 실험(Flexural Strength Test) 65MPa 이상, 굽힘계수 실험(Flexural Modulus) 2000MPa 이상을 요구하고 있다. 본 연구에서는 아크릴릭 레진 의치상의 단량체 성분 중량비에 따른 기계적 강도의 차이를 조사하여 의치상 재료의 기초자료로 제공하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 연구재료

1) 실험재료

본 실험에 사용된 실험재료는 Table 1에서와 같이 Polymer로서 폴리메틸메타크릴레이트(polymethymethacrylate, PMMA) aldrich 회사제(USA), 분자량 Mw 350,000을 사용하였고, 개시제인 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide)는 aldrich 회사제(USA) 100%를 사용하였다. 무기물 첨가제는 Aerosil 회사제 R-7200(evonik)을 사용하였다. Monomer인 메틸

메타크릴레이트(MMA)는 aldrich 회사제(USA)와 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 (ethyleneglycol dimethacrylate, EGDMA)는 aldrich 회사제(USA)로 정

제 없이 사용하였다. 아민 촉진제 (N,N-dimethyl aniline, DMA), (N,N-dimethyl-p-toluidinr, DMT)는 aldrich 회사제(USA)로 정제 없이 사용하였다.

Table 1. The materials for experiments composition

Polymer	Company	Country	Monomer	Company	Country
PMMA	aldrich	USA	MMA	aldrich	USA
BPO	aldrich	USA	EGDMA	aldrich	USA
R-7200	Aerosil	Germany	DMA, DMT	aldrich	USA

2) 시편제작

〈Table 1〉의 실험재료로 시편을 제작하였다. 시편은 ISO 4049 규정에 따라 테플론과 금속 몰드를 이용하여 대조군인 Vertex제품(Netherlands)과 실험군 시편을 제작하였다. 실험군 분말 중량체는 〈Table 2〉의 분말 중량체의 주성분인 PMMA 100g에 무기물 충전제인 실리카 R-7200, 개시제인 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide, BPO)를 첨가하였을 때, R-7200 0.5g과 BPO

2g인 PRB-4로 하였다. 액상 단량체는 〈Table 3〉의 MED-1에서 MED-6까지 2.5:1 중량혼수비로 각각 레진을 중합하고 전입하였다. 각 조건당 실험방법에 따라 경도실험 각 3개씩, 인장강도 실험 각 3개씩, 굽힘실험 각 3개씩 총 63개를 제작하였다. 총의치 제작 통법대로 레진을 전입한 후 실온수에 넣고 65~75℃까지 서서히 가열 후 1시간~1시간 30분 동안 유지시키고 100℃에서 30분간 끓인 후 시편을 추출하고 연마 후 실험하였다.

Table 2. Materials and their composition used in this polymer

Materials	(Unit: g)				
	PRB-1	PRB-2	PRB-3	PRB-4	PRB-5
PMMA	100	100	100	100	100
R-7200	1	1	1	0.5	1.5
BPO	1	2	3	2	2
Total(wt%)	102	103	104	102.5	103.5

Table 3. Materials and their composition used in this monomer

Materials	Vertex	(Unit: g)					
		MED-1	MED-2	MED-3	MED-4	MED-5	MED-6
MMA		100	100	100	100	100	100
EGDMA		3	5	3	3	3	3
DMA		0.2	0.2	0.1	0.4	0	0
DMT		0	0	0	0	0.1	0.2
Total(wt%)	Vertex	103.2	105.2	103.2	103.4	103.1	103.2

3) 기계적 물성 측정

가. 비커스경도실험(Hardness Test): 미소경도측정기 (Micro Hardness Tester, Shimadzu, Tokyo, Japan)를

사용하였으며 시험 조건은 Load: 1,961 N, Time: 10s으로 Group 당 3개 시편(n=3)을 5번씩 측정하였다.

나. 인장강도 실험 (Tensile Strength Test): 인스트론

(Instron 3366, USA)을 사용하여 시험 조건은 Crosshead speed: 0.5mm/min으로 실험하였다.

다. 굴곡강도 실험 (Flexural Strength Test): 인스트론(Instron 3343, USA)을 사용하였으며 시험 조건은 Crosshead speed: 1.0mm/min으로 ISO 4049규격 25mm × 2mm × 2mm으로 시편을 제작하여 실험하였다. 굴곡강도

$$\text{(Flexural Strength (MPa))} : \sigma = \frac{3FL}{2bd^3}$$

$$\text{굴곡계수(Flexural Modulus (GPa))} : E = \frac{FL^3}{84bd^3} \times 10^{-3}$$

로 구하였다.

라. 적외선분광분석법(FT-IR Test): “BRUKER” ALPHA-P 형의 다이아몬드 ATR type으로 전처리과정 없이 FT-IR기기(FT/IR-5300, JASCO co. Japan)에서 wave number 4000~500cm⁻¹의 범위에서 측정하였다.

III. 결 과

본 실험 결과는 <Fig. 1~6>으로 나타내었다. <Fig. 1>은 경도실험, <Fig. 2>는 인장강도 실험 결과이고, <Fig. 3>은 굴곡강도 실험 결과이며, <Fig. 4>는 굴곡계수를 나타내었다. <Fig. 5, 6>은 적외선분광분석법에 의한 실험 결과이다.

<Fig. 1>의 경도실험 결과는 Vertex가 18.4 Hv 이고, MED는 14.46~19.07 Hv이었다. 가장 높은 경도는 MED-4이었고, MED-3, MED-6, MED-2 순이었다. <Fig. 2>의 인장강도 실험은 Vertex가 364N이고 MED-3이 161로 가장 작았고 MED-4군, MED-5군, MED-1

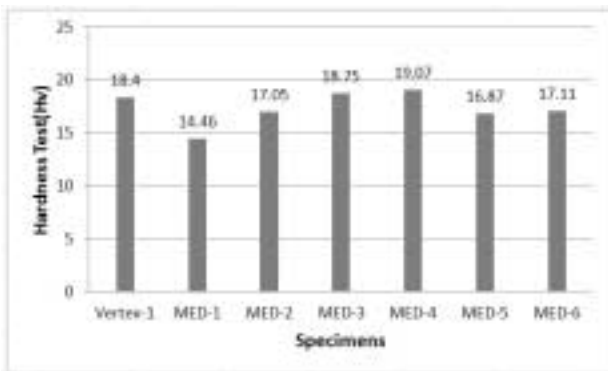


Fig. 1. Hardness test for specimens

군, MED-2군, MED-6군의 순서로 시편간 편차가 크게 나타났다. MED-6군은 421N을 나타내었다.

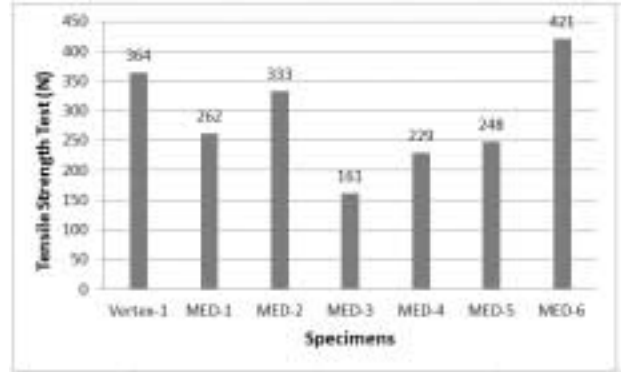


Fig. 2. Tensile Strength test for specimens

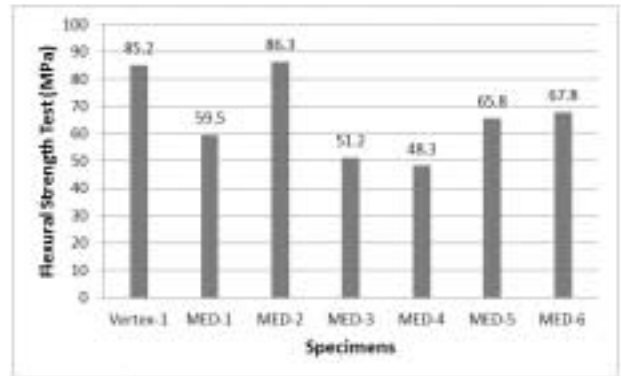


Fig. 3. Flexural Strength test for specimens

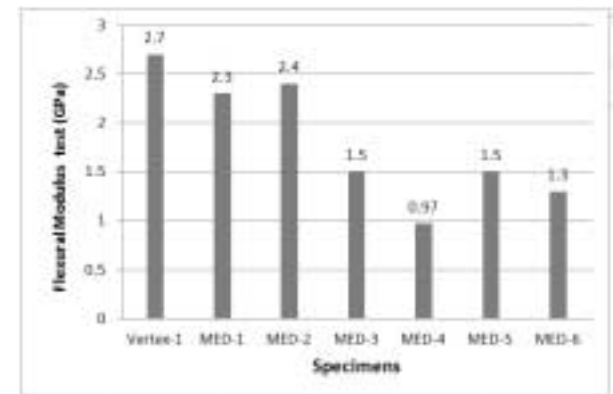


Fig. 4. Flexural Modulus test for specimens

<Fig. 3>의 굴곡강도는 Vertex군 85MPa과 MED-2군이 86MPa으로 가장 높았고, MED-6군 67MPa, MED-5군 65MPa, MED-1군 59MPa, MED-3군 51MPa, MED-4군 48MPa 순으로 나타났다. <Fig. 4>의 굴곡계수는 Vertex가 2.7GPa이었고 대조군인 MED-2가 2.4GPa, MED-1은 2.3GPa로 차이

가 없었으나 MED-3, 4, 5, 6은 0.97~1.5GPa를 나타내어 시편간 편차가 크게 나타났다.

〈Fig. 5, 6〉의 적외선분광분석법(FT-IR) 실험 결과는 아크릴릭 레진의 중합정도를 관찰하고자 하였다. 공기 중 분말과 액상을 중합하여 진공상태에서 큐링과정을 거친 시편은 〈Fig. 5〉의 Vertex군과 경도시험, 굴곡강도시험

등에서 우수한 결과를 나타내었던 MED-2 시편을 적외선분광분석을 실시하였다. 〈Fig. 6〉의 MED-2 시편은 500~1800cm⁻¹ 사이에서 스펙트럼으로 우수한 중합도를 나타내었고 아크릴 그룹의 비닐(CH₂=CH₂)의 흡수 밴드(802~817cm⁻¹)가 반응에 의해 소멸되어 경화반응이 진행된 것으로 확인되었다.

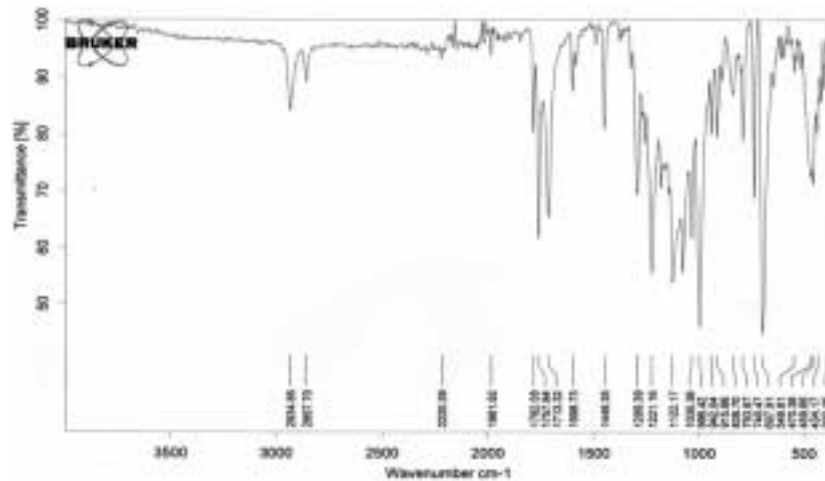


Fig. 5. FT-IR spectrum of specimen After Polymerization on vertex-1

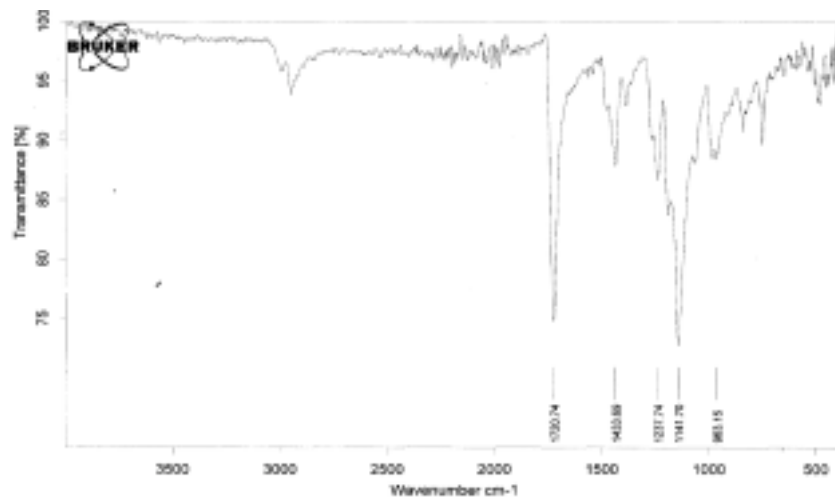


Fig. 6. FT-IR spectrum of specimen After Polymerization on MED-2

IV. 고 찰

본 연구에서는 치과용 의치상 재료로 주로 사용되는 아크릴릭 레진(Peyton, 1975; Woefel, 1971; John & Ronald, 2008; Huang, 2009)의 폴리머 성분으로 폴리

메틸메타크릴레이트(polymethymethacrylate, PMMA), 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide)와 모노머인 메틸 메타크릴레이트(Methyl methacrylate), 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(ethyleneglycol dimethacrylate, EGDMA), 아민 촉진제(N,N-dimethyl aniline, DMA),

(N,N-dimethyl-p-toluidine, DMT)의 중량비를 달리하여 기계적 성질이 향상되는 조건을 찾고자 하였다.

의치상용 아크릴릭 레진의 일반적 요구사항은 강도와 내구성, 열적 성질, 정확도와 크기 안정성, 화학적 안정성, 생체 적합성, 제작과 수리의 간편함 등이다. 의치상용 아크릴릭 레진은 국소의치용 금속과 같은 재료보다 심미적이며 제작과 수리가 용이하나 구강 내에서 견디기 어려운 교합력, 사고로 인한 충격, 양측성 균형교합의 불균형 등의 원인(Beyli & Fraunhofer, 1981)으로 의치상 내·외부 강화성분 추가 및 조성변화에 의한 기계적 성질의 향상이 요구되기 때문이다(Keum, 2013; Park, 2013; Lee, 2012; Roh, 2002; Kang, 2001; Kim, 2001; Suh, 2001; Lee, 1996).

ANSI/American Dental Association Specification(ADA) 규격 No.12에 의한 의치고분자의 요구사항은 굴곡강도(Flexural Strength) 최소 60MPa, 굴곡계수(Flexural modulus) 최소 1.5GPa, Residual methacrylate monomer(% mass fraction) 최대 4.5, water sorption(ug/mm³) 최대 32, Solubility in water(ug/mm³) 최대 8.0이었다. 본 연구에서 아크릴릭 레진 의치상의 단량체 중량비에 따른 기계적 성질 측정을 위해 경도시험(Hardness test), 굴곡강도 실험(Flexural Strength Test), 굴곡계수 실험(Flexural modulus) 등을 실시하였다.

경도시험 결과는 대조군인 Vertex가 18.4 Hv이었고 실험군인 MED-1~6은 14.46, 17.05, 18.75, 19.07, 16.87, 17.11 Hv로 MED-1을 제외한 모든 시편은 치과용 의치상에서 요구되는 경도를 모두 갖추고 있었다. Figure 3의 인장강도 실험은 대조군인 Vertex가 364N이고 실험군인 MED-3이 161로 가장 작았고 MED-4군, MED-5군, MED-1군, MED-2군, MED-6군의 순서로 시편간 편차가 크게 나타났다. MED-6군은 421 N으로 가장 높게 나타내었다. 굴곡강도실험에서는 대조군인 Vertex군 85MPa과 MED-2군 86MPa으로 가장 높았고, MED-6군 67MPa, MED-5군 65MPa로 굴곡강도가 적당하였으나, MED-1군 59MPa, MED-3군 51MPa, MED-4군 48MPa은 굴곡강도가 약한 것으로 나타났다.

굴곡계수는 대조군인 Vertex군과 실험군인 MED-3군이 2.7GPa, 2.4GPa로 가장 높았고, MED-1군 2.3GPa로 굴곡

계수가 적합하였으나, MED-3군, 5군이 동일하게 1.5GPa, MED-6군 1.3GPa, MED-4군 0.9GPa로 적합하지 않은 것으로 나타났다. 위 실험에서 가장 우수한 기계적 성질을 갖춘 시편은 대조군인 Vertex와 실험군인 MED-2 이었다. 두 시편의 중합정도를 살펴보기 위하여 적외선분광분석을 실시하였다. 두 시편의 적외선분광 분석한 결과 500~1800cm⁻¹ 사이의 스펙트럼으로 그중 아크릴 그룹의 비닐의 흡수 밴드가 802~817cm⁻¹ 사이에서 반응하고 소멸되어 경화반응이 진행된 것으로 보인다.

종합적으로 본 실험에서 가장 우수한 기계적 성질을 나타낸 것은 PMMA 100g에 무기물 첨가제 R-7200 0.5g과 개시제 BPO 2g인 폴리머에 MMA 100g EDGMA 5g DMA 0.2g인 모노머 단량체를 중합한 시편이었다. 향후 기계적 성질이 우수한 의치상용 아크릴릭 레진의 인체 생물학적 안정성 등에 대한 심층적 실험이 요구된다.

V. 결 론

본 연구의 목적은 아크릴릭 레진 의치상의 단량체 성분 중량비에 따른 기계적 성질의 차이를 조사하여 아크릴릭 레진 의치상의 제조 기초자료로 제공하고자 하였다. 실험 결과는 다음과 같다.

1. 경도시험에서 기성제품인 대조군 Vertex-1이 18.4 Hv이고, 실험군 MED-1~6은 14.46~19.07 Hv수준이었다.
2. 인장강도 실험에서 대조군 Vertex-1군이 364 N이고 MED-3군이 161 N으로 가장 낮았고, MED-4군, MED-5군, MED-1군, MED-2군, MED-6군 421N의 순서로 시편 간 편차가 크게 나타났다.
3. 굴곡강도는 Vertex-1군과 MED-2군이 가장 높았고, MED-6군, MED-5군이 65MPa이었다. 굴곡계수는 대조군 Vertex-1군과 실험군 MED-3군이 가장 높았고, MED-2군이 2.4GPa, MED-1군이 2.3GPa 이상으로 적합하였다.
4. 적외선분광분석법으로 대조군인 Vertex-1과 실험군

인 MED-2에 대한 실험에서 500~1800cm⁻¹ 사이의 피크 스펙트럼으로 우수한 중합도를 나타내었다. 이것은 아크릴 그룹의 비닐(CH₂=CH₂)의 흡수 밴드 (802~817cm⁻¹)가 반응에 의해 소멸되어 경화반응이 진행된 것으로 보인다.

이상의 결과를 보면 의치상용 아크릴릭 레진의 조성 성분은 PMMA 100g에 무기물 첨가제 R-7200 0.5g과 개시제 BPO 2g인 분말 중량체에 MMA 100g, EDGMA 5g, DMA 0.2g인 단량체 MED-2와 혼합하여 제작한 시편이 가장 기계적 성질이 우수하였다.

REFERENCES

- Beyli MS, von Fraunhofer JA. An analysis of causes of fracture of acrylic dentures. *J Prosthet Dent*, 46, 238-41, 1981.
- Huang GC. Thermal and Mechanical Characterization of epoxy-and norbornene-based thermosetting resins and composites. Department of polymer Science and Engineering, Graduate School Kumoh National Institute of Technology, 2009.
- Kang MG. Research and development of two stage technique for optimum fit of light-polymerized record base. Esthetic Restorative Dentistry Graduate School of Clinical Dentistry, Korea University, 2001.
- Keum YH. Effect of polymerization methods on the flexural strength of infect composite resin. Department of Dental Laboratory Science Graduate School, Catholic University of Pusan, 2013.
- Kim SH. A Comparative Study on Bonding Strength between Heat-curing Centure Base Resin and Self-Curing Hard Reline Material. Department of Dentistry, Graduate School, Wonkwang University, 2001.
- Lee JS. The effect of reinforcing materials on the trnasverse strength of denture base resin. Department of Prosthodontics Graduate School Dankook University, 2012.
- Lee YK, Kwang SJ. Aliphatic Carbon Double Bond Contents of Pit and Fissure Sealants by FT-IR. *J of Wonkwang Biomaterial Implant Research institute*, 4(3), 59-76, 1996.
- Moon DJ. Kinetic Study on the thermal Degration of poly(Methyl Methacrylate) and styrene Copolymers Mixtures. Department of chemical Engineering Gradute School, Dong-A University Pusan, Korea, 1989.
- Park YK, Park. Effect of fiber glass on the physical properties of denture base resins. *The Journal of Korean Academy of Dental Technology*, 35 (2), 97-103, 2013.
- Peyton FA. History of resins in dentistry. *Dent clin North Am*, 19(2), 211-22, 1975.
- Roh WG. The effect of Vinyloligosilsesquioxane addition to denture base acrylic resin on the bond strength between denture base acrylic resin and porcelain. Department of Prosthodontics, Graduate School, Yonsei University, 2002.
- Rueggeberg FA, Craig R. Corrlation of parameters used to estimate monomer conversion in light cured composite. *J. Dent. Res.*, 67, 932, 1988.
- Suh GW. Beavior of 2-D Biaxial Braid Hollow Composite On the Bending Force. Department of Mechanical Engineering Graduate School, Chonnam National University, 2001.
- Woefel JB. Newer materials and techniques in prosthetic resin materials. *Dent Clin North Am*, 15, 67-79, 1971.