

치과 캐드캠 시스템에서 사용되는 고분자 수복재료들의 표면특성과 접착양상

김재홍, 김기백*

부산가톨릭대학교 보건과학대학 치기공학과, 대전보건대학교 치기공과*

Surface characteristics and bonding performance of polymer restorative materials for dental CAD/CAM systems

Jae-Hong Kim, Ki-Baek Kim*

Department of Dental Laboratory Science, College of Health Science, Catholic University of Pusan
Department of Dental Lab Technology, Daejeon Health Institute of Technology*

[Abstract]

Purpose: The purpose of this study was to investigate the mechanical properties of polymer prosthetic and restorative materials for dental CAD/CAM using two test method; surface characteristics and shear bond strength.

Methods: Commercialized CAD/CAM polymer blanks were investigated; One kinds of PMMA, and one PEKK blanks. A total of 20 PMMA and PEKK specimens were prepared, and each group was divided into 10 specimens. Average surface roughness was observed under surface profilometer. The contact angle was measured with a surface electrooptics. The bond strength was evaluated by a universal testing machine at a crosshead speed of 5mm/min. The data were statistically analyzed using independent t-test and Fisher's exact test($P<0.05$).

Results: The PMMA and PEKK group showed a significant difference in the shear bond strength with the composite resin($P<0.05$). The surface roughness of the PEKK group was higher than that of the PMMA group. The fracture mode were observed in PEKK groups with 50% showing adhesive remnant index score.

Conclusion: PEEK is used as substructure material and composite veneering material is applied. PEKK resins will contribute to the development of successful products that will provide structural and aesthetic satisfaction.

◉ **Key words:** PMMA(polymethylmethacrylate), PEKK(polyetherketoneketone), Surface roughness, Contact angle, Shear bond strength

Corresponding author	Name	김 기 백	Tel.	042-670-9184	E-mail	kimkb@hit.ac.kr
	Address	대전광역시 동구 충청로 21, 대전보건대학교 치기공(학)과				
Received	2019. 7. 22	Revised	2019. 8. 29	Accepted	2019. 9. 9	

1. 서론

현재 치의학 분야에서는 고분자 재료를 다양한 용도로 개발되어 사용되어 지고 있다. 고분자란 분자량이 작은 단량체가 화학적 반응에 의해 결합함으로써 큰 분자량을 갖게 되는 화합물을 말한다(Faltermeier et al, 2007). 대표적 치과용 고분자 재료로 polymethylmethacrylate(PMMA)라 불리는 합성레진은 1937년 처음 소개된 이후 의치상 재료로 가장 많이 사용하고 있으며, 색 안정성과 체적 안정성, 조직 친화성, 상대적으로 낮은 독성 등의 이유로 임상에서 널리 활용 되고 있다. 또한 다양한 수복재료로 임시의치, 의치상 제작, 임플란트 상부구조, 악관절 환자들을 위한 splint 등 광범위하게 사용되고 있다. 하지만 중합수축과 의치상 레진의 수분흡수, 열팽창에 따른 체적변화, 낮은 마모성과 강도, 변색, 미반응 단량체에 대한 알러지 반응 등의 문제점이 지적되고 있다(Noh et al, 2008). 이러한 PMMA 뿐 아니라 최근 치과용 computer-aided design / computer-aided manufacturing(CAD/CAM)의 기술과 보급의 증가에 따라 기계적 성질이 좋은 열가소성 Polyaryletherketones(PAEK) 계열의 재료들도 개발되어 치과에도 활용 가능하게 되었다.

Polyaryletherketone(PAEK)족은 benzene 고리인 aryl 기와, ether 기, ketone 기로 구성되어 있으며(Gardner et al, 1992), 치과용 재료로서 다양한 장점을 갖고 있다. 고성능 열가소성 플라스틱 생체친화적인 재료로 인간의 뼈를 대체할 가장 적합한 재료라고 알려져 있다. 또한 고분자 재료의 특성인 충격 흡수의 장점과 자연치와 비슷한 강도를 가지고 있고(Fuhrmann et al, 2014), 방사선 투과성을 가지며 CAD/CAM을 이용하여 밀링이 가능하다는 장점이 있다. 치의학영역에서는 생소할 수 있는 재료이나, 의학 분야에서는 이러한 다양한 장점들을 기반으로 이미 1990년대부터 체내 매식체로 폭넓게 활용되고 있다.

PAEK의 일종으로 polyetheretherketone(PEEK)와 polyetherketoneketone(PEKK)이 있으며 이 중 PEKK는 polyetherketone(PEK)이나 PEEK보다 높

은 굴곡 및 인장 강도, 표면 경도를 가지는 등의 우수한 물리적 특성을 보인다. 치과 분야에서 PEKK는 고정성 보철물, 어태치먼트, 포스트, 교합안정장치, 임시 임플란트 지대주(Zoidis et al, 2016), 가철성 보철물의 구조물(Tannous et al, 2012)등으로 사용될 수 있다. 최근 치과용 CAD/CAM기기의 기술과 보급의 증가에 따라 PMMA 블록이 임시수복물 등 치과보철용 재료로 사용되고 있으며, 높은 물성을 지닌 Polyaryletherketone(PAEK)계 재료인 PEEK(Polyetheretherketone)/PEKK(Polyetherketoneketone)등의 반결정성 고분자 블록들도 CAD/CAM 보철물로 사용되어 지고 있다.

새로운 치과용 재료가 개발되는 경우, 강도 및 기존 치과용 재료와의 접착, 가공방법 등 고려해야 할 사항들이 다양하게 있으며, 이와 관련하여 고정성 치과보철물 분야에서는 다양한 표면 처리방법을 접목시킨 연구들이 소개되고 있다. 기계적인 표면처리(air abrasion)와 실리카 코팅(silica coating)으로 인해 표면의 젖음성이 향상되며, 화학적인 표면 에칭기법으로 인해 전단 결합강도가 기존의 컴포지트 레진 단관보다 월등히 높아진다는 연구결과가 발표되어지고 있으며(Stawarczyk et al, 2013), 또한 PEKK 단관과 지대치로 형성된 상아질과의 인장강도가 기계적인 표면처리 기법(air abrasion)과 화학적인 에칭기법(sulfuring acid etching)으로 인해 향상됨이 다양한 연구를 통해 입증되고 있다(Uhrenbacher et al, 2014).

치과 CAD/CAM으로 가공한 PEKK 고정성 치과보철물은 수치적으로 lithium disilicate glass-ceramic(950N), alumina(851N), zirconia(981~1331N) 보다 높은 파절저항성을 보인다고 보고되고 있으나(Beuer et al, 2008), 아직 PEKK의 임상 적용에 관한 연구(clinical study)는 없는 실정이므로 PEKK와 자연 치질에 대한 기능적인 조화 및 마모저항성, 적절한 기계적인 물성, 복합수지나 치질과의 이상적인 접착이 검증된다면 좋은 치과용 재료로서 기대해볼 수 있을 것이다.

이에 본 연구는 치과 CAD/CAM으로 가공하여 임시 보철물로 적용되고 있는 2종의 고분자 소재(PMMA,

PEKK)의 표면 특성과 전장 레진 사이의 전단결합강도를 측정하고, 코어와 전장 레진 간의 계면에서 발생하는 파절양상을 분석하여 치과용 재료로서 사용 가능한지 여부를 결정할 수 있는 기초자료로 제공하고자 하였다.

II. 연구 방법

1. 실험재료

본 연구에서는 실험군으로 PAEK군의 소재로 PEKK를 선택하였으며 PEKKTON (Cendres Métaux, Bienne, switzerland)을 사용하였다. 대조군으로는 PMMA 소재인 VIPI block(Dental Vipi, São Paulo, Brasil)을 사용하였으며, CAD/CAM을 활용하여 가공하기 위하여 모두 Ø98mm block으로 이용하였다. Veneer에 사용되는 컴포지트 레진은 Sinfony(3M ESPE, Seefeld, Germany)를 사용하였다(Table 1).

Table 1. Experimental materials used in this study

Material	Brand Name	Compositions
PMMA	VIPI	Polymethylmethacrylate, Polymerized Ethylene Glycol Dimethacrylate, Organically Modified Ceramic, Fluorescent, Biocompatible Pigments, DCL-Double Cross Linkage,
PEKK	PEKKTON	Polyetherketoneketone, titanium dioxide pigments
Veneering resin	Sinfony	HEMA, Octahydro-4,7-methano-1H-indenediyl-bis(methylene-diacrylate), (50 wt % filler 0.5-0.7 μm: Sr-Ba-Al-Si glass, pyrogenic silica)

2. 실험방법

1) Core 제작

실험군으로 사용된 PEKK와 PMMA의 동일한 시편을 얻기 위하여 CAD software (exocadGmbH,

Darmstadt, Germany)으로 디자인하여(Fig. 1), CAM software(hyperDent; FOLLOW-ME Technology group, Munich, Germany)로 가공데이터를 얻은 후 milling machine(TRIONE; Dio Implant Co., Busan, Korea)으로 가공하였다. 가공이 끝난 후 시편의 표면에 alumina(110μm)로 2 Bar의 압력으로 1분간 sandblasting 후 steam-cleaning을 시행하였다.

2) Veneer 축성

컴포지트 레진의 축성 전 Monobond N(Ivoclar vivadent, schaan, Liechtenstein)을 균일하게 도포하고 1 분간 건조한 후 각각의 코어마다 동일한 접촉면과 크기를 갖도록 하기 위하여 최종시편과 유사한 형태의 실리콘 주형을 이용하여 각각의 코어 위에 같은 형태의 컴포지트 레진을 축성하였다. 각 코어에 적용된 컴포지트 레진(Sinfony; 3M ESPE, Seefeld, Germany)의 색상은 A3으로 축성하였다. 중합기기(Visiobeta Vario; 3M ESPE, Seefeld, Germany)로 제조사의 중합 스케줄에 맞게 레진의 수축량을 감안하고 모든 시편을 2 회에 걸쳐 최종적으로 전장 레진의 지름 5.0mm, 높이 3.0mm의 형태가 되도록 하였다(Fig. 1).

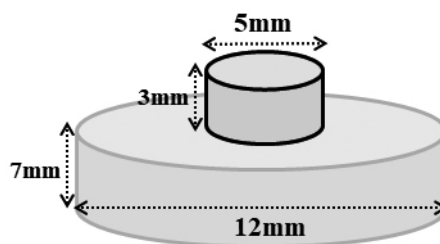


Fig. 1. Illustration of specimen preparation

3) 표면특성 관찰

시편의 표면 상태를 평가하기 위하여 3D surface profilometer(Bruker Contour GT-X3 base; Germany)를 이용하여 시편 표면의 표면 거칠기를 평가하였고, surface electro optics(SEO, Phoenix 300, Korea)를 이용하여 표면 접촉각 측정으로 표면의 젖음성(wettability)을 평가하였다.

4) 결합강도 측정

힘의 하중이 시편(core)과 컴포짓트 레진 사이의 접촉면에 동일한 방향으로 전달되도록 전단결합강도 측정용 지그(zig)에 고정하여 코어에서 축성된 컴포짓트 레진의 파절이 발생할 때까지 실험을 시행하였으며, ISO/TR 11405에서 제시하는 crosshead speed 5mm/min 적용하여 본 실험을 진행하였다(Fig. 2). 전단결합강도 측정을 위해 Universal Testing Machine(Model DBBP-500; Instron Corporation, Seoul, Korea.)를 이용하여 시편과 컴포짓트 레진이 분리되는 시점의 최대 하중값(N)을 측정하였다.

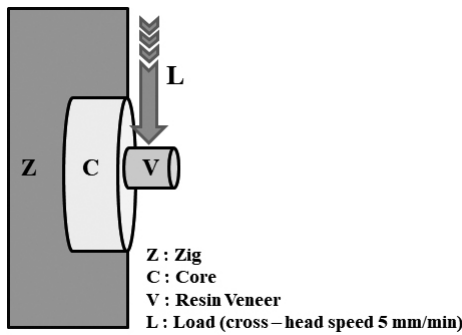


Fig. 2. Schematic diagram shows experimental set-up and specimen

5) 접착잔량 지수

접착잔량지수(Adhesive remnant index, ARI)를 이용하여 시편에 남아있는 접착 컴포짓트 레진의 양을 점수화하였다. 표면에 컴포짓트 레진이 거의 남아 있지 않는 상태를 0점을 부여하였고, 표면에 컴포짓트 레진이 50%이하로 남아있는 상태를 1점을 부여하였으며, 표면에 컴포짓트 레진이 50%이상 남아있는 상태는 2점, 표면에 컴포짓트 레진이 100% 남아있는 상태는 3점으로 산출하였다.

6) 통계 분석

고분자 소재의 종류에 따른 전단결합강도의 변화량의 분포는 정규분포 모집단의 가정에 적합 하였으므로, 독립표본 t-검정을 사용하였다. 접착잔량지수에 따른 파절 양상의 군 간 차이를 분석하기 위해 Fisher's exact test를 시행하였다. 본 연구의 통계분석은 SPSS 21.0(Statistical Package for Social Science 21.0; SPSS Inc, Chicago, IL, USA)를 이용하였으며, 통계적 판단을 위한 제 1종 오류의 수준은 0.05로 하였다.

III. 결과

1. 표면특성 관찰

3D surface profilometer로 관찰한 표면 거칠기(Ra)는 PMMA 군에서 0.601 μ m으로 나타났으며, PEKK 군에서는 0.677 μ m로 관찰되었다. Table 2의 결과에서와 같이 시편 표면의 거칠기는 큰 유의차 없이 약 0.7 마이크론의 일정한 표면 거칠기가 나타나는 것으로 확인되었다(Fig. 3). 접촉각은 PMMA 군에서 61°로 나타났으며, PEKK 군에서는 49°로 PEKK 실험군의 표면 친수성이 우월한 것으로 관찰되었다(Fig. 4) (Table 2).

Table 2. Surface characteristics of specimens with different polymer restorative materials

	Surface roughness		Surface contact angle		
	PMMA	PEKK	PMMA	PEKK	
Ra	0.601	0.677	Degree	61	49

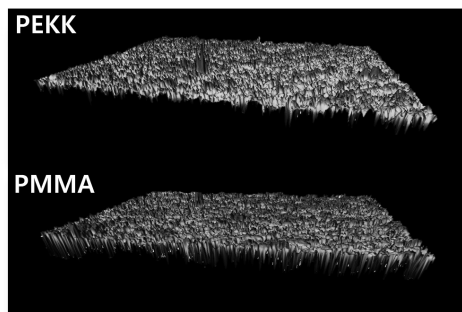


Fig. 3. Result of surface roughness of PEKK and PMMA measured by 3D surface profilometer



Fig. 4. Result of water contact angles of experimental groups measured by surface electrooptics

2. 전단결합강도

각 실험군의 평균 전단결합강도와 표준편차는 Table 3과 같다. PMMA 군에서는 $11.06 \pm 2.78\text{MPa}$, PEKK 군에서는 $13.93 \pm 3.34\text{MPa}$ 로 나타났다. 각 실험군 간의 전단결합강도 차이를 검정하기 위해 독립표본 t-검정을 시행한 결과 각 실험군 별로 전단결합강도 간에는 유의한 차이가 있었다($P < 0.05$) (Table 3).

Table 3. Mean and standard deviation(SD) of the bonding strength(MPa) according to core materials

Group	N	Mean	SD	Min	Max	P-value
PMMA	10	11.06	2.78	8.22	13.16	0.039
PEKK	10	13.93	3.34	9.38	16.02	

3. 접착잔량 지수

PMMA 군에서는 접착 잔량지수가 0인 점수를 보이는 시편이 대부분으로 관찰되어 접착계면에서 접착이 실패하는 양상을 보였다. PEKK 군에서는 접착 잔량지수가 1 과 2를 합해서 50%을 차지하였다. 이는 PEKK 군의 접착이 PMMA 군에 비해 우수했다는 것을 보여준다. Fisher's exact test를 시행한 결과 PMMA 군과 PEKK 군은 $P=0.042$ 로 유의한 차이가 있었다(Table 4).

Table 4. Mode of failure of composite resin bonded to polymer for different materials

Group	Adhesive remnant index score*				P-value
	0	1	2	3	
PMMA	10 (100)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0.042
PEKK	5 (50)	3 (30)	2 (20)	0 (0)	

* Adhesive remnant index score(ARI) score '0' means no adhesive remaining on the core surface, '1' less than 50% adhesive remaining on core surface, '2' more than 50% adhesive remaining on core, '3' all adhesive remaining on core surface.

IV. 고찰

PEKK는 치과분야에서 상용화 되고 있는 PAEK의 일종으로 고분자 가운데 가장 우수한 물리적, 기계적, 화학적 특성을 가지고 있다(Geringer et al, 2011). 본 연구에서는 이러한 특성을 가지는 PEKK를 임시 고정성 보철물이나 교합안정장치, 임시 임플란트 지대주 등의 임시 보철물로 사용하기 위하여 본 연구에서는 CAD/CAM 절삭 가공용 PMMA 블록과 고성능 고분자 소재인 PEKK의 표면특성 관찰과 컴포지트 레진과의 접착양상을 비교 분석하고자 하였다. 최근 임시보철물로 쓰이고 있는 Vipi block(일반 PMMA 재료)과 OXPEEK(고성능 고분자)를 연구 대상으로 하였다.

표면 거칠기를 포함한 표면특성은 치과용 접착제(dental adhesive)나 치과용 세라믹(dental ceramics)의 접착능력이 큰 영향을 줄 수 있어, 임상적으로도 보철물 표면에 smooth surface 보다는 rough surface를 선호하고 있으며 표면적을 증가시켜 재료와 접착 표면이 기계적으로 더욱 넓은 표면적의 결합을 유도하기 위함이다(Deger et al, 2004). 본 연구에서 비교평가 하고자 하는 PMMA와 PEKK 시편 표면 거칠기는 큰 차이가 없이 약 0.7 마이크론 내외의 표면 거칠기가 나타나는 것으로 확인되었다. 추가적으로, PMMA와 PEKK 시편 표면의 표면 장력과 연관된 접촉각 측정을 평가하였다. 접촉각은 표면장력과 연관이 있으며, 표면거칠기와 더불어 치과재료에서 치과접착(Dental adhesion)과 연관이 깊은 요인으로 접촉각(surface contact angles) 표면

특성을 들 수 있다(Aguilar et al, 2008). 표면장력은 표면의 친수성(hydrophilicity), 소수성(hydrophobicity) 특성과 연관 지어 설명될 수 있는데, 표면의 친수성이 증가할수록 치과용 세라믹과 치과용 접착제 등과 같은 치과 접착능력이 향상될 수 있으며, 이에 중요한 요소는 친수성에 영향을 주는 OH⁻ 화학적 기가 생성되어 있는 표면특성 긴밀한 관계가 있다. 표면에 OH⁻ 화학기가 다량 분포되어 있으면 표면장력이 커지고 접촉각이 낮아져 결국 친수성을 갖는 표면이 유지될 수 있어 치과접착 능력을 증가시킬 수 있다(Spencer et al, 2010). 측정된 접촉각 결과를 평가해보면, PMMA보다 PEKK가 더 낮은 접촉각을 나타내었는데, 이는 기본적으로 PMMA와 PEKK가 갖는 표면장력은 PEKK가 더 좋은 것으로 사료될 수 있는 결과를 나타내었다.

전단결합강도 실험은 시편을 만들기 간편하고 빠른 결과값을 얻을 수 있지만 결과를 임상적인 상황으로 직접 추정할 수 없고, 편차가 크다는 점을 고려해야 한다(El Zohairy et al, 2003). 실험군(PMMA, PEKK군)은 9~14 MPa 범위의 전단결합강도를 보였는데, 지르코니아 전부도재관과 비교하여 임상적으로 받아들여지는 전단결합강도 범위(20~40 MPa) 내 분포에 못 미치는 결과였으며, 임상허용 범위에 못 미치는 경향을 나타냈으며 통계적으로 유의한 차이를 보였다($P < 0.05$). 치과용 수복재 레진(PMMA, PEKK) 단관의 경우는 임상허용 최소 전단결합강도 결과는 선행연구에 발표된 바 없지만, Dundar과 그의 동료연구자들의 연구(Dundar et al, 2005)에 의하면 글라스 세라믹 결합강도 연구결과에 비추어 볼 때 임상에서 사용하기엔 부족한 수치를 나타내었다. 결합강도에 영향을 주는 인자는 하중속도, 응력분산유형, 두께 비율, 결합면의 길이와 넓이 등 다양하기 때문에 실험실에서 측정한 전단결합강도의 절대치를 임상적 결과로 확대 해석하기에는 다소 무리가 있으므로, 상대적 비교 평가의 자료로 활용 되어야 할 것으로 사료된다.

본 실험에서 사용한 시편은 임상적인 치과 보철물의 형태를 반영하지 못했으며, 이 실험의 한계는 열 순환처리나 장기간 수증보관 같은 인공 시효처리를 시행하지 않은 것이다. 좀 더 유효한 결과를 얻기 위해서는 구강

내 환경을 재현한 실험연구나 임상연구가 필요할 것으로 판단되며, 더 많은 수의 시편으로, 다양한 고분자 소재를 이용하여 실험을 진행한다면 더 의미 있는 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

V. 결론

본 연구는 치과 임상 분야에서 적용되고 있는 고분자 소재인 PEKK (polyethketoneketone)의 표면 특성을 관찰하였으며, 컴포지트 레진과의 전단결합강도를 측정 한 후 접착계면에서 발생하는 파절양상을 분석 하였다. 제한된 조건하에 시행된 실험을 통하여 치과보철 분야에 적용되고 있는 PEKK의 임상 활용도를 분석된 결과는 다음과 같다.

1. 실험군인 PMMA와 PEKK의 컴포지트 레진과의 접착강도는 PMMA보다 PEKK에서 높은 전단결합강도를 보였다.
2. PMMA 군에서는 접착이 실패하는 양상을 보였으며, PEKK 군에서는 혼합파절 양상을 보였다
3. 표면 거칠기는 PMMA와 PEKK 실험군 모두 1 마이크로미터 내외의 일정한 표면 거칠기를 보였으며, 접촉각은 PEKK 실험군이 PMMA에 비해 낮은 결과값을 나타냈고, 이는 친수성을 갖는 표면을 보인다고 할 수 있다.

REFERENCES

- Aguilar Mendoza JA, Rosales Leal JI, Rodriguez Valverde MA, Gonzalez Lopez S, Cabrerizo Vilchez MA. Wettability and bonding of self-etching dental adhesives influence of the smear layer. Dent Mater, 24(7), 994-1000, 2008.
- Beuer F, Steff B, Naumann M, Sorensen JA. Load-bearing capacity of all-ceramic

- three-unit fixed partial dentures with different computer-aided design (CAD)/computer-aided manufacturing (CAM) fabricated framework materials. *Eur J Oral Sci*, 116(4), 381-386, 2008.
- Deger S, Sermet B, Comert Z, Bultan O. Effect of different surface treatments on the surface roughness and hardness of dental porcelain. *Key Eng Mat*, 58(1), 264-268, 2004.
- Denry I, Kelly JR. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *J Dent Res*, 93(12), 1235-1242, 2123-2128, 2014.
- Dundar M, Ozcan M, Comlekoglu E, Gungor MA, Artunc C. Bond strengths of veneering ceramics to reinforced ceramic core materials. *Int J Prosthodont*, 18(1), 348-355, 2005.
- El Zohairy AA, De Gee AJ, Mohsen MM, Feilzer AJ. Microtensile bond strength testing of luting cements to prefabricated CAD/CAM ceramic and composite blocks. *Dent Mater*, 19(7), 575-583, 2003.
- Faltermeier A, Rosentritt M, Mussig D. Acrylic removable appliances: Comparative evaluation of different post polymerization methods. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, 131(3), 301.e16-e22, 2007.
- Fuhrmann G, Steiner M, Freitag-wolf S, Kern M. Resin bonding to three types of polyaryletherketones (PAEKs)-Durability and influence of surface conditioning. *Dent Mater*, 30(3), 357-363, 2014.
- Gardner KH, Hsiao BS, Matheson RR, Wood BA. Structure, crystallization and morphology of poly (aryl ether ketone ketone). *Polymer*, 33(12), 2483-2495, 1992.
- Geringer J, Tatkiwicz W, Rouchouse G. Wear behavior of PAEK, poly (aryl-ether-ketone), under physiological conditions, outlooks for performing these materials in the field of hip prosthesis. *Wear*, 271(9), 2793-2803, 2011.
- Noh HS, Kim JM, Kim S, Jeong TS. Effect of curing conditions on the monomer elution of orthodontic acrylic resin. *J Korean Acad Pediatric Dent*, 35(3), 477-484, 2008.
- Stawarczyk B, Beuer F, Wimmer T, Jahn D, Sener B, Roos M. Polyetheretherketone—a suitable material for fixed dental prostheses?. *J Biomed Mater Res, Part B, Appl Biomater*, 101(4), 1209-1616, 2013.
- Spencer P, Ye Q, Park J, Topp EM, Misra A, Marangos O. Adhesive/Dentin Interface: The Weak Link in the Composite Restoration. *Ann Biomed Eng*, 38(6), 1989-2003, 2010.
- Tannous F, Steiner M, Shahin R, Kern M. Retentive forces and fatigue resistance of thermoplastic resin clasps. *Dent Mater*, 28(3), 273-278, 2012.
- Uhrenbacher J, Schmidlin PR, Keul C, Eichberger M, Roos M, Gernet W. The effect of surface modification on the retention strength of polyetheretherketone crowns adhesively bonded to dentin abutments. *J Prosthet Dent*, 112(6), 1489-1497, 2014.
- Zoidis P, Papathanasiou I. Modified PEEK resin-bonded fixed dental prosthesis as an interim restoration after implant placement. *J Prosthet Dent*, 116(5), 637-641, 2016.