

치과용 고무 인상재

조 리 라 · 강 승 경 · 정 경 호

1. 서 론

최근 치과생체재료 개발 산업의 지속적인 관심 속에서 이에 부응하여 삶의 질을 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 가장 많은 발전을 보이고 있는 분야가 바로 고무 인상재인데, 치과용 고무 인상재는 치과 보철치료 과정에서 없어서는 안될 중요한 재료로서 구강 내 상태를 복제하여 유형인기를 얻는 재료이다. 고무 인상재 중에 부가중합형 실리콘 고무 인상재는 이러한 목적에 가장 잘 부합되는 것으로서 기존 사용하던 아가(agar)와 알지네이트(alginate) 인상재나 폴리설파이드, 폴리에테르와 축합형 실리콘 고무 인상재에 비해 인상채득시 정밀도가 높고, 경화 후 크기 변화가 적으며, 작업시간과 경화시간이 짧으며, 탄성 회복력이 우수하다는 장점들이 있다. 따라서 가격이 비싸고 함몰부위 인상채득이 다소 힘들다는 단점에도 불구하고 현재 임상에서 널리 사용되고 있는 재료이다.

인상재란 구강 내의 치아를 정밀하게 채득해야 하는 것이 목적인데 만일 치아에 수분이 존재하게 되면 미세한 부분까지 인상재가 침투하지 못하여 정확한 인상채득이 되지 않아 석고 모형 제작시 정확한 치아 모형이 제작되기 어렵게 된다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서 친수성 부가중합형 실리콘 인상재가 개발되었는데, 이것은 기존에 개발된 축합형 실리콘 인상재가 지니는 문제점인 치아 표면에 존재하는 수분에 의한 낮은 젖음성을 개선하고 또한 우



조리라

1986~ 서울대학교 치과대학 졸업
1992
1992~ 서울대학교 치과대학 보철과
1995 레지던트 수료 및 석사
1995~ 서울대학교 치과대학 박사과정
1998 수료 및 치의학 박사
1995~ 이화대학교 의과대학 보철전임의
1996
1996~ 강릉대학교 치과대학 전임강사,
현재 조교수



정경호

1977~ 한양대학교 공과대학 섬유공학과
1984 (학사)
1985~ U. of Akron, Dept. of Polymer Science(석사)
1987
1988~ U. of Akron, Dept. of Polymer Science(박사)
1991
1991~ Clarkson University, Dept. of Chemistry(연구원)
1992
1992~ 수원대학교 공과대학 고분자공학
현재 학과 부교수



강승경

1994~ 수원대학교 공과대학 고분자공학
2001 학과(학사)
2001~ 수원대학교 공과대학 고분자공학
현재 학과(석사과정)

Rubber Impression Material

수원대학교 공과대학 고분자공학과(Kyung-Ho Chung and Seung-Kyung Kang, Department of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon P. O. Box 77, Suwon 440-600, Korea)

강릉대학교 치과대학 보철과(Lee-Ra Cho, Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Kangnung National University, Chibyun-dong 123, Kangnung 210-702, Korea)

수한 젖음성 특성을 지니고 있는 폴리메테르 인상재와 견줄 수 있도록 하기 위해 소수성인 실리콘 고무 인상재에 친수성 기능기를 도입한 것으로 정밀인상이 가능해져 현재 널리 사용되고 있다. 또한 최근에는 자동혼합형 실리콘 인상재가 개발되어 기존 수동혼합형 실리콘 인상재와 비교해 많은 문제점들이 개선되었고, 점도에 따라 light, medium, heavy 및 putty형이 개발되어 임상에서 편리하게 사용되게 되었다.

부가중합형 실리콘고무 인상재가 기존에 사용되던 아가, 알지네이트나 다른 고무 인상재들과 비교해 많은 장점들을 지니고 있지만 임상 현장에서는 젖음성 측면이나 인상재 혼합시 발생하는 수소가스의 제거 혹은 억제, 또한 인상채득 후 수축현상으로 인한 체적 안정성 측면에서 아직도 만족스럽지 못한 실정인바 그에 따른 많은 연구가 지속적으로 진행되고 있다.¹⁻⁵ 본 총설에서는 인상재의 종류 및 특성을 간략히 살펴보고, 현재 치과계에서 관심이 집중되고 있는 부가중합형 실리콘 고무 인상재에 관해 지금까지의 연구결과 및 향후 고무 인상재 물성 향상을 위한 방향에 관해 논의하였다.

2. 인상재의 분류 및 특성 비교

2.1 하이드로콜로이드 (Hydrocolloid)

일반적으로 콜로이드란 균질한 매체 속에 입자가 분산되어 있는 계를 말한다. 분산되어 있는 입자가 약 $1\mu\text{m}$ 이하가 되면 침전속도가 느려 매체 속에 입자가 부유하게 되고 또한 브라운운동을 하며, 입자 크기가 $0.001\mu\text{m}$ 이하가 되면 단일분자나 이온 크기가 되므로 분산된 콜로이드 입자 크기는 대략 이상의 범위에 속하게 된다. 콜로이드는 분산입자와 그 입자를 포함한 분산매체의 두 가지 상이 있다. 하이드로콜로이드란 용어는 분산매체가 물인 경우이다. 이러한 하이드로콜로이드 인상재는 주변 여건에 따라 졸(sol)과 겔(gel)의 상변화를 겪게 되는데, 졸에서 겔로의 상변화가 가역적인 재료를 가역성 하이드로콜로이드라고 하고 화학반응에 의해 겔이 되어 열을 가해도 재액화되지 않는 재료를 비가역성 하이드로콜로이드라고 한다. 하이드로콜로이드 겔은 수분을 많이 함유하고 있기 때문에 겔의 수분함량이 인상재의 크기 안정성에 상당한 영향을 미친다. 수분이 소실되면 수축되고 수분이 공급되면 팽창된다.

공기에 노출된 하이드로콜로이드 겔은 이액이라는 과정을 통해 수분을 방출하기도 하고 만일 물과 접촉한 채로 보관하면 팽윤과정을 통해 물을 추가로 흡수하는 두 가지 반응 때문에 상당한 체적변화가 발생할 수 있다.

2.1.1 가역성 하이드로콜로이드

가역성 하이드로콜로이드는 아가 인상재라고도 하며 치과에서 최초로 소개된 탄성 인상재이다. 이러한 가역성 하이드로콜로이드는 주조수복을 제작시 인상재로 널리 사용되어 왔으며 1920년대 후반 미국에 도입되었고 1925년에 특허를 받았다.⁶⁻⁸ 아가는 해초로부터 추출한 한천이며 재료의 특성을 개량하기 위해 일정한 modifier를 첨가하여 치과용 인상재에 기본인 알맞은 교질을 제공한다. 한천을 물에 녹이면 구강 내에서 안정하게 사용할 수 있는 온도에서 액상 졸 상태가 되며 구강내보다 약간 높은 온도에서 겔로 변한다. 가역성 하이드로콜로이드는 폴리에틸렌 튜브 내에 반고체 상태의 겔로 포장되어 있다. 사용할 때는 끓는 물에 넣어 하이드로콜로이드 콘디셔너에서 액화시키는데 이 액상 졸은 너무 뜨겁기 때문에 구강내 사용이 어려워져 저장(storage)과 온도조절(tempering) 두 단계로 냉각을 시킨다. 이렇게 냉각된 졸을 구강내에 넣은 후 겔화(gelation)가 일어나도록 하기 위하여 차가운 물을 순환시키게 된다. 약 85%가 물인 하이드로콜로이드는 물의 함량이 인상재의 정확도에 중요한 역할을 하게 된다. 수분함량이 인상재의 크기 안정성에 결정적이므로 만약 물이 소실되면 겔은 수축한다. 마찬가지로 겔이 물을 흡수하면 하이드로콜로이드는 부풀고 팽창하므로 이러한 변화가 치과용 인상재의 정확성에 상당히 중요한 것이다. 이러한 아가 인상재의 장단점을 표 1에 나타내었다.

2.1.2 비가역성 하이드로콜로이드

하이드로콜로이드의 졸에서 겔로의 상변화가 화학반응에 의해 일어나 열을 가해도 재 액화되지 않는 재료를 비가역성 하이드로콜로이드 혹은 알지네이트라고 한다.⁹⁻¹¹ 알지네이트 인상재는 부분치치를 제작하려는 부위의 인상 채득, 교정치료를 위한 연구 모형을 제작할 때, 무치악 환자에서 일차 인상을 채득할 때와 모든 형태의 이차인상에서 수정용 재료로 주로 사용한다. 이와 같이 널리 사용하는 이유는 혼합과 취급의 용이성, 경화 후의 탄성, 정확한 인상 채득, 최소의 필요장비 및 저렴한 가격 등을 들 수 있다. 그러나 석고 모형제만 사용 가능하거나 미세

표 1. 아가 인상재의 장단점

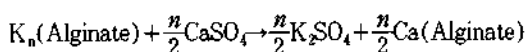
장 점	단 점
우수한 정밀도	특수장비 필요
우수한 탄성	체적 안정성
친수성	과열시 조직에 자극
재사용 가능	금속 모형재 사용 불가
알지네이트와 연합인상	

표 2. 알지네이트 인상재의 기본조성

Ingredient	Weight(%)
알지네이트 칼륨	15
황산칼슘	16
산화아연	4
불화칼륨 티타늄	3
규조토	60
인산삼나트륨	2

부 재현성이 낮은 단점도 있다. 이러한 알지네이트 인상재 분말의 전형적인 조성을 표 2에 나타내었다.

비가역성 하이드로콜로이드의 주요 성분은 가용성 칼륨 알지네이트이며 바닷말에서 추출한 알지네이트는 물에 적절히 잘 용해되어 점액성 졸을 형성한다. 인상용 트레이에 담긴 졸이 일단 구강내 조직에 위치되면 변형 없이 제거할 수 있는 탄성 겔로 바뀌어야 한다. 이러한 변화를 일으킬 수 있는 많은 방법이 있으나 가장 간단한 방법은 가용성 알지네이트를 황산칼슘과 반응시켜 다음과 같이 불용성 칼슘 알지네이트의 겔구조를 만드는 것이다.



반응은 구강 내에서 일어나야 하기 때문에 구강에 위치하기 전까지는 반응이 지연되어야 하기에 Na_3PO_4 와 같은 지연제의 첨가로 겔화 반응을 지연시켜 적당한 작업시간을 얻을 수 있다. 작업시간이란 임상적으로 인상재를 혼합하고 트레이에 담아 구강 내에 장착해야 하는데 필요한 최대한의 시간을 의미한다. 트레이에 담긴 인상재가 이 시간 내에 구강 내에 장착되지 못하면 재료에 탄성이 생겨 정확한 인상채득이 어렵게 된다. 또한 인상재의 경화시간이란 일단 인상재의 기저재(base)와 촉매의 혼합이 시작된 후부터 재료가 탄성이 충분하여 가소성이 있는 영구변형 없이 경화된 인상재를 구강 내에서 제거할 수 있는데 소요되는 최소한의 시간을 의미한다.

알지네이트 역시 이액과 팽윤 현상이 있기에 100%

표 3. 고무 인상재들의 일반적 특성

	폴리설파이드	폴리에테르	축합중합형 실리콘	부가중합형 실리콘
혼합용이성	우수	쉬움	우수~쉬움	쉬움
혼합시간(초)	60	30-45	30-60	30-45
작업시간 (분, 20-23℃)	4-7	2-3	2-4	2-4
구강내 경화시간(분)	7-10	4-5	6-8	4-6
Shore A Hardness	20	35-40	15-30	35
구강내 제거 후 체적변화율(% , 24 hr)	-0.40	-0.23	-0.60	-0.15
구강내 제거 후 영구변형(%)	3-4	1-2	1-2	0.05-0.4
석고와의 젖음성	나쁨	좋음	매우나쁨	매우나쁨*
인열강도(g/cm)	2500-7000	1500-1800	2300-2600	1500-3000

*친수성실리콘은 우수.

습도가 유지되는 가슴저장기에 보관하는 것이 가장 안정하다. 따라서, 하이드로콜로이드 인상재를 저장하는 적당한 방법은 없다고 할 수 있다.

2.2 고무 인상재

고무 인상재는 화학 성분에 따라서 폴리설파이드(polysulfide), 실리콘(polysiloxane), 폴리에테르(polyether) 등 3가지로 구분되고 실리콘은 다시 축합중합형 실리콘(condensation silicone)과 부가중합형 실리콘(addition silicone)의 2가지로 세분화된다.¹²⁻¹⁴ 고무 인상재의 점도에 따라 낮은 점도형(low viscosity 또는 light body), 중간 점도형(medium viscosity 또는 regular body), 높은 점도형(high viscosity 또는 heavy body) 및 반죽형(putty) 등으로 구분할 수도 있다. 또한 공급 형태, 친수성, 혼합 방법, 인상 채득방법에 따라 분류될 수 있는데 이러한 고무 인상재들의 일반적인 특성을 표 3에 비교하였다.

고무 인상재는 하이드로콜로이드 인상재와는 달리 보관시 팽윤현상에 의해 크기 변화가 문제되지 않는 큰 장점이 있다. 그러나 고무 인상재 중 경화된 폴리에테르는 수분을 흡수하므로 높은 습도의 환경이나 수분이 많은 곳에서 보관을 하게 되면 팽윤에 의한 변형을 초래하게 된다. 고무 인상재에 있어 가장 중요한 성질중의 하나는 점도인데 점도는 재료, 온도, 혼합 후 시간, 혼합속도 등에 따라 영향을 받게 된다. 일반적으로 점도는 기저재와 촉매로 이루어진 인상재를 혼합한 후 반응시간이 경과할수록 증가하며, 온도가 높을수록 반응이 빨리 일어나 점도가 증가하게 된다. 따라서, 최적의 점도를 얻기 위해서는

혼합시간이 일정해야 하고 작업시간과 경화시간을 잘 맞추어야 한다. 즉, 고무 인상재는 pseudoplastic 또는 thixotropic 재료로서 재료의 혼합이나 자동혼합기를 사용하는 경우 주사기로부터 재료가 빠져 나올 때 전단응력을 받게 된다. 이때 전단응력이 높으면 저점도가 되어 흐름성이 좋은 반면, 전단응력이 낮으면 고점도로써 흐름성이 떨어지는 특성을 나타낸다. 따라서, 주사기를 빠져 나오면서 100배 이상의 전단응력을 받게 되어 점도가 낮아지고 흐름성이 좋아져 미세 부위까지 잘 흘러 들어가 정밀한 인상채득이 용이해진다. 특히 부가중합형 실리콘 인상재에서는 위와 같은 성질이 중요하게 이용되어 충전제의 양을 조절해 개발된 것이 단일점도형 부가중합형 실리콘 고무 인상재이다.¹⁵ 이는 고분자 유체의 thixotropic 성질에 의해 쉽게 이해될 수 있다. Thixotropic 성질이란 일반적으로 비뉴턴 유체 거동을 가지는 고분자 재료에서 나타나는 time dependent 현상으로, 일정한 전단력이 고분자 유체에 가해질 때 전단시간에 따라 점도가 점차적으로 감소하는 현상을 의미한다. 고분자 유체의 거동은 크게 time independent, time dependent, elasticoviscous 등의 세 가지로 나타낼 수 있는데 고무 인상재는 time dependent fluid로 간주할 수 있다. 고분자 유체는 전단력이 가해지는 정도에 따라 겔보기 점도가 변화하는 수많은 유동 특성을 가지게 된다. 어떤 경우는 가역적인 현상을 나타내기도 하지만 어떤 경우는 전단력을 제거해도 오랫동안 본래의 특성을 회복하지 못하는 경우도 있다. 예로써 고무의 경우 저작(mastication) 후에 분자 구조가 변화하기 때문에 비가역적인 특성을 나타낸다. Thixotropic 재료의 점도는 pseudoplastic 재료가 전단속도에 의존하는 것과는 달리 stirring 시간에 의존한다는 것을 알 수 있으며, thixotropic 재료는 pseudoplastic 거동을 나타내지만 가역적인 특성은 일반적이지 못하다. 이러한 이론으로 자동혼합기의 주사기에 넣어 주입된 고무 인상재는 주사기 바늘을 빠져 나오면서 많은 전단하중을 받아 점도가 낮아졌으므로 지대치의 미세부에 잘 흘러 들어갈 수 있으며 트레이에 올려놓은 인상재는 전단하중을 받지 않아 점도가 낮아지지 않았으므로 트레이에서 흘러내리지 않을 것이다. 이러한 성질을 이용한 것이 단일점도형 고무 인상재이다.

2.2.1 폴리설파이드(Polysulfide)

폴리설파이드 중합체의 반복단위는 말단에 머뮈탄

표 4. 폴리설파이드 고무 인상재의 전형적인 조성

Ingredient		Weight(%)
Base	polysulfide	80~85
	TiO ₂ , zinc sulfate, or silica	16~18
Catalyst	lead dioxide	60~68
	dibutyl phthalate	30~35
	sulfur	3
	other	2

(SH)기가 붙어있는 것이다. 이 액상 중합체가 산화제(대개 이산화납(PbO₂))와 반응하여 성장하거나 길어져 탄성 고형체가 된다. 폴리설파이드는 반응시 반응부산물(H₂O)이 생기는 축중합형으로 경화가 일어나는 동안 수축이 일어난다. 그러나 탄성이 우수하여 undercut이 깊은 경우에도 인상채득이 용이한 고무 인상재이다. 폴리설파이드는 기저재와 촉매의 두 가지 튜브로 구성되어 있고 기저재는 액상 폴리설파이드 폴리머와 불활성 충전제로 이루어지며, 촉매는 소량의 황과 오일이 혼합된 lead dioxide이다. 전형적인 폴리설파이드 고무 인상재의 조성을 표 4에 나타내었다. 기저재와 촉매가 적절한 비율로 혼합되면 그림 1과 같이 폴리머 사슬이 연장되고 oxidized thiol groups을 통해 가교된다.¹³ 따라서, 반응 초기에는 점도가 증가되다가 반응이 종결되면 탄성을 가지는 물질로 변한다. 폴리설파이드 고무 인상재는 경화되는 동안 수축이 일어나지만 하이드로콜로이드보다 체적 안정성이 훨씬 우수하다.

2.2.2 폴리에테르(Polyether)

폴리에테르는 crotonic acid같은 $\alpha\beta$ -불포화산과 반응하여 말단 수산기의 에스테르화 반응을 일으키는 1,2-epoxyethane과 tetrahydrofuran의 공중합체이다.¹⁶ 폴리에테르 고무 인상재 역시 기저재와 촉매의 두 가지 튜브에 들어 있는데 기저재는 말단에 ethylene imine 고리를 가진 저분자량의 폴리에테르에 충전제로 실리카와 glycoether phthalate 같은 가소제가 첨가된 형태이고, 촉매는 가교제로 2,5-dichlorobenzene sulfonate와 증점제를 포함한 반죽형태로 되어있다. 이들의 혼합에 의해 경화가 진행되는데 가장 간단한 형태의 경화 반응 예를 그림 2에 나타내었다.

폴리에테르의 중합반응은 반응부산물을 생성하지 않기 때문에 중합 수축과 크기 안정성의 면에서 매우 우수하다. 따라서, 폴리에테르의 영구변형은 부가중합형 실리콘과 비슷하다. 그러나 폴리에테르는 쉽

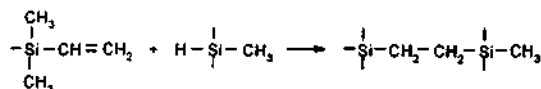


그림 4. 부가중합형 실리콘 고무 인상재의 경화반응.

경화제 부분에는 말단에 silane hydrogen group을 가진 가교제와 불활성 충전제를 포함하고 있다. 이들은 그림 4와 같이 부가중합에 의해 경화되면 고상의 탄성체를 형성하고 반응부산물은 생성되지 않는다. 따라서 중합수축은 적으며 크기 안정성이 뛰어나다.¹⁷⁻¹⁹ 최근 부가중합형 실리콘 고무 인상재의 포장에 대한 혁신적인 개발 결과로 그림 5에서 볼 수 있는 것처럼 적절한 비율로 자동으로 기저제와 경화제가 혼합되는 권총형 카트리지 한 벌 방식이 공급되고 있다. 부가중합형 실리콘 고무 인상재는 높은 가격에도 불구하고 치과계에서 수요가 급격하게 증가하고 있는데, 그것은 경화 반응시 체적의 변화가 적어 미세부 재현성이 우수하며, 낮은 크리프 및 높은 인열강도, 우수한 탄성 회복율, 조작의 용이성, 은 도금 다이의 제작 가능성, 석고모형 제작의 용이성 또한 폴리설파이드 고무 인상재에 비해 청결하다 등의 많은 장점에 기인한 것이다.

본 연구팀은 최근에 부가중합형 실리콘 고무 인상재를 개발하였으며 현재 치과계에서 널리 사용되고 있는 3종의 외국 제품들과의 비교분석을 통해 개발된 국산 인상재의 성능을 상대적으로 평가하여 추가적으로 요구되는 성능에 대한 기초자료를 얻음으로써 고무 인상재 수입대체성에 대한 연구를 하였다.⁵ 표 5에 비교 분석에 사용된 3종의 외국제품에 대해 정리하였다. 고무 인상재의 경우 치아에 적용되어 치아의 모형을 정확히 채득하는 것이 목적이므로 인상재와 치아와의 젖음성이 매우 중요한 인자라 할 수 있다. Zismann의 이론에 따르면 두 물질간의 젖음성 향상을 위해서는 고체인 피착체에 적용될 액상 물질의 표면장력이 피착체보다 낮아야만 하며, 이 조건을 만족시킬 때 완벽한 젖음성을 달성할 수 있다.²⁰ 이러한 젖음성의 중요성은 에폭시 수지와 폴리에틸렌을 사용해 일련의 실험을 수행한 Sharpe와 Schonhorn의 실험 결과에 잘 나타나 있다.²¹ 결과에 따르면 액상 에폭시 수지를 폴리에틸렌 표면에 떨어뜨린 후 에폭시 수지를 경화시켰을 때 두 물질간의 접착력은 낮은 반면 경화된 고체 상태의 에폭시 수지 표면에 용융된 폴리에틸렌을 적용할 경우는 우수한 접착력을 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 높은

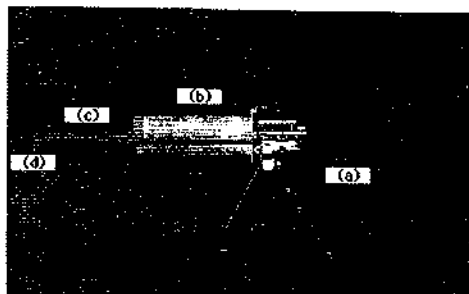


그림 5. 자동혼합장치 : (a) gun, (b) monophasic paste, (c) auto-mixing tip, and (d) delivery tip.

표 5. 외국 부가중합형 실리콘 고무 인상재의 종류

Trade name	Express	Examix	Extrude
Property			
Code	EP	EM	ET
Type	light body	light body	light body
Company	3M Co. U.S.A.	GC Co. Japan	Kerr Co. U.S.A.

표면장력을 가지는 액상 에폭시 수지는 낮은 표면에너지를 가지는 폴리에틸렌 고체 표면에 접착시키기 어렵다는 것을 의미한다. 더불어 용융점도가 약 10^3 Pa.s로 약 1 Pa.s인 액상 에폭시 수지에 비해 점도가 매우 높은 용융 폴리에틸렌을 높은 표면에너지의 고체 에폭시에 적용할 때 젖음성이 우수한 결과는 젖음성 측면에서 점도보다는 두 물질들의 표면장력이 주요 인자가 됨을 알 수 있다. 인상재의 표면장력은 접촉각 측정 방법으로부터 구할 수 있는데 인상재를 직접 치아에 떨어뜨려 접촉각을 측정할 수 없기 때문에 인상재를 판상의 형태로 경화시킨 후 표면에 증류수를 떨어뜨려 인상재의 임계표면에너지를 측정할 수 있다. 인상재가 치아에 적용될 때는 액상의 형태로 적용되기 때문에 증류수에 대한 인상재의 접촉각이 클수록 인상재 자체 표면에너지는 낮아져 치아와의 젖음성이 우수하게 된다. 증류수를 이용해 인상재들의 접촉각을 측정한 결과를 그림 6에 나타냈으며, 측정된 접촉각으로부터 인상재들의 표면에너지를 계산한 결과를 표 6에 정리하였다.⁵ 결과에 의하면 표 6에 나타난 바와 같이 접촉각은 EP가 가장 크게 나타났으며 그에 따른 결과로 EP가 표면장력이 가장 낮음을 알 수 있었다. 이는 친수성 계면활성제의 도입에 의한 젖음성이 향상되었다고 사료되어지며, 원소함량 분석 결과에서 나타난 불소가 젖음성 향상에 기여한 물질임이 예측되었다. 본 연구팀에서 개발한 개발품의 경우 표면에너지가 상

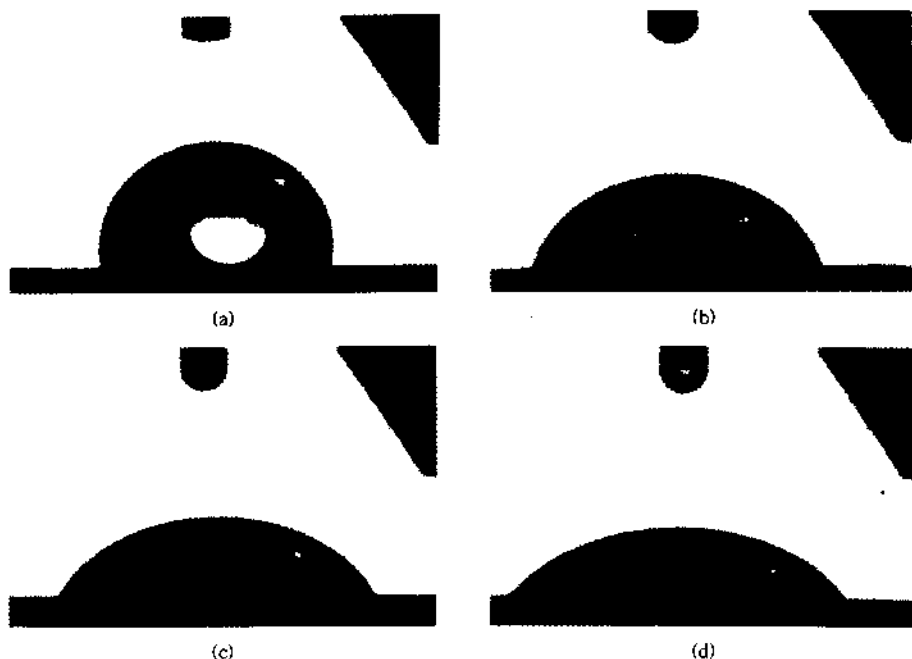


그림 6. 고무 인상재에 대한 증류수의 접촉각 : (a) EP, (b) EM, (c) 개발품, and (d) ET.

표 6. 각종 고무 인상재들의 표면에너지 비교

Property Code	Contact Angle (°)	Surface Energy (dy/cm)
EP	101.02	23.42
EM	76.06	29.44
개발품	64.99	36.92
ET	58.94	45.79

대적으로 높아 이를 액상으로 치아에 적용할 때는 치아와의 젖음성이 좋지 않기 때문에, 불소기를 포함하는 계면활성제의 도입 및 기저재에 친수성기를 도입하는 고분자 개질 등의 추가적인 연구가 진행되고 있다.

일반적으로 표면장력과 계면장력의 개념은 본질적으로는 같으나 구분을 하자면, 계면장력이 좀더 큰 범주로서 2개 이상의 상이 존재할 경우 분자간에 작용하는 힘을 말한다. 표면장력이란 액체와 기체의 상이 존재할 경우 분자간에 작용하는 힘으로 액체 분자 사이에는 분자끼리 모든 방향에서 끌어당기는 힘이 작용하는데 이 힘을 응집력이라 하고, 다른 분자끼리 끌어당기는 힘을 부착력이라 하는데 이와 같이 응집력과 부착력의 차이로 인해 발생하는 힘을 바로 표면장력이라 한다. 표면장력의 값은 온도에 따라 변화하는데 온도가 증가할수록 표면장력은 감

소한다. 또한 표면장력은 분자의 개념에서 이해할 때 표면이 수축하려는 힘으로 말할 수 있으므로 분자간 인력의 관점에서 증발열의 순서로부터 표면장력을 나타낼 수 있다. 즉, 증발열이 낮을수록 표면장력은 낮아진다. 기체와 액체간의 표면장력과 서로 혼합되지 않는 액체와 액체간의 계면장력은 같은 방법으로 측정할 수 있지만 고체가 한쪽의 상으로 되어 있는 경우는 일반적으로 그 측정방법이 없다. 그때 가장 많이 사용되는 방법이 바로 접촉각을 이용해 표면장력을 측정하게 되는데 본 연구팀에서도 실리콘 고무 인상재를 고체의 표면으로 시편을 제조한 후 액체인 증류수를 떨어뜨려 표면장력을 측정하게 되었다. 이렇듯 본 연구팀은 유기화합물들이 젖기 어렵다는 문제점을 보완하기 위하여 계면활성제를 사용하였다. 계면활성제라 불리우는 일련의 유기화합물을 분류하는 방법에는 여러 가지가 있으나 가장 편리하고 많이 이용되고 있는 방법에는 이온형에 의한 분류가 있다. 이는 계면활성제가 물에 용해되었을 때 전리되어 이온이 되는가(이온형: 양이온, 음이온, 양성이온) 혹은 되지 않는가(비이온)라는 것을 기준으로 분류하는 방식이 있다. 일반적으로 비이온 계면활성제의 경우 유화 분산제로서 매우 우수하며 종래의 계면활성제처럼 이온화하지 않으므로 반대 이온에 대한 영향을 받지 않으며, 산이나 알칼

리 및 기타의 극성물질의 영향을 받지 않고 충분히 능력을 발휘할 수 있는 점에서 양성이온형 계면활성제와 더불어 그 수요가 널리 확대되고 있다. 특히, 요즘 사용 범위가 널리 확대되고 있는 비이온 계면활성제 중에 그 수요가 가장 많은 폴리에틸렌글리콜형(에틸렌옥사이드계)의 계면활성제는 반응하기 쉬운 수소원자를 가진 소수기 부분에 친수기인 에틸렌옥사이드를 부가시키는 방법으로 제조되어진다. 또한 반응하기 쉬운 수소원자란 구체적으로 수산기(-OH), 카르복실기(-COOH), 아미노기(-NH₂), 아미드기(-CONH₂) 등의 α-수소 원자로 이러한 원자단의 수소원자는 결합력이 약하기 때문에 쉽게 떨어져 반응을 용이하게 해준다. 계면활성제를 첨가하게 되면 계면활성제는 소수기를 표면으로 향하게 하고 친수기를 내부로 향하게 배향하여 물질 자체의 표면장력이 낮아지게 되기 때문에 이를 액상으로 코체인 퍼착제에 적용하면 젖기 쉬워지게 된다. 이와같이 소수기와 친수기 사이의 관계로부터 계면활성제와 친수성과의 관계를 설명할 수 있다. 일단, 상대적으로 소수기가 친수기에 비해 분자량이 커지게 되면 물에 녹기 어렵게 되는 반면, 친수기가 소수기에 비해 분자량이 커지면 물에 잘 녹게 된다. 이상과 같은 근본적인 개념을 통해 미국 아틀라스사의 Griffin이 계면활성제의 친수기를 표현하는 수치로 고안한 것이 HLB(hydrophile-lipophile balance)이다. 이것은 다시 말하면 친수성과 친유성의 조화라는 의미이다. HLB 계산식에 의하여 폴리에틸렌글리콜형 및 다가알콜형 비이온 계면활성제의 친수성, 즉 HLB는 다음과 같이 계산된다.

$$\text{비이온 계면활성제의 HLB} = (\text{친수기 부분의 분자량} \div \text{계면활성제의 분자량}) \times (100 \div 5) = \{ \text{친수기의 중량} \div (\text{소수기의 중량} + \text{친수기의 중량}) \} \times (100 \div 5)$$

따라서 친수기가 전혀 없는 파라핀과 같은 것은 HLB=0, 친수기만으로 소수기가 없는 폴리에틸렌글리콜과 같은 것은 HLB=20이 되어 비이온 계면활성제는 0~20 사이가 되는 것이다. 그러나, 일반적으로 계면활성제는 기름의 성질을 지닌 소수기와 물의 성질을 지닌 친수기를 모두 지니고 구성되어 있기 때문에 두 기능기 간에 어느 정도에 위치하는가는 소수기와 친수기의 작용력에 따라 결정되게 된다.²¹ 계면활성제 종류뿐 아니라 용도에 따라서도 여

러 종류로 분류할 수 있는데, 그중 상업적으로 기포가 발생하여 여러 가지 문제를 야기시킬 수 있는 것을 계면활성제의 사용으로 방지할 수도 있다.

실리콘 고무 인상재는 경화 반응이 일어날 때 백금촉매에 의한 수소탈취 반응으로 인한 수분과의 접촉으로 수소가스가 발생하고 석고를 주입할 때 표면에 과도한 기포를 발생시킨다. 따라서 경화된 경석고 모형의 표면에 기포를 형성하므로 이런 문제를 해결하기 위해 팔라디움을 첨가해서 이 문제를 최소화해 왔다. 근본적으로 polyvinyl siloxane은 소수성이므로 계면활성제를 첨가한 친수성 polyvinyl siloxane은 기존 polyvinyl siloxane에 주입된 모형보다 수소가스 발생량이 26%~55%가 감소됨을 보였다.² 인상재에 의하여 석고 모형상에 생기는 표면결함은 정확한 주조물의 제작을 방해하기 때문에 인상재와 석고는 불가분의 관계를 맺고 있다. 이러한 결함은 인상채득단계 또는 석고 모형이나 다이틀 제작하는 과정에서 발생할 수 있으며 기포는 인상재 혼합시 공기의 함유이나 인상채득 시 인상재를 주입하는 과정 등에서 일어날 수 있다. 그 외에 인상재의 혼합 방법, 주사기의 종류, 주사기의 직경, 중합 부산물 및 인상재의 점도가 인상재의 기포형성에 영향을 준다는 보고가 있으며 이러한 기포는 석고 모형상에서 양각표면 결함으로 나타난다. 마찬가지로 큰 접촉각으로 인한 낮은 젖음성, 낮은 표면에너지 또는 인상재의 수소가스 발생으로 인해 석고 모형에서 음각표면 결함을 일으킨다. 그러므로 이러한 결함들을 감소시키기 위한 방법과 기술이 계속 연구되어 왔으며 최근에는 자동혼합형 실리콘 인상재가 개발되었는데 이는 재래식 수동혼합형 인상재보다 혼합시 공기의 유입이 적어서 기포가 적은 석고 모형 제작이 가능하고, 균일한 혼합이 가능하고, 오염이 없으며, 재료의 낭비가 적다는 장점 때문에 사용이 증가하는 추세이다. 이처럼 물성의 향상과 기포를 감소시키려는 노력과 연구가 계속되고 있으나 이상적인 조건을 모두 갖춘 인상재는 아직도 없는 형편이다. 이중 부가중합형 실리콘 인상재의 수소가스 발생으로 인한 모형의 부정확성을 해결하기 위해 최근에 개발된 제품은 수소가스 발생을 억제하는 백금을 함유하여 인상채득 후 인상체에 즉시 석고주입이 가능하다고 주장하는 제조회사들이 있다. 그러나 수소가스 발생으로 인해 석고 모형이나 다이에 생기는 기포와 미세부 채형성 결여에 대한 연구는 아직도 미미한 실정이다. 이상적인 인상재의 조건은 혼합과

정이 없어야 하고, 작업시간의 제한이 없으며, 경화 시간이 짧아야 하고, 가스의 발생이 없으며, 구강 조직과 석고 모형에 젖음성이 좋아야 하고, 우수한 탄성과 정확성, 생체적합성을 지녀야 하고, 소독액에 대한 변형이 없어야 한다. 발생이 가능한 기포의 종류를 열거해 보면 인상재에 석고를 주입시 소수성인 폴리머의 표면 장력으로 생기는 기름방울 흔적과, 석고 혼합시 제거하지 못한 석고자체의 기포가 인상재의 접촉면에 부착되어서 발생하는 경우, 인상재의 낮은 표면에너지와 낮은 젖음성 때문에 인상재와 석고 모형이나 다이의 계면에서 기포가 발생하는 경우, 그리고 수소가스에 의한 기포로 인상재에서 발생하는 기포 등이다. 수소가스 발생의 원인은 가교제의 수소가 경화반응 과정에서 제조시 물질내에 혼입된 수분이나 경화도중 대기의 습기 또는 석고 주입시 석고 혼합물내의 수분에 의해서 수산화기로 전환되거나 폴리머 합성시 잔존하는 silanol group이 hydrides와 반응하여 수소가스가 발생하는 것으로 추정되고 있다. 수소가스의 발생을 억제하는 방법으로는 성분내에 있는 silanol monomer를 중발시켜 고순도의 인상재를 취하는 방법, 제조 후에 부족한 vinyl의 추가 도입에 의한 vinyl과 SiH의 당량비를 보상하는 방법, 제조 후 과량의 SiH의 제거에 의한 vinyl과 SiH의 당량비를 보상하는 방법, 그리고 팔라듐 또는 백금과 같은 수소가스 흡수제를 첨가하는 방법 등이 있다고 알려져 있다.^{1,2,22,23} 부가중합형 실리콘 인상재가 가교반응시 발생하는 수소가스의 억제를 위해 소포제를 사용하는 방안도 검토되고 있다.⁵ 소포제는 저급 알콜계, 유기극성 화합물계, 광물유계, 실리콘 수지계로서 크게 4종류로 구분할 수 있다. 저급 알콜계 소포제에는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 2급부틸올, n-부탄올 등이 있으며 유기극성 화합물계 소포제에는 아민알콜, 디이소부틸카르비놀, 트리부틸포스페이트, 올레이신, 금속비누, HLB 값이 낮은 계면활성제(sorbitan monolaurate, sorbitan trioleate, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르, PLURONIC형 비이온 계면활성제), 폴리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜 유도체 등이 있다. 또한 광물유계 소포제에는 광물유의 계면활성제 배합품과 광물유와 지방산 금속염의 계면활성제 배합품이 있고, 실리콘 수지계 소포제에는 실리콘 수지, 실리콘 수지의 계면활성제 배합품, 실리콘 수지의 무기분말 배합품 등으로 구분할 수 있다.²⁴

3. 결 론

인상재가 가져야 할 특징들을 살펴보면 적당한 작업시간과 경화시간, 크기 안정성, 적절한 점도, 낮은 영구변형, 우수한 찢김 강도, 미세부 재현성의 성질을 가져야 우수한 인상재라 할 수 있다. 특히 고무 인상재의 경우 하이드로콜로이드 인상재에 비해 크기 안정성과 미세부 재현성이 우수한 것으로 알려져 있다. 고무 인상재중 폴리설파이드는 undercut이 깊은 부위의 인상재특이 용이하고 상당히 stiffness해서 찢김 강도가 우수한 고무 인상재로 알려져 있으나 인상재특이 불쾌한 냄새와 크기안정성이 낮고 영구변형률이 높은 단점을 가지고 있다. 폴리에테르 고무 인상재의 영구변형률은 실리콘 인상재와 비슷하며 반응부산물 없이 중합 수축과 크기 안정성 면에서 우수한 성질을 보인다. 고무 인상재의 분류에서 위의 두 가지 종류의 인상재와 실리콘 인상재로 나눌 수 있는데 그중 축합중합형 실리콘 인상재는 냄새가 나지 않고 깨끗이 취급할 수 있고 혼합이 용이한 장점을 가지고 있다. 하지만 폴리설파이드 인상재에서 보이는 반응부산물의 발생으로 크기 안정성 문제를 보이고 있다. 이에 반해 부가중합형 실리콘 인상재는 위의 세 가지 인상재에 비해 인상재특이 정밀도가 높고 경화후 크기안정성이 우수하며 경화시간이 짧고 탄성 회복력이 우수하다는 장점들이 있다. 하지만 인상재특이 구강 내에 존재하는 침이나 혈액과 같은 수분으로 인한 낮은 젖음성과 경화반응시 백금촉매에 의한 수소탈취 반응으로 발생하는 수소가스에 의한 정확한 인상재특이 떨어지는 한계점이 있다. 따라서, 부가중합형 실리콘 인상재의 이러한 문제점의 보완이 필수적이며 이에 대해서는 현재 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구팀에 의해 개발된 부가중합형 실리콘 고무 인상재의 성능 평가 결과에 따르면 현재 치과계에서 널리 사용되고 있는 외국 인상재들과 비교시 여러 성능면에서 거의 필적할만한 결과를 나타냈으며 향후 지속적인 연구를 통해 더욱 성능이 향상된다면 고무 인상재의 수입대체 효과는 물론 상당부분 수출도 가능하리라 기대된다. 이와같이 국산 제품의 활성화를 위해서는 물론 제품의 성능이 최우선 고려대상이겠지만 이를 사용하는 분야에서도 국산은 품질이 떨어진다는 기존의 고정관념을 과감히 탈피하여 검증된 국산 제품을 적극적으로 사용하는 의식 전환이야말로 국내 제조산업의 활성화에 간접적으로

기여하는 것이라 여겨진다.

참 고 문 헌

1. V. B. Dhuru, M. K. Asgharnia, J. C. Mayer, and K. Hussan, *Oper. Dent.*, **11**, 3 (1986).
2. R. Panichuttra, R. M. Jones, C. Goodacre, C. A. Munoz, and B. K. Moore, *International J. Prosthodont.*, **4**, 248 (1991).
3. Y. H. Chong, G. Soh, K. C. Lim, and C. S. Teo, *Oper. Dent.*, **16**, 96 (1991).
4. K. M. Kim, J. S. Lee, and K. N. Kim, *J. Korea Res. Soc. Dental Materials*, **25**(2), 188 (1998).
5. Y. I. Oh, K. A. Han, K. H. Chung, K. N. Kim, and L. R. Cho, *Elastomer*, **35**(1), 19 (2000).
6. J. D. Hart and B. Howard, *J. Okla Dent. Assoc.*, **45**, 10 (1956).
7. G. M. Hollenback, "Science and Technic of the Cast Restoration", p. 86-97, CV Mosby Co., St. Louis, 1964.
8. M. A. Englelman, *NY State Dent. J.*, **45**, 383 (1979).
9. J. R. Schwartz, *Dent. Items of Interest*, **73**, 379 (1951).
10. D. C. Appleby, C. H. Pameijer, and J. Boffa, *J. Prosthet. Dent.*, **44**, 27 (1980).
11. T. Fusayama, N. Kurosaki, H. Node, and M. Nakamura, *J. Prosthet. Dent.*, **47**, 171 (1982).
12. H. T. Shillingburg, J. C. Case, M. G. Duncanson, and W. A. Kent, *Quintessence Int.*, **19**, 541 (1988).
13. R. W. Phillips, "Science of Dental Materials", 9th ed., p. 135-156, WB Saunders Co., Philadelphia, 1991.
14. R. G. Craig and P. H. Hare, *J. Prosthet. Dent.*, **63**, 16 (1990).
15. R. G. Craig, *J. Mich. Dent. Assoc.*, **59**, 254 (1977).
16. M. Barden, B. Causton, and R. L. Clarke, *J. Dent. Res.*, **51**, 889 (1971).
17. W. B. Eames, S. W. Wallace, N. B. Suway, and L. B. Rogers, *J. Prosthet. Dent.*, **42**, 159 (1979).
18. J. F. McCabe and H. J. Wilson, *British Dent. J.*, **145**, 17 (1978).
19. R. G. Craig, *J. Mich. Dent. Assoc.*, **33**, 67 (1975).
20. W. A. Zisman and H. W. Fox, *J. Colloid. Sci.*, **5**, 514 (1950).
21. L. H. Sparpe and H. Schonhorn, "Contact Angle, Wettability and Adhesion", ed. by R. F. Gould, ACS, 1964.
22. G. H. Johnson and R. G. Craig, *J. Prosthet. Dent.*, **53**, 848 (1985).
23. A. H. Tjan, S. B. Whang, and R. Sarkissian, *J. Prosthet. Dent.*, **56**, 4 (1986).
24. R. A. Lorren, D. J. Salter, and C. W. Fairhurst, *J. Dent. Res.*, **54**, 133 (1975).