

의치상 재료로서의 고분자

정 동 준 · 박 용 순 · 허 성 주

1. 서 론

구강 내에서 치아의 결손이 발생하였을 경우, 임플란트를 제외하고 가장 일반적으로 사용되는 의치상(denture base)은 인공치(人工齒)가 심어지며, 구강 내 연조직 상에 위치하여 의치를 안정시키는 역할을 하며, 의치가 조직과 접촉하는 부분(tissue bearing surface)의 연결 이장재(soft liner)로 사용된다. 또한 의치상은 고정성 금속 브릿지의 순면부에서 심미재, 구강보호대(athletic mouse protectors)의 용도로 사용되기도 한다.

이러한 의치상용 재료로는 Co-Cr계, Ni-Cr계 등의 비귀금속계 합금(국소 의치용) 및 고분자 레진(총 의치용)이 사용되는데, 레진으로서는 심미성과 조작성 등이 우수한 아크릴계 고분자 수지가 의치상 재료의 대부분을 차지한다. 의치상용 레진은 자연스런 잇몸의 색조를 모방하기 위해 분홍색 색조가 첨가되며, 일반적으로 열을 가해서 중합시키는 열중합

의치상용 레진이 주류를 이룬다.

의치의 효과적인 기능 발휘를 위해서는 의치상의 적합도 외에도 많은 인자들이 고려되어야 하지만 무엇보다도 의치상이 구강 내에서 정확히 잘 맞아야만 최대의 구강 내 유지력을 얻을 수 있고, 환자에게 더욱 편안함을 주며, 저작효율도 증진된다. 따라서 의치상의 적합도와 체적안정성을 증진시키는 것이 중요하다.

의치상용 레진은 고분자 수지의 종류 및 가공 방



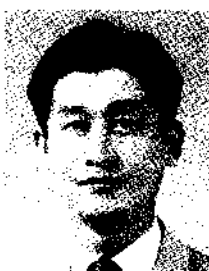
박용순

1990 경기대학교 화학과(학사)
1995 Kyoto Univ. 재료화학(석사)
1998 Kyoto Univ. 재료화학(박사)
1998~ Nara 첨단과학기술대학원대학
1999 (Post-Doc.)
1999~ 한국과학기술연구원
2000 (Post-Doc.)
2001~ 성균관대학교 고분자공학과
현재 전임연구원



정동준

1981 서울대학교 공업화학(학사)
1983 서울대학교 공업화학(석사)
1983~ 대한전선(주) 기술연구소
1986
1986~ 삼성중합기술원 신소재응용연구
1995 소수 수석연구원
1992 Kyoto University
고분자화학(박사)
1995~ 성균관대학교 고분자공학과
현재 부교수



허성주

1983 서울대학교 치의학(학사)
1989 뉴욕주립대 치과보철학(석사)
1990~ 단국대학교 치과대학 전임강사
1992
1992~ 단국대학교 치과대학 보철과장
1994
1994 서울대학교 치과보철학(박사)
1996~ 스웨덴 요테보리대학 교환교수
1997
1994~ 서울대학교 치과대학 부교수
현재

Polymeric Materials for Denture Base Resin

성균관대학교 고분자공학과, 고분자기술연구소(Dong June Chung and Yong Soon Park, Department of Polymer Science and Engineering, Polymer Institute of Technology, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea)
서울대학교 치과대학 보철학교실(Seong Joo Heo, Department of Prosthodontics, Seoul National University, Seoul 110-749, Korea)

Physical/chemical requirements	Consequences for dental practice
Low volume shrinkage or expansion during polymerization	→ No marginal gap, easy processing of the filling composite
High rate of photopolymerization	→ Only a short curing time is necessary
Cross-linking properties	→ Sufficient mechanical properties of the restorative
T_g above 60 °C and low water-uptake of the formed polymer	→ Long-term durability of the filling
Excellent resistance to oral conditions	→ Low failure rate of the composite curing
Storage stability in the presence of dental fillers	→ Long-term experienced fillers can be used for composite preparation
High light and coloration stability of the formed polymer	→ Long-term esthetics
Low oral toxicity, no mutagenic or cancerogenic effect	→ Minimum toxicological risk for the patient and the dentist

그림 1. Basic requirements for monomers in restorative composites.

법의 차이에 의해 그 중합물의 성질이 달라지므로, 적절한 재료를 선택한 다음, 사용된 레진의 분말-용액비, 병상물(dough)의 전입시기, 가열 및 냉각 등의 조작이 물성 및 체적변화에 미치는 영향 등이 구체적으로 파악되어야만 물성과 구경점막에의 적합성이 좋은 의치를 제작할 수 있다.

현재까지 주로 사용되는 의치상용 레진은 polymethylmethacrylate(PMMA)이다. 특유의 투명성으로 인하여 다양한 색상과 반투명도로 색조를 부여할 수 있을 뿐 아니라, 색상과 광학적 성질은 모두 정상 조건에서 안정하며, 기계적 강도 및 다른 물리적 성질도 의치상으로 사용하기에 적합하다. 의치상 재료로 적용 가능한 고분자 수지가 견비해야 할 특성을 그림 1에 나타내었다. PMMA는 열가소성 레진이지만 성형 과정에서 대개 열가소성을 이용한 일반적인 방법에 의해 물딩하지 않고, 중합체 분말을 메틸메타크릴레이트(MMA) 단량체 용액과 혼합하여 사용한다. 단량체는 중합체 분말을 연화하여 점성체(dough)로 전환시켜 몰드 공간 내로 잘 채워질 수 있도록 유도한다. 분말-용액 혼합체를 수조 내에서 가열하거나 상온에서 화학적으로 활성화시켜 단량체들을 중합시키면 균질의 단단한 의치상이 얻어진다. 아크릴릭 레진의 성질을 살펴보면, 강도가 낮으며 상당히 가요성과 취성이 있으며 연질이고 피

로 저항도가 상당히 높다(최대 응력 2,500 lbs/in² (17 MPa)에서 150만회 정도의 굽힘이 가능). 또 열전도율이 낮아, 환자들은 의치 장착 시에 아크릴 의치상으로부터 구강점막으로 전달되는 열자극이 실제로 상당히 낮다는 것을 느낄 수 있다. 중합수축율은 크지만(선 팽창률이 2% 정도 발생), 물흡수도는 상당히 높으며(0.6 mg/cm²) 물에 대한 용해도는 낮은 편으로서 미반응 단량체가 구강액으로 거의 유출되지 않는 등의 장점을 지니고 있다. 주로 분말-액형이 가장 많이 보급되어 사용되어지고 있고, 투명하거나 색소가 들어있는 등 다양한 제품이 선보이고 있다. 현재, ADA에 의해 인증된 의치상 재료로는 열중합형이 60여종으로 가장 많고, 화학중합형 12종, 광중합형 1종 등이 시판되고 있다. 본보에서는 의치상 수지에서 요구되는 특성을 간단히 소개하고, 각각의 수지들이 갖는 장단점에 대해서 기술하며, 기술 개발이 활발히 이루어지고 있는 고기능성 복합형 의치상 레진에 대해서 언급하고자 한다.

2. 의치의 제작 방법

그림 2에 나타낸 바와 같이, 의치의 제작을 위해서는 먼저 경석고 모형상에 기초상(base plate)을 형성한다. 기초상은 polystyrene sheet를 경석고 모형상에 균일한 두께로 잘 눌러 펴서 형성한다. 기초상 위에 왁스로 교합제(咬合堤, occlusal rim)를 형성하고 교합제에 인공치를 배열하고, 치근팽창만곡(festoon)에 따라 잇몸의 형태를 조각한다. 그 후 치아가 배열된 기초상을 모형과 함께 적절한 의치플라스크 내에 경석고나 석고로 매몰하는 과정(flasking)을 거친다.

의치 매몰 과정은 먼저 치아가 배열된 기초상이 붙어있는 경석고 모형을 혼합된 석고나 경석고 위에 위치시킨다. 이때 표면에 결함부위가 생기지 않도록 주의한다. 석고가 굳으면 석고 표면에 석고분리제를 칠하고 플라스크 상함을 위치시킨 후 교합면 및 절단면 높이까지 석고를 붓는다. 다시 석고분리제를 칠한 후 석고를 추가하고(capping) 플라스크 뚜껑(lid)을 덮는다. 석고가 굳으면 매몰된 플라스크를 43 °C의 물에서 4분 정도 가열하여 왁스와 기초상을 연화시킨 후 플라스크를 분리하고 왁스와 기초상을 제거한다. 왁스 찌꺼기가 일체 없도록 가정용 세정제가 함유된 끓는 물로 세척하여 의치상용 레진

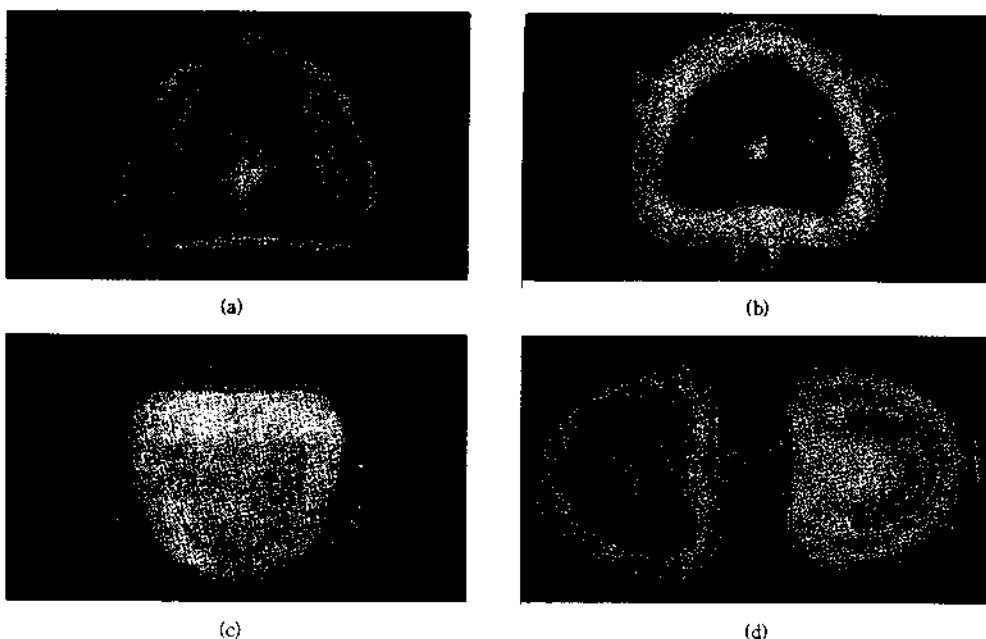


그림 2. 성형 시의 플라스틱 과정. (a) 인공치가 왁스 교합체에 심어진 기초상이 붙어있는 모형, (b) 인공치가 심어진 기초상이 붙어있는 모형을 혼합한 석고나 경석고상에 위치시킨 상태, (c) 상함을 위치하고 교합면과 절단면이 노출되는 수준까지 석고를 주입한 상태, (d) 플라스크를 가열하여 왁스를 연화시킨 다음 플라스크의 상, 하함을 분리시킨 상태. 치아는 상함의 석고에 박혀 있음.

이 들어갈 수 있는 몰드 공간을 확보한다. 이때 치아는 상함의 석고에 위치하므로, 치아 부위를 제외한 몰드면에 레진분리제를 칠하고 의치상용 레진을 충전한 다음, 레진을 중합시키고서 의치를 플라스크로부터 분리한 후 연마 및 후가공 과정을 거쳐 완성된다.

3. 의치상용 레진의 기술적 요구 사항

의치에서 가장 크게 고려되어야 할 점은 구강 내에 정확히 적합되어야 한다는 점이다. 따라서 의치의 부정확성과 사용 중의 변형을 감소시키는 여러 변수들을 가능한 한 억제해야만 한다.

3.1 중합수축(Polymerization Shrinkage)

순수한 MMA 단량체는 중합할 때 밀도가 0.94 gm/cm^3 에서 1.198 gm/cm^3 로 변한다. 따라서 21%의 중합수축이 발생된다. 이를 최소화하기 위해 치과용 열중합 아크릴릭 레진을 일반적인 분말-용액비(3:1 체적비)로 혼합하여 성형할 경우, dough의 약 1/3이 용액이므로 중합 시 체적수축이 7%로 줄어든다. 이와 같은 체적수축은 의치의 모든 면에서

균일하게 발생하므로 구강 내 사용시, 수분 흡수에 의한 의치의 체적팽창으로 보상받으면 의치의 적합성(fitness)이 임상적으로 크게 영향받지는 않지만, 장기간에 걸친 반복 사용으로 물성이 저하되면 팽윤으로 인한 수축 보상력이 저하되어 적합성 저하로 인한 환자의 불편함이 증가하게 된다.

일반적으로 열중합법으로 성형된 PMMA가 몰드 내에서 냉각될 때, 의치상 레진이 유리전이온도(약 105°C) 이상에서는 부드러운 몰드의 수축율과 유사하게 수축되지만 유리전이온도 이하에서는 점차 딱딱해져 몰드의 수축과 상관없이 수축하게 된다. 냉각 시의 수축은 의치의 가장 두터운 부분(대개 의치상의 치조제 부위)을 향해 수축하므로 상악의 경우 얇은 구개 부위에 인장력이 가해져서 구개와 의치의 적합성이 좋지 않게 되고, 상하악 의치 모두에서 구치부가 동일 악궁 반대측 치아간이 서로 너무 가깝게 당겨지게 된다.

중합수축은 높은 중합온도에서 주입성형에 의한 폴리스티렌(injection processed polystyrene) 레진이 가장 크고, 열중합에 의한 아크릴 레진은 무시할 만큼 적으며, 자가 중합형 아크릴 레진이 가장 낮다(그림 3).¹ 한편 의치의 변형은 모형으로부터 중합된

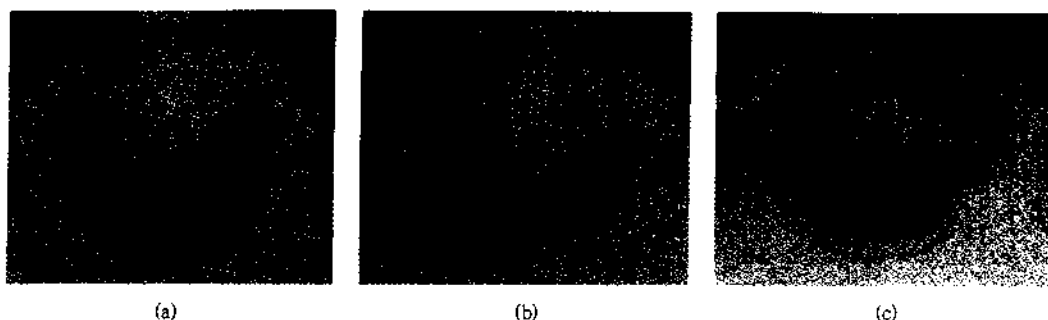


그림 3. 각각의 레진을 사용하여 제작된 상악의치의 적합성 비교. (a) 자가중합형 아크릴 레진, (b) 열중합형 아크릴 레진, (c) 주입성형된 스티렌 레진.

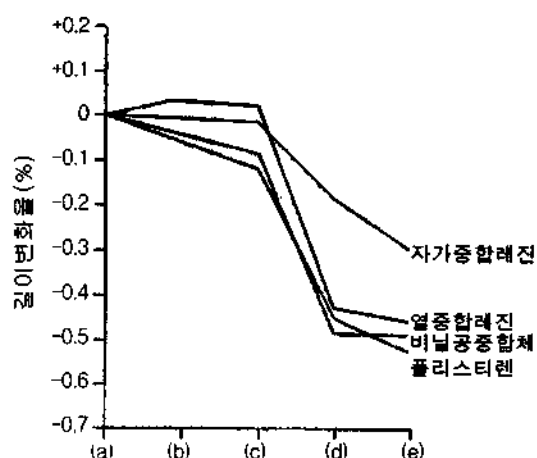


그림 4. 여러가지 레진을 사용한 의치 제작 각 단계에서의 체적변화의 비교. (a) 석고모형상의 왁스 의치, (b) 교합면까지 석고매몰한 왁스 의치, (c) 레진중합 후 캡 부위를 제거하여 교합면이 노출된 상태, (d) 모형으로부터 제거된 중합된 의치, (e) 연마 후 물속에서 하루동안 보관한 중합된 의치.

의치를 제거할 때 가장 많이 발생된다(그림 4).² 최근에 이르러 중합수축을 억제할 목적으로 그림 5에 나타낸 것과 같은 expandable monomer들을 이용한 레진 개발이 활발하게 이루어지고 있다. Expandable monomer들은 고리형 구조를 지니고 있으며, 이들이 개환중합기에 의해 고분자 사슬을 형성할 때, 고분자 사슬간의 intermolecular 상호작용 혹은 주쇄에 연결된 bulky한 결사슬들의 작용으로 체적의 변화를 최소화 가능하다. 주로 bicyclic orthoester (BOE),^{3,4} spiro orthoester (SOC),⁵⁻⁷ cyclic ether (그림 6),⁸ allyl sulfide와⁹ 같은 화합물들이 합성되어 연구되어져 왔다.

3.2 기 포

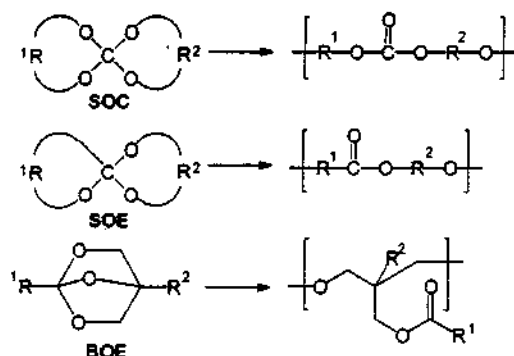


그림 5. Examples of Bailey's basic structures for expanding monomers.

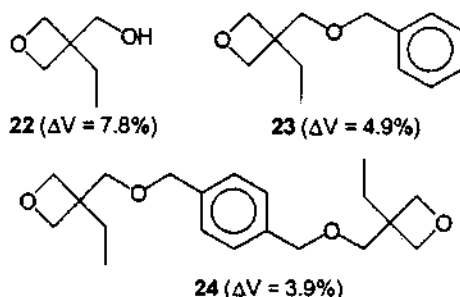


그림 6. Volume shrinkage during the cationic photopolymerization of oxetanes 22-24 in the presence of bis-[4-(diphenyl-sulfonio)-phenyl]-sulfide-bis-hexafluorophosphate.

의치 제작과정 중 기포들이 생길 수 있다. 표면의 기포는 의치의 세척을 어렵게 하고, 의치의 외관을 심미적으로 부적절하게 만든다. 내부의 기포는 의치 상의 강도를 저하시키고, 각각의 기포는 응력 집중 부위가 되어 응력이 완화된에 따라 의치의 변형을 유발한다.

기포발생의 원인으로는 첫째, 중합과정 중 의치상

의 두꺼운 부위나 열전도가 좋은 금속 플라스크에서만 부위에 레진 dough 내의 온도가 단량체나 저분자량 중합체의 끓는점보다 증가될 때 이들이 기화되어 발생할 수 있다. 둘째, 단량체와 분말이 충분히 혼합되지 못하면 부위에 따라 분말-용액비가 달라 용액비율이 많은 부위는 중합 시 더 많이 수축하여 기포가 발생하게 된다. 이런 형태의 기포는 적절한 분말-용액비와 혼합방법을 사용하고, 혼합된 레진이 더 균질하게 되는 병상기 때까지 레진의 주입을 지연함으로써 없앨 수 있다. 셋째, 중합동안 레진에 적절한 압력을 가하지 못한 경우나, 몰드 내에 레진 dough가 부족할 때도 기포가 발생한다. 자가중합레진의 경우, 실온에서 0.07 MPa(10 psi)의 압력 하에서 중합시키는 것이 기포발생 감소에 유리하다. 유동성 레진(fluid resin)의 경우, 경도를 높게 하고 모형표면의 미세 부위를 잘 재현하기 위해서는 더 높은 온도와 압력을 사용해야 한다.

3.3 흡수성

PMMA는 레진 분자의 극성(polarity)에 의해 수분을 흡수하며, 그 정도는 확산법칙에 따른 물분자의 확산에 의해 상당한 시간에 걸쳐 천천히 수행된다. 열중합 의치상용 아크릴릭 레진의 확산계수(diffusion coefficient: D)는 37 °C에서 $1.08 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ 이며, 온도가 23 °C로 낮아지면 확산계수는 반으로 감소한다. 반면, 자가중합 레진의 확산계수는 $2.34 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{sec}$ 로서 더 높다. 이처럼 아크릴릭 레진의 낮은 확산계수 때문에 의치가 실온의 물 속에 놓여져서 완전히 포화되기까지는 17일 정도가 걸린다. 확산은 거대분자들 사이에서 일어나고 거대분자들을 서로 밀쳐서, 아크릴릭 레진이 물을 흡수하여 1%의 무게증가가 있을 때 0.23%의 선팅창을 한다고 한다. 이처럼 응력을 받지 않은 아크릴릭 레진판은 물의 흡수에 의한 체적팽창이 중합수축량과 같아서 의치의 부적합성을 보상해 준다. 중합수축을 보상하는 흡수에 의한 팽창에 의해 의치가 안정된 체적을 갖기까지는 구강 내에서 수개월에 걸쳐 이루어진다. 미국치과의사협회 규격 제 12호에서는 일정 크기의 레진을 물 속에 7일간 보관 시 물에 노출된 레진의 단위면적 당 중량증가가 $0.8 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 이내이어야 한다고 규정하고 있다.

3.4 용해성

아크릴릭 레진은 구강 내 대부분의 용액과 유기용매에 대해서 거의 녹지 않지만, 방향족 탄화수소(aromatic hydrocarbon), ketone, ester에는 약간

용해된다. 당뇨병 환자에서는 호흡에 함유된 아세톤(acetone, 대표적인 케톤)에 의해 의치상용 레진이 녹는다. 또한 알코올은 일부 레진 의치상의 균열을 초래하고, 가소제로 작용하여 유리전이온도를 낮춘다.

용해성은 흡수성 실험에 사용된 시편을 재차 완전히 건조하여 무게감소로 측정할 수 있고, 미국치과의사협회 규격 제 12호에서는 그 양이 $0.04 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 이하이어야 한다고 규정하고 있다.

3.5 의치제작 시 발생하는 응력

자연적으로 발생하는 체적변화가 억제되면, 그 물체의 내부에 응력이 생겨 결국 그 응력이 완화됨에 따라 변형의 원인이 된다. 레진을 이용한 의치 제작 과정에서 레진의 중합수축 시, 몰드벽과 레진간의 마찰력은 정상적인 레진의 수축을 방해한다. 따라서 레진은 결국 인장응력을 받게 되어 나중에 이 응력이 완화되면서 변형발생의 원인으로 작용한다. 이와 같은 의치제작 시 발생하는 응력을 줄이거나 제거하려는 의치 제작방법과 레진의 조성에 대해 많은 연구가 있었으나, 아직까지 완전히 잔류응력을 제거 가능한 방법 및 재료가 개발되지 않고 있다. 실제로 의치의 제작 시 발생하는 총 길이의 변화는 0.1-0.2 mm 이내로서 이 정도로는 환자가 느끼지 못하지만, 이런 부정확성에 의해 점차적으로 지지조직이 변화하여 궁극적으로는 의치의 부교합이 발생된다.

3.6 의치의 균열

의치제작 시 발생하는 응력이나 기계적인 응력발생에 의해 의치의 표면에 균열이 생겨 강도가 저하되고 결국 파절 발생의 초기 원인이 된다. 미세한 균열들이 많이 생기면 레진의 외관이 안개가 낀 것 같이 되어 심미성이 감소된다. 균열은 대개 중합체 사슬들이 인장응력을 받을 때 기계적인 분리에 의해 생기며, 인장응력에 수직된 방향으로 생긴다. 고분자수지의 가교결합에 의해 균열의 발생빈도를 상당히 감소시킬 수 있다.

3.7 의치상용 레진의 물리적 성질

3.7.1 강도

아크릴릭 의치상용 레진의 강도는 레진의 조성, 제작방법 및 기타 환경에 의해 많은 차이를 보인다. 레진의 강도측정은 일반적으로 굴곡강도 실험에 의해서 평가된다.

중합도가 낮을수록 강도가 낮아지며, 중합시간이 감소될수록 의치상용 레진의 파절강도와 강직성(stiffness)이 감소한다. 열중합 레진은 자가중합 레진보다 중합도가 높고, 미반응단량체의 양이 적기

때문에 최대강도와 강직성이 크다. 그러나 굴곡탄성 계수(flexural modulus)는 크게 차이가 나지 않는다. 굴곡탄성계수는 레진이 물을 함유함에 따라 낮아지고, 온도가 증가할수록 낮아지며, 특히 유리전이 온도(T_g)에 근접할수록 그 감소의 정도는 커진다. 열중합 레진의 T_g 는 약 100 °C이고, 자가중합 레진의 T_g 는 그 보다 25-30% 낮다. 레진은 건조한 상태일 때보다 물을 흡수한 상태에서는 강도와 강직성이 저하된다. 의치의 연마 시 발생하는 열은 의치에 응력을 발생시켜 변형의 원인이 되며, 심한 열 발생은 부분적인 해중합(depolymerization)을 초래해 중합도가 낮아지고 강도가 저하된다. 레진 중합 시 발생하는 열은 의치의 두꺼운 부위가 얇은 부위보다 많으므로 두꺼운 부위의 강도가 더 높게 나타나고, 따라서 상악의치의 경우에는 구개부위가 치조제부위(ridge portion)에 비해 약하다.

건조한 열중합 레진의 인장강도는 약 52 MPa, 탄성계수는 2,350 MPa, 비례한계는 27 MPa 정도이며, 자가중합의 강도는 이보다 낮다. 레진의 인장강도는 의치상용 금속보다 훨씬 낮지만, 의치를 장착하는 동안 파절이 별로 많지 않은 것으로 보아서, 의치제작용으로 아크릴릭 레진은 충분한 강도를 갖는 적합한 재료로 여겨진다.

3.7 크리프

의치상용 레진은 점탄성을 갖기 때문에 의치가 지속적인 하중을 받으면 크리프(creep)를 일으킨다. 크리프 속도는 온도, 응력, 잔류단량체, 가소제의 양이 증가함에 따라 증가한다. 열중합 레진보다 자가중합 레진이 더 빠른 크리프 속도를 보인다.

3.8 기타 성질

열중합 아크릴릭 레진의 샤르피 충격강도(Charpy impact strength)는 0.98-1.27 J이며, 자가중합 아크릴릭 레진은 0.78 J이다. 폴리비닐계 아크릴수지나 고무강화형 아크릴릭 레진(rubber reinforced acrylic resin)의 충격강도는 PMMA보다 2배 높다. 누우프 경도는 자가중합 레진이 16-18, 열중합 레진이 20 정도이다. 레진의 색안정성은 대개 자외선에 노출시켜 측정하며, 열중합 레진이 자가중합 레진에 비해 우수하다.

3.9 생물학적 특성

중합이 완전히 진행되어 성형된 의치상용 레진은 독성이 거의 없다. 반면 중합이 완전하지 못하면 잔류 단량체에 의한 독성이 있고, 사람에 따라 레진에 대해 알레르기를 일으키는 경우도 있다. 레진의 표

면의 기포는 구강위생 상태가 좋지 않은 경우, 그곳에서 곰팡이가 서식할 수 있으므로 표면의 연마에 주의를 기울여야 한다.

4. 열중합 의치상용 레진

4.1 조 성

열중합 의치상용 레진(heat-curing denture base resin)의 조성은 일반적으로 용액과 분말로 나누어 생각할 수 있다.

4.1.1 단량체 용액

단량체 용액에는 순수한 MMA(분자량: 100.12, 비점: 100.3-101 °C, 비중: 0.94)를 주성분으로 하고, 중합금지제인 hydroquinone이 약 0.006% 이하 함유되어 보관 동안에 중합반응을 저지한다.

4.1.2 중합체 분말

중합체 분말은 주로 PMMA(분자량: 4-40만, 비중: 1.19)이며, 50-250 μ m 정도의 직경을 갖는 구형을 띠고 있다. 여기에 개시제로서 benzoyl peroxide가 분말에 추가되고, 잇몸과 비슷한 색을 내기 위해 색소를 소량 첨가한다. 분자량이 높은 PMMA일수록 바람직하지만, 분자량이 높을수록 단량체에 매우 서서히 녹기 때문에 이를 개선하기 위하여 가소 역할을 하는 성분이 첨가된다. 즉 MMA에 에틸아크릴레이트($\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$)를 5% 이내로 첨가한 공중합체를 형성한다든지, 가소제로서 dibutyl phthalate [$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$]를 용액 또는 분말에 첨가할 수도 있다. 이때 그 양은 레진이 구강 내에서 성질이 저하되지 않기 위해서는 8-10% 이내로 한다. 아울러 더 높은 고분자량의 PMMA를 더 잘 녹는, 더 낮은 분자량의 PMMA와 함께 섞어 사용하는 방법이 있으나, 이 방법은 결국은 레진의 평균 분자량을 낮추므로 바람직하지 않다.

또한 용액에는 대부분 glycol dimethacrylate와 같은 가교제가 1-2% 함유되어 있다. 가교결합된 중합체는 높은 내유기용매성을 나타내며, 의치상 레진의 균열 발생을 방지하는 역할을 한다. 또한 마무리와 연마가 보다 용이해진다. 최근에 중합수축을 억제하기 위해 사용되는 dimethacrylate형의 가교제를 그림 7에 정리하여 나타내었다.

4.1.3 분말-용액비

중합체 분말과 단량체 용액의 비율(polymer monomer ratio)은 대개 3:1(체적비)로 혼합한다.

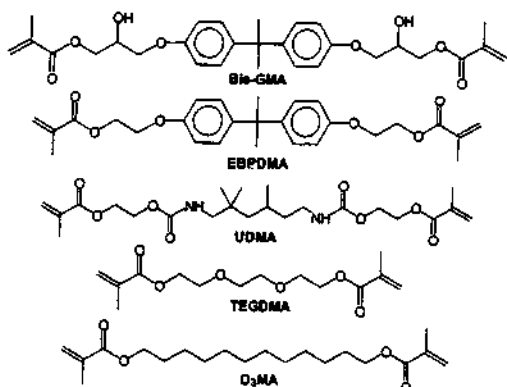


그림 7. Dimethacrylates mostly used in dental composite filling materials.

이때 분말의 양이 많으면 경화반응이 빨라지고 중합 수축이 낮아진다. 그러나 단량체는 분말입자를 충분히 적실 수 있을 정도로는 충분하여야 한다. 분말과 용액을 적절한 비율로 혼합하더라도 이를 잘 혼합하지 못하면 제작된 의치는 강도가 낮고, 기포가 많으며, 색깔이 좋지 않게 된다.

4.2 단량체-중합체 반응

중합체 분말 내에서 단량체 용액의 역할은 몰드에 채울 수 있는 가소성의 상태(plastic mass)를 만드는 것으로, 이는 단량체 용액 내에서 중합체 분말이 부분적으로 용해됨으로써 만들어진다. 용액과 분말을 혼합하면 용액은 분말내부로 침투, 확산된 MMA용액은 열(화학중합형의 경우는 3차 아민)에 의해 분해 생성된 자유라디칼이 작용하여 중합이 개시되고, 다음과 같은 4단계의 반응단계를 거쳐 경화한다. I 단계(sandy stage)에서는 단량체 용액이 분말을 충분히 적시면서 물에 젖은 모래 알갱이와 같은 상태가 되고, 약간 유동성이 있으나 점착성은 없는 상태가 된다. II 단계(stringy stage)가 되면 단량체에 의해 분말 표면에서부터 교분자가 용해가 시작되기 때문에 혼합물은 점도를 나타내는 상태가 된다. III 단계(doughy stage)가 되면 단량체와 용해된 분말의 매트릭스 내에 미처 용해되지 않은 분말입자가 섞여 있는 상태로 떡반죽과 같은 상태로 되는 병상기(餅狀期)에 진입한다. 이 단계에서는 단량체 용액과 분말이 충분히 섞여 전득거리지 않아 다루기 쉽고 가장 조작이 용이하다. 그러므로 몰드에 레진을 채워 넣는 것은 이 시기에 한다. 마지막으로, IV 단계(rubbery stage)에 이르게 되어 단량체가 증발하거나 분말 내부로 깊이 침투하여 단량체

가 다 없어진 것처럼 보이는 상태로 된다. 이 때는 고무와 같은 탄성을 갖는 상태로 가소성이 상실되므로 몰드에 주입하기 힘들다. 이처럼 분말-용액 혼합계의 중합은 기존의 중합체 분말에 새로이 생성된 중합체가 graft되므로 다른 중합체에 비해 높은 분자량(40-80만)의 중합체가 얻어진다.

4.3 레진의 중합과정

4.3.1 중 합

병상기 레진의 온도가 60 °C 이상이 되면 BPO가 분해되어 자유라디칼을 생성한다. 형성된 자유라디칼은 단량체 분자와 순차적으로 반응하여 중합반응이 진행하며, 라디칼에 의한 반응은 정지반응이 일어날 때까지 계속된다. 대개 낮은 온도에서 중합시킬수록 중합시간이 길어지지만 얻어지는 중합체의 분자량은 커진다.

4.3.2 온도상승

중합반응은 발열반응으로 방출된 열의 양은 의치상의 적절한 중합에 영향을 미친다. 아크릴릭 레진은 70 °C 이상으로 온도가 상승하면 많은 양의 BPO가 활성화되어 급격한 중합반응이 일어나 레진 내부의 온도가 급격히 상승한다(그림 8).

4.3.3 내부기포

의치상용 레진의 단량체 용액인 MMA의 끓는점은 물의 끓는점보다 약간 높은 100.8 °C이다. 반응 동안에 레진 내의 온도가 아직 중합이 완료되지 않은 단량체나 극히 낮은 분자량의 중합체의 끓는점보다 높아질 수 있다. 의치의 표면에서는 반응열이 주위 매질재료로 전도되어 사라지기 때문에 단량체의 끓는점 이상으로 상승하기 어려워 기포발생 우려가 적지만, 의치 두꺼운 부위의 중앙에서는 주위로 열 확산이 잘 되지 않아 단량체의 끓는점 이상으로 온도가 상승하기 때문에 내부에 기포가 발생하게 된다.

4.3.4 중합 사이클

의치상용 레진은 기포 발생 없이 얇은 부위까지 완전히 중합시키기 위해 권장되는 방법은 65 °C의 물속에서 1.5시간 동안 중합하여 의치의 두꺼운 부위를 기포없이 중합시키고, 그후 100 °C에서 1시간 동안 중합시켜 얇은 구개(palate)부위까지 완전히 중합시키는 방법이다. 그 외에도 일반적으로 받아들여지는 중합방법으로 74 °C 물에서 9시간 동안 레진을 중합시켜 중합사이클을 완결하는 방법도 있다(그림 9). 중합 후에도 최종 수조온도로부터 실온까지 서서히 냉각시켜야 한다. 일반적으로 중합 후 최종 수조온도에서 꺼내어 상온에서 30분간 식힌 후,

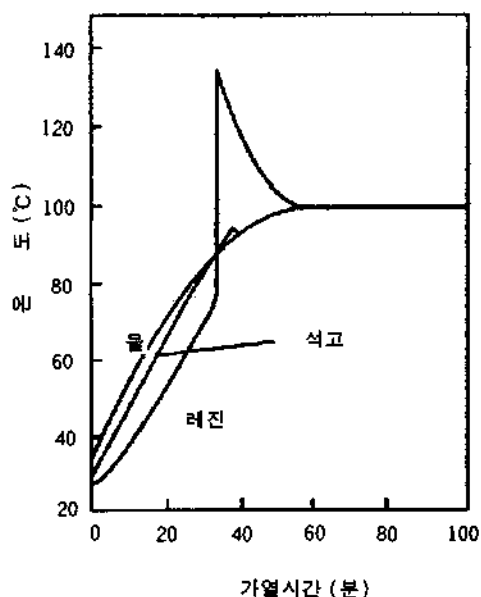


그림 8. 의치상용 레진 입방체 (25 mm³) 의 중합 시 수조, 매몰충고, 아크릴릭 레진의 온도-가열시간 곡선.

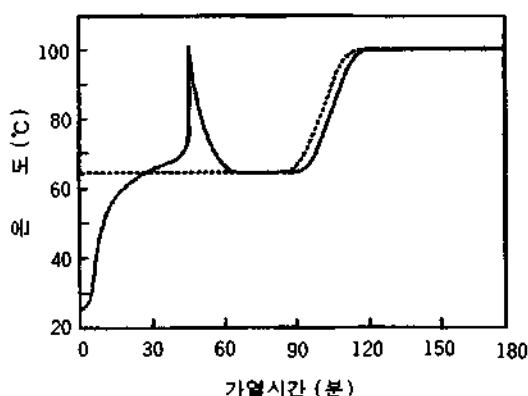


그림 9. 의치의 내부에 발생되는 기포를 줄이기 위해 추천되는 중합사이클.

찬 상온수에 15분간 냉각시키는 방법이 만족스럽다. 만일 최종 수조온도로부터 직접 찬물에 넣어 식히면 충고 골드와 레진의 열수축 차이에 의해 의치가 변형된다.

완성된 의치를 플라스크로부터 제거(deflasking) 하고, 연마를 한 다음에 환자에게 장착하기 전까지 물 속에 보관한다.

4.4 고기능성 열중합형 레진

최근에 이르러 그림 10에 나타내었듯이 vinyl기를 갖는 oligosilsesquioxane 유도체 (POSS)를 이용하

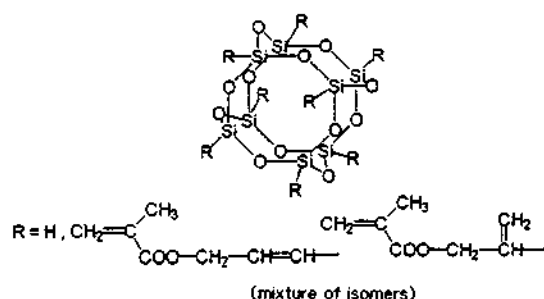


그림 10. Structure of an octahydrosilsesquioxane partial methacrylate functionalized.

여 유기-무기 복합형 레진을 제조하여 수축억제력 및 기계적 특성을 검토한 결과, 기존의 열중합형 레진에 비해 수축율이 1/2이하로 저하되어 향상된 치수안정성을 나타내었으며, 동시에 내충격성도 기존의 레진에 비해 1.5배 향상된 레진 조성물을 얻을 수 있었다.¹⁰⁻¹² 이는 POSS의 vinyl기가 MMA와 공중합하여 형성된 복합형 중합체는 POSS분자에 존재하는 육면체의 silicon 구조체에 기인하는 anchoring 효과로 중합 시의 수축이 억제되며, 아울러 이는 외부응력에 대한 분산효과를 유발하므로 내충격성의 향상을 도모하게 된다.

5. 광중합형 의치상용 레진

광중합형 레진은 치과용 수복재료(dental restorative composite)로 개발되어 일부가 상용화되어 있으나, 의치상 재료에도 일부 적용되고 있다. 이는 모형상에서 직접 성형하여 가시광선으로 중합시키는 것으로, 왁스조직, 석고매물, 가열중합, 매물 재료로부터 제거 등의 작업이 생략 가능하여 성형 과정의 간략화 및 중합시간의 단축으로 인하여 의치의 제작과정이 대폭 간략화 되었다.

광중합형 의치상용 레진은 분말-액체 형태가 아니고 시트, 스테이크(stake), 또는 연고(paste) 형태로 공급되며, 성분은 PMMA, 다관능성 단량체, 무기 충전제 및 광중합 촉매로 구성되어 있다. 모형상에서 직접 의치상의 형태를 성형하여, 가시광선영역 파장(420-600 nm)의 할로겐램프의 빛에 의해 광중합제가 여기되어 자유라디칼을 발생시켜 중합 및 경화반응이 수행된다.

5.1 물리적 성질

경도와 강도는 크지만 충격에 약간 약하다. 수축

이 적고 의치상의 적합성이 양호하다. 반면 인공치와의 접착성이 낮으므로 접착체를 필요로 하며, 또한 중합 전에 인공치를 배열하여 보는 시적조작(try in)이 어렵다.

5.2 용도

충의치에 사용하는 경우는 적고 주로 국소의치상의 제작, 의치의 재이장(relining), 개상(rebase)에 사용된다. 그 외에 수리, 교정용 상 및 개인 트레이의 제작 등에도 사용된다.

5.3 의치상 제작순서

광중합형 레진에 의한 의치상은 인상채득, 작업모형 제작, 교합채득, 레진상 성형, 인공치 배열, 광조사에 의한 중합 및 연마의 순서에 의해 제작된다. 작업모형이 준비되면 그 표면에 분리제를 도포하고, 시트상 레진을 모형면에 접착하여 의치상 외형선 이외의 과다한 레진을 제거한 후, 광조사하여 의치상 부위를 일부만 중합시킨다. 이렇게 시트상 또는 스테이크상의 레진을 차곡차곡 쌓아올려 치조부를 성형하고, 인공치에 접착체를 도포하여 배열한다. 소량씩 숙성하여, 그때마다 2-3분간 광조사를 반복하고, 최후에 10분 정도 마무리 조사를 행하여 중합시킨다.

5.4 고기능성 광중합형 레진

최근에 이르러 약 6%의 중합수축율을 나타내는 기존의 Bis-GMA(그림 7)를 이용한 광중합형 레진이 갖는 약한 내마모성과 기계적 특성을 보강할 목적으로 그림 11, 12에 나타난 것과 같은 불소를 함유하는 Bis-GMA 유도체를 합성하여 불소가 갖는 낮은 표면에너지, 소수성 및 내약품성 등을 이용한 생체적합성 의치상 레진의 개발이 진행되고 있다. 이러한 레진은 중합체 내에 존재하는 불소가 core 역할을 수행하여 기계적 강도의 향상, 흡수성의 저하 및 중합 수축의 억제에 가능하였다.¹³⁻²⁰

6. 개질된 중합체(Modified Polymers)를 이용한 의치상용 레진 연구의 최신 동향

보통 의치상용 레진과 조성이 거의 같지만, 일부 조성에 각각의 특성을 내는 성분을 소량 첨가한 다음과 같은 레진들의 개발이 시도되고 있다.

6.1 내충격성 레진

종래 의치상 레진에 비해 기계적 성질, 특히 충격 강도를 향상시킬 목적으로 개발된 재료로서 분말의 PMMA가 스티렌-부타디엔계 고무에 의해 보강되어

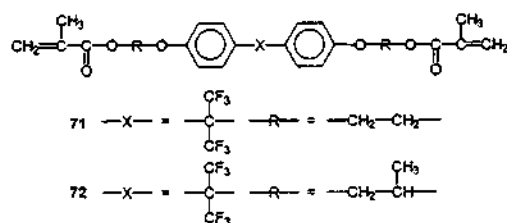


그림 11. Structure of semifluorinated Bis-GMA analogues 71 and 72.

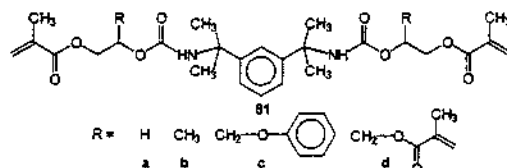


그림 12. Bis-GMA substitutes on the basis of urethane dimethacrylates 81a-d.

있기 때문에 횡단 변형이 증가하여 강직성이 감소함으로써 충격강도가 종래의 레진에 비해 더 높아진 수치로서, 충격력에 대한 파절 저항성이 향상된다(표 1). 충격강도가 보통 사용되는 아크릴 중합체보다 약 5배정도 더 높으므로 의치를 세척하는 과정에서 부주의로 인한 파절의 경험이 있는 환자들에게 유용하게 사용될 수 있다. 또한 물 흡수량도 약간 감소하며, 약간의 색 변화가 있다.

사용에 있어서는 제품에 따라 다소 차이가 있지만 dough의 형성 시간이 빠르고, 그 기간도 짧기 때문에 몰드에의 주입조작을 빠르게 행하여야 하며, 중합효율적 측면에서는 저온(약 60℃)에서 장시간(8-10시간) 중합시키는 것이 바람직하다.

아울러 유기-polysiloxane 나노입자(5-200 nm in diameter)들이 첨가되어 기계적 강도, 내마모성 및 인성이 강화된 연구 결과도 보고되어 있다.^{21,22}

6.2 친수성 레진

구강점막과의 친화성 및 유지력의 증가를 목적으로 분말의 일부를 hydroxyethyl methacrylate(HEMA)-ethyleneglycol dimethacrylate(EGDMA)의 공중합체로 대체한 것이다. 종래의 레진에 비해 가요성이 가장 크고, 의치에 대한 적합도가 우수하지만, 충격강도가 가장 낮고 약간의 색 변화도 일어난다. 물 흡수도가 크므로 물 및 타액과의 젖음성(wettability)이 좋지만, 흡수에 의해 팽윤된다거나, 음식물 잔사나 치태가 침입 또는 부착하기 쉬우므로 의치의 세척에는 충분한 주의가 필요하다. 이를 개

표 1. 변형된 아크릴 의치상 재료의 성질 비교

성 질	재래형 아크릴릭	고무강화형 아크릴릭	HEMA 아크릴릭
형단 변형(mm)			
1) 3,500 gm	2.0	2.4	2.5
2) 5,000 gm	4.1	5.0	파절
굽힘시의 계수 lbs/in ² [MPa]	290,000 [2,000]	258,000 [1,780]	239,000 [1,650]
충격강도(charpy) N.m	0.26	0.48	0.18
물흡수도(평형상태)mg/cm ³	0.60	0.55	1.90
적합도 순위 (나쁨=0:우수=4)	3	2	4
색 안정성 (24 h 자외선 노출)	변화 없음	약간 변화	약간 변화

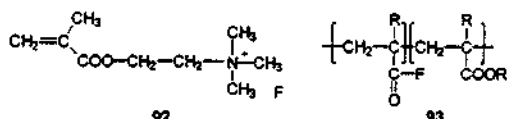


그림 10. Example of a fluoride-containing monomer 92 and a fluoride-releasing polymer 93.

선택 목적으로 불소이온을 함유하는 단량체를 이용하거나, 불소를 방출가능한 고분자(그림 13)를 선택하여 항균기능을 겸비한 레진에 관한 연구도 진행되고 있다.^{23,24}

6.3 접착성 레진

이 레진은 금속 의치상, 금속 bar 및 Ni-Co합금 선재 등에 접착하는 특성이 있어 종래의 금속상의 치 등에서 보이는 레진과 금속간의 연결 부위에서의 착색, 오염, 분리 등의 문제를 해결할 수 있다. 이 레진의 접착성은 액 성분의 일부에 첨가되어 있는 4-methacryloxyethyl trimellitateanhydride (4-META)가 피착제와 친화성이 있어 분자차원에서 수소결합을 하기 때문이다.

6.4 무기 충전제 함유 레진

단량체와 다량의 불활성 무기 충전제를 함유한 중합체로서 주로 중합수축을 억제할 목적으로 연구되고 있다. 특히 다공성 충전제를 사용할 경우, 수축시 발생하는 응력의 분산이 용이하다는 연구도 보고되어 있다.²⁵ 한편 나노복합체인 ammonia 함유 montmorillonite(NH₃/MMT)를 첨가하면, 중합과정 중에 발생하는 열을 흡수하여 이들 나노복합체가 팽윤되어 중합수축의 억제와 동시에 형성된 다공 구조로 인하여 응력분산 효과도 동시에 얻어질 수 있다.^{26,27}

7. 결 론

현재 사용 중인 의치상 레진에서 요구되는 물성은 적절한 파절강도, 중합 후의 체적안정성, 우수한 화학적 안정성 및 생체친화성, 구강 내 타액의 낮은 sorption, 심미적 색상 및 색안정성, 무미 및 무취, 레진 인공치아와 우수한 결합력, 적절한 가격 및 제작의 용이성 등으로서 이를 충족시키기 위해 수많은 연구들이 행해졌으나, 아직도 다음과 같은 문제점들이 지적되고 있다. 즉, 열중합 시의 수축율이 6~7 vol% 정도 발생, 이는 중합 시의 수축에 의해 환자의 구강 내 조직과 모양이 다르므로 의치 유지의 감소 및 장착 후 동통 유발 가능성이 잔존하며 파절강도 및 피로강도가 불충분하여 장기간 사용에 부적합하며, 개량된 injection mold 기술의 적용에도 불구하고 성형용 장비가 복잡하며 중합수축이 여전히 잔존하며, 구강 내 미생물의 부착이 용이하다.

상기의 문제점들을 궁극적으로 해결하기 위해서는

- ① 열중합시 최소의 수축이 발생하는 새로운 단량체 개발
- ② Multifunctional 단량체의 적용과 이에 상응하는 최적의 중합공정을 개발
- ③ 의치제작 후 최소의 오차를 가지는 의치상 레진을 개발
- ④ 재료의 생체친화성 향상

과 같은 대안이 제시되고 있으며, 이는 유기고분자 자체 혹은 단순한 충전제의 첨가만으로는 해결될 수 없으므로, 새로운 형태의 반응성 첨가제를 병용한 복합형 기능성 의치상 레진을 개발함으로써 해결 가능하다고 하겠다.

참 고 문 헌

1. F. A. Peyton and D. H. Anthony, *J. Prosthet. Dent.*, **13**, 269 (1963).
2. N. W. Rupp, R. L. Bowen, and G. C. Paffenbarger, *JADA*, **83**, 601 (1971).
3. W. J. Bailly, US Patent 4,387,215, (1983).
4. W. J. Bailly and R. L. Sun, *Polymer Prep.*, **13**(1), 281 (1972).
5. J. W. Stansbury, *J. Dent. Res.*, **71**, 1408 (1992).
6. J. W. Stansbury, *Polymer Preps*, **33**(2), 518 (1992).
7. N. Moszner, F. Zeuner, and V. Rheinberger, *Macromol. Rapid Commun.*, **16**, 667 (1995).
8. R. Schaefer, D. Heindl, D. Schödel, O. Nuyken, R. B.

- hner, and C. Erdman, US Patent 5,750,590 (1998).
9. B. Reed, J. Stansbury, and J. Antonucci, *Polymer Prep.*, **33**(2) 520 (1972).
10. K. W. Nam, M. W. Chang, B. S. Jang, D. H. Han, J. S. Shim, I. T. Chang, S. J. Heo, J. H. An, and D. J. Chung, *J. Korean Acad. Prosthodont.*, **38**(6), 782 (2000).
11. H. J. Yang, B. S. Jang, D. J. Chung, S. J. Heo, D. H. Han, J. S. Shim, and M. W. Chang, *J. Korean Acad. Prosthodont.*, **39**(1), 105 (2001).
12. M. S. Park, S. J. Heo, I. T. Chang, and D. J. Chung, in preparation for submission.
13. M. Sankarapandian, H. K. Shobba, S. Kalachandra, D. F. Taylor, A. R. Shultz, and J. E. McGrath, *Polymer Prep.*, **38**(2), 92 (1997).
14. M. Sankarapandian, H. K. Shobba, S. Kalachandra, and J. E. McGrath, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **8**, 465 (1997).
15. J. W. Stansbury, J. M. Antonucci, and G. L. Scott, *Polymer Prep.*, **36**(1), 831 (1995).
16. J. W. Stansbury, K. M. Choi, and J. M. Antonucci, *Polymer Prep.*, **38**(2), 96 (1997).
17. J. W. Stansbury and J. M. Antonucci, *Dent. Mater.*, **15**, 166 (1999).
18. K. M. Choi and J. W. Stansbury, *Chem. Mater.*, **12**, 2704 (1996).
19. G. Wang, B. M. Culbertson, D. Xie, and R. R. Seghi, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A*, **36**, 225 (1999).
20. G. Wang, B. M. Culbertson, and R. R. Seghi, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A*, **36**, 373 (1999).
21. R. Muelhaupt, F. Dietsche, W. Doell, and R. Thomann, *219th ACS National Meeting*, 26 (2000).
22. J. Ebenhoch, G. Kreis, T. Hoerstetter, and M. Geck, DE Patent Appl. 19,816,148 (1999).
23. W. K. Fife, M. Zeldin, and S. Rubinsztajn, Int. Pat. Appl. PCT WO 96/22761 (1996).
24. E. Masuhara, Int. Pat. Appl. PCT WO 82/01708 (1982).
25. D. Alster, A. J. Feilzer, A. J. De Gee, A. Mol, and C. L. Davidson, *J. Dent. Res.*, **71**, 1619 (1992).
26. C-F. Liu, S. M. Collard, and C. D. Armeniades, *Am. J. Dent.*, **3**, 44 (1990).
27. D. Heindl and A. Erdrich, DE Patent 19615763 (1997).