

악안면 보철용 실리콘의 물리적 특성 및 색조안정성에 관한 연구

서울대학교 치과대학 치과보철학교실

박찬진 · 김창희 · 김영수

I. 서 론

구강외 악안면 보철은 악안면 영역의 선천적 결손, 사고로 인한 손상, 종양등으로 인한 수술 후 손실된 안면구조를 회복하는데 필수적이며^{10, 32)} 손실의 원인 중 종양으로 인해 손실된 것이 약 80%에 달한다.³⁷⁾ 악안면 영역은 특히 사람의 성장시부터 인격, 인간관계에 중요한 역할을 하므로 기능 및 구조의 손실은 큰 영향을 끼치게 된다. 치과의사는 환자의 표정, 인격, 보철물 수용능력에 대해서도 평가해야 한다.^{8, 52)} 이로 인해 악안면 보철을 위한 재료는 귀, 눈, 코, 뺨과 같은 안면구조의 유연성있는 부분을 대체하기 위해 사용되어 왔다.^{10, 41, 52)}

초창기에는 나무, 상아, 왁스, 금속등이 사용되어 왔으며⁴⁰⁾ 1945년 Clarke¹⁵⁾는 라텍스고무(latex rubber), 글리세린-젤라틴(glycerin-gelatin), 도금된 금속(electroplated metal) 등을 이용하는 방법을 소개하였다. 근대에 이르러 구강외 악안면 보철물은 vinyl plastisol⁵⁰⁾, polymethacrylate, polyurethanes, latex, silicone 등에 의해 제작되게 되었다.⁶⁾ Bahnhart⁷⁾

가 1960년에 악안면 보철물 제작에 silicone을 이용하기 시작하면서부터 다른 재료에 비해 화학적 안정성, 강도, 내구성, 조작용이성등이 뛰어나 많이 이용되어 오고 있다.⁶⁾ 많은 저자들이 이상적인 악안면 보철물에 대해 언급해 오고 있는데^{6, 35, 36, 38, 45, 50)} Lewis등¹⁵⁾은 이상적인 악안면 보철물의 재료에 관해 3가지 항목으로 크게 구분하여 설명하였는데 낮은 점조도, 긴 작업시간, 색조부여의 용이성, 낮은 온성온도, 재사용가능한 주형(mold) 등의 작업용이성(processing characteristics)과 높은 인장강도, 신장률, 탄성계수, 찢김강도와 충분한 경도, 체적안정성, 표면장력, 화학제나 자외선 등에 대한 저항성 등의 기계적 성질(mechanical characteristics) 및 독성이 없고, 쉽게 청소가 가능하며, 가볍고, 접착제와 잘 맞으며 단가가 낮은 환자 적응성(patient accommodation properties) 을 그 내용으로 하고 있다.

색조를 부여하는데 있어 Tashma⁵¹⁾는 투명한 methylmethacrylate 분말에 무기색소를 첨가하는 방법을 사용하였고 Firtell과 Bartlett²¹⁾은 methylmethacrylate를 제거하고 실리콘에 바로 무기색소를 적용하는 방법을 사용하였으며

Schaaf⁴⁴⁾는 tattooing을 이용하였다. 그러나, 내적 색조부여(intrinsic color characterization)는 어려워 주로 최종적인 보철물 외면에 색조를 부여하였다.

Quellette⁴²⁾은 외적 색조부여(extrinsic color characterization)에 spray gun을 이용하였으며 Bartlett과 Moore⁹⁾는 외적 색소부여에 silicone medical adhesive를 같이 사용하였다.

현재 널리 이용되고 있는 실리콘 재료는 가온 중합형(HTV)과 실온중합형(RTV)이 있으나, 그 내구성과 색조안정성이 문제가 되어오고 있다. 악안면 보철물은 그 수명이 최대 1년정도로 그 수명에 영향을 주는 환경적 요인들로 자외선, 대기오염, 습도변화, 기온의 변화, 세척시나 부착제거시의 취급부주의, 화장품 사용등이 원인이 되고 있다.^{14, 20, 24, 26, 29, 34)} 본 연구의 목적은 이러한 환경적 인자들에 의한 악안면 보철용 실리콘 재료의 기계적 성질과 색조안정성을 평가해 보고자 하는데 있다.

II. 실험재료 및 방법

가. 실험 재료

본 실험에 사용된 실리콘 재료는 미국 Factor II 회사의 제품으로써 탄성체는 A-2186 base와 catalyst를 사용하였고 색소로는 cadmium yel-

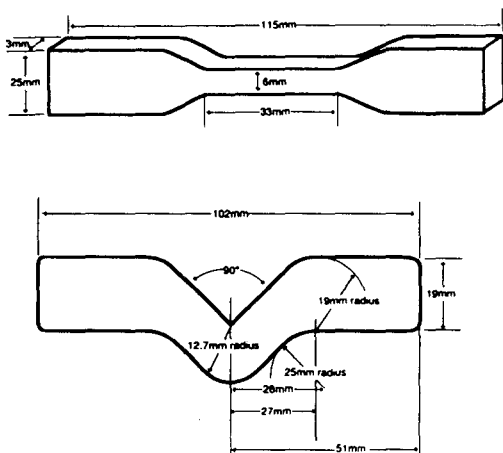


Fig 1. above) ASTM No. D412 specification.
below) ASTM No. D624 specification.

low medium(H-204-Y)과 cosmetic red (CDP-2)가 사용되었으며 접착제로는 Daro adhesive-33이 사용되었으며 주형의 제작을 위하여 3 mm두께의 알루미늄 판을 사용하였다.

나. 실험 방법

1. 주형의 제작

신장률 및 인장강도의 측정을 위하여 ASTM (American Society for Testing and Materials) No. D412³⁾의 규격대로 아령모양의 주형을 제작하였다. 찢김강도의 측정을 위하여 ASTM No. D62⁴⁴⁾의 규격대로 바지(trouser) 모양의 주형을 제작하였다. 주형은 3 mm 두께의 알루미늄판을 규격대로 잘라서 제작하였으며 상하에 2개의 lid를 제작하였다(Fig. 1-3.).

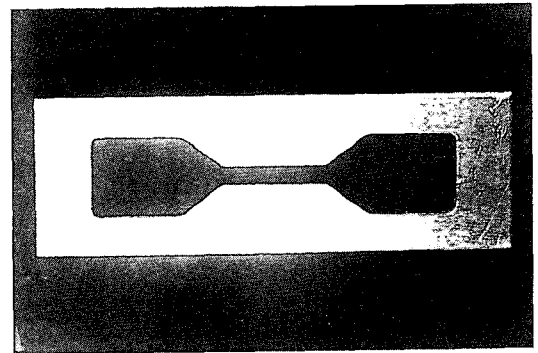


Fig 2. Aluminium mold according to ASTM No. D412 specification.

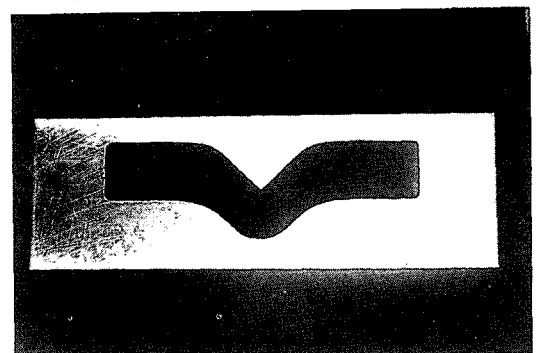


Fig 3. Aluminium mold according to ASTM No. D624 specification.

2. 시편의 제작

Base와 catalyst를 10 : 1의 비율로 혼합하였으며 cadmium yellow medium과 cosmetic red를 섞어 전체용량의 0.1% wt.를 진공상태에서 탄성체와 혼합하였다. 1개의 lid위에 주형을 놓은 후 섞여진 실리콘 혼화체를 주형에 가하였으며 1개의 lid를 덮은 후 1 Kg의 부하를 가하여 여분의 실리콘 혼화체가 흘러나오도록 하였다. 클램프로 조여 75°C에서 3시간동안 가온, 소성하였다. 색소량에 따른 물리적 성질의 변화를 알아보기 위해 0.2%, 0.3% wt.의 시편도 제작하였다. 제작된 시편은 Fig 4.와 같다.

3. 시편의 처리

실리콘 탄성체와 색소를 섞어 제작된 시편을 이용하여 다음과 같은 처리를 하였다(Table 1.). Fig 4.의 두가지 모양대로 각각 5개씩

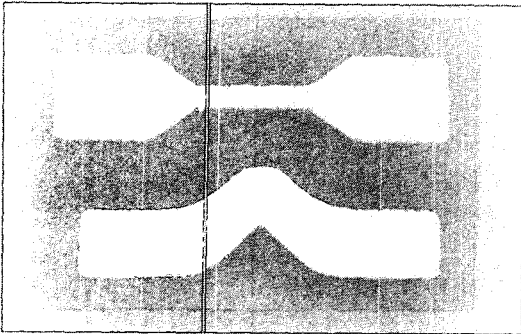


Fig 4. above) dumbbell-shaped specimen according to ASTM No. D412 specification

below) trouser-shaped specimen according to ASTM No. D624 specification.

제작하여 실험군마다 총 10개를 제작하였다.

실험I-3군은 팔의 안쪽에 Daro adhesive-33을 이용하여 반복 부착 및 제거를 하였다.

4. 물리적 성질의 측정

ASTM No. D412규격의 시편을 Instron universal testing machine(Fig 5.)을 이용하여 두 그립사이에 위치시키고 두 그립간 거리를 측정하였다. cross head speed를 2 cm/min으로 하였고 maximum force를 20 Kgf로 하였다. 신장률의 측정은 시편이 절단된 후 양 그립간 거리를 측정하여 원래길이와의 백분율(% elongation)을 구하였으며 인장강도의 측정은 시편이 절단될 때의 항복인장강도(ultimate tensile strength)를 구하였다. 찢김강도(tear st-

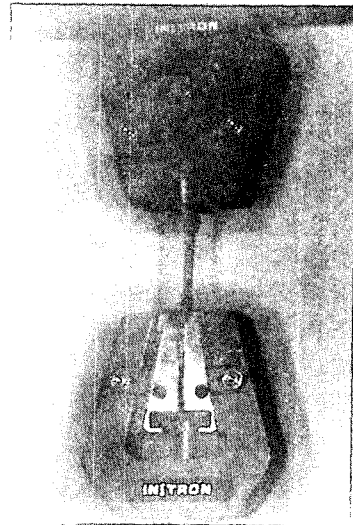


Fig 5. Specimen mounted on Instron by two grips.

Table 1. Specimens preparation

Group	Pigments amount (wt.)	Preparation
control	0.1%	kept in darkroom at room temperature
experimental I-1	0.1%	natural weathering(1wk)
experimental I-2	0.1%	soaked in 20% soap-water(1wk)
experimental I-3	0.1%	200 times successive adhesion & removal
experimental II-1	0.2%	kept in darkroom at room temperature
experimental II-2	0.3%	kept in darkroom at room temperature

rength)의 측정은 ASTM No. D624 규격의 시편을 양 그림사이에 위치시키고 cross head speed를 2 cm/min으로 하여 찢어질때의 강도를 측정하였다.

5. 색조변화 측정

시편의 색조 및 색상차이를 computer controlled spectrophotometer를 이용하여 측정하였다. Reflectance Spectrophotometer(COLOR EYE-3000, Macbeth, USA)가 각 시편의 CIE (Commission International de l'Eclairage) 요소측정에 이용되었다(Fig 6.). 광원으로는 CIE illuminant D65가 사용되었으며 spectrophotometer는 각 시편마다 백색의 조정판(calibration tile)을 이용하여 조정되었다. 이러한 spectrophotometer system은 computer system에 연결되었다(software : Optiview Version 1.3. 7.). Spectrophotometer software는 3번 반복 측정하여 그 평균값을 나타내는데 이를 2회 반복하여 총 6번 측정하였다. 제조사에 따르면 spectrophotometer의 정확도는 오차율이 약 1% 이내이다. 파장에 따른 반사도를 각 시편당 20 nm의 간격으로 360-740 nm까지 구하였다. CIE color tristimulus values인 X, Y, Z 값은 각각 L*, a*, b* color coordinates로 변환된다. L*, a*, b*의 측정치로부터 CIELAB 색조차이인 ΔE*ab 를 구하였다.

$$\Delta E^*ab = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

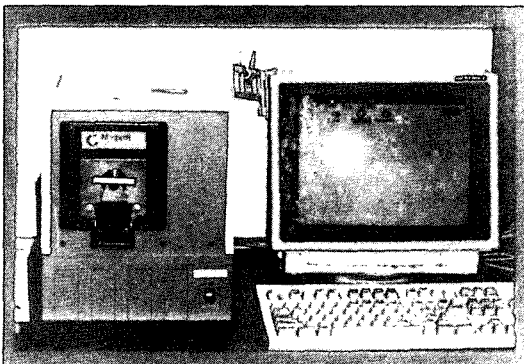


Fig 6. Reflectance spectrophotometer.

각 시편의 appearance는 white-black(L*), redness-greenness(a*), yellowness-blueness (b*) uniform color space(CIELAB)로서 표현 되는데 이는 tristimulus values로부터 산출된다.

6. 통계처리

one-way ANOVA법인 Sheffe's test와 비모수통계법인 Kruskal-Wallis test가 사용되었다.

III. 연구 결과

가. 물리적 성질

1. 신장률 측정

신장률 측정후의 결과는 대조군은 383±6.43%, 실험 I-1군은 372.8±7.12%, 실험 II-2군은 368.6±9.21%, 실험 I-3군은 361.2±3.19%, 실험 II-1군은 350.2±11.4%, 실험 II-2군은 339.8±12.2%로 대조군에 비해 전체적인 감소를 보였으며 실험 I군들에 비해 색소의 % wt.가 2배, 3배 증가될수록 신장률의 감소를 보였다(Fig 7.).

이중 실험 I-1군과 I-3군은 대조군과 신장률에서 유의한 차이가 없었으나 실험 I-2군, 실험 II-1군, 실험 II-2군은 대조군과 신장률에서 유의한 차이를 보였다(P<0.05).

2. 항복인장강도의 측정

항복인장강도의 측정 결과 대조군은 6.10±0.09 Kgf, 실험 I-1군은 6.36±0.11 Kgf, 실험 I-2군은 6.31±0.11 Kgf, 실험 I-3군은 5.73±0.11 Kgf, 실험 II-1군은 5.45±0.20

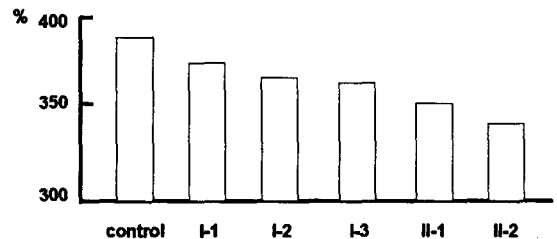


Fig 7. % elongation.

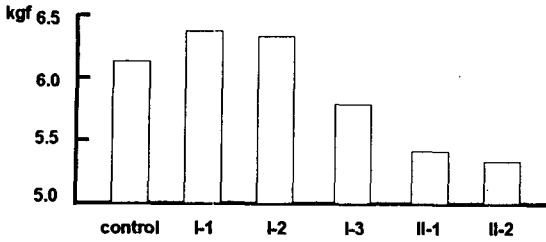


Fig 8. Ultimate tensile strength.

Kgf, 실험 II-2군은 5.36 ± 0.14 Kgf으로 나타났다(Fig 8.). 실험 II-1군, 실험 II-2군은 대조군에 비해 인장강도에서 유의한 감소를 보였다 ($P < 0.05$).

3. 찢김강도의 측정

찢김강도의 측정결과 대조군은 4.62 ± 0.10 Kgf, 실험 I-1군은 4.44 ± 0.19 Kgf, 실험 I-2군은 4.44 ± 0.15 Kgf, 실험 I-3군은 4.13 ± 0.22 Kgf, 실험 II-1군은 4.37 ± 0.13 Kgf, 실험 II-2군은 4.38 ± 0.63 Kgf으로 모두 감소하였으며(Fig 9.), 실험 I-2군은 대조군에 비해 유의하게 감소하였다($P < 0.05$).

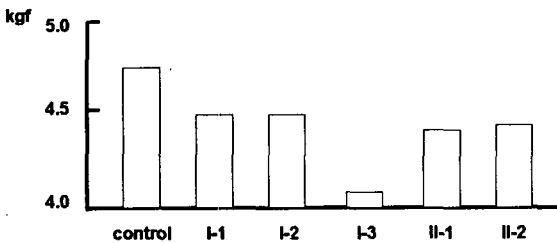


Fig 9. Tear strength.

나. 색조 변화 측정

1. ΔL^* 측정

실험 I-1군은 3.881 ± 0.532 , 실험 I-2군은 1.606 ± 0.419 , 실험 I-3군은 0.245 ± 0.213 로 대조군과 ΔL^* 값에서 차이를 나타내었다.

2. Δa^* 측정

실험 I-1군은 -8.672 ± 0.127 , 실험 I-2군은 -3.644 ± 0.403 , 실험 I-3군은 0.337 ± 0.356 로 대조군과 Δa^* 값의 차이를 나타내었

다.

3. Δb^* 측정

실험 I-1군은 4.659 ± 1.043 , 실험 I-2군은 -1.558 ± 0.805 , 실험 I-3군은 0.095 ± 0.382 로 대조군과 색차를 나타내었다.

ΔL^* , Δa^* , Δb^* 의 측정치를 Fig 10.에 나타내었다.

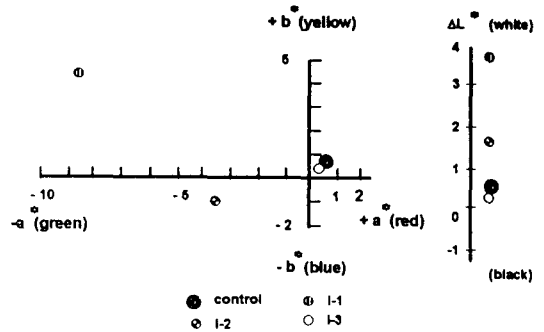


Fig 10. ΔL^* , Δa^* , Δb^* values of experimental I-1, I-2, I-3 groups.

4. ΔE^*_{ab} 값 측정(Fig 11.)

조군과 실험군의 전체적인 색차는 실험 I-1군이 10.657 ± 0.845 , 실험 I-2군이 4.430 ± 0.443 , 실험 I-3군이 0.786 ± 0.381 을 나타내었다. 실험 I-1군과 실험 I-2군은 대조군과 육안적인 색차를 나타내었고($\Delta E > 1.0$), 실험 I-3군은 육안적인 색조의 차이가 없었다($\Delta E < 1.0$). 이상의 대조군에 대한 실험군의 색조 차이를 반사율을 이용하여 그래프로 나타낸 것은 다음과 같다(Fig 12-14.).

실험 I-1군은 500-580 nm의 파장에서 대

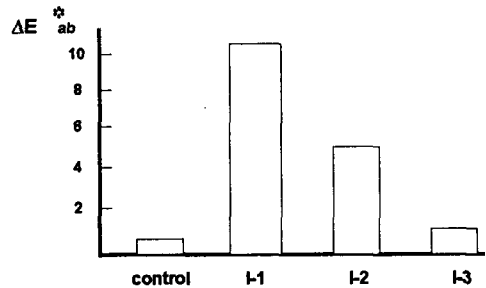


Fig 11. ΔE^*_{ab} values.

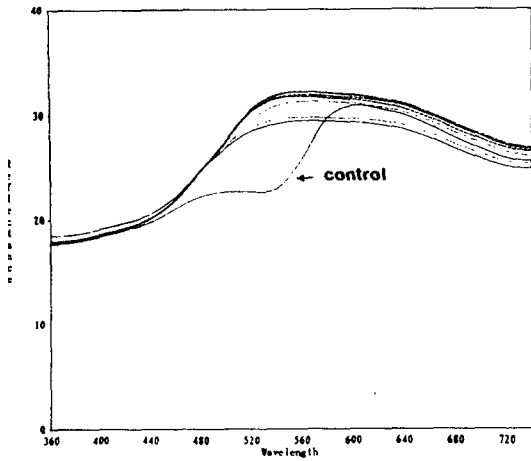


Fig 12. Reflectance curves of experimental I-1 group.

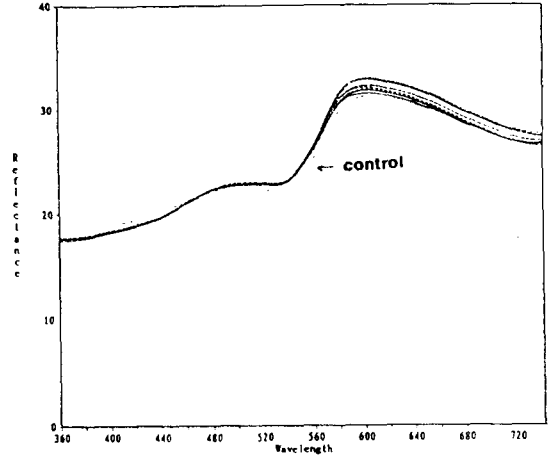


Fig 14. Reflectance curves of experimental I-3 group.

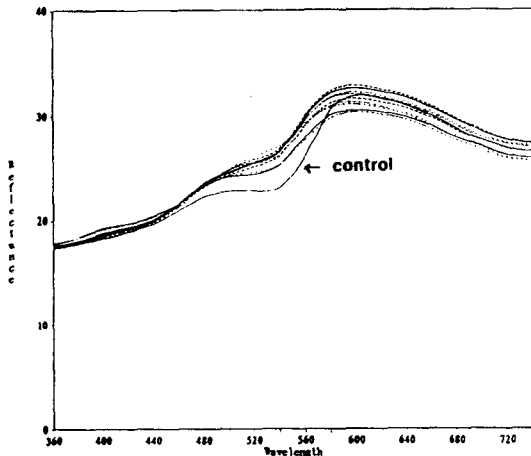


Fig 13. Reflectance curves of experimental I-2 group.

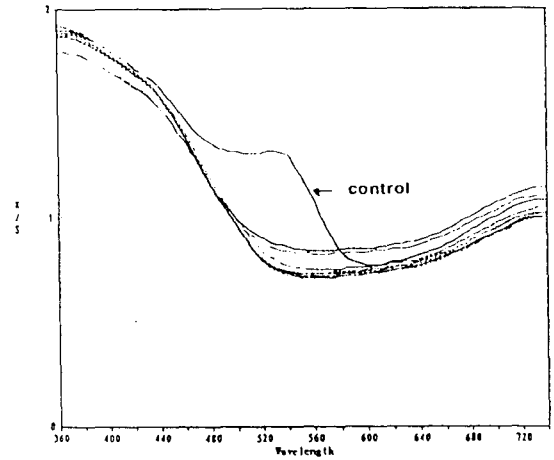


Fig 15. K/S value curves of experimental I-1 group.

조군과 뚜렷한 반사율의 차이를 보이고 있으며 실험 I-2군은 480-560 nm의 파장에서 대조군과 뚜렷한 반사율의 차이를 보이고 있으나 실험 I-3군은 전체적으로 대조군과 반사율의 차이가 없었다. 어느 특정 파장에서의 반사율은 그 파장에서 흡광계수와 산란계수를 갖는 Kubelka-Munk식에 의해 K/S값으로 표현될 수 있고 그래프로 표시하면 다음과 같다(Fig 15-17.). K/S값은 그 파장에서의 색의 표면농도 즉 진한 정도를 나타낸다.

이러한 K/S값이 1보다 크면 그 파장에서의 빛에 대한 반사보다는 흡수가 커진다는 의미이므로 색이 덜 진하게 보이게 됨을 의미한다. 즉 실험 I-1군은 500-580 nm 정도의 파장의 빛을 대조군에 비해 더 반사하고 실험 I-2군은 480-560 nm까지의 파장의 빛을 대조군에 비해 더 반사함으로써 적색(610-700 nm)보다 청색(450-500 nm), 녹색(500-570 nm), 황색(570-590 nm)이 더 진하게 보이게 됨을 의미한다.

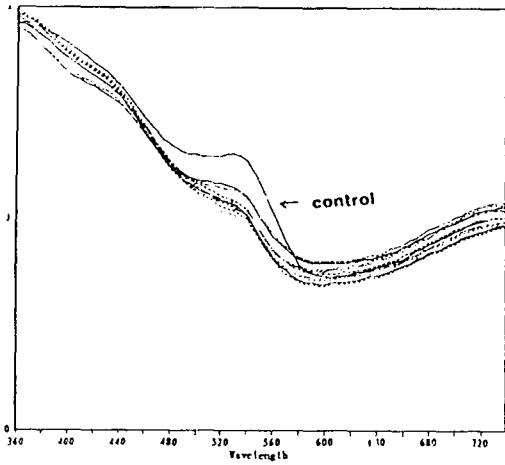


Fig 16. K/S value curves of experimental I-2 group.

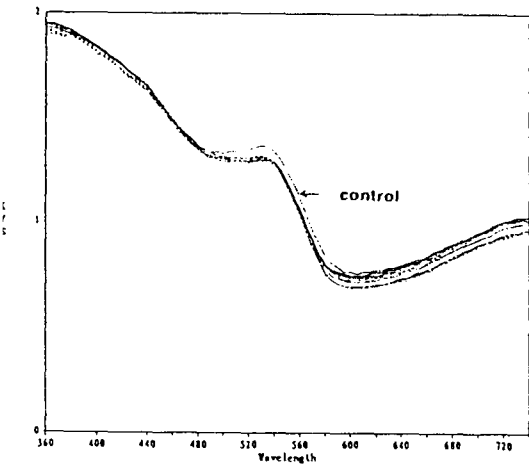


Fig 17. K/S value curves of experimental I-3 group.

IV. 총괄 및 고찰

악안면 보철용 실리콘 재료가 그 성질을 오래 유지하기 위해서는 일정한 물리적 성질과 색조 안정성이 중요하다. 다양한 환경적인 인자들에 노출되어 있는 실리콘재료의 물리적 성질중 유연성 및 피부와의 경계부에서 찢김저항성이 특히 중요하다고 할 수 있다. 실리콘 탄성체에 색소를 첨가하여 물리적인 성질을 실험한 결과

처리한 군들의 물성치들이 대조군보다 대체적으로 감소된 값을 나타내었다. 이것은 습도와 자연광의 자외선, 세척제로 사용된 비눗물의 성분 등의 인자들에 의해 실리콘이 좀 더 경화되었음을 의미한다.

Haug등²⁶⁾은 환경적인 인자들에 의한 악안면 보철용 실리콘재료의 물리적성질을 비교연구한 결과 자연광에서 처리한 군이 대조군에 비해 인장강도가 증가하였으나 유의성은 없다고 하였고 비눗물이나 알코올 등의 세척제에 의해서도 인장강도가 증가하였다고 하였다. 그는 접착제 자체는 인장강도에 영향이 없다고 하였으며 화장제(cosmetics)에 의해 인장강도가 절반수준으로 감소되었음을 보고하였다.

Andres등⁶⁾은 MDX4-4210, Silastic4-45 15, Medical adhesive type A, Epithane-3, Silicone A-2186, A-102 등을 비교연구한 실험에서 어떤 재료가 적당한 강도와 내구성을 갖도록 하면 흔히 그 재료의 경도가 증가하거나 취급상의 불편이 많다고 하였고 이러한 경도를 감소시키면 재료의 물성치들의 감소가 있다고 하여 이상적인 재료를 위하여 2가지 이상의 재료를 층판화(lamination)해야 한다고 하였다.

1987년 Udagama⁵⁵⁾는 실리콘보철물에 미리 제작된 폴리우레탄막 (polyurethane film)을 얇게 부착시켜 찢김강도 및 부착능을 개선시키고자 하였다. 그는 ethyl methacrylate, polyvinyl buteral, methyl methacrylate, polyvinyl acetate 등을 실리콘 하방에 이장하여 실험하였는데 폴리우레탄막을 이장한 경우가 투명성이 있고 높은 찢김강도, 주형성(moldability), 수성 피부접착제와의 적합성등이 용이하다고 하였다.

Kouyoumdjian등³²⁾은 실리콘에 360 MF(Medical Fluid)를 첨가하여 좀더 유연한 재료를 얻고자 하였으나 인장강도 및 신장률, 찢김강도, 경도등이 모두 감소한 결과를 보였다.

Bell등¹¹⁾은 실온중합형 실리콘과 가온 중합형실리콘의 물리적성질에 대해 고찰해 본 결과 실온중합형이 가온중합형에 비해 높은 인장강도, 신장률을 가지지만 경도가 높다고 하였다.

본 실험에서 신장률과 찢김강도의 측정에서 모든 실험군들은 감소를 보였다. 자연광이나 20% 비눗물에서 처리한 군은 대조군과 유의한 차이가 없었으나 신장률의 경우 200회 반복 부착 및 제거를 행한 군, 색소를 2배 내지 3배 증가시킨 군에서 유의성 있게 감소를 보였다. 신장률은 재료의 경도와 관련이 있으며 이외에 흠집(nicks, flaws)이나 기포(porosities)의 존재와 여기에서 기인한 열구나 틈(crack)의 성장과도 연관이 있다. 본 실험에서의 연구성적에서 자연광이나 세척제에서 처리한 군은 전술한대로 재료의 경도가 증가함에 따른 신장률의 감소를 나타내었다고 해석될 수 있으며 200회 반복 부착 및 제거를 행한 군은 이미 존재하던 흠집이나 기포등에서 여러번 부착 및 제거로 인해 틈이 성장하여 신장률의 감소를 나타내었던 것으로 해석될 수 있다. 이는 인장강도 및 찢김강도의 감소와 일치된 결과를 나타내고 있다. 색소를 증가시킨 군들에선 위에서 서술한 원인들에 덧붙여 색소가 틈발생의 구심점이 될 수 있다는 점에서 신장률과 찢김강도의 감소를 알 수 있다.

실리콘재료의 작업과정중 표면에 금이나 열구의 발생을 줄이고자 1985년 Bell등¹¹⁾은 주형을 밀링하여 제작하거나 연마면을 가져야 한다고 하였다.⁴³⁾

Moore등^{1,38)}은 실리콘재료의 물리적 성질을 평가하는 실험모델로써 예리한 각을 지닌 주형보다는 표면에 금이나 균열이 적게 생기는 실리콘 'O'-ring주형을 제작하였다. 이 방법은 특별한 클램프나 인장강도 측정기기의 그림에 고정키 위한 장치가 필요없다고 하였다.⁵⁹⁾

1993년 Polyzois등⁴¹⁾은 Cosmesil HC2, Silskin II, Cosmesil SM4 등의 실리콘재료를 이용하여 자외선에 노출시킨 후 물리적 성질에 대한 자연처리(weathering)의 영향에 관해 실험하였다. 그는 자연처리의 조건으로 자외선, 45%의 상대습도, 45°C의 온도를 설정하였다. 실험결과 전체적으로 자연처리후 인장강도와 신장률은 실험전과 비슷하였고 찢김강도는 감소하였다. 자외선이 실리콘의 교차연결(cross-linking)을 유도하여 경도의 증가에 기여한다고

하였는데 자외선 조사후 모든 시편이 더 딱딱해졌다고 하였다. 그는 Cosmesil HC2가 다른 재료보다 처리전에 유연하였고 이러한 성질이 자외선에 좀더 저항성을 갖게 한다고 하였다.

실리콘재료의 온성에 대한 습도의 영향에 관하여 1982년 Udagama⁵⁶⁾는 methyl triacetoxysilane crosslinked silicone을 이용하여 실험하여 실리콘은 습기와 접촉하면 반응이 촉진되어 작업시간이 줄어든다고 하였다. 또한 실리콘은 다른 재료들에 비해 접착성이 떨어지는 단점을 가지고 있다고 하였다.

Koran등^{17,61)}은 가속된 노화(accelerated aging)와 색소의 실리콘 재료에 대한 영향의 연구에서 가속된 노화는 실리콘 재료의 인장강도, 신장률, 경도에 영향이 거의 없다고 하였다. 그는 또한 11가지의 건조된 중금속함유 색소로 실리콘에 색소를 부여하여 물리적 성질을 평가하였다. 색소를 부여한 실리콘에서 시간이 경과함에 따라 항복인장강도, 최대신장률, 경도등이 감소함을 보였다. 그는 이러한 물리적 성질의 변화가 화학적 반응의 결과라 아니라 물리적인 상호작용의 결과라고 설명하였는데 색소의 존재가 실리콘중합체 사이에 놓임으로써 단위면적내에 존재하는 중합고리(polymer chains)의 수를 감소시켰다고 하였다. 다만 노란색과 오렌지-노란색에 있어서 다른 색소에 비해 실리콘의 중합을 지연시키는 효과가 있다고 하였다. 이러한 이유로 색소-실리콘 탄성체가 좀 더 점도가 높아지고 인장강도가 줄어들며 신장률이 증가되는 경향을 보인다고 하였다. 그렇지만 최종적인 영구변형량이 0.35% 미만으로 색소가 탄성체의 자유탄성에너지를 변화시키는데는 효과가 미비하다고 하였다.

Yu등⁶⁰⁾은 색소량이 실리콘탄성체의 물리적 성질에 미치는 영향에 관하여 0.2% weight이상의 색소가 포함되면 실리콘의 물성에 변화가 있음을 지적하였다.

저자는 본 실험에서 색소량의 증가에 따른 인장강도 및 찢김강도의 감소를 관찰하였다. 현재로서는 실리콘이 다른 악안면 보철용재료중 작업용이성, 환자의 관리측면, 기계적성질등

에서 우수하지만, 이상적인 재료는 아님을 알 수 있었으며 이는 자외선 등의 자연광이나 세척제 등에 의해 그 물리적성질이 영향을 받으며 장기간 부착 및 제거의 반복으로 인한 실리콘의 물성 또한 변화됨을 관찰하였다.

1978년 Jani등²⁹⁾은 악안면 보철물을 사용하고 있는 환자들에게 그들의 보철물에 관한 설문 조사를 하였는데, 보철물을 장착하는데 어려움을 느끼는 환자들의 주된 불만은 유지력 부족과 심미적이지 못하다는 것이었다. 또한 주기적인 제작을 해야 하는 이유는 변색으로 인한 색조의 부조화(28.9%), 피부와의 경계부에서 찢겨짐(26.3%) 등이었다.

저자는 자연광에서 처리한 군, 세척제로 처리한 군, 200회 반복 부착 및 제거를 행한 군을 대조군과 비교하여 색차를 구하였다. 자연광 및 세척제로 처리한 군은 육안적으로도 뚜렷한 색차를 느낄 수 있어 실리콘 재료의 색조안정성이 환경인자들에 의해 변화함을 알 수 있었다.

본 실험에서 색소로는 yellow cadmium medium과 cosmetic red를 사용하였다. 1995년 Beatty등³⁰⁾은 5가지 색소와 실리콘을 이용하여 자외선에 노출시킨후 색조변화를 평가하였다. 그는 실리콘 자체(unpigmented elastomer)는 자외선에 600시간정도 노출시킨후 미약한 색조변화가 있었다고 하였고 400시간정도 노출에 황색과 적색에 실질적인 변화가 생겨 초기 색조변화는 주로 색소와 관련이 있고 장기적인 색조변화는 실리콘탄성체와 관련이 있다고 생각하였다. 탄성체 자체는 자외선과는 관계없이 암실에 두더라도 시간이 오래되면 색조의 변화가 생김을($\Delta E > 2.0$) 보고하였다. 이는 탄성체망내의 교차연결의 증가가 시간에 따른다는 것과 자외선에 의해서도 어느정도 촉진됨을 시사한다. 또한 색소중 titanium white pigment가 자외선에 저항성이 있어 색조안정성을 나타내었으나 탄성체의 자외선에 대한 변화를 막지는 못하였다. 탄성체의 색조변화에 대한 원인으로 중합반응의 증가에 따른 교차연결의 증가와 불순물에 의한 부작용도 생각할 수 있겠다.

자연광, 시간, 접착제, 세척제, 화장제 등의 환경인자들의 실리콘재료에 대한 색조의 변화에

관해 Munoz등²⁵⁾은 자연광에 노출되거나 피부 접착제를 사용할 때에 색조의 변화가 많음을 보고하였다. 세척제에 관해서는 ΔE 값이 2.0 미만으로 크지 않다고 하였다. 이러한 결과는 대조군과의 가장 큰 색조차이는 자연광에 처리할 경우라는 것은 저자의 실험과 일치하나 접착제와 세척제에 대해서는 차이가 있었다. 아마도 세척제의 경우 저자는 Munoz 등의 실험보다 장기간 처리를 하였고 시편에 색소를 포함시켰다는 점에서 결과의 차이를 보인다고 사료된다. 접착제에 관하여 Munoz등은 접착제의 종류에 따라 색조변화가 있음을 보고하여 접착제 성분자체가 실리콘의 화학적 변화와 연관이 있음을 시사하였다.

육안과 colorimeter를 이용하여 색차를 판별하는 것에 관한 비교 연구에서 육안은 colorimeter의 색차 판별능에 비해 떨어진다는 보고가 있었다.^{30, 46)} 육안으로 색차를 판별하는 것은 정확성 및 재현성이 부족하여 실리콘의 색조에 대한 정량적 분석은 주로 reflectance spectrophotometer와 Munsell color tab을 이용하여 왔다.⁴⁷⁻⁴⁹⁾ 여러 사람들의 노력으로 실리콘에 대한 reflectance spectrophotometer가 색조 평가에 이용되어 왔다.^{10, 17, 25, 31, 34, 39, 54)}

reflectance spectrophotometer를 이용한 색조변화측정에 관한 문헌들이 시간에 따른 노화가 색조 변화와 관련이 있음을 시사하였다.^{12, 13, 17, 19, 22, 39, 50)}

또한 Koran등³¹⁾은 색소를 첨가한 실리콘탄성체의 색조안정성을 평가하였는데 색소의 영향은 적다고 하였다.

사람피부의 기본색조에 대한 연구에 있어서^{2, 13)} Cantor등은 손바닥과 어깨의 측면을 추천하였고 멜라닌의 양에 따라 달라짐을 보고하였다. 이러한 사항은 Edward, Wasserman의 연구와도 일치한다.^{18, 58)}

1995년 Lemon등³⁴⁾은 자외선흡수제인 uv-5411 absorber를 이용하여 자외선흡수제의 실리콘에의 첨가가 색조안정성에 미치는 영향을 연구하였는데 특기할 만한 사항은 없었다.

ΔE^* 값은 색의 전체적인 차이를 나타내며 이는 각 시편 혹은 한 시편에서 L^* , a^* , b^*

V. 결 론

coordinates 들을 포함한 값이다. 치과영역에서 육안적으로 식별할 수 있는 변색은 ΔE^* 값이 1.0 이상인 상황이지만 3.3 정도까지는 주관적인 차이가 있다고 한다. 그러므로 $\Delta E^* > 3.3$ 이면 아주 쉽게 변색을 판단할 수 있다.⁵⁷⁾ 본 실험에서는 자연광에서 처리한 군이 $\Delta E^* = 10.7$, 20% 비누물에서 처리한 군이 $\Delta E^* = 4.4$ 정도로 육안적으로 쉽게 변색을 판단할 수 있었다.

L^* , a^* , b^* 에서 L^* 은 명도, a^* , b^* 는 색상 및 채도와 관련된 요소이다. 적색은 양의 a^* 값을, 녹색은 음의 a^* 값을 가지며 황색은 양의 b^* 값을, 청색은 음의 b^* 값을 가진다. 자연광 조사후 a^* 값의 감소는 적색요소의 사라짐(fading)과 관련이 있으며 이는 인위적인 노화나 세척제의 처리와도 연관이 있었다. b^* 값은 자연광 조사후 증가되었으며 시편이 좀더 황색을 나타내도록 하였다. 그러나 세척제에서는 감소하여 세척제내의 성분과의 반응과 연관이 있을 것으로 생각된다. 환경적인 인자들에 의해 명도(ΔL)가 증가하는 현상은 여러 문헌과의 연구결과와 일치하였다.^{5, 25, 34)}

일정한 색조 재현의 정확성을 위해 최근에는 공업적으로 Computer Color Matching System (C. C. M.)을 이용하고 있다. 이 시스템은 Kubelka-Munk식³³⁾에 근거하여 spectrophotometer와 computer를 연결하여 특정 색상을 재현한다. Kubelka-Munk식은 특정파장에서의 반사율을 계측하여 반사표면상의 색조농도를 흡광계수(K)와 산란계수(S)로 표시한 것이다.

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

R : 어느 파장에서의 반사율

K : 어느 파장에서의 흡광계수

S : 어느 파장에서의 산란계수

표면상의 색조농도는 K/S값에 대해 대략 비례적인 관계를 가지며 이렇게 CCM으로 계측된 수치대로 색조농도를 얻은 것은 실제의 색조농도와 ΔE 값이 1.0미만이라 하였다.^{27, 28)}

본 연구에서는 실리콘 탄성체에 일정량의 색소를 첨가하여 자연광, 세척제, 반복 부착 및 제거 등의 처리를 하거나 색소량을 2배, 3배증가시켜 대조군, 자연광으로 처리한 군을 실험 I-1군, 세척제로 처리한 군을 실험 I-2군, 반복 부착 및 제거한 군을 실험 I-3군, 색소를 2배증가시킨 군을 실험 II-1군, 색소를 3배증가시킨 군을 실험 II-2군으로 나누어 신장률, 인장강도, 찢김강도, 색변화 등을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 신장률에서 I-1군, I-2군은 대조군과 유의한 차이가 없었다($p > 0.05$).
2. 신장률에서 I-3군, II-1군, II-2군은 대조군에 비해 유의한 감소를 보였다($p < 0.05$).
3. 인장강도에서 I-1군, I-2군은, I-3군은 대조군과 유의한 차이가 없었다($p > 0.05$).
4. 인장강도에서 II-1군, II-2군은 대조군에 비해 유의한 감소를 보였다($p < 0.05$).
5. 찢김강도에서 모든 실험군은 대조군보다 감소하였으며 I-3군은 대조군에 비해 유의한 감소를 보였다($p < 0.05$).
6. I-1군, I-2군은 대조군과 유의한 색차(ΔE)를 보였으며 ($p < 0.05$) 육안적으로도 차이가 있었다.
7. I-3군은 대조군과 육안적인 차이가 없었다 ($\Delta E < 1.0$).

참 고 문 헌

1. Abdelnabi MM, Moore DJ, Sakumura JS : In vitro comparison study of MDX4-4210 and polydimethyl siloxane silicone materials. J Prosthet Dent 1984 : 51(4) : 523-526
2. Aina TO, Wright SM, Pullen-Warner E : The reproduction of skin color and texture in facial prostheses for Negro patients. J Prosthet Dent 1978 : 39(1) : 74-79
3. Americal National Standards ASTM No.

412. Philadelphia : American Society for Testing and Materials, 1981, Part 37
4. American National Standards ASTM No. 624. Philadelphia : American Society for Testing and Materials, 1981, Part 37
 5. Andres CJ, Haug SP, Brown DT, Bernal G : Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers : Part III-report of survey. 1992 : 68(3) : 519–522
 6. Andres CJ, Haug SP, Munoz CA, Bernal G : Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers. Part I-literature review. *J Prosthet Dent* 1992 : 68(2) : 327–330
 7. Bahnhart GW : A new material and technic in the art of somatoprosthesis *J Dent Res* 1960 : 39 : 836–844
 8. Dailey LW, Edwards D : Psychological considerations in maxillofacial prosthetics. *J Prosthet Dent* 1975 : 34(5) : 531–538
 9. Bartlett SO, Moore SJ : Surface characterization of the silicone rubber prostheses. *J Prosthet Dent* 1971 : 25 : 69
 10. Beatty M, Mahanna G, Dick K, Jia W : Color changes in dry-pigmented maxillofacial elastomer resulting from ultraviolet light exposure. *J Prosthet Dent* 1995 : 74(5) : 493–498
 11. Bell WT, Chalian VA, Moore BK : Polydimethyl siloxane materials in maxillofacial prosthetics-Evaluation and comparison of physical properties. *J Prosthet Dent* 1985 : 54 : 404–410
 12. Buckley WR, Grum F : Reflection spectrophotometry. *Arch Dermat* 1966 : 89 : 170–177
 13. Cantor R, Webber RL, Stroul L, Ryge G : Methods for evaluating prosthetic facial materials. *J Prosthet Dent* 1969 : 21 : 324–332
 14. Chen MS, Udagama A, Drane JB : Evaluation of facial prostheses for head and neck cancer patients. *J Prosthet Dent* 1981 : 46 : 538–554
 15. Clarke CD : Facial and body prosthesis. St. Louis : C.V. Mosby 1945 : 13–31
 16. Craig RG, Koran A, Yu R : Elastomers for maxillofacial application. *Biomaterials* 1980 : 1 : 112–117
 17. Craig RG, Koran A, Yu R, Spencer J : Color stability of elastomers for maxillofacial appliances. *J Dent Res* 1978 : 57 : 866–871
 18. Edwards EA, Duntley SQ : The pigments and color of living human skin. *Am J Anat* 1939 : 65 : 1–32
 19. Fine L : Color and its application in maxillofacial prosthetics. 1978 : 39(2) : 188–191
 20. Fine L, Robinson JE, Bahnhart GW, Karl L : New method for coloring facial prostheses. *J Prosthet Dent* 1978 : 39 : 643–649
 21. Firtell DN, Bartlett SO : Maxillofacial prostheses-Reproducible fabrication. *J Prosthet Dent* 1969 : 22 : 247
 22. Goldberg AJ, Craig RG, Filisko FE : Ultraviolet light stability of external maxillofacial prosthetic materials. *Abstr., IADR Prog & Abstr of papers* 1977 : 56 : A 173
 23. Gonzalez JB : Polyurethane elastomers for facial prostheses. *J Prosthet Dent* 1978 : 39(2) : 179–187
 24. Hanson MD, Shipman B, Blomfield JV, Janus CE : Commercial cosmetics and their role in the coloring of facial prostheses. *J Prosthet Dent* 1983 : 50 : 818–820
 25. Haug SP, Andres CJ, Munoz CA, Bernal G : Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers : Part IV-optical properties. *J Prosthet Dent* 1992 : 68(5) : 820–823
 26. Haug SP, Andres CJ, Munoz CA, Okamura

- M : Effects of environmental factors on maxillofacial elastomers. Part III-physical properties J Prosthet Dent 1992 : 68(4) : 644-651
27. Ishikawa-Nagai S, Sato R, Furukawa K, Ishibashi K : Using a computer color-matching system in color reproduction of porcelain restorations. Part I-application of CCM to the opaque layer. Int J Prosthodont 1992 : 5(6) : 495-502
 28. Ishikawa-Nagai S, Sawafuji F, Tsuchitani H, Sato R, Ishibashi K : Using a computer color-matching system in color reproduction of porcelain restorations. Part II-color reproduction of stratiform-layered porcelain samples. Int J Prosthodont 1992 : 6(6) : 522-527
 29. Jani RM, Schaaf NG : An evaluation of facial prostheses. J Prosthet Dent 1978 : 39 : 546-550
 30. Johnston WM, Kao EC : Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry. J Dent Res 1989 : 68(5) : 819-822
 31. Koran A, Yu R, Powers JM, Craig RG : Color stability of a pigmented elastomers for maxillofacial appliances. J Dent Res 1979 : 58(5) : 1450-1454
 32. Kouyoumdjian J, Chalian VA, Moore BK : A comparison of the physical properties of a room temperature vulcanizing silicone modified and unmodified. J Prosthet Dent 1985 : 53(3) : 388-391
 33. Kubelka P : New contributions to the optics of intensively light-scattering materials. J Opt Soc Am 1948 : 38 : 448-457
 34. Lemon JC, Chambers MS, Jacobsen ML, Powers JM : Color stability of facial prostheses. J Prosthet Dent 1995 : 74(6) : 613-618
 35. Lewis DH, Castleberry DJ : An assessment of recent advances in maxillofacial prosthetic materials. J Prosthet Dent 1980 : 43 : 426-432
 36. Lewis DH, Cowper DR, Castleberry DJ, Fischer TE : New and improved elastomers for extraoral maxillofacial prostheses. J Dent Res 1977 : 56(Special Issue A) : 174
 37. Moore D, Dexter W : The current status of maxillofacial prosthetic training programs in the United States. J Prosthet Dent 1994 : 72(5) : 469-472
 38. Moore DJ, Glaser ZR, Tabacco MJ, Linebaugh MGJ : Evaluation of polymeric materials for maxillofacial prosthetics. J Prosthet Dent 1977 : 38 : 319-326
 39. Noie F, O'Keefe K, Powers JM : Color stability of resin cements after accelerated aging. Int J Prosthodont 1995 : 8(1) : 51-55
 40. Phillips RW, Margetis PM, Urban JJ, Leonard F : Materials for the fabrication of maxillofacial prosthesis. Maxillofacial prosthetics. The Williams & Wilkins Co. 1971 : 89-107
 41. Polyzois G, Andreopoulos A : Some physical properties of an improved facial elastomer-A comparative study. J Prosthet Dent 1993 : 70(1) : 26-32
 42. Quellette JE : Spray coloring of silicone elastomer maxillofacial prostheses. J Prosthet Dent 1970 : 24 : 198
 43. Rahn AO, Boucher LJ : Maxillofacial prosthetics-principles and concepts. W.B.Saunders co. 1970 : 113-150
 44. Schaaf NG : Color characterizing silicone rubber facial prostheses. J Prosthet Dent 1970 : 24(2) : 198-202
 45. Schaaf NG : Materials in maxillofacial prosthetics. Dent Clin North Am 1975 : 19 : 347-356
 46. Seghi RR, Hewlett ER, Kim J : Visual and instrumental colorimetric assessments of

- small color differences on translucent dental porcelain. *J Dent Res* 1989 : 68(12) : 1760–1764
47. Seghi RR, Johnston WM, O'Brien WJ : Spectrometric analysis of color differences between porcelain systems. *J Prosthet Dent* 1986 : 56(1) : 35–40
 48. Sproull RC : Color matching in dentistry. Part I-the three-dimensional nature of color. *J Prosthet Dent* 1973 : 29(4) : 416–424
 49. Sproull RC : Color matching in dentistry. Part II-practical applications of the organizations of color. *J Prosthet Dent* 1973 : 29(5) : 558–566
 50. Sweeney WT, Fischer TE, Castleberry DJ, Cowperthwaite GF : Evaluation of improved maxillofacial prosthetic materials. *J Prosthet Dent* 1972 : 27(3) : 297–305
 51. Tashma J : Coloring somato-prosthesis. *J Prosthet Dent* 1967 : 21 : 303
 52. Thomas KF : Prosthetic rehabilitation. Quintessence publishing co. 1994 : 13–43
 53. Turner GE, Fischer TE, Castleberry DJ, Lemons JE : Intrinsic color of isophorone polyurethane for maxillofacial prosthetics. Part I : Physical properties. *J Prosthet Dent* 1984 : 51(4) : 519–522
 54. Turner GE, Fischer TE, Castleberry DJ, Lemons JE : Intrinsic color of isophorone polyurethane for maxillofacial prosthetics. Part II : Color stability. *J Prosthet Dent* 1984 : 51(4) : 673–675
 55. Udagama A : Urethane lined silicone facial prostheses. *J Prosthet Dent* 1987 : 58 : 351–354
 56. Udagama A, Drane JB : Use of medical-grade methyl triacetoxysilane crosslinked silicone for facial prostheses. *J Prosthet Dent* 1982 : 48(1) : 86–88
 57. Um CM, Ruyter IE : Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea. *Quintessence Int* 1991 : 22 : 377–386
 58. Wasserman HP : The color of human skin. *Dermatologica* 1971 : 143 : 166
 59. Wolfaardt JF, Chandler HD, Smith BA : Mechanical properties of a new facial prosthetic material. *J Prosthet Dent* 1985 : 53(2) : 228–234
 60. Yu R, Koran A, Craig RG : Physical properties of a pigmented silicone maxillofacial material as a function of accelerated aging. *J Dent Res* 1980 : 59(7) : 1141–1148
 61. Yu R, Koran A, Craig RG : Physical properties of elastomers for maxillofacial appliances under accelerated aging. *AADR Prog & Abst* 1977 : 56 : No.150

A STUDY ON THE PHYSICAL PROPERTIES AND COLOR STABILITY OF MAXILLOFACIAL PROSTHETIC SILICONE MATERIAL

Chan-Jin Park, Chang-Whe Kim, Yung-Soo Kim

Department of Prosthodontics, College of Dentistry, Seoul National University

Extraoral maxillofacial prostheses are essential for restoring facial structures that are lost as a result of congenital missing, injuries from accidents, surgical treatments of head and neck cancer. Recently, silicone is the most useful material for this purpose and is more advantageous than other maxillofacial prosthetic materials. However, there are some problems for long-term usage of silicone prostheses due to tear and color change. These are major contributing environmental factors to those problems that are such as ultraviolet light, cleansing agents, changes in humidity and successive adhesion and removal.

The aim of this study is to evaluate the physical properties and color changes of maxillofacial prosthetic silicone material by those environmental factors using A-2186 silicone material (Factor II, USA) and two pigments, cadmium yellow medium and cosmetic red.

Aluminium molds were fabricated according to the ASTM No. D412 & D624 specifications and resulted specimens from molds were fabricated and treated as follows. Control group and experimental I group were fabricated with 0.1% wt. pigment mixing in silicone elastomer and II-1 group, II-2 group of experimental II group were fabricated with 0.2%, 0.3% wt. pigment mixing in silicone elastomer, respectively. Control group was kept in darkroom at room temperature, I-1 group was kept under natural sunlight during 1week, I-2 group was soaked in 20% soap water during 1wk. I-3 group was successively adhered and removed 200 times on inner region of arm using Daro adhesive-33. Experimental II groups were kept in darkroom at room temperature.

Instron universal testing machine was used to measure the % elongation, tensile strength, tear strength of control, experimental I, II groups and reflectance spectrophotometer (COLOR EYE-3000, Macbeth, USA) was used to measure the color differences between control group and experimental I group.

The results were as follows :

1. When compared with control group, natural weathering group and 20% soap-water soaking group had no significant differences in % elongation($p>0.05$).
2. 200 times successive adhesion and removal group, 0.2% wt. pigment group and 0.3% wt. pigment group had significant decreases in % elongation($p<0.05$).
3. Natural weathering group, 20% soap-water soaking group and 200 times successive adhesion and removal group had no significant differences in tensile strength($p>0.05$).
4. 0.2%, 0.3% wt. pigment groups had significant decreases in tensile strength($p<0.05$).
5. Values of all experimental groups were decreased in tear strength. and 200 times successive adhesion and removal group had significant decrease in tear strength($p<0.05$).
6. Natural weathering group and 20% soap-water soaking group had significant color differences(ΔE) and it could be detectable to naked eye($p<0.05$).
7. Color differences between control group and 200 times adhesion and removal group were not detectable to the naked eye ($\Delta E<1.0$).

Key words : silicone, % elongation, tensile strength, tear strength, color difference