

폴리비닐실록산 치과용 고무인상재의 친수성 향상을 위한 계면활성제의 응용과 물성에 미치는 영향

박 영 준[†] · 황 문 진 · 김 민 강 · 송 호 준 · 하 광* · 강 신 영*
전남대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 치과재료연구소
*전남대학교 공과대학 응용화학공학부 및 촉매연구소
(2008년 3월 5일 접수, 2008년 4월 21일 수정, 2008년 5월 7일 채택)

Application of Various Types of Surfactants for Improving Hydrophilic Properties of Polyvinylsiloxane Dental Rubber Impression Materials and its Effects on Physical Properties

Yeong-Joon Park[†], Moon-Jin Hwang, Min-Kang Kim,
Ho-Jun Song, Kwang Ha*, and Shin-Young Kang*

Dept. of Dental Science, Graduate School Chonnam National University, Gwangju, Korea

*Faculty of Applied Chemical Engineering and The Research Institute for Catalysis, Gwangju, Korea

(Received March 5, 2008, Revised April 21, 2008, Accepted May 7, 2008)

요 약 : 본 연구는 친수성 폴리비닐실록산 치과용 고무인상재를 개발하기 위해 계면활성제의 종류와 함량 및 필러의 배합비를 다르게 하면서 첨가시켜 물성에 미치는 영향을 연구하였다. 계면활성제를 첨가함으로써 친수성이 향상되었으나 점도와 영구변형률을 증가시키고 경화시간을 지연시켰으며 강도를 감소시켰다. 일정이상의 함량에서는 내부에 기포발생과 심한 강도감소를 초래하였다. 특히 Silwet L-77의 첨가는 점도, 압축시 변형률, 기포발생, 경화시간의 증가와 탄성회복률 및 강도의 감소가 두드러졌으나 함량증가에 따른 친수성 향상은 가장 우수하였다. 함량증가에 따른 점도상승, 경화지연, 기포발생 및 친수성은 Span 20을 첨가한 군이 가장 낮았다. 실리카 필러의 20%를 규조토로 대체함으로써 수분접촉각은 증가하였으나 계면활성제 첨가로 인한 경화지연, 기포발생, 강도저하의 문제를 크게 개선할 수 있었다.

ABSTRACT : This study was purposed to investigate the effects of surfactants and fillers on physical properties of hydrophilic polyvinylsiloxane dental impression materials (PVS). Incorporation of surfactants enhanced the hydrophilicity of the PVS, however, it induced increased viscosity and permanent deformation ratio, delayed setting, and decreased tensile strength. At high concentrations of surfactant, the tensile strength was observed to decrease significantly due to the internal pore formation. Especially, the hydrophilicity of the PVS was significantly enhanced with the addition of Silwet L-77. However, the viscosity, strain in compression, pore formation, and setting time increased whereas the elastic recovery rate and strength remarkably decreased. The PVS dental materials containing Span 20 showed the lowest degree of viscosity increase, delayed setting, pore formation, and hydrophilicity. The delayed setting, pore formation, and strength decrease caused by the incorporation of surfactant were improved by substituting the crystalline quartz filler with diatomaceous earth while the contact angle of PVS dental materials increased.

Keywords : surfactant, filler, hydrophilic, polyvinylsiloxane, impression material

[†] 대표저자(e-mail : yjpark@chonnam.ac.kr)

I. 서 론

치과용 인상재(dental impression materials)는 구강 내의 상태를 정밀하게 채득하여 구강 외에서 작업할 수 있는 모형을 제작하기 위한 음형을 얻는데 사용된다. 그 중에서 폴리비닐실록산 치과용 고무 인상재는 기존에 사용하던 알지네이트 인상재나 폴리설파이드, 폴리이썬 및 축중합형 실리콘 고무 인상재에 비해 여러 가지 장점을 가지고 있어서 고정밀 인상채득을 위한 재료로서 가장 선호되어 사용되고 있다. 이 인상재료는 비닐기를 갖는 폴리디메틸실록산 실리콘 폴리머가 백금촉매 존재 하에서 Si-H그룹을 갖는 가교제의 첨가에 의해 구강 온도에서 적절한 경화속도로 부가 중합하여 경화된다.^{1,4} 부가중합에 의해 경화되는 폴리비닐실록산 인상재는 축중합형 실리콘이나 폴리설파이드 인상재와 달리 중합반응에 따른 휘발성 반응부산물이 발생되어 소실되지 않기 때문에 체적안정성이 매우 우수하며, 탄성회복력이 훨씬 더 우수하다. 또한, 높은 강도와 미세 재현성 및 치과에서 사용하기에 적절한 경화속도를 보인다.⁵⁻⁸ 특히 탁월한 탄성회복력은 구강조직의 언더컷(undercut)나 치간 부위(interproximal area)의 정밀인상을 가능하게 하며, 우수한 체적안정성은 채득된 인상에 석고 붓기를 지연해도 되며 복수의 모형을 한 인상으로부터 제작할 수 있게 한다.⁹⁻¹¹

하지만, 폴리비닐실록산 치과용 고무인상재는 소수성을 갖기 때문에 정확한 보철물 제작을 위해 중요한 치은연하(subgingival)나 치간 부위와 같은 수분이 있는 구강 조직에 대해서 젖음성이 좋지 않아 기포발생의 원인이 되고, 또한 인상을 채득한 후에는 물과 혼합된 석고를 부었을 때에도 석고재료가 소수성 인상표면을 잘 적시지 못하여 석고모형에 기포가 남게 될 수 있는 단점이 크게 문제시되고 있다.^{12,13} 이러한 석고 모형 상의 기포는 모형으로부터 제작된 주조물 표면에 양각의 표면결함(positive surface defect)이 되어 정확한 보철물의 제작을 방해한다.¹⁴⁻¹⁹

젖음(wetting) 특성은 물리적인 관점으로 보면 열역학적 평형상태에서 고체표면에 액체가 형성하는

접촉각(또는 젖음각)으로 표현될 수 있다.²⁰⁻²² 폴리이썬이나 폴리설파이드 인상재의 경우에는 수소결합에 의해 물분자를 끌어당기는 기능그룹[폴리이썬의 경우는 카보닐(C=O) 그룹과 에테르(C-O-C)그룹, 폴리설파이드의 경우는 친수성 디설파이드(-S-S-)와 머캡탄(-S-H) 그룹]을 가지고 있기 때문에 어느 정도 친수성을 갖는다. 하지만, 폴리비닐실록산 인상재료는 실록산(siloxane) 결합 주위로 소수성인 탄화수소그룹을 가져서 소수성(hydrophobicity)을 띠므로 젖기 힘들다.^{3,23,24} 따라서, 폴리비닐실록산 인상재의 젖기 어렵다는 문제점을 보완하기 위하여 말단에 친수기를 가지는 계면활성제를 사용해 친수기가 인상재 표면 쪽으로 향하게 하여 수분의 젖음성을 향상시키게 된다.

비이온성 계면활성제는 친수성인 이온화 그룹을 분자 내에 가지고 있지는 않지만 대신 수산기(-OH), 에테르기(C-O-C), 아민옥사이드기(N→O), 포스핀옥사이드기(P→O), 설펡옥사이드기(S→O), 3차 불포화기(C≡C), 에스테르기(COO-) 및 아미드기(CONH-) 등과 같은 친수성 그룹을 지니고 있어 계면의 활성을 향상시키는 특성을 가지고 있으며, 일반적으로 용액의 pH와 전해질의 영향을 받지 않고 충분히 능력을 발휘할 수 있는 장점을 지니고 있다.^{25,26} 최근에는 계면활성제를 치과용 인상재 조성내에 첨가한 일명 친수성 폴리비닐실록산 인상재들이 연구 개발되고 있다.^{17,27-29}

인상재의 친수성을 향상시킬 목적으로 첨가하는 계면활성제가 폴리비닐실록산 인상재의 치과 사용에 요구되는 특성을 변화시켜서는 안될 것이다. 하지만 계면활성제의 기능기들은 중합과정에 영향을 미쳐 폴리머의 물성에 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서, 본 연구에서는 폴리비닐실록산 치과용 고무인상재의 제조 시 친수성 향상을 위해 계면활성제의 종류와 함량을 변화시켜 첨가하여 조제하였으며, 계면활성제를 첨가하여 제조한 인상재가 치과 이용에서 요구되는 친수성, 경화속도 및 임상 사용에 관련된 제반 물리적 특성에 미치는 영향을 평가하여 가장 적합한 특성을 발휘할 수 있는 계면활성제 첨가기술을 개발하고자 하였다.

II. 실험

1. 재 료

다음의 구성물로 2연고형(two-paste) 폴리비닐실록산 고무인상재 조성물을 준비하였다(Table 1). 첫 번째, 베이스 폴리머(base polymer)로는 Hanse Chemie Co. (Germany)의 polymer VS[®] 시리즈 중에서 비닐기 함량이 다른 세 종류의 폴리머를 혼합하여 사용하였다. 이들 폴리머는 양 말단에 비닐기(-CH=CH₂)를 갖는 polydimethylsiloxane [ViMe₂SiO(Me₂SiO)_nSiMe₂Vi]으로서 주골격(Me₂SiO)의 개수에 따라 사슬이 짧을수록 비닐함량이 높은 저점도 폴리머이며, 길수록 비닐함량이 낮은 고점도 폴리머이다. 두 번째, 기저연고(base paste)에는 베이스 폴리머의 비닐기와 가교반응하는 가교제(cross-linker)로서 Si-H 함량이 4.3 mmol/g(점도 45 cps)인 polymethylhydrogensiloxane [Me₃SiO(MeHSiO)_nSiMe₃]을 첨가하였고,

경화시간을 조절하기 위해서 비닐실리콘 폴리머에 불포화 알코올기를 갖는 경화억제제(inhibitor)를 첨가하였다. 세 번째, 촉매연고(catalyst paste)에는 액상 백금촉매(Pt catalyst)와 polydimethylsiloxane 가소제(plasticizer)를 첨가하였다.

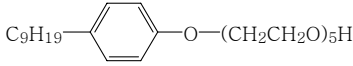
네 번째, 고무인상재의 점도조절 및 기계적 강도를 향상시키기 위해 MIN-U-SIL[®] 5 (U.S. Silica Co., USA) 마이크로 실리카 필러와 CAB-O-SIL[®] TS-530 (CABOT Co., USA) 폼 실리카(fumed silica) 필러를 배합하여 사용하였다. CAB-O-SIL[®] TS-530은 trimethylsilanol로 표면 처리된 비표면적 225 m²/g, 벌크 밀도 64.1 kg/m³인 무정형 합성 실리카이다. 일부 실험군에서는 마이크로 실리카 필러의 일부를 규조토 SFSF[®] (diatomaceous earth; Celite Korea Ltd., Korea)로 대체하여 첨가하였다.

다섯 번째, 3종의 계면활성제를 사용하여 실험군을 설계하였다. 비이온성 계면활성제로는 alkylphenol-

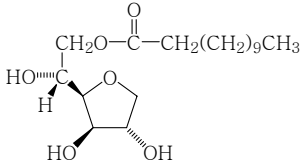
Table 1. Materials Used for the Formulation of Experimental Polyvinylsiloxane Dental Impression Materials

| Ingredients | Model no. | Lot no. | Manufacturer |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------|---------------------------|
| Vinyl terminated polydimethylsiloxane | VS 65000 (Vi 0.03mmol/g, 6500cps) | 11405611 | Hanse Chemie Co., Germany |
| | VS 2000 (Vi 0.11mmol/g, 1000cps) | 21325911 | Hanse Chemie Co., Germany |
| | VS 100 (Vi 0.37mmol/g, 100cps) | 21407411 | Hanse Chemie Co., Germany |
| Cross-linker | CR101 (SiH 4.3mmol/g, 45cps) | 31404511 | Hanse Chemie Co., Germany |
| Inhibitor | Inhibitor 600 (Vi 0.11mmol/g, 900cps) | 10411741 | Hanse Chemie Co., Germany |
| Plasticizer | KF-96 (100cps) | 210416 | Shin-Etsu Co., Japan |
| Catalyst (Organoplatinum catalyst complex) | Catalyst 510 (5000ppm, 500cps) | 10408621 | Hanse Chemie Co., Germany |
| Filler Crystalline quartz | MIN-U-SIL 5 (average particle size 2.2 μm) | 15041805 | U.S. Silica Co., U.S.A. |
| Fumed silica | CAB-O-SIL TS-530 (primary particle size 10~20 nm) | 5109C | Cabot Co., U.S.A. |
| Diatomaceous earth | SFSF (average particle size 7.9 μm) | 6606SC4301 | Celite Korea Ltd., Korea |
| Surfactant | Igepal CO-520 (HLB; 10.0) | 17812LO | Aldrich Co., U.S.A. |
| | Span 20 (HLB; 8.6) | 9064F | Unichema Inc., U.S.A. |
| | Silwet L-77 (HLB; EO7-10.2 / EO8-10.9) | 475086 | GE Silicones Co., U.S.A. |

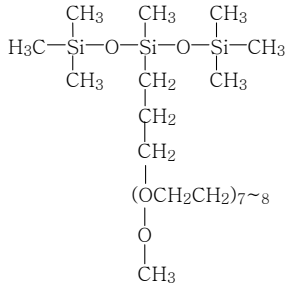
ethoxylate계 Igepal[®] CO-520, sorbitan ester계 Span[®] 20, 및 silicone계 Silwet[®] L-77을 사용하였다(Table 1, Scheme 1).



Nonylphenoxypoly(ethylenoxy)ethanol (Igepal CO-520, Aldrich, USA)



Sorbitan monolaurate (Span 20, Unichema Inc., USA)



Polyalkyleneoxide modified heptamethyltrisiloxane (Silwet L-77, GE Silicones Co., USA)

Scheme 1. Chemical structures of surfactants used.

2. 실험군 설계 및 혼합

본 연구를 위하여 2연고형의 폴리비닐실록산 치과용 고무인상재 실험군을 설계하였다(Table 2). 100 parts의 베이스 폴리머에 대해 기저연고(base paste)에는 필러, 가교제, 경화억제제, 계면활성제를 지정된 무게비로 배합하였으며, 촉매연고(catalyst paste)에는 필러, 가소제, 액상 백금촉매, 계면활성제를 배합하여 사용하였다. 먼저 3종의 베이스 폴리머를 진공교반기(vacuum mixer; NOA System Co., Korea)를 사용하여 혼합한 후 나머지 액상 성분을 조성비에 따라 정량하여 균질한 연고가 되도록 혼합하였다. 그 후 필러를 첨가하여 다시 진공 혼합한

Table 2. Compositions of Experimental Polyvinylsiloxane Dental Impression Materials

| Ingredients | Base Paste (parts) | Catalyst Paste (parts) |
|---------------------------------------------------------------|--------------------|------------------------|
| Vinyl terminated polydimethylsiloxane ^{a)} | 100 | 100 |
| Surfactant ^{b)} | Variable | Variable |
| Filler: Crystalline quartz (Diatomaceous earth) ^{c)} | 50 | 50 |
| Fumed silica | 10 | 10 |
| Cross-linker | 16 | - |
| Inhibitor | 1 | - |
| Plasticizer | - | 15 |
| Catalyst | - | 2(5) ^{d)} |

a) 3 types of prepolymers were blended.

b) Variables 1) type of surfactant - Igepal CO-520, Span 20, Silwet L-77

2) 0, 2, 4, 6 parts per 200 parts (100 parts per each paste) of paste

c) For diatomaceous earth containing groups, 10 parts from 50 parts of crystalline quartz were substituted by diatomaceous earth

d) For surfactant-containing groups, 5 parts of catalyst was added to compensate the slow rate of curing.

후 자동혼합용 카트리지(automixing cartridge)에 담아 원심분리기를 사용하여 1000 rpm의 회전속도로 5분 동안 돌려 카트리지 끝부분에 기포가 모이게 한 후 피스톤을 밀어 기포를 제거하였다. 카트리지에 충전한 후 기포가 제거된 시료는 상온에서 48시간 이상 방치하여 전체가 균질 하게 되도록 하였고, 각 물성 평가 실험을 위한 시편제작 24시간 전부터 실험조건 온도에 보관한 후 자동혼합기를 사용하여 기저연고와 촉매연고가 1:1의 비율이 되도록 혼합하여 시편을 제작하였다.³⁰

본 실험에서는 계면활성제의 첨가가 인상재의 물성에 미치는 영향을 평가하고, 계면활성제의 첨가에 따른 변화된 물성을 개선하기 위해 필러의 일부를 규조토 필러로 대체했을 때의 영향을 평가하기 위하여, 다른 구성 성분의 함량은 모두 동일하게 하고 각 연고 내의 추가되는 계면활성제의 종류와 함량 및 필러의 종류를 변화시켜 Table 3과 같은 실험군을 설계하였다.

Table 3. Test Groups with the Variation of Surfactant and Filler

| Groups | Variables | Surfactant Addition | | Filler | |
|---------|---------------|---------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| | | Type | Amount (parts per 200 parts of paste) | Substitution of Qu with DE ^{a)} | |
| No-S | - | - | 0 | No | |
| IG-2 | Igepal CO-520 | | 2 | | |
| IG-4 | | | 4 | | |
| IG-6 | | | 6 | | |
| SP-2 | | | Span 20 | | 2 |
| SP-4 | 4 | | | | |
| SP-6 | 6 | | | | |
| SW-2 | Silwet L-77 | | 2 | | |
| SW-4 | | | 4 | | |
| SW-6 | | | 6 | | |
| IG-4-DE | Igepal CO-520 | | 4 | | Yes (10 parts from 50 parts of Qu was substituted by DE) |
| IG-6-DE | | | 6 | | |
| SW-4-DE | Silwet L-77 | | 4 | | |
| SW-6-DE | | | 6 | | |

a) Qu: crystalline quartz; DE: diatomaceous earth

3. 물성평가

폴리비닐실록산 인상재의 경화반응은 온도와 습도에 민감하므로 인상재의 연화 및 물성 평가 실험은 ISO 4823 (Dentistry - Elastomeric impression materials, 2000)⁸ 에 정한 바에 따라 23±2℃, 50±10% 상대습도 조건에서 실험하였다. 조성변화에 따른 물성 평가로는 인장강도, 탄성회복률, 압축시 변형률을 5회 반복시험 하였으며, 점도와 Vicat penetrometer를 이용한 작업시간 및 경화시간은 3회 반복시험 하였다. 또한 친수성 평가 실험을 위해 고착액적법(sessile-drop method)에 의한 수분 접촉각(contact angle) 측정과 표면특성이 알려진 3종의 표준용액을 사용한 접촉각 측정을 통한 표면에너지 평가를 3회 반복시험 하였다.

3-1 점도측정

각 실험군 기저연고와 촉매연고의 점도를 점도 측정기(Viscometer, model DV-II, Brookfield Engineering Lab. Inc., U.S.A)를 사용하여 측정하였다. 순환항온수조를 사용하여 25℃의 시료 온도 조건에서 측정하였고, No. 14 spindle로 5 rpm의 회전속도로 10분간 유지하여 안정화된 centipoise (cps) 단위의 점도 값을 읽었다.

3-2 탄성회복률 및 압축시 변형률 측정

탄성회복률(elastic recovery)과 압축시 변형률(strain in compression) 측정을 위해 각 실험군의 시료를 혼합하여 내경 12.5±0.05 mm, 높이 20±0.2 mm의 이분할 금속 주형에 채운 후 경화시켜 ISO 4823(2000) 규격실험 방법에 준해 평가하였다. 탄성회복률 측정은 제작된 시험편을 1초 내에 전체 길이의 30%에 해당하는 6±0.1 mm 만큼 길이를 단축시킨 후 하중 제거 2분 후에 원래 길이에 대한 탄성회복 후의 길이를 측정하였다. 탄성회복률(%)=100×(원래 길이-영구변형량)/원래길이를 탄성회복 정도를 백분율로 표시하였다. 압축시 변형률 측정은 시험편에 총 12.25±0.1 N의 하중이 가해지도록 10초간에 걸쳐 점차적으로 하중을 추가한 후 30초 경과된 시점에 원래 길이에 대한 길이 변화량을 측정하였다. 압축시 변형률(%)=100×(길이 변화/원래 길이)로 압축시 변형되는 정도를 백분율로 표시하였다.⁸

3-3 작업시간 및 경화시간 측정

경화 반응속도를 평가하기 위하여 작업시간과 경화기간을 Vicat penetrometer를 사용하여 측정하였다. 시료를 혼합하여 높이 6 mm, 직경 30 mm의 금속 링 안에 채운 후 혼합시작 30초 후부터 3

mm 직경의 침이 달린 총무게 300 g의 Vicat penetrometer를 30초 간격으로 시료 표면에 적용하여, 침이 더 이상 시료 전체두께를 침투하지 못할 때까지의 시간을 작업시간으로 평가하였다. 실험은 23±2℃ 실내온도, 50±10% 상대습도 조건하에서 시행하였다. 경화시간은 혼합된 시료를 몰드에 담아 35±1℃ 수조 안에서 놓인 측정기구의 침 하방에 인상재 혼합시작부터 60초 이내에 위치시켜 측정 준비를 끝낸 후, 10초 동안 시료표면에 침을 적용시켜 30초 간격으로 침의 침투 깊이를 측정하였다. 30초 간격으로 반복하여 침투 깊이가 세 차례 동일하게 측정되면 그 세 차례 측정 중 첫 번째 측정시점까지의 혼합 후 경과된 시간을 경화시간으로 평가하였다.⁴

3-4 접촉각 측정 및 표면에너지 계산

각 실험군 인상재의 수분 접촉각을 고착액적법에 의해 측정하였다. 우선 자동혼합기에 의해 카트리지에 담은 2연고형 인상재를 혼합하여 직경 26 mm의 몰드에 주입시키고 유리판으로 덮은 후 500 g의 하중을 가한 채로 35±1℃의 수조에서 경화시켜 시편을 제작하였다. 이때 수조 내 유지시간은 Vicat penetrometer를 이용하여 측정된 경화시간에 2분을 추가한 시간 동안 유지시켜 경화시킨 후 꺼내어 측정에 사용하였다. 준비된 시편 위에 일정량 (12 μl)의 액적을 주입펌프(Infusion pump model 220; SAGE Instruments, U.S.A.)를 사용하여 적하시켜 40초 경과 후 화상분석현미경(Image analyzing microscope; Camscope, Sometech Inc., Korea)을 이용하여 액적의 형상을 얻었다. 얻은 액적의 형상으로부터 이미지분석 소프트웨어(Surftens QA 3.0, OEG GmbH, Germany)를 사용하여 액적과 시료표면 사이의 경계면 2점과 액적 원주 상 3점을 연결한 원을 얻은 후, 액적 끝부분에서 시료표면과의 접선을 그어 접촉각을 측정하였다.

표면에너지(surface free energy)는 상이한 두 물질의 접촉면에 생기는 분자간 상호작용력의 불균형에 의해 발생하는 에너지로서 표면에너지가 높으면 접착성이 향상되는데, 본 연구에서는 3종의 계면활성제를 인상재의 구성성분에 첨가함에 따른 표면에너지 변화를 평가하였다. 고체 시료의 표면

에너지 측정은 직접적인 측정이 어렵기 때문에 표면 특성 값을 알고 있는 표준용액과 고체시편이 이루는 접촉각 측정을 통한 간접적인 방법을 이용하였다. 본 연구에서는 세 종류의 표준용액을 사용하여 고착 액적법으로 접촉각을 측정한 후, 표면에너지 계산은 Lifshitz-van der Waals와 Lewis acid/base 모델을 이용하여 계산하였다.³¹ 고체의 표면에너지 계산을 위한 Lifshitz-van der Waals와 Lewis acid/base 모델에서는 표면에너지를 비극성 성분인 γ^{LW} (Lifshitz-van der Waals 상호작용)와 극성 성분인 γ^{AB} (Lewis 산-염기 상호작용)의 합으로 나타낸다. 여기에서 γ^{AB} 는 전자받개(electron acceptor) 성분과 전자주개(electron doner) 성분의 곱의 제곱근에 2를 곱한 값이다(Equation 1).

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

where, LW: Lifshitz-van der Waals interaction;
AB: acid-base interaction

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-}$$

Equation (1) Lifshitz-van der Waals and Lewis acid/base model of surface free energy.

Table 4. Reference Liquids and Their Surface Parameters(in mj/m²)³⁴

| Liquid | γ | γ^{LW} | γ^{AB} | γ^+ | γ^- |
|---------------------------|----------|---------------|---------------|------------|------------|
| Distilled Water (polar) | 72.8 | 21.8 | 51 | 25.5 | 25.5 |
| Formamide (polar) | 58 | 39 | 19 | 2.28 | 39.6 |
| Diiodomethane (non-polar) | 50.8 | 50.8 | 0 | 0.72 | 0 |

$$\gamma_{LV1}(1 + \cos \theta_1) = 2\left\{\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{LV1}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{LV1}^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{LV1}^+}\right\}$$

$$\gamma_{LV2}(1 + \cos \theta_2) = 2\left\{\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{LV2}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{LV2}^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{LV2}^+}\right\}$$

$$\gamma_{LV3}(1 + \cos \theta_3) = 2\left\{\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_{LV3}^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_{LV3}^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_{LV3}^+}\right\}$$

where, LV1: distilled water;

LV2: formamide;

LV3: diiodomethane

θ : contact angle (θ =contact angle of solution i)

γ_s : surface free energy of sample surface

Equation (2) Surface free energy calculation of interfacial Lifschitz-van der Waals and polar interactions.

인상재 표면의 표면에너지 계산을 위하여 표면 특성을 알고 있는 세 종류의 표준용액[중류수(극성), formamide(극성), diiodomethane(비극성)]이 시료표면과 이루는 접촉각(θ)을 측정하였다. 이 θ_i 값과 표준용액의 표면특성값 γ , γ^{LW} , γ^+ , γ^- (Table 4)을 Equation (2)에 대입하여, 삼원일차 연립방정식의 해를 구하기 위한 행렬식을 이용해 실험군(S)의 γ_s^{LW} 와 γ_s^{AB} 를 계산하고, 이를 Equation (1)에 대입 함으로써 고체시편의 표면에너지(γ_s)를 구하였다.³¹⁻³⁴

3-5 인장강도 측정

인장강도를 측정하기 위한 시편 제작은 기저연고와 촉매연고를 자동혼합기를 사용하여 혼합하여 아크릴 몰드에 채운 다음 유리 상판으로 덮고 2 kg의 하중을 가해 압축하였다. 제작 중 기포가 발생하지 않도록 주의하였고 혼합부터 충전 과정까지 2분 이내에 완료하였다. 30분 이상 충분히 경화시킨 후, 제작된 정사각형 실리콘 시트를 꺼내어 super dumbbell cutter를 사용하여 ASTM D412 (Die C) 규격에 의한 아령(dumbbell)형 인장강도 실험용 시편을 제작하였다.³⁵ 제작된 시편을 pneumatic action grip에 물린 후 만능시험기(universal testing machine, Instron 4302, Instron Co., England)를 사용하여 50 cm/min의 cross-head speed로 인장력을 가하여 인장강도를 측정하였다.

3-6 시편 내 기포관찰

인장시험 결과 파절된 시편을 관찰한 결과 일부 실험군에서 시편 내부에 미세한 기포들이 관찰되어 각 실험군 시편 내부의 기포발생 정도를 비교 관찰하기 위해 미세 단층촬영기(Micro computer tomography; SkyScan1172, Skyscan, Belgium)을 사용

하여 시편의 방사선 투과이미지를 관찰하였다. 측정용 시편 제작을 위해 기저연고와 촉매연고를 혼합한 1 ml 시료를 폴리에틸렌 시트가 덮인 유리판 중앙에 위치시키고 또 다른 유리판을 재료 위에 올려 놓은 후 1,500 g의 하중을 5초간 적용한 후 하중을 제거하고 경화시켜 시편을 제작하였다. 제작된 시편에 60 kV, 167 μ A (10 W)의 X-ray를 조사하여 투과한 빔의 상을 얻었다.

3-7 통계처리

각 평가항목에 대한 각 실험군들의 물성 측정값들에 대해 SPSS 12.0 통계프로그램을 이용한 일원배치 분산분석을 시행하여 평균값 간의 유의성을 평가한 후, Duncan 다중범위 사후검정을 시행하여 각 실험군들 간의 통계학적 유의성을 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

본 연구는 폴리비닐실록산 치과용 고무인상재의 제조 시 실리콘 폴리머의 소수성을 완화하기 위해 계면활성제 Igepal CO-520, Span 20, Silwet L-77을 구성성분에 첨가하여 함량 변화에 따른 폴리비닐실록산 치과용 고무인상재의 친수성, 경화속도 및 임상사용에 관련된 제반 물리적 특성에 미치는 영향을 평가하였다. 또한, 계면활성제의 첨가에 따라 변화된 물성을 개선하기 위하여 필러의 일부를 규조토로 대체한 실험군들의 물성을 평가하였다. 각 실험군 기저연고와 촉매연고의 점도(Figure 1), 탄성회복률(Figure 2) 및 압축시 변형률(Figure 3)의 평균과 표준편차를 Table 5에 나타냈고, Vicat penetrometer를 이용한 작업 및 경화시간(Figure 4), 수분 접촉각(Figure 5), 및 인장강도(Figure 6)의 평균과 표준편차를 Table 6에, 그리고 사용된 필러의 미세형상과 시편 내의 세공발생 양상을 Figure 7과 Figure 8에 각각 나타냈다. 각 평가항목에 대한 각 실험군 평균값 간의 유의성은 일원배치분산분석과 Duncan 다중범위 사후검정을 하여 통계학적으로 유의하지 않은 집단 간에는 같은 문자로 각 실험결과 평균값의 우측 어깨에 표시하였다.

Table 5. Means and Standard Deviations of Paste's Viscosity, Elastic Recovery, and Strain in Compression of Experimental Polyvinylsiloxane Rubber Impression Materials Fabricated with the Variation of Type and Content of Surfactants

| Groups | Viscosity of paste(cps) | | Elastic recovery (%) | Strain in compression (%) |
|--------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| | Base paste | Catalyst paste | | |
| No-S | 54,332 ± 891 ^{a*} | 66,383 ± 1502 ^a | 99.82 ± 0.04 ^a | 5.30 ± 0.06 ^a |
| IG-2 | 129,080 ± 6002 ^b | 146,875 ± 8552 ^b | 99.62 ± 0.06 ^b | 5.87 ± 0.13 ^b |
| IG-4 | 142,460 ± 3605 ^c | 161,799 ± 6636 ^c | 99.44 ± 0.11 ^{c,d} | 6.51 ± 0.27 ^{c,d} |
| IG-6 | 168,146 ± 1180 ^d | 173,628 ± 3905 ^d | 99.38 ± 0.07 ^{d,f} | 6.55 ± 0.17 ^d |
| SP-2 | 79,229 ± 3558 ^e | 94,409 ± 6513 ^e | 99.58 ± 0.08 ^{b,e} | 5.50 ± 0.04 ^{a,e} |
| SP-4 | 84,589 ± 2830 ^{e,f} | 91,431 ± 2358 ^{e,f} | 99.47 ± 0.04 ^{c,d,e} | 5.65 ± 0.09 ^c |
| SP-6 | 87,568 ± 4661 ^f | 84,995 ± 1137 ^f | 99.48 ± 0.06 ^{c,d,e} | 5.48 ± 0.16 ^{a,c} |
| SW-2 | 120,861 ± 4628 ^g | 119,647 ± 1894 ^g | 99.51 ± 0.13 ^{c,e} | 5.94 ± 0.07 ^{b,c} |
| SW-4 | 159,054 ± 2746 ^h | 138,996 ± 7251 ^b | 99.51 ± 0.07 ^{c,e} | 8.89 ± 0.37 ^f |
| SW-6 | 163,120 ± 1841 ^{d,h} | 159,162 ± 2761 ^c | 99.32 ± 0.08 ^f | 7.34 ± 0.34 ^g |

* Within same column, mean values with the same superscript letter are not statistically different (p>0.05). Sample size for viscosity data are n=3, and those for elastic recovery and strain in compression data are n=5.

1. 점도변화

기저연고/촉매연고의 점도 평균값은 계면활성제를 첨가하지 않은 No-S(54,332/66,383 cps)군이 계면활성제를 첨가한 군들에 비해 유의하게 낮은 수치를 보여 계면활성제의 첨가로 점도가 상승함을 알 수 있었다(p<0.05). 계면활성제의 종류에 따른 점도변화는 IG군과 SW군이 SP20군에 비해 점도 상승이 유의하게 컸다(p<0.05, Table 5, Figure 1). 계면활성제의 함량 증가에 따른 점도변화는 IG군의 경우 함량이 증가할수록 유의하게 점도가 증가하는 모습을 보였지만(p<0.05), SP군과 SW군은 유의하지 않게 증가하는 양상을 보였다(p>0.05). 일반적으로 계면활성제의 첨가는 젖음성을 향상시킴과 동시에 고체-고체 상호작용을 감소시켜 점도를 감소시키지만, Stamhuis와 Loppé³⁶의 연구에서는 본 연구결과와 마찬가지로 일부 계면활성제의 첨가에 의해 점도가 증가하였다고 보고하였으며, 계면활성제 첨가로 필러 표면에 폴리머가 고정되게 하여 점도가 상승한 것으로 해석하였다. 또한, Kim등³⁷은 소수성 폴리머 사슬간의 상호작용이 계면활성제를 일정량 이상 첨가할 경우 긴밀해져서 점도가 상승하다 어느 한도 이상 첨가할 경우 오히려 점도가 감소함을 보고하였으며, 계면활성제는 코팅

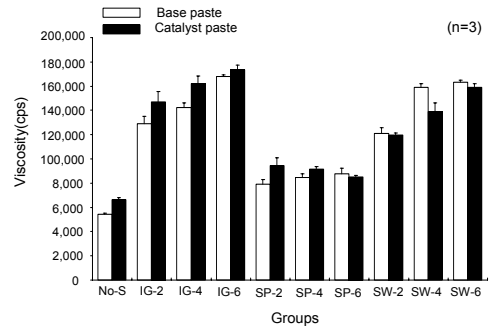


Figure 1. Viscosity (cps) of experimental polyvinylsiloxane rubber impression materials.

제, 식품, 화장품 등의 점도상승제로 사용될 수 있다고 보고하였다. 본 연구 결과 계면활성제를 첨가할 경우 연고의 점도가 증가하기 때문에 필러와 각 조성물의 균질한 혼합을 위해서는 더 많은 혼합시간이 요구됨을 시사한다.

2. 탄성회복률 및 압축시 변형률 평가

인상재 제거 시 언더컷(undercut)을 지나면서 발생한 변형이 원래의 상태로 탄성회복 되는 성질은 정밀 인상을 위해 중요한 성질이며, 탄성회복률 수치가 높은 재료가 정확한 인상을 위해 바람직하다. 본 실험결과 No-S군이 가장 높은 탄성회복률

(99.82±0.04%)을 보였으며, 계면활성제의 첨가로 탄성회복률이 유의하게 감소하였다($p<0.05$). IG군의 경우 2 part에서 다른 계면활성제 첨가 실험군들에 비해 비교적 우수한 탄성회복률을 보였으나 4 part부터 탄성회복률이 크게 감소하는 양상을 보였다 (Table 5, Figure 2). SW-6군의 경우 탄성회복률이 크게 감소하였는데, 시편표면이 기포로 인해 볼록하게 올라온 면을 보인 걸로 보아 시편 내부에도 기포가 있어서 이 기포부분이 압축 후 탄성회복 지연에 기여했을 것으로 보인다.

인상재가 구강 내에서 경화된 후 언더컷이 있는 구강으로부터 용이하게 제거될 수 있고, 또한 채득된 인상재에 부어져 경화된 석고모형을 인상체로부터 쉽게 제거할 수 있기 위해서는 인상이 언더컷을 지나면서 압축 시 충분한 탄성변형을 하여야 한다. 즉, 압축시 변형률이 클수록 구강에서 인상을 적은 힘으로 쉽게 빼낼 수 있으며 석고모형 분

리 시 석고모형 미세부의 파절을 막을 수 있다.³⁸ 반면, 임플란트 시스템의 상부구조를 제작하기 위해 인상용 코핑을 사용하여 인상채득 시에는 유연성이 너무 크면 작업하는 동안 인상용 코핑이 인상체 내에서 변위될 가능성이 더 높아져 나중에 보철물의 부적합을 초래할 우려가 있을 것이다. 따라서, 인상재는 사용용도에 따라 그에 적합한 탄성범위 내의 압축시 변형률을 보여야 한다. 본 연구에서 No-S군과 SP군의 압축시 변형률은 유사했으며, IG군과 SW군은 No-S군에 비해 압축시 변형률이 유의하게 상승하였다($p<0.05$, Table 5, Figure 3).

3. 작업시간과 경화시간 평가

폴리비닐실록산 치과용 인상재의 경우 ISO 4823 (2000) 규격에서는 작업시간이 최소 30초 이상일 것을 요구하고 있고, 현재 사용되고 있는 대부분의 상용제품들은 일반적으로 90~180초 정도의 작업시간과 5~7분 정도의 경화시간을 갖는다. Vicat penetrometer를 이용하여 작업시간과 경화시간을 평가한 결과 No-S군의 경우 90초의 작업시간과 4분의 경화시간을 보였다(Table 6, Figure 4). IG군은 계면활성제의 함량이 증가에 따라 작업시간은 거의 비슷했으나 함량이 4 part로 증가 시 경화시간이 유의하게 지연되었다($p<0.05$). SW군은 IG군에 비해 조작시간과 경화시간이 더 지연되었고, SW-4군과 SW-6군의 경우 매우 느리게 경화가 진행되어 요구되는 경화시간을 많이 초과하는 결과를 보여주었다. 반면, SP군은 실험군 중 가장 빠른 조작시

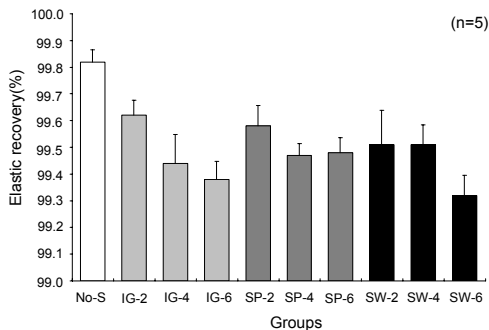


Figure 2. Elastic recovery (%) of experimental polyvinylsiloxane rubber impression materials.

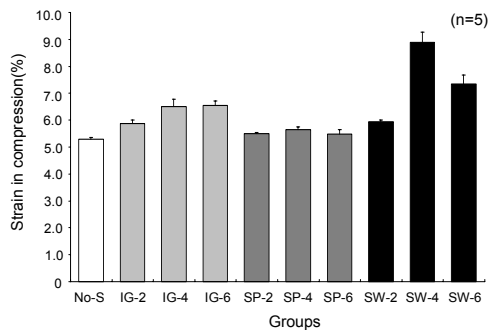


Figure 3. Strain in compression (%) of experimental polyvinylsiloxane rubber impression materials.

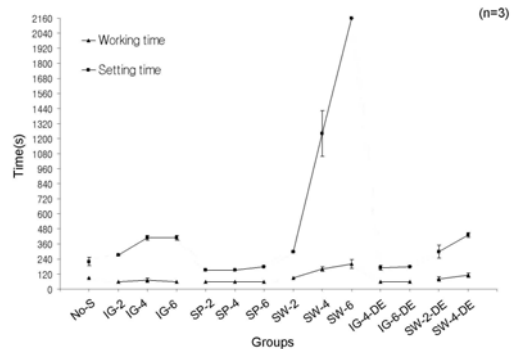


Figure 4. Working time and setting time (s) of experimental polyvinylsiloxane rubber impression materials.

Table 6. Contact Angles Formed by Standard Solutions, Surface Free Energy, Working Time and Setting Time by Using Vicat Penetrometer after Mixing of Experimental Polyvinylsiloxane Rubber Impression Materials Fabricated with the Variation of Type and Content of Surfactants

| Groups | Working time(s) | Setting time(s) | Contact angle (degrees) | | | Surface free energy(mJ/m ²) | Tensile strength (MPa) |
|---------|------------------------|---------------------------|-------------------------|-----------------------------|---------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|
| | | | D.W | diiodomethane | formamide | | |
| No-S | 90±0 ^{a,c} | 220±34.6 ^{a,b,c} | 97.14±0.01 ^a | 57.36±0.99 ^a | 89.97±1.44 ^a | 26.80±0.79 ^a | 2.68±0.13 ^a |
| IG-2 | 60±0 ^b | 270±0 ^{b,c} | 62.43±2.19 ^b | 46.80±2.60 ^b | 82.42±0.95 ^b | 43.35±0.84 ^b | 2.23±0.42 ^{b,c} |
| IG-4 | 70±17.3 ^{a,b} | 410±17.3 ^d | 53.13±3.14 ^c | 46.54±1.43 ^b | 77.33±1.53 ^c | 47.34±0.93 ^c | 1.63±0.08 ^d |
| IG-6 | 60±0 ^b | 410±17.3 ^d | 51.22±0.54 ^c | 48.46±1.86 ^{b,c} | 83.20±1.70 ^b | 42.27±1.44 ^d | 1.76±0.12 ^d |
| SP-2 | 60±0 ^b | 150±0 ^a | 84.46±1.34 ^d | 48.80±2.00 ^{b,c} | 78.58±1.20 ^c | 33.37±1.26 ^c | 1.89±0.14 ^{d,e} |
| SP-4 | 60±0 ^b | 150±0 ^a | 67.30±0.35 ^e | 46.11±0.81 ^b | 71.75±0.16 ^d | 43.93±0.29 ^{b,f,i} | 1.74±0.09 ^d |
| SP-6 | 60±0 ^b | 180±0 ^{a,c} | 65.60±1.48 ^e | 46.98±0.70 ^b | 68.69±1.81 ^e | 44.18±0.93 ^{f,i} | 2.07±0.23 ^{c,e} |
| SW-2 | 90±0 ^{a,c} | 300±0 ^b | 65.10±0.48 ^e | 48.51±0.59 ^{b,c} | 82.69±0.88 ^b | 42.34±0.36 ^d | 1.76±0.41 ^d |
| SW-4 | 160±17.3 ^d | 1240±183.3 ^e | 45.63±0.98 ^f | 52.89±0.59 ^{d,e} | 74.25±0.89 ^d | 48.90±0.55 ^g | 1.00±0.12 ^f |
| SW-6 | 200±34.6 ^e | 2160±0 ^f | 13.37±0.37 ^g | 47.31±3.84 ^b | 72.43±3.74 ^d | 52.13±4.09 ^h | 0.53±0.04 ^g |
| IG-4-DE | 60±0 ^b | 170±17.3 ^a | 59.60±0.36 ^h | 54.54±0.68 ^{a,d,e} | 78.10±0.52 ^c | 43.59±0.26 ^{b,f} | 2.40±0.19 ^b |
| IG-6-DE | 60±0 ^b | 180±0 ^{a,c} | 53.70±1.07 ^c | 51.32±1.17 ^{c,d} | 79.60±1.54 ^{c,f} | 44.53±0.96 ⁱ | 2.06±0.24 ^{c,e} |
| SW-4-DE | 80±17.3 ^{a,b} | 300±52 ^b | 51.48±2.16 ^c | 55.53±3.71 ^{a,e} | 81.86±1.68 ^{b,f} | 41.75±1.46 ^d | 1.77±0.16 ^d |
| SW-6-DE | 110±17.3 ^c | 430±17.3 ^d | 19.01±0.39 ⁱ | 51.84±0.84 ^{c,d} | 73.17±0.28 ^d | 50.95±0.30 ^j | 1.72±0.09 ^d |

* Within same column, mean values with the same superscript letter are not statistically different (p>0.05). Sample size for tensile strength data are n=5, and those for contact angle, surface free energy, working time, and setting time data are n=3.

간과 경화시간을 보여주었는데, 이는 친지방질성 (lipophilic)이 큰 것으로 알려진 Span20 계면활성제의 첨가가 고분자사슬 간의 상호작용에 영향을 미친 결과로 생각되었다.

IG군과 SW군의 경우 경화시간이 지연되는 경향이 있어서 이러한 영향을 보완하기 위하여 각 실험군의 조성에서 다른 성분들은 동일하게 하고 필러 중 crystalline quartz의 일부(50 parts 중에서 10 parts)를 규조토로 대체하여 첨가한 결과, IG-4-DE군과 IG-6-DE군은 경화시간이 유의하게 빨라졌으며(p<0.05), SW-4-DE군과 SW-6-DE군의 경우에는 경화시간이 20분 이상으로 매우 느렸던 SW-4군과 SW-6군의 경우에 비해 경화시간이 매우 크게 단축되어 각각 5분과 7분10초의 경화시간을 보여 필러의 일부를 규조토로 대체함으로써 임상사용에 적합한 범위의 경화시간을 갖게 할 수 있었다(Table 6, Figure 4).

4. 접촉각 평가

액체의 고체표면에 대한 접촉각은 액체가 고체 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이룰 때 이루는 각을 말하는데 이 접촉각은 고체표면의 특성과 액체의 표면 에너지(표면장력)에 의해 결정되며, 접촉각 측정은 고체와 액체 사이 계면의 표면 반응성을 평가하기 위해 사용된다.¹³ 접촉각이 크면 고체의 표면은 젖음성이 나쁘고 그 값이 작으면 젖음성이 우수함을 나타낸다. 본 연구에서는 경화된 인상재의 표면에 증류수 액적을 떨어뜨려서 고상의 인상재 표면과 이루는 접촉각을 측정하였다. No-S군의 수분 접촉각은 97.14±0.01°로 계면활성제 첨가군에 비해 유의하게 높은 수분 접촉각을 보였다(p<0.05, Table 6, Figure 5). SP군은 다른 두 종류의 계면활성제를 동일 함량으로 첨가한 군들에 비해 높은 접촉각을 보였으며, 함량이 2 part에서 4 part로 증가 시 접촉각이 유의하게 감소하다가 SP-6군은 SP-4군과 유사한 값을 보였다. IG군들은

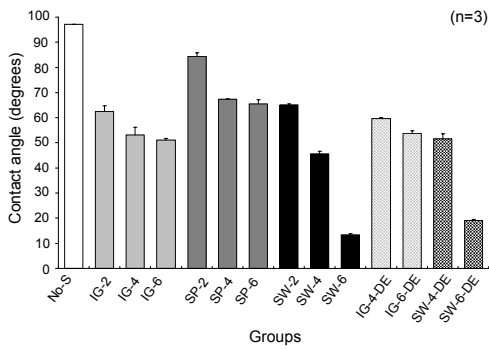


Figure 5. Water contact angle (degrees) of experimental polyvinylsiloxane rubber impression materials.

동일 함량의 SP군들에 비해 유의하게 낮은 수분 접촉각을 보였으며(p<0.05), 함량증가에 따른 변화는 SP군에서와 같은 유사한 경향을 보였다. 실리콘계 계면활성제인 SW군들은 다른 종류의 계면활성제를 첨가한 군들에 비해 동일 함량에서 접촉각이 낮은 경향을 보였으며, 함량증가에 따라 수분 접촉각이 큰 폭으로 감소하여 친수성을 가장 크게 향상시키는 계면활성제임을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 첨가되는 각 계면활성제의 친수-친유 균형(hydrophilic-lipophilic balance: HLB) 값의 차이에 의한 영향과 유형에 의한 영향이 복합적으로 작용했을 것으로 생각된다.

Igepal CO-520은 HLB값이 10.0으로 그 값이 8.6인 Span 20을 사용한 실험군들에 비해 낮은 접촉각을 보여주었다.

계면활성제를 첨가함에 따라 저하된 기계적 성질과 지연된 반응속도를 개선할 목적으로 결정형 실리카 필러의 함량 중 20%를 구조도 필러로 대체시킨 IG-4-DE군, IG-6-DE군, SW-4-DE군 및 SW-6-DE군의 경우 동일한 계면활성제를 동일 함량 넣은 각각의 비교군들에 비해 접촉각이 증가되었다(Table 6, Figure 5). 이러한 영향은 필러의 종류가 바뀔 때 따라 인상재의 표면에너지가 변화되어 초래된 것으로 사료되며, 이를 평가하기 위해 경화된 각 실험군 시편의 표면에너지를 비교하였다.

5. 표면에너지 평가

고체 인상재와 액체가 접하게 될 때 고체의 표

면에너지가 높을수록 고체가 액체를 끌어당겨 액체의 표면이 더 퍼지게 되어 접촉각이 감소하게 된다. 본 실험에서 표면에너지(mJ/m²)를 평가한 결과, 수분 접촉각이 가장 높았던 No-S군이 가장 낮은 표면에너지(26.80±0.79 mJ/m²)를 보였으며, 접촉각이 가장 낮았던 SW-6군은 가장 높은 표면에너지(48.90±0.55 mJ/m²)를 보였다. SP군들과 SW군들은 계면활성제의 함량이 증가할수록 유의하게 표면에너지가 증가하였다 (p<0.05). 결정형 실리카 필러의 함량 중 20%를 구조도 필러로 대체시킨 실험군들의 경우 IG-6-DE군을 제외하고는 동일한 계면활성제를 동일 함량 넣은 각각의 비교군들에 비해 유의하게 표면에너지가 감소되었다(p<0.05)(Table 6).

6. 인장강도 평가

인상재의 인장강도는 얇은 치간(interproximal) 및 치은열구(crevicular) 부위에서 인상재가 찢김이 없이 제거될 수 있기 위해 중요한 성질이다. 본 실험에서 인장강도는 계면활성제를 첨가하지 않은 No-S군(2.68±0.13 MPa)이 가장 높은 수치를 보였으며, 계면활성제를 첨가한 실험군들의 경우 인장강도가 유의하게 감소하였다(p<0.05)(Table 6, Figure 6). Aziz등³⁹의 연구에서도 계면활성제를 첨가한 실리콘 인상재의 경우 찢김 강도가 감소하였으며, 강도 감소의 원인은 실리카 필러 표면의 실라놀 그룹과 실리콘 고분자의 실록산 사슬 사이의 가교를 계면활성제 성분이 방해하기 때문이라고 생각하였다.

계면활성제의 함량변화에 따른 강도 감소의 양상은 계면활성제의 종류에 따라 각기 다른 양상을 보였다. IG군들의 경우 2 part에서 4 part로 함량이 증가함에 따라 유의한 강도감소를 보이나 6 part로 증량하여도 강도는 더 이상 감소하지 않았다. SP군들의 경우도 계면활성제 함량변화에 따른 강도 변화는 IG군들의 경우에서와 유사한 경향을 보였으나 함량변화에 따른 유의성은 보이지 않았다(p>0.05). SW군들은 다른 종류의 계면활성제를 동일함량 첨가한 비교군들에 비해 더 낮은 강도를 보였고, 함량이 증가함에 따라 강도감소의 폭은 더욱 뚜렷하게 나타났다.

SW군들 중에서 계면활성제 함량이 4 part 이상인 SW-4군과 SW-6군의 경우 육안으로도 기포가 포함되어 있음을 확인할 수 있었다. 이는 계면활성제가 낮은 농도에서는 소포제(antifoaming agent)로서 응용되기도 하는 반면, 재료 내 농도가 일정 이상이 되면 기포를 발생하기 때문에, 본 연구에서도 일정 이상의 함량에서는 계면활성제가 필러와 폴리머 사이의 가교를 방해하는 요인 외에도 시편 내에 기포가 발생하게 하여 강도를 더욱 감소시켰던 것으로 생각된다.

일정량 이상의 계면활성제 첨가로 강도가 크게 감소되는 문제를 해결하는 방법을 찾기 위해 실리카 필러의 20%를 규조토(diatomaceous earth) 필러로 대체시킨 IG-4-DE군, IG-6-DE군, SW-4-DE군 및 SW-6-DE군의 경우 동일한 종류의 계면활성제를 동일 함량 첨가한 대조 실험군에 비해 유의하게 강도가 증가되었다($p < 0.05$).

필러의 종류가 강도, 기포발생 및 경화특성에 미치는 영향을 이해하기 위해 필러의 pH미터에 의한 산도(acidity) 측정과 주사전자현미경적 입자형상 관찰 및 미세단층촬영에 의한 경화시편 내 기포발생 양상을 관찰하였다. 결정형 실리카(Qu) 및 규조토(DE) 필러를 각각 증류수 내에 5% 현탁액이 되도록 준비하여 pH를 3회 반복 측정한 결과 Qu 현탁액은 pH 6.39, DE현탁액은 pH 9.93의 값을 보였다. 본 연구에 사용된 필러의 미세 형상을 전계방사형 주사전자현미경 (FE-SEM; Hitachi S-4700, Japan)으로 관찰한 결과 Figure 7과 같이 규조토는

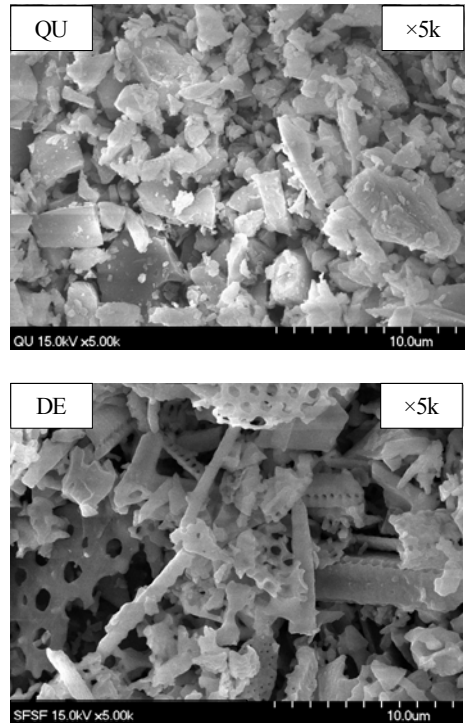


Figure 7. FE-SEM photographs of filler particles used in this study. Qu: crystalline quartz, DE: diatomaceous earth.

풍부한 다공성을 가지고 있었다. 이처럼 실리카 필러의 일부를 대체하여 계면활성제가 첨가된 폴리비닐실록산 인상재에 첨가되는 규조토 필러의 염기성으로 인해 경화시간을 단축시킬 수 있었다고 생각되며(Table 6, Figure 4), 다공성 특성으로 인해 폴리머와 필러와의 결합이 강하게 되어 강도가 증가되었고(Table 6, Figure 6), 다음 절에서 보인 바(Figure 8)와 같이 필러 표면의 세공과 흡착특성의 차이로 기포발생이 감소되었을 것으로 사료된다.

7. 미세 단층촬영기를 사용한 기포관찰

경화된 인상재 시편을 미세 단층촬영기를 사용하여 저출력 방사선 투과상을 관찰한 결과 No-S군의 경우는 기포가 거의 관찰되지 않은 반면, 계면활성제를 첨가한 실험군의 시편들은 시편 내부에 미세한 기포들이 관찰됨을 알 수 있었다(Figure 8). 본 연구에서는 시편 내부 단층의 상을 얻지 않고

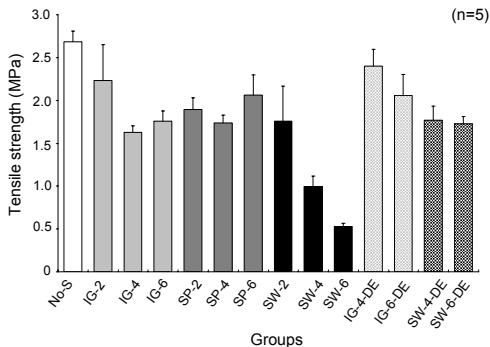


Figure 6. Tensile strengths (MPa) of experimental polyvinylsiloxane rubber impression materials.

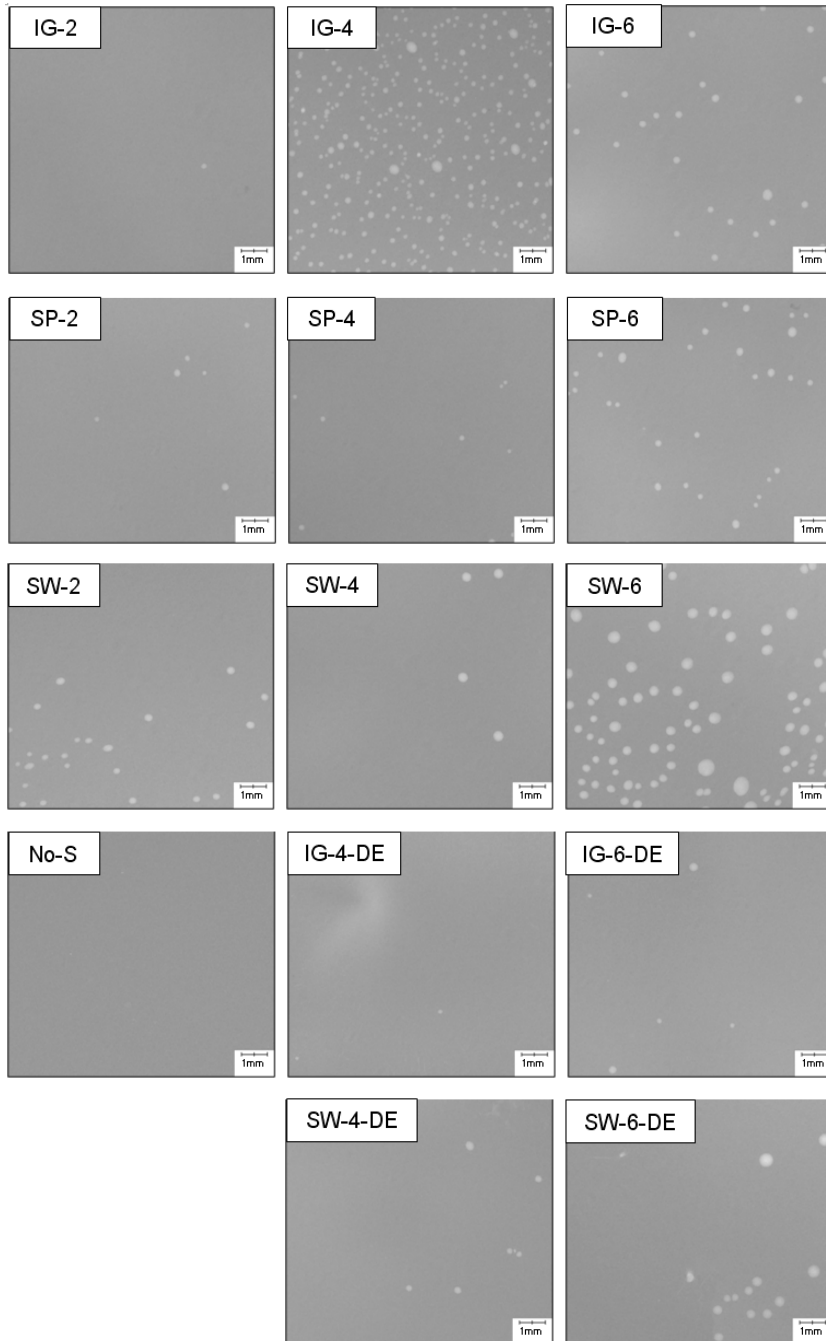


Figure 8. Micro-CT images of the test samples.

시편 전 두께에 걸친 투과상을 본 것이기 때문에 그림에 보인 기포는 시편의 한 단면에 생긴 기포가 아니라는 것을 이해해야 한다. 다른 계면활성제에 비해 HLB값이 가장 낮고 더 친지방질성(lipophilicity)인 Span20을 첨가한 SP군에 비해 IG군과 SW군에서 더 큰 기포들이 더 높은 빈도로 관찰되었다(Figure 8). 특히, 실험군 중에서 강도가 크게 낮았던 SW-6군의 경우 큰 기포가 다수 관찰되었다. 계면활성제 첨가로 저하된 물성을 해결하기 위하여 Qu 필러의 일부를 규조토 필러로 대체한 IG-4-DE군, IG-6-DE군, SW-4-DE 및 SW-6-DE군은 계면활성제 첨가량 증가에 따라 강도감소가 크고 기포발생이 많았던 각각의 대조 실험군들(IG-4군, IG-6군, SW-4 및 SW-6군)에 비해 기포의 크기와 빈도가 모두 감소하였다.

IV. 결 론

본 연구는 폴리비닐실록산 치과용 고무인상재(PVS)의 친수성 향상을 위해 첨가되는 계면활성제가 인상재의 물성에 미치는 영향을 평가하고 변화된 물성을 개선하기 위해 필러의 일부를 규조토 필러로 대체했을 때의 영향을 평가하기 위하여, 조성물에 첨가되는 계면활성제의 종류(Igepal CO-520: IG; Span 20: SP; Silwet L-77: SW) 및 함량과 필러의 종류를 변화시켜 인상재의 친수성, 경화속도 및 치과임상사용에 관련된 제반 물리적 특성에 미치는 영향을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PVS에 계면활성제를 첨가함으로써 점도를 증가시켰으며, 그 정도는 IG, SW, SP 순이었다.
- 2) PVS 인상재에 계면활성제를 첨가함으로써 탄성회복률이 유의하게 감소하였으며 일정함량 이상에서는 그 감소 정도가 두드러지게 컸다. SW를 첨가한 실험군은 PVS인상재의 압축시 변형률을 크게 증가시켰다.
- 3) SP의 첨가는 PVS인상재의 조작과 경화시간에 큰 영향을 미치지 않았지만, IG와 SW를 첨가한 경우는 경화시간을 크게 지연시켰다. 특히 SW은 일정 이상의 함량에서 심한 경화지연을 초래하였다. 실리카 필러의 일부를 규조토 필러로 대체할 경우

계면활성제 첨가에 따라 지연된 경화반응이 빨라져 임상사용에 적합한 경화시간을 갖게 할 수 있었다.

4) 계면활성제를 첨가함에 따라 PVS인상재의 수분 접촉각을 크게 감소시켰으며 표면에너지를 증가시켰다. 특히 SW는 인상재 내 함량증가에 따라 수분 접촉각이 큰 폭으로 감소하여 친수성을 가장 크게 향상시키는 계면활성제이었으며, SP은 친수성 향상 정도가 가장 적었다. 계면활성제 함유 PVS인상재에 실리카 필러의 일부를 규조토 필러로 대체시킨 경우 표면에너지 감소와 그에 따른 친수성 감소를 초래하였다.

5) 계면활성제를 첨가함에 따라 PVS인상재의 인장강도가 감소하였으며, 특히 SW를 첨가한 경우 함량 증가에 따른 기포발생과 강도감소 정도는 뚜렷하였다. 실리카 필러의 일부를 규조토 필러로 대체함으로써 기포발생의 감소와 유의한 강도 향상을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. A. K. Bhowmick and H. L. Stephens, "Handbook of elastomers: new developments and technology", p. 551-566, Marcel Dekker Press, New York, 1988.
2. J. F. McCabe and H. J. Wilson, "Addition curing silicone rubber impression materials: An appraisal of their physical properties", *Brit. Dent. J.*, **145**, 17 (1978).
3. K. J. Anusavice, "Skinner's science of dental materials", 11th ed., p. 205-231, Saunders Press, St. Louis, 2003.
4. R. G. Craig and J. M. Powers, "Restorative dental material", 11th ed., p. 330-365, Mosby Press, St. Louis, 2002.
5. W. W. L. Chee and T. E. Donovan, "Polyvinyl siloxane impression materials: A review of properties and techniques", *J. Prosthet. Dent.*, **68**, 728 (1992).

6. R. G. Craig, "Review of Dental Impression Materials", *Adv. Dent. Res.*, **2**, 51 (1988).
7. G. L. Yeh, J. M. Powers, and R. G. Craig, "Properties of addition-type silicone impression materials", *J. Am. Dent. Assoc.*, **101**, 482 (1980).
8. International Organization for Standardization. ISO 4823: Dentistry-Elastomeric impression materials. Switzerland: International Organization for Standardization, 2000.
9. M. N. Mandikos, "Polyvinyl siloxane impression materials: An update on clinical use", *Aust. Dent. J.*, **43**, 428 (1998).
10. A. M. Lacy, H. Fukui, T. Bellman, and M. D. Jendresen, "Time-dependent accuracy of elastomer impression materials. Part II: Polyether, polysulfide, and polyvinylsiloxane", *J. Prosthet. Dent.*, **45**, 329 (1981).
11. G. H. Johnson and R. G. Craig, "Accuracy of four types of rubber impression materials compared with time of pour and a repeat pour of models", *J. Prosthet. Dent.*, **53**, 484 (1985).
12. S. Robert, C. Edward, and S. Brandon, "Effect of surface treatments on the wettability of vinyl poly-siloxane impression materials", *J. Prosthet. Dent.*, **84**, 98 (2000).
13. F. Rupp, D. Axmann, A. Jacobi, M. Groten, and J. G. Gerstorfer "Hydrophilicity of elastomeric non-aqueous impression materials during setting", *Dent. Mat.*, **21**, 94 (2005).
14. N. Vassilakos and C. P. Fernandes, "Surface properties of elastomeric impression materials", *J. Dent.*, **21**, 297 (1993).
15. R. A. Lorren, D. J. Salter, and C. W. Fairhurst, "The contact angles of die stone on impression materials", *J. Prosthet. Dent.*, **36**, 176 (1976).
16. Y. H. Chong, G. Soh, D. J. Setchell, and J. L. Wickens, "The relationship between contact angles of die stone on elastomeric impression materials and voids in stone casts", *Dent. Mat.*, **6**, 162 (1990).
17. B. K. Norling and H. Morris, "The effect of non-ionic surfactants on bubble entrapment in elastomeric impression materials", *J. Prosthet. Dent.*, **4**, 342 (1979).
18. D. R. Cullen, J. W. Mikesell, and J. L. Sandrik, "Wettability of elastomeric impression materials and voids in gypsum casts", *J. Prosthet. Dent.*, **66**, 261 (1991).
19. B. J. Millar, S. M. Dunne, and P. B. Robinson, "The effect of a surface wetting agent on void formation in impressions", *J. Prosthet. Dent.*, **77**, 54 (1997).
20. R. E. Johnson and R. H. Dettre, "Wettability", p. 2-73, Marcel Dekker Press, New York, 1993.
21. A. W. Adamson, "Physical chemistry of surface", 5th ed., p. 379-420, John Wiley & Sons Press, Singapore, 1990.
22. I. S. Miles and S. Rostami, "Multicomponent polymer system", p. 17-62, Longman Scientific & Technical Press, New York, 1992.
23. C. S. Petrie, M. P. Walker, A. M. O'Mahony, and P. Spencer, "Dimensional accuracy and surface detail reproduction of two hydrophilic vinyl poly-siloxane impression materials tested under dry, moist, and wet conditions", *J. Prosthet. Dent.*, **90**, 365 (2003).
24. D. W. V. Krevelen, "Properties of polymers: their correlation and chemical structure: their numerical and prediction and additive group contributions", 3rd ed., p. 7-16, 227-341, Elsevier Press, Amsterdam, 1997.
25. M. R. Porter, "Handbook of surfactants", 2nd ed., p. 26-93, 169-282, Blackie Academic & Professional Press, London, 1994.
26. 국윤환, 이정민, 조순채, "플로이드와 계면활성제", p. 28, 37-75, 108, 293-316, 대광서림, Seoul, 2003.
27. D. Y. Lee, Y. I. Oh, K. H. Chung, K. M. Kim, and K. N. Kim, "Mechanism study on surface activation of surfactant-modified polyvinyl siloxane impression materials", *J. Appl. Polymer. Sci.*, **92**, 2395 (2004).
28. R. V. Hare, U.S. Patent 2007/134618 A1 (2007).
29. A. Bublewitz and J. P. Reber, WO 2007/080071 A2 (2007).
30. R. G. Craig "Evaluation of an automatic mixing system for an addition silicone impression material", *J. Am. Dent. Assoc.*, **110**, 213 (1985).

31. C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, and R. J. Good, "Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems", *Chem. Rev.*, **88**, 927 (1988).
32. C. J. Van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, "Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles", *Langmuir*, **4**, 884 (1988).
33. R. J. Good, "Contact angle, wetting, and adhesion: a critical review", *J. Adhes. Sci. Technol.*, **6**, 1269 (1992).
34. E. C. Combe, B. A. Owen, and J. S. Hodges, "A protocol for determining the surface free energy of dental materials", *Dent. Mater.*, **20**, 262 (2004).
35. ASTM Committee. Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic rubbers and thermoplastic elastomers-Tension[D 412-98]. New York: American National Standards Institute, 1998.
36. J. E. Stamhuis and J. P. A. Loppé, "Rheological determination of polymer-filler affinity", *Rheol. Acta.*, **21**, 103 (1982).
37. D. H. Kim, J. W. Kim, S. G. Oh, J. O. Kim, S. H. Han, D. J. Chung, and K. D. Suh, "Effects of nonionic surfactant on the rheological property of associative polymers in complex formulations", *Polymer*, **48**, 3817 (2007).
38. C. John, T. Yutaka, and P. L. Eugene, "Clinically relevant mechanical properties of elastomeric impression materials", *Int. J. Prosthodont.*, **11**, 219 (1998).
39. T. Aziz, M. Waters, and R. Jagger, "Surface modification of an experimental silicone rubber maxillofacial material to improve wettability", *J. Dent.*, **31**, 213 (2003).