



실리콘폴리머의 혼합사용이 폴리비닐실록산 치과용 인상재의 물성에 미치는 영향

임 창 하·김 민 강·김 영 철*·박 남 국*·송 호 준·박 영 준[†]

전남대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실 및 치과재료연구소

*전남대학교 응용화학공학부 및 촉매연구소

(2009년 1월 13일 접수, 2009년 1월 28일 수정, 2009년 2월 10일 수정 및 채택)

Effects of Silicone Polymer Blends on Physical Properties of Dental Polyvinylsiloxane Impression Materials

Chang-Ha Lim, Min-Kang Kim, Young-Chul Kim*, Nam-Cook Park*,
Ho-Jun Song, and Yeong-Joon Park[†]

Dept. of Dental Materials and Dental Materials Research Institute,
School of Dentistry, Chonnam National University, Gwangju, Korea

*Faculty of Applied Science and The Research Institute for Catalyst,
Chonnam National University, Gwangju, Korea

E-mail : yjpark@chonnam.ac.kr

(Received January 13, 2009, Revised January 28, 2009, Revised & Accepted February 10, 2009)

요약 : 본 연구는 비닐작용기의 위치가 다른 실리콘 프리폴리머와 수소작용기의 위치가 다른 가교제, 그리고 이들의 혼합사용이 제조된 치과용 폴리비닐실록산 고무인상재의 물성에 미치는 영향을 연구하였다. 한 종류의 중점도 프리폴리머를 사용한 실험군은 인장강도, 파단신율, 압축시 변형률이 다른 특성의 프리폴리머들을 혼합사용한 경우보다 낮은 값을 보였다. 측부와 말단에 수소작용기가 있는 CR210 가교제를 사용한 실험군은 측부에만 수소작용기가 있는 CR101 가교제를 사용한 실험군에 비해 압축시 변형률과 파단신율이 더 높았다. 측쇄에도 비닐기를 갖는 높은 비닐함량의 프리폴리머를 사용한 경우는 더 높은 인장강도를 보였지만, 경화 속도가 늦어서 임상 사용에 적합한 작업성을 갖는 치과용 인상재를 만들기 위해서는 이 성분이 경화시간에 미치는 영향과 이를 조절할 수 있는 방안에 대한 지속적인 연구가 필요하다고 생각한다.

ABSTRACT : The purpose of this study was to investigate the effects of combined use of several types of silicone polymers on the physical properties of the dental polyvinylsiloxane impression materials (PVS). Four types of silicone prepolymers having different molecular weight and vinyl group position, and two types of cross-linkers having differently located silyl hydride functional groups were used in various combinations for the formulation. The samples containing bimodal or trimodal prepolymers showed higher tensile strength, elongation at break, and elastic deformation than those containing only one type of prepolymer. The samples using CR210 cross-linker which has side- and terminal- silyl hydride groups showed higher elastic deformation and elongation at break than those using CR101 cross-linker which has side-only silyl hydride group. High vinyl content prepolymer having side vinyl group delayed setting even though it enhanced tensile strength. Further studies are needed to clarify the specific role of this component on setting time and to find appropriate controlling methods for making improved PVS with optimum workability.

Keywords : bimodal, prepolymer, cross-linker, polyvinylsiloxane, impression material

I. 서 론

치과용 인상재(dental impression materials)는 진료계획 수립을 위한 진단모형과 보철물 제작을 위한 작업모형 제작을 위해 구강 형상의 음형을 제작하는데 사용되는 재료이다.¹ 정확히 재현된 모형을 얻기 위해서 인상재는 적절한 흐름성을 가지고 있어 변연부나 치은열구와 같은 얇은 부위나 미세부에

잘 흘러 들어가고 경화 후에는 찢김 없이 제거될 수 있는 기계적 강도와 탄성회복력을 지녀야 한다.² 다양한 유형의 치과용 인상재 중에서도 폴리비닐실록산 인상재는 상온경화형 액상 실리콘 고무(room-temperature vulcanizing liquid silicone)를 주 성분으로 하며 실리콘 주사슬 말단에 비닐기($\text{CH}_2=\text{CH}-$)를 갖는 실리콘 폴리머가 백금촉매 존재 하에서 수소를 갖는(silyl hydride group; $-\text{SiH}$) 가교제와 부가중합하여 경화되며, 반응시

부산물 없이 체적 안정성이 우수하다.³⁻⁶

이러한 폴리비닐실록산 치과용 인상재의 원료인 액상 실리콘 고무가 가교제와 함께 부가반응을 하여 망상구조를 이루더라도 0.35 MPa 정도로 약한 인장강도를 보이므로 실리콘 탄성체에 강도 증진을 위한 방법이 도입되고 있다.⁵ 그 첫 번째 방법으로서 필러를 혼합하여 인장강도, 찢김 저항성, 마모 저항성 같은 기계적 성질을 보강시키는데, 실리카 필러를 첨가함으로써 인장강도를 약 40배까지도 향상시킬 수 있다고 한다.^{5,7,8} 하지만, 인상재는 얇은 치간 부위와 치은열구 부위에서 찢김에 저항하기 위해 적절한 강도를 지녀야 하는데,⁹ 필러의 함량조절을 통해서만 강도향상을 피하면 고무인상재의 강직도(stiffness)가 커져서 탄성이 저하되므로 언더컷(undercut)이 있는 부위에서 인상의 제거가 어렵게 되고 영구변형이 커질 수 있으며 심한 경우 미세부위에서 찢길 수도 있다.^{10,11} 강도증진을 위한 두 번째 방법은 가교제와 폴리머 사슬간의 가교도를 조절하는 것이다. 실리콘 폴리머는 주사슬의 길이에 따라 점도와 비닐함량이 다르다. 주사슬 길이가 짧은 저점도의 실리콘 폴리머는 비닐함량이 높고 가교도가 높아져 탄성이 없는 취약한(brittle) 재료를 만드는 반면, 주사슬 길이가 긴 고점도의 실리콘 폴리머는 비닐함량이 낮아서 가교밀도가 낮아 찢김과 인장강도가 약한 재료를 만든다. 그러므로 재료가 적합한 인장강도와 찢김강도를 가지면서 적절한 탄성을 갖기

위해서는 적절한 실리콘 폴리머의 선택과 그에 적합한 가교제의 함량이 필요하다.² 세 번째 방법으로는 본 연구에서 밝히고자 하는 방법으로서 분자량과 구조가 다른 폴리머들을 혼합 사용하여 인상재에 적절한 기계적 성질과 탄성력을 향상시키는 방법이 있다.^{5,12,13} 이 방법을 사용하여 인성이 높은 탄성체를 만들려는 많은 연구들이 보고되었다.¹⁴⁻²²

본 연구에서는 분자량 및 비닐작용기의 위치가 다른 폴리비닐실록산 실리콘 폴리머의 종류를 혼합 사용하여 실리콘 폴리머의 탄성과 강도증진 효과를 평가하고자 하였다. 또한 수소작용기가 측부에만 있는 polymethylhydrogen siloxane 가교제를 사용하는 경우와 수소작용기가 말단에도 위치한 가교제를 사용한 경우에 대하여 실리콘 폴리머의 혼합사용이 강도 및 기타 치과임상 사용에서 요구되는 물성들에 미치는 영향을 평가하고자 하였다.

II. 실험

1. 재 료

폴리비닐실록산 치과용 인상재의 주성분인 폴리머로는 말단에 비닐기(-CH=CH₂)를 갖는 polydimethylsiloxane [ViMe₂SiO (Me₂SiO)_xSiMe₂Vi; VS 65000, VS 2000, VS 1000 (Hanse Chemie

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

Ingredients	Model no.	Lot no	Manufacturer
Vinyl terminated polydimethylsiloxan	VS 65000 (Vi 0.03mmol/g, 65000cps)	11405611	Hanse Chemie Co., Germany
	VS 2000 (Vi 0.08mmol/g, 2000cps)	21325911	Hanse Chemie Co., Germany
	VS 1000 (Vi 0.11mmol/g, 1000cps)	11405921	Hanse Chemie Co., Germany
	DC 2-7063 (Vi 0.44mmol/g, 350cps)		Dow Corning Co., U.S.A.
Cross-linker	CR101 (SiH 4.3mmol/g, 45cps)	31404511	Hanse Chemie Co., Germany
	CR210 (SiH 4.2mmol/g, 40cps)	21411521	Hanse Chemie Co., Germany
Plasticizer	KF-10 (10 cps)	312742	ShinEtsu Co., Japan
Catalyst	Catalyst 510 (5000ppm, 500cps)	10408621	Hanse Chemie Co., Germany
Inhibitor	Inhibitor 600 (Vi 0.11mmol/g, 900cps)	10411741	Hanse Chemie Co., Germany
Filler:			
Crystalline quartz	Min-U-Sil 5	15041805	U.S. Silica Co., U.S.A.
Diatomaceous earth	Diatomite HD	041014	Haedong Diatomite Co., Korea

Co., Germany)]과 말단과 측부에 비닐기가 있는 폴리머 [ViMe₂SiO(Me₂SiO)_x(ViMeSiO)_xSiMe₂Vi; DC 2-7063 (Dow Corning Co., U.S.A.)]를 사용하였다. 비닐기와 가교 반응하는 가교제로는 polymethylhydrogen siloxane [Me₃SiO(MeHSiO)_xSiMe₃; CR101 (Hanse Chemie Co., Germany)]과 말단에도 수소 작용기가 있는 가교제[HMe₂SiO(MeHSiO)_xSiMe₂H; CR210 (Hanse Chemie Co., Germany)]를 사용하였다.

가소제로는 polydimethylsiloxane (KF-10, ShinEtsu Co., Japan)을 사용하였고, 경화촉매로는 액상의 백금촉매(organoplatinum catalyst complex; Catalyst 510, Hanse Chemie Co., Germany)를 사용하였으며, 적절한 조작시간을 얻기 위해 비닐실리콘폴리머에 불포화 알코올기를 갖는 경화억제제(Inhibitor 600, Hanse Chemie Co., Germany)를 사용하였다. 기계적 성질 향상을 위한 필러로는 결정형 석영(crystalline quartz)과 규조토(diatomaceous earth)를 섞어 사용하였다(Table 1).

2. 실험군 설계 및 혼합

본 연구를 위하여 2연고형(two-paste type) 폴리비닐실록산 치과용 인상재 실험군 조성을 설계하였다. 베이스 페이스트에는 100 parts의 실리콘폴리머에 대해 필러, 가교제, 경화억제제를 배합하였으며, 촉매 페이스트 역시 100 parts의 실리콘폴리머에 필러, 가소제, 액상 백금촉매를 혼합하여 사용하였다. 다른 구성물의 영향으로 인한 물성변화를 줄이기 위해 Si-H/Vinyl ratio와 필러, 가소제, 그리고 경화억제제의 함량은 동일하게 하였다. 기저폴리머(P1, P2, P3)와 가교제(CR101, CR210)의 종류 및 함량을 조절하여 Si-H/Vinyl 함량비를 2.1로 고정시키고 실험군 P1-CR101, P2-CR101, P3-CR101, P1-CR210, P2-CR210, P3-CR210군을 Table 3과 같이 제작하였다. 그러나 경화촉진 인자로 경화속도에 큰 영향을 주는 Pt의 경우 측부에도 비닐기가 있는 DC 2-7063 프리폴리머를 사용한 P3-CR101군과 P3-CR210군에서 그 경화속도가 다른 군에 비해 느리기 때문에 백금촉매의 양을 3 parts로 조정하여 실험하였다(Table 2).

각 재료의 배합은 각 성분을 조성 비율에 따라 정량한 후 진공교반기(NOA System Co., Korea)를 사용하여 혼합하고 실

Table 2. Compositions of Experimental Polyvinylsiloxane Dental Impression Materials

Ingredients	Base Paste (parts)	Catalyst Paste (parts)
Vinyl terminated PDMS*	100	100
Filler: Crystalline quartz	50	50
Diatomaceous earth	20	20
Cross-linker**	8	-
Inhibitor	1.5	-
Plasticizer	-	8
Catalyst	-	2***

* Combination of 4 types of prepolymers

** Combination of 2 types of cross-linkers

*** 3 parts were used in P3- groups for setting time control

온에서 48시간 이상 방치하여 전체가 균질하게 하였다. 혼합된 재료를 자동혼합용 카트리지(automixing cartridge)에 담아 각 물성 평가 실험을 위한 제작 24시간 전부터 실험온도에 보관한 후 두 페이스트를 혼합하여 시편을 제작하였다.

3. 물성평가

조성변화에 따른 물성 평가로는 인장강도, 파단신율, 영구 변형률, 압축시 변형률 측정은 5회 반복시험 하였으며, 점도와 시간경과에 따른 경화도를 평가하였다. 인상재의 연화 및 물성 평가 실험은 ADA규격에 따라 23±2 °C, 50±10% 상대습도 조건에서 시행하였다(ADA No. 19, 1977).²³

3.1 점도측정

각 실험군 베이스 페이스트와 촉매 페이스트의 점도를 점도 측정기(viscometer; Model DV-II, Brookfield Engineering Lab. Inc., U.S.A)를 사용하여 측정하였다. 순환항온수조를 사용하여 25 °C의 시료 온도 조건에서 측정하였고, No. 14 spindle을 5 rpm의 회전속도로 20분간 유지하여 안정화된 centipoise (cps) 단위의 점도 값을 읽었다.

Table 3. Compositions of Each Group's Polymer and Cross-linker

Groups	Polymer (Parts by Weight)	Cross-linker
P1-CR101	VS2000(100 part)	CR101
P2-CR101	VS65000(40 part) +VS1000(60 part)	CR101
P3-CR101	VS65000(40 part) +VS1000(55 part) +DC2-7063(5 part)	CR101
P1-CR210	VS2000(100 part)	CR210
P2-CR210	VS65000(40 part)+VS1000(60 part)	CR210
P3-CR210	VS65000(40 part)+VS1000(55 part)+DC2-7063(5 part)	CR210

3.2 인장강도 및 파단신율 측정

인장강도를 측정하기 위한 시편 제작은 베이스 페이스트와 촉매 페이스트 두 재료를 혼합하여 아크릴 몰드에 채운 다음 유리 상판으로 덮고 2 kgf의 하중을 가해 압축하였다. 충전된 재료를 30분 이상 충분히 경화시킨 후, 제작된 정사각형 인상재 시트를 꺼내어 super dumbbell cutter를 사용하여 ASTM D412 (Die C) 규격에 의한 아령형 고무 인장강도 실험용 시편을 제작하였다(ASTM Committee, 1998).²⁴ 제작된 시편을 pneumatic action grip에 물린 후 만능물성시험기(Instron 4302, Instron Co., England)를 사용하여 50 cm/min의 cross-head speed로 인장력을 가하여 인장강도 및 파단신율을 측정하였다.

3.3 영구변형률 및 압축시 변형률 측정

영구변형률(permanent deformation)과 압축시 변형률(strain in compression)을 ADA No. 19 규격실험 방법에 준해 측정하였다. 실험시편 제작을 위해 각 실험군의 시료를 혼합하여 내경 12.5 ± 0.05 mm, 높이 20 ± 0.2 mm의 이분할 금속 주형에 채우고 혼합시작으로부터 45초 후에 32 ± 1 °C의 수조 내에 넣어, 본 연구의 레오미터 측정에 의한 경화시간보다 120초간 더 경화시킨 후 꺼내어 주형으로부터 인상재 시편을 분리하였다.

영구변형률 측정은 시험편을 수조에서 꺼낸 후 90초 후에 5초에 걸쳐 전체 길이의 12%에 해당하는 2.4 ± 0.1 mm 길이만큼 단축시켜 25초간 유지한 후에 하중을 제거하고 60초 후에 길이를 측정하여, '영구변형률(%) = 미회복 길이/원래 길이 $\times 100$ '으로 영구 변형된 길이를 백분율로 표시하였다.

압축시 변형률 측정은 연화된 인상재 시편을 수조 내에서 경화시킨 후 꺼내어 6분간 실온에 방치한 후에 측정하였다. 게이지 평판을 시편에 접촉하여 30초 후에 그 길이를 원래길이로서 측정하고, 30초간 더 기다린 후 시편에 총 $1,000 \text{ g/cm}^2$ 의 응력이 가해지도록 10초간에 걸쳐 점차적으로 하중을 추가한 후 30초 경과된 시점에 길이를 측정하였다. 압축시 변형률(%) = 변화된 길이/원래 길이 $\times 100$ 으로 압축시 변형되는 정도를 백분율로 표시하였다.

3.4 시간경과에 따른 경화도 측정

경화도를 평가하기 위해 레오미터(rheometer; KHR-2000, Kunhwa engineering, Korea)를 사용하여 23 °C(상온 조작 온도)와 32 °C(구강 유지 온도)의 측정온도 조건에서 각 재료의 혼합 후 시간 경과에 따른 토크(torque)값 변화를 측정하였다. 인상재를 자동혼합기를 사용하여 측정기기 시료 통에 주입하고 혼합시작 30초 후부터 측정을 시작하였다. 레오미터를 이용한 경화도 평가는 5%의 변형률을 1 rad/s의 속도로 회전력을 가해 발생한 토크 변화를 시간에 따라 측정하여 분석하였다. 레오미터 그래프를 통한 토크 변화를 통해 조작시간과 경화시간을 예측할 수 있었다.

III. 결과 및 고찰

본 연구는 폴리비닐실록산 치과용 인상재의 제조 시 실리콘 폴리머의 분자량 및 비닐작용기의 위치가 다른 폴리비닐실록산 폴리머를 혼합하고 수소작용기의 위치가 다른 가교제를 사용할 때 강도 및 기타물성에 미치는 영향을 평가하였다. 각 실험군 페이스트의 점도(Figure 1), 인장강도(Figure 2), 파단신율(Figure 3), 영구변형률(Figure 4), 및 압축시 변형률(Figure 5)의 평균과 표준편차를 Table 4에 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 4). 그리고 시간 경과에 따른 경화도를 Figure 6에 나타냈다.

1. 점도변화

점도는 중점도 폴리머(2000 cps) 한 종류를 사용한 P1-군에서 가장 낮은 점도(10,000~12,000 cps)를 보였다. 점조도(consistency)에 따라 저점도 군으로 분류되는 7종의 국내외 상용제품 페이스트들의 점도를 예비실험에서 평가한 결과 20,000~60,000 cps의 값을 보였는데, P1-군은 이보다 낮아서 페이스트를 트레이에 담거나 인상 채득할 구강조직에 적용하기에 조작성이 불편할 것으로 사료된다. 다른 군들의 페이스트는 24,000~32,000 cps로 서로 비슷한 수치를 보였으며, 저점도 상용제품의 점도와 유사한 값을 보였다(Figure 1). P1-군은 한 종류의 폴리머만을 사용하여 조성 설계한 군으로 고분자량 폴리머 VS65000 (65,000 cps)을 사용하지 않아 다른 군들에 비해 낮은 점도를 보였다. P2-, P3- 군들의 경우는 점도에 가장 큰 영향을 주는 필러 성분이 70 part로 동량을 사용하였기 때문에 점도의 큰 차이는 보이지 않은 것으로 사료된다.^{11,12}

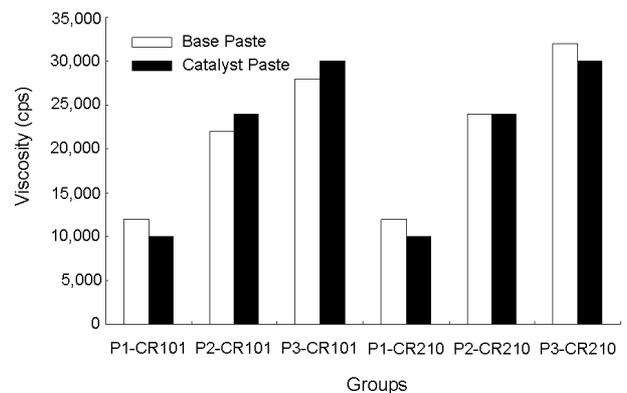


Figure 1. Viscosity(cps) of experimental polyvinylsiloxane dental impression materials.

Table 4. Means and Standard Deviations of Tensile Strength, Elongation at Break, Permanent Deformation, and Strain in Compression of Various Impression Materials

Groups	Viscosity of paste(cps)		Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Permanent deformation (%)	Strain in compression (%)
	base	catalyst				
	P1-CR101	12×10 ³				
P2-CR101	22×10 ³	24×10 ³	2.79±0.09 ^b	205.28±4.73 ^{a,b}	0.29±0.11 ^a	3.34±0.13 ^b
P3-CR101	28×10 ³	30×10 ³	3.18±0.32 ^c	187.36±30.14 ^a	0.25±0.12 ^a	3.55±0.00 ^c
P1-CR210	12×10 ³	10×10 ³	2.33±0.14 ^a	183.64±17.31 ^a	0.23±0.08 ^a	3.05±0.05 ^a
P2-CR210	24×10 ³	24×10 ³	2.58±0.10 ^{a,b}	220.81±29.25 ^b	0.29±0.10 ^a	4.10±0.10 ^d
P3-CR210	32×10 ³	30×10 ³	3.32±0.27 ^c	193.81±32.76 ^{a,b}	0.24 0.04 ^a	3.71±0.18 ^c

(n = 5)

* Within same column, mean values with the same superscript letter are not statistically different (p>0.05).

Bellamy¹²의 연구에서는 고분자량 폴리머와 저분자량 폴리머의 혼합 비율을 달리하고 점도를 비교한 결과, 필러 함량이 동일한 경우 고분자량 폴리머의 비율이 높았던 군이 점도가 높았으며, 폴리머 비율이 같은 경우 필러 함량이 높았던 군이 점도가 높게 측정됨을 보고하였고, Finger¹¹의 연구에서도 필러의 함량 조절을 통한 점도도의 변화를 측정하여 필러의 함량에 따른 점도도 상승을 보고하였다.

2. 인장강도 및 파단신율 평가

분자량이 다른 폴리머들을 혼합사용한 P2-군(P2-CR101군 2.79±0.09 MPa, P2-CR210군 2.58±0.10 MPa)과 P3-군(P3-CR101군 3.18±0.32 MPa, P3-CR210군 3.32±0.27 MPa)들의 인장강도 값이 한 종류의 폴리머만을 사용한 P1-군들(P1-CR101군 2.43±0.04 MPa, P1-CR210군 2.33±0.14 MPa)에 비해 유의하게 높은 강도를 보였다(p<0.05), 파단신율의 경우에서도 2종류의 폴리머를 혼합 사용한 경우 (P2-CR101군 205.28±4.73%, P2-CR210군 220.81±29.25%)가 P1-군(P1-CR101군 175.56±9.89%, P1-CR210군 183.64±17.31%)들보다 높은 파단신율을 보였다 (Table 4, Figure 2-3). Aziz²의 연구에서는 악안면 재료 (maxillofacial materials)의 제조 시 저분자량의 폴리머와 고분자량의 폴리머를 혼합사용하여 찢김강도와 인장강도의 증가를 보고하였고, Shah²⁵의 연구에서도 bimodal network로 알려진 긴사슬과 짧은사슬을 갖는 폴리머의 혼합이 찢김강도를 상승시킨다고 보고하였다. 또한 Aziz²⁶은 저분자량이나 중간분자량의 PDMS 사슬의 결합은 가교반응 시 탄성적인 가교망구조를 생성시켜 매우 높은 기계적 성질을 보인다고 하였다. 본 연구에서도 마찬가지로 비닐 함량이 낮은 폴리머와 함께 비닐 함량이 높은 폴리머를 혼합사용 함으로써 엘라스토머 망상구조 내 가교분포의 양상을 변경시켜 물성이 향상된 것으로 사료된다. 또한, 비닐기가 말단과 측쇄 모두에 있는 프리폴리머까지 혼합 사용된 P3-군(P3-CR101군 3.18±0.32 MPa,

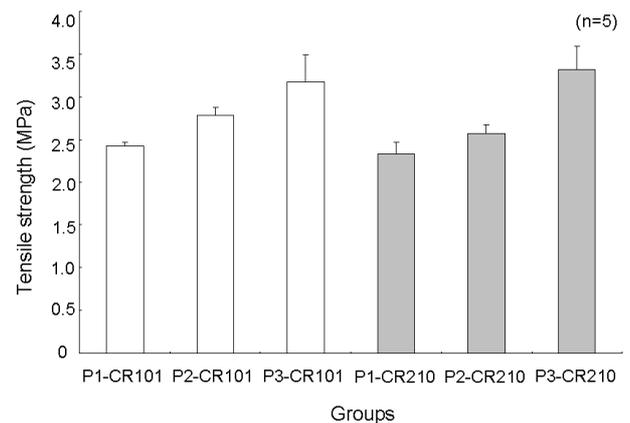


Figure 2. Tensile strengths (MPa) of experimental polyvinyl-siloxane dental impression materials.

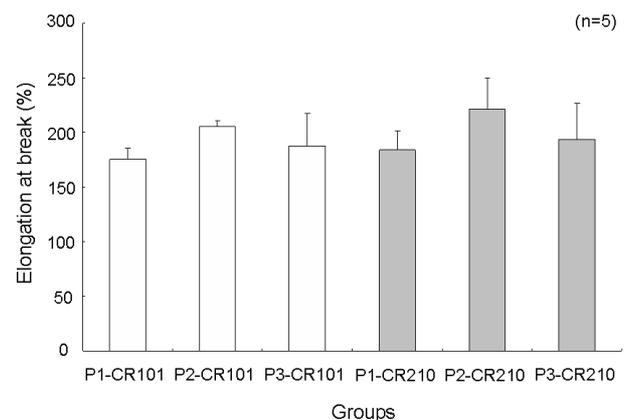


Figure 3. Elongation at break (%) of experimental polyvinyl-siloxane dental impression materials.

P3-CR210군 3.32±0.27 MPa)들은 다른 군들에 비해 매우 높은 인장강도를 보였다.

가교제 CR101과 CR210의 종류에 따른 인장강도와 파단신

을 비교해보기 위해 가교제를 달리 사용하면서 같은 폴리머 종류를 사용한 군들의 경우 인장강도는 뚜렷한 경향을 보이지 않았으나(Figure 2), 파단신율은 모든 실험군에서 CR210 가교제를 사용했던 군들이 유의한 수준은 아니었지만 더 높은 파단신율을 보였다($p>0.05$, Figure 3).

3. 영구변형률 및 압축시 변형률 평가

본 연구 실험군들의 영구변형률은 $0.23\pm 0.08 \sim 0.29\pm 0.11$ %의 값을 보였으며 실험군 간의 유의한 차이는 보이지 않았다($p>0.05$). 이는 영구변형률에 크게 영향을 주는 필러의 함량이 동일하였기 때문이라고 생각된다.^{10,27} 또한 모든 실험군에서 ADA 규격 제19호에서 요구하는 2.5% 이하의 영구변형률 요구조건을 만족하였다(Figure 4).

구강으로부터 인상재를 제거할 때나 인상으로부터 모형을 제거하기에 용이한 정도를 나타내는 압축시 변형률은 폴리머 한 종류만을 사용한 P1-군은 다른 실험군들($3.34\pm 0.13 \sim 4.10\pm 0.10\%$)에 비해 유의하게 낮은 값을 보였다($p<0.05$). 이는

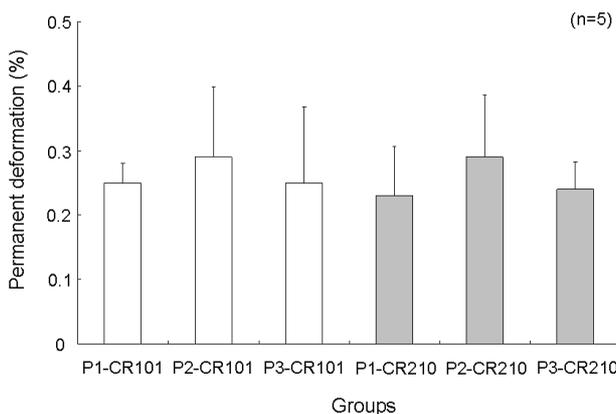


Figure 4. Permanent deformation (%) of experimental addition silicone impression materials.

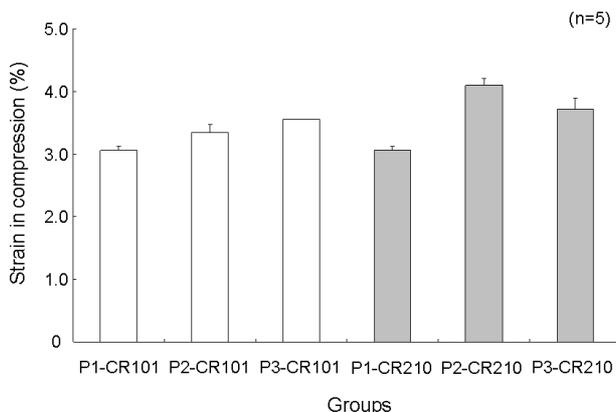


Figure 5. Strain in compression (%) of experimental addition silicone impression materials.

비닐함량과 SiH/Vinyl ratio가 다른 군들과 동일하였지만 탄성력을 증가시켜주는 주사슬 길이가 긴 고점도 폴리머를 사용하지 않아 신장력이 다른 군들에 비해 떨어진 것으로 생각된다. ADA 규격 제19호에 따르면 1000 g/cm^2 의 하중을 가했을 때 변형률은 2~20% 정도면 만족한 값으로 규정하고 있는데, 본 실험에 사용된 시편 모두 이 요구조건을 만족하는 값을 보였다(Figure 5).

구강으로부터 인상이 용이하게 제거될 수 있기 위해서는 적절한 탄성변형이 요구되는데, 압축시 변형률이 클수록, 즉 탄성변형이 높을수록 구강에서 적은 힘으로 인상재에 무리가 가지 않으면서 쉽게 빼낼 수 있다.²⁸ 그러나 변형이 심하면 변형회복에 있어 좋지 않은 결과를 초래할 수가 있어 두 성질 사이의 적절한 조화가 필요하다. 즉 너무 말랑거리거나 너무 딱딱하지 않는 적당한 탄성변형률을 가지면서 영구변형률이 적은 인상재가 임상 사용 시 적당하다. 일반적으로 고분자량의 실리콘 프리폴리머는 비닐함량이 적기 때문에 탄성변형률 향상에 기여하고 저분자량의 프리폴리머는 페이스트의 점도를 낮춘다.²⁶ CR210은 CR101과 달리 비닐기와 가교 반응하는 측부의 수소기 이외에도 말단에 수소작용기가 있는 형태로 말단의 수소 작용기가 사슬 증량제(chain extender)의 역할을 같이 수행한 것으로 생각된다. 사슬 증량제의 역할은 가교도는 증가시키지 않지만 압축시 변형률을 증가시키는 기능을 한다.¹⁰ 본 연구에서도 CR210을 사용한 군은 CR101을 사용한 실험군에 비해 압축시 변형률을 증가시키는 경향이 있었다. 이상의 결과로부터 실리콘 폴리머를 혼합사용 함으로써 필러의 증량에 의한 기계적 성질 향상 방법과는 달리 탄성저하의 문제없이도 기계적 성질 향상을 꾀할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 시간 경과에 따른 경화도

레오미터를 사용하여 혼합 후 시간경과에 따른 토크 값 변화를 관찰함으로써 경화도를 평가한 결과, 상온 조작성온도인 23°C 에서 측정된 경우에 비해 구강 내 유지온도에 해당하는 32°C 에서 측정된 경우 경화속도가 더 빠른 결과를 보였다. 이처럼 온도 상승에 의해 경화가 빨라지기 때문에 실내온도를 낮게 유지함으로써 충분한 조작시간을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 각 실험군 간의 경화도 차이는 23°C 와 32°C 측정조건 모두에서 유사한 양상을 보였다.

혼합 프리폴리머의 종류가 많아질수록 경화속도가 빠르게 진행되었으나, 비닐그룹이 말단뿐 아니라 측부에도 존재하는 프리폴리머를 사용한 P3-CR101군과 P3-CR210군은 Pt촉매의 양을 다른 군에 비해 더 사용했음에도 불구하고 더 늦은 경화 반응과 더 높은 토크 값을 보였다. 프리폴리머의 종류를 혼합하여 사용할 경우 혼합개시 10분 후의 토크 값이 더 높아지는 경향을 보였는데, 이러한 결과에 대해서는 차후 가교밀도 및 가교점간의 평균 분자량 평가를 통해 그 기전을 더 명확히

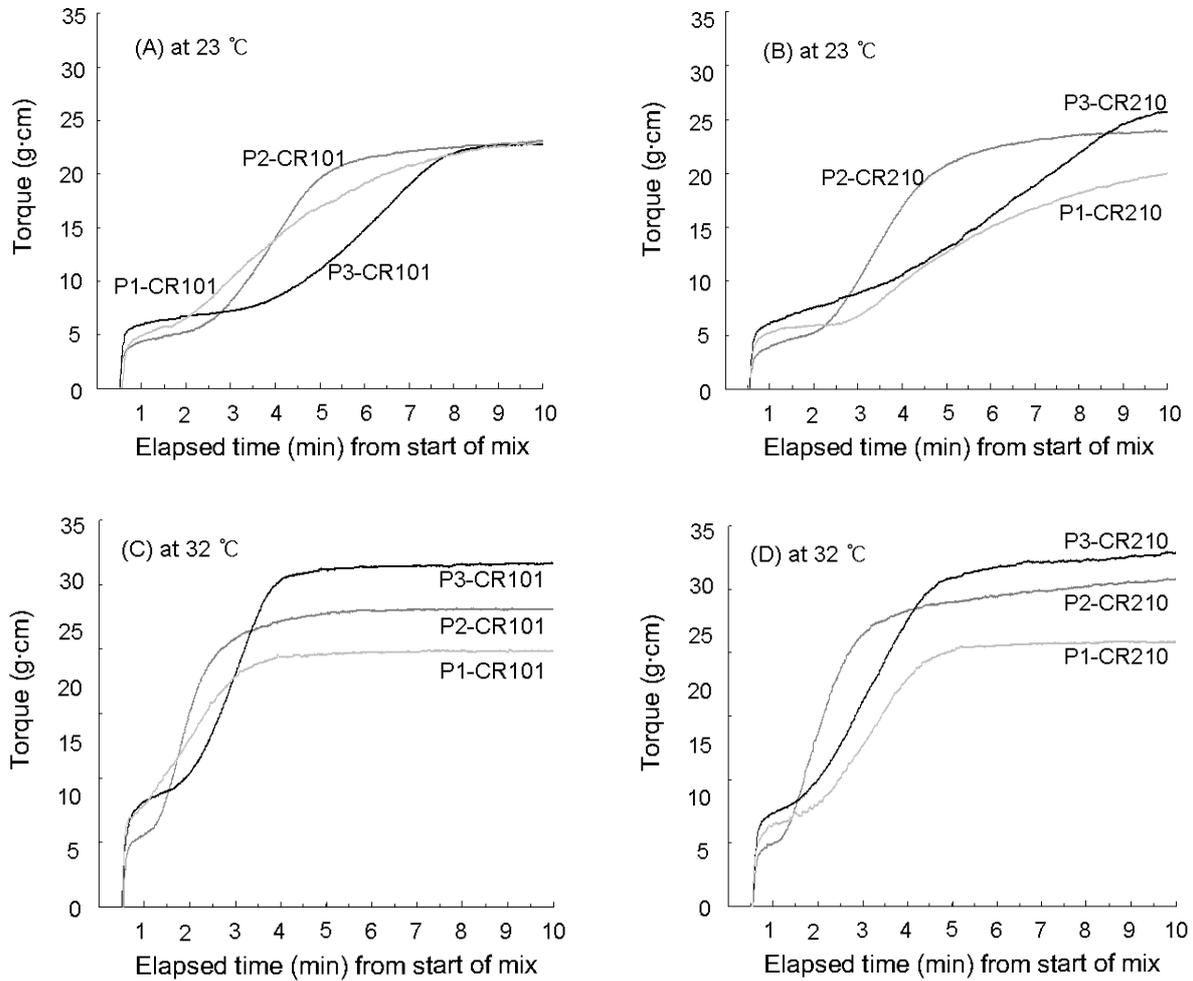


Figure 6. Oscillation torque changes of experimental addition silicone impression materials tested versus elapsed time in the test condition of 23°C (A and B) and 32°C (C and D). Sample loading was completed within 30 sec from the start of mixing.

밝힐 필요가 있다고 사료된다.

P3-군에서는 측부 및 말단에 Si-H 작용기를 갖는 가교제인 CR210을 사용한 군이 측부에만 Si-H 작용기를 갖는 가교제인 CR101을 사용한 군에 비해 더 느린 경화반응을 보였다. 임상에서 사용하기에 적합한 조작시간과 경화 속도를 보인 군은 P2-CR101군, P2-CR210군이었으며, P3-군의 경우 인장강도에서는 가장 좋은 물성을 보였지만 임상에서 사용하기에는 너무 느린 경화 속도를 보여 측부에도 비닐기를 갖는 비닐 함량이 높은 폴리머는 치과용 실리콘인상재의 프리폴리머로 사용하기에는 적당하지 않았다(Figure 6).

IV. 결 론

본 연구는 폴리비닐실록산 고무인상재의 제조 시 폴리머의 혼합사용 및 비닐작용기의 위치가 다른 폴리머 사용 또는 수소작용기의 위치가 다른 가교제의 사용이 물성에 미치는 영향

을 평가하기 위하여, 조성변화에 따른 점도, 인장강도, 파단신율, 영구변형률, 압축시 변형률, 그리고 경화속도를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

한 종류의 증점도 프리폴리머를 사용한 P1-군은 인장강도, 파단신율, 압축시 변형률이 특성이 다른 프리폴리머들을 혼합 사용한 경우보다 낮은 값을 보였다. 가교제로서 CR210을 사용한 실험군은 CR101 가교제를 사용한 실험군에 비해 파단신율이 더 높았는데, 이는 CR210의 경우 측부와 말단에 수소작용기가 있어서 측부 수소에 의한 가교반응과 말단 수소에 의한 선형 폴리머의 사슬성장도 동시에 발생하였기 때문으로 사료된다. 측부에도 비닐기를 갖는 비닐함량이 높은 프리폴리머를 사용한 경우는 강도 면에서는 우수한 특성을 보였지만 경화 속도가 늦어서 임상 사용에 적합한 작업성을 갖는 치과용 인상재 제조를 위해서는 이 성분이 경화시간에 미치는 영향과 이를 해결하기 위한 방안에 대한 지속적인 연구가 계속 되어져야 하리라고 사료된다.

참 고 문 헌

1. K. J. Anusavice, "Skinner's science of dental materials", 11th ed., p. 205-231, Saunders Press, St. Louis, 2003.
2. T. Aziz, W. Mark, and J. Robert, "Development of a new poly(dimethylsiloxane) maxillofacial prosthetic material", *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.*, **65B**, 252 (2003).
3. 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).
4. J. H. Lai, L. L. Wang, C. C. Ko, R. L. De Long, and J. S. Hodges, "New organosilicon maxillofacial prosthetic materials", *Dent. Mater.*, **18**, 281 (2002).
5. A. K. Bhowmick and H. L. Stephens, "Handbook of elastomers: new developments and technology", p. 562-586, Marcel Dekker Press, New York, 1988.
6. A. G. Andreopoulos, G. L. Polyzois and P. P. Demetriou, "Shrinkage mechanism of elastomeric impression materials", *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 235 (1988).
7. B. B. Boonstra, H. Cochrane, and E. M. Dannenberg, "Reinforcement of silicone rubber by particulate silica", *Rubber Chem. Tech.*, **48**, 558 (1975).
8. E. Warrick, O. Pierce, K. Polmanteer, and J. Saam, "Silicone elastomer developments 1967-1977", *Rubber Chem. Tech.*, **52**, 437 (1979).
9. J. Klooster, G. I. Logan, and A. H. L. Tjan, "Effects of strain rate on the behavior of elastomeric impression", *J. Prosthet. Dent.*, **66**, 292 (1991).
10. J. R. Williams and R. G. Craig, "Physical properties of addition silicones as a function of composition", *J. Oral. Rehabil.*, **15**, 639 (1988).
11. W. J. Finger, "Significance of filler content to properties of silicone impression materials", *Dent Mater.*, **4**, 33 (1988).
12. K. Bellamy, G. Limbert, M. G. Waters, and J. Middleton, "An elastomeric material for facial prostheses: synthesis, experimental and numerical testing aspects", *Biomaterials*, **54**, 5061 (2003).
13. G. B. Shah and R. W. Winter, "Effect of bimodality on tear properties of silicone networks", *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 2201 (1996).
14. A. L. Andraday, M. A. Llorente, and J. E. Mark, "Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. VII. Networks designed to demonstrate non-Gaussian effects related to limited chain extensibility", *J. Chem. Phys.*, **72**, 2282 (1980).
15. A. L. Andraday, M. A. Llorente, and J. E. Mark, "Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. IX. Gaussian, non-Gaussian, and ultimate properties of the trifunctional networks", *J. Chem. Phys.*, **73**, 1439 (1980).
16. M. A. Llorente, A. L. Andraday, and J. E. Mark, "Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. XI. Use of very short network chains to improve ultimate properties", *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, **19**, 621 (1981).
17. S. K. Patel, S. Malone, C. Cohen, J. R. Gillmor, and R. H. Colby, "Elastic modulus and equilibrium swelling of poly(dimethylsiloxane) networks", *Macromolecules*, **25**, 5241 (1992).
18. J. E. Mark and A. L. Andraday, "Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. X. Bimodal networks prepared in two-stage reactions designed to give high spatial heterogeneity", *Rubber Chem. Tech.*, **54**, 366 (1981).
19. Z. M. Zhang and J. E. Mark, "Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains. XIV. Stress-strain, thermoelastic, and birefringence measurements on the bimodal networks at very low temperatures", *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed.*, **20**, 473 (1982).
20. L. C. Yanyo and F. N. Kelley, "Effect of Chain Length Distribution on the Tearing Energy of Silicone Elastomers", *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 78 (1987).
21. M. J. Edwark and A. Richard, U.S. Patent 3957713 (1976).
22. K. Hiroshi and F. Shunichi, U.S. Patent 5637628 (1997).
23. Council on Dental Materials and Devices, "Revised American Dental Association specification No. 19 for non-aqueous, elastomeric dental impression materials", *J. Am. Dent. Assoc.*, **94**, 733 (1977).
24. ASTM Committee. Standard test methods for vulcanized rubber and thermoplastic rubbers and thermoplastic elastomers-Tension [D412-98]. New York: American National Standards Institute, 1998.
25. G. B. Shah, "The effect of bimodality on the tear properties of filled silicone networks", *J. Appl. Polymer Sci.*, **94**, 1719 (2004).
26. T. Aziz, M. Waters, and R. Jagger, "Analysis of the properties of silicone rubber maxillofacial prosthetic materials", *J. Dent.*, **31**, 67 (2003).
27. W. Finger and M. Komatsu, "Elastic and plastic properties of elastic dental impression materials", *Dent. Mater.*, **1**, 129 (1985).
28. C. John, T. Yutaka, and P. L. Eugene, "Clinically relevant mechanical properties of elastomeric impression materials", *Int. J. Prosthodont.*, **11**, 219 (1998).