

IV형 경석고와 경화처리된 IV형 경석고 그리고 폴리우레탄 수지 치형재의 표면경도와 미세구조 특성의 비교

이 완 선, 김 지 환, 김 태 석*, 김 남 식*, 유 진 호*
고려대학교 대학원 보건과학과 치의기공전공, 마산대학교 치기공과*

A comparison of surface hardness and microstructural characteristics between a type IV stone with and without die hardening treatment, and a polyurethane resin die material

Wan-Sun Lee, Ji-Hwan Kim, Tae-Suk Kim*, Nam-Sic Kim*, Chin-Ho Yu*

Department of Health Science Specialized in Dental Lab. Science & Engineering, Graduate School, Korea University
Department of Dental Laboratory Technology, Masan university*

[Abstract]

Purpose: This study compared the surface hardness (Vickers) and microstructural characteristics between a type IV stone with and without die hardening treatment, a polyurethane die material.

Methods: Materials used were a type IV stone(MG Crystal Rock), two die hardeners (Hardening bath, Epox-it), and a polyurethane resin material(Polyluck). Six specimens per group were prepared according to manufacturer's directions. The prepared specimens were tested by means of hardness test, one-way ANOVA analysis, scanning electron microscopic(SEM) observations and energy dispersive spectroscopic(EDS) analysis.

Results: In the hardness test and its statistical analysis, there was no significant difference in the surface hardness between a type IV stone and type IV stone with die hardener coating, type IV stone mixed with an epoxy like material instead of water. In contrast, polyurethane resin material exhibited significantly greater surface hardness than other specimen groups (p<0.05).

Conclusion: By considering the results of the hardness test, SEM observations and EDS analysis, although the die hardeners on type IV stone did not show remarkable improvement in surface hardness, the die hardener coating on the surface of type IV stone material did show decrease of microporous and improvement of surface defects.

○**Key words :** Gypsum products; Die stone; Surface hardness; EDS Analysis; Polyurethane resin material

교신저자	성명	유 진 호	전화	055-230-1436	E-mail	chinhoyu@masan.ac.kr	
	주소	경상남도 창원시 마산회원구 내서읍 함마대로 2640 마산대학교 치기공과					
접수일	2012. 7. 19		수정일	2012. 9. 12		확정일	2012. 9. 21

I. 서 론

치과용 석고제품을 이용한 모형 및 치형의 제작은 보철물 제작을 위한 치과기공작업에 있어서 가장 기본적인 과정인 동시에 매우 중요한 작업이다. 가장 보편적으로 사용되는 모형 및 치형 재료로는 미국치과의사협회 규격 25번(ANSI/ADA specification No.25)의 분류에 따른 IV형(치과용 경석고/고강도, 저팽창) 및 V형(치과용 경석고/고강도, 고팡창) 경석고가 있다. 이들 제품들이 가장 일반적으로 사용되는 이유는 가격이 비싸지 않으며, 조작이 쉽고 대부분의 인상재와 잘 어울리며 적절한 경화팽창량을 가지고 있다는 것이다(Duke 등, 2000; Anusavice, 2003; Lindquist 등, 2003; Harris 등, 2004). 특히 IV형 치과용 경석고는 초경석고(improved stone) 또는 치형경석고(die stone)로 불리며 치형 제작에 가장 널리 사용되는 경석고이다.

치형의 제작에 사용되는 경석고는 강도, 경도, 마모 저항성과 최소한의 경화팽창량이 기본적으로 요구되며, 보철물을 위한 납형 제작을 위해서는 단단하고 정확한 표면을 제공해야 한다(Anusavice, 2003; Harris 등, 2004). 납형 제작 시 와동이나 치면의 변연을 덮고 있는 왁스를 제거할 때 조각도와 같은 날카로운 기구가 사용되므로 치형의 단단한 표면은 마모에 대한 저항성을 나타내는 매우 중요한 요소이며, 치형 표면의 손상은 최종 보철물의 정확성과 적합성에 직접적인 영향을 미치게 된다. 그러나 IV형 치과용 경석고는 납형의 조각동안 마모에 민감하다는 단점을 가지고 있다(Fan 등, 1981; Lindquist 등, 2002; Anusavice, 2003; Lindquist 등, 2003; Harris 등, 2004). 이러한 단점 때문에 석고 치형은 표면의 경도나 마모에 대한 저항성을 높이기 위해 전착(electroplating)이나 시아노아크릴레이트(cyanoacrylate)의 도포와 같이 표면에 치형경화제(die hardener)를 도포하는 표면처리 방법들이 추천되어 왔다(Anusavice, 2003; Lindquist 등, 2003; Harris 등, 2004; Kim 등, 2007; He 등, 2010; Sakaguchi와 Powers, 2012). 이러한 표면처리 방법들이 경석고나 초경석고의 경도를 반드시 증가시키는 것은 아니지만 표면경도의 증가는 내마모성에 영향을 주는 중요한 요소이며, 치형 표면의 불규칙한 면들

을 메워주고 석고의 강도 측정의 지표인 압축강도의 증가에도 영향을 미친다(Kim 등, 2007; Sakaguchi와 Powers, 2012). 또한 치형의 표면을 처리하는 방법 이외에도 표면경도를 증가시키기 위해 석고에 치형 경화 용액(die hardening solution)의 첨가와 같은 방법들을 사용하거나, 때로는 치형의 재료로 아크릴 수지나 에폭시 수지, 폴리우레탄 수지가 사용되기도 한다(Derrien과 Sturtz, 1995; Duke 등, 2000; Lindquist 등, 2002; Anusavice, 2003; Harris 등, 2004; He 등, 2010).

석고의 표면경도와 마모저항성을 개선하기 위한 몇 가지 방법들이 발전되어 왔으나 이들의 효과에 대한 연구결과들이 서로 달라 논란이 있음에도 불구하고 임상에서는 꾸준히 사용하고 있는 실정이다. 또한 최근에 시판되는 치형재료로서 전통적인 IV형 치과용 경석고보다 우수하다고 주장하는 치형재료의 성질을 비교한 자료들이 거의 없었다. 따라서 본 연구에서는 IV형 치과용 경석고와 경화처리된 IV형 치과용 경석고 및 폴리우레탄 수지 치형재의 표면경도 및 이와 관련된 미세구조의 차이와 특성들이 연구되었다.

이 연구의 목적은 경도 시험(hardness test)과 주사전자현미경 관찰(SEM observation), 그리고 에너지분산형분광 분석(EDS analysis)을 통해 치형 경석고인 IV형 치과용 경석고와 경화처리된 IV형 치과용 경석고 및 폴리우레탄 수지 치형재의 표면경도를 비교하고, 이와 관련된 미세구조의 차이와 특성을 파악하여 보다 정확하고 만족스런 보철물을 제작하기 위한 기초자료를 제시하는데 있다.

II. 연구 방법

1. 시편 제작

연구에 사용된 치형재료로는 IV형 치과용 경석고(MG Crystal Rock, Maruishi Gypsum Co. Ltd., Japan)와 폴리우레탄 수지 치형재(Polyluck, Metalor, Switzerland)를 사용하였다(Table 1). 먼저 시편을 제작하기 위한 주형을 형성하기 위해 시편모형(specimen model)을 제작하였다. 시편모형은 선행연구에서 제시된 기준을 참고해서 IV형 치과용 경석고를 이용하여 38×38×6mm로 제작하

였다(Duke 등, 2000). 이 시편모형에 실리콘 인상재(Dublosil, Dreve, Germany)를 사용하여 시편을 위한 주형을 제작하였다.

시편은 대조군을 포함하여 4그룹으로 제작하였는데(Table 1), 대조군으로는 IV형 치과용 경석고로 제작된 시편(DS군)을, 실험군으로는 IV형 치과용 경석고로 제작된 시편에 치형경화제를 도포한 시편(DSH군), IV형 치과용 경석고의 혼합 시 물 대신 에폭시 수지계 용액을 혼합하여 제작한 시편(DSE군), 그리고 폴리우레탄 수지 치형재로 제작된 시편(PU군)을 제작하였다. 경석고로 제작된 각각의 시편은 IV형 경석고 분말 50g을 사용하였으며, 제조사 권장혼수비(0.24)에 따라 침적하고, 진공혼합기에서 30초간 혼합한 후 바이브레이터를 사용하여 주형에 전입하였다. 전입후 제조사의 지시에 따라 30분간 경화시킨 후 주형으로부터 분리하였다. 폴리우레탄 수지 모형재(Polyluck, Metalor, Switzerland)를 사용한 시편은 제조사의 지시에 따라 기저제와 촉진제를 혼합하여 바이브레이터를 사용하여 주형에 전입하였다. 폴리우레탄 수지 시편 역시 제조사의 지시에 따라 60분간 경화시킨 후 주형으로부터 분리하였다. 경화된 시편은 분리 후 주형면의 반대편을 #400과 #1000의 SiC paper를 이용하여 시편 모형과 동일한 크기가 되도록 정밀하게 연마하였다. 모든 시편은 경화 후 24시간 이상 건조시켰다. 치형경화제(Hardening bath, Renfert, Germany)의 도포는 제조사의 지시에 따라 피막이 형성되지 않도록 일회 도포하였다. 물 대신 에폭시 수지계 용액(Epoxy-it, cbite, Inc., USA)을 사용한 시편은 제조사의 지시에 따라 혼합하여 사용하였다. 각 그룹의 시편의 개수는 경도 시험용 시편 5개, 표면관찰용 시편 1개를 포함하여 6개씩 제작하였다.

2. 경도 시험

경도 시험을 하기 전에 앞서 제작된 시편을 24시간 이상 건조시켰다. 표면 처리가 끝난 시편의 주형면을 비커스 미소 경도 시험기(Vickers hardness tester, Akashi, Japan)를 사용하여 하중 500gf, 부하시간 10sec로 경도를 측정하였다. 비커스 경도 결과는 각 군의 5개의 시편에 있어서 매 시편마다 5회씩 측정하여 평균값과 표준편차를 계산하였으며, 이들 평균값과 표준편차를 이용하여 대조군과 각 실험군의 평균값과 표준편차를 얻었다. 각 실험군간 경도값의 비교를 위해 통계프로그램(SPSS Ver.12.0K)을 이용하여 일원배치 분산분석(one-way ANOVA)을 시행하였으며, 사후다중비교는 Tukey 법을 이용하여 검정하고 대조군과 실험군간의 유의성을 분석하였다.

3. 주사전자현미경 관찰(SEM observations)과 에너지 분산형분광 분석(EDS analysis)

주사전자현미경 관찰을 위해 준비된 시편들을 스퍼터(Cressington 108 auto, Cressington Scientific Instrument, UK)를 이용하여 100초간 백금 코팅 처리를 하였다. 시편들은 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM JSM 6701F, Jeol Ltd., Japan)을 사용하여 10kV의 전압으로 조사되었다. 에너지 분산형 분광 분석은 에너지 분산형 분광 탐침(X-max, Oxford instrument, UK)이 장착된 전계 방출형 주사전자현미경을 사용하여 검사하였다. 에너지 분산형 분광 분석에 이용된 시편은 전계방출 주사전자현미경 관찰에 사용된 판상의 시편과 동일하였다. 시편들은 10kV의 가속 전압을 사용하여 50초의 탐지시간 동안 분석되었다.

Table 1. Characteristics of the groups and materials tested in this study

Code	Description	Products(Company)	Main ingredients
DS	die stone(type IV stone)	MG Crystal Rock (Maruishi Gypsum Co.)	gypsum
DSH	die stone coated with die hardener	Hardening bath(Renfert)	resin solution
DSE	die stone mixed with epoxy like solution	Epoxy-it(cbite, Inc.)	liquid polymer
PU	polyurethane resin	Polyluck(Metalor)	isocyanate, polyol

III. 결 과

1. 경도 시험

비커스 경도시험 결과 IV형 경석고로 제작된 시편군(DS군)의 평균 표면경도는 48.36이었으며, IV형 경석고로 제작된 시편에 치형경화제를 도포한 시편군(DSH군)의 평균 표면경도는 52.25, IV형 경석고의 혼합 시 물 대신 에폭시 수지계 용액으로 혼합하여 제작한 시편군(DSE군)의 평균 표면경도는 50.64, 그리고 폴리우레탄 수지로 제작된 시편군(PU군)의 평균 표면경도는 58.77이었다(Table 2). 경도값을 볼 때 표면경도가 가장 높은 군은 폴리우레탄 수지로 제작된 시편군(PU군)이었으며, 다음으로 IV형 경석고로 제작된 시편에 치형경화제를 도포한 시편군(DSH군), IV형 경석고의 혼합 시 물대신 에폭시 수지계 용액으로 혼합하여 제작한 시편군(DSE군), 일반적인 IV형 치과용 석고로 제작된 시편군(DS군)의 순서였다.

일원배치 분산분석을 통해 각 실험군간 통계값을 비교한 결과 실험 집단간에 유의한 차이가 있는 것으로 나타났는데(Table 3), 사후다중비교를 통해 확인한 결과 DS, DSH, DSE군 사이에는 유의한 차이가 없었으나 대조군인 DS군과 실험군 중의 하나인 PU군 사이에는 통계적으로 유의한 차이가 있게 PU군의 표면경도가 높았다. 또한 IV형 치형 경석고를 사용하거나 이를 경화 처리한 시편군

인 DS, DSH, DSE군과 수지로만 이루어진 치형재료인 PU군 사이에는 통계적으로 유의한 차이가 있는 것으로 나타났다($p < 0.05$)(Table 2).

2. 주사전자현미경 관찰(SEM observation)과 에너지 분산형 분광 분석(EDS Analysis)

〈Fig. 1〉은 IV형 경석고로 제작된 시편(DS), IV형 경석고로 제작된 시편에 치형경화제를 도포한 시편(DSH), IV형 경석고의 혼합 시 물 대신 에폭시 수지계 용액으로 혼합하여 제작한 시편(DSE), 그리고 폴리우레탄 수지로 제작된 시편(PU)의 주형면을 1,000배의 배율로 관찰한 주사전자현미경사진을 보여주고 있다.

우선 4개의 시편을 볼 때 표면의 미세구조는 모두 서로 다른 모습을 보여주었다. DS 시편 표면의 미세구조는 침상 모양의 결정이 성장하여 청각(sea staghorn)과 같은 모양을 가진 입자들로 거의 대부분을 차지하고 있었다. 그러나 DSH 시편은 경계와 크기가 불규칙적이고 불명확한 입자들이 겹쳐져 붙어있는 모양을 보여 주었다. DSE 시편은 쌀알 같이 아주 작은 입자들이 대부분을 차지하고 있었으며, 그 사이로 막대 모양의 입자와 불규칙한 경계부를 가진 조금 큰 입자들로 이루어져 있었다. 그리고 PU 시편의 표면 미세구조는 대리석 문양과 같이 복잡하고 불규칙적이었으나 자세히 관찰해보면 비교적 작은 크기의 입자들 위에 경계부위가 매우 불규칙한 모양을 가진 큰

Table 2. Mean and standard deviation of Vickers hardness values (VHN) of groups

	mean*	SD	min	max
die stone(DS)†	48.36 ^a	2.68	44.66	51.30
die stone coated with die hardener(DSH)	52.25 ^a	2.46	49.22	55.50
die stone mixed with epoxy like solution(DSE)	50.64 ^a	2.29	47.12	52.98
polyurethane resin(PU)	58.77 ^b	3.13	56.62	64.28

† Control group

*Significantly different(one-way ANOVA, $p < 0.05$).

Within mean values column, values marked with different letter were significantly different between the groups

Table 3. One-way ANOVA results of Vickers hardness of groups

	sum of squares	df	mean squares	F value	p value
inter-group	229.752	3	99.917	14.151	.000
intra-group	112.973	16	7.016		
sum	412.725	19			

덩어리들이 덮여 있는 것과 같은 모습을 보여 주었다.

4개의 시편을 전체적으로 비교해 보면 DS 시편과 DSE 시편 그리고 PU 시편에서는 미세한 다공성 구조가 나타났다. 다만 PU 시편에 나타난 미세한 다공성 구조는 입자들의 크기와 모양이 매우 불규칙하여 다공성의 형태 역시 매우 불규칙한 모습을 보여 주고 있다. 이에 반해 표면에 치형경화제를 도포한 DSH 시편은 미세한 다공성이 매우 감소된 모습을 보여 주었다.

〈Table 4〉는 주사전자현미경 관찰을 시행한 각 시편의 표면미세구조에서 바탕(matrix)이 되는 부위의 원소분포를 알아보기 위해 〈Fig. 1〉의 화살표로 표시된 부위를 EDS 분석한 결과이다. EDS 분석은 각 시편의 표면 미세구조에서 특성을 달리하는 부위별로 세 부위 이상을 분석하였다. DS, DSH, DSE 시편의 분석 결과, 분석이 시행된 부위들은 각 시편별로 비슷한 원소 구성을 보였으나

PU 시편은 표시된 두 부위의 원소 구성이 매우 달라 두 부위의 분석내용을 모두 제시하였다. DS 시편(DS-a 부위)의 원소분포는 원자비(at.%)로 보았을 때 산소(O), 탄소(C), 황(S), 칼륨(K), 칼슘(Ca)의 순으로 구성되어 있으며, DSH시편(DSH-b 부위)은 이들 원소 외에도 규소(Si)가 포함되어 있었으며, 다른 원소의 함량은 큰 변화가 없었으나 DS 시편에 비해 탄소의 함량이 증가하였다. DSE 시편에서는 산소(O), 황(S), 칼슘(Ca), 탄소(C) 외에 아주 미량의 안티몬(Sb)이 탐지되었으며, 대조군에 비해 산소와 칼슘의 함량이 증가되었고 탄소의 함량은 감소하였다. 그리고 PU 시편에서는 IV형 경석고로 제작된 시편이나 IV형 경석고에 경화 처리한 시편과 달리 탄소(C)가 가장 많이 검출되었으며 산소(O), 알루미늄(Al) 및 티타늄(Ti) 등이 검출되었다.

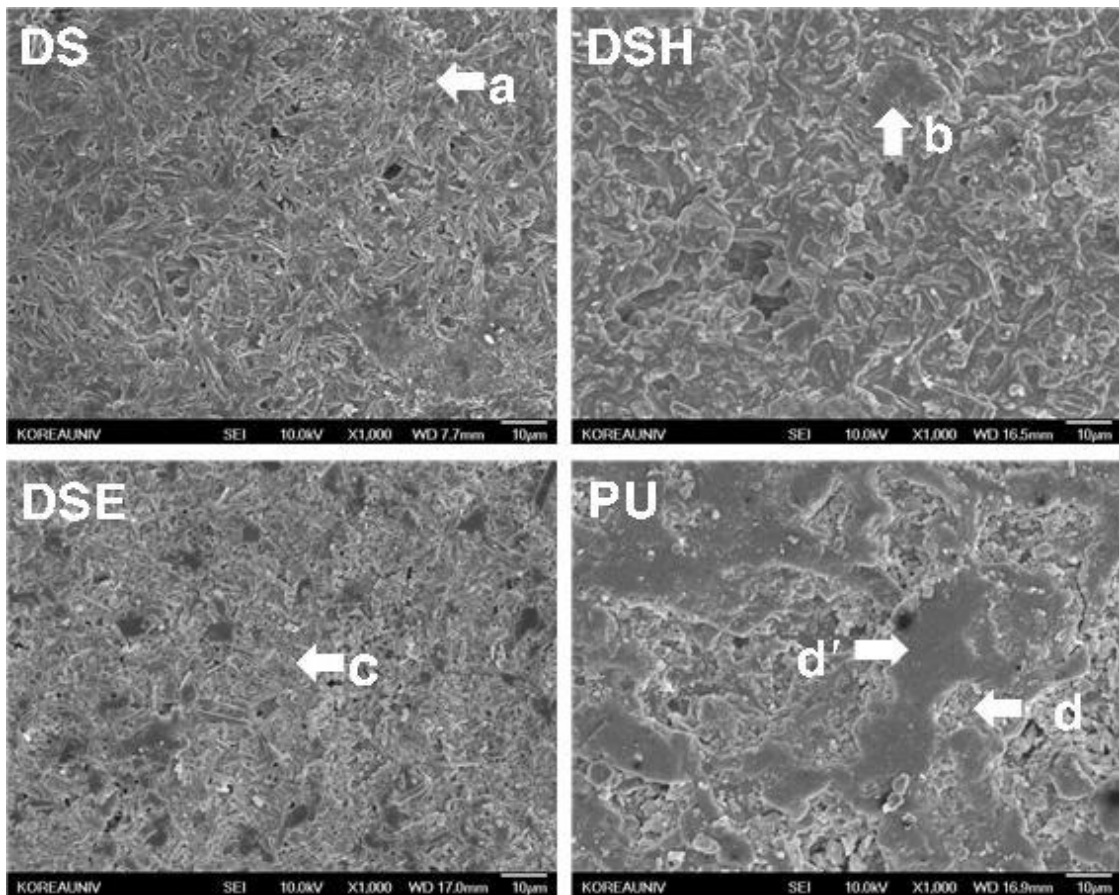


Fig. 1. SEM photographs comparison of the surfaces of Type IV stone(DS), Type IV stone with die hardener coating(DSH), Type IV stone mixed with epoxy resin solution(DSE), and die polyurethane resin(PU) specimen. The area marked by an arrow was analyzed using EDS detection

IV. 고찰

1. 표면경도 비교

치과 보철물 제작을 위해 사용되는 치형(die)들의 표면 경도를 증가시키기 위해, 경석고의 경도나 마모저항성을 개선하기 위한 표면의 코팅이나 다양한 처리방법들이 연구되고 추천되었으며 사용되어 왔다.

본 연구에서 경도시험에 의해 산출된 평균과 표준편차를 가지고 분석한 통계값은 IV형 치과용 경석고로 제작한 시편에 치형경화제를 도포하거나(DSH군), IV형 치과용 경석고로 시편을 제작할 때 물 대신 에폭시 수지계 용액으로 혼합한 시편군(DSE군)이 대조군인 IV형 치과용 경석고로만 제작된 시편군(DS군)에 비해 표면경도가 높지 않음을 의미하는 것이다. 이러한 결과는 치형경화제를 도포한 석고제품이 그렇지 않은 석고제품에 비해 표면경도가 높지 않음을 제시한 Fan 등(1981), Harris 등(2004), He 등(2010)의 연구결과와 차이가 없으며, 수지가 함유된 석고제품이 IV형 석고제품에 비해 마모저항성이 높지 않음을 발표한 Duke 등(2000)과 Lindquist 등(2002)의 결과와 유사하였다. Duke 등(2000)과 Kim 등(2007)의 연구에 의하면 일반적인 IV형 경석고가 여러 가지 처리를 한 실험군에 비해 도리어 표면경도가 높은 것으로 나타났다. Kim 등(2007)은 이러한 원인으로 경도 측정 시 피막을 형성하고 있는 치형 경화재료 자체의 경도가 측정되었을 가능성을 주장하였다. 또한 Sakaguchi와 Powers (2012)는 레진을 침투시켜 경화시킨 석고의 경우 마모저항성은 증가하지만 표면경도가 감소한 경우도 있으며, 이

를 볼 때 표면경도의 증가가 반드시 마모저항성의 증가를 의미하지는 않으며, 마모저항성과 측정방법에 대한 추가 연구가 필요하다고 주장하였다. 그러나 Lindquist 등(2003)은 IV형 경석고에 표면 경화제를 도포한 경우에 그렇지 않은 경우보다 마모저항성이 증가한 것으로 보고하였으며, Fan 등(1981)은 치형경화제를 도포한 경우 표면 경도는 특별히 개선되지 않았으나 표면거칠기는 감소되었음을 보고하였다. 이상의 내용을 고려해 보면 IV형 경석고에 경화처리를 한 실험군이 표면경도에 있어 대조군과 통계적으로 유의한 차이는 없었지만 내마모성의 증가 가능성, 표면 거칠기의 감소, 치형 표면 손상의 감소와 같은 긍정적인 영향이 있는 것으로 나타났다. 이와는 달리 폴리우레탄 수지 치형재의 경우 횡강도와 체적의 변화에 관한 비교연구(Derrien과 Sturtz, 1995)는 있었으나 표면경도에 관한 연구가 거의 없었다. 본 연구에서는 폴리우레탄 수지 치형재가 대조군 및 경화 처리한 다른 실험군에 비해 유의성 있게 높은 표면경도를 가지고 있는 것으로 나타났다. 미세구조 및 조성성분의 비교에서 설명하겠지만 폴리우레탄은 -NH-기와 -CO-기간의 수소결합 밀도가 높아 고강도, 고경도, 저용해도의 열가소성수지가 되는 특성을 가지고 있는 재료이다. 앞에서 서술한 바와 같이 표면경도는 내마모성을 평가하는 하나의 요소이기 때문에 치형재료가 가져야 할 기본적인 요구사항들과 경제성을 감안해 볼 때 폴리우레탄 수지 치형재가 충분히 사용할만한 가치가 있는가는 재고할 필요가 있을 것으로 보인다.

Table 4. EDS results of the elemental analysis of the specimens at the regions marked in Fig. 1

region(at.%)	Ca	S	O	C	K	Si	Sb	Al	Ti
DS-a	7.77	15.11	49.76	17.63	9.73	-	-	-	-
DSH-b	5.87	13.49	46.22	24.94	8.28	1.21	-	-	-
DSE-c	14.72	15.79	60.30	7.56	-	-	1.62	-	-
PU-d	-	-	17.52	47.21	-	-	-	29.77	5.49
PU-d'	-	1.14	20.86	75.32	-	-	-	2.67	-

- The elements were not detected

2. 미세구조 및 조성성분의 비교

각 시편군간 표면의 미세구조를 비교하고 미세구조의 조성성분을 분석하여 경도의 차이에 따른 표면 미세구조의 특성을 확인하기 위해 전계방출형 주사전자현미경 관찰(FESEM observation)과 에너지분산형분광 분석(EDS analysis)을 시행하였다.

IV형 경석고 분말 입자를 400배 배율로 관찰해보면 입자의 크기는 다양하지만 비교적 규칙적이고 정형화된 형태를 가지고 있다. 이 입자들이 물과 혼합되면 결정핵이 형성되고 잔류 수분의 여부가 결정의 성장에 영향을 미치게 된다. 규정에 따른 혼수비에 따라 혼합되었다면 경화가 완전히 이루어지고 충분히 건조되면 결정의 성장은 종료되고 이때의 결정의 형태는 고체상이 시작되면서 나타나는 침상(needle-like) 형태에서 굽게 성장하면서 서로 맞물리고 엮히는 구조가 이루어진다(Anusavice 등, 2003). 이를 볼 때 IV형 경석고로 제작된 시편(DS) 표면의 미세구조는 위에서 언급한 것과 같은 형태가 관찰되었다. IV형 경석고로 제작된 시편에 치형경화제를 도포한 시편(DSH)은 IV형 경석고로 제작된 시편(DS)과 IV형 경석고의 혼합 시 물 대신 에폭시 수지계 용액으로 혼합하여 제작한 시편(DSE) 표면의 미세구조와 완전히 다른 형태였으며, Kim 등(2007)은 시편의 주사전자현미경 관찰에서 치형경화제가 도포된 시편이 도포되지 않은 시편에 비해 다공성이 사라지고 표면이 매끈하게 입혀진 것을 관찰할 수 있었다고 보고하였다. 또한 He 등(2010)도 치형 경석고의 다공성과 모세관 효과로 치형경화제 액이 치형 표면에서 3-5 μ m까지 스며들며, 이러한 현상이 표면의 결합을 매우고 치형의 표면을 마모로부터 보호할 수 있다고 보고하였다. 이를 볼 때 DSH 시편의 다공성이 현저히 감소한 것은 치형경화제의 도포에 기인한 것으로 보인다. 그리고 폴리우레탄 수지로 제작된 시편(PU) 표면의 미세구조는 DS군이나 DSH군의 표면 미세구조와 달리 매우 불규칙한 형태를 보여 주었는데 이는 충전제가 함유된 유기 고분자 재료의 미세구조와 유사한 특성을 보여 주었다(Sakaguchi와 Powers, 2012).

(Table 4)에서 IV형 경석고로 제작된 시편(DS-a 부위)의 주된 원소분포가 산소(O), 황(S), 칼슘(Ca)으로 구성되어 있는 것은 경화된 치과용 석고인 황산칼슘 이수화물

(CaSO₄ · 2H₂O)의 조성성분임을 알 수 있다. IV형 경석고로 제작된 시편에 치형경화제를 도포한 시편(DSH-b 부위)에서는 IV형 경석고로 제작된 시편(DS)보다 탄소(C)가 증가하였다. 이는 연구에 사용된 치형경화제(Hardening Bath)의 물질안전보건자료(MSDS, material safety data sheet)의 조성 항목에 아세톤(CH₃COCH₃)을 70% 이상 함유하는 수지용액(resin solution)이 주성분으로 표시된 것을 볼 때 타당하다고 할 수 있다. He 등(2010)의 연구에 의하면 치형경화제들이 수지를 주된 성분으로 하고 있으며, 그들의 실험에 사용된 치형경화제도 탄소(carbon)가 주요한 성분으로 분석되었음을 보여주고 있다. 또한 미량이지만 규소(Si)도 검출되었는데, 규소는 유기물과 잘 용화되기 때문에 유기 화합물의 충전보강제로 사용되기도 한다(Anusavice, 2003; Brown 등, 2007). IV형 경석고의 혼합 시 물 대신 에폭시 수지계 용액으로 혼합하여 제작한 시편(DSE-c 부위)에서는 DS-a 부위와 비교했을 때 산소(O)와 칼슘(Ca)의 양이 증가하였는데 이는 에폭시계의 주된 성분 중 하나가 산소 때문인 것으로 추정할 수 있다. 아주 미량이 검출된 안티몬(Sb)은 연구에 사용된 에폭시 수지계 용액에 대한 성분자료가 없어 비교할 수 없었다. 폴리우레탄 수지로 제작된 시편(PU-d와 PU-d' 부위)의 경우 제조사의 제품설명서의 조성성분 목록에 의하면 기저제(base)는 폴리올(polyol)이고, 촉진제(catalyst)는 이소시아산 에스테르(isocyanate)였다. 폴리올은 두 개 이상의 수산기(-OH)를 가진 지방족 화합물이고, 이소시아산 에스테르는 이소시아네이트(isocyanate, R-N=C=O)기를 함유하는 유기화합물로 폴리올과 반응하여 폴리우레탄의 하드세그먼트를 구성하는 성분이다(Isocyanate-Wikipedia, 2012). 따라서 폴리우레탄 수지 재료를 구성하는 물질의 결합구조를 볼 때 탄소(C)와 산소(O)가 주된 구성 원소임을 확인할 수 있다. 유기물질에서 탄소는 여러 원소와 강한 결합을 하며 특히 수소, 산소, 질소, 할로젠 등과 강한 결합을 한다. 또한 결합차수가 클수록 결합세기가 증가한다(Brown 등, 2007). 이와 같이 강한 결합을 이루는 물질은 이보다 약한 결합을 하고 있는 물질에 비해 기계적 성질이 우수하다고 알려져 있다. 부가적인 원소로 검출된 알루미늄(Al)과 티타늄(Ti)은 아쉽게도 물질안전보건자료의 조성성분 목록에 없었

다. 다만 수지의 기계적 성질을 개선하기 위해 분산된 금속분말 형태의 충전보강재가 사용되기도 하는데, 본 연구에서 검출된 알루미늄이나 티타늄과 동일한 성분은 아니지만, Fan 등(1981)은 수지 안의 분산된 금속 분말이 경도를 증가시키지 못했다고 보고하였다. 이상의 내용을 고려해 볼 때, 치형경화제를 도포한 시편군이 대조군에 비해 유의한 차이는 아니지만 비교적 높은 경도값을 보였던 것과, 폴리우레탄 수지 모형재가 IV형 경석고나 다른 실험군에 비해 유의차가 있게 표면경도가 높았던 것은 수지들의 주요 함유 원소인 탄소와 이를 매개로 하는 유기고분자 재료들의 결합방식이 경도의 증가에 영향을 미칠 수 있는 요소로 작용할 수 있음을 알 수 있었다.

V. 결 론

이 연구에서는 IV형 치과용 경석고와 경화처리된 IV형 치과용 경석고 및 폴리우레탄 수지 치형 재료의 표면경도를 비교하고 관련된 미세조직의 특성을 알아보기 위해 미소경도시험과 주사전자현미경 관찰 및 에너지분산형분광분석이 시행되었다. 이를 통해 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. IV형 치과용 경석고에 치형경화제를 도포한 시편군과 에폭시 수지계 용액으로 혼합된 시편군은 IV형 치과용 경석고로 제작된 시편군에 비해 표면경도에 있어 차이가 없는 것으로 나타났다.

2. 폴리우레탄 수지 치형재로 제작된 시편군은 IV형 치과용 경석고로 제작된 시편군과 IV형 치과용 경석고를 경화처리한 다른 실험군에 비해 통계적으로 유의한 차이가 있게 표면경도가 높은 것으로 나타났다.

3. 치형경화제는 IV형 치과용 경석고 표면의 미세다공성을 감소시키고 표면의 결합을 개선하는데 영향을 미칠 수 있음을 보여 주었다.

4. 폴리우레탄 수지 치형재 및 치형경화제에 있어서 주요 함유 원소인 탄소(carbon)와 그 결합방식은 치형재의

경도증가에 영향을 미칠 수 있는 요소로 작용할 수 있다.

이를 볼 때 IV형 경석고로 제작된 치형에 치형경화제를 도포 하는 것은 마모에 민감한 석고 치형 재료의 표면성질 개선에 긍정적인 영향을 미치며, 경제적인 여유가 있다면 치형의 바람직한 기계적 성질과 물리적인 성질을 위해 폴리우레탄 수지 치형재와 같은 고가의 모형재의 사용도 고려할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- Anusavice KJ. Phillips' science of dental materials. 11th ed. PA: Saunders; 139-140, 400-406, 568, 572-576, 578, 2003.
- Brown TL, LeMay HE, Bursten BE. Chemistry: The central science. 10th ed. Korean language ed. Pearson Education Korea Ltd: Nokmoondang; 918-928, 1002-1004, 2007.
- Derrien G, Sturtz G. Comparison of transverse strength and dimensional variations between die stone, die epoxy resin, and die polyurethane resin. J Prosthet Dent. 74: 569-574, 1995.
- Duke P, Moore BK, Haug SP, Andres CJ. Study of the physical properties of type IV gypsum, resin-containing, and epoxy die materials. J Prosthet Dent. 83: 466-473, 2000.
- Fan PL, Powers JM, Reid BC. Surface mechanical properties of stone, resin, and metal dies. J Am Dent Assoc. 103: 408-411, 1981.
- Harris PE, Hoyer S, Lindquist TJ, Stanford CM. Alterations of surface hardness with gypsum die hardeners. J Prosthet Dent. 92: 35-38, 2004.
- He LH, Vuuren LJ, Planitz N, Swain MV. A micro-mechanical evaluation of the effects of die hardener on die stone. Dent Mater J. 29(4):

433-437, 2010.

Kim YR, Park JM, Song KY. The influence of the die hardener on gypsum die, J Korean Acad Prosthodont 45(4): 546-554, 2007.

Lindquist TJ, Stanford CM, Mostafavi H, Xie XJ. Abrasion resistance of a resin-impregnated type IV gypsum in comparison to conventional products. J Prosthet Dent. 87: 319-322, 2002.

Lindquist TJ, Stanford CM, Knox E. Influence of surface hardener on gypsum abrasion resistance and water sorption, J Prosthet Dent. 90: 441-446, 2003.

Sakaguchi RL, Powers JM. Craig's, Restorative dental materials. 13th ed. PA: Elsevier Inc; 299-308, 2012.

※ External Links

Isocyanate-Wikipedia, <http://en.wikipedia.org/wiki/Isocyanate>, 2012.