

치과용 레진의 항균성 및 물리·기계적 특성에 대한 연구

김주원, 최성숙¹

서라벌대학 치위생과, 경북대학교 보건대학원¹

색인: 치과용 레진, 항균성, 물리·기계적 특성

1. 서론

항균성 보철을 위해 지속적인 개발이 있어 왔으며 키토산을 이용하기도 했다.

그러나 키토산의 이용은 단순 코팅과 물리적 결합 뿐이었으며 화학적 결합은 불가능했다.

이는 키토산과 M.M.A(methacrylate)의 분자량과 동일한 Particle화 그리고 키토산에 함유된 빙초산과 불필요한 유기물과 무기물의 분리에서의 난제 때문인 것으로 추정된다.

국내외에서도 보철물에 키토산 용액을 단순 코팅한 실험결과를 발표하고 있지만 이는 기존의 물리·화학적 특성을 상실한 실험일 뿐이다¹⁻²⁾.

따라서 본 실험에서는 기존의 보전복지부의 제3급 위생을 준수하고 물리·화학적 특성을 해치지 않는 박테리아에 저항할 수 있는 고분자를 개발하고자 한다.

복합레진 중에서 L·C(light curing) 레진은

계속적인 수복체계의 개량의 노력에도 불구하고 충전 후 중합수축으로 레진 수복물과 치아 간에 수축선 간극이 형성되는데 이는 이차성 우식, 변색, 세균 군락 형성, 치수에 대한 위해 작용 등과 같은 많은 문제점을 야기하고 있다. 이를 최소화하기 위하여 법랑질 혹은 상아질 결합재가 개발되었다³⁻⁵⁾.

또한 의치상 레진인 H·C(heat curing) 레진은 구강점막과 보철 사이에서 세균침착과 이로 인한 염증, 종양 등이 나타난다고 보고되고 있다⁶⁻⁷⁾.

본 연구는 키토산을 함유한 레진의 항균성 실험과 기존의 제품과 물리·화학적 특성의 차이점을 살피고자 한다.

먼저, 키토산의 항균효과를 실험하고, 원심분리와 Particle화 된 키토산의 함유량을 달리하여 한국산업규격에 따른 기계적 특성을 실험하였다.

Chitin은 게, 새우 등 갑각류의 외골격을 형성하는 조직다당(組織多糖)이며 chitosan은

chitin의 탈 acetyl화물이다. 이에 대한 응용은 많은 부분에서 연구되어 왔고 공·산업, 의료, 환경 등에서는 현실적으로 이용하고 있다^{1), 8-9)}.

먼저, 항균성에서는 Chitosan은 0.1%범위의 농도에서 종류의 병원균인 *Fusarium solan*, 오이의 *F. oxysporum*과 양파의 *F. oxysporum* 등 병원균의 생육을 완전히 저지하였으며 탈 acetyl화가 높을수록 효과가 우수하다고 한다. 이는 chitosan이 곰팡이의 세포 표층부의 반응하여 세포투과성을 증가시키기 때문인 것으로 알려지고 있다. Chitosan과 그 분해물은 세균에 대해서도 항균성을 나타내며 chitin oligo당의 경우 최소 육당체 이상에서만 항균성을 나타낸다고 한다. 또한 chitosan 분해물은 김치 젖산균 중 *Lactobacillus*속 균주들에 대한 생육저해활성이 높은 것으로 알려지고 있다.

다음 Macrophage의 활성화인데 Chitin 유도체인 DAC(deacetylated chitin)와 CMC(carboxymethyl chitin)는 항종양활성 지표인 macrophage의 활성화 작용이 있으며 그 정도는 양자 모두 imino기와 carboxyl기 함량과 관계가 깊다. Macrophage의 활성화기구는 chitin의 탈 acetyl화에 의해 OH와 amide결합간의 수소결합을 파괴하면 생체 내의 lysozyme의 수용성이 증가하기 때문인 것으로 알려져 있다.

세 번째는 감염방어작용인데 종양을 가진 동물의 세포 감염방어작용의 저하는 면역기능의 저하가 주원인이며 감염방어작용의 부활도 항종양작용 지표의 하나이다. Chitin은 *Staphylococcus aureus*, Sendavirus, *E. coli*의 방어작용이 있다. CMC(carboxymethyl chitin)에는 이 기능이 없는 것으로 보아 방어작용은 amino당이 존재하기 때문인 것으로 보고 있다.

네 번째 종양억제효과를 보면 Chitin 유도체는 BALB/c계 마우스의 동일계 종양 Meth-A에 대하여 항종양활성이 매우 높았으며 탈 acetyl

화가 높을수록 효과가 크다고 한다. Chitin oligo당(육당체)는 면역증강작용을 나타내며 마우스 이식종양에 대해 항종양과 종양전이 억제 작용이 있다.

그리고 Natural killer 세포(NK) 활성화를 들 수 있는데 T세포에도 B세포에도 속하지 않는 NK 세포의 생산도 암 면역에 있어 대단히 중요하다. Chitin 유도체의 YAC-1 종양에 대한 NK세포 활성화는 역시 DAC-70(70% deacetylated chitin)이 가장 높고 DAC-90은 이보다 활성이 낮았다.

여섯 번째 Heparin에 의한 항혈전성은 heparin-antithrombin III complex Hp-AT-III)가 thrombin을 불활성화하는 주반응과 heparin이 직접 thrombin을 불활성화하는 일차원적 반응으로 생각할 수 있다. Chitin 유래의 일련의 hiparinoid인 C_6-O-C 는 thrombin에 흡착되지만 thrombin 활성을 완전히 저해하지는 않는다. 한편, C_6-O-SO_3 chitin은 느리기는 하지만 직접 또는 antithrombin III을 경유하여 thrombin 활성을 저해한다. $C_6-O-H_3COOH(0.5)-C_6-O-SO_3H$ chitin(S-CM chitin)이 되면 thrombin에의 직접 저해는 heparin과 차이가 없다고 한다.

마지막으로 Chitosan은 cholesterol 함량과 triacylglycerol을 저하시키는 작용이 있으며 chito oligo당은 진통작용이 있다.

여기서 키토산(C.S.)은 양전하를 가진 NH^{+2} (아미노기)가 세균, 세포막의 음전하인 카르복실기와 이온결합을 형성하여 세포분열저해, 세균성장억제, 세균침착 차단 등의 효과를 가진다.

또한 +이온인 NH^{+2} 이 $COOH$ 라는 카르복실기의 음이온과 강력히 결합하여 체외로 배출시킨다.

그리고 C.S는 고분자량일 때 그 기능을 발휘하는 식이섬유이다.

여기서는 10~30만의 분자량일 때 고분자인 PMMA와 결합이 쉬워진다.

그리고 CH_3COOH 은 빙초산으로 에탄산이라 하며 자극성의 냄새와 산맛을 가진 무색투명의 아세트산은 아세트산은 순도가 높을수록 녹는점이 높아지는데, 98%의 것은 13.3°C 이고 순수한 것은 16.6°C 이다. 따라서 순도가 높은 아세트산은 낮은 실온에서 얼음 상태인 고체가 되므로 빙초산이라고 이름이 붙었다. 식품위생법에 의한 식품첨가물 규격에서 빙초산은 아세트산 99% 이상을 함유해야 되는 것으로 규정되어 있다.

빙초산은 아세틸렌과 물의 반응 또는 알코올의 공기산화에 의하여 아세트알데히드를 얻고 이것을 다시 산화시켜 얻는 무색의 액체로서 물과 대부분의 유기용매에 용해되고 수용액은 산성을 나타낸다. 빙초산이 피부와 점막에 닿으면 심한 염증을 일으킨다. 용매 또는 유기화합물의 합성원료로서 많이 사용된다.

Na_2SO_4 무수물은 무색 결정으로 분자량 142.02, 비중 2.698이다. 100 g의 물에는 0°C 에서 5 g, 100°C 에서 42 g 녹으며, 알코올에는 녹지 않는다. 습한 공기중에 방치하면 수분을 흡수하여 10수화물로 변한다. 10수화물 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 는 비중 1.464이다. 건조한 공기중에서는 풍해하여 무수물이 된다. 32.4°C 로 가열하면 결정수에 녹아서 용해하고, 100°C 로 가열하면 무수물이 된다. 100 g의 물에 15°C 에서 36 g, 34°C 에서 412 g 녹으며, 무수물과 마찬가지로 알코올에는 녹지 않는다. 7수화물 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 는 과포화 상태의 용액을 5°C 이하로 냉각하거나 알코올을 가하면 얻는다¹⁰⁻¹²⁾.

비교적 안정한 무색의 결정으로 100 g의 물에 0°C 에서 44.9 g, 26°C 에서 202.6 g 녹는다. 10수화물은 망초(芒硝)·글라우버염(鹽) 등으로도 부른다. 황산나트륨은 천연으로는 무수물이 서부 아메리카·캐나다·중앙아시아·시베리아·북아프리카 등의 건조지대에서 널리 볼 수 있는 테나다이트(芒硝石)로 산출된다. 실험실 등

에서는 식염·수산화나트륨(가성소다)·탄산나트륨 등과 황산을 반응시켜 얻는데, 건조방법에 따라서 수화물 및 무수물로 된다. 공업적으로는 비스코스 인견(人絹) 제조 때에 사용되는 방사욕(紡絲浴: 성분은 황산·황산아연·황산나트륨) 속의 황산나트륨을 $4\sim7^\circ\text{C}$ 로 냉각하여 결정을 석출시키고 분리 탈수하여 제품화한다. 이렇게 얻은 것을 인견결정망초(人絹結晶芒硝)라고 한다. 순도는 93~95%이다. 무수물은 유리나 황화나트륨의 제조, 10수화물은 냉각제나 의약품으로 하제(下劑)에 사용된다.

이렇게 증류수 500 ml(g), Acetic acid 6.5 ml(g), Na_2SO_4 15 ml(g), C.S 10 g(ml)를 혼합하여 원심분리기로 분리한다. 침전된 gel을 급속 동결 건조시켜 분쇄한다. C.P.S(점조)는 항균성과 무관하다^{9), 13-14)}.

이러한 키토산의 효능을 치과보철의 Denture 의치상에 적용시키면 구강내의 습윤, 약산성, 37°C 의 충치균의 적합한 환경을 변화시켜 항균성 있는 보철을 제작하려는 목적으로 본 실험에 임하였다.

2. 연구대상 및 방법

2.1 고분자 키토산의 제조

시약은 아래처럼 준비하여 Ceric Amm. Nitrate를 개시제로 키토산과 아크릴 모노머를 Grafting한다.

Grafting 내용은 Acrylamide(Hayashi pure chemical사): methanol로 2회 정제 후 진공하에서 건조하고 개시제 용액(1N-nitric acid 100 ml 내에 ceric amm. nitrate(Wako사 제품)) 5.77 g을 녹여서 제조하여 사용한다. 다음 초산용액(glacial acetic acid, 15wt.%)을 500 ml mass flask에 빙초산 75 g을 평량하여 넣고 실험에 한다.

Graft Co-polymerization 과정을 보면 4구 flask에 15% 빙초산 용액 150 ml를 넣은 후 키토산 2g, acrylamide 7.8g을 넣은 후 혼합물은 30°C까지 가열하고, 질소 purging 하면서 1시간동안 교반(swelling time)한다. 다음 개시제 용액을 아래와 같이 구분하여 첨가하고 일정 온도인 30°C에서 교반하면서 완전히 용해될 때까지 반응시킨다(약 3~4시간 소요). polymer는 증류수로 5% solid 되게 묽히고, 침전물은 여과하여 acetone으로 washing하여 반응물이 함량이 될 때까지 50°C 진공하에서 건조시킨다(Wp). 건조된 제품(Wp)은 homopolymer를 제거하기 위하여 acetone : 물을 부피비 40 : 60으로 혼합하여 8시간동안 추출한다. homopolymer는 acetone에 침전시켜도 침전이 형성되지 않는다. 이후 graft polymer는 함량이 될 때까지 50°C 진공하에서 건조시킨다(Wpa). SEM 사진촬영(IR 측정 및 SEM 사진촬영)(그림 1, 2, 3)을 하는데 다음과 같다.

- 1) 키토산 IR spectrum 획득(기존 spectrum 이용)
- 2) acrylamide는 film으로 측정
- 3) 중합된 polyacrylamide는 film으로 측정
- 4) SEM 측정: 키토산, acrylamide, 중합된 polyacrylamide

* 분석 및 결론

- 1) 중합된 키토산은 IR spectrum 측정결과 polyacrylamide의 1,650 파장에서 C=O의 강한 흡수를 나타낸다. 그러나 순수 키토산인 경우에는 1,650 파장에서 약한 흡수를 나타낸다.
- 2) SEM 측정결과 graft된 키토산 powder는 homopoly-acrylamide와 키토산과는 다른 구조를 갖는다. 그러므로 acrylamide는 화학적으로 키토산 powder의 표면에 결합되는 것으로 생각한다.

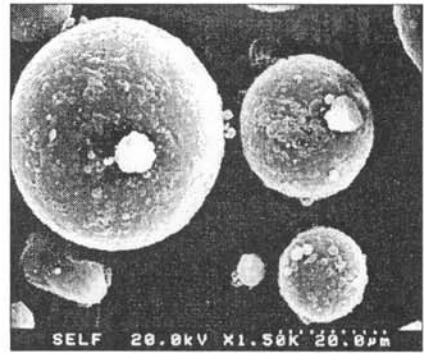


그림 1. 가치치용 레진의 SEM 사진

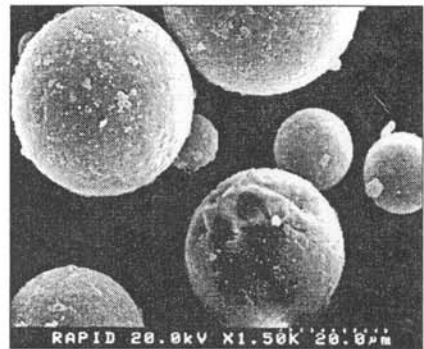


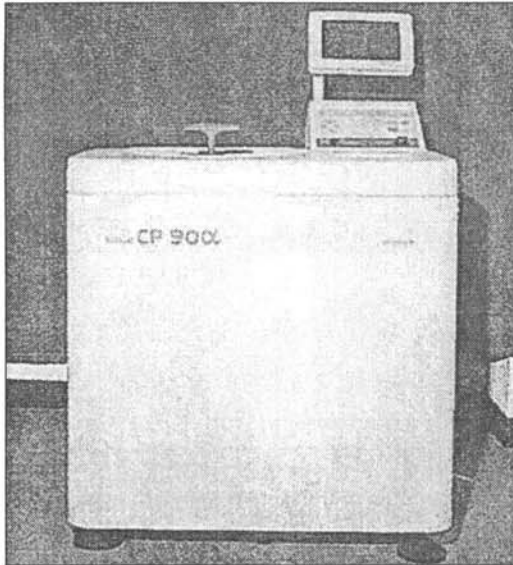
그림 2. 의치상용 레진의 SEM 사진



그림 3. 정제 전 C.S의 SEM 사진

〈기존의 M.M.A의 분자식에서 연결고리를 끊고 키토산의 아미노기를 연결〉

- 키토산에서 고분자의 키토산 생산
- 고분자의 키토산에서 빙초산 제거
- M.M.A와 같은 분자량의 키토산에서 유·



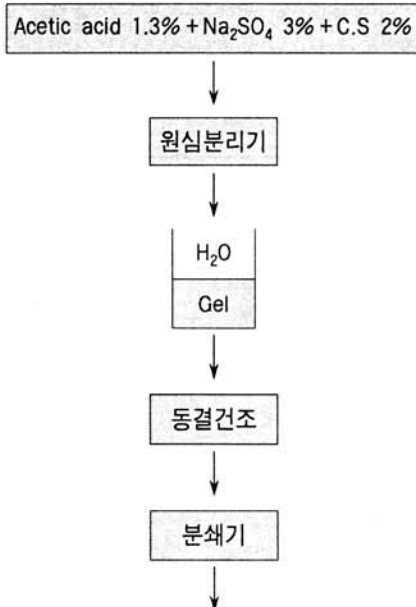
실린더: 30 ml × 7
 Speed 15,000 rpm
 용도: 진공상태에서 최고 90,000 rpm
 으로 비중차로 물질을 분리
 Specification:
 - Max speed: 90,000rpm
 - Capacity
 : 12ml × 12
 : 40ml × 8
 : 96ml × 8

그림 4. 실험에 사용한 원심분리기 Ultra-centrifuge(XL-100)

무기물 분리

- 침전된 gel을 급속 동결 건조시켜 분쇄한다.
 본 실험에 사용한 원심분리기는 Ultra-centrifuge(XL-100)이다(그림 4).

이들의 개요는 다음과 같다.



키토산 분말(20 μm 입자)을 제조한다.

2.2 물리적 특성 실험을 위한 시편제작

Wax로 그림과 같은 시편을 제작한 후 통법에 의해 매몰한 후 각각의 제품으로 curing한다. Curing은 저온 장시간법으로 하며 5% 이상이면 항균효과가 나타나지만 본 실험에서는 기존 PMMA 제품과 PMMA와 7% 함유, 12% 함유, 20% 함유 제품을 아령형, 판형을 각각 8개, 10개 모두 72개를 만든다(그림 5, 6. 표 1).



그림 5. 아령형과 판형의 Wax 모형

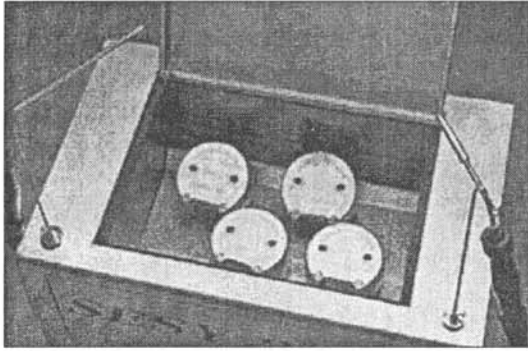


그림 6. 통법에 의해서 curing하는 과정

표 1. 인장강도와 굴곡강도를 측정하기 위한 시편의 개수

	아령형	판형	계
기존 제품	8	10	18
7% 함유	8	10	18
12% 함유	8	10	18
20% 함유	8	10	18
계	32	40	72

3. 연구성적

3.1 항균성 실험 및 성적

항균효과 측정은 *Streptococcus mutans* (ATCC 27351)(그림 7)를 대상으로 spectrophotometer와 serial dilution method를 사용하여 적정 세균 농도까지 증균한 다음 BHI 한천 배지에 접종시킨 후 위에서 제작한 각각의



그림 7. Mutans Streptococci

PMMA 시편을 paper disc에 침윤시켜 in-vitro condition 에서 37°C, 48시간 동안 배양 후 세균증식 억제치를 측정하였다.

실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 세균 침착 양상에서 기존 제품은 다양한 본포를 보였고 C.S 함유 제품은 억제대가 나타났다.
- C.S 함유 제품 중 7%, 12%, 20% 모두 Scotchbond multi-purpose와 GLUMA bonding system에서 비슷한 크기의 세균증식 억제대가 나타났고 기존 제품에서는 미약한 크기의 세균증식 억제대가 나타났다.

3.2 기계적 특성 실험 및 성적

인장시험과 압축실험은 ASTM(American Society for Testing and Materials) D638, D790)TEST METHOD를 이용하였고 실험 개요는 다음과 같다(그림 8, 9).

인장성은 어떤 재료의 강도를 표시하는 가장 중요한 척도가 되는데, 본 시험에서는 시편을 늘리는데 필요한 힘과 파괴점에서의 신율이 결정된다. 탄성률은 가해진 응력(Stress)과 변형도(Strain)가 응력에 선비례하는 영역에서 가해진 응력이 만드는 변형도에 대한 비율이다. 탄성률은 근본적으로 경도의 척도이며, 덴처 보철의 탄성률이 측정되는 선형영역에 일치하도록 설

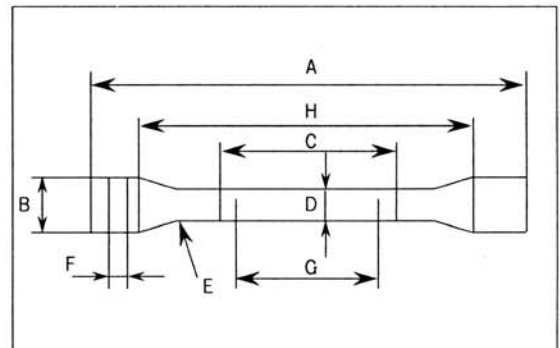


그림 8. ASTM D638에 의한 시편

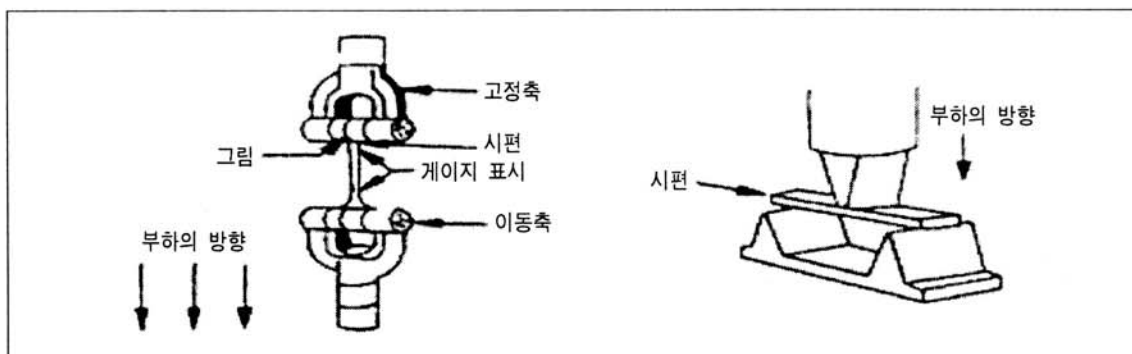


그림 9. ASTM D638, D790에 의한 실험방법

제하려고 할 때 대단히 유용한 인자가 된다. 즉 고무와 같은 탄성이 필요한 용도에 대해서는 파괴점에서의 신율이 대단히 높으며, 딱딱한 부품의 경우에는 반대로 신율이 대단히 낮다. 그러나 신율을 적당하게 유지함으로써 급속한 충격을 흡수하도록 설계할 수도 있다. 따라서 응력-변형곡선 이하의 면적은 충격강도를 측정하는 척도가 될 수 있다. 대개의 경우 인장강도가 대단히 높고 신율이 작은 재료는 실제로 사용이 깨어지기 쉽다.

그림과 같이 시편의 중심에 힘을 가해, 파괴점에서 힘을 기록하게 되는데 이 힘이 굴곡강도이다. 대부분의 열가소성 수지는 시편이 대단히 많이 변형된 후에도 파괴되지 않기 때문에 굴곡 강도를 얻어낼 수 없다. 이와 같은 경우에는 5% 변형도가 발생했을 때의 탄성률을 대신하여 사용한다.

$$\text{굴곡강도}(\text{kg/cm}^3) = \frac{3PL}{2bd^2}$$

P: 파괴시 하중(kg)

L: 양 지지점 간의 거리(cm)

b: 시편의 폭(cm)

d: 시편의 두께(cm)

시편이 파괴되지 않을 경우 항복점에서의 하중으로 p값을 대신 대입하여 구할 수 있다.

인장성은 어떤 재료의 강도를 표시하는 가장

중요한 척도가 되는데, 본 시험에서는 시편을 늘리는데 필요한 힘과 파괴점에서의 신율이 결정된다. 탄성률은 가해진 응력(Stress)과 변형도(Strain)가 응력에 선비례하는 영역에서 가해진 응력이 만드는 변형도에 대한 비율이다. 탄성률은 근본적으로 경도의 척도이며, 어떤 부품을 탄성률이 측정되는 선형영역에 일치하도록 설계하려고 할 때 대단히 유용한 인자가 된다. 즉 고무와 같은 탄성이 필요한 용도에 대해서는 파괴점에서의 신율이 대단히 높으며, 딱딱한 부품의 경우에는 반대로 신율이 대단히 낮다. 그러나 신율을 적당하게 유지 함으로써 급속한 충격을 흡수하도록 설계할 수도 있다. 따라서 응력-변형곡선 이하의 면적은 충격강도를 측정하는 척도가 될 수 있다. 대개의 경우 인장강도가 대단히 높고 신율이 작은 재료는 실제로 사용이 깨어지기 쉽다.

3 point를 잡고 시편의 한쪽을 지그에 고정하고 수직으로 30 mm 거리에 다른쪽 지그 point를 갖다 댄다.

서서히 하중을 주어 1.25 mm 이동시키고 이때의 부하를 계측한다.

실험기기는 Universal Testing Machine(만능 재료시험기)로 모델명은 Ultra-centrifuge(XL-100)이다(그림 10).

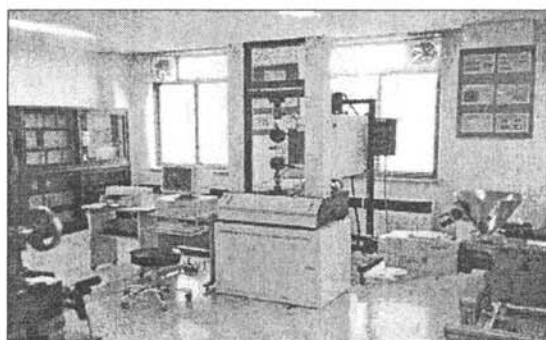


그림 10. Ultra-centrifuge(XL-100)(만능재료시험기)

실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

* 굴곡강도

기존 제품과 C.S를 7%, 12%, 20% 함유한 8개의 측정에서 최상, 최하의 값을 뺀 나머지 6개의 굴곡강도는 다음 <표 2>, <그림 11>와 같다.

기존 제품과 C.S 함유 제품과의 상관관계를 보면 <그림 11>과 같으며 비교군에 따라 유의성이 달랐다.

모든 p값이 0.05보다 커서 유의성이 없었다. 따라서 압축력은 기존 제품의 평균±표준편차가 27.4083 ± 1.7397 이었고 C.S. 함유 20%에서 유사한 27.5600 ± 2.1976 이 나타났다.

표 2. 각 제품들의 굴곡강도 N : 6

	Mean±S.D
기존 제품	27.4083 ± 1.7397
7% 함유	25.9450 ± 1.6489
12% 함유	24.4933 ± 2.3439
20% 함유	27.5600 ± 2.1976

표 3. 기존 제품과 C.S. 함유 제품간의 유의성 검증

	Mean±S.D	95% 신뢰구간	t	p
기존 제품 VS 7% 함유	1.4633 ± 2.2813	-0.9308 ± 3.8574	1.571	0.1770
기존 제품 VS 12% 함유	2.9150 ± 3.6489	-0.9143 ± 6.7443	1.957	0.108
기존 제품 VS 20% 함유	-0.1517 ± 3.0116	-3.3122 ± 3.0088	-0.123	0.9070

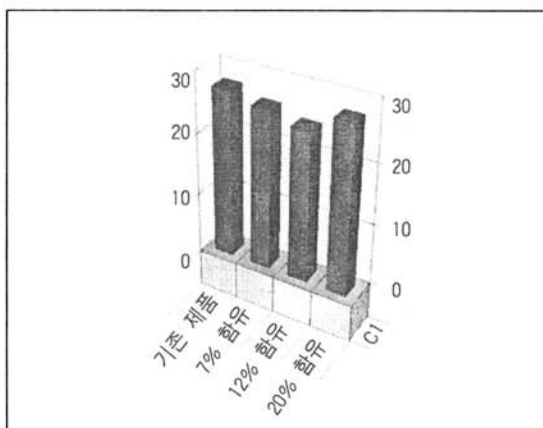


그림 11. 기존 제품과 C.S 함유량에 따른 굴곡강도의 비교

2. 인장강도

기존 제품과 C.S를 7%, 12%, 20% 함유한 8개의 측정에서 최상, 최하의 값을 뺀 나머지 6개의 인장강도는 다음 <표 4>, <그림 12>와 같다.

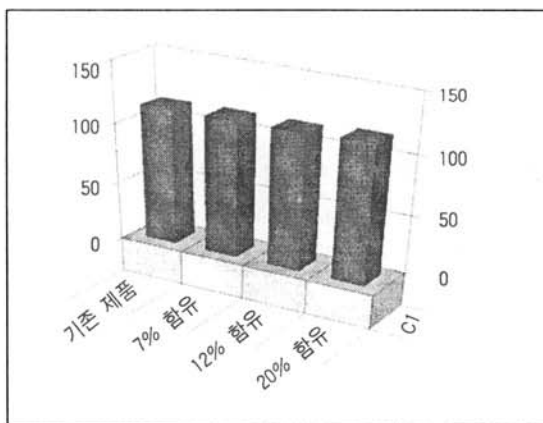


그림 12. 기존 제품과 C.S 함유량에 따른 인장강도의 비교

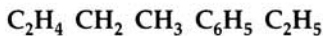
표 4. 각 제품들의 인장강도

N : 6

	Mean±S.D
기존 제품	114.5600±3.8916
7% 함유	114.7583±5.1724
12% 함유	114.7182±2.8619
20% 함유	117.2967±3.5105

모든 p값이 0.05보다 커서 유의성이 없었다. 따라서 인장력은 기존 제품의 평균±표준편차가 114.5600±3.8916이었고 C.S. 함유 7%, 12%, 20%에서 모두 차이가 없음을 보여주었다.

4. 중괄 및 고인



임상에서 사용하는 치과용 레진은 비닐(vinyl)계 레진과 에폭시 레진, 아크릴릭 레진이 있으며 에틸렌(ethylene, C_2H_4)의 탄소 이중결합이 폴리면서 형성된 고분자물질로 각 종류의 화학식은 poly vinyl($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), poly vinyl chloride(PVC)($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), poly vinyl acetate(PVA)($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3\text{COO})$), poly vinyl benzene(poly vinyl styrene)($\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), poly methacrylate($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOR})$), poly methyl methacrylate(PMMA)($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}-\text{CH}_3)$), poly ethyl methacrylate(PEMA)($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_5)$), poly ethacrylate($\text{DH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOR})$)이다.

그리고 에폭시(epoxy)계 레진은 옥시란(oxi-

rane, $\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2$)의 결합이 폴리면서 형성된 고분자 물질이다. 의치상 재료로 가장 많이 사용하는 재료는 acrylic resin이다.

활성화 방법에 따라 열중합형(heat cured), 화학중합형(cold cured, self cured, autopolymerized), 광중합형(light cured)이 있으며 이중 열중합형은 다음과 같이 구성되어 있다.

단량체 용액 [*pure methyl methacrylate(분자량 100.12, 비점 100.3~101°C, 비중 0.94), *inhibitor: hydroquinone 0.006%, *cross linking agent: glycol dimethacrylate 1~2%]과 중합체 분말 [*poly methyl methacrylate 분말(분자량 40,000~400,000, 비중 1.19): 50~250 μm , *initiator: benzoyl peroxide, *pigment & fiber plasticizer]이며 또한 공중합체(ethyl methacrylate-methyl methacrylate), 가소제 첨가제(dibutyl phthalate 8~10%), 저분자량의 P(MMA)이 첨가되어 있다.

다음 화학중합형은 단량체 용액(열중합형과 같으며 activator로서 amine compound가 추가)과 중합체 분말(열중합형 레진과 동일)로 구성된다¹⁵⁻¹⁸.

임상시 이들 분말과 용액의 체적비는 3:1이며 분말의 양이 증가하면: 경화반응의 촉진, 중합수축의 감소를 가져오며, 반대로 액의 양이 너무 적으면 분말을 충분히 적시지 못하므로 최종 성질이 나빠진다.

그리고 이들의 반응은 4단계로 나타나는데 제1단계(sandy stage)는 단량체 용액이 분말을

표 5. 기존 제품과 C.S. 함유 제품간의 유의성

	Mean±S.D	95% 신뢰구간	t	p
기존 제품 VS 7% 함유	-0.1983±6.0857	-6.5849±6.1882	-0.080	0.939
기존 제품 VS 12% 함유	-0.1583±4.3253	-4.6975±4.3808	-0.090	0.932
기존 제품 VS 20% 함유	-2.7367±6.1440	-9.1844±3.7110	-1.091	0.325

적신 상태로 적은 모래와 같고, 제2단계(stringy stage)는 분말이 단량체에 녹아나는 상태로 찢어진다. 제3단계(dough stage)는 단량체에 녹은 분말과 녹지 않은 분말이 섞여 있는 상태, 즉 반죽상태이며 제4단계(rubbery stage)는 단량체가 분말 내부 깊숙이 침투하여 없어진 것처럼 보이는 상태이다.

보통 제3단계에서 주형에 채운다¹⁹⁾.

그 밖에 Modified denture base resin의 종류는 내충격성 레진, 친수성 레진, 접착성 레진, 4-META 레진 등이 있다.

먼저 내충격성 레진은 종래의 의치상용 레진에 styrene-butadiene계 고무를 첨가하여 내충격성을 향상시킨 레진으로 반응시간이 빠르므로 신속한 조작이 필요하다. 중합방법은 저온(60°C)에서 장시간(24시간) 중합법이다.

다음으로는 친수성 레진인데 구강점막과의 친화성 및 유지력 증가를 목적으로 친수성 레진을 분말 성분에 공중합체로 첨가하며[HEMA (Hydroxyethyl methacrylate)-EGDMA(Ethylene glycol dimethacrylate)] 물이나 타액을 흡수하여 팽창이 일어나며 물질의 부착, 변색이 잘 일어난다.

접착성 레진은 금속과의 결합력이 큰 레진으로 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride (4-META)를 첨가한다.

또한 의치상용 레진의 기술적 고려사항은 수축인데 중합수축은 다음 4가지로 구별된다.

먼저, 화학반응(중합)에 의한 중합수축인데 methyl methacrylate monomer의 밀도는 0.94 gm/cm³이고 poly methyl methacrylate의 밀도는 1.198 gm/cm³이다. 따라서 21%의 volumetric shrinkage가 반드시 일어날 수밖에 없다. 가능한 많은 양의 polymer 분말을 이용하여 중합수축을 줄일 수 있다.

분말/액 비의 혼수비는 부피비로 3:1로 체

적수축은 약 8% 발생한다.

다음은 냉각수축인데, 의치상이 중합온도(100°C)에서부터 실온으로 냉각될 때 일어나는 열팽창계수에 의존한 냉각수축으로 유리전이온도(약 75°C) 이상에서는 주형재의 수축에 의존하여 형태가 변화하나 그 이하의 온도부터는 모형과 관계없이 수축이 발생한다. 의치상용 레진의 열팽창계수는 $81 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 로 레진의 양이 많은 부분(두꺼운 부분)에서 수축량이 두드러진다.

세 번째 구강내에서의 팽창으로 구강내에서 레진이 물을 흡수하여 팽창을 일으킴으로써 중합수축의 일부를 보상한다. 마지막은 레진에 따른 의치제작과정에서의 수축량으로 주입성형법 polystyrene resin이 가장 크며, 일반 열중합형 PMMA 레진이 다음이고, 유동성 자가중합레진이 가장 적다.

다음은 구강보건학적으로 아주 중요한 미반응 잔류 단량체에 의한 allergy 반응이 있으며 레진 표면의 기포는 곰팡이의 서식처를 제공하므로 기포, 흡수성, 용해성, 물리·화학적 성질은 아주 중요하다.

따라서 기존의 연구에 따르면 키토산의 항균성과 치과용 레진의 계속적인 개발이 있어 왔으며 키토산을 이용하기도 했다. 그러나 키토산의 이용은 단순 코팅과 물리적 결합 뿐이었으며 화학적 결합은 불가능했다. 이는 키토산과 M.M.A(methacrylate)의 분자량과 동일한 Particle화 그리고 키토산에 함유된 빙초산과 불필요한 유기물과 무기물의 분리에서의 난제 때문인 것으로 추정된다. 이는 항균성이 빙초산에 의한 것인지에 대해 연구가 부족하여 Grafting하여 실험했으며 이러한 항균성 재료임에도 불구하고 기계적 특성에 대한 연구가 없기에 본 실험에서는 기존의 보건복지부의 제3급 위생을 준수하고 물리·화학적 특성을 해치지 않는,

박테리아에 저항할 수 있는 고분자를 개발하고자 하였다.

5. 결 론

본 실험은 치과용 의치상 레진의 항균성을 실험하였고, 이 항균성 레진의 물리·화학적 특성을 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 세균침착 양상에서 기존 제품은 다양한 분포를 보였고 C.S 함유 제품은 억제대가 나타났다.
2. C.S 함유 제품 중 7%, 12%, 20% 모두 Scotchbond multi-purpose와 GLUMA bonding system에서 비슷한 크기의 세균증식 억제대가 나타났고 기존 제품에서는 미약한 크기의 세균증식 억제대가 나타났다.
3. 물리적 특성도 변화가 다음과 같이 나타났다.

기존의 제품과 C.S 함유 제품 모든 상호간에 유의성이 없었다. 따라서 압축력은 기존 제품의 $\text{mean} \pm \text{S.D.}$ 가 27.4083 ± 1.7397 이었고, C.S. 함유 20%에서 유사한 27.5600 ± 2.1976 이 나타났다.

또한 인장력도 기존의 제품과 C.S 함유 제품 간에 유의성이 없었다. 인장력은 기존 제품의 $\text{mean} \pm \text{S.D.}$ 가 114.5600 ± 3.8916 이었고 C.S. 함유 7%, 12%, 20%에서 모두 차이가 없음을 보여주었다.

참고문헌

1. 이상훈. 키토산의 항균효과. 서울산업대학교 산업대학원 공학석사학위논문. 2003.2
2. 김오영. Dimethacrylate계 희석제를 사용한 가시광선 중합형의 교분자계 치과용

레진의 물성에 관한 연구. 단국대학교 공과대학 공학부 고분자공학. 2003.

3. 미국 보건부 독성학과의 보고서 "Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine(F)." 1991, 12
4. J.B 번도크 박사, 1969년의 퀘벡 정부 불소화 조사 보고서, 1974.
5. 필립 서튼(Philip Sutton), 복합레진 개선에 관한 보고서, 1985.
6. Theilade E. Budtz-Jorensen E., Predominant cultivable microflora of plaque on removable dentures in patients with denture-induced stomatitis, Arch Oral Biol 28, 675-80, 1983.
7. Sanger JR, Sheth NK, Franson TR. Adherence of microorganisms to breast prosthesis, an in vitro study. Ann Plast Surg 22. 337-41, 1989.
8. Hans FM, Hendrik KF, Candida, Veretations on silicone voice prosthesis., Arch Otolaryngol Head Neck Surg 112, 21-25, 1986.
9. minagi S, Miyake Y, Inagaki K, Tsuru H., Hydrophobic interaction in Candida albicans and Candida tropicakis adherence to various denture base resin materials. Infact. Immun., Jan : 11-14, 1985.
10. Boue D, Armau E, Tiraby G., A bacteriological Study of rampant caries in children., J Denr Res, 66(1):23-28. 1987.
11. 김문현. 석사학위논문, 불소함유 치면 열구 전색제의 효과에 관한 연구, 전북대학교 석사학위논문, 1995. 2.
12. 허선. 석사학위논문, 불소함유여부에 따른 치면열구전색제의 전단결합강도에 관한

- 실험적 연구. 전북대학교 석사학위논문, 1996. 2.
13. Mc Cabe, J.F., Developments in composite resins, Br. Dent. J., 157, 440, 1984. 2., Rose, E.E., Joginder, L., and Green. R.: Effect of peroxide, amine and hydroquinone in varying concentrations on the polymerization rate of polymethylmethacrylate slurries, J.A.D.A., 56:375,1958.
 14. 김성균. 의치상 레진의 세포독성에 관한 연구. 서울대학교 치의학과 치과보철학 박사학위논문. 2001.
 15. 이승익. 우치법랑질의 레이저 및 산부식 처리 후 결합강도에 관한 실험적 연구. 전북대학교 석사학위논문, 1996. 2.
 16. 백남규. 법랑질 복합레진 수복시 접착부의 피로파괴에 관한 실험적 연구. 1993. 8. 전북대학교 박사학위 논문, 1993. 8.
 17. 김미경. 상아질 표면처리 후 복합레진 수복시 치료 파괴에 관한 연구, 전북대학교 박사학위논문, 1994. 8.
 18. 권선자. 불소적용시 법랑질과 상아질에서 불화칼슘형성의 차이에 관한 실험적 연구. 전북대학교 박사학위논문, 1997. 8.
 19. 김철위. 구치용 콤포짓트의 응용 및 평가, 대한치과의사협회지, 8:663, 1986.
 20. 김재문. 고분자화학, 동명사, 1986.

Abstract

A Study on the Antibiosis and Physical & Mechanical Characteristics of Dental Resin

Ju-Won Kim, Sung-Suk Choi¹

Department of Dental Hygiene, Sorabal College,

¹Graduate School of Public Health Kyungpook National University

Key words: dental resin, antibiosis, physical and mechanical characteristics

A series of experiments were conducted on dental denture base resins for their antibiosis. They were also compared in terms of physical and mechanical characteristics, which led to the following results:

1. As for bacterial deposition, the old products showed a wide range of distribution, while those products containing C. S. had restraints.
2. Among the products containing C. S., those ones of 7, 12 and 20% all had restraints of similar size to stop further bacterial growth. In the meanwhile, the old products had only small-size restraints for bacterial growth.
3. The following changes were observed in the aspect physical characteristics:

There were no significance between the old products and the C. S. products. Thus, as for compressive force, the average $\pm$ standard deviation of the old products was 27.4083 ± 1.7397 , and those C. S. products of 20% showed the similar 27.5600 ± 1.976 . In addition, there were no significance between the old products and those ones containing C. S. in terms of tensile force. The tensile force of the old products was 114.5600 ± 8.916 in average $\pm$ standard deviation, while there was no differences among the C. S. products of 7, 12, and 20% in that matter.