

수종의 실란처리 유리섬유를 첨가한 의치상용 레진의 강도변화 및 마모전·후 표면성상분석

서울대학교 대학원 치의학과 치과보철학교실

이상일 · 김창희 · 임영준 · 김명주 · 윤석대

I. 서 론

폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA) 레진은 의료용으로 널리 사용되는 재료로, 치의학 분야에서는 의치상용 레진으로 의학 분야에서는 골접착제로 광범위하게 사용되고 있다. 1940년대 이후 기존의 의치용 에보나이트 레진을 대체하여 현재까지도 전세계적으로 사용되고 있는 PMMA 레진은 모든 면에서 만족스러운 것은 아니다.¹ 심미성, 조작성, 가격 및 무게 등 우수한 특성을 보이고 있으나 체적 안정성, 강도, 중합시 열 발생, 미반응 잔류 단량체의 유출 등 아직 많은 부분에서 개선이 필요한 실정이다.²

따라서 충격강도와 파절강도 향상, 중합시 수축율과 열 발생 감소 등을 통한 PMMA 레진의 물성을 개선하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다.^{3-5,22} 특히 강도를 향상시키기 위해 금속 보강재, 유리 섬유(glass fiber), 폴리에틸렌(polyethylene) 섬유, 아라미드(aramid) 섬유 및 탄소(carbon) 섬유 등 다양한 첨가물을 이용한 연구가 보고되었다. 그러나 탄소 섬유의 첨가는 심미성을 감소할 수 있는 문제가 있고,⁶⁻⁸ 아라미드 섬유를 첨가하면 심미적 문제뿐만 아니라 연마에도 어려움이 있으며,^{9,10} 금속 보강재의 경우는 레진 기질과의 결합력과 응력집중이 문제가 될 수 있다.¹¹ 최근에는 폴리에틸렌 섬유와 유리 섬유 첨가에 대해 다양한 연구가 진행되고 있다.¹²⁻¹⁶

유리 섬유는 투명한 특성을 가지고 있으며 레진에

첨가할 경우 우수한 심미성을 유지할 수 있을 뿐 아니라 인장 강도도 매우 우수하여 집중적인 연구 대상이 되어 왔다.¹⁷⁻²³ 유리 섬유는 장섬유나 단섬유, 천모양 또는 레진 기질로 미리 코팅된 형태 등 다양한 형태로 사용이 가능하여 현재 고정성 국소의치 분야에 이용되고 있다. 그러나 유리 섬유를 의치상 레진에 직접 적용하기에는 많은 문제가 있다. 우선 유리 섬유와 레진 기질간에 화학적 결합을 하지 않으므로 적절한 결합제를 이용하여 이들을 결합시켜야 한다는 점을 들 수 있다. 유리 섬유는 서로 응집하려는 특성이 있기 때문에 유리 섬유를 레진 기질 내에 균일하게 분산시키는 것도 해결해야 할 과제이다. 뿐만 아니라 유리 섬유를 첨가하면 점주도가 떨어지므로 단량체를 부가적으로 첨가해야 하는 문제가 있다. 유리 섬유가 적절히 적셔지지 않았을 경우 기포가 기질 내에 함입되면 오히려 강도가 약화되는 작용을 하게 된다고 보고되었다.²⁵ 또한 유리 섬유를 레진 기질 내에 적절한 방향과 적절한 위치로 함입시키는 것도 어려운 점이다.

이런 문제점의 해결을 위해서, 유리섬유를 레진 기질 내에 분산시킬 때 유리 섬유 표면에 계면 결합제를 도포하면 기포의 발생을 감소시키고 기질과 화학적 결합을 유도하여 강도를 향상시킬 수 있다고 알려져 왔다.²⁴⁻³² 이런 용도로 사용되는 계면 활성제로는 실란(silane) 또는 티타네이트(titanate)가 대표적이다. 실란은 공업분야에서 계면 활성제 등으로 널리 쓰이고 있는 물질로 기본적으로 SiH_4 의 구조를

가지고 있으며 결과지에 따라 다양한 종류가 사용되고 있다. 실란의 일종인 MPS(methacryloxypropyl trimethoxy silane)와 APS(aminopropyl triethoxy silane)를 이용한 실험에서 유리 섬유와 레진 기질간의 결합력이 증가가 입증되었으며, MPS의 처리방법에 따라 결합력 증가효과가 달라진다는 연구도 시행되었다.^{24,25} 그러나 가장 많이 사용되고 있는 MPS가 다른 실란과 비교하여 어느 정도 결합을 증진시킬 수 있는지, 그리고 최적의 효과를 얻을 수 있는 농도는 어느 정도인지에 대한 연구는 아직 부족한 실정이다. 최근에는 실란과 레진 기질을 미리 결합시킨 공중합체 (copolymer)에 대한 연구도 이루어지고 있다.^{29,30}

본 연구에서는 유리섬유 자체가 강도에 미치는 영향을 평가하기 위해 표면의 실란을 제거한 상태에서 유리 섬유와 레진 기질간의 결합 효과를 측정하였으며, 3종의 실란을 사용하여 각각의 실란이 유리 섬유와 레진간의 결합에 주는 영향을 비교하였다.

II. 연구재료 및 방법

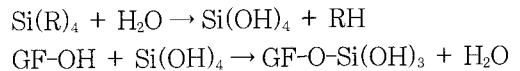
1. 유리 섬유의 표면처리

본 실험에 사용된 재료는 길이 3mm, 두께 10 μ m의 유리섬유(Chopped strand, Hankuk fiber Co., Milyang, Korea)로 약 100여 개가 한다발로 부착되어 있는 형태였다. 유리섬유는 제조사에 의해 표면처리가 되어 있는 상태였으므로 표면처리를 제거한 후 실란의 표면처리 효과를 실험하였다. 표면처리를 제거하기 위해 에틸렌으로 24 시간 동안 용해시킨 후 상온에서 2일간 건조하고 500 $^{\circ}$ C에서 5시간 동안 열처리를 시행하였다.²⁸ 표면처리를 하기 위하여 3종의 실란(Sila-ace, Chisso chemical, Tokyo, Japan)이 사용되었으며 화학명은 아래와 같다(Table I).

Table I. The silanes used in this experiment

Product name	Chemical name
MPS (S-710)	Methacryloxypropyl trimethoxy silane
EPS (S-510)	3-glycidoxypyl trimethoxy(epoxy) silane
APS (S-330)	Aminopropyl triethoxy silane

실란은 증류수에 0.2 wt%로 희석한 후 유리섬유와 작용하도록 하였다. 실란은 산성 환경에서 가수분해되어 silanol을 형성하므로 초산(acetic acid)을 이용해 100ml 증류수의 pH를 3.5로 조절하고 실란이 30분간 가수분해되도록 하였다. 유리 섬유 제조사에서 시행한 표면 코팅을 제거한 유리섬유 7g을 1분간 실란 용액속에 침적시켜 표면에 실란 처리를 시행하였다. 표면 재처리 후 수분을 제거하고 증류수 100ml로 다시 1분간 세척하였고, 유리 섬유의 수분을 제거한 다음 105 $^{\circ}$ C에서 30분간 열처리를 시행하여 표면 반응을 촉진시켰다. 열처리 후에 유리섬유는 상온에서 2일간 건조되었다. Silanol의 OH(hydroxyl)기와 유리섬유 표면의 OH(hydroxyl)기가 축합반응을 일으켜 부산물로 H₂O가 생성되면서 결합이 진행되는데, 화학식은 다음과 같다.



2. 시편 제작

3종의 실란으로 처리된 유리 섬유는 치과용 열중합형 폴리메틸메타크릴레이트 레진(Vertex RS, Vertex Dental B.V., Zeist, Netherlands)과 혼합한 다음 열중합 하였다. 대조군으로는 실란 처리되지 않은 유리 섬유가 사용되었다. 실험군은 마모 시험을 시행하지 않은 4개의 실험군과 마모시험을 시행한 4개의 실험군 등 모두 8개의 실험군으로 하였으며 각 군당 8개의 시편을 사용하였다(Table II).

실험군 1에서는 제조사에서 시행한 표면처리를 제거한 유리 섬유를 첨가해 PMMA 레진과의 복합체를 제작하였다. 기존의 표면처리를 최소화한 상황에서 유리 섬유 자체와 PMMA 레진과의 결합력이 강도에 주는 영향을 평가하였다. 실험군 2, 3, 4에서는 표면처리 제거 후 실란처리된 유리섬유를 첨가하여 PMMA 레진과 복합체를 제조하였는데, 실험군 2에서는 MPS로 표면처리한 유리 섬유를 첨가하였고, 실험군 3에서는 EPS로, 실험군 4에서는 APS로 처리한 유리 섬유를 첨가하여 복합체를 제조하였다.

PMMA 분말에 실란 코팅처리한 유리 섬유를 무게비로 9% 첨가한 다음 혼합기를 이용하여 균일하게

Table II. Experimental groups used in this study

Group	Glass fiber treatment	Abrasion test
1 (control)	Desized glass fiber	Before abrasion test
2	MPS coated glass fiber	Before abrasion test
3	EPS coated glass fiber	Before abrasion test
4	APS coated glass fiber	Before abrasion test
5	Desized glass fiber	After abrasion test
6	MPS coated glass fiber	After abrasion test
7	EPS coated glass fiber	After abrasion test
8	APS coated glass fiber	After abrasion test

혼합하였다. 혼합과정에서 유리 섬유가 손상되지 않도록 주의하였다. 혼합기에서 10초간 혼합한 후 PMMA 용액(monomer)을 첨가하였다. 제조자의 설명서에 따라 단량체(monomer)를 첨가하는 경우에 첨가한 유리 섬유 때문에 조작성이 감소할 수 있으므로 P/L ratio를 2:1로 하여 단량체를 일정량 더 첨가하였다. 혼합 후 15분 경과한 다음 초기병상기(initial packing time)가 되었을 때 금속몰드(60 mm × 10 mm × 3.3 mm)에 packing하였고, 3기압까지 압축한 후 끓는 물에서 20분간 중합하였다. 중합이 완료되면 서서히 냉각 시킨 후 레진 시편을 분리하여 500번과 1200번 사포로 습윤 연마(wetting grinding)한 후 2일간 증류수에 침적시켰다.

3. 굴곡강도와 탄성계수 측정

만능 강도 시험기(Instron model 4466, Instron, Massachusetts, U.S.A)를 이용하여 3점 굽힘시험법으로 굴곡강도를 측정하였다. 지그(zig) 사이의 간격은 50 mm로 하였고, crosshead speed는 5 mm/min로 하였으며, 시편의 두께는 전자식 마이크로미터(Digimatic outside micrometer, Mitutoyo, Kawasaki, Japan)로 측정하였다. 시편의 굴곡강도(S)와 탄성계수(E)는 다음의 식을 이용하여 계산하였다.³⁶

$$S = 3PL / 2bd^2 \quad (P\text{-최대 응력,}$$

$$L\text{-지그 사이의 거리,}$$

$$b\text{-시편의 폭, } d\text{-시편의 두께)}$$

$$E = PL^3 / 4\delta bd^3 \quad (\delta\text{-변형된 양)}$$

4. 마모 시험 및 표면조도(R_a) 측정

강도 시험 후 마모실험을 시행하기 위해 실험군 1, 2, 3, 4에서 길이 10 mm, 폭 10 mm, 두께 3.3 mm의 형태로 시편을 준비하여 실험군 5, 6, 7, 8이라고 명명하였다.

각 실험군에서 선택한 총 8개의 시편을 대상으로 마모시험 전과 후에 표면조도 측정기(Form Talysurf plus, Taylor Hopson Ltd., Leicester, England)를 이용하여 표면 거칠기를 각 10회 측정하였다. 측정 길이를 2.5 mm로 하여 R_a (average roughness)값을 측정하였으며, 마모 시험후에 표면 거칠기를 측정하는 경우는 마모방향에 직각으로 표면 거칠기를 측정해서 최대값을 얻을 수 있도록 하였다.

좌우 왕복운동을 하는 실험장치(The 858 Mini Bionix II Test System, MTS System Co., Minnesota, USA)를 사용하여 마모를 시행하였으며 칫솔모가 2 mm 깊이에서 11 mm 만큼 1 Hz의 속도로 왕복운동을 하도록 설정하였다. 칫솔은 오랄비 60(Oral B, Gillette, Massachusetts, USA)을 사용하여 생리적 식염수액 내에서 마모시험을 시행하였다. 왕복운동은 3년 사용을 가정하여 3만번 시행하였다.^{33,34}

5. 주사전자 현미경 관찰

마모실험 전과 후의 각 시편은 주사전자 현미경(JSM 840A, Jeol Ltd., Tokyo, Japan)을 이용하여 100배로 시편의 표면 성상을 관찰하였다.

6. 통계 분석

4개 실험군 시편의 굴곡강도와 탄성계수 및 8개 실험군의 표면조도를 비교하기 위해 one way ANOVA를 시행하였다. 유의한 차이를 보인 경우 사후검정으로 Duncan's multiple comparison test를 시행하여 실험군 간의 유의한 차이를 분석하였다.

III. 결 과

1. 굴곡강도와 탄성계수 측정

시편의 굴곡강도를 측정한 결과 실란 처리하지 않은 유리 섬유를 첨가한 실험군 1의 굴곡강도는 110 MPa를 보였으며, 유리 섬유를 EPS로 표면처리한 실험군 3의 굴곡강도는 92 MPa로 실험군 1보다 유의하게 낮은 값을 보였다($p < 0.05$). 유리 섬유를 MPS와 APS로 처리한 실험군 2와 4의 굴곡강도는 각각 124 MPa로 유의하게 증가하였다(Fig. 1). 즉, MPS와 APS는 유리 섬유와 레진기질간의 결합강도를 증가시켰으며, EPS는 오히려 결합강도를 약화시켰다(Table III).

탄성계수 측정결과 실험군 1은 2,263 MPa로 가장 낮은 값을 보였다. 실험군 3에서 굴곡강도는 유의하게 낮은 값을 보였지만, 탄성계수는 2,915 MPa로 통계적으로 유의하게 높은 값을 보였다. 실험군 2와 4는 강도뿐 아니라 탄성계수도 3,491 MPa와 3,963 MPa로 높은 값을 보였다(Table IV). 특히 실험군 4

의 탄성계수는 표면처리가 제거된 시편 보다 약 2 배로 가장 높은 값을 보였다(Fig. 2).

2. 표면 거칠기

마모시험 전과 마모시험 후의 시편의 표면 거칠기 (R_a)를 모두 측정한 결과 실험군 5만 통계적으로 유의성 있게 큰 값을 보였다(Fig. 3). 즉, 표면을 실란

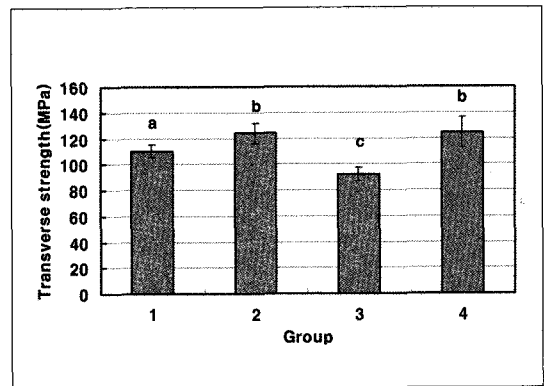


Fig. 1. Transverse strength of experimental groups (Group 1 - PMMA resin and desized glass fiber complex, Group 2 - PMMA resin and MPS treated glass fiber complex, Group 3- PMMA resin and EPS treated glass fiber complex, Group 4 - PMMA resin and APS treated glass fiber complex).

* Statistical significances were tested by one way ANOVA and Duncan's multiple comparison test.

** The same letters indicate non-significant difference between groups.

Table III. Transverse strength of group1-4

Group	N	Transverse strength (Mean ± S.D.)	P value ¹⁾	D ²⁾
1	8	110.25 ± 4.71	< 0.01	a
2	8	123.91 ± 7.73		b
3	8	91.86 ± 5.32		c
4	8	123.94 ± 12.07		b

¹⁾ Statistical significances were tested by one way ANOVA

²⁾ The same letters indicate non-significant difference between groups based on Duncan's multiple comparison test

* Group 1 - PMMA resin and desized glass fiber complex, Group 2 - PMMA resin and MPS treated glass fiber complex, Group 3 - PMMA resin and EPS treated glass fiber complex, Group 4 - PMMA resin and APS treated glass fiber complex

Table IV. Young's modulus of group1-4

Group	N	Young's modulus (Mean ± S.D.)	P value ¹⁾	D ²⁾
1	8	2263.38 ± 359.57	< 0.01	a
2	8	3490.38 ± 230.79		b
3	8	2914.88 ± 164.84		c
4	8	3962.25 ± 549.72		d

¹⁾ Statistical significances were tested by one way ANOVA

²⁾ The same letters indicate non-significant difference between groups based on Duncan's multiple comparison test

* Group 1 - PMMA resin and desized glass fiber complex, Group 2 - PMMA resin and MPS treated glass fiber complex, Group 3 - PMMA resin and EPS treated glass fiber complex, Group 4 - PMMA resin and APS treated glass fiber complex

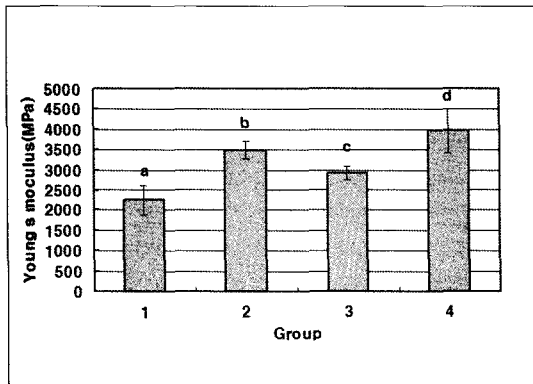


Fig. 2. Young's modulus of experimental groups (Group 1 - PMMA resin and desized glass fiber complex, Group 2 - PMMA resin and MPS treated glass fiber complex, Group 3 - PMMA resin and EPS treated glass fiber complex, Group 4 - PMMA resin and APS treated glass fiber complex).

* Statistical significances were tested by one way ANOVA and Duncan's multiple comparison test.

** The same letters indicate non-significant difference between groups.

으로 처리하지 않은 유리섬유를 첨가한 시편을 마모 시킨 결과 마모 전에 비하여 표면 거칠기(Ra)가 0.204에서 0.760으로 매우 증가된 양상을 보였다. 실란으로 유리 섬유 표면을 처리한 다른 실험군은 마모 전과 후에 거칠기의 증가는 보이지 않았다. 실험군 2의 Ra값은 마모 전 0.144에서 마모 후 0.095로(실험군 6), 실험군 3의 Ra값은 마모 전 0.282에서 마모 후 0.267으로(실험군 7), 실험군 4의 Ra값은 마

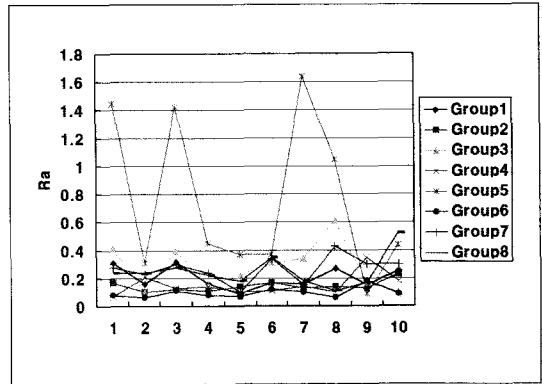


Fig. 3. Roughness value(Ra) of test specimens.

모 전 0.153에서 마모 후 0.269으로(실험군 8) 통계적으로 유의한 변화는 없었다(Table V).

3. 전자현미경 소견

시편의 표면을 100배 확대하여 관찰한 결과 표면 조도 측정 결과와는 다소 차이를 보였다. 실란 처리하지 않은 실험군의 경우 표면 조도에서는 마모 후에 거친 양상을 보였지만(실험군 5), 전자현미경 상에서는 실험군 1, 실험군 3 및 실험군 5에서 거친 양상을 나타내었다. 실란 처리를 시행하지 않은 경우와 EPS로 처리한 경우에 유리섬유가 빠져나가 생긴 함몰이 여러 곳에서 관찰되어 거칠기가 증가하였고, MPS 또는 APS로 처리한 시편의 표면은 마모 전과 후에 큰 차이 없이 평활한 면을 보였다(Fig. 4 and

Table V. Surface roughness of experimental groups

Group	N	Ra (Mean \pm S.D.)	P value ¹⁾	D ²⁾
1	10	0.204 \pm 0.077	< 0.01	a
2	10	0.144 \pm 0.038		a
3	10	0.282 \pm 0.163		a
4	10	0.153 \pm 0.080		a
5	10	0.760 \pm 0.571		b
6	10	0.095 \pm 0.036		a
7	10	0.267 \pm 0.094		a
8	10	0.249 \pm 0.116		a

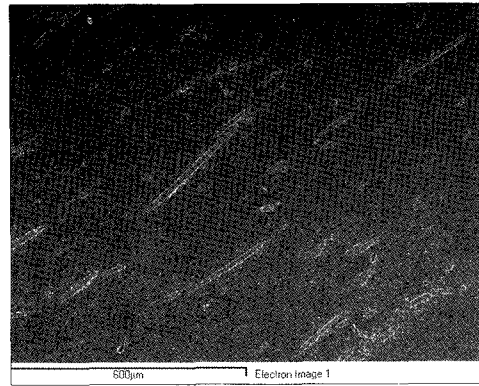
¹⁾ Statistical significances were tested by one way ANOVA

²⁾ The same letters indicate non-significant difference between groups based on Duncan's multiple comparison test

* Group 1 - PMMA resin and desized glass fiber complex, Group 2 - PMMA resin and MPS treated glass fiber complex, Group 3 - PMMA resin and EPS treated glass fiber complex, Group 4 - PMMA resin and APS treated glass fiber complex



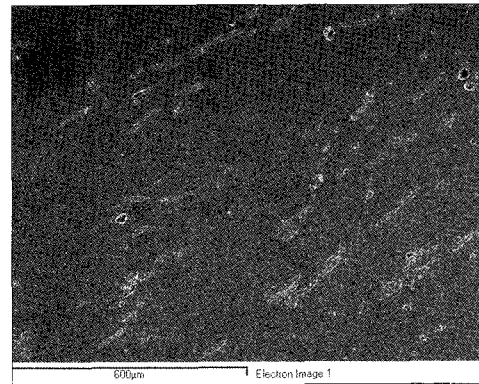
(a) Group 1 (PMMA resin and desized glass fiber complex)



(b) Group 2 (PMMA resin and MPS treated glass fiber complex)

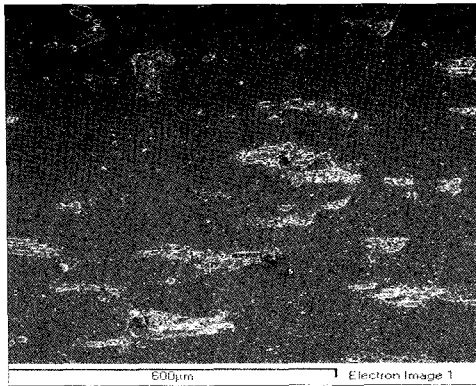


(c) Group 3 (PMMA resin and EPS treated glass fiber complex)

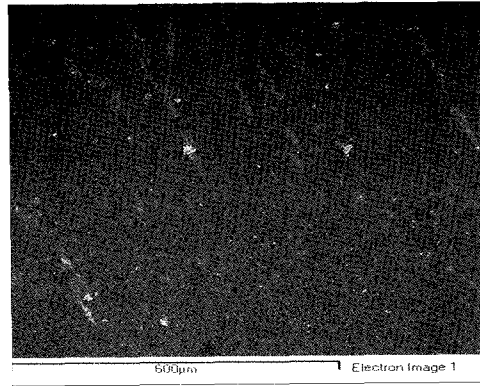


(d) Group 4 (PMMA resin and APS treated glass fiber complex).

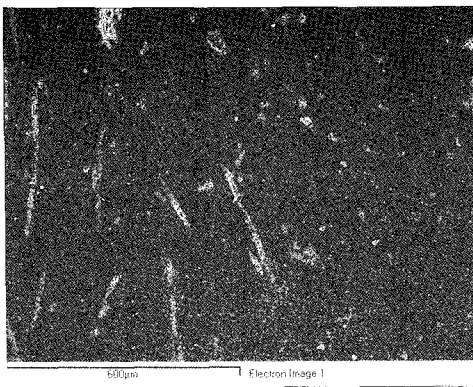
Fig. 4. SEM images in each group before abrasion test.



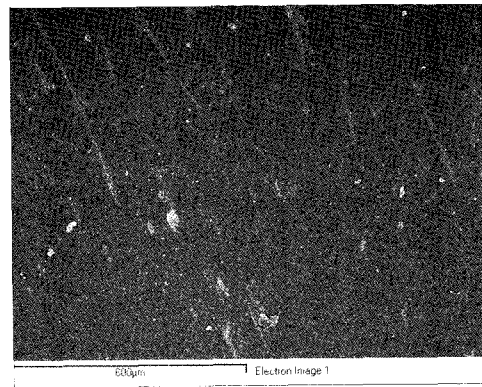
(a) Group 5 (PMMA resin and desized glass fiber complex after abrasion test)



(b) Group 6 (PMMA resin and MPS treated glass fiber complex after abrasion test)



(c) Group 7 (PMMA resin and EPS treated glass fiber complex after abrasion test)



(d) Group 8 (PMMA resin and APS treated glass fiber complex after abrasion test)

Fig. 5. SEM images in each group after abrasion test.

5). 실험군 5에서는 유리섬유의 응집현상이 심한 양상을 보였다(Fig. 5 (a)).

IV. 고찰

일반적으로 유리 섬유는 레진 기질과의 결합력을 증진시키기 위하여 표면에 다양한 실란과 레진이 얇게 도포된 상태로 생산되기 때문에 특정한 실란이 주는 결합력 증가효과를 평가하기 위해서는 생산과정에서 처리한 유리 섬유 표면의 코팅을 제거해야만 한다. 본 연구에서는 에틸렌으로 유리 섬유 표면에 처리된 코팅을 용해시키고, 500℃에서 열 처리하여 생산과정에서 처리된 표면 코팅제의 효과를 최소화

하고자 하였다.

9%의 실란이 제거된 유리섬유가 첨가된 경우 유리섬유가 없는 시편(강도 82.3MPa)에 비해 강도가 증가된 양상을 보였다(실험군 1). 이는 유리섬유 자체의 강도증가 효과가 이물질로서의 강도감소 효과를 능가했기 때문으로 보인다. 그러나, 표면처리를 제거하는 과정에서 기존의 실란이 완전히 제거되지 못했을 가능성도 배제할 수 없다. 즉, 유리 섬유와 레진간의 기계적 결합만으로도 강도를 증가시킬 수는 있으나, 과도하게 첨가되는 경우에는 유리 섬유의 젖음성 저하와 기포의 발생으로 강도가 저하되는 결과를 보였다. 이 결과는 실란 처리된 유리 섬유 첨가량이 증가하면 강도도 증가되었던 현상과는 대조

적이다.¹⁹ 즉, 젖음성과 화학적 결합이 전제가 된 상황에서만 유리섬유가 강도증가 효과를 나타낼 수 있는 것으로 생각된다.

유리 섬유가 레진과 복합체가 되어 강도를 강화시키는 기전은 여러 가지로 생각해볼 수 있다. 강도에 영향을 미치는 변수로는 레진기질 자체의 강도, 유리섬유의 강도, 유리섬유와 레진기질간의 결합력 등이 있다. 유리 섬유와 레진간의 결합은 거친 표면에 의한 마찰력과 계면 결합체를 통한 화학적 결합을 생각할 수 있는데, 본 논문에서는 계면 결합체의 하나인 실란을 이용해서 화학적 결합력을 증진시키고자 하였다.

실란이 결합제로서 작용하는 기전은 다음과 같다. 실란(SiR4)은 산성 용액에서는 수화되어 RSi(OH)_3 가 된다. 유리섬유의 표면은 OH기를 가지고 있는데 이 2개의 OH기 간에 축중합이 일어나 H_2O 부산물을 생성하면서 결합하게 된다. 즉, 유리섬유-O-SiR의 결합형태를 갖게되는 것이다. 이 때 친수성의 유리섬유 표면은 레진과 결합이 가능한 소수성의 성질로 변화하게 되며, 바깥쪽에 있는 알킬기는 레진과 결합하는데 이러한 알킬기의 종류에 따라 실란이 다르게 명명된다. 본 실험에서는 methacrylate기(MPS)와 epoxy기(EP) 및 amino기(APS)를 갖는 실란을 사용하였다.

실란을 결합제로서 사용할 경우 그 두께를 최소화해야 강도를 높일 수 있다. 실란의 농도 및 적용 시간이 과도할 경우 실란과 실란 사이에 결합이 일어나 적층 현상이 발생하게 된다. 실란이 유리섬유 표면에 여러층으로 적층되는 경우에는 실란층 사이의 결합이 약하기 때문에 실란층 내부에서 초기 파절이 일어날 수 있다. 그러므로 적절한 농도로 실란을 희석한 후 적절한 시간 동안 적용해야 실란의 과도한 적층을 막을 수 있다. 본 실험에서는 0.2% 안팎의 농도로 실란을 희석하였으며 유리 섬유와의 과도한 반응을 막기 위해 실란과 유리 섬유와의 접촉 시간을 1분으로 제한하고 증류수를 이용하여 세척하였다. 예비 실험에서 증류수로 세척을 하지 않은 경우에는 유리 섬유 표면에 실란이 과도하게 침착되어 오히려 강도를 약화시키는 결과를 보였다. 본 실험에서는 실란이 유리 섬유 표면에 침착되는 양을 최소화함으로써 최대한의 효과를 얻고자 하였다. 유리

섬유 표면의 OH기와 실란의 OH기의 축합 중합반응을 촉진하기 위해 105 °C에서 30분간 열처리를 시행한 후 완전히 건조하기 위해서 2일간 상온에서 건조하였다.

본 실험에선 MPS, APS, EP의 순으로 강도증가의 효과가 있었다. 실란 농도에 관한 예비실험에서 약 0.2%의 농도가 가장 높은 강도를 보였다. 실란이 너무 적거나 너무 과량이 경우엔 오히려 강도가 감소했다. MPS의 MMA기와 PMMA의 MMA간의 부가중합이 강도증진의 요인으로 사료된다. Epoxy기와 MMA간의 결합은 상대적으로 약한 것으로 생각된다.

실란은 유리와는 결합력이 매우 강해서 결합성 파괴(adhesive fracture) 보다는 응집성 파괴(cohesive fracture)를 야기한다. 대부분은 실란과 레진기질간의 결합이 파괴되게 된다. 이의 개선을 위해 공중합체의 연구가 진행되고 있다. 미리 실란에 레진기질을 화학적으로 결합시키고 레진과 다시 결합시키면 강도는 매우 증진된다고 보고되었다.^{29,30} 차후에 치과 분야에서도 공중합체의 연구가 필요할 것으로 사료된다.

기존의 연구에서 유리 섬유의 배열 방향을 변화시키에 따라 강도가 매우 크게 변화한다고 하였다.^{7,18,23} 즉, 힘에 수직방향으로 섬유를 배열할 때 가장 큰 강도 증가를 보인다고 하였으나 실제적으로 섬유를 적절한 방향으로 배열하는 데는 임상적으로 어려움이 있다. 그러한 문제를 해결하기 위해 woven fiber를 이용하거나 잘게 자른 섬유를 이용한 연구가 시행되었다.^{8,18-21} 본 연구에서는 잘게 자른 섬유를 이용하여 섬유가 여러 방향으로 배열되도록 하였으며, 임상에서 적용시 특별한 배려 없이 기존의 방법으로도 유리섬유를 배열할 수 있는 장점이 있다.

유리 섬유의 양을 증가시킬수록 병상 레진의 점도가 감소하였다. 또한 젖음성도 감소되어 기포가 많이 생성되었다. 의치상의 미세한 부위를 재현하기 위해서는 어느 정도 이상의 흐름성은 필수적이기 때문에 단량체의 비율을 증가시켜 흐름성이 저하되는 것을 방지하였다. 그러나 단량체를 증가시키면 잔존 단량체의 양이 증가될 수 있고, 체적안정성이 저하될 수 있으며, 더 많은 기포가 발생할 수 있다.²² 그러므로 부작용이 없는 적절한 단량체의 함량을 찾는

것이 중요하다. 본 실험에서는 제조사의 권유인 3:1의 분액비 보다 많은 2:1의 비율로 단량체를 실험군마다 동일하게 첨가하였다.

유리 섬유는 흡입되거나 피부에 함입되어 부작용을 일으킬 수 있다. 유리 섬유는 매우 짧고 가늘고 가볍기 때문에 관리하기 쉽지 않다. 특히 짧게 자른 유리 섬유를 사용시에는 공기중에 떠다닐 수 있기 때문에 흡입가능성이 높지만 석면처럼 발암성이 있지는 않다.³⁵ 기존의 방식대로 유리섬유가 첨가된 레진 미중합체를 조작하는 과정에서 유리섬유에 상처를 입을 수 있다.

치과 수복용 콤포지트 레진 분야에서 많이 사용되고 있는 실란은 제조사에서 제공한 안전성 보고서(material safety data sheet)를 참고하면 생체 위해 가능성은 갖고 있으므로 인체에 미치는 영향에 대한 추가적 연구가 이루어져야 할 것으로 보인다.

표면조도 실험의 결과와 전자현미경상에서의 결과가 다소 다른 점은 유리 섬유의 응집현상으로 설명할 수 있다. 대부분의 유리섬유는 골고루 분산되어 있는 양상을 보이지만 간혹 뭉쳐있는 경우 레진기질과의 결합이 저해되고 거칠기가 급격히 증가하게 된다. 전자현미경상에서 유리섬유가 응집된 부분은 특히 거친 양상을 보였다. 유리 섬유의 응집현상은 임상적용을 위해 꼭 해결되어야 하며 후속 연구가 필요하다.

V. 결 론

본 연구에서는 유리섬유를 실란으로 표면처리한 후 의치상용 레진과 혼합하여 굴곡강도와 탄성계수를 측정하였다. 강도 측정 후에는 마모시험을 시행하였고 표면조도 및 주사전자 현미경 관찰을 시행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. MPS 또는 APS로 처리한 유리 섬유를 첨가한 실험군은 실란 처리하지 않은 유리 섬유를 첨가한 실험군 보다 유의하게 높은 굴곡강도를 보였으나, EPS로 표면처리한 유리섬유를 첨가한 경우에는 유의하게 낮은 굴곡강도를 보였다($p < 0.05$).
2. 실란으로 처리한 유리 섬유를 첨가함에 따라 의치상용 레진의 탄성계수는 유의하게 증가하였다($p < 0.05$).
3. 실란 처리하지 않은 유리 섬유를 첨가한 의치상용

레진의 거칠기는 마모시험 후에 유의하게 증가하였다($p < 0.05$).

4. 실란 처리한 유리 섬유를 첨가한 의치상용 레진의 거칠기는 마모 전과 후에 유의한 차이가 없었다($p > 0.05$).

참고문헌

1. Peyton FA. History of resins in dentistry. Dent Clin North Am 1975;19:211-22.
2. Hargreaves AS. The prevalence of fractured dentures. A survey. Br Dent J 1969;126:451-5.
3. Chow TW, Cheng YY, Ladizesky NH. Polyethylene fibre reinforced poly(methylmethacrylate)-water sorption and dimensional changes during immersion. J Dent 1993;21:367-72.
4. Chai J, Takahashi Y, Hisama K, Shimizu H. Water sorption and dimensional stability of three glass fiber-reinforced composites. Int J Prosthodont 2004;17:195-9.
5. Vallitu PK. Acrylic resin-fiber composite-part 2: The effect of polymerization shrinkage of polymethyl methacrylate applied to fiber roving on transverse strength. J Prosthet Dent 1994;71:613-7.
6. Yazdanie N, Mahood M. Carbon fiber acrylic resin composite: An investigation of transverse strength. J Prosthet Dent 1985;54:543-7.
7. DeBoer J, Vermilyea SG, Brady RE. The effect of carbon fiber orientation on the fatigue resistance and bending properties of two denture resins. J Prosthet Dent 1984;51:119-21.
8. Miyairi H, Nagai M, Takayama Y. Application of carbon fiber(CF)-cloth reinforcement to upper complete denture base. Bull Tokyo Med Dent Univ 1983;30:109-17.
9. Berrong JM, Weed RM, Young JM. Fracture

- resistance of Kevlar-reinforced poly(methyl methacrylate)resin : A Preliminary Study. *Int J Prosthodont* 1990;3:391-5.
10. Mullarky RH. Aramid fiber reinforcement of acrylic appliances. *J Clin Orthod* 1985; 19:655-8.
 11. Sehajpal SB, Sood VK. Effect of metal fillers of some physical properties of acrylic resins. *J Prosthet Dent* 1989;61: 746-51.
 12. Braden M, Ladizesky NH. Denture base poly(methyl methacrylate) reinforced with ultra-high modulus polyethylene fibres. *Br Dent J* 1998;164:109-13.
 13. Ladizesky NH, Chow TW. Reinforcement of complete denture bases with continuous high performance polyethylene fibers. *J Prosthet Dent* 1992;68:934-9.
 14. Gutteridge DL. Reinforcement of poly (methyl methacrylate) with ultra-high-modulus polyethylene fibre. *J Dent* 1992; 20:50-4.
 15. Williamson DL, Boyer DB, Aquilino SA, Leary JM. Effect of polyethylene fiber reinforcement on the strength of denture base resins polymerized by microwave energy. *J Prosthet Dent* 1994;72:635-8.
 16. Gutteridge DL. The effect of including ultra-high-modulus polyethylene fibre on the impact strength of acrylic resin. *Br Dent J* 1998;164:177-80.
 17. Aydin C, Yilmaz H, Caglar A. Effect of glass fiber reinforcement on the flexural strength of different denture base resins. *Quintessence Int* 2002;33:457-63.
 18. Jang J, Han S. Mechanical properties of glass-fibre mat/PMMA functionally gradient composites. *Composites Part A* 1999; 30:1045-53.
 19. Karacaer O, Polat TN, Tezvergil A, Lassila LV, Vallittu PK. The effect of length and concentration of glass fibers on the mechanical properties of an injection- and a compression-molded denture base polymer. *J Prosthet Dent* 2003;90:385-93.
 20. Kim SH, Watts DC. The effect of reinforcement with woven E-glass fiber on the impact strength of complete dentures fabricated with high-impact acrylic resin. *J Prosthet Dent* 2004;91:24-80.
 21. Kanie T, Arikawa H, Fujii K, Ban S. Flexural properties of denture base polymers reinforced with a glass cloth-urethane polymer composite. *Dent Mater* 2004; 20:709-16.
 22. Yilmaz H, Aydin C, Caglar A, Yasar A. The effect of glass fiber reinforcement on the residual monomer content of two denture base resins. *Quintessence Int* 2003; 34:148-53.
 23. Goldberg AJ, Burstone CJ. The use of continuous fiber reinforcement in dentistry. *Dent Mater* 1992;8:197-202.
 24. Vallittu PK. Comparison of two different silane compounds used for improving adhesion between fibres and acrylic denture base material. *J Oral Rehabil* 1993; 20:533-9.
 25. Solnit GS. The effect of methyl methacrylate reinforcement with silane-treated and untreated glass fibers. *J Prosthet Dent* 1991;66:310-4.
 26. Wu HF, Dwight DW, Huff NT. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites. *Composite Sci Technol* 1997;57:975-83.
 27. Berg J, Jones FR. The role of sizing resins, coupling agents and their blends on the formation of the interphase in glass fibre composites. *Composites Part A* 1998; 29A:1261-72.

28. Lee NJ, Jang J. The use of a mixed coupling agent system to improve the performance of polypropylene-based composites reinforced with short-glass-fiber mat. *Composite Sci Technol* 1997;57:1559-69.
29. Bikiaris D, Matzinos P, Larena A, Flaris V, Panayiotou C. Use of silane agents and poly(propylene-g-maleic anhydride) copolymer as adhesion promoters in glass fiber/polypropylene composites. *J Appl Polym Sci* 2001;81:701-9.
30. Bikiaris D, Matzinos P, Prinos J, Flaris V, Larena A, Panayiotou C. Use of silanes and copolymers as adhesion promoters in glass fiber/polyethylene composites. *J Appl Polym Sci* 2001;80:2877-88.
31. Ellakwa AE, Shortall AC, Marquis PM. Influence of fiber type and wetting agent on the flexural properties of an indirect fiber reinforced composite. *J Prosthet Dent* 2002;88:485-90.
32. Debnath S, Wunder SL, McCool JI, Baran GR. Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Dent Mater* 2003;19:441-8.
33. Sexson JC, Phillips RW. Studies on the effects of abrasives on acrylic resins. *J Prosthet Dent* 1951;1:454-71.
34. Haselden CA, Hobkirk JA, Pearson GJ, Davies EH. A comparison between wear resistance of 3 type of denture resin to 3 different dentifrices. *J Oral Rehabil* 1998;25:335-9.
35. Berrigan D. Respiratory cancer and exposure to man-made vitreous fibers : a systemic review. *Am J Ind Med* 2002;42:354-62 .
36. International standard ISO 1567, ed 3. 1999(E) 02-15.

Reprint request to:

Chang-Whe Kim, D.D.S., M.S.D., Ph.D.
Department of Prosthodontics, College of Dentistry Seoul National University
28, Yonkon-Dong, Chongro-Gu, Seoul, 110-749, Korea
lsi123@dreamwiz.com

ABSTRACT

EFFECTS OF VARIOUS SILANE COUPLING AGENTS
ON THE STRENGTH AND THE SURFACE ROUGHNESS
OF GLASS FIBER-ADDED PMMA RESIN

Sang-Il Lee, D.D.S., M.S.D., Chang-Whe Kim, D.D.S., M.S.D., Ph.D.,
Young-Jun Lim, D.D.S., M.S.D., Ph.D., Myung-Joo Kim, B.Sc., D.D.S., M.S., Ph.D.,
Suk-Dae Yun, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Dept. of Prosthodontics, College of Dentistry, Seoul National University

Statements of problem: The fracture of acrylic resin dentures remains an unsolved problem. Therefore, many investigations have been performed and various approaches to strengthening acrylic resin, for example, the reinforcement of heat-cured acrylic resin using glass fibers, have been suggested over the years. Silane is important for bonding between glass fiber and resin.

Purpose: The aim of the present study was to investigate the effect of various silane on the strength of PMMA resin and roughness of resin-glass fiber complex after abrasion test.

Material and methods: 3mm glass fiber (Chopped strand, Hankuk fiber Co., Milyang, Korea) was treated with 3 kinds of silane (MPS, EPS, APS) (Sila-ace, Chisso chemical, Tokyo, Japan) and mixed with PMMA resin(Vertex RS, Vertex Dental B.V., Zeist, Netherlands). Transverse strength and Young's modulus was measured using Instron (Instron model 4466, Instron, Massachusetts, USA). After abrasion test (The 858 Mini Bionix II Test System, MTS System Co., Minnesota, USA) surface roughness was evaluated using tester (Form Talysurf plus, Taylor Hopson Ltd., Leicester, England). Examination of scanning electron microscope was also performed

Results: Within this study, the following conclusions were drawn.

1. Surface treatment of glass fiber with MPS and APS increased transverse strength of PMMA resin complex, but surface treatment with EPS decreased transverse strength of PMMA resin complex ($p < 0.05$).
2. Silane treated glass fiber increased Young's modulus of PMMA resin complex compared to desized glass fiber ($p < 0.05$).
3. Roughness increased after abrasion test in case of PMMA resin reinforced with desized glass fiber ($p < 0.05$).
4. Roughness change was not observed after abrasion test in case of PMMA resin reinforced with silane treated glass fiber ($p > 0.05$).

Key words : Glass fiber, Silane, PMMA resin, Surface roughness, Transverse strength