

승온 속도에 따른 치과용 아가 인상재의 열적 거동 Thermal Behavior of Dental Agar Impression Materials According to the Rate of Temperature Rise

김민철 · 이용근 · 김경남 · 김광만*

Min-Cheol Kim, Yong-Keun Lee, Kyoung-Nam Kim, and Kwang-Mahn Kim*

연세대학교 치과대학 치과재료학교실 및 치과재료학연구소, 두뇌 한국 21 연세치의과학사업단
Department & Research Institute of Dental Biomaterials & Bioengineering, Brain Korea 21 Project, Yonsei University College of Dentistry, Seongsanno 250, Seodaemun-Gu, Seoul 120-752, Korea
(Received May 14, 2007/Accepted May 17, 2007)

Agar-agar has been used for impression taking of prepared cavity and abutment on teeth. Their liquefaction and setting are highly dependent upon their thermal properties. Normally, liquefying and storage temperature is 100°C and 65°C, respectfully. But the heating time and temperature are dependent on the mass of materials and heating rate. The purpose of this study is to evaluate the relation between heating rate and liquefying temperature owe to support the data for using rapid heating unit, such as microwave. One commercial agar impression materials (Colloid 21, Clark Co., Japan) was selected. Differential Scanning Calorimetry Analysis was conducted to evaluate the thermal behavior using DSC (STA 409PC, Netzsch Co., Germany), employing the following experimental conditions: sample weight = 20 mg, scanning range = 30°C~300°C, heating rate = 1 °C/min, 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min and 50 °C/min. On-set and end point temperatures of endothermic area and endothermic energy per mass were recorded. It was concluded that it need higher temperature to get perfect liquefaction of agar impression materials when we use rapid heating unit ($p < 0.05$) and there is no significant difference in the total energy between tested groups ($p > 0.05$).

Key words: Agar impression materials, Thermal behavior, Differential Scanning Calorimeter(DSC), The rate of temperature rise

서 론

치과용 인상재는 치과보철 치료과정에서 없어서는 안 될 중요한 재료로서 구강내의 상태를 복제하여 음형인기를 얻는 재료이다. 치과용 인상재가 갖고 있어야 할 중요한 성질에는 사용의 편리성은 물론이고 구강조직의 정밀한 복제, 크기의 안정성, 모형재와의 친화성 등이 있다. 현재 치과에서 널리 사용되고 있는 인상재는 탄성인상재와 비탄성인상재로 나누어 볼 수 있는데, 탄성인상재가 주로 사용되고 있다. 널리 사용되는 탄성인상재로는 치과용 아가와 알지네이트와 같은 하이드로콜로이드 인상재, 폴리설파이드, 실리콘 및 폴리이싸와 같은 고무인상재가 있다.¹⁻²⁾

하이드로콜로이드 인상재는 주성분이 물이므로 친수성이 우수하다. 따라서 습윤 상태에 있는 구강 내의 인상채득에 있어서 가장 효과적인 재료라고 할 수 있다. 하이드로콜로이드 인상재 가운데 사용의 편리성이나 가격에 있어서 알지네이트 하이드로콜로이드 인상재가 우수하나 미세부 재현성 및 기타 모형의 정

확성에 있어서는 아가 하이드로콜로이드 인상재가 가장 우수하다. 하지만 아가 하이드로콜로이드 인상재는 가열하여 액화시키고 적절한 온도에서 보관할 수 있는 별도의 장비 및 냉각장치가 있는 특수한 인상용 트레이가 필요하며 여러 차례 가열하면 물성이 변하는 등 많은 문제점을 갖고 있어서 알지네이트 출현 이후에는 거의 작업용 모델의 복제 정도에만 사용되어 왔다.³⁻⁴⁾

1980년대에 들어서서 아가와 알지네이트를 함께 사용하는 아가-알지네이트 연합 인상법이 소개되면서 다시 주목을 받기 시작한 아가 하이드로콜로이드 인상재는 그 사용의 편리함과 저렴한 가격 및 인상의 정확성으로 인해 현재는 많은 치과 의사들이 임상에서 사용하고 있으나⁵⁻⁷⁾ 여전히 특별한 가열 및 보관 장치가 필요하고 액화에 소요되는 시간이 오래 걸리는 단점을 갖고 있다.

초단파(microwave)를 이용한 조리기는 초단파를 이용하여 내용물 자체 내의 분자운동을 일으켜 내용물 자체에서 발생하는 열로 가열하는 첨단화된 조리기이나 그 편리성으로 인해 최근에는 모든 가정의 주방에 설치되어 편리하게 사용하고 있으며, 심지어는 사무실이나 치과의원에서도 많이 보유하고 있는 실정이고 가격도 저렴하게 공급되고 있다. 이러한 초단파 조리

*책임연락처: kmkim@yumc.yonsei.ac.kr

기를 치과용 재료의 경화 또는 건조에 이용하는 예가 보고되고 있는데, 그 대표적인 분야는 치과용 석고와 치과용 의치상용 레진이다. 대개 치과용 석고에서는 빠른 시간 내에 모형을 건조시켜 기공작업에 속히 사용할 수 있도록 하기 위해 적용하고 있으며, 초단파 가열기를 이용하여 건조시킨 석고 모형재의 강도와 크기 안정성에 관한 연구 보고가 많다.⁸⁻¹⁰⁾ 치과용 의치상용 레진에 대한 초단파 가열기의 적용은 주로 열중합의 치상용 레진에서 열중합을 위한 가열 방식으로 사용하며, 이러한 방식으로 중합한 의치상용 레진의 특성에 관한 연구와 이때 사용할 수 있는 플라스크 용기에 대한 보고가 있다.¹¹⁻¹²⁾

아가 인상재를 치과 임상이나 기공실에서 사용하기 위해서는 가열하여 액화시켜야 하는데, 아가 하이드로콜로이드 인상재의 액화과정에 초단파 가열기를 이용한다면 별다른 특별한 장비가 필요 없고, 빠른 시간에 액화시킬 수 있으므로, 사용 안하게 될 지도 모르는 아가를 매일 아침에 미리 액화시킬 필요가 없고, 인상을 채득하기 직전에 액화시킬 수 있으므로 아가 인상재의 가장 큰 단점인 사용이 불편하다는 점을 극복할 수 있을 것이다. 그러나 일반적인 초단파 가열은 그 발열량이 크고 신속하게 가열되기 때문에 이 방법을 적용하기 위해서는 최적의 가열조건을 찾는 것이 선결과제이다. 만약에 최적 조건을 찾아 임상에 응용하게 된다면 보다 간편하고 빠르며 저렴한 가격으로 정확한 인상을 채득할 수 있는 자료를 제공하게 될 것이다. 따라서 본 연구에서는 승온 속도에 따른 아가 하이드로콜로이드 인상재의 열적 거동을 시차주사열량계를 이용하여 조사하여 보고자 한다.

연구재료 및 방법

연구재료

본 실험에 사용된 아가는 아가-알지네이트 연합 인상용 카트리지형의 아가 인상재(Colloid 21, Clark Co., Japan)였다.

연구방법

아가 인상재 약 20 mg을 취하여 시차주사열량계(STA 409PC, Netzsch Co., Germany)의 시료 팬 위에 놓고 승온 속도를 1 °C/min(1군), 2 °C/min(2군), 5 °C/min(3군), 10 °C/min(4군), 20 °C/min(5군), 50 °C/min(6군)로 하여 23°C부터 300°C까지 가열하였다. 이 측정 구간에서 흡열반응이 일어나는 시작온도와 종료온도를 측정하였고, 단위무게 당 흡열 에너지 양을 측정하였다. 또한 주성분이 물인 아가 하이드로콜로이드 인상재에서 온도 상승에 따라 물이 증발하게 되고 이에 따라 무게감량이 일어나는데, 무게감량의 경향을 보기 위하여 온도변화에 따른 질량의 변화를 관찰하였다. 각 군당 5회씩 측정하였고, Mann Whitney test와 Kruskal Wallis test를 통하여 95% 신뢰수준에서 각 군당 유의차를 분석하였다.

결 과

아가 인상재에서 승온 속도에 따라 흡열반응이 일어나는 양상은 Table 1, Figure 1과 같다.

흡열반응이 일어나기 시작하는 온도는 승온 속도에 따른 유

Table 1. On-set and final temperature of endothermic reaction according to the rate of temperature rise (°C)

	1 °C/min	2 °C/min	5 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	50 °C/min
on-set temperature	29.8	24.8	28.5	27.8	26.0	28.0
end point temperature	76.8	84.0	121.8	126.2	174.6	290

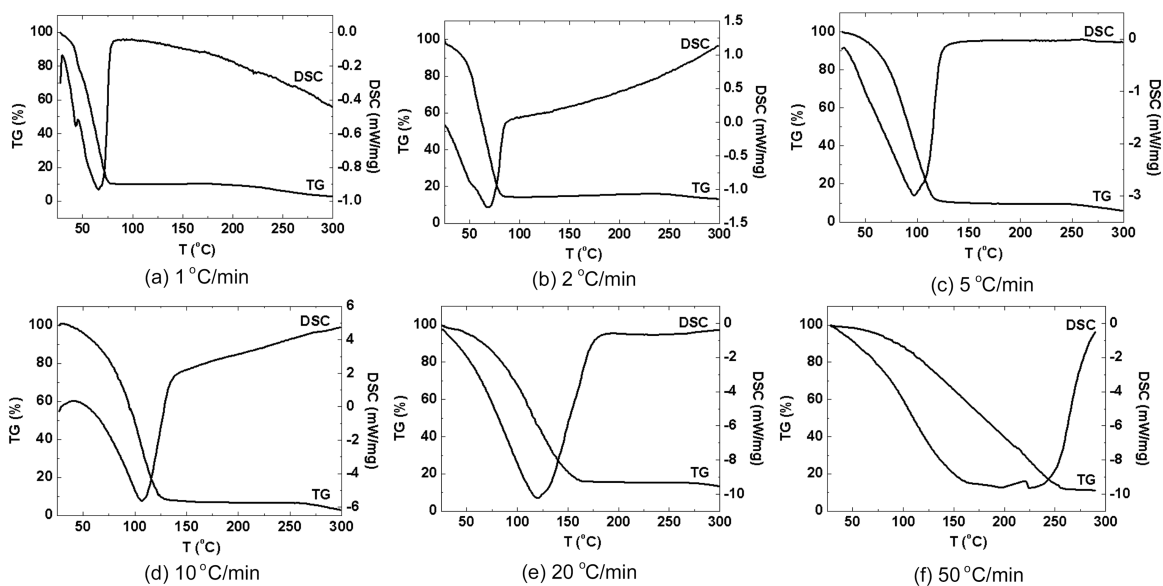


Figure 1. DSC and TG curves of agar impression materials according to the rate of temperature rise.

Table 2. Endothermic energy per unit mass according to the rate of temperature rise (J/g)

	1 °C/min	2 °C/min	5 °C/min	10 °C/min	20 °C/min	50 °C/min
energy/mass	1284	1102	1485	1279	1480	1371

의차가 없었으나($p>0.05$), 흡열반응의 종료온도는 승온 속도 증가에 따라 증가하였다($p<0.05$).

아가 인상재에서 승온 속도에 따라 단위무게 당 흡열반응에 필요한 에너지는 Table 2와 같았으며, 승온 속도에 따른 유의차가 없었다($p>0.05$).

한편 아가 인상재의 성분 가운데 물이 모두 증발하여 무게 변화가 없이 일정하게 수렴되기 시작하는 온도는 흡열 반응의 end point 온도가 증가하는 것과 같이 승온 속도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다(Figure 1).

총괄 및 고찰

치과용 아가 인상재는 과거 제 2차 세계대전 이전에는 치과에서 가장 많이 사용되던 탄성 인상재였다. 미세부 재현성이나 모형 표면의 성질이 우수하여 치과에서 가장 보편적으로 사용되었다. 1967년 미국치과 의사협회는 치과용 아가 인상재에 대한 규격을 제정하였고,¹³⁾ 국제표준협회에서는 1995년에 치과용 아가 인상재에 대한 규격을 제정하였다.¹⁴⁾ 아가 인상재의 특성에 관한 연구 역시 1970년대 초반까지 이루어져 왔으나,¹⁵⁻¹⁷⁾ 전술한 바와 같이 특수한 가열 및 보온 장비가 있어야 하고, 특수한 냉각 트레이를 필요로 하는 등 사용하기 복잡한 재료이며, 새롭게 다른 인상재들이 많이 개발됨에 따라 아가 인상재의 사용과 연구가 점차 감소하였다. 특히 제 2차 세계대전으로 아가의 최대생산국이던 일본이 생산을 중단한 이유로 대체물질로 사용이 간편한 알지네이트 인상재가 출현하게 되었고 미세부 재현성에 있어서는 그 정확도가 뛰어난 고무인상재가 출현하여 아가 인상재의 사용은 급감하였다.

아가는 바닷말의 일종인 한천으로서 치과 인상용으로 사용하는 한천의 분자량은 약 150,000 정도이다(Figure 2). 치과용 아가 인상재는 겔 구조를 형성하는 아가가 12.5 wt%를 차지하고 석고 모형재료의 친화성을 높이기 위하여 황산칼륨을 1.7

wt% 함유하고 있다. 겔의 강도를 높이기 위하여 붕사를 0.2 wt% 함유한다. 여기에 색소나 방향성분을 미량 함유하며, 나머지 약 85 wt% 이상은 물이다.

치과용 아가는 80°C~100°C 정도에서 액화되어 sol 상태를 가지며, 40°C~45°C 내외에서 경화되어 gel 상태가 되는 특성을 가지기 때문에 치과 인상용으로 사용할 수 있다. 이렇게 액화되는 온도범위와 경화되는 온도범위가 다른 것을 이력현상(hysteresis)이라고 한다.¹⁻²⁾ 고온에서는 분자의 운동이 자유로워서 아가 섬유상이 유연성을 갖는 구조 상태가 되므로 전체적으로 sol 상태를 갖게 된다. 그러나 낮은 온도에서는 분자의 운동성이 낮아지고 따라서 아가 섬유상의 운동이 제한되어 gel 상태를 갖게 된다. 치과용 아가 인상재는 구강 내 온도인 37°C 보다 높은 온도이면서 구강 조직에 위해를 주지 않을 정도의 온도인 43°C 정도에서 경화되도록 개발 되었다.

아가 인상재의 변형회복률은 99%로 우수하고 친수성이 뛰어나 구강 내 조직을 정확하게 재현할 수 있지만 겔의 강도는 낮아서 치은연하 깊은 곳의 인상을 채득할 때에는 찢김이 일어날 가능성이 높다.

무엇보다도 아가 인상재의 단점은 액화와 보관 그리고 순화시키는 과정과 이에 따른 특수한 장비가 필요하다는 것이다. 따라서 1970년대 중반부터는 거의 사용되지 않는 재료였다. 그러나 1980년대에 들어서면서 아가-알지네이트 연합인상법이 소개되었고, 가격이나 재현성이 우수하여 다시 아가인상재의 사용이 증가하였다. 이 방법은 구강 내의 중요한 부분은 아가로 인상을 채득하고 그 이외의 부분은 알지네이트를 이용하여 한번에 인상을 채득하는 방법으로 아가 인상재의 정확도와 알지네이트 인상재의 편리성을 결합한 인상 채득법이다. 이에 대한 연구로는 주로 인상의 정확도와 아가-알지네이트 간의 결합력에 관한 것으로서, 우수한 결과를 보고하고 있다.⁵⁻⁶⁾ 아가의 액화와 보관 과정도 건열 oven을 이용하면 되기 때문에 편리하지만, 그래도 사용을 대비해서 매일같이 미리 액화시켜서 보관해야 하는 단점이 있어서 인상재의 최선의 선택은 아니다.

조리기구로서 각광을 받고 있는 초단파 가열기는 사용이 간편하고 빠른 시간에 피가열체를 가열할 수 있는 장점이 있어서 모든 가정에서 주방기구로 없어서는 안 되는 위치를 차지하고 있다. 치과계에서도 특정 치과재료에 적용하고 있는데 치과용 석고와 의치상용 레진이 대표적이다. Canay 등은 석고 모형을 초단파 가열기에서 건조시킨 것과 건열 oven에서 건조시킨 것 사이에 강도에 있어서 유의한 차이가 없다고 보고한 바 있으며,⁸⁾ Luebke 등은 초단파 가열기를 이용하여 건조시킨 석고 표면의 경도를 조사하여 일반 건조한 것과의 유의차가 없음을 보고한 바 있다.⁹⁾ 한편 의치상용 레진의 중합에 있어서도 초단파 가열기를 이용한 연구가 있는데,⁹⁻¹⁰⁾ 특히 Mackinsty는 초단파 가열기에서 의치상용 레진을 중합하기 위해 사용 가능

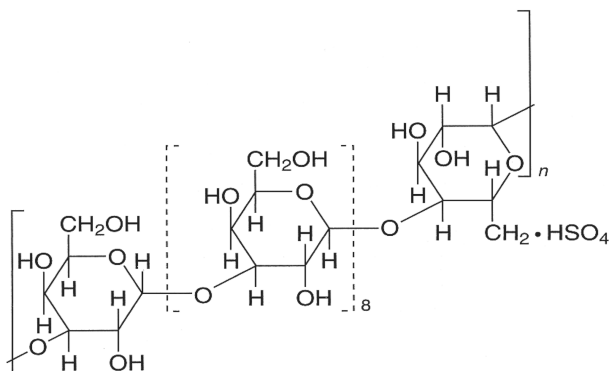


Figure 2. molecular structure of dental agar. n=about 90, or for dental grade agar a molecular weight of about 150,000.

한 특수 flask를 제안하였다. 최근에는 특수한 초단파 가열기를 이용하여 치과용 세라믹 코아용 지르코니아의 소결에도 이용하고자 하는 노력이 시작되고 있다.

이렇게 편리한 초단파 가열기를 아가 인상재의 액화에 사용하려면, 적절한 아가 인상재의 가열 조건을 미리 알고 있어야 한다. 일반적으로 가정용 초단파 가열기는 간헐적으로 초단파를 발생시키는 해동 모드가 있기는 하지만 작동 시에 발생하는 순간 열량이 크므로 이를 곧바로 아가 인상재의 액화에 적용하기에는 무리가 따른다. 적절한 가열 열량을 찾기 위해서는 아가 인상재 자체의 승온 속도에 따른 상변태 거동을 파악하는 것이 선결 조건이다.

아가 인상재가 gel상에서 sol상으로 변화되는 상변태 과정은 흡열반응이다. 따라서 시차주사열량계를 이용하여 승온 속도에 따른 흡열반응 거동을 살펴봄으로써, 적절한 승온 조건을 찾을 수 있을 것이다. 아가-알지네이트 연합 인상용 치과용 아가 인상재를 1 °C/min, 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min, 50 °C/min의 6가지 조건으로 온도를 올리면서 관찰한 결과 흡열반응이 일어나기 시작하는 on-set point 온도는 변화가 없었으나 흡열반응이 종료되는 end point 온도는 승온 속도의 증가에 따라 유의하게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다 ($p < 0.05$). 특히 5 °C/min 이상의 승온 속도에서는 end point 온도가 120 °C 이상으로 나타나 대기압에서의 물의 비등점인 100 °C를 상회함을 알 수 있었다. 전술한 바와 같이 아가 인상재 구성 성분의 대부분이 물이므로 만약 물이 증발한다면, 조성비의 변화가 일어나 아가 인상재의 최종 물성이 변화하게 되므로 어떠한 상황에서도 100°C 이상의 온도 상승은 제어해야만 한다. 물론 본 연구에서는 실험기기의 특성 상 소량의 시료만 측정할 수 있었기에 20 mg을 대상으로 하였으므로 실제 상황에서는 더 큰 차이가 발생할 것으로 예측할 수 있다. 한편 본 연구에서는 개방된 샘플 팬에서 실험을 시행하였고, 실제 연합인상용 아가는 밀폐 상태로 가열하게 되므로 물의 증발 효과는 방지할 수도 있다고도 생각할 수 있으나 캡슐 내부에서의 비등현상으로 기포 발생 가능성도 증가할 것으로 사료된다. 따라서 5 °C/min 이상의 승온 속도로 아가 인상재를 가열하면 최종 인상의 물성에 영향을 미칠 것으로 사료되었다.

결 론

치과에서 정밀한 모형 복제를 위해 사용하는 아가 인상재의 온도 상승 속도에 따른 열적 거동을 관찰하고자 시차주사열량계를 이용하여 승온 속도를 1 °C/min, 2 °C/min, 5 °C/min, 10 °C/min, 20 °C/min, 50 °C/min로 하여 23°C부터 300°C까지 가열하고, 이 측정 구간에서 흡열반응이 일어나는 시작온도와 종료온도 및 단위무게 당 흡열 에너지를 측정 결과, 흡열반응이 일어나기 시작하는 온도는 승온 속도에 따른 유의차가 없었으나 ($p > 0.05$), 흡열반응의 종료온도는 승온 속도 증가에 따

라 증가하였고 ($p < 0.05$), 단위무게 당 흡열반응에 필요한 에너지는 승온 속도에 따른 유의차가 없었다 ($p > 0.05$). 따라서 아가 인상재의 액화과정에서 승온 속도에 따라 물성의 변화가 일어날 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 연세대학교 학술연구비 지원에 의하여 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. M. Powers and R. L. Sakaguchi, *Craig's Restorative Dental Materials*; Mosby, St. Louis, Missouri, 2006.
2. K. J. Anusavice, *Phillips' Science of Dental Materials*; Saunders, St. Louis, Missouri, 2003.
3. H. Nemetz and A. H. L. Tjan, "Reversible hydrocolloid: The standard of excellence," *J. Prosthet. Dent.*, **60**, 267-270 (1988).
4. H. V. Reed, "Reversible agar agar hydrocolloid," *Quintessence Int.*, **21**, 225-229 (1990).
5. G. H. Johnson and R. G. Craig, "Accuracy and bond strength of combination agar/alginate hydrocolloid impression materials," *J. Prosthet. Dent.*, **55**, 1-6 (1986).
6. W. H. Heisler and A. H. L. Tjan, "Accuracy and bond strength of reversible with irreversible hydrocolloid impression systems: A comparative study," *J. Prosthet. Dent.*, **68**, 578-584 (1992).
7. F. G. V. Thomasz, M. P. Chong, and M. J. Tyas, "Laboratory evaluation of the reversible/irreversible hydrocolloid impression technique," *Austr. Dent. J.*, **33**, 496-500 (1988).
8. S. Canay, N. Hersek, Y. Ciftci, and K. Akca, "Comparison of diametral tensile strength of microwave and oven-dried investment materials," *J. Prosthet. Dent.*, **82**, 286-290 (1999).
9. R. J. Luebke and K. C. Chan, "Effect of microwave oven drying on surface hardness of dental gypsum products," *J. Prosthet. Dent.*, **54**, 431-435 (1985).
10. N. Tuncer, H. B. Tufekcioglu, and S. Calikocaoglu, "Investigation on the compressive strength of several gypsum products dried by microwave oven with different programs," *J. Prosthet. Dent.*, **69**, 333-339 (1993).
11. J. P. De Clerck, "Microwave polymerization of acrylic resins used in dental prostheses," *J. Prosthet. Dent.*, **57**, 650-658 (1987).
12. R. E. McKinstry and J. Zini, "How to make microwavable denture flasks," *J. Prosthet. Dent.*, **63**, 104-110 (1990).
13. American Dental Association, "American Dental Association Specification No. 11 for agar impression materials," *J. Am. Dent. Assoc.*, **74**, 1565-1573 (1967).
14. International Standard Organization, "ISO specification 1564, Dental aqueous impression materials based on agar," (1995).
15. A. A. Caputo, E. W. Collard, and J. P. Standlee, "Stress exhibition in a hydrocolloid under load," *J. Dent. Res.*, **51**, 943-949 (1972).
16. F. F. Lyon and J. N. Anderson, "Some agar duplicating materials: An evaluation of their properties," *Brit. Dent. J.*, **132**, 15-19 (1972).
17. N. J. V. Barrett and C. E. Brukl, "Compatibility of agar hydrocolloid duplicating materials with dental stones," *J. Prosthet. Dent.*, **54**, 586-591 (1985).