

복합레진의 조성 변화가 물리적 성질에 미치는 영향에 관한 연구

전남대학교 치과대학

양홍서 · 박영준

- 목 차 -

- I. 서 론
- II. 실험재료 및 방법
- III. 결 과
- IV. 총괄 및 고찰
- V. 결 론
- 참고문헌
- 영문초록

I. 서 론

심미적 수복재료로 silicate cement와 아크릭 레진이 최초로 등장한 이후 치과용 복합레진은 1960년대 중반부터 사용이 보편화되어¹⁾ 그 강도의 증진에 힘입어 구치부 수복재료로도 사용의 폭이 넓어지고 있다. 최근 레진의 심미성과 생물학적 안정성이 개선되고, 아말감에서 유리되는 수은에 대한 경각심의 고조, 복합레진의 강도, 열팽창율, 마모저항성 등 물리적 성질의 증진 및 조작의 편의를 위한 선현들의 많은 연구에 힘입어 치과 임상에서의 사용이 증가 추세에 있다.

복합레진은 유기 중합체의 기질에 무기 충전제가 함유된 복합재료로서, Bis-GMA와 가교제, 희석제 등의 단량체가 경화촉진제에 의해 활성화된 중합개시제에 의해 중합되어 레진 기질을 이루고, 레진의 물리적 성질을 개선하기 위하여 석영, 실리카, 유리입자, 또는 세라믹등

의 filler가 첨가된다. 이러한 복합 재료의 형태는 그 성질이 실제적으로 개선되기 위해서는 레진기질과 filler 간의 결합이 잘 되어져야 하며, 이를 위해서 filler의 표면을 결합제(coupling agent)로 코팅하여 filler와 레진기질 간의 화학적인 결합을 도모함으로써 레진과 filler간 계면 사이로 물의 침투, 레진기질로부터 filler의 이탈 등을 방지할 수 있다.^{2,3,4)}

임상 사용을 위해 고려되어야할 레진의 성질로는 경화시간, 팽창 수축률, 기계적강도, 심미성 및 생물학적 안정성 등을 들 수 있으며, 그 물리적 성질 개선과 미반응물에 의한 악영향 감소는 크게 중시되어야 한다. 특히 레진 시편 내의 미반응된 monomer의 존재는 중합체에 연화효과(plasticizing effect)를 주어 레진의 물리적, 기계적 성질을 저하시킬 뿐만 아니라 이들 monomer의 불포화 탄소-탄소 이중결합의 존재는 중합체 기질을 산화반응에 더 취약하게 하여 변색의 원인이 된다. 또한, 레진내의 불완전 중합된 레진 단량체는 치수 자극^{5,6)} 및 구강 내의 과민반응^{7,9)}을 유발시키기 때문에 레진 조성 변화에 따른 불완전 중합된 단량체의 정도를 관찰 하고, 중합정도가 강도 및 기타 물리적 성질에 미치는 영향을 규명하는 일은 매우 중요하다.

불소의 치아 우식예방 효과에 대한 많은 보고가 있어, 종래 레진에도 유기 또는 무기 화합물의 형태로 불소를 첨가하려 하였으나 이러한 레진은 물리적 성질이 저하되고 불소의 방출도 지

속적이 되지 못하였는데,^{10,11)} 저자는 물리적 성질의 저하없이 지속적인 불소방출 능력이 있게 하기 위하여 음이온 교환수지인 t-butylamino ethylmethacrylate(t-BAEMA)에 불소를 결합시켜 불소 방출 능력이 있는 단량체를¹²⁾ 제작하였고, 여기에 Bis-GMA와 Bis-GMA의 높은 점도를 낮추며 가교제의 목적으로 trimethylolpropane trimethacrylate(TMPTMA)를 단량체로 사용하여 복합레진을 제작하였다.

미반응물의 감소와 강도 증진이 복합레진의 큰 관심사라는데 착안하여 각 성분의 함량차가 중합 정도 및 레진 강도에 미치는 영향을 밝히기 위하여 Bis-GMA, TMPTMA, t-BAEMA·HF 등의 레진 단량체 및 Benzoyl Peroxide의 함량을 변화시켜 silane으로 코팅된 filler를 첨가한 6종의 복합 레진을 제작하고 UV/Vis spectrophotometer를 사용하여 용액내로 추출된 미반응물의 양을 1일 간격으로 3일간 측정하고, 각 조성 시편의 간접 인장강도를 측정하여 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고 하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 복합 레진 제작

불소방출 레진의 물리적 성질을 개선하기 위하여 레진기질에 무기충전제를 65% 무게비로 첨가하여 복합레진 형태로 만들었고, Table 1과 같은 조성으로 유기단량체와 반응 개시제, 촉진제, 억제제 등을 혼합하여 silane 코팅된 실리카 filler와 함께 6종의 조성으로 제작하였고, 복합레진은 initiator part와 accelerator part를 plastic spatula로 mix하여 중합 경화시켰다.

1) 무기충전제의 silanization

불소 방출 레진의 기계적 성질을 증진시키기 위하여 레진을 실리카와 함께 복합 레진의 형태로 제작하였다. 레진기질과 실리카 충전제 사이의 화학적인 결합을 위하여 400 mesh U.S. 표준체를 이용하여 얻어진 입자크기 37 μ m 이하의 실리카 분말의 표면을 γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane 으로 코팅하였다. 먼저 실리

카 분말은 표면의 불순물을 휘발시키기 위하여 150 C의 건조기내에서 24시간 건조시켰다. silane의 가수분해 촉매제인¹³⁾ n-propylamine 2%와 γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane 2%를 cyclohexane 용매에 희석한 후, 실리카 분말의 양에 대하여 γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane이 1.5% 무게비가 되게 실리카 분말을 정량하여 silanization 용액에 첨가하였다. 비이커를 밀봉하여 자석교반 하에 24시간 동안 반응시킨 후, 이를 100°C에서 10시간 동안 건조시켜서 휘발성 성분을 완전히 증발시켰다. 그후 400mesh U.S. 표준체로 쳐서 덩어리진 것들은 풀어주었다.

2) 불소방출 복합 레진 시편 제작

레진 단량체와 개시제의 농도를 변화시켜 불소방출 레진을 제작하였다. 레진 기질의 고분자 단량체들로는 강도가 좋고 분자량이 큰 Bis-GMA, 희석제이며 가교제인 trimethylolpropane trimethacrylate(TMPTMA), 그리고 불소방출 능력을 갖는 t-butylaminoethyl methacrylate·HF(t-BAEMA·HF)를 사용하였다. 이들 단량체들을 Table 1과 같은 조성으로 자가 중합시키기 위하여 중합개시제(benzoyl peroxide)를 경화촉진제(N,N-dimethyl-p-toluidine)로 활성화시켜 중합시켰다. 이때 사용되는 시약들은 1일동안 실온에 보관 후 사용하였으며, 실온은 23 \pm 2°C로 유지하였다.

조작시간 및 경화시간을 조절하기 위하여 중합금지제인 hydroquinone methylether를 소량 첨가하였으며 개시제, 촉진제, 중합금지제의 양은 경화시간이 3-5분이 되도록 조절하여 첨가하였다.

조작시간이 1분 30초 이상이고, 경화시간이 8분 이내가 되는 개시제인 benzoyl peroxide(BP), 경화촉진제인 N,N-dimethyl-p-toluidine(DMPT), 경화금지제인 hydroquinone(HQ)의 농도를 알아낸 후, Bis-GMA와 TMPTMA의 농도를 45% : 35%, 30% : 50%, 및 15% : 65%로 변화시키고, 각각에 함유된 BP와 DEPT의 농도를 0.8% : 1.0%, 1.0% : 0.8%로 변화시켜 initiator part와 accelerator part로

나누어 제작하였다(Table 1). 여기에 silica 분말을 전체의 65w/w%가 되게 첨가하여 복합레진을 만들었다. 이들 initiator part와 accelerator part를 각각 다른 용기에 정량한 후, 양 part를 함께 plastic spatula를 사용하여 30초 동안 완전히 mix 하였다.

직경 6mm, 높이 3mm의 유리 mold에 혼합된 복합 레진을 충전하여 polyester matrix strip으로 피개하고, 다시 slide glass를 덮은후 지압으로 가압하여 여분의 레진을 제거하고 이를 37±0.2°C, 95±0.5%의 항온항습기에서 20 분간 보관한 후, 유리 mold로부터 시편을 분리해 내어 경화가 끝난 시편의 무게를 측정하였다. 시편은 각 조성당 5개씩 총 30개를 제작하였고, 제작된 시편은 10cc ethanol 내에 각각 보관하였다.

2. 미반응 단량체의 정량 분석

0.14-0.16gm의 시편을 10cc ethanol내에 담겨 24, 48, 72 시간 동안 37±0.2°C의 항온기내에서 처리하여 잔유 단량체를 추출하였다.

미반응 단량체의 정량분석을 위하여 먼저 시편 제작에 사용된 각각의 단량체들과 개시제의 검정곡선(calibration curve)을 구하였다. 각각의 단량체들과 개시제의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼을 UV/Vis spectrophotometer(Konttron Instruments Ag., Switzerland)를 사용하여 180-900nm 범위에서 기록한 후, peak detection program에 의해 각 시료의 최대 흡수 파장(λ max)을 찾아내고, 이 λ max에서 개시제의 단량체들 각각의 이미 정량된 양을 함유한 표준용액을 사용하여 λ max에서의 자외선 흡수율을 측정하고, 이들 각각의 시료에 대해 5종의 농도에서 측정하여 검정 곡선(calibration curve)과 linear regression에 의한 방정식을 구하였다. 각 지정된 시효시간이 지난 후, 시편을 담겨둔 시료병을 잘 흔들어 그 중 2 cc를 1 cm path length의 sample cell에 담아 180-300nm 범위의 자외선 흡수 스펙트럼을 얻었고, 최고 흡수 파장(λ max)들에서의 미지 시료의 자외선 흡수율을 방정식에 대입함으로써 ethanol 내로 추출된 복합레진 미반응물의 양을

mg/cc 단위로 측정할 수 있었다.

Bis-GMA는 241.4nm와 261.4nm에서 비슷한 정도로 자외선 흡수를 보였는데, 본 연구에서는 다른 단량체의 λmax와 더 먼 부위인 261.4nm에서의 흡수도를 가지고 잔여단량체의 정량분석을 시행하였다.

3. 간접 인장 강도 측정

3일간의 미반응 단량체 양을 측정하기 위한 시효시간이 지난 후에는 시료를 37±0.2°C, 95±0.5%의 항온항습기에 24시간 보관 후 만능물성시험기(Instron 4302, England)를 사용하여 diametral tensile strength를 측정하기 위하여 시편의 양 side가 만능물성시험기(UTM)의 상하 plate에 평행되게 위치시키고 물기가 약간 있는 blotting paper를 시편의 상하에 번 후 1 mm/minute cross head speed로 하중을 가해 파괴점을 측정 하였다.¹⁵⁾ 간접인장강도 계산에 사용된 공식^{16,17)} 은 다음과 같다.

$$T_s = 2P / \pi d l$$

T_s = Diametral tensile strength

P = Peak load (Kg)

d = Diameter of specimen (Cm)

l = Length of specimen (Cm)

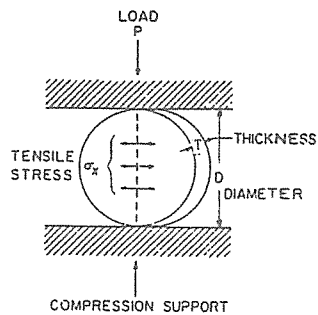


Fig. 1. Drawing to illustrate how compression force develops tensile stress in brittle material

Table 1. Selection of composition for specimen preparation

Type	Function Component Part	High molecular Weight monomer		Diluent & cross-linker	Fluoride release	Initiator	Accelerator	Inhibitor	Mechanical property promotor
		Bis-GMA		TMPTMA	t-BAEMA-HF	BP	DEPT	MEHQ	
A - 1	I	0.113		0.088	0.043	0.004	-	0.003	0.467
	A	0.113		0.088	0.043	-	0.005	0.003	
	wt %	45		35	17	0.8	1.0	1.2	
A - 2	I	0.075		0.126	0.043	0.004	-	0.003	0.467
	A	0.075		0.126	0.043	-	0.005	0.003	
	wt %	30		50	17	0.8	1.0	1.2	
A - 3	I	0.038		0.163	0.043	0.004	-	0.003	0.467
	A	0.038		0.163	0.043	-	0.005	0.003	
	wt %	15		65	17	0.8	1.0	1.2	
B - 1	I	0.113		0.088	0.043	0.005	-	0.003	0.467
	A	0.113		0.088	0.043	-	0.004	0.003	
	wt %	45		35	17	1.0	0.8	1.2	
B - 2	I	0.075		0.126	0.043	0.005	-	0.003	0.467
	A	0.075		0.126	0.043	-	0.004	0.003	
	wt %	30		50	17	1.0	0.8	1.2	
B - 3	I	0.038		0.163	0.043	0.005	-	0.003	0.467
	A	0.038		0.163	0.043	-	0.004	0.003	
	wt %	15		65	17	1.0	0.8	1.2	

I = Initiator part A = Accelerator part

(unit: gm)

Table 2. Compounds used in experiment of fluoride releasing composite resin

Compound	Abbreviation	Formula	Supplier
Bisphenol-A bis(2-hydroxypropyl)-methacrylate	Bis-GMA		Polyscience Inc. U.S.A.
Trimethylolpropane-trimethacrylate	TMPTMA		Aldrich Chemical Co., U.S.A.
t-Butylamino ethyl-methacrylate HF-salt	t-BAEMA·HF		Modified from t-BAEMA supplied by Rohm & Hass Co.
Benzoyl Peroxide	BP		Fluka Chemical Co. Switzerland
N, N-Dimethyl-p-toluidine	DMPT		Fluka Chemical Co., U.S.A.
Methyl ether of hydroquinone	MEHQ		Fluka Chemical Co., Switzerland
γ-Methacryloxypropyl trimethoxysilane			SIGMA Chemical Co., U.S.A.
Silica		SiO ₂	Junsei Chemical Co., Japan.

III. 결 과

1. 미반응물

복합레진 시편 제작에 사용된 단량체들과 개시제의 자외선 최고 흡수율을 보이는 파장(λ_{max})과, λ_{max} 에서의 표준 용액을 사용하여 검정곡선을 그린후 얻은 각 시료의 양에 따른 자외선 흡수율의 산출 방정식은 표 3과 같았다.

각 조건에 대한 측정 용액의 자외선 흡수율을 방정식에 대입하여 2cc내의 미반응 단량체의 양을 얻었고, 그 양을 10cc ethanol 용액내의 1 gm 시편 무게당의 미반응 단량체 양으로 환산하여 표4와 같은 미반응 단량체의 양을 얻었다.

이들 미반응 단량체의 양을 시편 제작에 사용된 각 시료의 무게에 대한 백분율로 환산하면 Table 5와 Fig.2-5와 같은 양의 미반응물이 추출됨을 알 수 있었다.

Benzoyl peroxide의 양이 1.0%인 A type의 시편에서는 0.8%인 B type의 시편에서 보다 3종 단량체와 개시제의 미반응물이 원래 시편 제작에 사용된 양에 대한 백분율이 더 높게 나타났다. 3종의 단량체 중 17% 농도의 t-BAEMA·HF는 다른 단량체들에 비해 미반응 단량체가 훨씬 많이 추출되었으며, 그 추출속도도 24시간 이내에 모두 추출되었다. 가교제이며, 회석제인

TMPTMA의 농도가 증가할수록 경화시간은 더 짧았으며, Bis-GMA의 미반응 단량체의 양이 증가하였다.

2. 간접 인장 강도

Table 6과 Fig.6과 같은 간접인장강도의 결과를 얻었다. Benzoyl peroxide의 양이 증가할수록 더 높은 강도를 보였다. TMPTMA의 농도가 50%까지는 35% 일때에 비해 0.8% benzoyl peroxide 농도에서는 간접인장강도가 88.84kg/cm²에서 108.41kg/cm²로 증가하였고, 1.0% benzoyl peroxide 농도에서는 130.31kg/cm²에서 128.17 kg/cm²로 약간 감소 하였으나, TMPTMA의 농도가 65% 일때는 benzoyl peroxide의 농도에 관계없이 모두 50% TMPTMA 농도일때에 비해 강도가 크게 감소하였다. 또한 Bis-GMA의 농도가 증가할수록 1% benzoyl peroxide 농도에서는 강도가 증가하였으나, 0.8%의 benzoyl peroxide 농도에서는 Bis-GMA가 30% 조성일 때 가장 높은 강도를 보였다.

Table 3. Linear regression equations obtained from standard solutions containing known-concentration of monomer in ethanol. It was made of 5 standard solutions for each monomer

Compound	λ_{max}	Regression Equation
Bis-GMA	261.4nm	$Y = 1.4897x + 0.2363$ (CD = 0.9715)
TMPTMA	240.3nm	$Y = 8.0262 \times 10^{-3}x + 3.912$ (CD = 0.8449)
t-BAEMA·HF	216.0nm	$Y = 1.6279 \times 10^{-1}x + 3.022$ (CD = 0.8627)
Benzoyl peroxide	238.4nm	$Y = 4.7110 \times 10^1x + 1.243$ (CD = 0.7868)

Y = Absorbance at λ_{max}

x = monomer concentration in ethanol (mg/ml)

confidence levels are in the parentheses.

Table 4. Level of residual monomer leached from 1gm specimen to 10cc ethanol solution

(unit = mg, n = 5)

Extraction time	Type of specimen	Bis-GMA	TMPTMA	t-BAEMA·HF	Benzoyl peroxide
24 hours	A - 1	0.4331±0.0155	1.5367±0.1049	3.1411±0.1414	0.0276±0.0017
	A - 2	0.6966±0.0568	1.9392±0.1132	3.1411±0.0806	0.0310±0.0015
	A - 3	0.7334±0.0129	1.8915±0.0319	2.7143±0.0954	0.0282±0.0004
	B - 1	0.7426±0.0239	2.3147±0.0596	3.2774±0.1404	0.0382±0.0017
	B - 2	0.5796±0.1393	1.8927±0.3060	2.9903±0.1925	0.0317±0.0030
	B - 3	0.9599±0.0433	2.2302±0.1142	3.4318±0.2263	0.0333±0.0019
48 hours	A - 1	0.0290±0.0069	0.1201±0.0732	0 ± 0	0 ± 0
	A - 2	0.0190±0.0092	0.0687±0.0182	0 ± 0	0 ± 0
	A - 3	0.0078±0.0119	0.0380±0.0193	0 ± 0	0 ± 0
	B - 1	0 ± 0	0.0189± 0.0072	0 ± 0	0 ± 0
	B - 2	0 ± 0	0.0008± 0.0014	0 ± 0	0 ± 0
	B - 3	0 ± 0	0.0551±0.0098	0 ± 0	0 ± 0
72 hours	A - 1	0.0030±0.0293	0.0930±0.0178	0 ± 0	0 ± 0
	A - 2	0 ± 0	0.0622± 0.0466	0 ± 0	0 ± 0
	A - 3	0 ± 0	0.0093±0.0165	0 ± 0	0 ± 0
	B - 1	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
	B - 2	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
	B - 3	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
During 72 hours	A - 1	0.5013±0.0470	1.7497±0.0468	3.1411±0.1414	0.0276±0.0017
	A - 2	0.7205±0.0657	2.0700±0.1524	3.1411±0.0806	0.0310±0.0015
	A - 3	0.7416±0.0148	1.9412±0.0391	2.7143±0.0954	0.0282±0.0004
	B - 1	0.7439±0.0248	2.3371±0.0548	3.2774±0.1404	0.0382±0.0017
	B - 2	0.5796±0.1393	1.8935±0.3057	2.9903±0.1925	0.0317±0.0036
	B - 3	0.9637±0.0418	2.2854±0.1059	3.4318±0.2263	0.0333±0.0019

Table 5. Percentage of residual monomer related to its original content in specimen

(unit: %)

Extraction time	Type of Specimen	Bis-GMA	TMPTMA	t-BAEMA·HF	Benzoyl peroxide
24 hours	A-1	0.275	1.254	5.279	0.786
	A-2	0.663	1.108	5.279	0.883
	A-3	1.397	0.831	4.562	0.803
	B-1	0.472	1.889	5.508	1.359
	B-2	0.552	1.081	5.026	1.128
	B-3	1.828	0.980	5.768	1.185
48 hours	A-1	0.018	0.098	0	0
	A-2	0.018	0.039	0	0
	A-3	0.015	0.017	0	0
	B-1	0	0.015	0	0
	B-2	0	0	0	0
	B-3	0	0.024	0	0
72 hours	A-1	0.002	0.076	0	0
	A-2	0	0.036	0	0
	A-3	0	0.004	0	0
	B-1	0	0	0	0
	B-2	0	0	0	0
	B-3	0	0	0	0
During 72 hours	A-1	0.295	1.428	5.279	0.786
	A-2	0.681	1.183	5.279	0.883
	A-3	1.412	0.852	4.562	0.803
	B-1	0.472	1.904	5.508	1.359
	B-2	0.552	1.081	5.026	1.128
	B-3	1.828	1.004	5.768	1.185

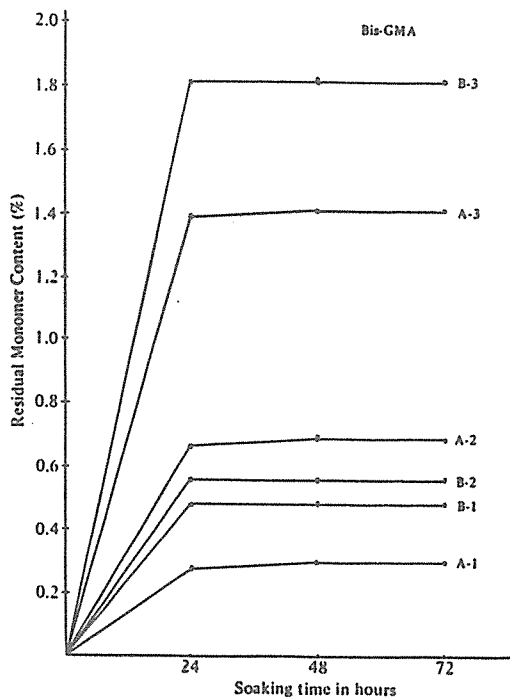


Fig. 2. Percentage of residual Bis-GMA monomer in relation to its original content

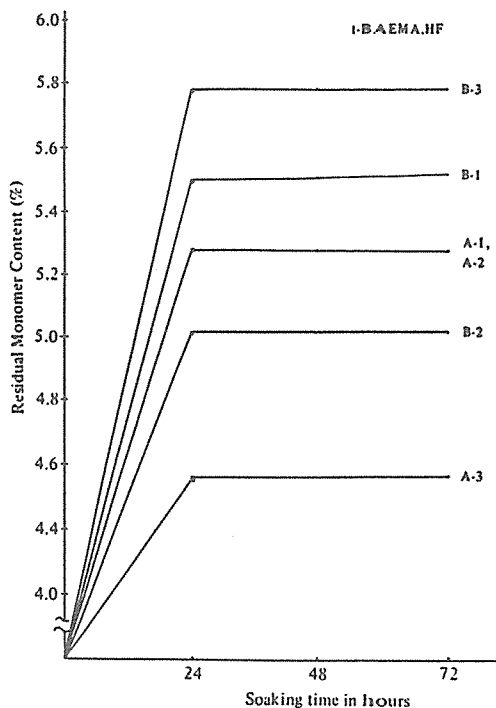


Fig. 4. Percentage of residual t-bu tylaminoethylmethacrylate-HF monomer in relation to its original content

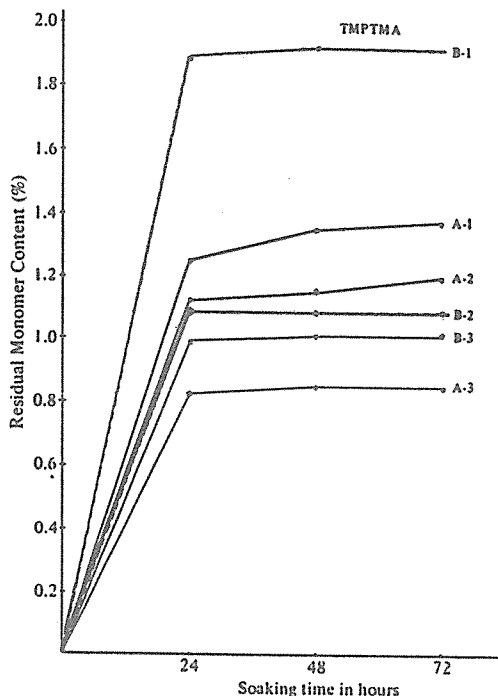


Fig. 3. Percentage of residual trimethylol propane-trimethacrylate monomer in relation to its original content

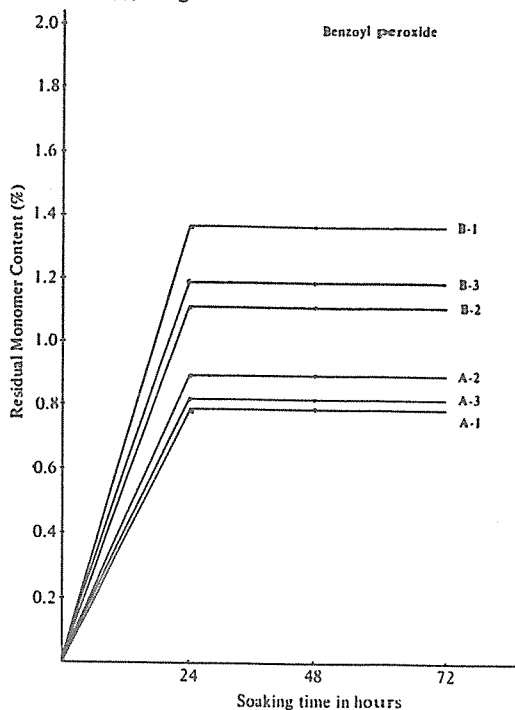


Fig. 5. Percentage of residual benzoyl peroxide monomer in relation to its original content

Table 6. Diametral tensile strength values of specimens varying in composition (unit = Kg/cm², n=3)

		Benzoyl peroxide	
		0.8%	1.0%
Bis-GMA	45%	88.84±5.60	130.31±5.47
	30%	108.41±13.73	128.17±29.91
	15%	85.22±12.00	107.95±10.41

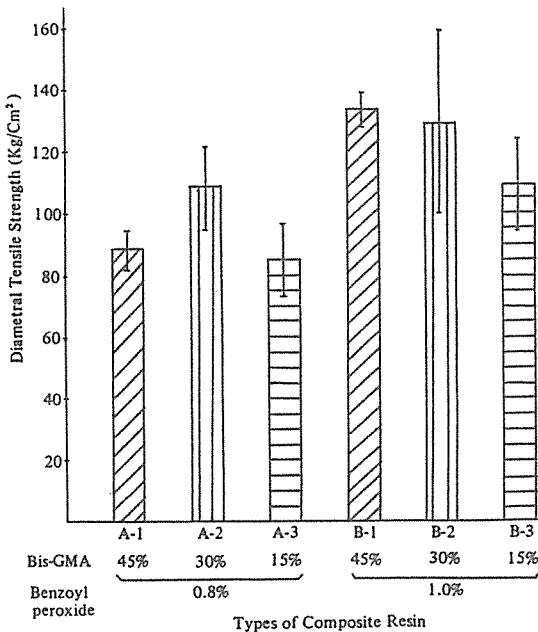


Fig. 6. Diametral tensile strength of composite resins.

IV. 총괄 및 고안

치과용 복합레진은 그 구성이 크게 레진 기질 (resin matrix), 충전제 (filler) 및 위 두 상을 서로 화학적으로 연결시켜 주는 결합제 (coupling agent)로 구성된다.

레진기질에는 중합반응을 일으킬 수 있는 몇종의 단량체, 중합개시제, 경화촉진제 및 저장기간과 충분한 조작기간을 얻기 위하여 사용되는 경화억제제로 이루어지며, 이때 사용되는 단

량체로는 Bis-GMA가 주된 골격을 이루며 그외에 그성질을 개선하기 위해 몇종의 단량체가 함께 사용된다.

중합개시제로는 화합물이나 열에 의하여 활성화 되는 benzoyl peroxide와 같은 중합 개시제와 빛에너지에 의해 활성화되는 광중합개시제가 있다.

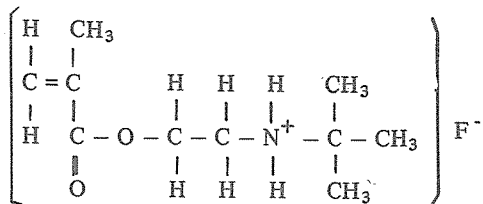
자가중합개시제를 활성화 시키는 경화촉진제로는 N,N-dimethyl-p-toluidine과 최근에는 더 반응성이 크고 더 강한 복합레진을 만드는 N,N-dimethylaminophenetryl alcohol (DMAPE)이 사용되기도 한다. 치과용레진에는 이외에도 레진을 혼합하고 충전할 때까지 충분한 작업시간을 제공하기 위하여 hydroquinone과 같은 중합금지제가 첨가되어반응초기에 생성되는 개시제의 radical과 반응하여 radical에 불포화 단량체가 첨가될수 없게 하여 경화를 지연시켜준다.

충진제는 강도증진, 경화 수축감소, 열팽창을 감소, 및 마모저항성 증진 등의 목적으로 레진 기질에 첨가되어 지는데 그 종류는 석영, 실리카, 규산염 바륨이나 리치움 알루미늄,바륨 알루미늄, 스트론튬 알루미늄 실리케이트 등이 있다.

결합제로는 vinyl triethoxy silane과 γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane이 있으며, 후자가 더 성공적으로 사용되었다.^{4,18)} 이외에도 치과용 복합레진에는 색소, 산화방지제 등이 첨가된다. 본 연구에서는 단량체로서 분자량이 크고 딱딱한 Bis-GMA와, 분자량이 크고 분자구조 내에 수산기 (-OH)가 있어 높은 점도를 갖는 Bis-GMA를 희석하고¹⁸⁾ 성장하는 고분자 사슬간의 가교를 얻을 목적으로 점도가 낮은 3 작용성 (3 functional) TMPTMA 및 레진의 강도를 저하시키지 않고도 지속적으로 불소를 유리시킬수 있는 불소방출 단량체인 t-BAEMA·HF를 사용하였다. t-BAEMA·HF의 불소 방출 능력에 대하여는 이전에 시행되었던 연구에서 직접 합성한 t-BAEMA에 불소를 결합시켜 다른 단량체들과 공중합시켜 복합레진을 제작, 치아에 충전한 결과, 치아내의 불소 농도가 증가됨을 밝힌바 있다.

t-BAEMA는 이온 교환성이 있어 단량체 사

슬래의 양전하를 띤 amine 부위에 불소 음이온이 이온결합 상태로 결합하여, 타액내의 염소이온이나 수산화이온과 같은 음이온과 치환됨으로써 불소가 방출될 수 있게 한다.¹²⁾



t-Butylamino ethylmethacrylate · HF

위의 단량체들은 benzoyl peroxide를 N,N-dimethyl-p-toluidine으로 활성화시켜 경화시켰다. 여분의 benzoyl peroxide와 N,N-dimethyl-p-toluidine은 수복 후 시간이 경과함에 따라 산화에 의한 수복물의 변색 원인이 될 수 있기 때문에 그 농도는 완전한 중합반응을 시키는 범위내에서 가능한 낮게함이 바람직하다 하겠으나, 본 실험에서는 반응을 소량씩 시켰기 때문에 개시제와 경화촉진제의 농도를 최소화하지 못하였으므로 높은 농도에 따른 빠른 경화시간을 보상해 주기 위하여 중합억제제의 농도를 증가시켜 사용하였다.

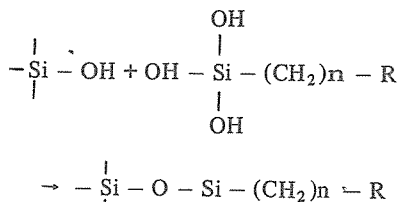
레진의 물리적 성질을 개선하기 위하여 filler를 첨가하여 복합레진으로 만들었다. 복합레진이 용액내에 있게 되면 filler를 감싸고 있는 레진 기질이 팽윤(swelling)되어 filler에 인장응력을 주어 계면이 취약하게 되고 계면에서의 filler의 탈락으로 복합레진의 마모, plaque가 침착되고, 레진기질과 filler 간의 결합이 떨어짐에 따라 복합레진의 빛 굴절율이 변화되어 재료가 더 opaque 해지고, 이 간격으로 용액과 색소가 침투하여 변색이 된다.

따라서, 이러한 복합레진형태가 실제적으로 그 성질이 개선되기 위해서는 레진기질과 filler 간의 결합이 잘 되어있어야 한다.

Bowen과 Argentar¹⁹⁾ 충전제와 레진기질을 결합시키기 위한 silane 처리법을 개발하여, 강도와 마모저항도가 현저히 증가됨을 보고하였다.

Filler의 표면을 결합제(coupling agent)로 코팅하여 filler와 레진기질 간의 화학적인 결합을 도모함으로써 레진과 filler간 계면사이로 물의 침투, 레진 기질로부터 filler의 이탈 등을 방지할 수 있고, filler에 생기는 응력이 효과적으로 레진기질에 흡수될 수 있게 한다.

Coupling mechanism^{20,21)} filler가 공기중에 노출될 때 생기는 표면의 미량 습기에 의해 γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane의 methoxy group이 가수분해 되어 hydrated silane(OH-Si-)으로 되고, 이것이 filler 표면의 hydroxyl group과 반응하여 filler와 coupling agent 간의 결합이 발생되며, coupling agent 내의 불포화 탄소 이중결합은 레진기질과 중합되어 coupling agent가 실리카 filler와 레진기질 간의 다리 역할을 하게 된다. 이를 도해하면



과 같다.

본 실험에서는 결합력이 우수하다고 보고된 γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane을 사용하였다. 무기충전제 표면의 silanization 방법에 관한 많은 연구가 있어왔는데, Geut등은¹³⁾ n-propylamine을 silane의 가수분해 촉매제로 사용할 경우가 n-propylamine을 사용하지 않고 silanization 할 경우보다 silanization 정도가 약 7배 정도 우수함을 적외선 분광분석적으로 확인하여 silanization 동안에 가수분해 촉매제의 필요성을 확인하였고, Inoue등은²²⁾ silanization 처리된 복합레진의 열적 거동을 열중량분석(TG)과 시차열분석기(DTA)를 사용하여 관찰한 결과 120°C에서 silica와 레진기질에 대한 silane의 결합이 파괴됨을 관찰하였다. 이러한 결과에 준하여 본 실험의 silane 처리시 silanization된 filler의 표면 휘발성분을 증발시킬 때 120°C 이상으로 온도를 올리지 않았다. Martin은¹⁴⁾ filler 상에 결합제를 더욱 균일하게

코팅시키기 위해서 결합제를 용매에 희석하여 사용하여야 한다고 주장하였다.

이러한 보고된 연구결과를 토대로 본 실험에서는 무기충전제로서 $37\mu\text{m}$ 이하의 실리카 분말을 γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane 결합제로 코팅하여 사용하였다.

치과용 레진내에 미반응 단량체가 잔존한다는 보고들이 있다. Inoue와 Hayashi²³⁾는 경화된 상용 복합레진 기질 내의 미반응 유리단량체를 고속액체크로마토그래피(HPLC)에 의해 분석하여 미반응 Bis-GMA는 제품에 따라 0.40-1.21% 존재함을 보고하였고, Thompson등²⁴⁾은 교정 bracket 접착용 레진을 50% ethanol에 48시간 침적시킨후 추출용액(leaching solution)을 자외선 흡수 스펙트럼으로 관찰하여 시편 전체 무게의 1.2%의 Bis-GMA가 녹아남을 보고하였다.

또한, Stafford와 Brooks는²⁵⁾ 자외선 흡수 스펙트럼을 사용하여 교정용 자가중합 레진으로부터는 1.5-4.5%, 열중합 의치상용 레진으로부터는 약 0.3%의 미반응 단량체가 잔존함을 밝혔다.

이러한 레진내의 미반응 단량체가 구강 조직에 유해함을 보이는 몇가지 연구들이있었다.

Stanley⁶⁾등은 잔존 상아질 두께가 얇은 치아에 복합레진을 충전하였을때, 미반응 단량체가 치수에 자극을 주어 치수의 변성이 발생됨을 보고하였다. stungis와 Fink⁷⁾는 아크릴릭 레진 splint 장착시 미반응 methyl methacrylate에 의해 과민반응(hypersensitive reaction)을 보이는 임상례를, McCabe와 Basker⁸⁾는 의치상내의 미반응 단량체가 구강연조직에 미치는 영향을, Nealey와 del Rio⁹⁾도 레진 수복 후 stomatitis venenata를 보인 임상례를 보고하였다.

Terakado¹⁰⁾등은 충전된 레진 기질내의 미반응 benzoyl peroxide는 유리됨에 따라 상아세관내의 조상아세포에 자극을 주며, 상아질을 투과하여 치수에 도달할 경우 Cu^{2+} 나 Fe^{2+} 의 존재하에서 세포의 lipid 부분을 과산화화(peroxidation)시켜위해한 영향을 준다고 보고하여, benzoyl peroxide가 레진의 toxicity의 주원인 이라고 보

고하였다.

레진 시편내의 미반응된 단량체의 잔존은 이처럼 구강조직에 대해 위해할 뿐만 아니라, 중합체에 연화효과(plasticizing effect)를 주어 레진의 물리적, 기계적 성질을 저하시키고, 미반응된 이들 monomer의 불포화 탄소-탄소 이중결합의 존재는 중합체 기질이 산화반응에 더 취약하여 변색의 원인이 된다.

따라서, 본 연구의 결과에서 레진 조성변화가 미반응 단량체의 양에 어떠한 영향을 미치는가를 개시제의 영향부터 살펴보기로 한다.

중합의 정지반응은 생성된 고분자 레디칼이 반응계에 있는 다른 레디칼과 반응하여 레디칼연쇄가 정지되어 일어나는데, 개시제의 농도가 너무 높으면 성장하는 단량체들의 분자사슬 끝에 계속적으로 각 단위 단량체 분자들이 첨가될 여유를 주지 않고 개시 레디칼이 결합하여 중합이 정지하게 된다.²⁶⁾

또한 benzoyl peroxide의 함량이 많을수록 경화시간이 단축 될 뿐만 아니라 인접 고분자 사슬 간에 가교(cross-linking)가 많아지며, 치과용 레진의 중합방법인 과산화중합에서는 양이 일정수준 이상일 때는 중합정도(degree of polymerization)이 오히려 감소하여 고분자체의 분자량이 크지 못하다.

따라서 개시제 농도가 너무 높으면 분자량이 큰 중합체를 얻을 수 없어 물리, 기계적 성질이 우수하지 않게 된다.⁷⁾ 본 실험에서는 benzoyl peroxide 양이 1.0%인 A Type의 시편으로부터는 0.8%인 B Type의 시편에서보다 3중 단량체와 개시제의 미반응물 양이 원래 시편제작에 사용된 양에 대한 percentage가 더 높게 나타났다. 여기서는 경화촉진제인 N,N-dimethyl-p-toluidine의 양이 0.8%에서 1.0%로 증가함에 따라 반응이 더 급속히 진행되어 발열반응에 의한 최고온도(peak temperature)가 더 높기 때문에 중합이 보다 완전히 진행된 원인이 있으리라 생각된다. 그러나 상용레진에서는 중합시 과도한 열이 발생하여 기포발생, 변형, 심자어는 변색이 되지 않도록 하기 위하여 경화촉진제의 양이 대개 1% 미만이 되게 한다.

또한, 가교가 많이 된대거나 Bis-GMA와 같

은 점도가 높은 단량체를 다량 함유할 경우에도 반응성 작용기가 전 반응과정을 통해서 균일한 분포와 농도를 유지될수 없기 때문에 경화속도는 빨라지고 분자량이 큰 중합체를 기대할 수 없게 되고 미반응 단량체가 많아져 물리, 기계적 성질이 우수하지 못하게 된다.

치과용 복합레진의 모든 단량체들이 중합반응 동안에 모두 중합체로 전환되는게 바람직 하지만, Bis-GMA계 레진은 항상 미반응된 Bis-GMA의 이중결합이 상당량 존재한다.^{23,29)} 이는 가교된 중합체 기질 (cross-linked polymer matrix)이 빠르게 형성되어 반응기들의 이동성에 제한이 있기 때문으로 고려된다.

즉 본 실험에서 Bis-GMA의 함량이 감소할 수록 시편 제작에 사용된 Bis-GMA의 양에 대한 미반응 단량체의 percentage가 많은 이유는, 레진 기질내에 TMPTMA 양이 상대적으로 많아져서 가교가 많이 되기 때문에, 고점도의 Bis-GMA가 반응기와의 접촉이 저지되어 미반응 이중결합이 잔존하기 때문으로 사료되며, 점도가 낮은 단량체를 더 많이 사용한다면 미반응 단량체의 양을 줄일 수 있고, 또한 강도도 증가시킬수 있지 않을까 생각된다.

이제는 조성 변화의 강도에 대한 영향을 고찰해본다.

Ferracane²⁹⁾은 3종의 Bis-GMA계 레진의 중합과정에서 $>C=C<$ 이중결합의 단일결합으로의 전환율 (degree of conversion)을 측정함으로써 그 중합정도를 관찰하고, Bis-GMA 농도가 높을수록 점도가 높아지고, 전환율이 낮았으나, 전환율이 더 낮더라도 다른 단량체에 비해 기계적으로 우수한 Bis-GMA의 점유율이 높아지므로 그 표면경도는 비슷하다고 하였다.

Miyake³⁰⁾등은 그들이 제작한 레진기질 중에는 TMPTMA가 사용되었는데 그 농도는 15-50% 일때 그 물리적 성질이 우수하다고 보고하였다. 본 실험에서도 TMPTMA의 농도가 50% 까지는 35% 일때에 비해 0.8% BP농도 일때는 간접인정강도가 88.84kg/cm²에서 108.41kg/cm²로 증가하였고, 1.0% BP 농도에서는 130.31

에서 128.17kg/cm²로 약간 감소하였으나, TMPTMA의 농도가 65%일 때는 BP 농도에

관계없이 50% TMPTMA 농도일 때에 비해 강도가 크게 감소하였다. 이는 3 작용기를 갖는 TMPTMA의 농도가 증가함으로 인해 인접 선형고분자 사슬 사이에 다리결합이 생겨 3차원적인 망상 구조를 형성하여 강도가 증가하다가도 너무 많은 양이 첨가되면 다리결합이 과다하여 재료가 brittle하게 되어 그 인장강도가 감소된 것이라 본다.³¹⁾ 따라서, functionality가 낮고 분자량이 낮은 저점도의 단량체를 첨가하는것도 적당한 함량으로 조절된다면 그 성질이 오히려 개선되어 질 수 있으리라 본다.

미반응 단량체가 남아 있으면 미반응 단량체의 소실 뿐 아니라, 미반응 단량체의 소실에 따라 물이 흡수되어 연화효과를 내어 재료가 더 약해지리라 생각되나, 본 실험에서는 미반응 단량체의 다소만을 가지고는 강도를 예견할 수는 없음을 알 수 있었다. 이는 강도에는 미반응 단량체의 양 외에도 레진 기질을 이루는데 기여가 되는 단량체의 종류와 중합체의 망상구조에도 많은 영향을 받음을 알 수 있을 것이다.

그러나, 만일 미반응 단량체가 수복된 레진내에 많이 존재한다면 주위 연조직에 위해한 영향을 줄 뿐아니라 미반응물의 계속된 중합반응에 의해 체적변화나 치아면과 결합 강도에 영향을 미칠것이므로 가능한 미반응 단량체의 양이 최소이며, 강도도 우수한 레진의 조성을 찾기 위해 더 넓고 다양한 조성 변화를 주어 최적의 조건을 찾는데 노력해야 될 것으로 본다.

V. 결 론

레진 조성이 중합 정도 및 강도에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Bis-GMA, TMPTMA 및 t-BAEMA·HF 등의 단량체와, 여기에 첨가되는 반응 개시제나 촉진제, 억제제 등의 함량을 변화시켜 6종의 레진 기질을 준비하고 무게비 65%로 filler를 첨가하여 6종의 복합 레진을 제작하였다.

실험 시편은 직경 6mm, 높이 3mm의 유리 mold에 혼합된 복합 레진을 충전하여 제작하고 경화가 끝난 시편은 분리하여 무게를 측정하였다. 시편은 각 조성당 5개씩 총 30개를 제작하였다. 각각의

시편을 10cc ethanol 내에 담귀 24, 48, 72 시간 동안 $37 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 의 항온기내에서 처리하여 잔유 단량체를 추출하였다. 이를 UV/Vis spectrophotometer를 사용하여 각 시료의 최대 흡수 파장(λ max)에서의 자외선 흡수도를 구하고, 미반응물의 농도를 계산하였다. 72시간 처리 기간이 끝난 시편을 24시간 $37 \pm 0.2^\circ\text{C}$, $95 \pm 0.5\%$ 의 조건에서 보관 후 diametral tensile strength를 측정 하기위하여 시편의 양 side가 만능시험기(UTM)의 상하 plate에 평행되게 위치시키고 1 mm/minute cross head speed로 하중을 가하여 파괴점을 측정 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Benzoyl peroxide의 함량이 1.0%일 때가 0.8% 일때 보다 미반응물이 다량 추출되었다.
2. t-BAEMA·HF는 17% 함량에서 다른 단량체에 비해 더 많은 미반응 단량체가 발견되었다.
3. TMPTMA의 농도가 증가 할수록 Bis-GMA 미반응 단량체의 양이 증가하였다.
4. Benzoyl peroxide 함량이 1.0%일때가 0.8% 일때 보다 더 높은 인장강도를 보였다.
5. TMPTMA의 농도가 50 %이상으로 증가할 때, 심한 강도의 감소를 보였다.

REFERENCES

1. 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.
3. Asmussen, E.: Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers, J. Dent. Res., 90:490, 1982.
4. 김철위 : 구치용 콤포짓트의 응용 및 평가, 대한치과의사협회지, 8 : 663, 1986.

5. Stanley, H.R., Going, R.E., and Chauncey, H.H.: Human pulp response to acid pretreatment of dentin and to composite restoration, J.A.D.A., 91:817, 1975.
6. Terakado, M., Yamazaki, M., Tsujimoto, Y., and Kawashima, T.: Lipid peroxidation as a possible cause or benzoyl peroxide lipid peroxidation in vitro, J. Dent. Res., 63: 901, 1984.
7. Stungis, T.E., and Fink, J.N.: Hypersensitivity to acrylic resin, J. Pros. Dent., 22: 425, 1969.
8. McCabe, J.F., and Basker, R.M.: Tissue sensitivity to acrylic resin, Brit. Dent. J., 140:347, 1976.
9. Nealey, E.T., del Rio, C.E.: Stomatitis venenata: Reaction of a patient to acrylic resin, J. Pros. Dent., 21:480, 1969.
10. Ghamrawy, E.E.: Quantitative changes in dental plaque formation related to removable partial dentures, J. Oral Rehab., 3:115, 1976.
11. Zitz, A., Gedalia, I., and Grajower, R.: Addition of fluoride compounds to acrylic resin plates - bonding strength and fluoride release, J. Oral. Rehab., 8:37, 1981.
12. Rawls, H.R., Zimmerman, B.F.: Fluoride interpolymeric resin, U.S. Patent, No. 4, 572, 920, 1986.
13. Geut, A.N. and Hsu, E.C.: Coupling reactions of vinyl silanes with silica and poly(ethylene-co-propylene), Macromolecules, 7: 933, 1974.
14. Martin, J.W.: Method of providing curable fluoroelastomeric gums having coupling agent coated particulate carbonaceous fillers, U.S. Patent, No. 4, 251, 432, 1981.
15. American Dental Association Specification: ADA Spec. No. 27 for direct filling resins, 1977.

16. Phillips, R.W.: Science of dental materials, 8th ed., W.B. Saunders Co., Philadelphia, 1982.
17. Craig, R.G.: Restorative dental materials, 7th ed., Mosby Co., St. Louis, 1985.
18. Craig, R.G.: Composition and properties of composite resins, Dent. Clin. North. Am., 25:219, 1981.
19. Bowen, R.L., and Argentar, H.: Amine accelerators for methacrylate resin system, J. Dent. Res., 50:923, 1971.
20. Horn, H.R.: Composite resins in dentistry, Dent. Clin. North. Am., Vol. 25, Philadelphia, 1981.
21. Roulèt, J.F.: Degradation of dental polymer, Karger Pub., Basel, 1987.
22. Inoue, H., and Kohama, S.: Effect of polymeric silane coupling agents on adhesion of polypropylene and polystyrene to glass, J. Applied Polymer Science, 19:1939, 1975.
23. Inoue, K., and Hayashi, I.: Residual monomer (Bis-GMA) of composite resins, J. Oral Rehab., 9:493, 1982.
24. Thompson, L.R., Miller, E.G., and Bowles, W.H.: Leaching of unpolymerized materials from orthodontic bonding Resin, J. Dent. Res., 61:989, 1982.
25. Stafford, G.D., and Brooks, S.C.: The loss of residual monomer from acrylic orthodontic resins, Dent. Mater, 1:135, 1985.
26. 김재문 : 고분자화학, 동명사, 1986.
27. Caul, H.J., William, B.S., and Paffenbarger, G.G.: Relation between residual monomer and some properties of self-curing dental resins, J.A.D.A., 53:60, 1956.
28. Austin, A.T., and Basker, R.M.: The level of residual monomer in acrylic denture base material, Brit. Dent. J., 149:281, 1980.
29. Ferracane, J.L.: Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins, Dental Materials, 1:11, 1985.
30. Miyake, M.Y., Kitoh, S., and Hayshi, S.: Dental filling material, U.S. Patent, No. 4,394,494, 1983.
31. Price, C.A.: The effect of cross-linking agent on the impact resistance of a linear poly(methyl methacrylate) denture base polymer, J. Dent. Res., 60:725, 1981.

– ABSTRACT –

THE EFFECT OF COMPOSITION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE RESIN

Hong-So Yang, D.D.S., M.S.D., Ph. D., Yeong-Joon Park, D.D.S., M.S.D.

College of Dentistry, Chon-Nam National University

The objective of this investigation was to determine whether the composition of composite resin affects the amount of residual monomers and the strength of resin.

Six types of resin composition were designed and 30 composite resin specimens were made in glass mold of 6mm diameter and 3mm height. The residual monomer of each specimen was extracted by 10cc ethanol solution for 1, 2, and 3 days of experiment. UV/Vis spectrophotometer was used to estimate the amount of residual monomer of the specimen, and universal testing machine was used to test the diametral tensile strength of the composite resin.

The results were as follow;

1. Composite resins of 1% benzoyl peroxide concentration released the higher level of residual monomers than the resin of 0.8% benzoyl peroxide concentration.
2. t-Butylaminoethylmethacrylate · HF of 17% concentration exhibited the greater level of residual monomer than the other resin monomers.
3. As the concentration of the trimethylolpropane trimethacrylate increased, the amount of Bis-GMA residual monomer increased.
4. Composite resin of 1% benzoyl peroxide concentration showed higher tensile strength than the resin of 0.8% benzoyl peroxide concentration.
5. As the concentration of trimethylolpropane trimethacrylate increased above 50%, the strength of the composite resin decreased.