

수산화인회석이 충전된 고분자 복합체의 치과적 물성

김오영[†] · 서기택

단국대학교 공과대학 고분자공학과
(2005년 12월 2일 접수, 2006년 3월 6일 채택)

Dental Properties of Hydroxyapatite Filled Polymer Composite

Ohyoung Kim[†] and Kitaek Seo

Department of Polymer Science & Engineering,
Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received December 2, 2005; accepted March 6, 2006)

초록 : 인체 뼈의 주성분인 수산화인회석(hydroxyapatite, HAP)이 충전된 고분자 복합체를 제조하고 이들의 치과적 물성을 분석하여 치과용 수복재료로의 응용성을 확인하고자 하였다. 복합체 제조에 사용된 기질인 아크릴계 단량체는 가시광선으로 경화시켰다. 실험 결과, HAP는 무게비로 65%까지 첨가되었으며 중합깊이는 6.0 mm 정도로서 일반적 치과용 수복재료로의 응용이 가능함을 확인하였다. 제조된 고분자 복합체의 중합전환율은 HAP 첨가량이 늘어날수록 약간 감소하였으며 중합수축률은 HAP 변화량에 의존성이 거의 없었다. 복합체의 기계적 물성은 HAP 함량이 증가할수록 간접인장강도는 증가하였고 굴곡강도는 큰 변화가 없었다. 그러나 그 값들은 치의학에서 규정한 값들을 상회하여 치과용 재료로의 응용 가능성이 매우 높음을 확인할 수 있었다.

Abstract : To evaluate the dental restorative application of polymer composites filled with hydroxyapatite (HAP) which is an inorganic component of human bone material, dental properties of the polymer composites were investigated. A visible light system was utilized to activate the acrylate resin matrix of the composites. Maximum loading percentage of HAP in composite was 65 wt% and the depth of cure was 6.0 mm which can be applicable for dental restoration. With increasing the HAP content, degree of conversion of polymer composites was slightly decreased, however, polymerization shrinkage value was not varied. Diametral tensile strength value was enhanced with an increase of HAP content, however, there was no strict trend between flexural strength and HAP concentration. Anyhow, polymer composites prepared herein have superior mechanical properties sufficient specifications applicable to dental materials.

Keywords : hydroxyapatite, acrylate, visible-light, dental, restorative.

서 론

치료나 예방용으로 사용되고 있는 치과재료는 구강 내의 특수한 상황에 견딜 수 있도록 그 요구 특성이 매우 까다로워 치과재료에 대한 연구 개발이나 상업적 생산에는 높은 기술력이 요구되고 있다.^{1,2} 그 중에서도 치과용 고분자 복합체는 전통적으로 치아수복에 사용되고 있는 아말감의 수은에 의한 독성 우려와 치료 부위의 파절, 부식 치아와의 결합 능력 부족, 심미감 결여 등의 문제점을 보완하기 위해 등장한 치과재료로서 치아우식이나 파절 등으로 인해 생긴 치아 파손 부위의 치관 전체를 수복하거나 동요치를 고정시키는 일반적인 치과시술 이외에도 치아교정이나 심미적 치과치료 등 매우 넓은 범위에 걸쳐 사용되는 핵심적인 치과재료이다.³ 현재 고분자 복합체는 치의학 분야에 있어서 그 용도에 따라 개인용 트레이(individual tray resin), 치면열구전색제(pit and fissure sealant), 인상재(impression material), 접착제 등에 널리 사용되고 있다.^{4,5} 최근 산업 발달에 따른 생활 수준 향상으로 인한 국민 개개인의 심미적 치과재료에 대한 관심 증

대와 까다로운 요구 특성으로 인하여 요구되는 재료의 고기능화를 해결하기 위해 치과용 고분자 복합체를 구성하고 있는 기질(resin matrix)와 충전제(filler)에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 복합체에 있어서 무게비로 60~80% 정도로 사용되고 있는 충전제에 대하여 실리카 또는 이에 다양한 금속질의 실리케이트 화합물들을 혼성화시킨 것을 사용하여 고기능화를 추진하고 있으나^{6,7} 궁극적으로 자연치아와 유사한 심미성과 기계적 물성, 그리고 생체적합성 면에서는 한계를 가질 수 밖에 없다.

수산화인회석(Hydroxyapatite, HAP)은 인체의 골 조직과 유사한 화학적 구조[Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]를 가지고 있어 생물학적으로 조직적합성이 우수하며 인접 골조직과의 결합이 잘되는 장점으로 인해 치과나 정형외과, 신경외과 등에서 여러 가지 손상이나 질환, 선천적 기형 등에 의해 골 결손이 발생한 경우 사용할 수 있는 골이식재로 널리 이용되고 있다.⁸ 특히 최근 치과 영역에서 일반화된 시술로 보급되고 있는 임플란트의 빠른 골 결합을 유도하기 위해 HAP를 티타늄 등과 같은 금속재료에 피복시켜 사용하고 있어 치과에서의 사용 확대가 기대되고 있다.

따라서 본 연구에서는 고분자계 치과재료의 고기능화를 위해 인체 뼈의 주성분인 HAP가 충전된 고분자 복합체를 제조한 후 이들

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: koybon@dankook.ac.kr

제조한 복합체의 기계적 물성을 만능시험기(universal testing machine, UTM)를 사용하여 DTS와 FS를 측정된 후 그 결과 값들을 비교하여 고찰하였다. 먼저, DTS 값은 분당 1 mm로 압축되는 UTM(Lloyd Co., LR10K, load cell: 10 kN)을 이용하여 측정하였다. 즉, 실린더형의 SUS 주형(직경: 8 mm, 높이: 4 mm)에 미경화된 시료를 완전히 채운 다음 DC 측정 시와 동일하게 시편을 경화시킨 후 미국치과협회(American Dental Association, ADA) 규격에¹⁶ 따라 시편을 직경 방향으로 설치하여 파열될 때 걸리는 최대 힘을 측정된 후 식 (2)를 이용하여 DTS 값을 계산하였다.

$$DTS = 2P / (\pi \cdot D \cdot T) \quad (2)$$

(P : maximum load, D : specimen diameter, T : specimen thickness)

FS 값은 국제표준화기구(International Standard Organization, ISO) 규격에¹⁷ 따라 UTM을 사용하여 폭이 20 mm인 지지대 위에 직사각형 형태의 경화된 시편($25 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$)을 놓고 시편의 중앙을 분당 1 mm씩 500 N 하중의 load cell로 누르면서 생기는 최대 힘을 이용, 식 (3)에 의해 계산하여 비교하였다.

$$FS = 3F \cdot l / (2 \cdot b \cdot h^2) \quad (3)$$

(F : maximum load, l : distance between support, b : specimen width, h : specimen height)

결과 및 토론

치과용 고분자 복합체의 고기능화를 위해 인체 뼈의 주성분을 이루는 HAP가 충전된 고분자 복합체를 제조한 후 치과용 수복재료로의 응용성을 확인하고자 이들의 치과적 물성을 분석하였다. 그 결과, Figure 4에서 보는 바와 같이 FTIR을 사용하여 (1)식에 의해 계산된 고분자 복합체의 DC 값은 HAP 함량이 복합체를 기준으로 61 wt%에서 65 wt%까지 늘어남에 따라 약간씩 감소함을 확인할 수 있다. 그러나 그 값들은 모두 50% 이상으로서 본 연구에서 채택한 Bis-GMA/TEGDMA 기질과 동일한 것을 사용하여 제조되는 상업용 치아수복체인 3M의 Z250TM, 베리콤의 Denfil[®] 등의 DC 값(45~60%)과 비교할 때 치과적 적용에 충분한 값임을 알 수 있었다.¹⁸ 이러한 실험 결과는 본 연구에서와 같이 한 종류의 충전제(HAP)를

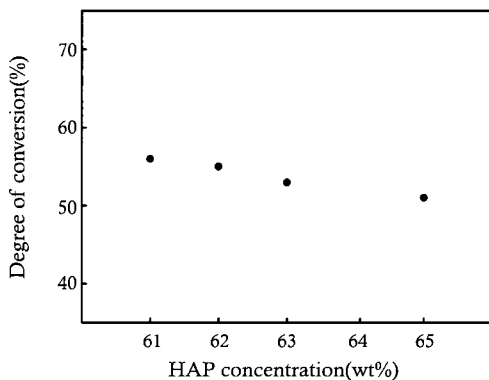


Figure 4. Degree of polymerization of polymer composite filled with hydroxyapatite.

사용하고 광원과 광조사기, 그리고 광조사 시간 등에 있어서 동일한 광학적 요소를 사용하여 광중합시켜 고분자 복합체를 제조할 때 복합체의 DC 값은 일차적으로 복합체 내에서의 충전제의 함량에 일차적으로 의존한다는 이전의 연구 결과와¹⁹ 일치함을 알 수 있다. 즉, 복합체의 DC 값은 사용된 Bis-GMA/TEGDMA 기질이 중합되면서 일차적으로 특징되어지는 요소이므로 기질의 함량, 역으로 충전제의 함량에 의존도가 높아 Figure 4에서 보는 바와 같이 HAP의 함량이 증가함에 따라 상대적으로 기질의 함량이 줄어들기 때문에 복합체의 DC 값이 다소 감소함을 알 수 있다. 그러나 그 감소폭은 본 연구에서 사용한 충전제의 함량 변화에 대해서는 그다지 큰 편은 아닌 것으로 보인다. 이러한 실험 결과는 복합체의 DC 값은 기질에 의존성이 절대적이지만 충전제 함량과의 복합적인 의존도가 있음을 말해주는 것으로 판단된다.

가시광선에 의해 활성화되는 고분자 복합체의 중합 특성 중의 하나는 투과되는 빛의 감쇠 현상에 의해 나타나는 중합깊이의 변화이다. 이러한 중합깊이는 앞에서 고찰한 DC 값과 함께 치과 임상에서 시술자의 작업 편의성과 재료의 내구성에 매우 중요한 요소가 되고 있으며 위에서 언급한 중합에 사용된 광학적 요소(광침가제, 광의 종류와 조사시간, 광조사기와 재료와의 거리 등)와 충전제의 종류 및 충전율 등과 같은 여러 가지 요인에 의해서 영향을 받게 된다.²⁰ 그러므로 동일한 광학적 요소를 사용한 본 실험에서 제조한 복합체의 중합깊이에 대한 HAP 충전제의 영향을 고찰하고 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 실험 결과, 복합체의 중합깊이는 첨가된 HAP의 함량과는 직접적인 상관관계를 발견할 수 없었다. 이것은 본 실험에서 사용한 HAP의 충전율 범위에 있어서 충전율 변화에 따른 복합체의 중합깊이 변화는 유의수준 내에서 함수 관계를 볼 수 없다는 의미를 가지는 것으로서 복합체 제조에 사용한 광침가제와 기질의 중합효율 등과 같은 광학적 요소에 의존성이 매우 크다는 것을 간접적으로 시사해주는 것이다. 한편 본 실험에서 측정된 복합체의 중합깊이 값들은 모두 ADA에서 규정한 수복재의 규격 값인 2 mm를 충분히 만족시키고 있어 본 연구에서 제조한 고분자 복합체는 치과임상에서의 적용성에 큰 문제가 없다는 것을 확인하였다.¹⁶

일반적으로 아크릴계 단량체는 중합 시 10% 이상의 체적 수축이 일어나는데 이러한 중합수축은 치과 영역에 있어서는 시술된 재료의 내구성과 보철 임상에서 매우 중요한 요소가 되고 있다. 본 연구에서 사용한 Bis-GMA/TEGDMA를 기질로 하는 고분자 복합체

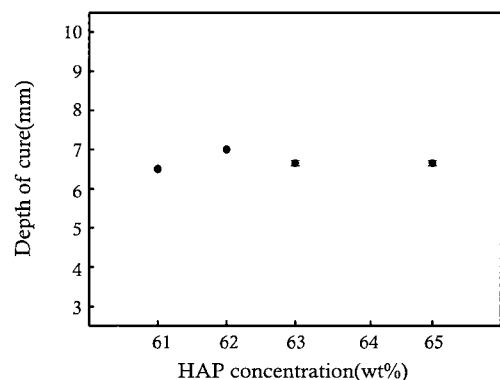


Figure 5. Depth of cure value of polymer composite filled with hydroxyapatite.

의 중합수축은 비교적 약한 van der Waals 힘이 중합이 이루어짐에 따라 공유결합으로 변화되면서 고분자 내의 단량체 사이의 길이가 줄어들어 발생된다. 이러한 복합체의 중합수축은 재료와 치아와의 결합 부위에서 주로 생기며 그 결과로 micro-leakage가 형성된다. 이것으로 인해 결합 부위의 파절이나 탈리는 물론 틈새가 형성됨으로써 치아의 2차적인 우식과 치주염 등과 같은 병변의 원인이 되고 있어 고분자 재료의 치과적 응용에 심각한 문제를 초래하게 된다.²¹ 그러므로 중합수축은 치과재료의 설계에 있어서 필수적 고려 요소가 되고 있으며 중합수축률의 정확한 측정은 그만큼 중요한 의미를 지닌다.

현재까지 알려진 치과 재료의 중합수축률은 dilatometer나 비중병 등을 사용하여 체적 변화를 측정하거나 정밀분석저울을 사용하여 중합 전후의 비중 변화를 이용하여 측정해 오고 있는 것이 일반적이지만²² 이러한 측정 방법들은 측정 상의 번거로움과 측정값의 신뢰도 문제 및 광중합이 진행되는 과정에서의 중합거동에 대한 동적 변화를 알 수 없는 관계로 치과 임상에서 필요한 정보를 제공할 수 없는 단점이 있다. 그러므로 본 연구에서는 최근 치의학에서 응용되기 시작한 Figure 3에 나타난 고분자 복합체의 실시간 부피 변화를 측정할 수 있는 LVDT 장치¹⁴ 사용하여 중합수축률을 평가하였다. LVDT 장치는 고분자 복합체의 선형중합수축비(linear shrinkage rate, α_p)를 식 (4)에 따라 측정하게 되는데 구하고자 하는 체적중합수축으로 환산하고자 할 경우에는 오차를 최대한 줄이기 위해 수축에 대한 저항요소를 최소화시켜 등방수축(isotropic free shrinkage)을 유도할 수 있는 configuration factor($C \text{ factor} = D/[2 \times (h + \Delta h)]$), h 와 D 는 각각 시편의 두께와 직경을 적용하게 된다. 이 때, 체적중합수축비 β_p 는 ' $1^3 - (1 - \alpha_p)^3$ ' 즉, ' $3\alpha_p - 3\alpha_p^2 + \alpha_p^3$ '으로 계산할 수 있다.¹⁵

$$\alpha_p = 100 \times \Delta h / (h + \Delta h) \tag{4}$$

(h : thickness after polymerization, Δh : linear shrinkage measured by LVDT)

지금까지 살펴본 일련의 관계를 이용하여 본 연구에서 제조한 고분자 복합체의 체적중합수축률을 상온에서 40 sec 간 광조사시킨 후 500 sec 간 실시간으로 측정하여 나타난 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보면 제조된 복합체의 중합수축률은 최초 1, 2, 그리고 3 min 후의 값은 물론 시료별로 최대치를 보이는 값을 기준으로 볼 때 중합수축률은 HAP 함량에의 의존성이 거의 없이 3 vol% 내외로 그다지 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 치아수복용 고분자 복합재료의 중합수축은 충전제 함유량과 기질의 조성 등 여러 요소들의 종합적인 결과로 나타나는 치과적 물성이라는 Lee의 연구 결과와²³ 맥을 같이 하는 것으로서 광중합형의 치과용 고분자 복합체에 있어서 중합수축은 충전제 이외에도 기질의 구성 내

Table 1. Volumetric Polymerization Shrinkage of Polymer Composite Filled with Hydroxyapatite (HAP)

HAP concentration	Polymerization shrinkage value [vol% (SD)]				
	1 min	2 min	3 min	Max.	Average
61 wt%	2.77 (0.21)	3.05 (0.23)	3.11 (0.19)	3.16 (0.20)	3.15 (0.21)
62 wt%	2.70 (0.24)	2.91 (0.27)	2.97 (0.26)	3.03 (0.23)	3.03 (0.22)
63 wt%	2.84 (0.09)	3.06 (0.08)	3.09 (0.07)	3.19 (0.10)	3.10 (0.10)
65 wt%	2.88 (0.08)	3.00 (0.07)	3.06 (0.07)	3.18 (0.15)	3.13 (0.12)

* SD; Standard deviation.

용에 의해서도 많은 영향을 받음을 알 수 있다. 즉, 본 연구에서 제조한 복합체의 DC 값 실험 결과(Figure 4)에서도 보는 바와 같이 DC 값은 HAP 함량이 늘어남에 따라 약간씩 감소하지만 Figure 5의 중합 깊이 결과는 HAP 함량에의 의존성 없이 거의 일정한 수준을 유지하는 것으로 보아 중합수축률은 HAP 충전제(또는 Bis-GMA/TEGDMA 기질) 함량에의 직접적 상관관계를 도출할 수 없을 정도의 복합적인 구구에 의해 의존함을 시사해 주는 것으로 보인다.

일반적으로 유기질의 기질과 무기질의 충전제로 구성되는 고분자 복합체의 기계적 물성은 사용된 기질의 종류와 구성비, 충전제의 종류와 크기 및 충전율 등과 같은 여러 가지 요인들의 복합적인 작용에 의해 결정된다.²⁴ 또한 치과 재료학에 있어서 취성이 큰 재료의 기계적 강도는 간접적으로 인장강도를 측정함으로써 비교적 안정된 실험 결과를 얻을 수 있다고 알려져 있다.²⁵ 그러므로 본 연구에서 제조한 복합체는 무기질의 HAP 충전제가 60 wt% 이상 들어가 있는 취성이 매우 큰 복합재료이므로 제조된 복합체의 기계적 강도를 2.2절에 나타난 ADA에서 규정한 DTS 값을 측정하여 비교하였다.

Figure 6은 본 연구에서 제조한 복합체의 DTS 값 결과를 실험에 사용한 HAP 투입량에 따른 변화로 나타난 것이다. 그 결과, HAP 함량이 증가함에 따라 DTS 값은 일정하게 향상됨을 알 수 있다. 이러한 인장강도의 향상은 앞서서도 언급한 바와 같이 복합체의 기계적 물성이 DC 값과 충전제의 종류와 충전량 등에 크게 의존한다는²⁴ 사실과 일치하는 것이다. 그러나 Figure 7에 나타난 HAP 함량에 따

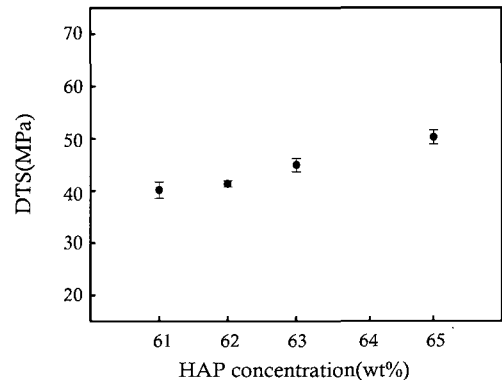


Figure 6. Diametral tensile strength value of polymer composite filled with hydroxyapatite.

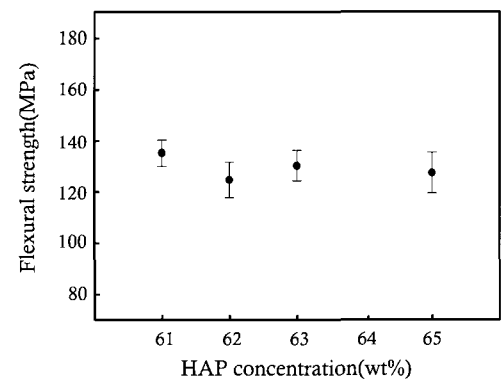


Figure 7. Flexural strength value of polymer composite filled with hydroxyapatite.

른 복합체의 FS 값은 Figure 6의 DTS 값 변화와는 달리 뚜렷한 경향성을 찾아볼 수가 없었으며 측정치 간의 오차 범위도 DTS 값보다는 다소 큰 것을 확인할 수 있다. 한편 ISO 4049에¹⁷ 의하면 치과 재료에 있어서 FS 값이 80 MPa 이상이면 수복재 등 기타 임상적으로 충분히 만족하는 조건이 되므로 본 실험에서 얻어진 FS 값들은 치과용 재료의 임상 조작에 필요한 충분한 값들을 확인할 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 가시광선에 의해 광중합되는 치과용 고분자 복합체 제조에 사용된 생체적합성이 우수한 인체의 뼈 성분인 나노 크기의 HAP 충전제가 복합체의 치과적 물성에 미치는 영향을 고찰하고 치과용 수복재료로서의 응용 가능성을 확인한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 1) 복합체의 중합 특성인 DC 값은 HAP 함량이 늘어남에 따라 약간 감소하였으나 중합깊이와 중합수축률은 그다지 큰 변화가 없었으며 이들 값들은 모두 치과용 수복재료에의 적용에 충분한 값들을 확인하였다. 2) 기계적 물성인 DTS 값은 HAP 함량에 비례하여 증가하였으며 FS 값은 일정한 수준을 유지하였음을 확인하였고 모두 ISO 기준 값을 상회하는 우수한 물성을 보임을 확인하였다.

감사의 글 : 이 연구는 2005학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. Lutz and R. W. Phillips, *J. Prosth. Dent.*, **50**, 480 (1983).
2. H. Hosoda, T. Yamada, and S. Inokoshi, *J. Prosth. Dent.*, **64**, 669 (1990).
3. G. Willems, P. Lambrechts, M. Braem, and G. Vanherle, *Quintessence Int.*, **24**, 641 (1993).
4. N. Moszner and U. Salz, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 535 (2001).
5. K. J. Anusavice, *Phillips' Science of Dental Materials*, Saunders, London, 1996.
6. W. D. Cook and M. Johannson, *J. Biomed. Mater. Res.*, **21**, 979 (1987).
7. K. W. M. Davy, S. Kalachandra, M. S. Pandain, and M. Braden, *Biomater.*, **19**, 2007 (1998).
8. Technical report, *Dentsply Friadent Ceramed*, Lakewood, CO, USA.
9. B. Sandner, S. Baudach, K. W. M. Davy, M. Braden, and R. L. Clarke, *J. Mater. Sci. Mater. Medicine*, **17**, 39 (1997).
10. O. Kim and W. J. Shim, *Polym. Composite*, **21**, 176 (2001).
11. O. Kim and T. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 78 (2001).
12. J. J. Heigh, M. F. Bell, and J. U. White, *Analy. Chem.*, **19**, 293 (1947).
13. D. C. Watts and A. J. Cash, *Dent. Mater.*, **7**, 281 (1991).
14. C. Becker, P. Mueller, and H. Schmidt, *SPIE Proceedings*, **3496**, 88 (1998).
15. I. B. Lee, *J. Korean Acad. Conserv. Dent.*, **26**, 134 (2001).
16. Council on Dental Materials and Devices, New Am. Dent. Assoc. Spec. No. 27 for Direct Filling Resins, *J. Am. Dent. Assoc.*, **94**, 1191 (1977).
17. Dentistry-Resin based filling materials, *ISO Spec. No. 4049* (1978).
18. O. Kim, T. Lee, and M. S. Gong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 268 (2002).
19. O. Kim, S. Han, and M. S. Gong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 808 (2004).
20. K. W. M. Davy, M. R. Anseau, M. Odlyha, and G. M. Foster, *Polym. Int.*, **43**, 143 (1997).
21. T. Takada, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 461 (1997).
22. A. D. Puckett and R. Smith, *J. Prosth. Dent.*, **68**, 56 (1992).
23. I. B. Lee and C. M. Um, *J. Korean Acad. Conserv. Dent.*, **25**, 359 (2000).
24. E. Asmussen, *Acta Odontol. Scand.*, **33**, 337 (1975).
25. K. H. Lee and S. Y. Huh, *Operative dentistry*, Komoonsa, Seoul, 2000.