

저점도 Bis-GMA 유도체로부터 제조된 고분자계 치과 수복용 복합재의 특성

전미영 · 송정오 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2007년 6월 23일 접수, 2007년 8월 28일 채택)

Characteristics of Polymeric Dental Restorative Composites Fabricated from Bis-GMA Derivatives Having Low Viscosity

Mi Young Jeon, Jeong Oh Song, and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,

221 Heuksuk-dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

(Received June 23, 2007; Accepted August 28, 2007)

초록 : 고분자계 치과 수복용 복합재에서 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane(Bis-GMA) 70 wt%와 희석제인 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA)가 30 wt% 포함된 혼합물이 레진 기질로 사용되고 있다. Bis-GMA의 높은 점도로 인해 첨가되는 TEGDMA는 수복재의 높은 경화 수축과 물성 저하의 원인이 된다. 본 연구에서는 TEGDMA 첨가량을 감소시켜 우수한 특성을 나타내는 수복재를 제조하기 위해 저점도 Bis-GMA 유도체들을 이용하여 새로운 치과용 수복재를 제조하였다. 히드록실기를 포함하지 않는 Bis-GMA 유도체들의 경화 특성은 Bis-GMA와 비슷하였지만 이들의 흡습성과 점도는 Bis-GMA에 비해 크게 낮았다. Bis-GMA 유도체를 포함한 수복재를 제조하여 경화 수축률, 흡습성, 기계적 물성을 실험한 결과 기존 상업적으로 사용되는 수복재보다 낮은 흡습성과 탁월한 물성을 나타내었고, 경화 수축률도 약 25% 감소하였다.

Abstract : In the polymeric dental restorative composites, the resin matrix mainly contains 70 wt% 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane (Bis-GMA), as a base resin and 30 wt% triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), as a diluent. Even though the viscosity of the resin matrix is rapidly decreased by adding TEGDMA, addition of TEGDMA to the Bis-GMA results in reduction in the mechanical properties and increase in the curing shrinkage of the dental composite. In order to fabricate dental composite exhibiting excellent properties by reducing TEGDMA content in the resin matrix, in this study, Bis-GMA derivatives, which do not contain hydroxyl groups, were used instead of Bis-GMA. The curing characteristics of Bis-GMA derivatives were similar with those of Bis-GMA, while the former exhibited lower viscosity and water absorption than the latter. Comparing the curing shrinkage of the dental composite containing Bis-GMA derivative with that prepared from Bis-GMA, the reduction in curing shrinkage was about 25%. Dental composites prepared from new resin matrices also exhibited low water uptake and better properties in mechanical strength.

Keywords : dental composites, Bis-GMA derivatives, viscosity, curing shrinkage, mechanical properties.

서 론

지금까지 널리 사용되어온 치과 수복용 재료인 아말감은 시술이 쉽고 내마모성과 기계적 강도 등의 기계적 물성은 우수하나, 자연 치아와의 색상 차이가 뚜렷하고 치아 조직과의 접합성이 좋지 않을 뿐만 아니라 사용된 수은의 점차적인 유출로 인하여 장기적인 관점에서 인체에 유해하다고 보고되어 있어 점차 사용이 줄고 있다.¹⁻⁶ 최근에는 아말감의 단점을 보완하며 이를 대체할 수 있는 소재의 개발에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.⁷⁻¹⁹ 고분자 소재로서 처음 사

용된 수지는 아크릴계 수지로서, 색 안정성, 내수 안정성 등이 우수하나 내마모성 문제와 경화 시 수축률이 크다는 큰 단점이 있다. 이러한 단점들을 극복하기 위하여 무기 필러를 보강재로 사용한 고충전 복합수지가 수복용 치과 재료로 개발되었다. 최초의 복합형 치과 재료는 1942년 독일의 Kulzer사에 의해 개발된 후, 고분자 물질을 이용한 치과용 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

1962년 Bowen이 화학 개시 중합형 복합재를 개발하였다.⁷ 열경화를 이용한 화학 개시형은 시편 전체에 걸쳐 고온 경화반응이 진행되나, 반응 시간이 길며 사용 시 개시제 혼합으로 인해 기포가 유입되는 단점이 있다. 1972년에는 이의 단점을 극복한 경화시간이 빠른 광경화용 복합재료를 L. D. Caulk사에서 개발하여 상품화하였다. 그

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ckkim@cau.ac.kr

러나 인체에 해로운 자외선을 사용함으로써 그 사용에 제약을 받았다. 그 후 1980년에 영국의 ICI사에서 인체에 무해한 가시광선 경화형 치아 수복용 복합재료를 개발하였으며 그 이후로 대부분의 치과 수복용 복합재료는 가시광선 경화형이 사용되고 있다.¹⁴⁻¹⁶ 치과 재료의 최근 동향은 단순히 기존의 치아를 대신하는 기본적인 역할 이외에도 자연치아와 조화를 이루는 심미적 요소와 충치 예방을 할 수 있도록 서서히 불소이온이 방출되는 기능을 가지는 등 복합적 기능을 수행하는 재료들이 개발되어 시판되고 있다.

복합재료의 주요 성분은 레진 기질(resin matrix), 무기 필러, 중합 개시제 등으로 나누어진다. 복합수지의 기계적 성질 강화를 위해 바륨실리케이트, 실리카 등의 각종 무기 필러를 첨가하며, 첨가량은 전체 중량의 70~80% 정도를 차지한다. 가시광선 광개시제로는 400~500 nm의 파장 범위에서 빛을 흡수하며 생체 유해성이 낮은 camphorquinone(CQ)이 주로 사용되는데, 광경화에 있어서 광개시제만으로는 충분한 경화속도를 확보할 수 없으므로 아민계 광중합제, 즉 *N,N*-디메틸아미노에틸메타크릴레이트(DMAEMA) 등을 첨가하여 경화속도를 향상시킨다.^{20,21} 레진 기질로는 경화되어 3차원적인 가교구조를 형성하는 작용기인 메타크릴레이트기를 양말단에 포함하고 있는 유기 단량체를 사용하는데 주로 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy) phenyl]propane (Bis-GMA)가 사용된다. Bis-GMA는 경화 수축이 비교적 작고, 분자 양말단에 탄소 이중 결합이 있어 고도로 가교된 그물상의 중합체를 만들며, 구강 내에서 빨리 굳고 휘발성이 없는 장점이 있다. 그러나 Bis-GMA에 포함된 히드록실기로 인해 분자간 수소 결합이 형성되어 분자량에 비해 점도가 매우 높아 복합재 제조시 무기 필러의 함량을 높이는데 제한 요소로 작용한다. 이에 따라 Bis-GMA의 높은 점도를 보상하기 위해서 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA)와 같은 저점도의 희석제를 혼합하여 레진 기질로 사용하고 있다.¹⁶⁻¹⁹ 그러나 점도를 낮추기 위해서 주로 사용되는 TEGDMA는 복합재의 흡수성과 중합 수축률을 증가시킬 뿐만 아니라 기계적 물성 감소의 원인이 된다.

치아 수복용 복합재에서 요구되는 조건은 경화 시 수축이 작고 적

절한 기계적 강도를 가져 수복 후 2차 우식을 최소화해야 한다.⁶⁻¹⁹ 치아 수복재에서 요구되는 조건을 만족하는 레진 기질을 개발하기 위해서는 희석제인 TEGDMA의 첨가를 최소화할 수 있는 레진의 개발이 요구된다. 본 연구에서는 요구 특성을 만족하는 치아 수복용 복합재 개발을 위하여 Bis-GMA에서 높은 점도의 원인이 되는 히드록실기를 제거한 Bis-GMA 유도체들 중 이전 연구에 사용되지 않은 bisphenol-A ethoxylate(2EO/phenol) dimethacrylate(2EO-DMA), bisphenol-A ethoxylate(2EO/phenol) diacrylate(2EO-DA), bisphenol-A ethoxylate(1EO/phenol) diacrylate(1EO-DA) 등을 이용하여 희석제 첨가량을 최소화할 수 있는 레진 기질에 대한 연구를 수행하였다. 또 제조된 레진 기질을 이용하여 치아 수복용 복합재를 제조하고 이들의 특성을 기존 제품과 비교하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용된 단량체와 희석제들을 Table 1에 나타내었다. Bis-GMA와 TEGDMA는 Polyscience사와 Aldrich사로부터 각각 구입하여 사용하였다. Bis-GMA의 glyceryl methacrylate(GMA)에 포함된 히드록실기가 제거된 Bis-GMA 유도체들로는 GMA가 ethoxylate dimethacrylate 혹은 ethoxylate diacrylate로 치환된 2EO-DMA, 2EO-DA, 1EO-DA를 Aldrich 사로부터 구입하여 사용하였다. 광개시제인 CQ와 광중합제인 ethyl-4-dimethyl-aminobenzoate(EDMAB)는 Sigma사로부터 구입하여 사용하였다. 무기 필러로 바륨 실리케이트(H-MAF, Hansol Chemience, Korea, 평균 입경: 1 μm) 80 wt%와 실리카 나노입자(Aerosil OX-50, Degussa Chem. Co., 평균 입경: 0.04 μm) 20 wt% 혼합하여 사용하였다. 친수성인 필러의 표면을 소수성으로 표면을 개질하기 위한 γ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS) 역시 Aldrich 사로부터 구입하였다.

레진 기질의 경화 특성 측정. 각 단량체의 치과용 광경화형 단량체로서 응용 가능성을 조사하기 위해 먼저 광경화 반응 실험을 수행

Table 1. Monomers Used in this Study

| Monomers | Structure | Sources |
|---|-----------|--------------|
| 2,2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy) phenyl]propane (Bis-GMA) | | Polysciences |
| Triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA) | | Aldrich |
| Bisphenol-A ethoxylate(2EO/phenol) dimethacrylate (2EO-DMA) | | Aldrich |
| Bisphenol-A ethoxylate(2EO/phenol) diacrylate (2EO-DA) | | Aldrich |
| Bisphenol-A ethoxylate(1EO/phenol) diacrylate (1EO-DA) | | Aldrich |

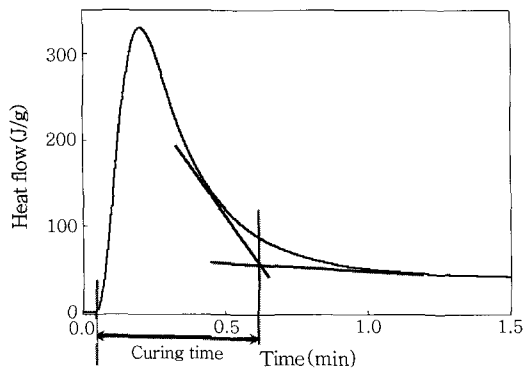


Figure 1. Isothermal DSC thermogram of the resin matrix (Bis-GMA) at 30 °C.

하였다. 각 단량체에 가시광선 경화를 위하여 광 개시제인 CQ 0.5 wt%와 광중감제인 ethyl-4-dimethylaminobenzoate (EDMAB) 1 wt%를 혼합하여 레진 시료를 제조하였다. 레진의 경화 시간, 반응 전환율(degree of conversion, DC)은 시차열 분석기(DSC, TA Instrument, DSC-2010)의 샘플 팬에(지름×두께=6×2 mm) 시료를 넣고 광조사기(variable intensity polymerizer, BISCO Co.)로부터 가시광선(460 nm, intensity: 600 mW/cm²)을 일정 조도로 비추어 측정하였다. 경화 시간은 Figure 1과 같이 DSC 써모그램에서 열용량의 변화가 시작되는 시간부터 이의 변화가 끝나는 시간까지로 정의하였다. 광경화 전환율은 이전의 연구에서⁸ 언급한 것과 같이 시차열 분석기(30 °C, 질소 분위기)에서 광경화 반응을 진행시킬 때의 발열량과 탄소 이중 결합에서 경화가 진행될 때 나오는 이론적 발열량(56 kJ/mol)을 비교하여 구하였다. 레진 기질의 경화 수축률은 광경화 이전 레진 단량체의 밀도[Anton Paar Co., DMA-500]와 광경화 후 레진 기질의 밀도[Mettler Toledo Co., AX205]를 각각 측정하여 결정하였다.

$$\Delta v_{sp} = \frac{100(v_{sp,m} - v_{sp,p})}{v_{sp,m}} \quad (1)$$

이 식에서 Δv_{sp} 는 경화 수축률을 나타내며, $v_{sp,m}$ 와 $v_{sp,p}$ 는 각각 경화 전 레진 단량체와 경화 후 레진 기질의 비용적을 나타낸다. Bis-GMA 유도체와 희석제가 혼합된 레진 기질에 대해서도 같은 방법으로 경화 특성을 실험하였다.

레진 기질의 점도 측정. 레진 기질의 점도는 레오미터(Model: Physica MCR 500, Anton Parr, Germany, geometry: 25 mm parallel plate)를 이용하여 측정하였다. 30 °C에서 전단율($\dot{\gamma}$)을 0.1×10^2 에서 $4 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 로 변화시킬 때 나타나는 전단 응력 변화(τ_w)를 측정하고, 식 (2)로부터 레진 기질의 점도(η)를 구하였다.

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}} \quad (2)$$

수복용 복합재 제조. 필러의 충전율은 레진 기질 총량을 기준으로

70 wt%로 고정하였다. 무기 필러의 분산성과 충전율 향상은 물론, 레진 기질과 무기 필러간의 계면 특성 향상을 위해 친수성의 무기 필러 표면을 동결건조 방식을 이용, 실란계 커플링제인 γ -MPS로 표면 처리하여 소수성으로 개질하였다.²² 실리카 입자 표면의 단위 면적 당 반응할 수 있는 γ -MPS가 8 μmol 인 것을 고려해,²³ 메탄올 70 g과 1 M의 아세트산 30 g 혼합액에 과량의 γ -MPS 1 g을 25 °C에서 1시간 동안 혼합한 후 실리카 입자 10 g을 30분에 걸쳐 연속적으로 투입하면서 2시간 동안 균일하게 혼합하여 표면 반응을 시켰다. 원심분리기를 사용하여 충전제 표면에 부착하고 남은 여분의 γ -MPS를 제거한 다음, 90 °C에서 증류수에 분산시켰다. 용매 제거 시 나타나는 입자의 엉김 현상을 방지하기 위해 동결건조법을 이용하여 실리카 입자를 회수하였다. 실리카 입자 표면에 부착만 되고 반응하지 못한 γ -MPS의 반응을 완결시키기 위해 120 °C에서 2시간 동안 표면 반응을 완성시킨 후 제조된 충전제를 본 실험에 사용하였다. 무기 필러 70 wt%, 레진 기질 30 wt%, CQ 0.5 wt%와 광중감제인 EDMAB 1 wt%(레진 기질 기준) 포함된 치과 수복용 복합재는 이축압출기(Bau Tech, model: BA-11, L/D ratio=40)를 이용하여 30 °C에서 제조하였다. 제조된 수복용 복합재의 경화 특성도 레진 기질의 경화 특성 측정법과 동일한 방법으로 실험하였다.

수복용 복합재 특성 시험. 제조된 복합 레진의 기계적 물성, 즉 간접 인장강도, 굴곡강도 등은 만능 압축시험기(UTM, Intron Co., model 4469, load cell: 1000)를 사용하여 측정하였다. 간접 인장강도의 측정을 위해서 직경 8 mm, 두께 4 mm의 시료를 제작하고, ADA Specification No. 27 방법에 따라 크로스헤드 속도 1 mm/min으로 하여 직경 방향으로 시료가 파열될 때 걸리는 최대 힘을 측정하여 계산하였다. 굴곡 강도는 시편(25×2×2 mm)을 ISO Specification No. 4049의 규격에 따라 실험하여 측정하였다. 수복용 복합체의 흡습성 역시 ADA Specification No. 27 방법에 따라 실험하였다.

결과 및 토론

레진 기질의 경화 특성. 기본 레진으로 이용되는 Bis-GMA, 희석제로 이용되는 TEGDMA, 그리고 Bis-GMA 유도체들의 경화 특성을 실험하여 Table 2에 나타내었다. 희석제인 TEGDMA는 12%의 수축률을 Bis-GMA는 5%의 수축률을 나타내어 희석제가 Bis-GMA보다 높은 수축률을 나타내었다. Bis-GMA와 Bis-GMA 유도체들은 비슷한 중합 수축률을 나타내었다. 경화 반응에 있어 Bis-GMA 유도체들의 경화 완료까지 요구되는 시간은 Bis-GMA의 경화 완료 시간에 비해 다소 감소하였다. Bis-GMA 유도체들의 흡습성은 Bis-GMA에 비해 크게 낮았는데, 이는 Bis-GMA는 히드록실기를 포함하고 있는 반면 Bis-GMA 유도체에는 히드록실기가 존재하지 않기 때문이다. 경화 전환율에 있어서는 Bis-GMA와 Bis-GMA 유도체들이 비슷하였고, TEGDMA는 이들에 비해 다소 높은 경화 전환율을 나타내었다.

상업적으로 사용되는 대부분의 치과용 수복재의 레진 기질은 Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물로 구성되어 있다.¹⁰⁻¹⁹ Bis-GMA 유도체들이 상업용 치과용 수복재와 동일 함량의 희석제를 포함하

Table 2. Curing Characteristics of TEGDMA, Bis-GMA, and Bis-GMA Derivatives

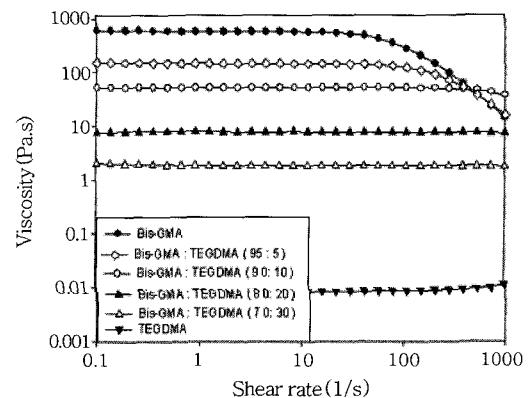
| Monomer | Density (g/cm ³) | | Curing time (sec) | Curing shrinkage (%) | Water absorption (%) | Degree of conversion (%) |
|---------|------------------------------|---------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| | Monomer | Polymer | | | | |
| TEGDMA | 1.0739 | 1.2239 | 56 | 12.3 | 6.0 | 82 |
| BIS-GMA | 1.1563 | 1.2190 | 46 | 5.1 | 3.1 | 66 |
| 2EO-DMA | 1.1231 | 1.1898 | 32 | 5.6 | 1.1 | 70 |
| 2EO-DA | 1.1405 | 1.2041 | 30 | 5.3 | 1.2 | 68 |
| 1EO-DA | 1.1485 | 1.2034 | 27 | 4.6 | 1.1 | 71 |

Table 3. Curing Characteristics of Bis-GMA Derivative/TEGDMA=70/30 Mixtures

| Resin matrix (30/70) | Density (g/cm ³) | | Curing time (sec) | Curing shrinkage (%) | Water absorption (%) | Degree of conversion (%) | |
|----------------------|------------------------------|---------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|----|
| | Monomer | Polymer | | | | | |
| TEGDMA | Bis-GMA | 1.1405 | 1.2270 | 31 | 7.0 | 4.1 | 74 |
| | 2EO-DMA | 1.1082 | 1.2015 | 33 | 7.8 | 2.7 | 76 |
| | 2EO-DA | 1.1200 | 1.2134 | 28 | 7.7 | 2.8 | 73 |
| | 1EO-DA | 1.1254 | 1.2147 | 32 | 7.3 | 2.6 | 72 |

고 있을 때 나타내는 경화 특성을 알아보기 위해 Bis-GMA 유도체/TEGDMA =70/30 혼합물을 제조하고 이들의 경화 특성을 실험하여 Table 3에 나타내었다. Bis-GMA 혹은 Bis-GMA 유도체들이 동일 함량의 희석제를 포함할 경우 반응성은 비슷한 반면, 경화 수축률이 있어서는 Bis-GMA 유도체들을 사용한 경우 다소 증가하였다. 이상의 결과를 종합하면 히드록실기를 포함하지 않는 Bis-GMA 유도체를 사용하여 레진 기질을 제조할 경우 Bis-GMA를 사용한 레진 기질에 비해 흡수성은 크게 감소하는 반면 경화 수축률과 반응성에서는 차이가 미미하였다. 그러나 다음에 기술한 것과 같이 히드록실기를 포함하지 않는 Bis-GMA 유도체들의 점도는 Bis-GMA에 비해 매우 낮은 특성을 갖고 있어, 상업적으로 이용되는 Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물과 동일 점도를 갖는 레진 기질을 Bis-GMA 유도체를 사용하여 제조하면 첨가되는 희석제인 TEGDMA 양을 크게 감소시킬 수 있다. 레진 기질에 첨가되는 TEGDMA 양이 감소되면 다음에 기술한 것과 같이 레진 기질의 경화 수축률과 흡수성이 크게 감소한다.

레진 기질의 점도 변화. 전단율에 따른 Bis-GMA, TEGDMA, 그들 혼합물의 점도 변화를 Figure 2에 나타내었다. 일반적으로 유기화합물의 점도는 분자량이 증가하면 점도도 증가한다. Bis-GMA의 분자량은 512 g/mol로 TEGDMA의 분자량 286 g/mol에 비해 약 1.8배 크지만 Figure 2에 나타낸 것과 같이 Bis-GMA의 점도는 574 Pa·s로 TEGDMA의 점도 0.0086 Pa·s에 비해 약 6000배 크다. 이는 이전의 연구에서²⁴ 지적한 것과 같이 단량체들간에 강한 수소 결합이 존재하면 거대 분자와 같은 유변학적 거동을 보여 분자량에 비해 점도가 급격히 증가된다. Bis-GMA의 경우 전단율이 점차 증가하여 일정 값 이상에서 점도가 감소하는 전단 묽어짐(shear thinning) 현상이 관찰되었다. 이는 Bis-GMA가 수소 결합으로 인해 거대 분자처럼 거동을 하고 Bis-GMA에 작용하는 전단 응력이 분자간 수소 결합력보다 크게 되면 분자간 수소 결합이 깨어져 점도가 급격히 감소하기 때문이다. Figure 2에 나타낸 것과 같이 Bis-GMA에 TEGDMA를 첨가하면 점도가 급격히 감소하였고, TEGDMA 함량이 10 wt% 이상에서는 전단 묽어짐 현상도

**Figure 2.** Viscosities of Bis-GMA, TEGDMA, and their mixtures as a function of shear rate.

관찰되지 않았다. 이는 TEGDMA가 첨가됨에 따라 Bis-GMA간의 수소 결합을 방해하기 때문이다. 상업적으로 사용되는 수복재의 레진 기질인 Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물은 1.86 Pa·s의 점도를 나타내었다.

Figure 3에는 Bis-GMA 유도체들의 점도를 나타내었다. 히드록실기를 포함하지 않는 Bis-GMA 유도체들의 점도(2EO-DMA : 0.85 Pa·s, 2EO-DA : 2.35 Pa·s, 1EO-DA : 2.01 Pa·s)는 Bis-GMA에 비해 매우 낮았고, 이들의 점도는 2EO-MA, 1EO-DA, 2EO-DMA 순으로 감소하였다. 2EO-DMA의 경우 점도가 Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물의 점도보다 낮아 희석제의 첨가가 필요없었다. 1EO-DA와 2EO-DA의 경우에는 약 5 wt%의 TEGDMA를 첨가하여 제조한 혼합물의 점도가 Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물의 점도와 비슷하였다. Table 4에는 Bis-GMA 유도체를 이용하여 Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물과 유사한 점도를 갖는 레진 기질을 제조해 시험한 이들의 경화 특성에 관한 결과를 나타내었다. Table 4에 나타낸 것과 같이 히드록실기를 포함하지 않는 Bis-GMA 유도체를 사용하여 레진 기질을 제조하면 경화 수축률이 큰 희석제 첨가량이 감소하거나 희

석제의 첨가가 필요 없어 레진 기질의 경화 수축률이 감소되었을 뿐만 아니라 레진 기질의 친수성 감소로 흡습성 역시 크게 감소하였다.

수복용 복합재 특성. Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물 30 wt%, 무기 필러를 70 wt% 포함한 복합재를 기준 수복용 복합재로 제조하여 물성을 측정하고 이를 Bis-GMA 유도체와 희석제 혼합물로부터 제조된 복합재 물성과 비교하여 Table 5에 나타내었다. 복합재의 경화 특성과 경화 수축률이 나타내는 경향은 레진 기질이 나타내는 경향과 유사하였다. 즉 경화가 완료되는데 요구되는 시간은 레진 기질의 종류에 관계없이 비슷하였고, 경화 수축률은 Bis-GMA 유도체를 사용하여 레진 기질을 제조할 경우 TEGDMA 첨가량이 감소하여 Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물을 사용한 경우보다 약 25% 감소하였다. 기계적 물성에서는 Bis-GMA 유도

체를 사용하여 복합재를 제조한 경우 TEGDMA의 사용량이 감소하여 기준 수복재에 비해 우수한 물성을 나타내었다. 특히 Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물을 사용한 수복재는 레진 기질의 친수성으로 인한 높은 흡습성 때문에 수분 함침 후 물성 저하가 관찰되었다. 그러나 Bis-GMA 유도체를 사용한 복합재에서는 친수성 감소로 인해 흡습성이 감소하였고, 이에 따라 수분 함침 후에도 수분 함침 이전과 비슷한 물성을 유지하였다. 치과용 수복재의 임상 시술 후 나타나는 2차 우식은 경화시 나타나는 중합 수축과 사용 환경에서의 물성 저하로 인해 주로 발생한다. 그러나 히드록실기를 포함하지 않는 Bis-GMA 유도체를 사용하여 본 연구에서 제조된 치과용 수복재를 사용하면 중합 수축률이 감소하고 수분 함침 후에도 함침 전과 유사한 기계적 물성이 유지되어 임상 시술 후 2차 우식을 크게 감소시킬 수 있을 것이다.

결론

상업용 고분자계 치과 수복용 복합재의 레진 기질로 Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물이 주로 사용되고 있다. Bis-GMA의 높은 점도로 인해 희석제인 TEGDMA를 첨가하여 레진 기질로 사용하고 있는데, 희석제 첨가에 의해 치과 수복용 복합재의 경화 수축률이 증가하고 흡습성이 증가하여 물성 저하가 나타나 치과 2차 우식의 주요 원인이 되고 있다. 기존 치과 수복용 복합재의 단점을 극복하기 위해 Bis-GMA의 높은 점도와 흡습성의 원인이 되는 히드록실기가 제거된 Bis-GMA 유도체들을 이용하여 레진 기질을 제조하고 이들을 무기 필러와 혼합하여 새로운 치과 수복용 복합재를 제조하였다. 본 연구에서 사용된 2EO-DMA, 2EO-DA, 1EO-DA 등의 단량체들은 Bis-GMA 보다 매우 낮은 점도를 갖고 있어, 레진

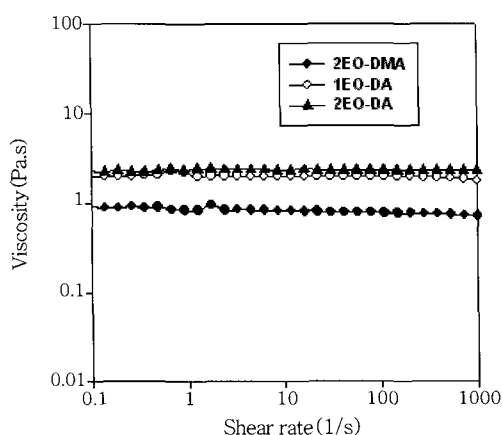


Figure 3. Viscosities of Bis-GMA derivatives (2EO-DMA, 2EO-MA, and 1EO-DA) as a function of shear rate.

Table 4. Curing Characteristics of Bis-GMA Derivative Mixtures with TEGDMA

| Resin matrix | Viscosity (Pa · s) | Curing time (sec) | Curing shrinkage (%) | Water absorption (%) | Degree of conversion (%) |
|----------------------|--------------------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| Bis-GMA/TEGDMA=70/30 | 1.86 | 31 | 7.0 | 4.1 | 74 |
| 2EO-DMA ^a | 0.85 | 33 | 5.6 | 1.1 | 70 |
| 2EO-DA/TEGDMA=95/5 | 1.84 | 28 | 5.8 | 1.4 | 73 |
| 1EO-DA/TEGDMA=95/5 | 1.78 | 32 | 5.6 | 1.2 | 75 |

^a Since viscosity of 2EO-DMA was lower than that of the control resin matrix, 2EO-DMA was used as resin matrix without additional diluent.

Table 5. Properties of the Dental Composites Prepared in this Study

| Monomer mixture | Time of measurement ^a | Equilibrium water uptake (%) | Curing shrinkage (%) | DTS (MPa) | FS (MPa) |
|----------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------|-----------|----------|
| Bis-GMA/TEGDMA=70/30 | before | — | 2.2 | 41 | 145 |
| | after | 1.2 | — | 30 | 105 |
| 2EO-DMA ^b | before | — | 1.7 | 49 | 158 |
| | after | 0.3 | — | 45 | 149 |
| 2EO-DA/TEGDMA=95/5 | before | — | 1.7 | 47 | 150 |
| | after | 0.4 | — | 43 | 143 |
| 1EO-DA/TEGDMA=95/5 | before | — | 1.5 | 47 | 152 |
| | after | 0.4 | — | 42 | 144 |

^aMechanical properties were examined before and after water uptake. ^bSince viscosity of 2EO-DMA was lower than that of the control resin matrix, 2EO-DMA was used as resin matrix without additional diluent.

기질 제조시 희석제인 TEGDMA 첨가량을 크게 감소시킬 수 있었다. 레진 기질에 TEGDMA 첨가량이 감소함에 따라, 제조된 치아 수복용 복합체의 흡습성이 감소하여 기존의 상업용 복합재보다 탁월한 물성을 나타내었고, 경화 수축률도 기존 수복재에 비해 약 25% 감소하였다.

감사의 글 : This Study was supported by a Grant of the Korea Health 21 R&D Project, Ministry of Health and Welfare, Republic of Korea (03-PJ1-Ch09-0001).

참 고 문 헌

1. M. Donald and D. W. Lorson, *J. Am. Dent. Assoc.*, **92**, 1189 (1976).
2. D. P. Leonard and M. C. Ellse, *J. Am. Dent. Assoc.*, **92**, 1195 (1976).
3. J. W. Osborne and S. J. Friedman, *J. Prosthet. Dent.*, **55**, 335 (1986).
4. I. C. Schoonover and W. Sounder, *J. Am. Dent. Assoc.*, **28**, 1278 (1941).
5. E. L. Pashley, R. W. Comer, E. E. Parry, and D. H. Pashley, *Oper. Dent.*, **16**, 82 (1991).
6. M. Staninec and M. Holt, *J. Prosthet. Dent.*, **59**, 397 (1988).
7. R. L. Bowen, U.S. Patent 3,066,112 (1962).
8. F. Luts and R. W. Phillips, *J. Prosthet. Dent.*, **50**, 480 (1983).
9. M. S. Sheela, K. Tamare, and L. Selvy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 561 (1991).
10. R. W. Phillips, *Science of Dental Materials*, 8thed., Saunders, Philadelphia, Chap. 14 (1982).
11. H. Shintani, T. Inoue, and M. Yamaki, *Dent. Mater.*, **1**, 124 (1985).
12. K. H. Chung, *J. Dent. Res.*, **69**, 852 (1990).
13. K. J. M. Sodewholm, M. Zigan, M. Ragan, W. Fishschwiger, and M. Bergman, *J. Dent. Res.*, **63**, 1248 (1984).
14. J. G. Calais and K. J. M. Sodewholm, *J. Dent. Res.*, **67**, 836 (1988).
15. K. J. M. Soderholm and K. J. Roberts, *J. Dent. Res.*, **69**, 1812 (1990).
16. D. C. Smith, *Biomed. Mater.*, **12**, 119 (1983).
17. M. Browne, Y. Chaimberg, and A. J. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 671 (1992).
18. Y. Kim, J. Y. Lee, C. K. Kim, and O. Y. Kim, *Polymer (Korea)*, **28**, 426 (2004).
19. J. S. Jang and S. W. Kim, *Polymer (Korea)*, **18**, 584 (1994).
20. J. L. Mateo, P. Bosch, and A. E. Lozano, *Macromolecules*, **27**, 7794 (1994).
21. W. J. Bailey, J. L. Chou, P. Z. Feng, B. Issari, V. Kuruganti, and L. L. Zhou, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **25**, 781 (1988).
22. O. Kim and T. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 65 (2001).
23. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **197**, 293 (1998).
24. B. Nystrom, A. Kjoniksen, and C. Iversen, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **79**, 81 (1999).