

나노필러를 포함하고 있는 복합레진의 중합특성

이 희 경

(대구보건대학 치기공과)

Abstract

Characteristics of polymerization in nanofiller-containing composite resins

Hee-Kyung Lee

Dept. of Dental Technology, Daegu Health College

As the development of nanotechnology, the use of composite resins which containing nanofillers becomes popular. The purpose of this study was to test the degree of polymerization of nanofiller-containing composite resins. For the study, three different nanofiller-containing composite resins and two different light-curing units were used. To evaluate the degree of polymerization, the maximum polymerization shrinkage taking place during the light curing, and the microhardness, after the light curing, were measured.

As results, two light-curing units exhibited a similar emission spectrum to that of the included photoinitiator, camphorquinone. The only difference between the light-curing units were the width of the emission spectrum. Three different composite resins showed different microhardness values. Among them, Grandio showed the greatest microhardness value. However, there was less microhardness difference on the top and bottom surfaces due to the difference of the light-curing units. The maximum polymerization shrinkage values were also similar in the tested specimens regardless of the difference of the light-curing units. However, Grandio showed the least polymerization shrinkage. According to the manufacturers' data, Grandio showed the highest filler content(vol%).

• Key word : Composite resin, Microhardness, Nanofiller, Polymerization, Shrinkage.

* 이 논문은 2006년도 대구보건대학의 지원에 의하여 연구되었음.

교신 저자	성명	이 희 경	전화	053-320-1868	E-mail	hklee@dhc.ac.kr
	주소	대구광역시 북구 태전동 산7번지 대구보건대학 치기공과				

I. 서론

치과수복용 재료로 사용되는 복합레진의 조성은 레진 matrix, 무기필러, 커플링제 그리고 기타 성분으로 이루어져 있다. 레진 matrix로는 Bis-GMA(bisphenol glycidyl methacrylate)가 기본을 이루는데 아크릴릭계 레진의 근간을 이루는 methyl methacrylate에 비하여 중합수축은 적으나 점도가 높은 단점이 있다. 그래서 저점도의 monomer인 TEGDMA(triethylene glycol dimethacrylate)나 UDMA(urethane dimethacrylate)가 희석제로 첨가된다.

무기필러는 복합레진의 재질을 강화시키기 위한 목적으로 첨가되는데 quartz, borosilicate glass, lithium aluminum silicate 등과 같은 glass ceramic 분말에 barium, strontium, lanthanum과 같은 radiopaque 입자들을 첨가한다. 보통 이들 입자는 1~100 μ m 정도로 크기가 다양하다. 이상으로 이루어진 복합레진을 보통 재래형 복합레진이라 한다. 이 레진은 연마 시 큰 무기필러 입자가 뿔뿔히 나오거나, 레진 matrix가 쉽게 닳아져서 필러가 표면에 노출되어 표면이 거칠어지고 나아가서는 변색이 일어나는 문제점을 가지고 있다. 이 문제점을 극복하기 위하여 콜로이드 실리카 미세분말이 도입되었다. 그러나 필러의 입자 직경은 크게 감소하였지만 반대로 전체 표면적이 크게 증가하여 복합레진에 포함된 필러량이 34~50%로 낮아져서 물성이 약화되게 되었다. 그 이후에 크기가 서로 다른 수종의 필러를 배합한 복합레진(hybrid composite resin)이 등장하였는데 지금까지 가

장 널리 사용되며 필러량이 높고 물성이 우수하다. 이외에 0.05~0.1 μ m 정도의 pyrogenic 실리카필러를 사용하는 레진이 소개되었는데 이 복합레진(homogenous microfilled composite resin)은 연마성은 우수하지만 물성이 나쁜 단점이 있다. 복합레진의 연마성을 향상시키고 필러의 함량을 증가시키기 위하여 초미립자 실리카를 배합하여 중합시키고 이를 미세 연마하여 다시 이를 필러로 사용하는 유기질 복합 필러형 레진(inhomogenous microfilled composite resin)이 소개되었는데 연마성이 우수하고 타 복합레진에 비하여 떨어지지 않는 물성을 보였다(고영무 외, 2001; Condon et al., 2002; Ferracane et al., 2003).

필러의 변천과 더불어 복합레진도 많이 변화를 거듭하였는데 최근에 nanotechnology가 발달하면서 복합레진에도 이러한 기술이 적용되기에 이르렀다. 근래 nanotechnology의 발전에 기초하여 나노필러를 함유한 복합레진이 도입되고 있다. 이런 나노필러들은 대략 0.1~100nm 정도의 크기를 가지는데 나노필러 함유 복합레진은 충전 후에 치아와 충전물(복합레진) 사이의 연속성을 높여서 결합력과 충전물의 영속성을 높일 것으로 기대한다(Fretias, 2000; Davis, 2003; Terry, 2004). 나노필러의 함유는 레진 기질 내의 빈 공간을 줄여주게 되어 결과적으로 필러 함유량을 높여줄 수 있다. 필러 함유량을 높여줌으로써 강도나 경도 그리고 마모저항성을 높여줄 것으로 기대한다. 일반적으로 함유된 필러의 크기가 광조사기로부터 나오는 파란색의 가시광선의 파장보다 짧으면 빛이 산란되거나 흡수가 잘되지 않기 때문에 충전물의 심미성을

높이는데도 기여한다(Kawaguchi et al., 1994; Ure & Harris, 2003; Kim et al., 2007).

그동안 나노기술을 이용하여 최초 개발된 복합레진은 3M-ESPE사의 Filtek Supreme 이었다. 이 제품은 Bis-GMA(bisphenol glycidyl methacrylate)를 기본 레진으로 하고 희석제로 UDMA(urethane dimethacrylate)와 TEGDMA(triethylene glycol dimethacrylate)를 함유하고 있으며 다양한 크기의 필러들을 함유하고 있어서 무기물 필러의 양이 87wt%(71.4 vol%)에 이르고 있다. 그 이후 나노필러를 함유한 여러 종류의 복합레진이 상품화되었는데 그동안 나노필러를 함유한 제품에 대한 충분한 물성연구가 이루어지지 않았다.

본 연구의 목적은 나노필러를 함유한 복합레진의 중합특성을 평가하는 것이다. 이를 위하여 광중합되는 동안의 중합수축과 중합 후의 미세경도를 측정하여 중합의 질을 평가하였다.

II. 실험 방법

1. 실험시료와 광조사기

본 연구를 위하여 3종류의 복합레진(Ceram X

(CERX), Dentsply/Detrey; Filtek Supreme (FITS), 3M ESPE; Grandio (GRAD))을 선택하였다. 본 실험에 사용된 시료의 조성과 필러함량은 Table 1과 같다. 실험시료에 대한 광조사를 위하여 2종류의 광조사기(L.E.Demetron 1(DE), Kerr; Optilux 501(OP), Kerr)를 선택하였다. 광조사기의 발광스펙트럼과 복합레진에 함유된 광개시제인 camphorquinone의 흡수스펙트럼이 Fig. 1에 주어지 있다. 광중합을 위하여 1000 mW/cm²의 세기로 40초간 광조사하였다.

2. 미세경도 측정

미세경도 측정을 위하여 실험시료를 지름 8mm, 높이 3mm 인 금형에 채운 다음 얇은 유리판으로 덮어 표면을 평탄하게 하였다. 완성된 실험시료에 대하여 광조사기로 광조사하였다. 실험시료를 금형에서 분리한 다음 암실에서 37℃ 환경에 24시간 둔 다음 꺼내어 시료의 표면과 바닥면에서 미세경도를 측정하였다. 측정을 위하여 Vickers 경도기(Akashi, Japan)를 이용하여 200gf의 하중과 10초의 조건으로 미세압입점(조건 당 N=12)을 만든 다음 양면의 미세경도값을 얻었다.

Table 1. Materials used in this study

	Composition	Filler content (vol%)	Company
CERX	Methacrylate modified polysiloxane, Dimethacrylate resin,	57	Dentsply/Detrey
FITS	Bis-GMA, UDMA, TEGDMA, Bis-EM	57.7	3M ESPE
GRAD	Bis-GMA, TEGDMA, UDMA	71.4	VOCO

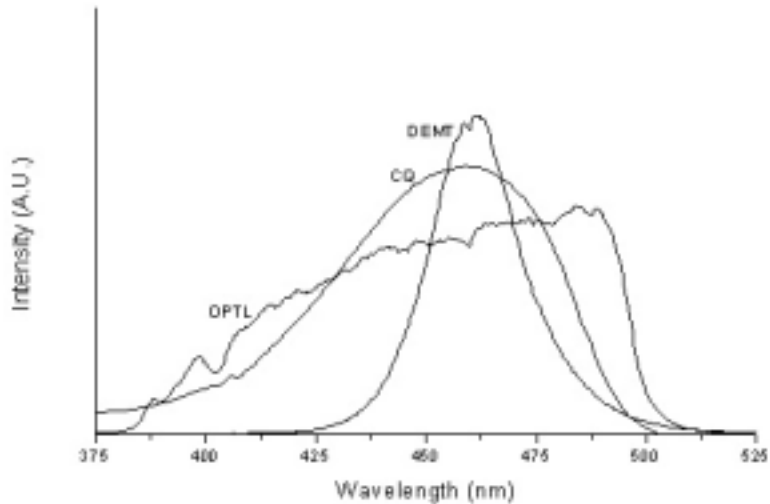


Fig. 1. The emission spectra of the used light-curing units and the absorption spectrum of camphorquinone.

3. 중합수축 값 측정

광조사가 진행되는 동안 일어나는 실험시료 (조건 당 N =5)의 중합수축을 측정하기 위하여 중합측정기(F&B, Korea)를 사용하였다. 중합 측정기는 실험시료 holder(알루미늄원판), 감지기 그리고 자료저장 컴퓨터로 이루어져 있다. 이때 실험시료는 감지기 위에 있는 알루미늄원판에 놓이게 되는데 지름 4mm, 높이 2mm인 원기둥 형태를 취하였다. 다시 실험시료 윗면에 1mm 두께의 유리를 덮고 광조사기의 끝이 유리에 닿도록 한 다음 위의 광조사 조건으로 광조사하였다. 이때 유리의 양 끝에는 지지대를 두어서 높이 2mm인 원기둥이 유리면에 접촉은 되나 모양은 변형되지 않도록 하였다. 측정시간은 130초 동안 이었고 이 시간동안 실험시료에서 일어나는 길이 변화를 연속적으로 측정하였다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

1. 발광 및 흡광스펙트럼

Fig. 1은 본 연구에 사용된 광조사기와 복합레진에 함유된 camphorquinone(CQ)의 발광 및 흡광스펙트럼을 나타낸 것이다. CQ는 대략 400~500nm에 걸쳐서 넓은 흡광폭을 가지고 대략 465nm 부근에서 흡수 peak를 보였다. OPTL은 quartz-tungsten-halogen(QTH) 램프를 광원으로 하는데 대략 400~500nm에 걸쳐서 발광한다. Fig. 1에서 나타내는 바와 같이 CQ의 흡광스펙트럼과 가장 많은 부분에서 중첩된다. DEMT는 LED(light emitting diode)를 기반으로 하는 광조사기인데 OPTL에 비하여 훨씬 좁은 흡광스펙트럼을 가진다. 그러나 CQ의 흡수 peak 부근에서 모두 중첩됨을 알 수 있다.

2. 미세경도 분석

광중합 후 시료의 미세경도를 측정한 결과 광조사기에 상관없이 GRAD가 표면과 바닥면에서 가장 높은 미세경도값을 보였다(Table 2). 그러나 제품이 동일한 경우 광조사기가 달라도 미세경도값에는 별다른 차이가 없었다. 제조사가 제공한 자료에 따르면 CERX, FITS, 그리고 GRAD는 각각 57vol%, 57.7vol% 그리고 71.4vol%의 필러를 함유하였다. 일반적인 복합레진들은 필러의 함량이 높을수록 미세경도값도 더 높은 값을 나타내는데(Yap et al., 1997;

Manhart et al., 2000) 이러한 경향이 본 연구에서 사용된 시료들에서도 유사하게 관찰되었고, 필러량과 미세경도값사이에서 거의 직선에 가까운 상관관계를 보였다. 미세경도값이 광조사기에 상관없이 실험시료가 동일하면 유사한 값을 나타낸다는 것은 광조사기의 발광스펙트럼의 차이가 이들 제품의 미세경도에는 별다른 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. 따라서 광조사기를 위해서 어떤 광조사기를 선택하는 것이 좋은가에 대해서 말한다면 미세경도 관점에서 보면 어느 광조사기도 무방하다고 말할 수 있겠다.

Table 2. Microhardness(Hv) of the specimens on the top and bottom surfaces

	Top surface		Bottom surface	
	DE	OP	DE	OP
CERX	53.9 ± 2.6	53.2 ± 1.9	42.9 ± 2.2	44.8 ± 1.5
FITS	72.0 ± 2.4	72.7 ± 2.3	56.8 ± 2.6	59.6 ± 1.8
GRAD	91.8 ± 2.9	92.4 ± 2.6	83.7 ± 3.2	82.5 ± 2.7

3. 중합수축 분석

Table 3은 광중합이 이루어지는 동안 시료에서 일어난 중합수축(길이 변화량)의 최고값을 표시한 것이다. 시료들은 대략 16~18 μ m 정도의 최고 중합수축값을 나타내었다. 그러나 제품사이의 수축값 차이는 작았고 광조사기 차이에 따른 수축값 차이도 작았다. 중합수축 분석에서 필러 함량이 가장 높은 GRAD가 가장 낮은 중합수축값을 나타내었다. 중합수축은 레진기질을 이루고 있는 고분자 물질 내의 분자들이 처음에는

0.3~0.4mm 정도의 거리를 유지하면서 van der waals 결합을 하고 있다가 광중합을 통하여 분자간 결합이 공유결합으로 전환이 되고 분자간 거리도 0.15nm 정도로 가까워지면서 전체적으로 실험시료의 상태가 초기의 paste한 상태에서 solid한 상태로 바뀌고 길이와 체적의 수축이 동반되면서 일어난다. 이러한 수축은 현재의 레진 기질에서는 불가피한데 필러량이 증가할수록 레진의 양이 감소하므로 GRAD에서와 같이 필러량이 많을수록 중합수축량도 감소함을 알 수 있다. 그러나 필러량의 차이에 따른 중합수축량 차

이의 정도는 미세경도의 차이에서와 같이 크지는 않았다. 필러를 제외하면 중합수축에 영향을 줄 수 있는 것은 레진의 monomer가 될 수 있다. 각 monomer들은 수축량이 동일하지 않지만 제품마다 정확한 monomer의 양을 알 수 없기 때문에 이들 monomer들이 종합되어 있는 레진기질에 전체 수축량에 미치는 정도를 정량적으로 정확하게 평가하는 것은 어렵다.

Table 3. Polymerization shrinkage(μm) of the specimens during the light curing

	DE	OP
CERX	17.4 \pm 0.5	17.9 \pm 0.4
FITS	18.3 \pm 0.6	16.7 \pm 0.6
GRAD	16.5 \pm 1.3	16.4 \pm 0.6

IV. 결 론

본 연구에서는 두 가지 종류의 다른 광조사기를 이용하여 광중합되는 동안 중합수축을 측정하고 중합 후에는 미세경도를 측정하여 나노필러를 함유한 복합레진의 중합특성을 평가하였다. 본 실험 결과는 다음과 같다.

1. 본 실험시료에 사용된 광조사기의 발광스펙트럼은 camphorquinone의 흡광스펙트럼과 모두 일치하나 quartz-tungsten-halogen(QTH) 광조사기는 보다 광범위한 파장에서 일치하였고 light emitting diode(LED) 광조사기는 훨씬 좁은 파장에서 일치하였다.

2. 광조사기의 스펙트럼의 차이에도 불구하고

동일한 제품에서는 비슷한 미세경도 값을 보였다. 그러나 제품에 함유된 필러량이 많을수록 필러량이 적은 제품보다 높은 미세경도 값을 보였다.

3. 실험시료의 최고 중합수축값은 사용된 광조사기의 차이에도 불구하고 유사한 값을 보였으며 역시 필러량이 많을수록 중합수축의 정도가 작았다. 그러나 제품 사이의 수축값 차이는 크지 않았다.

참 고 문 헌

고영무 외. 치과재료학. 군자출판사, 107-117, 2001.

Condon JR, Ferracane JL. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials* 23, 3807-3815, 2002.

Davis N. A nanotechnology composite. *Compendium* 24, 662-670, 2003.

Fetias RA. Nanodentistry. *J Am Dent Assoc* 131, 1559-1565, 2000.

Ferracane JL, Ferracane LL, Braga RR. Effect of admixed high-density polyethylene(HDPE) spheres on contraction stress and properties of experimental composites. *J Biomed Mater Res* 66, 318-323, 2003.

Kawaguchi M, Fukushima T, Miyazaki K. The relationship between cure depth and transmission coefficient of

- visible-light-activated resin composites. *J Dent Res* 73, 516-521, 2003.
- Kim JJ, Moon HJ, Lim BS, Lee YK, Rhee SH, Yang HC. The effect of nanofiller on the opacity of experimental composites. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 80, 332-338, 2007.
- Manhart J, Kunzelmann KH, Chen HY, Hickel R. Mechanical properties of new composite restorative materials. *J Biomed Mater Res* 53, 353-361, 2000.
- Terry DA. Applications of nanotechnology. *Pract Proced Aesthet Dent* 16, 220-222, 2004.
- Ure D, Harris J. Nanotechnology in dentistry: reduction to practice. *Dent Update* 30, 10-15, 2003.
- Yap Au, Lye KW, Sau CW. Surface characteristics of tooth-colored restoratives polished utilizing different polishing systems. *Oper Dent* 22, 260-265, 1997.