

수증 복합레진에 있어서 효소 역할에 의한 표면 경도와 조도 변화에 관한 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학교실
김미리 · 이명종

Abstract

THE STUDY OF CHANGE IN SURFACE HARDNESS AND TEXTURES OF COMPOSITE RESIN DUE TO ENZYMIC ACTION

Mi-Ri Kim, Myung-Jong Lee

Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University

The purpose of this study is to investigate a possible contribution of nonspecific esterases, which occur in the oral cavity, to the degradation of ester bonds in polymethacrylates. One of the problems connected with the use of composite resins for restorations is their inadequate resistance to wear. It has been shown that methacrylate hydrolysis can be catalyzed by enzymes and that a carboxylic hydrolase (porcine liver esterase) catalyzed the hydrolysis of several mono- and dimethacrylates. The softening effect on a BISGMA/TEGDMA polymer induced by hydrolase will accelerate the *in vivo* wear of the polymer.

Porcine liver esterase (EC 3.1.1.1) in 3.2 mol/L $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ was obtained from Sigma Chemical Company. The esterase activity of one unit is defined as the amount of enzyme capable of hydrolyzing 1 μ mol ethyl butyrate per min at pH 8.0 AT 25°C. Phosphate buffer, 10mmol/L, pH 7.0, was made by adjustment of a solution of Na_2HPO_4 with H_2PO_4 . Composite resins used in this study are Silux Plus, Z-100, Durafil VS, and Prisma APH.

Cylindrical specimens, 14mm in diameter and 3mm thick, of Silux Plus, Z-100, Durafil VS, Prisma APH were polymerized under the celluloid strip. 60 specimens were divided into 2 groups. One group was emersed only in buffer solution, the other group was emersed in buffer and enzyme solution. Silux Plus and Z-100 were divided into 2 subgroups, one subgroup was cured only Visilux 2. And the other subgroup was cured Visilux 2 and Triaid II.

Thereafter, specimens were polished to its best achievable surface according to manufac-

*본 연구는 1994년도 서울대학교병원 임상연구비에 의하여 이루어진 것임.

ture's directions. The Vickers hardness of the specimens was measured after 1, 2, 4, 7, 9, 15, 50 days. The solutions were changed after each measurement. Composite resin surfaces were evaluated for the surface roughness with profilometer (α -step 200, Tencor instruments, USA) after 1 and 50 days. And then surfaces of specimens were pictured with stereoscopy after 1 and 50 days.

The results were as follows.

1. The surface hardness of Silux plus, durafil VS, and Prisma APH were decreased with time. But, the surface hardness of Z-100 was not decreased.
2. The surface hardness of all composite resins was decreased by esterase.
3. Composite resins, which were light-cured by Visilux 2 and concomitantly baked by oven, showed more hardened surface than light-cured by Visilux 2 only.
4. Significant surface changes were occurred in Silux plus after esterase treatment.

Key words : Porcine liver esterase, Composite resin, curing oven, Vickers hardness number, Profilometer, Stereoscopy.

I. 서 론

최근 심미 치과학의 발달에 따라 널리 사용되어지고 있는 복합레진에서 가장 중요한 문제점으로 대두되고 있는 것은 아말감과 비교하였을 때 높은 마모도에 있다^{1,2)}. 임상적 마모 저항성을 증진시키기 위한 복합레진의 기계적, 물리적 성질의 개선을 위해 많은 노력이 기울어져 왔다. 최근에 일부 저자에 의해 제안된 바에 의하면 복합레진의 마모도는 *in vivo* 상태에서 2개의 부분으로 이루어지게 되는 데 그 중 한 부분은 기계적 응력에 의한 것이고, 다른 부분은 복합레진의 화학적, 효소적 파괴에 의한 것이다^{3,4)}. 복합레진의 마모에 있어서 다량체 기질의 화학적 파괴의 가능성에 대하여 연구된 바는 드물다. 충전 재료의 구성성분 소실만으로 기계적 마모를 충분히 설명할 수는 없다. 특히 복합레진에 있어서는 그 자체가 열역학적으로 불안정한 거대분자이기 때문에 구강 환경과 화학적, 생화학적으로 반응하기 쉽다는 점을 간과해서는 안된다.

충전용 레진의 형태는 제조회사마다 다양하다. 이러한 다양성의 일부분은 filler와 연관되어 있고, 다른 부분은 다량체 기질에 기인한다.

상용 복합레진의 다량체 기질은 촉매 체계의 다양성에 기인해서 포함되어 있는 단량체들이 상이하기 때문이다. 잔존한 이중 결합의 양은 충전용 복합레진의 기계적, 물리적, 화학적 성질을 결정하는 중요한 요소가 된다. *in vivo* 상에서 저작시 교합되지 않는 부위의 복합레진에서 표면 조도의 증가와 복합기질의 파괴가 보고된 바 있다⁴⁾.

몇몇 저자에 의해 methacrylate의 가수 분해는 carboxylic anhydrase (Porcine liver esterase)에 의해 촉매된다고 보고된 바 있다⁵⁾. Porcine liver esterase는 BISGMA 와 TEGDMA등으로 만들어진 다량체에서 표면을 연화시키는 효과를 가진다⁶⁾. 이러한 현상은 다량체 기질에서 끝에 붙어 있는 한 분자의 dimethacrylate의 가수 분해에 의해 설명이 된다⁵⁾.

이러한 작용으로 인해 BISGMA 와 TEGDMA등으로 만들어진 다량체에서는 효소에 의한 가수 분해의 결과로 실험적인 마모도의 증가와 표면 경도의 감소를 보고하고 있다⁶⁾.

효소에 의한 (di)methacrylate의 가수 분해의 비율은 HPMa < BISGMA < LAMA < DECMA < TEGDMA < UEDMA < DEGDMA의 순으로 알려졌다³⁾.

Carboxylic anhydrase는 타액의 다양한 미생물에서 생산해내며 같은 사람에서 추출한 타액에서도 약간의 다양성을 보인다고 한다. 사람의 타액내에 있는 hydrolase의 평균 활성도는 Porcine liver esterase에서 약 40mU/ml로 알려져 있다⁶⁾. 미생물들은 복합레진의 표면에 부착되어 타액보다 높은 수준으로 hydrolase의 활성도를 나타낸다. 몇몇 저자들은 복합레진을 구강외에서 광선이나 열을 가함으로써 복합레진의 마모 저항성을 증가시키는 방법을 보고한 바 있다. Bausch⁶⁾는 다른 방법의 중합으로 복합레진의 강도와 단단함을 증가시켰다고 보고하였고, Wendt는 post-curing의 방법으로 열을 사용하여 복합레진의 강도, 경도, 마모 저항도를 증가시켰다고 보고하였다^{7,8,9)}.

이에 저자는 근래 임상에서 널리 쓰이는 수종의 복합레진을 구강 내 환경과 유사하게 인산완충 용액과 esterase를 넣고, 시간의 경과에 따른 표면 경도의 변화와 조도 변화에 대하여 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험 재료

본 실험에서 사용한 복합레진은 microfill type resin으로써 Silux Plus와 Durafil VS이며, hybrid type resin으로는 Z-100과 Prisma APH를 사용하였다. (Table 1) 또한 가시광선 중합기는 Visilux 2 (3M Dental products, USA)와 광중합용 오븐으로 Triad II (L. D. Caulk, Dentsply, USA)를 사용하였다⁹⁾.

본 실험에서 사용한 Porcine liver esterase (E. C. 3. 1. 1. 1.)는 Sigma Chemical Co.의 3.2mol/L (NH₄)₂SO₄를 사용하였고, 1U의 este-

rase 활성도는 pH 8.0, 25°C 에서 1분 동안에 1μmol의 ethyl butyrate를 가수 분해 시킬 수 있는 효소의 양으로 결정하였다⁶⁾.

2. 실험 방법

(1) 시편 제작

직경 14mm, 두께 3mm의 원형 금속 주형을 celluloid strip을 양면에 댄 유리판 위에 놓고 복합레진을 충전하고, 반대편 유리판에 대어 압력을 가하고 가시광선 조사기 (Visilux 2, 3M Dental Products, USA)를 양 방면에서 40초간 조사하여 충분히 중합시켰다.

Silux Plus와 Z-100은 두 군으로 나누어 한 군은 Visilux 2로 40초 간 중합시킨 후, 경화용 오븐 (Triad II, L. D. Caulk, Dentsply, USA)에 넣어 7분간 중합시켰고, 다른 군은 Visilux 2 만으로 중합시켰다. Durafill VS와 Prisma APH는 Visilux 2 만으로 양방면에서 40초간 중합시켰다.

각 군의 시편을 5개씩 총 60 개의 시편을 제작하여 Sof-Lex disc (3M Dental Products, USA)와 polishing paste (Enhancing system, L. D. Caulk, Dentsply, USA)를 사용하여 연마를 하였고, 회전 연마 기구인 DAP-2 (Denmark)에서 0.01μm 알루미나와 물을 주수하여 최종 연마를 시행하였다.

실험 1군은 실험군으로 phosphate buffer 용액에 Porcine liver esterase를 혼합된 침전 용액을 사용하였고, 실험 2군은 대조군으로 phosphate buffer 용액만 사용하여 침전시켰다.

시편의 침전 용액은 1일, 2일, 4일, 7일, 9일, 15일, 50일 후 매 측정 때마다 교환하였으며, 37°C 배양기에 보관하였다.

Table 1. Composite resin materials used in the study.

Product name	Type	Batch No.	Code No.	Manufacturer
Silux Plus	microfill	5701SP	SP	3M Dental Products, USA
Durafil VS	microfill	5050	DV	Heraeus Kulzer GmbH, Germany
Z-100	hybrid	5904SP	Z-100	3M Dental Products, USA
Prisma APH	hybrid	047100	PA	L. D. Caulk, Dentsply, USA

Table 2. Design of the study

	A	B	C	D	E	F
Group I	5	5	5	5	5	5
Group II	5	5	5	5	5	5

Group I : Enz.+Buffer sol. Group II : Buffer sol. only.
 A : SP-Visilux 2 B : SP-Visilux 2 & Triad II C : Z-100-Visilux 2
 D : Z-100-Visilux 2 & Triad II E : DV-Visilux 2 F : PA-Visilux 2

(2) 표면 경도 측정

모든 시편을 제작과 동시에 Vickers hardness tester로 측정하고, 효소와 인산완충 용액에 침전시킨 1일 후, 2일 후, 4일 후, 7일 후, 9일 후, 15일 후, 50일 후에 각 1군과 2군 모두 Vickers hardness tester로 측정하였다. (Micro hardness tester Mvh-2, 51007. Tokyo testing machine Co. LTD) Vickers hardness number 측정시 모든 시편에 100gf의 힘을 10초간 가하여 측정하였다.

각 각의 시편은 2 점의 Vickers hardness number를 측정하여 Two-way ANOVA method로 통계 처리하였으며, 가시 광선 조사기 로만 중합시킨 군과 가시 광선 중합후에 오븐에 넣어 처리한 경우의 비교는 Student t-test로 통계처리하여 비교하였다.

(3) 표면 조도 측정

각 각의 시편을 용액에 침전시키기 전과 침

전시켜 50일 동안 담근 후에 표면 조도 측정기 (alpha-step 200, Tencor instruments, USA) 을 사용하여 측정 직경 5µm, 측정압 2 mg, 측정 속도 0.05mm/s의 조건하에서 0.4mm의 interval (cut-off)로 1.2mm를 주행하여 세 구간의 Ra (average roughness)값 중 대표값을 얻었다. 측정 지표 Ra는 기록된 표면 조도 곡선 상에서 중심선 상부 면적의 합과 하부 면적의 합이 동일하도록 중심선을 설정하고, 이 중심선으로부터 조도 곡선까지의 수직 거리에 대한 산술 평균의 값이다. 또한 모든 시편의 표면은 침전시키기 전과 50일 동안 침전시킨 후에 100 배의 입체 현미경(Olympus Co. LTD, USA) 하에서 현검하였다.

III. 실험 성적

본 실험에서 표면 경도 측정을 한 결과는

Table 3. Vickers hardness numbers of Composite Resin(Mean number, kg/mm²)

Days Resin	0	1	2	4	7	9	15	50
SPH-B	34.3	32.8	30.8	31.3	31.3	30.4	31.1	30.9
SPH-E	34.3	27.6	25.6	25.0	27.3	24.0	23.8	23.2
SPO-B	41.8	40.6	40.3	36.3	35.8	36.4	36.5	36.6
SPO-E	41.8	40.5	40.1	37.9	35.3	30.6	26.4	26.6
Z-100H-B	74.4	72.8	72.8	71.5	70.2	72.8	74.3	74.9
Z-100H-E	74.4	67.3	70.5	70.4	68.8	68.8	69.5	70.5
Z-100O-B	93.1	108.9	105.4	100.6	103.4	108.4	105.4	105.4
Z-100O-E	93.1	96.6	95.4	96.7	93.1	89.6	90.2	93.0
DV-B	32.3	32.3	27.0	23.5	23.6	21.7	19.9	20.2
DV-E	32.3	28.7	26.1	21.5	23.3	18.4	18.2	18.4
PA-B	61.0	53.4	52.9	48.1	42.9	41.3	42.1	41.3
PA-E	61.0	50.0	46.8	41.8	35.8	36.8	36.3	34.8

다음과 같다. (Table 3, Fig. 1, 2, 3, 4)

본 실험에서 사용된 복합레진의 초기 Vickers hardness number는 Z-100은 74.4kg/mm²(Visilux 2), 93.1kg/mm²(Triad II)였고, PA는

61.0kg/mm², SP는 34.3kg/mm²(Visilux 2), 41.8kg/mm²(Triad II), DV는 32.3kg/mm²였다. 효소 첨가 인산완충 용액에 침전시키고 복합레진의 표면 경도를 Two-way ANOVA test로

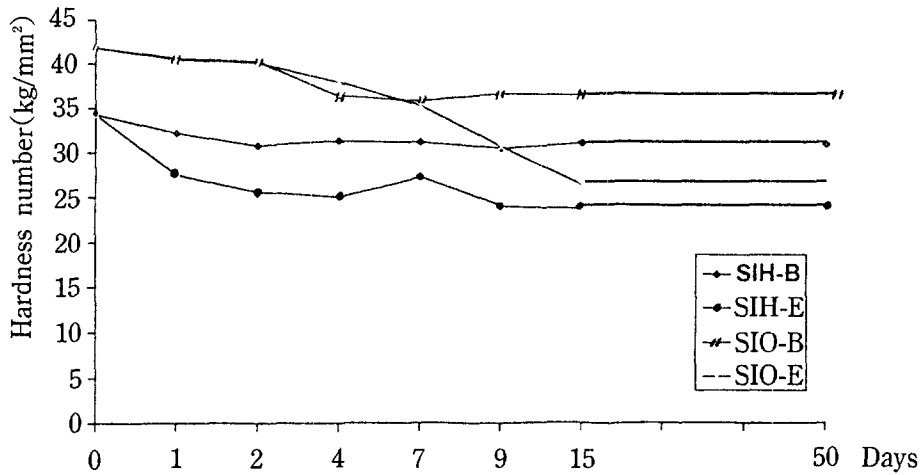


Fig 1. Changes of the Vickers hardness(Silux Plus)

SIH-B : Silux Plus-Visilux 2 only-buffer sol. SIH-E : Silux Plus-Visilux 2 only-buffer + enz sol.

SIO-B : Silux Plus-Visilux 2 & Triad II -buffer sol. SIO-E : Silux Plus-Visilux 2 & Triad II -buffer + enz sol.

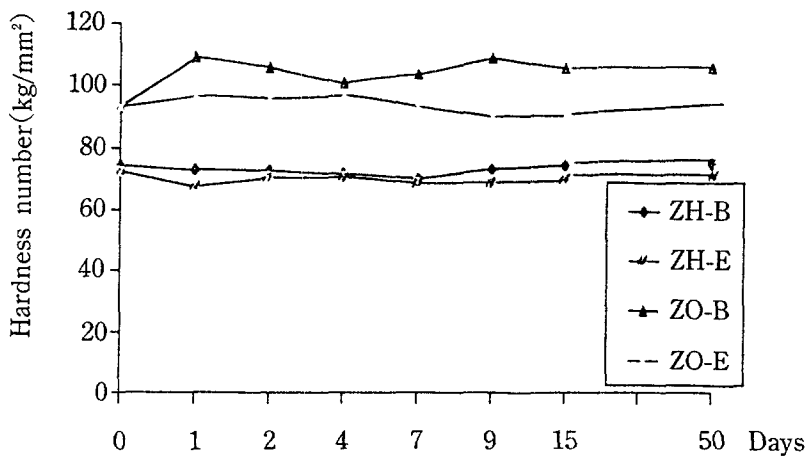


Fig 2. Changes of the Vickers hardness(Z-100)

ZH-B : Z-100-Visilux 2 only-buffer sol. ZH-E : Z-100-Visilux 2 only-buffer + enz sol.

ZO-B : Z-100-Visilux 2 & Triad II -buffer sol. ZO-E : Z-100-Visilux 2 & Triad II -buffer + enz sol.

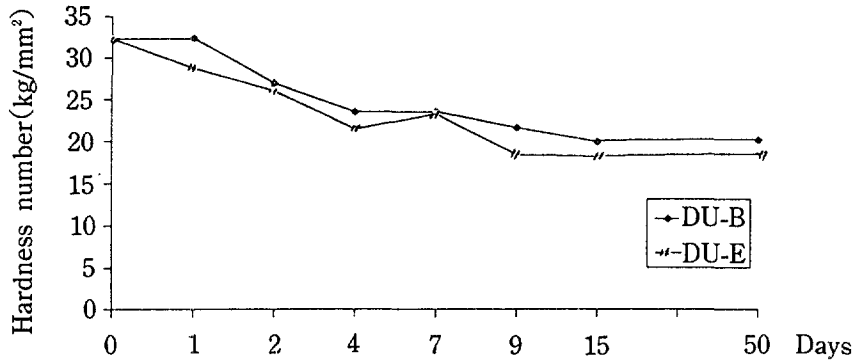


Fig 3. Changes of the Vickers hardness(Durafil VS)

DU-B : Durafil VS-Visilux 2 only-buffer sol. DU-E : Durafil VS-Visilux 2 only-buffer+enz sol.

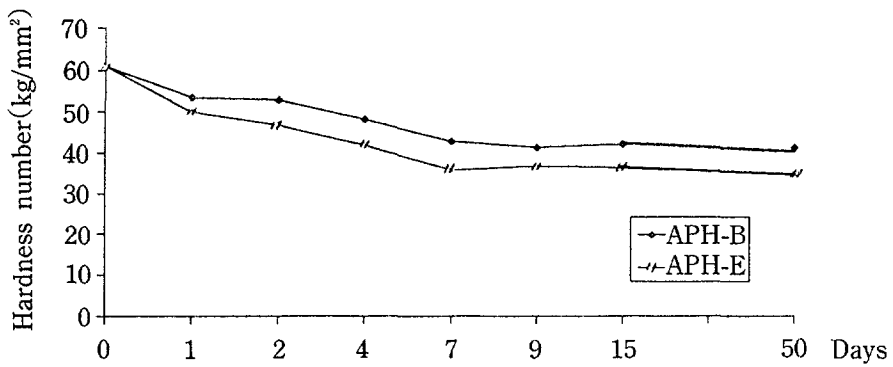


Fig 4. Changes of the Vickers hardness(Prisma APH)

APH-B : Prisma APH-Visilux 2 only-buffer sol. APH-E : Prisma APH-Visilux 2 only-buffer+enz sol.

Table 4. Surface Roughness of Composite Resin(nm)

Resin \ S.R.	Initial S. R.	Group I (After 50 days)	Group II (After 50 days)
SP-H	75	715	190
SP-O	60	145	105
Z-100-H	60	55	65
Z-100-O	40	55	35
DV	40	70	55
PA	45	60	45

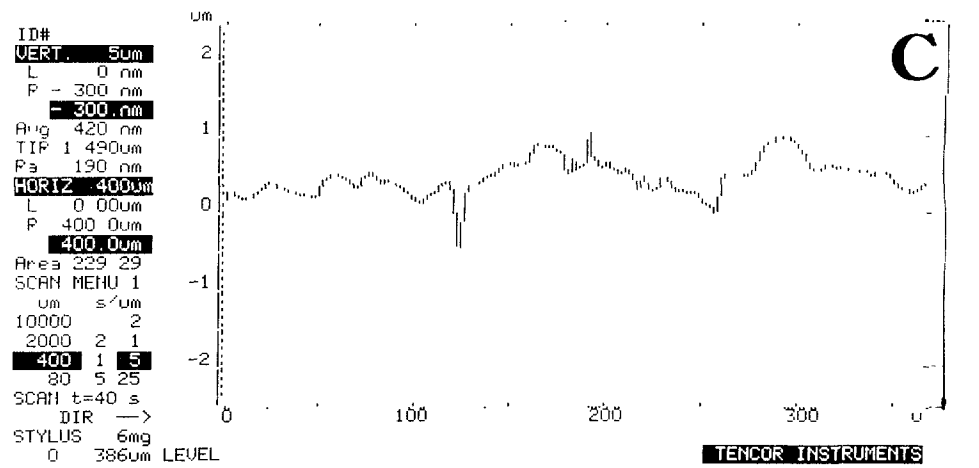
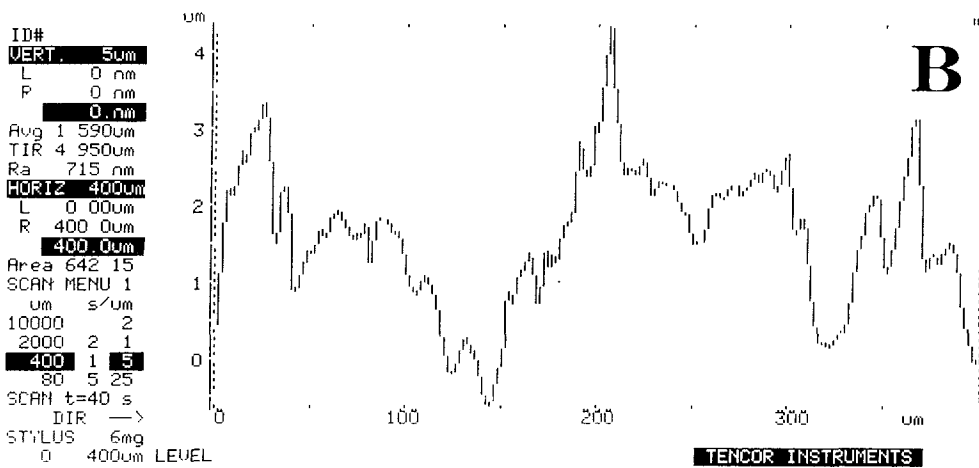
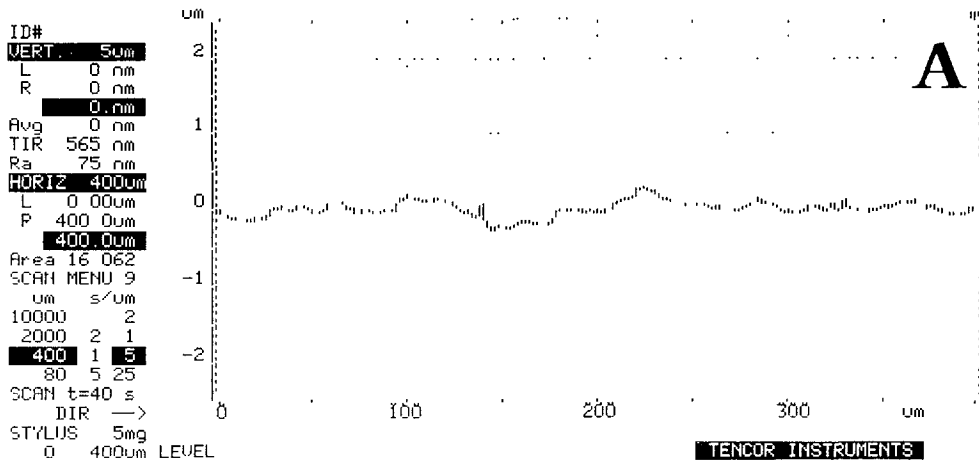


Fig. 5 Profile tracings on Silux Plus (Visilux 2 only)
 A : Initial sample (After 0 day)
 B : Enzyme treated sample (After 50 days)
 C : Control sample (After 50 days)

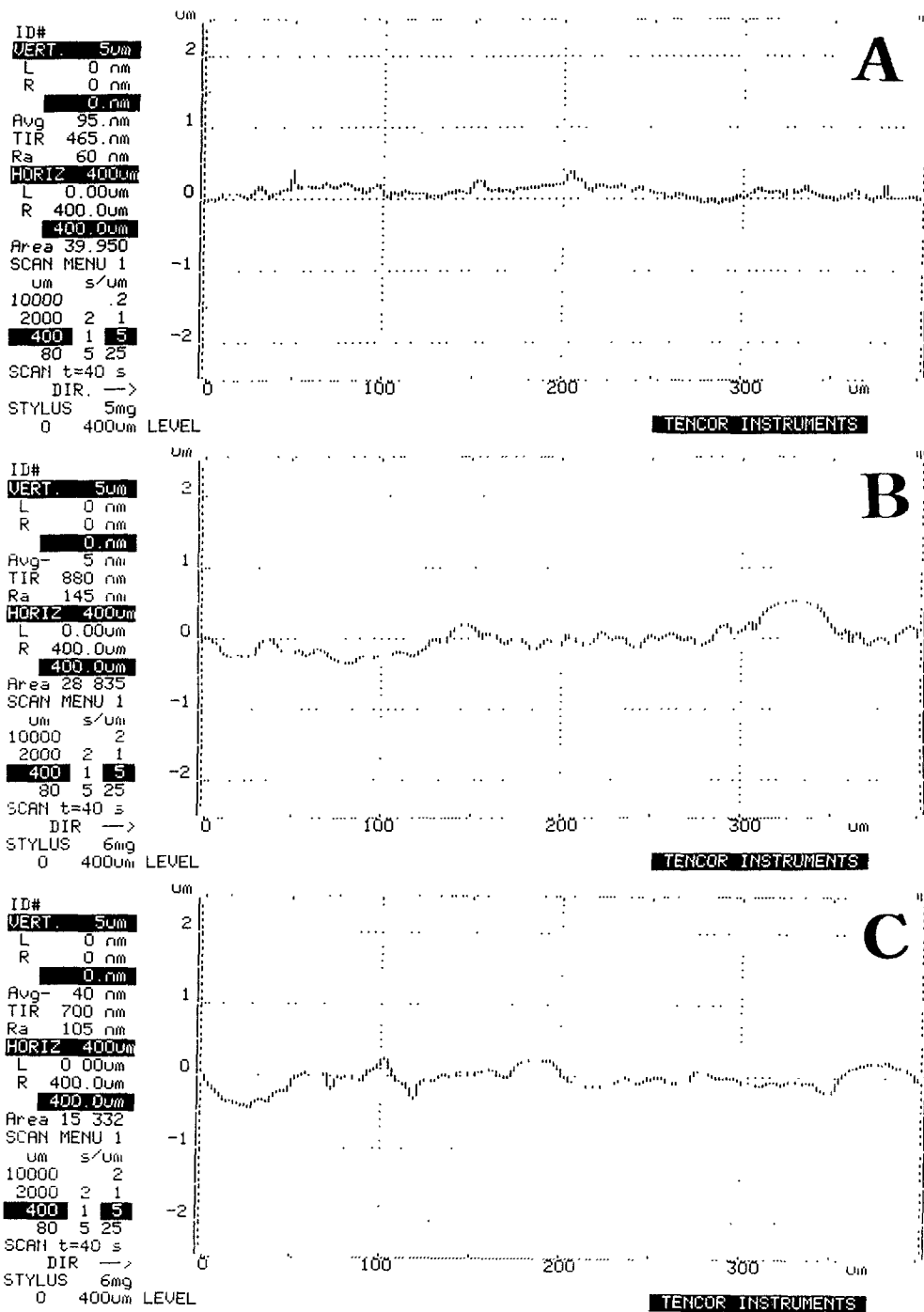


Fig. 6 Profile tracings on Silux Plus (Visilux 2 & Triad II)
 A : Initial sample (After 0 day)
 B : Enzyme treated sample (After 50 days)
 C : Control sample (After 50 days)

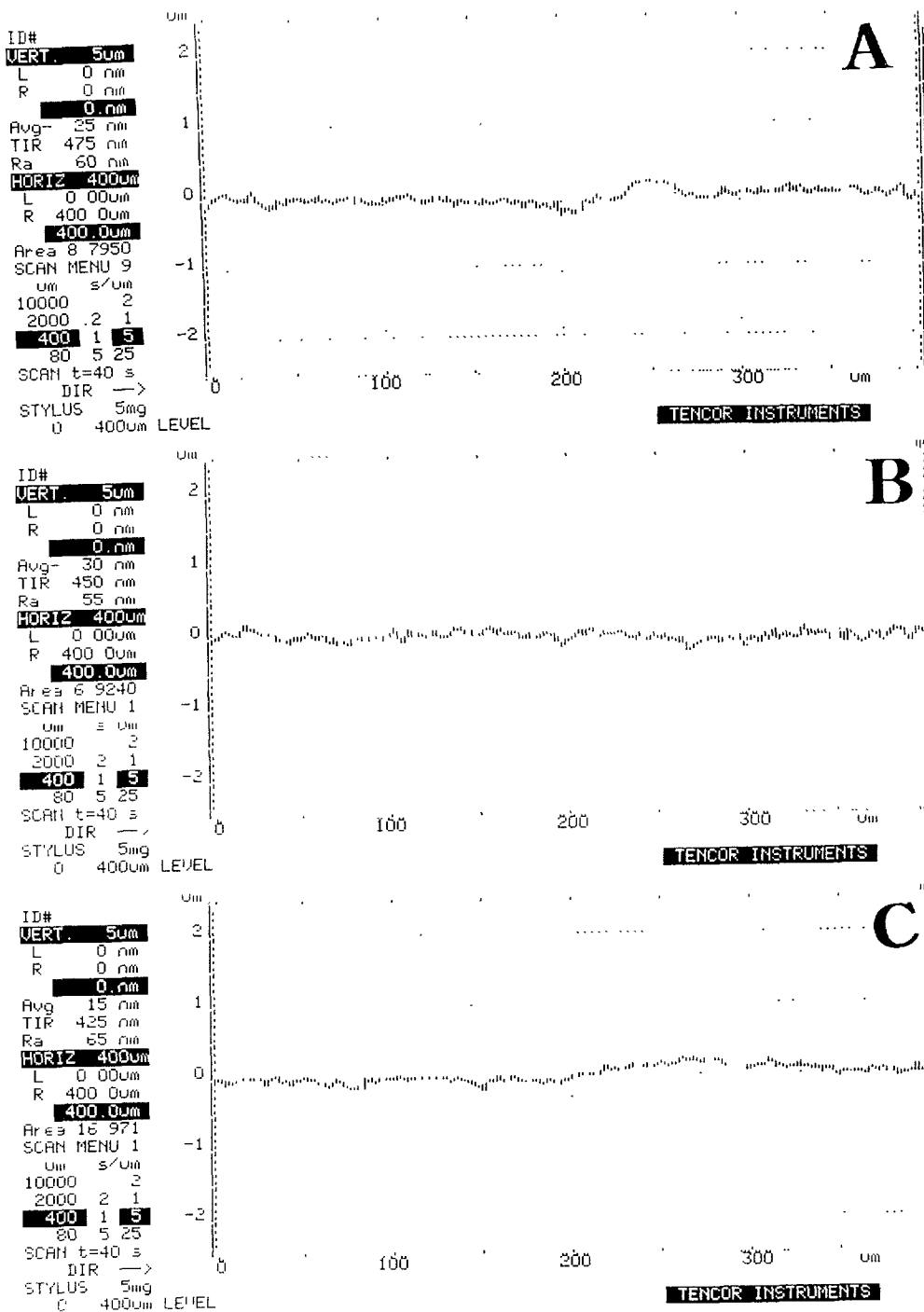


Fig. 7 Profile tracings on Z-100 (Visilux 2 only)
 A : Initial sample (After 0 day)
 B : Enzyme treated sample (After 50 days)
 C : Control sample (After 50 days)

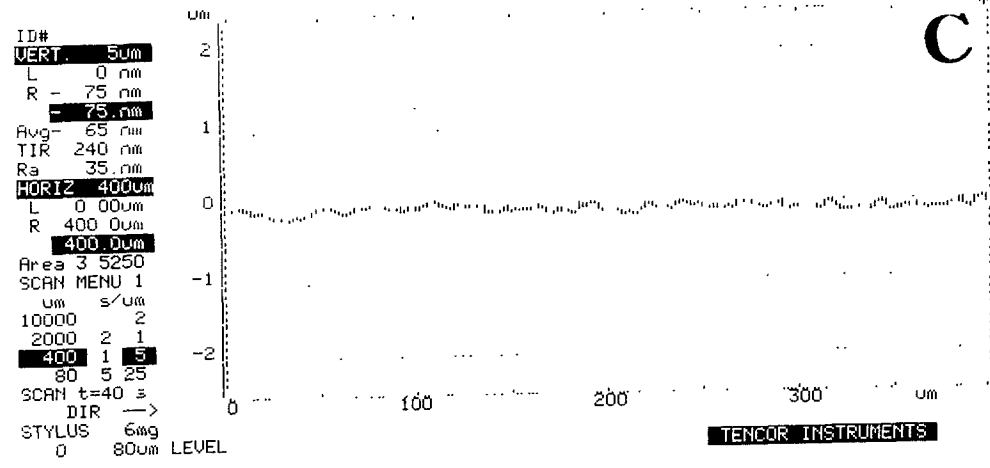
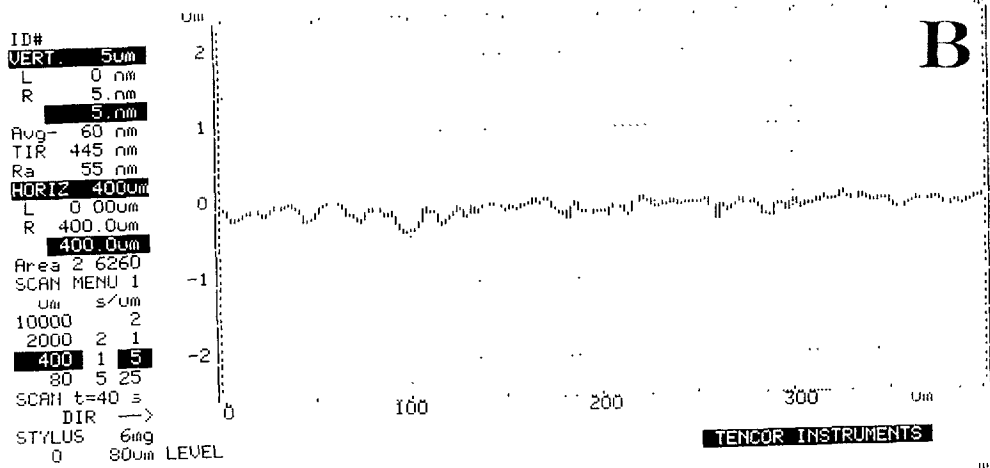
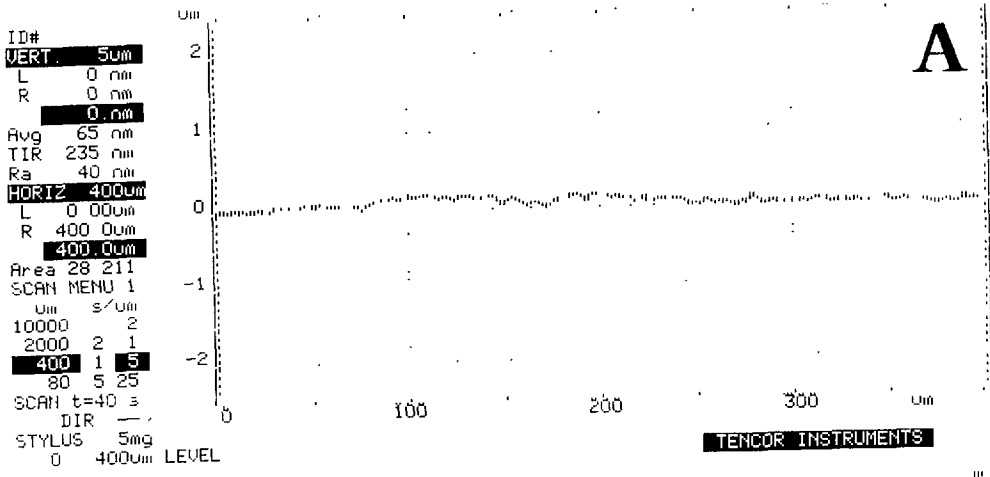


Fig. 8 Profile tracings on Z-100 (Visilux 2 & Triad II)
 A : Initial sample (After 0 day)
 B : Enzyme treated sample (After 50 days)
 C : Control sample (After 50 days)

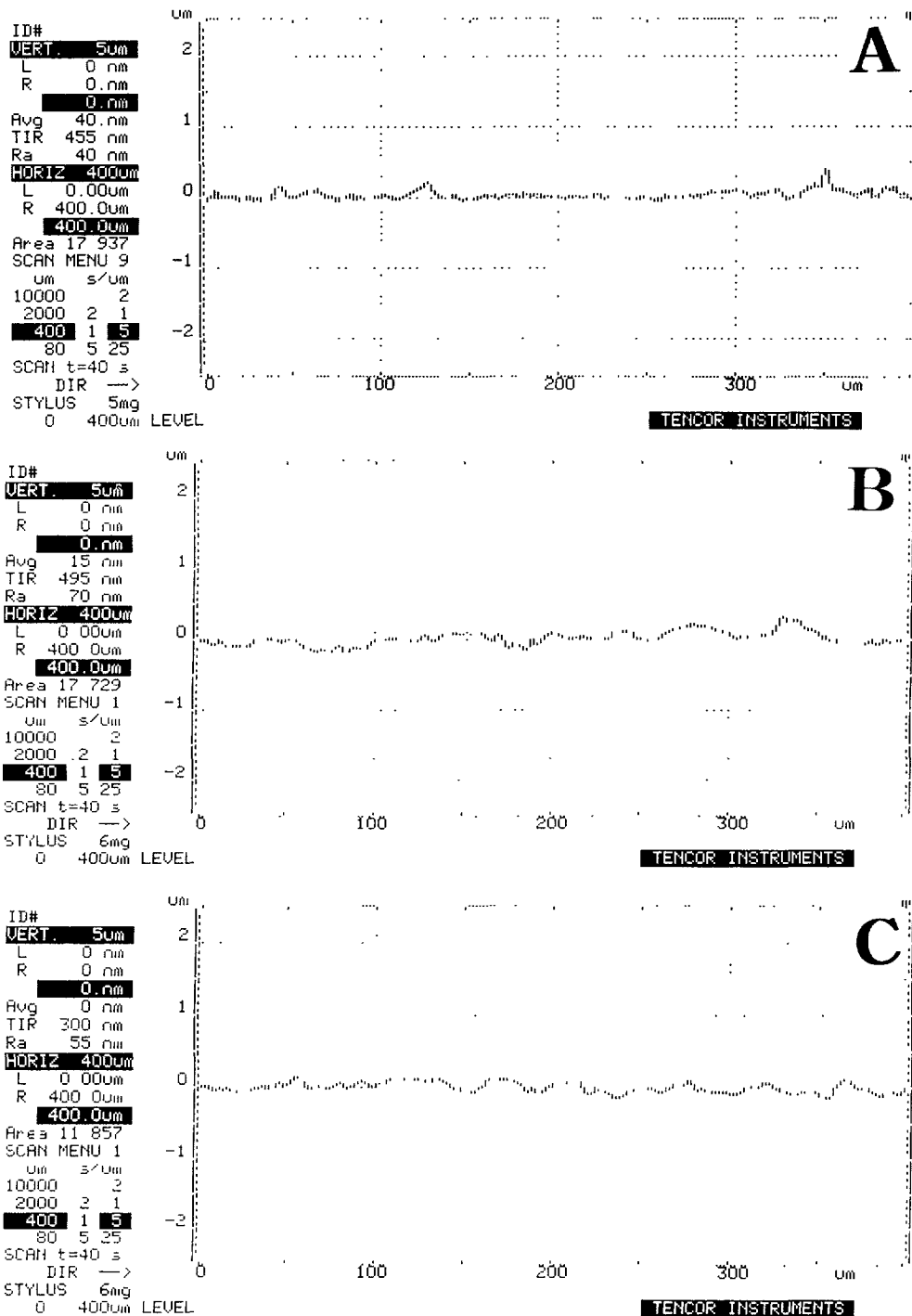


Fig. 9 Profile tracings on Durafil (Visilux 2 only)

A : Initial sample (After 0 day)

B : Enzyme treated sample (After 50 days)

C : Control sample (After 50 days)

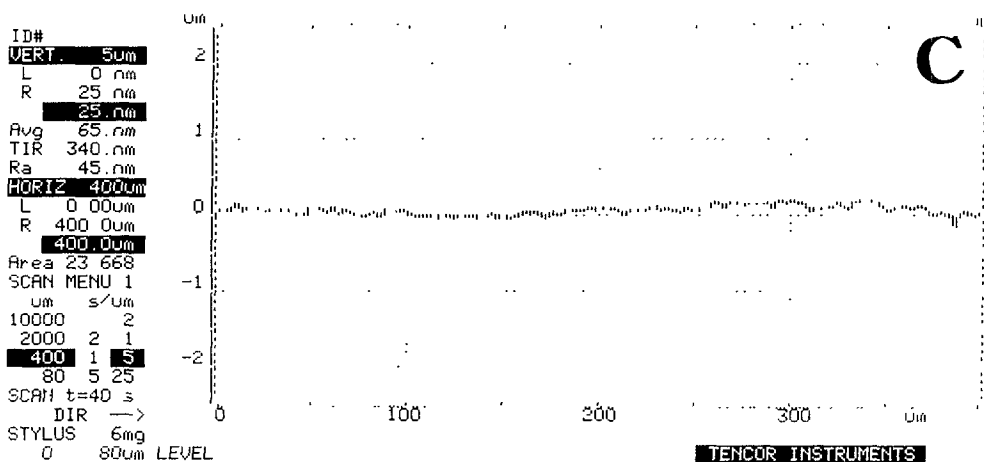
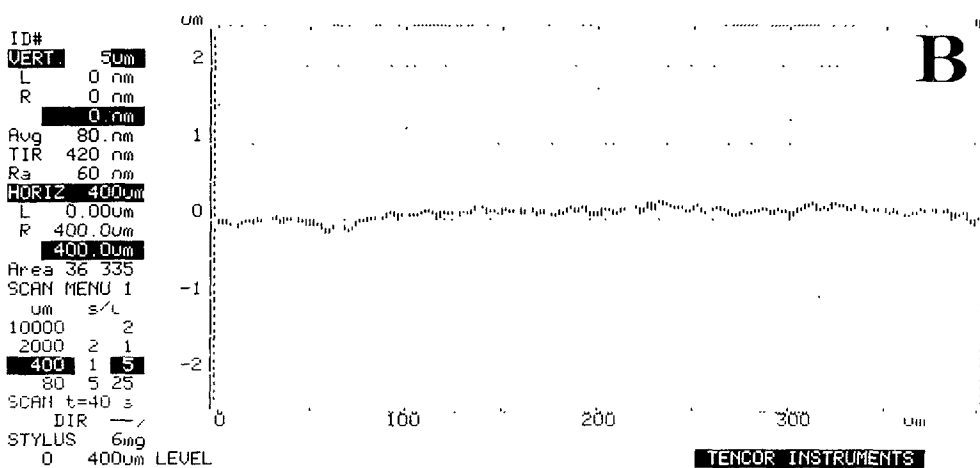
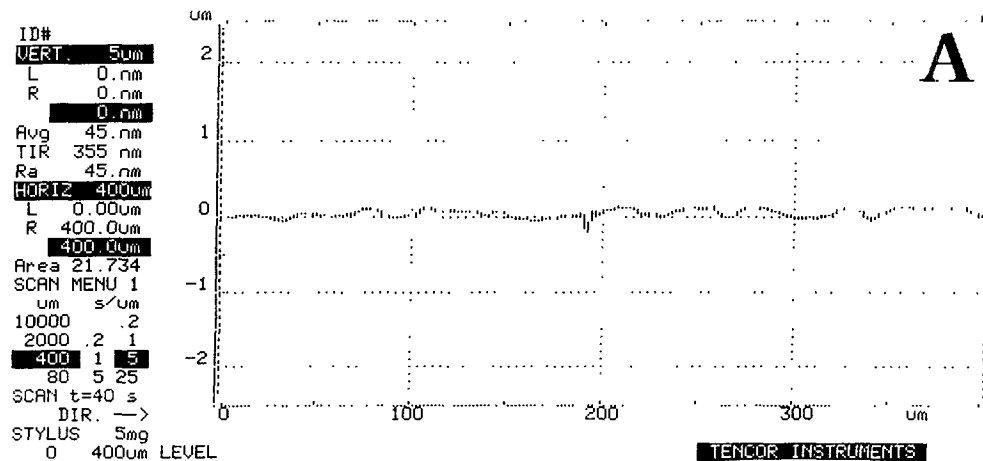


Fig. 10 Profile tracings on Prisma APH (Visilux 2 only)

A : Initial sample (After 0 day)

B : Enzyme treated sample (After 50 days)

C : Control sample (After 50 days)

통계 검정한 결과 hybrid type인 Z-100을 제외하고는 1군과 2군 모든 복합레진군에서 시간 경과에 따라 표면 경도의 감소가 일어났다. ($P < 0.05$) 대부분의 시편은 7일에서 9일 사이에 최저값을 형성하며 50일까지 거의 비슷한 감소 양상을 나타냈다.

또한 1군과 2군을 비교하여 효소의 영향을 알아본 결과 SP, Z-100, DV, PA 등 모든 실험군에서 공히 효소의 첨가에 의해 표면 경도가 더 감소함을 알 수 있었다. SP와 Z-100에서 Visilux 2 만으로 중합시킨 경우와 Visilux 2로 중합시키고 다시 Triad II를 오븐을 사용하여 부가 중합시킨 것 사이의 표면 경도 측정 결과를 student t-test로 검정한 결과 모두 유의한 차이가 존재하였다. ($P < 0.05$) 본 실험에서 표면 조도 측정을 한 결과는 다음과 같다. (Table 4, Fig. 5, 6, 7, 8, 9, 10)

SP와 DV는 시간 경과에 따라 표면 조도의 증가가 관찰되었으나, Z-100과 PA는 시간 경과에 따라 표면 조도는 유사한 경향을 보였다. 특히 SP에서는 Visilux 2로만 중합시킨 경우와, Visilux 2와 Triad II로 부가 중합시킨 경우 모두에서 표면 조도의 증가가 특이하게 관찰되었으며, Visilux 2로만 중합시킨 경우에는 육안으로도 식별 가능한 상당한 정도의 표면 조도 증가가 관찰되었다. 또한 전반적으로 가시 광선 조사기로만 중합한 것과 가시 광선 조사기로 중합하고 다시 오븐으로 부가 중합시킨 것 사이에 표면 조도의 차이가 존재하였다.

그림 11에서 가시 광선 조사기로만 중합시킨 SP의 경우 esterase에 50일동안 담근 경우 화살표에서처럼 균열상이 관찰되었다. 그림 12는 Z-100, 그림 13은 DV, PA의 100배 사진으로 표면의 특이한 변화는 관찰할 수 없었다. (Fig. 11, 12, 13)

IV. 총괄 및 고찰

1955년 Buonocore¹⁰⁾에 의해 산부식 접착법이 소개되고, Bowen이 복합레진을 개발한 이래 복합레진 충전 술식은 환자들의 심미적 요구에 의해 발전을 거듭해왔다. 복합레진 자체의 물

리적 성질도 많이 개선되었으나, 아말감등과 비교하였을 때 복합레진의 마모도는 중요한 문제라고 할 수 있겠다¹⁰⁾.

복합레진에서의 마모도 실험은 여러 학자들에 의해 실행되어 왔는데, 1987년의 Finger등에 의하면 *in vitro* 실험과 *in vivo* 실험이 SEM study에서 유사하였다고 보고하였다¹¹⁾. 이후로 많은 *in vitro* 실험이 행해져왔다.

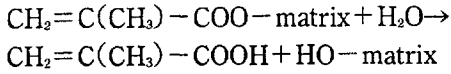
Asmussen, Ferracane등에 의하면 복합레진의 임상적 마모도를 결정하는데 있어서 polymer matrix의 화학적 파괴는 중요한 문제가 될 수 있다고 하였다^{1,3,12)}. BIS-GMA와 TEGDMA polymer에서 esterase는 표면 연화 작용을 가진다. 이러한 현상은 dimethacrylate에서 한 쪽 끝에 있는 분자의 효소의 가수 분해의 결과로 생겨날 수 있다. dimethacrylate는 비중합된 상태에서 효소에 의해 다른 비율로 변환되고, unbranched radical을 함유하는 dimethacrylate보다 carboxylate group에서 연결된 2번 위치에 있는 hydroxyl group이 더 느리게 변환된다^{1,3)}. 반응하지 않는 이중 결합의 수는 polymer에서 약 30%로 알려져 있다^{1,3,12)}.

Ruyter와 그의 공동 연구자들은 복합레진에서 잔존한 이중 결합의 양이 BIS-GMA 혹은 비슷한 방향성 분자들의 양과 TEGDMA같은 희석용 단량체의 양에 상호 연관이 있다고 하였다^{12,13)}. cross-linked polymeric system의 중합 정도는 궁극적으로 재료의 물리적, 기계적 성질을 결정하는데 큰 역할을 한다. BIS-GMA based 충전 복합레진에서 남아있는 methacrylate군은 경도, 마모 저항도, 강도, 색 안정성을 감소시킨다. 또한 중합 정도는 여러 제품에서 복합레진의 monomer 구성 성분과 촉매에 따라 달라진다. 중합 정도는 55-72% 정도로 다양하고, 가장 희석된 복합레진에서 가장 높다^{12,13)}.

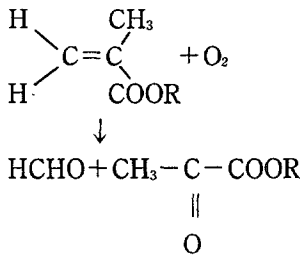
methacrylic acid가 hydrolase의 반응에 의해서 충전물의 표면에 형성되면, 표면이 연화되고 재료의 기계적 마모가 증가된다. 이렇게 해서 제거되는 MAA에 의해 복합레진 표면의 물 흡수가 많아지고, 기질의 친수성이 증가되어 성형 작용이 유발되게 된다¹⁴⁾.

Munksgaard에 의하면 polymer matrix의 가

수 분해는 esterase에 의해 촉매되는데 그것은 다음 식에 의해 진행이 된다고 하였다^{1,3)}.



bacterial hydrolase가 고정 의치나 가철성 의치의 표면을 파괴시키기도 하는데 methacrylate 군의 산화 결과로 formaldehyde를 형성하기도 한다^{1,3)}.



효소에 의한 (di)methacrylate의 가수 분해의 비율은 HPMA < BISGMA < LAMA < DECMA < TEGDMA < UEDMA < DEGDMA의 순으로 알려졌다³⁾.

hydrolase는 개개인마다 다양하게 구강 내 세균이나, 설하선, 상피양 세포로부터 유래하게 된다^{14,15)}. 또한 이 효소는 crevicular fluid, PMN 등에서도 발견이 된다. 이전의 연구에서 4명을 대상으로 한 hydrolytic concentration은 ml당 Porcine liver esterase가 0.7에서 4.9 mU정도의 역가를 나타내었다. 이러한 효소의 활성도는 대개 세균의 효소로부터 온다고 알려졌다. 세균들은 복합레진의 표면에 부착되어 타액보다 높은 농도로 hydrolase 활성도를 나타낸다고 알려졌다. 복합레진에 있어서 효소에 의한 공격은 기계적 마모에 기여하는 인자가 된다.

또한 복합레진의 마모를 촉진시키는 요인으로 Wu와 Mckinney 등^{16,17)}은 화학 물질에 의해서도 *in vitro*에서 polymer matrix가 연화된다고 하였다. ethanol이나 음식과 유사한 액체에 의해 복합레진의 표면 경도가 감소되고, 마모가 증가되기도 한다는 것이다. 또, acetic acid와

propionic acid는 dimethacrylate polymer의 표면 경도를 감소시키고, 음식과 음료에서 생성된 유기산도 복합레진의 표면을 연화시킨다^{16,17,18)}. 복합레진의 조도가 증가된다는 것은 filler particle이 노출되면서 polymer matrix의 화학적 파괴가 증가된다는 것을 뜻한다¹⁴⁾.

본 실험에서 사용되어진 Prisma APH, Silux Plus, Z-100 등에서 중요한 레진 조성물은 BIS-GMA, TEGDMA등으로 Munksgaard의 실험과 유사한 조성으로 이루어졌다. Brandywine data에 의하면 복합레진의 중합율은 Prisma APH는 33%, Z-100은 27%, Silux plus는 38%이며 Durafil VS는 그 이상이다. 또한 filler 함유율은 Silux plus는 37.5%, Z-100은 84.5%이고 Prisma APH는 78%, Durafil VS는 37.5%이다¹⁹⁾.

본 실험에서는 Z-100을 제외한 microfill이나 hybrid type 모두에서 esterase에 의해 표면 경도의 감소를 나타내었다. 이로 미루어 보아 Z-100은 esterase에 의해 가장 영향을 덜 받는 복합레진으로 추정된다.

Vickers hardness number는 고체의 표면 경도를 측정하는 방법으로, 임상적 마모 저항도를 측정하는 물리적 변수로써 널리 사용되어지고 있는 방법이다. 범랑질의 Vickers hardness number는 408kg/mm²이고, 상아질의 Vickers hardness number는 60kg/mm²이다. Willems등의 연구에 의하면 Vickers hardness number가 Z-100은 120kg/mm²이고, Prisma APH는 77kg/mm², Silux plus는 59kg/mm², Durafil VS는 45kg/mm²였다.¹⁹⁾ 본 실험에서는 모든 시편의 평균값이 이보다 적어서 Z-100은 74.4kg/mm²(Visilux 2, 93.1kg/mm²(Triad II)였고, Prisma APH는 61.0kg/mm², Silux plus는 34.3kg/mm²(Visilux 2), 41.8kg/mm²(Triad II), Durafil VS는 32.3kg/mm²였다. hybrid type인 Z-100과 Prisma APH는 비교적 높은 경도를 나타내었고, microfill인 Silux plus와 Durafil VS는 비교적 낮은 경도를 나타내었다. 문헌과 다르게 측정치의 차이가 나는 것은 시편 제작의 차이와 기계의 차이 때문이라고 생각되어진다.

사용된 Vickers Hardness의 환산 공식은 다음과 같다.

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{2F \sin \theta / 2}{d^2} = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (F = \text{Kgf}, d = \text{mm})$$

HV : Vickers hardness number

F : Test load

θ : Angle between opposite faces of indenter
(136°)

d : Diagonal length of indentation

von Fraunhofer, Calais 등에 의하면 복합레진을 물 속에 침전 시키는 것은 복합레진의 약화를 가져온다고 하였다^{20, 21)}. 그러나, Micro-fine filled 레진에서는 오히려 장기간의 경화 효과를 가져온다고 하였고, 물이 영향을 끼치는 부위는 filler-matrix 연결 부위보다 matrix 자체라고 하였다. 그러나, porous silica particle이 filler로 사용된 경우는 이 입자에 많은 파절선이 보이게 되는데, 이는 이러한 형태의 filler에 물이 영향을 미친다는 것을 알 수 있다^{20, 21)}. 본 실험에서 Z-100을 제외한 모든 복합레진의 경도 감소가 일어난 것은 이러한 물의 효과로써 설명되어질 수 있다.

Stanley, Kanca 등에 의하면 이차 중합 방법에 의해 인장 강도의 증가를 가져온다고 하였다. 이것은 resin matrix의 중합 정도를 증가시키기 때문이라고 알려졌다^{6, 7, 8, 9)}. 이러한 가열 방법은 비정상적인 polymer group들이 단단한 polymerization network 안에서 움직임을 허용하기 때문에 긴 사슬과 cross-linking이 일어나게 되는 것이라고 하였다. Greener 등도 60°C 이상의 열을 가해야 기대되는 물성 개선이 이루어진다고 주장하였다⁵⁾. 복합레진 기질의 중합 정도의 양이 증가하게 되면 복합레진의 강도는 증가하게 된다. 복합레진의 압축 강도는 이차 중합 방법 (열)에 의해 증가하지도, 감소하지도 않는다. 또한 Bausch 등에 의하면 이차 중합 방법으로 열을 사용하는 경우 마모 저항성의 증가를 가져온다고 하였다^{6, 7, 8, 22)}. 본 실험에서 가시 광선 조사기뿐만 광중합시킨 것과 가시

광선 조사기로 중합시킨 뒤 오븐을 사용하여 부가 중합 시킨 것 사이에는 표면 경도 측정 결과 모두 유의한 차이가 존재하였다. 이는 Stanley, Kanca 등의 실험과 일치하는 결과이며 오븐을 사용하여 열과 빛등의 부가 중합이 가해질 경우 표면 경도가 더 높은 복합레진을 얻을 수 있다는 것을 뜻한다.

표면 조도의 측정에서 기본적으로 측정면의 기준은 편평한 것으로 설정되어 있으며, 육안적으로 보이는 활택도와 정량적 측정 결과가 일치하지 않는 경우가 있다. 일반적으로 표면의 돌출과 함몰이 급격하면 거친 것으로 간주되면, 충분히 완만한 경우에는 거칠다는 개념보다 굴곡이라는 개념으로 받아들여지고 있다. 표면 조도의 측정시 기준선에 굴곡이 있는 경우 반드시 그러한 long-waved oscillation은 여과가 되고, 단파장의 변위만이 측정되어야 한다. 이것이 profilometer에 의한 표면 조도 측정시 반드시 언급되는 cut-off 개념이다. 그러나 표면 조도를 측정할 때 기록된 측면 곡선 상에서 어떠한 cut-off value가 가장 정확한 기준선을 설정해낼 수 있을지 판단하는 것은 다소 주관적이며, 수학적으로 완벽한 여과는 거의 불가능하다^{23, 24)}. 본 논문에서 Silux Plus에서 전형적으로 보여준 표면 조도의 증가는 polymer matrix의 파괴와 일부 filler particle의 탈락을 보여주며, 이는 100배의 입체 현미경 사진하에서도 분명히 보여준다. 그림 11에서 보여주는 화살표는 복합레진의 균열상을 보여준다.

본 실험에서의 결과로 미루어보아 복합레진은 효소에 의해 영향을 받아 표면 경도가 감소하기 쉽고, 이는 non-stress bearing 하에서 복합레진의 마모도에 중요하게 기여한다고 할 수 있겠다.

V. 결 론

Microfilled type인 Silux Plus와 Durafil VS, Hybrid type인 Z-100, Prisma APH를 Carboxylic anhydrase(esterase)와 인산 완충 용액에 침전시켜 시간 경과에 따라 복합레진의 표면 경도와 조도의 변화를 비교 관찰한 결과 다음과

같은 결론을 얻었다.

1. Hybrid type인 Z-100을 제외한 모든 복합레진이 시간 경과에 따라 표면 경도가 감소하였다($P < 0.05$).
2. Esterase의 hydrolytic activity를 실험한 결과, esterase를 첨가시킨 군에서 표면 경도가 유의성 있게 감소하였다 ($P < 0.05$).
3. Silux Plus와 Z-100에서는 가시광선 조사기만으로 광중합시킨 경우와, 가시광선 조사기로 중합시키고 오븐을 사용하여 부가 중합 시킨 경우를 비교한 결과는, 오븐으로 부가 중합 시킨 경우가 더욱 큰 표면 경도를 나타내었다 ($P < 0.05$).
4. Silux Plus에서 가시 광선 조사기만으로 광중합시킨 경우는 다른 경우와 달리 esterase에 침전 시킨 50일 후 관찰에서 매우 특징적인 표면 조도의 증가가 관찰되었고, 균열등의 특징적인 표면 변화가 관찰되었다.

(본 논문을 지도하여 주신 이명중 교수님과 보준과 교수님들, 또한 실험과정중 많은 도움을 주신 서울대 전자공학과 김현철 선생, 그리고 보준과 의국원 여러분께 깊은 감사를 드립니다.)

참고 문헌

1. Freund M., Munksgaard E. C. : Enzymatic degradation of BIS-GMA / TEGDMA polymers causing decreased microhardness and greater wear *in vitro*, Scand J Dent Res 98 ; 351-356, 1990.
2. Leinfelder K. F. : Wear rates of posterior composite resins, JADA 112 ; 829-833, 1986.
3. Munksgaard E. C., Freund M. : Enzymatic hydrolysis of (di)methacrylates and their polymers, Scand J Dent Res 98 ; 261-267, 1990.
4. Van Groeningen G., Jongbloed W., Arends J. : Composite degradation *in vivo*, Dent Mater 2 ; 225-227, 1986.
5. Larsen I. B. *et al.* : Change in surface hardness of BIS-GMA / TEGDMA polymer due to enzymatic action, J Dent Res 71 (11) ; 1851-1853, 1992.
6. Stanley L., Wendt. : The effect of heat used as secondary cure upon the physical properties of three composite resins. II, Wear, hardness, and color stability. Q. I. 18 ; 5 ; 351-356, 1987.
7. Bausch JR, de Lange C, Davidson CL : The influence of temperature on some physical properties of dental composites. J. Oral Rehabil 8 : 309-317, 1981
8. Stanley L., Wendt. : Time as a factor in the heat curing of composite resins. Q. I. 20 ; 4 ; 259-263, 1989.
9. Stanley L., Wendt. : The effect of heat used as secondary cure upon the physical properties of three composite resins. I, Diametral tensile strength, compressive strength, and marginal dimensional stability. Q.I. 18 ; 4 ; 265-271.
10. Buonocore M. G. : A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surface. J Dent Res 34 ; 849, 1955.
11. Finger W., Thiemann J. : Correlation between *in vitro* and *in vivo* wear of posterior restorative materials, Dent Mater 3 ; 280-286, 1987.
12. Asmussen E. : Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers, Scand J Dent Res 90 ; 490-496, 1982.
13. Ferracane J. L. : Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins-Methods comparison, J Dent Res 63(8) ; 1093-1095, 1984.
14. Larsen I. B. & Munksgaard E.C. : Effect of human saliva on surface degradation of composite resins. Scand J Dent Res.

- 99 : 254-61, 1991.
15. Hamosh H., Burns W.A. : Lipolytic activity of human lingual glands. *Lab Invest* 33 : 603-8, 1977.
 16. Wu W., *et al.* : Subsurface damage layer of *in vivo* worn dental composite restorations. *J Dent Res.* 63(5) : 675-680, 1984.
 17. Wu W. & Mckinney J.E. : Influence of chemicals on wear of dental composites. *J Dent Res.* 61(10) : 1180-1183, 1982.
 18. Mckinney J.E. & Wu W. : Chemical softening and wear of dental composites. *J Dent Res.* 64(11) : 1326-1331, 1985.
 19. Willems G.& Lambrechts P. *et al.* : Composite resins in the 21st century. *Q. I.* 24 : 9 : 641-658, 1993.
 20. von Fraunhofer J. A. : Micro-hardness characteristics of anterior restorative materials, *Brit. Dent J.* 148 : 37, 1980.
 21. Calais J. G. : Influence of filler type and water exposure on flexural strength of experimental composite resins, *J Dent Res* 67(5) : 836-840, 1988.
 22. John Kanca III. : The effect of heat on the surface hardness of light-activated composite resins. *Q. I.* 20 : 12 : 899-901, 1989.
 23. 문 은재, 권 혁춘 : Microfilled, Hybrid 복합레진 연마후 표면 조도와 광반사율에 관한 연구. 대한 치과 보존 학회지 vol.19. No.2, 513-533, 1994
 24. O'Brien W. J. *et al.* : The surface roughness and gloss of composites. *J Dent Res.* 63 : 685-688, 1984
 25. Juhl M. : Presence of a-naphthyl acetate esterase enzymes in dental and oral epithelium of guinea pig embryos, *Scand J Dent Res* 98 : 286-294, 1990.
 26. Sievert G. : Enzymatic attach on methacrylate based resins of dental composites (abs) *J Dent Res* 67 : 762, 1988.
 27. McCabe J. F. : Wear rates of restorative materials *in vitro*, *J Dent Res* 60A : 478, 1981.
 28. De Gee A. J. : Effect of abrasion medium on wear of stress-bearing composites and amalgam *in vitro*, *J Dent Res* 65(5) : 654-658, 1986.
 29. Peutzfeldt A., Asmussen E. : Influence of carboxylic anhydrides on selected mechanical properties of heat-cured resin composites, *J Dent Res* 70(12) : 1537-1541, 1991.
 30. Jorgensen K. D. : Restorative resins : abrasion vs. mechanical properties, *Scand J Dent Res* 88 : 557-568, 1980.
 31. Li Y. *et al.* : Effect of filler content and size on properties of composites, *J Dent Res* 64(12) : 1396-1401, 1985.
 32. Chung K. H. : The relationship between composition and properties of posterior resin composites, *J Dent Res* 69(3) : 852-856, 1990.
 33. Fan P. L. : *In vitro* wear of microfilled and visible light-cured composites, *J Dent Res* 58(11) : 2116-2119, 1979.
 34. Dickson G. : Physical and chemical properties and wear, *J Dent Res* 58(5) : 1535-1543, 1979.
 35. Lutz F. *et al.* : *In vivo* and *in vitro* wear of potential posterior composites, *J Dent Res* 63(6) : 914-920, 1984.
 36. Ferracane J. L. : Time-dependent deformation of composite resins-compositional considerations, *J Dent Res* 64(11) : 1332-1336, 1985.
 37. Germain H. T. : Properties of microfilled composite resins as influenced by filler content, *J Dent Res*, 64(2) : 155-160, 1985.
 38. Braem M. *et al.* : Mechanical properties and filler fraction of dental composites, *Dent Mater* 5 : 346-349, 1989.
 39. Yoshida K. : Monomer composition and

- bond strength of light-cured 4-META opaque resin, J Dent Res 69(3) ; 849-851, 1990.
40. Yoshida K. : The relationship between monomer composition and physical properties of light-cured opaque resin, Dent Mater 8 ; 137-139, 1992.
 41. Watts D. C., & Amer O.M. : surface hardness development in light-cured composites. Dent Mater. 3 : 265-269, 1987.
 42. 김 경현, 권 혁춘 : 2급 와동 광중합 복합 레진의 충전 방법에 따른 변연 누출에 관한 실험적 연구. 대한 치과 보존 학회지 18 : 1 : 55-69., 1993
 43. H.ϕystaed, Ruyter I. E. *et al.* : Release of formaldehyde from dental composites. J Dent Res. 67(10) : 1289-1294, 1988.
 44. Ellades G. C. : ³¹P-NMR study of P-based dental adhesives and electron probe microanalysis of simulated interfaces with dentin. Dent Mater 5 : 101-108, 1989
 45. Mair L. H. : Staining of *in vivo* subsurface degradation in dental composites with silver nitrate. J Dent Res 70(3) : 215-220, 1991
 46. Hiroyasu Hosoda *et al.* : SEM and elemental analysis of composite resins. J Prosthe Dent 64 : 669-76, 1990

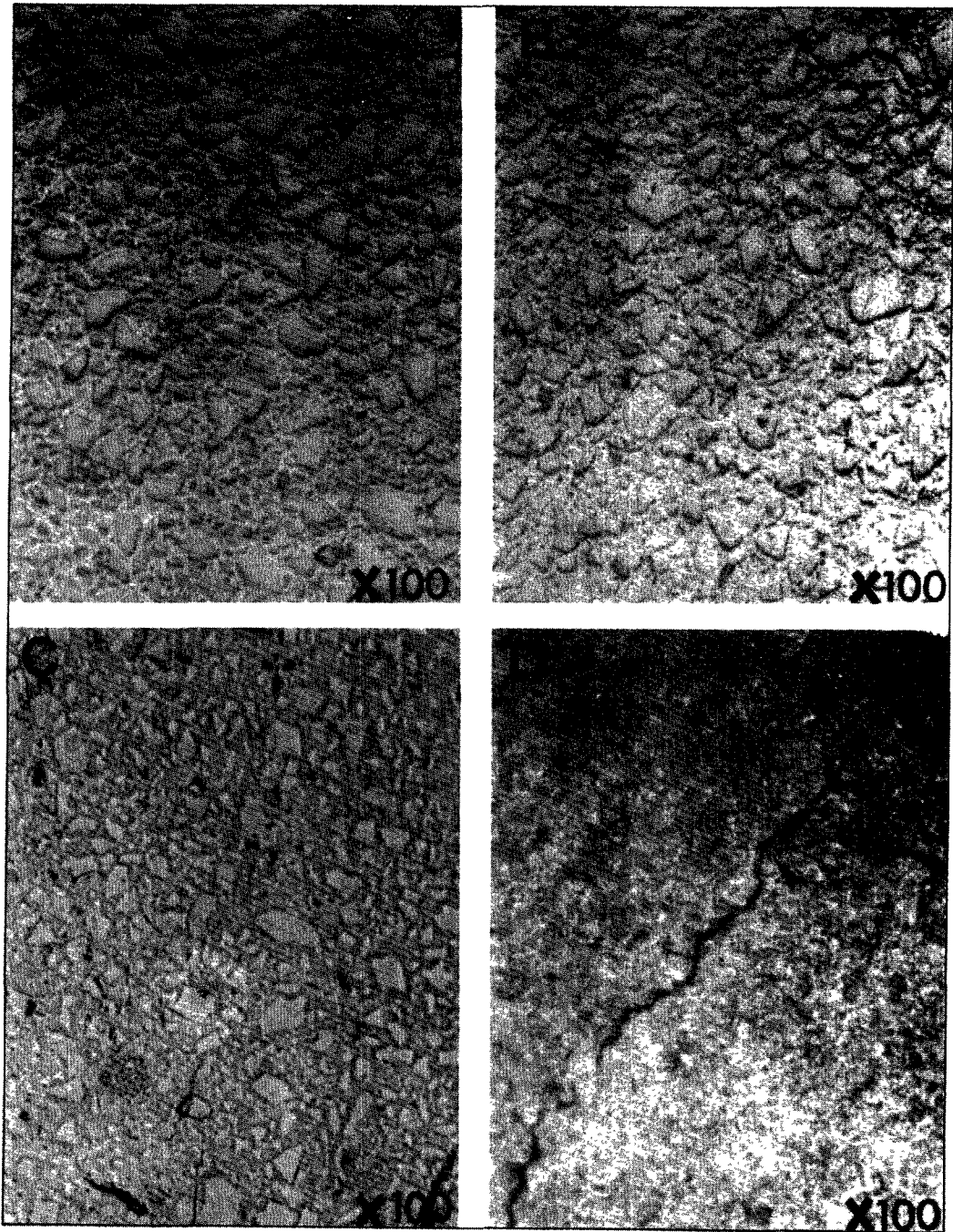


Fig. 11 The surface photograph of Silux-plus ($\times 100$)

- A : Initial photograph of Silux-Plus
- B : After 50 days - Silux Plus (Visilux 2 & Triad II, buffer sol.)
- C : After 50 days - Silux Plus (Visilux 2 & Triad II, buffer+enz sol.)
- D : After 50 days - Silux Plus (Visilux 2 only, buffer+enz sol.)

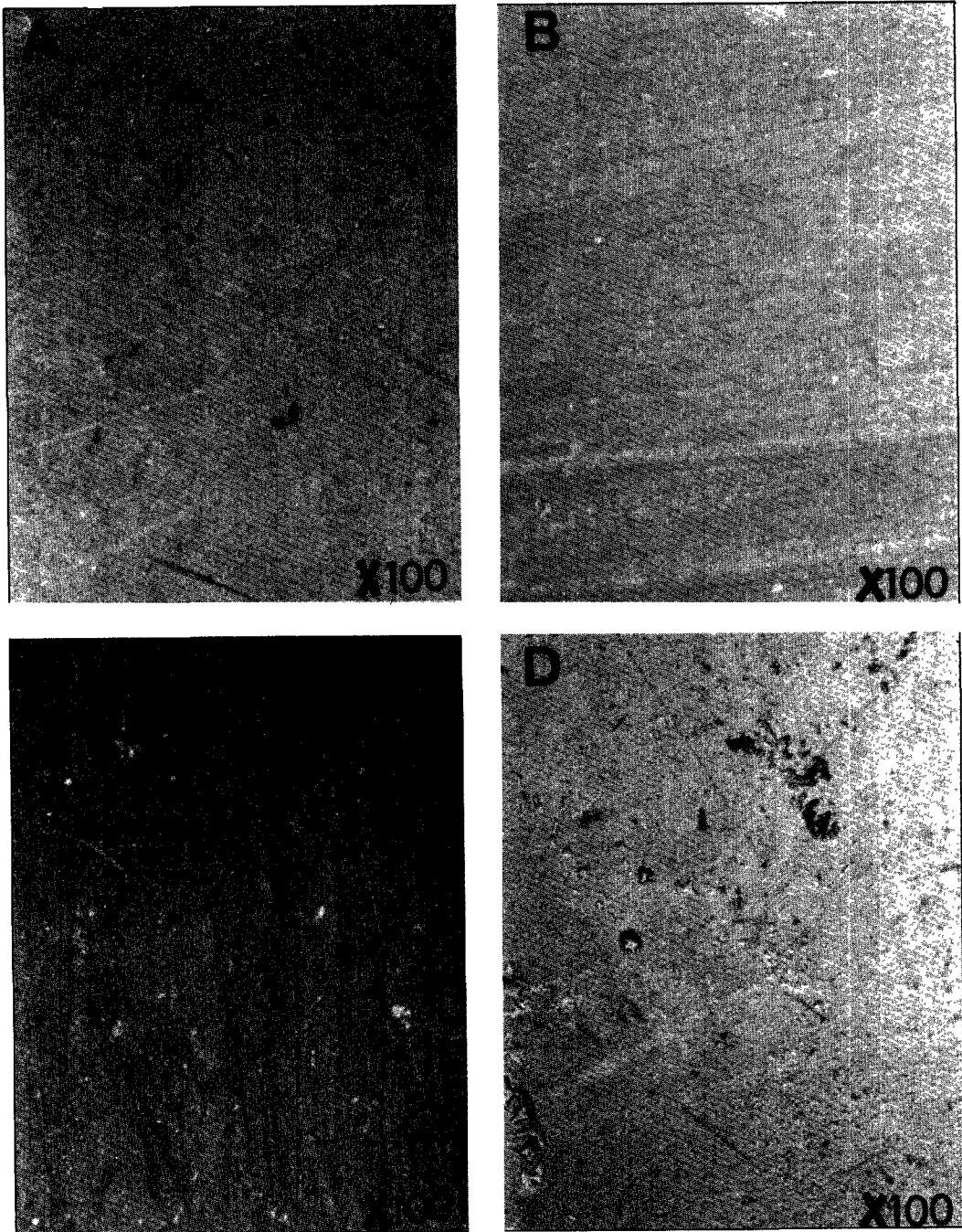


Fig. 12 The surface photograph of Z-100 ($\times 100$)

- A : Initial photograph of Z-100
- B : After 50 days - Z-100 (Visilux 2 & Triad II, buffer sol.)
- C : After 50 days - Z-100 (Visilux 2 & Triad II, buffer+enz sol.)
- D : After 50 days - Z-100 (Visilux 2 only, buffer+enz sol.)

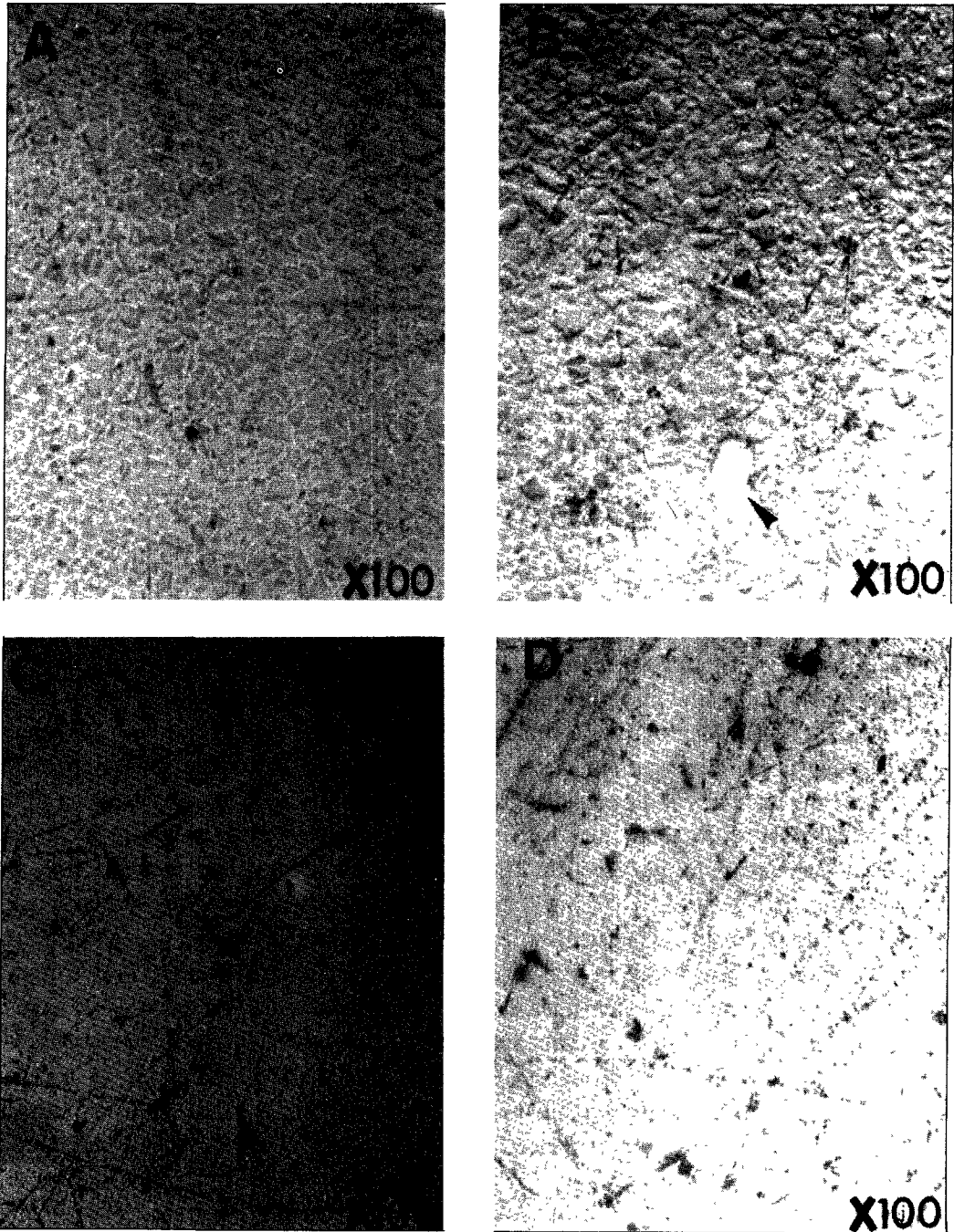


Fig. 13 The surface photograph of Durafil VS, Prisma APH ($\times 100$)

A : After 50 days - Durafil VS (Visilux 2 only, buffer sol.)

B : After 50 days - Durafil VS (Visilux 2 only, buffer+enz sol.)

C : After 50 days - Prisma APH (Visilux 2 only, buffer sol.)

D : After 50 days - Prisma APH (Visilux 2 only, buffer+enz sol.)