

고무상입자가 치과용 복합레진의 물리적 성질에 미치는 영향

경희대학교 치과대학 보존학교실

최 경 규

ABSTRACT

EFFECT OF CORE-SHELL PARTICLES ON PHYSICAL PROPERTIES OF DENTAL COMPOSITES

Kyoung-Kyu Choi

Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Kyung Hee University

Rubber-toughened particles which are used in the field of chemical engineering are used to increase the fracture toughness of thermoset resin. The application of Core-Shell particles, one of rubber-toughened particles, as a filler for dental composite or restoration have not been examined.

The purpose of this study was to evaluate possible use of Core-Shell particles for dental composite, and the hypothesis was that additional toughening mechanisms are activated by the addition of Core-Shell particles. After blending 50vol% quartz with Bis-GMA/TEGDMA resin matrix, the experimental resins were made by the addition of Core-Shell particles with varied content level as 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, and 20wt%. Fracture toughness was determined on three-point bending specimen with single-edge notch according to ASTM-E 399. Also, flexural properties, that is, strength and modulus were measured by three-point bending testing. Fractograph of fracture toughness specimen was observed using SEM (JEOL 6400 SEM, MA).

The following results from this study were obtained :

1. Fracture toughness of composite resin added 2.5wt% Core-Shell particles was significantly higher than control group ($p \leq 0.05$).
2. Flexural properties were decreased with increasing Core-Shell particle content, which

showed a correlation statistically ($p \leq 0.05$).

3. A toughening mechanism such as lamination and microcrack was observed in specimen determined high fracture toughness.
4. The dispersion of Core-Shell itself and quartz filler particles was limited present high content of Core-Shell particles, which decreased a resulting mechanical properties of composites.

These results suggest that adequate Core-Shell particles can be used to enhance mechanical properties included toughening for dental composites.

I. 서 론

복합레진에서 충전제는 물리적 성질의 강화²⁾, 탄성계수의 증가^{3,4)}, 온습도에 따른 부피변화의 감소⁵⁾, 중합수축의 감소^{6,7)}, 방사선 투과성 부여⁸⁾, 심미성 및 조작성을 증진 등의 목적을 위하여 이용되고 있다. 복합레진의 충전제에는 규소 및 quartz 충전제와 barium, strontium, zinc, aluminum, zirconium 등의 산화물이 있으며, 이들 충전제는 이용목적과 제조 방법에 따라 다양한 입자 형태 및 크기를 갖게 된다^{9,10)}.

일반적으로 복합레진의 물리적 성질 및 기계적 성질은 첨가되는 충전제 함량과 직접적인 상관관계를 갖고 있다. 그러나 실제로 레진기질내에 충전제의 함량을 증가시키는 것은 한계가 있으며, stiffness 증가에 따른 중합수축응력의 증가 및 조작성의 저하와 같은 부가적인 문제가 발생된다¹¹⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 새로운 레진 및 충전제의 연구가 진행되고 있다. 기질레진에 관한 연구들은, 복합레진에 개환반응을 할 수 있는 에폭시계 단량체¹²⁻¹⁴⁾, 폴리우레탄 및 다관능기를 갖는 단량체^{15,16)} 등을 이용하였을 때 중합수축이 감소되었고 물리적 성질이 강화되었음을 보고하고 있다. 또한 새로운 충전제로서, 유리섬유¹⁷⁾, 인산 칼슘 입자^{18,19)}, 망상구조의 도재섬유²⁰⁾, 불소함유 무기 충전제²¹⁾ 등은 복합레진의 마모저항성 및 파괴인성과 같은 물리적 성질의 개선과 생체적합성 부여 및 이온 방출에 의한 색채회화 등의 목적을 위해 개발 이용되고 있으며 연구가 진행되고 있다.

열경화성 수지의 강인화 (toughening)를 위하여 공업화학분야에서 이용되고 있는 고무상입자 (rubber toughened particles)는 polystyrene, PMMA, 에폭시 등의 레진에 단순한 혼합 또는 화학적으로 결합시켰을 때 파괴인성 및 충격강도 (impact strength)가 상당히 증가되었다고 보고되고 있다²²⁻²⁴⁾. 이들 고무상입자 중 특히 다단계 유화중합 (emulsion polymerization)에 의해 만들어진 것을 Core-Shell 입자라 한다²⁵⁾. Core-Shell 입자는 외각의 수에 따라 여러 종류로 분류되고 고무층과 유리층 (glassy layer)이 반복된 구조로서 최외각은 유리층으로 구성되어 있으며 각층간에는 가교 (cross-linking)를 이루고 있어 모양과 형태를 유지하게 된다. Core-Shell 입자의 크기는 0.2-0.3 μm 정도로서 가시광선의 파장보다 작기 때문에 입자가 존재하여도 시료의 투명성에는 영향을 미치지 않는 장점을 지니고 있으며 특히 에폭시계 레진 및 PMMA의 강인화에 효과적이라고 보고되고 있다²²⁻²⁶⁾. 경질레진의 강인화가 균열차폐 (crack shielding)에 의한 균열의 길이증가와 이에 따른 연신에너지 증가에 의해 이루어지는데 비하여, Core-Shell 입자의 강인화 기전은 고무상입자 자체의 파괴인 고무상의 공동화 (cavitation) 및 고무상과 기질의 계면파괴와 같은 직접적인 요인과 고무상 존재에 의해 균열선단에서의 응력장 변화에 따른 기질의 소성변형 (plastic deformation)과 같은 간접적인 요인에 의하여 이루어진다^{27,28)}. 고분자의 소성변형에는 항복 (yielding)과 크레이징 (crazing)이 있는데, 항복은 고분자가 변형될 때 분자사슬의 집단유동

에 따라 형성된 전단대 (shear band)가 균열선단을 무디게 (blunting) 만들어 강인성을 향상시키는 현상이며, 크레이징은 열가소성 고분자에 인장응력이 가해질 때 미세균열이 발생되는 데 이때 응력방향으로 배향된 미세섬유가 균열이 더 이상 넓어지는 것을 억제하는 현상이다. 고무상입자가 분산되어 있는 레진에 응력이 가해지면 입자의 적도 부근에 응력이 집중되어 전단대나 크레이징이 시작되는데, 이때 많은 에너지가 소모됨으로서 외부로부터 전달된 충격에너지가 흡수되어 강인화를 이루게 된다²⁷⁻³⁰⁾.

현재까지 고무상입자는 치과용 복합레진의 충전제로서 연구 및 이용이 없었던 바, 본 연구는 그 이용가능성을 알아보기 위하여 치과용 Bis-GMA 계 복합레진에 고무상입자의 첨가에 따른 파괴인성, 굴곡강도 및 굴곡탄성계수 등의 물리적 성질을 측정하고 주사전자현미경을 이용한 파괴인성 시편의 파단면 관찰을 통하여 파괴거동을 이해하고 평가하여 다소의 지견을 얻었기에 이를 보고하고자 한다.

II. 재료 및 방법

1. 실험 재료

본 연구에 사용한 실험레진은 Table 1의 조성에 따라 기질레진을 만들었으며, 입자크기 평균 1 μ m의 silane 처리된 quartz를 충전제로 사용하여 복합레진을 제조하였다. 복합레진 강화용 고무상입자는 두층으로서 내층은 polybutylacrylate, polystyrene 및 divinylbenzene으로 되어 있으며, 외층은 PMMA (polymethyl methacrylate)로 구성되어 있다.

2. 실험 방법

(1) 실험 레진의 제작

평균 직경 1 μ m인 Silanated quartz 입자를 레진기질에 50vol% (67wt%) 혼합하여 복합레진 (대조군)을 제작하였다. 이 복합레진의 레진기질에 대하여 각각 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20wt%의 Core-shell 입자를 첨가하여 혼합형 실험레진을 제작하였다. 이들 실험레진 혼합과정에서 합입된 기포를 제거하기 위해 고열 감압 (50 $^{\circ}$ C, -25psi)하였고, 압냉 보관하여 각 실험에 사용하였다.

(2) 파괴인성 실험

미국 재료시험 학회의 시험기준 (ASTM E399)³¹⁾에 따라 Ferracane 등¹⁾의 방법에 의한 Single Edge Notch (SEN)형의 3점 굴곡 시험에 의해 파괴인성을 측정하였다. notch를 형성하도록 면

Table 1. The composition of the experimental resin and filler

System	Composition	Content	Manufacturer
Resin Matrix	Bis-GMA	49,50%	Esschem Inc. PA
	TEGDMA	49,50%	Esschem Inc. PA
	CQ	0,70%	Sigma Chemical Co. MO
	DMAEDA	0,35%	Aldrich Chemical Co. WIS
	BHT	0,05%	Sigma Chemical Co. MO
Filler	Silanated Quartz Filler		3M Co, MN
	Core-Shell Particle		Rohm & Haas Co, PA Hanyang Univ, Korea

Bis-GMA : 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy)phenyl] propane

TEGDMA : triethyleneglycol dimethacrylate

CQ : camphoroquinone, initiator

DMAEDA : 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, accelerator

BHT : butylated hydroxytoluene, inhibitor

도날이 부착되어 있고 분리가 가능한 스테인레스 스틸주형 (25×5×2.5mm)에 실험레진을 충전하고 광중합기 (Triad II, Dentsply, Milford, DE) 내에서 60초간 광중합한 후 주형을 뒤집어 다시 60초간 광조사 하였다. 각 실험군당 10개의 시편을 제작하여 37°C 증류수에서 24시간 보관한 후 시편의 크기를 측정하고 실험에 사용하였다. 3점 굴곡시험용 jig가 장착된 mechanical testing machine (Instron, Canton, MA)에 시편을 위치시킨 후 분당 하중속도 0.125mm로 수직하중을 가하여 시편이 파단될 때 까지의 최대하중을 측정하였다. 임계 응력 확대계수 (K_{1c}), 즉 파괴인성치는 아래의 공식에 의해 계산되었다.

$$K_{1c} = \frac{P \cdot L}{b \cdot w^{3/2}} \cdot f(a/w)$$

P : 파단될 때 까지의 최대하중

L : span의 길이

b : 시편기저의 크기, 즉 시편 두께

w : 시편의 높이, 즉 시편 폭

a : notch의 길이

f(a/w) : 시편 폭에 대한 notch 길이의 비율함수로서 K_{1c}의 보정계수이며 a/w=0.50 일 때 f(a/w)=2.66이다.

측정된 결과는 ANOVA/Tukey's test하여 유의수준 0.05에서 각 실험군간 비교평가 하였다.

(3) 굴곡강도 및 굴곡탄성계수 측정

국제표준규격 (ISO 4049)³²⁾에 따른 3점 굴곡시험에 의해 굴곡강도 및 굴곡탄성계수 (이하, 탄성계수)를 측정하였다. 분리가 가능한 스테인레스 스틸주형 (25×2×2mm)에 실험레진을 충전하고 광중합기 (Triad II, Dentsply, Milford, DE) 내에서 60초간 광중합한 후 주형을 뒤집어 다시 60초간 광조사 하였다. 각 실험군당 7개의 시편을 제작하여 37°C 증류수에서 24시간 보관한 후 실험에 사용하였다. 3점 굴곡시험용 jig가 장착된 mechanical testing machine (Instron, Canton, MA)에 시편을 위치시킨 후 분당 하중속도 0.250mm로 수직하중을 가하고 시편이 파단될 때까지의 최대하중을 측정하였다. 한편, 응력-변형 곡선을 x-y record에 기록하여 탄성한도내의 기울기를 측정하고 탄성계수를 구

하는데 이용하였다.

굴곡강도(F)는 아래의 공식에 의해 계산되었다.

$$F = \frac{3 P \cdot L}{2 b \cdot w^2}$$

P : 파단될 때의 최대하중

L : span의 길이

b : 시편 두께

w : 시편 폭

탄성계수(E)는 아래의 공식에 의해 계산되었다.

$$E = \frac{P \cdot L^3}{4 d \cdot b \cdot w^3}$$

P : 하중의 변화

L : span의 길이

d : crosshead travel

b : 시편 두께

w : 시편 폭

측정된 굴곡강도 및 탄성계수는 ANOVA / Tukey's test 하여 유의수준 0.05에서 각각 비교평가 하였다.

(4) 주사전자현미경 관찰

파단면 관찰을 위하여 파괴인성시편을 이용하여 임계점까지 건조한 후 이온증착기 (Hummer VII, Anatech Ltd., VA)를 이용하여 50nm 두께로 금증착하여 주사전자현미경 (JEOL 6400 SEM, MA)으로 가속전압 15kvp에서 관찰하였다.

III. 실험 성적

1. 파괴인성

실험레진에서 Core-Shell 입자의 첨가에 따른 파괴인성치를 산출한 결과는 Table 2 및 Figure 1과 같다. quartz만 들어있는 복합레진 (대조군)의 K_{1c}는 1.44MPa · m^{1/2}였고, Core-Shell입자를 2.5wt% 첨가하였을 때 1.59MPa · m^{1/2}로서 이 값은 실험레진중 가장 높았고 대조군과 통계학적으로 유의한 차이를 나타내었다. Core-Shell입자를 15wt% 까지 첨가하였을 때 파괴인성은 대조군에 비해 높았으

Table 2. Fracture toughness, flexural strength, and flexural modulus of composites containing Core-Shell particles

Core-Shell Content (wt%)	Fracture Toughness(S.D) (MPa · m ^{1/2})	Flexural Strength(S.D.) (MPa)	Flexural Modulus(S.D.) (GPa)
0 (Control)	1.44(0.05) ^a	139.2(17.7) ^a	8.56(0.58) ^a
2.5	1.59(0.05) ^b	137.7(18.6) ^a	8.31(0.31) ^{ab}
5.0	1.51(0.10) ^{ab}	128.9(24.0) ^{ab}	8.38(0.77) ^{ab}
7.5	1.51(0.09) ^{ab}	131.9(19.4) ^a	8.03(1.01) ^{abc}
10.0	1.49(0.12) ^{ab}	115.7(18.1) ^{ab}	7.97(0.83) ^{abc}
12.5	1.47(0.14) ^{ab}	116.7(12.4) ^{ab}	7.24(0.76) ^{bcd}
15.0	1.46(0.07) ^{ab}	109.6(19.9) ^{ab}	6.89(0.62) ^{cd}
20.0	1.35(0.12) ^a	98.0(14.5) ^b	6.61(0.51) ^d

Mean values for each test with the same superscript were not significantly different($p \leq 0.05$).

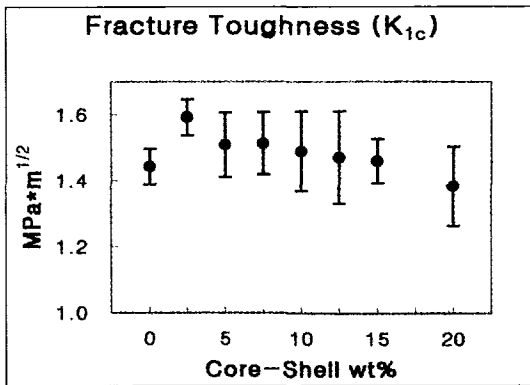


Fig. 1. Graph showing fracture toughness for composites with varied Core-Shell particle level.

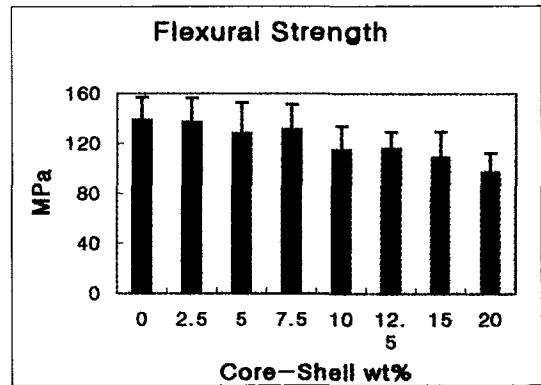


Fig. 2. Graph showing flexural strength for composites with varied Core-Shell particle level.

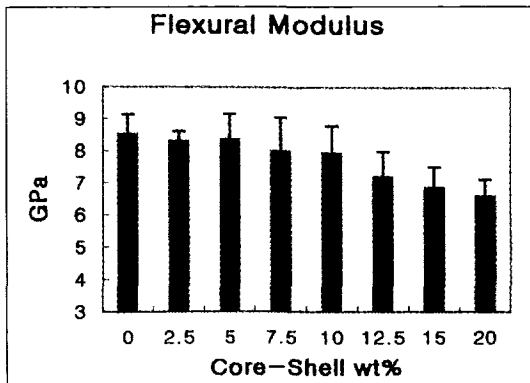


Fig. 3. Graph showing flexural modulus for composites with varied Core-Shell particle level.

나 통계학적 차이는 보이지 않았으며, 5wt% 이상 첨가할 때에는 오히려 점차 감소하여 20wt% 첨가할 때는 대조군보다 낮은 파괴인성치를 나타내었다.

2. 굴곡강도 및 탄성계수

실험레진에서 Core-Shell 함입에 따른 굴곡강도 및 탄성계수를 측정된 결과는 Table 2에서 보여주고 있으며, Fig. 2 및 Fig. 3은 이를 각각 그래프로 나타낸 것이다. quartz만 들어있는 복합레진 (대조군)의 굴곡강도는 139MPa이었고, Core-Shell 입자를 2.5wt% 첨가하였을 때 대조군과 거의 유사한

강도를 나타내었다. 통계학적 유의차는 없었으나 Core-Shell 입자의 함량증가에 의해 모든 실험레진의 굴곡강도는 감소하였으며, 특히 20wt% 첨가하였을 때에는 대조군에 비하여 통계학적으로 유의한 감소 (30%)를 나타내었다. 탄성계수의 측정 결과는 굴곡강도와 유사한 양상을 보여주었다. Core-Shell 입자를 소량 첨가 (2.5wt% 및 5.0wt%) 한 실험레진의 탄성계수는 대조군 (8.56GPa)과 유사하였으며, 10wt%까지 첨가할 때에는 통계학적

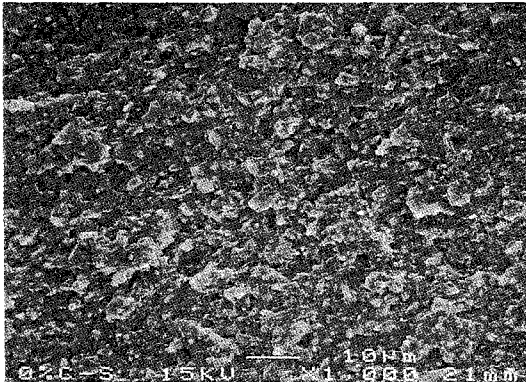


Fig. 4. SEM micrograph of the fracture surface of the control group. The fracture surface shows that failure occurred in the resin matrix and at the resin-filler interface. Some darker features indicate where filler particles were plucked out.

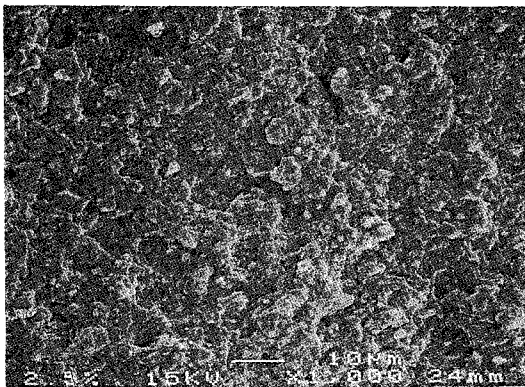


Fig. 5. SEM micrograph of the fracture surface of experimental resin with 2.5wt% Core-Shell particles. This image shows the delaminated fracture surface and appears less rough than the control.

유의차 없이 감소하였고 이후 함량증가에 의해 유의한 감소를 나타내었으며 Core-Shell 입자를 20wt% 첨가하였을 때 탄성계수가 23% 감소되었다.

3. 주사전자현미경 관찰

50vol%의 quartz 입자가 들어있는 대조군의 파단면은 돌출부가 많으며 거칠고 불규칙하였고, 레진기질 또는 충전제-기질 계면에서의 분리 및 충전제가 뿔혀있는 부위가 관찰되었다 (Fig. 4). Core-Shell 입자가 2.5wt% 첨가된 복합레진의 파단면은 대조군에 비하여 전체적으로 덜 거친 양상을 나타내었고, 일부 층판상 (lamination)의 파절과 더불어 다소의 미세균열을 볼 수 있었다 (Fig. 5). 20wt%의 Core-Shell 입자가 첨가된 복합레진의 파단면에서는 quartz 입자가 밀집되어 있거나 입자가 분포되지 않은 부위가 관찰되는 등 충전제의 분산이 균일하지 못하였다. quartz 입자가 없는 부위는 비교적 평활한 양상을 보이며 물결모양의 파절선이 관찰되었다 (Fig. 6).

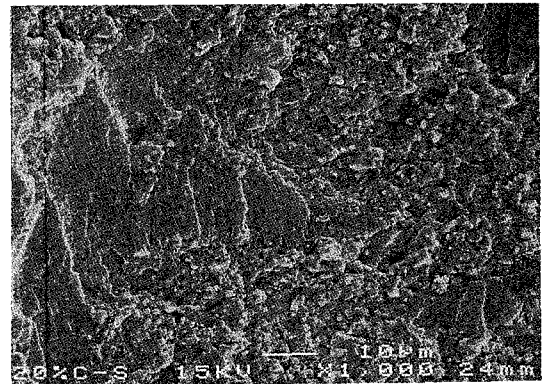


Fig. 6. SEM micrograph of the fracture surface of experimental resin with 20wt% Core-Shell particles. The fracture surface shows non-homogeneous distribution of quartz particles in the rough area and appears smooth regions by Core-Shell particles.

IV. 총괄 및 고안

수복재의 물리적 강도에 관한 자료는 고유한 물성을 나타내기 보다는 실험조건에 따라 결정되는 값으로서 재료의 미세구조, 공정과정, 실험환경 및 파괴기전 등이 함께 고려되어질 때 의미가 있으며 임상적 유효성을 가질 수 있다³⁹⁾. 고분자 내부 또는 표면에 결함이 있는 경우 기계적 강도보다 훨씬 낮은 응력하에서도 파괴가 일어나며 주된 원인은 균열의 성장에 의한 것이다. 균열은 하중의 형태나 환경조건에 따라 초기에는 서서히 성장이 이루어지다가 일정 크기에 도달하면 빠른 속도로 전파되어 파괴가 일어난다^{34,35)}. 이러한 파괴거동은, 응력이 가해져 탄성체의 변형에 의해 저장된 연신에너지 (strain energy)가 표면창출에 소모되는 에너지 보다 크면 균열이 계속 성장하여 파괴가 일어난다는 에너지 수지개념 (energy balance approach)과, 균열 주위에 일어나는 응력의 집중정도가 일정 수준에 도달하면 파괴가 일어난다는 응력 집중개념 (stress intensity approach)에 의한 파괴역학적 관점에서 이해되어야 한다. 이들 개념은 파괴시 전파되는 균열에 대한 고유저항력 즉, 파괴인성을 전자의 경우 임계연신에너지 발산속도 (critical strain energy release rate, G_{Ic})로, 후자의 경우 임계응력 확대계수 (critical stress intensity factor, K_{Ic})로 정의하였다³⁴⁻³⁷⁾. 복합레진과 같은 취성 재료의 파괴거동에 대한 기본적인 이해는 중요하며 이는 임상적 결과와 연관되어 진다. microfills와 같이 파괴인성이 낮은 복합레진은 hybrid와 같이 K_{Ic} 가 높은 복합레진에 비해 변연파절 및 국소적 마모저항성이 취약함을 임상연구에서 보여준다³⁸⁻⁴¹⁾. 치과용 복합레진의 파괴인성을 측정에는 본 실험에 이용한 single edge notch를 갖는 3점 굴곡시험법을 비롯하여 compact tension, short rod notch, double torsion 등에 의한 방법이 주로 이용되고 있으며, 방법에 따른 결과는 대차가 없는 것으로 보고되고 있다⁴²⁾.

복합레진에서 균열의 진행은 일반적으로 polymer의 기질을 통해 일어난다⁴³⁾. 충전제 함량 및 기질계면과의 결합력의 증가는 기질을 강화시키며 파괴인성을 증가시키는 주된 방법으로서, 레진 내에 발생된 균열의 경로를 굴곡되게 하여 새로운 표면

을 형성하는데 소모되는 파괴에너지의 양을 증가시킨다⁴⁴⁾. Young 과 Beaumont⁴⁵⁾는 silica 입자를 이용한 에폭시 레진의 강인화 기전에 대하여 균열의 진행이 경질입자 사이에서 일시적으로 억제되는 crack pinning 현상이라고 설명하였고, Kim 등⁴⁶⁾은 치과용 복합레진의 파괴기전을 crack pinning 뿐 아니라 미세균열의 유합이나 분자 또는 굴절에 의한 표면적의 증가에 의하여 이루어진다고 설명하였다.

본 연구에서 파괴인성을 측정한 결과, 50vol%의 quartz만 들어 있는 대조군의 파괴인성치는 Ferracane과 Marker⁴⁷⁾가 동일조건에서 측정한 파괴인성치 1.47MPa·m^{1/2}와 유사하였다. 이 복합레진에 Core-Shell 입자를 10wt% 까지 첨가하였을 때 파괴인성은 약 5-10% 증가를 보였으며, 특히 2.5wt%를 첨가한 경우 대조군에 비하여 통계학적으로 유의한 차이를 나타내었다. Core-Shell 입자의 소량첨가에 의해 파괴인성이 증가하였으나 함량증가에 따라 점차 감소한 이유, 즉 Core-Shell 입자의 역할이 충분히 발휘되지 못한 이유에 대하여 몇 가지 설명이 가능하다. 첫째 Bis-GMA와 같이 가교밀도가 높고 망상구조를 갖는 레진에서는 분자 유동성의 저하로 인하여 자체의 소성변형이 제한되며, 둘째 주사전자현미경 관찰상 (Fig. 6)에서 보는 바와 같이 Core-Shell 입자의 함량이 증가할수록 입자가 충분히 분산되지 못하여 효과적으로 기질을 소성변형 시키지 못하였고, 셋째 Core-Shell 입자의 함량증가에 따라 점도 및 점착성이 증가하여 조작성이 떨어지고 이에 따라 혼합 및 시편제조 과정에서 기포의 함입이 증가되었으며, 마지막으로, 본 실험에 사용된 Core-Shell 입자는 PMMA의 대충격완화를 목적으로 제작된 것으로서 외층으로 구성된 PMMA가 기질레진인 Bis-GMA/TEGDMA와 충분한 적합성 (compatibility)을 갖지 못하였기 때문으로 사료된다.

본 실험에서 측정된 굴곡강도는 Core-Shell 입자의 함량 증가에 따라 감소하였고 통계학적으로 유의한 상관관계 ($r^2=0.95$)를 보여주었다. Lovell 등²²⁾은 이러한 감소의 이유에 대하여, 입자의 증가에 따라 기질내의 응력이 증가되고 입자간에 상호작용이 증가하며 입자의 직접 접촉에 따른 결함이 발생하기 때문이라고 설명하였다.

탄성계수는 주어진 응력에 대하여 재료가 모양

을 유지할 수 있는 능력을 말한다. 탄성계수와 Core-Shell 입자 함량간의 상관관계 역시 통계학적으로 유의하였다 ($r^2=0.93$). 복합레진에서 일반적으로 경질입자의 함량 증가에 따라 탄성계수는 증가되는 반면^{34,46)}, 고무상입자의 첨가는 복합레진의 연성을 증가시키고 탄성계수를 감소시킨다^{22,23)}. 파괴인성의 증가 없이 탄성계수가 감소된다면 이는 재료의 응력에 대한 파괴저항성 및 내구성을 증가시키지 못한다. 본 실험에서 Core-Shell 입자의 첨가에 의한 파괴인성의 증가 및 탄성계수의 감소에 따라 파괴역학의 관계식 $G_{IC}(kJ/m^2) = K_{IC}^2/E$ (E :탄성계수)에 의하여 산출된 파괴에너지(G_{IC})는 증가되었으며 특히, Core-Shell 입자를 2.5wt% 첨가한 경우 25% 까지 증가되었다.

주사전자현미경에 의한 파단면의 관찰 결과는 물리적 성질의 측정결과를 뒷받침 해준다. 대조군에서 거친 표면과 함께 충전제-기질 계면에서의 분리되거나 충전제가 뿔쳐있는 부위 등은 quartz 에 의한 균열의 차폐현상으로서 이 복합레진 충전제가 단일 조성을 가지면서도 비교적 높은 파괴인성을 갖는 이유를 설명해 준다. 소량의 Core-Shell 입자 첨가에 의하여 형성된 것으로 보이는 부가적인 기질레진의 층판상 파절이나 미세균열의 발생 등은 균열의 굴곡 (crack deflection) 현상 및 기질의 소성변형에 따른 균열 경로의 변경 또는 증가에 의한 결과로 인정된다^{27,28)}. 한편, Core-Shell 입자 20wt%가 첨가된 시편의 파단면에서는 입자 분포가 균일하지 못하였고 일부 quartz 입자가 없는 평활한 부위가 관찰되었는데, 이는 고무상입자의 첨가에 따른 점도증가와 응집에 의하여 quartz 입자의 분산을 제한하였기 때문으로 보인다. 따라서, Sue 등²⁸⁾이 보고한 바와 같이, 혼합형 복합레진의 파괴인성에 있어서 강화입자의 분산정도는 중요함을 알 수 있다.

Alster 등⁴⁹⁾은 복합레진내 기포와 같은 자유공간은 중합시에 이용되어 수축을 감소시킨다고 보고하였다. 고무상입자는 유리층과 고무층으로 구성된 이중구조로서, 이러한 고유한 형태 및 조성은 복합레진의 중합수축을 완화시킬 것으로 사료된다. 또한, 본 실험에서 고무상입자의 첨가는 탄성계수를 감소시키는 부가적인 특징을 보여 주었다. 이러한 stiffness의 감소는 초기 변연누출의 직접적

인 원인이 되는 복합레진의 중합수축력을 감소시키며 수복물의 응력에 대한 저항력을 향상시킬 수 있다¹¹⁾.

복합레진의 보관시에 발생하는 문제점의 하나는 충전제 입자가 기질과 분리되는 침전현상이다. 본 실험에서 소량의 Core-Shell 입자의 첨가에 의해서도 이 현상이 억제되었는데 이는 기질레진의 점성 변화에 의한 부수적인 결과로 보인다. 비록 치과용 복합레진의 강인화를 위한 고무상입자의 도입은 물리적 성질을 크게 개선하지는 못하였으나 문제점 및 가능성을 제시하고 있다. 치과용 레진기질에 보다 적합하고, 3층 또는 4층의 다층구조^{22,23,29,30)}를 가지며, 분산과 점도조절이 용이한 고무상입자의 선택이 전제될 때 보다 새로운 개념의 복합레진 개발이 가능할 것으로 보이며, 고무상입자의 도입이 중합수축 및 수축력의 변화에 미치는 영향에 대하여 향후 연구되어야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

고분자의 강인화를 위하여 이용되고 있는 고무상입자를 치과용 복합레진의 충전제로서 이용가능성을 알아보기 위하여 Bis-GMA/TEGDMA 레진 기질을 제작하고 50vol%의 quartz를 혼합한 후 0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20wt%의 고무상입자를 각각 첨가하여 실험용 복합레진을 제작하였다. 고무상입자의 첨가에 따른 파괴인성, 굴곡강도 및 탄성계수 등의 물리적 성질을 측정하고 파단면을 주사전자현미경에 의하여 관찰 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. quartz 계 복합레진에 대하여 소량(2.5wt%)의 고무상입자를 첨가하였을 때 파괴인성은 통계학적 유의한 증가를 보였고 ($p \leq 0.05$), 함량 증가에 따라 점차 감소하였다.
2. 고무상입자의 함량 증가에 따른 복합레진의 굴곡강도 및 탄성계수는 감소하였으며, 통계학적으로 유의한 상관관계를 나타내었다 ($p \leq 0.05$).
3. 소량(2.5wt%)의 고무상입자를 첨가한 복합레진의 파단면에서 층판상의 파절이나 미세균열 등의 강화현상이 관찰되었다.
4. 과량의 Core-Shell 입자의 첨가는 복합레진내

quartz 입자의 분산을 제한하였고 물리적 성질을 개선시키지 못하였다.

참 고 문 헌

1. Ferracane J.L., Antonio R.C. and Matsumoto H. : Variables affecting the fracture toughness of dental composites, *J. Dent. Res.*, 66(6) : 1140-45, 1987
2. Chung K. and Greener E.H. : Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resin, *J. Oral Rehabil.*, 17 : 487-494, 1990
3. Braem M., Lambrechts P., van Doren V. and Vanherle G. : The impact of composite structure on its elastic response, *J. Dent. Res.*, 65 : 648-653, 1986
4. Braem M., Ringer W., van Doren V., Lambrechts P. and Vanherle G. : Mechanical properties and filler fraction of dental composites, *Dent. Mater.*, 5 : 346-349, 1989
5. S derholm K.-J.M. : Influence of silane treatment and filler fraction on thermal expansion of composite resins, *J.Dent.Res.*, 63 : 1321-1326
6. Munksgaard E.C., Hansen E.K. and Kato H. : Wall-to-wall polymerization contraction of composite resins versus filler content, *Scand. J. Dent. Res.*, 95 : 526-531, 1987
7. Iga M., Takeshige F., Ui T., Torii M. and Tsuchitani Y. : The relationship between polymerization shrinkage measured by a modified dilatometer and the inorganic filler content of light-cured composites, *Dent. Mater. J.*, 10 : 38-45, 1991
8. van Dijken J.W.V., Wing K.R. and Ruyter I.E. : An evaluation of the radiopacity of composite restorative materials used in class I and class II cavities, *Acta Odontol. Scand.*, 47 : 401-407, 1989
9. Ferracane J.L. : Current trends in dental composites, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*, 6(4) : 302-318, 1995
10. Willems G., Lambrechts P., Braem M., Celis J.P. and Vanherle G. : A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics, *Dent. Mater.*, 8 : 310-319, 1992
11. Feilzer A.J., de Gee A.J. and Davidson C.L. : Quantitative determination of stress reduction by flow in composite restorations, *Dent. Mater.*, 6 : 167-171, 1990
12. Byerley T.J., Eick J.D., Chen G.P., Chappelow C.C. and Millich F. : Synthesis and polymerization of new expanding dental monomers, *Dent. Mater.*, 8 : 345-350, 1992
13. Eick J.D., Byerley T.J., Chappell R.P., Chen G.R., Bowles C.Q. and Chappelow C.C. : Properties of expanding SOC/epoxy copolymers for dental use in dental composites, *Dent. Mater.*, 9 : 123-127, 1993
14. Millich F., Jeang L., Eick J.D., Chappelow C.C. and Pinzino C.S. : Elements of light-cured epoxy-based dental polymer systems, *J. Dent. Res.*, 77(4) : 603-608, 1998
15. Matsukawa S., Hayakawa T. and Nemoto K. : Development of high-toughness resin for dental applications, *Dent. Mater.*, 10 : 343-346, 1994
16. Kawaguchi M., Fukushima T., Miyazaki K., Horibe T., Habu T. and Sawamura N. : Synthesis and physical properties of polyfunctional methacrylates, Part 4. Synthesis and physical properties of aromatic dimethacrylate copolymers, *Dent. Mater. J.*, 3 : 272-279, 1984
17. Krause W.R., Park S.H. and Straup R.A. : Mechanical properties of BIS-GMA resin short glass fiber composites, *J. Biomed. Mater. Res.*, 23 : 1195-1211, 1989
18. Antonucci J.M., Fowler B.O. and Venz S. : Filler systems based on calcium metaphosphates, *Dent. Mater.*, 7 : 124-129, 1991
19. Skrtic D., Antonucci J.M. and Eanes E.D. : Improved properties of amorphous calcium phosphate fillers in remineralizing resin composites, *Dent. Mater.*, 12 : 295-301, 1996

20. Leinfelder K.F. : New developments in resin restorative systems, *J.A.D.A.*, 128, 1997
21. Dijkman G.E.H.M., de Vries J., Lodding A. and Arends J. : Long-term fluoride release of visible light-activated composites in vitro: a correlation with in situ determination data, *Caries Res.*, 27 : 117-123, 1993
22. Lovell P.A., Sherratt M.N. and Young R.J. : Multiple-phase toughening-particle morphology. *Toughened Plastics I*, American Chemical Society, Washington, DC, 61-77, 1993
23. Lovell P.A., McDonald J., Saunders D.E.J., Sherratt M.N. and Young R.J. : Mechanical properties and deformation micromechanics of rubber-toughened acrylic polymers. *Toughened Plastics II*, American Chemical Society, Washington, DC, 211-232, 1996
24. Kim J.W., Kim J.Y. and Suh K.D. : Preparation and physical properties of rubber-modified epoxy resin using poly(urethane acrylate) / poly(glycidyl methacrylate-co-acrylonitrile) core-shell composite particles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63 : 1589-1600, 1997
25. Sudol E.D., Daniels E.S. and El-Aasser M.S. : Overview of emulsion polymerization, *Polymer Latexes*, American Chemical Society, Washington, DC, 1-11, 1992
26. Lee S. and Rudin A. : Control of Core-Shell latex morphology. *Polymer Latexes*, American Chemical Society, Washington, DC, 234-254, 1992
27. Huang Y., Hunston D.L., Kinloch A.J. and Riew C.K. : Mechanisms of toughening thermoset resins, *Rubber-Toughened Plastics I*, American Chemical Society, Washington, DC, 1-35, 1993
28. Sue H.J., Garcia-Meitin E.I., Pickelman D.M. and Yang P.C. : Optimization of mode-I fracture toughness of high-performance epoxies by using designed Core-Shell rubber particles, *Rubber-Toughened Plastics I*, American Chemical Society, Washington, DC, 259-291, 1993
29. Milios J., Papanicolaou G.C. and Young R.J. : Dynamic crack propagation behaviour of rubber-toughened poly(methyl methacrylate). *J. Mater. Sci.*, 21 : 4281-4288, 1986
30. Shah N. : Effect of modifier concentration on the fracture behaviour of rubber-modified PM-MA, *J. Mater. Sci.*, 23 : 3623-3629, 1988
31. ASTM Standard E 399-83, Standard test method for plane-strain fracture toughness of metallic materials, In: 1984 Annual book of ASTM standard, Philadelphia: ASTM : 592-622, 1984
32. ISO 4049 : International Standard Dentistry - Resin-based dental filling materials, 1988
33. Kelly J.R. : Perspectives on strength, *Dent. Mater.*, 103-110, 1995
34. Beaumont P.W.R., Young R.J. : Slow crack growth in acrylic bone cement, *J. Biomed. Mater. Res.*, 9 : 423-439, 1975
35. Mecholsky J.J. : Fracture mechanics principles, *Dent. Mater.*, 111-112, 1995
36. Griffith A.A. : The phenomena of rupture and flow in solids, *Phil. Trans. Series A* 221 : 163-198, 1920
37. Hertzberg R.W. : Deformation and fracture mechanics of engineering materials, New York : John Wiley and Sons, 274-283
38. Tyas M.J. : Correlation between fracture properties and clinical performance of composite resins in class IV cavities, *Aust. Dent. J.*, 35(1) : 46-49, 1990
39. Mazer R.B., Leinfelder K.F. and Russell C.M. : Degradation of microfilled posterior composite, *Dent. Mater.*, 8(3) : 185-189, 1992
40. Knibbs P.J. and Smart E.R. : The clinical performance of a posterior composite resin restorative material, *J. Oral Rehabil.*, 19(3) : 231-237, 1992
41. Stangel I. and Barolet R.Y. : Clinical evaluation of two posterior composite resins, *J. Oral Rehabil.*, 17(3) : 257-268, 1990
42. Fujishima A. and Ferracane J.L. : Comparison of four modes of fracture toughness testing for dental composites, *Dent. Mater.*, 12 : 38-43, 1996

43. Lloyd C.H. and Mitchell L. : The fracture toughness of tooth coloured restorative materials. *J. Oral Rehabil.*, 11 : 257-272, 1984
44. Kim K.H., Park J.H., Imai Y. and Kishi T. : Microfracture mechanisms of dental resin composites containing spherically-shaped filler particles. *J. Dent. Res.*, 73(2) : 499-504, 1994
45. Ferracane J.L. and Berge H.X. : Fracture toughness of experimental dental composites aged in ethanol. *J. Dent. Res.*, 74(7) : 1418-1423, 1995
46. Young R.J. and Beaumont P.W.R. : Failure of brittle polymers by slow crack growth. Part 2. Failure processes in a silica particle-filled epoxy resin composite. *J. Mater. Sci.*, 10 : 1343-1350, 1975
47. Ferracane J.L. and Marker V.A. : Solvent degradation and reduced fracture toughness in aged composites. *J. Dent. Res.*, 71(1) : 13-19, 1992
48. Jones D.W. and Rizkalla A.S. : Characterization of experimental composite biomaterials. *J. Biomed. Mater. Res.*, 33 : 89-100, 1996
49. Alster D., Feilzer A.J., de Gee A.J., Mol A. and Davidson C.L. : The dependence of shrinkage stress reduction on porosity concentration in thin resin layer. *J. Dent. Res.*, 71(9) : 1619-1622, 1992