

고분자계 치아수복재료의 물성 최적화

김 오 영 · 엄 정 문 · 손 호 현 · 천 지 연

1. 서 론

예로부터 우리의 선조들은 ‘단순호치(丹脣皓齒)’라 하여 붉은 입술과 희고 가지런한 치열을 미인의 조건으로 꼽아왔으며 건강한 치아는 오복의 하나로 일컬어져 오고 있다. 그러나 치아는 무엇보다도 우리들의 건강과 생활에 매우 밀접한 관계가 있다는데 그 중요성이 있다. 사람에게 있어 치아는 건강을 유지하는데 필요한 식사와 의사 소통 시 발음을 하는데 필수적인 역할을 한다. 치아는 우리들이 매일 먹

는 음식물이 잘 소화될 수 있도록 잘게 썰고 씹는 역할을 하고 있어 치아가 사고나 충치 등으로 손상을 입었을 때 소화기 장애 현상을 일으키기 쉽고, 음식을 맛있게 먹을 수가 없다. 또한 치열은 눈, 코와 함께 사람의 첫인상을 결정하는데 큰 몫을 차지하고 있어 덧니가 개성이니 애교니 하는 시대는 이미 지났고 요즈음처럼 치아의 심미적(aesthetic) 기능에 많은 비중을 두는 시대는 없는 것 같다. 아울러 치아는 다른 신체 부위와는 달리 일단 병이 생기면 자연 치유가 불가능하므로 치아를 포함한 구강



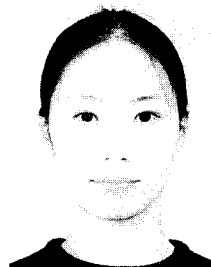
김오영
 1982 서울대학교 공업화학과(학사)
 1984 서울대학교 공업화학과(석사)
 1984~ (주)효성 중앙연구소, 기획실,
 1990 선임연구원, 과장
 1995 Univ. of Mass., Lowell
 (Ph.D.)
 1995~ 한솔기술원 수석연구원
 1997~ 1997~ 단국대학교 고분자공학과 조교수
 현재



손호현
 1976 서울대학교 치과대학(치의학사)
 1981 서울대학교 치과대학
 (치의학석사)
 1985 서울대학교 치과대학
 (치의학박사)
 1981~ 전북대학교 치과대학 교수
 1996
 1998~ 뉴욕주립대(버팔로) 초빙연구
 2000 교수
 1996~ 서울대학교 치과대학 부교수,
 현재 치과병원 치과보존과 과장



엄정문
 1966 서울대학교 치과대학(치의학사)
 1968 서울대학교 대학원(의학석사)
 1976 서울대학교 대학원(의학박사)
 1985 뉴욕주립대(스토니부룩) 초빙
 교수
 1992~ 대한치과보존학회 회장
 1994
 1995 스위스쥬리히대학 초빙교수
 1976~ 서울대학교 치과대학 교수
 현재



천지연
 2000 동덕여대 응용화학과(학사)
 2000~ 단국대학교 고분자공학과 석사
 현재 과정

Optimization of Dental Properties of Polymeric Dental Restorative Materials

단국대학교 고분자공학과(Ohyoung Kim and Jiyoun Chun, Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul, 140-714, Korea)

서울대학교 치과대학 치과보존학교실(Chung-Moon Um and Ho-Hyun Son, Department of Conservative Dentistry, Seoul National University, Seoul, 110-749, Korea)

보건에 대한 국민의 관심이 크게 증가하고 있으며 이와 함께 치의학 분야에서 치과 재료가 차지하고 있는 중요성도 크게 높아지고 있다.

일반 동물에게 있어서도 치아는 발톱과 함께 먹이 사냥에 결정적 역할을 함으로써 생명 보존에 매우 중요한 부분을 차지한다. 동물의 치아에 대한 기원은 지금으로부터 약 5억1000만년 전인 고생대 캄브리아기로 거슬러 올라간다. 지난 1996년 4월 영국 버밍엄 대학의 스미스 교수는 캄브리아기 말경의 지층에서 나온 물고기 비늘에서 우리 치아의 주성분인 상아질을 발견하고 동물 치아의 근원은 물고기의 몸을 덮고 있던 비늘이라고 주장한 바 있다. 이를 뒷받침하는 증거로서는 상어의 이빨을 들 수 있다. 상어의 이빨은 가죽에 있는 방패비늘이 입 속으로 이동한 것으로서 턱 안 쪽으로 몇 개가 연달아 묶여있는 상태로 보관돼 있다가 맨 앞의 이빨이 빠지면 다음 이 한 개가 솟아올라 그 자리를 채운다. 그래서 상어의 이빨이 아무리 빠져도 새로운 이빨이 계속 나오게 되는 것이다. 이것은 바로 상어의 이빨이 비늘에서 변형된 것임을 증명하는 것이다. 물고기의 경우에도 초기에는 턱도 없고 단지 몸 옆에 있는 활모양의 아가미공의 맨 앞부분이 구부러져 입으로 들어간 것으로 바로 방패비늘이 물고기 이빨의 시초가 되었다. 중생대 백악기의 초식공룡인 애드먼드사우르스는 이빨의 수가 2,000개나 되는 것으로 알려져 있는데 사람의 치아가 32개에 불과한 것에 비하면 놀랄만한 사실이다.

일반적으로 치과 의료 기술과 그 예후는 치과 재료에 의해 크게 영향을 받는다. 그러나 국내의 경우 치과 기자재 산업의 영세성으로 인한 생산 기반기술의 낙후 및 치의학의 구미 선진국에 대한 높은 의존성, 산학연간 연구 개발 협력의 부재 등으로 인해 13,000여 종이나 되는 치과 재료의 대부분을 수입에 의존하고 있는 실정이다. 구체적으로 보면, 대한치과 의사협회 자재위원회와 한국의료용구공업협동조합 자료에 의하면 2000년 현재 약 66개의 생산 업체가 치과 기자재를 생산하고 있는데 그나마 국내에서 생산되는 치과 재료는 unit-chair 등과 같은 기초적인 기재에만 국한되어 있고 주요 기기나 치아 수복재, 인상재, 치면열구전색재, cement 등의 핵심적인 치과 재료의 국내 생산은 극히 미미한 수준에 있다. 또한 치과 재료 시장의 속성상 중소기업형의 영세한 업체가 난립하고 있는 관계로 관련된 분야의 연구 개발도 매우 부진한 상태에 있어 치과 재료의 대부

분을 거의 수입에 의존하고 있는 실정이다.¹⁻³ 그러나 이에 반하여 우리 나라는 최근 가공 식품을 많이 사용하는 식생활 변화와 인간의 수명의 증가로 인한 노인 인구의 급증으로 치아 우식이나 치주병이 증가하고 생활 수준 향상으로 인한 국민 개개인의 심미적 치과 재료에 대한 관심이 증대되면서 치과 기자재에 대한 수요는 지속적으로 증가하고 있다. 1999년 현재 우리 나라 전 국민의 치과 의료비용은 2조 원, 연간 치과 기자재 수요는 약 5000억원에 이르고 있다. 세계적으로도 1997년 미국의 치과 치료를 위한 의료비 지출은 약 62조원(US\$ 520억), 2000년에는 약 88조원(US\$ 740억)으로 연간 14% 정도의 성장을 보이고 있는 것으로 추정(미국보건재정국 통계 자료)되고 있으며 이 중에서 2000년 미국 치과 기자재 수요는 21조 7천억원으로 예상되며 세계적으로는 약 100조원이 넘는 치과 기자재 수요가 예상되고 있다. 이와 더불어 전 세계적으로 의료 기술의 급속한 발전으로 인한 인간 수명의 증가로 인한 노인 인구의 폭발적인 증가로 치근면 우식, 치주 질환 및 치아 결손과 같은 노인성 치과 질환의 비율 증가와 후진국형의 구강병(치아 우식증, 치주 질환)의 증가 추세, 인간의 심미적 치과 치료에 대한 폭발적인 관심 증가로 치과 의료 및 치과 기자재에 대한 수요는 지속적으로 증가될 것으로 전망된다. 이러한 전 세계적인 치의학과 치과 기자재 산업의 급격한 발전에 비해 국산 치과 기자재 산업은 극히 열악하여 그 어느 때보다도 이들에 대한 학계나 업계의 체계적인 연구 개발 및 국산화가⁴⁻⁷ 절실히 요구되고 있다.

치과 재료는 구강 내의 특수한 상황으로 일반 재료와는 달리 그 요구 특성이 매우 까다롭다. 즉, 상대습도가 100%에 가까운 습윤한 환경, 저작 시에 발생하는 높은 교합압(최대 470 MPa), 급격한 온도 변화(순간적으로 최대 65 °C의 온도 변화), 생체 조직과의 긴밀한 접촉, 과민 반응과 같은 부작용의 빈발, *Streptococcus mutans*와 같은 무수한 세균 종의 구강 내 상주, 대중 매체의 발달에 의한 개개인의 높은 심미적 욕구 등이 주요한 인자로 작용하기 때문에 치과 재료에 대한 연구 개발이나 상업적 생산에는 높은 기술력이 요구되고 있다. 표 1에 치과용 재료로 사용되고 있는 대표적인 고분자 물질들을 소개하였다.

그러므로 본 총설에서는 국내에서 고분자 계열의 치과 재료 중에서 단일 품목으로는 최대 시장을 점

표 1. Polymeric Materials for Dental Applications

Adhesive/bonding agent
Direct/indirect restoration
Coupling agent
Denture base
Pit and fissure sealant
Impression material
Guided tissue regeneration
Individual tray resin
Orthodontic bracket

하고 있고 재료의 95% 이상을 수입에 의존하고 있으며 부가가치가 가장 높고 연구 개발 및 상업화에 있어서 고도의 기술력과 품질 수준이 요구되고 있는 고분자계 치아 수복재(polymeric dental restorative material, PDRM)에 대한 개요와 저자의 최근 연구 결과 및 향후 전망 등을 소개함으로써 고분자계 치과 재료가 고분자 재료 분야에 있어서 중요한 축으로 자리 매김을 할 수 있는 계기가 되고자 한다.

2. 본 론

2.1 고분자계 치아 수복재의 개요

일반적으로 치아 수복재는 그림 1에 나타난 것과 같이 치아의 우식이나 파절 등으로 인해 생긴 치아 파손 부위의 치관 전체를 수복하거나 동요치를 고정시키는 일반적인 치과 시술 이외에도 치아 교정이나 심미적 치과 치료 등 매우 넓은 범위에 걸쳐 사용되고 있는 핵심적인 치과 재료 중의 하나이다.

특히 치아 수복재는 음식을 씹을 때 발생하는 높은 교합압을 견디어 낼 수 있는 기계적 강도, 자연치아와 유사한 열팽창률, 중합 경화 시 치아와의 박리가 생기지 않을 정도의 낮은 중합수축률 등의 물리적 특성과 더불어 자연감을 살릴 수 있는 치아 수복을 하기 위하여 자연치아와 거의 동일한 색상과 광택 등 심미적인 요건들을 갖추어야 한다.⁸ 치아 수복 재료는 1826년 프랑스에서 처음으로 사용되어 현재까지 널리 시술되고 있는 와동 충전 재료인 아말감에서부터 금속 재료, 실리케이트 시멘트와 같은 도재 및 고분자계 수복 재료 등이 현재 치과 분야에서 널리 사용되고 있다. 그 중 치의학 분야에서 복합레진(composite resins)이라고도 불리는 PDRM은 전통적으로 치아 수복에 사용되고 있는 아말감 소재의 수은에 의한 독성 우려와 치료 부위

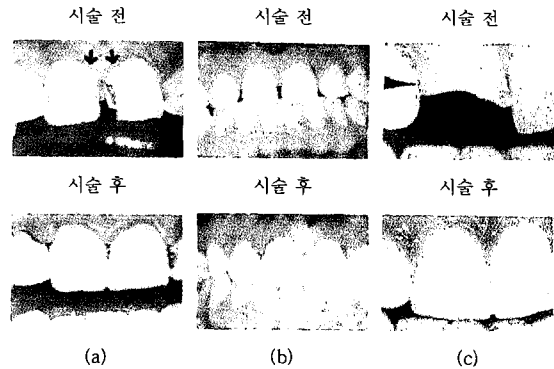


그림 1. 고분자계 치아 수복재 시술의 예: (a) 겹에서 잘 보이는 치아가 썩은 경우, (b) 치아 사이에 공간이 있는 경우, (c) 앞니가 부러진 경우.

의 파절, 부식 치아와의 결합 능력 부족, 심미감 결여 등의 문제점을 해결하기 위해 등장한 치아 수복 재료로서 금이나 은과 같은 금속 수복 재료에 비해 저렴하다는 장점 등으로 최근 치과 임상 분야에서 그 사용량이 크게 증가하고 있다.⁹⁻¹¹ 특히 PDRM은 고분자 재료의 장점인 성형 가공성이 뛰어나 직접적인 치과 시술과 기공 작업 등이 아주 용이하고 기존 재료인 아말감이나 실리케이트 시멘트 등에 비해 기계적 성질이 매우 우수한 특징을 가지고 있다. 특히 치과 임상 시 자외선을 사용하는 종래의 시술 방법이나 화학중합형에 의한 PDRM 보다는 인체에 무해한 가시광선(400~650 nm)을 사용하는 광중합형 PDRM이 1980년대부터 일반화되어 그 어느 때보다도 PDRM에 대한 관심과 시장성이 증가되고 있다.^{8,12}

PDRM은 일반적으로 주로 높은 분자량의 다관능기를 가진 아크릴계 또는 메타아크릴계 단량체(resin matrix)와 실리카계 무기 필러(inorganic filler) 및 X-선 불투과성의 금속 실리케이트, 광개시제 및 광중합제, 기타 안정제 등으로 구성되어 있다. 그림 2에 PDRM의 작용 기전을 간단히 나타내었다.

PDRM 총량을 기준으로 60~85 wt%를 차지하고 있고 PDRM의 간접인장강도(diametral tensile strength, DTS)나 굴곡강도(flexural strength, FS)와 같은 기계적 물성에 가장 큰 영향을 미치는 필러의 크기를 기준으로 PDRM은 거대 입자형 복합레진(macrofilled composite resin, MAFC), 미세 입자형 복합레진(microfilled composite resin, MIFC), 초미세 입자형 복합레진(nanofilled com-

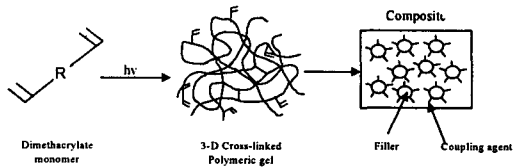


그림 2. 고분자계 치아 수복재의 작용 기전.

posite resin, NFC), 혼합형 복합레진 (hybrid-filled composite resin, HFC) 등으로 나뉘어진다.¹³ 바륨이나 스트론튬, 지르코늄 등과 같은 방사선 불투과성의 금속 성분을 포함하는 거대 입자 (macrofiller)를 사용하는 MAFC는 그 입자의 평균 입경이 10~100 μm 정도로 비교적 큰 필러를 사용하는 관계로 복합체 중의 필러 함량을 높일 수 있어 수복재의 전반적인 기계적 물성은 우수하지만 최종 단계 처리 시 표면이 거칠어지고 표면조도가 커져서 심미적인 효과가 떨어지는 단점이 생긴다. 이와는 대조적으로 최근 연구가 많이 되고 있는 평균 입경이 0.04 μm (40 nm) 정도인 극도로 미세한 실리카계 필러 (nanofiller)를 사용하는 NFC는 표면이 아주 매끄럽고 표면조도가 작아 얼룩이나 프라그 등에 의한 표면 오염이 적으며 심미적인 효과를 낼 수 있는 장점이 있다. 그러나 이러한 NFC에서 일반적으로 사용하게 되는 실리카계 무기 필러는 그 표면적이 매우 큰 관계로 이들의 thickening effect 때문에 PDRM 내에 필러 함량을 많이 높일 수 없는 한계성으로 수복재의 최종 물성, 특히 굴곡강도나 내후성 등의 기계적 물성이 떨어지는 단점이 있다.

그러므로 위에서 언급한 MAFC와 NFC의 두 장점을 동시에 발현시키기 위해서는 크기가 서로 다른 두 종류의 필러를 혼합, 사용하는 HFC 형태의 PDRM을 생각할 수 있다. 1990년대부터 연구가 활발히 이루어지고 있는 HFC는 현재 세계적으로 상업화가 되어 있는 복합레진의 주류를 형성하고 있으며 (BISCO사의 AeliteFil[®], KERR사의 Herculite XR[®], Degussa사의 Dedefill[®], Kulzer사의 Durafil VS[®], Caulk사의 Prisma[®], Kuraray사의 Clearfil[®] 등) 국내에서도 2000년 초 벤처기업인 (주)베리콤에 의해 국산화가 처음으로 이루어졌으며 (상품명: DenFil[®]) 이후로 계속해서 DenKist 등 몇몇 업체에서 상업화 및 고기능화에 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.

그러므로 본 총설에서는 대부분의 선진 제품들이 채택하고 있는 평균 입경이 0.04 μm 인 fumed-실리

카 nanofiller와 평균 입경이 1 μm 인 바륨 실리케이트로 구성되는 hybrid-filler system에 이들보다 비교적 크기가 큰 평균 입경 5 μm 정도 크기의 fused-실리카 필러를 첨가한 삼성분계의 multiple hybrid-filler system을 사용하여 PDRM을 제조, 필러 표면적을 상대적으로 줄임으로써 기계적 물성이 더욱 향상된 PDRM의 중합전환률과 기계적 물성, 그리고 중합수축률 및 물흡수도 등과 같은 대표적인 치과적 물성들을 측정하였다. 나아가 이러한 결과들을 위에서 언급한 선진 제품들의 치과적 물성과 비교하여 PDRM의 물성 최적화를 위한 idea를 제공하고자 한다.

2.2 고분자계 치아 수복재의 Resin Matrix와 필러

본 총설에서 소개된 다양한 기능을 나타내는 PDRM의 resin matrix로 사용된 2,2'-bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)-phenyl]propane (또는 bisphenol A glycerolate dimethacrylate, bis-GMA)과 이의 점도 희석제인 triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA), 광안정제인 2-(2'-hydroxy-5-methyl-phenyl)benzotriazole 등에 대한 정보를 표 2와 3에 자세히 나타내었으며 그 화학적 구조를 그림 3에 표시하였다. 일반적으로 bis-GMA는 상온에서 유동성이 거의 없는 관계로 TEGDMA와 같은 비교적 저점도의 아크릴계 단량체를 희석제로 하여 수복재의 resin matrix로 사용하는 것이 보통이다.¹⁴

PDRM 제조에 사용되고 있는 resin matrix로는 위에서 언급한 bis-GMA 이외에도 bisphenol A ethoxylate dimethacrylate, bisphenol A ethoxylate diacrylate, bisphenol A glycerolate diacrylate, 2,2-bis[4-(methacryloxypolyethoxy)phenyl]propane, 1,6-bis(methacryloxy-2-ethoxy-carbonylamino)-2,4,4-trimethylhexane (UDMA) 등이 있는데¹⁵⁻²¹ 1962년 Bowen에 의해 소개된²² bis-GMA가 다른 아크릴계 단량체 보다도 낮은 체적수축률과 우수한 기계적 강도 등과 같은 장점으로 상업화된 대부분의 PDRM 제품은 물론 치면열구전색재와 같은 예방 치재에 이르기까지 고분자계 치과 재료에 가장 널리 사용되고 있는 resin matrix이다. Bis-GMA 보다도 hydrophobicity가 좋고 점도가 낮은 전치부의 심미 수복 재료용 PDRM에 많이 사용되고 있는 UDMA를 기저로 한 resin matrix의 경우에도 일부 UDMA 단독으로 사용하기도 하지만 대부분 bis-GMA와 혼합한 resin system을 사용하

표 2. Material Compositions for the Experiment of the Effects of CQ and EDMAB on the Degree of Conversion of Polymeric Dental Restorative Materials

Materials	Maker	Grade	wt%	Remark
Resin matrix				
Bis-GMA ^a	Aldrich Chem. Co.	A.C.S. Reagent	70	Monomer
TEGDMA ^b	Shin-Nakamura	3G	30	Diluent
Filler				
Silica nanofiller	Degussa	OX-50	50 ^c	Diameter = 0.04 μm

^a Bisphenol A glycerolate dimethacrylate. ^b Triethyleneglycol dimethacrylate. ^c Based on restorative material (resin matrix/filler = 50/50 wt%).

표 3. Material Compositions for the Preparation of 3-Component Polymeric Dental Restorative Materials

materials	maker	grade	wt%	remark
Resin matrix				
Bis-GMA ^a	Aldrich	A.C.S. Reagent	70	Monomer
TEGDMA ^b	Shin-Nakamura	3G	30	Diluent
Camphorquinone	Aldrich Chem. Co.	A.C.S. Reagent	1.0	Photoinitiator
EDMAB ^c	Aldrich Chem. Co.	A.C.S. Reagent	1.0	Photoaccelerator
Tinuvin ^d	Ciba-Geigy	Tinuvin P	1.0	UV Stabilizer
Multiple hybrid-filler				
Silica nanofiller	Degussa	OX-50	25	Diameter = 0.04 μm
Barium microfiller	Hansol Chem. Co.	H-MAF	60	Diameter = 1 μm
Fused silica macrofiller	Vericom Co.	VC-20	15	Diameter = 5 μm

^a Bisphenol A glycerolate dimethacrylate. ^b Triethyleneglycol dimethacrylate. ^c Ethyl-4-(N,N'-dimethylamino) benzoate. ^d 2-(2'-Hydroxy-5-methylphenyl)-benzotriazole.

는 것이 일반적이다. 그 밖에도 polyfluoromethacrylate, hexafluoro-1,5-pentanediol dimethacrylate와 같은 불소를 함유하는 resin matrix도 개발되기도 하였으나 bis-GMA에 비해 hydrophobicity와 향유식성은 우수하나 이들을 사용하여 제조한 PDRM은 물리적, 기계적 특성이 떨어져 상업화되지는 못하고 있다.²³ 한편, 앞서도 언급한 바와 같이 resin matrix의 높은 점도 문제를 해결하기 위하여 대부분의 상업화된 복합레진에서는 점도 희석제

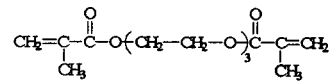
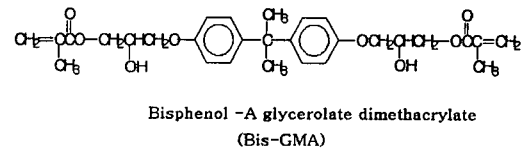


그림 3. Molecular structures of resin matrix: bis-GMA and TEGDMA.

를 resin을 기준으로 약 10~40 wt%까지 첨가하여 사용하고 있다. 이러한 희석제로는 위에서 언급한 TEGDMA 외에도 ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA), neopentylglycol dimethacrylate (NPGDMA), glycerol-1,3-dimethacrylate (GDMA), poly(ethylene glycol) dimethacrylate (PEG-DMA) 또는 이들의 acrylate 유도체(예를 들어 TEGDA, EGDA, NPGDA, GDA, PEGDA 등), 혹은 dicarbonate dimethacrylate, carbamate methacrylate, hexyl methacrylate, triethyleneglycol divinylether (TEGDVA), diethyleneglycol divinylether (DEGDVA) 등이 사용되고 있다.²⁴⁻²⁷

무기 필러로는 평균 입경이 0.04 μm인 fumed-실리카(Aerosil OX-50, Degussa Chem. Co.), 평균 입경이 1 μm인 바륨 실리케이트(Hansol Chem. Co., H-MAF), 평균 입경이 5 μm인 fused-실리카(Vericom Co., VC-20)를 일반적으로 γ-methacryloxypropyltrimethoxysilane(γ-MPS, Aldrich Chem. Co., 97%) 등과 같은 실란 결합제를 사용하여 다음에 나타낸 표면처리 방법을 이용, 친수성의 필러 표면을 소수성으로 개질한 후 사용하여야만 고기능의 PDRM을 제조할 수 있다. 즉, PDRM을 구성하고 있는 resin matrix와의 혼화성과 PDRM 내에서의 분산성을 증가시킴으로써 필러의 절대 충전률은 물론 PDRM의 기계적 물성, 표면 특성, 심미적 특성 등과 같은 제반 물성들을 향상시킬 수 있게 된다. 이를 위해 친수성의 필러 표면을 동결건조 방식을 이용, γ-MPS 결합제를 사용하여 소수성으로 표면처리시킨다.⁶ 동결건조 방법은 열풍건조 방법에 비해 용매 휘발 시 생기는 공극으로 필러들이 엉기는 현상을 방지할 수 있기 때문에 표면처리에 있어서 가장 좋은 방법으로 채택되고 있다. 다음의 방법은 본 연구실에서 사용하고 있는 필러의 표면처

리 방법의 개요를 기술한 것이다. 250 mL 비이커에 γ -MPS 1 g, 용제로 isopropyl alcohol(IPA, Aldrich Chem. Co., 99.5%) 70 g과 1 M 초산(Aldrich Chem. Co., 99.7%) 30 g을 넣고 균일 혼합기를 사용, 8,000 rpm, 25 °C, 약 1시간 동안 혼합한 다음, 표 2와 3에 나타난 각각의 필러 10 g을 각각 30분에 걸쳐 연속적으로 투입, 2시간 동안 균일하게 혼합하여 반응시킨다. 이후, 원심분리기를 사용하여 필러 표면에 부착하고 남은 여분의 γ -MPS를 일차 제거한 다음, IPA로 세척한 후, 증류수 100 g을 넣어 90 °C, 25분 동안 균일하게 수분산시킨다. 계속해서 동결건조기(일신랩, FD-5510)를 이용, 48시간 동안 건조시켰다. 이후 입자 사이의 간격을 넓힌 필러 표면에 부착만 되고 반응하지 못한 γ -MPS의 반응을 완결시키기 위해 120 °C에서 2시간 동안 숙성시켜 표면반응을 완성시킨 후 제조된 필러를 PDRM 제조에 사용하게 된다. 그림 4에 위에서 설명한 필러의 표면반응식을²⁸ 나타내었다.

2.3 광개시제 및 광증감제

일반적으로 심미 수복 치과 재료인 PDRM 물성 중에서 아크릴 단량체의 중합전환률(degree of conversion, DC)은 PDRM의 기계적 성질은 물론 생체 친화성 등과 같은 임상적 성질에 가장 많은 영향을 미친다.²⁹ 그러므로 본 절에서는 가시광선에 의한 광중합형의 PDRM에 있어서 일반적으로 사용되고 있는 diketone계의 광개시제 및 아민계 광증감제의 양이 PDRM의 DC에 미치는 영향을 고찰한 다음 PDRM이 최적의 물성을 가지게 하는 광개시제와 광증감제 양을 고찰하였다. 즉, 가시광선에 의한 광중합형 PDRM 제조에 사용되는 광개시제와 광증감제의 최적량을 결정하기 위해 bis-GMA/TEGDMA(70/30 wt%) resin matrix를 기준으로 다양한 농도의 camphorquinone(CQ, $\lambda_{max}=468$ nm)³⁰ 광개시제와 ethyl-4-(N,N'-dimethylamino)benzoate(EDMAB) 광증감제가 PDRM의 DC 값에 미치는 영향을 fourier-transform infrared(FT-IR) spectroscopy(Perkin-Elmer Spectrum GX)를 사용하여 분석하였다. 이 때 필러가 PDRM의 DC에 미치는 영향을 최소화하기 위해서는 한 종류만의 필러를 사용하여 PDRM을 제조하는 것이 이상적이다. 본 총설 연구에서는 γ -MPS로 표면처리된 실리카 nanofiller 만을 사용하여(이 때 필러의 충전률은 resin matrix를 기준으로 50 wt%로 하였음) 그림 5에 나타난³¹ 제조 방법에 따라 PDRM

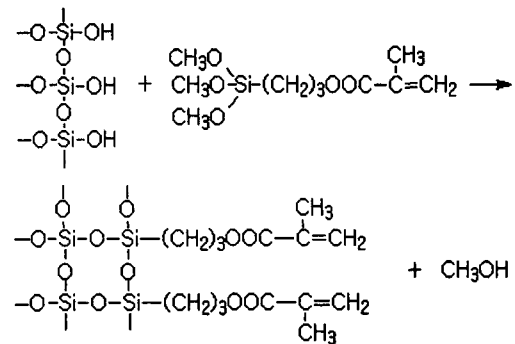


그림 4. Schematic diagram of surface treatment of inorganic filler with γ -MPS coupling agent.

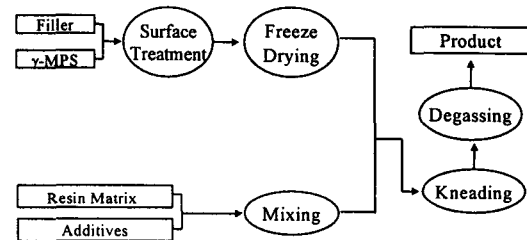


그림 5. Experimental procedure for the preparation of 3-component polymeric dental restorative materials.

을 제조하여 고찰하였다.

DC 값을 결정하기 위한 FT-IR 분석은 일반적으로 다음과 같이 행한다. 즉, 제조된 PDRM 시료 10 ± 2 mg을 폴리에틸렌 필름 사이에 위치시키고 2톤의 하중을 20초간 가한 후 광중합시키기 전의 FT-IR 스펙트럼을 분석한 다음, 즉시 광조사기(3M Co., XL-3000)로 40초 동안 시료를 광중합시킨다. 광중합 후 24시간이 지난 다음의 PDRM 시료를 역시 FT-IR을 사용하여 분석한다. 각각의 스펙트럼을 baseline 해석 방법을³² 사용하여 광중합 전후에 있어서의 1635 cm⁻¹ 근처에서 나오는 methacrylate 기의 지방족 C=C band의 흡수 피크와 1605 cm⁻¹에서의 방향족 C=C band의 흡수 피크의 흡수비를 구한 다음, 아래 식을 사용하여 이들 피크의 비로부터 DC 값을 구하게 된다.

$$DC(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{[Abs(\text{Aliphatic C=C})/Abs(\text{Aromatic C=C})]_{polymer}}{[Abs(\text{Aliphatic C=C})/Abs(\text{Aromatic C=C})]_{monomer}} \right)$$

그림 6(a)의 결과에서 보는 바와 같이 CQ의 양을 resin matrix를 기준으로 0에서부터 2 wt%까지 변

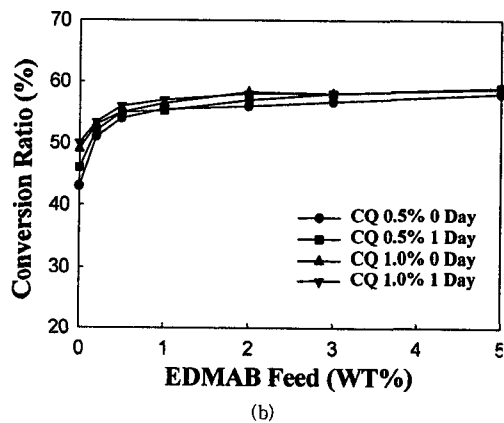
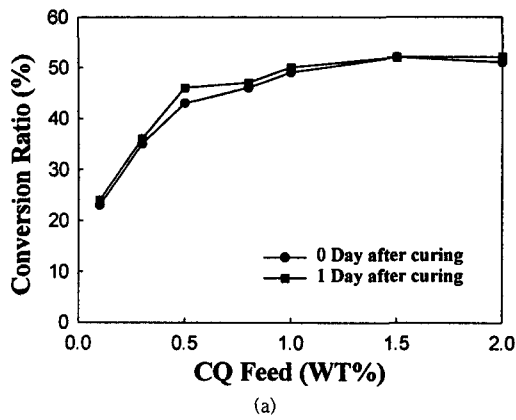


그림 6. Effects of (a) CQ and (b) EDMAB on the degree of conversion of resin matrix for polymeric dental restorative materials.

화시켜 투입한 결과, 투입된 CQ의 양이 resin matrix를 기준으로 1 wt%까지는 광중합 직후 또는 24시간이 지난 후의 시료 모두 DC 값이 일정하게 증가하다가 CQ의 양이 1 wt% 이상이면 거의 변화가 없는 것으로 보아 CQ의 양이 1 wt%일 때가 DC 값이 최적임을 알 수 있다. 이것을 기준으로 최적의 광중합제 양을 결정하기 위해 CQ의 양을 0.5와 1 wt%로 고정시킨 다음 광중합제인 EDMAB를 resin matrix를 기준으로 0에서 5 wt%까지 각각 변화시켜 DC 값을 측정된 결과, 광중합 직후 및 24시간이 지난 후의 시료 모두 0.8~1.3 wt%일 때가 DC 값이 최대치를 보임을 알 수 있다(그림 6(b) 참조). 이상의 결과로부터 어느 일정 양 이상의 광개시제와 광중합제가 resin matrix에 투입될 경우에는 PDRM의 중합깊이만 향상될 뿐 DC 값의 큰 상승이 기대되지 않으며 오히려 과량 사용으로 예상되는

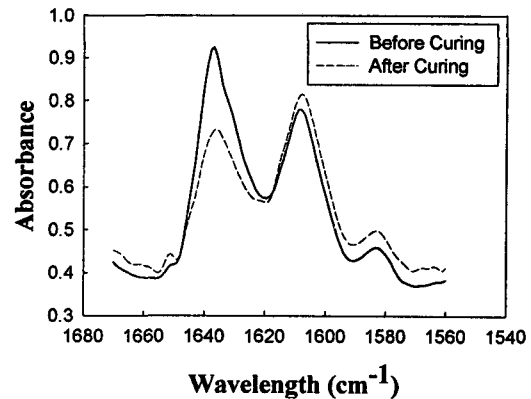


그림 7. FT-IR spectra of dental materials before and after photo-polymerization.

PDRM의 기계적 강도 저하나 색상 변화 등이 문제가 될 수 있다, 그러므로 이러한 문제들을 고려할 때 CQ와 EDMAB의 최적 투입량은 resin matrix를 기준으로 각각 1.0 wt% 정도가 됨을 알 수 있다. 그림 7은 위에서 언급한 DC 값 측정에 사용된 대표적인 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. 그림 7에서 보는 바와 같이 광중합 전후 시료에 있어서 1635 cm⁻¹ 근처에서 나오는 methacrylate 기의 지방족 C=C band의 흡수 피크가 광중합이 일어남에 따라 감소하는 것을 확인할 수 있다.

2.4 고분자계 치아 수복재의 치과적 주요 물성 평가

일반적으로 PDRM의 치과적 물성은 DC, DTS, FS, Knoop hardness, 중합수축률, 물흡수도(water absorption, W_{sp}) 등의 물성을 분석함으로써 평가하게 된다. DC 값의 분석은 2.3절에 나타난 식과 동일한 방법으로 FT-IR을 사용하여 광중합 전후의 지방족 C=C 및 방향족 C=C의 흡수 피크의 상대적 비로부터 구한다. DTS 측정용 시료는 그림 8에 나타난 바와 같이 직경 8 mm, 높이 4 mm인 구멍이 뚫려 있는 테프론 시트 구멍 안에 제조된 PDRM 시료를 채우고 양면에 유리판을 덮어씌운 다음 XL-3000 광조사기를 사용, 상하 양면을 40 sec 동안 조사, 경화시켜 시편을 제조한 다음 분당 1 mm로 압축되는 만능압축시험기(universal tensile machine, UTM, Lloyd Co., LR10K)를 이용, 시료를 직경 방향으로 설치, 파열될 때 걸리는 최대 힘을 측정, 다음 식을 이용하여 DTS 값을 측정하여 비교한다.^{33,34}

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

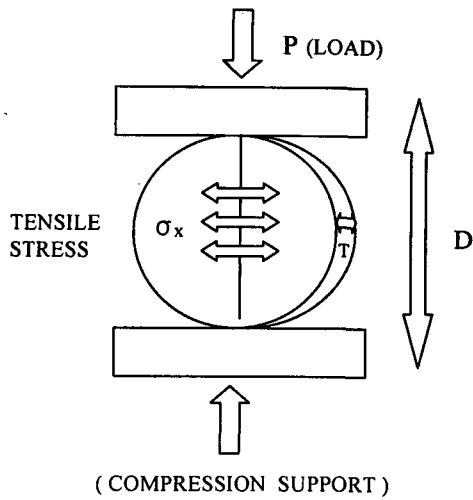


그림 8. Testing scheme of diametral tensile strength measurement (P : maximum load, D : specimen diameter, T : specimen thickness).

P : maximum load
 D : specimen diameter
 T : specimen thickness

PDRM의 FS 값은 international standard organization(ISO) 규격에 따라 역시 UTM을 사용하여 폭이 20 mm인 지지대 위에 시편(25×2×2 mm)을 놓고 중앙 부분을 누르면서 생기는 최대 힘을 이용, 다음 식에 의해 계산하여 비교하는 것이 일반화되어 있다(그림 9 참조).³⁵

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

F : maximum force
 l : distance between support
 b : specimen thickness
 h : specimen height

PDRM의 경도 값은 Knoop형 경도계(Akasi사 AVK-C1, 300 gf/10 sec)를 이용하여 광이 직접 조사된 시료의 동일 면에서 임의의 10개 지점에 대해 측정된 Knoop 경도 값의 산술평균치로 비교하며, 중합수축률은 American Dental Association(ADA) 규격에³⁴ 따라 volumetric dilatometer를 이용하여 25 °C에서 PDRM 시료를 경화시키기 전의 부피(V_1)와 경화 후의 부피(V_2)를 측정한 다음($V_1 - V_2$)/

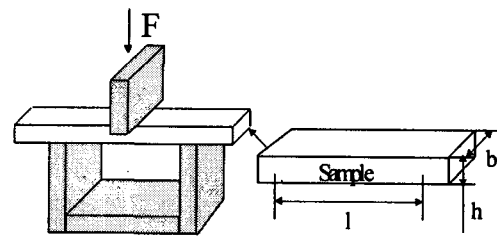


그림 9. Testing scheme of flexural strength measurement (F : maximum force, l : distance between support, b : specimen thickness, h : specimen height).

V_2 식을 이용, 3회 반복 측정 후 그 평균값으로부터 구한다. 물흡수도 측정은 원판 모양의 시편(직경 15 mm, 두께 0.5 mm)을 DTS 측정 시와 동일하게 광조사기를 사용하여 시편의 양면을 40 sec 동안 조사, 경화시켜 제조한 다음 시편의 이력을 동일하게 하기 위해 먼저 37 °C로 유지되는 데시케이터에 24 시간 동안 보관한 후 꺼내어 23 °C로 유지하면서 1 시간 간격으로 ± 0.2 mg의 정확도로 무게를 측정한다. 일정한 무게에 도달하면 시편을 37±1 °C로 유지되는 수조에 7일 동안 함침시킨 후 꺼내어 표면에 남아 있는 물기를 공기로 약 15초 동안 불어 말린 후 1분이 지난 다음 무게를 측정한다(m_1). m_1 측정이 끝난 다음 시편을 데시케이터 속에 보관한 다음, 앞에서 언급한 방법과 같이 1시간 간격으로 무게를 측정하여 일정한 값이 도달하면 그 값으로 m_2 를 정한다. 이 과정을 5회 반복한 후 다음 식을 사용하여 그 평균값으로부터 물흡수도(W_{sp} , %)를 계산한다.³⁶ 이 식에서 V 는 시편의 부피를 나타낸다.

$$W_{sp} = (m_1 - m_2) / V$$

PDRM 내 필러의 resin matrix 내에서의 분산성은 일반적으로 DTS 측정 후 파쇄된 시료의 단면을 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 사용하여 관찰한다. 또한 치의학 분야에서도 고분자와 마찬가지로 energy dispersive spectroscopy(EDS)가 PDRM 제품의 필러 형태와 구성 성분 분석에 종종 사용되기도 한다.

2.5 PDRM 보조 재료

일반적으로 PDRM의 보조 재료는 그림 10에 나타난 상업화된 제품에서 보는 바와 같이 크게 세 가지 물질로 이루어진다.^{13,28} 즉, 먼저 수복하기 전 치아의 외부 범랑질을 부식시키는 etchant, 다음으로 수복재와 자연 치아와의 접착을 구현하는 adhesive

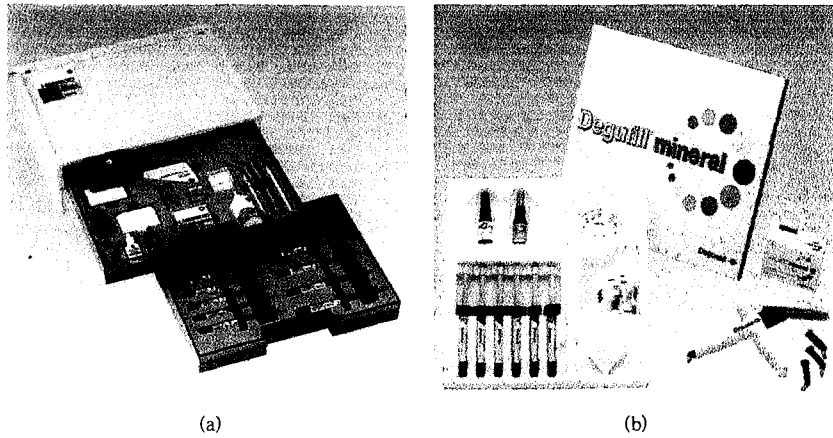


그림 10. 시판되고 있는 고분자계 치아 수복재: (a) Shofu Co. and (b) Degussa Co.

및 그의 primer, 기타 shade guide나 brush 등과 같은 부재료 등으로 구성되어 있다. PDRM이 고분자계 치과 재료 중에서 높은 기술력을 요구하는 재료라는 관점은 이들 보조 재료가 필수적으로 구비되어야 재료의 기능이 제대로 발휘될 수 있기 때문이다. 즉, etchant, primer, 그리고 adhesive 재료는 PDRM의 화학적 작용 기전과 매우 밀접한 관계에 있기 때문에 PDRM 개발은 이들 보조 재료의 개발까지를 포함한다고 보면 된다. 이러한 사실은 다른 각도에서 보면 그만큼 PDRM 개발 기술은 치면열구전색제, 트레이 레진, 크라운 수복재, 교정용 접착제 등과 같은 여타의 고분자계 치과 재료 개발에 가장 쉽게 접근할 수 있는 결정적인 portfolio를 제공할 수 있다는 장점이 될 수 있다.

치아 표면의 범랑질 산부식 재료인 etchant는 보통 인산용액이나 말레인산 등이 사용되는데 치아의 틈새나 원하는 곳에 들어가기 쉽게 하기 위한 점도 조절이 중요하며 치아와의 구별을 위해 통상 색깔을 띠고 있는 것이 보통이다. 간혹 향균제를 포함하기도 한다. 치아를 etching시킨 후 치아의 상아질 속으로 침투하여 PDRM과 수복 부위의 접착력을 증가시키기 위해 primer를 사용하게 되는데 primer는 보통 dentine tube 속에 수분이 많은 관계로 친수성이 강한 물질을 사용한다. 통상 산/광개시제/광증감제/용제(아세톤 혹은 물) 등으로 구성된다. Adhesive는 필러가 첨가되어 있지 않은 PDRM 즉, unfilled composite resin이라고 생각할 수 있다. Calcium hydroapatite로 이루어진 치아의 enamel 속으로 chelation 된 다음 collagen의 결합이 일어나 monomer가 collagen matrix 안으로 침투하여

중합이 일어나는 기전을 가지고 있는데 보통 resin matrix로는 bis-GMA의 halophosphorous ester 형태가 diacrylate diluent와 함께 사용된다. 이전에는 primer와 adhesive를 각각 처리하는 2단계 기술에서 최근에는 primer와 adhesive 기능을 동시에 가지는 보조 재료가 개발되어 one-step으로 처리하는 것이 보편화되어 있다.³⁷⁻³⁹

2.6 삼성분계 Hybrid-filled PDRM

PDRM의 물성 최적화를 위해 OX-50[®] 실리카 nanofiller(평균 입경 0.04 μm), H-MAF[®] microfiller(평균 입경 1.0 μm)로 구성되는 hybrid-filler와 여기에 VC-20[®] macrofiller(평균 입경 5.0 μm)가 첨가된 삼성분으로 이루어진 multiple hybrid-filler를 사용하여 제조한 PDRM(sample #1~3) 시료와 BISCO사의 AeliteFil[®], KERR사의 Herculite XRV[®], 3M사의 Z-100[®] 등과 같은 선진 제품들의 주요 치과적 물성들을 분석, 비교하여 표 4에 나타내었다. 여기서 삼성분계 hybrid-filled PDRM(sample #1~3)은 필러의 PDRM 내에서의 충전률을 PDRM 총량 기준으로 각각 70 wt%와 75 wt%로 변화시켜 2.3절에서 결정된 적정량의 CQ와 EDMAB를 표 3에 나타낸 resin matrix와 함께 막자 사발에 넣고 kneading, 혼합시켜 역시 그림 5에 나타낸 방법을³¹ 사용하여 제조하였다.

표 4에서 보는 바와 같이 삼성분계 hybrid-filled PDRM이 동일한 필러 충전률에서 선진 제품에 비해 양호한 DC 값을 보임을 알 수 있다(표 4의 sample #1, 2, 3 참조). 한편, 그림 11에 나타낸 PDRM 단면의 SEM(사용 기기: Hitachi S-3500N) 사진에서도 보는 바와 같이 필러를 동결건조 방법에 의해 표

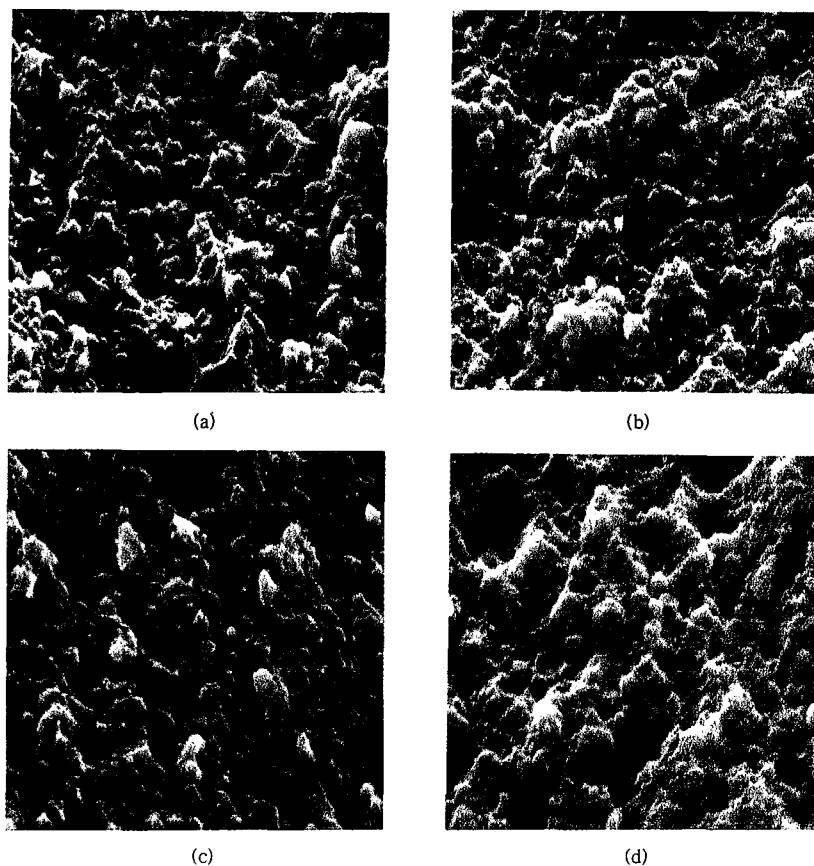
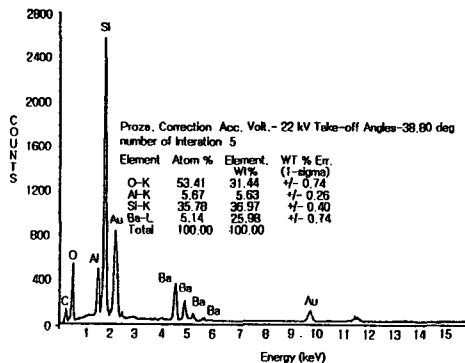


그림 11. SEM photographs of the fractured surface of various polymeric dental restorative materials; (a) sample #2, (b) AeliteFil, (c) Herculite XRV, and (d) Z-100 ($\times 30,000$).

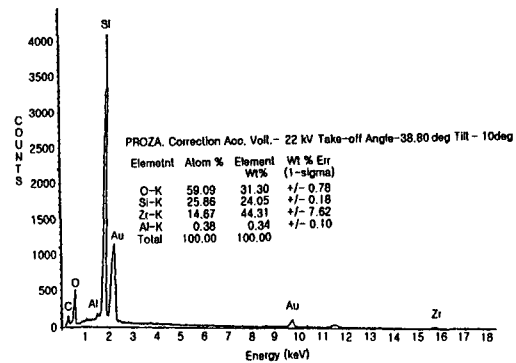
표 4. DTS Values and Degree of Conversion of Various 3-Component Polymeric Dental Restorative Materials

Maker	Sample # 1	Sample # 2	Sample # 3	BISCO	KERR	3M
Grade	-	-	-	AeliteFil	Herculite XRV	Z-100
Lot number	-	-	-	990000 9074	3604-22861	5904A3
Filler system	Multiple hybrid-filler	Multiple hybrid-filler	Hybrid-filler	Hybrid-filler	Hybrid-filler	Microfiller
Filler loading (wt%)	75	70	75	75	76	79
Degree of Conversion (%)	36.5	37.6	37.0	31.4	33	35
DTS (MPa)	40.7	35.4	38.0	36.2	35.2	38.0

면을 γ -MPS coupling agent로 소수성 처리한 결과, 필러 상호간의 엉김 현상이 거의 없이 resin matrix 내에서의 분산성이 우수함을 알 수 있다. 그러므로 PDRM에 있어서 사용한 필러의 충전량이나 충전 형태에 따라 일차적으로 그 물성이 크게 좌우되는 PDRM의 DTS 값을 비교해 볼 때, 표 4에서 보는 바와 같이 거의 동일한 필러의 resin matrix 내에서의 충전량 하에서 여타 선진 제품의 DTS 값보다도 삼성분계 hybrid-filled PDRM의 DTS 값이 보다 더 우수함을 알 수 있다(표 4의 sample #1 과 3 참조). 이러한 결과는 2.2절에서도 언급한 바와 같이 동결건조 방법을 사용하여 필러를 소수성으로 표면처리하여 사용함으로써 resin matrix와 필러와의 혼화성이 증가되었기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 동일한 필러 충전량을 기준으로 크기가 비교적 큰 $5 \mu\text{m}$ 정도의 macrofiller가 첨가된 삼성분계 hybrid-filled PDRM 경우가 $1 \sim 0.04 \mu\text{m}$ 크기의



(a)



(b)

그림 12. EDS spectra of polymeric dental restorative materials; (a) AeliteFil and (b) Z-100.

nanofiller와 microfiller를 사용한 hybrid-filler system을 사용했을 경우보다도 필러들의 상대적인 부피가 감소함에 따라 resin matrix의 상대적인 양이 줄어들게 되어 가장 우수한 DTS 값을 보임을 알 수 있다(표 4의 sample # 1 참조).

한편, EDS(사용 기기: NORAN Instruments Voyager) 분석 결과, 그림 12(a)에서 보는 바와 같이 BISCO 사의 AeliteFil[®]이나 KERR 사의 Herculite XRV[®] 등은 1.7 keV에서 나타나는 실리카와 4.3~5.5 keV에서 나타나는 방사선 불투과성의 바륨 실리케이트를 필러로 사용한 것으로 분석되었다. 그러므로 이들의 SEM 사진(그림 11(b), 그림 11(c) 참조)에서도 알 수 있듯이 크기가 다른 nanofiller와 microfiller를 동시에 사용한 hybrid-filler system임을 알 수 있다. 그러나 이러한 제품들은 SEM 사진에서 필러들의 엉김 현상이 다소 나타나고 있는 것으로 보아 resin matrix 내에서의 필러 분산도가 떨어져 표 4에서 볼 수 있는 바와 같이 동일한 충전량에서(75 wt%) DTS 값이 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다.

그러나 그림 12(b)에 나타난 3M사 Z-100[®]의 EDS 분석 결과는 AeliteFil[®]이나 Herculite XRV 등과는 달리 1.7 keV에서 나타나는 실리카와 15.7 keV 근처에서 나타나는 방사선 불투과성 물질로는 지르코늄계를 사용하고 있음을 알 수 있다. 또한 Z-100의 경우, 그림 11(d)의 SEM 사진에서 관찰할 수 있는 바와 같이 평균 입경이 1 μm 정도의 균일한 크기를 가진 구형의 지르코늄 실리케이트계 microfiller를 단독으로 사용하였으며 resin matrix 내에서의 분산도도 양호한 것으로 보인다. 이러한 분석 결과는 표 4의 DTS 값에서도 알 수 있듯이

다른 복합레진 제품보다도 Z-100의 기계적 물성이 더 우수함을 확인할 수 있다. 한편, 본 총설에서 언급한 삼성분계 hybrid-filled PDRM을 포함한 모든 시료들의 DTS 분석 결과는 표 4에서도 볼 수 있듯이 모두 ADA 규격(25 MPa 이상)에 충분히 합격하는 값들을 알 수 있다.

치과 임상에서의 술식이나 장기 사용상에 있어서 중요한 치과적 물성에 해당하는 PDRM의 중합수축률과 물흡수도에 대하여 역시 삼성분계 hybrid-filled PDRM 시료와 선진 제품들의 값들을 분석하여 그림 13과 14에 각각 나타내었다.

일반적으로 PDRM의 중합수축률과 물흡수도는 사용된 resin matrix의 종류나 양에 따라 일차적으로 결정된다. 동일한 bis-GMA계 resin matrix를 사용한 PDRM의 경우에 있어서 필러의 충전률이 커질수록 resin matrix의 양은 줄어들게 된다. 따라서 PDRM의 중합수축률이나 물흡수도가 작아지게 된다. 또한 이들 물성은 사용하는 필러에 의해서도 다소 영향을 받을 수도 있다. 즉, 크기가 작은 nanofiller나 microfiller가 macrofiller 보다도 많을 경우 전체 필러의 표면적이 넓어지게 되므로 사용한 필러의 무게 대비 부피가 커지게 된다. 따라서 지르코늄 실리케이트계 microfiller만을 사용한 3M사의 Z-100[®]은 nanofiller가 첨가된 hybrid-filler를 사용한 BISCO사의 AeliteFil[®]이나 KERR 사의 Herculite XRV[®]보다도 중합수축률이나 물흡수도가 다소 커질 것으로 예상된다. 그러나 그림 13과 14의 실험 결과에서 볼 수 있듯이 Z-100[®]의 경우 도 가니로(575 ± 25 °C, 30분)에서 시료를 완전히 태워 측정된 필러의 충전률이 79 wt%로서 다른 두 가지 제품보다도 3~4 wt%가 더 높아 중합수축률이나

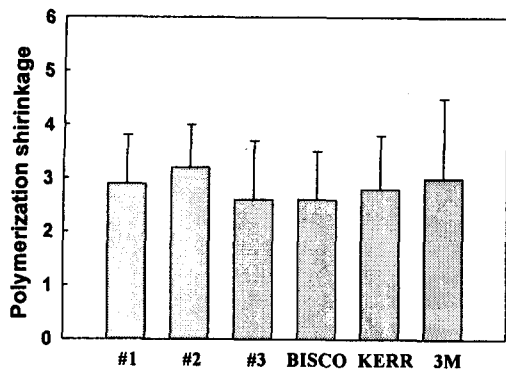


그림 13. Polymerization shrinkage (vol%) of various polymeric dental restorative materials.

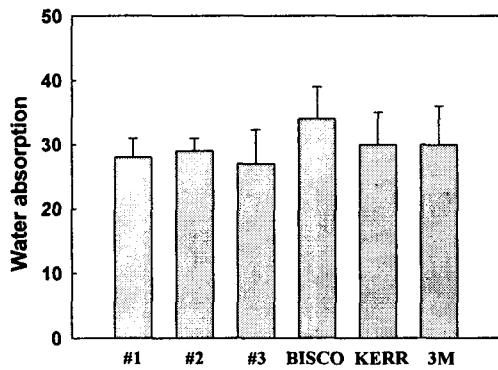


그림 14. Water absorption ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$) of various polymeric dental restorative materials.

물흡수도가 낮아지는 효과가 생기게 된다. 그 결과 위에서 언급한 AeliteFil[®], Herculite XRV[®], Z-100[®] 세 가지 시료의 결과치가 전부 서로 오차 범위에 있음을 알 수 있다. 이러한 비교 결과는 삼성분계 hybrid-filler system의 경우에도 같이 맥락으로 해석될 수 있다. 그러므로 PDRM에 사용된 필러의 양이나(혹은 resin matrix의 사용량) 형태에 따른 PDRM의 중합수축률이나 물흡수도와와의 상관 관계는 위에서 언급한 바와 같이 필러의 양이나 형태가 복합적으로 작용하게 되는 원인에 의해 절대적인 함수 관계를 규정하기가 매우 어려운 것으로 판단된다. 그러나 그림 14에서 보는 바와 같이 삼성분계 hybrid-filled PDRM(표 4의 sample #2)의 경우에 있어서는 필러 충전률이 70 wt%로서 여타 시료와 비교할 때 다소 낮지만 물흡수도가 작은 것은 sample #2의 DC 값이 37.6%로 가장 높게 나타난 결과이다. 즉, PDRM에 잔류하는 residual mon-

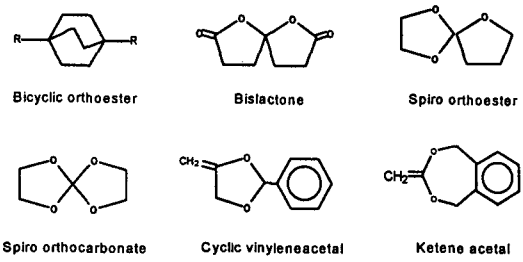


그림 15. Examples of cyclo compound for the preparation of expandable polymeric dental restorative materials.

omer의 양이 다른 시료와 비교할 때 상대적으로 줄어들게 되어 이것에 의한 plasticization 효과가 낮아지게 되므로 물흡수가 적게 일어난 것으로 판단된다. 이러한 결과는 BISCO사의 AeliteFil[®]의 경우에서도 같은 현상으로 설명될 수 있다. 즉, AeliteFil[®]의 DC 값이 31.4%로서 residual monomer의 양이 다른 시료와 비교할 때 상대적으로 많아지게 됨에 따라 plasticization 효과가 높아져 물흡수가 다소 많이 일어나게 된다(최대 $39 \mu\text{g}/\text{mm}^3$). 결과적으로 동일한 필러의 resin matrix 내 충전량을 기준으로 볼 때, 앞서서도 언급한 바와 같이 동결건조에 의해 소수성으로 표면처리된 필러를 사용한 경우, 선진 제품에 비해 삼성분계 hybrid-filled PDRM의 중합수축률이나 물흡수도와 같은 물성의 절대값은 비슷하고 모두 ADA 규격(중합수축률은 2~5%, 물흡수도는 $<50 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ 임) 내에 있음을 확인할 수 있다. 또한 삼성분계 hybrid-filled PDRM의 경우 사용한 필러의 resin matrix와의 혼화성 증가와 분산도 향상에 따라 그림 13과 14에서 볼 수 있듯이 중합수축률이나 물흡수도의 편차 값이 작아 매우 양호한 결과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.

3. 결 론

1960년대부터 본격적으로 시장에 출시된 PDRM의 지난 40년간의 주된 연구는 필러를 중심으로 진행되어 왔다. 위에서 소개한 hybrid-type을 비롯하여 최근에는 수 nm에 가까운 초미세 nanofiller까지 다양한 종류의 필러를 이용하여 전·구치 겸용의 수복재는 물론 ultrafine compact filled 수복재, flowable 수복재, core resin용 수복재까지 출시되고 있어 국내에서도 많은 업체에서 관심을 가지고 연구를 진행하고 있다.⁴⁰⁻⁴² 그러나 치과 재료 연구자

들은 필러와 관련된 기술만으로는 점점 다양해지는 소비자들의 심미적 요구와 고도의 치과 시술에 적합한 PDRM 및 PDRM의 가장 큰 단점인 아크릴계 단량체에 의한 중합수축 문제 해결에 대한 한계를 느껴왔다. 이러한 우려는 Univ. of Colorado의 Stansbury 교수, Univ. of Missouri의 Eick 교수, 기타 Tokyo Institute of Technology의 Endo 교수 등에 의해 저중합 수축 내지는 cyclo 화합물의 개환 중합을 이용한 중합 팽창(약 3~5 vol%)을 하는 단량체 개발이 가시화 되었다. 특히 Stansbury 등은 최근에 3M, BISCO 사와의 산학 연구를 통해 체 적안정성이 뛰어나고 micro-leakage가 생기지 않아 이차 우식이나 와동에 의한 수복재의 기계적 물성 저하가 없는 고기능의 차세대형 PDRM 제조에 박차를 가하고 있어 향후 2~3년 내에 실용화가 될 수 있을 것으로 전망된다.⁴³⁻⁵³ **그림 15**에 치과 재료에 응용될 수 있는 spiro orthocarbonate(SOC)와 같은 대표적인 중합 팽창성 cyclo 화합물을 나타내었다.

우리 나라에서도 1999년 치과 분야로는 처음으로 서울치대 치과보존학교실을 중심으로 전국 10여 개의 치대와 공대, 약대가 참여하는 중점공동개발사업(과제명: 치과심미수복용 신소재 및 수복기술 개발)을 보건복지부에서 지원한 것은 매우 고무적인 현상이라 할 수 있겠다. 특히, 현재 SOC를 이용한 중합 팽창성 PDRM 제조에 있어서 기초 연구를 끝내고 pilot 연구 단계에 있는 본 연구자들은 사업의 성공적인 수행을 통해 우리 나라도 SOC를 이용한 차세대형 PDRM 개발에 박차를 가하고 있다. 나아가 고기능 denture base와 인상재 등과 같은 여타의 치과용 고분자 재료 개발도 조만간 이루어질 수 있을 것으로 기대되고 있다. 이 외에도 현재 많은 대학과 기업체에서 glass ionomer cement, pit and fissure sealant, flowable resin, 교정 bracket, tray resin, artificial teeth, luting cement, temporary filling resin, dental varnish 등 수많은 고분자 재료를 연구·개발하고 있다. 현재의 관련된 시장 규모나 향후 성장 가능성 등을 종합해 볼 때 치과용 고분자 재료 분야가 의료용 고분자 재료의 한 분야로서가 아닌 독립된 고분자 재료에 있어서의 연구 분야의 한 축으로서 자리 매김을 할 수 있기를 기대해 본다.

감사의 글: 본 연구 중 일부는 보건복지부 '보건의료개발사업(과제번호: HMP-99-E-10-0003)'과 보건복지부 '벤처 및 중소기업기술개발사업(과제번호

: HMP-00-VN-01-31400-0021, 01-PJ-4-PG-4-01VN01-0165)'에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. The Korean Dental Association News, 21, Jan. 6 (1996).
2. Y. Choi and K. Kim, *J. Kor. Res. Soc. Dent. Mat.*, **22**(1), 7 (1995).
3. K. Kim, O. Kwon, H. Kim, K. Baek, C. Um, and H. Kwon, *J. Kor. Academy of Operative Dentistry*, **22**(1), 35 (1997).
4. J. Jang and S. Kim, *Polymer Journal*, **28**(4), 293 (1996).
5. Korean Patent, 98-014318 (to Hansol Chemical Co.) (1998).
6. O. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 651 (2000).
7. O. Kim and T. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**(2), 78 (2001).
8. R. G. Craig, "Restorative Dental Materials", 8th ed., p. 514, CV Mosby, St. Louis, U.S.A., 1989.
9. R. W. Phillips, "Skinner's Science of Dental Materials, 8th ed., p. 177, Igaku-Shoin/Saunders, 1982.
10. H. Hosoda, T. Yamata, and S. Inokoshi, *J. Prosth. Dent.*, **64**, 669 (1990).
11. J. L. Ferracane and J. R. Condon, *Dent. Mater.*, **8**, 290 (1992).
12. F. Luts and R. W. Phillips, *J. Prosth. Dent.*, **50**, 480 (1983).
13. *Dental Materials*, Komoonsa, 31 (1999).
14. G. Willems, P. Lambrechts, M. Braem, J. P. Celis, and G. Vanherle, *Dent. Mater.*, **8**, 310 (1992).
15. E. Asmussen, *Acta Odontol. Scand.*, **33**, 129 (1975).
16. I. E. Ruyter and I. J. Sjovik, *Acta Odontol. Scand.*, **39**, 133 (1981).
17. H. Vankerckhoven, P. Lambrechts, M. Beylen, and G. Vanherle, *J. Dent. Res.*, **60**, 1957 (1981).
18. J. Foster and R. J. Walker, Dtsch Patentamt, 2,312, 559 (1973).
19. E. C. Dart, A. R. Perry, and J. Nemcek, U.S. Patent 3,874,376 (1975).
20. E. C. Dart, A. R. Perry, and J. Nemcek, U.S. Patent 4,110,184 (1978).
21. J. F. Glenn, "Biocompatibility of Dental Materials", eds. by D. C. Smith and D. F. Williams, vol. III, p. 98, Boca Raton, FL, CRC Press Inc., 1994.
22. R. L. Bowen, U.S. Patent 3,066,112 (1962).
23. A. Peutzfeldt, *Eur. J. Oral Sci.*, **105**, 97 (1997).
24. J. L. Ferracane and E. H. Greener, *J. Biomed. Mater. Res.*, **20**, 121 (1986).
25. E. Asmussen, *Scand. J. Dent. Res.*, **90**, 484 (1982).

26. T. W. G. Solomons, "Organic Chemistry", 4th ed., p. 117, John Wiley & Sons Inc., New York, 1988.
27. J. March, "Advanced Organic Chemistry", p. 126, McGraw-Hill International Book, Tokyo, 1977.
28. O. Kim and W. J. Shim, *Polymer Composites*, in press (will be published in October 2001).
29. K. Kim and G. Kim, "Technical Report", Dent. Mater. Inst., Yonsei Univ., 1996.
30. R. J. Kilian, *J. Dent. Res.*, **58**(Abstr. 603), 243 (1979).
31. O. Kim and T. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12** (1), 65 (2001).
32. J. J. Heigl, M. F. Bell, and J. U. White, *Analytical Chem.*, **19**(5), 293(1947).
33. S. Kim, J. Jang, and O. Kim, *Polymer Eng. & Sci.*, **38** (7), 1142 (1998).
34. Council on Dental Materials and Devices, American Dental Association Spec. No. 27 for Direct Filling Resins, *J. Am. Dent. Association*, **94**, 115 (1977).
35. ISO 3336, Dentistry-Synthetic polymer teeth (1993).
36. ISO 4049, Dentistry-Resin based filling materials (1988).
37. U.S. Patent, 5,658,963 (to Bisco Inc.) (1997).
38. W. J. Finger and U. B. Fritz, *Eur. J. Oral Sci.*, **105**, 186 (1997).
39. W. J. Finger, K. S. Lee, and W. Podszun, *Dent. Mater.*, **12**, 256 (1996).
40. O. Kim, *Res. Inst. Ind. Tech. Res. Papers*, **1**, 77 (1999).
41. O. Kim and W. J. Shim, *J. Polym. Res.*, **8**(1), 49 (2001).
42. G. Willems, P. Lambrechts, M. Braem, and G. Vanherle, *Quintessence International*, **24**(9), 641 (1993).
43. W. J. Bailey, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A9**, 849 (1975).
44. W. J. Bailey, *Mater. Sci. Eng.*, **A129**, 271 (1990).
45. V. P. Thomson, E. F. Williams, and W. J. Bailey, *J. Dent. Res.*, **58**, 1522 (1979).
46. J. W. Stansbury and W. J. Bailey, "Progress in Biomedical Polymers", ed. by C. G. Gebelein, p. 133, New York, Plenum Press, 1990.
47. J. W. Stansbury, *J. Dent. Res.*, **71**, 1408 (1992).
48. T. J. Byerley, J. D. Eick, G. P. Chen, C. C. Chappelow, and F. Millich, *Dent. Mater.*, **8**, 345 (1992).
49. J. D. Eick, T. J. Byerley, R. P. Chappell, G. R. Chen, C. Q. Bowles, and C. C. Chappelow, *Dent. Mater.*, **9**, 123 (1993).
50. J. W. Stansbury, B. Dickens, and D. W. Liu, *J. Dent. Res.*, **74**, 1110 (1995).
51. K. Ikemura, K. Arai, T. Endo, T. Kawakami, and H. Hashimoto, *Dent. Mater. J.*, **15**(2), 154 (1996).
52. T. Takada, A. Tadokoro, K. Chung, and T. Endo, *Macromolecules*, **28**, 1340 (1995).
53. C. Y. Pan, L. W. Qi, and Y. Liu, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1813 (1999).