

Camphoroquinone이 복합레진의 특성에 미치는 영향

탁흥수 · 박상진

경희대학교 대학원 치의학과 치과보존학 전공

ABSTRACT

INFLUENCES OF CAMPHOROQUINONE ON THE PROPERTIES OF COMPOSITES

Heung-Soo Tak, D.M.D., M.S.D., Sang-Jin Park, D.D.S., M.S.D., PhD.

Department of Conservative Dentistry, Division of Dentistry, Graduate School, Kyung-Hee University

The purpose of this study was to examine the influences of camphoroquinone on the properties of five experimental composites.

The contents of camphoroquinone were varied as 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, and 0.6%, with silanized filler 75% and tertiary amine 0.2%. Five kinds of experimental composites were prepared, and diametral tensile strength, shear bond strength, depth of cure and yellowish discoloration were tested as a measurement. Specimen numbers of 10 were applied to all test items and experimental groups. Specimens for testing the diametral tensile strengths with internal diameter of 6mm in diameter and 3mm in height were filled with 5 experimental composites which were crushed with 1mm/min cross-head speed on Instron universal testing machine (Model No. 4467). Shear bond strength was measured on specimens attached to bovine teeth enamel etched with 37% phosphoric acid. Depth of cure was measured by the measurement of height of specimens which were removed the un-polymerized portion with acetone. Yellowness measurements were made by chromometer (Minolta Co. Japan) using $L^*a^*b^*$ values. ANOVA and Multiple range tests were used analyzed data with confidence level at 95%. The mean value of the shear bond strengths ranged from 31.03MPa to 39.49MPa.

Following results were obtained:

1. Diametral tensile strength was highest in experimental group 3, then was not affected by the contents of camphoroquinone ($r^2=0.0422$).
2. Composite resins containing 0.4% camphoroquinone showed the highest shear bond strength, but there was no statistical significance ($p=0.3718$).
3. Camphoroquinone reduces the depth of cure in the composite resins ($p=0.0004$, $r^2=0.9483$).
4. Camphoroquinone made the composites yellowish ($r^2=0.9815$).

These results mean that increased content of camphoroquinone reduces the depth of cure, and that camphoroquinone make composites yellowish.

I. 서 론

치과보존영역에서 사용되고 있는 수복용 레진은 구강내 온도에서 중합-경화되는 자가중합형과 광에너지로 인해 경화되는 광중합형 레진으로 구분된다. 일반적으로 자가중합 방식은 분자내의 2중 결합을 지닌 단량체(monomer)가 자

유기(free radical)의 공격을 받아 중합 및 축합에 의하여 중합반응이 진행되어 경화된다. 이러한 중합이 상온에서 진행되기 위해서는 반응활성제(amine)가 화학적으로 작용하여 중합개시제를 활성화하여 자유기를 발생시켜야 반응이 개시된다.

반면 광중합형 복합레진의 구성은 레진 기질(resin

matrix)로서 주로 이용되는 Bis-GMA 단량체와 실란처리된 필러 그리고 광개시제인 camphoroquinone(CQ)과 반응 활성제인 3가 아민으로 이루어진다. 광중합형은 중합개시제가 광에너지(photon)에 작용하여 광화학적으로 발생된 자유기에 의하여 반응이 개시된다. 현재 치과에서 주로 사용되는 광중합형 복합레진은 가시광선(visible light) 중합형으로 가시광선에 민감한 광개시제인 CQ에 의하여 자유기를 생성하여 중합반응이 개시되게 한다. 이와 같은 광중합형 복합레진은 급속한 발전으로 현재는 구치부 충전물로서 이말감에 필적할 만한 물성과 심미성, 조작성 및 경제성 등의 이점을 지녀 치과수복용으로 널리 이용되고 있다.

치과 임상에서 수복물의 성공 여부는 수복재료의 기계적, 화학적, 그리고 물리적인 특성에 크게 영향을 받으며 복합레진 중합체의 물리적 특성은 단량체(resin monomer)의 조성¹⁾, 중합개시에 관여하는 아민의 양과 유형^{2,4)}, 그리고 중합 후 중합체 내에 남아있는 이중결합의 양과 관계가 있다^{5,6)}.

Asmussen⁷⁾은 복합레진의 표면경도와 인장강도는 중합체 내의 잔류 이중결합의 양과 밀접한 관계가 있으며 광중합형 레진은 자가중합형에 비해 표면경도가 높다고 보고하였다. 광중합형 복합레진의 기계적 특성은 광개시제의 영향을 받는 중합반응과 중합물⁸⁻¹¹⁾, 광조사 시간^{12,13)}, 조사되는 광의 파장과 강도, 그리고 복합레진과 광원과의 거리 등에 영향을 받는다¹⁴⁻¹⁶⁾.

이중 중합반응과 중합물은 복합레진 수복물의 특성을 크게 좌우하는 요소로서 자가중합형 레진의 경우, 단량체가 중합체로 전환하는 정도인 DC(degree of conversion)는 레진 단량체의 조성과 중합개시제의 영향을 받는다^{17,18)}. 반면 광중합형 복합레진의 경우, 단량체 조성뿐만 아니라 광중합 개시제와 반응활성제의 농도가 중합률과 물리적 특성에 영향을 미친다고 보고되고 있다¹⁹⁻²¹⁾.

Hansen²²⁾은 광중합형 복합레진의 표면경도변화에 관하여 보고한 바 있으며, Peutzfeldt와 Asmussen¹¹⁾은 CQ과 아민, 그리고 중합억제제의 함량이 광중합형 레진의 표면경도변화에 미치는 영향에 대한 연구에서 중합억제제의 함량이 낮을 경우, CQ과 아민은 광중합형 레진의 표면경도를 증가시키는 역할을 하지만, 아민의 함량 증가는 복합레진의 내부 변색을 유발시키며, CQ 함량의 증가는 복합레진의 황색화를 유발한다고 보고하였다. Yoshida와 Greener²³⁾은 CQ 농도를 낮추고, 아민 환원제의 농도를 증가시킴에 따라 DC의 초기 증가 후, 정체되는 양상을 보고하였으며, CQ 2mol.% 이상의 농도에서 DC 정도는 아민 환원제인 DMAEMA(2-(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate)에 영향을 받는다고 하였다. 또한 Kalliyana와 Yamuna¹¹⁾는 CQ 농도가 최대 0.25~0.5%까지 증가 시 미세경도, 압축강도 및 간접인장강도는 증가하나, 그 이상

의 높은 농도에서는 물리적 성질의 개선을 기대할 수 없으며 오히려 복합레진의 변색에 영향을 미치므로 추천할 수 없다고 보고하였으며, Rueggeberg 등²⁴⁾은 광개시제인 CQ의 농도를 증가시킬 경우, DC가 증가되었으며 복합레진의 기계적 성질이 향상되었음을 보고한 바 있다.

이와 같이 CQ은 광개시제로서 광조사에 의해 분해되어 아민을 활성화시켜 중합반응이 개시되도록 하므로 CQ의 함량에 의해 광중합형 복합레진의 중합 양상과 그에 따른 여러 가지 특성들이 크게 영향을 받을 것으로 사료된다. 따라서 이 연구의 목적은 실험적으로 제조한 치과용 복합레진에서 CQ 함량을 달리하였을 경우 나타나는 광중합형 복합레진의 특성을 구명하고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

이 연구는 CQ의 함량에 따라 5개 실험군의 광중합형 복합레진을 제조하여 실험을 실시하였다.

5개 실험군의 광중합형 복합레진의 조성은 다음과 같다. 실리카 필러의 입자 크기는 25 μ m 이었고 함량은 75%이였으며, 아민의 함량은 0.2%이었다. 광개시제인 CQ 함량을 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 및 0.6%로 달리하였고, 이에 따라 레진 단량체(Bis-GMA/TEGDMA)의 함량을 24.6%, 24.5%, 24.4%, 24.3%, 및 24.2%로 감소시켰다. 이를 표로 요약하면 Table 1과 같다. 모든 비율은 무게비로 하였다.

실리카 필러(Silica, SiO₂, Junsei, Japan) 입자를 1% *t*-methacryloxypropyltrimethoxy silane (MPTS, Aldrich Chem., USA)으로 처리 후, 건조하여 실온에 보관하여 5개 실험군의 복합레진 제조시 필러로 사용하였다.

광중합형 단량체는 Bis-phenol A glycidyl methacrylate(Bis-GMA, Polyscience Chem., USA)와 Triethyleneglycol-dimethacrylate (TEG-DMA, Aldrich Chem., USA)를 무게비 3 : 1의 비율로 혼합하여 광중합형 레진 단량체로 하였다. 단량체와 필러를 배합한 후, 실험에 사용할 때까지 냉장소에 보관하였다.

2. 실험방법

① 간접인장강도 측정

간접인장강도 측정용 시편은 미국치과의사협회규격에 준하여 내경 6mm, 깊이 3mm의 고무몰드에 준비된 5개 실험군의 복합레진 시료를 충전 후, 상하면을 셀로판지로 덮고 유리판으로 눌러 평행면이 되도록 하였다. 상하면에 각각 1분간씩 광조사하여 레진이 경화 후, 고무 몰드로부터

Table 1. Composition of 5 Experimental Composites(wt%)

Group	Monomer(%)	Silica Filler(%)	Tertiary Amine(%)	Camphoroquinone(%)
1	24.6	75	0.2	0.2
2	24.5	75	0.2	0.3
3	24.4	75	0.2	0.4
4	24.3	75	0.2	0.5
5	24.2	75	0.2	0.6

제거하여 원판형 시편을 제작하였다. 경화된 시편을 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 수조내에 24시간 동안 침지 후 강도시험기(Instron No. 4467, USA)에서 분당하중속도 1mm로 압축하중을 가하여 시편이 파괴되는 가장 높은 하중값을 계측한 후 5개 실험군의 간접인장강도를 구하였다.

실험군당 10개의 시편을 제작하여 실험하였고, 10개의 평균을 각 실험군의 간접인장강도로 정하였으며, 측정된 인장강도는 CQ 함량의 증가에 따른 상관관계를 회귀분석으로 구하였고, CQ 함량 증가가 간접인장강도에 영향을 미치는가는 Duncan's test/ANOVA로 분석하였다.

② 전단결합강도 측정

전단결합강도용 시편은 소의 하악중절치 치관부를 절단하여 직경 2.5cm, 높이 2cm의 에폭시 레진블록(epoxy bloc) 내에 포매하고, 경조직 연마기(Metaserv, Buehler Co., England)에서 #600 SiC paper로 주수하에 연마하여 평활한 법랑질을 형성하였다. 연마된 법랑질면을 37% 인산 수용액으로 1분간 산부식 후, 수세 및 건조하고, 내경 3mm, 두께 1mm의 원주형 금속링(brass mold)을 부착하였다. 금속링 내에 제조된 5개 실험군의 복합레진을 충전 후, 상면을 셀로판지로 덮고 유리판으로 가압하여 평활한 면이 형성되도록 한 후 1분간 광조사하여 5개 실험군의 복합레진을 연마된 법랑질면에 각각 결합시켰다.

결합된 시편은 24시간동안 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 수조내에 침지 후 전단결합강도를 측정하였다. 전단결합강도의 측정은 강도시험기에서 접촉면에 일치하는 평면을 따라 최대 하중 600kg 까지 분당 1mm의 속도로 가하였을 때 기록기에서 나타나는 최대하중을 결합강도로 측정 후 각 실험군당 10개의 측정치를 평균하여 5개 실험군의 전단결합강도를 정하였다.

CQ 함량과 전단결합강도간의 상관관계는 회귀분석법으로 구하였고, 이들과의 관계는 Duncan's test/ANOVA test로 분석하였다.

③ 중합깊이 측정

중합깊이 측정용 시료는 ISO에 제시된 방법에 따라 내경 4mm, 깊이 7.6mm의 몰드내에 5개 실험군의 복합레진을 각각 충전하고 상면에서만 1분간 광조사하였다. 몰드로부

터 레진 시편을 제거한 후, 미중합 부분을 아세톤으로 제거하고 잔여 중합체의 깊이를 측정하여 각 실험군의 중합깊이로 하였다.

실험군당 10개 시료의 측정된 평균치를 각 실험군의 중합깊이로 정하였고, CQ 함량과 중합깊이와는 관계는 Duncan's test/ANOVA test로 분석하였으며, CQ 함량과 중합깊이간의 상관관계는 회귀분석으로 분석하였다.

④ 색분석

내경 16mm, 깊이 1mm인 몰드내에 준비된 5개 실험군의 복합레진을 충전한 후 상,하면을 셀로판지로 덮고 유리판으로 눌러 상,하면이 평면이 되도록 하였다. 5mm 간격으로 1분간씩 광조사하여 중합시켰으며, 하면도 상면과 동일하게 광중합하여 시편을 제작하였다.

제작된 시편을 $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 증류수내에 24시간을 침지 후, 24시간 건조하고 하면에 표준 백색판을 위치시킨 후, 색분석기(CR221, Minolta Chromameter, Japan)으로 $L^*a^*b^*$ 색분석하였다. 색측정치 중에서 황색좌표(Y_1)를 황색도로 간주하였다. 각 실험군당 10개의 시편을 제작하여 측정과 색분석을 시행하였으며, 이들 측정치의 평균값을 각 실험군의 황색좌표로 하였다.

CQ 함량의 증가에 따른 황색의 변화는 CQ이 0.2%인 실험 1군을 대조군으로 하여 각 실험군간 좌표의 이동거리를 황색화가 나타난 정도로 비교하였다.

III. 실험성적

① 간접인장강도

Table 2에 실험적으로 제조된 실험 1군~실험 5군의 복합레진의 간접인장강도를 비교하였다. CQ 함량의 변화에 따라 간접인장강도는 39.53MPa, 37.88MPa, 40.23MPa, 40.68MPa, 및 37.14MPa로 변화되었다.

Fig. 1은 측정된 간접인장강도를 막대그래프로 비교 표시한 것이며, Fig. 2는 선형회귀분석 결과이다. $y = -1.98x + 39.884$ 의 관계식을 보이고 있으나, r^2 가 0.0422로서 CQ 함량이 간접인장강도에 미치는 영향은 없었다.

그러나 Table 3에서 ANOVA 분석결과에 따르면, $p=0.0119$ 로서 0.05수준이하의 수치를 나타내어 실험군간에는 통계학적인 유의차가 있는 것으로 나타났다.

② 전단결합강도

CQ 함량의 증가에 따른 전단결합강도의 변화는 31.03MPa, 36.56MPa, 39.49MPa, 36.28MPa, 및 34.02MPa이었고, 이는 Table 4에 요약되어 있다. Fig. 3은 전단결합강도를 비교한 것으로서 CQ 함량이 0.4%인 실험 3군에서 가장 높은 전단결합강도를 나타내고 있다.

Fig.4는 회기분석한 것으로 $y=-155.14x^2+129.81x+11.476$ 의 관계로서 $r^2=0.9278$ 의 높은 상관관계를 나

타내고 있다.

그러나 Table 5의 통계결과에서는 p-value가 0.3718로서 5개 실험군간 유의차는 없었다.

③ 중합깊이

Table 6은 CQ양에 따른 중합깊이의 변화를 비교한 것으로서, 함량의 증가에 따라 4.93mm, 4.90mm, 4.73mm, 4.50mm, 및 4.43mm의 순으로 감소되는 현상을 나타내고 있다. Fig. 5는 이와 같은 수치를 비교한 것으로서 감소현상을 보이고 있고, Fig.6의 선형회귀분석에서 $y=-1.4x+5.258$ 의 역관계를 갖으며 $r^2=0.9483$ 으로 높은 상관관계를 나타내고 있다.

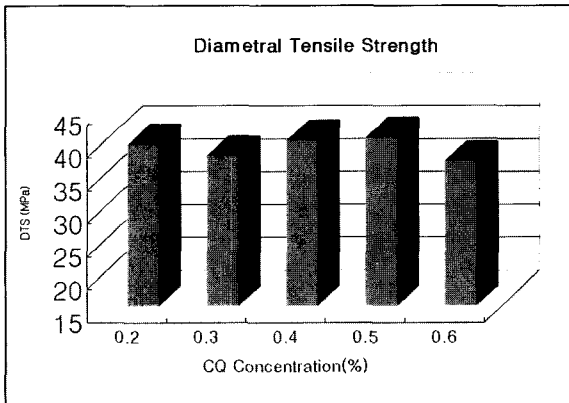


Fig. 1. Comparison of diametral tensile strength by CQ concentrations.

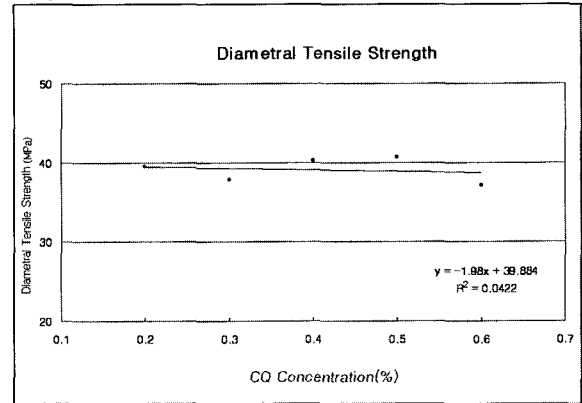


Fig. 2. Relation between camphoroquinone contents and diametral tensile strength.

Table 2. Diametral Tensile Strengths (MPa)

Group	CQ Concentration(%)	Mean(MPa)	Standard Deviation	Coefficient of Variance	Duncan's Group
1	0.2	39.53	1.68	4.25	AB
2	0.3	37.88	2.42	6.39	B
3	0.4	40.23	2.38	5.92	A
4	0.5	40.68	1.55	3.80	A
5	0.6	37.14	1.57	4.23	B

* Duncan's Group means that there is no statistical differences between groups with same letter.

Table 3. Result of ANOVA Test for Diametral Tensile Strengths

Source	D.F.	Sum of Squares	Mean Squares	F Ratio	F Prob.
Between Groups	4	54.6735	13.6684	4.2493	.0119
Within Groups	20	64.3322	3.2166		
Total	24	119.0057			

Table 4. Shear Bond Strength (MPa)

Group	CQ Concentration(%)	Mean(MPa)	Standard Deviation	Coefficient of Variance	Duncan's Group
1	0.2	31.03	7.40	23.86	A
2	0.3	36.56	3.87	10.59	A
3	0.4	39.49	6.24	15.80	A
4	0.5	36.28	9.09	25.04	A
5	0.6	34.02	5.41	15.89	A

※ Duncan's Group means that there is no statistical differences between groups with same letter.

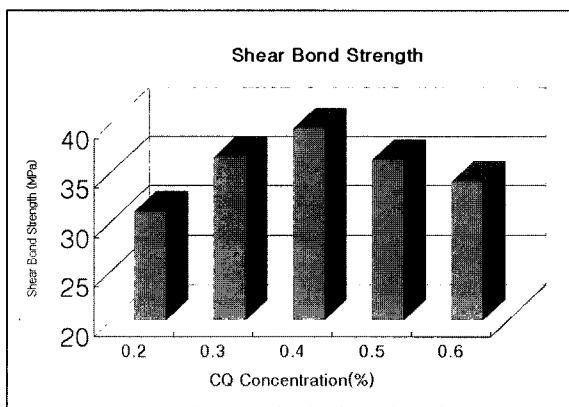


Fig. 3. Comparison of shear bond strength to bovine enamel.

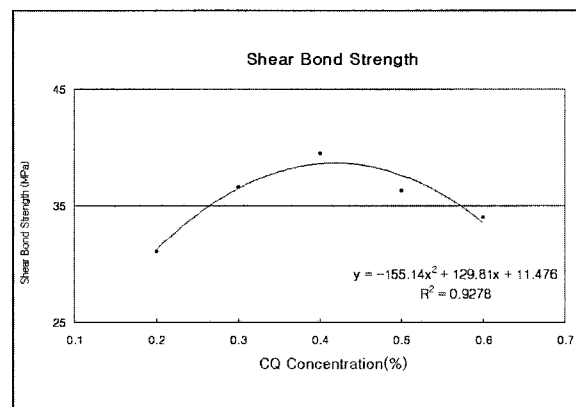


Fig. 4. Relation between camphoroquinone contents and the shear bond strength.

Table 5. Result of ANOVA Test for Shear Bond Strength

Source	D.F.	Sum of Squares	Mean Squares	F Ratio	F Prob.
Between Groups	4	198.8131	49.7033	1.1272	.3718
Within Groups	20	881.9217	44.0961		
Total	24	1080.7348			

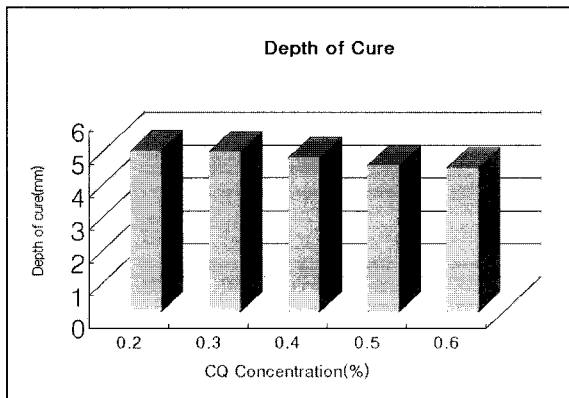


Fig. 5. Comparison of depth of cure affected by the contents of camphoroquinone.

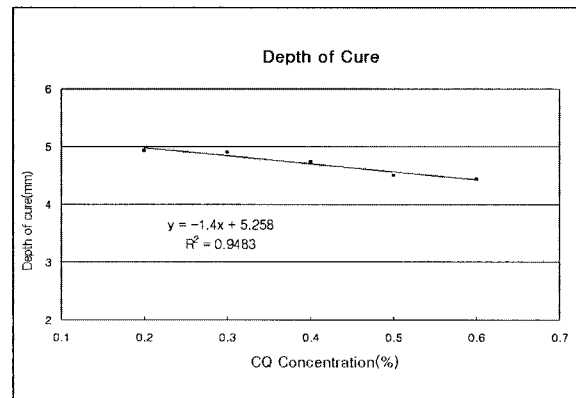


Fig. 6. Relation between camphoroquinone contents and the depth of cure.

Table 6. Depth of Cure (mm)

Group	CQ Concentration(%)	Mean(mm)	Standard Deviation	Coefficient of Variance	Duncan's Group
1	0.2	4.93	0.12	2.34	A
2	0.3	4.90	0.10	2.04	A
3	0.4	4.73	0.12	2.44	A
4	0.5	4.50	0.09	1.92	B
5	0.6	4.43	0.11	2.44	B

※ Duncan's Group means that there is no statistical differences between groups with same letter.

Table 7. Result of ANOVA Test for Depth of Cure

Source	D.F.	Sum of Squares	Mean Squares	F Ratio	F Prob.
Between Groups	4	.6254	.1563	13.9922	.0004
Within Groups	10	.1117	.0112		
Total	14	.7371			

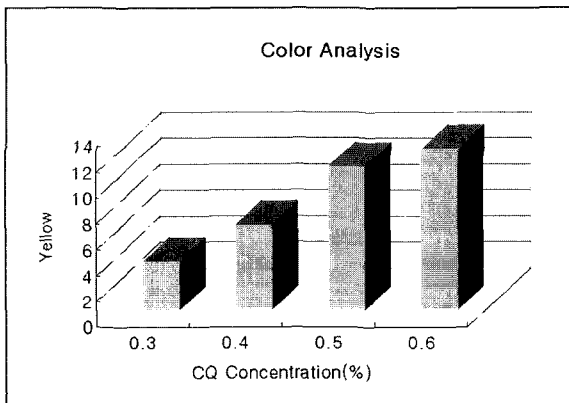


Fig. 7. Relative color changes occurred by the increase of camphoroquinone contents.

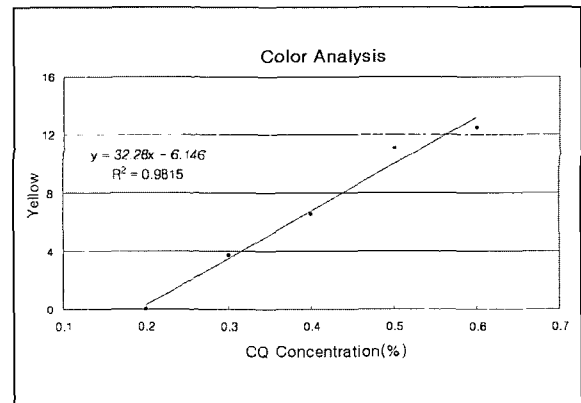


Fig. 8. Significant relation between camphoroquinone contents and the yellow color.

Table 8. Yellow Color Value (Relative)

Group	CQ Concentration (%)	Mean
1	0.2	-
2	0.3	3.75
3	0.4	6.52
4	0.5	11.08
5	0.6	12.46

또한 Table 7의 ANOVA test 결과에서도 p-value가 0.0004로 나타나고 있어, CQ 증량은 중합깊이를 감소시킨다는 결론을 내릴 수 있다.

④ 색분석

Table 8에서는 CQ 0.2%를 첨가한 실험 1군 복합레진의 황색도와 다른 실험군의 황색도를 상대적으로 비교한 것이다. 0.3%의 실험 2군에서는 0.2%의 실험 1군에 비하여 3.75의 황색화 현상을 나타내었고, 0.4%인 실험 3군에서는 6.52, 0.5%의 실험 4군에서는 11.08로 나타났으며, 0.6%인 실험 5군에서는 12.46의 황색화를 나타내었다.

Fig. 7에서는 이와 같은 변화를 비교하고 있으며, Fig. 8에서는 CQ 함량에 따른 황색화 현상이 선형 회귀분석에서 $y = 32.28x - 6.146$ 의 관계를 가지며, 이는 $r^2 = 0.9815$ 로서 1에 가까운 수준을 보이는 현저한 상관관계가 있음을 나타내고 있다.

IV. 총괄 및 고안

수복용 복합레진은 여러 성분으로 구성되어 있으며 구강 내의 다양한 환경하에서도 장기간 내구성을 유지하며 기능한다. 광중합형 복합레진은 레진 기질과 실란처리된 실리카 필러, 그리고 광개시제와 반응활성제 등으로 구성되어 있어 그 종류와 함량에 따라 물리적 및 화학적 특성은 상당한 차이가 나타난다. 이중 CQ는 가시광선 중합형 복합레진의 중합개시제로서 반응활성제인 아민과 함께 소량 사용되지만 중합률과 물리적 및 화학적 특성에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 보고된 바 있다.^{4,10,11)}

본 연구는 실란처리된 필러와 반응활성제인 3가 아민의 양을 일정하게 하고 광중합 개시제인 CQ의 함량을 0.2%부터 0.6%까지 0.1%씩 증량하고, 이에 따라 레진 단량체의 양을 0.1% 씩 감량한 실험 1군부터 5군까지의 5개 실험군의 복합레진을 제조하여 간접인장강도, 법랑질에 대한 전단결합강도, 중합깊이 및 황색화에 대한 영향을 평가 분석하였다.

본 실험에서 측정된 간접인장강도는 실험군에 따라 최저 37.14MPa에서 최대 40.68MPa로 관찰되었으며, 이와 같은 결과는 최저 36.64MPa부터 최대 52.39MPa로 측정 보고된 Kalliyana와 Yamuna¹¹⁾의 실험 결과와도 유사한 결과로 본 실험에서 CQ 함량이 0.4%, 0.5%인 실험 3군과 실험 4군에서 다른 실험군과 비교하여 유의성 있게 높게 나타났으나, CQ 함량과 간접인장강도 물성과의 비례관계는 나타나지 않았다. 반면 Kalliyana와 Yamuna¹¹⁾는 필러의 입자크기와 광조사 시간, 그리고 CQ의 농도를 달리한 실험에서, CQ 농도가 0.25%까지는 미세경도, 압축강도 및 간접인장강도를 증가시키나, 그 이상의 농도에서는 통계적 유의성이 없었으며, 압축강도는 CQ의 농도가 최대 0.25~0.5%까지는 급격히 증가하였다가 감소되는 경향이 있어서 더 이상의 광개시제 첨가는 불필요하다고 보고하였으며, Rueggeberg 등²⁴⁾도 CQ 함량 증가는 복합레진의 강도 증가에 관여하지 않고 있음을 보고한 바 있다.

전단결합강도는 CQ 농도가 0.4%인 실험 4군에서 39.49MPa로 최대값을 나타내었으나, 통계처리 결과에서는 실험군간의 유의차를 확인할 수 없었다. 이와 같은 결과에 대하여 복합레진의 치질과의 결합과 사용된 복합레진의 물성과의 관계에 대하여 Leung 등²⁵⁾과 Davidson 등²⁶⁾은 복합레진 수복물의 치질과의 접착성은 결합강도 이외에 변연부 누출도로 측정될 수 있으며, 복합레진과 형성된 외벽과의 계면에서 발생하는 누출은 중합수축에 기인하게 되므로 치질에 대한 접착강도는 복합레진의 이러한 수축응력을 초과하는 높은 강도가 요구된다고 주장하였다. Feilzer 등²⁷⁾도 복합레진의 중합수축응력은 사용된 복합레진의 기질과 관계가 깊다고 보고하였으며, 또한 복합레진 수복시에는

C-factor에 따른 접착부위의 크기가 중요하다고 강조한 바 있다. 그러나 본 실험에서는 단지 우치 법랑질 표면과의 전단결합강도만을 측정, 평가하였기 때문에 한정된 접착면적(직경 3.0mm)에서는 복합레진의 중합개시제의 함량에 따른 강도의 차이가 나타나지 않았을 것으로 사료된다.

한편 경화심도는 광조사 시간, 필러의 농도 및 형태와 크기에 따라 달라질 수 있으며, CQ과 아민은 단량체의 종류와 함량²⁸⁾, 이중결합의 전환률^{17,28)}과 더불어 광중합형 레진의 표면 경도에 현저히 영향을 미치는 것으로 보고된 바 있으며, Peutzfeldt와 Asmussen⁴⁾의 연구 보고에 따르면 중합억제제의 함량이 낮을 때 이러한 경향은 뚜렷하였으며, 상대적으로 많은 양의 CQ과 아민은 표면경도를 증가시킨다고 보고하였다. 이 연구결과, 측정된 중합깊이는 경화심도를 나타내는 의미이며 레진의 경화성을 측정하는 지표로서 10~30초 정도의 표준적인 조사시간으로 광조사할 경우, 경화심도는 30~50%(약 1.5~2.5mm 정도)라는 연구 보고를 토대로 본 실험에서도 광조사 시간을 연장할 경우, 경화심도(즉 중합깊이)는 증가되어 나타났을 것으로 예상할 수 있다. 또한 Eliades 등²⁹⁾은 잔류 단량체의 양이 증가하게 되면 복합레진의 중합심도가 얕아진다고 보고하였으며, Watts 등³⁰⁾은 광중합형 복합레진의 중합시 특히 표면부위에서 저중합층의 존재를 인지해야하며, 복합레진의 중합심도를 측정하는 간접적인 방법으로 표층의 경도측정이 중합도의 평가에 정확한 방법이라고 보고한 바 있다. 그러나 본 실험에서는 CQ의 함량이 최대 0.4%인 실험 3군까지도 경화심도 변화에 대한 실험군간의 유의차는 없었다.

복합레진의 중합특성과 물리적 특성에 크게 영향을 미치는 CQ의 적정함량에 대하여 Craig³¹⁾는 광중합형 복합레진의 조성으로 0.2wt%의 CQ과 0.1%의 DMAEMA(2-(N,N-dimethylamino) ethyl methacrylate)를 추천하였다. 또 Cook³²⁾과 Shintani 등³³⁾은 복합레진 조성 중 CQ의 평균적인 양은 대략 0.05wt% 이었으며, 이는 레진 단량체의 약 0.2wt%가 되는 양이라고 보고하였고, Peutzfeldt와 Asmussen⁴⁾은 CQ과 아민(N,N-dimethylaminobenzoic acid ethyl ester)의 적정량을 0.1~0.2wt%라고 하였다. Taira 등¹⁰⁾은 수종의 광중합형 복합레진에서 다양한 양의 CQ(0.17~1.03wt%)과 아민(DMAEMA 혹은 dimethyl-p-toluidine: 0.09~1.39wt% amine)을 gas-liquid chromatography에 의해 확인하였으며, Huh 등³⁴⁾은 수종의 광중합형 복합레진에서 CQ 함량은 0.028~0.043wt%로 측정되었다고 하였다. 복합레진에 있어서 CQ의 양은 필러의 함량에 따라 다를 수도 있으며, 보다 많은 양의 필러를 포함하는 종래형 복합레진은 미세형 복합레진보다 더 많은 양의 CQ을 함유하고 있다³³⁾.

한편 Yoshida와 Greener³⁵⁾는 광중합형 복합레진에 주로 사용되는 서로 다른 두 종류의 아민이 DC와 물리적 성질에

미치는 영향에 대하여 보고하였으며, 물리적 성질은 DC와 직접적인 관계가 있고 최고 수치는 아민/CQ 비율이 4.0인 경우에 나타났으나, DC의 최고점은 아민/CQ 비율이 3.0 일 때 최고에 도달하였다고 보고하였으며, 아민/CQ 비율이 동일한 경우 DMAEMA를 사용한 경우가 DMPT(N,N-dimethyl-p-toluidine)를 사용한 경우보다 DC와 물리적 성질이 우수하였다고 보고하였다. 또 다른 연구에서는 DC를 최대로 할 수 있는 CQ과 DMAEMA의 다양한 조합이 가능하다고 하였는데, CQ 함량이 0.2mol% 이하인 경우 적당한 양의 DMAEMA로 최대의 DC를 얻을 수 있으며, 그 이상의 CQ 농도에서는 DMAEMA양에 상관없이 최대의 DC를 얻을 수 있다고 하였다²³⁾.

광중합 복합레진에 빛이 조사되면 복합레진 표면에서 내부로 향하면서 광개시제인 CQ이 분해되고 빛이 흡수, 산란되면서 빛의 강도가 감소한다. 따라서 빛은 어느 깊이(약 0.5mm) 이하에선 CQ을 활성화시키지 못하여 레진 중합이 실패하게 된다³⁶⁾. 또한 레진 수복물의 어느 부위에서는 빛의 투과도가 달라져 중합률은 부위에 따른 차이가 나타나게 되며, 이에 따라 잔류 단량체의 양이 증가하게 되어 변색이 나타난다. 이 연구에서 레진 색조(shade)의 황색화가 실험 4군에서 심하게 나타난 결과는 빛 투과의 방해와 산란으로 중합깊이가 감소되어 나타난 결과이거나, Hotta 등³⁷⁾의 연구보고를 토대로 광중합 복합레진의 변색은 광중합 레진의 저중합도의 결과로서 해석할 수 있으며, Uchida 등³⁸⁾도 복합레진에서는 CIE L*a*b* 축에서 b*축으로 변화되어 황색화가 주요 변색 현상이라고 보고한 바를 근거로 해석할 수 있다.

따라서 과도한 양의 CQ의 농도는 복합레진의 변색에 영향을 미치며 물리적 성질을 개선하지 못하므로 권장할 수 없다고 보고한 바 있는 Kalliyana와 Yamuna¹¹⁾의 주장과 같이 CQ이 레진의 황색화를 유발하여 자연치와의 색조 조화에 영향을 줄 수 있기 때문에 심미적인 관점에서 보면 CQ의 양은 가능한 최소화가 되어야 한다. 복합레진의 색 변화는 구강내의 여러 요인에 의해서도 발생되며 임상적으로는 전반적인 수복물의 변색, 변연부의 착색 및 재료자체의 내부 변색 등이 포함된다³⁹⁾. 복합레진의 변색은 반응활성제²⁸⁾, 반응개시제와 억제제⁴⁰⁾, activator progress⁴¹⁾, polymer quality⁴⁰⁾, BIS-GMA 단량체⁴⁰⁾, 레진의 조성⁴⁰⁾, 중합 억제제의 양과 종류⁴⁰⁾, 필러의 유형⁴⁰⁾, 필러의 양^{6,41~43)}, 미중합 탄소-탄소 이중결합의 산화^{28,40)}, 자외선^{28,40)}, 열^{28,44)}, 수분⁴⁴⁾ 등에 기인한다고 알려져 있다. Peutzfeldt와 Asmussen⁴⁰⁾은 미세입자형 복합레진은 거대입자형이나 저충전형 복합레진보다 색변화가 심한데, 이는 미세입자형 복합레진에 보다 많은 polymer가 함유되어 있기 때문이라고 주장한 바 있다. 또한 자가중합형의 내부 변색은 아민의 절대량에 좌우되기보다는 아민과 benzoyl peroxide사이의 비

율과 관계가 있으며, 단량체내의 BIS-GMA의 양이 증가할수록 색변화가 적다⁴⁵⁾. 반면 광중합형은 자가중합형과 비교하여 aliphatic amine이 포함되어 있어 내부의 변색요소가 적으며⁴⁶⁾, 이는 광중합형 복합레진에서 중합반응시 aromatic amine을 필요로 하지 않기 때문이다^{45,47~52)}.

치과 보존수복재의 임상적용시 색조의 선택은 주로 제조회사별로 제공된 색조 선택방법(shade guide)에 따른 비색법이 이용되고 있다. 그러나 술자의 주관에 따른 이러한 색조 선택과 자연치에 대한 재현은 자연치 색조의 다양성뿐만 아니라 배경색, 상아질 및 사용된 이장재의 색조에 따라 색채학상으로 변화가 심하여 임상에서의 적용이 항상 문제점으로 노출되고 있다. 더욱이 수복된 광중합형 복합레진에서 빛의 조사로 인한 황색화 경향이 뚜렷하여 임상에서 색조의 안정성이 크게 요구되어 있는 실정이다⁵³⁾. 이 연구에서 복합레진의 색변화에 대한 관찰은 1931년 CIE (Commission Internationale d'Éclairage)가 개발하여 1976년에 더욱 발전시킨 L*a*b* 색체계를 사용하여 평가하였으며, 이 평가 방법은 색상을 수치화한 것으로 L*는 색의 밝기를 0부터 100까지 나누어 표시한 명도(value)이며, a*의 (+)는 적색, (-)는 녹색, b*의 (+)는 황색, (-)는 청색의 정도를 나타내며 수치가 높을수록 색도가 높아짐을 의미한다. 본 연구에서는 b*값만을 평가 대상으로 하였으며 관찰 결과, 본 실험에서 CQ의 농도가 증가할수록 b*값이 증가하여 황색화가 진행된 것으로 나타났다(Table 8과 Fig. 7, 8). 이와 같은 결과는 Kalliyana와 Yamuna¹¹⁾, Yoshida와 Greener²³⁾ 등의 연구와도 일치하는 것으로서 자연치와의 색조 적용에 있어서 문제가 될 수 있는 것으로 사료된다.

또한 본 실험결과 광중합 개시제인 CQ 함량의 증가 시 중합깊이가 감소된 것은 기대했던 것과는 반대의 현상으로, 이는 광개시제의 함량 증가는 빛을 받은 부위에서의 급속한 경화를 야기하고 이로 인해 불투명성이 증가된 경화체가 형성됨으로서 하부구조로의 빛 투과성이 감소된 효과에 의한 것으로 사료된다. 더욱이 CQ의 함량이 과다할 경우, 빛의 투과성이 감소되어 전단결합강도 역시 0.4%의 실험 3군 이후 0.5%의 실험 4군과 0.6%의 실험 5군에서 감소되어 빛 투과성과 물성과의 관계를 알 수 있었다.

이상과 같이 광개시제인 CQ은 복합레진의 중합반응을 개시하고 물리적 특성을 좌우하는 중요한 성분으로 작용하나 황색화를 유발함으로써 심미성을 저해할 수 있는 요인도 함께 지니고 있으므로 단량체나 반응활성제 및 필러의 함량 등과 더불어 그 적정량을 결정하는 것은 대단히 중요하고 어려운 문제로 사료된다. 따라서 앞으로 이러한 문제의 해결에 대한 연구뿐만 아니라 새로운 광개시제의 개발에 관한 연구가 계속되어야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

이 연구의 목적은 camphoroquinone 함량이 복합레진의 특성에 어떠한 영향을 미치는가를 구명하는 것이었다.

실란처리된 필러의 함량은 75%, 아민의 농도는 0.2%로 일정하게 하고 camphoroquinone의 함량을 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%, 및 0.6%로 달리하였을 경우, 복합레진의 간접인장강도, 전단결합강도, 중합깊이 및 황색화 현상을 실험하였다. 실험군은 CQ 함량에 따라 5개군으로 나누어 실험을 실시하였으며, 각 군당 시편의 수는 10개로 하였다. 간접인장강도는 직경 6mm, 높이 3mm의 5개 실험군의 복합레진 시편을 제작하여 하중속도 1mm/min으로 측정하였고, 전단결합강도는 37% 인산으로 산부식한 소의 법랑질과 5개 실험군의 복합레진과의 결합강도를 측정하여 평가하였다. 중합깊이는 미중합 부분을 제거하고 중합된 부분의 길이를 측정하여 정하였으며, 황색화 현상은 색분석기로 $L^*a^*b^*$ 를 계측하여 황색좌표를 비교하는 방법으로 분석하였으며 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 간접인장강도는 실험 4군에서 가장 높게 나타났으나, camphoroquinone 함량과 간접인장강도간의 상관관계는 없었다($r^2=0.0422$).
2. Camphoroquinone 함량 0.4%인 실험군이 가장 높은 전단결합강도를 나타냈으나, 통계적 유의성은 없었다($p=0.3718$).
3. Camphoroquinone의 증량은 중합깊이를 감소시켰다($p=0.0004$, $r^2=0.9483$).
4. Camphoroquinone의 증량은 복합레진을 황색화시켰다($r^2=0.9815$).

본 연구 결과, camphoroquinone 증량이 거대입자형 복합레진의 중합깊이를 감소시키며 황색화시킨다는 것을 의미한다.

REFERENCES

1. Dulik D, Bernier R, and Brauer GM : Effect of diluent monomer on the physical properties of Bis-GMA-based composites. *J Dent Res* 60:983-989,1981.
2. Yokota K, Tomioka H, Ono T, and Kuno F: Photopolymerization of ethylmethacrylate in the presence of tertiary amines. *J Poly, Sc* 10: 1335-1348,1972.
3. Brauer GM, Dulik DM, Antonucci JM, Termini DJ, and Argentera H: New amine accelerators for composite restorative resins. *J Dent Res* 58:1994-2000,1979.
4. Peutzfeldt A and Asmussen E : Hardness of restorative resins: effect of camphoroquinone, amine, and inhibitor. *Acta Odontol Scand* 47:229-231,1989.
5. Ruyter IE and Gyorosi PP : An infrared spectroscopic study of sealants. *Scand J Res* 84:396-400,1976.
6. Ruyter IE and Svendsen SA: Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand* 36: 75-82,1978.
7. Asmussen E : Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers. *Scand J Dent Res* 90:490-496,1982.
8. Taira M, Urabe H, Wakasa K, and Yamaki M. : The effects of the photoinitiator concentrations on the curing behaviour of bis-GMA monomer. *Hiroshima Daigaku Shigaku Zasshi* 21, 382- 386,1989.
9. Fujimori Y, Kaneko T, Kaku T, Yoshioka N, Nishide H, and Tsuchida E : Polymerization and photoinitiation behaviour in the light cured dental composite resin. *Polymer Advances in Technology* 3: 437-441,1992.
10. Taira M, Urabe H, Hirose T, Wakasa K, and Yamaki M : Analysis of photo initiators in visible light cured dental composite resins. *J Dent Res* 67, 24-28,1988.
11. Kalliyana KV and Yamuna V : Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. *J Oral Rehabil*, 25(10): 747-751,1998.
12. Baharav H, Abraham D, Cardash HS, and Helft M : Effect of exposure time on the depth of polymerization of visible light cured composite resin. *J Oral Rehabil*, 25,167-172,1988.
13. Hirabayashi S, Hood JA, and Hirasawa T : The extent of polymerization of class II light cured composite resin restorations. Effects of incremental placement technique, exposure time and heating for resin inlays. *Dent Mater J*, 12, 159-170,1993.
14. McCabe JF and Carrick TE : Output from visible light activation units and depth of cure of light activated composites. *J Dent Res*, 68, 1534-1539,1989.
15. Unterbrink GL and Muessner R : Influence of light intensity on two restorative systems. *J Dent*, 23, 183-189,1995.
16. Wakasa K, Hirose T, Ikeda A, Yoshida Y, Akagawa Y, and Yamaki M : Dental visible light curing units: intensity characteristics and photopolymerisation. *Hiroshima Daigaku Shigaku Zasshi*, 27, 351-359,1995.
17. Asmussen E : Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scand J Dent Res* 90:484-489,1982.
18. Ferracane JL and Greener EH : The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res* 20:121-131,1986.
19. Williams DF and Cunningham J : Materials in Clinical Dentistry. Oxford: *Oxford University Press*, 175-176,1979.
20. Cook WD : Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphoroquinone/ amine initiator system. *Polymers* 33:600- 609,1992.
21. Venz S and Antonucci JM : Effect of photoaccelerators on curing and discoloration of composites. *J Dent Res* 68:246(abstr 1113),1987.
22. Hansen EK: After polymerization of visible light activated resins: Surface hardness vs light source. *Scand J Dent Res* 92(5):406-410,1983.
23. Yoshida K and Greener EH : Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent* 22:296-299,1994.
24. Rueggeberg FA, Ergle JW, and Lockwood PE : Effect of photoinitiator level on properties of a light cured and post-cure heated model resin system. *Dent Mater* 13(6):360-364, 1997.
25. Leung RL, Fan PL, and Johnson WM : Post- irradiation polymerization of visible light- activated composite

- resin, *J Dent Res* 62(3): 363-365,1983.
26. Davidson CL, DeGee AJ, and Feilzer AJ : The competition between the composite dentin bond strength and the polymerization contraction stress, *J Dent Res* 63:1396-1399,1984.
 27. Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL: Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration, *J Dent Res* 66:1636-1639, 1987.
 28. Ferracane JL, Moser JB, and Greener E. H. : Ultraviolet light induced yellowing of dental restorative resins. *J Prosthet Dent* 54:483-487, 1985.
 29. Eliades GC, Vougiouklakis GJ, and Caputo AA: degree double bond conversion in light cured composites, *Dent Mater* 3:19-25,1987
 30. Watts DC, Amer, O and Combe EC : Characteristics of visible light activated composite system, *Br Dent J* 156:209-215,1984.
 31. Craig RG : Chemistry, composition, and properties of composite resins: symposium on composite resins in dentistry. *Dent Clin North Am* 25:219-239,1981.
 32. Cook WD : Spectral distributions of dental photo-polymerization sources. *J Dent Res* 61:1436-1438,1982.
 33. Shintani H, Inoue T, and Yamaki M : Analysis of camphoroquinone in visible light-cured composite resins. *Dent Mater* 1:124-126,1985.
 34. Huh SY, Choi HY, Min BS, and Park SJ : Analysis of residual camphoroquinone contents in the visible light cured resins, *Kyung Hee Univ Dent J* 11:335-346, 1989.
 35. Yoshida K and Greener EH : Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater* 9(4):246-251,1993.
 36. Gross JE, Masumoto H, Marker VA, Okabe T, Ferracane JL and Harvey GA:Depth of cure of a visible-cured composites clinical simulation, IADR Abst#1097, *J Dent Res* 63:special issue,293,1984.
 37. Hotta M , Hirukawa, Yamamoto K, and KimuraK: Color changes of light-cured composite resin after exposure to water and photographic wetting agent, *Rest Dent* 7:38-39,1991.
 38. Uchida H, Vaidyanathan JM, Viswanadhan T, and Vaidyanathan TK: Color stability of dental composite as a function of shade, *J Prosthet Dent*,79(4):372-377,1998.
 39. Ulvestad H : A 5 year evaluation of semipermanent composite resin crowns. *Scand J Dent Res* 86: 163-168, 1978.
 40. Peutzfeldt A and Asmussen E : Color stability of three composite resins used in the inlay/onlay technique. *Scand J Dent Res* 98:257-260,1990.
 41. Fukuda Y : Study on visible light activated composite resins-color changes between pre and post irradiation. *Nihon Univ Dent J* 60:156- 164,1986.
 42. Powers JM ,Dennison JB, and Koran A: Color stability of restorative resins under accelerated aging, *J Dent Res* 57:964-970,1978.
 43. St Germain H, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, and Roberts TA: Properties of microfilled composite resins as influenced by filler content, *J Dent Res* 64:155-160,1985.
 44. Morikawa K, Yonekawa H, Shino T, Kurumada F, Ui H, and Watanuki K: Studies color of visible light-cured composite resins results of the "accelerated test". *Jp J Conserv Dent* 32:411-420, 1989.
 45. Asmussen E : Factors affecting the color stability of restorative resins, *Acta Odontol Scand* 41:11-18, 1983.
 46. Pollack BF and Blitzer MH: Discoloration in composite and microfilled resins, *Gen Dent* 2:130-133,1984.
 47. Douglas WH and Craig RG : Resistance of Extrinsic Stains by Hydrophobic Composite Resin Systems, *J Oral Rehabil* 4:311-322,1982.
 48. Koch G and Paulander J : Klinisk uppföljning av composit restaureringer utförda med emaljstärkningsmedotid. *Swed. Dent. J.* 69:191-196,1976.
 49. Leinfelder KF, Sluder TB, Sockwell CL, Strickland WD, and Wal JT : Clinical evaluation of composite reins as anterior and posterior restorative materials. *J Prosthet Dent* 33:407-416,1975.
 50. Roberts MW, Moffa JP and Jenkins WA : Clinical evaluation of three acid-etch composite resin systems: two-year report. *J Am Dent Assoc* 97:829-832,1978.
 51. Sheykhoslam Z, Oppenheim M, and Houpt MI : Clinical comparison of fractured anterior teeth. *J Am Dent Assoc* 95: 1140-1144, 1977.
 52. Wilder AD, May KN, and Leinfelder KF : Two-year clinical study of UV-polymerized composites in posterior teeth. *J Dent Res* 60, 1981, Special Issue A, No. 1096
 53. Seghi RR, Gritz MD and Kim J: Colorimetric changes in composites resulting from visible light-initiated polymerization. *Dent Mater* 6:133-137.