

기질레진의 조성에 따른 복합레진의 물리적 성질에 관한 연구

이연신 · 최경규 · 박상진

경희대학교 치과대학 치과보존학교실

ABSTRACT

EFFECT OF RESIN MATRIX ON DEGREE OF CONVERSION AND FRACTURE TOUGHNESS OF DENTAL COMPOSITES

Yun-Shin Lee, Kyoung-Kyu Choi, Sang-Jin Park

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

Current composites are made with dimethacrylate monomers and silane-treated silica microfillers, either alone or with silane treated glass fillers. The main reasons for clinical failure of dental composites are secondary caries, wear and fracture. Most of practitioner want to get a composite which is more tougher under occlusal stress, less polymerization contraction, and better handling properties in application clinically. The aim of this study was to investigate the influence of resin matrix with various flows on the physical properties such as fracture toughness and degree of conversion of the experimental resins. It was hypothesized that flexible or tough resin composites can be designed by judicious choice of monomer composition

Various flow resin matrices containing Bis-GMA, UDMA, and TEG-DMA were made by altering the proportion of the monomers. After the unfilled resins were light-cured for different light intensity, the fracture toughness(K_{IC}) was measured according to ASTM standard using the single edge notched geometry, and degree of conversion(DC) was measured by FTIR. And experimental composites were formulated with variations in the proportion of silanated quartz and strontium glass fillers as 60, 75, and 77wt%. Also, the physical properties of composites with various filler contents were evaluated as same manner. All resulting data were compared by ANOVA/Tukeys test at 0.05 level.

The results were as follows:

1. The degree of conversion of high flow resin containing less Bis-GMA was higher than that of low flow unfilled resin.
2. While the degree of conversion of unfilled resin was increased according to light intensity for polymerization, there was no significant increase with moderate and high light intensity. Also, the fracture toughness was not increased by high light intensity
3. The fracture toughness was high in the low flow unfilled resin containing higher contents of Bis-GMA.
4. There was a significant increase for fracture toughness and a tendency for degree of conversion to be reduced when the content of fillers was increased.
5. In the experimental composites, the flow of resin matrix did not affected on the fracture toughness, even, which was decreased as increase of viscosity.

These results showed that the physical properties of a dental composite could be attributed to the flow of resin matrix with relative content of monomers. Specific combination of resin monomers should be designed to fulfil the needs of specific indication for use.

I. 서 론

1960년대 이후, 치과용 복합레진은 임상에서 사용되어 온 이래 많은 발전이 이루어졌으며 복합레진 수복물의 수명을 연장시키기 위한 노력이 계속되고 있다. 그러나 많은 물리적 성질과 화학적 성질의 개선에도 불구하고 오늘날의 치과용 복합레진의 임상에서의 사용은 제한되어 있다. 즉 교합 응력에 의하여 발생하는 파괴 및 마모에 대한 저항성이 낮고 중합수축에 따른 변연누출 등이 복합레진의 주된 문제점으로 지적되고 있다^{1,2)}. 이와 같은 단점으로 인하여 복합레진 수복은 1, 2급 와동에서 제한적으로 사용되어 왔으며 아말감의 대체물로서 사용하는 데 어려움이 있다. 복합레진은 화학적으로 서로 다른 성분이 상-분산(phase dispersion) 되어 있는 3차원적인 복합체이다³⁾. 치과용 복합레진의 물리화학적 성질을 개선하기 위한 방법은 기질레진의 조성 및 필러 함량의 변화 및 이들을 연결하는 가교제 또는 결합제(coupling agent)의 역할에 의하여 이루어지며, 일반적으로 물리적 및 기계적 성질은 주로 필러 및 가교제와 연관이 있으며 강도, 강성 및 마모저항성 등은 유기기질에 의하여 더욱 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다⁴⁻⁶⁾.

개시제 및 보관을 위한 반응억제제 등을 포함하는 치과용 레진의 기질에는 단량체로서 약 30년간 사용되고 있는 Bis-GMA가 주로 포함된다. Bis-GMA는 휘발성 및 중합수축이 적고 경화가 빠르며 2개의 소수성 기능을 갖는 단량체이다. 또한 Bis-GMA는 분자량이 크고 안정성이 높아 많은 상용레진에서 이용되고 있으나 점도가 높고 반응성이 낮아 희석 단량체가 필요하다⁷⁾. TEGDMA와 같은 희석 단량체는 점도가 낮고 유연성을 지니므로 레진의 반응성을 향상시키고 보다 많은 필러를 혼합할 수 있도록 하지만 물리적 성질이 저하되는 문제가 있다.

최근에는 이러한 문제점을 보완하기 위하여 고분자량을 가지면서 낮은 점성과 유연성이 있는 단량체가 이용되고 있다. UDMA(urethane dimethacrylate)는 hydroxyalkyl methacrylates와 diisocyanates의 반응으로 합성되며⁸⁾, 분자량은 Bis-GMA와 유사하지만 점성이 낮은 특징을 지닌다. 상온에서 Bis-GMA는 약 1,000,000 mPa·s인데 반하여 UDMA는 약 11,000mPa·s의 점도를 갖는다^{9,10)}. 광에 의하여 산화가 잘되는 quinoid기를 만들며 이로 인하여 황색화가 동반된다. Hexaethylene diurethane 기에 의하여 유연성을 가지며 전환율을 증가시키고, 그 결과 인성을 향상시킨다^{11,12)}. UDMA 계통의 복합레진과 Bis-GMA 계통의 복합레진 사이에 포함되는 필러 및 개시제의 종류와 양 그리고 필러 입자의 silanization 정도 등이 일정하지 않으므로 물리적 성질의 차이를 밝히는 것은 어렵다. 실험실 연구에서 단량체를 제외한 모든 구성성분이 일정하면 UDMA계통의 복합레진이 Bis-GMA 계통의 복합레진에

비하여 우수한 기계적 성질을 보이는 것으로 나타났다^{4,5,13)}. 또한 UDMA계통의 복합레진이 Bis-GMA/TEGDMA 혼합체 보다 높은 전환율을 보이며 이 결과 불특정 esterase와 타액내 존재하는 기타 효소는 미반응 또는 pendent MA(methacrylate)를 공격하여 formaldehyde나 methacrylic acid를 용출시킨다¹⁴⁾.

치과용 단량체의 DMA(dimethacrylate)는 반응성이 높은 기능을 갖기 때문에 중합하여 가교도가 높은 3차원의 망상구조를 만든다. 이러한 망상체내에서의 중합은 부위에 따라 서로 다른 속도로 진행되며 중합과정에서 자유기 및 미반응 DMA분자의 확산율은 급속히 감소하여 MA기내 이중결합의 완전한 전환(conversion)을 방해¹⁵⁾하여 MA기의 25-50%는 미반응으로 잔류된다. 이들 미반응 MA기의 10% 정도는 잔류단량체로 존재하게 된다¹⁶⁾. 미반응 단량체 또는 미반응 탄소 이중결합은 복합체의 연화효과(plastic effect)를 나타낸다. 따라서 단량체 시스템이 동일한 복합레진의 물리적 성질은 이와 같은 단량체의 전환율과 연관되어 좌우된다^{17,18)}. 더욱이 잔류 탄소이중결합은 복합체 기질의 파괴반응이 더욱 진행되어 색조안정성 및 마모저항성을 감소시킨다. 높은 전환율 자체가 레진의 연구개발에 최종 목표는 아니지만 미반응 탄소 이중결합은 물리적, 기계적 및 화학적 성질에 손상을 준다⁷⁾. Bis-GMA/TEGDMA 공단량체에서 TEGDMA의 함량증가는 표면경도에는 영향을 주지 않으나 단량체의 전환율을 증가시키며 증가된 취성으로 인하여 파괴되기 쉬워진다¹⁸⁾. MA기간의 거리가 멀리 떨어진 경우, 전환율은 높아지나 단량체가 적고 유연성을 지닌다면 기계적 성질은 개선되지 않는다. 따라서, 기계적 성질의 감소없이 높은 전환율을 지닌 레진의 개발이 중요하다.

수복체의 물리적 강도는 재료의 고유한 물성을 나타내기 보다는 실험조건에 따라 결정되는 값으로서 미세구조, 공정과정, 실험환경 및 파괴기전 등이 함께 고려되어야 할 때 의미가 있으며 임상적 유효성을 가질 수 있다고 Kelly¹⁹⁾는 주장하였다. 고분자 내부 또는 표면에 결함이 있는 경우 기계적 강도보다 훨씬 낮은 응력하에서도 파괴가 일어나며 파괴의 주된 원인은 균열의 성장에 의한 것이다. 균열은 하중의 형태나 환경조건에 따라 초기에는 서서히 성장이 진행되다가 일정 크기에 도달하면, 빠른 속도로 전파되어 파괴가 일어난다^{20,21)}. 이러한 파괴거동은, 응력이 가해져 탄성체의 변형에 의해 저장된 연신 에너지(strain energy)가 표면창출에 소모되는 에너지 보다 크면 균열이 계속 성장하여 파괴가 일어난다는 에너지 수지개념(energy balance approach)과, 균열 주위에 발생하는 응력의 집중정도가 일정 수준에 도달하면 파괴가 필연적이라는 응력집중개념(stress intensity approach)에 의한 파괴 역학적 관점에서 이해되어야 한다. 이들 개념은 파괴 시, 전파되는 균열에 대한 고유저항력 즉, 파괴인성을 전자의 경우 임계 연신 에너지 발

산속도 (critical strain energy release rate, G_{Ic})로, 후자의 경우 임계응력 확대계수 (critical stress intensity factor, K_{Ic})로 정의하였다²⁰⁻²³. 복합레진과 같은 취성재료의 파괴거동에 대한 기본적인 이해는 중요하며 이는 임상적 결과와 연관되어 있다. 파괴인성이 낮은 microfill 형의 복합레진은 파괴인성지수(K_{Ic})가 높은 hybrid 형의 복합레진과 비교하여 변형 파괴 및 국소적 마모저항성이 취약함을 많은 임상연구에서 보여주고 있다²⁴⁻²⁷. 따라서 복합레진과 같이 취성을 갖는 재료의 물리적 성질을 평가하기 위해서는 파괴에 대한 저항능력을 나타내는 파괴인성을 측정하여야 한다.

복합레진 조성의 변화를 고려하면, 기질 단량체 조성의 변화 없이 주로 필러 및 개시제의 개발에 초점을 맞춰 복합레진의 발달이 이루어져 왔다. 최근 치과용 복합레진에 있어서 주된 연구분야인 중합 거동 (polymerization behavior)에 대한 폭 넓은 이해와 접근을 위해서는 유체역학 및 중합 속도를 조절하는 인자에 대한 기초적이고 포괄적인 연구 뿐 아니라 단량체 시스템의 최적화가 필수적으로 선행되어야 한다.

본 연구는 치과용 복합레진에 주로 이용되는 수종의 단량체와 필러를 이용하여 다양한 점도의 unfilled resin 및 복합레진을 제작하고 기질레진의 점도, 조사되는 광도 및 필러의 함량 등이 이들 레진의 물리적 성질에 미치는 영향을 규명하고자 시행하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 연구에 사용한 실험레진은 Table 1의 조성에 따라 기질레진을 만들었으며, 입자크기 평균 $1\mu\text{m}$ 의 silane 처리된 quartz 및 strontium glass filler를 충전제로 사용하여 레진기질과 함께 혼합하여 복합레진을 제조하였다.

2. 실험 방법

1) 기질 레진의 제작

Table 1의 단량체를 이용하여 점도가 각기 다른 3종의 기질레진을 제작하였다. 고점도의 레진은 Bis-GMA:UDMA:TEGDMA를 3:2:1로 혼합하고 중점도의 레진은 각각의 단량체를 동량(1:1:1)으로 혼합하였으며 저점도의 레진은 1:2:3으로 혼합하여 기질레진의 단량체를 제작하였다. 무게비로 단량체는 98.9%, 개시제는 0.7%, 촉진제는 0.35%, 억제제는 0.05%를 혼합하여 3종류의 광중합형 기질 레진을 제작하고 암냉소에 보관 후 사용하였다.

2) 복합레진의 제작

평균 직경 $1\mu\text{m}$ 인 silane 처리된 quartz 및 strontium glass 필러입자를 제작된 3종류의 레진기질에 대하여 각각 무게비 0, 60, 75, 77wt%로 혼합하여 12개 실험소군의 복합레진을 제작하였다. 이들 실험레진 혼합 제조 과정에서

Table 1. The composition of the experimental resin and filler

System	Composition	Content(%)	Manufacturer
Resin matrix	Bis-GMA	98.9	Esschem Inc. PA
	UDMA		Esschem Inc. PA
	TEGDMA		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
	strontium glass filler		

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

UDMA : urethane dimethacrylate

TEGDMA : triethyleneglycol dimethacrylate

CQ : camphoroquinone, initiator

DMAEDA : 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate, accelerator

BHT : butylated hydroxytoluene, inhibitor

함입된 기포를 제거하기 위하여 고열 감압 (50, -25psi) 하였고, 암냉소에 보관하여 각각의 실험에 사용하였다.

3) 실험군의 분류

고·중·저의 3가지 점도로 제작된 3종류의 unfilled resin 기질에 대하여 중합광도를 각각 150, 300, 600 mW/cm²로 중합하여 각각 9개 실험소군의 레진을 제작하여 각각의 파괴인성 및 전환율을 측정하였다. 중합광도의 측정을 위하여 curing radiometer (Model 100, Demetron Research Corp., Danbury, CT, USA)가 이용되었다. 또한 3종류 점도의 unfilled resin에 필러를 각각 무게비 0, 60, 75, 77wt%로 혼합하여 3개 점도의 복합레진당 각각 4종의 필러무게비에 따른 총 12개 실험소군의 복합레진을 제작하였고 중합광도를 600 mW/cm²로 고정하여 각각의 12개 실험소군의 복합레진의 파괴인성 및 전환율 측정에 이용하였다.

4) 파괴인성 실험

미국 재료시험 학회의 시험기준 (ASTM E399)²⁸⁾에 따라 Ferracane 등²⁹⁾의 방법에 의한 Single Edge Notch (SEN)형의 3점 굴곡 시험에 의해 파괴인성을 측정하였다. Notch를 형성하도록 면도날이 부착되어 있고 분리가 가능한 스테인레스 스틸 주형 (25×5×2.5mm)에 실험 레진을 충전하고 광중합기 (Triad II, Dentsply, Milford, DE) 내에서 40초간 광중합한 후 주형을 뒤집어 다시 40초간 광조사하였다. 고, 중, 저의 중합광도, 고, 중, 저점도의 3종류의 기질레진에 무게비로 60, 75, 77%의 필러 함량에 따라 12개 실험소군의 실험소군당 10개의 시편이 포함되도록 총 120개의 시편을 제작하여 37℃ 증류수에서 24시간 보관한 후 시편의 크기를 계측하고 실험에 사용하였다. 3점 굴곡시

험용 jig가 장착된 mechanical testing machine (Instron, Canton, MA)에 시편을 위치시킨 후 분당 하중 속도 0.125mm로 수직하중을 가하여 시편이 파단될 때까지의 최대하중을 측정하였다. 임계응력 확대계수 (K_{1c}), 즉 파괴인성치는 아래의 공식에 의해 계산되었다.

$K_{1c} = f(a/w) \cdot P \cdot L / b \cdot w^{3/2}P$: 파단될 때까지의 최대 하중, 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 검정하여 유의수준 0.05에서 각 실험군 간 비교평가하였다.

5) 전환율 측정

단량체는 적외선 영역의 일정한 파장에서 흡수대를 나타내며, 1609.4cm⁻¹ 근처에서 흡수를 보이는 방향족 벤젠고리(C-C)는 중합 후에도 유지되며 1638.6cm⁻¹ 근처에서 흡수를 보이는 지방족 탄소이중결합(C=C)은 중합 후 분리되어 가교망을 형성한다.

중합되지 않은 unfilled resin 및 복합레진을 FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer, RFX-30 FTIR spectrophotometer, KVB Analect, Irvine, CA, USA)의 KCl window에 얇게 도포하여 흡광도를 측정한 후, 직경 6mm 높이 3mm의 볼드에 실험레진(unfilled 및 복합레진)을 충전하고 중합하여 전환율 시편을 제작한다. 중합된 레진 시편 표면의 산소 억제층을 제거하고 scalpel blade를 이용하여 10~30μm 두께의 작은 조각을 떼어낸 후 KCl window에 위치시키고 50scan으로 peak absorbance 파장의 흡광도를 측정하고 baseline technique을 이용하여 다음 공식에 의해 흡광도를 분석하였다.

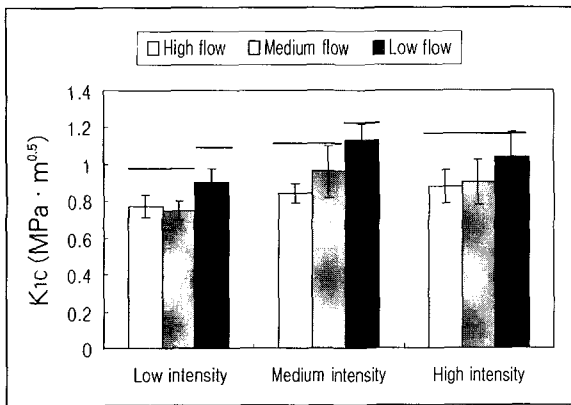


Fig. 1. Fracture toughness of unfilled resins varied with flow of resin matrix.

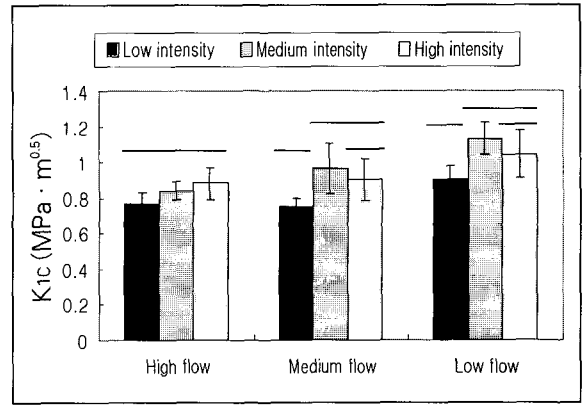


Fig. 2. Fracture toughness of unfilled resins varied with light intensity for polymerization.

Table 2. Fracture toughness of unfilled resins varied with flow of resin matrix and light intensity for polymerization.

Light intensity (mW/cm ²)	K _{1c} (MPa · m ^{0.5})		
	High flow	Medium flow	Low flow
150	0.77±0.06	0.75±0.05	0.90±0.08
300	0.84±0.05	0.96±0.14	1.13±0.09
600	0.88±0.09	0.90±0.12	1.04±0.13

DC (%) = {1 - [Abs(C=C)/Abs(C-C)] polymer / [Abs(C=C)/Abs(C-C)] monomer} 100

DC: degree of conversion, [Abs(C=C)/Abs (C-C)] polymer: 중합후 (지방족 탄소이중결합흡광도 / 방향족 벤젠고리흡광도), [Abs(C=C)/ Abs(C-C)] monomer: 중합전 (지방족 탄소이중결합흡광도 / 방향족벤젠고리흡광도) 이다. 측정된 결과는 ANOVA/Tukey's 검정하여 유의 수준 0.05에서 각각의 실험군간 비교 평가하였다.

Ⅲ. 실험성적

1. 파괴인성측정

1) unfilled resin의 파괴인성

unfilled resin의 점도 및 중합광도에 따라 제작된 9개 실험소군의 SEN 시편의 3점 굴곡실험 결과는 Table 2와 같으며 Fig. 1과 2는 이를 도표로 나타낸 것이다. 모든 중합광도 영역에서 기질레진의 점도를 증가시킬 경우, 파괴인성은 증가하였으며, 특히 150 및 300mW/cm²와 같이 중합광도가 약한 경우 특히 유의할 만한 증가를 보였고(p ≤ 0.05), 고광도에서는 점도에 따른 유의차가 없었다(p ≥ 0.05). 복합레진의 중합을 위한 일반적인 광도(500-600mW/cm²)에서 보다 낮은 중등도의 광도에서 가장 높은 파괴인성을 나타냈다(p ≥ 0.05).

점도가 낮은 unfilled resin의 경우 중합광도에 따라 파괴인성은 증가하였으나 통계학적 유의성은 나타나지 않았다(p ≥ 0.05). 중간 또는 고점도에서는 광도가 300mW/cm² 일 경우 파괴인성의 유의한 증가(p ≤ 0.05)를 보였으나, 고광도에서는 다시 파괴인성이 감소하였다.

2) 복합레진의 파괴인성

3가지 점도의 기질레진과 다양한 필러 함량에 따른 12개의 실험 소군의 복합레진의 파괴인성은 Table 3과 같으며 Fig. 3은 이를 도표로 나타낸 것이다.

모든 점도의 기질레진에서 필러의 함량증가에 따라 파괴

Table 3. Fracture toughness of composite resins varied with flow of resin matrix and filler contents.

Filler volume (%)	K _{1c} (MPa · m ^{0.5})		
	High flow	Medium flow	Low flow
0	0.88±0.09	0.90±0.12	1.04±0.13
60	1.08±0.11	1.16±0.05	1.15±0.06
75	1.33±0.07	1.35±0.09	1.29±0.10
77	1.61±0.11	1.61±0.08	1.57±0.07

인성은 증가하였다. unfilled resin에서는 상기한 바와 같이 기질레진이 저점도, 중점도 및 고점도 순으로 파괴인성이 증가하는 경향을 보였으나 필러 함량이 증가할 때 고점도 복합레진의 파괴인성이 상대적으로 점차 낮아지는 경향을 보였고 특히 75 및 77%의 필러를 포함하는 복합레진은 고점도에서 파괴인성이 가장 낮게 나타났다.

2. 전환율측정

1) Unfilled resin의 전환율

기질레진의 점도 및 중합광도에 따라 제작된 9개 실험 소군의 시편에 대하여 FTIR을 이용하여 얻어진 전환율은 Table 4과 같으며 Fig. 4와 5는 이를 도표로 나타내었다.

전반적으로 전환율 측정값의 표준편차는 상당히 낮았기 때문에 기질레진 점도에 따른 실험군간의 통계학적인 유의차를 보였다(p ≤ 0.05). 모든 중합광도에서 점도가 증가할 때 전환율은 감소하였고 이러한 경향은 광도가 낮을 때 더욱 뚜렷이 나타났다.

모든 점도의 기질레진에서 광도의 증가에 따른 전환율의 증가를 보였으며, 저광도와 중합광도 300mW/cm²에 의한 전환율에는 유의한 차이를 나타냈으나(p < 0.05), 300mW/cm² 이상의 광도에서는 유의한 차이를 보이지 않았다(p ≥ 0.05).

2) 복합레진의 전환율

Table 5는 3가지 점도의 기질레진과 다양한 필러 함량에 따른 12개 실험소군의 복합레진의 전환율을 나타낸 것이며 Fig. 6은 이를 도표로 나타낸 것이다.

모든 점도의 기질레진에서 필러의 함량증가에 따라 전환율은 감소하였다. Unfilled resin 및 복합레진 모두에서 기질레진의 점도가 증가함에 따라 전환율은 통계학적으로 유의한 감소를 보였으며 중점도 및 고점도 기질레진 사이에는 더욱 현저한 차이를 나타내었다.

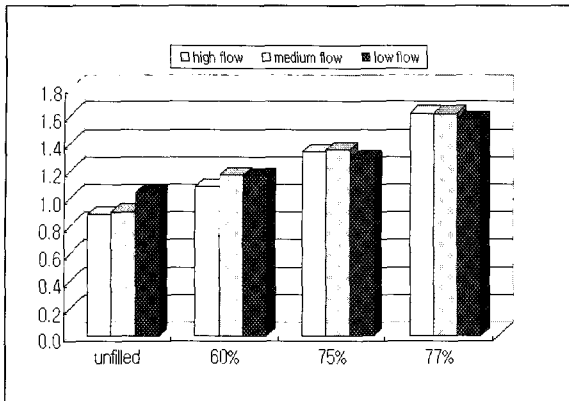


Fig. 3. Fracture toughness of composite resins varied with flow of resin matrix and filler contents

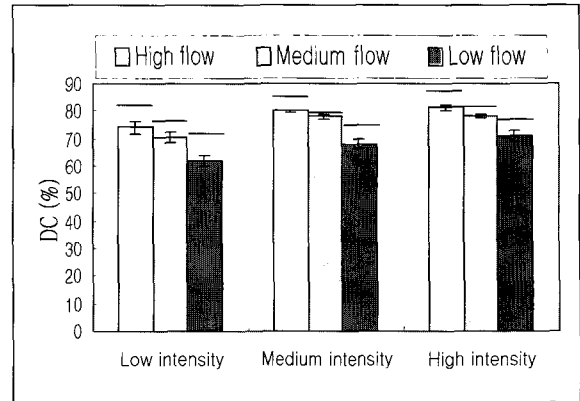


Fig. 4. Degree of conversion of unfilled resins varied with flow of resin.

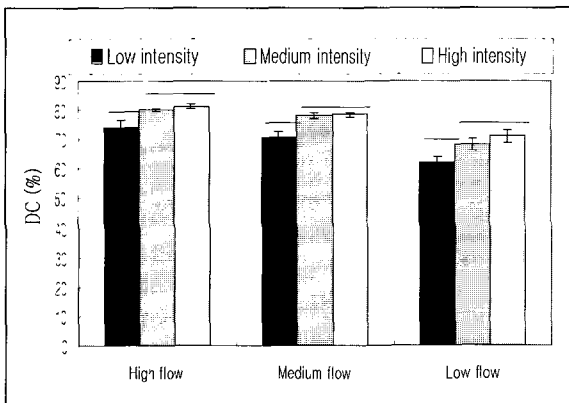


Fig. 5. Degree of conversion of unfilled resins varied with light intensity for polymerization.

Table 4. Degree of conversion of unfilled resins varied with flow of resin matrix and light intensity for polymerization.

Light intensity (mW/cm ²)	DC (%)		
	High flow	Medium flow	Low flow
150	74.1±2.5	70.4±2.2	61.9±2.1
300	79.9±0.5	78.0±1.1	68.1±1.8
600	81.2±0.8	78.4±0.6	71.1±2.2

Table 5. Degree of conversion of composite resins varied with flow of resin matrix and filler contents

Light intensity (mW/cm ²)	DC (%)		
	High flow	Medium flow	Low flow
0	81.2 0.8	78.4 0.6	71.1 2.2
60	75.5 1.3	71.4 1.8	64.1 1.6
75	73.6 1.0	69.4 1.2	60.6 0.7
77	73.3 1.5	67.9 0.6	60.3 0.9

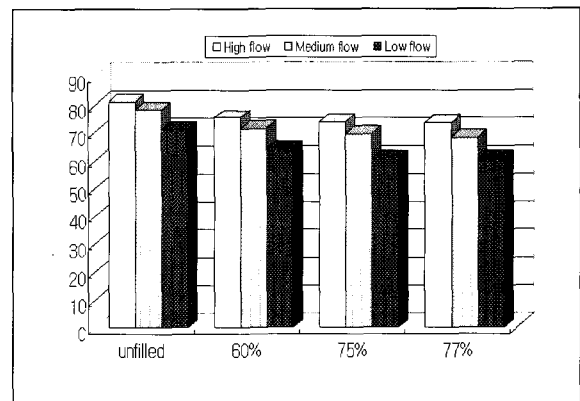


Fig. 6. Degree of conversion of composite resins varied with flow of resin matrix and filler contents.

IV. 총괄 및 고안

복합레진의 물리적 성질은 재료내 존재하는 모든 성분간 상호작용의 결과로 나타나며 모든 조건이 동일할 때 단량체 시스템은 복합레진의 실험실 및 임상적 결과에 영향을 미친다. 전환율이 높고 중합속도가 적거나 없는 단량체의 개발은 복합레진의 임상적 적응증을 넓히고 접착제에 대한 의존도를 줄일 수 있으며 변연누출을 감소시킬 뿐 아니라 복합체의 강도 및 파괴인성을 증가시키고 마모저항성을 개선하여 복합레진 수복물의 수명을 연장시킬 수 있다.⁸⁾

본 연구는 unfilled resin에 있어서 레진의 점도 및 중합광도를 변화시켰고, 복합레진에 있어서 기질레진의 점도 및 필러 함량을 변화시켜 파괴인성과 전환율을 측정하였다. 모든 중합광도 영역에서 기질레진의 점도를 증가시킬 경우, 파괴인성이 증가하였으며, 이는 Bis-GMA/TEGDMA 비율이 증가했기 때문으로 생각할 수 있다. Ferracane³⁰⁾는 레진의 강도는 단량체의 조성에 의해 결정되며, 최소한의 유연성을 지닌 Bis-GMA 분자가 고분자 복합체의 주요 골격을 형성하여 복합레진을 강화시킨다고 주장하였다. 본 실험에서 중합광도가 약한 경우 저점도의 레진이 특히 유의할 만한 증가를 나타내었다($p \leq 0.05$). 또한 점도가 낮은 unfilled resin의 경우 중합광도에 따라 파괴인성은 증가하였으나 통계학적 유의성은 보이지 않았고($p \geq 0.05$), 중간 또는 고점도에서는 중점도의 광도에 의하여 파괴인성의 유의한 증가($p \leq 0.05$)를 보였으며 고광도에서는 다시 파괴인성이 감소하였다. Bis-GMA는 분자량이 크고 점도가 높아 반응성이 저하되기 때문에 저점도에서 중합 광도가 강한 경우 유동성이 급속하게 제한을 받으며 결과적으로 충분한 가교체를 형성하지 못하기 때문으로 보이며³¹⁾ 이러한 결과는 동일한 레진에 대한 전환율 측정실험에 의하여 증명되었다(Table 4). 따라서 Bis-GMA의 함량이 높은 상아질 접착제와 같은 기질 레진의 중합에는 너무 강한 광도는 불필요한 것으로 사료된다.

Asmussen과 Peutzfeldt³²⁾는 실험 레진의 물리적 성질에 단량체의 조성이 미치는 영향에 관한 연구에서 Bis-GMA 및 TEGDMA를 UDMA로 대체하였을 때 인장 및 굴곡강도가 증가되었고, Bis-GMA를 TEGDMA로 대체하였을 때 인장강도는 증가한 반면 굴곡강도는 감소하였으며 Bis-GMA/TEGDMA의 비율에 따라 최대의 탄성계수를 부여할 수 있다고 보고하였다. 그러나, Tarumi 등³³⁾은 Bis-GMA/TEGDMA계 레진에서 TEGDMA의 증가는 광중합 후 발생하는 중합(post-irradiation polymerization)을 감소시킨다고 주장하는 바, 단량체 비율의 최적화는 레진의 연구에 있어서 매우 어려운 과제라 할 수 있다.

Braem 등³⁴⁾은 복합레진에서 필러의 함량증가에 따라 탄성계수, 굴곡강도 및 표면경도를 포함하는 대부분의 물리적

성질이 향상되었음을 보고하였다. 본 실험에서는 3가지 점도의 기질레진과 다양한 필러 함량에 따른 복합레진의 파괴인성을 측정하여, 모든 점도의 기질레진에 있어서 필러의 무게비를 증가시킬 때 파괴인성은 유의하게 증가함을 확인하였다. 복합레진에서 균열의 진행은 일반적으로 복합체의 기질을 통해 일어난다^{29,35)}. 충전제 함량 및 기질계면과의 결합력의 증가는 기질을 강화시키며 파괴인성을 증가시키는 주된 방법으로서, 레진 내에 발생된 균열의 경로를 굴곡시켜 새로운 표면을 형성하는데 소모되는 파괴에너지를 양을 증가시킨다^{36,37)}.

Young과 Beaumont³⁸⁾는 silica 입자를 이용한 에폭시 레진의 강인화 기전에 대하여 균열의 진행이 결정입자 사이에서 일시적으로 억제되는 crack pinning 현상이라고 설명하였고, Kim 등³⁶⁾은 치과용 복합레진의 파괴기전을 crack pinning 뿐 아니라 미세균열의 융합이나 분지 또는 굴절에 의한 표면적의 증가에 의하여 이루어진다고 설명하였다. 필러를 넣지 않았을 경우, 저점도, 중점도 및 고점도 순으로 파괴인성이 증가하는 경향을 나타내었으나 필러 함량이 증가할 때 고점도 복합레진의 파괴인성이 상대적으로 점차 낮아지는 경향을 보였고 특히 75 및 77%의 필러를 포함하는 복합레진은 고점도에서 파괴인성이 가장 낮게 나타났다. 따라서 필러를 넣지 않거나 microfills 또는 flowable resin과 같이 소량 넣었을 때는 Bis-GMA의 함량이 높은 고점도 복합레진의 파괴인성이 높았지만 hybrid 또는 compact filled resin과 같이 고함량의 필러를 포함하는 경우 오히려 점도가 낮은 복합레진의 파괴인성이 약간 높게 나타났다. 이러한 원인은 두 가지로 생각할 수 있는데 첫째, 점도 증가에 따른 전환율의 감소이고, 둘째는 고점도에서 필러가 기질레진과 혼합될 수 있는 습윤능력(wettability)이 저하되기 때문으로 추론할 수 있다.

서로 다른 단량체가 복합체로 전환되어 3차원의 가교를 형성하여 고분자를 형성하는 것을 공중합이라 하며, 단량체간의 화학적인 반응의 결과로서 필러 입자 주위에 견고하고 치밀한 가교복합체를 형성하여 복합레진의 경화가 일어난다. 치과에서 이용하는 대부분의 단량체는 말단의 DMA내에 2개의 기능기를 가지고 있지만 이들이 반응에 참여하는 정도는 단량체의 반응성 및 유동성에 의하여 결정되며 상용되는 복합레진에서 약 55~75%에 불과하다^{11,17,39)}. 이러한 반응의 정도를 전환율이라 하며 이는 복합레진 수복물의 물리적 기계적 성질을 좌우하는데 매우 중요하다. 전환율은 포함되는 중합촉진제 또는 억제제^{40,41)}, 필러의 조성⁴²⁾, 복합레진의 색조 뿐 아니라 단량체의 화학적 구조^{17,43)} 및 반응을 촉진하는 화학적/광 에너지⁴⁴⁾ 등과 같은 요소들에 의하여 영향을 받는다. 본 실험의 기질레진에 대한 전환율 측정실험에서 모든 중합광도에서 점도가 증가할 때 전환율은 감소하였고 이러한 경향은 광도가 낮을 때 더욱 뚜렷이 나타났

다. Bis-GMA 함량의 증가에 따른 점도의 증가는 반응성을 저하시켜 방향족 탄소이중결합의 전환을 방해하기 때문으로 보인다. 모든 점도의 기질레진에서 광도의 증가에 따른 전환율의 증가를 보였으며, 중합광도 150mW/cm² 과 300mW/cm²에 의한 전환율에는 유의한 차이를 나타냈으나(p<0.05), 300mW/cm²과 600mW/cm²이상의 중합광도 간에는 유의한 차이를 보이지 않았다(p>0.05). 다시 말해 어느 정도 이상의 광조사가 이루어질 때 기질레진의 점도는 전환율에 대하여 큰 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. Lovell 등⁴⁵⁾은 다양한 조성의 단량체에서 중합의 속도는 광도에 비례하지만 점도가 중합속도, 반응개시, 확산 및 중합의 정지에 중요한 역할을 하며 Bis-GMA/TEGDMA계 레진에서 중합기전과 역학(kinetic)은 주로 Bis-GMA portion에 의하여 조절된다고 보고하였다.

최근 복합레진에 관한 연구에 있어서 가장 주목하고 있는 분야는 중합수축에 관한 것이다. 중합수축은 복합레진 수복에 있어서 실패의 가장 큰 원인으로 인정되고 이를 조절 또는 감소시키기 위한 여러 방법이 제시되고 있다^{46,47)}. 그 중 하나의 방법은 중합광도를 통하여 중합의 속도를 조절함으로써 발생하는 중합수축 및 그에 따른 응력을 감소시키는 것이다^{31,48,49)}. Silikas와 Watts⁵⁰⁾는 다양한 광도 및 조사시간에 따른 전환율과 수축율을 측정된 실험에서 전환율은 중합수축과 밀접한 상관관계를 가지며 약한 광도는 중합반응 및 수축응력의 발생을 지연시킨다고 보고하였다.

본 실험에서 중합수축에 대한 실험은 이루어지지 않았으나, 각 점도의 기질레진에 대하여 중등도 이상의 광도는 전환율을 증가시키지 못하였고 일부 실험 레진에서 파괴인성은 오히려 감소하였다. 이러한 이유에 대하여 전술한 바와 같이, 고광도에 의한 급속한 중합의 유도가 불완전한 가교체를 형성했을 뿐 아니라 상당한 중합수축을 유발하여 내부 응력을 발생시킨 것이 그 원인으로 저자는 생각한다.

본 실험의 모든 점도의 기질레진에서 필러의 함량증가에 따라 전환율은 감소하였다. 과거 복합레진의 필러함량과 전환율간의 관계에 대한 많은 논란이 있었으나 최근의 연구들은 본 연구와 유사한 결과를 보고하고 있다^{37,39,51,52)}. unfilled resin 및 복합레진 모두에서 기질레진의 점도가 증가함에 따라 전환율은 통계학적으로 유의한 감소를 보였으며 중점도 및 고점도 기질레진 사이에는 더욱 현저한 차이를 나타내었다. Ferracane과 Berge³⁷⁾는 단량체의 높은 전환율을 지닌 복합레진에서 높은 파괴인성을 나타낸다고 보고하였다. 이는 본 실험의 결과와 일치하며, 반응정도가 높고 고가교된 복합체를 통하여 균열이 진행될 때 보다 많은 에너지가 요구되기 때문으로 여겨진다. 본 실험에서 각 점도의 기질레진에 대한 복합레진의 필러 함량증가에 따라 전환율은 고점도에서 5.8%, 중점도에서 4.9%, 저점도에서 2.9% 감소하였지만, 파괴인성은 고점도에서 36.4%, 중점

도에서 38.7%, 저점도에서 49.2% 증가하였다. 이러한 결과는 파괴인성에 있어서 전환율보다는 필러의 함량이 보다 결정적인 역할을 하는 것으로 인정된다.

선학들의 연구^{17,18)}에서 Bis-GMA의 함량증가에 따른 전환율의 감소에도 불구하고 물리적 강도 및 표면경도의 감소는 없었다. 이는 유연한 TEGDMA가 강성을 갖는 Bis-GMA로 대체되기 때문이다. 따라서 강도, 경도 및 일부의 물리적 성질은 전환율 뿐 아니라 단위 단량체의 본래성질에 의하여 영향을 받음을 알 수 있다. 상기한 바와 같이 복합레진 수복에 있어서 문제가 되는 중합수축은 단량체의 분자량과 기능성(functionality)에 의하여 결정되며, 동일한 분자량의 단량체에서 기능성이 증가할 때 중합수축이 증가하고 동일한 기능성을 갖는 단량체는 분자량이 감소할 때 중합수축이 증가한다.

따라서 Bis-GMA의 TEGDMA에 의한 희석은 중합수축을 증가시킨다. Asmussen⁵³⁾은 Bis-GMA의 함량이 높으면 중합의 정도는 감소하고 이에 따라 구강환경에서 연화(softening)될 가능성이 높기 때문에 표면변색의 가능성이 크지만 microfills와 같이 Bis-GMA 함량이 적은 복합레진은 음식물에 의한 생리적 마모에 대한 저항성이 높다고 하였고, Ferracane 등⁵⁴⁾은 이러한 결과를 실험적으로 증명하였다. 또한, Bis-GMA/TEGDMA의 비율이 약간 감소하는 경우 탄성계수는 증가하여 최대값을 갖지만, 비율이 크게 감소하는 경우 탄성계수는 감소한다^{32,55)}.

많은 연구에서 UDMA는 분자의 유연성으로 인하여 Bis-GMA/TEGDMA계통의 레진 보다 높은 전환율을 보이며 urethane linkage가 공중합체내 수소결합을 형성하여 인장강도를 증가시킨다. 본 연구에서는 UDMA의 상대적인 함량을 일정하게 유지하였기 때문에 이러한 물성의 변화를 확인할 수 없었으나 향후 이에 대한 지속적인 연구가 필요함을 지적한다.

수복체의 사용목적에 따라 복합레진은 서로 다른 기계적 성질이 요구된다. 예를 들어, 강한 응력이 전달되고 마모에 대한 저항이 요구되는 부위에는 탄성계수가 높고 강해야 하지만, 중합 시 발생하는 중합수축에 따른 응력이 큰 경우에는 강도보다는 유연성(flexibility)이 더 중요하며, 복잡한 응력이 가해지는 구강에 내구성을 고려한다면 인성이 가장 결정적인 고려사항이 되어야 한다. 적절한 필러의 선택과 함께 레진기질을 이루고 있는 단량체의 선택과 상대적인 함량은 복합레진의 사용 목적에 따라 고안되고 결정되어야 함을 본 논문은 시사한다.

V. 결 론

본 연구는 치과용 복합레진의 단량체 시스템의 최적화를 위하여 주로 이용되는 단량체 Bis-GMA, TEGDMA 및

UDMA를 이용하여 점도가 다른 3종의 unfilled resin을 제작하고 이에 중합광도를 달리하여 전환율 및 파괴인성을 측정하였다. 또한 이들 3종의 기질레진에 대하여 필러 함량을 각각 60, 75, 및 77wt%를 갖는 복합레진을 제작하고 전환율 및 파괴인성을 측정함으로써 기질레진의 점도, 조사되는 중합광도 및 필러의 함량 등이 이들 레진의 물리적 성질에 미치는 영향에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bis-GMA의 함량이 적고 유동성이 높은 unfilled resin의 중합 시 단량체의 전환율이 높게 나타났다.
2. Unfilled resin의 중합광도 증가에 따라 단량체의 전환율은 증가하였으나, 중등도 이상의 광도에서는 통계학적으로 유의한 차이가 없었다.
3. Bis-GMA의 함량이 높고 유동성이 낮은 unfilled resin의 파괴인성이 높게 나타났다.
4. 고광도에 의한 중합은 unfilled resin의 파괴인성을 증가시키지 못하였다.
5. 복합레진에 있어서 필러의 함량증가에 따라 전환율은 감소되었고, 파괴인성은 통계학적으로 유의한 증가를 보였다.
6. 복합레진에 있어서 기질레진의 점도는 파괴인성에 영향을 미치지 못하며, 점도가 증가될 경우, 파괴인성은 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. Full CA, and Hollander WR. The composite resin restoration. A literature review part III. What the future holds. *J Dent Child*, 60: 53-58, 1993.
2. Ferracane JL. Using posterior composites appropriately. *J Am Dent Asso*, 123: 53-58, 1992.
3. Phillips RW. *Skinner's science of dental materials*, 7th edition. Philadelphia, PA: WB Saunders Co., 1973.
4. Asmussen E, and Peutzfeldt A. Mechanical properties of heat-treated restorative resin for use in the inlay/onlay technique. *Scand J Dent Res*, 98: 564-567, 1990.
5. Peutzfeldt A, and Asmussen E. Influence of aldehydes on selected mechanical properties of resin composites. *J Dent Res*, 71: 1522-1524, 1992.
6. Peutzfeldt A, and Asmussen E. In vitro wear, hardness and conversion of diacetyl-containing and propanal-containing resin materials. *Dent Mater*, 12: 103-108, 1996.
7. Ruyter IE. Monomer systems and polymerization. In posterior composites resin dental restorative materials. Vanherle & Smith eds. Pp 109-135 Utrecht, The Netherlands. P Szulo Publishing. 1985.
8. Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci*, 105: 97-116, 1997.
9. Kaye GWC, and Laby TH. *Tables of physical and chemical constants and some mathematical functions*. 12th edition. London: Longmans, Green & Co., 1959: 37.
10. Asmussen E. Penetration of restorative resins into acid etched enamel (1). *Acta Odontol Scand*, 35: 175-182, 1977.
11. Ruyter IE, and Øysæd H. Composites for use in posterior teeth: Composition and conversion. *J Biomed Mater Res*, 21: 11-23, 1987.
12. Glenn JF. Composition and properties of unfilled and composite resin restorative materials. In: Smith DC, Williams DF (eds): *Biocompatibility of dental materials*, vol. III. Boca Raton, FL: CRC Press Inc., 98-130.
13. Indrani DJ, Cook WD, Televantos F, Tyas MJ, and Harcourt JK. Fracture toughness of water- aged resin composite restorative materials. *Dent Mater*, 11: 201-207, 1995.
14. Olea N, Pulgar R, Perez P, Pea-Serrano F, Rivas A, Novillo-Fertrell A, Pedraza V, Soto A, and Sonnenschein C. Estrogenicity of resin-based composites and sealants used in dentistry. *Environ Health Perspect*, 104: 298-305, 1996.
15. Ruyter IE, and Svendsen SA. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand*, 36: 75-82, 1978.
16. Ferracane JL. Elution of leachable components from composites. *J Oral Rehabil*, 21: 441-452, 1994.
17. 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.
18. Asmussen E. Restorative resins: hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scand J Dent Res*, 90: 484-489, 1982.
19. Kelly JR. Perspectives on strength. *Dent Mater*, 11: 103-110, 1995.
20. Beaumont PWR, and Young RJ. Slow crack growth in acrylic bone cement. *J Biomed Mater Res*, 9: 423-439, 1975.
21. Mecholsky JJ. Fracture mechanics principles. *Dent Mater*, 11: 111-112, 1995.
22. Griffith AA. The phenomena of rupture and flow in solids. *Phil Trans Series A*, 221: 163-198, 1920.
23. Hertzberg RW. *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*. New York: John Wiley and Sons, 274-283, 1989.
24. Tyas MJ. Correlation between fracture properties and clinical performance of composite resins in class IV cavities. *Aust Dent J*, 35(1): 46-49, 1990.
25. Mazer RB, Leinfelder KF, and Russell CM. Degradation of microfilled posterior composite. *Dent Mater*, 8(3): 185-189, 1992.
26. Knibbs PJ, and Smart ER. The clinical performance of a posterior composite resin restorative material. *J Oral Rehabil*, 19(3): 231-237, 1992.
27. Stangel I, and Barolet RY. Clinical evaluation of two posterior composite resins. *J Oral Rehabil*, 17(3): 257-268, 1990.
28. 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.
29. Ferracane JL, Antonio RC, and Matsumoto H. Variables affecting the fracture toughness of dental composites. *J Dent Res*, 66(6): 1140-45, 1987.
30. Ferracane JL. In vitro evaluation of composite resins. Structure-property relationships. *Trans Acad Dent Mater*, 2:6-35, 1989.

31. Feilzer AJ, Dooren LH, De Gee AJ, and Davidson CL. Influence of light intensity on polymerization shrinkage and integrity of restoration-cavity interface. *Eur J Oral Sci*, 103: 322-326, 1995.
32. Asmussen E. and Peutzfeldt A. Influence of UEDMA, Bis-GMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater*, 14(1): 51-6 1998.
33. Tarumi H, Imazato S, Ehara A, Kato S, Ebi N, and Ebisu S. Post-irradiation polymerization of composites containing Bis-GMA and TEGDMA. *Dent Mater*, 15(4): 238-242, 1999.
34. 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.
35. Lloyd CH, and Mitchell L : The fracture toughness of tooth coloured restorative materials. *J Oral Rehabil*, 11: 257-272, 1984.
36. Kim KH, Park JH, Imai Y, and Kishi T. Microfracture mechanisms of dental resin composites containing spherically-shaped filler particles. *J Dent Res*, 73(2): 499-504, 1994.
37. Ferracane JL, and Berge HX. Fracture toughness of experimental dental composites aged in ethanol. *J Dent Res*, 74(7): 1418-1423, 1995.
38. Young RJ, and Beaumont PWR. 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.
39. Eliades GC, Vougiouklakis GJ, and Caputo AA. Degree of double bond conversion in light-cured composites. *Dent Mater*, 3: 19-25, 1987.
40. 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.
41. Yoshida K, and Greener EH. Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin. *J Dent*, 22(5): 296-299, 1994.
42. Kawaguchi M, Fukushima T, and Miyazaki K. The relationship between cure depth and transmission coefficient of visible-light-activated resin composites. *J Dent Res*, 73(2): 516-521, 1994.
43. Beatty MW, Swartz ML, Moore BK, Phillips RW, and Roberts TA. Effect of crosslinking agent content, monomer functionality, and repeat unit chemistry on properties of unfilled resins. *J Biomed Mater Res*, 27(3): 403-413, 1993.
44. Rueggeberg FA, and Jordan DM. Effect of light- tip distance on polymerization of resin composite. *Int J Prosthodont*, 6(4): 364-367, 1993.
45. Lovell LG, Newman SM, and Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res*, 78(8): 1469-1476, 1999.
46. Davidson CL, and Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *J Dent*, 25(6): 435-440, 1997.
47. Choi KK, Condon JR, and Ferracane JL. The effects of adhesive thickness on polymerization contraction stress of composite. *J Dent Res*, 79(3): 812-817, 2000.
48. Davidson-Kaban SS, Davidson CL, Feilzer AJ, De Gee AJ, and Erdilek N. The effect of curing light variations of bulk curing and wall-to-wall quality of two types and various shades of resin composites. *Dent Mater*, 13: 344-352, 1997.
49. Sakaguchi RL, and Berge HX. Reduced light energy density decreased post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. *J Dent*, 26: 695-700, 1998.
50. Silikas N, and Watts DC. Rheology of urethane dimethacrylate and diluent formulations. *Dent Mater*, 15(4): 257-261, 1999.
51. Germain H ST, ML Swartz, RW Phillips, BK Moore, and TA Roberts. Properties of microfilled composite resins as influenced by filler content. *J Dent Res*, 64: 155-160, 1985.
52. Ferracane JL, Condon JR, and Suh B. Effect of filler on degree of conversion(DC) of resins. *J Dent Res* (abstract), 71: 598, 1992.
53. Asmussen E. Clinical relevance of physical, chemical, and bonding properties of composite resins. *Oper Dent*, 10: 61-73, 1985.
54. Ferracane JL, Mitchem JC, Condon JR, and Todd R. Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure. *J Dent Res* 76(8): 1508-1516.
55. Jones DW, and Rizkalla AS. Characterization of experimental composite biomaterials. *J Biomed Mater Res*, 33: 89-100, 1996.