

# 필러를 배합한 메타크릴레이트 중합체의 물성에 관한 비교 연구

경희대학교 치과대학 치과보철학교실

박동원 · 최부병 · 권금록

## I. 서 론

인류의 심미성 추구의 역사는 오랜 세월을 거슬러 올라간다. 과거 40년간 치아의 심미성을 향상시키기 위한 기술적 노력이 치의학 분야에서 끊임없이 이루어져왔으며, 심미성을 가지면서도 내구성이 있는 재료의 개발은 치과진료와 공중구강보건에 매우 큰 의미를 지닌다. 옛부터 이러한 요구를 충족시키기 위한 재료가 임상에서 사용되어왔으며, 도재, 실리케이트 시멘트, 아크릴릭 레진, 콤포지트 레진의 순으로 치의학 분야에 등장하게 되었다.

1878년 영국의 Thomas Fletcher<sup>1)</sup>에 의해 최초의 자연치 색상의 충전재인 실리케이트 시멘트가 소개되어, 1900년도 초기에 전치부 수복재로 널리 사용되었다. 그러나 실리케이트 시멘트는 내용물 중 약 35%~50%의 인산함유로 인해 치수자극의 문제가 있었고 구강 내에서의 용해성에 의해 오늘날에는 사용되지 않고 있다.

1940년대에, 메틸 메타크릴레이트 레진을 이용한 치아수복이 실리케이트 시멘트를 이용한 수복방법에 비해서 우수한 임상적 결과를 보인다는 연구가 보고되었고, 1953년 Coy<sup>2)</sup>에 의해 메틸 메타크릴레이트 레진을 이용하여 치아를 직접 수복하는 방법이 소개되었다.

이 충전재는 자연치아와 색상 조화가 잘되고, 표면을 매끄럽게 마무리 할 수 있어 심미 충전재로 장점을 가지나, 중합시의 수축이 크고(7%) 열팽창계수가 자연치아와 상당한 차이를 지니며, 이로 인한 미세

누출과 물을 흡수하기 때문에 쉽게 변색되는 문제점이 있었다.

이러한 많은 문제점 중에서 미세 누출을 방지하기 위하여 중합으로 인한 수축을 줄이고 충전재의 열팽창계수를 자연치아와 유사하게 만들어 주는 연구가 진행되었다.<sup>2-4)</sup>

이러한 노력으로 1953년 Paffenbarger 등<sup>3)</sup>은 필러를 첨가함으로써 레진충전재의 열팽창계수와 경화수축을 감소시키는 효과를 얻을 수 있다고 하였고, Bowen<sup>4)</sup>은 필러를 첨가하면 중합수축량이 6~8%에서 2.7%로 감소한다고 보고 하였다. 또한 다른 종류의 레진 단량체를 구하기 위한 노력이 계속되어 에폭시 레진이 연구되기 시작하였다.

에폭시 레진은 상온에서 경화시킬 수 있고 화학적 내성이 크면서도 수축량이 적으며 용해도가 낮고 고체 표면에 대한 접착력이 강하기 때문에, 에폭시 레진을 수복재로 사용하고자 하는 연구가 이루어지게 되었다.

이에 Bowen<sup>5)</sup>은 에폭시 레진을 수복재로 이용하고자 하였고, Malpuarti 등<sup>6)</sup>은 에폭시 레진에 탄소섬유를 혼합하여 사용하였으며, Newman<sup>7)</sup>은 교정용 레진으로 에폭시레진을 이용하고자 하였다. 그러나 에폭시레진은 열경화시켰을 때는 우수한 성질을 보이지만 구강내 온도에서 중합시켰을 때는 경화속도가 느려 불완전한 중합에 의한 문제를 일으킬 수 있기 때문에 점차 사용이 감소하게되었다.<sup>8)</sup> 따라서 실온에서 충분한 중합을 일으키는 메틸 메타크릴레이트 단량체를 내산성이 강한 에폭시레진과 결합시키기

위한 연구가 진행되었다.<sup>9-10)</sup>

이러한 합성은 1957년 Bowen<sup>9)</sup>에 의해서 이루어졌으며, 1963년에는 새로운 합성방법이 소개되었는데,<sup>4)</sup> bis(4-hydroxyphenyl)dimethylmethane과 glycidyl methacrylate를 합성시켜 2,2-bis(p-4(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenylene) propane을 얻었으며, 이것이 최근까지 개선 발전되어 사용되고 있는 bis-GMA이다.<sup>3-13)</sup>

지난 40년간 심미성 수복레진은 고분자화학이 발달함에 따라, 메타크릴레이트 기를 가지는 물질을 기초로 하여 개선 발전 되었으며, 대표적인 메틸 메타크릴레이트 물질로 methyl methacrylate (MMA), hydroxyethylmethacrylate (HEMA), triethyleneglycol dimethacrylate (TEG-DMA), bis-phenol-A glycidyl methacrylate (bis-GMA), glycidyl methacrylate (GMA) 등이 사용되고 있다.

이와 같은 물질들은 종류에 따라 각기 다른 성질이 나타나게 되며, 중합체의 성격 역시 다를 것으로 추정된다. 이와 같이 중합체의 특성을 확인함으로써 향후 심미성을 지니는 수복용레진의 제조시 최종 산물의 특성을 변화시킬 수 있는 중요한 기초 자료를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구의 목적은 의치상용 레진, 상아질 접착제, 희석제, 복합레진 등으로 사용되는 수종의 메타크릴레이트에 대한 혼합 가능한 최대 필러함량을 구하고, 이들을 아민과 benzoyl peroxide로 화학중합 시킨 후<sup>14)</sup> 인장강도를 구하고 범랑질에 대한 결합강도를 비교함으로써, 메타크릴레이트의 종류에 따른 물성을 연구하는 것이다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험재료

MMA, HEMA, TEG-DMA, bis-GMA, GMA를 비롯한 모든 재료는 Table I에 요약된 바와 같이 Aldrich사와 Polyscience사의 시약을 사용하였다.

필러는 실란처리된 25 micron silica를 사용하였으며, 화학중합을 시키기 위해서 필요한 반응개시제와 촉매로는 각각 tertiary amine과 benzoyl peroxide(BPO)를 무게비 2%로 혼합하였다.

### 2. 실험방법

#### ① 최대 필러함량

각각의 메타크릴레이트에 필러를 최대로 혼합하여 복합레진을 제조하였다. 필러를 최대로 혼합한 레진 조건은 500그램의 하중에 의해서 형태가 변형되지 않는 것이었으며, 혼합시의 온도는 실온으로 하였다. 이 재료의 무게를 계량한 후 600℃의 전기로에서 1시간을 소환하여 잔류되는 실리카의 무게를 필러함량으로 구하여 비교하였다.

#### ② 인장강도

미국치과의사협회규격에 준하여 내경 6mm 깊이 3mm의 몰드에 레진을 채운 뒤, 상하면을 셀로판지로 덮고 유리판으로 눌러 평행면이 되도록 하였다. 레진이 경화된 뒤 몰드로부터 제거하여 원판형 시편을 얻었다. 경화된 시편을 37±1℃ 수조내에 24시간 동안 침적시킨 후 강도시험기 (Instron 4467, USA)

Table I. Methacrylate monomers used in this study

Groups	Abbreviation	Reagent Name	Company
1	MMA	Methyl Methacrylate	Aldrich Co., USA.
2	HEMA	Hydroxy Ethyl Methacrylate	Aldrich Co., USA.
3	TEG-DMA	Tri-Ethylene Glycol Dimethacrylate	Aldrich Co., USA.
4	bis-GMA	Bis-Phenol A Glycidyl Methacrylate	Polyscience Co., USA
5	GMA	Glycidyl Methacrylate	Aldrich Co., USA.

에서 분당 하중속도 1mm로 압축하중을 가하여 시편의 파괴가 일어나는 가장 높은 하중값을 계측한 후 다음 환산공식에 의거하여 간접인장강도를 구하였다.

$$\text{Diametral Tensile Strength} = \frac{2P}{\pi LD}$$

P=Peak load

L=Length

D=Diameter

군당 10개의 시편을 마련하여 실험하였고, 10개의 평균을 각 실험군의 인장강도로 하였으며, 메타크릴레이트의 종류에 따른 인장강도의 유의성은 ANOVA test로 분석하였다.

### ③ 결합강도

소의 하악 중절치를 치관부만 절단하여 직경 2.5cm 높이 2cm의 에폭시레진블럭내에 포매하고, 경조직연마기(Metaserv, Buehler Co., England)에서 600번 사포에 주수하에 연마하여 법랑질의 평활면을 얻었다.

법랑질면을 37% 인산수용액으로 1분간 산부식한 후 수세 및 건조하고, 내경 3mm 두께 1mm의 금속링을 부착하였다. 금속링내에 복합레진을 주입한 뒤 상면을 셀로판지로 덮고 유리판으로 눌러 평활해지도록 한 후 1분간 광조사하여 레진을 법랑질에 결합시켰다.

결합된 시편은 24시간동안 37±1℃ 수조내에 침적시켜 두었고, 침적후 꺼내어 전단결합강도를 측정하였다. 전단결합강도의 측정은 강도시험기에서 접착면에 일치하는 평면을 따라 600kg까지 하중을 분당 1mm의 속도로 가하였을 때 기록기에서 나타나는 최대하중을 결합강도로 측정하였다. 다음 공식에 의해 각 시편의 전단결합강도를 측정한 후 군당 10개의 데이터를 평균하여 실험군의 결합강도로 하였다.

$$\text{Shear Bond Strength} = \frac{P}{\pi r^2}$$

P=Peak load

r=Radius

메타크릴레이트 종류에 따른 결합강도의 차이의 유의성 여부는 ANOVA test로 분석하였다.

모든 실험군당 시편의 수는 10개였고, 10개 시편의 평균을 그 실험군의 측정치로 하였다.

## Ⅲ. 실험성적

### ① 최대 필러함량

최대 필러배합량은 MMA가 75.5%, HEMA가 69.5%, TEG-DMA가 68.6%, bis-GMA가 53.4%, GMA가 75.1%였다. Table II에 요약된 바와 같이 메타크릴레이트의 최대 필러함량은 bis-GMA가 필러함량이 적었으며, HEMA와 TEG-DMA 및 HEMA가 다음이고, MMA와 GMA에 가장 많았다.

Table II. Maximum filler contents (Wt.%)

Groups	Methacrylates	Mean	Standard Deviation	Coefficient of Variance	Duncan's Group
1	MMA	75.5	0.63	0.83	c
2	HEMA	69.5	0.37	0.53	b
3	TEG-DMA	68.6	1.76	2.56	b
4	bis-GMA	53.4	3.72	6.97	a
5	GMA	75.1	0.97	1.29	c

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

Fig. 1은 각 메타크릴레이트 간의 최대 필러함량을 그래프로 비교한 것으로서 bis-GMA에는 필러의 함량이 가장 적었으며, 따라서 희석제를 사용하여야 함이 나타나 있다.

### ② 인장강도

메타크릴레이트의 종류에 따른 인장강도는 MMA가 141.3MPa로 가장 낮은 값을, HEMA가 226.9MPa로 가장 높은 값을 나타내었고, TEG-DMA는 157.4MPa를 보였다. bis-GMA는 161.4MPa를 나타내었고, GMA는 154.3MPa를 보였다.

Table III에는 이와 같은 결과를 요약하였고, 이를

Fig. 2에서 비교하였다. 다른 종류의 메타크릴레이트에 비해서 HEMA가 현저히 높은 인장강도를 보였다 ( $p < 0.05$ ).

### ③ 결합강도

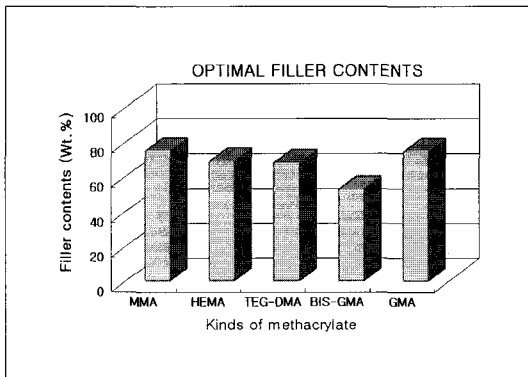
결합강도는 MMA가 15.3MPa를 보였고, HEMA가 12.2MPa를 나타내었다. TEG-DMA는 11.7MPa를 보였고, bis-GMA는 13.3MPa를 보였으며, GMA는 10.1MPa의 가장 낮은 전단결합강도를 보였다.

Table IV은 이와 같은 결과를 요약하였고, Fig. 3에서 그래프로 비교하였는데, 실험군간의 유의차는 인정되지 않았다.

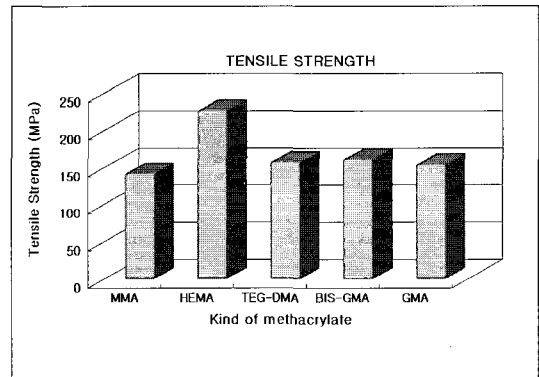
**Table III.** Diametral tensile strength (MPa)

Groups	Methacrylates	Mean	Standard Deviation	Coefficient of Variance	Duncan's Group
1	MMA	141.3	17.2	12.2	a
2	HEMA	226.9	9.1	4.0	b
3	TEG-DMA	157.4	11.5	7.3	a
4	bis-GMA	161.4	47.3	29.3	a
5	GMA	154.3	22.4	14.5	a

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



**Fig. 1.** Comparison of maximum filler contents for five methacrylates. GMA and MMA showed higher filler fractions.

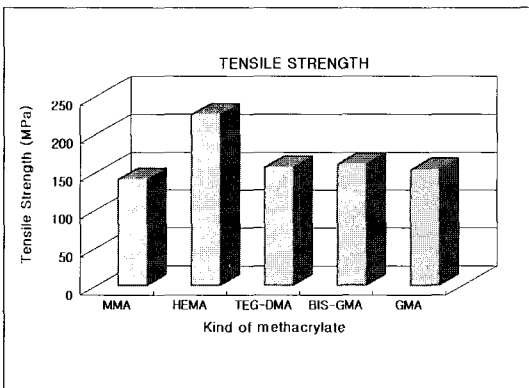


**Fig. 2.** Comparison of tensile strength. HEMA showed the highest value.

**Table IV.** Diametral tensile strength (MPa)

Groups	Methacrylates	Mean	Standard Deviation	Coefficient of Variance	Duncan's Group
1	MMA	15.3	5.37	35.1	a
2	HEMA	12.2	4.59	37.8	a
3	TEG-DMA	11.7	1.31	11.2	a
4	bis-GMA	13.3	5.44	40.8	a
5	GMA	10.1	2.03	20.1	a

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



**Fig. 3.** Comparison of bond strength. MMA showed the highest value, however, there was no statistical significance.

#### IV. 총괄 및 고안

고분자화학의 발달에 따라, 최근에는 여러 가지 합성고분자가 치과재료로서 이용되고 있다. 실온에서 고무상의 탄성을 보이는 인상재를 시작으로, 유리전이온도가 높고 실온에서는 글래스 상태를 보이는 의치상용 재료와 인공치아 재료 등 이용범위도 다양화되고 있다.

이 연구에서는 메타크릴레이트 기를 가지는 대표적인 메타크릴레이트 물질로서 의치상용레진으로 사용되는 methyl methacrylate (MMA), 상아질접착제로 사용하는 hydroxy ethyl methacrylate (HEMA), 희석제로 사용되는 triethylene glycol dimethacrylate (TEG-DMA), 복합레진으로 사용되는 bis-

phenol-A glycidyl methacrylate (bis-GMA), 합성 원료로 사용되는 glycidyl methacrylate (GMA) 등을 비교연구 하였다.

메타크릴레이트 기를 반응기로 가지는 치과용 레진은 외부의 에너지의 형식이나 반응촉진제에 의해 반응개시제의 자유기를 활성화 시키는 방법에 의해 중합을 이룬다.<sup>15-17)</sup> 현재 까지도 열을 이용해서 반응개시제를 활성화 시키는 열중합형 레진이 사용되고 있으나, 치과용 즉시 중합형 혹은 화학중합형으로 사용되는 레진은 1941년에 독일에서 redox initiator와 반응촉진제를 이용하는 방법 등을 발명하면서 개발되게 되었다.

그러나 초기의 이들 재료는 수복재로 사용하기에는 많은 문제점을 가지고 있었으며, 그후 1962년에 Bowen<sup>18)</sup>에 의해, 레진에 필러를 첨가하여 기계적 성질이 우수한 복합레진을 제작하는 방법이 소개되면서 실리케이트는 복합레진에 의해 그 자리를 대체하게 되었다.

초기에는 필러가 첨가되는 레진기질로서 메틸 메타크릴레이트를 이용하였으나, 이 재질은 중합수축량이 크고, 기계적 성질이 불량하였기 때문에 Bowen이 개발한 가교중합형 공중합체 즉 bis(4-hydroxyphenyl)dimethylmethane과 glycidyl methacrylate의 부가중합산물이 현재의 bis-GMA로서 사용되게 되었다. 이러한 bis-GMA는 근래에 다양한 형태로 발전되었다.

레진의 중합을 위한 반응개시제로는 Bowen이 의치수복용 화학중합형 아크릴릭 레진의 반응에 이용하였던 benzoyl peroxide<sup>14)</sup>가 현재까지 이용되고 있

다. 이 benzoyl peroxide는 자유기를 발생시켜 레진의 중합을 도모하게 되는데, 분자구조의 중앙에 위치한 산소간의 결합이 깨어지면서 반응기를 만들게 된다. 이 반응은 열이나 빛 혹은 화학약제에 의해 촉진될 수 있었기 때문에 다양한 형식의 레진이 만들어지게 되었고, 반면 복합레진은 반드시 열과 빛 그리고 약제와의 접촉을 피하여 보관하여 두어야 한다. 따라서 반응 촉매가 없어도 치과용 레진은 중합을 시킬 수 있지만 구강내의 온도에서 반응이 속히 일어나도록 하기 위해서 화학적인 약제인 반응촉진제를 첨가하여 반응개시제의 분해를 돕도록 하고 있다. bis-GMA의 중합개시제인 benzoyl peroxide를 활성화시키기 위한 반응촉진제로서 Bowen<sup>4)</sup>은 N,N-dimethyl-p-toluidine을 0.5% 농도로 사용하였으며, Wu와 Mckinney<sup>19)</sup>는 N,N-bis (2-hydroethyl)-ptoluicene 0.2%를 이용하였고, 이것은 과거의 dimethyl paratoludine에 비해서 황색화 현상을 적게 일으킨다고 하였다.<sup>20)</sup>

bis-GMA를 비롯한 dimethacrylate는 대기중의 산소 및 빛을 이용하여 첨가되어 있는 반응개시제인 benzoyl peroxide를 활성화시켜 중합을 이룰 수 있다. 이로 인해서 복합레진은 보관가능기간이 매우 짧아지게 되어 사용상의 문제점을 보이기 때문에 반응억제제 내지는 반응안정제가 소개되었고 치의학 영역에서는 주로 hydroquinone의 monoethyl ether 0.01%가 이용되고 있다. 그러나 이러한 methyl ether는 복합 레진 단량체의 변색을 심하게 일으키므로 현재에는 butylated hydroxytoluene(BHT)가 소개되었으나, 이것은 hydroquinone에 비하여 효능이 떨어지기 때문에 다시 사용하지 않게 되었다. 이외에도 광중합형으로 제작하기 위해서는 광흡수제와 광활성제를 첨가하게 된다.

필러의 근본적인 목적인 열팽창계수의 감소를 위해서,<sup>21)</sup> 필러의 재질로는 열팽창계수가 아주 작은 fused 실리카나 vitreous 실리카 혹은 합성 실리카가 사용되어야 하나 입자의 제조에 어려움이 있었기 때문에,<sup>22)</sup> 초기에는 필러로서 기존의 실리카, 알루미늄, 유리등이 검토되었으며, 시판상품에서는 quartz가 이용되어 왔다. Quartz는 화학적으로 매우 안정되고, 빛의 굴절률이 적당하여 구강용으로 적용되었으나, 열팽창계수가 매우 크다고 하는 문제점을 보이며 이로 인하여 변연 누출이 증가하게 될 가능성

이 있다. 아울러 quartz는 다른 종류의 필러에 비하여 가장 단단하기 때문에 우수한 기계적 성질을 얻을 수 있는 장점이 있는 반면 표면을 활택하게 하고자 할 때 어려움이 있다. 따라서 필러의 재질은 아직까지 개량이 진행중이며, 그 후 필러는 꾸준히 개선되어 미립자형 필러, 다공성 필러, 구상형 필러, 방사선 불투과성 필러, 유기질 필러등의 형태로 개발되어 가고 있다.<sup>22-24)</sup> 이 연구에서는 메타크릴레이트 단량체들간의 최대 필러함유량을 측정하기 위하여, 최근 이용되어지는 25 $\mu$ m 크기의 실란처리된 실리카를 사용하였다. 이 연구의 결과에서는 필러의 첨가에 의한 무슨 효과는 확인하지 않았지만, Bowen<sup>4)</sup>의 실험적 복합레진 제조시에는 필러의 양을 70%로 하고 레진의 양을 30%로 하였다고 보고하였다. 그의 실험방법에서는 필러의 무게를 1.0gm로 하였으며, 레진 중합체의 부피를 0.4ml로 하면 이와 같은 비율이 된다고 하였고, 이는 bis-GMA의 비중이 약 1.1인 점을 감안하면, 그들의 연구에서 사용된 필러의 양은 무게비로 70%가 되었다. 이와 같은 혼합비는 실험시에 적당한 점도를 보이는 한계점일 것으로 생각되었는데, 이 연구결과에서도 최대 필러배합량은 무게비로 할 때 MMA에서 75.5%, HEMA에서 69.5%, TEG-DMA에서 68.6%, bis-GMA에서 53.4%, GMA에서 75.1%로 나타났다. 이 연구의 결과로 볼 때 bis-GMA를 제외한 메타크릴레이트에서는 필러함유량을 높일 수 있었으나 bis-GMA에서는 필러함유량을 증가시킬 수 없었다. 그러므로 bis-GMA는 희석제를 필요로 하는 것으로 사료된다.<sup>25,26)</sup>

필러의 크기에 관계된 연구를 보면 44 마이크로보다 작은 입자로 복합레진을 제조하면 크기가 큰 입자를 이용하는 경우에 비해서 더 큰 압축강도를 보인다고 하는 보고가 있으나, 입자의 크기와 분포가 기계적 성질에 미치는 영향에 관해서는 연구가 적다.<sup>22)</sup> 필러 입자의 크기에 관계되는 다른 연구로는 Gross 등<sup>27)</sup>이 필러의 입자의 크기와 첨가가능량간의 상관성에 대해서 연구 보고하였으며, Bowen<sup>22)</sup>은 fine, medium, coarse한 세가지 입자들 중에서 medium을 빼고 두가지 크기의 입자를 이용할 때에 fine 입자의 직경에 대한 coarse 입자의 직경간의 비가 커질수록 입자의 밀도가 높아지게 되고, 이때 크기가 큰 입자를 전체부피의 2/3이 되도록 하며, 크기가 작은 입자는 전체부피의 1/3이 되도록 하여야 한

다고 주장하였다. 이 연구에서는 미립자 필러는 사용하지 않았으나, 미립자 필러는 과거의 0.04 마이크론 크기의 colloid 상태의 실리카 외에 0.2 마이크론 내지 0.3 마이크론 크기를 가지는 구상형 submicron filler resin(SFR)이 소개되어있다. 이러한 제품은 필러의 주변에 응력의 집중이 적게 일어나며, 필러의 입자 밀도를 최대한으로 하여 줄 수 있고, 활택한 표면과 기포의 감소를 얻을 수 있기 때문에 향후 연구의 대상이 되어야 할 것이다.<sup>28-30)</sup>

수복용 재료로서의 인장강도는 인간치아의 법랑질이나 상아질의 것과 비교하는 것이 중요한데, 인간치아의 기계적인 성질에 관한 연구에 따르면 인간의 치아의 인장강도는 법랑질에서 10.1MPa, 상아질은 52MPa다. 또한 치과용 수복재료로서 널리 사용되어지는 아말감은 54.2MPa이며 실리케이트 시멘트는 13MPa이었다. 이 연구에서의 인장강도는 MMA에서 141.3Mpa, HEMA에서 226.9Mpa, TEG-DMA에서 157.4Mpa, bis-GMA에서 161.4Mpa, GMA에서는 154.3Mpa로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 메타크릴레이트 물질들이 실리케이트 시멘트나 아말감에 비하여 높은 인장강도를 보였으며, 이는 이러한 재료를 대신하여 사용될수 있음을 나타냈다. 또한 HEMA의 경우 다른 메타크릴레이트 물질들 보다도 현저히 높은 인장강도를 나타냈다.

상아질 접착제로 사용되는 HEMA와 같은 양기성 단량체는 에스테르 분자에 친수성, 소수성기를 갖고있으며, 이는 상아질과 중합체를 형성할 때 메타크릴레이트계 monomer의 침투, 확산 및 결합을 향상시켜, 치아에 대한 레진의 결합강도를 증가시킨다<sup>31)</sup>. Munksgaard와 Amussen<sup>32)</sup>은 glutaraldehyde와 HEMA로 처리 한 경우, HEMA의 농도가 30~35% 일 때 가장 높은 결합강도를 보였다고 하였다. Nakabashi와 Takarada<sup>33)</sup>의 연구에 따르면, HEMA는 탈회되어 펩티드가 변성된 상아질의 확산성을 증가시킨다고 하였으며, 또 Nakabashi 등<sup>34)</sup>의 연구에서도 HEMA로 처리한 경우의 결합강도가 높았다고 보고하였다. Atal 등<sup>35)</sup>에 의하면, HEMA와 같은 양기성 단량체는 고체의 표면에 대한 액체 방울의 퍼지는 능력을 증가시킨다. HEMA는 효과적인 보습제로 작용할 수 있으며, HEMA만으로도 높은 결합강도를 얻을 수 있다.<sup>36)</sup> HEMA의 polymer나 copoly-

mer의 수화팽창도 상아질과의 기계적인 결합을 증진시키는 요소이다.<sup>37)</sup> HEMA의 효과는 적용 시간에 영향을 받아, Nakabayashi와 Takarada<sup>33)</sup>의 연구에서는 60초간 적용하였을 때 가장 결합강도가 높았다. Cobb 등<sup>38)</sup>은 그 적용 횟수도 상아질에 대한 접착력을 증가시킨다고 하였는데 이는 상아질에 대한 레진의 침투성의 증진 때문으로 알려졌다. 상아질 접착제로 HEMA의 사용은 여러 가지 장점을 갖고 있으나, 그 결합강도를 효율적으로 높이기 위해서는 충분한 시간동안 반복해서 도포하여 일정한 두께를 만드는 것이 중요하다고 볼 수 있다.

소의 하악중절치의 법랑질과의 결합강도는 MMA에서 15.3Mpa, bis-GMA에서 13.3Mpa, HEMA에서 12.2Mpa TEG-DMA에서 11.7Mpa, GMA에서 10.1Mpa로 나타났으며, 이러한 결합강도는 메타크릴레이트 간의 통계적 유의성은 없는 것으로 나타났으며, 실리케이트 시멘트나 글라스아이오노머 보다는 우수한 것으로 나타났다.<sup>39,40)</sup>

최근 심미적 수복재로 사용되는 bis-GMA에서는 점도를 희석시키기 위해서 다양한 종류의 희석제가 이용되고 있는데, 그 예로는 ethyleneglycol dimethacrylate(EG-DMA), diethyleneglycol dimethacrylate(DE-GDMA), triethyleneglycol dimethacrylate(TEG-DMA), polyethyleneglycol dimethacrylate (Poly-EGDMA)등이 이용되고 있다.<sup>41-45)</sup>

이 연구의 결과로 볼 때 HEMA는 다른 메타크릴레이트류 물질에 비해 현저한 인장강도를 가지고 있으며, 최대 필러 함유량과 결합강도도 다른 유사한 성질을 보였다. 따라서 HEMA는 현재 희석제로 주로 사용되고 있는 TEG-DMA를 대체하여 희석제로 사용될 수 있는 가능성을 보였다.

## V. 결 론

이 연구의 목적은 MMA, HEMA, TEG-DMA, bis-GMA, GMA 등의 메타크릴레이트 중합체의 물성을 구명하는 것이었다.

5가지 메타크릴레이트에 2%의 아민과 benzoyl peroxide를 배합하여 화학중합형 레진을 제조하였다. 필러는 실란처리된 25마이크론의 실리카를 사용하였으며 레진 단량체에 첨가하였다. 실험용 레진은 5

가지였고, 이들의 최대 필러함량, 인장강도 및 결합 강도를 검사하였다. 각 군당 시편 수는 10개로 하였다.

필러배합은 500그램의 하중을 가하였을 때 형태의 변형이 일어나지 않게 될 때까지 첨가하였다. 경화된 레진을 600℃의 전기로에서 1시간을 소환하여 잔류된 필러의 무게를 구하여 필러함량을 구하였다. 직경 6mm, 높이 3mm가 되도록 원판형 레진시편을 제작 한 후 24시간동안 37±1℃ 증류수에 침적시키고 분당 1mm의 하중속도로 하중을 가하여 인장강도를 측정하였다. 결합강도는 37% 인산수용액으로 1분간 산부식 시킨 소의 하악중절치 범랑질에 레진을 결합시킨 후 측정하였다.

1. 필러의 최대 배합가능량은 MMA에서 75.5%로 가장크게 나타났으며, bis-GMA에서 53.4%로 가장 적었다( $p < 0.0001$ ).
2. 인장강도는 MMA 141.3, GMA 154.3, TEG-DMA 157.4, bis-GMA 161.4MPa 이었으며, HEMA에서 226.9MPa로 가장 컸다( $p = 0.0004$ ).
3. 결합강도는 GMA 10.1, TEG-DMA 11.7, HEMA 12.2, bis-GMA 13.3MPa 였으며, MMA에서 15.3MPa로 가장 컸으나, 통계적 유의성은 없었다 ( $p = 0.3838$ ).
4. TEG-DMA와 HEMA간에는 최대 필러배합량과 결합강도의 유의차가 없었다( $p > 0.05$ ).

이상의 결과는 복합레진의 회석제로 HEMA가 TEG-DMA를 대체하여 사용될 수 있음을 의미한다.

### 참고문헌

1. Sumiya Hobo, Young-Hwan Cho : Esthetic Adhesive Dentistry, Koonja publishing, 3-4, 1993.
2. Coy, H. D. : Direct filling resins, J. Am. Dent. Assoc., 47:532-537,1953.
3. Paffenbarger, G. C., Nelsen, R. J., and Sweeney, W. T. : Direct and indirect filling resins : a review of some physical and chemical properties, J. Am. Dent. Assoc., 47: 516-520, 1953.
4. Bowen, R. L. : Properties of a silica reinforced polymer for dental restorations, J. Am. Dent. Assoc., 66 : 57-64, 1963.
5. Bowen, R.L. : Use of epoxy resins in restorative materials, J. Dent. Res., 35:360-369, 1956.
6. Malpuarti, G., Berruet, R. G., and bois, D. : Prosthetic use of carbon fiberreinforced epoxy resin for esthetic crowns and fixed partial dentures, J. Prosthet. Dent., 63:251-257,1990.
7. Newman, B.V. : Epoxy adhesives for orthodontic attachments : an progress report, Am. J. Orthod., 57:901-912, 1965.
8. Vanherle, G. : Posterior composite resin dental restorative materials, Theory of poly-mer composite , Peter Szulc Publishing Co., pp 95-105, 1985.
9. Bowen, R. L. : Synthesis of a silica-resin direct filling materials. J. dent. Res. 37 : 90-91, 1957.
10. Bowen, R. L. : Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a bonder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate, US Patent, 3 : 066-112, 1962.
11. Bowen, R. L. : Method of preparing a monomer having phenoxy and methacrylate groups linked by hydroxy glycerol groups, US Patent, 3 : 179-623,1965.
12. Bowen, R. L. : Silica-resin direct filling material and method of preparation, US Patent, 3-194-784, 1965.
13. Bowen, R. L. : Compatibility of various materials with oral tissues I. The component in composite restorations, J. Dent. Res., 58 : 1493-1498, 1979.
14. Asmussen, E. : Quantitative analysis of peroxides in restorative resin, Acta Odont. Scand., 38 : 269-272, 1980.
15. Erik, A. : Setting time of composite restorative resins vs. content of amine, peroxide, and inhibitor, Act Odontol. Scand.,



- 39:291-294, 1981.
16. Bowen, R. L., and Rodriguez, M. S. : Tensile strength and modulus of elasticity of tooth structure and several restorative materials, *J. Am. Dent. Assoc.*, 64 : 378-384, 1962.
  17. Asmussen, E. : Restorative resin hardness and strength vs quantity of remaining double bonds, *Scand. J. Dent. Res.*, 90 : 484-489, 1982.
  18. Bowen, R. L., and Washing, D. C. : Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl acrylate, US-Patent, 3 : 66-112, 1962.
  19. Wu, W., and Mckinney, J. E. : Influence of chemicals on wear of dental composites, *J. Dent. Res.*, 61 : 1180-1183, 1982.
  20. Asmussen, E. : A qualitative and quantitative analysis of tertiary amines in restorative resins, *Acta Odont. Scand.*, 38 : 95-99, 1980.
  21. Paffenbarger, G. C., Nelsen, R. J., and Sweeney, W. T. : Direct and indirect filling resins : a review of some physical and chemical properties, *J. Am. Dent. Assoc.*, 47 : 516-520, 1953.
  22. Bowen, R. L. : Effect of particle shape and size distribution in a reinforced polymer, *J. Am. Dent. Assoc.*, 69 : 481-485, 1964.
  23. Bowen, R. L., and Reed, L. E. : Semiporous reinforcing fillers for composite resins : I. preparation of provisional glass formulation, *J. Dent. Res.*, 55 : 738-747, 1976.
  24. Bowen, R. L., and Reed, L. E. : Semiporous reinforcing fillers for composite resins II. Heat treatments and etching characteristics, *J. Dent. Res.*, 55 : 748-750, 1976.
  25. Brauer, G.M. : Properties of sealants containing Bis-GMA and various diluents, *J. Dent. Res.*, 57:597-601, 1978.
  26. Dulik, D., Bernier, R., and Brauer, G.M. : Effect of diluent monomer on the physical properties of BIS-GMA based composites, *J. Dent. Res.*, 60:983-989, 1981.
  27. Gross, M., Douglas, W. H., and Fields, R.P. : The relationship between filler loading and particle size distribution in composite resin technology, *J. Dent. Res.*, 62:850-852, 1983.
  28. Tani, Y. : Posterior restorative composites -characteristics and clinical considerations, *Dent. Outlook*, 59:1319-1328, 1982.
  29. Tani, Y. : Marginal fracture toughness of composite resins, *Dent. Master. J.*, 1:22-32, 1982.
  30. Tani, Y. : A new composite resin Palfique-Characteristics and clinical use, *Dental Outlook*, 62:887-896, 1983.
  31. Nakabayashi, N., Watanabe : Effect of HEMA on bonding to dentin, *Dent. Master.*, 8:125-130, 1992.
  32. Munksgaard, E. C., Asmussen, E. : Adhesion of restorative resins to dentinal tissues. Netherlands, Peter Szulc Publishing Co., 1985.
  33. Nakabayashi, N., Takarada, K : Effect of HEMA on bonding to dentin, *Dent. Master.*, 8:125-130, 1992.
  34. Nakabayashi, N., Watatabe, A., : Dentin adhesion of modified 4-META / MMA-TBB resin : function of HEMA, *Dent. Master.*, 8:259-264, 1992.
  35. Attal, J-P., Asmussen, E., and Degrange, M. : Effect of surface treatment on the free surface energy of dentin, *Dent. Mater.*, 10:259- 264, 1994.
  36. Finger, W.J., Fritz, U.B. : Resin bonding to enamel and dentin with one-component UDMA / HEMA adhesives, *Eur. J. oral. Sci.*, 105:183-186, 1997.
  37. Scumacher, G.E., Eichmiller, F. C., and

- Antonucci, J.M. : Effects of surface active resins on dentin / composite bonds. *Dent. Mater.*, 8:278-282,1992.
38. Cobb, D.S., Reinhardt, J.W., and Vargas, M. A., : Effect of HEMA-containing dentin desensitizers on shear bond strength of a resin cement, *Am. J. Dent.*, 10:62-65,1997.
39. Soo-Cheol Kim, Ki-Soo Lee : Effects of phosphoric acid concentration on depth of etch and shear bond strength of Orthodontic brackets to Bovine enamel. *Kyunghee Dental journal*, 16:7-22, 1994.
40. Ho-Nam Lim, Young-Guk Park, Ki-Soo Lee : Efficacy of Pyruvic acid as dental etchant. *The journal of Korea Research Society of Dental Material*, 29(1), 47-55, 196.
41. Kalachandra, S., Pandian, M.S., Shobha, H.K., Taylor, D.F. and Mcgrath, J.E. : Influence of H-bonding on properties of BIS-GMA analogs, *J.Dent.Res.*, 75:235-235, 1996. #1741
42. Bum-Soon Lim, Cheol-We Kim : Effect of curing efficiency and aging on the physical properties of dental composite resin. *The Journal of the Korea Research Society for Dental Materials*, 24:227-245, 1997.
43. 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.
44. Urabe, H., Wakasa, K., and Yamaki, M. : Optical and thermal properties in experimental Bis-GMA-based resins influenced by filler characteristics, *J. Mater. Scien. Mater. Medic.* 1:55-59, 1990.
45. Terashita, M., Keida, Y., Ooki, T., Okamoto, S., Nomiyama, S., and Nagano, M. : A study on water-settable polycarboxylate cement; Part 3 Ability to isolate Bis-GMA and some physical properties, *Japan. J.Conserv.Dent.*, 23:131-137, 1980.

---

**Reprint request to:**

**Boo-Byung Choi**, D.M.D., D.D.Sc.

Department of Prosthodontics, Division of Dentistry, Graduate School, Kyung Hee University  
 #1, Hoigi-Dong, Dongdaimun-Gu, Seoul, 130-701, Korea  
 bbchoi@khu.ac.kr

## ABSTRACT

# A COMPARATIVE STUDY ON THE PROPERTIES OF FILLER-ADDED METHACRYLATE POLYMERS

Dong-Won Park, D.M.D., M.S.D., Boo-Byong Choi, D.M.D., D.D.Sc.,  
Kung-Rock Kwon, D.M.D., M.S.D., Ph.D.

*Department of Prosthodontics, Division of Dentistry, Graduate School,  
Kyung Hee University, Seoul, Korea*

**Purpose** : The purpose of this study was to research the properties of some chemically cured methacrylate polymers such as MMA, HEMA, TEG-DMA, bis-GMA, GMA.

**Material and Method** : 5 kinds of methacrylates were selected and added 2% tertiary amine and benzoyl peroxide to make a chemically curable polymer. 25 micron crushed silicas which are treated with silane were selected as filler, they were added into methacrylate monomer until the consistency did not changed by the load of 500gram. All of the experimental resins were 5 kinds, and a serial test was done with 3 kinds of items including the filler contents, the tensile strength, and the bond strength. The number of specimen were 10 for each group. Filler contents were obtained by reducing the specimens to ashes at 600°C for 1 hour. The specimens with the dimension of 6mm in diameter and 3mm thick were immersed in 37±1°C distilled water for 24 hours before test, and tensile strength were measured with cross-head speed 1mm/min. Shear bond strength were measured on the specimens attached to bovine enamel etched with 37% phosphoric acid for 1 minute.

### **Results** :

1. Maximum filler incorporation was the highest as 75.5% on MMA, and the least as 53.4% on bis-GMA(p<0.0001).
2. The tensile strength were MMA 141.3, GMA 154.3, TEG-DMA 157.4, bis-GMA 161.4 MPa, and HEMA showed the highest value, 226.9MPa(p=0.0004).
3. The bond strength were GMA 10.1, TEG-DMA 11.7, HEMA 12.2, bis-GMA 13.3 MPa, and MMA showed the highest value, 15.3MPa, however statistical significances were not (p=0.3838).
4. TEG-DMA and HEMA were not different on the aspect of maximum filler contents and shear bond strength(p>0.05).

**Conclusion** : HEMA can be used as an another diluent substituting TEG-DMA with the increased strength and with the constant bond strength and the constant filler contents.

---

**Key words** : Metacrylate polymer, Tensile strength, Bond strength, Filler contents