

광원의 종류에 따른 복합레진의 중합거동 및 중합률에 관한 연구

류주희¹ · 이인복¹ · 유현미² · 김미자¹ · 석창인¹ · 권혁춘^{1*}

¹서울대학교 치과대학 치과보존학교실, ²성균관대학교 의과대학, 삼성서울병원 치과진료부 보존과

ABSTRACT

THE POLYMERIZATION RATE AND THE DEGREE OF CONVERSION OF COMPOSITE RESINS BY DIFFERENT LIGHT SOURCES

Joo-Hee Ryoo¹, In-Bog Lee¹, Hyun-Mee Yoo², Mi-Ja Kim¹, Chang-In Seok¹, Hyuk-Choon Kwon^{1*}

¹Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University

²Department of Conservative Dentistry, The Institute of Oral Health Science, Samsung Medical Center, Sungkyunkwan University School of Medicine

Objectives: The purpose of this study was to observe the reaction kinetics and the degree of polymerization of composite resins when cured by different light sources and to evaluate the effectiveness of the blue Light Emitting Diode Light Curing Units (LED LCUs) compared with conventional halogen LCUs.

Materials and Methods: First, thermal analysis was performed by a differential scanning calorimeter (DSC). The LED LCU (Elipar Freelight, 320 mW/cm²) and the conventional halogen LCU (XL3000, 400 mW/cm²) were used in this study for curing three composite resins (SureFil, Z-250 and AEliteFLO). Second, the degree of conversion was obtained in the composite resins cured according to the above curing mode with a FTIR. Third, the measurements of depth of cure were carried out in accordance with ISO 4049 standards. Statistical analysis was performed by two-way ANOVA test at 95% levels of confidence and Duncan's procedure for multiple comparisons.

Results: The heat of cure was not statistically different among the LCUs ($p > 0.05$). The composites cured by the LED (Exp) LCUs were statistically more slowly polymerized than by the halogen LCU and the LED (Std) LCU ($p < 0.05$). The composite resin groups cured by the LED (Exp) LCUs had significantly greater degree of conversion value than by the halogen LCU and the LED (Std) LCU ($p = 0.0002$). The composite resin groups cured by the LED (Std) LCUs showed significantly greater depth of cure value than by the halogen LCU and the LED (Exp) LCU ($p < 0.05$). (J Kor Acad Cons Dent 29(4): 386-398, 2004)

Key words : LED light curing units, DSC, Heat of cure, Maximum rate of heat output, Peak heat flow time, Degree of conversion, Depth of cure

* Corresponding author: Hyuk-Choon Kwon

Department of Conservative Dentistry,
College of Dentistry, Seoul National University
28-2 Yeongun-dong, Chongro-gu, Seoul, Korea 110-749
Tel : 82-2-422-6644 Fax : 82-2-424-0135
E-mail : dentphd@hanmail.net

1. 서 론

치의학 영역에서 수복용 충전재로 사용되는 광중합 복합 레진은 1970년대 후반에 소개된 이후 우수한 심미성과 물성의 향상, 범랑질 및 상아질 접착제의 발전으로 크게 사용이 증가되고 있다. 복합레진 수복물이 임상적으로 만족할 만한 결과를 얻기 위해서는 레진이 충분히 중합되어 적절한

물성과 색안정성 등을 지녀야 하는 바, 이에는 복합레진의 조성과 중합에 사용되는 광원이 영향을 미친다. 복잡한 중합반응의 특성 때문에 광원의 종류, 조사된 광의 세기와 파장, 광조사 시간 및 단량체의 화학조성, 중합개시제, 중합억제제와 같은 첨가물의 종류와 양, filler의 함량이나 크기, 색 등에 의해 복합레진의 중합이 영향을 받게 된다¹⁾. 현재까지 가장 널리 사용되고 있는 가시광선 광중합 조사는 할로겐 광중합 조사기이다. 할로겐 램프는 전기 에너지가 텅스텐 필라멘트를 가열하여 빛을 생성한다. 이때 대부분의 전기 에너지는 열로 전환되고 극히 일부분만이 빛으로 전환된다²⁾. 이렇게 생성된 빛은 다양한 범위의 에너지 수준에서 원자가 여기되어 광범위한 스펙트럼을 형성하기 때문에 청색광 영역에 국한시키려면 필터를 통해 원하는 빛을 걸러내야 한다. 복합레진의 성분 중 광중합 개시제를 이용해 자유기를 생성시켜 중합반응이 시작되는 바, 이러한 광개시제는 청색광에 의해 활성화되기 때문이다³⁾. 결국 사용된 전기 에너지의 1% 정도만이 빛으로 전환되고 대부분은 소모된다²⁾. 이렇게 할로겐 광중합 조사기의 빛 생성원리는 지극히 비효율적이라고 볼 수 있고 효율성이 개선되기는 힘들다. 또한, 할로겐 광중합 조사기에서 방출되는 빛의 파장에는 위에서 언급한 광개시제가 가장 효과적으로 활성화되는 파장 외에 불필요한 많은 파장이 포함되어 있으며 광중합 조사기 자체에서 발생하는 열도 많아 할로겐 전구와 필터가 시간이 지남에 따라 노후되어 100시간 이하의 짧은 수명을 가진다⁴⁾. 실제 임상에서의 대부분의 할로겐 광중합 조사기 출력광의 세기가 제조사가 제시하고 있는 최소한의 출력광 세기에조차 도달하지 못한다는 보고가 있고^{5, 7)}, 이것은 유지 및 관리의 부족으로 인한 것이다. 즉, 할로겐 광중합 조사기에서 나오는 빛의 강도를 주기적으로 측정하여 적절한 시기에 필터 및 할로겐 전구를 교체해 주는 것이 필요하다.

이러한 문제점을 개선하기 위하여 중합을 위한 대체 광원에 관한 연구 및 시도가 이루어져 왔으며 교체 상태의 발광소자(LED : Light Emitting Diode)도 이 중 하나이다. 할로겐 광중합 조사기는 빛을 뜨거운 필라멘트에서 생성하는 반면에, LED 광중합 조사기는 반도체(p-n junction)를 이용해 청색광을 생성한다. 현재 사용되고 있는 많은 복합레진들이 광개시제로 camphoroquinone을 사용하고 있으며, 이를 활성화시키기 위해 가장 적절한 파장이 474 nm이고, 450-490 nm의 파장대가 적절한 것으로 보고되고 있다^{8, 9)}. 갈륨 나이트라이드 LED는 이에 부합되는 474 nm 영역에서 작동하며 440-490 nm의 좁은 파장대를 가지고 있어 camphoroquinone의 활성 스펙트럼과 거의 일치한다¹⁰⁾. LED 광중합 조사기의 경우 수명도 10,000시간 이상에 달하며, 시간이 경과함에 따라 노후되거나 유의할 만한 광강도의 감소를 보이지 않고 지속적으로 빛의 세기가 유지되며, 중합시 열 발생이 없으므로 환풍기가 필요없어 소음도 없다. 전

기 소모가 적으며, 반도체에 의해 원하는 청색광을 얻어내므로 필라멘트와 필터가 필요없어 충격이나 진동에도 강한 편이다^{11, 12)}.

이러한 LED 광중합 조사기의 잠재성을 확인하려는 여러 연구가 행해져 왔다. Fujibayashi 등^{13, 14)}의 실험에 의하면 450 nm의 파장과 100 mW/cm²의 광의 세기를 갖는 LED 광중합 조사기로 중합한 복합레진과 동일하게 광의 세기를 조절된 할로겐 광중합 조사기로 중합한 복합레진의 미세경도와 중합깊이를 비교한 결과 두 광중합 조사기 사이에 차이를 나타내지 않았으며, LED 광중합 조사기의 파장을 470 nm로 조절된 경우에는 할로겐 광중합 조사기보다 중합률 및 중합깊이가 더 좋은 결과를 나타냈다. Mills와 Jandt 등¹⁰⁾의 실험에서는 비슷한 광의 세기를 갖는 LED와 할로겐 광중합 조사기로 중합한 후 중합깊이를 비교한 결과 LED 광중합 조사기에서 더 좋은 결과를 나타내었다. Nomura 등¹⁶⁾의 실험에서는 LED 광중합 조사기를 이용해 광중합한 복합레진이 할로겐 광중합 조사기에 의한 것보다 중합률이 더 높고 3차원의 구조가 더 안정적인 것으로 보고하고 있다. 그러나, Asmussen 등¹⁵⁾의 실험에서는 400 mW/cm²의 광의 세기를 갖는 할로겐 광중합 조사기와 300 mW/cm²의 광의 세기를 갖는 LED 광중합 조사기로 중합한 후 굽힘 강도, 중합깊이 및 중합률을 비교한 결과 LED 광중합 조사기로 중합한 결과가 더 낮은 값을 나타냈으며, Kurachi 등¹⁷⁾과 Dunn 등¹⁸⁾의 실험에서도 LED 광중합 조사기와 할로겐 광중합 조사기를 이용한 복합레진 중합 후의 물성이나 중합 효율도가 LED 광중합 조사기의 경우 비슷하거나 더 낮은 것으로 보고하고 있다. 또한, 최근에는 광조사 방법을 달리 하여 초기에 낮은 세기로 광을 조사하다가 광의 세기를 올리는 방법(soft-start technique)과 맥박성으로 광을 조사하는 방법(pulse cure mode) 등을 고안해 레진 중합 후의 수축이나 응력을 최소화 하려는 노력을 기울이고 있다. Kanca 등¹⁹⁾과 Uno와 Asmussen 등²⁰⁾은 위의 방법으로 중합한 후의 복합레진을 평가해 변형 적합도가 우수하고 여러 물성들도 향상된 것으로 보고하고 있으나, Soh와 Siow²¹⁾는 초기의 낮은 빛의 세기가 레진의 깊은 곳까지의 빛의 침투를 저해하여 오히려 반대의 결과가 나타난 것으로 보고하고 있다. LED 광중합 조사기를 이용한 위의 광조사 방법에 의한 중합의 정도나 물성을 조사한 실험은 아직 구체적으로 이루어지지 않았으나, 현재 시판되고 있는 LED 광중합 조사기 중에는 통상의 방법과 soft-start 방법을 선택해 조사할 수 있는 것도 있다.

복합레진의 중합은 발열반응으로 Wolcott 등²²⁾에 의하면 중합은 대부분 최대 온도점에서 일어나므로 최대 온도에 이르는 시간은 중합 속도의 기준으로 사용될 수 있다. McCabe 등²³⁾에 의하면 복합레진의 최대 중합 반응은 곧 최대 발열률로 나타난다. 따라서, 중합열 및 시간 경과에 따른

발열물은 레진의 중합률 및 중합반응 속도와 관련이 있고, 이러한 레진의 중합에 따른 열역학적 특성은 시간의 함수로 표현되는 중합거동의 분석에 중요하며 이는 열분석 방법으로 측정할 수 있다. 열분석 방법은 온도의 함수로 측정된 물질의 물리적 특성을 분석하는 방법으로 복합체의 성분 분석, 안정성, 화학반응과 동력학적 특성의 측정에 이용되고 있는 바 중합체, 전자 회로의 기판, 광물질 등의 물리 화학적 특성을 관찰하기 위하여 사용되고 있다. 최근의 열분석 기기는 전이온도, 전이에너지, 크기변화 등을 측정할 수 있고 정성, 정량 분석에 모두 유용하며 어느 중합체의 반응이라도 중합과정을 실시간으로 그리고 연속적으로 분석할 수 있다는 장점을 지닌다. 치의학 분야에서는 이미 많은 연구자들이 시차주사열계량법 (differential scanning calorimetry, DSC) 등을 치과용 레진의 분석에 이용하였고²³⁻²⁷⁾, 중합 속도 및 광중합 조사기 자체에서 발생하는 열의 고찰 등에 유용하다고 본다.

적외선 분광법 (Infrared spectroscopy)과 열량 계측법 (calorimetry)이 광중합 복합레진의 중합률을 측정하는데 신속하고 신뢰성 있는 방법으로 채택되고 있다. 적외선 분광법은 소량의 시편만으로도 측정이 가능할 뿐만 아니라 고체, 액체, 기체 상태에 관계없이 분석이 가능하다는 장점을 갖고 있다. Fourier 변환 적외선 분광법은 광원, 간섭계 (interferometer), 검출기와 검출 자료 처리를 위한 전산계 등으로 구성되어 있다. 그것은 적외선 파장내에서 중합체 사슬에 포함된 기능기 (functional group)의 분자의 진동 특성에 기인한 광선의 흡수 원리에 기초한 것으로, 특정 기능기의 존재 유무를 알려 준다. 흡수 진동수는 wavenumber로 표시하며 cm^{-1} (reciprocal cm)로 표현한다. 공유결합의 각각의 신장진동은 spectrum의 특정 진동수에서만 적외선을 흡수한다. 적외선 분광법의 흡수띠의 전이는 분자내의 진동 변화와 연관되며, functional group의 동정은 적외선 spectrum내의 흡수띠로 나타나는 특정 진동수를 확인함으로써 알아낼 수 있다. 대부분의 복합레진에 사용되는 단량

체는 적외선 영역에서 흡수띠를 나타내며, 이러한 성질이 잔류 단량체의 측정에 이용된다.

할로겐 광중합 조사기가 안고 있는 몇가지 문제점을 줄여 줄 수 있는 대체 광원으로서는 LED 광중합 조사기에 관한 연구가 이루어지고 있으며, 광원의 종류에 따른 중합도나 물성에 관한 연구가 주를 이루어 왔다. 하지만 열역학적 방법을 이용하여, 광개시제가 활성화되는 영역에 효과적으로 빛을 방출하는 LED 광중합 조사기가 레진의 중합 속도와 양에 어떠한 영향을 미치는가에 관한 연구는 아직까지 미비한 실정이다. 이에 저자는 시판되고 있는 LED 광중합 조사기와 할로겐 광중합 조사기를 점조도가 다른 세 가지의 복합레진에 적용하여, 광원의 종류에 따른 각 레진의 중합거동을 시차주사열계량법을 이용하여 고찰하고 광중합 조사기 자체에서 발생하는 열을 비교하였으며 동일 조건하에서 FTIR 적외선 분광기로 중합률을 측정하여 중합열과의 관계를 고찰하고 중합깊이를 측정한 바 다소의 지견을 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 실험 재료 및 방법

본 실험에서는 시판되고 있는 2종의 광중합 조사기를 사용하였다. 할로겐 광중합 조사기로는 XL3000 (3M, St. Paul, U.S.A.)을, LED형 광중합 조사기로는 Elipar Freelight (3M ESPE, St. Paul, U.S.A.)을 사용하고 Elipar Freelight 광중합 조사기의 경우에 40초간 일정하게 최대광의 세기를 유지하는 Standard Mode와 처음 12초간 광의 세기가 0에서부터 서서히 증가해 최대 광의 세기에 도달하고서 28초간 그 세기를 유지하는 Exponential Mode의 2가지 방법을 각 군으로 나누었으며, Table 1에 명시되어 있다. Elipar Freelight 광중합 조사기의 Exponential Mode는 서론에서 언급한 바있는 soft-start technique에 의한 광조사 방법을 의미한다. 실험에 사용한 복합레진은 A 색조의 SureFil (Dentsply, Milford,

Table 1. Curing lights used in this study

LCU	Type	Curing time (sec)	Curing profiles (mW/cm ²)	Batch No.	Manufacturer
XL 3000	Halogen	40	400	SN700293	3M, St.Paul., U.S.A.
Elipar Freelight (Standard Mode)	LED	40	320	93980004708	3M, ESPE, St.Paul.,U.S.A.
Elipar Freelight (Exponential Mode)	LED	40	0-320 (12sec) → 320 (28sec)	93980004708	3M, ESPE, St.Paul.,U.S.A.

Table 2. Composite resins used in this study

Resin	Shade	Type	Filler size (μm)	Filler content (wt%)	Photo-initiator	Manufacturer
SureFil (645211)	A	Hybrid	0.01-3.8 (0.8 ave.)	82%	Camphoro-quinone	Dentsply Milford, U.S.A.
Z-250 (247865)	A2	Hybrid	0.01-3.5 (0.6 ave.)	77-87%	Camphoro-quinone	3M, ESPE, St. Paul., U.S.A.
AEliteFLO (0200007843)	A2	Micro-hybrid	0.7-0.8	56%	Camphoro-quinone	Bisco INC, Schauhamburg, U.S.A.

U.S.A.)과 A2 색조의 Z-250 (3M ESPE, St. Paul, U.S.A.) 및 A2 색조의 AEliteFLO (Bisco INC, Schauhamburg, U.S.A.)로서 재료의 명칭과 색조, filler 함량이나 크기 및 제조사는 Table 2와 같다. 각 광중합 조사의 빛의 세기는 Demetron 광도 측정계 (Curing radiometer Model 100, Demetron Research Corp., U.S.A.)를 이용하여 측정하였다.

1. 시차주사열계량법 (differential scanning calorimetry, DSC)을 이용한 열역학적 중합거동의 관찰

복합레진 50-90 mg을 미리 질량을 측정해 놓은 알루미늄 시료팬 (aluminum sample pan)에 담아 무게를 잰 후 Mylar strip으로 봉한다. 시차주사열계량기 (Differential scanning calorimeter, DSC 7 system, Perkin Elmer, U.S.A.)의 37°C (in air) 등온상태로 조절되는 시료접시 (calorimeter cell)에 넣고 덮개를 연 상태에서 시료팬 (sample pan)과 기준팬 (reference pan)에 동일한 두 개의 광조사기를 이용하여 동시에 40초 동안 광조사하였다. 광조사하는 동안 두 개의 광조사기의 light guide는 Figure 1과 같이 투명한 아크릴로 제작된 고정대를 이용하여 같은 높이로 시료접시 (calorimeter cell) 상방에 위치시켰고 기준팬으로는 시료팬과 동일한 종류의 복합레진을 알루미늄 팬에 담아 미리 중합시켜 놓은 것을 사용하였다²⁶⁾.

광조사시 두 개의 광조사기로부터 시료팬과 기준팬에 복사된 광량의 차이로 인해 중합열의 측정에 미치는 영향을 상쇄하기 위하여 Vaidyanathan 등²⁵⁾의 연구에서와 같이 중합 후 충분한 시간이 흐른 후 중합이 완료된 시편을 기준팬에 사용하고, 첫번째 광조사 후 다시 1분 간격으로 40초 동안 2회 광조사하여 baseline 값을 구한다. 첫번째 광조사 시 발생한 총 열량에서 2회 및 3회째 이미 중합된 시편에 광조사해서 측정된 baseline 열량의 평균값을 감산함으로써 복합레진의 중합열을 구한다. 37°C 등온 상태에서 총 10분 동안의 DSC thermogram 곡선을 얻고, 이 곡선에서 중

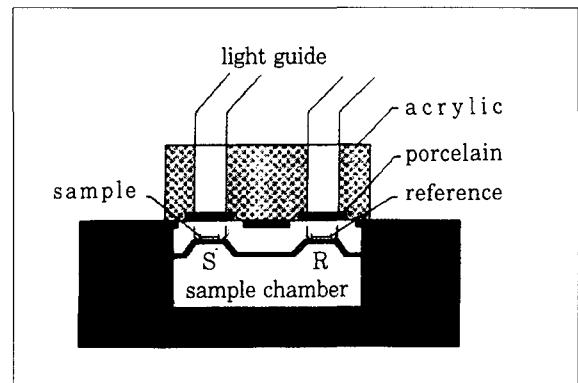


Figure 1. DSC cell section and acrylic stand to fix light guide.

합열 (heat of cure, $-\Delta H$), 최대 발열률 (maximum rate of heat output) 및 최대 발열 시간 (peak time)을 구하였고²⁶⁾ 이들 값으로부터 광원 및 레진의 종류에 따른 중합속도 즉, 중합거동의 차이점을 비교 분석하였다. 또한 광중합 조사기 자체에서 청색광 외에 발생하는 열도 비교하였다. 광원과 복합레진을 달리한 총 9개의 군으로 나누고 각 군마다 5회씩 측정한 후 평균값을 구하였다. 통계 분석은 SAS8.1 (SAS system INC.)에서 two-way ANOVA test를 사용하여 비교하였으며 Duncan's multiple range test로 95% 유의 수준에서 사후 검정하였다. 광중합 조사기 자체의 열분석에 대해서만 두 군에 대해 비모수 방법인 Wilcoxon two sample test로 검정하였다.

2. Fourier 변환 적외선 분광법을 이용한 중합률의 측정

1) 시편 제작 및 중합률 측정

중합 전과 후의 탄소 이중결합 농도를 비교하여 복합레진의 중합률을 계산하기 위해 중합 전 상태의 복합레진을 두 개의 KBr 디스크 사이에 놓고 가압하여 얇은 (약 25 μm -75 μm 두께) 박막을 만들어²⁸⁾, KBr 디스크 사이에 박막의 레진

이 있는 상태로 적외선을 투과하기 위한 고정장치에 위치시킨다. FTIR 분광기 (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTs-165, Bio-Rad Win-IR, Perkin-Elmer, U.S.A.)로 탄소 이중결합 농도를 측정하여, 적외선 스펙트럼은 16번 scan하여 평균치를 기록하였으며 해상도는 4 cm⁻¹ 단위로 기록하였다. 1,000 cm⁻¹에서 2,000 cm⁻¹ 영역을 먼저 scan한 후, 1,560 cm⁻¹에서 1,670 cm⁻¹ 사이의 범위를 확대하여 기록하였으며, 스펙트럼은 투과 방식으로 기록되므로 컴퓨터 처리장치에 의해 흡수 스펙트럼으로 변환시켰다. 먼저 중합 전의 적외선 스펙트럼을 측정한 후 가압 처리된 시편을 백색 종이 위에 놓고 시차주사열계량기를 이용한 중합열 측정시와 동일한 조건을 부여하기 위해 그 때 제작한 아크릴 고정대에 광조사기의 guide tip을 위치시키고 40초 동안 중합시킨 후 FTIR 분광기를 이용해 위와 동일한 방법으로 적외선 스펙트럼을 측정한다. 각 시편 당 세 군대를 scan (16 times, 4 cm⁻¹ resolution)하고, 한 실험군에 대해 세 개의 시편을 제작하였으므로 한 실험군 당 총 9회의 실험을 반복하였다.

2) 중합률 계산

1637 cm⁻¹ 위치의 aliphatic 탄소 이중결합의 흡수도와 1608 cm⁻¹ 위치의 aromatic 탄소 이중결합의 흡수도는 standard baseline technique에 의해 측정되었다. 1608 cm⁻¹ 위치의 aromatic 탄소 이중결합의 흡수도는 단량체 분자의 벤젠링에 있는 aromatic bond로써 중합 후에도 반응하지 않고 일정한 흡수도를 유지하기 때문에 내부 기준 (internal standard)으로 이용한다. 중합전과 후의 aliphatic 탄소 이중결합과 aromatic 탄소 이중결합의 흡수 강도를 서로 비교한 후, Ferracane과 Greener²⁹⁾가 만든 아래와 같은 식을 이용하여 중합 후 남아있는 aliphatic 탄소 이중결합의 양을 백분율로 계산하였다. 중합률 (Degree of Conversion)은 100에서 남아있는 aliphatic 탄소 이중결합의 백분율 값을 빼서 환산하였다. 통계 분석은 two-way ANOVA test를 사용하여 비교하였으며 Duncan's multiple range test를 통해 95% 유의 수준에서 사후 검정하였다.

$$\text{Remaining aliphatic C=C(\%)} = \frac{[\text{abs(aliphatic C=C)}/\text{abs(aromatic C=C)}]_{\text{polymer}}}{[\text{abs(aliphatic C=C)}/\text{abs(aromatic C=C)}]_{\text{monomer}}} \times 100$$

3. 중합깊이 측정

중합깊이는 ISO 4049³⁰⁾에서 제시한 방법에 따라 측정되었다. 4 mm의 직경과 8 mm의 깊이를 가지는 스테인레스 스

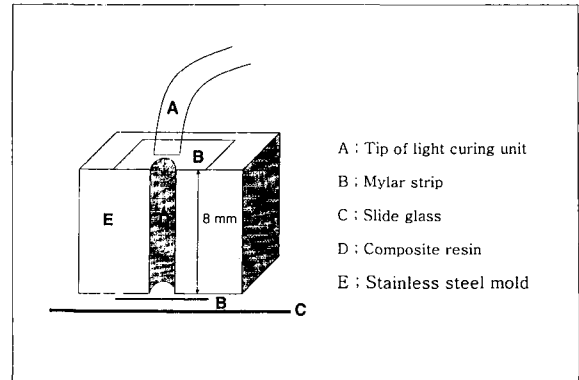


Figure 2. Stainless steel mold cross-section.

틸 몰드를 제작 하였다 (Figure 2). 이 몰드의 hole에 복합 레진을 채워 넣고 투명한 Mylar strip을 양 끝에 위치시키고 슬라이드 글라스를 덮어 힘을 가하여 과량의 레진을 제거한 후 몰드의 한쪽 끝은 백색 여과지 위에 위치시키고 나머지 끝은 Mylar strip 위에 광중합 조사기의 guide tip이 없게 하였다. 각 실험군의 조건에 의하여 광원과 복합레진을 달리하여 40초 동안 중합 후 몰드를 분리하고 플라스틱 스파툴라를 이용해 중합이 안 된 레진을 제거하였다. 원기둥 모양의 중합된 레진의 길이를 micrometer로 측정하여 측정값의 1/2을 중합깊이로 하였다. 9군의 실험군 당 각각 5개의 시편을 제작하였으며 각 군에 대해 평균을 구하고, 통계 분석을 two-way ANOVA test를 사용해 비교하고 Duncan procedure를 통해 95%의 유의수준에서 사후 검정하였다.

III. 실험성적

1. 열역학적 중합거동 (DSC thermogram)

Demetron 광도 측정계로 광도 측정 결과 할로겐 광중합 조사기는 400 mW/cm²를, LED 광중합 조사기 (Standard Mode)는 320 mW/cm²를 나타내었다. LED 광중합 조사기 Exponential Mode는 처음 12초까지는 0-320 mW/cm²까지 이르다 그 이후 320 mW/cm²를 28초간 유지하였다. DSC thermogram 결과 중 각 실험군의 대표적인 양상은 Graph 1에 나타나 있다. 중합열 (Heat of cure :-ΔH)은 Table 3, Figure 3과 같다. 중합열은 광중합기의 종류에 따라 유의한 차이가 없었지만 (p > 0.05), 레진의 종류에 따라서는 유의한 차이가 있었고 (p < 0.0001), 광중합기와 레진의 상호작용을 검정한 것으로는 유의한 차이가 없었다 (p > 0.05). 레진의 종류에 따라서만 중합열의 차이가 있었으므로 다중비교를 Duncan procedure를 사용하여 검정한 결과 중합열은 AEliteFLO > Z-250 > SureFil 순으로 서로

유의성 있는 차이를 보였다 ($p < 0.0001$).

중합속도와 직접 관련이 있는 최대 발열률 (Table 4, Figure 4)은, 광중합기의 종류에 따라 유의한 차이가 있었고 ($p = 0.0286$), 레진의 종류에 따라서도 유의한 차이를 보였다 ($p < 0.0001$). 다중비교는 Duncan procedure를 사용하여 검정한 결과, 광중합기의 경우, XL3000의 최대 발열률 값이 높으나 Freelight (Std)와 유의한 차이는 없고, Freelight (Exp)은 위 두 군에 비해 유의하게 최대 발열률을 값이 낮게 나왔다. 레진의 경우에는 최대 발열률은 AEliteFLO > Z-250 > SureFil 순으로 세 종류 각각 서로 유의하게 차이가 있었다.

중합속도와 직접 관련이 있는 최대 발열 시간 (peak time)은 Table 5, Figure 5와 같다. Two-way ANOVA로 비교 결과 최대 발열 시간에 대해서는 광중합 조사기의 종류 ($p < 0.0001$) 및 레진의 종류 ($p < 0.0001$)에 따라 모두 유의성 있게 차이를 보였다. 광중합 조사기의 종류에 따라 다중 비교 결과 중합 반응 속도가 XL3000 \cong Freelight (Std) > Freelight (Exp)순으로, Freelight (Exp)로 중합했을 때가 Freelight (Std)나 XL3000으로 중합했을 때보다 유의할 만하게 중합 속도가 느린 것으로 최대 발열 시간 값이 크게 나타났고 ($p < 0.0001$), 레진의 종류에 따라 다중 비교 결과 중합 반응 속도가 SureFil \cong Z-250 > AEliteFLO 순으로 AEliteFLO가 Z-250이나 SureFil보다 중합속도가 유의할 만하게 느린 것으로 나타났다 ($p < 0.0001$).

광중합 조사기 자체에서 발생하는 열을 열역학적 방법으로 고찰한 바 XL 3000에서는 평균 8138.42 ± 49.79 mJ의, Elipar Freelight에서는 평균 2549.5 ± 14.94 mJ의 열이 발생하였으며, Wilcoxon two sample test로 검정해보면 두 군이 유의성 있게 다르고, XL 3000군이 Freelight 군에 비해 유의성 있게 열이 더 많이 발생하였다 ($p < 0.05$).

2. 중합률

중합 전의 적외선 스펙트럼과 중합 후 각 실험군 및 재료 간의 적외선 스펙트럼을 측정하여 (Graph 2), Ferracane

과 Greener²⁹⁾의 방법에 따라 Standard baseline technique을 이용해 중합률 (%)을 계산하여 Table 6에 표시하였고 Figure 6은 이를 도표로 나타낸 것이다.

중합률 (%)은 two-way ANOVA test로 비교한 결과 광중합 조사기의 종류 ($p = 0.0002$) 및 레진의 종류 ($p < 0.0001$)에 따라 모두 유의성 있게 차이를 보였다. SureFil과 AEliteFLO의 경우 Freelight (Exp) > XL3000 \cong Freelight (Std) 순으로, Freelight (Exp)으로 중합한 실험군의 중합률이 XL3000 및 Freelight (Std)로 중합한 군보다 유의성 있게 높게 나타났으며 ($p = 0.0002$), Z-250의 경우에는 XL3000 \cong Freelight (Std) \cong Freelight (Exp) 순이나 통계적으로 유의한 차이는 없었다. 레진의 종류에 따라서는 AEliteFLO > Z-250 > SureFil의 순으로 중합률이 유의성 있게 차이를 보였다 ($p < 0.0001$).

3. 중합깊이

각 실험군 당 5개의 시편을 제작해 중합된 레진의 길이를 측정하고 그 값의 1/2을 중합깊이로 정하여 평균값을 구해 Table 7에 표시하였고, Figure 7은 이를 도표로 나타낸 것이다. 중합깊이 (mm)는 two-way ANOVA test로 비교

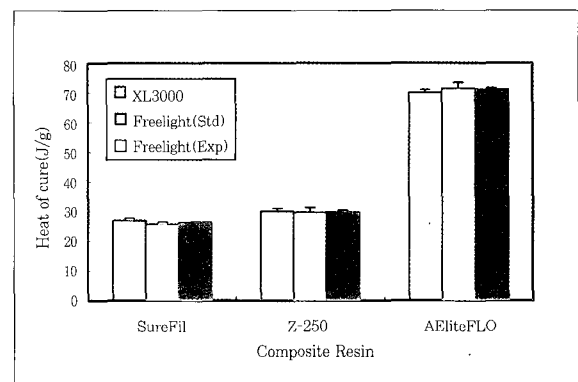


Figure 3. Heat of cure ($-\Delta H : J/g$) of each resin with different light sources.

Table 3. Heat of cure ($-\Delta H : J/g$) of each resin with different light sources

Materials	SureFil	Z-250	AEliteFLO
LCU	Mean (SD)	Mean (SD)	Mean (SD)
XL 3000	26.97 (0.66) ^a	29.97 (0.94) ^b	70.05 (0.88) ^c
Freelight (Std)	25.71 (0.62) ^a	29.55 (1.66) ^b	71.35 (2.04) ^c
Freelight (Exp)	26.24 (0.21) ^a	29.67 (0.53) ^b	71.13 (0.47) ^c

Different letters(a,b,c) indicate statistically significant differences on the horizontal line ($p < 0.05$).

Table 4. Maximum rate of heat output (watt/g)

LCU	Materials	SureFil	Z-250	AEliteFLO
		Mean (SD)	Mean (SD)	Mean (SD)
	XL 3000	1.76 (0.29) ^a	2.53 (0.34) ^b	3.79 (0.66) ^c
	Freelight (Std)	1.64 (0.08) ^a	2.47 (0.13) ^b	3.43 (0.06) ^c
	Freelight (Exp)	1.43 (0.04) ^{a*}	2.04 (0.03) ^{b*}	3.41 (0.06) ^{c*}

* Indicates statistically significant differences on the vertical line (p < 0.05).
 Different letters (a,b,c) indicate statistically significant differences on the horizontal line (p < 0.05).

Table 5. Mean time to reach peak heat output(sec)

LCU	Materials	SureFil	Z-250	AEliteFLO
		Mean (SD)	Mean (SD)	Mean (SD)
	XL 3000	10.59 (0.66)	11.89 (0.41)	17.59 (2.43) †
	Freelight (Std)	11.44 (1.69)	13.71 (0.59)	19.74 (0.67) †
	Freelight (Exp)	15.56 (0.71) [*]	14.62 (0.35) [*]	23.10 (1.68) ^{* †}

* Indicates statistically significant differences on the vertical line (p < 0.05).
 † Indicates statistically significant differences on the horizontal line (p < 0.05).

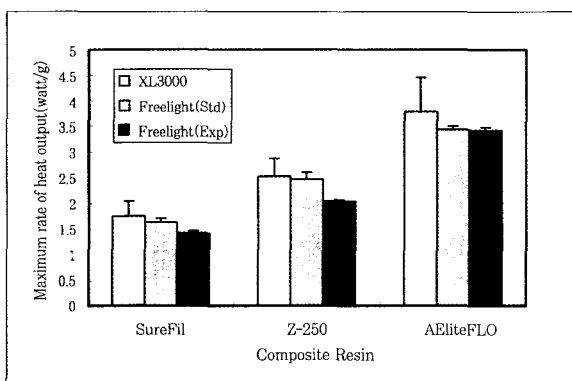


Figure 4. Maximum rate of heat output (watt/g).

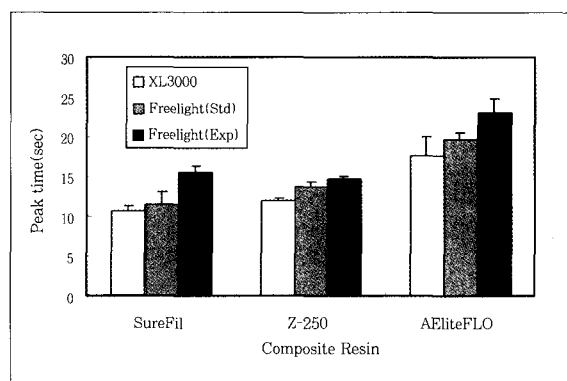


Figure 5. Mean time to reach peak heat output (sec).

Table 6. Degree of conversion (%) of each resin with different light sources

LCU	Materials	SureFil	Z-250	AEliteFLO
		Mean (SD)	Mean (SD)	Mean (SD)
	XL 3000	42.58 (4.23) ^a	59.05 (2.32) ^b	65.61 (1.24) ^c
	Freelight (Std)	41.92 (3.44) ^a	58.83 (0.95) ^b	65.07 (1.80) ^c
	Freelight (Exp)	44.84 (3.71) ^{a*}	58.11 (1.65) ^b	71.51 (1.19) ^{c*}

* Indicates statistically significant differences on the vertical line (p < 0.05).
 Different letters (a,b,c) indicate statistically significant differences on the horizontal line (p < 0.05).

Table 7. Depth of cure (mm) of each resin with different light sources

LCU	Materials	SureFil	Z-250	AEliteFLO
		Mean (SD)	Mean (SD)	Mean (SD)
	XL 3000	1.67 (0.07)	2.17 (0.15) †	1.59 (0.04)
	Freelight (Std)	1.97 (0.03)*	2.32 (0.13)* †	1.77 (0.08)*
	Freelight (Exp)	1.68 (0.05)	2.04 (0.03) †	1.56 (0.07)

* Indicates statistically significant differences on the vertical line ($p < 0.05$).

† Indicates statistically significant differences on the horizontal line ($p < 0.05$).

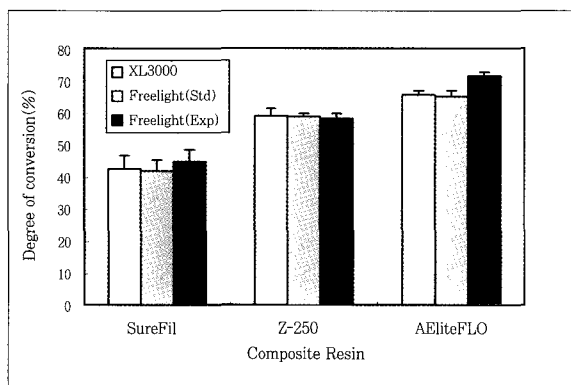


Figure 6. Degree of conversion (%) of each resin with different light sources.

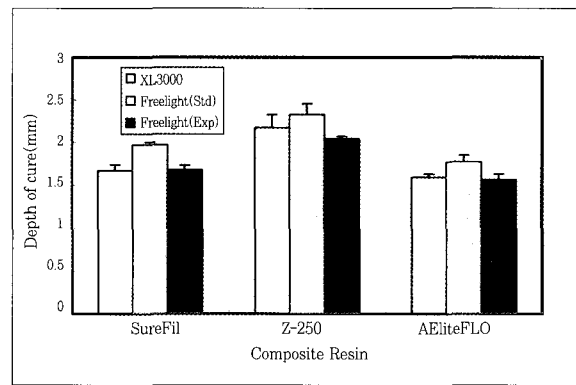
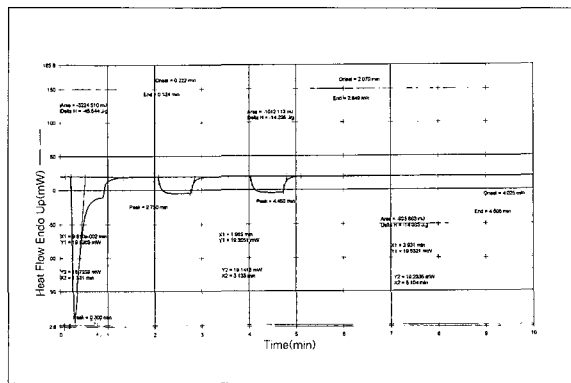
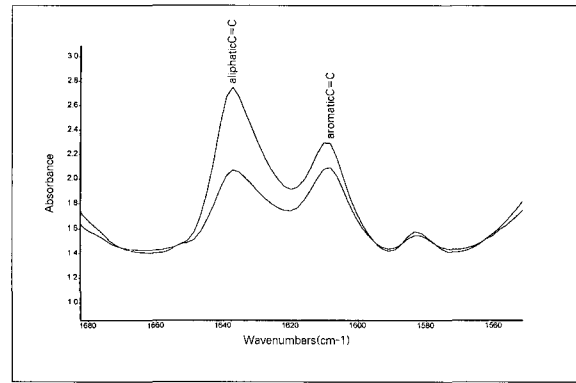


Figure 7. Depth of cure (mm) of each resin with different light sources.



Graph 1. DSC thermogram of Z-250 when cured with Elipar Freelight (Std)-LED



Graph 2. FTIR spectrum of SureFil when cured with Elipar Freelight (Std)-LED

한 결과 광중합 조사기의 종류 ($p < 0.05$)와 레진의 종류 ($p < 0.05$)에 따라서 유의한 차이를 나타냈고, 광중합기와 레진의 상호작용을 검정한 것으로는 유의할만한 차이가 없었다 ($p > 0.05$). Elipar Freelight (Std)로 중합한 경우가 XL 3000, Elipar Freelight (Exp)로 중합한 경우보다 유의하게 중합깊이가 더 깊었고 ($p < 0.05$), XL 3000과

Elipar Freelight (Exp)간에는 유의한 차이가 없었다. 레진의 경우 Z-250이 SureFil과 AEliteFLO보다 유의성 있게 더 깊은 중합깊이를 보였고 ($p < 0.05$), SureFil과 AEliteFLO간에는 유의할만한 차이를 보이지 않았다. 위의 모든 결과에서 사용되어진 유의수준은 $p = 0.05$ 이다.

IV. 총괄 및 고안

복합레진을 적절히 중합 시키는 것이 임상에서는 매우 중요한 과제이다. 하지만 중합 반응에는 여러 가지 요인들이 서로 작용하므로 이상적인 중합 조건을 정하기가 현실적으로는 어렵다. 이상적으로는 모든 단량체가 완전히 중합되어야 하지만 Rueggeberg 등³³⁾에 의하면 약 50-75% 만이 중합되고 나머지의 잔존하는 단량체에 의해 강도 감소, 마모 증가, 색 안정성 저하 등의 여러 물성 저하를 일으킨다고 하였다. 이러한 중합에 복합 레진의 조성, 색, 중합 반응 시의 온도, 중합 개시제, 중합 억제제와 같은 첨가물의 종류와 양, filler의 함량이나 크기, 조사된 광의 세기와 시간, 광원의 종류와 파장 등이 영향을 미칠 수 있다. 중합시 조사된 광의 세기가 클수록 중합률은 커지고 여러 물성은 향상되지만, 중합 수축이 커져 이로 인한 수복물의 변연누출, 변연부 변색 등이 야기될 수 있고 이러한 중합 수축률은 중합 반응의 초기에 가장 높다³⁴⁾. 따라서, 위에서 언급한 여러 조건들을 적절히 조절하여 중합시 수축은 최소화 하면서 중합률은 최대화하는 최적의 중합 조건을 제시하기가 어렵다.

LED 광중합 조사기가 할로겐 램프에 대해 가지는 장점의 하나인 빛의 효율성에 관해, 많은 보고가 있어 왔다. Mills 등¹⁰⁾은 LED 광중합 조사기에서 방출되는 빛의 효율성이 우수해 LED 광중합 조사기가 할로겐 광중합 조사기의 총 광량의 64%에 해당하는 양을 방출해도 할로겐 광중합 조사기로 중합 했을 때의 중합깊이와 비슷하다고 보고 하였고, Jandt 등¹¹⁾과 Stahl 등¹²⁾도 할로겐 광중합 조사기와 LED 광중합 조사기의 spectral flux를 측정하여 LED 광중합 조사기에서 방출되는 빛의 파장이 할로겐 광중합 조사기에 비해 광중합 개시제인 camphoroquinone의 흡수 파장대에 집약되어 있음을 관찰하여 보고한 바 있다. 또한, LED 광중합 조사기가 할로겐 광중합 조사기에 비해 열이 덜 발생하는 것도 장점의 하나이다. 본 실험에서 시차주사열계량법을 사용하여 두 광중합 조사기 자체에서 발생하는 열을 측정할 바, XL3000과 Elipar Freelight (Std)에서 각각 약 8138.42 mJ과 2549.5 mJ의 열이 발생하였다. 본 실험에서 사용한 XL3000과 Elipar Freelight (Std)의 중합 반응 동안의 총 광량 (total light energy density)은 광도에 광조사 시간을 곱한 값으로 각각 16,000 mJ/cm², 12,800 mJ/cm²이라고 볼 수 있으며 Elipar Freelight (Exp)은 이보다 더 작을 것으로 보인다. 따라서, 광중합 조사기의 총 광량의 비가 할로겐 : LED = 1.25 : 1인 것에 비해 발생 열이 할로겐 : LED = 3.2 : 1로서 할로겐 광중합기에서 발생하는 열이 유의할 만하게 높음을 관찰하였다.

레진의 중합시 발생하는 모든 열은 중합반응에서 유래한 것으로 중합반응의 정도 (Degree of polymerization)는 반응열 (-ΔH)에 비례하며 이는 DSC 곡선에서 시간 경과에

따른 발열률 곡선과 baseline 사이의 총면적과 같다. 본 실험의 DSC thermogram 분석 결과 중합열 (-ΔH)은 광중합기의 종류에 따라 유의한 차이를 보이지 않고 레진의 종류에 따라서만 유의한 차이를 나타냈다. 위에서 언급한 바대로 광중합 조사기의 총 광량 (total light energy density)의 차이가 있음에도 불구하고 중합도의 지표인 중합열이 비슷하게 나온 것은 LED 광중합 조사기가 광도에 비해 효율적으로 레진을 중합 시키는 것에 기인한다. 하지만, 본 연구의 FTIR을 이용한 중합률 측정 결과에서는 Freelight (Exp)군이 XL3000 및 Freelight (Std)군보다 중합률이 유의하게 높게 나타났다 (P = 0.0002). 이는 동일한 조건 하에서 광조사하여 광량의 차이는 없으나, 중합에 사용된 레진 시편의 후경 차이에 기인한 것으로 사료된다. DSC 실험에서 사용된 레진 시편은 알루미늄 시료편의 후경인 약 1.0 mm의 후경을 가지고, FTIR 실험에서 사용된 레진 시편은 얇은 박막으로 약 25 μm-75 μm의 후경을 가진다. FTIR 실험에 사용된 얇은 박막의 시편에서는 빛의 세기보다 효율성이 더 중요한 요인으로 작용하고 그로 인해 할로겐 광중합기보다 LED 광중합기가 중합률을 높이는데 더 유리하게 작용하였다. 중합률 (degree of conversion) 및 중합도 (degree of polymerization)와 관련이 있는 동력학적 사슬 길이 (kinetic chain length)는 하나의 중합체 사슬을 유발하는 각 자유기에 의해 중합된 단량체 분자의 평균 개수로 정의되며 다음과 같이 표현된다^{26, 37)}.

$$\nu = \frac{k_p [M]}{2k_t [M^*]} = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p} \quad (1)$$

ν = kinetic chain length

[M] : monomer concentration

[M*] = free radical concentration

R_p = rate of polymerization

k_p : rate constant for propagation

k_t : rate constant for termination

이 식에서 나타나는 바와 같이 동력학적 사슬 길이는 자유기의 농도 또는 중합 반응 속도가 증가할수록 감소한다. 즉 중합 속도나 자유기 농도가 높을수록 작은 크기의 중합체 분자가 형성되며 이는 곧 중합도와 중합률의 감소를 의미한다³⁵⁾. 중합도가 커지기 위해서는 중합체 사슬의 생성이 길어져야 하고 중합 후기에 cross-linking 형성도 많이 일어나야 한다^{39, 42)}. 따라서, Freelight (Exp)군이 Freelight (Std)군보다 초기의 광의 세기가 약해 중합 반응 속도가 느려져 이러한 동력학적 사슬 길이가 커지고 중합률이 더 크게 나타난 것으로 사료되며, DSC 시편과 같이 1 mm 이상

의 후경에서는 투과되는 빛의 세기가 더 우위의 요인으로 작용하여, 초기 광도가 약한 Freelight (Exp)군과 Freelight (Std)간에 유의성 있는 차이를 나타내지 않은 것으로 보인다. 중합물의 측정 방법 중 NIR (Near Infrared Spectroscopy)의 경우에는 시편의 후경이 최대 3mm까지도 중합률 측정이 가능하므로⁴³⁾ DSC 중합열 측정시의 시편과 후경을 동일한 조건으로 놓고 NIR로 분석하면 비슷한 결과가 나오리라 사료된다.

레진의 종류에 따라서 중합열 (-ΔH)이 AEliteFLO > Z-250 > SureFil 의 순서로 (Table 3, Figure 3) 유의한 차이를 보여서 (P < 0.0001), 본 연구의 FTIR을 이용한 중합물의 측정 결과와도 일치하였다 (Table 6, Figure 6). 레진의 중합열은 오직 레진상의 중합에 의해서만 생성되고 레진상은 무기질 filler 함량 (Table 2)이 증가할수록 감소하므로 위와 같은 결과를 보인 것으로 사료된다^{25,26)}. 다시 말해 AEliteFLO와 같은 flowable resin이 중합률은 높으나 중합시 발생하는 열이 많고 중합 수축량도 많을 것으로 여겨진다.

DSC thermogram (Graph 1)에서 시간의 함수로 기록된 반응열의 발산률 (dh/dt)은 빠른 속도로 최대값에 도달하고 그 뒤로는 지수적으로 서서히 감소하여 0의 점근선에 이르며 이는 초기에 중합반응 속도가 급격히 증가함을 알려주고 그 후 반응률이 감소하는 것은 중합반응을 하는 단량체가 고갈됨을 의미한다²⁶⁾. 일반적으로 단량체의 중합과 같이 구성성분이 복잡하지 않은 화학반응은 1차 반응 역학에 따르는 것으로 볼 수 있으며 1차 반응에서 중합반응속도는 다음과 같이 표현된다.

$$R_p = k_p[M] (\phi \frac{I_a}{k_t})^{1/2} \quad (2)$$

- R_p : rate of polymerization
- k_p : rate constant for propagation
- [M] : monomer concentration
- ϕ : quantum yield for initiation
= number of propagating chains initiated per light photon absorbed
- I_a : intensity of absorbed light
- k_t : rate constant for termination

위의 식과 같이 중합반응속도는 단량체의 농도[M]에 비례하고 중합개시제의 농도 혹은 광의 세기[I]의 1/2 제곱에 비례한다^{26,37)}. 초기의 중합속도가 급격히 증가하는 현상은 개시제와 활성제의 화학반응 또는 광조사에 의한 자유기 생성의 증가와 함께 gel 효과 (gel effect, Trommsdorf

effect)³⁷⁾로 설명될 수 있다. 반응의 초기에는 생성된 일차 자유기에 의해 주로 작은 분자량의 중합체를 형성하는 중합반응이 일어나고 어느 정도 중합이 진행됨에 따라 레진 기질의 점성이 증가하게 된다. 이 결과 성장반응 (propagation)을 지속시킬 단량체의 이동성과 정지반응 (termination)을 일으키는데 필요한 두 개의 거대 중합체 자유기 (propagating polymer radical)들의 병진 확산 (translational diffusion)에 의한 이동성이 모두 어려워지며, 상대적으로 후자에 대한 억제 효과가 크게 되어 kt가 작아지고 결과적으로 kp/kt^{1/2}의 값이 증가해 중합의 진행과 함께 Rp가 상승하게 되어 중합속도가 증가한다. 이를 자동가속 (autoacceleration)이라 하며 자유기 연쇄중합 (radical chain polymerization)의 일반적인 특징이다²⁶⁾. 이 경우 중합반응의 속도는 단량체의 확산속도에 의존하게 되고 이때 형성된 중합체는 큰 분자량을 가진다. 일단 중합반응이 단량체의 확산에 의존하게 되면 중합반응 속도는 주로 단량체의 농도에 의존하는 1차반응곡선을 따르게 된다. 이때 단량체 농도의 변화는 -d[M]/dt = k[M]로부터 [M] = [M]₀e^{-kt} (k = rate constant, t = time)로 주어지므로 단량체의 농도가 지수적으로 감소함에 따라 중합반응에 의한 발열률 (dh/dt)도 지수적으로 감소하게 되어 0의 점근선에 이르는 본 실험과 같은 발열곡선을 나타내게 된다 (Graph 1)²⁶⁾.

단위 시간에 대한 발열량인 발열률 (heat flow rate, dH/dT)은 중합 반응의 속도와 관련된다. 즉, 단위 시간당 발열량이 가장 큰 최대 발열시간에서 중합 반응이 가장 활발히 일어난다고 할 수 있다^{23,24,26,50)}. 중합속도와 직접 관련이 있는 최대 발열률 (Table 4, Figure 4)은, 광중합기 종류에 따라 유의한 차이가 있었다 (p = 0.0286). XL3000의 최대 발열률 값이 높으나 Freelight (Std)와 유의한 차이는 없고, Freelight (Exp)은 위 두 군에 비해 유의하게 최대 발열률 값이 낮게 나왔다. 이는 최대 발열 시간과 대체로 반비례한다. Exponential mode의 경우 광개시 후 처음 12초간 0-320 mW/cm²까지 서서히 광의 세기가 증가된다. 중합반응이 활발히 일어나는 초기에 광도가 약해 gel point 시점이 늦추어져 최대 발열률이 낮고 최대 발열 시간도 더 큰 값을 보여 중합 반응의 속도가 나머지 두 군에 비해 유의하게 느린 것으로 나타났다. 아울러 위에서 언급한 식에서와 같이 레진의 중합 속도는 광의 세기의 1/2 제곱에 비례하므로 광의 세기가 약한 Freelight (Exp)군이 유의할 만하게 중합 반응 속도가 느린 것으로 사료된다.

레진의 종류에 따라 다중 비교 결과 중합 반응 속도가 SureFil > Z-250 > AEliteFLO 순으로 AEliteFLO가 Z-250이나 SureFil보다 중합속도가 유의할만하게 느린 것으로 나타났다(p < 0.0001). AEliteFLO가 가장 중합 반응 속도가 느리게 나타났는데 AEliteFLO의 중합 반응 속도가

느림에도 불구하고 가장 높은 최대 발열률을 보인 것은 flowable resin의 특성상 Z-250과 SureFil에 비해 레진상의 양이 많아 중합열이 커져 시간으로 나누어도 그 값을 상쇄하여 더 높게 나타난 것으로 사료된다.

본 실험에서 사용한 복합레진은 모두 camphoroquinone을 광개시제로 사용하고 있지만, 이외에도 1-phenyl-1,2-propanedione (최대흡수파장 410 nm), bisacylphosphine oxide, triacylphosphinenoxide (최대흡수파장 320-390 nm) 등의 광개시제도 사용되어 왔다. Camphoroquinone만을 광개시제로 사용할 때에는 복합레진의 중합률을 높인데 한계가 있기 때문에 이러한 광개시제가 사용되어 왔다고 한다⁴⁴⁾. 이러한 광개시제는 LED 광중합 조사가 발광영역 밖에 위치하기 때문에, 이러한 광개시제를 포함하는 복합레진에는 LED 광중합 조사가 적절치 않다고 하겠다. Asmussen 등¹⁵⁾은 camphoroquinone을 광중합 개시제로 사용하지 않은 레진을 실험 재료로 하여 LED 광중합 조사기로 이러한 레진을 광중합시 부적절하게 중합되었음을 보고한 바 있다. 따라서, LED 광중합 조사기에서 474 nm부근에서 빛을 발하는 소자 이외에 위에서 언급한 파장에서 빛을 발하는 소자를 함께 사용하면 보다 보편적으로 사용할 수 있을 것으로 사료된다.

LED 광중합 조사의 중합깊이와 중합된 레진의 물리적 성질에 관한 연구들이 진행되어 온 바 Mills 등¹⁰⁾은 LED 광중합 조사기에서 방출되는 빛의 효율성이 우수해 LED 광중합 조사기가 할로겐 광중합 조사기의 총 광량의 64%에 해당하는 양을 방출해도 할로겐 광중합 조사기로 중합했을 때의 중합깊이와 비슷하다고 보고 하였다. Jandt 등¹¹⁾의 실험에 의하면 755 mW/cm²의 광도를 갖는 할로겐 광중합 조사기와 350 mW/cm²의 광도를 갖는 LED 광중합 조사기를 사용하고 레진에 penetrometer를 적용하여 중합 깊이를 측정할 결과 할로겐 광중합 조사기가 더 우수한 결과를 나타냈으며 압축강도에서는 통계적 유의성을 나타내지 않았다. 또한 각각 561, 831, 122 mW/cm²의 광도를 갖는 LED 광중합 조사기와 532 mW/cm²의 광도를 갖는 할로겐 광중합 조사기로 중합한 레진의 중합깊이와 압축강도에 관한 Mills 등⁴⁵⁾의 실험에서는 122 mW/cm²의 LED 광중합 조사기로 중합한 레진은 할로겐 광중합 조사기 보다 중합깊이와 압축강도가 떨어졌으나, 나머지 두 광도의 LED 광중합 조사기로 중합한 레진은 할로겐 광중합 조사기와 유의성 있는 차이를 나타내지 않았다.

본 실험에서는 Demetron 광도 측정계로 광도를 측정하여 400 mW/cm²의 광도를 갖는 XL 3000 할로겐 광중합 조사기와 320 mW/cm²의 광도를 갖는 Elipar Freelight (Std) LED 광중합 조사기로 중합한 레진의 중합 깊이를 측정할 결과 LED 광중합 조사기가 더 우수한 결과를 나타냈다. 이는 Mills 등¹⁰⁾의 실험 결과와 유사하며, Elipar Freelight

(Std) LED 광중합 조사가 일반 광도 측정계로 측정할 광도는 XL 3000 할로겐 광중합 조사기보다 약하나 광개시제의 흡수 파장 영역에서의 광도는 XL 3000 할로겐 광중합 조사기보다 더 큰 것에 기인한다. Rueggerberg 등⁴⁶⁾과 Fowler 등⁴⁷⁾에 의하면 표면에서의 중합률은 빛이 레진을 투과할 필요가 없으므로 광조사 시간에 의해 가장 크게 영향을 받지만 1 mm 이상의 깊이에서는 광조사 시간보다 광의 강도에 의해 더 영향을 받는다고 한다. 광의 강도가 커야 깊은 곳까지 도달하여 camphoroquinone을 활성화 시키기 때문이다. 다시 말해 표면에서의 중합률은 초반에서 언급한 바대로 더 긴 중합체 사슬이 생성되고 중합 후기에 cross-linking 형성도 많이 일어나는 Freelight (Exp)가 더 크지만, 빛이 깊은 곳까지 레진을 침투하여 중합하는 능력인 중합 깊이는 광개시제의 흡수 파장 영역에서의 광도가 큰 Freelight (Std) LED 광중합 조사가 더 우수하게 나타났다. 그러나, 중합 깊이 실험 결과만으로 Freelight (Std) LED 광중합 조사가 더 우수하다고 판단하기는 어렵다. 레진의 빠른 중합 수축은 수복물과의 계면에 응력을 유발시키고 결국 이차우식을 유발 시킬 수 있는 요인이 될 수 있다. 하지만 낮은 광도로 레진을 중합 시키면 초기의 중합수축은 줄어들지만 전체적으로 레진이 적절히 중합되지 못하여 물성이 떨어지는 문제가 있다²⁰⁾. 따라서 중합의 속도가 천천히 일어나면서도 충분히 일어나기 위해서는 부가적으로 높은 광도로 레진을 중합시켜 줄 필요가 있다. 본 실험에서 사용한 LED 광중합 조사기와 할로겐 광중합 조사기의 광도의 두배에 달하는 LED 광중합 조사기가 현재 제작 시판 중이므로, Freelight Exponential mode처럼 초기에 낮은 강도로 중합 반응 속도를 늦추어 중합 수축을 줄이고, 이후에 부가적으로 더 높은 광도로 레진을 충분히 중합시킨다면 중합 수축은 최소화 하면서 중합률은 최대화하는 레진의 중합이 이뤄질 것이라 사료된다.

레진의 filler 함량이나 크기에 의해서도 중합 깊이가 영향을 받는다. 레진내의 filler 입자크기가 비슷하면 filler 함량이 클수록 빛의 투과능력이 떨어져 중합 깊이가 감소하는데 이러한 것에 기인하여 SureFil이 Z-250보다 더 낮은 중합 깊이를 나타낸 것으로 사료된다. 또한 레진의 중합 깊이는 filler의 입자 크기와도 관계가 있다. 레진에 포함된 filler에 의해 빛의 산란이 일어나며 레진을 통과하는 빛의 강도는 산란이 증가 할수록 감소한다⁴⁸⁾. 레진내 filler의 입자 크기가 작으면 빛의 회절 산란이 증가하여 중합 깊이가 낮아져⁴⁹⁾, AEliteFLO의 경우 microhybrid type으로 Z-250에 비해 더 낮은 중합깊이를 보인 것으로 사료된다. 본 연구에서는 중합깊이만을 측정하였으나 Soh 등⁵⁰⁾과 Park 등⁵¹⁾의 연구에서는 표면과 2 mm 하방에서의 미세경도 값을 비교하여 윗면과 아랫면의 미세경도의 차이를 분석하여 할로겐 광중합 조사기와 LED 광중합 조사를 비교한 바 있다. 실제

임상에서의 수복물의 물성에 미치는 광원의 영향을 평가하기 위해서는 표면보다는 2 mm 혹은 더 깊은 곳에서의 중합의 정도를 미세경도 측정법이나 FTIR을 이용해 평가하는 것이 바람직하다고 사료된다.

이상의 연구 결과들을 종합해 보면, 본 실험에서 사용한 LED 광중합 조사기는 할로겐 광중합 조사기에 비해 일반 광도 측정계로 측정한 광도는 떨어지나 광개시제의 흡수 파장 영역에서의 광도는 할로겐 광중합 조사기보다 더 커서 중합광의 효율성이 우수하다. 하지만 LED 광중합 조사기로 중합한 레진의 2 mm이상의 더 깊은 부위에서의 중합률 및 여러 물성에 관한 보다 심도있는 연구가 필요하다고 사료된다. 아울러 LED 소자를 효율적으로 모아서 광도가 더 큰 LED 광중합 조사기를 개발 제작하여 이에 관한 레진의 중합도나 물성의 향상에 관한 연구도 필요할 것으로 사료된다.

V. 결 론

할로겐 광중합 조사기 (XL3000)와 LED 광중합 조사기 (Elipar Freelight Standard mode, Elipar Freelight Exponential mode)를 3종의 복합레진 (SureFil, Z-250, AEliteFLO)에 적용하여, 광원의 종류에 따른 각 레진의 중합거동을 관찰하기 위해 중합열 및 최대 발열률과 최대 발열 시간을 시차주사열계량법 (DSC)으로 측정하고, 광중합 조사기 자체에서 발생하는 열을 비교하였다. 또한 동일 조건하에서 중합률을 FTIR 적외선 분광기로 측정하고, ISO 4049 규격에서 제시한 방법을 이용하여 중합 깊이를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중합도의 지표인 중합열은 광중합기의 종류에 따라 유의한 차이가 없었다 ($P > 0.05$).
2. 최대 발열률 ($p = 0.0286$)과 최대 발열 시간 ($p < 0.0001$)을 기준으로 한 중합 반응 속도는 광중합기의 종류에 따라 XL3000 \cong Freelight (Std) $>$ Freelight (Exp) 순으로 Freelight (Exp)군이 유의하게 중합 반응 속도가 느렸다.
3. 광중합 조사기 자체에서 발생하는 열은 XL 3000 할로겐 광중합 조사기가 Elipar Freelight LED 광중합 조사기에 비해 유의성 있게 높았다 ($p < 0.05$).
4. FTIR를 이용한 중합률은 광중합기의 종류에 따라 Freelight (Exp) $>$ XL3000 \cong Freelight (Std)의 순으로 유의한 차이가 있었다 ($p = 0.0002$).
5. 중합깊이는 광중합기의 종류에 따라 Freelight (Std) $>$ XL3000 \cong Freelight (Exp)의 순으로 Freelight (Std)가 유의하게 깊은 중합깊이를 보였다 ($p < 0.05$).
6. 레진의 중합열과 중합률은 AEliteFLO $>$ Z-250 $>$ SureFil 순으로 ($p < 0.0001$), 무기질 filler 함량이 증

가할수록 감소하는 양상을 보였다. 최대 발열 시간을 기준으로 한 중합 반응 속도는 SureFil \cong Z-250 $>$ AEliteFLO 순으로 AEliteFLO가 유의하게 중합 반응 속도가 느렸다 ($p < 0.0001$).

참고문헌

1. Ruyter, IE, Oysaed, H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta Odontol Scand* 40:179-192, 1982.
2. Althoff O, Hartung M. Advances in light curing. *Am J Dent* 13(special No.):77D-81D, 2000.
3. Visible light-cured and activating units. Council on Dental Materials, Instruments, and Equipment. *J Am Dent Assoc* 110:100-123, 1985.
4. Rueggeberg FA, Twiggs SW, Caughman WF, Khajotia S. Lifetime intensity profiles of 11 light-curing units. *J Dent Res* 75:380, 1996.
5. Barghi N, Berry T, Hatton C. Evaluating intensity output of curing lights in private dental offices. *J Am Dent Assoc* 5:992-996, 1994.
6. Martin FE. A survey of the efficiency of visible light curing units. *J Dent* 26(3):239-243, 1998.
7. Miyazaki M, Hattori T, Ichiishi Y, Kondo M, Onose H, Moore BK. Evaluation of curing units used in private dental offices. *Oper Dent* 23:50-54, 1998.
8. Lee SY, Chiu CH, Greener EH. Radiometric and spectroradiometric comparison of power outputs of five visible light-curing units. *J Dent* 21(6):373-377, 1993.
9. Nomoto R. Effect of light wavelength on polymerization of light cured resins. *Dent Mater J* 16(1):60-73, 1997.
10. Mills RW, Jandt KD, Ashworth SH. Dental composite depth of cure with halogen lamp and blue light emitting diode technology. *Br Dent J* 186:388-391, 1999.
11. Jandt KD, Mills RW, Blackwell GB, Ashworth SH. Depth of cure and compressive strength of dental composites cured with blue light emitting diodes (LEDs). *Dent Mater* 16:41-47, 2000.
12. Stahl F, Ashworth SH, Jandt KD, Mills RW. Light emitting diode(LED) polymerization of dental composites. *Biomater* 21:1379-1385, 2000.
13. Fujibayashi K, Ishimaru K, Kohno A. A Study on light activation units using blue light-emitting diode. *J Jap Dent Pres Acad* 38:180-188, 1999.
14. Fujibayashi K, Ishimaru K, Takahashi N, Kohno A. Newly developed curing unit using blue light-emitting diode. *Dent Jap* 34:49-53, 1998.
15. Asmussen E, Peutzfeldt A. Light-emitting diode curing : Influence on selected properties of resin composites. *Quint Int* 34(1):71-71, 2003.
16. Nomura Y, Teshima W, Tanaka N, Yoshida Y, Nahara Y, Okazaki M. Thermal analysis of dental resins cured with blue light-emitting diodes (LEDs). *J of Biomed Mat Res* 63(2):209-213, 2002.
17. Kurachi C, Tuboy AM, Magalhaes DV, Bagnato VS. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. *Dent Mat* 17(4):309-315, 2001.
18. Dunn WJ, Bush AC. A comparison of polymerization blue light-emitting diode and halogen-based light-curing units. *JADA* 133(3):335-341, 2002.
19. Kanca J 3rd, Suh BI. Pulse activation : Reducing resin

- based composite contraction stresses at the enamel cavosurface margin. *Ame J Dent* 12(3):107-112, 1999.
20. Uno S, Asmussen E. Marginal adaptation of a restorative resin polymerized at reduced rate. *Scand J Dent Res* 99(5):440-444, 1991.
 21. Yap AU, Soh MS, Siow KS. Effectiveness of composite cure with pulse action and soft-start polymerization. *Oper Dent* 27(1):44-49, 2002.
 22. Wolcott RB, Paffenbarger GC, Schoonover IC. Direct resinous filling materials : Temperature rise during polymerization. *JADA* 42:253-263, 1951.
 23. McCabe JF, Wilson HJ. The use of DSC for the evaluation of dental materials. *J Oral Rehabil* 7:103-110, 1980.
 24. Abadie MJM, Appelt BK. Photocalorimetry of light cured dental composites. *Dent Mater* 5:6-9, 1989.
 25. Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK, Wang Y, Viswanadhan T. Thermoanalytical characterization of visible light cure dental composites. *J Oral Rehabil* 19:49-64, 1992.
 26. Lee IB, Um CM. Thermal analysis on the polymerization rate of dual cured resin cements under porcelain inlays. *J of Oral Rehabil* 28:186-197, 2001.
 27. Lee H, Colby C. Heat of polymerization of nine mono-, di-, and trimethacrylate esters tested neat and with low levels of peroxide by dynamic differential scanning calorimetry. *Dental Mater* 2:175-178, 1986.
 28. Chung K, Greener EH. Degree of conversion of seven visible light-cured posterior composites. *J Oral Rehabil* 15:555-560, 1988.
 29. Ferracane JL, Greener EH. Infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins methods comparison. *J Dent Res* 63:1093-1095, 1984.
 30. International Standard ISO 4049. Dentistry-polymer-based filling, restorative and luting materials. Geneva, Switzerland : International Standards Organizations 14-15, 2000.
 31. Fan PL, Standford CM, Stanford WB, Leung R, Standford JW. Effects of backing reflectance and mold size on polymerization of photo-activated composite resin. *J Dent Res* 63(10):1245-1247, 1984.
 32. Manga RK, Charlton DG, Wakefield CW. *In vitro* evaluation of curing radiometer as a predictor of polymerization depth. *Gen Dent* 241-243, 1995.
 33. Rueggeberg FA, Cratg RG. Correlation of parameters used to estimate monomer in a light cured composite. *J Dent Res* 67:929-937, 1988.
 34. Sakaguchi RL, Douglas WH, Peters MC. Reduced light intensity decreases post-gel contraction while maintaining degree of conversion in composites. *J Dent* 26:434-445, 1998.
 35. Davison CL, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *J Dent* 25(6):227-238, 1997.
 36. Venhoven BAM. Light initiation of dental resins : dynamics of the polymerization. *Biomater* 17:2313-2318, 1996
 37. Odian G. *Principles of polymerization*, 3rd edition. John Wiley & Sons, Inc., 198-243, 286-290, 1991.
 39. St-Georges AJ, Swift EJ, Thomson JY, Heymann. Curing light intensity effects on wear resistance of two resin composite. *Oper Dent* 27:410-417, 2002.
 40. Kne evi A, Tarle Z, Meniga A, Sutalo J, Pichler G, Ristic M. Photopolymerization of composite resins with plasma light. *J Oral Rehabil* 29:782-786, 2002.
 41. Kelsey WP, Blankenau RJ, Powell GL, Barkmeier WW, Stromberg EF. Power and time requirements for use of the argon laser to polymerize composite resin. *J Clin Laser Med Surg* 10:273-278, 1992.
 42. Koliniotou-Kubia E, Jacobson PH. The effect of irradiation time on the physical properties of light-cured resins. *Clin Mater* 6:21-28, 1990.
 43. Stansbury JW, Dickens SH. Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. *Dent Mater* 17:71-79, 2001.
 44. Burgess JO, DeGoes M, Walker R. An evaluation of four light-curing units comparing soft and hard curing. *Pract Periodontic Aesthet Dent* 11:125-132, 1999.
 45. Mills RW, Uhl A, Blackwell GB, Jandt KD. High power light emitting diode arrays versus halogen light polymerization of oral biomaterials : Barcol hardness, compressive strength and radiometric properties. *Biomater* 23:2955-2963, 2002.
 46. Rueggeberg FA, Caughman WF, Curtis JW. Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composites. *Oper Dent* 19:24-33, 1994.
 47. Fowler CS, Swartz ML, Moore BK. Efficacy testing of visible light curing units. *Oper Dent* 19:47-52, 1994.
 48. DeWald JP, Ferracane JL. A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light activated composite. *J Dent R* 66(3):727-730, 1987.
 49. Ruyter IE, Oysaed H. Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta Odontol Scand* 40:179-192, 1982.
 50. Soh MS, Yap ACJ, Siow KS. Effectiveness of composite cure associated with different curing modes of LED lights. *Oper Dent* 28(4):371-377, 2003.
 51. Park SH et al. The amounts and speed of polymerization shrinkage and microhardness in LED cured composites. *J Kor Acad Cons Dent* 28(4):354-359, 2003.