

2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐] 프로판 유도체와 스파이로 오쏘카보네이트가 포함된 치아 수복재의 특성

김용, 이주연, 박광용, 김창근[†], 김오영*

중앙대학교 공과대학 화학공학과, *단국대학교 공과대학 고분자공학과

(2004년 6월 7일 접수, 2004년 9월 16일 채택)

Characteristics of Dental Restorative Composite Resins Prepared from 2,2-bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane Derivatives and Spiro Orthocarbonate

Yong Kim, Juyeon Lee, Kwangyong Park, Chang Keun Kim, and Ohyoung Kim*

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University,

221 Heuksuk-dong, Dongjak-gu, Seoul, 156-756, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,

8, Hannamdong, Yongsangu, Seoul 140-714, Korea

[†]e-mail : ckkim@cau.ac.kr

(Received June 7, 2004; accepted September 16, 2004)

초록 : 상업적으로 이용되는 고분자계 치과용 수복재의 문제점인 중합시 나타나는 부피 수축을 감소시키기 위해 (2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐] 프로판) (bis-GMA), 유도체인 (2,2-비스[3-메틸, 4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐] 프로판) (DMBis-GMA)와 (2,2-비스[3,5-디메틸, 4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐] 프로판) (TMBis-GMA)를 합성하고 이를 희석제, 스파이로 오쏘카보네이트, 무기 충전재와 혼합하여 새로운 고분자계 치과용 수복재를 제조하였다. Bis-GMA 유도체/Bis-GMA 유도체/희석제 혼합계들 중에서 Bis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA 계의 중합 수축률이 가장 작았다. 이 혼합계에 스파이로 오쏘카보네이트를 첨가함으로써 중합 수축률은 더욱 감소하였다. 최소의 중합 수축률을 나타내는 레진 단량체 혼합물을 사용하여 치과용 수복재를 제조한 결과 중합 수축률은 0.7%로 기존 수복재의 중합 수축률 2.5%에 비해 크게 감소하였다. 또 수복재의 기계적 강도는 기존 소재와 비슷하였지만 중합이 완료되는데 필요한 시간은 지연되었다.

ABSTRACT : To reduce volumetric shrinkage of the commercially available polymeric dental composite during curing reaction, (2,2-bis [4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane) (bis-GMA) derivatives, i.e., (2,2-bis[3-methyl, 4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane) (DMBis-GMA) and (2,2-bis[3,5-dimethyl, 4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane) (TMBis-GMA) were synthesized and then new dental composite resin composed of Bis-GMA derivatives, diluent, spiro orthocarbonate (SOC), and inorganic filler was produced. Among the Bis-GMA derivative/Bis-GMA derivative/diluent mixtures, Bis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA mixture exhibited the lowest volumetric shrinkage. Volumetric shrinkage of this mixture was further reduced by adding SOC. Volumetric shrinkage of dental composite prepared from commercially available resin monomer mixture was 2.5%, while that prepared from resin monomer mixture having minimum volumetric shrinkage was reduced to 0.7%. Mechanical strength of this dental composite was nearly the same with that of commercial products but the time required for the curing reaction was retarded.

Keywords : dental composite, monomer mixture, bis-GMA derivatives, spiro orthocarbonates, volumetric shrinkage.

1. 서론

고분자와 무기 충전재로 구성된 복합재료가 치과용

수복재로 현재 광범위하게 사용되고 있다. 1960년대 중반에 상업적으로 전치부 (anterior) 수복용으로 개발된 이후, 이 분야에 대한 연구가 지속적으로 이루어져 치아 수

복재로 요구되는 특성 즉 기계적 강도, 내마모성, 치수 안정성, 우수한 색 안정성과 낮은 독성, 사용 편이성 등이 크게 향상되었다. 이 결과 고분자계 치과용 수복재는 여타의 아말감, 실리케이트 시멘트, 금속 등의 재료에 비해 혁신적인 재료로 인식되고 있으며, 이의 이용 범위도 확대되어 전치부는 물론 구치부 (posterior)와 인공 치아에 까지 사용 범위가 확대되고 있다.¹⁻⁸

일반적으로 치아용 복합재료는 기질을 이루는 유기 단량체, 반응 개시제, 반응 촉진제, 안정제, 강도와 내마모성 향상을 위한 무기 충전제로 구성되어 있다. 상업적으로 이용되는 유기 단량체는 양말단에 메타아크릴레이트 관능기를 가진 2,2-비스[4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐 프로판] (Bis-GMA)와 triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)로 구성되어 있다. Bis-GMA는 분자 크기와 구조가 커서 휘발도, 중합 수축도, 경화 시간이 적고 또한 우수한 기계적 물성을 가지고 있는 반면 점도가 너무 높아 일반적으로 유기 단량체의 점도를 낮추기 위해 희석제인 TEGDMA와 혼합하여 사용한다.^{9,10} TEGDMA 단량체 첨가로 점도의 감소는 이를 수 있지만 TEGDMA는 고분자계 치아 수복재에서 흡습성 문제, 중합된 고분자의 낮은 기계적 물성 문제, 중합시 높은 부피 수축 문제 등을 야기시킨다.^{9,10} 단량체를 포함한 치아용 복합 재료를 적용 부분에 시술한 후 일반적으로 가시광선을 조사하여 중합과 가교 반응을 동시에 진행시켜 시술을 완료한다. 현재 널리 사용되고 있는 치아용 복합 레진의 가장 큰 단점은 중합시 체적 수축에 의한 수복재와 치아의 계면에 미세 크랙이 발생하는 것이다. 미세 크랙에 의한 결합 부위 파절 및 틈새는 치아의 2차 우식은 물론 수복재가 손상되어 치과적 응용에 심각한 문제를 초래하고 있다.^{5,6,10} 중합시 부피 수축은 단량체간의 물리적 결합에 의해 유지된 van der Waals distance가 중합에 의해 공유 결합 길이로 변하면서 나타난다. 이에 따라 중합시 나타나는 부피 수축을 제거하거나 혹은 크게 감소시킬 수 있는 방법이나 적절한 재료를 개발하는 것이 치과용 수복재에서 가장 중요한 요소 중 하나이다.

유기 단량체에서 나타나는 중합 부피 수축을 감소시키기 위해 다양한 연구가 진행되었다. Bis-GMA의 구조를 변화시켜 저점도를 구현해 첨가되는 희석제를 감소시키는 방법이 연구되어 약간의 부피 수축 감소는 이루었지만 물리적 특성에서 문제점이 노출되었다.¹¹⁻¹³ 한편 약한 공유 결합에 의해 형성된 고리 구조를 포함하고 있는 단량체는 광경화시 고리의 개환과 동시에 라디칼이 형성되고 형성된 라디칼에 의해서 개환된 부분에서 중합이 진행된다면 중합 후 부피 팽창을 기대할 수 있다.¹⁴⁻²⁴ 고리 구조를 포함하고 있어 중합 팽창이 기대되는 단량체로는 spiro ortho-

carbonate (SOC), spiro orthoester (SOE), bicycloorthoester (BOE), polycyclic ketal lactone (PKL), vinylcyclopropane, cyclic ether, cyclic acetal 등이 있고 이들 중 SOC가 가장 효과적인 중합 팽창성 단량체로 알려져 있다.²⁰⁻²⁴ 이를 바탕으로 본 연구팀은 이전의 연구에서 치아용 복합 레진의 중합 수축률을 감소시키기 위하여 다양한 구조의 중합 팽창성 단량체인 SOC를 제조하고, 이를 기존의 레진 매트릭스와 혼합하여 치과용 수복재를 제조해 이들의 중합 수축, 중합 특성, 기계적 물성 등을 실험하였다.²⁵ 약 20 wt%의 SOC를 기존의 레진 매트릭스에 포함시킬 때 중합 수축은 향상되었지만 기계적 물성, 내마모성, 중합성 등에서 다소간의 문제점이 나타났다. 본 연구에서는 SOC를 포함하는 치과용 수복재가 갖고 있는 문제점을 해결하고 중합 수축을 감소시키기 위해 새로운 Bis-GMA 유도체 즉 2,2-비스[3-메틸, 4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐 프로판] (DMBis-GMA)와 2,2-비스[3,5-디메틸, 4-(2-하이드록시-3-메타크릴로일옥시프로폭시)페닐 프로판] (TMBis-GM)을 합성하고 이를 레진 매트릭스로 사용하여 제조된 치과용 수복재의 특성 변화를 실험하였다. Bisphenol-A로부터 유도된 bis-GMA에 비해 DMBis-GMA와 TMBis-GMA는 Bisphenol-A의 각 페닐링에 수소 대신 한개 혹은 두 개의 메틸기로 치환되어 있어 열적, 기계적 물성 향상은 물론 치환된 메틸기로 인한 시슬 충전 (chain packing) 방해로 고분자의 자유 부피의 증가를 기대할 수 있어 치과용 수복재의 부피 수축의 감소도 기대된다.

2. 실험

레진 매트릭스로 사용한 Bis-GMA와 TEGDMA는 미국 Polysciences Inc.로부터 구입하여 사용하였다. 충전제로는 fumed silica nanofiller (Degussa Co. OX-50)와 barium silicate microfiller (Hansol Chemience, H-MAF)를 8:2 비율로 혼합하여 사용하였다. 친수성인 필러의 표면을 γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS, Aldrich)으로 처리하고 동결 건조시켜 소수성으로 표면을 개질하여 복합 레진 제조에 사용하였다. 필러의 충전율은 복합 레진 총량을 기준으로 70 wt%로 고정하였다. 가시 광선 경화를 위하여 광 개시제인 camphorquinone (CQ) 0.5 wt%와 광증감제인 ethyl-4-dimethylaminobenzoate (EDMAB) 1 wt%를 복합 레진에 첨가하였다. 중합 팽창성 단량체인 spiro orthocarbonate (SOC)는 합성하여 사용하였으며 이의 상세한 합성 방법 및 구조 분석법은 이전의 연구에서 기술하였다.²⁵

새로운 Bis-GMA 유도체들은 Bis-GMA에 포함된 bis-

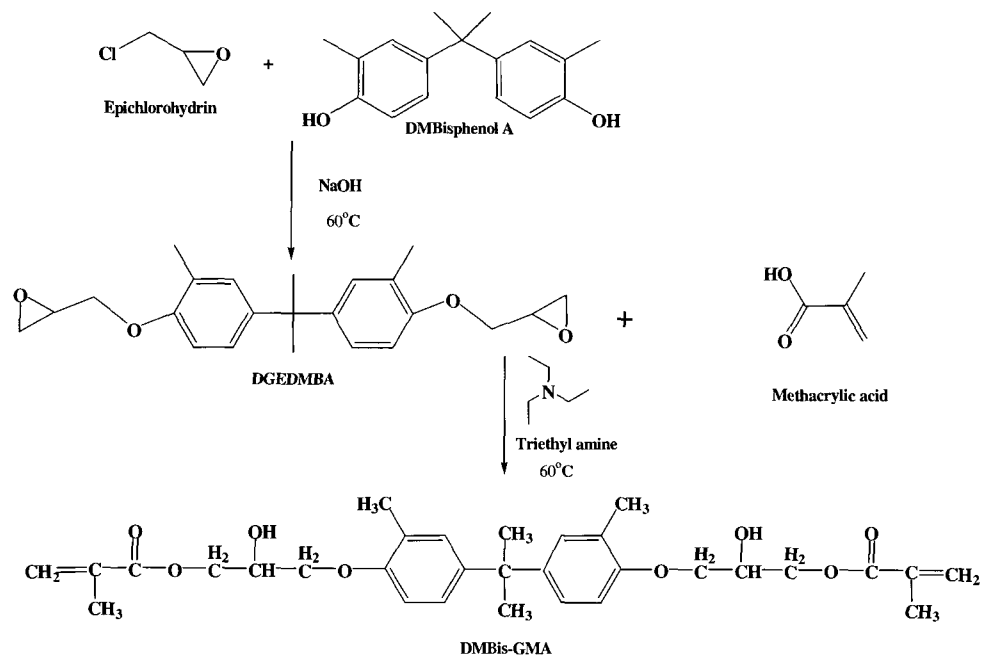


Figure 1. Reaction scheme for the synthesis of DMBis-GMA.

phenol-A를 교체하여 합성하였다. Figure 1에 나타낸 것과 같이 DMBis-GMA와 TMBis-GMA는 두 단계의 반응 경로를 통하여 제조하였다. DMBis-GMA의 예를 들면, 1 단계에서는 dimethyl bisphenol-A를 10 wt% NaOH 수용액에 녹인 후 60 °C에서 2시간 동안 epichlorohydrin과 반응시켜 diglycidyl ether of dimethyl bisphenol-A (DEGDMBA) 제조하였다. 2 단계에서는 제조된 DEGDMBA에 과량의 반응물 methacrylic acid와 촉매인 triethylamine 0.2 wt%를 첨가한 후 60 °C에서 24시간 동안 반응시켰다. 반응으로 생성된 생성물을 용매인 dichloromethane에 녹여 1 N NaOH 수용액과 반응시켜 미반응 methacrylic acid를 제거한 후, 1 N HCl 수용액으로 triethylamine을 제거하였다. 잔류 수분을 $MgSO_4$ 로 제거한 후 상온 진공 오븐에서 잔류 용매를 완전히 제거하였다. TMBis-GMA도 DMBis-GMA와 같은 방법으로 제조하였다. 제조된 Bis-GMA 유도체들의 구조는 $CDCl_3$ 를 용매로 tetramethylsilane (TMS)을 표준 시료로 사용한 1H -NMR과 충격 이온화법을 이용한 high resolution mass spectrometry (HRMS)를 이용하여 확인하였다.

레진 매트릭스의 중합 수축률은 광 경화 이전 레진 단량체의 밀도 [Anton Paar Co., DMA-500]와 광 경화 후 레진 매트릭스의 밀도 [Mettler Toledo Co., AX205]를 각각 측정하여 결정하였다.

$$\Delta v_{sp} = \frac{100(v_{sp,m} - v_{sp,p})}{v_{sp,m}}$$

이식에서 Δv_{sp} 는 중합 수축률을 나타내며 $\Delta v_{sp,m}$ 와 $\Delta v_{sp,p}$ 는 각각 경화 전 레진 단량체와 경화 후 레진 매트릭스의 비용적을 나타낸다. 복합 레진의 중합 속도는 30 °C에서 시차열 분석기 (DSC, TA Instrument, DSC-2010)의 샘플 팬 (지름×두께=6 mm×2 mm)에 시료를 넣고 광조사기 (variable intensity polymerizer, BISCO Co)로부터 가시 광선을 일정 조도 ($I_{max}=460$ nm, intensity: 600 mW/cm²)로 비추어 측정하였다. DSC 데이터에서 열용량의 변화가 시작되는 시간부터 이의 변화가 끝나는 시간까지의 시간을 중합 시간으로 정의하였다. 제조된 복합 레진의 기계적 물성 즉 간접 인장 강도, 굴곡 강도 등은 만능 시험기 (UTM, Intron Co., model 4469, load cell: 1000)를 사용하여 측정하였다. 간접 인장 강도의 측정을 위해서 테프론 몰드를 이용하여 직경 8 mm, 두께 4 mm의 시료를 제작하고, ADA Specification No. 27. 방법에 따라 크로스 헤드 속도 1 mm/min으로 하여 직경 방향으로 시료가 파열될 때 걸리는 최대 힘을 측정하여 계산하였다. 굴곡 강도는 시편 (25 mm×2 mm×2 mm)을 ISO Specification No. 4049의 규격에 따라 실험하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Bis-GMA 유도체 구조 분석. 제조된 DMBis-GMA의 구조는 HRMS와 ¹H-NMR로 확인하였다. Figure 2에는 1 단계 반응 생성물인 DEGDMBA의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타내었다. 6.6과 7.0 ppm에서의 피크들은 페닐링에 존재하는 proton에 기인한 것이며 2.18과 1.60 ppm에서의 피크들은 페닐링의 메틸기에 존재하는 proton들과 isopropylidene에 존재하는 proton들을 나타낸다. 또 2.71과 4.24 ppm에 존재하는 피크들은 epichlorohydrin에 존재하는 proton들에 기인한 것이다. DEGDMBA의 분자량 (368 g/mole)은 HRMS로 확인하였다. 2 단계 반응의 최종 생성물인 DMBis-GMA의 구조 역시 HRMS와 ¹H-NMR로 확인하였다. Figure 3의 HRMS chart로부터 DMBis-GMA의 분자량 (540 g/mole)을 확인하였다. Figure 4의 DMBis-GMA ¹H-NMR 스펙트럼에는 Figure 2의 DEGDMBA의 ¹H-NMR 스펙트럼에서와 같이 아로마틱 proton, 메틸기의 proton, isopropylidene의 proton이 관찰되었다. 1.94 ppm에서의 피크는 methacrylic acid에 포함된 proton을, 5.61과 6.12

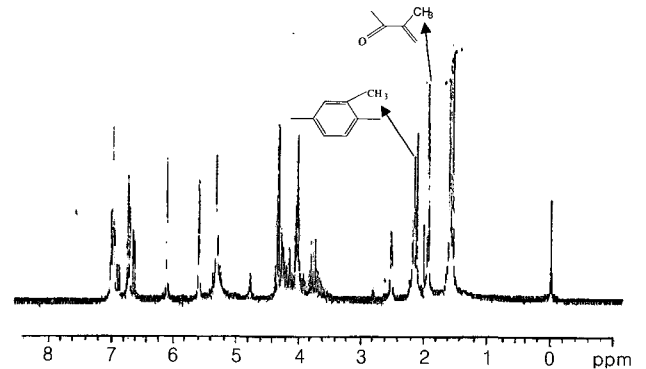


Figure 4. ¹H-NMR spectrum of the DMBis-GMA.

ppm에서의 각 피크는 hydroxyl기의 proton과 CH₂=의 proton을 나타낸다. Epichlorohydrin으로부터 기인한 proton들은 4.01~4.34 ppm에 존재하는 피크들로부터 확인하였다. 같은 방법으로 제조된 TMBis-GMA의 분자 구조도 같은 방법으로 확인하였다. 제조된 DMBis-GMA와 TMBis-GMA에 불순물 존재 여부를 HPLC로 확인한 결과 무시할 수준이었다.

단량체와 단량체 혼합물의 중합 특성. 기존의 레진 단량체를 구성하는 Bis-GMA와 TEGDMA 이들 각각의 중합 시간, 반응열, 부피 수축률 등을 우선 실험하고 이들을 새로 제조된 Bis-GMA 유도체들의 특성과 비교하여 Table 1에 나타내었다. 희석제로 사용되는 TEGDMA는 이미 알려진 것과 같이 Bis-GMA에 비해 긴 중합 시간이 요구되고 중합 부피 수축도 Bis-GMA에 비해 크다.¹⁰ 레진 단량체의 점도 감소를 위해 함께 혼합하는 희석제인 TEGDMA는 중합 부피 수축에서 나쁜 영향을 미치기 때문에 가능한 사용량을 감소시키는 것이 바람직하다.^{9,0} Table 1에 나타낸 것과 같이 페닐링에 치환되는 메틸기의 수가 증가할수록 단량체의 밀도와 그로부터 유도된 고분자의 밀도도 감소시킨다. 이는 메틸기에 의한 입체 장애 (steric hindrance)에 기인한 것이다. 페닐링에 메틸기 치환은 단량체와 그로부터 유도된 고분자의 자유 부피를 모두 증가시키는데 단량체에서의 자유 부피 증가는 중합 수축 감소에 불리한 방향으로 작용되고 고분자에서의 자유 부피 증가는 중합 수축에 유리한 방향으로 작용한다. 이 때문에 단량체의 자유 부피를 변화시키는 것은 항상 중합 수축률을 감소시키는데 유리한 방향으로 작용하는 것은 아니지만 페닐링에 메틸기를 치환하는 것은 중합 수축률 감소에 유리한 방향으로 작용하였다. 한편 메틸기 치환에 의한 입체 장애는 Table 1에 나타낸 것과 같이 중합 속도를 지연시킨다.

산업적으로 사용되는 치과용 수복재의 레진 단량체는

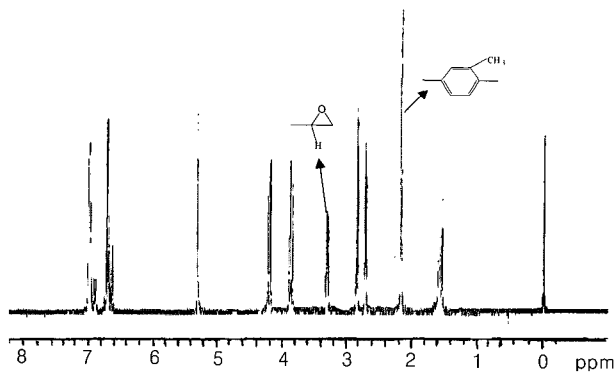


Figure 2. ¹H-NMR spectrum of the diglycidyl ether of the dimethyl Bisphenol-A (DEGDMBA).

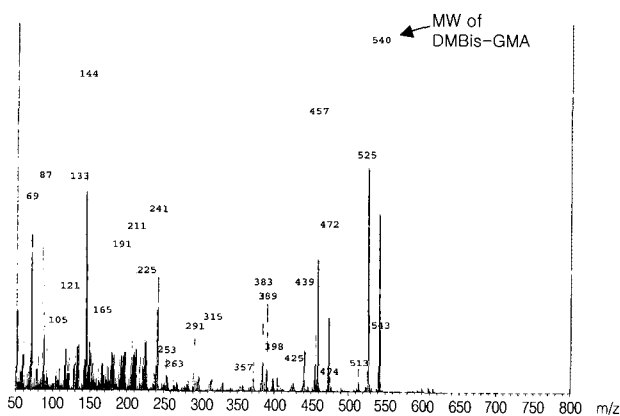


Figure 3. HRMS chart of DMBis-GMA.

주로 Bis-GMA/TEGDMA=7/3 혼합물로 이루어져 있기 때문에 여기에서도 제조된 Bis-GMA 유도체를 TEGDMA 와 7/3로 혼합하여 중합 특성 변화를 실험하여 Table 2 에 나타내었다. 혼합물의 경우에도 Bis-GMA 유도체를 단독으로 사용한 경우와 같은 경향을 나타내었으며 부피 수축률은 Bis-GMA/TEGDMA=7/3 혼합물 (7.0%)의 경우 보다 TMBis-GMA/TEGDMA=7/3 혼합물의 부피 수축률 (4.8%)이 크게 감소하였다. 분자 구조가 다른 단량체를 혼합하여 중합하는 경우 제조된 고분자에서 사슬의 충전을 방해하는 입체 장애를 유도할 수 있어 고분자의 자유 부피를 증가시킬 수 있다. Table 3에는 Bis-GMA 유도체/Bis-GMA 유도체/TEGDMA 혼합물을 제조하고 이들

의 중합 특성을 나타내었다. 이 경우 Bis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA 혼합물이 가장 작은 중합 부피 수축을 나타내었으며 (4.4%) 특히 TMBis-GMA/TEGDMA 혼합물 보다 작은 부피 수축을 나타내었다. 이 결과로부터 중합 부피 수축은 구조가 서로 다른 단량체를 혼합함으로써 감소시킬 수 있고, 부피 수축은 혼합물에 포함되는 단량체의 구조 차이가 클수록 감소함을 알 수 있었다.

이전의 연구에서와²⁵ 같은 방법으로 제조한 세 가지 다른 구조의 SOC (Figure 5; SOC-1, SOC-2, SOC-3)를 포함한 레진 단량체의 중합 특성을 실험하였다. 이전의 연구에서 SOC와 dimethylmethacrylate 혼합물의 경우에는 가시 광선 경화 반응이 진행되지만, SOC 단량체 단독으로는 가시 광선에 의한 경화 반응이 잘 진행되지 않는다고 알려져 있다.²²⁻²⁴ 또 SOC에서 기대만큼의 중합 팽창이 관찰되지 않는 것은 개시제에 의해 형성된 라디칼이 두 가지 경로에 의해 부피 팽창이 기대되는 고리 개환 반응에 참여하거나 혹은 개환에 참여 않고 단순히 중합 반응에만 참여하기 때문으로 알려져 있다.²⁴ Table 4에는 Bis-GMA 유도체/TEGDMA=7/3 혼합물 80 wt%와 SOC 20 wt%를 포함하는 혼합물의 중합 특성을 나타내었다. 이들 혼합물의 중합 속도는 Bis-GMA 유도체 및 Bis-GMA 유도체/TEGDMA 혼합물의 중합 속도보다는 다소 지연되었다. 중합 반응 후 단량체들의 용매인 톨루엔을 사용하여 미반응 단량체 추출 시험을 하였지만 미반응 단량체는 거의 추출되지 않았다. Bis-GMA 유도체/SOC/TEGDMA 혼합물의 중합 수축률은 Bis-GMA 유도체/TEGDMA 혼합물에 비하여 감소하였다. 이들 혼합물중 SOC-2를 포함하는 혼합물의 중합 수축이 작는데 이는 이전의 연구에서 언급한 것과 같이²⁵ SOC-2에서 고리 개환 반응이 가장 활발하기 때문으로 사료된다. 앞의 Bis-GMA 유도체/Bis-GMA 유도체/TEGDMA 혼합물 실험에서 TMBis-

Table 1. Curing Characteristics of Various Monomer Resins

monomer	density (cm ³ /g)		curing time (sec)	heat of reaction (J/g)	volumetric shrinkage (%)
	Monomer	polymer			
TEGDMA	1.0739	1.2239	56	192	12.3
Bis-GMA	1.1563	1.2190	46	141	5.1
DMBis-GMA	1.1002	1.1518	49	133	4.5
TMBis-GMA	1.0582	1.1001	51	128	3.8

Table 2. Curing Characteristics of the Binary Monomer Mixtures

monomer mixture	density (cm ³ /g)		curing time (sec)	heat of reaction (J/g)	volumetric shrinkage (%)
	monomer	polymer			
Bis-GMA/TEGDMA =7/3	1.1405	1.2270	31	130	7.0
DMBis-GMA/TEGDMA =7/3	1.1395	1.2041	33	120	5.4
TMBis-GMA/TEGDMA =7/3	1.1216	1.1930	39	198	4.8

Table 3. Curing Characteristics of the Ternary Monomer Mixtures

monomer mixture	density (cm ³ /g)		curing time (sec)	heat of reaction (J/g)	volumetric shrinkage (%)
	monomer	polymer			
Bis-GMA/DMBis-GMA/TEGDMA = 3.5/3.5/3	1.1402	1.2152	28	114	4.8
Bis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA = 3.5/3.5/3	1.1310	1.1982	29	103	4.4
DMBis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA = 3.5/3.5/3	1.1313	1.2122	45	116	5.2

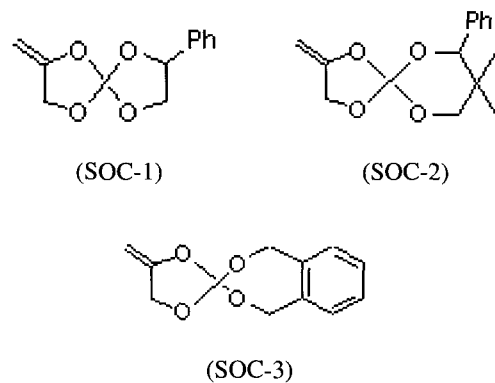


Figure 5. Molecular structure of various spiro orthocarbonates.

GMA/Bis-GMA/TEGDMA=3.5/3.5/3의 중합 수축률이 가장 작은 것으로 밝혀져, 이 혼합물 80 wt%와 SOC-2 20 wt%를 혼합하여 중합 수축률을 실험한 결과 중합 수축률이 2.5%로 더욱 감소하였다. 이상의 실험 결과 분자 구조의 차이가 큰 Bis-GMA 유도체 혼합물에 고리 개환 반응이 활발한 SOC와 점도 감소를 위한 희석제인 TEGDMA를 첨가해 제조된 레진 단량체가 최적의 중합 수축률을 나타냄을 알 수 있었다.

치과용 수복재의 기계적 물성. 상업적으로 사용되는 수복재는 일반적으로 Bis-GMA/TEGDMA=7/3 혼합물 30 wt%와 충전재 70 wt%로 구성되어 있다.²⁻¹⁰ 이에 따라 본 연구에서도 충전재 70 wt%를 포함하는 새로운 치아 수복용 복합체를 제조하여 기계적 물성과 부피 수축을 실험하여 Table 5에 나타내었다. Bis-GMA 유도체/TEGDMA를 레진 단량체로 사용한 복합재의 경우 부피 수축은 레진 단량체와 같은 경향을 보여 메틸기의 치환이 증가하면 부피 수축은 감소하였지만 기계적 물성에서는 다소간의 저하가 관찰되었다. SOC를 포함한 레진 단량체에서 SOC-2가 가장 낮은 중합 수축을 나타내기 때문에 이를 포함한 Bis-GMA 유도체/TEGDMA/SOC-2를 레진 단량체로 한 복합체를 제조하여 물성을 조사하였다. Table 5에 나타낸 것과 같이 중합 수축률은 레진 단량체와 같은 경향을 나타내었으며 기계적 물성 저하가 관찰되었다. Table 6에는 Bis-GMA 유도체/Bis-GMA 유도체/TEGDMA

Table 4. Curing Characteristics of the Monomer Mixtures Containing SOC

monomer mixture	density (cm ³ /g)		curing time (sec)	heat of reaction (J/g)	volumetric shrinkage (%)
	monomer	polymer			
Bis-GMA/TEGDMA =7/3	1.1405	1.2270	31	130	7.0
(Bis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-1 =8/2	1.1511	1.2156	50	118	5.3
(Bis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-2 =8/2	1.1481	1.1947	45	120	3.9
(Bis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-3 =8/2	1.1532	1.2051	51	113	4.3
(DMBis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-1 =8/2	1.1501	1.2005	53	112	4.2
(DMBis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-2 =8/2	1.1471	1.1837	50	115	3.1
(DMBis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-3 =8/2	1.1522	1.1928	55	107	3.4
(TMBis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-1 =8/2	1.1322	1.1758	59	107	3.7
(TMBis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-2 =8/2	1.1292	1.1605	55	110	2.7
(TMBis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-3 =8/2	1.1343	1.1693	63	101	3.0

Table 5. Properties of Dental Composites Prepared from Binary Monomer Mixtures

monomer mixture/ filler =30/70	volumetric shrinkage (%)	diametral tensile strength (MPa)	flexural strength (MPa)
Bis-GMA/TEGDMA =7/3	2.5	41	220
DMBis-GMA/TEGDMA =7/3	1.8	32	207
TMBis-GMA/TEGDMA =7/3	1.6	39	216
(Bis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-2 =8/2	1.3	40	217
(DMBis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-2 =8/2	1.1	30	208
(TMBis-GMA/TEGDMA = 7/3)//SOC-2 =8/2	0.9	35	212

Table 6. Properties of Dental Composites

monomer mixture/ filler =30/70	volumetric shrinkage (%)	diametral tensile strength (MPa)	flexural strength (MPa)
Bis-GMA/TEGDMA =7/3	2.5	41	220
Bis-GMA/DMBis-GMA/TEGDMA = 3.5/3.5/3	1.6	39	270
Bis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA = 3.5/3.5/3	1.3	45	285
TMBis-GMA/DMBis-GMA/TEGDMA =3.5/3.5/3	1.7	50	260
(Bis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA = 3.5/3.5/3)//SOC-2 =8/2	0.7	40	260

혼합물 레진 단량체로 한 복합재의 특성을 나타내었다. 이들 복합재의 간접 인장 강도는 Bis-GMA/TEGDMA를 사용한 복합재와 비슷하였지만 굴곡 강도에서는 증가가 관찰되었다. Bis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA 혼합물로부터 제조된 복합재의 중합 수축률이 레진 단량체와 마찬가지로 가장 작았다. 중합 수축을 더욱 감소시키기 위해 Bis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA =3.5/3.5/3의 혼합물 80 wt%에 SOC-2 20 wt%를 혼합하여 이를 레진 단량체로 하여 제조한 복합재의 특성을 분석한 결과 중합 수축률은 0.7%로 감소하였다. 특히 이렇게 제조된 복합재의 간접 인장 강도 (40 MPa)는 Bis-GMA/TEGDMA를 사용한 복합재와 비슷하였지만 굴곡 강도 (260 MPa)는 향상되었다. 그러나 이 복합재의 중합이 완료되는데 필요한 시간 (52초)은 Bis-GMA/TEGDMA를 사용한 복합재 (35초)의 보다 증가하였다.

4. 결론

기존 상업적으로 이용되는 고분자계 치과용 수복재가 갖고 있는 문제점인 중합시 나타나는 높은 부피 수축을 감소시키기 위해 Bis-GMA 유도체인 DMBis-GMA와

TMBis-GMA를 합성하고, 이를 희석제 및 SOC와 혼합하여 고분자계 치과용 수복재의 레진 단량체로 사용 가능성을 실험하였다. 제조된 DMBis-GMA와 TMBis-GMA의 구조는 HRMS와 ¹H-NMR로 확인하였다. Bis-GMA 유도체에 포함된 bisphenol-A의 페닐링에 수소 대신 치환된 메틸기 갯수가 증가하면 중합 속도는 약간 지연되었지만 중합에 의한 부피 수축은 감소하였다. Bis-GMA 유도체/Bis-GMA 유도체/희석제 혼합계들 중에서 Bis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA 계의 중합 수축률의 가장 작았다. 이 혼합계의 중합 수축률은 기존의 Bis-GMA/TEGDMA 계에 비해 약 40% 감소하였는데 이는 사용된 Bis-GMA 유도체들 간의 분자 구조 차이가 가장 크고 분자 사슬간의 충진을 방해하기 때문으로 사료된다. 레진 단량체의 부피 수축을 더욱 감소시키기 위해 Bis-GMA/TMBis-GMA/TEGDMA 계에 중합시 부피 팽창이 기대되는 SOC를 첨가하여 실험한 결과 기존의 Bis-GMA/TEGDMA 레진 단량체에 비해 중합 속도는 다소 지연되었지만 중합 수축률은 약 65% 감소하였다. TMBis-GMA/Bis-GMA/TEGDMA, =3.5/3.5/3의 혼합물 80 wt%에 SOC-2 20 wt%를 혼합하여 제조한 레진 단량체와 무기 충전재를 혼합하여 제조한 새로운 치과용 수복재의 중합 수축률은 기존의 상업적 고분자계 치과용 수복재의 중합 수축률 2.5%에 비해 0.7%로 크게 감소하였다. 제조된 복합재의 기계적 강도는 기존 소재보다 다소 향상되었지만 중합이 완료되는데 필요한 시간은 증가하는 단점이 관찰되었다.

감사의 글 : 본 연구는 보건복지부 중점공동연구과제(과제번호 : 03-PJ1-Ch09-0001) 지원에 의해 연구되었기에 이에 감사드립니다.

References

1. R. L. Bowen, US Pat. 3,066,112 (1962).
2. R. L. Bowen, US Pat. 3,194,783 and 3,194,784 (1965).
3. R. L. Bowen, *J. Am. Dent. Assoc.*, **66**, 57 (1963).
4. H. Shintani, T. Inoue, and M. Yamaki, *Dent. Mater.*, **1**, 124 (1985).
5. M. Staninec and M. Holt, *J. Prosthet. Dent.*, **59**, 397 (1988).
6. M. S. Sheela and K. T. Selvy, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **42**, 561 (1991).
7. J. L. Ferracane *J. Am. Dent. Assoc.*, **123**, 53 (1992).
8. C. A. Full and W. R. Hollander, *J. Dent. Child.*, **60**, 57 (1993).
9. M. S. Sheela and K. T. Selvy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 561 (1991).
10. R. W. Phillips, *Science of Dental Materials*, 8th ed., Saunders, Philadelphia, Chap. 14 (1982).
11. B. Sandner, S. Baudach, K. W. M. Davy, M. Braden, and R. L. Clarke, *J. Mat. Sci. Mat. Medicine*, **17**, 39 (1997).
12. K. W. M. Davy, M. R. Anseau, M. Odlyha, and G. M. Foster, *Polymer Int.*, **43**, 143 (1997).
13. K. W. M. Davy, S. Kalachandra, M. S. Pandain, and M. Braden, *Biomaterials*, **19**, 2002 (1998).
14. W. J. Bailey and R. L. Sun, *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **13**, 281 (1972).
15. T. Endo and W. J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 25 (1980).
16. T. Endo, M. Okawara, N. Yamazaki, and W. J. Bailey, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1283 (1981).
17. K. Tanigaki, K. Saigo, Y. Ohnishi, H. Kato, k. Mizutani, T. Ogasawara, and T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1419 (1985).
18. W. J. Bailey, US Pat. 4,387,215 (1983).
19. I. Fukuchi, F. Sanda, and T. Endo, *T. Macromolecules*, **34**, 4296 (2001).
20. C. C. Chappelow, C. S. Pinzino, L. Jeang, C. D. Harris, A. J. Holder, and J. D. Eick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1715 (2000).
21. C. S. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 1259 (1999).
22. F. Sanda, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 323 (1994).
23. J. W. Stansbury, *J. Dent. Res.*, **71**, 1408 (1992).
24. J. W. Stansbury, Ph.D. Dissertation, The University of Maryland (1988).
25. M. S. Hwang and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **28**, 314 (2004).