

Si-O Bridged 실리카가 충전된 치아수복용 고분자 복합체의 중합 특성

김오영[†] · 이정수

단국대학교 공과대학 공학부 고분자공학전공
(2005년 5월 23일 접수, 2005년 7월 18일 채택)

Polymerization Behavior of Polymeric Dental Restorative Composites Filled with Si-O Bridged Silica

Ohyoung Kim[†] and Jung Soo Lee

Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received May 23, 2005; accepted July 18, 2005)

치아수복용 고분자 복합체(polymeric dental restorative composite, PDRC)의 전치부와 구치부에서의 응용 가능성을 높이고자 PDRC를 구성하는 실리카 충전제를 다양한 온도에서 열처리시켜 siloxane 기로 연결된 구조의 개질된 실리카를 제조하고 이를 PDRC 제조에 사용하였다. 제조된 PDRC의 중합 특성을 중합전환률, 중합깊이, 그리고 체적 중합수축률 등을 분석하여 고찰하였다. 실험 결과, 사용된 실리카의 열처리 온도가 높아짐에 따라 제조된 PDRC의 중합깊이는 감소하였고 체적 중합수축률과 중합전환률 값은 실리카 입자의 평균크기 감소에 따른 PDRC 내 resin matrix의 상대적 양의 증가로 인해 일정하게 증가함을 알 수 있었다.

To improve the application of polymeric dental restorative composite (PDRC) for the posterior and anterior restoration, silica bridged with siloxane unit was firstly prepared by heat-treating a silica filler at various temperatures. Degree of conversion (DC), depth of cure, and dynamic volumetric polymerization shrinkage values of PDRC filled with silica bridged with siloxane unit were investigated to study the effect of heat-treated silica on the polymerization behavior of PDRC. From the experimental result, it was found that depth of cure was decreased with an increase of heat treatment temperature. On the other hand, both DC and polymerization shrinkage values were uniformly enhanced with increasing the heat treatment temperature. This phenomenon can be explained from the study that showed decrease of average particle size of silica resulted in the increase of relative amount of resin matrix in PDRC.

Keywords: silica, heat treatment, dental, restorative, polymerization

1. 서 론

아크릴계 기재(resin matrix)에 충전제(filler)를 복합화시킨 광중합형의 치아수복용 고분자 복합체(polymeric dental restorative composites, PDRC)는 치아 우식이나 교정 등과 같은 치료용뿐만 아니라 소아 치아의 보호막 형성이나 치면열구전색 등과 같은 예방치제, 그리고 미형치료에 이르기까지 매우 넓은 범위에 걸쳐 사용되고 있는 치과재료이다[1,2]. PDRC는 물리적, 화학적, 생물학적, 심미적 요구 특성은 물론 경제적인 면 등과 같은 치과재료가 갖추어야 할 조건을 고려할 때 고분자의 장점인 우수한 기계적 물성과 가공성, 그리고 취급의 간편성을 가지고 있어 치과 시장에서 그 사용이 날로 증가하고 있다[3]. 그러나 최근 치의학 분야에 있어서 높은 상대습도와 교합압, 그리고 65 °C 이상의 큰 온도 변화 등과 같은 구강 내의 특수 환경에 잘 견딜 수 있고 생활수준 향상에 따른 재료의 고기능화에 필요한 우수한 물성의 PDRC가 절실히 요구되고 있다[4,5].

PDRC의 고기능화를 위한 연구로는 기재의 고성능화 즉, 저수축형[6] 또는 우레탄 계의 기재[7]를 사용한 PDRC를 제조하는 것에서부터 충전제를 다양한 형태로 바꾸어 PDRC의 성능을 높이고자 한 것[8]들이 소개되고 있다. 본 연구자도 구치부(posterior)는 물론 전치부(anterior) 수복에 모두 적용될 수 있는 고기능의 PDRC를 개발하고자 수십 나노미터 크기의 발연(fumed) 실리카를 열처리 및 표면처리를 시켜 실리카 입자들끼리의 응집되는 현상을 줄임으로써 PDRC의 기계적 물성을 향상시킨 연구 결과를 보고한 적이 있다[9].

한편, PDRC를 치아에 시술할 경우, PDRC를 구성하는 유기질의 기재가 중합될 때 체적수축이 일어나게 된다. 치과 영역에 있어서 수복물의 중합수축은 수복재료와 외동벽 사이에 미세 간극을 유발시켜 수복물의 직접적인 파절이나 탈리는 물론 이차 우식이나 치주염 등과 같은 병변의 원인이 되고 있어 재료의 내구성과 보철 임상에 있어서 매우 중요한 요소가 되고 있다[10]. 그러므로 PDRC의 중합 특성은 재료의 설계에 있어서 필수적 고려 요소가 되고 있으며 중합수축률 값의 정확한 측정도 치과재료 분야에서 그만큼 중요한 의미를 지닌다고

[†] 주 저자(e-mail: koybon@dankook.ac.kr)

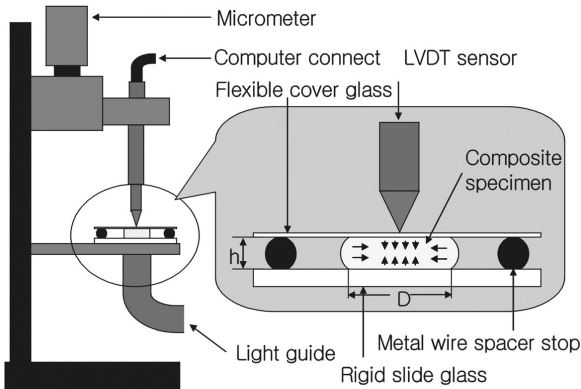


Figure 1. Testing scheme for the measurement of dynamic polymerization shrinkage values.

할 수 있다.

따라서 그동안 본 연구자에 의해 연구[3,7,8]되었던 발연 실리카의 물성 한계를 극복하고 전·구치부 겸용의 고기능성 PDRC를 제조하기 위하여 다양한 온도에서 발연 실리카를 열처리한 용융(fused) 실리카가 충전된 PDRC를 제조하고 이의 중합전환률(degree of conversion, DC), 중합깊이, 그리고 체적 중합수축률을 측정 후 이들 PDRC에 대한 임상에서의 발현성을 고려하고자 중합 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

PDRC 제조에 사용된 기재로는 단량체로서 dimethacrylate기를 가진 2,2'-bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl] propane (Bis-GMA, EMA 1020, Shin-Nakamura, Japan)를, Bis-GMA의 점도희석제 [11]로는 triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA, 3G, Shin-Nakamura, Japan)를 무게비로 65:35(Bis-GMA/TEGDMA)로 하여 사용하였다. PDRC의 광중합에 사용된 광개시제는 camphorquinone (CQ, 97%, Aldrich, USA)을, 광중합제는 ethyl-4-dimethylamino benzoate (EDMAB, 99%, Aldrich, USA)를 구입한대로 사용하였다[12]. 충전재로는 평균 입경이 0.04 μm 의 발연 실리카인 Aerosil OX-50[®] (Degussa, Germany)을 사용하였다. 발연 실리카의 개질은 이전에 보고 [13]한 대로 다양한 온도(600~1000 $^{\circ}\text{C}$)에서 열처리시킨 전처리 과정과 열처리된 실리카 표면을 γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane (γ -MPS, 1급, Aldrich, USA) 결합제로 소수성으로 처리하는 후처리 과정[14]을 거쳐 실시하였다.

2.2. PDRC 제조 및 중합 특성 분석

다양한 온도에서 열처리시킨 후 표면을 소수성으로 처리한 실리카의 충전률을 PDRC 총량을 기준으로 60 wt%로 하여 Bis-GMA/TEGDMA (65/35 wt%)로 구성되는 기재와 함께 막자사발에 넣고 반죽, 혼합시켜 광개시제인 CQ (0.5 wt%)와 광중합제인 EDMAB (1.0 wt%)를 사용, 이전에 보고한 방법[9,15]에 따라 PDRC를 제조하였다. 제조된 PDRC의 경화에 사용된 가시광선 광원 장치는 3M사의 XL-2500 (460 mW/cm²)을 이용하여 시료와의 간격 없이 시료에 바로 붙여 경화시켰다.

개질된 실리카의 구조와 제조된 PDRC의 DC 값을 적외선분광분석(fourier transform infra-red spectroscopy, FT-IR) 장치(Perkin Elmer,

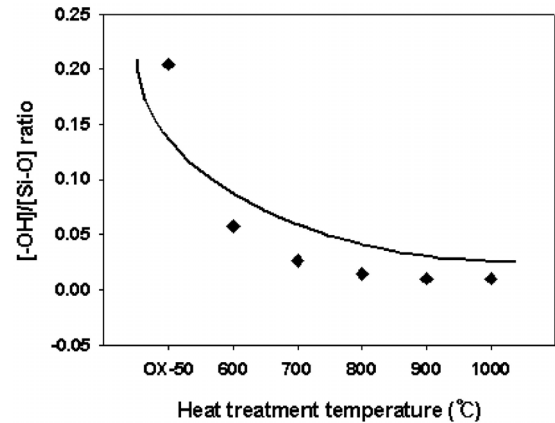


Figure 2. [-OH]/[Si-O] Ratio in the FT-IR spectra of neat (OX-50) and various heat treated silicas.

Spectrum GX)를 사용하여 분석하였다. 즉, 약 10 \pm 2 mg의 미 경화된 PDRC 시료를 폴리에틸렌 필름 사이에 넣어 2 ton의 하중으로 압착시켜 약 10 μm 정도의 두께를 갖는 PDRC 시편을 제조하여 이의 FT-IR spectrum을 먼저 구한 다음, 바로 XL-2500 광조사기로 40 sec 동안 광경화시킨 후 경화된 PDRC의 FT-IR spectrum을 구하였다. 광중합 전·후의 FT-IR spectra를 바탕선(baseline) 해석 방법[16]을 사용하여 아래 (1)식을 사용하여 PDRC의 DC 값을 구하여 비교, 고찰하였다 [13,15].

$$DC (\%) = 100 \times \left(1 - \frac{[Abs(\text{Aliphatic } C=C)] / ([Aromatic C=C])_{polymer}}{[Abs(\text{Aliphatic } C=C)] / ([Aromatic C=C])_{monomer}} \right) \quad (1)$$

PDRC의 중합깊이는 미국치과협회 규격[17]에 의거하여 직경 2 mm, 길이 20 mm의 스테인레스강(stainless steel)으로 제작된 주형에 미 경화된 PDRC 시료를 가득 채운 후 주형의 위아래를 유리판으로 압착시킨 다음, XL-2500 광조사기로 한쪽만 40 sec 간 조사시킨다. 조사가 끝나면 시료 중에서 경화하지 않은 부분을 치과용 주걱(spatula)을 사용하여 완전히 제거한 후 경화된 시편의 높이를 마이크로미터로 측정하여 PDRC의 중합깊이를 구하였다. PDRC의 중합수축률은 Figure 1에 나타난 Lee[18]가 개발한 선형가변차동변압기(linear variable differential transformer, LVDT)를 이용한 선형 중합수축 측정 장치를 이용하여 정확도 ± 0.0001 인 저울을 이용, PDRC 시료 0.03 g을 유리판 위에 칭량하고 그 위에 두께 1 mm의 금속으로 된 선(wire)을 놓고 유리덮개로 PDRC를 덮어 샌드위치 형상의 시편을 제조한 후 상온에서 실시간으로 500 sec 간(광조사 시간: 40 sec) 측정하여 분석하였다. 이 때 얻어지는 값은 선형 중합수축률로서 미리 측정된 configuration factor (*C-factor*) 값을 이용하여 본 연구에서 구하고자 하는 체적 중합수축률 값으로 변환시켰다. 여기서 *C factor*는 수축에 대한 저항요소를 최소화시켜 등방적 수축(isotropic free shrinkage)을 유도하는 값으로서 결과 및 고찰에서 자세히 설명하기로 한다.

3. 결과 및 고찰

다양한 온도에서 열처리 시킨 실리카에 대하여 그 표면을 이전과 같이 동결건조법[9]을 사용하여 γ -MPS로 소수성으로 처리한 시료의 FT-IR을 측정한 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 발연 실리카의 열처리 온도가 증가함에 따라 FT-IR spectrum

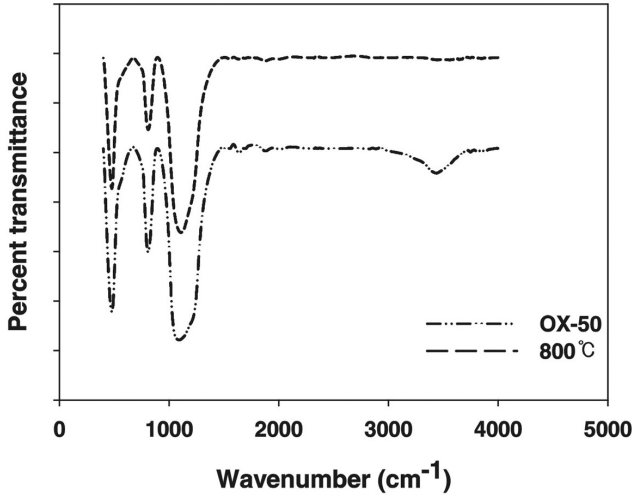


Figure 3. FT-IR spectra of neat (OX-50) and heat treated (at 800 °C) silicas.

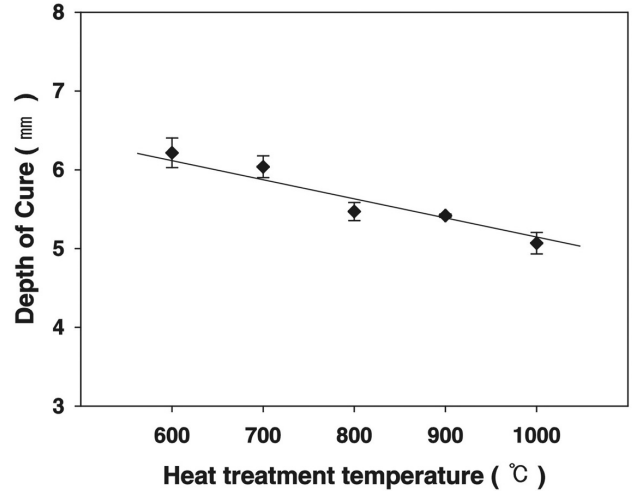


Figure 5. Depth of cure of PDRC using heat-treated silicas at various temperatures.

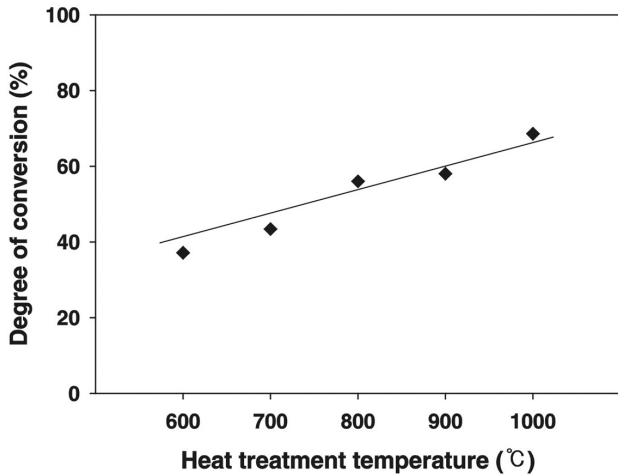


Figure 4. Degree of conversion of PDRC using heat-treated silicas at various temperatures.

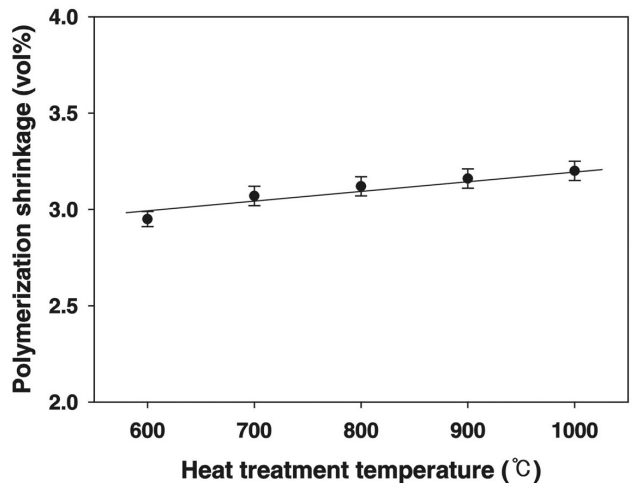


Figure 6. Volumetric polymerization shrinkage of PDRC using heat-treated silicas at various temperatures.

상에서의 $[-OH]/[Si-O]$ 의 비가 지속적으로 감소함을 알 수 있다. 이 때 $[-OH]$ 는 FT-IR spectrum 상에서 나타나는 3400 cm^{-1} 에서의 흡광도를, $[Si-O]$ 는 1100 cm^{-1} 에서의 흡광도를 기준으로 계산된 값이다. Figure 2의 실험 결과는 열처리 온도가 증가함에 따라 Figure 3의 FT-IR spectra에서도 보는 바와 같이 열처리하기 전(OX-50[®]) 보다도 열처리한 실리카의 경우가 3400 cm^{-1} 에서 나타나는 $[-OH]$ 기의 흡광도가 siloxane 결합이 증가함에 따라 상대적으로 감소한 결과로서 $[-OH]$ 기를 거의 찾아볼 수 없을 정도로 Si-OH가 Si-O-Si의 다리(bridged) 결합으로 변화되었음을 간접적으로 나타내어 주고 있다.

가시광선에 의해 중합되는 광중합형의 PDRC는 기체를 구성하고 있는 액상의 dimethacrylate 단량체가 광중합이 일어남에 따라 고체상의 가교화된 구조의 고분자체로 전환된다. 이 때, PDRC의 DC 값은 단량체에 있는 methacrylate 기의 이중결합이 반응한 정도를 나타내는 것으로서 PDRC의 중합 특성과 기계적 특성 및 생체친화성 등에 영향을 미치는 매우 중요한 요소이며 치과 임상에서 있어서 재료의 수명을 결정하는 중요한 요소가 된다[3]. 일반적으로 PDRC의 DC 값은 기체

와 충전제의 특성, 광조사 시간, 광개시제의 종류와 농도 및 광개시제가 활성화되는 파장 범위에서의 광중합기의 출력과 에너지 분포 등과 같이 매우 다양한 요소에 의해 결정된다[19]. 본 연구에서는 다른 모든 변수를 고정시킨 상태에서 열처리 온도만을 달리하여 제조한 용융 실리카 충전제를 사용하여 제조한 PDRC의 DC 값을 측정하고 그 결과를 열처리한 온도의 함수로 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 보는 바와 같이 제조된 PDRC의 DC 값 측정 결과, 실리카의 열처리 온도에 따라 PDRC의 DC 값은 일정하게 증가함을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 열처리 온도가 높아짐에 따라 실리카 충전제의 평균 입자크기가 감소하면서[9] PDRC 내에서 활성화되는 기체의 상대적 양이 많아짐으로써 DC 값이 증가하는 것으로 보인다.

가시광선에 의해 활성화 되는 PDRC의 특징 중의 하나는 재료에 투과되는 빛의 감쇠 현상에 의해 나타나는 중합깊이의 변화이다. 이러한 중합깊이는 DC 값과 함께 PDRC의 대표적인 중합 특성 중의 하나로서 치과 임상 및 기공 작업성에 있어서 매우 중요한 요소가 되고 있다. 중합깊이는 일반적으로 재료의 색상이나 충전제의 특성 또는 앞에서 고찰한 DC 값 등에 의해 영향을 받게 되는데[3,11], 이러한 중

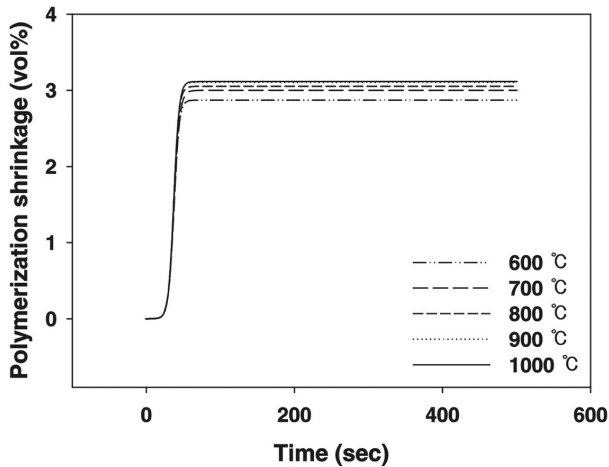


Figure 7. Real time volumetric polymerization shrinkage of PDRC using heat-treated silicas at various temperatures.

합깊이는 치과 술식의 직접적인 영향은 물론 PDRC의 기계적 물성 발현에 있어서 중요한 인자 중의 하나가 된다. Figure 5는 본 연구에서 다양한 열처리 온도 변화를 통해 제조된 실리카 충전제를 사용하여 제조한 PDRC의 중합깊이 실험 결과를 나타낸 것이다.

그 결과, 열처리 온도가 높아질수록 중합깊이는 일정하게 감소하는 경향을 보였다. 이것은 열처리 온도가 높아짐에 따라 실리카의 비표면적이 줄어들면서 평균 입자크기는 감소하였지만 입자크기 분포가 평균입경과 비슷한 크기의 실리카들이 많고, 표면 처리 시 충전제끼리의 엉김 현상이 증가하여[9] 광중합 시 가시광선의 난반사가 커져서 이것이 중합깊이가 감소하는데 영향을 미치는 것으로 사료된다. 한편 미국치과협회 규격[17]에 의하면 중합깊이가 2 mm 이상이면 제반 치과적 술식에서 요구되는 규격을 만족하게 되므로 본 연구에서 얻어진 중합깊이가 값들은 임상 술식에는 충분함을 확인하였다.

가시광선 중합형의 PDRC에 있어서 고분자체로 전환되는 단위 부피당 methacrylate기의 수는 중합수축률에 직접적인 영향을 주는 요소이다. 이는 단량체의 van der Waals 힘과 이중-공유결합이 중합반응으로 인해 단일-공유결합의 고분자체로 전환되는 과정에서 중합수축이 발생하게 된다[20]. 일반적으로 가시광선 중합형 PDRC는 중합 시 2~5%의 체적수축을 보이는데 이러한 중합수축은 수복 시 외동벽에 강한 응력을 발생시켜 접착의 실패를 가져와 수복물과 접착면 사이의 미세 간극을 가져올 수 있으며 경우에 따라서는 치아 법랑질의 미세 파절을 유발할 수 있다. 그 결과, 수복 후 환자의 과민반응, 이차우식, 치수염 등 수복물의 실패를 가져오게 된다.

따라서 PDRC의 연구에 있어서 중합수축률은 실제 임상에서의 매우 유용한 정보를 제공해 주며 최근에는 중합수축률을 줄이고자 새로운 저수축을 발현시킬 수 있는 단량체[6]와 충전제의 개발[8] 및 수복 시 수복량을 소량으로 하여 점층적으로 수복하는 기법[21] 등이 개발되고 있는데 본 연구에서는 치아 수복재료의 고기능화를 위해 열처리한 실리카를 사용하여 제조한 PDRC의 중합수축률을 측정하고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에 나타낸 수축률 결과는 2.2.절에서 언급한 바와 같이 체적 중합수축률을 나타낸 것으로서 Figure 1의 LVDT를 이용하여 상온에서 실시간으로 500 sec 간 측정된 선형 중합수축률(a_p)을 등방적 수축을 고려한 체적 중합수축률($V_p = I^3 - (1-a_p)^3 = 3a_p - 3a_p^2 + a_p^3$)로 환산하여 구한 값이다.

Figure 7에 본 실험에서 행한 실제의 동적인 체적 수축 변화를 시간

의 함수로 나타내었으며 Figure 6의 값은 Figure 7의 최대값을 취한 결과로서 본 연구에서 제조한 열처리된 실리카를 사용하여 제조한 PDRC의 체적 중합수축률은 실리카의 열처리 온도가 높아짐에 따라 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 Figure 4의 DC 값 결과와 동일하게 해석할 수 있는 것으로서 열처리 온도가 올라감에 따라 실제 중합수축에 지배적인 영향을 미치는 기재의 양이 상대적으로 증가한 결과로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 온도에서 열처리시켜 제조한 용융 실리카의 표면 처리를 통해 소수성으로 개질한 후, 이를 사용하여 PDRC를 제조하고 이들의 중합 특성을 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) FT-IR 분석 결과, 열처리 온도가 증가함에 따라 Si-O 다리 결합이 양호하게 생성되었음을 확인하였다.
- (2) 사용된 실리카 충전제의 열처리 온도가 높아짐에 따라 충전제 사이의 엉김 현상이 증가하는 것에 기인하여 제조된 PDRC의 중합깊이는 감소하였다.
- (3) 체적 중합수축률과 DC 값은 실리카 입자의 평균크기 감소에 따른 PDRC 내 기재의 상대적 양의 증가로 인해 실리카의 열처리 온도가 높아짐에 따라 일정하게 증가함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. W. Phillips, *Skinner's Science of Dental Materials*, 8th ed., Saunders, Washington, U.S.A. 177 (1982).
2. E. C. Combe, F. J. T. Burke, and W. H. Douglas, *Dental Materials*, Kluwer Academic Publishers, Boston, U.S.A. (1999).
3. O. Kim, J. M. Um, H. H. Son, and J. Chun, *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 463 (2001).
4. F. Luts and R. W. Rhilips, *J. Prosth. Dent.*, **50**, 480 (1983).
5. H. Hosoda, T. Yamada, and S. Inokoshi, *J. Prosth. Dent.*, **64**, 669 (1990).
6. (1) A. J. Hilder, D. A. White, C. D. Harris, J. D. Eric, and C. C. Chappelow, *J. Mole. Structure: Theochem.*, **541**, 159 (2001). (2) R. Schaefer, D. Heindl, D. Schödel, O. Nuyken, R. Böhner, and C. Erdmann, U. S. Patent 5,750,590 (1998). (3) F. Millich, J. Eick, L. Jeang, and T. J. Byerley, *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, **31**, 1667 (1993). (4) J. W. Stansbury, *J. Dent. Res.*, **71**, 1408 (1992).
7. O. Kim and S. Han, *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 395 (2004).
8. O. Kim, S. Han, and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 102 (2005).
9. O. Kim, J. Lee, K. Seo D. W. Kang, H. J. Kang, M. S. Gong, and M. H. Oh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 549 (2005).
10. T. Takada, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 461 (1997).
11. B. Sandner, S. Baudach, K. W. M. Davy, M. Braden, and R. L. Clarke, *J. Mater. Sci. Mater. Medicine*, **17**, 39 (1997).
12. O. Kim and W. J. Shim, *Polym. Compos.*, **21**, 176 (2001).
13. O. Kim and T. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 78 (2001).
14. J. Jang, Ph.D Dissertation, Case Western Reserve Univ., U.S.A. (1988).
15. O. Kim and T. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 65 (2001).
16. J. J. Heigh, M. F. Bell, and J. U. White, *Analy. Chem.*, **19**, 293 (1947).

17. Council on Dental Materials and Devices, New Am. Dent. Assoc. Spec. No. 27 for Direct Filling Resins, *J. Am. Dent. Assoc.*, **94**, 1191 (1977).
18. (1) I. B. Lee and B. H. Cho, *J. Korean Acad. Conserv. Dent.*, **28**, 457 (2003). (2) I. B. Lee, *J. Korean Acad. Conserv. Dent.*, **26**, 134 (2001).
19. O. Kim, S. Han, and M. S. Gong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 808 (2004).
20. H. Ishida and G. Kumar, *Molecular Characterization of Composite Interface*, Plenum Press, New York (1985).
21. H. F. Albers, *Tooth-Colored Restoratives*, 8th ed., Santa Rosa, U.S.A. 6b-4 (1996).