

## 새로운 광증감제의 양에 따른 치과용 Bis-GMA 복합수지의 중합효율

선금주\* · 정종현  
광주보건대학 치기공과

### Photopolymerization Efficiency of Bis-GMA Dental Resin Composites with New Photosensitizers

Gum-Ju Sun<sup>\*</sup> and Jong-Hyun Jung

Department of Dental Laboratory Technology, Gwangju Health College University, Gwangju 506-701, Korea

**Abstract** Two diketones, 1,2-phenylpropanedione (PD) and diacetyl (DA) were investigated as new visible light photosensitizers for dental composite resin of bis-GMA in order to improve the photopolymerization effect. The photopolymerization efficiency of bis-GMA composite resin containing PD and DA was studied by IR absorption spectroscopy. And the results were compared with that of camphorquinone (CQ). Relative photopolymerization efficiency of the photosensitizers increased in the order of DA < CQ < PD. Thus, PD is a new visible light photosensitizer for dental composite resin with higher photopolymerization efficiency than that of CQ.

**Key words** Bis-GMA, Dental composite resin, Photopolymerization efficiency, Photosensitizers, 1,2-phenylpropanedione

### 서 론

치과용 복합수지는 수복용 재료로서 치과영역에서 다양하게 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 치과 수복용 복합수지는 중합방식이 대부분 광중합형 수지로서 화학중합형 복합수지에 비해 광중합효율이 높지 못한 단점을 가지고 있다. 중합효율이 높지 못했을 경우에는 단량체가 치수에 직접적인 자극을 줄 뿐만 아니라 복합수지의 경도 및 기계적 성질이 저하되며, 변색 등의 물성이 저하된다<sup>2)</sup>. 또한 용해도가 증가하기 때문에 구강 내에서 타액에 용해되어 인체 내로 유입될 가능성이 있어 유해성의 문제점도 있다<sup>3)</sup>.

복합수지의 중합효율을 높이기 위한 방법으로는 광조사 시간의 증가와 광도가 높은 조사기의 선택 같은 방법도 있으나 가장 이상적인 방법은 복합수지를 구성하고 있는 구성성분 중 광중합 효율이 높은 광개시제(photoinitiator)나 광증감제(photosensitizer)를 사용하는 것이다. 현재 가장 흔하게 사용되고 있는 광증감제로는 camphorquinone(CQ)이 있으며, 개시제로는 t-amine인 4-(dimethylamino)ethyl methacrylate(AEM)가 있다<sup>4)</sup>. 그러나 광증감제인 CQ는 빛을 받았을 경우 100% 분해되지 않아 이를 이용한 치과용

복합수지 등의 중합효율이 낮을 뿐만 아니라 색이 짙은 노란색을 띄므로 옅은 색의 복합수지에는 많은 양을 넣을 수가 없고, 짙은 색의 복합수지에 첨가된 많은 양의 CQ는 빛을 차단시키는 역할을 하여 오히려 중합효율이 떨어질 수 있는 가능성이 있다<sup>5)</sup>. 또한 고체형 물질이므로 혼합할 때 점성있는 레진 단량체와 혼화성이 떨어지는 등의 단점도 가지고 있으므로 대체 물질에 관한 많은 연구가 필요하다. 그러나 새로운 단량체나 amine 개시제에 관한 연구는 많은 것에 비해 광증감제에 관한 연구는 많지 않은 실정이며, 몇 가지의 대체할 만한 물질에 대한 연구가 시행되었으나 CQ를 대체하지 못하고 현재에 이르고 있다<sup>6,7)</sup>.

그러므로 본 연구에서는 CQ를 대체할 만한 특성을 가진 광증감제로서 diacetyl(DA) 및 1,2-phenylpropanedione(PD)를 사용하여 광증감제의 양과 중합시간을 달리하며 이에 따른 광중합효율을 CQ와 비교하였다.

### 재료 및 방법

#### 1. 연구재료 및 기기

1,2-phenylpropanedione(PD), camphorquinone(CQ)는 Aldrich사의 제품을 사용하였고 4-(dimethylamino)ethyl methacrylate(AEM)과 diacetyl(DA)는 Tokyo Kasei사의 제품을 사용하였다. diglycidylether of bisphenol A(DGEBA)는 Dow 회사의 epoxy resin 331을 사용하였으며, methacrylic acid

\*Corresponding author  
Tel: 062-958-7695  
Fax: 062-958-7693  
E-mail: gjsun@ghe.ac.kr

(MAC)는 Junsei 회사제를 사용하였다. 또한 poly(vinyl alcohol)(PVA)은 Kanto 화학회사제의 분자량 20,000 인 것을 사용하였으며 클로로포름은 덕산약품의 제품을 정제하여 사용하였다.

적외선 흡수 분광기는 Shimadzu(일본) 회사제의 모델 8201PC를 사용하였으며 가시광선 조사기는 75 W tungsten-halogen 램프를 사용한 light guide의 직경이 7 mm인 3M(독일) 회사제의 Curing Light XL 3000을 사용하였고 핵자기공명 분석기는 스위스 Bruker 회사제 300 Mhz 모델 ASX-32 FT-NMR을 사용하였다.

2. 연구 방법

1) Bis-GMA 합성<sup>8)</sup>

DGEBA (1.0 g), MAC (2.1 g)를 둥근바닥 플라스크에 넣고, 촉매로서 AEM을 반응물의 2 wt% (0.062 g)로 함께 넣고 온도를 60°C까지 올린 후 교반하면서 약 96 시간동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 생성물을 클로로포름에 회석시키고 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH로 각 2회씩 추출하여 미반응물 및 불순물을 제거한 후 무수 MgSO<sub>4</sub>로 잔존수분을 제거시켰다. MgSO<sub>4</sub>를 거르고 용매를 감압증류하여 제거한 후 bis-GMA를 얻었으며, 수율은 약 84% (2.6 g)였다. 합성여부는 FT-IR 및 NMR로 확인하였다.

2) 광증감제의 특성

3종의 광증감제인 CQ, PD, DA를 각각 ethyl alcohol에 녹여 최대 흡수 파장에서의 흡광도가 1.00이 되도록 조절 한 다음 각각의 시료를 UV/VIS용 quartz cell에 넣고 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 최대 흡광도를 측정하였다.

3) 광증합효율의 측정

광증합효율 측정을 위한 이중결합 감소율(RDB)을 측정 하기 위하여 bis-GMA (1.0 g)에 3종의 광증감제인 CQ, PD, DA (0.001 g)를 각각 넣고 이곳에 amine 개시제인 AEM을 3.0 mole% 첨가하여 혼합한 후 2장의 KBr plate 사이에 코팅하고, 가시광선 조사기를 이용하여 0, 10, 20, 30, 60, 100, 150, 210초 동안 조사하며 조사시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이때 필름에 의한 1581 cm<sup>-1</sup>에서의 흡광도는 1.2~0.85의 범위 내로 조절 하였으며 RDB는 Rueggerberg 등<sup>9,10)</sup>과 Peutzfeldt 등<sup>11)</sup>의 방법에 따라 1581 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 방향족 이중결합에 의한 흡수띠를 내부표준으로 사용하여 1635 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 지방족 이중결합 흡수띠의 감소율로부터 측정하였다.

$$RDB (\%) = \frac{A_2/B_2}{A_1/B_1} \times 100$$

여기에서 A<sub>1</sub> ; 조사 전의 1635 cm<sup>-1</sup>에서의 흡광도

A<sub>2</sub> ; 조사 후의 1635 cm<sup>-1</sup>에서의 흡광도

B<sub>1</sub> ; 조사 전의 3350 cm<sup>-1</sup>에서의 흡광도

B<sub>2</sub> ; 조사 후의 3350 cm<sup>-1</sup>에서의 흡광도를 나타낸다.

이상에서 나타난 이중결합 감소율(RDB)로부터 광증합 율을 계산하였다.

$$\text{광증합율} (\%) = 100 - RDB$$

결 과

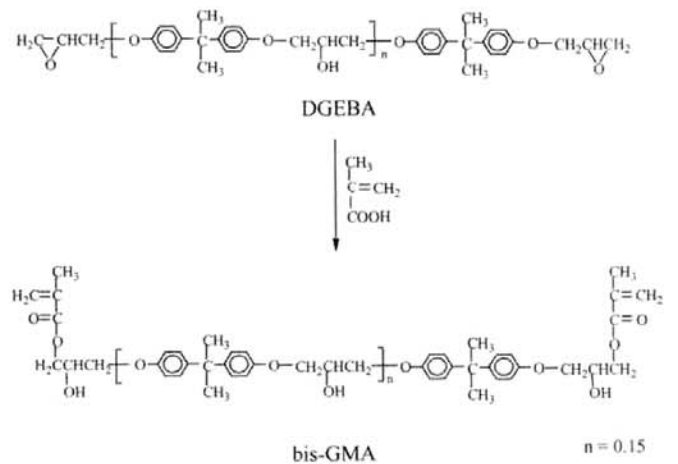
1. Bis-GMA 합성

프리폴리머인 bis-GMA는 scheme1에 나타낸 바와 같이 DGEBA와 methacrylic acid에 3차 아민인 AEM을 촉매로 사용하여 합성하였으며 그 결과를 적외선 흡수 분광법, 핵자기 공명 흡수법 등의 분광학적인 방법으로 확인 하였으며 핵자기 공명 흡수법으로 살펴본 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

그 결과 1.6 ppm에서 Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ar, 1.9 ppm에서 C=C-CH<sub>3</sub>, 3.9-4.5 ppm에서 O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O, 5.6 ppm에서 trans 형의 H-C=C와 6.1 ppm에서 cis 형의 H-C=C, 6.8과 7.1-7.2 ppm에서 aromatic C-H가 관찰되어 합성을 확인할 수 있었으며 3.5-3.7 ppm에서 C-CH<sub>2</sub>-OH의 methylene기가 나타난 것으로 보아 이성질체가 존재 함을 알 수 있었다<sup>8)</sup>.

2. 광증감제의 성질

Table 1은 광증합효율을 높이기 위해 본 실험에 사용된 CQ를 포함한 3종의 광증감제의 구조 및 물성이다. 3종의 증감제 중 CQ를 제외하고는 모두 액상의 물질이며 PD에 비해 DA의 끓는점이 상대적으로 낮았다. 액상의 증감제를 사용하였을 경우의 장점은 점도가 높은 레진 단량체의 점도를 떨어뜨림으로서 무기질 필러 또는 점도가 높은 레진 단량체와의 혼합이 용이하다는 것이다. 또한 CQ는 최



Scheme 1. Synthetic route for the preparation of bis-GMA

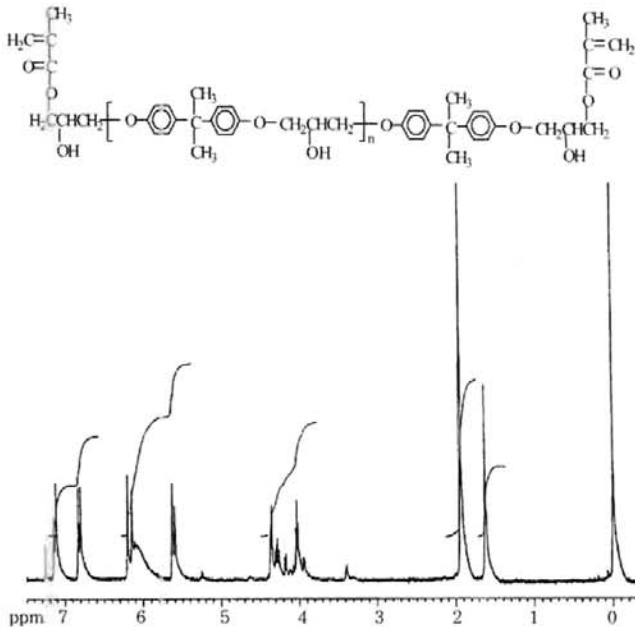


Fig. 1. 300 MHz <sup>1</sup>H NMR spectrum of bis-GMA in CDCl<sub>3</sub>

Table 1. The properties of photosensitizers for dental resin composites.

Sensitizers	Structure	Physical state (m.p or b.p)	λ <sub>max</sub>	ε <sub>max</sub>
CQ		solid (199°C)	468 nm	80
DA		liquid (88°C)	419 nm	50
PD		liquid (217°C)	393 nm	24

대흡수과장(λ<sub>max</sub>)이 468 nm인데 비해 PD는 419 nm, DA는 393 nm로서 CQ에 비해 PD와 DA는 단파장에서 최대 흡광도를 보였다. 몰흡광계수(ε<sub>max</sub>)는 CQ가 가장 높게 나타났고 DA, PD의 순으로 나타났으며 모든 광증감제의 몰흡광계수가 20-80으로 100이하의 낮은 값을 나타내서 (n-π\*) 전이에 의한 흡수띠의 가능성을 보여주었다.

3. 광중합효율

빛을 조사함에 따라 bis-GMA가 광중합이 되는지 여부를 알아보기 위하여 bis-GMA에 3.0 mol%의 PD와 같은 양의 DAEM을 넣고 빛을 조사하기 전과 120초 동안 빛을 조사한 후의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 빛을 조사함에 따라 1635 cm<sup>-1</sup>에서의 지방족 C=C 이중결합에 의한 흡수띠는 감소된 반면 내부표준으로 사용한 1580 cm<sup>-1</sup>에서의 방향족 C=C 이중결합에 의한 흡수띠는 거의 감소하지 않았다. 이는 빛을 조사함에 따라 bis-GMA 단량체가 중합됨을 의미한다.

Fig. 3은 아민 개시제인 AEM의 양을 고정시키고 증감

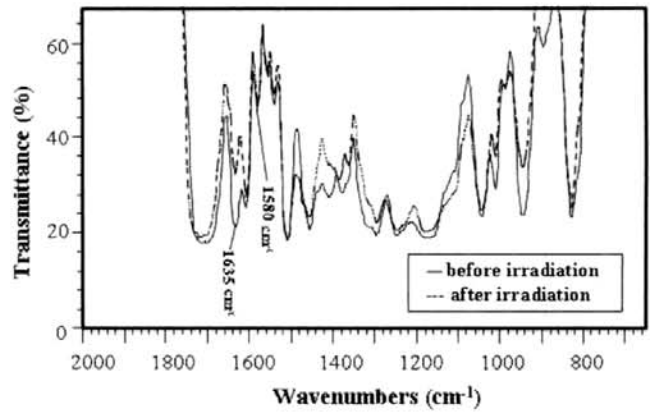


Fig. 2. FT-IR spectra of bis-GMA before and after irradiation for 120 sec. (KBr pellet)

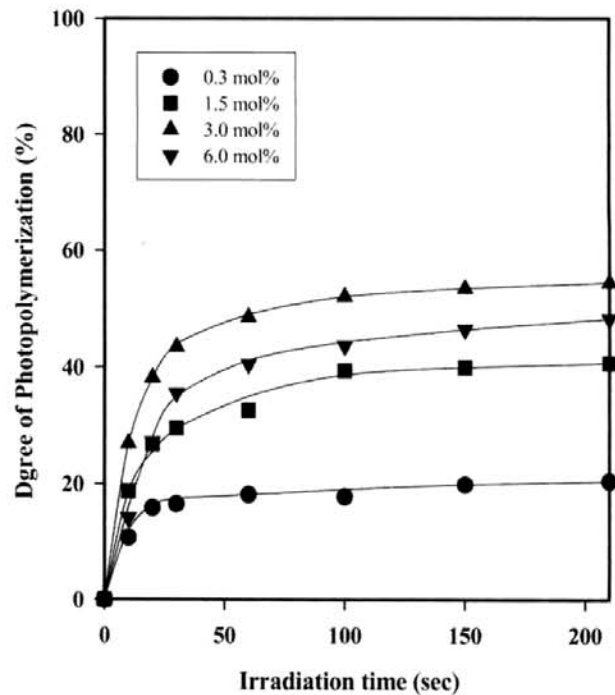


Fig. 3. The relationship between irradiation time and degree of photopolymerization of bis-GMA with the different amount of CQ photosensitizer.

제인 CQ의 양을 달리하였을 때의 조사시간에 따른 광중합효율을 측정된 결과이다. 증감제의 양에 상관없이 빛조사 시간이 증가함에 따라 광중합효율이 증가되었다. 또한 조사시간 60초 이내에서 광중합 반응이 일어난 후 더 이상 크게 진행되지 않았다. 이것은 빛을 조사하였을 때 라디칼이 급속히 생성된 후 그 이상에서는 빛을 쬐어도 라디칼의 수가 더 이상 증가하지 않는다고 보고한 Burtcher<sup>(2)</sup>의 연구 결과와 같이, 약 60초 조사까지는 말단 이중결합의 분해에 의해 라디칼이 급속히 생성되어 중합이 일어난 이후에는 중합이 더 이상 크게 진행되지 않았기 때문으로 생각된다. 같은 시간 동안 조사하였을 경우의 상대적인 광중합효율은 대체적으로 CQ의 양이 증가됨에 따라 증가

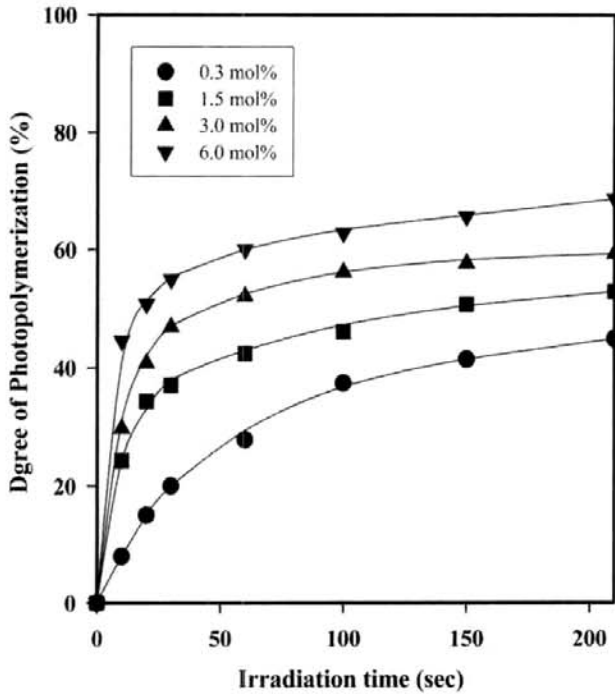


Fig. 4. The relationship between irradiation time and degree of photopolymerization of bis-GMA with the different amount of PD photosensitizer.

되었으나 특이한 것은 6.0 mol%의 CQ를 넣고 210초 동안 조사하였을 때의 광중합효율은 약 48%였던 것에 비해 3.0 mol%의 CQ를 넣었을 때의 광중합효율이 55%로 더 높게 나타났다.

Fig. 4는 AEM의 양을 고정시키고 증감제인 PD의 양을 달리하였을 때의 조사시간에 따른 광중합율을 측정된 결과이다. 증감제의 양에 상관없이 빛조사 시간이 증가함에 따라 광중합효율이 증가되었으며 CQ의 경우와 같이 조사 시간 60초 이내에서 광중합 반응이 일어난 후 더 이상 크게 진행되지 않았다. 이것은 약 60초 조사까지는 말단 이중결합의 분해에 의해 라디칼이 급속히 생성되어 중합이 일어난 이후에는 중합이 더 이상 크게 진행되지 않았기 때문으로 생각된다. 각각의 광중합효율은 0.3 mol%, 1.5 mol%, 3.0 mol%, 6.0 mol%를 넣고 가장 장시간인 210초 동안 조사하였을 때 각각 45%, 53%, 59%, 69%의 중합효율을 나타내었다. 따라서 같은 시간 동안 조사하였을 경우의 상대적 광중합효율은 PD의 양이 증가됨에 따라 증가되어서 6.0 mol%에 비해 3.0 mol%를 넣었을 때의 중합효율이 더 높게 나타났던 CQ와는 다른 성향을 나타냈다.

Fig. 5는 DA의 양을 달리하였을 때 조사시간에 따른 광중합율의 결과이다. 이 경우도 CQ나 PD와 같이 조사 시간이 증가함에 따라 광중합효율이 증가되었으나 PD나 CQ에 비해 광중합효율의 증가가 급속히 이루어지지 않았을 뿐만 아니라 상대적으로 광중합효율이 낮은 것으로 나타났다. 또한 같은 시간 동안 조사하였을 경우의 상대적

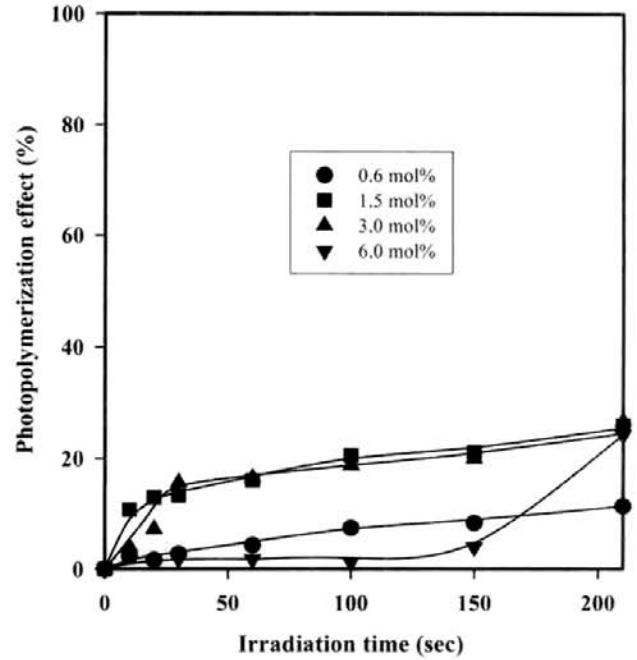


Fig. 5. The relationship between irradiation time and degree of photopolymerization of bis-GMA with the different amount of DA photosensitizer.

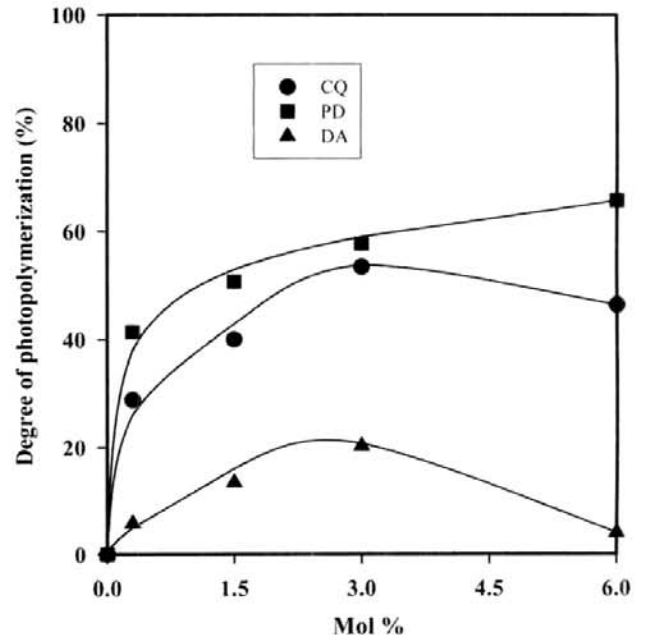


Fig. 6. The relationship between mol% of photosensitizers and degree of photopolymerization effect of bis-GMA irradiated for 80 sec.

인 광중합효율은 대체적으로 DA의 양이 증가됨에 따라 증가되었으나 특이한 것은 6.0 mol%의 DA를 넣고 210초 동안 조사하였을 때의 광중합효율이 가장 낮았을 뿐만 아니라 150초까지는 거의 증가하지 않았던 것이 150초 이상으로 조사시간이 증가되었을 경우 급격히 증가되어서 0.6 mol%나 1.5 mol%, 그리고 3.0 mol%를 첨가하였을 때

와 다른 양상을 나타내었다.

같은 양의 광증감제를 사용하였을 경우의 광중합 효율을 상대적으로 비교하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 전반적으로 증감제의 양이 0~1.5 mol%까지는 광중합 효율이 급격히 증가하였으나 그 이후에는 광중합 효율이 서서히 증가하였다. 또한 광증감제의 양이 3.0 mol% 이상일 경우에는 CQ 및 DA의 광중합 효율은 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 Lindén<sup>13)</sup>이 주장한 바와 같이 광증감제의 양이 적정량보다 많아지면 광증감제에 의해 레진의 색이 진해져서 빛이 깊이 투과할 수 없기 때문에 중합효율이 떨어지는 것으로 생각된다. 한편, 3.0 mol%의 광증감제를 사용하였을 경우의 상대적 광중합 효율은 CQ, PD, DA 순으로 각각 53.5%, 57.7%, 20.2%로서 PD > CQ > DA의 순으로 나타나서 현재 가장 많이 사용하고 있는 CQ에 비해 PD가 높은 광중합 효율을 나타내었다.

## 고 찰

치과용 가시광선 중합형 복합수지는 70~90%의 무기질 충전제, 10~30%의 레진 단량체 및 희석제가 사용되며, 최종적으로 중합에 이르게 하는 광중합 시스템(공개시제)으로서 0.2~1.0 wt% 가량의 diketone 기를 가진 광증감제와 *t*-amine 기를 가진 amine 개시제가 함께 사용되고 있다<sup>11)</sup>. 그중 단량체로서 가장 흔히 사용되는 화합물의 하나가 프리폴리머인 bis-GMA이며 이를 scheme 1에 나타낸 바와 같이 DGEBA와 methacrylic acid에 3차 아민인 DAEM을 촉매로 사용하여 합성하였고 합성여부를 적외선 흡수 분광법, 핵자기 공명 흡수법 등의 분광학적인 방법으로 확인하였다. 반응 정도를 관찰한 결과 반응이 진행됨에 따라 처음에는 투명한 무색 액체였던 것이 점점 노란색을 띠는 점성 있는 액체로 변화하였다. Bis-GMA는 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 및 디메틸아세트아미드(DMAc) 등과 같은 극성 용매에는 잘 용해되었으나, 벤젠, 톨루엔, 크실렌과 같은 비극성 용매에는 부분적으로 용해되었으며 물에는 전혀 용해되지 않았다. 합성 여부는 scheme 1에 나타낸 바와 같이 구조상 알콜이 없던 DGEBA가 bis-GMA로 변함에 따라 알콜에 의한  $\nu_{OH}$ 가 생성되었고, 새로이 생성된 구조와 같이 에스테르의  $\nu_{C=O}$ , 지방족  $\nu_{C-O}$ , 그리고  $CH_2=C-CH_3$ 의  $\nu_{C=C}$ 가 관찰되어서 적외선 흡수 분광법에 의한 합성이 확인되었다. 또한 핵자기 공명 흡수 스펙트럼에 의한 합성 확인 결과, 구조상의 Ar-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ar, C=C-CH<sub>3</sub>, O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-O, trans 형의 H-C=C와 cis 형의 H-C=C, 6.8과 7.1-7.2 ppm에서 aromatic C-H가 관찰되었으며, C-CH<sub>2</sub>-OH의 methylene기가 나타난 것으로 보아 이성질체가 존재함을 알 수 있었으며 정상적으로 반응이 진행되어 bis-GMA가 합성되었

음을 알 수 있었다.

합성된 bis-GMA를 이용하여 광중합효율을 살펴보기로 하였다. 본 실험에 사용된 변수는 CQ와 PD, 그리고 DA 3종의 광증감제이다. 이들 중 CQ는 현재 치과용 광중합형 복합수지의 광증감제로서 유일하게 사용되고 있으나, 색상이 너무 진한 노란색을 띄며 광중합효율이 그다지 높지 못하여 중합 후 노란색 기미의 색상이 남아있어 심미성을 저해할 우려가 있다<sup>5)</sup>. 뿐만 아니라 고체상의 물질이기 때문에 점성이 높은 단량체와 무기질 filler를 혼합하는 과정에서 분산성 및 용해성이 떨어지는 단점도 있다. 따라서 이를 대체할 만한 물질에 대한 실험은 많은 이들이 진행하고 있으나 현재까지 CQ를 대체할 만한 물질이 사용되지 못하고 있는 실정이다. 이에 본인은 새로운 광증감제로서 PD 및 DA를 사용하여 광중합효율 및 이들을 광증감제로 사용하여 제조한 복합수지의 물성을 실험한 결과 CQ 보다 광중합효율 및 물성이 향상되는 결과를 보였으며 이 두 종류의 광증감제가 액체상의 물질이므로 무기질 filler 및 monomer와의 혼합성이 용이한 결과를 보인바 있다<sup>14,15)</sup>.

본 실험에 광증감제로 사용한 화합물 중 PD 및 DA는 이전에 치과용 광증감제로서 사용된 적이 없는 화합물이다. 치과에서 사용되는 광증감제인 CQ는 복합수지의 제조 회사에 따라 프리폴리머에 대해 0.5~2.0 wt%로 함유량이 다르다<sup>13)</sup>. 이같이 사용된 양이 다른 이유는 공기 중의 산소나, 제품의 안정성을 도모하기 위해 첨가되는 중합 금지제에 의해 자유 라디칼이 소멸되어지는 효과를 극복하기 위해서이다. 또 다른 이유로는 CQ는 진한 황색을 띄고 있어 옅은 색부터 짙은 색까지 다양한 색을 요하는 복합수지를 제조할 때 옅은 색의 복합수지에는 기계적 성질에 상관없이 많은 양을 첨가할 수 없다. 그러나 본 실험에서 사용된 DA 및 PD는 옅은 황색의 액체로서 CQ에 비하여 색에 의한 사용량의 제한이 적을 것으로 생각된다. 따라서 이들 증감제를 0.1~2.0 wt%로 양을 달리하여 사용하며 광중합 효율을 알아보아야 할 필요성이 있으며, CQ 및 PD의 경우 이를 물분율로 환산하였을 경우 약 0.3~6.0 mol%에 해당되므로 0.3~6.0 mol%로 광증감제의 양을 달리하며 조사 시간에 따른 광중합 효율에 대해 실험하였다.

한편 광중합 효율을 실험한 이유는 치과용 복합수지의 물성을 결정하는 요인에는 충전제의 종류 및 양, 단량체의 종류, 그리고 광중합효율이 있다. 그중에서도 광중합효율이 중요한 이유는 광중합이 완벽하게 이루어지지 않았을 경우에는 물성의 저하는 물론이고 미반응된 단량체 및 광증감제, amine 개시제 등이 잔류해 있어 인체에 위해하기 때문이다. 따라서 치과용 복합수지의 광중합효율을 높이는 것은 물성뿐만 아니라 인체에 대한 해를 없애기 위해서도 중요하다 하겠다. 광중합효율을 측정하는 방법으로는 HPLC<sup>16)</sup>, NMR<sup>17)</sup> 그리고 FT-IR을 이용하는 방법<sup>8)</sup>

등이 사용되고 있으나 FT-IR을 사용한 방법이 가장 간편한 방법이기 때문에 보편적으로 사용되고 있다. 본 연구에서의 광중합효율도 FT-IR을 사용하여 실험하였으며, 빛 조사에 따른  $1635\text{ cm}^{-1}$ 에서의 지방족 이중결합(aliphatic C=C)에 의한 흡수띠의 감소율로부터 측정하였다. 또한 bis-GMA는 점성 있는 액체형의 레진으로서 광중합이 진행됨에 따라 부피의 수축으로 인하여 흡광도가 전반적으로 감소되기 때문에 내부표준 흡수띠가 필요하다. 이 때 사용될 수 있는 내부표준 흡수띠로서는  $1608\text{ cm}^{-1}$ 에서와  $1581\text{ cm}^{-1}$ 에서의 방향족 이중결합에 의한 흡수띠가 있는데,  $1581\text{ cm}^{-1}$ 에서의 피이크를 내부 표준으로 사용한 결과가  $1608\text{ cm}^{-1}$ 에서의 흡수띠를 사용한 결과 보다 더욱더 정확한 결과를 얻을 수 있다는 보고가 있다<sup>18)</sup>. 따라서 본 실험에서는  $1581\text{ cm}^{-1}$ 의 방향족 이중 결합에 의한 흡수띠를 내부표준 흡수띠로 사용하였다.

광중합효율의 실험은 각각의 sample 당 3개의 KBr plate를 제작하였으며 KBr pellet 위에 혼합된 resin monomer를 도포하여 조사기의 tip 과 sample과의 거리가 1 cm의 거리를 유지하도록 고정하여 조사하였다. Bis-GMA 단량체에 3차 아민 광개시제인 AEM을 첨가하고 이곳에 3종의 광중합제를 각각 양을 달리하며 첨가하여 광중합효율을 살펴보았다. 그 결과 광중합제의 양에 상관없이 조사시간이 증가됨에 따라 광중합효율이 증가되었으며 그중 CQ는 가장 짧은 시간에 광중합 효율이 급격히 증가하는 결과를 보여서 60초 이내에 급격히 광중합 효율이 증가하다가 그 이상의 중합시간에서 큰 폭의 증가가 없었다. CQ를 광중합제로 사용하였을 때 3.0 mol%의 CQ를 넣고 210초 동안 조사하였을 때 54.5%로 가장 높은 광중합효율을 보였다. 또한 같은 시간 동안 조사하였을 때 3.0 mol%까지는 양이 많이 첨가될수록 중합효율이 높아졌으나 가장 함유량이 많은 6.0 mol%보다 3.0 mol%를 넣었을 때의 광중합효율이 높은 것으로 나타났다. 이는 CQ를 광중합제로 사용하였을 때 CQ가 너무 진한 노란빛을 띠 뿐만 아니라 조사 후에도 노란색이 남아 있어 빛을 차단시키는 역할을 한다는 Alvin 등의 연구<sup>9)</sup>와도 일맥상통하는 부분으로서 적정량보다 너무 많은 양인 6.0 mol%의 CQ가 첨가되면 오히려 빛을 차단하는 효과를 줄이므로 광중합효율이 낮아지는 것으로 해석할 수 있다.

PD는 같은 시간과 같은 양을 넣었을 경우 모두 CQ에 비해 광중합효율이 높게 나타났으며 광중합제의 양에 상관없이 조사시간이 증가됨에 따라 광중합효율이 증가되어 CQ와 유사한 결과를 나타냈다. 또한 CQ처럼 전반적으로 60초 이내에 급격히 광중합 효율이 증가하다가 그 이상의 중합시간에서 큰 폭의 증가가 없었지만 양이 가장 적게 함유된 0.3 mol%의 경우에는 조사시간이 증가됨에 따라 계속적으로 중합효율이 증가되는 경향을 나타내었다. 또한 CQ의 경우와는 다르게 광중합제의 양이 증가됨에 따라 같은 시간 조사하였을 때 광중합효율이 증가되는

결과를 나타내었다. 이는 CQ에 비해 노란색의 농도가 낮아서 많은 양을 첨가하여도 빛을 산란시키거나 차단시키는 역할을 하지 않기 때문으로 생각된다. 뿐만 아니라 고체인 CQ에 비해 많은 양이 첨가되어도 레진단량체 내에서 뭉치지 않고 잘 혼합되는 특성을 나타내므로 치과용 복합수지의 광중합제로 사용되었을 때 상대적으로 좋은 특성을 나타낸다고 할 수 있다.

반면 DA는 CQ나 PD에 비해 상대적으로 광중합효율이 낮게 나타났으며 양에 따른 결과는 0.6 mol%에서 3.0 mol%로 양이 많아졌을 때 광중합효율이 높아지는 결과를 나타내었으나 CQ의 경우처럼 6.0 mol%로 양이 늘어났을 때에는 오히려 광중합효율이 가장 낮게 나타났다. 이는 DA 구조 내의 carbonyl 기가 이성질체로서 지방족 이중결합인 C=C 구조를 가지고 있는데 이 지방족 이중결합이 적외선분광 분석 시에 영향을 주었기 때문으로 생각된다<sup>11)</sup>.

이상의 결과에서 보여주는 바와 같이 새로운 광중합제인 PD가 현재 치과용 복합수지의 유일한 광중합제로 사용되는 CQ에 비해 광중합효율이 전반적으로 높게 나타났다. 따라서 CQ를 광중합제로서 사용한 것에 비해 PD를 사용한 복합수지의 물성이 좋은 결과를 나타내는지 여부를 알아보기 위하여 무기질 충전제를 첨가하여 복합수지를 제조하고 이들의 표면경도 및 강도 등 물성에 대한 실험을 진행하여야 할 것으로 사료된다.

## 요 약

치과용 가시광선 중합형 복합수지의 광중합효율을 높이기 위해 합성한 bis-GMA 레진에 2종의 새로운 광중합제인 PD, DA를 넣고 현재 가장 많이 사용되고 있는 광중합제인 CQ와 조사시간 및 광중합제의 양을 증가시키며 광중합효율을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Bis-GMA의 합성여부를 적외선 흡수 분광법, 핵자기 공명 흡수법 등의 분광학적인 방법으로 확인하였으며 핵자기 공명 흡수법으로 확인한 결과 이성질체 존재함을 알 수 있었다.
2. 조사시간이 증가됨에 따라 광중합제의 종류에 관계없이 광중합효율이 점차 증가되었으며, 약 60초까지 조사했을 때에는 광중합효율이 급격히 증가되었으나 그 이상 조사하여도 광중합효율이 크게 증가되지 않았다.
3. 같은 시간 조사하였을 경우 대체적으로 광중합효율이 증가되었으나 CQ와 DA의 경우는 3.0 mol% 첨가하였을 때에 비해 6.0 mol% 첨가되었을 때의 광중합효율이 오히려 더 낮게 나타나는 양상을 보였다.
4. 같은 시간동안 조사하고, 같은 양의 광중합제를 첨가하였을 경우  $DA < CQ < PD$  순으로 광중합효율이 높게 나타나서 CQ에 비해 PD를 첨가하였을 때의 광중합효율이 높게 나타났다.

5. 이상의 결과로부터 PD가 CQ를 대체할 수 있는 효율이 좋은 새로운 광증감제로서 사용될 가능성을 보여 주었다.

### 참고문헌

- Nancy JL, Peter LD, Sheng LB: Two-dimensional gradient platforms for rapid assessment of dental polymers: A chemical, mechanical and biological evaluation. *Dent Mater* 23: 1211-1220, 2007.
- Viljanen EK, Skrifvars, Vallitu PK: Dendritic copolymers and particulate filler composites for dental applications: Degree of conversion and thermal properties. *Dent Mater* 23: 1420-1427, 2007.
- Pearson GP, Longman CM: Water sorption and solubility of rein-based materials following inadequate polymerization by a visible-light curing system. *J Oral Rehab* 16: 57-63, 1989
- Abdmczak E, Linden L-A, Rabek J: Mechanism of camphorquinone-2(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate initiated photocuring of dental materials. In *Proc RadTech Asia Radiation Curing Conference* 196-203, 1995.
- Alvin HH, Alecio AC, Vasconcellos WA, Furlan M, Oliveira JE, Saad JRC: Analysis of camphorquinone in composite resins as a function of shade. *Dent Mater* 23: 1245-1249, 2007.
- Jiang X, Xu H, Yin J: Polymeric amine bearing side-chain thioxanthone as a novel photoinitiator for photopolymerization. *Polymer* 45: 133-140, 2004.
- Inomata K, Minishima Y, Matsumoto T, Tokumaru K: Visible light induced polymerization of methyl methacrylate sensitized by diketones with peroxides. *Polym. J* 25: 1199-1202, 1993.
- Sheela MS, Selvy KT, Krishnan VK, Pal SN: Studies in the synthesis of a methacrylate-based dental restorative resin. *J Appl Polym Sci* 42: 561-573, 1991.
- Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW: Calibration of FT-IR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater* 6: 241-249, 1990.
- Rueggeberg FA: Determination of resin cure using infrared analysis without an internal standard. *Dent Mater* 10: 282-286, 1994.
- Peutzfeldt A: Quantity of remaining double bonds of diacetyl-containing resins. *J Dent Res* 73(2): 511-515, 1994.
- Burtscher P: Stability of radicals in cured composite materials. *Dent Mater* 9: 218-221, 1993.
- Lindén LA: Radiation curing in polymer science and technology Vol IV, Fouassier JP, Rabek JF ed. Elsevier, England, pp. 396, 1993.
- Sun GJ, Chae KH: Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 41: 6205-6212, 2000.
- Sun GJ: Photopolymerization efficiency of dental resin composites with novel liquid amine photoinitiators. *J Dent Hyg Sci* 8: 109-115, 2008.
- Saimi Y, Ishihara K, Nakabayash N: Preparation and visible light polymerization of triethyleneglycol acrylate methacrylate. *Polymer J* 24: 357-363, 1992.
- Ruyter IE, Svaendsen SA: Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand* 36: 75-82, 1977.
- Antoniadi MH, Rapadogianis Y, Kubia EK, Kubias S: Surface hardness of light-cured and self-cured composite resins. *J Prosthet Dent* 65: 215-220, 1991.

(Received May 4, 2009; Revised June 3, 2009;  
Accepted June 12, 2009)

