

가시광선 중합형 복합수지용 광증감제의 분해율 비교

선 금 주

광주보건대학교 치기공과

Photopodegradation efficiency of visible light cured dental resin composites with novel photosensitizers

Gum-Ju Sun

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

[Abstract]

Purpose: The purpose of this study was to know the availability of three photosensitizers, CQ, PD, DA, as a photosensitizer of dental resin composite. We want to know abortion band around visible light region for the using potential possibility as a photosensitizer for visible light cured dental composite resin. And I studied to know the relative photodecomposition ratio of three photosensitizers with or without photoinitiator, DAEM.

Methods: The photodecomposition of three photosensitizers were studied by UV absorption spectroscopy in ethanol and determined by same instrument with irradiation time for relative photodecomposition. In order to study the effect of amine on photodecomposition was added the DAEM in the photosensitizer solution and the relative rate was measured by the same procedure with aove mentioned.

Results: The all of three photosensitizers are absorbed around visible light region. The relative rate of decrease in absorbance increased in the order: $CQ < BD < PD$. The effect of DAEM on the photodecomposition of the photosensitizers was appeared different results without DAEM. The photodecomposition rate of PD and DA decreased somewhat with the addition of amine, while that of CQ increased. The rtealtive photodecomposition rate increased in the oprder: $BD \leq CQ < PD$ with the addition of amine, but the differnce was not significant.

Conclusion: PD and DA like CQ gives to the possibility of use as a photosensitizer for visible light cured dental composite resin by absorption around visible light region and photodecomposition in the maximum absorption wavelength. And it is showed that PD and DA are not effective decomposed with amine initiator, DAEM but CQ decomposed with DAEM effectively. This result may be due to a different mechanism operating for the decomposition of photosensitizers in the presence of amine.

○**Key words** : visible light cured dental composite resin, photodecomposition, photosensitizers, camphorquinone, phenylpropane dione, diacetyl

* 본 논문은 2010년 광주보건대학교 연구비 지원으로 수행되었음.

교신저자	성명	선 금 주	전화	062-958-7695	E-mail	gjsun@ghc.ac.kr	
	주소	광주광역시 광산구 신창동 683-3 광주보건대학교					
접수일	2011. 10. 27		수정일	2011. 12. 6		확정일	2011. 12. 28

I. 서 론

치과용 복합수지는 치과 영역에서 광범위하게 사용될 뿐만 아니라 아말감의 인체에 대한 위해성과 변연파절, 부식 및 결합력의 결여 등 여러 가지 문제점이 제기되면서 직접 또는 간접용 수복재로 널리 사용되고 있다. 치과용 복합수지는 화학중합형 복합수지와 가시광선을 이용한 광중합형 복합수지가 사용되고 있는데 화학중합형에 비해 광중합형 복합수지가 여러 가지 장점으로 인해 간접 수복재료로 더 많이 사용되고 있다. 광중합형 복합수지는 화학중합형 복합수지에 비해 색상의 안정성이 뛰어나고 작업성이 뛰어나며, 빛을 조사하기 전까지는 중합에 이르지 않으므로 충분한 작업시간을 가질 수 있는 등 많은 장점이 있는 반면 중합효율이 떨어지는 단점도 가지고 있다.

중합효율이 낮아 중합이 완전하지 못했을 경우에는 미중합된 단량체가 화학적으로 파괴되고 치수에 직접적인 자극을 줄 뿐만 아니라 경도 및 기계적 성질이 저하되며, 변색 등의 물성도 저하되고 미반응 단량체의 용해도가 증가한다는 보고가 있다(Maffezzoli 등, 1994; Pearson 등 1989). 이처럼 중합효율이 광중합복합수지의 성공적인 수복물 사용에 중요한 인자로 작용하기 때문에 중합효율을 높이기 위한 여러 가지 방법들이 고안되고 있다. 이들 방법으로는 단일 중합방식을 채택하지 않고 광중합 후 열중합을 행하기도 하고(Park 등, 1996), 산소에 의한 미중합된 inhibition area로 인한 중합억제 반응을 없애기 위해 산소를 제거하는 방식을 사용하는 등 여러 가지 방법들이 사용되고 있다.

한편, 광중합효율에 영향을 미치는 요인으로는 빛을 조사하는 파장과 조사 시간 및 광도, 그리고 조사거리 등이 있겠지만 이들 요인들 외에도 중요한 요인이 복합수지의 조성 중 광중합에 직접적으로 관여하는 광개시 시스템이라 하겠다. 광개시 시스템에는 크게 두 가지 물질이 함께 사용되며 이들이 함께 화학적 반응을 하여 복합수지를 중합에 이르게 하는데, 광중합제와 amine 개시제가 그것들이다. Abdmczak 등의 연구(1995)에 의하면 가시광선 중합형에 사용되는 광중합제로는 빛을 조사시키면 빠른 시간에 분해되어 중합을 개시시키는 camphorquinone (CQ)이 광중합제로서 유일하게 사용되고 있으며, CQ가

분해되어 생성된 radical을 받아 단량체 말단기의 methacrylate 기를 중합에 이르게 하는 amine 개시제로는 *t*-amine인 4-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DAEM)가 가장 흔하게 사용되고 있다. 그러나 광중합제인 CQ는 진한 노란색을 띠고 있어 옅은 색상의 복합수지에 첨가하는 양이 제한될 수 있고 고체형이므로 점성이 높은 복합수지 단량체와의 혼합성이 용이하지 않은 단점을 가지고 있다. 또한 빛을 받았을 경우 100% 분해되지 않아 이를 이용한 치과용 복합수지 등의 중합효율이 그다지 높지 못한 단점을 가지고 있다.

따라서 본 연구는 가시광선 영역에서 빛의 흡수를 가지고 있어서 분해하여 중합에 참여할 수 있는 액체형 물질로서 diacetyl (DA) 및 1-phenyl-1,2-propane dione (PD)을 채택하고 이들이 가시광선 영역의 빛을 조사하였을 때 중합에 이르게 할 수 있도록 분해되는지 여부를 알아봄으로서 치과용 복합수지에 이용할 수 있는 새로운 가시광선 중합형 광중합제로서 사용 가능성을 알아보기 위한 실험을 하였으며 이를 CQ와 비교 관찰하였다. 또한 광분해에 *t*-amine이 미치는 영향을 알아보기 위하여 DAEM을 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때의 광분해율을 상호 비교하였다.

II. 연구 방법

1. 시약 및 기기

N,N-dimethylaminoethylmethacrylate(DAEM) 및 2,3-butanedione (DA)은 Tokyo-Kasei 화학회사제를 사용하였고, camphorquinone(CQ), 1-phenyl-1,2-propanedione(PD)는 Aldrich 회사제를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 용매로 사용된 ethyl alcohol은 덕산약품 주식회사제를 일반적인 정제법에 의해 정제하여 사용하였다.

가시광선 조사에 의한 분해율 측정을 위해서는 자외선/가시광선 흡수 분광기(model V-550, Jasco, Japan)를 사용하였으며, 가시광선 조사기는 75 W tungsten-halogen 램프를 사용한 light guide의 직경이 7mm인 조사기(Curing Light XL3000, 3M, Germany)를 사용하

였다.

2. 연구 방법

1) 광증감제의 특성

각 광증감제를 ethyl alcohol에 녹여 최대흡수 파장에 서의 흡광도가 1.00이 되도록 조절한 다음 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 최대 흡광도를 측정하였다.

2) 광증감제의 광분해 반응

3종의 광증감제를 에틸알콜에 녹여 최대흡수 파장에서 의 흡광도가 1.0이 되도록 조절한 다음 석영관에 넣고 0, 20, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280초 동안 가시광선을 조사하였다. 빛 조사시간에 따른 자외선 흡수 스펙트 럼을 측정하여 최대흡광도의 변화로부터 각 증감제의 분 해율을 관찰하였다. 아민의 영향을 알아보기 위하여 10^{-3} M의 DAEM 용액(10.0 cc EtOH에 1.7mg의 DAEM)을 제 조하여 위의 용액과 같은 용액에 약 10cc 첨가하고 같은 시간동안 가시광선을 조사한 후 UV/VIS spectrophotometer 를 이용하여 조사시간에 따른 광분해율을 비교하였다.

III. 결 과

1. 광증감제의 성질

본 실험에 사용된 3종의 광증감제가 가시광선 영역에서 흡수를 보임으로서 가시광선 중합형 복합수지의 광증감 제로서 사용 가능한지 여부를 알아보기 위하여 에탄올 용

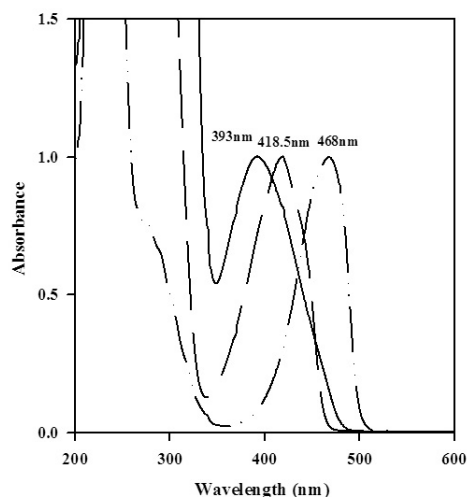


Fig. 1. UV-VIS absorption spectra of CQ (·····), PD (————), and DA (-----) in ethyl alcohol

매하에서 UV-VIS 흡수 스펙트럼 측정하였으며 그 결과는 (Fig. 1)과 같다. CQ, PD, DA가 각각 468nm, 393nm, 419nm에서 흡수를 나타냄으로서 가시광선 광증감제로 서의 사용 가능성을 보여주었다.

3종의 광증감제의 최대 흡광도와 함께 광증감제의 분해 에 미치는 영향을 알아보기 위해 *t*-amine 개시제인 DAEM을 첨가하여 실험하였으며 이들의 물리적 성질을 Table 1에 나타내었다. CQ는 진한 노란색 고체형 광증감 제인 것과 비교해 PD 및 DA는 노란색을 띠는 액체형 물 질이었고 DAEM은 무색의 액체형 광개시제였다. 또한 CQ의 최대흡광도는 80인 것에 비해 DA는 50, PD는 24 의 최대흡광도를 나타내었다.

Table 1. Physical Properties of CQ, DA and PD as a Photosensitizer and DAEM amine initiator

simplified charactor	chemical structure	physical state (mp or bp)	λ_{max}	ϵ_{max}^*	remark
			in ethyl alcohol		
CQ		solid (199°C)	468 nm	80	
DA		liquid (88°C)	419 nm	50	photo-sensitizer
PD		liquid (217°C)	393 nm	24	
DAEM		liquid (187°C)			amine-initiator

* in ethyl alcohol

2. 광증감제의 분해

사용된 3종의 광증감제가 가시광선 조사에 따라 광분해되는지를 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 살펴 보았으며 그 결과를 <Fig. 2>에 나타내었다.

<Fig. 2(a)>는 CQ의 가시광선 조사에 따른 광분해 과정을 살펴본 것으로서 조사가 진행됨에 따라 최대 흡수파장인 468nm에서 흡광도가 감소됨으로서 가시광선 조사에 따라 분해됨을 알 수 있었다. 또한 <Fig. 2(b)>에서는 PD의 가시광선 조사에 따른 최대흡수파장인 393nm에서의 흡광도 감소로서 광분해 여부를 살펴본 결과로서 PD 역시 조사시간이 증가됨에 따라 흡광도가 감소됨으로서 광분해됨을 알 수 있었다. <Fig. 2(c)>는 DA의 가시광선 조사에 따른 최대흡수파장인 418.5nm에서의 광분해를 살펴본 결과로서 DA 역시 가시광선 조사시간 증가에 따라 최대흡광도가 감소함으로서 분해됨을 알 수 있었다.

3. 광증감제의 분해율 비교

3종류의 광증감제의 상대적인 광분해율을 비교하기 위하여 조사시간에 따른 최대 흡수 파장에서의 흡광도 감소율을 나타낸 결과를 <Fig. 3>에 나타내었다. 그 결과 세 종류의 광증감제 모두가 광조사에 의해 분해되어 최대 흡광도가 감소되었으며 상대적인 광분해 효율은 PD > DA > CQ의 순으로 감소하였다. 또한 아민 광개시제인 DAEM의 영향을 알아보기 위하여 각각의 광증감제에 DAEM을 첨가하고 상대적인 광분해율을 비교하였으며 그 결과를 <Fig. 4>에 나타내었다. 그 결과 PD와 DA는 280초 동안 빛을 쬐었을 경우에는 아민을 첨가하지 않았을 때에 비해 오히려 광분해율이 감소하였으나 CQ의 경우에는 아민을 첨가하였을 경우의 광분해가 급격히 증가하는 결과를 보였다.

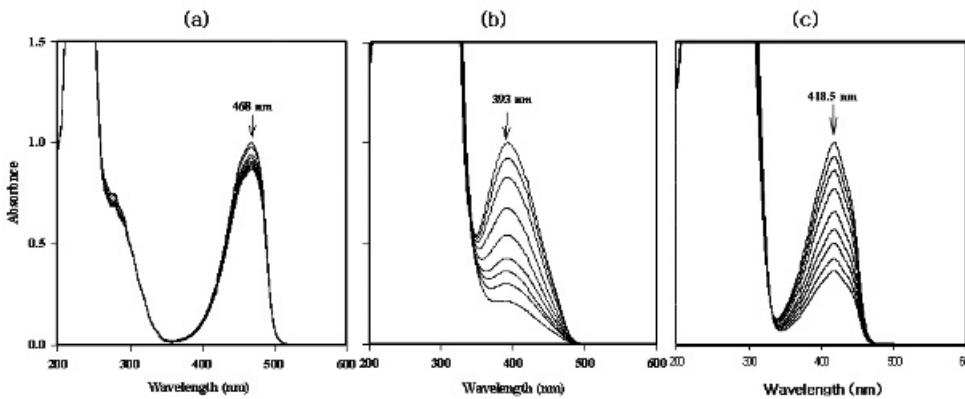


Fig. 2. UV-VIS absorption spectral changes of (a) CQ (b) PD and (c) DA in ethyl alcohol upon irradiation with visible light for 0, 20, 40, 80, 120, 160, 200, 240 and 280 sec.

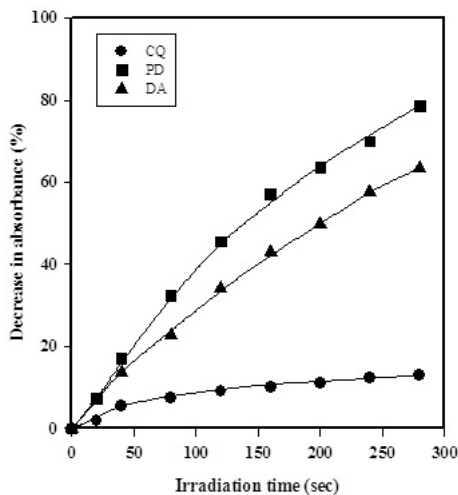


Fig. 3. Relative photodecomposition of photosensitizers as a function of irradiation time in ethyl alcohol

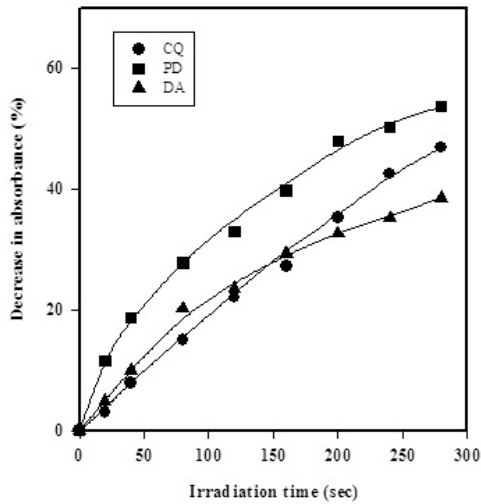


Fig. 4. Relative photodecomposition of photosensitizers as a function of irradiation time in the presence of DAEM(1X10⁻³ M) in ethyl alcohol

IV. 고찰

치과용 광중합형 복합수지는 무기비로 70~90%의 무기질 filler, 10~30%의 유기질 monomer 및 diluent, 광중합을 위한 광개시 시스템(광개시제)으로 구성되어 있다. 그 중 광개시 시스템은 0.2~1.0wt% 가량의 diketone 기를 가진 광증감제와 *t*-amine 기를 가진 아민 개시제가 함께 사용되고 있다(Lindén, 1993). 이 성분들 중 광중합 효율을 결정짓는 것은 diketone 기를 가진 광증감제와 *t*-amine 기를 가진 amine 개시제인데 그 중 광증감제로서 현재 가장 흔히 사용되는 물질은 CQ이다. 하지만 CQ는 광중합효율이 그다지 높지 못할 뿐만 아니라 고체상의 물질이기 때문에 점성이 높은 단량체와 무기질 충전제를 혼합하는 과정에서 분산성 및 용해성이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 본인은 새로운 광증감제로서 PD 및 DA를 사용하여 광중합효율 및 이들을 광증감제로 사용하여 제조한 복합수지의 물성을 실험한 바 있다(Sun 등, 1998; 2000). 그 결과 CQ 보다 광중합효율 및 물성이 향상되는 결과를 보였으며 이 두 종류의 광증감제 모두 액체상의 물질이므로 무기질 filler 및 monomer와의 혼합성이 용이한 것을 관찰할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 이들 광증감제를 사용하였을 때 광중합효율 및 복합수지의 물성이 좋아지는 원인을 규명

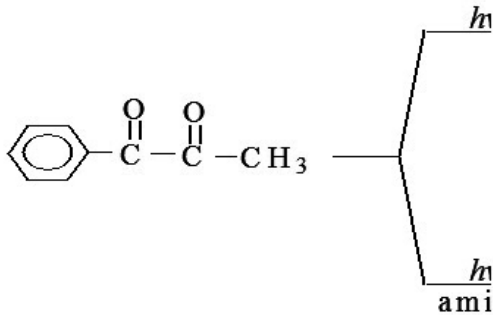
하기 위하여 광증감제가 가시광선 조사에 의해 광분해되어 중합반응에 참여하는지 여부를 자외선/가시광선 흡수분광기를 이용하여 살펴보았다. 또한 이 실험을 통하여 3종의 광증감제의 상대적인 광분해율을 관찰하였으며 광증감제 단독으로 사용하였을 때의 광분해와 아민 광개시제를 함께 사용하였을 때의 광분해율을 비교함으로써 광분해 메커니즘을 규명하고자 하였다.

그 결과 3종의 광증감제인 CQ, PD, DA 모두가 에탄올 용매 하에서 가시광선을 조사함에 따라 468nm, 393nm, 418.5nm에서 최대흡광도가 감소됨으로서 분해되는 양상을 보였으며 상대적인 광분해율을 비교하면 PD > DA > CQ의 순으로 감소하였다. 이를 다시 살펴보면 CQ는 비교적 천천히 광분해되어 280초 정도 빛을 쬐이면 10% 정도의 광분해가 일어났고 PD와 DA는 같은 시간 가시광선을 쬐었을 때 급격히 광분해되어 60~80%의 광분해가 되는 것을 관찰할 수 있었다. 이것의 이유는 광증감제가 빛을 받아 두 카르보닐기 사이의 C-C 결합이 끊어져 라디칼이 생성되는데 두 카르보닐기가 서로 연결되어 있는 구조를 가진 CQ의 경우에는 라디칼끼리의 재결합 반응이 PD와 DA의 경우보다 더 잘 일어나기 때문에 상대적인 광분해율이 낮게 나타난 것으로 생각된다.

한편 CQ와 함께 가장 흔히 사용되고 있는 아민 광개시제는 DAEM으로 알려져 있다(Carlick, 1969). 따라서 PD나 DA를 광증감제로 사용하였을 때에도 DAEM이 효과적으로 사용될 수 있는지 여부를 알아보기 위하여 DAEM을 첨가하고 에탄올 용매 하에서 가시광선을 조사함으로써 흡광도 감소율을 살펴보았다. 그 결과 아민이 첨가된 세 종류의 광증감제 모두가 가시광선 조사에 의해 분해되어 최대 흡광도가 감소되었다. 그러나 PD와 DA는 아민을 첨가하지 않았을 때에 비해 280초 동안 가시광선을 쬐었을 때 20~30% 정도 광분해가 감소하는 결과를 보였으나 CQ의 경우에는 오히려 광분해가 40% 정도 증가하는 경향을 보였다. 이것은 CQ에 DAEM의 존재 하에서 가시광선 조사를 하면 광분해가 더 잘 일어난다는 Lindén의 보고(Lindén, 1993)와 일치하는 결과이다.

이와 같이 DAEM이 첨가되지 않았을 때에는 PD 및 DA의 광분해율이 상대적으로 더 높았으나, DAEM이 첨가된 경우에는 CQ의 광분해율이 증가하여 PD나 DA의 광분해

올과 비슷하게 나타난 이유를 살펴보면 Scheme 1에서 나타낸 바와 같이 두 과정의 반응 메커니즘이 서로 다르기 때문이다.



Scheme 1. The possible photodecomposition and photopolymerization mechanism of phenylpropanedione with and without DAEM

즉, 아민을 첨가시키지 않으면 두 카르보닐기 사이의 C-C 결합이 절단되어 라디칼이 생성되고 이어서 cage escape 반응이 일어나 바로 빛에 의해 분해되는 반응이 일어난다. 그러나 아민이 첨가되면 아민과 광증감제 사이에 exciplex를 형성하고 전이이동이 일어난 다음 아민에 있는 질소의 α 위치의 수소가 이동하여 두 종류의 라디칼을 형성하여 결국 단량체가 있다면 단량체의 중합반응으로 이어지기 때문이다.

이상의 실험 결과로부터 3종의 광증감제인 CQ, PD, DA가 모두 가시광선을 조사하였을 때 분해되었으며, 아민 개시제인 DAEM을 첨가하지 않았을 때에는 PD > DA > CQ 순으로 분해되었으나 DAEM을 첨가하였을 때에는 280초 동안 가시광선을 조사하였을 때 PD > CQ > DA 순으로 분해되는 결과를 보였다.

V. 결론

현재 치과용 가시광선 중합형 복합수지용 광증감제로서 유일하게 사용되고 있는 CQ와 새로운 광증감제로 사용 가능한 PD와 DA에 가시광선을 조사하고 이들의 광분해 여부와 상대적 광분해율, 그리고 아민 개시제인 DAEM을 첨가한 후의 광분해율을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3종의 광증감제인 CQ, PD, DA을 에탄올 용매 하에서 가시광선을 조사한 결과 모든 광증감제의 최대흡광도가 감소함으로써 분해됨을 알 수 있었다.

2. 3종의 광증감제의 상대적 광분해율을 살펴본 결과 280초 동안 가시광선을 조사하였을 때 PD > DA > CQ의 순으로 광분해율이 높게 나타났으며 CQ가 가장 낮은 광분해율을 보인 것은 CQ의 화학적 구조에 기인한 것으로 생각된다.

3. 3종의 광증감제에 아민 개시제인 DAEM을 첨가하고 광분해율을 살펴본 결과 DAEM을 첨가하지 않았을 때에 비해 CQ의 광분해율은 급격히 증가되었으나 PD나 DA의 광분해율은 오히려 감소하는 결과를 보였는데 이는 두 과정의 메커니즘이 서로 다르기 때문으로 생각된다.

이상의 결과들로부터 얻은 결론은 CQ와 함께 PD 및 DA가 가시광선 조사에 의해 가시광선 영역에서 분해됨으로서 치과용 가시광선 중합형 복합수지의 새로운 광증감제로서의 사용 가능하다는 것이다. 또한 현재 치과용 가시광선 중합형 복합수지용 광증감제로서 유일하게 사용되고 있는 CQ는 아민 개시제인 DAEM을 첨가하지 않았을 때는 광분해가 잘 되지 않으나 DAEM을 첨가하였을 때 광분해율이 급격히 증가함으로써 광중합율을 높이기 위해서는 반드시 DAEM과 함께 사용하여야 한다는 것이었다. 반면 새로운 광증감제인 PD와 DA의 경우는 DAEM을 첨가하였을 때에 비해 오히려 첨가하지 않았을 때 가시광선에 의해 광분해가 훨씬 잘 되어 광중합율을 높이기 위해서 DAEM을 첨가하지 않은 상태로 기계적 물성이나 광중합효율 등에 관한 실험 등을 해 봄으로써 광중합효율을 높이기 위한 새로운 방법을 모색해 보는 것도 의미 있는 일이라 하겠다.

참고 문헌

Maffezzoil A, Pietra AD, Rengo S, Nicolas L, Vallett G. Photopolymerization of dental composite

- matrices. *Biomaterials* 15, 1221-1228, 1994.
- 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.
- Park SH, Lee CS. The difference in degree of conversion between light-cured and additional heat-cured composites. *Operative Dent* 21, 213-217, 1996.
- Abdmczak. Mechanism of camphorquinone-2(N,N-dimethylamino)ethyl methacrylate initiated photocuring of dental materials. In *Proc. RadTech Asia Radiation Curing Conference*, 196-203, 1995.
- Lindén L, Radiation curing in polymer science and technology. Vol IV, 387-467, 1993.
- Chae KH, Sun GJ. Phenylpropanedione: A new visible light photosensitizer for dental composite resin with higher efficiency than camphorquinone. *Bull Korean Chem Soc*, 19, 152-154, 1998.
- 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.
- Carlick DJ. Photocuring in *Cyclopedia of Polym. Sci Tech*, Vol I, 367, 1969.