수종 광중합 복합 레진의 중합 깊이와 광조사 시간에 따른 중합률에 관한 연구

서울대학교 치과대학 치과보존학교실
*한솔기술원 화학연구소

김경현 · *권오승 · *김현기 · *백규철 · 엄정문 · 권혁춘

Abstract

A STUDY ON THE DEGREE OF CONVERSION OF LIGHT CURING COMPOSITE RESIN ACCORDING TO THE DEPTH OF CURE AND LIGHT CURING TIME

Kyung-Hyun Kim, *Oh-Sung Kwon, *Hyun-Gee Kim, *Kyu-Chul Baek
Chung-Moon Um, Hyuk-Choon Kwon

Department of Conservative Dentistry, College of Dentistry, Seoul National University
**Hansol Institute of Chemical Technology*

Physical properties of composite resins such as strength, resistance to wear, discoloration, etc, depend on the degree of conversion of the resin components.

The clinical behavior of restorative resins varies brand to brand. Part of this variation is associated with the filler and differences in the polymer matrix. The polymer matrix of resins may differ because the involved monomers are dissimilar and because of variation in the catalyst system.

The purpose of this study was to evaluate the degree of conversion of the composite resins according to the depth of cure and light curing time.

7mm diameter cylindrical aluminum molds were filled with each of five different hybrid light curing composite resins(Z-100, Charisma, Herculite XRV, Prisma TPH, Veridonfil) on the thin resin films. The molds were 1mm, 2mm, 3mm, 4mm, and 5mm in depth to produce resin films of various heights. Each sample was given 20sec, 40sec, and 60sec illumination with a light source.

The degree of conversion of carbon double bonds to single bonds in the resin films

* 본 연구는 '96년도 서울대학교병원 지정진료연구비 지원에 의한 결과임.

was examined by means of Fourier Transform Infrared Spectrometer. The results were obtained as follows ;

1. There was difference in the degree of conversion among five light curing composite resins according to the depth of cure for 20sec, 40sec, and 60sec illumination with light source with statistical significance($P<0.05$).
2. Five light curing composite resins show lower degree of conversion at surface of the resin than depth of 1mm.
3. The degree of conversion of five light curing composite resins was siginificantly reduced from the maximum for the resin film when the light passed through as little as 1mm of each composite.
4. The degree of conversion of five light curing composite resins decrease significantly at the depth of 4mm, and polymerization was not occured at the depth of 5mm except for Prisma TPH.
5. The degree of conversion of five light curing composite resins was increased with increased light curing time, and there was no significant differences in the degree of conversion above 4mm in Z-100, 3mm in Charisma, and at depth of 5mm in Herculite XRV and Veridonfil($P>0.05$).

key word : Light curing composite resin, depth of cure, light curing time, Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Ⅰ. 서 론

수복용 충전재로 이용되는 레진중 화학 중합형 레진은 중합 반응이 수복물 전체에 걸쳐 균일하게 이루어지므로 중합이 수복물의 후경, filler의 종류와 크기, 레진의 광흡수(spectral absorbance)등에 무관하게 일어난다[1]. 한편 광중합 복합 레진은 간편한 사용법과 짧은 중합시간을 가진다는 장점을 가지고 있으나, 수복물의 깊이에 따라 중합 정도가 다른 것이 임상적으로 관심의 대상이 되어 왔다[2]. 광중합 복합 레진의 중합 깊이는 재료의 조성, 광원, 광조사 시간등의 영향을 받으며, 복잡한 반응의 특성때문에 광중합 복합 레진내의 중합률(degree of conversion)은 중합시간, 광강도, 레진의 색, filler의 함량 등의 영향을 받게 된다[3].

광중합 복합 레진의 물리적 성질은 중합체에 잔존해 있는 이중결합의 양과 관계가 있다[4]. 중합률이 낮은 광중합 복합 레진은 중합률이 높은 수복물보다 중합된 수복물내에 상대적으로 많은 양의 미반응 methacrylate group을 남기며, 이러한 잔존 methacrylate group내의 탄소 이중결합에 의해 중합체 기질이 분해반응에 민감하게 작용한다[5]. 중합된 레진에서 methacrylate group이 25-60% 미반응 상태로 남아 있으며, 이는 임상적으로 불리한 점을 나타내게 된다. Ruyter와 Oysaed[6]는 중합체내의 잔존 이중결합은 레진의 강도, 색안정성과 마모저항도의 저하와 같은 물리적 성질변화의 원인이 된다고 보고하였으며, Inoue와 Hayashi[7]도 수복물로부터 유리된 미반응 성분은 생체 조직에 자극을 야기하고 이차 우식의 발생률을 증가시킨다고 보고하였다. 그러나 Cook[8]은 이러한 잔류 단량체가 존재하므로 광중합 복합 레진의 분할 충전이나 표면의 재구성이 가능하다는 것을 언급한 바 있다.

광중합 복합 레진의 중합 깊이는 filler의 조성과 레진의 화학적 성질, 색과 투명도, 빛의 강도등의 영향을 받게 된다. 광중합 복합 레진의 중합률은 광원의 빛의 분포의 영향을 받으며[6], 또한 filler입자에 의한 빛의 산란과 여러가지

첨가물에 의한 빛의 흡수도가 중합 결과에 중요한 영향을 미치게 된다[9].

중합률은 광중합 복합 레진 제품간에 차이를 보이며, 이러한 차이는 제품마다 달리 첨가된 filler와 중합체 기질에 의해 좌우된다. 이들중 중합체 기질은 포함된 단량체와 촉매물의 차이에 의해 특성이 결정된다[10,11]. 중합률은 광중합 복합 레진에 포함되는 단량체의 분자량과 분자 구조의 영향을 받는다. 낮은 분자량을 갖는, 교차결합에 의해 중합된 기질은 광중합 복합 레진의 물성저하의 원인이 된다고 Kusy와 Turner[12]는 보고하였다. 화학 중합형 레진이 개발된 이래로 레진상에 많은 변화와 발전이 있었으며, 큰 분자량을 갖는 Bis-GMA의 유도화합물이 합성되었다. 대부분의 광중합 복합 레진은 높은 점도를 갖는 aromatic monomer인 Bis-GMA를 포함하며 linear Bis-GMA와 branched Bis-GMA가 3 : 1의 비율로 구성되어 있다. Bis-GMA와 비슷한 점도를 갖는 aromatic dimethacrylate로서 Bis-MA, Bis-EMA, Bis-PMA등이 있다[13].

또한 Asmussen[11]은 Bis-GMA에 비해 분자량이 크고 구조가 다른 2,2-bis(4-methacryloxypolyethoxyphenyl) propane과 tricyclodecane dimethacrylate 등을 제시하였다. 단량체 사슬상의 여러 group이 최종적인 중합체의 특성에 영향을 미치나 가장 중요한 부위는 사슬의 양끝에 위치한 탄소 이중결합이다. 이러한 vinyl group은 단량체의 부가적인 중합에 기여할 뿐만 아니라, 교차결합에도 기여한다. 어떤 제조회사는 중합을 증진시키기 위해 Bis-GMA대신 광산화에 민감한 urethane dimethacrylate system을 사용하기도 하며, 중합된 레진의 흡수성을 개선하기 위해 사슬상의 hydroxyl group을 대체하기도 한다[10]. 이러한 Bis-GMA의 긴 사슬은 작은 methyl methacrylate를 사용한 경우보다 중합수축의 양을 줄이며, 교차결합 반응이 계속 일어남으로써 중합체의 성질을 개선하게 되었으며, rigidity를 현저히 증가시킨다. Antonucci[14]는 Bis-GMA와 같이 큰 분자량을 갖는 단량체는 작은 분자량을 갖는 단량체보다 우수한 변연적합성과 낮은 독성을 보이는 중합체를 형성하며, 이는 휘발성의 감소 및 조직내로의 침투저하에 기인한다고 보고한 바 있다.

광중합 복합 레진에서 Bis-GMA에 methyl methacrylate(MMA)를 첨가함으로써 중합률을 증가시킬 수 있다. MMA는 크기가 작고 확산이 가능하기 때문에 레진의 중합후에도 macroradical의 말단과 반응한다.

단량체의 점도와 중합 온도는 이중결합의 반응및 전환에 영향을 미치는 중요한 요소이며, 잔류 단량체는 중합된 레진의 높은 점성에 의해 운동성의 제한을 받으며 difunctional group과 hydroxyl group을 포함한 경우에 더욱 크게 나타난다. 교차결합 반응을 하여 만들어진 망상구조는 잔류 단량체를 고정하여 잔존 탄소 이중결합의 반응진행을 제한한다.

Brauer등[15]에 의하면 단량체에 첨가되는 희석제의 종류와 농도도 레진의 분자량과 교차결합 밀도, 중합된 후의 잔류 단량체량에 영향을 미친다고 하였다. 레진의 점도를 줄이기 위해 TEGDMA(triethyleneglycol dimethacrylate), EGDMA(ethyleneglycol dimethacrylate)와 같은 낮은 점도의 단량체가 사용되며, 최종 말단에 이중결합이 세개 있는 단량체를 사용하여도 중합률은 상승하지 않는다[13].

광중합 복합 레진에 첨가된 중합 개시제와 중합 억제제의 양도 잔류 단량체의 양에 영향을 미치며, Antonucci와 Toth[16]는 이 첨가제들 중 중합 개시제의 역할을 하는 peroxide가 보다 많은 영향을 미친다고 보고하였고, Asmussen[17]은 중합 억제제의 양을 증가시키면 중합률이 낮아진다고 보고하였다.

광강도와 중합 속도는 1mm 이상의 깊이에서 현저하게 감소하며 이 깊이에서 광조사 시간이 변수로 작용하기 시작한다. 첨가된 국소적인 중합 억제제가 소멸되기에 충분한 광조사가 되지 않는 경우, 레진의 심부는 중합되지 않은 상태로 남게 된다. Cook[18]는 광중합 레진의 중합 깊이는 광강도 및 시간에 영향을 받으며, 2mm이상의 후경을 갖는 수복물에서 10배 이상의 광조사 시간이 필요하다고 보고하였으며, 자외선을 이용하여 중합하는 레진의 경우, 2

mm이상의 후경에서는 분할충전이 요구되나, 가시광선을 이용하는 복합 레진은 투과성이 우수하고, 광선의 강도도 자외선에 비해 크기 때문에 3-6mm의 깊이에서도 충분한 중합을 얻을 수 있다고 보고한 바 있다[8]. 또한 Jordan[19] 등은 가시광선 중합형 레진의 경우, 순측 혹은 설측 법랑질 통과시 최소 2.5-3.0mm, 최대 4.5 mm까지 중합이 가능하다고 보고하였다.

Swarz등[20]은 레진의 색상이 어두워 질수록 광조사 시간이 길어져야 한다고 보고하였으며, Young등[21]은 광조사 후에도 지속적인 중합이 일어남으로써 광중합형 치면 열구 전색재의 경우, 3개월까지 미세경도가 증가한다고 하였으나, Stilwater등[22]은 중합 1일후의 경도는 7일후의 경도와 유의한 차이가 없다고 보고하였다.

치과용 중합체의 잔류 단량체 측정에는 여러 가지 방법이 사용된다.

Gas chromatography법은 레진에서의 잔류 단량체를 분석하는 방법으로 다른 화학적인 측정 방법보다 간편하고 신속한 것으로 소개된 바 있으나[23], 시편제작 과정중 중합체의 분말화에 마찰열의 발생이 불가피하고, 이 마찰열에 의한 추가적인 중합이 유발되어 측정대상이 되는 잔류 단량체의 양을 감소시킬 수 있다는 단점이 있다.

적외선 분광법(Infrared spectroscopy)[17,24,25]과 열량 계측법(calorimetry)[16,26]이 광중합 복합 레진의 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. 적외선 분광법에 의한 중합률의 측정으로 중합 깊이를 평가하는 것은, 간접적인 경도 측정 방법에 의한 결과와도 양호한 상관 관계가 있음이 밝혀진 바 있다[3,17,27,28]. Fourier 변환 적외선 분광법(Fourier transform infrared spectroscopy)[8]과 적외선 다중 내반사 분광법(infrared multiple internal reflection spectroscopy)[29]의 발전은 레진의 분석에 전환점이 되었다.

Fourier 변환 적외선 분광법은 광원, 간섭계(interferometer), 검출기와 검출자료처리를 위한 전산계등으로 구성되어 있다. 그것은 적외선 파장내에서 중합체 사슬에 포함된 functional group의 분자의 진동특성에 기인한 광선의 흡수원리[30]에 기초한 것으로, 특정 functional group의 존재 유무를 알려 준다. 흡수 진동수는 wavenumber로 표시하며 cm^{-1}(reciprocal cm)로 표현한다. 결합진동에는 2가지 형태가 있으며, 결합신장(bond stretching)에 반응하는 것과 결합굴곡(bond bending)에 반응하는 것으로, $4000cm^{-1}$과 $600cm^{-1}$ 사이의 적외선은 신장 및 굴곡진동상태를 변화시킨다.

공유결합의 각각의 신장진동은 spectrum의 특정 진동수에서만 적외선을 흡수한다. 적외선 분광법의 흡수띠의 전이는 분자내의 진동변화와 연관되며, functional group의 동정은 적외선 spectrum내의 흡수띠로 나타나는 특정 진동수를 확인함으로써 알아낼 수 있다.

현재 사용되고 있는 광중합 복합 레진은 2-2.5 mm의 중합 깊이를 갖는 것으로 알려져 있으며, 이러한 중합 깊이는 경도, 투명도의 변화 등을 측정함으로써 평가되었다. 또한 광조사 시간의 연장으로 중합 깊이가 다소 증가되는 것으로 알려진 바, 본 연구에서는 임상에서 많이 사용하고 있는 수종의 광중합 복합 레진을 직접법으로 충전한 경우, 각 중합 깊이와 광조사 시간에 따라 중합되지 않고 남아 있는 단량체(잔류 단량체)의 상대적인 양(중합률)을 측정, 비교함으로써 다소의 지견을 얻었기에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

본 실험에서는 시판되고 있는 5종의 광중합 복합 레진들에 대해 잔류 단량체의, 중합 전과 후의 상대적인 양을 측정하였다. 이용된 광중합 복합 레진들은 one paste system으로 구성되었으며, filler의 형상은 hybrid type이다. 임상적으로는 전치 및 구치에 사용할 수 있는 재료들로서, 실험에 사용한 재료의 명칭과 제조사 및 제품번호는 Table 1과 같다.

Table 1. Materials used in the study.

MATERIAL	SHADE	BATCH No.	MANUFACTURER
Z-100	A3	5904A3	3M, U.S.A.
Charisma	A30	048	Kulzer, Germany
Herculite XRV	A3	3604-22861	Kerr, U.S.A.
Prisma TPH	U	9642115	Dentsply, U.S.A.
Veridonfil	A2	05	Dongyang Nylon, Korea

* Light source unit ; 3M XL 3000(3M, U.S.A.)

1) 알루미늄 몰드의 제작

실험에 이용된 레진의 후경을 부여하기 위해 알루미늄 몰드를 제작하여 사용하였다. 가로, 세로가 각각 30mm, 두께가 1mm, 2mm, 3 mm, 4mm, 5mm인 알루미늄 판의 중앙에 직경 7mm가 되도록 천공부를 형성하였으며, 알루미늄 몰드의 중앙 천공부 직경은 3M XL 3000(3 M, U.S.A.)의 발광부의 직경과 동일하게 설정하였다(Fig.1).

2) 시편의 제작

실제 Fourier 변환 적외선 분광법의 측정 대상이 되는 시편은 박막형태로 제작하였다.

천평으로 일정량(1.500mg)의 광중합 복합 레진재료를 polypropylene film사이에 놓고, Chung과 Greener의 실험 방법[31]에 따라 유압식 가압기를 이용하여 5ton의 힘으로 5분간 가압하여, 측정 대상이 되는 시편의 후경이 일정하도록 처리하였다.

Fan과 Stanford의 방법[32]에 따라, 가압처리된 시편을 백색 여과지 위에 놓고, 각 깊이에 해당하는 알루미늄 몰드를 레진 시편위에 올려 놓았다. 이때 알루미늄 몰드의 천공부위는 가압처리된 레진시편의 중심부에 위치시켰다.

시편위에 위치한 알루미늄 몰드의 천공부위에 광중합 복합 레진을 기포가 발생하지 않도록 유의하며 약간의 잉여량이 생기도록 충전하였다. 광중합 복합 레진이 충전된 알루미늄 몰드 위로 slide glass를 덮어 가볍게 손으로 가압하여, 알루미늄 몰드내에 광중합 복합 레진을 공간없이 채우고, 잉여 레진은 밀려 나오도록 하였다. 알루미늄 몰드 위의 slide glass를 제거하고 밀려 나온 잉여 레진을 제거한 후, 투명한 Mylar strip을 덮어 두께별 광중합을 위한 조립 단위를 완성하였다.

3) 시편의 중합

동일한 후경의 시편에 대해 광조사 시간을 미중합(0초), 20초, 40초, 60초로 달리하며 3 M XL 3000 (3M, U.S.A.)을 이용하여 광중합하였다. 이와 같은 방법으로 1mm, 2mm, 3 mm, 4mm, 5mm에 해당하는 알루미늄 몰드를 이용하여 5종의 광중합 복합 레진에 대해 동일한 조립 및 중합을 시행하였다. 중합 표면에서 5

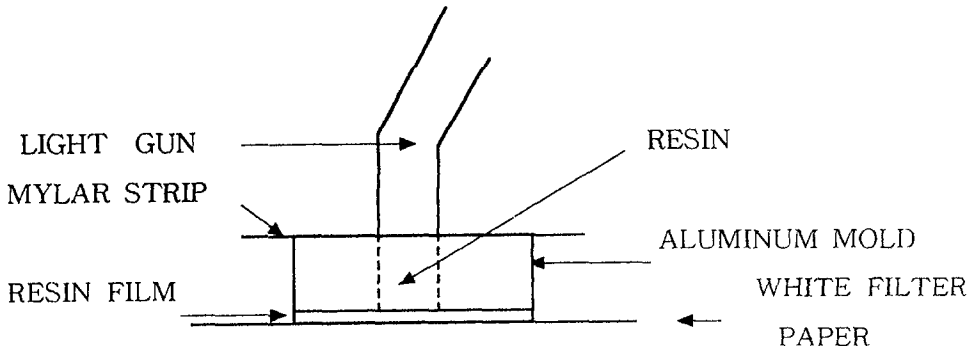


Fig. 1. Study model : Schematic Diagram.

종의 재료에 대해 미중합, 20초, 40초, 60초로 광조사한 시편 24개와 1mm, 2mm, 3mm, 4 mm, 5mm에 대하여 각각 미중합, 20초, 40초, 60초로 광조사한 시편 24개씩 총 120개의 시편을 제작하였다.

준비된 120개의 시편들은 박막상으로 동일한 두께를 가지고 있으나, 중합 깊이의 조건이 내포되어 있는 시편으로, 광중합시 특정 깊이의 층으로 간주된다[1].

4) Fourier 변환 적외선 분광계

시편을 미중합, 20초, 40초, 60초 광조사한 직후, Fourier 변환 적외선 분광계[FTIRspectroscopy machine(Bruker 1FS 66, HP, Germany)]의 적외선 광선이 조사되는 부위에 위치시키고, 레진 시편을 0.1mm 후경의 steel leaves 사이에 놓아 beam 조사부위로 $1cm^2$ 의 창이 열리게 한다. 적외선 광선이 시편에 조사되면, 광선의 spectrum이 transmission에 기록되고, spectrometer내의 microprocessor에 의해 absorbance spectrum으로 전환되어, 컴퓨터 화면상에 결과로 나타나게 된다. 동일한 방법으로 실험을 2회 반복하여 시행하였다.

5) 중합률의 측정 원리

(Rationale of test method in degree of conversion)

대부분의 광중합 복합레진의 유기상에서의 주된 성분은 difunctional monomer인 Bis-GMA이다. TEGDMA등이 희석 단량체로 사용되며, HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate)와 같은 monofunctional monomer가 사용되기도 한다. 대부분의 제품에 사용되는 단량체는 적외선 영역에서 흡수띠를 나타내며, 이러한 성질이 잔류 단량체의 측정에 이용된다. 흡수띠는 대략 탄소 이중결합의 신장진동에 의해 wavenumber 1640 cm^{-1}에서 나타난다. 단량체 내의 benzen ring의 aromatic bond로부터 유래한 aromatic 탄소 이중결합 peak는 중합 반응동안 그 강도가 유지된다. Peak absorbance의 측정에 baseline method가 사용되며, 이 방법은 결과치에서 설정된 baseline을 기준으로 하여, peak absorbance값에서 baseline absorbance값을 뺀 값이 spectrum의 기록에 이용된다. 정량은 wavenumber 1640 cm^{-1}에서 나타나는 methacrylate 탄소 이중 결합의 흡수띠와 1610 cm^{-1}에서 나타나는 aromatic 탄소 이중결합 흡수띠의 상대적인 비교에 의해 이루어진다. 이러한 방법으로 중합 전과 후의 흡수띠의 비율을 결정하게 된다.

$$(\%)\ \text{Degree of monomer conversion} = 100 - \frac{(\text{abs(Aliphatic C=C)}/\text{abs(Aromatic C=C)polymer}}{(\text{abs(Aliphatic C=C)}/\text{abs(Aromatic C=C)monomer}} \times 100$$

III. 실험 성적

Fourier 변환 적외선 분광법을 이용하여 5가지의 광중합 복합 레진에 대해 레진 표면, 1mm, 2mm, 3mm, 4mm, 5mm 에서, 미중합, 20초, 40초, 60초의 광조사 시간에 따라 각각 absorbance peak(Fig.2-Fig.5)를 얻었다. Microprocessor에 의해 수치화된 peak absorbance값과 baseline absorbance값을 이용하여 중합률(%)을 계산하고, One way ANOVA test를 이용하여 유의성을 검정하였다(유의 수준 P=0.05).

5가지의 광중합 복합 레진의 중합 깊이와 광조사 시간에 대한 중합률을 평균과 표준 편차를 이용하여 Table 2, Table 3, Table 4에 표시하였다.

1) 재료별 비교

Z-100과 Charisma의 경우, 모든 깊이에서 광조사 시간간에 중합률의 유의한 차이가 없었다(Fig.6, Fig.7, spectrum 1-12)(P>0.05).

Herculite XRV의 경우, 4mm의 중합 깊이에서 20초 (8.50±2.12%), 40초 광조사(13.50 ±2.12%)한 경우와 비교하여, 60초 광조사(16.50±2.12%)한 경우 중합률이 유의하게 증가하였다(Fig.8, spectrum 17, Table 5-1)(P<0.

Table 2. Degree of conversion(%) at 20sec curing time (MEAN±S.D.).

20sec.	Z-100	Charisma	Herculite	Prisma	Veridonfil
0mm	33.50±0.71	30.00±1.41	37.00±1.41	33.50±2.12	62.50±0.71
1mm	34.50±0.71	38.50±2.12	41.00±1.41	42.00±2.83	68.50±2.12
2mm	31.50±2.12	31.50±2.12	38.50±0.71	36.50±2.12	61.50±0.71
3mm	26.00±1.41	23.50±2.12	32.50±0.71	23.50±2.12	50.50±2.12
4mm	11.50±0.71	11.50±2.12	8.50±2.12	11.00±1.41	12.50±0.71
5mm	3.50±0.71	1.00±1.41	0.50±0.71	1.50±0.71	1.50±0.71

Table 3. Degree of conversion(%) at 40sec curing time(MEAN±S.D.).

40sec.	Z-100	Charisma	Herculite	Prisma	Veridonfil
0mm	33.50±2.12	33.00±2.83	40.50±0.71	39.50±0.71	64.50±0.71
1mm	35.00±2.83	39.50±2.12	43.00±0.00	41.50±0.71	69.50±0.71
2mm	35.00±1.41	31.00±1.41	41.00±0.00	39.00±1.41	66.50±0.71
3mm	28.00±1.41	23.50±0.71	31.00±1.41	22.50±3.54	55.50±0.71
4mm	10.50±2.12	10.00±1.41	13.50±2.12	14.50±2.12	20.50±0.71
5mm	1.50±0.71	0.00±0.00	1.00±1.41	3.50±0.71	4.00±1.41

Table 4. Degree of conversion(%) at 60sec curing time (MEAN±S.D.).

60sec.	Z-100	Charisma	Herculite	Prisma	Veridonfil
0mm	34.00±1.41	31.50±0.71	40.00±1.41	39.50±0.71	62.50±3.54
1mm	36.50±0.71	37.50±2.12	42.50±0.71	43.00±1.41	70.50±0.71
2mm	35.50±0.71	33.50±0.71	41.00±1.41	40.50±0.71	67.50±2.12
3mm	26.50±2.12	22.50±2.12	31.50±2.12	25.00±1.41	58.50±0.71
4mm	14.00±1.41	12.50±0.71	16.50±2.12	19.00±1.41	30.00±1.41
5mm	4.50±2.12	0.00±0.00	0.50±0.71	3.50±0.71	1.00±1.41

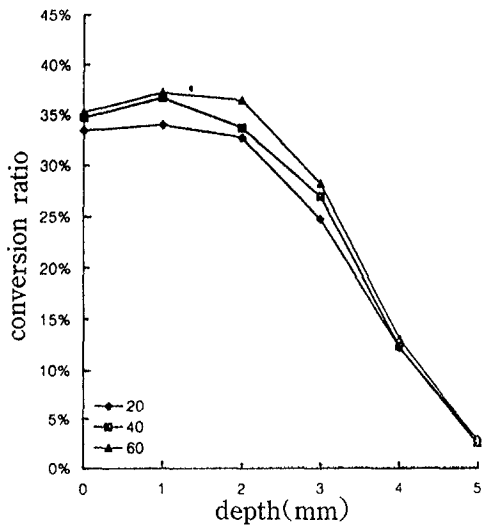


Fig. 6. Degree of conversion of Z-100.

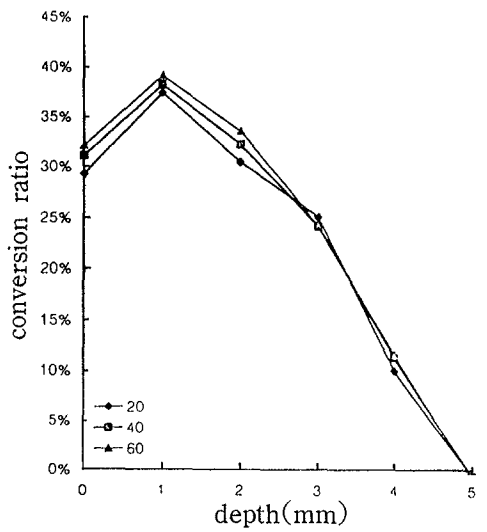


Fig. 7. Degree of conversion of Charisma.

05).

Prisma TPH의 경우, 레진 표면에서 광조사 시간이 증가할수록 중합률이 유의성 있게 증가하였으며(spectrum 19), 4mm의 경우 60초에서(19.00±1.41%)(spectrum 23), 20초(11.00±1.41%), 40초 광조사(14.50±2.12%)한 경우와 비교하여 중합률이 유의성 있게 증가하였고, 5mm의 경우 40초(3.50±0.71%)와 60초(3.50±0.71%)에서(spectrum 24), 20초 광조사(0.50±0.71%)한 경우와 비교하여 중합률이 유의성 있게 증가하였다(Fig.9, Table 5-2)($P<0.05$).

Veridonfil의 경우, 2mm, 3mm, 4mm 중합 깊이에서 광조사 시간을 증가시킨 경우 중합률이 유의성 있게 증가하였고(spectrum 27-29)($P<0.05$), 5mm 중합 깊이에서는 광조사 시간을 연장하여도 중합률은 증가하지 않았다(Fig.10, spectrum 30, Table 5-3)($P>0.05$).

2) 중합 깊이별 비교

광중합 복합 레진의 표면에서 20초간 광조사한 경우, Herculite XRV(37.00±1.41%)는 Charisma(30.00±1.41%)와 중합률의 유의한

Table 5. Significant difference of each material among light curing times according to the depth of cure.
In Z-100 and Charisma, there were no significant differences at all depth of cure among light curing times.

T.5-1 Herculite

sec	20	40	60
20			
40			
60	4		

T.5-2 Prisma

sec	20	40	60
20			
40	4,5		
60	0,4,5		

T.5-3 Veridonfil

sec	20	40	60
20			
40	2,3,4		
60	2,3,4	4	

*0 ; depth of cure 0mm, 1 ; depth of cure 1mm, 2 ; depth of cure 2mm
3 ; depth of cure 3mm, 4 ; depth of cure 4mm, 5 ; depth of cure 5mm

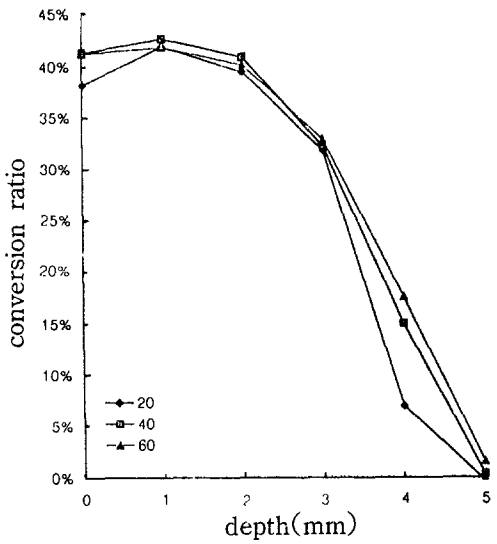


Fig. 8. Degree of conversion of Herculite XRV.

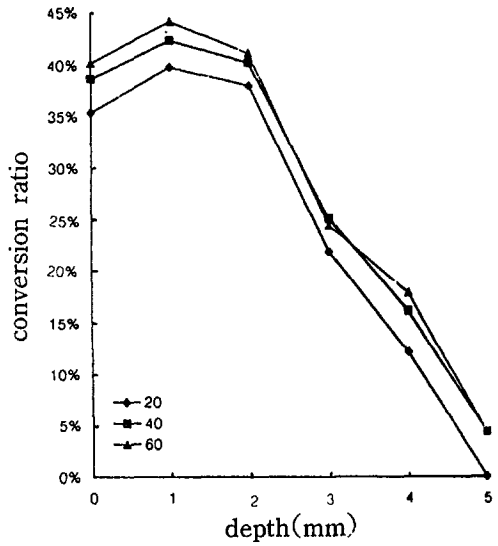


Fig. 9. Degree of conversion of Prisma TPH

차이를 보였으며, Veridonfil(62.50±2.12%)은 나머지 4종의 재료와 모두 중합률의 유의한 차이를 나타냈다(P<0.05).

40초간 광조사한 경우, Prisma TPH(39.50±0.71%)와 Herculite XRV(39.50±0.71%)는 각각 Z-100(33.50±2.12%), Charisma(33.00±2.83%)와 차이를 보였고, Veridonfil(64.50±0.71%)은 나머지 4종의 재료와 모두 중합률의 유의한 차이를 나타냈다(Table 6-1)(P<0.05).

1mm의 중합 깊이에서 Z-100은 40초 광조사한 경우, 나머지 재료들과 중합률에 유의한 차이를 보였고, Herculite XRV, Prisma TPH는 20초, 40초, 60초에서 모두 Z-100과 유의한 차이를 보였으며, 20초와 60초에서 Charisma와 유의한 차이를 보였다(P<0.05). Veridonfil은 나머지 4종의 재료와 모두 중합률의 유의한 차이를 나타냈다(Table 6-2)(P<0.05).

2mm 중합 깊이에서는 40초 광조사 시간에서 Z-100(35.00±1.41%)과 Charisma(31.00±1.41%)간에 유의한 차이가 있었다(Table 6-3)(P<0.05).

3mm 중합 깊이에서는 Herculite XRV와 Veridonfil이 나머지 재료들에 비해 높은 중합률을 보였으며, Z-100은 40초 광조사(28.00±1.41%)시 Prisma TPH(22.50±3.54%)에 비해 높은 중합률을 나타냈다(Table 6-4)(P<0.05).

4mm의 중합 깊이에서, 60초간 광조사시 재료간의 차이를 보였으며, 40초 광조사시, Veridonfil은 나머지 4종의 재료와 모두 중합률의 유의한 차이를 나타냈다(Table 6-5)(P<0.05).

5mm의 중합 깊이에서는 40초와 60초에서 Prisma TPH가 Charisma와 유의한 차이를 보

Table 6. Significant difference at each depth of cure among materials according to light curing time.

T. 6-1 significant difference at each curing time at the depth of 0mm.

	Z	C	H	P	V
Z					
C					
H	' Θ	Φ ' Θ			
P	' Θ	' Θ			
V	Φ ' Θ	Φ ' Θ	Φ ' Θ	Φ ' Θ	

T. 6-2 significant difference at each curing time at the depth of 1mm.

	Z	C	H	P	V
Z					
C	'				
H	Φ ' Θ	Φ Θ			
P	Φ ' Θ	Φ Θ			
V	Φ ' Θ	Φ ' Θ	Φ ' Θ	Φ ' Θ	

T. 6-3 significant difference at each curing time at the depth of 2mm.

	Z	C	H	P	V
Z					
C	'				
H	Φ ' Θ	Φ ' Θ			
P	Φ ' Θ	Φ ' Θ			
V	Φ ' Θ	Φ ' Θ	Φ ' Θ	Φ ' Θ	

*Φ : curing time 20sec, # : curing time 40sec, Φ : curing time 60sec

T. 6-4 significant difference at each curing time at the depth of 3mm.

	Z	C	H	P	V
Z					
C					
H	Φ Θ	Φ ' Θ			
P	'		Φ ' Θ		
V	Φ ' Θ	Φ ' Θ	Φ ' Θ	Φ ' Θ	

T. 6-5 significant difference at each curing time at the depth of 4mm.

	Z	C	H	P	V
Z					
C					
H		Θ			
P	Θ	Θ			
V	' Θ	' Θ	' Θ	' Θ	

T. 6-6 significant difference at each curing time at the depth of 5mm.

	Z	C	H	P	V
Z					
C	Θ				
H	Θ				
P			' Θ		
V	Θ	'	'		

*Φ : curing time 20sec, # : curing time 40sec, Φ : curing time 60sec

Z : Z-100, C : Charisma, H : Herculite XRV, P : Prisma TPH, V : Veridonfil

였으며, Veridonfil의 경우, Herculite XRV, Charisma와 차이를 보였고, Z-100의 경우, 60초 광조사(4.50±2.12%)시 높은 중합률을 나타냈다(Fig.11, 12, 13, Table 6-6)($P<0.05$).

3) 광조사 시간별 비교

20초로 광조사한 경우, Veridonfil은 레진 표면, 1mm, 2mm, 3mm에서 나머지 4종의 재료보다 중합률이 유의성 있게 높았으며, Z-100은 1mm, 2mm, 3mm에서 Herculite XRV와, 1mm, 2mm에서 Prisma TPH와 중합률의 유의한 차이를 보였다(Fig.11)($P<0.05$). Charisma는 레진 표면, 1mm, 2mm, 3mm, 4mm에서 Herculite XRV와, 1mm, 2mm, 3mm에서 Prisma TPH와 중합률의 유의한 차이가 있었다(Fig.11, Table 7-1)($P<0.05$).

40초로 광조사한 경우, Veridonfil은 레진 표면, 1mm, 2mm, 3mm, 4mm에서 나머지 4종의 재료보다 중합률이 유의성 있게 높았으며, 5mm(4.00±1.41%)에서는 Charisma(0.00

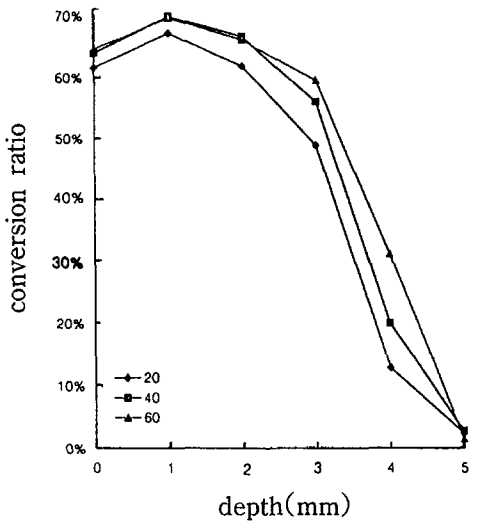


Fig. 10. Degree of conversion of Veridonfil.

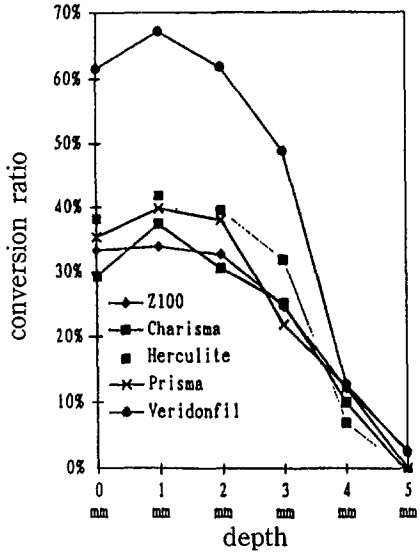


Fig. 11. Degree of conversion at 20sec.

Table 7. Significant difference at each light curing time among materials according to the depth of cure.

T. 7-1 significant difference at each depth at 20sec.

	Z	C	H	P	V
Z					
C					
H	1,2,3	0,1,2,3			
P	1,2	1,2,3			
V	0,1,2,3	0,1,2,3	0,1,2,3	0,1,2,3	

T. 7-2 significant difference at each depth at 40sec.

	Z	C	H	P	V
Z					
C	1,2				
H	0,1,2	0,2,3			
P	0,1,2,3	0,2,5	3		
V	0,1,2, 3,4	0,1,2, 3,4,5	0,1,2, 3,4,5	0,1,2, 3,4	

T. 7-3 significant difference at each depth at 60sec.

	Z	C	H	P	V
Z					
C	3				
H	0,1,2,3	0,1,2, 3,4,5			
P	0,1,2,4	0,1,2, 4,5	3		
V	0,1,2, 3,4,5	0,1,2, 3,4	0,1,2, 3,4	0,1,2, 3,4	

*0 ; depth of cure 0mm, 1 ; depth of cure 1mm, 2 ; depth of cure 2mm
3 ; depth of cure 3mm, 4 ; depth of cure 4mm, 5 ; depth of cure 5mm

* Z : Z-100, C : Charisma, H : Herculite XRV, P : Prisma TPH, V : Veridonfil

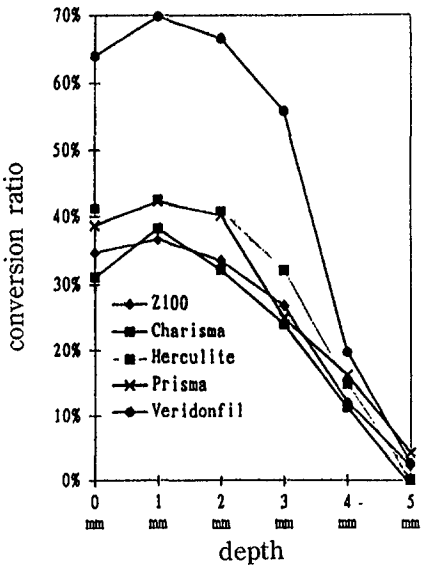


Fig. 12. Degree of conversion at 40sec.

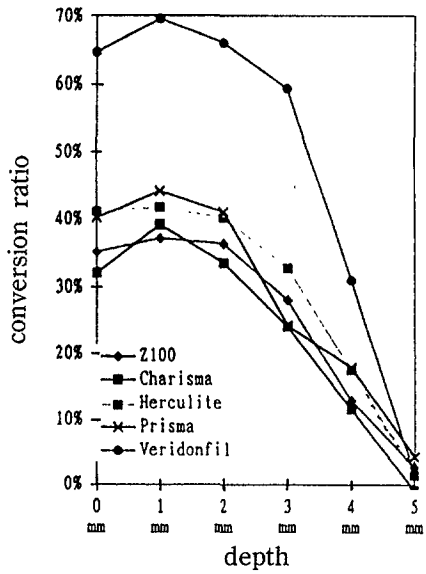


Fig. 13. Degree of conversion at 60sec.

±0.00%), Herculite XRV(1.00±1.41%)보다 중합류의 유의한 차이가 있었다(Fig.12) ($P<0.05$). Z-100은 레진 표면(33.50±2.12%)에서 Herculite XRV(40.50±0.71%), Prisma TPH (39.50±0.71%)와, 1mm, 2mm에서 Charisma, Herculite XRV, Prisma TPH와 중합률의 유의한 차이가 있었고, 3mm(28.00±1.41%)에서는 Prisma TPH(22.50±3.54%)와 중합률의 유의한 차이가 있었다(Fig.12)($P<0.05$). Charisma는 레진 표면, 1mm, 2mm, 3mm, 4mm에서 Herculite XRV와, 1mm, 2mm, 3mm에서 Prisma TPH와 중합률의 차이가 있었다(Fig.12)($P<0.05$). Herculite XRV의 경우 3mm(31.00±1.41%)에서 Prisma TPH(22.50±3.54%)보다 중합률이 유의성 있게 높았다(Fig. 12, Table 7-2)($P<0.05$).

60초로 광조사한 경우, Veridonfil은, 레진 표면, 1mm, 2mm, 3mm, 4mm깊이에서 나머지 4종의 재료와 중합률에 유의한 차이가 있었으며, 5mm(1.00±1.41%)에서는 Z-100(4.50±2.12%)과 유의한 차이가 있었다(Fig.13) ($P<0.05$). Z-100의 경우 레진 표면, 1mm, 2mm에서 Herculite XRV, Prisma TPH와 유의한 차이가 있었으며, 3mm(26.50±2.12%)에서는 Herculite XRV (31.50±2.12%)와, 4mm (14.00 ± 1.41%) 에서는 Prisma TPH (19.00±1.41%)와 중합률의 유의한 차이를 보였다(Fig.13)($P<0.05$). Charisma의 경우 모든 깊이에서 Herculite XRV와 유의한 차이가 있었으며, 3mm를 제외한 깊이에서 Prisma TPH와 중합률의 유의한 차이가 있었다(Fig.13) ($P<0.05$). Herculite XRV의 경우, 3mm(31.50±2.12%)에서 Prisma TPH(25.00±1.41%)보다 중합률이 유의성 있게 높았다(Fig.13, Table 7-3)($P<0.05$).

Ⅳ. 총괄 및 고안

심미적 충전재로 광중합 복합 레진이 소개된 이후, 임상적 적용범위는 점진적으로 확대되어 왔다. 전치부 복합 레진이 소개되고 이용되기 시작한 후, 구치부 충전용 복합 레진이 소개되었고, 산 부식에 의한 법랑질과의 접착뿐 아니라, 상아질 접착제의 개발과 발전으로 더욱 넓은 범위로 적용되기에 이르렀으며[33,34], 현재 전치와 구치에 모두 사용할 수 있는, 강도와 표면 성질을 갖춘 hybrid type의 광중합 복합 레진이 많이 사용되고 있다. 그러나 복합 레진은

중합 반응시 중합수축을 동반하게 되며, 그 결과 변연부의 미세누출, 변색, 이차우식, 치수자극과 함께 수복물의 실패에까지 이르는 문제점을 가지고 있다[35]. 또한 광중합 복합 레진은 중합이 수복물의 후경 전체에서 균일하게 이루어지지 않고, 사용된 광원의 강도, 레진의 광흡수도, filler와 재료의 조성 등의 영향으로 일정 깊이까지만 중합이 일어난다는 단점을 가지고 있다[3]. 광중합 복합 레진의 중합률에 관한 연구는 레진의 성분 분석과 함께 다양한 방법으로 이루어져 왔으며[13-15, 17], 레진의 일정 깊이에서 중합률을 평가하는 것은 임상적으로 중요한 의의를 갖는다.

본 실험 결과, 각각의 광중합 복합 레진은 동일한 중합 깊이와 광조사 시간에 대해 상이한 중합률을 보였으며, 이러한 중합률의 차이는 광중합 복합 레진의 다양한 조성에 기인한다[10, 11].

광중합 복합 레진의 기초가 되는 단량체는 보통 사슬 말단에 존재하는 vinyl group의 탄소 이중결합의 수에 따라 monofunctional monomer와 difunctional monomer등으로 구분되며[4], 대부분의 광중합 복합 레진에는 aromatic difunctional monomer인 Bis-GMA가 사용되며, Bis-GMA와 비슷한 점도를 갖는 Bis-PMA, Bis-EMA, Bis-MA가 사용되기도 한다.

또한 희석제로 사용되는 TEGDMA, EGDMA와 같은 단량체의 종류와 농도도 중합률에 영향을 미치게 되며, Ruyter와 Svendsen등[4]은 분자량이 크고 견고한 단량체인 Bis-GMA의 양이 감소하고, monofunctional monomer와 희석 단량체의 양이 증가하면 중합률이 증가하고, Bis-GMA와 같은 aromatic monomer의 양이 증가하면 중합률이 감소한다고 보고하였다.

UEDMA와 HEMA같은 non-aromatic monomer를 사용한 레진은 Bis-GMA와 TEGDMA를 사용한 레진에 비해, 잔존 이중결합이 교차결합하는 중합 반응의 마지막 단계에서 유연성을 유지하기 때문에 중합률을 증진시키게 된다[36].

대부분의 광중합 복합 레진에 포함된 단량체는 wavenumber 1640 cm^{-1}에서 비슷한 흡수띠를 가지며, 다양한 조성의 레진이 서로 다른 반응성을 나타냄으로써 중합률도 서로 다르게 나타난다[31](Table 8). Ruyter와 Oysaed[13]는 광중합 복합 레진 수복물의 낮은 깊이에서의 중합률은 재료에 따라 차이를 보이며 이러한 현상은 주로 단량체의 조성과 관계가 깊다고 하였다.

본 실험에 사용된 5종의 광중합 복합 레진은 Gas Chromatography로 분석하여 본 결과(Table 8), 모두 Bis-GMA와 TEGDMA를 포함하고 있으며, 높은 중합률을 보인 Veridonfil(70%)의 경우, Bis-GMA와 TEGDMA외에 TMPTMA (trimethylopropane trimethacrylate)를 포함하고 있으며, TMPTMA는 작은 입자 크기에 기인한 운동성의 증가로 레진의 반응성을 증가시키는 것으로 알려져 있다[36]. 또한 Prisma TPH(중합률 43%)와 Veridonfil(중합률 70%)의 경우 cross-linking agent인 HMDIC(hexamethylene diisocyanate)가 단량체에 포함되어 있으며(Table 8), 이러한 단량체의 조성의 차이가 중합률에 영향을 미쳤을 것으로 사료된다.

광중합 복합 레진에 첨가된 중합 개시제와 억제제의 농도도 중합률의 평가에 중요한 역할을 한다. 1970년대 중반부터 소개되기 시작한 가시광선 중합형 복합레진은 single paste system으로 ketone과 amine의 2가지 중합 개시제로 구성된다. 가시광선 중합형 복합 레진의 광중합 개시제는 468nm의 파장을 가진 camphoroquinone과 N,N-dimethylaminoethyl methacrylate이다. Camphoroquinone은 광에너지를 흡수하여 흥분상태로 이동하게 되고, N,N-dimethylaminoethyl methacrylate와 결합하여 반응성 free radical을 생성하며 분해된다[27, 37].

중합 반응전의 안정성을 증진시키기 위하여 중합억제제와 항산화제가 광중합 복합 레진에 첨가된다. 가장 일반적인 중합 억제제는 p-hydroquinone으로, 중합 억제제와 free radical이 반응하여 생성된 물질은 단량체의 중합 반응을 억제하며, monomethylated p-hydroquinone은 중합억제와 함께 변색저항에도 기여하게 된다.

Table 8. Composition of tested composite resins.

제품명	monomer	initiator	accelerator	inhibitor
Z-100	Bis-GMA/ TEGDMA	CQ	EDMAB	
Charisma	Bis-GMA/ TEGDMA	BDA	BHT	
Herculite XRV	Bis-GMA/ TEGDMA	CQ	BHT	
Prisma TPH	Bis-GMA/ TEGDMA/ HMDIC	CQ	EDMAB	BHT
Veridonfil	Bis-GMA/ TEGDMA/ HMDIC	CQ	EDMAB	BHT

* TEGDMA ; triethyleneglycol dimethacrylate
EGDMA ; ethyleneglycol dimethacrylate
HMDIC ; hexamethylene diisicyanate
TMPTMA ; trimethylopropane trimethacrylate
BDA ; benzyldimethylacetal
CQ ; camphoroquinone
EDMAB ; ethyl 4-dimethylaminobenzoate
BHT ; butylated hydroxytoluene

항산화제는 산화 반응을 정지시키거나 저해하는 물질로, 전형적인 항산화제는 butylated hydroxytoluene(BHT)이다[38].

Asmussen[17]은 중합 억제제의 양이 증가하면 잔존 이중결합의 양이 증가한다고 하였으며, 광중합 복합 레진은 중합을 개시하는 free radical을 빠르게 형성하며, 화학 중합형 레진에 비해 중합 억제제의 비율도 적기때문에, 중합체의 잔존 이중결합의 양을 감소시킨다고 하였다.

본 실험에 사용된 복합 레진의 경우, Charisma를 제외한 4종의 레진은 중합 개시제로 camphoroquinone을 포함하고 있으며, 반응 촉진제로 EDMAB(ethyl 4-dimethylaminobenzoate)를 포함하고 있다. Charisma는 camphoroquinone대신 적외선 중합개시제로 분류되는 BDA(benzildimethylacetal)를 포함하고 있으며 반응을 촉진시키는 역할을 하는 EDMAB를 포함하지 않기 때문에 중합률에 영향을 줄 것으로 추측된다(Table 8).

Dimethacrylate monomer는 고도로 교차 결합된 3차원의 망상구조로 중합되며, 중합률이 낮은 경우에도 초기의 중합체 사슬이 microregion이나 microgel을 형성함으로써, 이러한 구조가 없는 경우보다 중합반응이 빠르게 일어나게 된다[4]. Dimethylacrylate의 중합과정에서 microregion 또는 microgel의 영향으로 중합된 복합 레진의 유기질은, 잔류 단량체의 농도가 높은 중합체보다 교차결합의 밀도가 높은 중합체로 구성된다[4,39].

Kololev등[39]은 단량체에서 이중결합의 거리가 멀어질수록 단량체의 반응성은 증가하게 된다고 하였으며, 중합반응동안 중합체 사슬의 유연성을 유지할수 있을 때 최고의 중합을 얻을 수 있다고 보고하였다.

Filler의 함량 차이(Table 9)도 중합률에 영향을 미치며, Ferracane & Greener의 실험[25]에 의하면 unfilled Bis-GMA의 경우 중합률이 55-

72%라고 하였으며 Asmussen의 실험[40]에 의하면 filler의 함량이 적은 전치부 레진의 중합률은 57-77%이며 Chung과 Greener[31]는 filler의 함량이 많은 구치부 레진의 경우 43-74% 의 중합률을 보인다고 하였다. 본 실험에 사용된 광중합 복합 레진중 Veridonfil은 69 wt%, 나머지 4종의 레진은 75-80wt%의 filler를 포함하고 있으며, 36-70%의 중합률을 보이므로, Chung과 Greener[31]의 보고와 유사한 결과를 나타냈으며, hybrid type의 광중합 복합 레진의 경우 평균 42.5%의 중합률을 갖는다는 Kjersti와 Ruyter[41]의 보고와도 일치한다.

광중합 복합 레진의 중합 깊이는 filler의 입자 크기와 직접적인 관계가 있다. 광중합 복합 레진에 포함된 filler에 의해 빛의 산란이 일어나며, 레진을 통과하는 빛의 강도는 산란이 증가할수록 감소한다[42].

빛의 산란은 3가지 현상, 즉 표면 반사, 굴절, 회절로 구성되며, 입자의 크기가 활성화된 빛의 파장의 1/2일 때 나타나는 회절 산란이 가장 크다[43]. Filler입자의 크기가 큰 경우, 빛의 산란은 반사에 의해 일어나며, 입자가 큰 filler의 함량이 증가할수록 빛의 반사가 커지고, 활성화된 빛이 더 깊이 침투하여 더욱 큰 중합 깊이를 갖게 된다[27]. Ruyter와 Oysaed[3]는 빛의 산란은, 입자의 크기가 활성화된 빛의 파장의 1/2에서 최대이며 대략 0.25um에 해당된다고 하였으며, 입자의 크기가 0.04um인 microfill의 경우 colloidal silica 입자의 응집에 의해 빛의 회절 산란이 증가하며, 낮은 중합 깊이의 원인이 된다고 보고하였다.

광중합 복합 레진의 중합 동안 유기질의 굴절률은 증가하게 된다. Ruyter와 Oysaed[3]는 굴절률의 차이가 빛의 투과성과 중합률에 영향을 미친다고 하였으며, Bohn[44]은 굴절률은 밀도의 영향을 받으며, 중합수축으로 인해 밀도가 증가하게 되고, 이에 따른 굴절률의 증가는 중합 깊이에 영향을 준다고 보고하였다. 현재 많이 사용되고 있는 복합 레진은 hybrid 형태로 중간 크기(1-5um)의 입자사이에 microfiller(0.04um)가 채워져 있으며, filler 함량의 증가로 conventional composite의 물리적 성질과 microfill 복합 레진의 표면의 성질과 저작력에의 저항성도 증가하게 되었다[45].

본 실험에 사용된 광중합 복합 레진은 filler의 크기가 Z-100은 0.7um, Charisma는 2um와 0.1-0.3um, Herculite XRV는 2-4um와 0.3-0.5um, Prisma TPH는 2um와 0.2um, Veridonfil은 2.0um와 0.04um인 hybrid type[SEM, S-2400, HITACHI] (Table 9)으로 큰 입자에 의한 빛의 반사와 작은 입자에 의한 빛의 회절산란등이 중합 깊이에 영향을 주었을 것으로 사료된다.

Tirtha와 Fan[46]은 중합 촉진제, 억제제의 종류와 농도, 중합에 사용되는 광원의 강도 역시 중합 깊이와 빛의 전도율에 영향을 미치며, 빛의 전도율은 빛의 파장, 복합 레진의 굴절률, filler의 크기, 모양, 함량 및 filler의 굴절률에 의해 영향을 받는다고 하였고, 어둡고 불투명한 레진일수록 낮은 빛의 전도율을 갖는다고 보고하였다.

Fan과 Stanford[32]는 backing reflectance 와 몰드의 크기도 중합률과 경도에 영향을 주며, white backing은 깊은 와동에서 수산화 칼슘 제재와 같은 흰색의 이장재를 사용할 때와 유사한 상태의 재연이라 할 수 있으며, black backing은 흰색인 경우보다, 빛의 반사율의 감소에 의한 중합률의 감소 때문에 경도를 25-40%감

Table 9. Composition & content of filler of tested resins

material	size(um)	content(w%)	opaque	radiopacity
Z-100	0.7	79.3	zirconium	4.89
Charisma	2 & 0.1−.03	75.0	barium	3.30
Herculite XRV	2−4 & 0.3−0.5	76.2	barium	3.56
Prisma TPH	2 & 0.2	75.0	barium	3.43
Veridonfil	2 & 0.04	69.1	barium	1.92

소시킨다고 하였다. 본 실험에서 레진 film하방에 흰색의 여과지를 놓은 것은 흰색의 reflective backing이 레진의 하부 표면의 중합률을 증가시킨다는 연구에 기초하였다.

광중합 복합 레진의 표면에는, 중합 촉진제가 중합 개시제와 반응하지 않고 대신에 산소와 접촉하여 생기는 oxygen inhibition layer가 100 um의 두께로 존재하며[33], 수복된 레진위로 레진의 첨가를 가능하게 한다. 임상 술식 중 복합레진의 표면을 mylar stripe으로 덮고 광중합하는 경우가 많으며, 이러한 경우도 표면의 중합률은 산소와의 접촉에 의해 감소하게 된다. 본 연구에서도 레진의 표면에서의 중합률이 1-2 mm깊이 부위의 것에 비해 작은 것은 이러한 oxygen inhibition layer의 영향인 것으로 생각된다.

Ruyter와 Oysaed[3]는 광조사 시간의 증가는 중합 깊이와 중합률에 영향을 미친다고 하였다. 광조사 시간이 길어지면 중합을 개시하는 free radical을 형성하는 빛이 많이 도달하고, 중합률이 증가함으로써 수복물의 깊은 부위에서 경도가 증가한다고 하였으며, 이러한 결과는 수복물의 깊이에 상관없이 복합 레진의 중합에 더욱 긴 광조사 시간이 필요함을 시사한다. Kjersti와 Ruyter[41]는 중합 반응동안 형성된 망상구조의 성질은 잔류 단량체의 양과 관계가 있으며, 광조사 후 6-7시간이 경과하면 중합률이 44.9%에서 60%로 증가한다고 보고하였다. 이러한 현상은 레진의 중합 후 점도가 증가하여도 dimethacrylate가 확산에 의해 이동하여 반응성 있는 free radical과 반응함으로써 일어나며, 이러한 점진적인 중합은 중합체내에 반응성 있는 free radical이 존재할 때만 가능하고, 초기 중합 후 6시간이 경과된 후에는 dimethacrylate monomer의 운동성이 극히 제한되기 때문에 중합률이 더 이상 증가할 수 없게 된다고 하였다. 그러나 본 실험의 결과 중합의 깊이가 5mm이상인 경우 광조사 시간을 5분까지 연장하여도 60초 광조사한 경우에 비해 중합률에 큰 차이가 없었으나, 광중합 후 시간의 경과에 따른 중합률을 측정하는 것도 좋은 의미가 있을 것으로 생각한다.

광중합 복합 레진의 중합 깊이에 대한 평가는 중합률과 연관된 경도 측정으로 평가되었다[40]. 경도 측정으로 중합 깊이를 결정하는 방법은 중합률과 좋은 상관 관계가 있으나 중합 깊이가 증가할수록 경도에 비해 중합률이 현저하게 감소하기 때문에, 광중합 복합 레진의 중합 깊이를 평가함에 있어서 가장 민감한 방법은 중합률을 측정하는 것이라고 할 수 있다[42].

Ruyter와 Oysaed[3]는 대부분의 복합 레진에 있어서 중합률은 어느 정도의 깊이까지는 거의 균일하나, 그 이상의 깊이에서는 빛의 산란에 의한 광강도의 감소로 현저히 감소하게 된다고 하였다.

만일 상승된 온도에서 광중합 복합 레진이 중합된다면 중합률은 증가할 것이다. 중합 온도가 증가하면 dimethacrylate의 운동성이 증가하고 망상구조내의 중합체사슬의 유연성이 증가하므로 중합률이 증가하게 된다[41]. 그러나 Wendt[47]는 37℃이상의 온도에서 복합 레진의 교차결합과 미처 반응하지 못한 단량체들의 전이가 이루어진다고 하였으나, 잔류 단량체에 대한 열중합의 효과는 미약하다고 보고하였다.

Peutzfeldt[36,45]는 광중합 복합 레진의 단량체에 diacetyl과 같은 diketone이나 propanal 등의 aldehyde를 첨가함으로서 중합률에 더욱 큰 효과를 나타낼 수 있다고 하였다.

Z-100은 방사선 불투과성 filler로 zirconium을 가지고 있으며(EDS, VOYAGER 2100, NORAN Co.) zirconium은 빛의 투과성이 취약하고 빛의 산란이 매우 큰 물질로, 4.0이상의 방사선 불투과도를 보인다. 이러한 filler의 차이로 다른 재료에 비해 35%의 다소 낮은 수준의 중합률을 보였다. 그러나 비결정질 형태의 zirconium은 광중합 복합 레진의 경도, 강도 등의 물성을 증진시킨다. Z-100은 filler를 79.3wt% 포함하고 있으며(Muffle Furnace, FM 37, YAMATO), Charisma, Herculite XRV, Prisma TPH와 Veridonfil은 모두 방사선 불투과성 filler로 barium을 포함하고 있다(EDS, VOYAGER 2100, NORAN Co.). Filler의 양은, Veridonfil을 제외한 재료에서 75-76.2wt%를 나타냈으며(Muffle Furnace, FM 37, YA-

MATO), 방사선 불투과성 filler의 함량의 차이에 의해 서로 다른 방사선 불투과도(3.3-4.0)를 보이게 된다. Veridonfil은 filler의 함량이 69.1wt%로(Muffle Furnace, FM 37, YAMATO), 본 실험에 이용된 나머지 4종의 광중합 복합 레진에 비해 적게 나타났으며 방사선 불투과도도 1.9정도로 낮게 나타났고, filler의 함량이 상대적으로 적으며 방사선 불투과도도 낮기 때문에 빛이 상대적으로 깊이 침투하게 되므로, 본 실험의 결과 레진의 표면과 1mm, 2mm, 3mm, 4mm에서 중합률이 유의성 있게 높게 나타났으나, 중합수축이 3.92%(MC10P, SARTORIUS)로 나머지 4종의 재료[1.76-2.55%(MC10P, SARTORIUS)]에 비해 높고, 인장강도, 파절강도, 경도 등의 물리적 성질도 낮게 나타났다. Z-100은 앞서 언급한 바와 같이 중합률이 35%로 다소 낮으나 높은 경도와 강도를 가지며 중합 수축률은 2.12%(MC10P, SARTORIUS)를 보였다. 또한 Prisma TPH는 본 실험에 사용된 레진 중 중합 수축률이 1.76%(MC10P, SARTORIUS)로 가장 낮았다.

이러한 사실로 미루어 광중합 복합 레진의 중합률이 모든 물성을 나타내는 지표는 아니며, 중합률이 증가할수록 중합수축도 증가하기 때문에 중합률만으로 제품을 평가하는 것은 바람직하지 않은 것으로 사료된다.

모든 제품에서 중합률이 레진의 표면보다 1mm에서 크게 나타났으며, 이는 oxygen inhibition layer의 영향인 것으로 사료된다. 또한 모든 제품에서 중합 깊이 1mm에서 최고의 중합률을 보였으며, 2mm이상에서는 중합률이 감소하므로, 레진 수복시 1mm정도의 얇은 후경으로 분할 충전하는 것이 높은 중합률을 얻는데 도움이 될 것으로 생각되며, 대부분의 광중합 복합 레진은 2mm이상에서 중합률이 현저하게 감소하므로 깊은 부위를 수복하는 경우, 반드시 분할하여 충전해야 할 것으로 사료된다.

광조사 시간에 따른 중합률은 제품과 중합 깊이에 따라 차이가 있으나, 1-2mm에서 대부분 20초보다는 40초 광조사하는 것이, 또한 중합 깊이가 증가할수록 광조사 시간을 연장하는 것이 높은 중합률을 얻는데 도움이 될 수 있다고 생각한다.

불행히도 광중합 복합 레진의 중합률의 증가는 중합수축의 증가를 동반한다. 이러한 복합 레진의 변연부에서의 중합수축을 극복하기 위해 filler의 함량을 크게하거나 inlay/onlay방법, 분할 충전법등을 이용하여야 한다[13]. 또한 중합수축을 동반하지 않고 중합률을 증가시키기 위하여 cyclopolymerization(ring-opening)의 경향이 큰 dimethacrylate monomer를 사용할 수 있다[48].

광중합 복합 레진은 100%의 중합이 이루어지지 않으나, 레진의 단량체에 diketone이나 aldehyde 등을 첨가하거나, 단량체의 비율을 조정하고, 분자량이 다른 단량체를 사용하는 등, 레진의 중합률을 증진시키기 위한 연구가 이루어지고 있으며, 잔류 단량체와 첨가제의 정성, 정량 분석, filler의 조성 및 방사선 투과성에 관한 연구등으로 광중합 복합 레진의 물성 개선과 함께 중합률도 증가시킬 수 있을 것으로 기대되며, 이러한 광중합 복합 레진의 중합률에 관해 보다 지속적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

V. 결 론

광중합 복합 레진인 Z-100, Charisma, Herculite XRV, Prisma TPH와 Veridonfil을 이용하여, 레진 표면, 1mm, 2mm, 3mm, 4mm, 5mm에서 미중합, 20초, 40초, 60초의 광조사 시간에 따라 각각 Fourier 변환 적외선 분광법으로 중합률을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 광중합 복합 레진은 20초, 40초, 60초 광조사한 경우, 중합 깊이에 따라 재료 간의 중합률에 유의한 차이가 있었다($P<0.05$).
2. 광중합 복합 레진의 중합 표면은 중합 깊이 1mm에서보다 낮은 중합률을 보였다.
3. 광중합 복합 레진은 1mm의 중합 깊이에서 가장 큰 중합률을 보였으며 중합 깊이가 증가할수록 중합률은 감소하였다.

4. 광중합 복합 레진은 중합 깊이 4mm에서 중합률이 크게 감소하였으며, Prisma TPH를 제외한 나머지 4종의 재료에서는 5mm의 중합 깊이에서 중 합이 거의 일어나지 않았다.
5. 광조사 시간이 증가함에 따라 중합률이 증가하였으며, Z-100은 4mm, Charisma는 3 mm이상에서, Herculite XRV와 Veridonfil은 5mm에서 광조사 시간에 관계없이 중합률에 유의한 차이가 없었다(P>0.05).

참고문헌

1. Cook, W.D. : Factors affecting the depth of cure of UV-polymerized composites. J. Dent. Res. 59 : 800-808, 1980
2. Reinhardt, K.J., VAhl, J. : Zur Frage der Aushartung und phoyo polymerisierbarer kpmposite in Unterschnitten. Dtsch. Zahnaerztl, 36 : 8-10, 1981
3. Ruyter, I.E., Oysaed, H. : Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. Acta Odontol. Scand. 40 : 179-192, 1982
4. Ruyter, I.E., Svendsen, S.A. : Remaining methacrylate group in composite restorative materials. Acta Odontol. Scand. : 36 : 75-82, 1977
5. Grassie, N. : Chemistry of high polymer degradation process. Butter worth pub. 255 : 1956
6. Ruyter, I.E., Oysaed, H. : Compressive creep of light cure resin based restorative materials. Acta Odontol. Scand. : 40 : 359-24, 1982
7. Inoue, K., Hayashi, I. : Residual monomer (Bis-GMA) of composite resins. J. Oral. Rehab. : 9 : 493-497, 1982
8. Cook, W.D. : Spectral distributions of dental photopolymerization sources. J. Dent. Res. 61 : 1436-1438, 1982
9. Skeeters, T.M., Timmons, J.H., Mitchell, R.J. : Curing depth of visible light cured composite resins. J. Dent. Res. 62 : 219, 1983
10. Ruyter, I.E., Sjovik, I.J. : Composition of dental resin and composite materials. Acta Odontol. Scand. 39 : 133-146, 1981
11. Asmussen, E. : NMR analysis of monomers in restorative resins. Acta Odontol. Scand. 33 : 129, 1975
12. Kusy, J.L., Turner, D.T. : Fractographic index to the matrix strength of two phase acrylic polymers. J. Dent. Res. 54 : 1233, 1975
13. Ruyter, I.E., Oysaed, H. : Composites for use in posterior teeth ; composition and conversion. J. Biomed. Mater. Res. 21 : 11-23, 1987
14. Antonucci, J.M. : New monomers for use in dentistry. Biomedical and dental application of dental polymers. 357-371
15. Brauer, G.M., Dulik, D.M., Hughes, H.N. : Marginal adaptation of Bis-GMA based composite containing various diluents. J. Dent. Res. : 60, 1966
16. Antonucci, J.M., Toth, E.E. : Extent of polymerization of dental resins by differential scanning calorimetry. J. Dent. Res. : 62(2) : 121-125, 1983
17. Asmussen, E. : Factors affecting the quantity of remaining double bond in restorative resin polymers. J. Dent. Res. : 90 : 490-496, 1982
18. Cook, W.D. : Factors affecting the depth of cure of UV polymerized composites. J. Dent. Res. : 59 : 800-808, 1980
19. Jordan, R. : Esthetic composite bonding, technique and materials. 20 : 2nd edit. : Mosby Year Book
20. Swarz, M.L., Phillips, R.W., Rhodes, B. : Visible light activated resins-depth of cure. J. Dent. Res. : 61 : 270, 1982
21. Young, K.C., Cummings, A., Main, C. : Mi-

crohardness studies on the setting characteristics of fissure sealants. J. Oral Rehab. : 7 : 369, 1978
22. Stilwater, J.C., Louka, A.N. : A study on thd depth and post exposure polymerization of light cured composite resins. J. Dent. Res. : 62 : 218, 1983
23. Austin, A.T., Baskar, R.M. : The level of residual monomer in acrylic denture base materials. J. Dent. Res. : 62 : 118-20, 1983
24. Rueggeberg, F.A., Craig, R.G. : Correlation of parameters of estimate monomer conversion in a light-cured composite. J. Dent. Res. : 67(6) : 932-937, 1988
25. Ferrancane, J.L., Greener, E.H. : Fourier transform infrared analysis of polymerization in unfilled resins-methods comparison. J. Dent. Res. : 63 : 1093, 1984
26. Fletcher, A.M., Purmnveja, S. : The level of residual monomer in self curing denture base materials. J. Dent. Res. : 62 : 118, 1983
27. Eliades, G.C., Vougiouklakis, G.J., Caputo, A.A. : Degree of double bond conversion in light-cured composites. Dent. Mater. : 3 : 19-25, 1987
28. Ferracane, J.L. : Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. Dent. Mater. : 1 : 11-14, 1985
29. Salako, N.O., Cruickshanks-Boyd, D.W. : Curing depth of materials polymerized by UV-light. Br. DeC. UV absorption by two UV activated sealants. J. Oral. Rehabil. : 5 : 207-213, 1978
30. Koenig, J.L. : FTIR of polymers. Advances in polymer science : 54 : 89-139, 1984
31. Chung, K., Greener, E.H. : Degree of conversion of seven visible light-cured posterior composites. J. Oral Rehab. : 15 : 555-560, 1988
32. Fan, P.L., Stanford, C.M. : Effects of backing reflectance and mold size on polymerization of photo-activated composite resin. J. Dent. Res. : 63 : 1245-1247, 1984
33. Hansen, E.K. : Effect of cavity depth and application technic on marginal adaptation of resin in dentin cavity. J. Dent. Res. : 65 : 1319, 1986
34. Jorgensen, K.D., Asmussen, E., Himokobe, H. : Enamel damage caused by contracting restorative resin. Scand. J. Dent. Res. : 83 : 120, 1975
35. Bowen, R.L., Rapson, J.E., Dickson, G. : Hardening shrinkage and hygroscopic expansion of composite resin. J. Dent. Res. : 61 : 654, 1982
36. Peutzfeldt, A. : Quantity of remaining double bonds of propanal containing resins. J. Dent. Res. : 73(10) : 1657-1662, 1994
37. Ledwith, A. : Photoinitiation of polymerzation. Pure Appl. Chem. : 49 : 431-441, 1977
38. Ruyter, I.E., Oysaed, H. : Anaysis and characterization of dental polymers. CRC Critical reviews in biocompatibility : 4 : 247-279, 1988
39. Kololev, G.V., Berlin, A.A. : Polymerization in highly viscous media and three dimensional polymerization-III.The mechanism of auto acceleration in the initial and middle stage of the polymerization of polyesteracrylates. Polym. Sci. USSR : 4 : 500-596, 1963
40. Asmussen, E. : Restorative resins ; hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. Scand. J. Dent.. Res. : 90 : 484-489, 1982
41. Kjersti, K.K., Ruyter, I.E. : How different curing methods affect the degree of conversion of resin based inlay/onlay materials. Acta Odontol. Scand. : 52 : 315-322,

1994
42. DeWald, J.P., Ferracane, J.L. : A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light activated composite. J. Dent. Res. : 66(3) : 727-730, 1987
43. Clewell, D.H. : Scattering of light by pigment particles. J. Opt. Soc. Am. : 31 : 521-527, 1973
44. Bohn, L. : Refractive indices of polymers. In : Brandrup, J., Immergut, E.H. : Polymer Handbook : 2nd edition Jlhn Wiley & Sons, New York, London, Sidney, Toronto : III-241, 1975
45. Peutzfeldt, A. : Quantity of remaining double bonds of diacetyl-containing resins. J. Dent.
Res. : 73(2) : 511-515, 1994
46. Tirtha, R., Fan, P.L. : In vitro depth of photo-activated composites. J. Dent. Res. : 61(10) : 1184-1187, 1982
47. Wendt, S.L.Jr. : The effect of heat used as secondary cure upon the physical properties of three composite resins. I. Diametral tensile strength, compressive strength and marginal dimensional stability. Quint. Int. : 18 : 351, 1987
48. Ruyter, I.E., Rodstrud, P.G. : Cyclopolymerization of dimethacrylate monomers. J. Dent. Res. : 67, 1988
49. McCabe, J.F., Carrick, T.E. : Output from visible light activation units and depth of cure of light activated composites. J. Dent. Res. : 68(11) : 1534-1539, 189
50. Ruyter, I.E. : Unpolymerized surface layers on sealants. Acta Odont. Scand. : 39 : 27, 1981
51. Matsumoto, H., Gres, J.E., Ferracane, J.L. : Depth of cure of visible light cured resin ; clinical simulation. J. Prosthet. Dent. : 55 : 574-578, 1986
52. Shinsuke, S., Shigeto, N. : A method of determining residual monomer in acrylic resin using methylethyl ketone. Australian Dent. J. : 35(6) : 509-513, 1990
53. Cook, W.D., Derrick, R.B., Martin, J.T. : Structure and properties of methacrylate based dental restorative materials. Biomaterials : 6 : 362-367, 1985
54. Vankerckhoven, H., Lambrechts, P. : Unreacted methacrylate group on the surface of composite resin. J. Dent. Res. : 61(6) : 791-795, 1982
55. Ruyter, I.E. : Composite-characterization of composite filling materials ; reactor response. Adv. Dent. Res. : 2(1) : 122-129, 1988
56. Wilson, H.J. : Resin based restoratives. British. Dent. J. : 164 : 326-330, 1988
57. Smith, D.C., Brain, M.E.D. : The detection and estimation of residual monomer in polymethylmethacrylate. J. Dent. Res. : 35 : 16-24, 1956
58. Shin, W.S., Li, X.F., Schwarts, B. : Determination of the degree of cure of dental resins using Raman and FT-Raman spectroscopy. Dent. Mater. : 9 : 317-324, 1993

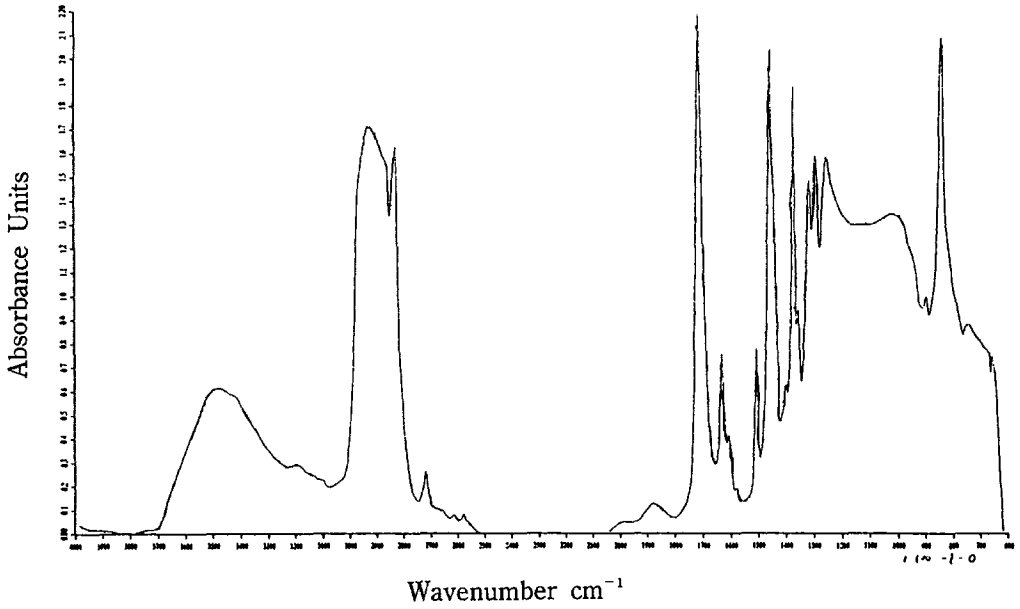


Fig. 2. Spectrum of Z-100 at depth of 2mm before light curing.

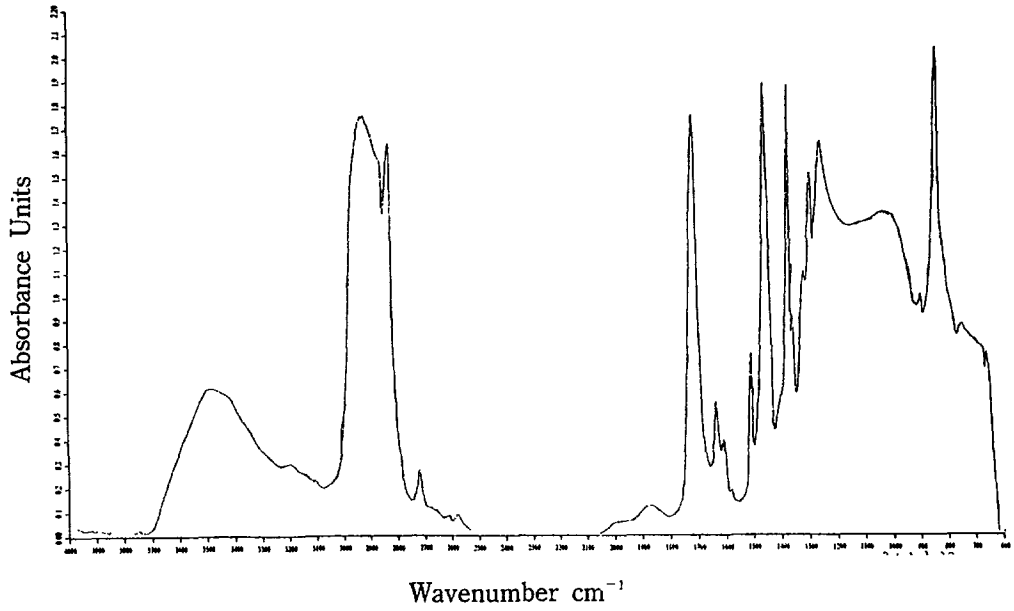


Fig. 3. Spectrum of Z-100 at depth of 2mm at 20sec.

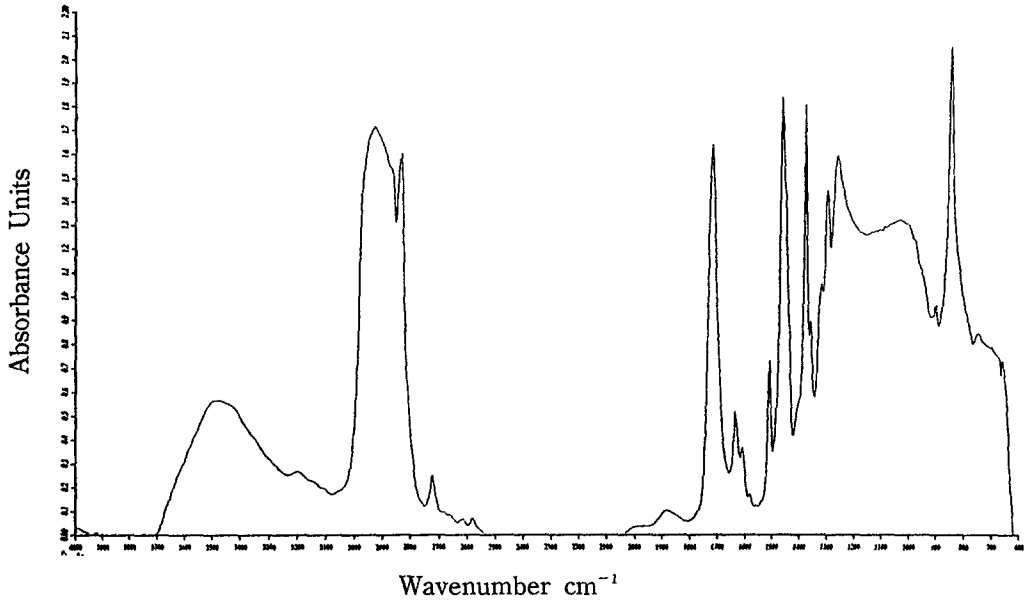


Fig. 4. Spectrum of Z-100 at depth of 2mm at 40sec.

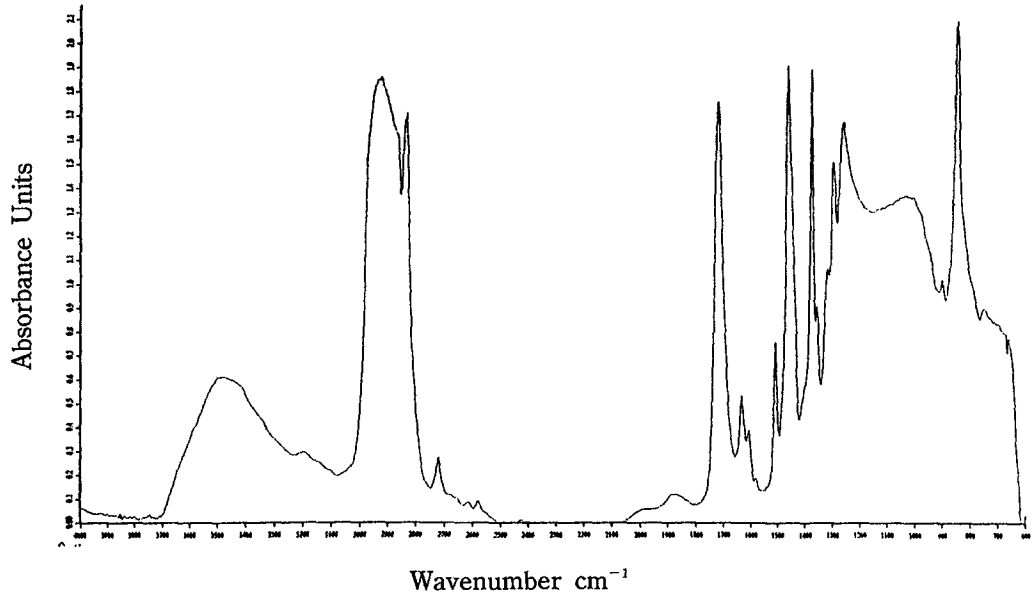
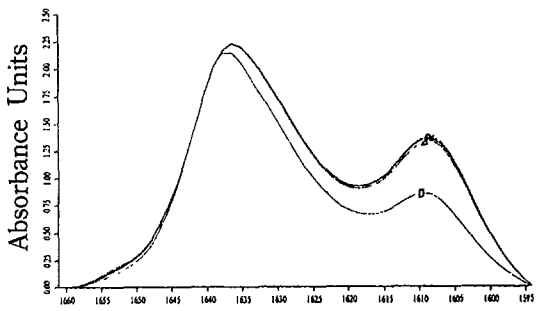
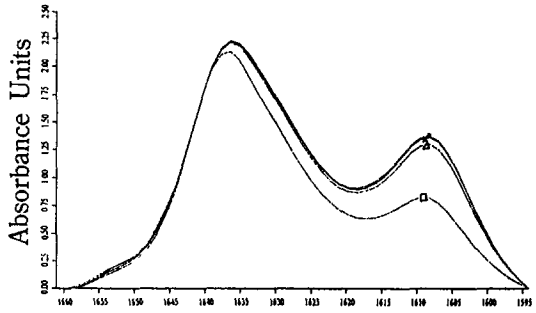


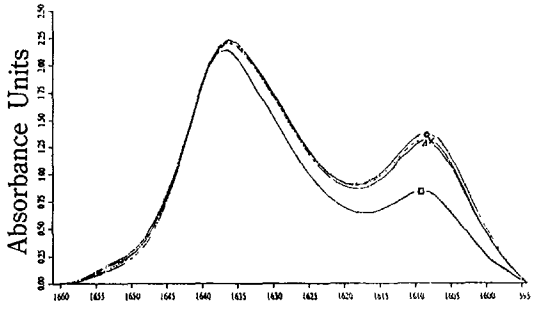
Fig. 5. Spectrum of Z-100 at depth of 2mm at 60sec.



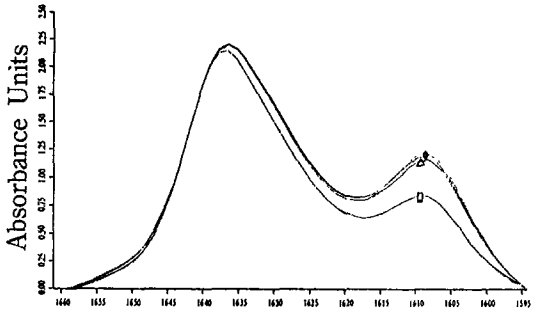
Spectrum 1. spectrum of Z-100 at resin surface.



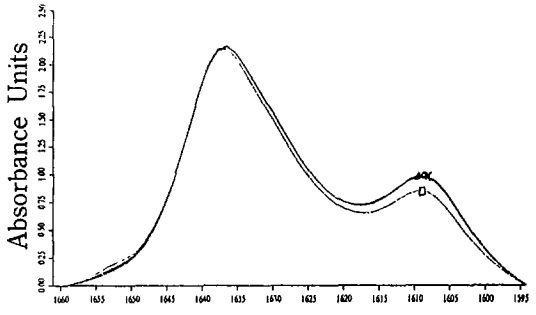
Spectrum 2. spectrum of Z-100 at depth of 1mm.



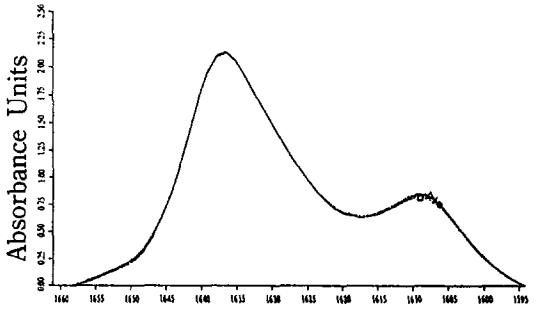
Spectrum 3. spectrum of Z-100 at depth of 2mm.



Spectrum 4. spectrum of Z-100 at depth of 3mm.

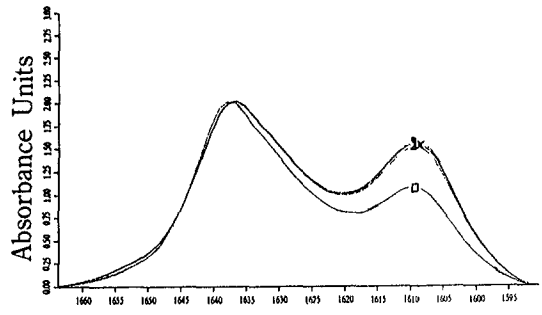


Spectrum 5. spectrum of Z-100 at depth of 4mm.

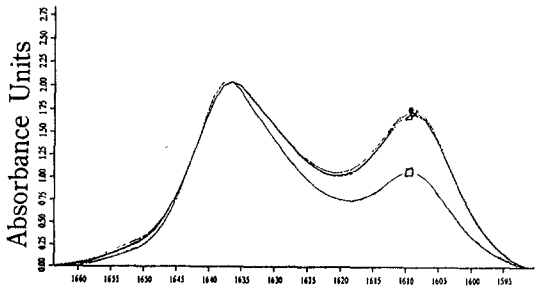


Spectrum 6. spectrum of Z-100 at depth of 5mm.

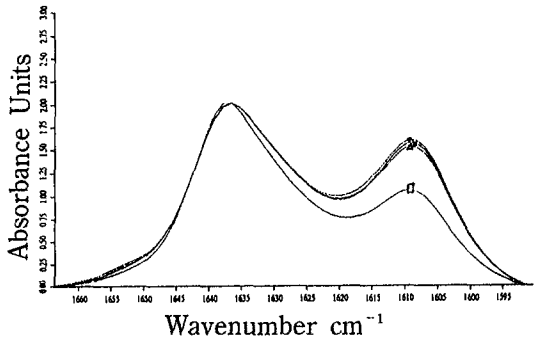
□ : Before light curing	△ : light curing 20sec
x : light curing 40sec	o : light curing 60sec



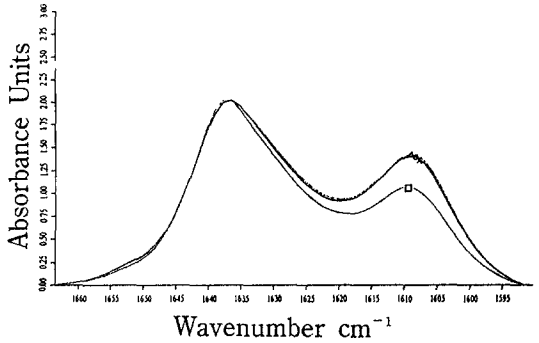
Spectrum 7. spectrum of Charisma at resin surface.



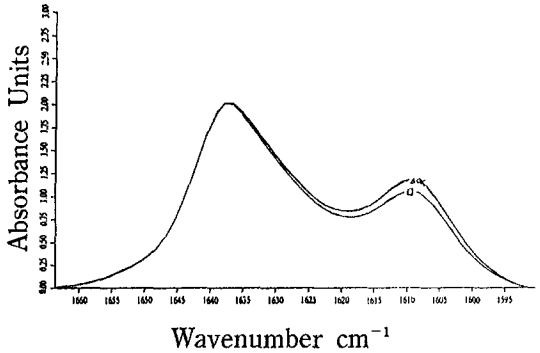
Spectrum 8. spectrum of Charisma at depth of 1mm.



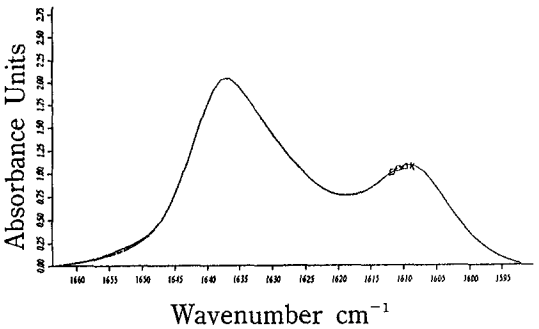
Spectrum 9. spectrum of Charisma at depth of 2mm.



Spectrum 10. spectrum of Charisma at depth of 3mm.

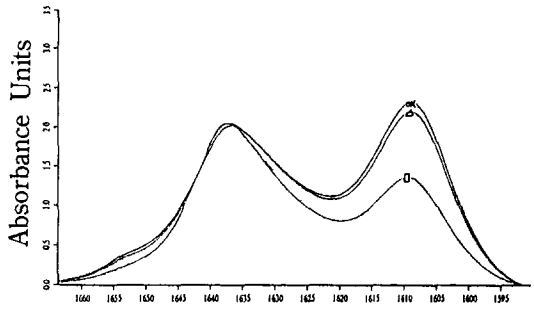


Spectrum 11. spectrum of Charisma at depth of 4mm.

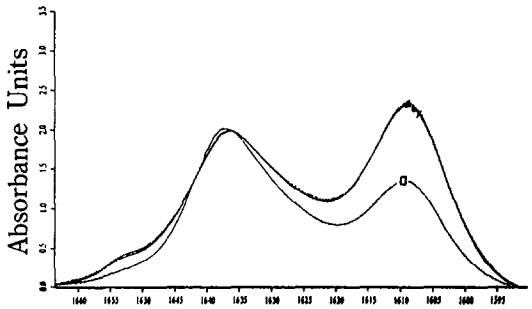


Spectrum 12. spectrum of Charisma at depth of 5mm.

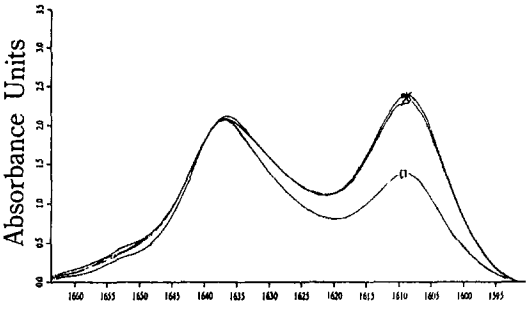
□ : Before light curing	△ : light curing 20sec
x : light curing 40sec	o : light curing 60sec



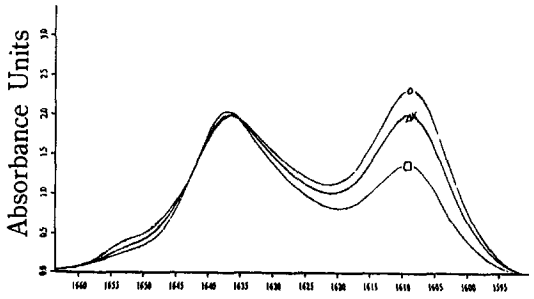
Spectrum 13. spectrum of Herculite XRV at resin surface.



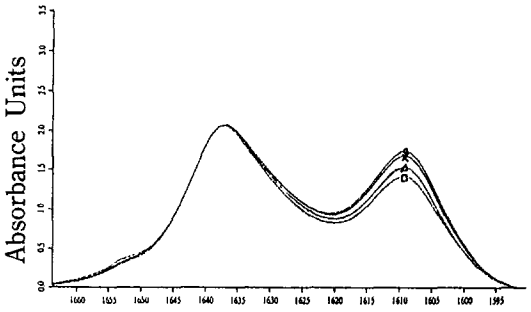
Spectrum 14. spectrum of Herculite XRV at depth of 1mm.



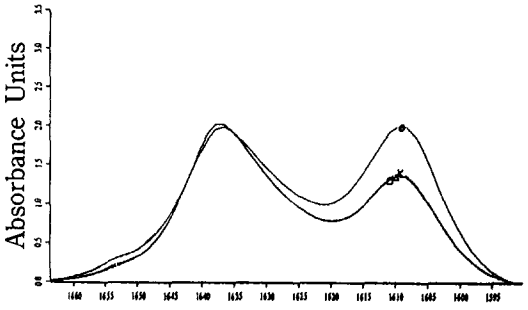
Spectrum 15. spectrum of Herculite XRV at depth of 2mm.



Spectrum 16. spectrum of Herculite XRV at depth of 3mm.

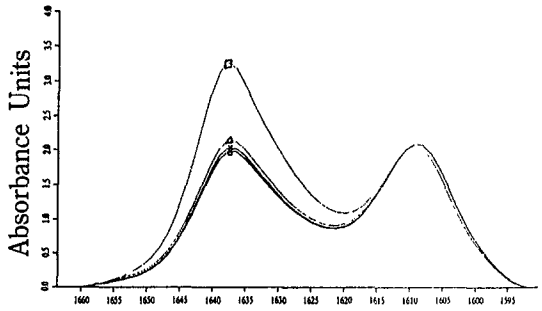


Spectrum 17. spectrum of Herculite XRV at depth of 4mm.

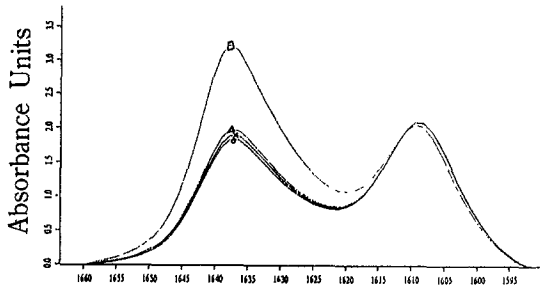


Spectrum 18. spectrum of Herculite XRV at depth of 5mm.

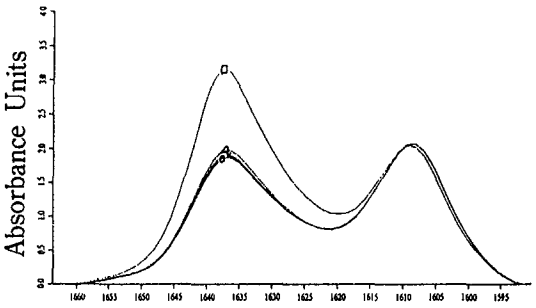
□ : Before light curing	△ : light curing 20sec
x : light curing 40sec	o : light curing 60sec



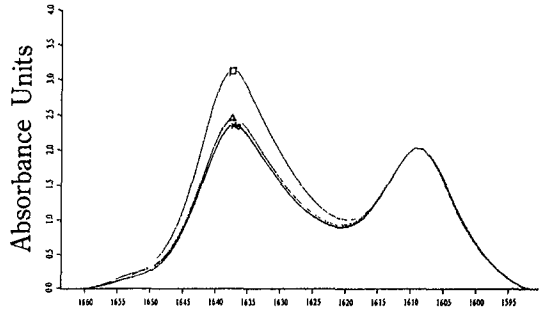
Spectrum 19. spectrum of Prisma TPH at resin surface.



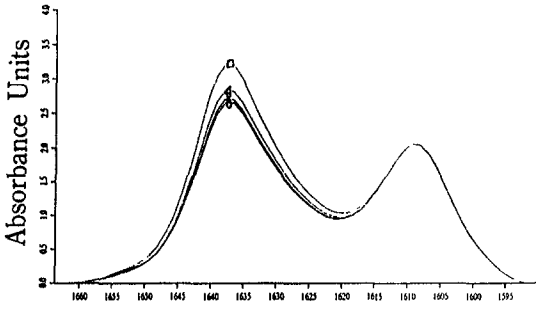
Spectrum 20. spectrum of Prisma TPH at depth of 1mm.



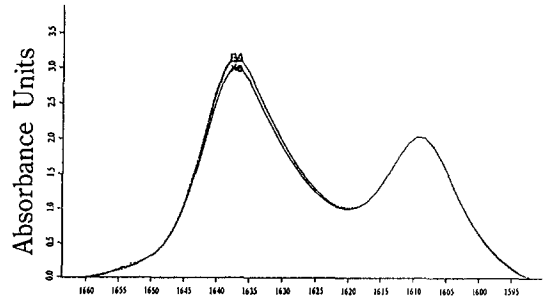
Spectrum 21. spectrum of Prisma TPH at depth of 2mm.



Spectrum 22. spectrum of Prisma TPH at depth of 3mm.

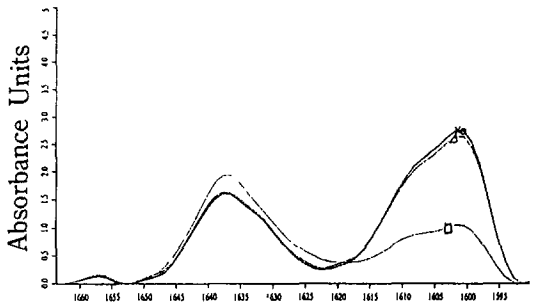


Spectrum 23. spectrum of Prisma TPH at depth of 4mm.

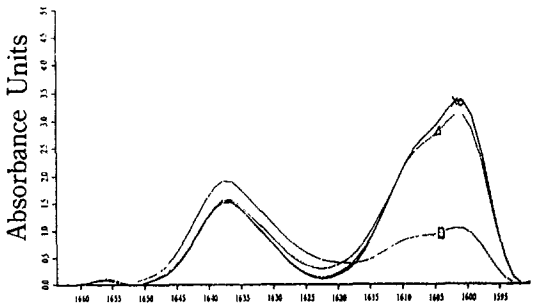


Spectrum 24. spectrum of Prisma TPH at depth of 5mm.

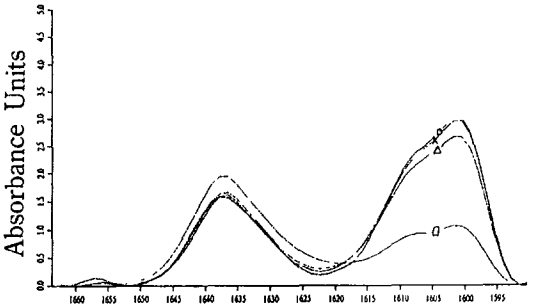
ㅁ : Before light curing	△ : light curing 20sec
x : light curing 40sec	o : light curing 60sec



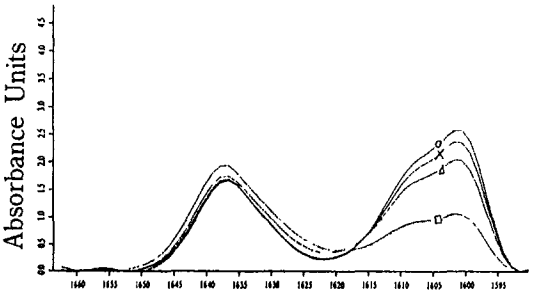
Spectrum 25. spectrum of Veridonfil at resin surface.



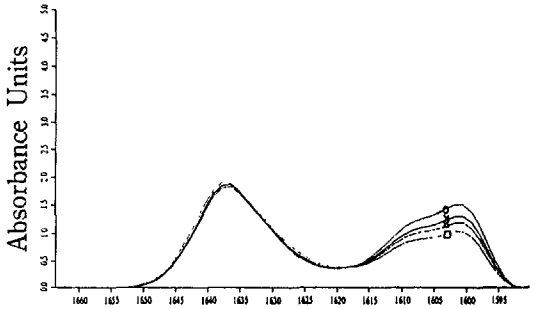
Spectrum 26. spectrum of Veridonfil at depth of 1mm.



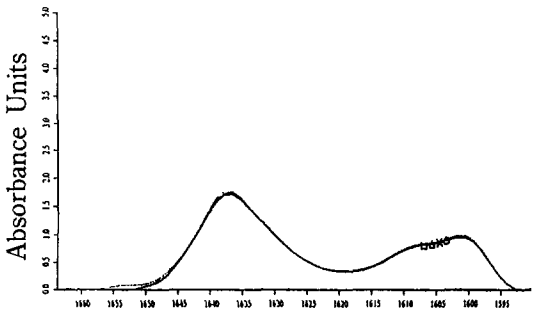
Spectrum 27. spectrum of Veridonfil at depth of 2mm.



Spectrum 28. spectrum of Veridonfil at depth of 3mm.



Spectrum 29. spectrum of Veridonfil at depth of 4mm.



Spectrum 30. spectrum of Veridonfil at depth of 5mm.

□ : Before light curing	△ : light curing 20sec
x : light curing 40sec	o : light curing 60sec