

## 수산화인회석으로 혼성화시킨 바륨실리케이트가 충진된 고분자 복합체의 치과적 물성

서기택 · 김오영<sup>†</sup>

단국대학교 공과대학 고분자공학과

(2006년 12월 15일 접수, 2007년 2월 15일 채택)

### Dental Properties of Polymer Composite Filled with Barium Silicate Hybridized with Hydroxyapatite

Kitaek Seo and Ohyoung Kim<sup>†</sup>

Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University,

Hannam-ro, Yongsan-gu, Seoul 140-714, Korea

(Received December 15, 2006; accepted February 15, 2007)

**초록 :** 치아 수복용 충전제로서 인체 뼈의 주성분인 수산화인회석(hydroxyapatite)이 혼성화된 바륨실리케이트(barium silicate, BaSi)를 사용하여 제조한 고분자 복합체의 치과적 물성을 분석하였다. 복합체 제조에 사용된 아크릴계 기재는 가시광선을 사용하여 경화시켰다. 실험 결과, 혼성화된 충전제 내에서의 BaSi 함량이 증가할수록 복합체의 기계적 강도는 일정하게 증가하였으며 치의학에서 규정한 값들을 상회하여 치아 수복재료로 충분한 값임을 확인할 수 있었다. 그러나 충전제 내에서의 BaSi 함량 증가에 따른 복합체의 내마모도는 약간 감소하였다. 한편, 복합체의 중합깊이는 충전제의 구성비에 관계없이 6~9 mm 정도로서 일반적 치과용 수복재료로 충분한 값임을 확인하였으며 중합전환율과 중합수축률은 충전제 구성비에의 직접적 의존 경향성은 거의 없음을 확인할 수 있었다.

**Abstract :** Dental properties of polymer composite loaded with hybrid filler of barium silicate (BaSi) and hydroxyapatite, which is a principal component of human bone material, were investigated. A visible light system was utilized to activate the acrylic resin matrix of the composite. Based on the experimental results, it was found that mechanical strength of the composite was consistently increased with an increase of BaSi content in the hybrid filler. And those value rose above the dental specification enough to apply for dental materials. However, abrasion resistance was slightly decreased with increasing BaSi content in the filler. Depth of cure value was 6 to 9 mm applicable for dental restoration irrelevant to hybrid filler composition. On the other hand, there was no strict trend between filler composition and polymerization shrinkage as well as degree of conversion.

**Keywords :** hydroxyapatite, barium silicate, hybrid, dental, restorative.

## 서 론

치과 의료시술과 그 예후는 일차적으로 치과재료에 의해 크게 영향을 받는다. 이러한 치과재료와 관련된 국내 기업들은 대부분 영세하여 선진국에의 기술 의존성이 매우 높아 unit-chair와 같은 일부 기구를 제외하고는 수복재나 인상제, 치면열구전색제 등과 같은 핵심적 치과재료의 국내 생산은 극히 미미한 수준에 있어 대부분을 수입에 의존하고 있다.<sup>1~3</sup> 또한 우리나라에는 최근 가공식품을 많이 사용하는 식생활 변화와 노인 인구의 증가로 치아우식이나 치주병이 급속히 늘어나고 있고 생활수준 향상으로 인한 국민 개개인의 심미적 치과재료에 대한 관심이 증대되면서 치과재료의 국산화와 고기

능화가 절실히 요구되고 있다.

그 중에서도 고분자를 기초로 하는 치아수복재(polymeric dental restorative composite, PDRC)는 가시광선에 의해 경화되는 아크릴계 기재(resin matrix)와 충전제(filler)로 이루어진 복합체로서 19세기부터 치아수복에 가장 널리 사용되어 오고 있는 아말감의 수온에 의한 독성 우려와 심미감 결여 등의 문제점을 보완하기 위해 등장한 치과재료이다. 또한 PDRC는 치아우식이나 파절 등으로 인해 생긴 치아 파손 부위를 수복하는 일반적 치과시술 이외에도 치아교정이나 심미치료 등과 같은 매우 넓은 범위에 걸쳐 사용되는 핵심적인 치과재료이다.<sup>4</sup>

일반적으로 PDRC의 치과적 물성은 PDRC 총량을 기준으로 60~85 wt%를 차지하고 있는 충전제에 의해 일차적으로 좌우되는데,<sup>5</sup> 사용되는 충전제의 크기에 따라 PDRC는 거대입자형, 미세입자형, 나노입자형 등으로 나눠진다.<sup>6</sup> 바륨이나 스트론튬, 지르코늄 등과 같

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: koybon@dankook.ac.kr

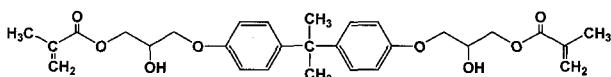
은 방사선 불투과성의 금속 성분을 포함하는  $\mu\text{m}$  크기의 거대 입자를 사용하는 거대입자형 PDRC는 충전체 함량을 높일 수 있어 전반적인 기계적 물성은 우수하지만 표면이 거칠어 심미적 특성이 떨어지는 단점이 있다. 반면에 평균 입경이 수 또는 수십 nm 미세한 실리카 충전체를 사용하는 미세 혹은 나노입자형의 경우에는 표면이 아주 매끄럽고 표면조도가 작아 얼룩이나 프로그 등에 의한 표면 오염이 적어 심미적 효과를 낼 수 있는 장점은 있으나 표면적이 매우 큰 관계로 충전율을 높일 수 없는 한계성으로 PDRC의 기계적 물성이 떨어지는 단점이 있다. 한편 인체 골조직과 유사한 화학적 구조를 가지는 수산화인회석(hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , HAp)은 조직적합성과 골조직과의 결합이 매우 우수하여 치과나 정형 외과, 신경외과 등에서 골결손을 치유하는 골이식재로 널리 이용되고 있다.<sup>7</sup>

따라서 본 연구에서는 전술한 거대입자형과 미세입자형 PDRC의 장점을 동시에 발현시키고 치과적 생체적합성이 우수한 PDRC를 제조하기 위해 나노 크기의 HAp를 바륨실리케이트(barium silicate, BaSi)와 혼성화(hybridization) 시킨 충전체를 사용하여 PDRC를 제조하고 이들의 치과적 물성을 기계적 물성과 중합 특성 등을 분석하여 고찰하였다.

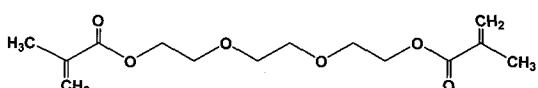
## 실    험

**재료 및 PDRC 제조.** PDRC 제조에 사용된 기재는 bisphenol A glycerolate dimethacrylate(Bis-GMA, ACS Reagent, Aldrich, USA) 단량체와 이의 점도희석제인<sup>8</sup> triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA, 3G, Shin-Nakamura, Japan)를 무게비로 70 : 30으로 하여 사용하였으며 이의 화학적 구조를 Figure 1에 나타내었다. 기재의 중합은 가시광선을 사용한 광중합형으로서 개시제로는 camphorquinone(CQ, 97%, Aldrich, USA)을, 광증감제로는 ethyl-4-dimethylamino benzoate(EDMAB, 99%, Aldrich, USA)를 기재를 기준으로 각각 0.5와 1.0 wt%로 하여 별도 경제 없이 구입한대로 그대로 사용하였다.<sup>9</sup>

PDRC 제조에 사용한 충전체는 Figure 2의 시차주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Jeol Co., JSM-6330F) 사진에서도 나타낸 바와 같이 평균 입경 15 nm와 길이 100 nm 크기를 가지는 HAp(ACS Reagent, Aldrich, USA)와 평균 입경이 1  $\mu\text{m}$ 인 BaSi(Schott AG, Germany)를 작업성을 고려하여 무게비로 9 : 1에서부터 5 : 5까지 혼성화시켜 사용하였다.



Bisphenol A glycerolate dimethacrylate (Bis-GMA)



Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)

Figure 1. Molecular structures of resin matrix: Bis-GMA and TEGDMA.

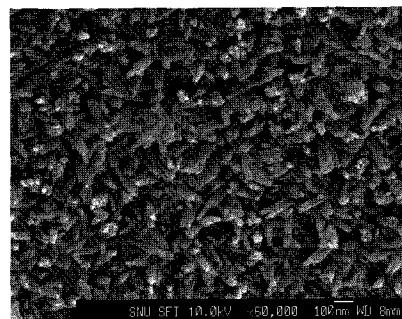


Figure 2. SEM photograph of hydroxyapatite ( $\times 60000$ ).

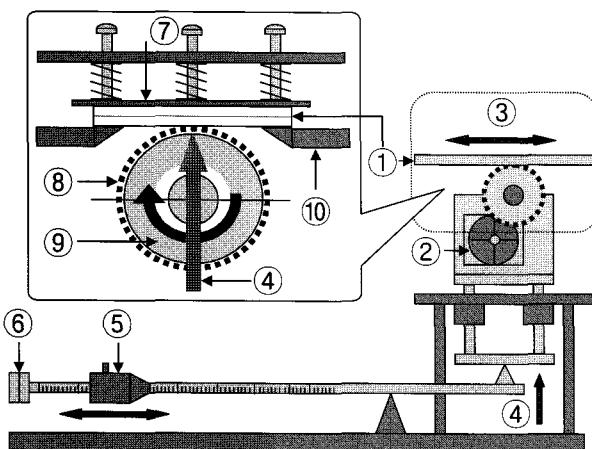
PDRC는 충전체의 충전율을 PDRC 전체 충량 기준으로 72 wt%로 하여 광 첨가제 및 기재와 함께 kneading시켜 이전의 방법과<sup>10</sup> 동일하게 하여 제조하였다.

**물성 분석.** 제조된 PDRC의 대표적 중합 특성인 중합전환율(degree of conversion, DC)값은 미경화된 PDRC 시료 약 10 mg을 폴리에틸렌 필름 사이에 넣어 2 ton의 하중으로 20초간 압력을 가하여 만든 필름(두께 : 10  $\mu\text{m}$ ) 상태의 시편과 이것을 광조사기( $460 \text{ mW/cm}^2$ , XL-2500, 3M, USA)로 40초 동안 광경화시킨 후 데시케이터에서 24시간 동안 보관한 후의 경화된 시편을 적외선분광분석기(Fourier transform infra-red[FT-IR] spectroscopy, Spectrum GX, Perkin Elmer, UK)를 사용하여 구하였다. 즉, 광중합 전후 PDRC 시편의 FT-IR spectra에서<sup>11</sup> 나타나는  $1638 \text{ cm}^{-1}$ 의 지방족 C=C 흡수 퍼크와  $1610 \text{ cm}^{-1}$ 의 방향족 C=C 흡수 퍼크(기준 값) 비를 구한 다음, 식 (1)을<sup>12</sup> 사용하여 PDRC의 DC 값을 구하였다.

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

PDRC의 중합깊이는 이전에 보고한<sup>11</sup> 방법과 동일하게 원통형(직경 : 2 mm, 깊이 : 20 mm)의 금속 주형에 미경화된 시료를 주입한 후 XL-2500 광조사기로 40초 동안 조사시킨 다음, 주형으로부터 시편을 분리하여 미경화된 부분을 제거하고 남은 경화된 PDRC 시편의 두께를マイクロロメータ를 이용하여 측정하였다. 이 과정은 3 회 측정하였으며 측정값의 평균값으로부터 중합깊이 값을 구하였다. 중합수축률은 Lee가<sup>13</sup> 제안한 선형가변차동변압기(linear variable differential transformer, LVDT)를<sup>14</sup> 장착한 실시간 선형중합수축 측정 장치를<sup>15</sup> 사용하여 평가하였다.

제조한 PDRC의 기계적 물성을 만능입축시험기(universal tensile machine, UTM)를 사용한 간접인장강도(diametral tensile strength, DTS)와 굴곡강도(flexural strength, FS) 값의 측정과 내마모도 평가를 통해 고찰하였다. PDRC의 DTS 값은 미국치과협회(American Dental Association, ADA) 규격에<sup>16</sup> 따라 분당 1 mm로 압축되는 UTM (LR10K, Lloyd Co., UK, load cell : 1000 kg)를 이용하여 XL-2500 광조사기로 40초 동안 광경화된 시편(직경 : 8 mm, 높이 : 4 mm)을 직경 방향으로 설치하여 파열될 때 걸리는 최대 힘을 측정한 후 식 (2)를 이용하여 계산하였다.



1	Sample
2	Abrasión wheel motor
3	Reciprocation motion
4	Upward motion
5	Weight & pointer
6	Great weight
7	Sample holder (up)
8	Abrasión paper
9	Abrasión wheel
10	Sample holder (down)

Figure 3. Schematic illustration of the abrasion resistance testing machine.

$$DTS = 2P / (\pi \cdot D \cdot T) \quad (2)$$

( $P$ : maximum load,  $D$ : specimen diameter,  $T$ : specimen thickness)

FS 값은 국제표준화기구(International Standard Organization, ISO) 규격에<sup>17</sup> 따라 역시 전술한 UTM(load cell : 500 kg)을 사용하여 폭이 20 mm인 지지대 위에 직사각형 형태의 광경화된 시편( $25 \times 2 \times 2$  mm)을 놓고 시편 중앙을 1 mm/min 속도로 누르면서 생기는 최대 힘을 측정. 다음 (3)식을 사용하여 계산하였다.

$$FS = 3F \cdot I / (2 \cdot b \cdot h^2) \quad (3)$$

( $F$ : maximum load,  $I$ : distance between support,  $b$ : specimen width,  $h$ : specimen height)

PDRC의 내마모도는 한국공업규격 D8335에 의거하여 Figure 3의 왕복마모시험기를 사용하여 평가하였다. 연마지는 입도가 AA-400인 알루미나를 사용하였으며 시편은 직경 20 mm, 두께 2 mm 금속제 주형에 미경화된 PDRC 시료를 넣고 위아래를 유리판으로 압착시킨 후 XL-2500 광조사기를 사용하여 제조하였다. 왕복마모시험 조건은 1 kg의 하중으로 60회/min 왕복시험을 5회 측정한 평균값으로서 일정 회당 초기 시편 무게에 대한 마모된 시편 무게의 백분율로 계산하였다.

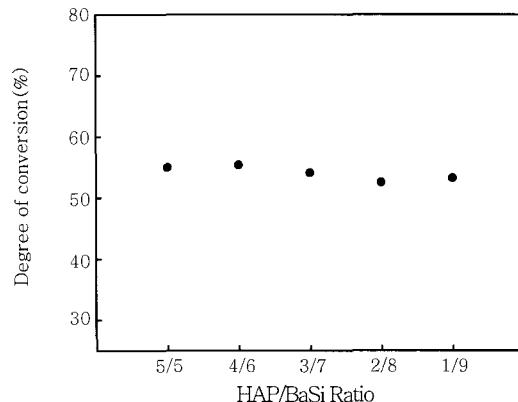


Figure 4. Degree of conversion of polymer composite filled with barium silicate hybridized with hydroxyapatite.

## 결과 및 토론

치과재료 중에서 단일 품목으로는 국내에서 가장 많이 사용되고 있는 PDRC의 제반 치과적 물성을 향상시키고자 전통적 PDRC의 충전제로서 널리 사용되고 있는 BaSi에 인체 뼈의 주성분인 HAp를 혼성화시킨 것을 충전시켜 제조한 PDRC의 종합 특성과 기계적 물성을 분석하였다.

FT-IR을 사용하여 식 (1)에 의해 계산된 PDRC의 DC 값은 Figure 4에서 보는 바와 같이 혼성화된 충전제를 구성하고 있는 BaSi와 HAp의 비율에의 의존성이 뚜렷하게 나타나지 않음을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 PDRC 제조에 사용된 기재(Bis-GMA와 TEGDMA)가 종합되면서 특징되어지는 요소인 DC 값은 충전제 함량 즉, PDRC 내에서의 충전율에 일차적으로 의존한다는 이전의 연구 결과와<sup>18</sup> 일치하는 것으로서 본 연구에서와 같이 동일한 기재와 광학적 요소(광원의 종류와 세기, 광 조사시간 등)를 사용하여 광증합시킨 PDRC의 DC 값은 충전제 함량이 일정할 경우 충전제를 구성하고 있는 성분들의 구성비에의 절대적 의존성은 그다지 크지 않음을 시사해주는 실험 결과이다. 그러나 그 값들은 모두 50% 이상으로서 본 연구에서 채택한 Bis-GMA/TEGDMA 기재와 동일한 것을 사용하여 제조되는 상업용 치아수복재 예를 들어 3M, Vericom, Kuraray, Kulzer, Bisco 사 등의 제품들의 DC 값(45 ~60%)과 비교해 볼 때 치과적 적용에는 큰 문제가 없음을 알 수 있었다.<sup>19</sup>

전술한 광증합형 PDRC의 DC 값과 함께 치과 분야에서 의사와 기공사들의 시술 및 작업 편이성에 있어서 중요한 요소는 PDRC 종합에 사용한 투과되는 가시광선 영역에서의 빛의 감쇠 현상에 따른 PDRC의 종합깊이 변화이다. 이러한 PDRC의 종합깊이는 종합에 사용된 광학적 요소(광 첨가제, 광의 종류와 조사 시간, 광조사기와 재료와의 거리 등)와 PDRC 내에 있어서 빛의 투과력에 직접적인 영향을 미치는 충전제에 의해 영향을 받게 된다.<sup>20</sup> 그러므로 본 연구에서는 동일한 광학적 요소를 사용하고 충전제의 혼성화 비율(HAp/BaSi)만을 달리하여 제조한 PDRC의 종합깊이를 측정하여 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5의 실험 결과를 고찰해보면, 본 연구에서 제조한 PDRC의 종합깊이 값들은 모두 ADA에서 규정한 치아수복재의 규격 값(2 mm 이상)을 충분히 만족시

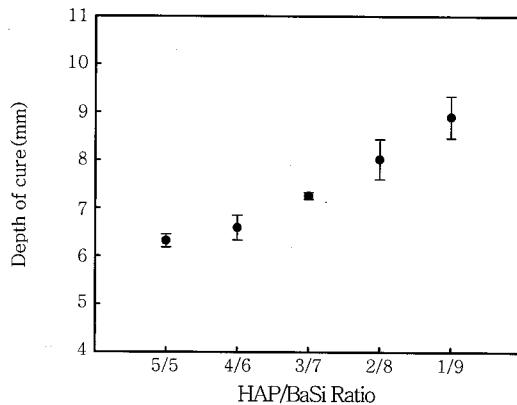


Figure 5. Depth of cure value of polymer composite filled with barium silicate hybridized with hydroxyapatite.

키고 있어 본 연구에서 제조한 PDRC는 치과에의 적용성에 큰 문제가 없다는 것을 확인할 수 있었다.<sup>16</sup> 한편, PDRC의 중합깊이에 대한 충전제 구성비에의 의존성은 BaSi 함량이 증가할수록 중합깊이가 일정하게 늘어남을 알 수 있다. 이것은 복합체 제조에 사용된 혼성화된 충전제 중에서 나노 크기의 HAp 함유량이 감소함에 따라 투과되는 빛의 blocking이 감소되어 중합깊이가 향상될 수 있을 가능성도 있으나 복합체 제조에 사용된 혼성화된 충전제 중에서 광중합에 사용된 472 nm 파장의 약 2배에 해당하는 BaSi(크기 : 1 μm) 함유량이 많아짐에 따라 빛의 난반사가 많이 일어남으로써<sup>21</sup> 보다 더 깊숙한 곳으로의 빛의 침투가 일어나 생긴 현상으로 분석된다.

현재 치아수복 분야에서 가장 널리 사용되고 있는 PDRC의 가장 큰 단점은 중합 시 체적 수축에 의해 PDRC와 치아와의 계면에서 미세한 틈새가 발생하여 결합 부위의 파절에 의한 치아결손이나 이차적 치아우식이나 치주염이 발생한다는 것이다. 이러한 PDRC의 중합수축은 단량체 간의 물리적 결합에 의해 유지된 비교적 약한 반데르발스 힘이 중합이 이루어짐에 따라 공유결합으로 변화되면서 그 길이가 줄어들어 발생된다. 본 연구에서 사용한 단량체인 Bis-GMA는 Figure 1의 화학 구조에서도 보는 바와 같이 분자 구조가 커서 휘발도와 중합수축도가 낮고 경화시간이 짧으며 기계적 물성이 뛰어나 PDRC 제조용 단량체로 널리 사용되고 있다. 그러나 Bis-GMA는 상온에서의 점도가 매우 높아 앞에서도 나타낸 바와 같이 TEGDMA와 같은 희석제를 첨가하게 된다.<sup>8</sup> 이러한 TEGDMA 등과 같은 점도희석제의 첨가는 PDRC의 치과적 물성에 있어서 흡습성이나 높은 중합 수축을 야기시킨다. 그러므로 PDRC의 중합수축은 치과 영역에 있어서 시술된 재료의 내구성과 보철 임상에 있어서 매우 중요한 요소가 되므로 저중합을 발현시키는 재료의 설계는 물론 중합수축률의 정확한 측정과 고찰은 PDRC 설계에 있어서 필수적 고려 사항이 되고 있다.

PDRC의 중합수축을 줄이기 위한 방법으로는 유기질 단량체인 기재의 물성을 향상시키는 방법과<sup>8,20</sup> 무기질의 충전제를<sup>5,10,19,22,23</sup> 다양하게 변화시키는 방법 등이 있다. 그 중에서도 본 연구자를 비롯한 많은 연구자들은 기재에 대한 연구로서 PDRC의 기재인 Bis-GMA의 구조를 변화시켜 점도를 감소시킴으로써 점도희석제의 사

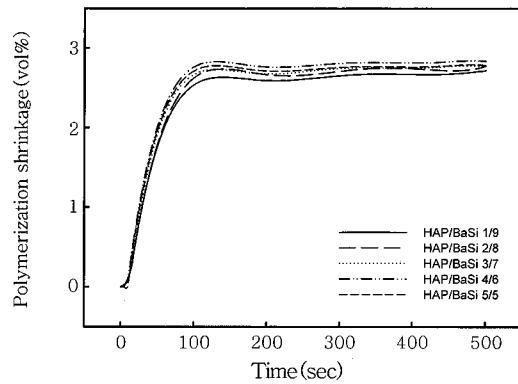
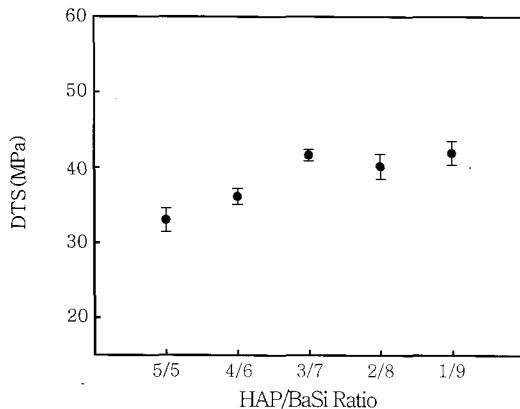


Figure 6. Real time polymerization shrinkage value of polymer composite filled with barium silicate hybridized with hydroxyapatite.

용을 줄이는 방법을 통한 저수축 PDRC를 구현한 바 있고<sup>11</sup> 또한 고리 구조를 포함하고 있는 단량체를 합성하여 중합 시 부피 팽창을 이용한 저수축 PDRC를 제조하기도 하였으나<sup>24,25</sup> 최종 물성에 있어서 PDRC의 중합수축은 향상되었지만 기계적 물성, 내마모성 등이 불리한 문제점을 보였다. 그러므로 충전제에 관한 연구로서 본 연구에서 채택한 HAp/BaSi로 혼성화된 충전제가 PDRC의 중합수축 거동에 미치는 영향을 조사하는 것은 본 연구에서 제조한 PDRC의 치과적 응용에 매우 중요한 의미를 지닌다. 현재까지 알려진 PDRC를 포함한 고분자계 치과재료의 중합수축률은 팽창계나 비중병 등을 사용하여 체적 변화를 측정하거나 정밀분석저울을 사용하여 중합 전후의 비중 변화를 이용한 측정법이 널리 사용되어지고 있으나<sup>26</sup> 측정 상 번거로움과 실험 결과의 신뢰도 문제, 그리고 광중합이 진행되면서 일어나는 수축 거동의 동적 변화에 대한 정보를 제공할 수 없는 관계로 치과임상에서 필요한 정보를 확보할 수 없는 단점이 있다. 그러므로 본 연구에서는 최근 치의학에서 응용되기 시작한 PDRC의 실시간 부피 변화를 측정할 수 있는 LVDT 장치를<sup>14</sup> 사용하여 중합수축률을 평가하였다.

본 연구에서 제조한 PDRC 시료가 광중합이 되면서 발생되는 수축을 전기적 신호로 감지한 후 시간함수에 대한 부피 변화로 변환 시켜 실시간으로 500초 동안 측정한 동적 변화를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서 보면 제조된 PDRC의 중합수축률은 초기 값은 물론 최대치를 보이는 값을 기준으로 볼 때 혼성화된 충전제 내에서의 HAp/BaSi 비율에의 의존성이 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 PDRC의 중합수축은 충전제 함유량과 기재의 조성 등 여러 요소들의 종합적인 결과로 나타나는 치과적 물성이라는 Lee 등의 연구 결과와<sup>27</sup> 같은 현상으로서 광중합형의 PDRC에 있어서 중합수축은 충전제 이외에도 기재의 구성 내용에 의해서도 많은 영향을 받게 된다. 즉, 본 연구에서 제조한 PDRC의 DC 값 실험 결과(Figure 4)와 Figure 5의 중합깊이 결과에서도 보는 바와 같이 중합 특성은 충전제 구성비에의 의존성 없이 거의 일정한 수준을 유지하는 것으로 보아 중합수축률은 BaSi/HAp 충전제(역으로 Bis-GMA/TEGDMA 기재)의 함량에의 직접적 상관관계를 도출할 수 없는 복합적인 기구에 의해 의존됨을 나타내어 주고 있는 것으로 보인다.



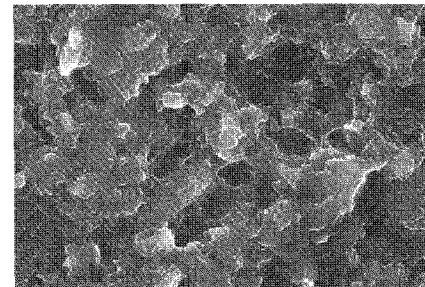
**Figure 7.** Diametral tensile strength value of polymer composite filled with barium silicate hybridized with hydroxyapatite.

일반적으로 유기질의 기재와 무기질의 충전제로 구성되는 PDRC의 기계적 물성은 사용된 기재의 종류와 구성비에 의존하는 DC 값, 충전제의 종류와 크기 및 충전율 등과 같은 여러 가지 요인들의 복합적인 작용에 의해 결정된다.<sup>28</sup> 또한 치과재료학에 있어서 취성이 큰 재료의 기계적 강도는 간접인장강도를 측정함으로써 비교적 안정된 실험 결과를 얻을 수 있다고 알려져 있다.<sup>6</sup> 그러므로 본 연구에서 제조한 복합체는 무기질의 충전제가 72 wt%가 들어 있는 취성이 매우 큰 복합재료이므로 제조된 복합체의 기계적 강도를 앞에 나타낸 ADA에서 규정한 DTS 값을 측정하여 비교하였다.

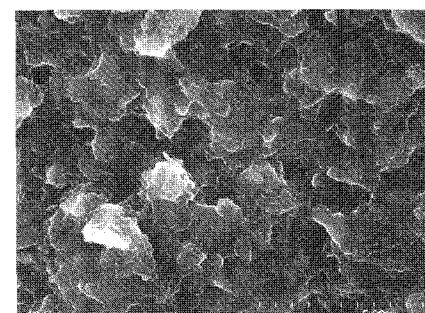
Figure 7은 본 연구에서 제조한 PDRC의 DTS 값 결과를 실험에 사용한 혼성화 충전제를 구성하고 있는 BaSi/HAp 비율에 따른 변화로 나타낸 것이다. 그 결과, 충전제 내에서 BaSi 함량이 증가함에 따라 DTS 값은 일정하게 향상됨을 알 수 있다. 이러한 인장강도의 향상 결과는 앞에서도 언급한 바와 같이 복합체의 기계적 물성이 DC 값과 충전제의 종류와 충전량 등에 크게 의존한다는<sup>27</sup> 사실과 일치하는 것이다. 구체적으로, 동일한 충전량과 일정한 DC 값 실험 결과(Figure 4) 하에서 PDRC의 DTS 값은 충전제의 종류 즉, 구성비에의 의존성이 나타나게 되는데 μm 단위의 크기가 비교적 큰 충전제인 BaSi 함유 비율이 높아짐에 따라 DTS 값이 높아지게 된다. 한편 제조한 PDRC를 구성하고 있는 기재와 충전제와의 혼화성 및 기재 내에서의 충전제 분산성을 평가하기 위해 DTS 측정 시 파열된 시편의 단면을 SEM을 이용하여 분석한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 그 결과, 혼성화된 충전제의 구성 비율에 관계없이 BaSi 충전제 주위에 빈 공간을 찾아 볼 수 없을 정도로 충전제 입자 사이로 기재가 전체를 고르게 채우고 있음을 알 수 있다.

Figure 9에 나타낸 HAp/BaSi 비율에 따른 PDRC의 FS 값 역시 Figure 7의 DTS 값 결과와 마찬가지로 BaSi 함유량이 많아질 수록 증가함을 알 수 있다. 그러나 간접적으로 측정된 DTS 값과는 달리 측정치 간의 오차 범위가 다소 큰 것을 확인할 수 있다. 한편 ISO 4049에<sup>17</sup> 의하면 치과 재료에 있어서 FS 값이 80 MPa 이상이면 치아수복재 등 기타 임상적으로 충분히 만족하는 조건이 되므로 본 실험에서 얻어진 FS 값들은 치과재료의 임상 조작에 필요한 충분한 값들임을 확인할 수 있었다.

일반적으로 PDRC의 마모저항성은 유기질 기재와 무기질 충전제

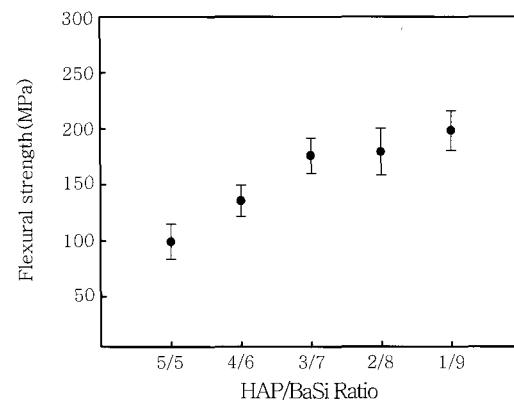


(a)



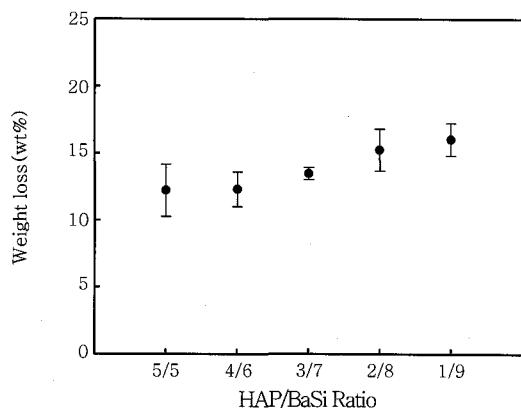
(b)

**Figure 8.** SEM photographs of the fractured surface of polymer composite filled with barium silicate hybridized with hydroxylapatite : (a) 5 : 5 and (b) 1 : 9 ( $\times 10000$ ).



**Figure 9.** Flexural strength value of polymer composite filled with barium silicate hybridized with hydroxyapatite.

의 결합도, 중합 정도, 그리고 사용된 충전제의 크기 및 양 등이 직접적으로 영향을 미친다. 그러나 치과재료의 마모 현상은 구강 내에서 다양한 변수가 존재하는 복잡한 환경에서 일어나는 과정이므로 마모성에 미치는 어떤 특정한 요소와 재료와의 직접적인 관계를 절대적 수치로 평가하기가 매우 어렵다.<sup>6</sup> 실제로 구강 내에서 PDRC의 마모도에 영향을 미칠 수 있는 것은 재료 자체의 물성 이외에도 개인의 저작력, 저작횟수, 음식의 마모도, 액상 음식의 조성, 온도 변화, 자연치아의 표면 거칠기 등과 같은 수많은 외적 요인들이 있다. 그러므로 이러한 모든 요인들의 복합적 효과에 대한 실험을 수행한다는 것은 매우 어렵고 재현성이 없으며 실험 결과로서 측정된 값



**Figure 10.** Abrasion resistance of polymeric dental restorative composites filled with barium silicate hybridized with hydroxyapatite.

의 경향성에 대한 의미를 부여하기가 힘들다.<sup>22</sup>

그러므로 현재까지 치의학에서 구강 내에서 일어나는 재료의 실제 마모 현상을 그대로 재연할 수 있는 절대적 측정 방법은 지금까지 알려져 있지 않고 있으며 대부분 재료학 분야에서 일반적으로 적용하는 연마형의 내마모도 분석 기구를 사용한 간접적 방법으로 평가하고 있다. 그러므로 본 실험에서 제조된 PDRC의 마모저항성을 한 국공업규격 D8335에 의거하여 연마식 왕복마모성시험기를 사용하여 재료별로 상대적인 내마모도를 평가하였다.

Figure 10은 PDRC 제조에 사용된 혼성화 충전체를 구성하고 있는 HAp/BaSi 비율에 따른 PDRC의 마모도 정도를 나타낸 것으로서 충전체 내에서의 HAp 함량이 증가함에 따라 마모도가 작아져서 내마모성이 향상되는 결과를 보이고 있다. 이러한 실험 결과는 PDRC 제조에 사용된 혼성화된 충전체를 구성하고 있는 비표면적이  $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 BaSi(크기 :  $1 \mu\text{m}$ ) 보다도 크기는 훨씬 작으면서도 비표면적이  $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로서 매우 큰 HAp 충전체(크기 :  $15 \text{ nm}$ )가 훨씬 더 큰 계면에너지를 가지고 있기 때문에 HAp 함유량이 증가할수록 PDRC의 마모저항성을 높여준 결과로 생각된다. 즉, 충전체 내에서의 HAp 함유량이 많아짐에 따라 PDRC 내에서 충전체 입자 간의 거리가 최소한으로 좁혀짐으로써 마모체에 의한 직접적인 마모를 감소시킬 수 있음은 물론 입자의 크기를 감소시키면 표면 돌출 정도가 적어져 표면에서의 마찰력을 감소시킬 수 있어 PDRC의 마모저항성이 향상되는 것으로 보인다. 한편 이러한 실험 결과와는 별도로 HAp는 장기간 사용함에 있어서 생분해성과 수분저항성이 저하되는 문제점이 예상되므로 이에 대한 보완 실험은 물론 향후 나노 크기의 HAp 충전체 사용에 따른 PDRC의 심미적 특성 평가를 고찰함으로써 HAp/BaSi가 치과용 충전체로서의 기능을 발휘할 수 있는지 여부를 판단하고자 한다.

## 결 론

본 연구에서는 HAp/BaSi로 혼성화된 충전체를 사용하여 가시광선에 의해 광중합되는 PDRC를 제조하고 이들의 치과적 물성을 기계적 물성과 중합 특성 등을 분석하여 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 복합체의 중합 특성인 DC 값과 중합수축률은

충전체 구성 비율에의 의존성은 그다지 높지 않았으며 중합깊이는 BaSi 함량이 높아짐에 따라 중합깊이가 증가하였다. 또한 중합 특성 값들은 모두 치과적 적용에 충분한 값들임을 확인하였다. 기계적 물성인 DTS와 FS 값은 BaSi 함량에 비례하여 증가하였으며 ISO 기준 값을 상회하는 우수한 물성을 보임을 확인하였으며 충전체는 기재 전체에 고르게 분포되어 있음을 알 수 있었다. 또한 충전체 내에서의 HAp 함량이 증가함에 따라 PDRC의 내마모성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 향후 제조한 복합체의 장기 안정성과 심미적 특성 평가를 보완함으로써 HAp/BaSi가 치과용 충전체로서의 기능을 발휘할 수 있을 것으로 판단된다.

**감사의 글 :** 이 연구는 2006학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Chieoishinbo, Chap. 21, Jan. 6 (1996).
2. Y. Choi and K. Kim, *J. Kor. Res. Soc. Dent. Mater.*, **22**, 7 (1995).
3. K. H. Kim, O. S. Kwon, H. K. Kim, K. C. Baek, C. M. Um, and H. C. Kwon, *J. Korean Acad. Cons. Dent.*, **22**, 35 (1997).
4. G. Willems, P. Lambrechts, M. Braem, and G. Vanherle, *Quintessence Int.*, **24**, 641 (1993).
5. O. Kim, C. M. Um, H. H. Son, and J. Chun, *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 46 (2001).
6. K. H. Lee and S. Y. Huh, *Operative Dentistry*, 4th ed., Chap. 7, Komoonsa, Seoul, 2000.
7. Dentsply Friadent Ceramed, *Technical Report*, Lakewood, USA, 2000.
8. B. Sandner, S. Baudach, K. W. M. Davy, M. Braden, and R. L. Clarke, *J. Mater. Sci. Mater. Medicine*, **17**, 39 (1997).
9. O. Kim and W. J. Shim, *Polym. Composite*, **21**, 176 (2001).
10. O. Kim and T. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 78 (2001).
11. (a) O. Kim, Y. Kim, S. Han, M. S. Gong, K. Y. Park, C. K. Kim, B. S. Lim, B. H. Cho, and M. H. Oh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 998 (2003). (b) Y. Kim, C. K. Kim, B. H. Cho, H. H. Son, C. M. Um, and O. Kim, *J. Biomed. Mater. Res., Part B: Appl. Biomater.*, **70B**, 82 (2004).
12. J. J. Heigh, M. F. Bell, and J. U. White, *Analy. Chem.*, **19**, 293 (1947).
13. I. B. Lee, *J. Korean Acad. Cons. Dent.*, **26**, 134 (2001).
14. (a) C. Becker, P. Mueller, and H. Schmidt, *SPIE Proceedings*, Vol. **3496**, 88, July (1998). (b) O. Kim, S. Han, and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 102 (2005).
15. O. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **11**, 287 (2005).
16. Council on Dental Materials and Devices, New American Dental Association Specification No. 27 for Direct Filling Resins, *J. Am. Dent. Assoc.*, **94**, 1191 (1977).
17. Dentistry—Resin based filling materials, *ISO Specification No. 4049* (1978).
18. O. Kim, S. Han, and M. S. Gong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 808 (2004).

19. O. Kim, T. Lee, and M. S. Gong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 268 (2002).
20. K. W. M. Davy, M. R. Anseau, M. Odlyha, and G. M. Foster, *Polym. Int.*, **43**, 143 (1997).
21. S. W. Kim, Ph. D. Dissertation, Seoul Nat'l Univ., Seoul, Korea (1999).
22. M. S. Sheela and K. T. Selvy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 561 (1991).
23. O. Kim, S. Han, K. Seo, C. K. Kim, B. S. Lim, and B. H. Cho, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 422 (2005).
24. Y. Kim, J. Lee, K. Park, C. K. Kim, and O. Kim, *Polymer (Korea)*, **28**, 426 (2004).
25. (a) C. S. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 1259 (1999). (b) C. C. Chappelow, C. S. Pinzino, L. Jeang, C. D. Harris, A. J. Holder, and J. D. Edik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1715 (2000). (c) J. W. Stansbury, *J. Dent. Res.*, **71**, 1408 (1992). (d) J. W. Stansbury, Ph.D. Dissertation, The Univ. of Maryland (1988). (e) F. Sanda, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **32**, 323 (1994).
26. A. D. Puckett and R. Smith, *J. Prosthet. Dent.*, **68**, 56 (1992).
27. I. B. Lee and C. M. Um, *J. Korean Acad. Cons. Dent.*, **25**, 359 (2000).
28. E. Asmussen, *Acta Odontol. Scand.*, **33**, 337 (1975).