

복합레진 적층계면에서 oxygen inhibition의 영향에 관한 연구

최수미 · 박재홍 · 최성철 · 김광철 · 최영철

경희대학교 치과대학 소아치과학교실

국문초록

복합레진의 적층계면에서 산소억제층(oxygen inhibition layer:이하 OIL)의 영향을 연구하기 위해, 아크릴릭 몰드(하층)에 복합레진의 shade A3를 충전한 후 표면의 조건을 달리하여 중합하였으며 상층은 shade A1으로 충전하고 중합하였다. 대조군(OIL 존재), 1군(OIL 형성억제), 2군(OIL 형성억제+레진표면의 미반응 모노머 제거), 3군(가압하에 중합), 4군(열중합), 5군(시효처리), 6군(시효처리+분당제 도포)로 하층의 계면조건을 다르게 하였다. 전단결합강도와 파절양상, 전환율을 분석하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 전단결합강도 측정 결과 대조군과 제 1군 사이에 통계학적으로 유의한 차이가 없었다($p>0.05$).
2. 제 2군은 대조군과 1군에 비해 낮은 결합강도를 보였다($p<0.05$).
3. 제 3군은 가장 높은 결합강도를 보인 반면, 4군은 가장 낮은 결합강도를 보였다.
4. 6군은 5군보다 두 배 정도 높은 결합강도를 보였다.
5. 대조군과 1군 및 3군에서는 주로 응집성 복합레진파절이 일어난 반면 2군, 4군, 5군과 6군에서는 주로 접착성 계면파절이 일어났다.
6. FTIR로 전환율을 측정한 결과 2군에서는 50.55%로 가장 높았고, 대조군에서는 가장 낮았다($p<0.05$).

전단결합강도와 전환율의 결과로 보아, OIL은 복합레진 계면의 결합에 필수적인 요인은 아니며, 표층의 미반응 모노머가 결합강도에 영향을 미치는 것으로 보인다. 향후 계면 결합강도에 영향을 미칠 수 있는 미반응 모노머의 정량적인 분석을 통한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

주요어: 산소억제층(Oxygen inhibition layer:OIL), 미반응 모노머, 복합레진, 전환율, 적층계면의 결합

I. 서 론

광중합형 복합레진은 중합수축을 최소화하고 중합깊이의 한계를 극복하여 중합률을 높이기 위하여 일반적으로 레진을 단계적으로 중합시키는 적층법으로 충전한다¹⁾. 복합레진의 적층시 계면간 결합에 관한 메카니즘은 명확히 알려져 있지 않았으나, 흔히 레진이 대기 중에서 중합될 때 레진계면에 미중합층인 산소억제층(oxygen inhibition layer:이하 OIL)이 형성되어 그 위에 적층되는 레진과 결합할 수 있으므로 적층 시에는 OIL이 필수적이라는 것이 일반적인 견해였다²⁾.

복합레진의 중합은 광개시제(또는 화학적 개시제)의 활성화로 자유라디칼이 형성되면서 개시된다. 자유라디칼은 모노머의

탄소이중결합과 반응하여 이중결합의 전자 중 하나와 쌍을 이루게 되며 다른 전자를 자유라디칼이 되도록 한다. 따라서 모노머 분자 자체가 자유라디칼이 되며 이 과정은 연속적으로 진행되는데 자유라디칼은 모노머들의 이중결합과 반응하여 단일결합으로 된 고분자 체인을 형성한다³⁾. 이 과정에서 대기 중의 산소와 접촉되면 자유라디칼은 과산화기(peroxy radical)라는 안정화된 라디칼로 변하여 반응성이 낮아지며⁴⁾ 초기 중합의 효율을 감소시켜 중합을 심각하게 저해하거나 방해한다. 더구나 산소는 광개시제의 흥분을 억제(quench)시켜 중합을 방해한다⁵⁻⁷⁾.

이렇게 형성된 OIL은 중합된 복합레진 표면 위에 부드럽고 끈적한 면을 남기는데⁸⁾ 주로 미반응 모노머와 올리고머로 구성되어 있다⁹⁾. 또한 OIL은 매번의 적층면마다 생기며 최종 중합

교신저자 : 최영철

서울특별시 동대문구 회기동 1 / 경희대학교 치과대학 소아치과학교실 / 02-958-9373 / choiyc@khu.ac.kr

원고접수일: 2010년 05월 14일 / 원고최종수정일: 2010년 08월 04일 / 원고채택일: 2010년 08월 13일

된 복합레진의 표면에도 일정두께로 존재한다²⁾. OIL의 두께는 모노머의 구조^{10,11)}, Bis-GMA/HEMA 비율¹⁰⁾, TEGDMA 내용물⁵⁾, 레진의 점도¹⁰⁾, 필러의 종류⁵⁾, 개시제의 종류와 농도¹²⁾, 중합온도¹²⁾, 용매 종류¹³⁾, 중합된 레진의 부피 및 대기와 접촉한 표면적의 비율¹²⁾, 레진의 불투명도¹⁴⁾ 등에 따라 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

OIL이 복합레진 결합에 미치는 영향에 관하여 학자들마다 다양한 의견을 제시하고 있다. Truffier-Boutry 등¹⁵⁾은 레진 적층시 OIL이 존재하는 경우가 OIL이 제거된 경우보다 높은 결합강도를 보인다고 하였는데, 이는 OIL이 끈적하여 접촉면적을 증가시키고 양측 계면의 중합체가 함께 섞여 혼합(intermixed) 또는 확산(interdiffused)된 층을 형성하여 계면에서의 결합강도가 높아진다고 하였다⁵⁾.

반면 Rueggeberg와 Margeson¹⁶⁾, Eliades와 Caputo¹⁷⁾는 OIL이 복합레진 계면간의 결합에 오히려 불리하게 작용한다고 보고한 바 있다. 이들에 의하면 OIL 내의 광개시제가 없는 미중합된 층이 완벽한 중합을 방해하여 그 위에 새로이 적층되는 레진의 광개시제가 효과적으로 확산되는 것을 막아 결합강도가 낮아진다는 것이다.

그러나 Suh²⁾, Kupiec과 Barkmeier¹⁸⁾는 적층계면에 형성된 OIL의 존재여부가 결합강도에 유의한 차이를 보이지 않으며, 이는 최근 광중합레진에 사용되는 광개시제의 발전으로 OIL층이 얇게 형성되기 때문이라 하였다.

이처럼 복합레진의 계면간 결합에 관한 가설들은 아직 뚜렷한 결론을 얻지 못하고 있으며 레진의 적층에서 새로 첨가되는 레진과 기존의 층간에 결합을 이루는 기전에 관한 연구는 흔치 않다. 여러 가설에서 공통적으로 지적하는 문제는 OIL 또는 그 직하방 층에 남아있는 미반응 모노머의 양과 연관이 있을 것이라고 생각되며 이는 중합된 레진의 최표면층에서 전환률(degree of conversion) 즉, 레진기질 내 메타크릴레이트 족의 이중결합이 단일결합으로 변환된 정도를 평가하여 언어될 수 있다¹⁹⁾.

전환률의 측정을 위해 잔존 탄소이중결합의 양을 측정하는 방법으로는 가스크로마토그래피(gas chromatography), 열량계측법(calorimetry), 핵자기공명분석법(nuclear magnetic resonance), 적외선분광분석법(infrared spectroscopy), 라만분광법(Raman spectroscopy) 등이 있다²⁰⁾. 특히 적외선분광분석법 중 Fourier 변환 적외선분광분석법(Fourier Transform InfraRed spectroscopy: 이하 FTIR)를 이용한 전환률 측정 방법은 비교적 간편하고 정확하며 재현성이 높은 것으로 알려져 있다²¹⁾.

FTIR의 원리는 분자의 진동수와 일치하는 적외선만을 선택적으로 흡수한다는 것으로, 대부분의 복합레진에 사용되는 모노머는 적외선 영역에서 흡수띠를 나타내므로 잔존하는 미반응 모노머의 분석에 이용될 수 있다¹⁹⁾.

본 연구에서는 복합레진의 적층시 OIL의 영향을 연구하기 위해, 레진계면의 표면조건을 다양하게 변화시킨 후(산소와의 접촉을 허용, 제한 등) 적층된 레진과 결합면에서의 진단결합강

도, 파절양상을 측정하고 FTIR을 이용하여 복합레진 표면에서의 전환률을 비교, 평가하고자 하였다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 시편 제작 및 실험군 분류

복합레진의 적층시에 계면사이의 진단결합강도 측정을 위해 아크릴릭 몰드를 제작하여 직경 약 6 mm, 깊이 약 1 mm 와동을 형성하였다.

아크릴릭 몰드 와동을 하층으로 하여 Filtek™ Z-250®(3M ESPE, USA)의 shade A3를 한 번에 충전하고 Mylar 스트립(Dupont, USA)을 접합시켰다. 150×10×75 mm의 mixing slab(Diadent, Korea)으로 압착한 후 스트립을 순간적으로 제거하고 Optilux 501(Demetron, USA)로 40초간 광중합하였다. 중합시에는 광중합기의 light guide tip(직경 11 mm)을 레진 표면에 수직으로 대고 조사하였다. 아크릴릭 몰드 내에 충전된 복합레진 위에 직경 4 mm, 깊이 1 mm의 상층 몰드를 접합하고 Z-250의 shade A1을 한 번에 충전하고 40초간 광중합하였다.

각 군당 시편 수는 10개로 하였으며 각 실험군마다 다음과 같은 방법으로 적층(하층)의 계면 조건을 변화시켰다.

- 대조군: 하층몰드에 복합레진을 충전하고 대기 중에서 광중합한 후 상층판을 접합하고 레진을 적층하였다.
- 제 1군: 하층몰드에 복합레진을 충전하고 Mylar 스트립을 접합하여 공기와의 접촉을 차단한 상태에서 광중합하였다. 스트립을 제거한 후 상층몰드를 접합하여 복합레진을 적층하였다.
- 제 2군: 1군과 같이 하층을 만든 후, 분석등급(99.5%)의 아세톤을 코튼볼에 묻혀 10초간 닦아 내었다. 그 위에 상층을 동일하게 적층하였다.
- 제 3군: 하층몰드에 복합레진을 충전한 후 테세라(Tescera : Bisco, USA)의 라이트컵(light cup)에 넣어 약 4기압 상태에서 1분간 기포를 제거하고 1분간 300 mW/cm² 강도로 광중합하였다. 라이트컵에서 꺼낸 후 Optilux 501로 20초간 추가중합 하였다. 상층은 동일하게 복합레진을 적층하였다.
- 제 4군: 하층몰드에 복합레진을 충전한 후 테세라의 히트컵(heat cup)에 넣어 약 4기압, 132℃ 상태에서 약 25분간 열중합하였다. 상층은 건조한 후 동일하게 복합레진을 적층하였다.
- 제 5군: 1군에서와 동일한 하층을 만든 후 37℃ 증류수에서 30일간 보관하여 시효처리시켰다. 건조시킨 후 상층을 동일하게 적층하였다.
- 제 6군: 5군과 같이 하층을 만든 후, 표면에 Adper™ Single Bond 2(3M ESPE, USA)를 바르고 10초간 광중합하고 그 위에 상층을 동일하게 적층하였다.

2. 전단결합강도의 측정

복합레진 시편을 24시간 동안 37℃ 증류수에서 보관한 후 Instron 3367(Instron Co., USA)을 사용하여 전단결합강도 측정을 하였으며 하중속도는 1 mm/min으로 하였다.

광학현미경을 이용하여 복합레진 내에서 파절이 일어난 경우를 응집성 복합레진 파절(cohesive composite fracture), 접착층 내에서 파절이 일어난 경우를 접착성 계면 파절(adhesive interfacial fracture), 그리고 이 둘이 혼합되어 일어난 경우를 혼합성 파절(mixed fracture)로 분류하였다.

3. Fourier Transform InfraRed 분석

전환률(DC)을 알아보기 위해 ATR(attenuated total reflectance) sampling mode로 FTIR 성분분석을 하였다. FTIR spectrum 100(PerkinElmer, Norwalk, CT, USA)을 사용하여 4000~380 cm⁻¹ 범위의 파장대에서 해상도 4 cm⁻¹, scan number 32회로 투과도를 측정하고 흡수도로 변환하여 스펙트럼을 얻었다. 시편의 측정할 면을 반사 크리스탈 면쪽으로 향하게 하여 올려놓고 측정할 때는 일정한 힘을 유지하도록 하였다. 각 군당 3개의 시편을 제작하여 측정된 값의 평균을 내었다.

표준 기선법(standard baseline technique)을 사용하여 모노머 상태의 미중합 시편의 방향족(aromatic C=C) 피크인 1609 cm⁻¹에서의 흡수도와 지방족(aliphatic C=C) 피크인 1638 cm⁻¹에서의 흡수도의 비율을 구하여 상수로 이용하였다²⁰⁾. 각 군을 중합한 후의 방향족 피크인 1609 cm⁻¹에서의 흡수도와 지방족 피크인 1638 cm⁻¹에서의 흡수도를 구하여 아래의 공식으로 전환률을 계산하였다. 실험 4군과 5, 6군은 강도실험을 통해 임상적 의미가 없다고 판단되어 FTIR 성분분석에서 제외하였다.

$$DC(\%) = [1 - \frac{\{Aliphatic(C=C)abs./Aromatic(C=C)abs.\} polymer}{\{Aliphatic(C=C)abs./Aromatic(C=C)abs.\} monomer}] \times 100$$

Table 1. Interfacial shear bond strengths of composite Unit (MPa)

| Group | Control | Group 1 | Group 2 | Group 3 | Group 4 | Group 5 | Group 6 |
|------------------------------------|------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|
| Shear bond strength (MPa) mean(SD) | 44.78±8.60 | 48.7±7.28 | 34.6±8.65 | 59.00±8.96 | 3.29±1.54 | 5.46±1.07 | 9.30±2.08 |

Statistic significance * (p<0.05)

Table 2. Interfacial fracture

| | Control | Group1 | Group2 | Group3 | Group4 | Group5 | Group6 | Unit (%) |
|-------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| Cohesive fracture | 80 | 70 | 20 | 80 | 0 | 0 | 0 | |
| Mixed fracture | 20 | 30 | 10 | 20 | 0 | 0 | 0 | |
| Adhesive fracture | 0 | 0 | 70 | 0 | 100 | 100 | 100 | |

4. 통계분석

복합레진 계면 전단결합강도의 차이와 전환률의 차이는 one-way ANOVA를 이용하여 분석하였고 사후검정은 Bonferroni test를 시행하였다. 통계분석은 SPSS 12.0을 사용하였다(유의수준 p=0.05).

III. 실험 결과

1. 전단결합강도 측정

각 군에서 측정된 계면 전단결합강도는 Table 1과 같다. 대조군은 44.78±8.60 MPa, 1군은 48.70±7.28 MPa, 2군은 34.60±8.65 MPa, 3군은 59.00±8.96 MPa, 4군은 3.29±1.54 MPa, 5군은 5.46±1.07 MPa, 6군은 9.30±2.08 MPa 이었다. 대조군과 1군 간의 전단결합강도는 통계학적으로 유의한 차이가 없었다(p>0.05). 2군은 대조군 및 1군과 통계학적으로 유의한 차이가 있었다(p<0.05). 3군은 다른 모든 군들과 유의한 차이가 있었다(p<0.05). 4, 5, 6군 간에는 서로 유의한 차이가 없었으나(p>0.05), 이 군들은 다른 군들과는 모두 유의차가 있었다(p<0.05).

각 군의 계면의 파절양상은 Table 2와 같았다. 대조군에서는 응집성 파절이 80%, 혼합성 파절이 20%였으며 1군에서는 응집성 파절이 70%, 혼합성 파절이 30%였다. 2군에서는 응집성 파절이 20%, 혼합성 파절이 10%, 접착성 파절이 70%였다. 3군에서는 응집성 파절이 80%, 혼합성 파절이 20%였다. 4군과 5군, 6군은 모두 접착성 파절이 100%였다.

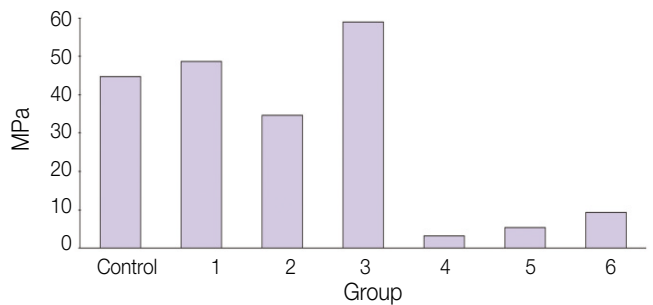


Fig. 1. Interfacial shear bond strength between two composite resin layers according to the interfacial treatments.

2. 전환률 측정

FTIR 측정 결과는 Table 3과 같다. 대조군에서는 4.20%, 1군에서는 10.12%, 2군에서는 50.55%, 3군에서는 7.52% 였다.

대조군과 1군, 3군 간에는 전환률의 통계학적인 유의차가 없었다($p>0.05$). 2군은 대조군, 1군 및 3군과 통계학적인 유의차가 있었다($p<0.05$).

Fig. 4-7은 각 군의 1638 cm^{-1} 과 1609 cm^{-1} 에서의 흡수도

Table 3. Degree of conversion

| | Control | Group 1 | Group 2 | Group 3 |
|---------------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Degree of conversion (%) | 4.2 | 10.12 | 50.55 | 7.52 |
| Statistic significance * ($p<0.05$) | | | | |

그래프이다. Fig. 8은 전체 파장에서 그래프이며 사각형로 표시된 부분은 1638 cm^{-1} 과 1609 cm^{-1} 영역에서의 피크이다.

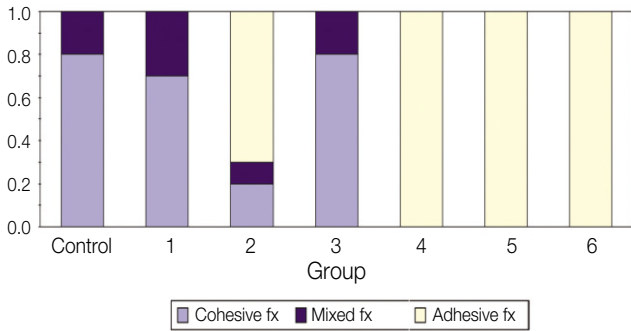


Fig. 2. Distribution of the interfacial fracture modes according to the interfacial treatments. Cohesive: fracture within the polymerized composite. Adhesive: fracture between the polymerized and new composite. Mixed: Cohesive-adhesive fracture.

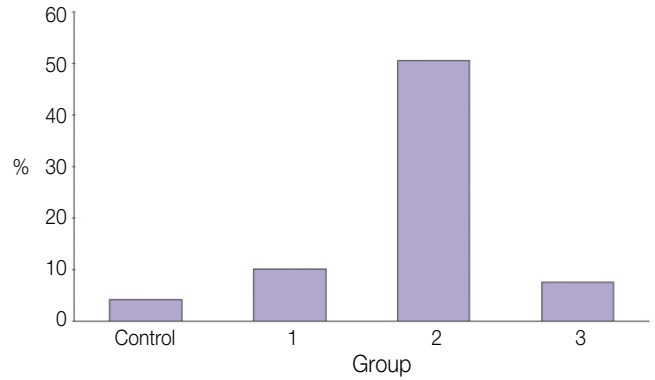


Fig. 3. Degree of conversion(%) of composite resins varied with surface treatments.

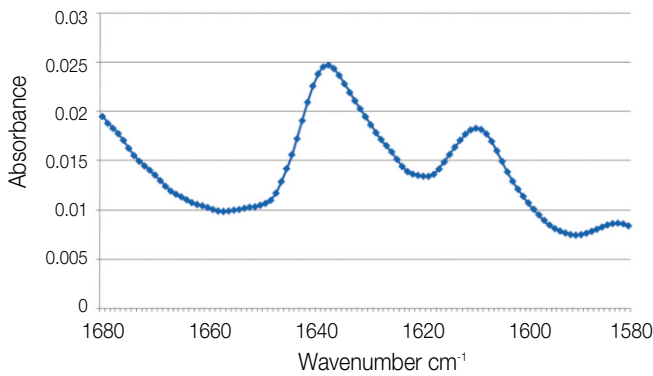


Fig. 4. Spectrum of control.

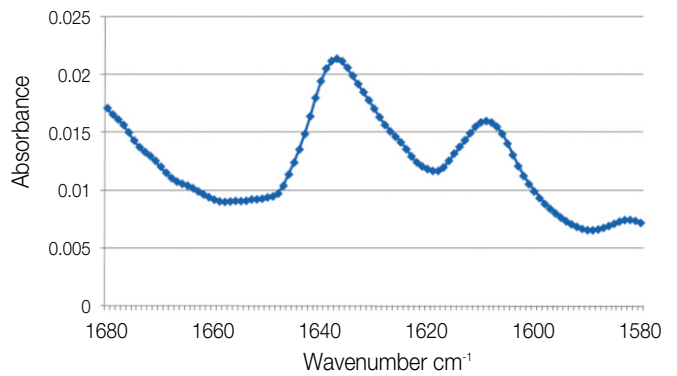


Fig. 5. Spectrum of group 1.

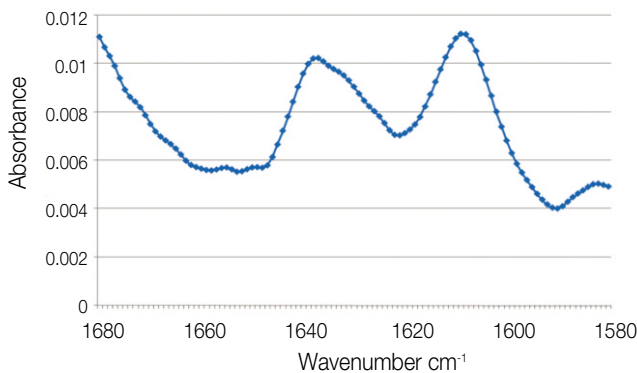


Fig. 6. Spectrum of group 2.

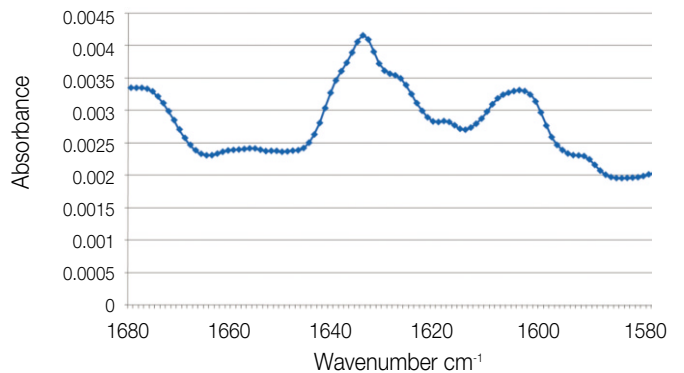


Fig. 7. Spectrum of group 3.

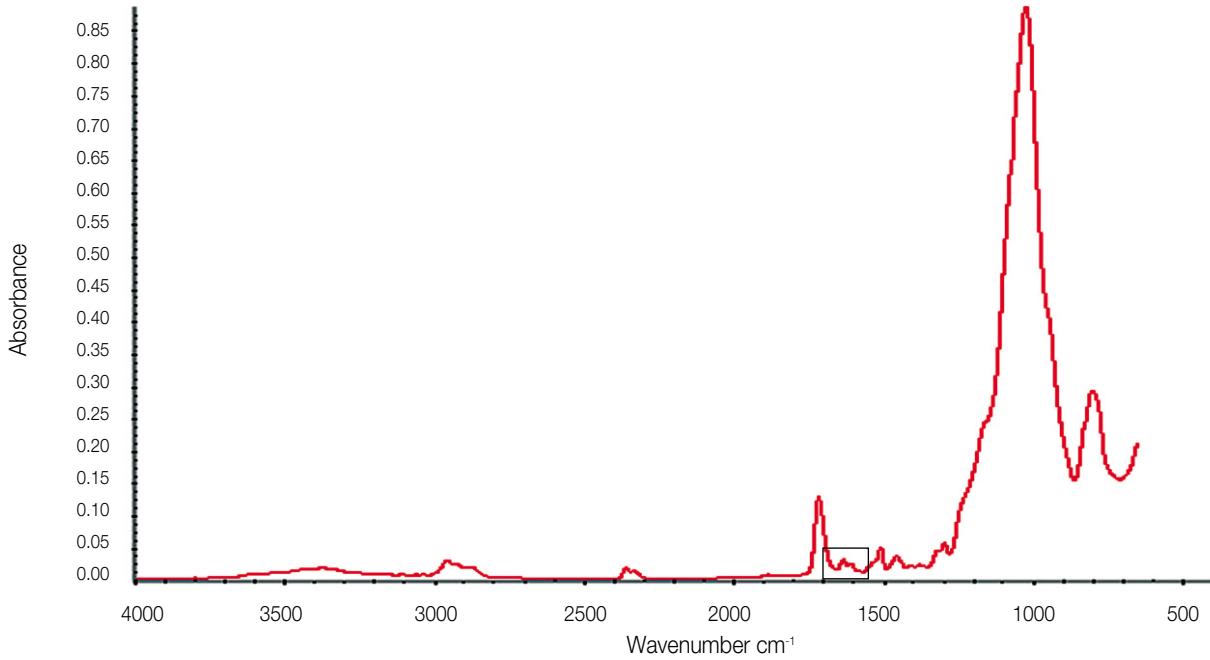


Fig.8. FTIR spectra of composite resin in the region of the absorption at 4000cm⁻¹ - 380cm⁻¹. The box line is the aromatic and aliphatic peak.

IV. 총괄 및 고찰

복합레진의 적층시 층간의 계면결합은 레진표면의 상태(거칠기), 재료의 반응성, OIL의 존재유무, 매개되는 재료, 적층되는 재료 등 다양한 요인에 의해 영향을 받는 것으로 알려져 있다²³⁻²⁵. 중합된 레진기질 위에 새로운 모노머가 적용되어 적층이 되는 기전은, 하층의 잔여 탄소이중결합과 상층에 적용된 모노머의 탄소이중결합 사이에 일차적으로 공유결합이 형성되고, 침투(interpenetrating) 네트워크와 이차결합이 일어나 기계적인 연결(interlocking)에 의해 계면의 결합이 가능하게 된다¹⁷.

레진이 중합되면서 대기 중의 산소와 접촉하는 표층에서는 산소가 라디칼과 반응하여 이중결합과의 반응성이 낮은 과산화기를 형성하게 되어 OIL층이 생성된다. 또한 산소는 광개시제의 흥분을 억제(quench)시키며, 이로 인해 중합이 방해된다⁷. 이와 같은 산소와의 반응은 산소농도가 약 10⁻²M인 대기와 인접한 영역에서 우세하게 발생하는 것으로 알려져 있다. 또한 OIL이 형성되는 동안 모노머의 화학적 조성, 필러의 종류와 크기, 라디칼 농도, 산소의 소비 비율 및 온도 등과 같은 다양한 요인들에 의해 OIL층의 정도는 달라진다⁷.

1. 전단결합강도

본 연구에서 전단결합강도를 측정된 결과, 대기 중에서 중합하여 OIL이 존재하는 대조군은 44.78 MPa, 스트립으로 덮고 중합해 OIL을 억제한 1군은 48.7 MPa로 통계학적으로 유의한 차이는 없었다(p>0.05)(Fig. 1). 따라서 OIL이 복합레진의

적층계면에서의 결합강도에 필수적이지 않다고 볼 수 있으며 이는 다른 연구^{1,2)}에서도 유사한 결과를 보고한 바 있다. OIL은 거의 대부분 미반응 모노머이고 그 하방에도 잔류하는 미반응 모노머가 있으므로, 1군은 대조군에 비해 미반응 모노머 양이 감소하더라도 상당량 남아있어 대조군과 1군 간에 결합강도에서 유의한 차이가 나지 않은 것으로 보인다.

스트립으로 덮고 중합한 후 아세톤으로 닦아낸 2군은 34.6 MPa로 대조군과 1군에 비해 낮은 결합강도를 보였는데, 다른 실험에서 커버글라스로 덮고 중합한 후 아세톤으로 닦아낸 경우에서도 유사한 결과를 나타내었다²⁴. 이는 2군은 OIL 형성이 억제된 레진 표면을 다시 아세톤으로 닦아내어 더 많은 양의 미반응 모노머가 사라졌기 때문에 대조군이나 1군과 통계학적으로 유의하게 낮은 결합강도가 나온 것으로 보인다. 따라서 OIL 내에 있는 미반응 모노머는 복합레진의 계면결합에 필수적이지는 않으나, 계면결합에 필요한 임계량이 사라지면 결합강도를 저하시키는 것으로 볼 수 있다.

이러한 결합강도에 영향을 미치는 미반응 모노머의 양을 정량적으로 분석하는 것은 임상적으로 유용할 것이다. Dall'Oca 등⁵⁾은 OIL이 복합레진 본딩에서 초기에는 필수적이지 않으나 14일 이상 지났을 때는 필요하다고 보고하였다. 이는 시간경과에 따라 미반응 모노머가 감소하므로, 결합에 필요한 양만큼 미반응 모노머가 남아 있는 14일까지는 OIL 존재유무가 결합강도에 영향을 미치지 않으나, 그 이상이 시간이 경과했을때는 미반응 모노머의 고갈이 적은 대조군(OIL이 존재)이 결합에 유리하다고 해석할 수 있다.

반면 Eliades와 Caputo¹⁷⁾는 적층계면을 아세톤으로만 닦아

넨 군이 OIL이 존재하는 군보다 계면결합강도가 현저히 증가한다고 하였다. 이는 아세톤이 OIL을 제거하고 적층계면의 하층에 필러노출로 적절한 젖음성을 주어²⁶⁾ 새로운 모노머와의 이차결합과 기계적인 연결(interlocking)을 향상시키고, 적층계면의 탄소이중결합 사이에서 일차 공유결합을 증가시킬 수 있기 때문이라고 하였다. 그러나 본 연구에서는 레진 표면을 스트립으로 덮고 중합하여 OIL 형성이 억제된 상태에서 아세톤으로 닦아내었기 때문에 더 많은 양의 미반응 모노머가 제거되었고 표면이 매끈하므로 유지력이 감소되어 결합강도가 저하된 것으로 여겨진다²⁷⁾. 따라서 실험적인 방법을 비교했을 때, 아세톤으로만 닦아내거나 스트립으로 OIL을 억제한 경우에서 미반응 모노머의 양은 계면결합에 충분하지만, 본 실험에서처럼 스트립으로 덮어 OIL 형성을 억제하면서 동시에 아세톤으로 레진표면을 닦아내어 더욱 감소된 미반응 모노머 양은 결합강도에 불충분하다고 볼 수 있다. 이후 복합레진 계면결합에서 필요한 미반응 모노머의 정량 분석에 대한 심도 있는 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

제 3군은 테세라의 라이트컵에서 약 4기압 하에 1분간 기포를 제거하고 1분간 300 mW/cm² 강도로 광중합 후 Optilux 501(660 mW/cm²)로 20초간 추가중합 시켰는데 전단 결합강도가 59 MPa로 실험군 중 가장 높았다. 대조군과 3군은 통계학적으로 유의한 결합강도의 차이를 보이는데, 이는 두 군 모두 레진표면에 OIL층이 있어 미반응 모노머가 존재하는 것은 동일하나 3군에서는 복합레진 내부의 기포를 제거하여 마모 및 표면의 물성이 향상되어 강도를 높여준 것으로 보인다. 또한 라이트컵에서도 온도가 올라가므로 라디칼의 움직임과 중합속도가 빨라져 결과적으로 모노머의 cross-linking 밀도가 향상되었을 것으로 여겨진다²⁸⁾.

제 4군은 테세라의 히컵에 넣고 산소제거제(oxygen scavenger)를 넣어 산소층을 제거하고 약 4기압, 132℃ 상태에서 약 25분간 열중합하였는데 전단결합강도가 3.29 MPa로 가장 낮았다. 이는 OIL이 없어 미반응 모노머가 감소되기 때문인데 30일간 시효처리시킨 5군보다도 결합강도가 낮았다. Gautier 등⁶⁾도 실험을 통해 110℃ 이상의 중합온도에서는 표면의 OIL이 제거된다고 보고한 바 있다. 테세라는 레진인레이를 제작할 때 쓰는 장비로 라이트컵에서 약 4기압 하에 300 mW/cm²로 1분간 광중합을 한 후, 히컵에서 4기압, 132℃ 상태에서 산소제거제를 넣어 물에서 약 25분간 열중합하여 복합레진 내부의 기포를 완전히 제거하게 된다.

제 5군은 1군에서와 동일한 하층을 만든 후 37℃ 증류수에서 30일간 보관하여 시효처리시키고 건조시킨 후 상층을 동일하게 적층하였고, 6군은 5군과 동일한 조건이나 하층에 본딩제를 도포하였다. 5군은 전단결합강도가 5.46 MPa였으며 6군은 9.30 MPa으로 5군보다 두 배 정도 높은 결합강도를 보여, 본딩제를 도포하면서 어느 정도 수복강도를 회복한 것으로 보인다¹⁸⁾. 이는 본딩제는 점도가 아주 낮은 레진이므로 레진의 하층으로 침투가 용이하여²⁹⁾ 네트워크를 만들어 기계적인 결합을 증가시키고, 그 접착레진의 표면에 다시 OIL이 생겨 미반응 모노

머를 형성하기³⁰⁾ 때문으로 추측된다. 그러나 4군이나 5군, 6군은 서로 통계학적으로 유의한 결합강도의 차이를 보이지는 않았다(p>0.05).

OIL을 제거하는 방법으로는 레진 표면을 아세톤으로 닦아내거나 연마^{1,17,24)}, 질소나 아르곤 하에서 중합^{2,12)}, 스트립이나 커버글라스로 덮고 중합^{1,9,11,19,31,32)}, 글리세린으로 중합¹⁾, 물로 헹구기, 고온에서 중합⁶⁾ 등이 있다. 본 실험에서는 Mylar 스트립을 사용하였는데, 표면의 매끈한 정도를 동일하게 유지하여 실험의 오차를 줄이기 위해 2군과 4군, 5군, 6군에서는 1군과 같이 스트립으로 표면을 덮고 글라스로 압력을 가한 후 중합하였다.

복합레진의 결합강도를 알아보기 위한 미세인장 강도실험은 신뢰할만한 것으로 여겨지나, 시편의 구조적인 결함이 계면 강도측정에 영향을 미칠 가능성이 있어 작은 결함면적으로 한정된다. 따라서 미세인장강도는 임상적인 조건을 재현하는데 한계가 있다고 판단되어 본 실험에서는 전단결합강도 실험으로 측정하였다⁵⁾.

2. 파절양상

이 연구에서는 파절양상 관찰을 용이하게 하기 위해 하층은 shade A3, 상층은 shade A1을 사용하여 충전하였다. 대조군과 1군, 3군에서는 주로 응집성 파절이 일어났으나 2군에서는 주로 접착성 파절이 일어났다(Fig. 2). 이는 대조군이나 1군, 3군의 결합강도가 2군보다 높게 나온 결과와 같은 맥락으로 이해할 수 있는데, 응집성 복합레진파절이 일어나는 것은 하층의 기질과 상층의 모노머의 잔여 C=C 이중결합 사이에 일차적인 공유결합을 확고히 하기 때문인 것으로 여겨진다¹⁸⁾. 4군과 5군, 6군은 모두 접착성 파절이 일어났고 결합강도도 모두 10 MPa 이하로 낮게 나와 임상적으로 적층이 제대로 안되었다고 볼 수 있다.

3. 전환률

대부분의 치과용 레진에서 모노머는 말단의 디메타아크릴레이트 내에 2개의 기능기를 가지고 있으며 이들이 반응에 참여하는 정도는 모노머의 반응성 및 유동성에 의해 결정된다. 이러한 반응의 차이를 전환률이라 하는데³³⁾, 이는 필러의 조성³⁴⁾, 레진의 색조^{35,36)}, 모노머의 화학적 구조³³⁾, 광개시제의 농도³⁷⁾, 중합촉진제와 억제제³⁸⁾, 광조사³⁹⁾ 등에 영향을 받는다.

이러한 전환률을 측정하는 방법 중 하나인 FTIR은 분자의 진동수와 일치하는 적외선만을 선택적으로 흡수한다는 원리를 이용한 분석방법이다. 공유결합의 각각의 신장진동은 스펙트럼의 특정 진동수에만 적외선을 흡수하는데¹⁹⁾ 대부분의 복합레진에 사용되는 모노머는 적외선 영역에서 흡수띠를 나타내므로 잔류 모노머의 측정에 이용할 수 있다. 일반적으로 광중합 레진의 전환률은 55-80%로 알려져 있으며 OIL에서의 전환률은 35%이므로 대략 65% 정도의 미반응 모노머를 함유한다고 볼 수 있다⁴⁰⁾.

흡수피크의 측정에는 표준기선법(standard baseline technique)을 이용하였다¹⁹⁾. 각 흡수 범위에서 흡수값을 정하는 방법으로는 흡수대의 피크를 측정하는 방법과 흡수대의 면적을 구하는 방법이 있는데⁴¹⁾ Pianelli 등⁴²⁾은 피크를 구하는 방법이 면적을 구하는 방법보다 탄소이중결합의 농도와 적외선 흡수도를 반영한다고 하였으며 본 연구에서도 이를 근거로 하여 각 시편의 전환률을 구하였다.

본 연구에서는 미반응 모노머의 양을 측정하기 위해 FTIR의 ATR 모드로 측정하였는데 이는 크리스탈과 외부환경의 굴절률 차이가 크면 투과가 아닌 반사가 일어나는 원리를 이용한 장치이다. FTIR은 탄소이중결합을 측정하는 것이지만 레진의 최표면층을 반사시켜 측정값을 얻으므로 최표면에 있는 OIL의 미반응 모노머 양과 비례한다는 전제하에 실험하였다.

FTIR로 전환률을 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. OIL이 존재하여 미반응 모노머가 많은 대조군은 전환률이 4.20%로 가장 낮게 나왔으며, 스트립으로 덮고 중합해서 OIL이 억제된 1군은 10.12%가 나왔는데 이는 미반응 모노머가 대조군보다 적어 탄소이중결합의 전환이 많아졌기 때문이다. 두 군 간에 통계학적으로 유의한 차이는 없었다($p>0.05$).

이에 비해 제 2군은 50.55%로 가장 높게 나타났으며 대조군이나 1군, 3군과도 통계학적으로 전환률에서 유의한 차이가 있었다($p<0.05$). 이는 스트립으로 덮고 중합해 OIL의 형성이 억제되어 미반응 모노머가 적고 아세톤으로 닦아내었기 때문에 최표면층에 있는 미반응 모노머가 일부 닦여나가 그 하부에 좀 더 중합된 층이 노출되기 때문인 것으로 보인다⁴³⁾. 2군은 1군보다 통계학적으로 유의하게 낮은 결합강도를 보였는데, 표면에 OIL이 없는 것은 동일하나 2군은 반응에 참여할 수 있는 미반응 모노머가 적어 계면에서의 결합이 1군보다 약하기 때문인 것으로 여겨진다.

이와는 대조적으로 테세라의 라이트컵에서 중합한 3군은 7.52%였는데 가압하에서 중합하였으므로 반응효율이 커져서 표면의 조건이 같은 대조군(OIL 존재)보다 전환률이 높게 나온 것으로 보인다. 그러나 결합강도에 있어서는 전환률이 큰 3군이 대조군보다 높았는데 이는 결합강도에 영향을 미치는 요인이 단지 전환률만은 아니며 가압 하에 중합하여 레진의 기포가 제거되고 물성이 좋아져서 결합강도가 높았다고 판단된다. 그러나 3군은 대조군이나 1군과 전환률에서 통계학적으로 유의한 차이는 없었다($p>0.05$). 실험 4군과 5, 6군은 강도실험을 통해 임상적 의미가 없다고 판단되어 FTIR 성분분석에서 제외하였다.

복합레진은 중합시켰을때 교차결합된 중합체의 망상구조가 급격히 형성되어서 반응성이 있는 부위의 이동이 제한되므로 상당한 양의 미반응 모노머가 잔존하게 된다^{44,45)}. 이러한 잔류 미반응 모노머가 존재하므로 광중합 복합레진의 적층충전이나 수리(repair)를 통한 표면의 재구성이 가능한 것으로 보인다. 그러나 자유라디칼은 시간이 경과함에 따라 천천히 분해되는 반감기를 가지고 있으므로, 적층계면의 잠재적인 결합능력은 광중합 후 시간경과에 따라 감소되는데⁵⁾, 메타아크릴레이트 레진에서 자유라디칼의 반감기는 37℃에서 53시간이라고 보고된

바 있다⁴²⁾. 따라서 시간이 경과하여 레진의 전환률이 더 커지면 반응할 수 있는 이중결합이 적어지므로, 미반응된 자유라디칼과 공유결합에 의존하는 복합레진의 적층과정이나 수리 과정에는 불리하다고 볼 수 있다⁵⁾.

본 연구 결과로 미루어 보아 OIL은 복합레진 적층시에 계면의 결합에 필수적인 요소는 아니며 미반응 모노머가 결합강도에 영향을 주는 것으로 보인다. 향후 복합레진 적층시 계면 결합강도에 영향을 미칠 수 있는 미반응 모노머의 정량적인 분석을 통한 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 또한, 이와 관련하여 소아치과 영역에서는 셀룰로이드 크라운이나 스트립으로 레진수복을 마치고 스트립을 벗긴 후 즉시 수리를 해야 하는 경우, 표면층에 OIL은 없지만 미반응 모노머는 존재하므로 수리된 계면의 결합강도에는 지장이 없을 것으로 사료된다. 또한 미반응 모노머는 적층 계면결합에는 유리하지만 최종 수복된 레진표면에서는 구강내로 용출되어 생체친화적인 면에서는 불리하므로⁴⁶⁾ 이를 개선하는 방법에 대한 연구가 필요하다.

V. 결 론

복합레진의 적층시 적층계면에서 산소억제층의 영향을 연구하기 위해, 직경 약 6 mm, 깊이 약 1 mm 와동을 형성한 아크릴릭 몰드(하층)에 Filtek™ Z-250의 shade A3를 충전한 후 표면의 조건을 달리하여 중합하였으며 상층은 shade A1으로 충전하고 중합하였다. 대조군(OIL 존재), 1군(OIL 형성억제), 2군(OIL 형성억제+레진표면의 미반응 모노머 제거), 3군(가압하에 중합), 4군(열중합), 5군(시효처리), 6군(시효처리+분당제 도포)로 하층의 계면조건을 다르게 하였다. 전단결합강도와 파절양상, 전환률을 분석하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 복합레진 계면의 전단결합강도 측정결과 OIL이 존재하는 대조군과 Mylar 스트립으로 OIL 형성을 억제한 1군 사이에 통계학적으로 유의한 차이가 없었다($p>0.05$).
2. 아세톤으로 표면을 닦아낸 2군은 대조군과 1군에 비해 낮은 결합강도를 보였다($p<0.05$).
3. 고압에서 중합한 3군은 가장 높은 결합강도를 보인 반면, 테세라의 힘컵에서 열중합한 4군은 가장 낮은 결합강도를 보였다.
4. 시효처리를 한 후 분당제를 도포한 6군은 5군보다 두 배 정도 높은 결합강도를 보였다.
5. 대조군과 1군 및 3군에서는 주로 응집성 복합레진파절이 일어난 반면 2군, 4군, 5군과 6군에서는 주로 접착성 계면파절이 일어났다.
6. FTIR로 전환률을 측정한 결과 2군에서는 50.55%로 가장 높았고 대조군에서는 가장 낮았다($p<0.05$).

복합레진 적층계면에서 전단결합강도와 전환률의 결과로 보아, OIL은 복합레진 적층시에 계면의 결합에 필수적인 요인은 아니며, 표층의 미반응 모노머가 결합강도에 영향을 미치는 것으로 보인다. 향후 복합레진 적층시 계면 결합강도에 영향을 미칠 수 있는 미반응 모노머의 정량적인 분석을 통한 추가적인 연

구가 필요할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 김선영, 조병훈, 백승호 등 : Layering시 복합레진 층간의 계면 결합에서 oxygen inhibition layer가 필수적인가? 대한치과보존학회지, 33:405-412, 2008.
2. Suh BI : Oxygen-inhibited layer in adhesion dentistry. J Esthet Restor Dent, 16:316-323, 2004.
3. Mount GI, Hume WR : 치질의 보존과 치아수복. 나래출판사, chapter 9:95-96, 2000.
4. Andrzejewska E, Lindén LÅ, Rabek JF : The role of oxygen camphorquinone-initiated photopolymerization. Macromol Chem Phys, 199:441-449, 1998.
5. Dall'Oca S, Papacchini F, Goracci C, et al. : Effect of oxygen inhibition on composite repair strength over time. J Biomed Mater Res, 81B:493-498, 2007.
6. Gauthier MA, Stangel I, Ellis TH, et al. : Oxygen inhibition in dental resins. J Dent Res, 84:725-729, 2005.
7. Andrzejewska E. : Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. Prog Polym Sci, 26:605-665, 2001.
8. Xia WZ, Cook WD : Exotherm control in the thermal polymerization of nona-ethylene glycol dimethacrylate (NEGDM) using a dual radical initiator system. Polymer, 44:79-88, 2003.
9. Ruyter IE : Unpolymerized surface layers on sealants. Acta Odontol Scan, 39:27-32, 1981.
10. Finger WJ, Lee KS, Podszun W : Monomers with low oxygen inhibition as enamel/dentin adhesives. Dent Mater, 12:256-261, 1996.
11. Lee TY, Guymon CA, Sonny Jönsson E, et al. : The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization. Polymer, 45:6155-6162, 2004.
12. Shawkat ES, Shortall AC, Addison O, Palin WM : Oxygen inhibition and incremental layer bond strengths of resin composites. Dent Mater, 25:1338-1346, 2009.
13. Nunes TG, Ceballos L, Osorio R, et al. : Spatially resolved photopolymerization kinetics and oxygen inhibition in dental adhesives. Biomaterials, 26:1809-1817, 2005.
14. Manabe A, Kanehira M, Finger WJ. et al. : Effects of opacity and oxygen inhibition of coating resin composites on bond strength to enamel. Dental Materials, 28:552-557, 2009.
15. Truffier-Boutry D, Place E, Devaux J, et al. : Interfacial layer characterization in dental composite. J Oral Rehabil, 30:74-77, 2003.
16. Rueggeberg FA, Margeson DH : The effect of oxygen inhibition on an unfilled/filled composite system. J Dent Res, 69:1652-1658, 1990.
17. Eliades GC, Caputo AA : The strength of layering technique in visible light-cured composites. J Prosthet Dent, 61:31-38, 1989.
18. Kupiec KA, Barkmeier WW: Laboratory evaluation of surface treatments for composite repair. Oper Dent, 21:59-62, 1996.
19. 김경현, 권오승, 김현기 등 : 수중 광중합 복합레진의 중합 깊이와 광조사 시간에 따른 중합률에 관한 연구. 대한치과보존학회지, 22:35-60, 1997.
20. 김상배, 박호원 : 광원에 따른 조사거리의 증가가 복합레진의 중합도에 미치는 영향. 대한소아치과학회지, 31:273-279, 2004.
21. Bala O, Olmez A, Kalayci S : Effect of LED and halogen light curing on polymerization of resin-based composites. J Oral Rehabil, 32:134-140, 2005.
22. Stansbury JW, Dickens SH : Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. Dent Mater, 17:71-79, 2001.
23. Velazquez E, Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK, et al. : Effect of primer solvent and curing mode on dentin shear bond strength and interface morphology. Quint Int, 34:548-555, 2003.
24. Li J : Effects of surface properties on bond strength between layers of newly cured dental composites. J Oral Rehabil, 24:358-360, 1997.
25. Tezvergil-Mutluay A, Lassila LVJ, Vallittu PK. : Incremental layers bonding of silorane composite: the initial bonding properties. Journal of Dentistry, 36:560-563, 2008.
26. Puckett AD, Holder R, O'Hara JW : Strength of posterior composite repairs using different composite/bonding agent combinations. Oper Dent, 16:136-40, 1991.
27. Vankerckhoven H, Lambrechts P, Van Beylon M, et al. : Unreacted methacrylate groups on the surfaces of composite resins. J Dent Res, 61:791-795, 1982.
28. Dall'Oca S, Papacchini F, Radovic I, et al. : Repair potential of a laboratory-processed nano-hybrid resin composite. J Oral Sci, 50:403-421, 2008.
29. Kao EC, Pryor HG, Johnston WM : Strength of composites repaired by laminating with dissimilar composites. J Prosthet Dent, 60:328-33, 1988.

30. Lucena-Martín C, González-López S, Navajas-Rodríguez de Mondelo JM : The effect of various surface treatments and bonding agents on the repaired strength of heat-treated composites. *J Prosthet Dent*, 86:481-488, 2001.
31. Lewis G, Johnson W, Martin W, et al. : Shear bond strength of immediately repaired light-cured composite resin restorations. *Oper Dent*, 23:121-127, 1998.
32. Fawzy AS, El-Askary FS, Amer MA : Effect of surface treatments on the tensile bond strength of repaired water-aged anterior restorative micro-fine hybrid resin composite. *J Dent*, 36:969-976, 2008.
33. Ferracane JL, Greener EH : The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomedical Mater Res*, 20:121-131, 1986.
34. Chung KH, Greener EH : Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *J Oral Rehabil*, 17:487-494, 1990.
35. 이연신, 최경규, 박상진 : 기질레진의 조성에 따른 복합레진의 물리적 성질에 관한 연구. *대한치과보존학회지*, 27:77-86, 2002.
36. 최경호, 이주현, 박호원 : 광중합 복합레진의 색상과 깊이 에 따른 중합도의 비교. *대한소아치과학회지*, 31:280-289, 2004.
37. Venhoven BAM, Gee AJ, Davidson CL : Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization. *Biomater*, 17:2313-2318, 1996.
38. Li J, Fok ASL, Satterthwaite J, et al. : Measurement of the full-field polymerization shrinkage and depth of cure of dental composites using digital image correlation. *Dent Mater*, 1411:1-7, 2008.
39. Stansbury H, Bowman C : Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res*, 84:822-826, 2005.
40. Komurcuoglu E, Olmez S, Vural N : Evaluation of residual monomer elimination methods in three different fissure sealants in vitro. *J Oral Rehabil*, 32:116-121, 2005.
41. Ferracane JL, Greener EH : FTIR analysis of degree of polymerization in unfilled resins methods comparison. *J Dent Res*, 63:1093-1095, 1984.
42. Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, et al. : The micro-Raman spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light-activated composite resins. *J Biomed Mater Res*, 48:675-681, 1999.
43. Dewald JP, Ferracane JL : A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light-activated composites. *J Dent Res*, 66:727-730, 1987.
44. 박종진, 박정원, 박성호 등 : 광조사 방식이 복합레진의 중합과 누출에 미치는 영향. *대한치과보존학회지*, 27:158-174, 2002.
45. Cook WD : Spectral distributions of dental photopolymerization sources. *J Dent Res*, 61:1436-1438, 1982.
46. Sideridou ID, Achilias DS : Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. *J Biomed Mater Res*, 74:617-626, 2005.

Abstract

**THE EFFECT OF OXYGEN INHIBITION ON INTERFACIAL BONDING
BETWEEN COMPOSITE RESIN LAYERS**

Su-Mi Choi, Jae-Hong Park, Sung-Chul Choi, Kwang-Chul Kim, Young-Chul Choi

Department of Pediatric Dentistry, School of Dentistry, Kyung-Hee University

The purpose of this study was to assess the effect on oxygen inhibition layer(OIL) for the interfacial bonding between resin composite layers, including shear bond strength, fracture modes and degree of conversion. The first layer of specimen was filled with Z-250(shade A3) and was cured for 40s. The second layer of specimen was filled with same composite(shade A1) and was cured for 40s.

The first layer of specimens for each group were prepared by methods as followings.

Control(curing in atmospheric air), Group1(curing against Mylar strip), Group2(scrubbed with a acetone-soaked cotton), Group3(using Tescera light cup), Group4(using Tescera heat cup), Group5(stored in distilled water for 30days at 37℃), Group6 (using bonding agent).

The results were as follows:

1. There was no statistically significant different shear bond strength between control and group 1($p>0.05$).
2. Group 2 showed significantly lower shear bond strength than control and group 1($p<0.05$).
3. The observation of the fracture surface leads to the evidence that a major difference occurs in the case of control, group1 and group 3 samples which break mainly cohesively while the other groups break in majority adhesively.
4. The results of FTIR showed that the degree of conversion was the highest in group 2 and the lowest in control group($p<0.05$).

It can be concluded that an OIL is not necessary for bonding with composite resin. But if a reduced critical amount of the unreacted monomer is present, it was detrimental to bonding additional layers of composite. Further study, such as the quantitative analysis of the unreacted monomer are required.

Key words : Oxygen inhibition layer(OIL), Unreacted monomer, Composite, Degree of conversion, Interfacial bonding