

새로운 광증감제 사용에 따른 UDMA 복합수지의 특성

선 금 주

광주보건대학교 치기공과

The properties of UDMA dental composite resin with novel photosensitizers

Gum Ju Sun

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

[Abstract]

Purpose: The purpose of this study was to know the availability of two photosensitizers, PD, DA, as a photosensitizer instead of CQ in UDMA dental composite resin. We want to know photopolymerization effect of UDMA unfilled resin and surface hardness of composite resin containing PD and DA were compared with those of CQ, most widely used photosensitizer for dental composite resins.

Methods: The photopolymerization effect of UDMA studied by FT-IR spectroscopy increased with irradiation time and the amount of photosensitizer. Knoop hardness of experimental composite resins prepared by the addition of the photosensitizer content and irradiation time.

Results: The relative photopolymerization effect of UDMA increased in the order of PD > CQ > DA. The composite resin of UDMA containing DA or PD, which shows better Knoop hardness than that containing CQ.

Conclusion: PD and DA show as effective photosensitizers, suitable for UDMA dental composite resin compare with a higher efficiency than CQ.

○**Key words** : degree of conversion, diacetyl, Knoop hardness, phenylpropane dione, photosensitizer, UDMA

*본 연구는 2012년 광주보건대학 교내학술연구비 지원에 의해서 이루어진 논문임

| | | | | | | | |
|------|------------|---------------------------------|-----|---------------|--------|-----------------|-------------|
| 교신저자 | 성명 | 선 금 주 | 전화 | 010-7665-3852 | E-mail | gjsun@ghc.ac.kr | |
| | 주소 | 광주광역시 광산구 북문대로 419번길 73 광주보건대학교 | | | | | |
| 접수일 | 2013. 8. 2 | | 수정일 | 2013. 9. 2 | | 확정일 | 2013. 9. 13 |

I. 서 론

치과용 복합수지는 심미적이면서도 편리한 사용가능성 때문에 구치 직접 보철치료 중 사용빈도가 50% 이상 사용되는 등 치과 전 보철 영역에서 광범위하게 사용되고 있다(Sadowsky, 2006). 그러나 다른 심미보철 재료인 세라믹과 비교하여 기계적 성질이 낮고 중합효율이 높지 못한 단점을 가지고 있다. 이러한 두 가지 단점 중 중합효율이 떨어지는 특성으로 인하여 기계적 성질이 복합수지를 이용한 보철물 장착 후 시간이 경과될수록 더욱 떨어지게 된다(Cramer 등, 2011).

현재 사용되고 있는 치과용 복합수지의 중합방식에 따른 분류로는 화학중합과 광중합이 있는데 화학중합형은 전체 복합수지가 균질한 중합이 된다는 장점은 있으나, 작업시간이 제한적이고 광중합형 수지에 비해 상대적으로 기계적 물성이 좋지 못한 단점이 있어 현재는 주로 광중합형 복합수지가 임상에서 많은 비중을 차지하고 있다(Power 등, 2008). 그러나 광중합형 복합수지 역시 중합효율이 55~75%로 높지 못한 단점으로 인한 미중합 단량체에 의한 치수자극, 표면경도 및 전반적인 기계적 물성의 저하(Maffezzoli 등, 1994; Pearson 등, 1989), 색 안정성이 떨어지고 치아조직과의 접착력도 약해진다는 단점들이 보고되고 있다(Yoo 등, 2011). 따라서 광중합효율을 높이는 것이 복합수지 전반의 물리적 성질과 인체에 대한 안정성 및 심미성 등을 고려한 가장 좋은 방법으로 보인다.

광중합효율에 영향을 미치는 요인으로는 광중합기의 광도나 광중합을 개시시키는 광개시제의 종류 및 농도 등 많은 요인들이 있으므로 많은 선임 연구들이 진행되었다(Lovell LG 등 1999; Viljanen 등, 2005; Kolarik 등, 1991). 하지만 아직까지 획기적으로 광중합효율을 증가시킨 결과가 많지 않으므로 단일 광중합방식을 채택하지 않고 광중합 후 열중합을 행하거나(Park 등, 1996), 일부 복합수지 제조회사에서는 산소에 의한 미중합된 inhibition area로 인한 중합억제 반응을 없애기 위해 산소를 제거하는 방식을 사용하기도 하는 등 여러 가지 방법들이 사용되고 있다.

광중합효율을 높이기 위한 가장 효율적인 방법은 빛을

조사하였을 때 빛을 받아 중합반응을 개시시키는 효율적인 광중합시스템을 개발하는 것이므로 이에 관한 연구도 활발하게 진행되었다. 현재까지 가장 많이 사용되고 있는 광개시 시스템으로는 광개시제인 camphorquinone(CQ)과 *t*-amine 중 하나인 *N,N*-dimethylamino ethyl methacrylate(DAEM)를 함께 사용하는 것이다. 중합방식은 조사된 빛을 CQ가 받아 여기(excited)된 후 라디칼(radical)을 생성하고 이 라디칼을 아민개시제가 받아 단량체를 광중합에 이르게 한다. 따라서 CQ와 아민개시제에 의한 광중합효율이 매우 중요한데 지금까지 대부분의 연구가 새로운 아민 개시제의 개발에만 집중되어 있고(Musanje, 2007; Schroeder, 2008; Musanje, 2009) CQ를 대신할 새로운 광중합제 개발에 관한 연구가 거의 없는 실정이다.

따라서 본인은 선행 연구에서 CQ를 대신할 새로운 광중합시스템인 2,3-butanedione(diacetyl, DA) 및 2,3-phenylpropanedione(PD)을 개발하여 bisphenol A glycidyl methacrylate(bis-GMA)의 광중합효율에 관한 실험을 한 결과 새로운 광중합제인 PD를 사용한 레진의 광중합효율이 CQ를 사용한 레진의 광중합효율보다 높은 결과를 보여준 바 있다. 이러한 결과를 토대로 복합수지를 제조하여 표면경도 및 간접인장강도를 비교한 결과에서는 CQ를 광중합제로 사용한 경우보다 DA 및 PD를 광중합제로 사용한 복합수지의 기계적 성질이 우수한 결과를 얻었다.

한편, 치과용 복합수지용 단량체로 bis-GMA가 뛰어난 물성으로 인하여 많이 사용되고 있으나, 구조 중 수분을 흡수하는 친수성 기인 -OH 기를 포함하고 있어 장시간 구강 내에서 사용한 후에는 수분을 흡착함으로 인한 변색이나 물성의 저하 등의 단점을 가지고 있다. 따라서 중합 초기에는 bis-BMA와 비교하여 다소 물성이 떨어지나, 사용 중 수분 흡착으로 인한 단점이 없는 urethane dimethacrylate(UDMA)를 함께 단량체로서 혼합하여 사용하거나 bis-GMA 대신 단독으로 사용하기도 한다(Irini 등, 2005). 따라서 본 연구에서는 UDMA를 단량체에 새로운 광중합제인 DA 및 PD를 사용하여 광중합효율 및 기계적 성질을 CQ를 사용하였을 경우와 비교 관찰하였다.

II. 연구 방법

1. 연구 재료

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

가시광선 조사에 의한 분해율 측정을 위해서는 자외선/가시광선 흡수 분광기(model V-550, Jasco, Japan)를 사용하였으며, 가시광선 조사는 75 W tungsten-halogen 램프를 사용한 light guide의 직경이 7mm인 조사기(Curing Light XL3000, 3M, Germany)를 사용하였다. 광중합효율 측정을 위한 적외선 흡수 분광기(Shimadzu, 모델 8201PC, Japan)를 사용하였고 표면경도 측정을 위해서는 Zwick 회사의 모델 3212.001을 사용하였다.

2. 연구 방법

1) 광증감제의 특성

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

2) 광중합효율의 측정

광중합효율 측정을 위한 이중결합 감소율(RDB)을 측정하기 위하여 UDMA(1.0g)와 DAEM(2.0mg)에 3종의 광증감제인 CQ, PD, DA를 UDMA에 대해 1.5~6.0mol%로 각각 넣어 혼합한 후 2장의 KBr plate 사이에 코팅하고, 가시광선 조사기를 이용하여 0, 10, 20, 30, 60, 100, 150, 210초 동안 조사하며 조사시간 및 광증감제 양에 따른 자외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이때 UDMA 필름에 의한 1635cm⁻¹에서의 흡광도는 1.4~0.72의 범위 내로 조절하였으며, RDB는 Yoshida 등(1993)의 방법에 따라 3350cm⁻¹에서 나타나는 N-H 이중결합에 의한 흡수띠를 내부표준으로 사용하여 1635cm⁻¹에서 나타나는 지방족

이중결합 흡수띠의 감소율로부터 측정하였다.

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

여기에서 A1 : 조사 전의 1635cm⁻¹에서의 흡광도

A2 : 조사 후의 1635cm⁻¹에서의 흡광도

B1 : 조사 전의 3350cm⁻¹에서의 흡광도

B2 : 조사 후의 3350cm⁻¹에서의 흡광도를

나타낸다.

이상에서 나타난 이중결합 감소율(RDB)로부터 광중합율을 계산하였다.

$$\text{광중합율} (\%) = 100 - RDB$$

3) Knoop 표면경도 측정

UDMA (1.0g), 실란화된 실리카 (1.0g), 그리고 DAEM (2.0mg)을 넣고 3종류의 광증감제의 양을 UDMA에 대해 1.5~6.0mole%로 달리하며 첨가하여 복합수지를 제조하였다. 제조된 복합수지를 6 * 1.5mm의 bottom type 청동 몰드의 상하면에 투명한 폴리에틸렌 필름이 깔린 slide glass를 덮고 시편을 중합시킨다. 중합은 상, 하면에 각각 40초씩 시행하였으며 조사 시간과 개시제의 양을 증가시켜가며 복합수지를 제조하였다. 제조된 복합수지를 24시간 동안 실온의 암실에 보관한 후 복합수지의 양쪽 면을 100g 하중으로 Knoop hardness indenter를 이용하여 한 면에 3점씩 측정 한 후 100배 현미경을 이용하여 indentation된 압흔의 장축 양끝 길이를 측정하고 다음과 같은 식을 이용하여 프로그램 상에서 표면 경도값을 구한다. 각 경도값은 12개 값의 평균으로부터 구하였다.

$$\text{Knoop Hardness Number(KHN)} = 14.22 * P/R^2$$

where P : the load(kg)

R : the length of the indentation's major axis(mm)

III. 결 과

1. 광증감제의 성질

본 실험에 사용된 3종의 광증감제가 가시광선 영역에서 흡수를 보임으로서 가시광선 중합형 복합수지의 광증감제로서 사용 가능한지 여부를 알아보기 위하여 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 측정하였으며 그 결과는 <Fig.1>과 같다. CQ, PD, DA가 각각 468nm, 393nm, 419nm에서 흡수를 나타냄으로서 가시광선 광증감제로서의 사용 가능성을 보여주었다.

본 실험에 사용된 3종의 광증감제 및 아민개시제의 최대 흡광도 및 물리적 성질을 Table 1에 나타내었다. CQ는 진한 노란색 고체형 광증감제인 것에 비해 PD 및 DA는 노란색을 띠는 액체형 물질이었고, 아민 개시제로 사용된 DAEM은 무색 액체였으며 아민 특유의 냄새를 가지고 있는 물질이었다.

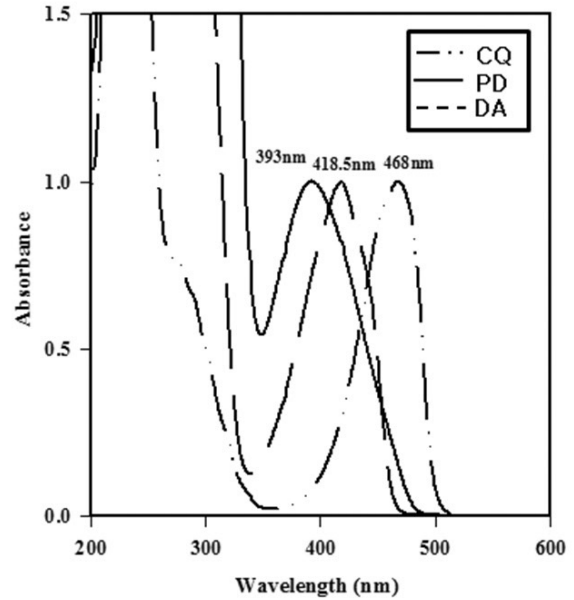


Fig. 1. UV-VIS absorption spectra of CQ, PD, and DA in ethyl alcohol

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

| simplified charactor | chemical structure | physical state (mp or bp) | λ_{max} | remark |
|----------------------|--|---------------------------|------------------|------------------|
| | | | in ethyl alcohol | |
| CQ | <chem>C[C@]12CC[C@@]1(C)C(=O)C2=O</chem> | solid (199°C) | 468nm | |
| DA | <chem>CC(=O)C(=O)C</chem> | liquid (88°C) | 419nm | photo-sensitizer |
| PD | <chem>CC(=O)C(=O)c1ccccc1</chem> | liquid (217°C) | 393nm | |
| DAEM | <chem>CC(=C)C(=O)OCCCN(C)C</chem> | liquid (187°C) | | amine-initiator |

2. 광중합효율

광중합효율을 측정하기에 앞서 실험에 사용된 UDMA 단량체에 광증감제와 아민 광개시제를 첨가한 후 가시광선을 조사하였을 때 중합되는지를 알아보기 위하여 조사 전과 120초 조사 후 적외선흡수 분광기(FT-IR)를 이용하

여 두 스펙트럼을 겹쳐서 살펴보았으며 그 결과는 <Fig. 2>와 같다. 그 결과 1635cm^{-1} 에서 지방족 이중결합에 의한 피크가 감소하여 UDMA가 가시광선 조사에 따라 중합됨을 알 수 있었다.

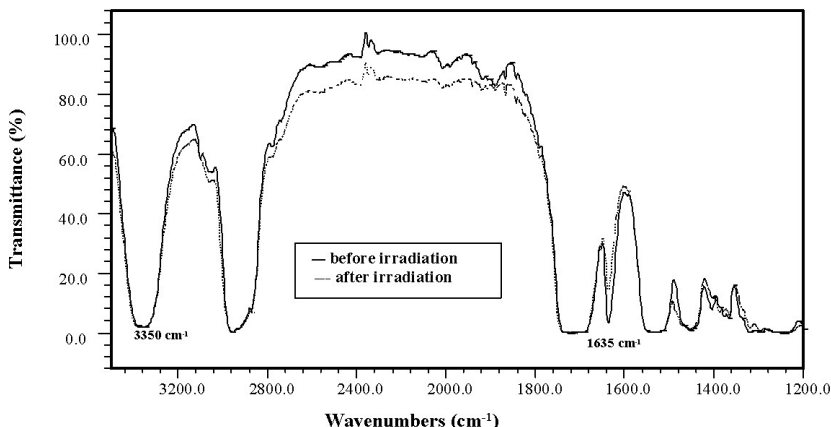


Fig. 2. FT-IR spectra of UDMA before and after irradiation for 120 sec. (KBr pellet)

UDMA가 가시광선을 조사함에 따라 중합되는 결과를 바탕으로 가장 적절한 조사시간 및 광증감제의 양을 알아보기 위하여 조사시간과 3종의 광증감제의 양을 증가시켜가며 광중합효율을 살펴보았으며 그 결과를 <Fig. 3과 4>에 나타내었다.

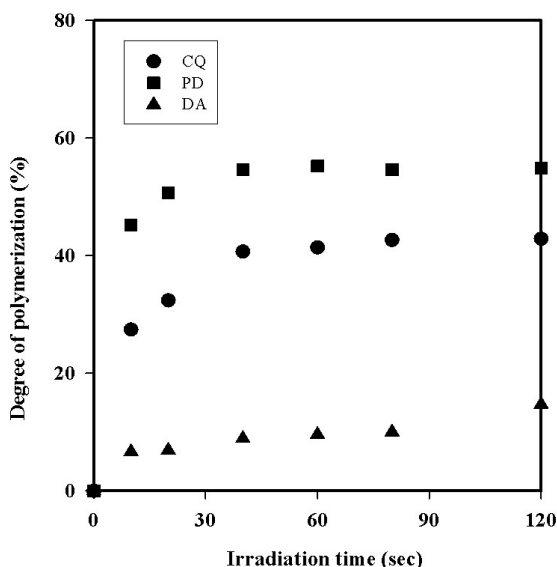


Fig. 3. The relationship between irradiation time and degree of polymerization of UDMA containing 3.0 mol% photosensitizers

<Fig. 3>에서 보이는 것처럼 광증감제의 종류와 상관없이 조사시간이 길어짐에 따라 점차 광중합효율이 증가되었으며, 3종의 광증감제 모두 40초까지는 광중합효율이

급격히 증가되는 양상을 보였다. 그러나 그 이상 조사시간이 증가되어도 광중합효율이 큰 폭으로 증가되지는 않았으며, 같은 시간 조사하였을 때 상대적인 광중합효율은 PD > CQ > DA의 순으로 나타났다. Fig 4에서는 광증감제의 양에 따른 상대적 광중합효율을 나타낸 것으로 광증감제를 1.5 mol% 까지 첨가하였을 때에는 증감제의 양에 비례하여 중합효율이 증가되었으나, 그 이상으로 증감제의 양을 늘렸을 경우에는 효율이 서서히 증가되었으며 PD와 CQ의 경우에는 4.5mole% 이상

에서는 오히려 광중합효율이 감소되는 결과를 보였다.

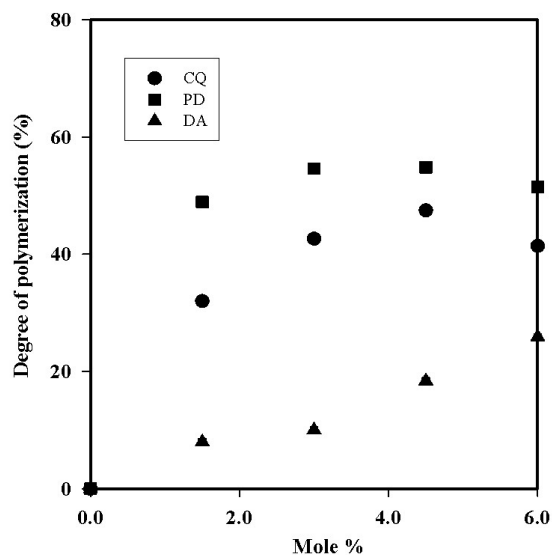


Fig. 4. The relationship between mole% of photosensitizers and degree of polymerization of UDMA with irradiation time for 80 sec

3. Knoop 표면경도

3종의 광증감제를 사용하여 UDMA 복합수지를 제조하고 개시제의 양과 조사시간을 늘려가며 표면경도를 측정하였으며 그 결과를 <Fig. 5와 6>에 나타냈다. <Fig. 5>는 조사시간을 늘려가며 중합시킨 UDMA 복합수지의 표면경도로서 조사시간에 따른 표면경도의 차이는 광증감제의 종류에 상관없이 크게 나타나지 않았으나 상대적인 표

면경도는 CQ < PD < DA의 순으로 나타났다. (Fig. 6)은 사용된 광증감제의 양을 늘려가며 복합수지를 제조한 후 표면경도를 측정한 결과로서 전반적으로 광증감제의 양이 증가할수록 표면경도가 증가하는 경향을 보였다. 특히 PD와 CQ의 경우는 광증감제의 양과 표면경도는 비례하여 증가하는 추세를 보인 반면, DA는 광증감제의 양과 표

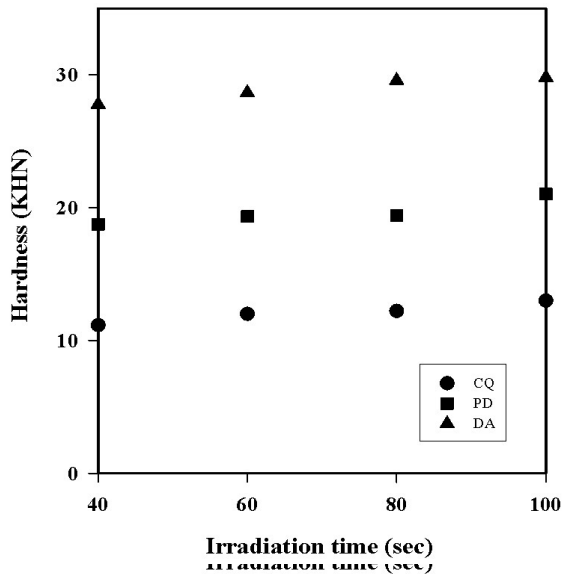


Fig. 5. The relationship between irradiation time and Knoop hardness number for dental resin composites containing 3.0mol% photosensitizers

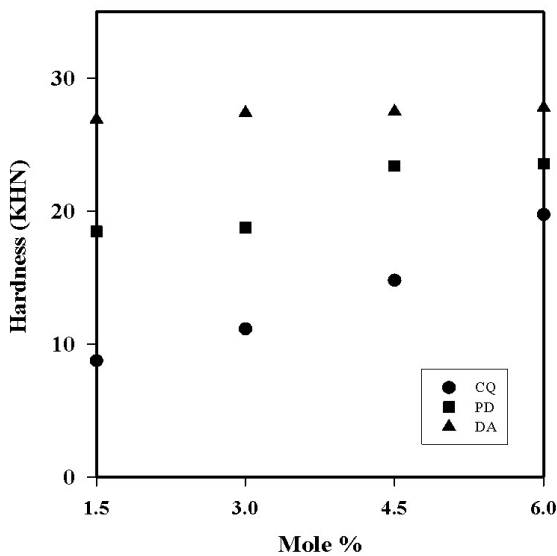


Fig. 6. The relationship between mole% of photosensitizers and Knoop hardness number for dental resin composites with irradiation time of 80 sec

면경도의 상관관계가 크게 나타나지 않았다. 상대적인 표면경도는 CQ < PD < DA의 순으로 나타났다.

IV. 고 찰

치과용 광증합형 복합수지는 70~90wt%의 무기질 충전제, 10~30%의 유기질 단량체 및 희석제, 광증합을 위한 광개시 시스템(광개시제)으로 구성되어 있다. 그 중 광개시 시스템은 0.2~1.0wt% 가량의 diketone 기를 가진 광증감제와 t-amine 기를 가진 아민 개시제가 함께 사용되고 있다(Lindén, 1993). 이 성분들 중 광증감제로는 CQ가 현재까지 유일하게 사용되고 있으나, 광증합효율이 그다지 높지 못할 뿐만 아니라 고체상의 물질이기 때문에 점성이 높은 단량체와 무기질 충전제를 혼합하는 과정에서 분산성 및 용해성이 떨어지는 단점이 있을 뿐만 아니라 진한 황색을 띄는 성질 때문에 열은 복합수지를 제조하는데 있어 목적량을 모두 넣기 힘든 어려움도 있다. 따라서 이러한 특성을 고려하여 액상이면서 색상이 CQ에 비해 옅은 새로운 광증감제로서 PD 및 DA를 사용하여 bis-GMA 단량체의 광증합효율 및 복합수지의 물성을 실험한 바 있다(Chae 등 1998; 2000). 그 결과 CQ와 비교하여 광증합효율 및 물성이 향상되는 결과를 보였으며, CQ를 제외한 두 종류의 광증감제 모두 액상의 물질이므로 충전제 및 단량체와의 혼합성이 용이한 것을 관찰할 수 있었다.

본 연구에서는 단량체로서 UDMA를 사용하였을 경우에도 이전의 실험결과와 같이 우수한 결과를 나타내는지 알아보고자 실험하였다. UDMA를 단량체로 사용하여 실험을 진행한 이유는 단량체 중 물성이 좋아 많이 사용되고 있으나 미반응 단량체로 남아 있을 경우 알리지 반응이 있을 수 있고, 구조 중 -OH기를 가지고 있어 구강 내에서 오래 사용되었을 경우 수분을 흡수함으로써 변색과 구취 및 물성이 저하되는 등 bis-GMA가 여러 가지 단점을 지니고 있기 때문에(Soderholm 등 1999) 이를 대체할 만한 다른 단량체로서 UDMA를 채택하여 실험하고자 하였기 때문이다. UDMA는 흰색의 점성 있는 단량체로서 그 자체만의 물성은 bis-GMA 보다는 떨어지나 입상에

서 자주 사용되고 있는 단량체 중 하나이므로 본 실험에 사용하였다.

본격적인 실험에 앞서 사용된 3종의 광증감제가 가시광선 영역에서 흡수가 있어야만 가시광선 중합형 광증감제로 사용할 수 있으므로, UV/VIS 흡수분광기를 사용하여 에탄올 용매 하에서 가시광선 영역에서의 흡수되는지 여부를 알아보았다. CQ가 468nm로 가장 장파장에서 흡수가 있었고, 다음으로 PD가 419nm, DA는 393nm에서 흡수를 보여서 3종의 광증감제 모두 가시광선 영역에서 흡수가 있었으므로 가시광선 광증감제로 사용할 가능성을 보여주었다.

3종의 광증감제의 광증합효율을 알아보는 실험으로 UDMA에 t-amine인 DAEM과 함께 3종의 광증감제를 각각 넣고 unfilled resin을 제조한 후 조사시간과 광증감제 양에 따라 광증합효율을 알아보았다. 산소와의 접촉에 의한 중합효율의 저하를 막기 위해 두 장의 KBr 펠렛 사이에 레진을 넣고 시간을 달리하며 조사하여 적외선 흡수 분광기를 사용하여 광증합효율을 측정하였다. 복합수지용 단량체는 화학적 구조로 탄소이중결합(C=C)을 가지고 있으며, 중합이 진행됨에 따라 이 이중결합이 단일결합(C-C)으로 변하게 된다. 따라서 중합이 진행되는지 여부를 이중결합의 소멸율로서 알 수 있으므로 많은 선임 연구자들이 이중결합의 감소율(degree of conversion, DC)로서 광증합효율에 관한 실험을 진행 하였다(Shin 등 2009, Peutzfeldt 1994). 따라서 본 연구에서도 동일한 방법을 사용하였으며, 상대적인 이중결합 감소를 보기위한 내부표준 피크로서는 1730cm⁻¹에서의 N-H 피크를 사용하였다.

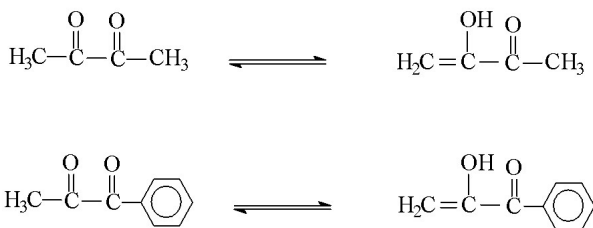
이러한 실험방법으로 알아본 광증합효율은 조사시간이 증가됨에 따라 3종의 광증감제 모두 30초 조사까지는 급격히 높아졌고 그 이후에도 소량씩 중합효율이 높아지는 결과를 보였으며, 50초 이내에 광증합반응이 거의 완결되는 결과를 보였다. 이는 빛을 쬐었을 때 중합반응을 위한 레진 분자 내의 라디칼(radical)이 급격히 증가된 후 그 이상 빛을 조사하여도 더 이상 라디칼의 수가 증가하지 않는다고 보고한 Burtscher(1993)의 연구결과와도 일치하는 것이었다. 또한 같은 시간동안 조사하였을 경우 상대적인 광증합효율은 PD가 가장 우수한 결과를 보였고, 다음으로 CQ의 광증합효율이 좋았으며 DA가 가장 낮은 광증합효

율을 보여서 bis-GMA를 단량체로 사용하였을 때와 동일한 결과를 보였다(Chae 등 1998, Sun 등 2000).

한편 현재 시판되고 있는 치과용 광증합형 복합수지에 사용되는 광증감제는 CQ가 유일하며 사용량은 0.5~2.0 wt%로 각 제조회사마다 다르고, 같은 제조회사의 상품 중에서도 수복물에 사용되는 복합수지의 색에 따라 다르게 첨가되어 사용되고 있다(Linden 1993). 이는 일반적으로 광증합효율을 높이고자 하는 의도와 더불어 사용된 CQ의 색이 진한 황색이므로 옅은 색상을 표현해야 하는 경우에는 사용량이 제한적일 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서도 새롭게 사용된 DA와 PD가 UDMA 레진에 사용되었을 경우 중합효율 및 물성에 있어 가장 적절한 사용량을 알아보고자 실험하였다. 각 증감제의 양을 달리 하며 unfilled 레진을 제조하고 각각의 광증합효율을 실험한 결과 광증감제의 종류에 상관없이 사용량이 증가됨에 따라 대체적으로 광증합효율이 점차 높아졌다. 1.5mole%까지는 급격히 광증합효율이 증가하다가 그 이상 첨가되었을 때에는 좀더 완만하게 광증합효율이 증가하는 결과를 보였으며, 특히 CQ와 PD의 경우에는 4.5 mole% 이상의 양이 첨가되었을 경우에 오히려 광증합효율이 떨어지는 결과를 보여주었다. 이는 광증감제의 양이 많아지면 광증감제가 조사된 빛을 흡수하는 비율이 높아져서 광증감제의 양이 늘어나도 광증합효율이 더 이상 증가되지 않는 것으로 보인다. 또한 광증감제의 양이 적정량보다 많아지면 색이 진해져서 광증감제에 의해 빛이 차단되어 빛이 깊이 투과되지 않아 중합효율이 더 이상 증가되지 않기 때문인 것으로 보이는데, 이는 복합수지의 색이 진해짐에 따라 중합효율이 떨어졌던 유지하 등(2011)의 연구 결과와도 일치하는 것이었다.

세 종류의 광증감제를 사용하여 복합수지를 제조하고 이들의 물성을 비교하기 위하여 제조된 복합수지의 Knoop 표면경도를 측정하였다. 복합수지는 광증합효율 측정과 같은 성분의 unfilled 레진에 표면이 silane coupling agent로 처리된 silica를 50wt% 넣고 제조하였다. 표면경도 실험은 복합수지를 중합하면 중합직후보다 시간이 경과됨에 따라 중합이 진행되는 복합수지의 특성상 실험오차를 줄이기 위하여 중합된 복합수지를 실온의 암실에서 24시간 보관한 후 표면경도를 측정하였다.

그 결과 광증감제의 종류에 상관없이 모든 복합수지가 조사시간이 증가되어도 표면경도 값에 큰 변화가 보이지 않았는데 이는 중합 직후에는 조사시간에 따른 중합효율의 차이가 극명하게 나타나는 반면, 중합이 종료된 후에 지속적으로 중합율이 증가되기 때문에 중합시간과 표면경도의 상관관계는 크게 나타나지 않았던 것으로 생각된다. 반면 광증감제의 양을 달리한 실험 결과에서는 CQ와 PD는 증감제의 양이 증가됨에 따라 표면경도가 증가되었으나 DA는 증감제의 양이 늘어나도 표면경도 값이 크게 변화되지 않았다. 한편 상대적인 표면경도는 DA, PD, CQ 순으로 나타났으며 특히 DA의 경우에는 1.5 mole%의 동량을 사용한 CQ와 비교하여 표면경도 값이 3배가량 높게 나타나 소량만 사용하여도 PD나 DA에 비해 상대적으로 표면경도가 뛰어난 결과를 보였다. 이러한 결과는 PD의 중합효율이 가장 높고, 다음으로 CQ, DA가 가장 낮은 중합효율을 보였던 것과는 다른 것이었으며, 앞선 연구(Sun 등, 2000)에서 단량체로서 bis-GMA를 사용했던 결과와 동일한 결과였다. 이는 Scheme 1에서 보여주는 바와 같이 PD와 DA의 화학적 구조 특성상 구조 중 C=O가 C=C와 공존하는 tautomerism 현상으로 인하여 광중합효율이 실제로는 높을지라도 적외선 분광 측정기로 측정하였을 때 광증감제에 의한 C=C 이중결합이 단량체의 C=C 이중결합에 더하여져서 미중합된 단량체가 더 많은 것으로 기계적인 측정 결과 나타났기 때문으로 보인다. 이러한 증명은 동 연구에서 PVA를 사용한 실험결과에서 PD 및 DA가 광가교제(photo-crosslinking agent)로서의 역할을 하는 것을 증명한 바 있으므로, 본 실험결과에서도 동일하게 PD와 DA가 광가교제로서 역할을 하였기 때문에 상대적으로 좋은 기계적 성질을 나타낸 것으로 생각된다.



Scheme 1. Tautomerism Effect of DA and PD

V. 결론

치과용 가시광선 중합형 복합수지용 광증감제로서 유일하게 사용되고 있는 CQ를 대신할 수 있는 새로운 광증감제로서 PD와 DA를 UDMA 복합수지에 사용하였을 때, 광중합효율 및 기계적 성질을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 3종의 광증감제인 CQ, PD, DA 모두 가시광선 영역에서 흡수됨으로서 가시광선 중합형 복합수지의 광증감제로서 사용 가능성을 보여주었다.
2. 3종의 광증감제를 사용하여 UDMA unfilled 레진을 제조하고 이들의 광중합효율을 살펴본 결과 조사시간이 길어질수록 중합효율 증가하였으며 약 40초정도 이후에는 광중합효율이 크게 증가하지 않았으며, 같은 시간 조사하였을 때 상대적 광중합효율은 DA < CQ < PD 순으로 나타났다.
3. 광증감제 양에 따른 광중합효율을 살펴본 결과 광증감제의 양이 늘어날수록 광중합효율이 증가하였으며 상대적 광중합효율은 DA < CQ < PD 순으로 나타났다.
4. 3종의 광증감제를 사용하여 제조한 복합수지의 표면경도는 조사시간과 무관하게 거의 일정한 값을 나타내었으며, 사용 양에 따른 표면경도는 대체적으로 비례하여 증가하는 경향을 보였고 같은 양을 첨가하였을 때의 상대적 표면경도는 DA > PD > CQ의 순으로 나타났다.
5. 이상의 결과들로부터 CQ보다 PD 및 DA가 가시광선 중합형 UDMA 복합수지의 광증감제로 효율성이 더 우수하였다.

REFERENCES

Burtscher P. Stability of radicals in cured composite materials. Dent Mater. 9(4): 218-21,

- 1993.
- Chae KH, Sun GJ. Phenylpropanedione: A new visible light photosensitizer for dental composite resin with higher efficiency than camphorquinone. *Bull Korean Chem. Soc.* 19, 152-154, 1998.
- Cramer NB, Stansbury JW, and Bowman CN. Recent Advances and Developments in Composite Dental Restorative Materials. *J Dent Res*, 90(4), 402-416, 2011.
- Irini DS, Dimitris SA. 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 Part B: Appl Biomater*, 74B(1), 617-626, 2005.
- Jia Y, Byeonghoon C. Effect of the color components of light-cured composite resin before and after polymerization on degree of conversion and flexural strength. *J Kor Acad Cons Dent*, 36(4), 324-335, 2011.
- John M, Powers, Ronald L, Sakaguchi. *Craig's Restorative Dental Materials 12th Ed.*, Jeesung Publishing Co., 129-130, 2008.
- Kolarik J, Migliaresi C, Capuana P, Fambri L. Photocured dental restorative materials: Effect of exposure time on curing, glass transition, modulus and water sorption. *Clinical Materials* 8, 145-153, 1991.
- Linden L-A. Radiation curing in polymer science and technology. Vol. IV: 387-467, 1993.
- Lindén LÅ. "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", Vol IV, J. P. Fouassier and J. F. Rabek ed. 396, Elsevier, England, 1993.
- Lovell LG, Newman SM, Bowman CN. The effects of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res*, 78(8), 1469-1476, 1999.
- Maffezzoil A, Pietra AD, Rengo S, Nicolas L, Vallett G. Photopolymerization of dental composite matrices. *Biomaterials* 15: 1221-1228, 1994.
- Musanje L, Ferracane JL, Sakaguchi RL. Effect of different photoinitiator systems on conversion profiles of a model unfilled light-cured resin. *Dent Mater*. 23(10), 1313-1321, 2007.
- Musanje L, Ferracane JL, Sakaquchi RL. Determination of the optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. *Dent Mater*. 25 (8), 994-1000, 2009.
- Park SH, Lee CS. The difference in degree of conversion between light-cured and additional heat-cured composites. *Operative Dent* 21: 213-217, 1996.
- Park SH, Lee CS. The difference in degree of conversion between light-cured and additional heat-cured composites. *Operative Dent* 21, 213-217, 1996.
- Pearson GP, Longman CM. Water sorption and solubility of resin-based materials following inadequate polymerization by a visible-light curing system. *J Oral Rehab* 16: 57-63, 1989.
- Peutzfeldt A. Quantity of remaining double bonds of propanal-containing resins. *J Dent Res*. 73 (10), 1657-1662 1994.
- Sadowsky SJ. Review An overview of treatment considerations for esthetic restorations: a review of the literature. *J Prosthet Dent*, 96 (6), 433-442, 2006.
- Schroeder WF, Cook WD, Vallo CI. Photopolymerization of N,N-dimethylaminobenzyl alcohol as amine co-initiator for light-cured dental resins. *Dent Mater*, 24(5): 686-693, 2008.
- Shin DH, Rawls HR. Degree of conversion and color

stability of the light curing resin with new photoinitiator systems. *Dent Mater*, 25(8), 1030-1038, 2009.

Soderholm K-J, Phil M., Mariotti A. Bis-GMA-based resins in dentistry: Are they safe? *JADA*, 130, 201-209, 1999.

Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 41, 6205-6212, 2000.

Viljanen EK, Lassila LV, Skrifvars M, Vallittu PK. Degree of conversion and flexural properties of a dendrimer/methyl methacrylate copolymer: design of experiments and statistical screening. *Dent Mater*, 21, 172-177, 2005.

Yoo JA, Cho BH. Effects of the color components of light-cured composite resin before and after polymerization on degree of conversion and flexural strength. *JKACD* 36: 324-335, 2011.

Yoshida K, Greener EH. Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater* 9, 246-251, 1993.