

치과 수복재용 복합레진의 물리적 특성에 대한 연구

Physical properties of composite resins for dental restorative

김 지 엽* 이 광 래**
Kim, Ji Yeob Lee, Kwang-Rae

Abstract

One of the purposes of the study was to investigate and compare the physical properties(depth of light cure, degree of conversion, water absorption) of 4 kinds of composit resins prepared in this lab; Bis-GMA based, Bis-EMA based, Bis-GMA/UDMA based, and Bis-EMA/UDMA based composit. Another aim was to compare the physical properties of the composit resins with those of the commercialized products(Charmfil flow(Denkist), Quadrant flow(CAVEX)) in market. All of the composit resins and the commercialized products showed almost same values of the physical properties. It was found that all of the composit resins prepared in this lab satisfied the physical properties specified in ISO 4049.

키워드 : 치과용, 복합레진, 물리적 성질, Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA
Keywords : Dental, Composit resin, Physical properties, Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA

1. 서론

치과용 복합레진(composite resin)은 충치를 치료하고 손상된 치아를 회복시키는 수복재(restorative materials)로써 조각이 용이하고 심미성이 우수하여 아말감이나 인레이 같은 금속 수복재의 대체물로 그 사용이 증가하고 있다[1]. 치과 수복용 복합레진은 초기에 전치부 수복재로 개발되어 사용되어져 왔으나, 지속적인 물성의 개선으로 구치부 수복재로 사용되어지고 있다[2]. 도재(ceramics)에 의한 수복은 우수한 심미성과 상대적으로 높은 물리적 성질에도 불구하고 높은 취성에 의한 파절 및 수리(repair)의 어려움, 상대적으로

높은 표면경도로 인한 자연치의 마모 등으로 수요의 폭이 제한되고 있으며, 이에 대한 대체용으로 간접수복용 복합레진이 선호되고 있다. 수복용 복합레진은 지속적인 레진기질(matrix)과 충전재(filler)의 개발을 통해 매우 다양한 종류의 제품이 널리 사용되고 있다. 특히 인체에 무해하며 작업성이 탁월한 가시광선을 이용하여 복합레진을 경화시키는 광중합형이 널리 사용되고 있다. 광중합형 복합레진은 광중합 깊이, 광중합 전환율, 수분 흡수도 및 용해도에 의하여 물리적 특성을 규정할 수 있다[3].

본 연구에서는 수복재용 복합레진으로 널리 사용되고 있는 Bisphenol A glycerolate dimethacrylate (Bis-GMA)와 Bis-GMA의 propylene glycol기를 ethoxyl기로 치환하여 점도를 낮춘 Bisphenol A ethoxylated dimethacrylate (Bis-EMA)를 레진기질로 사용한 복합레진의 물리적 성질(광중합 깊이, 광중합 전환율, 수분 흡수도 및 용해도)을 측정하

* 강원대학교 화학공학과 석사과정
** 강원대학교 화학공학과 교수, 공학박사, 교신저자

여 비교·분석 하였으며, Diurethane dimethacrylate (UDMA)를 혼합하였을 경우의 물성변화를 측정하여 비교·분석 하였다. 또한 시중에 판매되고 있는 제품들의 물성을 측정하여 이들 복합레진과 비교·분석하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

레진기질로 4종류의 단량체 즉, Bisphenol A ethoxylated dimethacrylate (Bis-EMA), Bisphenol A glycerolate dimethacrylate (Bis-GMA), Diurethane dimethacrylate(UDMA), 그리고 점도가 높은 Bis-GMA의 희석제로서 Triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA)를 사용하였다. 무기질 필러로는 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane (γ -MPS)로 표면 처리한 평균입도 1 μ m 크기의 Barium glass와 평균입도 0.05 μ m 크기의 silicate를 혼합하여 사용하였다. 가시광선 광 개시제로는 약 468nm의 파장의 빛을 흡수하는 CQ (Camphorquinone)과 아민기를 가지고 있는 광증감제를 사용하였으며, 혼합과정에서의 경화를 막기 위해 Hydroquinone(HQ)과 복합제의 산화방지제를 사용하였다.

2.2 성분 및 조성

본 연구에서 제조하여 사용한 복합레진은 무기필러 43wt%, 레진기질 57wt%를 기본 조성으로 하였다. 레진의 성분 및 조성에 따라 레진기질1 [Bis-GMA/TEGDMA(70wt%:30wt%)], 레진기질2 [Bis-EMA(100wt%)], 레진기질3 [Bis-GMA/TEGDMA/UDMA (35wt%/15wt%/50wt%)], 레진기질4 [Bis-EMA/UDMA (50wt%/50wt %)]의 4종류로 제조하였다.

이렇게 제조한 4종류의 복합레진이 나타내는 기계적 물성과 시중에서 판매되고 있는 제품과의 물성을 비교하기 위하여 시중에 판매되고 있는 제품인 Quadrant flow(Cavex)와 Charmfil flow(Denkist)를 구입하여 기계적 물성을 측정하여 비교하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 광중합 깊이(Depth of light cure)

광중합형 복합레진의 광중합 깊이에 영향을 미치는 요인으로는 무기 충전제의 조성, 색조, 굴절율, 투명도, 광원 그리고 광중합기 끝으로 부터의 거리 등이 있다. 광이 도달하지 못하여 광중합 반응이 진행되지 못하면 중합된 복합레진 표면 위에 끈적한 면을 남기는데, 주로 미반응 모노머(monomer)와 올리고머로 구성되어 있다. 이러한 미반응 모노머(monomer)와 올리고머는 구강내에서 용해되어 나오게 되고, 레진의 기계적 강도를 저하시키는 직접적인 요인이 되므로 미반응 모노머(monomer)와 올리고머가 존재하지 않도록 하는 것이 매우 중요하다.

복합레진1과 복합레진2의 경우, 중합깊이는 각각 5.7mm와 5.6mm로 나타났고, UDMA를 혼합한 복합레진3과 복합레진4의 경우, 둘 다 6.1mm로 나타났다. UDMA를 혼합한 복합레진3과 복합레진4는 UDMA를 혼합하지 않은 복합레진1과 복합레진2 보다 각각 0.4mm, 0.5mm만큼 더 깊게 나타났으나, 이는 측정오차 범위일 것으로 판단된다.

광중합형 복합레진의 중합깊이는 레진기질과 필러의 굴절률이 얼마나 일치하는지에 따라 빛의 투과도에 영향을 주게 된다. Table 1은 실험에 사용한 monomer들의 기본물성을 나타낸 것으로 실험에 사용한 Barium glass와 Silica는 각각 1.55와 1.6의 굴절률을 가지고 있고, 레진기질로 사용된 Bis-GMA는 1.55, Bis-EMA는 1.53으로 필러의 굴절률과 비슷하기 때문에 중합깊이가 유사하게 나타난 것으로 해석된다[4].

시중에 판매되고 있는 Charmfil flow(Denkist)의 중합깊이는 6.1mm, Quadrant flow (CAVEX)는 5.9mm를 나타내었으며, 본 실험실에서 제조한 복합레진 4종류 모두와 시중에 판매되고 있는 제품 2종류가 ISO 4049에서 요구하는 최소 깊이인 3mm를 만족하였다.

Table 1. Physical properties of monomers used in this study[4].

Monomer	MW	Conc. of double bonds (mol/kg)	Viscosity (Pa)	Refractive index (n_D^{20})
Bis-GMA	510.6	3.90	1200	1.5497
TEGDMA	286.3	6.99	0.011	1.460
UDMA	470.0	4.25	23.1/7.054	1.485
Bis-EMA	540	3.70	0.9	1.5320

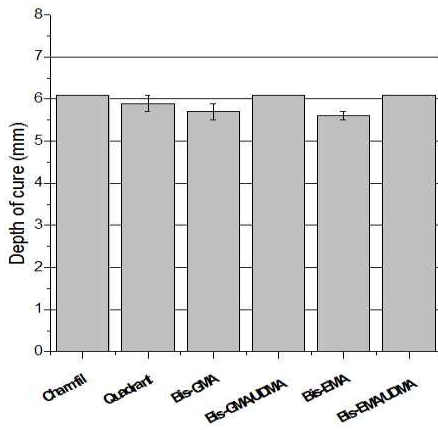


Fig.1. Depth of cure

3.2 광중합 전환율 (degree of conversion)

레진 단량체가 중합체로 전환되는 정도를 전환율(degree of conversion)이라고 하며, 광중합레진의 전환율이 높아지면 레진의 기계적 성질, 생체적 합성, 색 안정성 등이 좋아진다. 수복용 복합레진의 물리적, 기계적 성질은 단량체(monomer)로서 각각 존재하던 탄소 이중결합(C=C)이 단일결합(C-C)으로 연결된 중합체 구조를 형성하는 중합과정에서의 전환율(degree of conversion)에 따라 결정된다. 중합전환은 중합체 연결구조(polymer network)의 유리화(vitrification)에 의해 제한을 받기 때문에, 복합레진류의 전환율은 55~75% 정도이며 중합체로 전환되지 못한 단량체가 미반응 상태로 중합된 레진에 남아 있게 된다. 중합되지 않고 수복물 속에 남아있던 단량체가 시간이 경과함에 따라 용해되어 방출되면 복합레진의 약화를 초

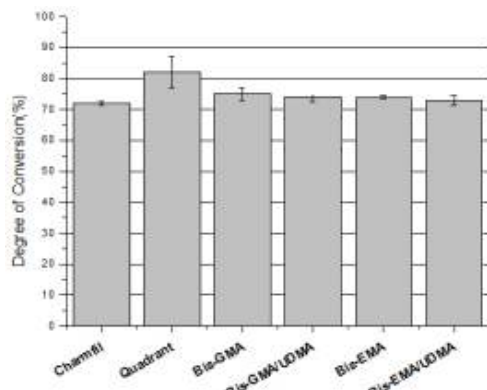


Fig.2. Degree of conversion

래하고, 색 안정성이 떨어지며 수복물의 수명이 단축된다. 중합율(DC, degree of conversion)이 불충분한 경우 내마모성이 떨어지고 치아조직과의 접촉력도 약해지며, 과민반응을 일으킨다. 또한 단량체는 가소제(plasticizer)로 작용하여 기계적인 물성을 떨어뜨린다[5].

복합레진1의 중합전환율은 75%, 복합레진2는 74%로 비슷한 값을 나타내었으며, UDMA가 레진기질의 50wt% 혼합된 복합레진3의 중합전환율은 74%, 복합레진4는 73%로서 복합레진 4종류 모두 유사한 중합전환율을 나타내었다. 이는 진술한 중합값이 비슷한 값을 나타낸 결과와 일치하는 것으로 판단된다.

시중에 판매되고 있는 제품인 Charmfil flow(Denkist)는 72%, Quadrant flow (CAVEX)는 82%의 광중합전환율을 나타내었으며, 실험실에서 제조한 4종류의 복합레진과 2종의 시중제품 모두 60% 이상의 높은 중합 전환율을 나타내었다.

3.3 수분흡수도 & 용해도

복합레진에 사용되는 레진계열의 재료들은 수분흡수로 인하여 기질의 강도가 약화되고, 기질과 충전재 결합의 분리가 유발되어 수복체의 강도 및 표면경도 등의 물리적 성질을 감소시킨다[6]-[8]. 따라서, 수분 흡수가 작은 레진을 사용함으로써 기계적 물성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

UDMA를 혼합하지 않은 복합레진1의 수분흡수도는 $29.9\mu\text{g}/\text{mm}^3$, 복합레진2는 $11.1\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 로서 복합레진2가 복합레진1 보다 $18.8\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (63%) 적은 흡수도를 나타내었다. UDMA를 혼합한 복합레진3의 수분흡수도는 $25.8\mu\text{g}/\text{mm}^3$, 복합레진4는 $16.2\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 내었다. 복합레진3가 복합레진4 보다 $9.6\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (37%) 많은 수분흡수도를 보였다. Bis-GMA가 레진기질의 50wt%를 함유한 복합레진1과 복합레진3이 Bis-EMA가 50wt% 함유된 복합레진2와 복합레진4 보다 수분흡수도가 큰 것은 Bis-GMA 분자의 하이드록실기(-OH)와 물 분자의 하이드록실기(-OH) 사이의 수소결합에 의한 영향이 때문인 것으로 해석된다. 이는 전 등[9]의 보고와 일치한다. 레진기질이 Bis-GMA인 복합레진1 보다 $4.1\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (14%) 적게 수분을 흡수하였고, 레진기질이 Bis-EMA/UDMA인 복합레진4는 레진기질이 Bis-EMA인 복합레진2 보다 $5.1\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (31%) 더 수분을 흡수하였다. 이는 Bis-GMA의 -OH기보다 상대적으로 약한 UDMA의 -NH기의 영향으로 레진기질이 Bis-GMA/UDMA 복합레진3에서는 수분흡수도가 낮아졌지만 소수성인 Bis-EMA와 혼합한 경우 수분흡수도를 높이는 역할을 한 것으로 해석된다[10].

시중에 판매되고 있는 제품인 Quadrant

flow(CAVEX)의 수분흡수도는 $8.4\mu\text{g}/\text{mm}^3$, Charmfil flow(Denkist)는 $19.5\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 로서 Quadrant flow가 Charmfil flow보다 $11.1\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (56%) 수분흡수가 적게 나타났다. Bis-EMA가 레진기질인 복합레진2는 Quadrant flow보다 $2.7\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (24%) 높은 수분흡수도를 보였고, Charmfil flow보다는 $8.4\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (43%) 낮은 수분흡수도를 보였다. 레진기질이 Bis-EMA/UDMA인 복합레진4는 Quadrant flow보다 $7.8\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (48%) 높은 수분흡수도를 보였고, Charmfil flow보다는 $3.3\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (17%) 낮은 수분흡수도를 보였다.

시중에 판매되고 있는 제품인 Charmfil flow(Denkist) 및 Quadrant flow(CAVEX)와 실험실에서 제조한 4종류의 복합레진 모두 수분흡수도는 $30\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 이하로서 ISO 4049에서 요구하는 $40\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 보다 작은 값을 나타내었으며, 용해도 값은 0으로 측정되었다.

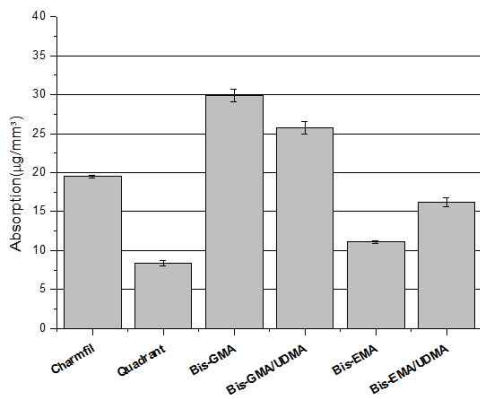


Fig.3. Water absorption

4. 결론

Bis-GMA, Bis-EMA, Bis-GMA/UDMA 및 Bis-EMA/UDMA를 각각 레진기질로 하는 4종류의 복합레진과 시중에 판매되고 있는 Charmfil flow(Denkist) 및 Quadrant flow(CAVEX)의 중합 깊이는 모두 비슷한 수치(약6.0mm)를 나타내었으며, ISO 4049에서 요구하는 최소 깊이인 3mm를 만족하였다.

광중합전환율도 중합깊이가 모두 비슷하였다는 점에서 알 수 있듯이 약 74%로 모두 비슷한 값을 나타내었으며, 실험실에서 제조한 4종류의 복합레진과 2종의 시중제품 모두 60% 이상의 높은 중합전환율을 나타내었다.

레진기질이 Bis-GMA/UDMA인 복합레진3이 레진기질이 Bis-GMA인 복합레진1 보다 $4.1\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (14%) 적게 수분을 흡수하였고, 레진기질이 Bis-EMA/UDMA인 복합레진4는 레진기질이 Bis-EMA인 복합레진2 보다 $5.1\mu\text{g}/\text{mm}^3$ (31%) 더 수

분을 흡수하였다. 이는 Bis-GMA의 -OH기보다 상대적으로 약한 UDMA의 -NH기의 영향으로 레진기질이 Bis-GMA/UDMA 복합레진3에서는 수분흡수도가 낮아졌지만 소수성인 Bis-EMA와 혼합한 경우 수분흡수도를 높이는 역할을 한 것으로 해석된다[10].

시중에 판매되고 있는 제품인 Charmfil flow(Denkist) 및 Quadrant flow(CAVEX)와 실험실에서 제조한 4종류의 복합레진 모두 수분흡수도는 약 $30\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 이하로서 $40\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 보다 작은 값을 가져야 하는 ISO 4049의 요구조건을 만족시켰다.

참고 문헌

- [1] N. Moszner, U. Salz, "New developments of polymeric dental composites", *Prog. Poly. Sci.*, 26(4), pp.535-576, 2001.
- [2] J. L. Ferracane, "Resin composite-state of the art", *Dent. Mater.*, 27, pp.29-38, 2011.
- [3] S. Beun, C. Bailly, J. Devaux, G. Leloup, "Physical, mechanical and rheological characterization of resin-based pit and fissure sealants compared to flowable resin composites", *Dent. Mater.*, 28, pp.349-359, 2012.
- [4] I. Sideridou, V. Tserki, G. Papanastasiou, "Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins", *Biomater.*, 23, pp.1819-1829, 2002.
- [5] McCabe JF, Kagi S., "Mechanical properties of a composite inlay material following postcuring", *Br Dent J*, 171, pp.246-248, 1991.
- [6] F. X. Reichl, J. Löhle, M. Seiss, S. Furche, M. M. Shehata, R. Hickel, M. Müller, M. Dränert, J. Durner, "Elution of TEGDMA and HEMA from polymerized resin-based bonding systems", *Dent. Mater.*, 28(11), pp.1120-1125, 2012.
- [7] I. D. Sideridou, D. S. Achilias, "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), pp.617-626, 2005.
- [8] V. B. Michelsen, G. Moe, R. Skalevik, E. Jensen, H. Lygre, "Quantification of organic eluates from polymerized resin-based dental restorative materials by use of GC", *J. Chromatogr. B*, 850, pp.83-91, 2007.

산업기술연구(강원대학교 산업기술연구소 논문집), 제35권, 2015.

치과 수복재용 복합레진의 물리적 특성에 대한 연구

- [9] 전미영, 송정오, 김창근, “저점도 Bis-GMA 유도체로부터 제조된 고분자계 치과 수복용 복합재의 특성”, *Polymer(Korea)*, 31(6), pp.491-496, 2007.
- [10] D. W. Van Krevelen, *Properties of poly.*, 3rd ed., Amsterdam: *Elsevier Science Publishers BV*, pp.196-197, 1990.