

중합팽창성 단량체가 첨가된 고분자 치아 수복재료의 치과적 물성에 관한 연구

김 오 영[†] · 김 용 운 · 한 상 혁 · 공 명 선* · 박 광 용** · 김 창 근** · 임 범 순*** · 조 병 훈**** · 오명환*****

단국대학교 공과대학 고분자공학전공, *단국대학교 첨단과학대학 화학전공, **중앙대학교 공과대학 화학공학과,
서울대학교 치과대학 치과생체재료학교실, *서울대학교 치과대학 치과보존학교실, ***** (주)베리콤 기술연구소
(2003년 6월 20일 접수, 2003년 8월 4일 채택)

Preparation and Dental Properties of Polymeric Dental Restoratives Containing Expandable Monomer

Ohyoung Kim[†], Yongwoon Kim, Sangkyuk Han, Myung-Seon Gong*, Kwang-Yong Park**, Chang-Keun Kim**,
Bum-Soon Lim***, Byeong-Hoon Cho****, and Myoung-Hwan Oh*****

Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

**Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

***Department of Dental Biomaterials, Seoul National University, Seoul 110-749, Korea

****Department of Conservative Dentistry, Seoul National University, Seoul 110-749, Korea

*****Vericom R&D Center, Anyang 430-728, Korea

(Received June 20, 2003; accepted August 4, 2003)

요 약: 중합팽창성 단량체가 포함된 기재를 사용하여 고분자계 치아수복재를 제조하였다. 사용된 기재로는 2,2'-bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propane을 기본 단량체로 하고 triethyleneglycol dimethacrylate 희석제, 그리고 spiroortho carbonate (SOC)를 중합팽창성 단량체로 사용하였다. 기재의 중합은 가시광선을 사용하였으며 필러로는 삼성분계의 hybrid형을 사용하였다. 필러와 기재의 계면 특성을 향상시키기 위해 필러 표면을 γ -methacryloylpropyltrimethoxysilane으로 소수화시켜 사용하였다. SOC가 치아수복재의 치과적 물성에 미치는 영향을 조사하기 위해 제조된 치아수복재의 중합전환률, 중합깊이, 중합수축률, 간접인장강도 및 굴곡강도 등을 측정하였으며 그 결과, SOC 함량이 증가할수록 중합수축률이 줄어들었으며 치아수복재의 중합전환률과 기계적 물성은 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

Abstract: Dental properties of the polymeric dental restoratives (PDR) containing the expandable monomer (EM) in the resin matrix system were investigated. The various ratios of 2,2'-bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propane, triethyleneglycol dimethacrylate, and spiroortho carbonate (SOC) were used to prepare the PDR as a basic monomer, diluent, and EM, respectively. Plus, 3-component hybrid-filler system was adopted as a filler particle and a visible light system was utilized to activate the resin matrix. To improve the interfacial behavior between the resin matrix and hybrid-filler, filler's surface was hydrophobically treated with γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane. The effect of SOC on the dental properties of the PDR prepared herein was characterized based on the degree of conversion (DC), depth of cure, polymerization shrinkage, diametral tensile strength, and flexural strength. From the experimental results, the polymerization shrinkage value decreased with an increased SOC content in the resin matrix without any deterioration of DC value and mechanical properties.

Keywords: dental, restoratives, expandable, spiroortho carbonate, diametral tensile strength

1. 서 론

치과에 사용되는 재료는 일반적으로 물리적, 화학적, 생물학적, 심미적 요구 특성은 물론 경제적인 면 등을 모두 갖추어야 한다. 그 중에서도 치아수복재(dental restoratives)는 적절한 기계적 강도와 탄성, 마모도, 치수의 안정성, 우수한 색 안정성과 낮은 독성, 그리고 치과적 응용에 있어서 제작의 용이함 등과 같은 매우 엄격한 물성을 필요로 하기 때문에 치아수복재에 사용될 수 있는 고분자 재료는 몇몇 소수에 지나지 않는다.

1937년, 고분자 재료로서는 처음으로 poly(methyl methacrylate)가 의치상 재료로 치과 시장에 소개된 이후, 1964년 2,2'-bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propane (bis-GMA)를 resin matrix로 하는 고분자계 치아수복재(polymeric dental restoratives, PDR)가 3M 사에 의해 처음으로 출시되었다[1]. 이후 PDR은 아말감이나 silicate cement 등과 같은 기존의 다른 수복재와는 달리 고분자 재료의 장점인 작업성이 매우 뛰어나고 구강 내의 변방질과 상아질 사이의 좋은 집합과 제구성의 용이함과 전치부(anterior) 수복에 유리한 심미적 특성과 같은 장점 때문에 인간의 치아 건강에 대한 관심 고조와 더불어 그 사용이 매우 광범위해지고 있다[2-4].

[†] 주 저자 (e-mail: koybon@dankook.ac.kr)

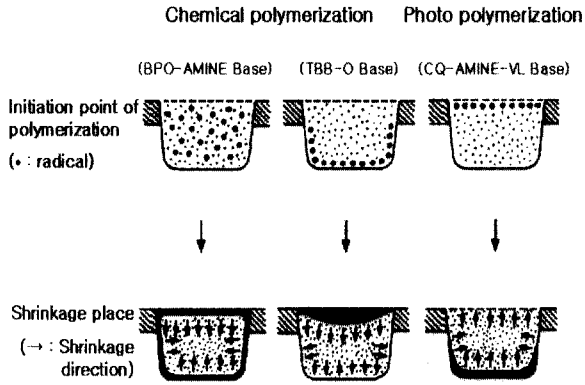


Figure 1. Scheme of shrinkage mechanism of the various polymerization process in the dental restorative materials.

PDR 제조에 사용되는 아크릴계 resin matrix는 중합 시 체적 수축이 일어나며 치과 영역에 있어서 수복물의 중합 수축 발현 부위 및 수축 방향은 시술된 수복재의 내구성과 보철 임상에 있어서 매우 중요한 요소가 되고 있다. Figure 1에 대표적인 수복재의 중합 수축 거동을 표시하였는데 광중합형 PDR의 경우, 광조사면에서부터 중합이 시작되어 내부로 점차 진행됨에 따라 중합 수축은 PDR과 치아의 결합 부위에서 주로 생겨 결국 결합 부위에서 microleakage가 형성되어 결합 부위 파절 및 틈새가 형성됨으로써 치아의 2차적인 우식은 물론 재료가 손상되는 등의 치과적 응용에 있어서 심각한 문제를 초래하게 된다[5,6]. 그러므로 PDR에 있어서 낮은 중합 수축을 발현시킬 수 있는 resin matrix system의 개발은 현재 치과 과학에 있어서 가장 본질적인 과제가 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 중합 시 체적 수축이 일어나지 않는 중합 팽창성 단량체(expandable monomer, EM)가 첨가된 resin matrix와 metal glass silicate계 microfiller와 fumed silica nanofiller를 혼성화시킨 hybrid-filler system을 사용하여 가시광선에 의해 경화되는 PDR을 제조하고 EM 단량체가 제조된 PDR의 중합 수축을 포함하는 중합 특성과 기계적 물성에 미치는 영향에 대하여 고찰하여 보았다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 연구에서 PDR의 resin matrix로는 DAJAC Lab. 사의 bis-GMA (Catalogue No. 9093, USA), Shin-Nakamura 사의 triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA, 3G grade, Japan), 자체에서 합성[7]한 spiroortho carbonate (SOC)를 다양한 비로 혼합하여 사용하였다. 이 때, TEGDMA는 bis-GMA의 점도희석제로 사용하였으며 SOC는 Figure 2에 나타난 구조식을 가지는 2,7-dimethylene-1,4,6,9-tetraoxaspiro-[4,4']-nonane으로서 EM 단량체로 사용한 것이다.

Filler로는 삼성분계 hybrid-filler를 Table 1에 나타난 구성비에 따라 제조하여 표면을 γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS, Aldrich Chem. Co., 일급 시약) 결합제를 이용, 소수성으로 처리하여 PDR 제조에 사용하며 PDR 제조에 사용한 경화 기구는 camphorquinone (CQ, Aldrich Chem. Co., 97%) 광개시제와 ethyl-4-dimethylaminobenzoate (EDMAB, Aldrich Chem. Co., 99%) 광중합제를 Table 1에 나타난 함량에 따라 사용한 가시광선 system을 사용하였다.

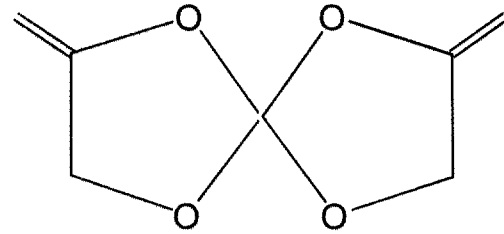


Figure 2. Molecular structure of 2,7-dimethylene-1,4,6,9-tetraoxaspiro-[4,4']-nonane spiroortho carbonate monomer.

Table 1. Materials Used for the Preparation of Polymeric Dental Restoratives

Materials	Maker	Grade	wt%	Remark
<i>Resin matrix</i>				
Bis-GMA ¹⁾	DAJAC Lab	Catalogue No. 9093	-	Monomer
TEGDMA ²⁾	Shin-Nakamura	3G	-	Diluent
SOC ³⁾	Kyocisha Chem.	Lot No. 5060917	-	Expandable monomer
CQ ⁴⁾	Aldrich Chem. Co.	A.C.S. Reagent	0.5	Photo-initiator
EDMAB ⁵⁾	Aldrich Chem. Co.	A.C.S. Reagent	1.0	Photo-accelerator
<i>Hybrid filler</i>				
Fumed silica nanofiller	Degussa Co.	OX-50	25	Avg. diameter = 0.04 μ m
Barium silicate microfiller	Hansol Chemience	H-MAF ⁶⁾	60	Avg. diameter = 1 μ m
Fused silica macrofiller	Vericom Co.	VC-20	15	Avg. diameter = 5 μ m

1) 2,2'-(bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propane, 2) triethyleneglycol dimethacrylate, 3) spiroortho carbonate: 2,7-dimethylene-1,4,6,9-tetraoxaspiro-[4,4']-nonane, 4) camphorquinone, 5) ethyl-4-dimethylaminobenzoate, 6) formulation: SiO₂/BaO/B₂O₃/Al₂O₃ = 50/30/10/10 wt%

2.2. PDR 제조

본 연구에서 사용한 친수성의 hybrid-filler (OX-50/H-MAF/VC-20 = 25/60/15, wt%)에 대하여 유기질의 bis-GMA/TEGDMA/SOC로 구성되어지는 PDR의 resin matrix와의 혼화성을 증가시켜 PDR 내에서의 분산성을 향상시키기 위해 γ -MPS 결합제를 사용하여 이전에 보고한 동결건조 방법[8]에 따라 소수성으로 개질한 후 PDR 총량을 기준으로 충전율을 70 wt%로 일정하게 유지시켜 PDR 제조에 사용하였으며 PDR 제조 공정은 이전에 보고[9]한 kneading 공정을 사용하였다.

2.3. 치과적 물성 측정

제조된 PDR의 중합 특성을 중합전환률(degree of conversion, DC), 중합수축률, 중합깊이 값을 측정하여 비교하였다. 즉, 미경화된 PDR 시료 10 mg을 polyethylene film 사이에 넣어 2 ton의 하중으로 20 sec 간 압착시켜 만든 film 상태의 시편(두께: 10 μ m)을 Fourier transform infra-red (FT-IR) spectroscopy (Perkin Elmer Spectrum GX model)를 사용하여 FT-IR spectrum을 먼저 구한 다음, 바로 광조사기(XL-2500, 3M Co.)로 40 sec 동안 광경화시킨 후 데시케이터에서 24 h 동안 보관한 후, 경화된 PDR의 FT-IR spectrum을 구하였다. 광중합 전후의 FT-IR spectra를 baseline

해석 방법[10]을 사용하여 광중합 전후에 있어서의 1635 cm^{-1} 근처에서 나오는 methacrylate 기의 aliphatic C=C bond 흡수 피크와 1608 cm^{-1} 근처에서의 aromatic C=C bond 흡수 피크의 흡수비를 구한 다음, 아래 식 (1)을 사용하여 이들 피크의 비로부터 PDR의 DC 값을 구하였다.

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

PDR의 중합깊이는 직경이 2 mm, 길이가 20 mm의 stainless steel로 제작된 mold에 미경화된 PDR 시료를 주입한 후 mold 위 아래를 유리판으로 압착시킨 다음, XL-2500 광조사기로 40 sec 간 조사시킨다. 광조사가 끝나면 시편을 분리하여 미경화된 부분을 치과용으로 특수 제작된 plastic spatula를 사용하여 완전히 제거하고 시편의 경화된 부분의 두께를 정확도 $\pm 0.1\text{ mm}$ 의 마이크로미터를 이용하여 측정하였다. 같은 과정을 3회 반복 측정하여 얻은 실험값의 평균값으로부터 PDR의 중합깊이 값을 구하였다. PDR의 중합수축률은 American Dental Association 규격[11]에 따라 증류수를 표준액으로 사용하여 상온에서 약 0.2 g의 미경화된 PDR 시료에 대한 경화 전 부피(V_1)를 비중병을 이용하여 먼저 측정하고, 같은 시료를 역시 XL-2500 광조사기로 40 sec 간 경화시킨 후의 부피(V_2)를 측정 후 $100 \times (V_1 - V_2)/V_1$ 식을 이용하여 3회 반복 측정 한 다음, 그 평균값으로부터 PDR의 중합수축률 값(vol%)을 구하였다.

제조된 PDR의 기계적 물성을 분석하기 위하여, 분당 1 mm로 압축되는 만능압축시험기(universal tensile machine, UTM, Lloyd Co., LR10K)를 사용하여 간접인장강도(diametral tensile strength, DTS)와 굴곡강도(flexural strength, FS) 값을 측정 후 비교하였다. DTS 측정용 시료는 직경 8 mm, 높이 4 mm의 구멍이 있는 테프론 몰드에 시료를 채우고 유리판을 씌운 다음, 광조사기로 40 sec 동안 시편의 양면을 조사, 경화시켜 제조하였다. 이 때, DTS 값은 직경 방향으로 설치 파열될 때 걸리는 최대 힘을 측정, 아래 식 (2)을 이용하여 계산하였다[12].

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

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

PDR의 FS 값은 국제 표준 규격[13]에 따라 역시 UTM을 사용하여 폭이 20 mm인 지지대 위에 시편(25 mm \times 2 mm \times 2 mm)을 놓고 중앙 부분을 누르면서 생기는 최대 힘을 이용, 다음 식 (3)에 의해 계산하여 비교하였다.

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

(F: maximum load, l: distance between supports,
b: width of specimen, h: height of specimen)

3. 결과 및 고찰

3.1. Expandable Monomer의 제조

가시광선을 이용한 치과용 고분자 재료의 중합 시 부피 감소가 적은 단량체에 대한 연구는 수복재나 치면연구전색제 등과 같은 정밀성이 요구되는 다양한 형태의 치과용 충진재료는 물론 치과용 접착제 등에 응용될 수 있다는 점에서 매우 중요하다고 할 수 있다. 특히, 그 중에서도 치아수복재로서의 응용이 치의학 분야에서 활발히 연구되고 있다[14].

일반적으로 대부분의 상업화된 고분자계 치아수복재에서 사용하고 있는 bis-GMA나 TEGDMA와 같은 비교적 긴 van der Waals 거리를 유지하고 있는 아크릴계 단량체들은 광중합 과정에서 짧은 공유결합으로 묶이게 되면서, 단량체와 고분자계 두 길이의 차이에 의한 부피 수축이 일어나게 된다. 반대로 단량체가 동일한 반응 조건에서 끊어질 수 있는 공유결합을 갖고 있다면 정확히 반대 경로에 의하여 부피 팽창이 일어나게 될 것이며, 이 경우 중합 반응에 의한 부피 감소를 상쇄할 수 있다. 물론 이러한 공유결합의 단절이 고분자의 골격 자체를 절단하는 것이 되어서는 안되므로 이렇게 끊어지는 결합은 주로 단량체 내에서 고리 구조를 이루고 있던 결합이 되며, 결과적으로 이 분해 반응은 주로 ring-opening 반응의 형태를 보이게 된다. 따라서 이러한 단량체들은 주로 radical이나 양이온 중합을 진행하는 탄소-탄소 이중결합과 이 반응 조건에서 깨어지기 쉬운 고리 구조를 동시에 갖고 있다.

현재까지 알려진 중합 팽창 저용을 나타내는 단량체들로는 2.1절에서도 언급한 SOC [15], spiroortho ester [16], bicycloortho ester [17], cyclic ether, cyclic acetal, cyclic allyl acetal, vinyl cyclopropane [14] 등이 있는데, 이들 중에서도 SOC가 가장 주목을 받고 있다. 최근에는 Figure 2에 나타난 SOC의 oxygen을 sulfur나 nitrogen 등으로 치환한 형태의 SOC 유사체들도 보고되고 있으며 [18] 이들 SOC 혹은 SOC 유도체를 합성하는 방법에 대한 다양한 경로가 보고되어 있다. 예를 들면, tributyltin chloride와 carbon disulfide를 반응시켜 비대칭 SOC를 얻는 방법이 Sakai 등에 의해 보고되었고[19], dichlorodiphenoxymethane을 두 가지 diol과 차례로 반응시키는 방법이 Endo 등에 의해 보고되었으며[20], thiono-carbonate와 dibutyltin oxide를 반응시키는 방법이 Stansbury에 의해 발표되었다[21]. 본 연구에서는 중합 시 부피 감소가 적은 단량체 시스템 개발을 통한 체적 안정성이 뛰어난 PDR 제조를 위한 연구로서 Figure 3에 나타난 합성 방법에 따라 대칭형 구조의 불포화 SOC를 합성하고 이를 사용하여 제조한 PDR의 치과적 물성을 고찰하여 보고하였다.

질소 분위기 하에서 3-chloro-1,2-propanediol (13.26 g, 120 mmol)과 tetraethylorthocarbonate (12.11 g, 25 mmol), 그리고 p-toluene-sulfonic acid \cdot H₂O (0.23 g, 0.3 mmol)을 Dean-Stark trap을 연결한 반응기에 넣고 o-xylene 120 mL를 가한다. 120 °C에서 5 h 동안 가열하여 이론치에 해당하는 ethanol이 생성되는 것을 확인한 후, 반응 온도를 150 °C로 올리고 6 h 동안 더 가열한다. 반응 용액을 Et₂O로 희석시킨 후, 1N NaOH 수용액으로 1회, 계속해서 이어 증류수로 3회 더 세척한다. 용매를 감압 조건에서 증발시켜 생성물 2,7-bis(chloromethyl)-1,4,6,9-tetraoxaspiro-[4.4]-nonane (Figure 3의 1)을 11.5 g (50.22 mmol) 얻을 수 있으며, 이 때 수율은 84%였다. 이 생성물에는 미량의 불순물이 남아 있으나 다음 반응을 수행하는데 문제가 되지 않으므로 더 이상의 정제 과정을 거치지 않고 다음 단계로 진행하였다. 얻어진 생성물 (1)에 sodium ethoxide 19.9 g (292.5 mmol)과 dimethylformamide 130 mL를 넣고 상온에서 7 h 동안 반응시킨 후, diethyl ether로 희석하고 증류수로 4회 세척하였다. 이 용액을 magnesium sulfate로 건조시킨 후 감압 하에서 용매를 제거하여 얻은 혼합물을 100% n-hexane부터 시작하여 n-hexane/ethyl acetate (EA)=10/1, n-hexane/EA=4/1, n-hexane/EA=1/1을 전개용매로 250 mL씩 순차적으로 흘려준 column chromatography를 이용하여 분리하였으며 그 결과, 생성물 3.7 g을 얻었다. 최종 생성물의 수율은 47%였으며 투명한 노란색의 오일 상태였다. 이 생성물을 ¹H-nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy와 ¹³C-NMR, high resolution gas chromatography-mass spectroscopy로 확인한 결과, 순수한 2,7-dimethylene-1,4,6,9-tetraoxaspiro-[4.4]-nonane (Figure 3의 2)임을 알 수 있었다. 다음

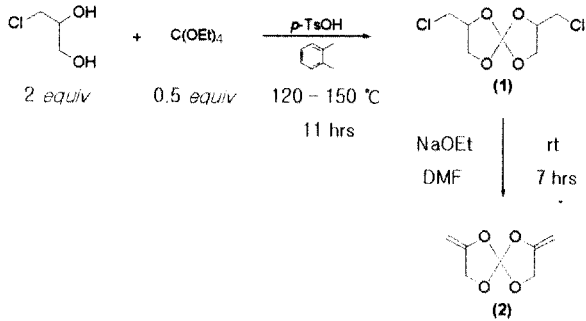


Figure 3. Reaction scheme for preparation of expandable spiroortho carbonate monomer.

은 합성된 SOC 단량체의 화학적 특성을 나타낸 것이다: TLC에서 Rf=0.56 (20% EA/hexane); ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 4.08 ppm (s, 2H), 4.53~4.54 ppm (d, J = 3.3 Hz, 1 H), 4.73~4.74 ppm (d, J = 3.0 Hz, 1 H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 66.0, 67.6, 81.6, 152.5 ppm.

3.2. 치과적 물성

합성한 EM 단량체인 SOC를 사용하여 CQ에 의해 황성화되는 광중합형의 PDR을 제조하고 SOC 단량체가 PDR의 치과적 물성에 대하여 고찰하였다. Table 2에 나타낸 바와 같이 다양한 구성비의 bis-GMA, TEGDMA, 그리고 SOC로 구성되는 PDR의 resin matrix와 fumed silica/fused silica/barium silicate (25/15/60, wt%)로 이루어진 삼성분계 hybrid-filler를 소수성으로 처리한 후 사용하여(이 때의 filler 충전률은 PDR을 기준으로 70 wt%) PDR을 제조하였다.

그 결과, Table 2에서도 보는 바와 같이 중합팽창성 단량체인 SOC가 PDR의 resin matrix에 첨가될 경우, DC 값이 54.5에서 52.1, 49.3%로 감소하는 것으로 보아 광중합에 의한 개환반응(ring-opening reaction)은 많이 일어나지 않았으며 PDR의 기계적 물성인 DTS나 FS 값은 SOC 함량에 관계없이 오차 범위 내에서 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이러한 실험 결과는 PDR의 기계적 물성에 미치는 영향인 사용된 resin matrix의 종류와 그 구성비, filler system의 종류 및 입자 크기, 그리고 filler와 resin matrix 간의 결합 특성 등과 같은 여러 가지 요인들 중에서도 resin matrix를 구성하고 있는 단량체 즉, bis-GMA와 이의 점도 희석제들의 광중합 전 구성비와 광중합 후에 있어서 PDR를 구성하고 있는 단량체와 고분자체의 비 즉, DC 값에 의존한다는 Kim의 연구 결과[22]와 일치함을 알 수 있다.

한편, 체적 안정성이 뛰어난 저수축의 PDR 물성 발현에 필수적인 항목인 중합수축률은 본 연구에서 제조한 SOC 단량체가 첨가될수록 2.81에서 2.32, 2.13 vol%로 감소함을 확인할 수 있다. ISO 4049[13]에 의하면 최소 2 mm 이상의 중합깊이가 되면 제반 치과적 술식에서 요구하는 치과용 고분자 재료의 규격을 만족하는 만큼, 본 논문 연구에서 얻은 5~6 mm 내외의 중합깊이 값은 PDR의 임상 조작에 필요한 충분한 값들을 확인할 수 있다.

따라서 본 연구를 통해 DTS나 FS와 같은 PDR의 기계적 물성은 물론 DC 값이나 중합깊이 등과 같은 중합 특성의 큰 손실없이 비교적 저수축의 체적 안정성이 뛰어난 PDR을 제조할 수 있는 formulation 기술을 확보할 수 있었다.

Table 2. Dental Properties of Various Polymeric Dental Restoratives Containing Spiroortho carbonate Expandable Monomer

	B/T/EM ³ -5/2/3	B/T/EM-7/0/3	B/T/EM-7/3/0
Polymerization shrinkage (vol%)	2.32	2.13	2.81
Depth of cure (mm)	5.74	5.37	5.50
Degree of conversion (%)	52.1	49.3	54.5
DTS ¹ (MPa)	44.9	40.3	43.5
FS ² (MPa)	225.0	214.0	217.0
Density (g/cm ³)	2.24	1.74	2.21

1) diametral tensile strength, 2) flexural strength, 3) B/T/EM = 2,2'-bis[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propane/triethylenglycol dimethacrylate/2,7-dimethylene-1,4,6,9-tetraoxaspiro-[4.4']-nonane.

4. 결론

본 연구에서는 가시광선에 의해 광중합 되는 PDR 제조에 사용된 resin matrix로서 중합팽창성의 SOC 단량체가 첨가될 경우, SOC가 PDR의 치과적 물성에 미치는 영향에 대하여 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 등으로 확인한 결과, 고순도의 SOC 단량체를 수율 40% 정도로 합성할 수 있었다.

(2) 합성된 SOC를 resin matrix에 첨가하여 PDR을 제조한 결과, resin matrix 내에서의 SOC 함량이 증가할수록 DC 값은 거의 변화가 없었으며 DC 값에 일차적으로 의존하는 PDR의 기계적 물성 즉, DTS나 FS 값 또한 큰 변화가 없었다.

(3) PDR 체적 안정성에 관여하는 중합수축률은 SOC 단량체가 첨가될수록 감소함을 확인하였으며 중합깊이 값은 PDR의 임상 조작에 필요한 충분한 값들을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구를 통해 PDR의 기계적 물성과 중합 특성의 큰 손실없이 체적 안정성이 뛰어난 formulation 기술을 확보할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 보건복지부 보건의료기술연구개발사업의 중점공동연구지원사업(고유번호: 03-PJ1-PG1-CH09-0001)의 지원에 의해 수행되었음.

참고 문헌

1. U. S. Patent 306,112 (1962).
2. G. C. Paffenbarger and N. W. Rupp, Composite restorative materials in dental practice: a review, *Int. Dent. J.*, **24**, 1 (1974).
3. M. Braden, Some aspects of the chemistry and physics of dental resins, *Adv. Dent. Res.*, **2**(1), 93 (1988).
4. O. Kim and M. S. Gong, Preparation and dental properties of polymeric dental restorative composites using oligoethyleneglycol diluent system, *J. Ind. Eng. Chem.*, **9**(3), 233 (2003).

5. Dental graphic series, Chap. 1, 13, Jisung Pub. Co., Seoul, Korea (1994).
6. T. Takada, Cyclic carbonates, novel expandable monomers on polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 461 (1997).
7. C. B. Kim, Studies on the synthesis of unsaturated spiroortho carbonate, Master. Eng. Dissertation, Chung-Ang Univ., Seoul, Korea (2002).
8. O. Kim and T. Lee, Optimization of dental properties of polymeric dental restorative materials by using multiple hybrid filler system *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(1), 65 (2001).
9. O. Kim and T. Lee, Preparation and dental properties of novel functional polymeric restorative materials, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**(2), 78 (2001).
10. J. J. Heigh, M. F. Bell, and J. U. White, Application of infra-red spectroscopy to the analysis of liquid hydrocarbons, *Analy. Chem.*, **19**(5), 293 (1947).
11. Council on Dental Materials and Devices, New Am. Dent. Asso. Spec. No. 27 for Direct Filling Resins, *J. Am. Dent. Assoc.*, **94**, 1191 (1977).
12. Council on Dental Materials, Instruments and Equipment, *American Dental Association Specification No. 27 for Resin-Based Filling Materials* (1993).
13. Dentistry-Resin based filling materials, *ISO Specification No. 4049* (1978).
14. N. Moszner and U. Salz, New developments of polymeric dental composites, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 535 (2001).
15. S. Sakai, Y. Kiyohara, K. Itoh, and Y. Ishii, A novel synthesis of cyclic thionocarbonates and spiro orthocarbonates from bis(tributyltin) alkylene glycolates and carbon disulfide, *J. Org. Chem.*, **55**, 2347 (1970).
16. A. J. Hilder, D. A. White, C. D. Harris, J. D. Eric, and C. C. Chappelow, A semiempirical quantum mechanical study of the cationic homopolymerization of expanding and potentially expanding monomer systems, *J. Mole. Structure: Theochem*, **541**, 159 (2001).
17. U. S. Patent 5,750,590 (1998).
18. F. Millich, J. Eick, L. Jeang, and T. J. Byerley, Design of monomers for nonshrinking polymerizations, and synthesis of some N,S-analogs of spiroorthocarbonates *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, **31**, 1667 (1993).
19. S. Sakai, Y. Kobayashi, and Y. Ishii, Reaction of dialkyltin dialkoxides with carbon disulfide at higher temperature: Preparation of orthocarbonates, *J. Org. Chem.*, **56**, 1176 (1971).
20. H. Tagoshi and T. Endo, Preparation and properties of cardopolyimides containing phenoxaphosphine units, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. ed.*, **27**, 1415 (1989).
21. J. W. Stansbury, Synthesis and evaluation of new oxaspiro monomers for double ring-opening polymerization, *J. Dent. Res.*, **71**, 1408 (1992).
22. S. W. Kim, Performance improvement and optimization of bis-GMA/inorganic filler composites using silane modification and statistical experimental design, Ph. D. Dissertation, Seoul National Univ., Seoul, Korea (1999).