

Multiple Hybrid-Filler System을 사용하여 제조한 고분자계 치아수복재료의 중합전환률 및 물성 연구

이 태 정 · 조 병 훈* · 김 오 영
단국대학교 고분자공학과, *서울대학교 치과대학 보존과

Studies on the Preparation and Properties of Polymeric Dental Restorative Materials Using Multiple Hybrid-Filler System

Taejung Lee · Byunghun Cho* · Ohyoung Kim
Dept. of Polymer Sci. & Eng., Dankook University
*College of Dentistry, Seoul National University

ABSTRACT

The preparation of polymeric dental restorative materials was carried out using multiple hybrid-filler system composed of barium macrofiller, quartz, and silica microfiller which surface was treated with γ -MPS silane to improve the miscibility with multi-functional acrylate resin matrix. Also, effects of photo-initiator and photo-accelerator on the degree of conversion of dental materials were investigated by using FT-IR spectroscopy. Diametral tensile strength and degree of conversion of dental monomer were measured and further investigated by comparing with those of commercial products.

1. 서 론

국내에서 사용되고 있는 치의재료는 Unit chair 등 극히 일부 품목을 제외하고는 거의 수입에 의존하고 있으며 국민의 구강보건에 대한 관심 고조 및 심미적 시술 증가로 치의재료에 대한 고기능화 요구가 급속히 증가하고 있다[1]. 특히, 치과용 수복재는 전통적으로 치아의 우식 또는 파절로 인해 생긴 치아 파손 부위의 치관 전체를 수복하거나 동요치를 고정하는 용도 이외에도 최근 심미적 수복 등 매우 넓은 범위에 걸쳐 사용되는 치과재료이다[2]. 그 중 치과계에서 복합레진이라고도 불리는 광중합형 고분자계 치아 수복재는 아말감 소재의 수은에 의한 독성우려와 치료 부위의 파절, 부식치아와의 결합능력 부족, 심미감 결여 등의 문제점을 해결하기 위해 등장한 소재로서 금속에 비해 저렴하다는 장점 등으로 최근 치과 임상분야에서 그 사용량이 크게 증가하고 있다[3].

주로 높은 분자량의 Acrylate 단량체로 구성되어지는 심미수복재인 치아수복용 복합레진의 물성 중에서 Acrylate 단량체의 중합전환률은 그 재료의 경시성 즉, 내후성과 내마모성 등은 물론 생체친화성과 같은 임상적 성질에 많은 영향을 미친다[4]. 따라서 본 연구에서는 가시광선 중합형의 고분자 수복재료의 광개시제 및 환원제의 양이 Acrylate 단량체의 중합전환률에 미치는 영향과 수복재의 70~80 wt%를 차지하고 있고 재료의 기계적 물성에 가장 큰 영향을 미치는 Filler system을 이전의 Microfiller와 Macrofiller로 구성된 Hybrid system[5]에 Quartz를 첨가한 Multiple hybrid-filler system을 사용하여 치아수복재를 제조, 이들의 기계적 물성과 중합전환률을 선진제품과 비교·고찰하였다.

2. 실험

1) Filler 표면처리

본 연구에서 사용된 Filler의 표면을 소수성으로 개질, Resin matrix와의 혼화성을 증가시켜 Filler 충전률 및 Resin matrix 내에서의 분산성을 향상시키기 위해 이전에 보고[6]한 방법으로 γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS)을 사용하여 표면처리 하였다. 즉, 250ml Beaker에 γ -MPS 1g, 용제로는 Isopropyl alcohol 70g과 1M 초산 30g을 넣고 균일혼합기를 사용, 8,000rpm, 25°C, 1시간 동안 혼합한 다음, Table 1과 2에 나타낸 filler 10g을 30분에 걸쳐 연속적으로 투입, 2시간 동안 균일하게 혼합하여 표면반응을 시켰다. 이후, 원심분리기를 이용, Filler 표면에 부착하고 남은 여분의 γ -MPS를 일차 제거한 다음, Isopropyl alcohol로 세척한 후, 증류수 100g을 넣어 90°C, 25분 동안 분산시킨 다음, 동결건조기(일신랩, FD-5510)에서 48시간 동안 건조시켰다. 입자 사이의 간격을 넓힌 Filler 표면에 부착만 되고 반응하지 못한 γ -MPS의 반응을 완결시키기 위해 120°C로 승온하여 2시간 동안 유지하여 표면반응을 완성시켰다.

2) Resin matrix의 중합전환률에 미치는 Photoinitiator 및 Photoaccelerator의 영향

이전의 본 실험실에서의 연구결과[5]에서 채택한 Resin matrix 및 다양한 농도의 Camphorquinone(CQ) Photo-initiator와 Ethyl-4-(N,N'-dimethylamino)benzoate (EDMAB) Photo-accelerator가 수복재의 중합전환률에 미치는 영향을 Fourier-transform Infrared(FT-IR) Spectroscopy(Perkin-Elmer Spectrum 2000)를 사용하여 분석하였다. 이때 Filler가 중합전환률에 미치는 영향을 최소화하기 위해 γ -MPS로 표면처리된 Silica microfiller 만을 사용하여(충진률 50 wt%) 수복재를 제조하여 분석하였다(Table 1 참조). 제조된 약 10 ± 2 mg 수복재 시료를 Polyethylene Film 사이에 위치시키고 1ton의 하중을 20초 간 가한 후 광조사기(3M Co., XL-3000)로 광중합시켜 중합 전후의 시료를 FT-IR 로 분석하였다. Baseline method[7]에 의하여 미반응 C=C의 정량분석에 1635cm^{-1} 근처에서 나오는 Methacrylate group의 Aliphatic C=C band의 흡수 Peak와 1605cm^{-1} 에서의 Benzene ring of Aromatic C=C band의 흡수 Peak의 Absorbance ratio를 구한 다음 광중합 전후에 있어서의 이들의 Peak 비로부터 다음 식에 의해 중합전환률을 구하여 비교하였다(Figure 2 참조).

$$\text{중합전환률(\%)} = 100 - \frac{[\text{Abs(Aliphatic C=C)/Abs(Aromatic C=C)}]_{\text{polymer}}}{[\text{Abs(Aliphatic C=C)/Abs(Aromatic C=C)}]_{\text{Monomer}}}$$

Table 1. Material compositions for the experiment of the effects of CQ and EDMAB on the degree of conversion of polymeric dental restorative composites

Materials	Maker	Grade	wt%	Remark
<i>Resin matrix</i>				
Bis-GMA ¹⁾	Shin-Nakamura	EMA-1020	70	Monomer
TEGDMA ²⁾	Shin-Nakamura	3G	30	Diluent
<i>Filler</i>				
Silica microfiller	Degussa	OX-50	50 ³⁾	Diameter=0.04 μ m

1) 2,2'-Bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-propane, 2) Triethyleneglycol-dimethacrylate
3) Based on restorative composite(resin matrix/filler=50/50 wt%).

3) 수복재 제조 및 기계적 물성 측정

Multiple hybrid-filler의 충전률을 수복재 총량 기준으로 70 wt%로 하고 2-2)절의 실험결과로부터 채택한 적정량의 Photo-initiator와 Photo-accelerator를 Table 2에 나타낸 Resin matrix와 함께 막자사발에 넣고 Kneading, 혼합시켜 이전의 방법[5,6]과 동일하게 고분자수복재를 제조하였다.

Table 2. Material compositions for the preparation of polymeric dental composites

Materials	Maker	Grade	wt%	Remark
<i>Resin matrix</i>				
Bis-GMA ¹⁾	Shin-Nakamura	EMA-1020	70	Monomer
TEGDMA ²⁾	Shin-Nakamura	3G	30	Diluent
Camphorquinone	Aldrich	A.C.S.Reagent	1.0	Photoinitiator
EDMAB ³⁾	Aldrich	A.C.S.Reagent	1.0	Photoaccelerator
Tinuvin ⁴⁾	Ciba-Geigy	Tinuvin P	1.0	UV Stabilizer
<i>Multiple hybrid-filler</i>				
Silica Microfiller	Degussa	OX-50	25	Diameter=0.04 μ m
Barium Macrofiller	Hansol Chemical	H-MAF	60	Diameter=1 μ m
Quartz	Vericom	VC-20	15	Diameter=4 μ m

1) 2,2'-Bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]-propane, 2) Triethyleneglycol-dimethacrylate, 3) Ethyl-4-(N,N'-dimethylamino)benzoate, 4) 2-(2'-Hydroxy-5-methylphenyl)benzotriazole.

제조된 수복재의 기계적인 물성과 중합전환률을 선진제품과 비교, 분석하기 위해 간접인장강도(Diametral tensile strength, DTS)와 FT-IR 분석을 행하였다. DTS 측정용 시료는 직경 8mm, 높이 4mm인 구멍이 뚫려 있는 Teflon sheet 구멍 안에 제조된 수복재를 채우고 양면에 유리판을 덮어씌운 다음 광조사기를 사용, 상하 양면을 40초 동안 조사, 경화시켜 시편을 제조하였다. 분당 1mm로 압축되는 만능압축시험기(Universal tensile machine, Lloyd Co., LR10K)를 이용, 파열될 때 걸리는 최대 힘을 측정, 다음 식을 이용하여 DTS 값을 측정하여 비교하였다[8].

$$DTS = 2P/\pi \cdot D \cdot T \quad (P: \text{시편 파열 시 걸리는 힘, } D: \text{시편 직경, } T: \text{시편두께})$$

3. 결과 및 토론

Figure 1에 본 실험에서 사용된 CQ Photo-initiator와 EDMAB Photo-accelerator의 양이 수복재 제조에 사용된 Resin matrix의 중합전환률에 미치는 영향을 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 투입된 CQ의 양이 Resin matrix를 기준으로 1 wt%까지는

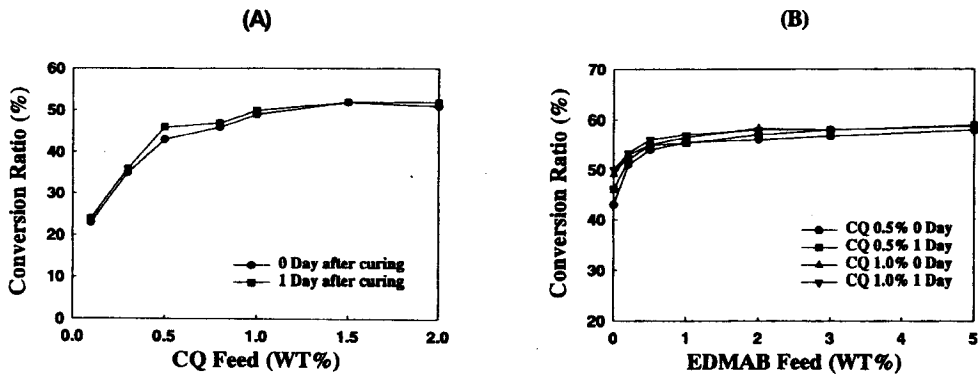


Figure 1. Effects of (A)CQ and (B)EDMAB on the degree of conversion of resin matrix for polymeric dental restorative composites

중합전환률이 증가하다가 그 이후에는 변화가 거의 없음을 알 수 있었다. 그리고 CQ 0.5와 1 wt%를 기준으로 EDMAB Photo-accelerator를 0에서 5 wt%까지 각각 변화시킨 결과, 0.8~1.3 wt%일 때 중합전환률이 최대치를 보임을 알 수 있었다. 따라서 이들이 어느 정도 이상 투입될 경우 중합깊이만 향상될 뿐, 과량 사용으로 예상되는 강도의 저하를 고려할 때 CQ와 EDMAB가 각각 1.0 wt%가 최적임을 확인하여 이를 2-3)절에서 언급한 Multiple hybrid-filled 치아수복재 제조 실험에 사용하였다. Figure 2에 중합전환률 측정에 사용된 대표적인 FT-IR Spectra를 나타내었다.

Table 3에 Multiple hybrid-filler system을 사용하여 제조한 수복재와 이전의 Hybrid-filled 수복재 및 선진제품의 DTS 값과 중합전환률을 비교하여 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 본 실험에서 제조한 수복재의 경우가 최적의 광개시제와 증감제를 사용한 결과, 가장 높은 중합전환률을 보임을 알 수 있으며 현재 실험중인 내후성과 내마모성 및 생체적합성 실험에서도 양호한 결과가 나올 것으로 기대된다. 한편 Filler에 의해 일차적으로 그 물성이 크게 좌우되는[5] 수복재의 대표적 기계적 물성인 DTS 값은 본 실험에서 제조한 동결 건조에 의해 Filler를 표면처리하여 분산성을 높인 결과, 여타의 동일한 Filler System을 사용하여 제조한 제품보다도 DTS 값이 더 우수하였고 Multiple hybrid system이 Micro-filled 또는 Hybrid system보다도 수복재의 DTS 값이 더 큼을 확인하였다.

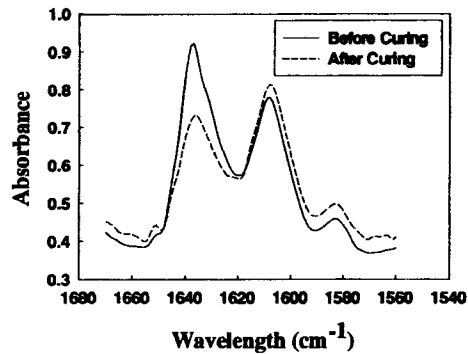


Fig. 2. FT-IR Spectra of dental materials before and after photopolymerization

Table 3. DTS values and degree of conversion of various polymeric dental composites

Manufacturer	DKU	DKU	BISCO	KERR	Kuraray
Grade	SmartFil-1	SmartFil-0	AeliteFil	Herculite XRV	Clearfil AP-X
Filler System	Multiple hybrid (Silica/Ba/Quartz)	Hybrid (Silica/Ba)	Hybrid (Silica/Ba)	Hybrid (Silica/Ba)	Microfilled (Silica)
Degree of Conversion(%)	36.5	37	31.4	33	29
DTS(MPa)	40.7	39.7	36.2	35.2	26.9

감사의 글

본 연구는 보건복지부 보건의료개발사업(과제번호:HMP-99-E-10-0003)에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] 치의신보, 1996. 1. 6일자, 21, 22면.
- [2] H. Hosoda, T. Yamata, and S. Inokoshi, *J. Prosth. Dent.*, **64**, 669(1990).
- [3] J. L. Ferracane and J. R. Condon, *Dental materials*, **8**, 290(1992).
- [4] 김정남, 김광만, 산학협동연구보고서, 연세대학교 치과재료학 연구소(1996).
- [5] O. Kim and O. Kwon, *Applied Chemistry*, **2**(2), 700(1998).
- [6] O. Kim, *Applied Chemistry*, **2**(1), 68(1998).
- [7] J. J. Heigl, M. F. Bell, and J. U. White, *Analytical Chem.*, **19**(5), 293(1947).
- [8] ISO 3336, Dentistry-Synthetic polymer teeth(1993).