

NOTE

**치과 수복용 저흡수성 가시광선 중합형 복합수지 :
Acetylated bis-GMA의 합성 및 복합수지의 성질**

채 규 호·선 금 주·박 영 준*

전남대학교 공과대학 고분자공학과, *전남대학교 치과대학 치과재료학교실
(1993년 7월 27일 접수)

**Visible Light-cured Restorative Dental Composite Resin for
Low Water Absorption : Synthesis of Acetylated bis-GMA and
Properties of Dental Composite Resin**

Kyu Ho Chae, Gum Ju Sun, and Young Joon Park*

Department of Polymer Engineering, Chonnam National Univ., Kwangju 500-757

**Department of Dental Materials, Chonnam National Univ., Kwangju 501-190*

(Received July 27, 1993)

서 론

현재 치과계에서 사용되고 있는 심미적 수복을 위한 레진으로는 화학중합형과 광중합형 레진이 주로 사용되고 있으나¹ 화학중합형 레진에 비해 광중합형 레진은 색의 다양성, 상대적으로 더 나은 색의 안정성, 그리고 하나의 paste로 만들어져 있기 때문에 혼합시 기포가 적게 발생되는 등의 장점² 때문에 최근에 많이 이용되고 발전되어 전치에서 뿐만 아니라 구치에서도 사용되고 있다.³

광중합형 레진은 benzoin methyl ether를 이용한 자외선중합 레진이 개발되었으나 인체에 자외선이 노출되었을 때 해를 입을 수 있다는 것이 알려져 가시광선에 의해 라디칼을 생성하는 camphorquinone-아민 계가 개발된 후로는 가시광선을 중합에 이용하게 되었으며,⁴ 아민으로는 N,N-dimethylaminoethyl

methacrylate(DMA)가 주로 사용되고 있다.⁵

한편 레진은 자체만의 물성으로는 저작압 등에 견딜 정도의 강도와 마모 저항성이 뛰어나지 못하기 때문에 이를 보강해 주기 위한 보강재료가 필요하고 이에 적합한 재료로써 무기재료인 석영, 실리카, 바륨 유리, boric acid 유리 등을 함께 섞어 사용하게 되어 복합수지가 출현하게 되었다. 그러나 무기질인 충전제와 유기질인 레진 자체만으로는 화학적인 결합을 기대할 수 없으므로, 이 문제점을 극복하기 위하여 silane coupling 시약으로 충전제의 표면을 개질시키는 방법이 고안되어 사용되고 있다.⁶

현재까지 몇 종류의 광중합형 레진용 단량체가 개발 되었으며 그 중 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)]phenyl propane 또는 bisphenol A-glycidyl methacrylate(bis-GMA)는 분자내에 두개의 이중결합을 갖는 다관능성 단량체로써 우수한 강

도와 여러가지 장점⁷ 인해 현재 가장 많이 사용되고 있는데 이 단량체는 물리적 성질은 뛰어난 것으로 알려져 있으나 양쪽에 친수성기인 -OH 기를 가지고 있어 수분을 흡수하는 성질이 있다.⁸ 문헌에 보고된 바로는⁹⁻¹⁰ 수분을 흡수함에 따라 레진의 물성과 심미성은 많은 해를 입게 되는데, 수분흡수에 따라 레진이 팽윤되고 따라서 충전제와의 결합이 약해져서 충전제 입자가 이탈되어 강도나 마모 저항성과 같은 물리적 성질이 떨어지거나 음식물을 흡수함에 따라 변색되기 때문에 수분흡수에 대해 많은 연구가 진행되어 왔다.¹¹⁻¹²

본 연구에서는 수분흡수가 적은 광중합형 레진을 개발하기 위하여 bis-GMA에 acetyl chloride를 반응시켜 아세틸화 시킴으로써 친수성기를 제거한 새로운 단량체를 합성하고 이것에 의한 수분흡수율에 대한 거동을 관찰하였다. 이 결과를 본 실험실에서 합성한 bis-GMA를 단량체로 이용한 복합수지 및 현재 상품으로 나와있는 제품들 중 많이 이용되고 있는 제품중의 하나인 3M 회사의 Silux[®]와 비교하였으며, 이들 재료의 수분흡수에 따른 물성변화를 살펴 보기 위하여 표면경도 및 간접 인장강도를 측정하였다.

실 험

시약과 용매. 동경화성 공업주식회사의 N,N-dimethylaminoethyl methacrylate(DMA)와 camphorquinone, Katasama 화학회사의 methacrylic acid,

Junsei 화학회사의 triethylamine과 n-butylamine, Shinyo 화학회사의 실리카, Aldrich 화학회사의 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate 등은 정제하지 않고 사용하였다. diglycidylether of bisphenol A (DGEBA)는 Dow 화학회사의 D.E.R. 331 액체에 폭시 레진을 사용하였다. 클로로포름과 톨루엔은 탈수정제하여 사용하였다. bis-GMA는 문헌에 보고된 방법¹³에 따라 합성하여 사용하였다. 물성비교를 위하여 시판되고 있는 3M 회사의 광중합형 복합수지 Silux[®]를 사용하였고, 이의 조성과 합성된 복합수지 조성과의 비교는 Table 1과 같다.

기 기. 기기는 적외선 흡수 분광기(Mattson Polarimeter TM, 영국), 핵자기 공명 분석기(Bruker, 300 MHz, 독일), 열무게분석기(Perkin-Elmer 모델 7, 미국), 가시광선 중합기(Heraeus Kulzer, Unilux AC, 독일), Abderhalden형 진공건조장치와 실란화 반응 후 미반응물의 제거를 위하여 Soxhlet 추출장치를 사용하였다. 간접 인장강도와 표면경도는 각각 만능시험기(Instron, 모델 No. 4302, 영국)와 미세경도 측정기(Zwick, 모델 No. 3212.001, 독일)를 사용하였다.

Acetylated bis-GMA의 합성. 2.9 g(0.005 mole)의 bis-GMA와 triethylamine 1.5 ml를 클로로포름 10 ml에 녹이고 0°C에서 클로로포름 10 ml에 acetyl chloride 1.5 g(0.015 mole)를 녹인 용액을 천천히 적하시킨다. 약 12시간 동안 실온에서 반응시킨 다음 생성된 염을 걸러 제거하고 0.1 N HCl과 증류수로

Table 1. The Composition⁵ of Silux[®] and Composite Resins

Composite Resins	Monomer (wt %)	Silanized silica wt %	Camphorquinone wt %	N,N-Dimethylaminoethyl methacrylate wt %
Silux [®]	bis-GMA (약 40)	59.4 ± 0.95	0.17 ± 0.01	>0.1
Composite Resin I*	synthesized bis-GMA (50)	50	0.2	0.1
Composite Resin II**	acetylated bis-GMA (50)	50	0.2	0.1

* : Composite resin using synthesized bis-GMA monomer.
 ** : Composite resin using synthesized acetylated bis-GMA monomer.

썼었다. 무수 $MgSO_4$ 로 수분을 제거하고 감압증류하여 용매를 제거하였다. 시클로hex산 : 에틸 아세테이트를 용리액으로 기동 크로마토그래피로 분리하여 점성있는 액체를 얻었다. 수득율은 약 40%.

IR(KBr) : 2964, 1743, 1608, 1510, 1261, 1000~1100, 802 cm^{-1} .

NMR($CDCl_3$, 300 MHz) : 1.6 ppm(s, Ar-C(CH_3)₂-Ar, 6H), 1.9(s, C=C- CH_3 , 6H), 2.0(s, -CO- CH_3 , 6H), 4.1(d, COO- CH_2 -CHOAc, 4H), 4.3~4.5(m, Ar-O- CH_2 -, 4H), 5.4(m, AcO-C-H, 2H), 5.6, 6.1(s, s, H-C=C, 4H), 6.8, 7.15(d, d, aromatic, 8H).

실리카 표면에 Silane Coupling 시약의 처리. 실리카는 325 mesh U.S. 표준체로 쳐서 입자의 크기가 44 μm 이하의 것을 사용하였다. 실리카 20 g을 0.1 N HCl 200 ml에 넣고 24시간동안 교반하여 가수분해하였다. 더 이상 산성을 띄지 않을 때 까지 증류수로 씻어 준 후 150°C의 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 크실렌에 건조된 실리카 및 silane coupling 시약인 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate를 실리카의 무게에 대해 10 wt%를 넣고 교반하면서 120°C에서 12시간 동안 환류시켰다. 반응이 끝나면 감압여과하고 하루동안 Soxhlet 장치로 추출한 다음 105°C에서 10시간 동안 건조시켰다.

Bis-GMA와 Acetylated bis-GMA를 사용한 복합수지의 광중합. 실란 coupling 시약으로 표면 처리된 실리카, bis-GMA 또는 acetylated bis-GMA, camphorquinone, DMA를 각각 50 : 50 : 0.2 : 0.1의 비율(wt%)로 넣고 잘 혼합한다. 수분흡수율과 간접인장강도 측정(diametral tensile strength testing)을 위해서는 지름이 6 mm, 두께가 3 mm인 시편을 만들 수 있는 몰드와 표면경도 측정을 위해서는 지름이 6 mm, 두께가 2 mm인 시편을 만들 수 있는 몰드를 사용하였다. 이 몰드의 한 면을 투명한 폴리프로필렌 필름으로 덮고 그 위를 다시 유리판으로 덮은 후, 그 반대면으로 혼합된 레진을 주입한다. 그리고 주입된 레진 위를 폴리프로필렌 필름과 유리판으로 덮은 후, 잘 압접하여 여분의 레진이 흘러나오도록 하였다. 조

심스럽게 가시광선 중합기로 옮긴 후 양쪽면을 돌려가며 한 면에 20초씩 2회 빛조사하여 중합시켰다. 비교를 위한 Silux®도 같은 방법으로 중합시켰다.

수분 흡수율 측정. 중합된 복합수지의 시편들을 Abderhalden형 진공건조장치에 넣고 건조 플라스크에 P_2O_5 를 1/3정도 채운 다음 비등 플라스크에 CH_2Cl_2 100 cc와 비등석 3~4개를 넣고 환류시켜 하루동안 건조시켰다. 시편들의 무게를 0.1 mg까지 측정 한 후, 2차 증류수를 넣고 온도를 37°C로 유지시킨 수조에 시편들을 침수시켰다. 침수된 시편들을 24시간 마다 표면의 수분을 제거하고 무게를 0.1 mg까지 측정하여 다음 식에 의하여 수분 흡수율을 구하였다. 매 측정시 마다 7개 시편들의 평균값을 구하였으며, 이와 같은 실험을 1개월동안 실시하였다.

수분 흡수율(%)=

$$\frac{\text{침수후의 무게} - \text{침수전의 무게}}{\text{침수전의 무게}} \times 100$$

표면경도 측정. 중합된 복합수지의 시편들을 Abderhalden형 진공건조장치에서 약 37°C를 유지시키며 24시간 동안 건조시켰다. 이것을 37°C의 증류수에 1, 2, 3, 5, 10, 20, 30일 침수 시킨 후 표면의 수분을 제거한 시편들을 각 종류별로 3개씩 취하였다. 500 g의 하중으로 밀면이 정사각형인 피라미드 형태의 다이아몬드인 Vickers hardness indenter를 사용하여 한 면에 3점씩 양면을 측정하였으며 indenter의 끝이 건본의 표면에 닿기 시작한 때로부터 20초간 유지시킨다. 100배 현미경을 이용하여 압흔점의 대각선 길이를 잰 후 값들의 평균으로 Vickers 경도값을 구하였다.

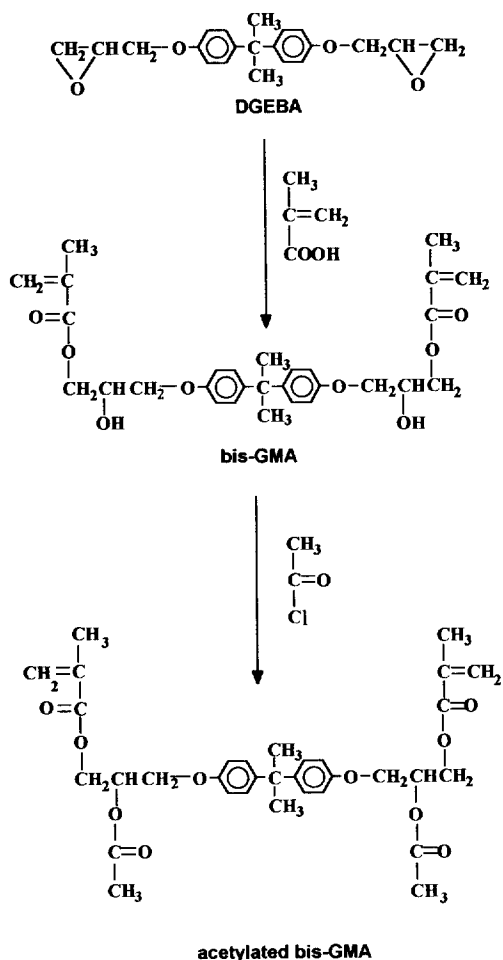
$$\text{Vickers 경도값(VHN)} = \frac{\text{하중}}{\text{압흔의 단면적}}$$

간접 인장강도 측정. 간접 인장강도는 ASTM 타입인 직경 6 mm, 두께 3 mm의 시편을 사용하였으며 압축법으로 측정하였다. 시편은 표면경도 측정때와 같은 날짜에 각 5개씩 취하여 측정하였다. Disk 모양의 시편을 세워서 1분당 1 mm의 속도로 압축력을

가하여 시편이 파괴되는 점을 구한 후 다음 식에 의하여 계산 하였으며 이들 값의 평균으로 간접 인장 강도를 구하였다.

$$\text{간접 인장강도} = \frac{2P}{\pi \times D \times T}$$

- P : 파괴 시 필요한 힘
- D : 시편의 직경
- T : 시편의 두께

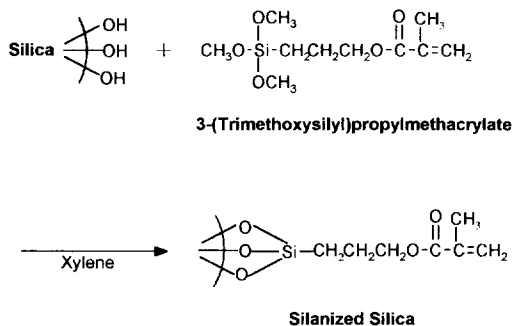


Scheme 1. Synthesis of bis-GMA and acetylated bis-GMA.

결과 및 고찰

bis-GMA는 Scheme 1과 같은 반응식에 따라 DGEBA와 methacrylic acid에 3차 아민인 triethylamine을 사용하여 합성하였으며 Sheela 등이¹⁴ 보고한 것과 같이 핵자기 공명 스펙트럼으로부터 5.25 ppm에서 O-C-H의 3차 methine 기의 수소와 3.95 ppm에서 C-CH₂-OH의 메틸렌기가 이중선으로, 그리고 4.17 ppm에서 Ar-O-CH₂-의 메틸렌기가 이중선으로 나타난 것으로 보아 이성체가 존재함을 알 수 있었다.

acetylated bis-GMA는 Scheme 1과 같이 bis-GMA와 acetyl chloride를 triethylamine을 촉매로 사용하여 합성하였다. 이 화합물은 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸아세트아미드(DMAc) 등과 같은 극성 용매에는 잘 녹았고 벤젠, 톨루엔, 크실렌과 같은 비극성 용매에는 약간 녹았으며 물에는 전혀 녹지 않았다. acetylated bis-GMA의 구조는 적외선 흡수 스펙트럼과 핵자기공명 스펙트럼 등의 기기분석적 방법으로 확인하였다. 적외선 흡수 스펙트럼 결과는 3440 cm⁻¹ 부근에서 bis-GMA에서 나타났던 -OH의 흡수띠가 없어졌고 1786 cm⁻¹에서 새로운 에스테르기의 C=O 기와 1000~1100 cm⁻¹에서 C-O-C기의 흡수띠가 관찰되었다. Fig. 1은 핵자기 공명 스펙트럼으로서 bis-GMA에서는 관찰되지 않은 아세틸 그룹의 메틸기에 의한 피이크가 2.0 ppm에서 단일선으로 나타났다.



Scheme 2. Silanization of silica.

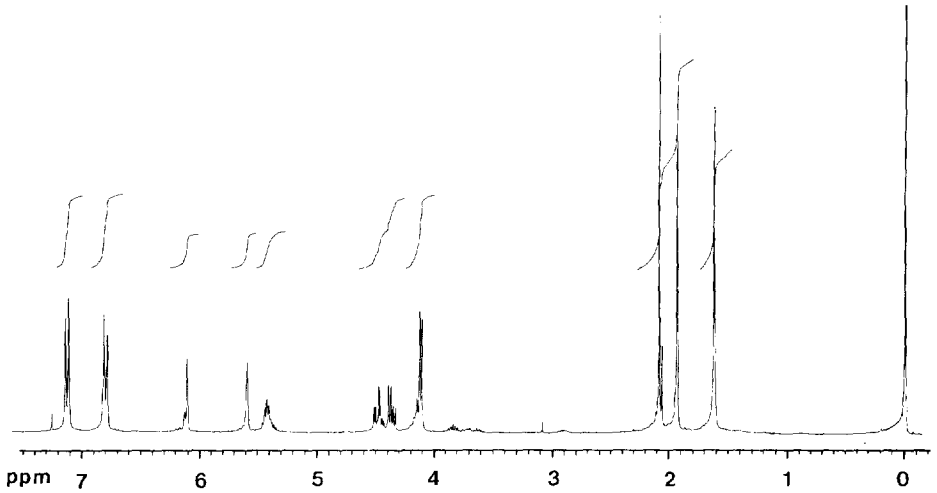


Fig. 1. NMR spectrum of acetylated bis-GMA.

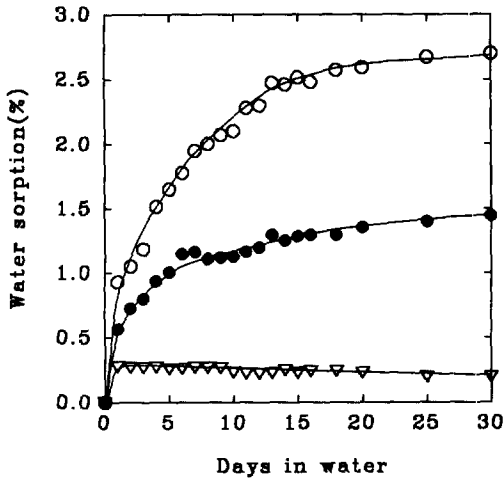


Fig. 2. Water uptake by weight gain against immersion time at 37°C for dental composite resins from synthesized bis-GMA(○), acetylated bis-GMA(▽) and Silux*(●).

충전제로써 사용된 실리카와 단량체 사이의 화학적인 결합을 위하여 실란 coupling 시약으로써 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate를 사용하여 표면처리 하였으며 이의 반응경로는 Scheme 2와 같다. 실란화 반응으로써 여러가지 방법이 고안되어 이용되고 있으나 실험결과 수율이 가장 높았던 Browne 등의 방법을⁶ 사용하였으며 TGA 분석결과 약 1%가 반응 되었음을 알 수 있었다.

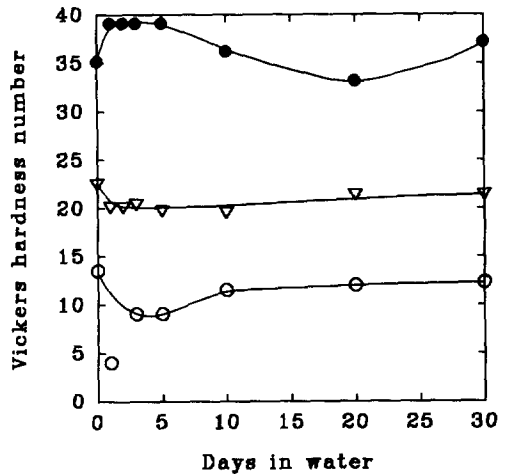


Fig. 3. Effect of 37°C water immersion on surface hardness of dental composite resins from synthesized bis-GMA(○), acetylated bis-GMA(▽), and Silux*(●).

합성된 bis-GMA와 acetylated bis-GMA를 단량체로 사용한 광중합형 복합수지와 Silux*의 수분 흡수율을 시간에 따라 플롯하여 비교한 결과는 Fig. 2와 같다. 합성된 bis-GMA를 이용한 복합수지는 시간이 경과 됨에 따라 흡수율이 점차 증가하여 가장 높은 흡수율을 보였으며 Silux*보다 흡수율이 높았는데 이 이유는 상대적으로 단량체의 함량이 많기 때문이다. 이에 비하여 acetylated bis-GMA를 사용한 복합수지

는 가장 낮은 흡수율을 보였으며 침수시켜 1일이 경과된 후 약 0.27%의 수분 흡수율을 보였고 그 후에는 더 이상 증가하지 않았는데 이와 같이 친수성기인 -OH 기를 아세틸화 함으로서 수분 흡수율이 매우 낮아졌다.

광중합된 복합수지들의 수분흡수가 표면경도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Vickers 경도값의 변화를 관찰하였다. Fig. 3은 침수일에 따른 표면경도값의 변화를 나타낸 것인데 경도값은 Silux[®]이 가장 높았고 acetylated bis-GMA를 단량체로 사용한 복합수지, 그리고 bis-GMA를 단량체로 사용한 복합수지의 순으로 표면경도가 낮아졌다. 여기에서 Silux[®]와 합성된 bis-GMA를 단량체로 사용한 복합수지는 같은 종류의 단량체와 충전제를 함유하고 있음에도 불구하고 상당히 큰 값의 차이를 보였는데 이는 Silux[®]이 충전제의 함량이 많기 때문이며 경도나 강도와 같은 물성은 충전제의 함량에 크게 좌우 된다는 Chung의 보고³와 같은 경향을 보이고 있다. 침수일이 경과됨에 따라 Silux[®]는 5일까지는 증가되는 경향을 보이다가 그 후 대체적으로 감소하는 경향을 보였으나 침수 전의 경도에 비해서는 결과적으로 약간 증가되는 경향을 보였다. 또한 합성된 bis-GMA와 acetyla-

ted bis-GMA를 단량체로 사용한 복합수지들은 수분 흡수율이 컸던 초기에는 경도가 감소하였으나 시간이 경과됨에 따라 오히려 증가하였는데, 이는 중합수율이 시간이 경과됨에 따라 점차 증가되어 경도가 증가된다는 보고와^{13,14} 일치하고 있다. 그 중에서도 acetylated bis-GMA를 단량체로 사용한 복합수지는 다른 복합수지에 비해 비교적 안정된 값을 보였는데 이는 침수된 하루 이후에는 더 이상 수분을 흡수하지 않는 수지 자체의 수분에 대한 안정성 때문으로 생각된다.

침수일에 대해 간접 인장강도의 변화를 나타낸 결과는 Fig. 4와 같다. 물을 흡수하기 전 초기 간접 인장강도의 세기는 Silux[®]>합성된 bis-GMA를 단량체로 사용한 복합수지>acetylated bis-GMA를 단량체로 사용한 복합수지의 순이었으며, Silux[®]과 합성된 bis-GMA를 단량체로 사용한 복합수지는 침수 후 각각 2일과 3일이 경과 될 때까지는 강도가 증가했으나 그 후에는 급격히 감소되어 30일 경과 후에는 오히려 acetylated bis-GMA를 단량체로 사용한 복합수지 보다도 더 낮은 강도를 보였다. 반면 acetylated bis-GMA를 단량체로 사용한 복합수지는 침수 전에는 가장 낮은 강도를 보였으나 5일이 경과 된 후에는 대체적으로 안정되어 30일이 경과된 후에는 오히려 가장 높은 강도를 보였다. 이 결과도 역시 수분흡수에 따른 결과로써 수분이 흡수됨에 따라 충전제와 단량체 자체와의 결합이 약해져서 강도가 떨어진다는 Sorderholm등의 보고¹¹와 같은 결과를 보였다.

이와같은 결과로부터 acetylated bis-GMA를 사용한 가시광선 중합형 복합수지는 수분 흡수율이 낮기 때문에 현재 사용되고 있는 복합수지의 수분흡수에 따른 물성저하의 단점을 개선시킨 새로운 치과 수복용 복합수지로서 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

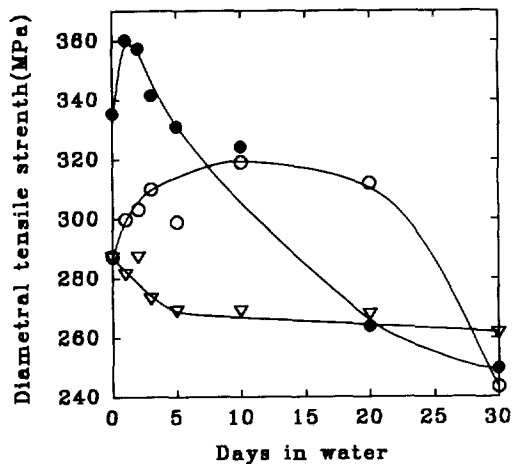


Fig. 4. Effect of 37°C water immersion on diametral tensile strength of dental composite resins from synthesized bis-GMA(○), acetylated bis-GMA(▽), and Silux[®] (●).

참 고 문 헌

1. C. N. Raptis, P. L. Fan, and J. M. Powers, *J. Amer. Dent. Assoc.*, **99**, 631 (1979).
2. H. Shintani, T. Inoue, and M. Yamaki, *Dent. Mater.*, **1**, 124 (1985).

3. K. H. Chung, *J. Dent. Res.*, **69**, 852 (1990).
4. M. L. Swartz, R. W. Phillips, and B. Rhodes, *J. Amer. Dent. Assoc.*, **106**, 634 (1983).
5. M. Taira, H. Urabe, T. Hirose, K. Wakasa, and M. Yamaki, *J. Dent. Res.*, **67**, 24 (1988).
6. T. Browne, M. Chaimberg, and Y. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 671 (1992).
7. R. W. Phillips, *Science of Dental Materials*, 8th ed., Saunders, Philadelphia, Chap. 14 (1982).
8. H. Øysæd and I. E. Ruyter, *J. Dent. Res.*, **65**, 1315 (1986).
9. K. -J. M. Soderholm, M. Zigan, M. Ragan, W. Fischschwiger, and M. Bergman, *J. Dent. Res.*, **63**, 1248 (1984).
10. J. G. Calais and K. -J. M. Soderholm, *J. Dent. Res.*, **67**, 836 (1988).
11. K. -J. M. Soderholm and K. J. Roberts, *J. Dent. Res.*, **69**, 1812 (1990).
12. M. J. Barsby, *J. Dent.*, **20**, 240 (1992).
13. M. A. Helvatjoglou, Y. Papadogianis, E. K. Koliniotou, and S. Kubias, *J. Prosthet. Dent.*, **65**, 215 (1991).
14. M. S. Sheela, K. T. Selvy, V. K. Krishnan, and S. N. Pal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 561 (1991).