

치과용 가시광선 중합형 Urethane Dimethacrylate 복합수지의 새로운 광증감제

선금주 · 박영준* · 채규호†

전남대학교 고분자공학과, *전남대학교 치과재료학 교실
(1998년 8월 21일 접수)

New Photosensitizers for a Visible Light-Cured Urethane Dimethacrylate Dental Resin Composite

Gum Ju Sun, Yeong-Joon Park*, and Kyu Ho Chae†

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

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

†e-mail: khochae@orion.chonnam.ac.kr

(Received August 21, 1998)

요약: 치과용 가시광선 중합형 복합수지의 광증감제인 camphorquinone (CQ)을 대신할 수 있는 새로운 광증감제로서 diacetyl (DA) 및 1-phenyl-1,2-propanedione (PD)을 사용하여 단량체인 urethane dimethacrylate (UDMA)에 대한 광중합 효율과 기계적 성질을 관찰하였다. 이 광증감제들에 의한 UDMA의 광중합 효율을 FT-IR로 비교한 결과 $DA < CQ < PD$ 의 순으로 증가하였으며 광증감제의 양과 조사시간이 증가할수록 높게 나타났다. UDMA, 실리카, 그리고 이 광증감제들을 넣은 복합수지를 제조하고 기계적 성질을 비교한 결과 광증감제의 양과 조사시간이 증가할수록 Knoop 표면경도, 간접인장강도, 굴곡강도 등의 기계적 성질이 향상되었고 DA 및 PD가 CQ보다 우수하게 나타났다. 한편, 현재 임상에서 사용되고 있는 치과용 복합수지인 Heliomolar[®]와 유사한 구성성분의 복합수지를 제조하고 이들의 기계적 성질을 비교한 결과 DA 및 PD가 CQ보다 우수하였다.

ABSTRACT: In order to improve the properties of a light-cured dental resin composite, diacetyl (DA) or 1-phenyl-1,2-propanedione (PD) was used as a new visible light photosensitizer for a resin composite of urethane dimethacrylate (UDMA). Photopolymerization efficiency of UDMA and mechanical properties of experimental resin composite containing DA or PD were compared with those of camphorquinone (CQ), the most widely used photosensitizer for dental resin composites. Photopolymerization efficiency of UDMA studied by FT-IR spectroscopy increased with irradiation time and the amount of photosensitizer. The relative photopolymerization efficiency of UDMA increased in the order of $DA < CQ < PD$. Mechanical properties such as Knoop hardness, diametral tensile strength, and flexural strength of the experimental resin composite prepared by the addition of the photosensitizer into a resin of UDMA were improved with increasing the photosensitizer content and irradiation time. The resin composite of UDMA containing DA or PD shows better mechanical properties than that containing CQ. A heavily filled resin composite containing DA or PD, which has a similar composition to a commercially available resin composite, Heliomolar[®], also shows better mechanical properties than that containing CQ.

Keywords: visible light photosensitizer, diacetyl, phenylpropanedione, dental resin composite, urethane dimethacrylate, camphorquinone.

서 론

치과용 가시광선 중합형 복합수지는 심미적인 만족감을 주면서도 대부분의 보철물에 사용이 가능하고, 보철물의 제작시 어떤 재료보다도 사용방법이 간편하고 용이하다. 뿐만 아니라 아말감이 가지고 있는 수은에 의한 위험성, 도재의 취약성, 그리고 금속의 심미성 결여 등을 없앨 수 있는 여러 가지 장점들로 인하여 현재 치과계에서 사용되고 있는 대표적인 재료들의 대체 재료로서 각광받고 있다.¹

이와 같은 치과용 가시광선 중합형 복합수지는 유기질인 단량체, 무기질인 충전제, 그리고 빛을 받아 라디칼을 생성시켜 단량체를 중합시키는 광증감제 및 공개시제로 구성되어 있다. 이들 성분 중 가장 보편적으로 사용되고 있는 단량체로는 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)]phenylpropane (bis-GMA)과 1,6-bis(methacryloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexane (UDMA)이 사용되고 있으며 (Scheme 1) 충전제로는 실리카, barium glass, boric acid glass 등의 표면을 실란 커플링 시약으로 처리하여 사용되고 있다. 또한 공개시제로는 *N,N*-dimethylaminoethylmethacrylate (DAEM)와 *N,N*-cyanoethylmethylaniline (CEMA) 등을 포함한 몇 종류의 3급 아민류가 사용되고 있으며² 광증감제로는 camphorquinone (CQ)이 사용되고 있다.³

그러나 이들 복합수지의 구성 성분 중 광증감제로

서 CQ를 사용하였을 때 치과용 복합수지 등의 중합효율이 그다지 높지 못하기 때문에 기계적, 물리적, 화학적 특성이 모두 떨어질 뿐 아니라 자체적으로 독성이 있는 CQ나 미반응된 단량체가 잔존해 있을 경우에 인체에 해를 줄 수 있어 문제점으로 대두되고 있다.⁴ 따라서 이런 여러 가지 문제점을 해결하기 위해 중합효율을 높일 수 있는 광증감제의 개발이 무엇보다도 요구된다.

전에 본 실험실에서는 diacetyl (DA) 및 1-phenyl-1,2-propanedione (PD)을 치과용 복합수지의 새로운 광증감제로서의 사용 가능성을 알아보기 위하여 치과용 복합수지의 단량체로서 bis-GMA를 사용하여 실험한 결과, PD 및 DA가 CQ에 비해 광중합효율 및 기계적 성질이 우수한 것을 보고한 바 있다.⁵ 본 실험에서는 구조상 -OH기를 포함하지 않아 수분흡수율이 낮아 변색이나 물리적 성질의 감소가 적은 장점으로 인하여 bis-GMA와 더불어 상용되고 있는 UDMA 단량체에⁶ PD 및 DA를 첨가하여 중합효율 및 표면경도, 간접인장강도 및 굴곡강도 등의 기계적 성질을 CQ와 비교하였다. 또한 현재 임상에서 사용되고 있는 UDMA계 복합수지인 Heliomolar[®]의 충전제 및 단량체의 함량과 유사한 조성을 가진 복합수지를 이 광증감제들을 사용하여 제조하고 기계적 성질을 비교하였다.

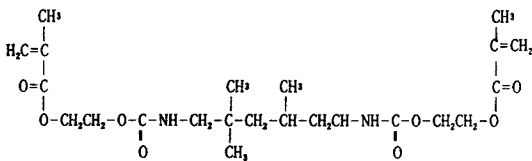
실 험

재료. Urethane dimethacrylate (UDMA)는 Ivoclar 사제를 사용하였으며, *N,N*-dimethylaminoethylmethacrylate (DAEM) 및 2,3-butanedione (DA)은 Tokyo-Kasei 사제를 사용하였고, camphorquinone (CQ) 및 1-phenyl-1,2-propanedione (PD)은 Aldrich 사제를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 한편 실리카는 Shinyo 사제인 silicone dioxide를 325 mesh U. S. 표준체로 걸러서 입자의 크기가 44 μm 이하의 것을 Aldrich 사제인 γ-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate로 처리하여 표면을 개질시켜^{7,8} 사용하였다.

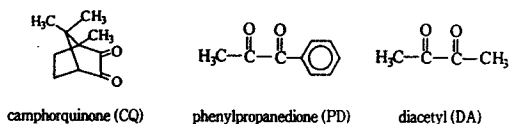
기기분석. 자외선 흡수 분광기는 Jasco 사제 모델 V-550을 사용하였으며 적외선 흡수 분광기는 Shimadzu 사제의 모델 8201PC를 사용하였다. 가시

Monomer

UDMA (urethane dimethacrylate)



Photosensitizers



Scheme 1. Chemical structures of UDMA and photosensitizers.

광선 조사기는 3M 회사제의 Curing Light XL3000을 사용하였고 실온에서 3 mm의 거리에서 조사시켰다. 또한 표면 경도기는 Wilson사의 모델 02B04614를 사용하였고 universal testing machine은 Shimadzu 사제의 모델 AGS-100A를 사용하였다.

이중결합 감소율 (Remaining Double Bond, RDB)의 측정. 광증감제의 종류에 따른 UDMA의 상대적인 광중합 효율을 비교하기 위하여 이중결합 감소율을 적외선 흡수 분광기를 사용하여 측정하였다. UDMA (1.0 g)와 DAEM (0.002 g)에 각각의 광증감제를 UDMA에 대해 1.5~6.0 mol% 넣어 혼합한 후 KBr판 위에 코팅하였다. 코팅된 UDMA의 1635 cm⁻¹에서 빛조사에 따른 이중결합 감소율을 구하였다. 이때 단량체가 중합되어도 변하지 않는 내부 표준 피이크로서 3350 cm⁻¹의 N-H 피이크를 사용하여 식 (1)과 같이 RDB (%)를 구하였다.⁶

$$RDB(\%) = (A_2/N_2)/(A_1/N_1) \quad (1)$$

여기에서 A₂와 N₂는 조사 후의 1635 cm⁻¹와 3350 cm⁻¹에서의 흡광도이고 A₁와 N₁은 조사 전의 1635 cm⁻¹와 3350 cm⁻¹에서의 흡광도를 나타낸다.

복합수지의 제조. 복합수지는 UDMA (1.0 g), 실란화된 실리카 (1.0 g), DAEM (0.002 g), 그리고 광증감제를 넣고 혼합하여 제조한다. 복합수지를 표면 경도, 간접인장강도 및 굴곡강도 등의 기계적 성질을 측정하기 위한 몰드에 주입하고 상, 하면에 폴리프로필렌 필름 (40×70×0.1 mm, 3M, Korea)이 한겹 깔린 slide glass (76×26×1 mm, Superior, Germany)를 덮고 빛을 쬐어 중합시킨다.

광증감제의 양에 따른 복합수지의 기계적 성질은 광증감제의 양을 UDMA의 0~6.0 mol%까지 변화시켜 첨가한 다음 상하면에 각각 40초씩 조사하여 중합시킨 후 측정하였다. 조사시간에 따른 기계적 성질은 광증감제의 양을 3.0 mol%로 고정시키고 양면에 각각 40, 60, 80, 100초동안 조사시킨 다음 측정하였다.

Heliomolar®(Vivadent, Schaan, Liechtenstein)와⁹ 유사하게 충전제의 함유율을 높인 복합수지는 UDMA (1.5 g), 실란화된 실리카 (3.5 g), DAEM (0.003 g), 그리고 광증감제 3.0 mol%를 첨가하여

양면에 각각 40초씩 조사하여 제조하였다. 중합된 모든 시료들은 실온의 암실에서 24시간동안 보관한 후 기계적 성질을 측정하였다.

복합수지의 Knoop 표면경도 (Knoop Hardness Number, KHN). 단추형 (직경 6 mm, 높이 1.5 mm)의 황동 몰드에서 중합된 복합수지의 양쪽면을 100 g의 하중으로 Knoop 경도 측정기의 indenter를 사용하여 견본의 한 면에 3점씩 상, 하면을 측정한다. 압흔이 컴퓨터 화면상에 재현되면 장축의 양 끝을 cursor로 설정한 후 프로그램 상에서 KHN으로 전환한다. 각 Knoop 경도수는 12개 값을 평균하였다.

복합수지의 간접인장강도 (Diametral Tensile Strength, DTS). 보통의 인장강도를 측정하는 방법 (ASTM 방법 등)은 부서지기 쉬운 재료의 측정에 적합치 않으므로 본 실험에서는 간접 인장강도 (American dental association specification No. 27)를 측정하였다.¹⁰ 단추형 (직경 6 mm, 높이 3 mm)의 황동 몰드에서 중합된 복합수지의 시편을 만능시험기에서 시편을 세운 상태로 500 kg_f의 하중셀을 사용하여 10 mm/min의 크로스 헤드 속도로 측정한다. DTS 값은 식 (2)로부터 구하였으며 각각의 DTS 값은 5개의 값을 평균하여 얻었다.

$$DTS = 2f/(\pi \cdot d \cdot l) \quad (2)$$

여기에서 d 및 l은 각각 시편의 직경 및 두께이고 f는 시편이 파괴될 때의 힘이다.

복합수지의 굴곡강도 (Flexural Strength, FS). 직사각형 (10×2×2 mm)의 스텐레스 강철 몰드에서 중합된 복합수지의 시편은 간접인장강도 측정시 사용했던 것과 같은 기기를 사용하여 100 kg_f의 하중셀로 1 mm/min의 크로스 헤드 속도로 측정하였다.¹¹ 이때 사용한 굴곡강도 측정법은 삼점 하중법을 사용했으며 지지대간의 거리는 6 mm였다. 각 굴곡강도 값은 식 (3)으로부터 구하였으며 5개의 값을 평균하여 얻었다.

$$FS = (3 \cdot c \cdot f)/(2 \cdot b \cdot a^2) \quad (3)$$

여기에서 a 및 b는 각각 시편의 두께 (2 mm) 및 넓이 (2 mm)이고 c는 지지대간의 거리를 나타내며,

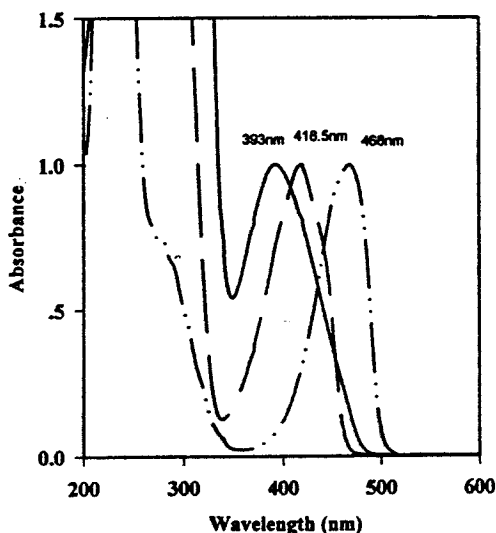


Figure 1. UV-VIS absorption spectra of CQ (---), PD (—) and DA (—) in ethanol.

Table 1. Physical Properties of Photosensitizers Used in This Experiment

photosensitizers	physical state (mp or bp)	λ_{max}^*	ϵ_{max}^*
CQ	solid (199 °C)	468 nm	80
DA	liquid (88 °C)	419 nm	50
PD	liquid (217 °C)	393 nm	24

* in ethanol.

f는 시편이 파괴될 때의 힘이다.

결과 및 고찰

광증감제의 성질. PD와 DA는 CQ과는 달리 실온에서 액체인 노란색 화합물이다. 본 실험에서 사용된 세 종류의 광증감제의 UV 흡수 스펙트럼은 Fig. 1과 같고 각 광증감제의 최대 흡수파장과 최대 흡광도는 Table 1에 나타내었다. 최대 흡수파장은 PD < DA < CQ의 순으로 CQ가 가장 장파장의 빛을 흡수하였다. 광증감제 중 PD의 경우 이 최대 흡수띠가 ($n-\pi^*$) 전이에 의한 것인지 아니면 ($\pi-\pi^*$) 전이에 의한 것인지를 확인하기 위하여 용매효과를 관찰하였다. 일반적으로 ($n-\pi^*$) 전자전이는 물 흡광계수가 100 이하이고 용매를 극성용매에서 비극성용매

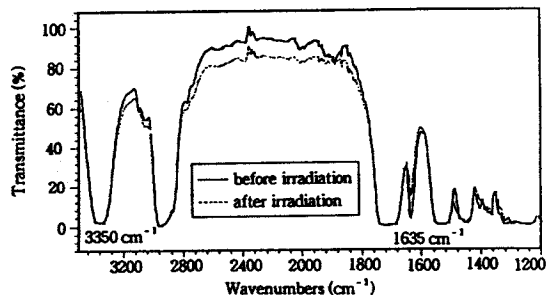


Figure 2. FT-IR spectra of UDMA containing 3.0 mol% PD before and after irradiation for 120 sec (KBr pellet).

로 바꾸면 최대 흡수파장이 blue shift가 일어난다고 알려져 있다.¹² 본 실험에서 사용한 광증감제들의 비극성 용매인 시클로헥산에서의 λ_{max} 가 408 nm이고 극성용매인 에탄올에서의 λ_{max} 는 393 nm로서 blue shift가 되며, 100 이하의 낮은 최대 흡광계수를 가진 것으로 보아 ($n-\pi^*$) 전이임을 알 수 있었다.

광증합 효율. Fig. 2는 UDMA에 3.0 mol%의 PD를 넣고 빛을 조사하기 전과 120초동안 빛을 조사한 후의 FT-IR 스펙트럼을 함께 겹쳐 놓은 그림이다. 빛을 조사함에 따라 1635 cm^{-1} 에서의 지방족 이중결합에 의한 피이크는 감소된 반면 3350 cm^{-1} 에서의 N-H 피이크는 거의 감소하지 않았다. 이는 빛을 조사함에 따라 UDMA 단량체가 중합이 일어남을 나타내고 있다.

세 종류의 광증감제에 따른 UDMA의 광증합 효율을 관찰하였다. 광증합 효율을 측정하는 방법으로는 HPLC,¹³ NMR¹⁴ 그리고 FT-IR을¹⁵ 이용하는 방법 등이 사용되고 있으나 FT-IR을 사용한 방법이 가장 간편한 방법이다. 광증합 효율은 빛 조사에 따른 1635 cm^{-1} 에서의 지방족 이중결합에 의한 피이크의 감소율로부터 측정하였다. UDMA는 광증합이 진행됨에 따라 부피의 수축으로 인하여 흡광도가 전반적으로 감소되기 때문에 내부표준 피이크를 필요로 한다. 이 때 사용될 수 있는 내부표준 피이크로서는 1730 cm^{-1} 에서의 카르보닐기와 3350 cm^{-1} 에서의 N-H 피이크가 사용될 수 있는데, 보고된 바에¹⁶ 의 하면 광증합 효율의 결과는 그다지 큰 차이를 보이지 않기 때문에 너무 강한 카르보닐기 피이크 대신 본 실험에서는 3350 cm^{-1} 의 N-H 피이크를 내부표준 피

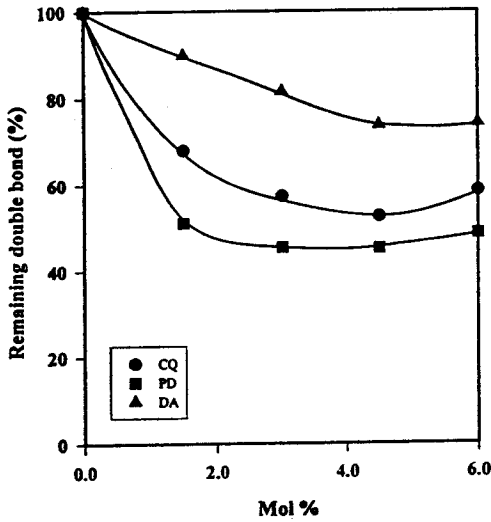


Figure 3. The relationship between mol% of photosensitizers and remaining double bond of UDMA with irradiation time of 80 sec: (●), CQ; (■), PD; (▲), DA.

이크로 사용하였다.

Fig. 3은 광증감제의 양에 따른 광중합 효율을 측정한 결과이다. 광증감제의 양이 0~1.5 mol%의 범위 내에서는 광중합 효율이 급격히 증가하였으나 그 이상의 경우에는 광중합 효율이 완만하게 증가하였다. 이것은 광증감제의 양이 1.5 mol% 이상이 되면 광증감제가 조사된 빛을 모두 흡수하기 때문에 광증감제의 양을 증가시켜도 광중합 효율은 더 이상 증가하지 않게 된다. 또한 광증감제의 양이 4.5 mol% 이상의 경우에는 광중합 효율이 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상은 Lindén의¹⁷ 연구에서도 관찰되었는데 광증감제의 양이 적정량보다 많아지면 색이 진해져서 광증감제에 의해 빛이 차단되어 빛이 깊이 투과할 수 없어 중합효율이 떨어지기 때문으로 사료된다. 한편, 같은 양의 광증감제를 사용하였을 경우의 상대적인 광중합 효율은 PD>CQ>DA의 순으로 감소하였다.

Fig. 4는 3종의 광증감제를 3.0 mol%로 동일하게 넣고 빛의 조사시간에 따른 UDMA의 광중합 효율을 관찰한 결과이다. 빛의 조사시간이 증가됨에 따라 광중합 효율이 증가되었으며 조사시간이 50초 이내에서 광중합 반응이 거의 완결되었다. 이것은 빛을 조사하였을 때 라디칼이 급속히 생성된 후 그 이상에서

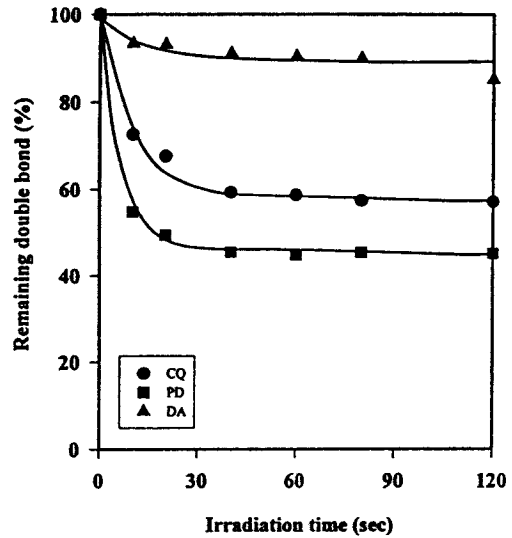
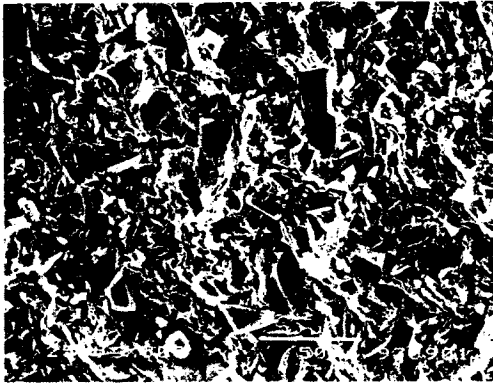


Figure 4. The relationship between irradiation time and remaining double bond of UDMA against 3.0 mol% photosensitizers: (●), CQ; (■), PD; (▲), DA.

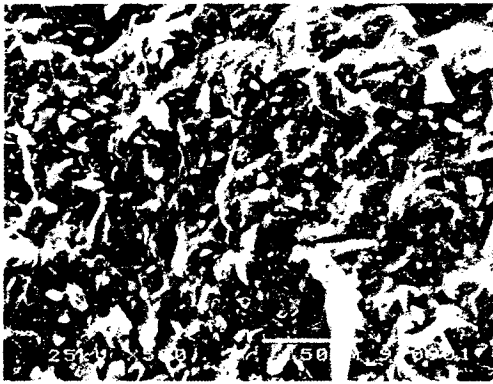
는 빛을 쬐어도 라디칼의 수가 더 이상 증가하지 않는다고 보고한 Burtcher의 연구 결과와¹⁸ 같이 약 50초 내에서 중합이 거의 완결되었기 때문으로 생각된다. 한편 같은 시간동안 조사하였을 경우의 상대적인 광중합 효율도 PD>CQ>DA의 순으로 나타나 PD가 CQ 또는 DA에 비해 광중합 효율이 더 우수한 것으로 나타났다.

복합수지의 기계적 성질. 3종의 광증감제를 사용하여 제조한 복합수지의 기계적 성질을 비교하기 위하여 UDMA, 실란화된 실리카, 그리고 DAEM을 넣고 혼합하여 복합수지를 제조하였다. 실란화된 실리카의 제조는 실리카를 γ -(trimethoxysilyl)propyl methacrylate로 처리하고^{7,8} 표면개질 여부는 FT-IR, SEM 및 TGA를 사용하여 확인하였다. 실란화 반응 전후의 실리카 분말을 ATR FT-IR로 관찰한 결과 3441 cm^{-1} 부근의 -OH 기에 의한 흡수띠가 감소하였고 1687 cm^{-1} 에서 실란화된 methacryl 그룹의 카르보닐 기에 의한 흡수띠가 나타난 것으로 보아 실란화 반응이 일어났음을 확인할 수 있었다. 또한 TGA 분석 결과, 실란화 반응 전후에 실리카의 약 1% 정도의 무게감량이 일어났음을 알 수 있었다.

한편, Fig. 5의 (a)는 실란화 처리를 하지 않은 실리카를 사용하여 복합수지를 제조하고 80초 조사



(a)



(b)

Figure 5. SEM micrographs of resin composites containing (a) untreated silica and (b) silanized silica.

한 후 굴곡강도 측정시 파단된 면을 SEM 사진으로 관찰한 결과이고 (b)는 실란화 처리한 실리카를 사용하였을 경우의 SEM 사진이다. 실란화 처리를 하지 않은 실리카를 사용하였을 경우 (a)는 고분자와 실리카가 잘 결합되지 않고 괴리되어 있으나 실란화된 실리카를 사용하였을 경우 (b)는 표면에 고분자가 잘 결합되어 있어 실란화 반응이 잘 일어났음을 확인할 수 있었다.

광증감제의 종류에 따라 제조된 복합수지의 기계적 성질을 비교하기 위해 Knoop 표면경도와 간접인장강도 및 굴곡강도 등을 측정하였다. Table 2는 조사시간을 40초로 고정하였을 때 광증감제의 양에 따른 기계적 성질을 측정한 결과이다. 광증감제의 양이 증가함에 따라 기계적 성질이 모두 향상되는 경향을 나

Table 2. Mechanical Properties of Resin Composites^a in Relation to Photosensitizer Content

mechanical properties	photosensitizer (mol%)	1.5	3	4.5	6
KHN (kg/mm ²)	CQ	9	11	15	20
	PD	19	19	23	24
	DA	27	27	28	28
DTS (MPa)	CQ	24	22	25	27
	PD	29	30	30	30
	DA	28	30	31	35
FS (MPa)	CQ	74	85	75	84
	PD	79	84	92	95
	DA	95	98	99	107

^a Visible light was irradiated for 40 sec to front and back sides respectively.

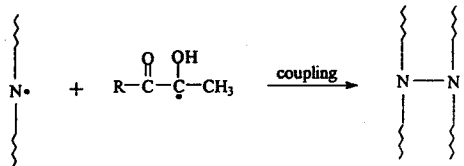
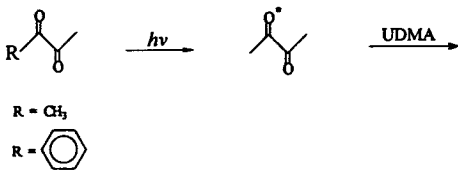
타냈는데 이는 광증감제의 양이 증가함에 따라 광증합 효율이 증가되기 때문으로 생각된다. 한편 광증감제 종류에 따른 복합수지의 기계적 성질을 비교하면 표면경도의 경우, PD를 넣어 제조한 복합수지는 CQ의 복합수지에 비해 약 1.2~2배 정도 증가하였으며 DA의 복합수지는 대체적으로 1.4~3배 정도로 증가하는 결과를 나타냈다. 또한 간접인장강도와 굴곡강도의 경우에도 CQ를 사용했을 때 보다는 PD와 DA를 사용했을 경우에 더 높은 값을 나타내었다. 따라서 이 복합수지에 인장력 또는 굽힘 모멘트를 가했을 경우 변형에 대한 저항력이 CQ의 복합수지에 비해 PD 및 DA의 복합수지가 더욱 큰 것으로 나타났으며 DA의 복합수지가 PD에 비해 더 우수한 기계적 성질을 나타냈다.

Table 3은 광증감제의 양을 3 mol%로 동일하게 넣고 조사시간에 따른 기계적 성질의 변화를 비교한 실험 결과이다. 조사시간이 증가함에 따라 전반적인 기계적 성질이 향상되었는데, 이는 조사시간이 증가됨에 따라 광증합 효율이 증가되었기 때문이다. 또한 증감제의 종류에 따른 기계적 성질을 비교해보면 표면경도의 경우에 PD의 복합수지는 CQ의 복합수지에 비해 1.6~1.7배 정도로 경도가 증가하였으며 DA의 복합수지는 2.3~2.5배 정도로 높은 경도값을 얻었다. 간접인장강도와 굴곡강도의 경우에도 CQ의 복합수지에 비해 PD와 DA의 복합수지가 모두 높은 값을 나타냈으며 PD보다는 DA 복합수지의 기계적 성질이 약간 우수하게 나타났다.

Table 3. Mechanical Properties of Resin Composites^a Containing 3.0 mol% Photosensitizer with Various Irradiation Time

mechanical properties	irradiation time (sec)				
	40	60	80	100	
KHN (kg/mm ²)	CQ	11	12	12	13
	PD	19	19	19	21
	DA	27	29	30	30
DTS (MPa)	CQ	22	22	22	24
	PD	30	30	32	32
	DA	30	30	31	31
FS (MPa)	CQ	84	85	90	94
	PD	84	87	93	102
	DA	98	100	102	104

^a Visible light was irradiated for 40 sec to front and back sides respectively.



Scheme 2. Possible photo-crosslinking mechanism of diketones with the NH groups in the two poly(urethane dimethacrylate) chains.

위의 실험 결과들로부터 광중감제의 종류에 따른 기계적 성질은 DA>PD>CQ 복합수지의 순으로 나타나 광중합 효율의 경우와 다른 경향을 보였다. 이는 다음 2가지로 설명할 수 있다. 즉, Scheme 2에서와 같이 diketone이 빛에 의해 여기된 후 수소 추출 반응이 일어나 hydroxy 라디칼이 생성되고 이 라디칼이 고분자 내에서 생성된 아미노 라디칼 또는 methacrylate 그룹과 반응함으로써 인해 결과적으로 아미노-알코올화 되면서 가교제로서 역할을 하기 때

문에 CQ를 사용하였을 때보다 기계적 성질이 향상되었을 것으로 생각된다. 이와 같이 diketone이 UDMA의 가교제로서 역할을 한다는 실험결과는 Peutzfeldt 등이 기계적 성질을 측정함으로써 여러 논문에서^{2,11,19} 밝힌 바 있다. 그러나 가교제로서 diketone이 UDMA의 NH기와 반응하는지 아니면 methacrylate기와 반응하는지에 대한 광화학 반응 메커니즘은 아직 명확히 밝혀지지 않았다. 또 다른 가능성은 DA과 PD 구조 자체의 keto-enol 호변이 성질 현상에 의해 적외선 흡수 분광기로 광중합 효율을 측정할 때 enol형의 이중결합이 단량체의 이중결합에 부가되어 실제보다 광중합 효율을 감소시켰기 때문으로 생각된다.

한편, 광중합 효율은 PD>DA임에도 불구하고 기계적 성질에 있어 DA>PD로 나타난 이유는 PD보다 DA의 경우가 수소 추출반응이 잘 일어나 광가교가 더 많이 일어났기 때문으로 생각된다.

PD 및 DA가 CQ보다 실용적으로 우수한 효과를 나타내는지 여부를 알아보기 위하여 현재 사용되고 있는 치과용 가시광선 중합형 복합수지인 Heliomolar[®]의 조성과 유사하게 복합수지를 제조하고 이들의 기계적 성질을 비교하였다.

Table 4는 현재 시판 중인 치과용 가시광선 중합형 복합수지 Heliomolar[®]의 조성²⁰ 본 실험에서 제조한 복합수지를 구성하고 있는 조성성분을 비교한 결과이다. Heliomolar[®]의 경우 충전제의 함유율이 78 wt%였으나 본 실험에 사용된 복합수지는 70 wt%를 넣어 제조하였다. 시판 중인 복합수지들은 충전제의 함유율을 높이기 위하여 희석제를 함께 넣어 제조하거나 부분적으로 유기질 충전제를 사용하며, 사용된 충전제의 입자 크기에 따라서는 충전제의 최대 함유율이 달라질 수 있다.^{21,22} 그러나 본 실험에서 제조된 복합수지에는 희석제나 유기질 충전제를 첨가하지 않았기 때문에 단량체의 점성이 높았을 뿐만 아니라 충전제로 사용된 실리카의 입자 크기를 조절하지 않았기 때문에 충전제의 함유율을 높이는 데는 한계가 있었다. 또한 Heliomolar[®]에 사용된 공개시제의 양은 밝혀지지 않았기 때문에 Table 4에는 수록하지 못하였다.

Table 5는 3종의 광중감제를 사용하여 제조한 복합수지의 기계적 성질을 나타낸 결과로서 CQ<PD<

Table 4. Composition of Heliomolar® and Resin Composites Prepared in This Experiment

Heliomolar® composition		composition of resin composite	
compound	wt%	compound	wt%
UDMA	about 21	UDMA	30
silanized fumed silica	77~79	silanized silica	70
CQ	0.8	CQ, PD, DA	1.0
DAEM	?	DAEM	0.2

Table 5. Mechanical Properties of Resin Composites^a Containing Similar Composition to Heliomolar®

photosensitizers	mechanical properties	KHN	DTS	FS
		(kg/mm ²)	(MPa)	(MPa)
CQ		25	20	64
PD		35	22	69
DA		42	23	72

^a Visible light was irradiated for 40 sec to front and back sides respectively.

DA 복합체 순으로 기계적 성질이 증가하였다. 또한 Table 2나 3에서와 같이 실리카의 함량이 50 wt% 일 때와 Table 5의 경우와 같이 70 wt%일 때의 전반적인 기계적 성질을 비교하면 표면경도는 광중감제의 종류에 관계없이 70 wt%일 때가 모두 좋은 결과를 나타내었으나²³ 간접인장강도나 굴곡강도는 오히려 감소되는 결과를 얻었다.

이것의 이유는 다음 두 가지로 설명할 수 있는데 그 하나는 실리카의 함량이 증가될수록 조사광의 광산란이 증가되고 그로 인하여 빛의 세기가 감소되기 때문에 결과적으로 광중합 효율이 낮아져 기계적 성질에 좋지 않은 영향을 끼칠 수 있다는 것이다. 다른 이유는 실리카 양이 많아짐에 따라 레진 기질과의 결합이 불충분하고 실리카의 분산성이 떨어져 실리카가 응집되어 있을 가능성이 높다는 것이다.²⁴ 이와 같은 가능성은 회석제를 전혀 사용하지 않은 본 실험의 조건에서는 더욱 더 높을 것으로 생각된다.

결 론

치과용 가시광선 중합형 UDMA 복합수지의 새로운 광중감제로서 PD 및 DA를 사용하여 광중합 효

율과 기계적 성질을 CQ의 경우와 비교하였다. 이중 결합 감소율로 측정된 UDMA의 광중합 효율은 광중감제의 양과 조사시간이 증가됨에 따라 증가되었으며 상대적인 광중합 효율은 PD>CQ>DA의 순으로 나타났다. 세 종류의 광중감제를 사용하여 제조한 UDMA 복합수지 및 상용화된 Heliomolar®와 유사한 조성을 가진 UDMA 복합수지의 기계적 성질은 CQ<PD<DA의 순으로 우수하게 나타났다. 광중합 효율과 기계적 성질이 다르게 나타난 이유와, PD와 DA를 사용하였을 때가 CQ를 사용한 경우보다 더 우수한 기계적 성질을 나타내는 이유는 이 두 화합물이 광중감제로서의 역할뿐만 아니라 광가교제로서의 역할을 하기 때문으로 생각된다. 이러한 결과로부터 치과용 가시광선 중합형 UDMA 복합수지의 광중감제로서 PD 및 DA는 CQ보다 더 우수한 효과를 나타낼 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 한국과학재단 특정기초 연구비 (KHC, 과제번호: 95-0502-07-01-03) 및 1996년도 교육부 학술연구조성비 (기초의학: 96-A-430)에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. K. Jones, *J. Can. Dent. Assoc.*, **56**, 851 (1990).
2. A. Peutzfeldt and E. Asmussen, *J. Dent. Res.*, **71**, 1847 (1992).
3. M. Taira, H. Urabe, T. Hirose, K. Wakasa, and M. Yamaki, *J. Dent. Res.*, **67**, 24 (1988).
4. K. Inomata, Y. Minoshima, T. Matsumoto, and K. Tokumaru, *Polymer J.*, **25**, 1199 (1993).
5. K. H. Chae and G. J. Sun, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **19**, 152 (1998).
6. K. Yoshida and E. H. Greener, *Dent. Mater.*, **9**, 246 (1993).
7. T. Brown, M. Chaimberg, and Y. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 671 (1992).
8. K. H. Chae, G. J. Sun, and Y. J. Park, *Polymer(Korea)*, **17**, 729 (1993).
9. M. H.-Antoniadi, Y. Rapadogianis, E. K.-Kubia, and S. Kubias, *J. Prosthet. Dent.*, **65**, 215 (1991).
10. W. W. Johnson, V. B. Dhuru, and W. A. Brantly, *Dent.*

- Mater.*, **9**, 95 (1993).
11. A. Peutzfeldt and E. Asmussen, *Acta. Odont. Scand.*, **50**, 253 (1992).
 12. R. M. Silverstein, G. C. Bassler, and T. C. Morrill, "Spectroscopic Identification of Organic Compounds", 4th Ed., p. 309, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981.
 13. Y. Saimi, K. Ishihara, and N. Nakabayabhi, *Polymer J.*, **24**, 357 (1992).
 14. I. E. Ruyter, *J. Biomed. Mater. Res.*, **21**, 11 (1987).
 15. I. E. Ruyter and S. A. Svendsen, *Acta. Odont. Scand.*, **36**, 75 (1977).
 16. K. Yoshida and E. H. Greener, *Dent. Mater.*, **9**, 246 (1993).
 17. L.-A. Lindén, "Radiation Curing in Polymer Science and Technology", eds. by J. P. Foussier, and J. F. Rabek, vol. IV, p. 396, Elsevier Sci., England, 1993.
 18. P. Burtscher, *Dent. Mater.*, **9**, 218 (1993).
 19. A. Peutzfeldt, *J. Dent. Res.*, **73**, 511 (1994).
 20. M. H.-Antoniadi, Y. Rapadogianis, E. K.-Kubia, and S. Kubias, *J. Prosthet. Dent.*, **65**, 215 (1991).
 21. A. P. Prévost, P. Desautels, C. A. Benoit, and D. Raiche, *J. Canad. Dent. Assn.*, **3**, 221 (1985).
 22. I. E. Ruyter and P.-P. Györösi, *Scand. J. Dent. Res.*, **84**, 396 (1976).
 23. Y. Li, M. L. Swartz, R. W. Phillips, B. K. Moore, and T. A. Roberts, *J. Dent. Res.*, **64**, 1396 (1985).
 24. St. H. Gernain, M. L. Swartz, R. W. Phillips, B. K. Moore, and T. A. Roberts, *J. Dent. Res.*, **64**, 155 (1985).