

단신

광중합형의 치아수복용 고분자 나노복합체의 심미 특성

김오영[†] · 한상혁 · 김창근*

단국대학교 공과대학 공학부 고분자공학전공

*중양대학교 공과대학 화학공학과

(2004년 11월 11일 접수, 2005년 1월 5일 채택)

Esthetic Properties of Photoinitiated Polymeric Dental Restorative Nanocomposites

Ohyoung Kim[†], Sanghyuk Han, and Chang-Keun Kim*

Department of Polymer Science & Engineering,

Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Department of Chemical Engineering,

Chung-Ang University, Seoul 156-756, Korea

(Received November 11, 2004; accepted January 5, 2005)

초록: 다양한 치아 수복이 가능한 광중합형의 치아수복용 고분자 나노복합체(polymeric dental restorative nanocomposites, PDRNC)를 제조하고 이들의 심미적 물성을 고찰하였다. PDRNC 제조에 사용한 충전제는 평균 입경이 1 µm인 바륨실리케이트와 40 nm 및 7 nm 크기의 나노실리카를 혼성화시켜 사용하였는데 bisphenol A glycerolate methacrylate와 triethyleneglycol dimethacrylate (60/40 wt%)으로 구성되는 기재와의 혼화성 증가를 위해 실란으로 표면을 소수성으로 처리하였다. 가시광선을 이용한 PDRNC의 광중합에 필요한 광개시제는 camphorquinone을, 광증감제는 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate를 사용하였다. 제조된 PDRNC의 심미적 물성을 Hunter L, a, b 값으로 평가한 결과, 7 nm 크기의 나노 충전제가 첨가될수록 PDRNC의 투명성이 증가되어 심미적 특성이 향상됨을 알 수 있었다.

Abstract: Photoinitiated polymeric dental restorative nanocomposites (PDRNC) were designed to be useful for the variety of dental restoration. Hybrid-filler composed of barium silicate (avg. dia.:1 µm) and nano-sized silica (avg. dia: 40 and 7 nm) was adopted as a filler system. To improve the interfacial behavior with the resin matrix of bisphenol A glycerolate methacrylate/triethyleneglycol dimethacrylate (60/40 wt%), the surface of the filler was hydrophobically treated with a silane coupling agent. A visible light system of camphorquinone photo-initiator and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate photo-accelerator was utilized to activate the PDRNC. Esthetic properties of PDRNC was investigated by measuring the Hunter L, a, b values and it was discovered that PDRNC produced in this work showed excellent esthetic properties with an increase in 7 nm nanofiller content.

Keywords: nanocomposite, nanofiller, esthetic, dental, Hunter value, photo-initiator.

1. 서론

치아는 다른 신체 조직과는 달리 병변이 생기면 자연 치유가 불가능하고 건강 유지에 필요한 식사와 의사소통에 있어서 필수적

인 인체조직이다. 또한 우리나라에서는 예로부터 붉은 입술과 함께 희고 가지런한 치열을 미인의 조건으로 꼽아오고 있으며 치열은 눈, 코와 함께 사람의 첫인상을 결정하는데 큰 몫을 차지하고 있다. 그러므로 치의학에 있어서 치아의 심미적(esthetic) 기능이 중요시되고 있으며 치아에 대한 미적 감각 추구로서의 심미적 치아시술 증가 등으로 국내 치과재료 시장이 급속히 확대되고 있다.¹

치과재료 중에서 단일 품목으로는 최대 시장을 점하고 있는 치아수복제는 전통적으로 아말감이나 금속재료가 사용되어 왔으나 성형가공성이 우수하고 조작성 간편한 고분자계 치아수복재(polymeric dental restorative material, PDRM)가 널리 사용되고 있다.^{2,3} 치면열구전색이나 크라운 수복, 인공치아 혹은 교정치료 등과 같은 심미치료에 널리 사용되고 있는 PDRM은 아크릴계 단량체(resin matrix)와 충전제를 복합화 시킨 후 가시광선을 이용하여 이들을 중합시켜 제조하고 있다.⁴

최근 복합재료의 분산상인 충전제 크기를 나노 수준에서 제어하여 재료에 고기능성을 부여하는 나노복합체가 정보전자, 의용생체, 에너지, 환경, 수송 등 다양한 분야에서 기존 소재의 한계를 뛰어넘는 고기능의 차세대 소재로 급부상하고 있으며 나노기술의 상용화는 국가경쟁력의 핵심적 성장 동력이 되고 있다.^{5,7} 고분자 재료 학 분야에 있어서도 나노 구조에 따른 재료의 물성 향상에 대한 연구는 많이 이루어지고 있으나 PDRM에 있어서 나노 개념의 적용 사례는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 나노 개념을 PDRM에 적용시켜 우수한 치과적 물성을 PDRM에 부여하고자 수 nm 크기를 가지는 나노 충전제가 첨가된 삼성분계의 하이브리드 필러를 사용하여 치아수복용의 고분자 나노복합체(polymeric dental restorative nanocomposites, PDRNC)를 제조한 후 심미치료에의 적용을 위하여 제조된 PDRNC의 심미적 물성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 재료 및 시약

PDRNC 제조에 사용된 기재로는 bisphenol A glycerolate methacrylate (Bis-GMA, DAJAC Lab., USA)와 triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA, Shin-Nakamura, Japan)를 무게비 6:4로 혼합하여 사용하였다. 충전제로는 평균 입경이 1 µm인 Schott사의 바륨실리케이트에 Table 1에 나타난 나노 크기의 실리카를 첨가한 삼성분계 하이브리드 충전제를 사용하였으며 기재와의 혼화성 증가를 위해 충전제 표면을 γ-methacryloxypropyltrimethoxy silane(γ-MPS, Aldrich, 일급 시약)을 사용하여 이전에 보고한 방법에^{5,8} 따라 소수성으로 처리한 후 사용하였다. PDRNC의 경화는 가시광선을 사용하였으며 광개시제와 광증감제는 기재를 기준으로 camphorquinone(CQ, Aldrich, 97%)과 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate(DMAEMA, Aldrich, 97%)를 각각 0.5, 1.0 wt%를 사용하였다.

2.2 PDRNC 제조 및 물성 분석

Bis-GMA/TEGDMA 기재와의 혼화성을 증가시키고자 표면을 γ-MPS 결합제를 사용하여 소수성으로 처리한 하이브리드 충전제와 앞에서 언급한 기재를 이전에 보고한 방법에⁸ 따라 자체에서 제작한 혼련기(kneader)를 사용하여 PDRNC를 제조하였다. 이 때, 혼합 시 발생하는 기포는 혼련 시킨 후 진공오븐(25 °C, 2 h, 5 torr)

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: koybon@dankook.ac.kr

을 사용하여 제거하였으며 하이브리드 충전제의 충전률은 혼련 작업성을 고려하여 PDRNC 총량 기준으로 76 wt%로 일정하게 유지시켜 사용하였다.

제조된 PDRNC의 심미적 특성을 평가하기 위해 색차계(colorimeter)를 이용하여 PDRNC의 Hunter L, a, b 값을 측정, 색차도 (color distribution)를 평가하였다. 실험에 사용된 시료는 광중합 조건이 시료의 심미 특성에 영향을 미치지 않기 위해 이전의 연구 결과⁵ 참고로 하여 제조하였다. 즉, 본 연구에서 제조한 시료들의 광중합되는 깊이가 5 mm 이상이 되므로 경화되는 시료의 두께는 완전히 경화가 일어나도록 직경이 20 mm, 두께가 2 mm인 원판 모양의 SUS 주형을 제작하고 여기에 미경화된 PDRNC 시료를 가득 채운 후 주형 위아래를 유리판으로 압착시킨 다음, XL-2500 광조사기 (3M Dental Products)로 시료의 양면을 40 sec 동안 조사시켜 광중합시킨 후 Minolta 사의 색차계(Model: CR-300)를 사용하여 Hunter L, a, b 값을 3회씩 측정하여 구한 평균값을 사용하여 PDRNC의 심미적 특성을 평가하였다. Figure 1은 Hunter L, a, b 측정에 사용된 색차를 나타낸 것이다.⁹ PDRNC의 투명성은 Leica사의 Abbe 굴절계(Abbe refractometer, Model: Mark II, Japan)를 사용하여 Table 2에 나타낸 바와 같이 기재를 구성하는 단량체와 나노 크기의 충전제와의 복합체 및 실험에 사용된 충전제들의 굴절률을 측정하여 비교하였다. 투명성의 검증을 위해 백상지에 인쇄된 숫자 위에 Hunter 값 측정에 사용된 PDRNC 시편을 놓고 숫자가 비추어지는 정도를 카메라로 촬영한 후 인쇄된 사진을 실제로 비교하였다.

Table 1. Materials Used for the Preparation of Polymeric Dental Restorative Nanocomposites

Materials	Maker	Grade	wt% ^a	Remark
Fumed silica microfiller	Degussa	OX-50	7~0	Avg. dia = 40 nm (surface area = 50 m ² /g)
Barium silicate Macrofiller ^b	Schott	-	69	Avg. dia = 1 μm (surface area = 1.5 m ² /g)
Fumed silica nanofiller	Aldrich	A.C.S.Reagent	0~7	Avg. dia. = 7 nm (surface area = 380 m ² /g)

^a Total loading percentage of filler in PDRNC was 76 wt%.

^b Formulation: SiO₂/BaO/B₂O₃/Al₂O₃ = 50/30/10/10 wt%.

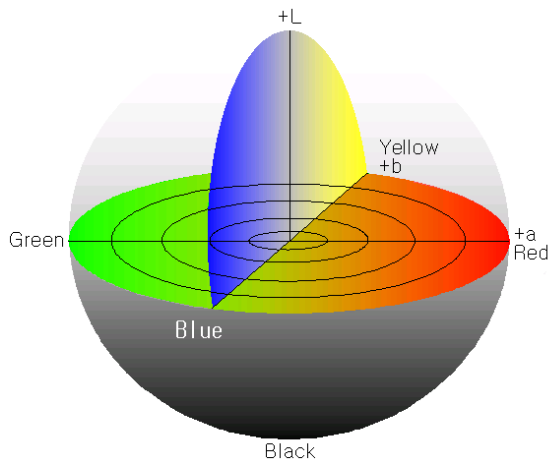


Figure 1. Representation of color solid for Hunter L, a, b color space.

3. 결과 및 토론

구강 내의 높은 상대습도와 최대 65 °C의 급격한 온도 변화 및 높은 교합압(470 MPa)을 견디기 위해서는 PDRNC는 충분한 기계적 물성을 지녀야 한다. 동시에 최근 교정치료와 심미적 시술의 증가에 따라 치열교정이나 미백치료 등과 같은 전치부 수복(anterior restoration)에 사용되는 PDRM의 경우 재료의 심미성은 더욱 중요한 요소가 되고 있다. 그러므로 본 연구에서는 고분자 나노 복합체 개념을 PDRM에 적용시켜 우수한 치과적 물성을 부여하고자 수 nm 크기를 가지는 나노 충전제가 첨가된 삼성분계의 하이브리드 충전제를 사용하여 PDRNC를 제조한 후 그의 심미적 물성을 고찰하였다.

Figure 2는 본 연구에서 사용한 삼성분계 하이브리드 충전제 중에서 7 nm 크기의 나노 충전제가 첨가됨에 따라 측정된 Hunter L 값(시료의 밝기, lightness) 실험 결과를 나타낸 것이다. Figure 2에서 보면 백상지를 배경으로 하여 측정된 나노 필러의 함량에 따른 Hunter L 값의 변화는 오차 범위 내에서 거의 변화가 없었으나(Figure 2(B)), 암실에서 배경을 두지 않고 측정한 결과, Hunter L 값은 나노 충전제 함량이 증가함에 따라 큰 폭으로 감소함을 알 수 있다(Figure 2(A)). 이러한 실험 결과는 PDRNC에 나노 충전제가 첨가됨에 따라 PDRNC의 절대적 밝기가 줄어들었다기보다는 광중합에 사용한 가시광선의 파장인 472 nm과 비교하여 40 nm 크기의 OX-50 실리카 충전제보다도 훨씬 작은 7 nm 크기의 실리카 나노 충전제 (표면적은 OX-50의 7.6배)가 많아짐에 따라 PDRNC 내에서의 충전제에 의한 빛의 난반사가 줄어들어 상대적으로 투명도가 높아짐으로써 Hunter 값 측정 시 빛이 통과되는 정도가 증가하여 생긴 결과라고 볼 수 있다. 이러한 투명도의 변화는 육

Table 2. Material Information for the Measurement of Refractive Index

Materials	Remark	Abbreviation
Bis-GMA/TEGDMA = 6/4	copolymer	RM ^a
RM + Fumed silica nanofiller	NF filled PDRNC (7 wt%)	RM + NF ^b
Barium silicate macrofiller	n _d ²⁰ = 1.530	Ba
Fumed silica microfiller	n _d ²⁰ = 1.470	OX-50
Fumed silica nanofiller	n _d ²⁰ = 1.460	NF

^aRM: Resin matrix. ^bNF: Nanofiller.

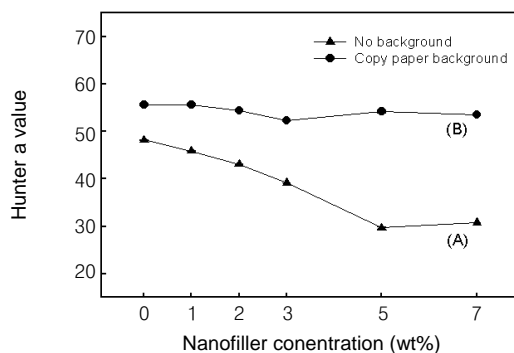


Figure 2. Hunter L values of various polymeric dental restorative nanocomposites containing different nanofiller contents: (A) without background and (B) with copy paper background.

안으로도 식별이 가능한데 백상지 위에 인쇄된 숫자 위에 제조한 PDRNC 시편을 놓고 숫자가 비추어지는 정도를 카메라로 촬영한 Figure 3의 사진에서도 볼 수 있듯이 7 nm 크기의 나노 충전제가 증가함에 따라 시편의 투명도가 확실히 증가해짐을 확인할 수 있다.

앞에서 살펴 본 투명도 증가에 대한 현상에 대하여 Abbe 굴절계를 이용한 Table 2에 나타낸 시료들의 굴절률 측정으로 검증하고 그 실험 결과를 Figure 4에 나타내었다. 일반적으로 본 실험에서 사용한 마이크론 크기의 바륨실리케이트와 같은 무기질의 충전제가 복합체에 함유되면 투명도가 떨어져 실험 측정치에 오차가 발생하므로 혼합된 물질의 굴절률이 각각 물질의 이론적 굴절률과 함량의 곱의 합¹⁰ 임을 이용하여 굴절률을 추적한 결과 이론적인 굴절률과 실험치가 오차 범위 내에서 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었다. 또한 굴절률이 서로 다른 물질이 혼합될 시 매질 사이의 굴절률 차이가 작을수록 빛이 굴절이 작아져서 난반사가 적게 일어나게 된다. 그러므로 Figure 4의 실험 결과에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서 사용된 가시광선의 파장보다 훨씬 작은 크기의 나노 충전제 (굴절률 1.460)가 7 wt%로 PDRNC에 포함되는 경우 굴절률 값이 1.547인 Bis-GMA/TEGDMA 기체의 굴절률을 1.542로 변화시켜 PDRNC의 69%를 차지하고 있는 바륨실리케이트 (굴절률 1.530)와의 굴절률 차이가 감소되어 PDRNC의 투명도가 증가되는 것으로 생각된다. 실제로 나노입자 충전제는 광학용 플라스틱의 굴절률을 개선시키는데 사용되는 예가 있

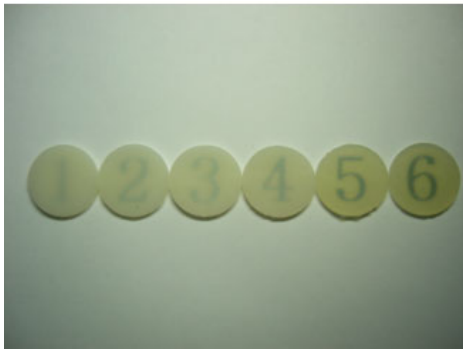


Figure 3. Real photograph of various polymeric dental restorative nanocomposites containing different nanofiller contents: (1) 0, (2) 1, (3) 2, (4) 3, (5) 5, and (6) 7 wt%.

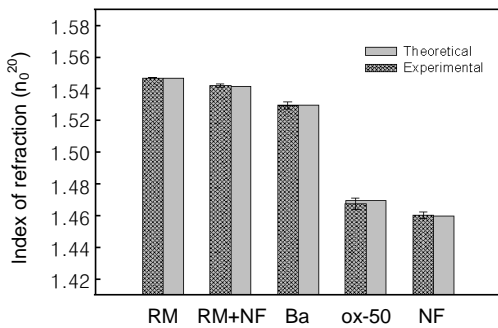


Figure 4. Refractive index values of resin matrix and various fillers used for the preparation of polymeric dental restorative nanocomposites.

는데 가시광선 영역인 400~700 nm 파장보다도 훨씬 작은 충전제를 사용하면 충전제가 광선을 산란시키지 않기 때문에 투명성이 발현될 수 있음을 Becker와¹¹ Braune의¹² 연구 결과에서도 확인할 수 있다.

Figure 5와 6은 본 실험에서 PDRNC 제조에 사용한 7 nm 크기의 나노 충전제 함량에 따른 Hunter a와 b 값 변화를 나타낸 것이다. 시편의 적광도 (redness, 역으로서는 청광도 즉, blueness) 정도를 나타내는 Hunter a 값은 나노 충전제 함량이 변하더라도 그다지 큰 변화가 없이 거의 일정함을 알 수 있다. 그러나 Figure 6에 나타낸 Hunter b 값 즉, 시료의 황색도 (yellowness) 정도는 나노 충전제 함량이 늘어남에 따라 양의 방향으로 즉, 황색도가 조금씩 증가됨을 알 수 있다. 이러한 황색도의 증가를 나노 충전제 자체 색에 기인하는 것으로 생각해 볼 수 있으나 나노 충전제의 크기가 가시광선의 파장보다 매우 작은 관계로 대부분의 빛은 나노 충전제를 통과하게 되며 반사가 일어나더라도 짧은 파장의 빛이 반사되어 나오는 즉, 청광도 증가의 가능성이 상대적으로 크다. 그러나 Figure 5의 Hunter a 값 변화가 거의 없는 것으로 보아 이의 영향은 아닌 것으로 생각된다. 그러므로 Figure 6의 실험 결과는 미황색을 띠는 광개시제인 CQ에 의한 것으로 판단된다. 즉, Bis-GMA/TEGDMA 기체를 기준으로 일정량의 CQ를 각 시료에 첨가했으나 앞에서 언급한 바와 같이 나노 충전제의 함량 증가로 PDRNC의 투명도가 높아짐에 따라 빛이 시료의 깊은 부분까지

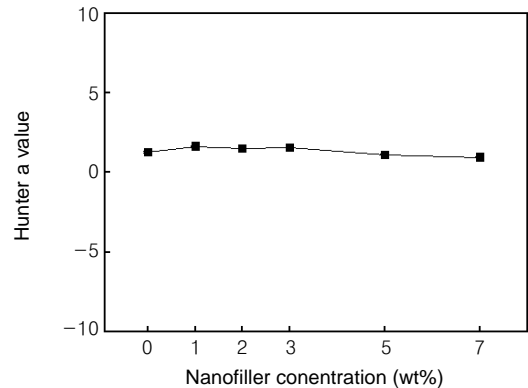


Figure 5. Hunter a values of various polymeric dental restorative nanocomposites containing different nanofiller contents.

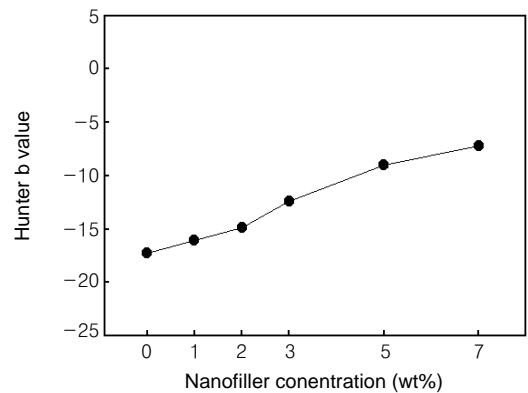


Figure 6. Hunter b values of various polymeric dental restorative nanocomposites containing different nanofiller contents.

도달하여 반사되어 나옴으로써 내부에 있는 미황색 CQ에 기인한 시료의 황색도가 상대적으로 증가하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 수 nm 크기를 가지는 나노 충전제가 첨가된 삼 성분계의 하이브리드 충전제를 사용하여 치아수복용 고분자 복합체를 제조한 후 심미적 물성을 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 1) 나노 충전제가 첨가됨에 따라 측정된 시료의 밝기 즉, Hunter L 값은 큰 폭으로 감소하여 투명도가 증가하였다. 2) Hunter a 값은 나노 충전제 함량이 변하더라도 그다지 큰 변화가 없었으며 Hunter b 값은 나노 충전제 함량이 늘어남에 따라 CQ 광개시제 요인으로 양의 방향으로 약간 증가되었다.

참고문헌

1. O. Kim, T. Lee, and M. S. Gong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 268 (2002).
2. D. F. Williams, "Materials Science and Technology", VCH, Vol **14** (1992).
3. G. Willems, P. Lambrechts, M. Braem, J. P. Celis, and G. Vanherle, *Dent. Mater.*, **8**, 310 (1992).
4. O. Kim, C. M. Um, H. H. Son, and J. Chun, *Polym. Sci. Tech.*, **12**, 46 (2001).
5. O. Kim, S. Han, and M. S. Gong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 808 (2004).
6. H. G. Kim, D. H. Lee, K. H. Seo, W. S. Kim, S. Y. Park, and K. E. Min, *Polymer(Korea)*, **27**, 589 (2003).
7. A. Okada and A. Usuki, *Mater. Sci. Eng.*, **C3**, 109 (1995).
8. (1) O. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 313 (2003). (2) O. Kim and T. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 65 (2001).
9. G. G. Field, "Color and Its Reproduction", p 54, Graphics Arts Technical Foundation, Pittsburgh, USA, 1988.
10. K. D. Möller, "Optics", p 3, Univ. Sci. Books, Mill Valley, USA, CA, 1988.
11. C. Becker, P. Mueller, and H. Schmidt, "Optical and Thermomechanical Investigations on Thermoplastic Nanocomposites with Surface-modified Silica Nanoparticles", *SPIE Proceedings*, Vol **3496**, p 88, July (1998).
12. B. Braune, P. Mueller, and H. Schmidt, "Tantalum Oxide Nanimers for Optical Applications", *SPIE Proceedings*, Vol **3469**, p 124, July (1998).