

중합개시제와 억제제 농도가 실험적 복합레진의 중합수축역학에 미치는 영향**

상은정^{1,3}, 김진영^{1,3}, 임범순^{2,3}, 최낙삼⁴, 이인복^{1,3} *

서울대학교 치의학대학원 치과보존학교실¹, 치과생체재료과학교실², 치학연구소³, 한양대학교 기계공학과⁴

Effect of initiator and inhibitor concentration on the polymerization shrinkage kinetics of experimental dental composites**

Eun-Jung Sang^{1,3}, Jin-Young Kim^{1,3}, Bum-Soon Lim^{2,3}, Nak-Sam Choi⁴, In-Bog Lee^{1,3} *

Dept. of Conservative Dentistry¹, Dept. of Dental Biomaterials Science², School of Dentistry and Dental Research Institute³, Seoul National University, Seoul, Korea,

Mechanical Engineering, Hanyang University⁴, Ansan, Korea.

(Received: Jan. 23, 2014; Revised: Mar. 13, 2014; Accepted: Mar. 13, 2014)

DOI : <http://dx.doi.org/10.14815/kjdm.2014.41.1.29>

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate the effect of initiator and inhibitor concentration on the polymerization shrinkage kinetics of photo-cured experimental dental resin composites. We prepared experimental composites with different curing rates by varying the concentration of photo-initiator (Camphorquinone) and inhibitor (Butylated hydroxytoluene). During photo-activated curing, the polymerization shrinkage, maximum shrinkage rate, peak shrinkage rate time, and polymerization shrinkage stress of the experimental composites were measured using a laboratory made strain-stress analyzer for 10 minutes. The degree of conversion of cured composite was also evaluated. The results were analyzed with ANOVA and Duncan post-hoc test. The polymerization shrinkage and degree of conversion of the composites increased with increasing initiator concentration, while they did not affected by inhibitor concentration. The maximum shrinkage rate increased with increasing initiator concentration, but it decreased with increasing inhibitor concentration. The peak shrinkage rate time decreased with increasing initiator concentration, while being delayed with increasing inhibitor concentration. The polymerization shrinkage stress of the composites ranged 2.97-7.91 MPa, it increased with increasing initiator concentration. Increased inhibitor concentration reduced shrinkage stress and curing rate, without compromising the degree of conversion.

Keywords: Experimental composite, Initiator, Inhibitor, Polymerization shrinkage, Polymerization shrinkage stress

서론

치과용 복합레진은 우수한 심미성을 가져 치아 우식, 치관 파절, 전치부 치간 이개, 법랑질 결손 또는 저형성 증 등의 수복에 널리 이용된다. 그러나 복합레진의 중합 수축은 가장 큰 단점으로 임상적으로 몇 가지 문제를

야기한다(Ferracane, 2005; Lee 등, 2012).

복합레진의 중합수축은 반터발스 힘으로 느슨하게 결합되어 있던 단량체 분자가 중합반응에 의해 고분자로 전환되면서 가까운 결합거리를 가지는 공유결합으로 전환되기 때문에 발생한다. 중합수축은 한정된 공간을 가지는 치아의 와동에 복합레진 수복이 이루어질 경우 치아-수복물 계면에 응력을 유발하고, 이는 수복물의 변연 파절, 접착강도가 불충분한 계면에서 접착의 파괴, 미세 누출, 치아의 교두 굴곡, 또는 법랑질의 미세 균열이 생

* 교신저자 : 110-744, 서울시 종로구 대학로 111, 서울대학교 치의학 대학원 치과보존학교실, 이인복

** 이 연구는 교육과학기술부의 한국연구재단의 지원 (No. 2012R1A2A 2A02010147)에 의해 이루어 졌음.

길 수 있다. 이곳으로 타액이나 세균 등, 이물질이 침투하면 이차 우식 및 치수염, 슬후과민증이 유발될 수 있다(Min 등, 2010).

복합레진의 중합수축응력에 영향을 미치는 요인은 크게 세 가지 요소가 있다. 첫째는 복합레진 재료 자체의 성질로써 점도, 수축량, 탄성계수이다. 둘째는 와동의 기하학적 형태로써 와동의 폭과 깊이, 와동 벽의 두께, 치질의 순응도(compliance of tooth)이다. 셋째는 임상 술식으로 글라스아이오노머 시멘트나 유동성 복합레진과 같은 이장재의 사용여부, 복합레진 인레이와 같은 간접수복, 적층 충전, 광도 변화에 의한 중합속도의 차이 등이다(Kwon 등, 2012).

복합레진의 중합수축응력을 줄이기 위해 많은 연구가 이루어 졌다. 복합레진의 중합역학과 중합 후 물성에 영향을 미칠 수 있는 요인에는 레진 기질을 구성하는 단량체의 종류와 비율, 무기질 필러 함량, 중합개시제와 중합촉진제의 농도 등이 있다(Landuyt 등, 2009; Musanje 등, 2009). 중합수축을 줄이기 위하여 레진 기질 단량체의 분자량을 증가시키면, 단위 부피당 반응기의 수가 감소되어 중합수축을 줄일 수 있으나 점도가 증가하여 필러를 첨가하기 어려워진다. 따라서 무기질 필러의 함량은 필러 표면이 레진 기질과 물리화학적으로 조화롭게 결합될 수 있는 한도 내에서만 증가가 가능하다(Weinmann 등, 2005; Ende 등, 2010). 중합수축 속도에 대한 영향 요인으로는 광중합 방법(Lovell 등, 1999; La 등, 2002; Lim 등, 2002; Stansbury와 Bowman, 2005), 단량체의 조성 및 비율(Lovell 등, 1999; Caroline 등, 2012)과 중합개시제와 중합촉진제의 종류와 농도(Schneider 등, 2008, 2009) 등이 있다.

경화된 복합레진의 물성은 최대한으로 낮고 잔류 단량체의 유출은 최소화 하기 위해서 최적의 중합개시제와 중합촉진제 농도가 제시되는데, 이 농도에서는 중합도 뿐만 아니라 중합수축응력도 최대가 된다. 중합개시제와 촉진제의 농도를 이보다 높이거나 낮추면 중합수축응력뿐만 아니라 물성도 낮아진다(Musanje 등, 2009). 동일한 농도의 중합개시제를 가진 실험용 복합레진에서 중합억제제 농도의 변화는 복합레진의 굽힘강도와 탄성계수에 영향을 미친다(Karunagaran 등, 2013). 반면 중합억제제 농도의 조절을 통해 중합속도를 낮추어 물성의 감소 없이 중합수축응력을 줄일 수 있다는 보고도 있다(Braga와 Ferracane JL, 2002). 그러나 이들 연구에서는 독립변수로서 중합개시제 또는 중합억제제의 농도 중 하나만을 변화시켜 중합역학을 관찰하였고 각각의 연구에서 사용된 실험용 복합레진의 단량체와 무기질 필러의 조성

함량도 서로 다르다. 선행 연구들에서 중합개시제와 중합억제제의 농도를 각각 0.1 - 1.6% 와 0 - 1.4%의 범위에서 변화시키며 실험적 복합레진의 물성과 중합수축응력의 변화를 측정하였다.

본 연구에서는 실시간으로 중합반응역학을 관찰하기 위해 변위센서와 voice coil motor를 이용하여 중합수축 및 수축응력을 측정할 수 있는 새로운 장치를 개발하였고, 중합개시제와 중합억제제의 농도 변화가 실험용 복합레진의 중합수축, 중합속도와 중합수축응력과 같은 중합수축 역학과 중합도에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

재료 및 방법

1. 실험용 복합레진 제조

250 cc 비이커에 Bis-GMA (2,2-bis-[4(methacryloxy-2-hydroxy-propoxy)-phenyl]-propane, Aldrich, Steinheim, Germany)와 TEGDMA (Triethylene glycol dimethacrylate, Aldrich)의 무게비가 6:4의 비율로 총 량이 100 g이 되도록 하고, 회전형 혼합기(Lab stirrer, Poonglim Co., Seoul, Korea)를 이용하여 3000 RPM의 속도로 7시간 동안 균일하게 혼합한 다음, 실온에서 기포가 사라질 때까지 기다려 레진 기질을 제조하였다(Lee 등, 2004).

제조된 레진 기질에 광중합개시제(Camphorquinone, Aldrich)와 중합촉진제(Ethyl 4-dimethylaminobenzoate, Aldrich)의 농도를 각각 0.1, 0.5, 1.0, 2.0 wt%로 변화시키면서 첨가하였다. 중합개시제와 촉진제의 농도가 0.5 wt%인 경우는 중합억제제(Butylated hydroxytoluene, BHT: 2,[6]-di-tert-butyl-p-cresol, Aldrich)의 농도를 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 wt% 로 다시 세분화시켜 총 7 종류의 실험용 레진 기질을 제조하였다.

제조된 레진 기질에 0.7 μ m Ba-glass 필러 (Schott, Mainz, Germany)를 80 wt% 첨가하여 총 7종의 실험용 복합레진(Exp1 - Exp7)을 제조하였다 (Table 1).

2. 중합수축 측정

실험용 복합레진의 중합수축량은 Watts와 Cash(1991)가 사용한 방법과 같이 LVDT (linear variable differential transformer)를 이용하여 axial 중합수축을 측정할 수 있는 장치를 사용하였다(Fig.1a). Micrometer (Mitutoyo, Kawasaki, Japan)를 부착한 vertical stage (Micro Motion Technology, Bucheon, Korea) 측방에 ± 1 mm 범위에서 0.1 μ m 이하의 정밀도로 변위 측정이 가능한 LVDT

probe AX-1 (Sloartron Metrology, West Sussex, UK)을 장착하고 LVDT

Table 1. The concentration of initiator, catalyst and inhibitor in 7 experimental composites

Group	Initiator (wt%)	Catalyst (wt%)	Inhibitor (wt%)
Exp1	0.1	0.1	0.1
Exp2	0.5	0.5	0.05
Exp3	0.5	0.5	0.1
Exp4	0.5	0.5	0.5
Exp5	0.5	0.5	1.0
Exp6	1.0	1.0	0.1
Exp7	2.0	2.0	0.1

- * Monomer: Bis-GMA:TEGDMA (6:4)
- * Filler: 0.7 μ m Ba-glass
- * Initiator: Camphorquinone,
- * Catalyst: Ethyl 4-dimethylaminobenzoate,
- * Inhibitor: Butylated hydroxytoluene, BHT.

probe 하방에는 시편을 올려놓을 수 있는 원형의 금속링이 놓여있다. 금속링 하방에는 실험적 복합레진을 중합시키기 위한 광조사기의 tip 끝이 위치한다.

Probe의 calibration은 vertical stage에 장착된 micrometer를 이용하여 출력전압 10 V/mm (10 mV/ μ m)가 되도록 조정하였다. 신호처리 회로와 저역 통과 필터를 통과하여 잡음이 제거된 신호는 National Instrument (Mopac Expwy, Austin, TX, USA)사의 데이터 획득 장치인 PCI-6024를 거쳐 디지털신호로 바뀐 후 역시 동사의 데이터 획득 소프트웨어 Labview를 이용하여 파일로 저장된다.

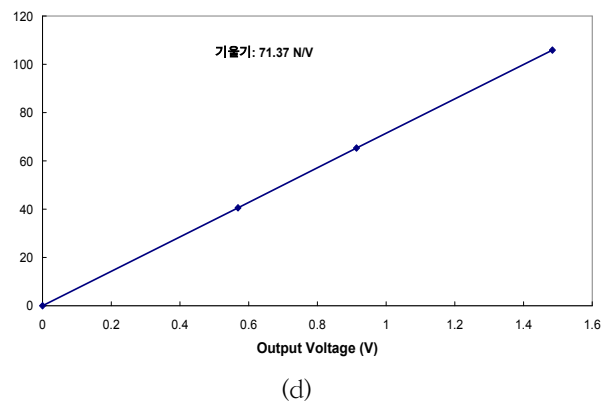
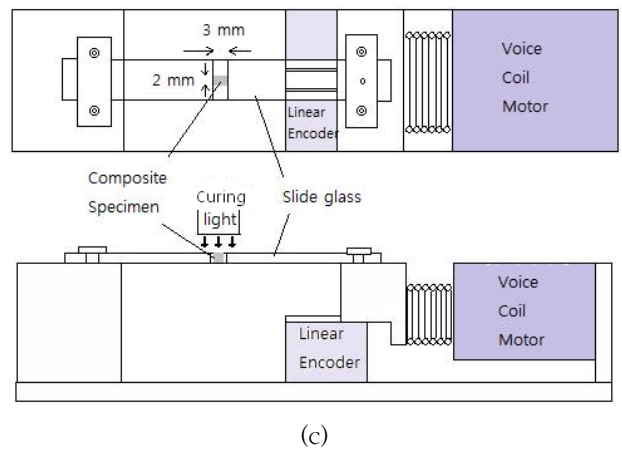
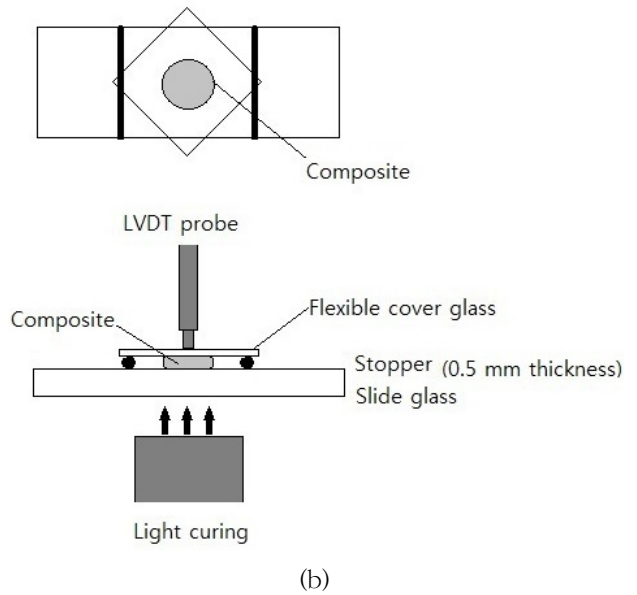
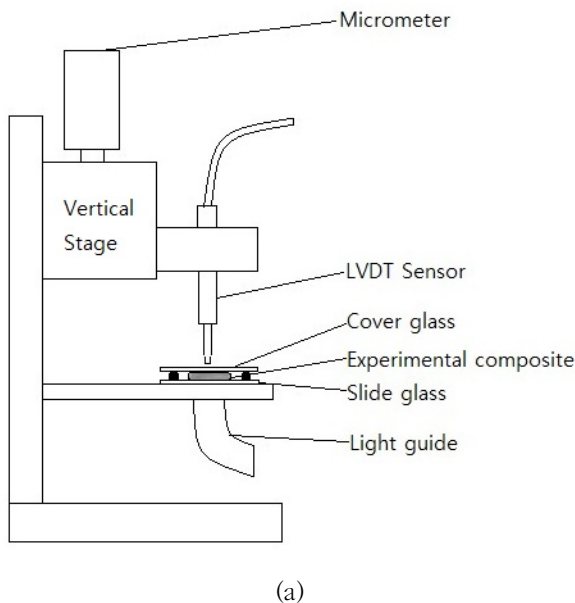


Figure 1. (a) The structure of an instrument for measuring axial shrinkage using the modified bonded-disc method, (b) Specimen preparation and experimental set-up for the measurement of axial shrinkage using an LVDT probe, (c) The instrument for measuring polymerization shrinkage stress using a voice coil motor with feedback mechanism to remove instrument compliance, (d) Calibration curve between the shrinkage force and the output voltage of the shrinkage stress measurement instrument.

시편 준비: 일정한 양의 실험용 복합레진을 취해 슬라이드 글라스(Mariefeld, Lauda-Konigshofen, Germany) 위에 올려 놓은 후 가로와 세로가 각각 18 mm, 두께 0.14 mm의 flexible cover glass (Mariefeld)를 덮고 다른 슬라이드 글라스를 이용하여 위에서 눌렀다(Fig.1b). 시편의 두께는 슬라이드 글라스 위에 놓인 0.5 mm 두께의 금속 와이어로 된 spacer stop으로 조절하였다. Spacer stop 사이의 거리는 22.5 mm로 대각선 방향의 길이가 25.5 mm인 cover glass의 양 끝 단 내측에 약간 걸치게 조절하여 최대한의 유연성(flexibility)을 허용하였다.

측정: 디스크 형태로 압착된 복합레진 시편이 샌드위치 되어 있는 슬라이드 글라스를 측정장치의 시편대 위에 올려 놓은 후 LVDT probe 침부를 둥근 시편을 덮고 있는 cover glass의 중심부에 위치시켰다. Vertical stage의 micrometer를 조정하여 출력 전압이 영이 되도록 조절하였다. 광조사 없이 20초 동안 base line을 잡은 후 40초 동안 광조사(VIP Junior, Bisco, Inc., IL, USA)하였다. 광조사기 tip 끝과 시편 사이의 거리는 5 mm 였고 측정된 광의 세기는 600 mW/cm^2 (Radiometer Model 100, Demetron Research Corp., Danbury, CT, USA)이었다. 광중합에 의해 실험용 복합레진의 수축이 진행되면 수직 방향의 axial 수축이 cover glass를 아래로 끌어당긴다. 시편의 수직 방향의 길이 변화가 LVDT에 의해 계속되어 컴퓨터에 저장된다. 10 data points/s의 비율로 10분 동안 중합수축을 기록하였다. 중합이 완료된 후, 측정 해상도 $1 \mu\text{m}$ 의 micrometer (Mitutoyo, Kawasaki, Japan)로 시편의 두께를 측정하였다. 중합 후 시편의 두께를 h , LVDT로 측정된 axial 중합수축량을 Δh 라 할 때, 중합수축량(%shrinkage)은 $\Delta h/(\Delta h+h) \times 100$ 이다.

측정된 중합수축 곡선(%shrinkage)으로부터 단위시간당 수축률(%shrinkage rate, $dsh\%/dt$)을 구하여 최대수축률(maximum shrinkage rate)과 최대수축률시간(peak shrinkage rate time)을 구하였다.

3. 중합수축응력 측정

복합레진의 광중합 중 중합수축응력을 측정하기 위한 장비를 제작하였다(Fig.1c). 금속 plate 위에 voice coil 모터(MGV52-20-0.5, Akribis systems, Singapore)가 장착되었고 모터에 연결된 stage에 슬라이드 글라스를 고정하였다. Voice coil 모터의 반대편에 위치한 고정 stage 위에도 슬라이드 글라스를 고정하였다. 두 슬라이드 글라스 사이에 복합레진 시편을 놓고 광조사에 의해 복합레진이

중합수축함에 따라 voice coil 모터에 장착된 슬라이드 글라스가 왼쪽의 고정 슬라이드 글라스 쪽으로 끌리게 되고, 이러한 움직임은 linear encoder에 의해 검출된다. Voice coil 모터 구동기는 즉각적으로 편차를 없애기 위해 voice coil에 전류를 흘리게 되고 voice coil 모터에 연결된 슬라이드 글라스는 원위치를 유지한다. 이러한 feedback 기전이 지속적으로 일어나며 수축력에 비례한 전류가 voice coil에 흐르게 된다. 이러한 servo 전류는 전압으로 바뀌고 데이터 획득 장치를 거쳐 컴퓨터에 저장된다. Calibration 결과 출력전압과 voice coil에 작용하는 힘은 선형적이었고 71.37 N/V 의 관계를 보였다(Fig.1d).

시편 준비: 두께가 1 mm인 슬라이드 글라스 두 장의 끝 단면을 샌드블라스팅 처리하고 그 면에 반투명 테이프를 붙였다. 테이프가 붙어 있는 슬라이드 글라스의 옆면에 15번 blade로 2 mm 폭의 window를 형성하여 silane을 도포하고 공기로 건조시켰다. 그 위에 bonding agent를 얇게 도포하고 10초 동안 중합한 후, 두 슬라이드 글라스를 3 mm 간격으로 중합수축응력 측정장치 위에 직렬로 고정하였다. 실험용 복합레진을 두 슬라이드 글라스 사이의 window 부위에 적용하였다.

측정: 광 조사기의 tip을 시편에서 5 mm 상방에 위치시켰다. Data를 저장하기 시작한 후 base line을 얻기 위해 20초 동안 광조사 없이 기다린 후 40초 동안 광조사 하였다. 총 10분 동안 10 data points/s의 비율로 수축응력을 기록하였다.

4. 중합도(degree of conversion, DC) 측정

슬라이드 글라스 위에 mylar strip을 깔고 소량의 복합레진을 놓은 다음 mylar strip과 슬라이드 글라스로 덮은 후 압력을 가하여 약 $50 \mu\text{m}$ 두께가 되도록 한 후, 광조사기 tip 끝과 시편 사이의 거리를 5 mm로 고정 한 후 (600 mW/cm^2) 광중합기로 40 초 동안 광조사하여 중합시편을 제작하였다. 광조사 후 30분 경과한 박막형태 시편을 KBr (Aldrich) 원판 사이에 넣고 FT-IR 분광분석기(Fts-165, Biorad Win-IR, Perkin-Elmer, USA)로 파수 2000-1000 cm^{-1} , 해상도 4 cm^{-1} , 주사회수 16 회의 조건으로 투과도를 측정하며, 측정값을 흡수도로 변환한 다음 표준기선법으로 복합레진의 중합도를 계산하였다. 미중합 시편의 경우는 중합하지 않은 소량의 복합레진을 2 장의 KBr 원판 사이에 넣고 두께가 약 $50 \mu\text{m}$ 되도록 압축하여 제조한 박막 시편으로 흡수도를 측정하였다. 중합도(DC)는 다음

과 같다.

$$DC(\%) = \{1 - [C_{aliphatic}/C_{aromatic}] \sqrt{U_{aliphatic}/U_{aromatic}}\} \times 100$$

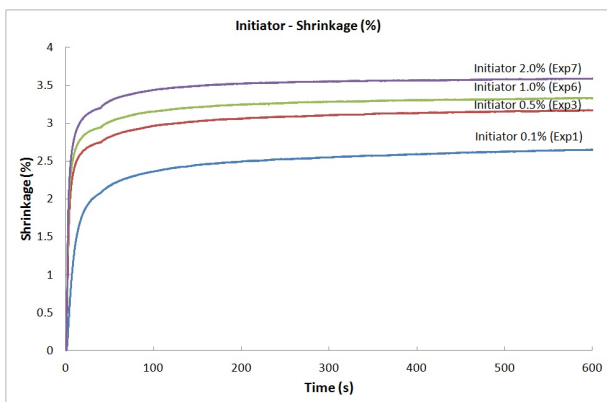
$C_{aliphatic}$ = absorption peak at 1639 cm^{-1} of the polymerized specimen,
 $C_{aromatic}$ = absorption peak at 1609 cm^{-1} of the polymerized specimen
 $U_{aliphatic}$ = absorption peak at 1639 cm^{-1} of the un-polymerized specimen
 $U_{aromatic}$ = absorption peak at 1608 cm^{-1} of the un-polymerized specimen

각 실험군마다 5 개의 시편을 제작하여 3 회씩 서로 다른 부위를 측정하여 중합도(DC)의 평균값을 구하였다.

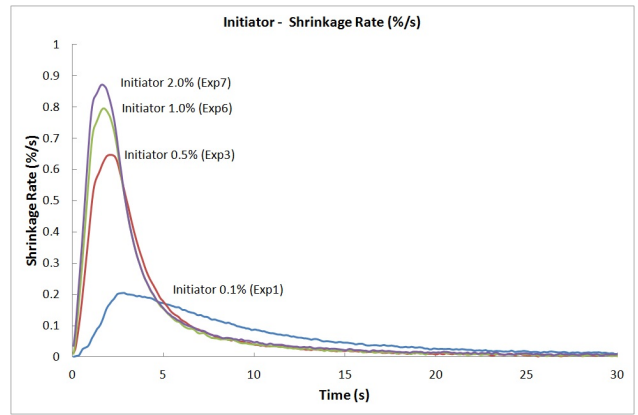
실험 2.2- 2.4에서 각 그룹당 5회씩 반복해서 측정하였고 얻어진 데이터의 평균비교를 위해 one-way ANOVA를 유의수준 95%로 시행하였고, Duncan post-hoc test로 사후검정하였다.

결 과

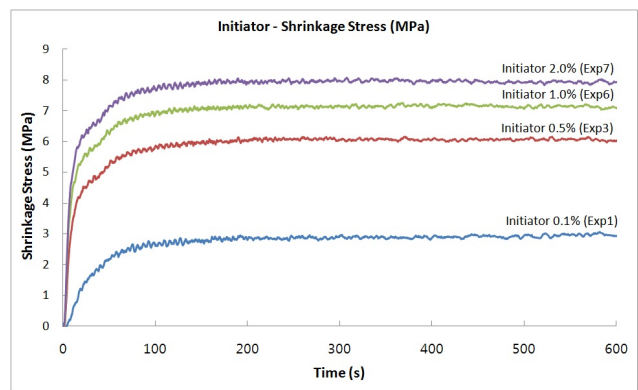
실험용 복합레진의 시간에 따른 중합수축(%), 수축률(%/s)과 중합수축응력(MPa)의 변화 곡선은 Fig.2a-f와 같다. 중합개시제 및 중합억제제 농도 변화에 따른 중합수축(%), 최대수축률(maximum shrinkage rate, %/s), peak time(s), 중합수축응력(MPa)의 변화는 Table 2 및 Fig.3a-f와 같다.



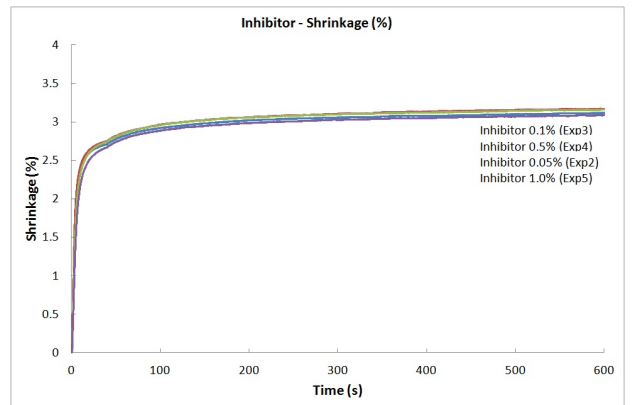
(a)



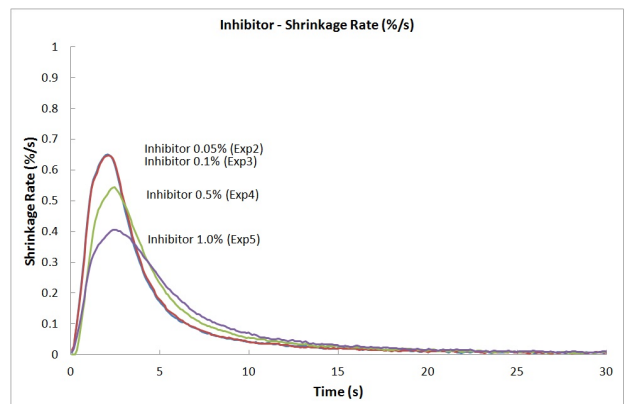
(b)



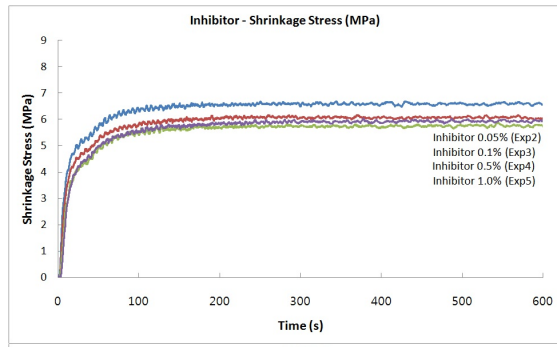
(c)



(d)



(e)



(f)

Figure 2. (a) Shrinkage (%), (b) Shrinkage rate (%/s), and (c) Shrinkage stress (MPa) curves vs. time (s) as a function of initiator concentration (inhibitor = 0.1 wt%). (d) Shrinkage (%), (e) Shrinkage rate (%/s), and (f) Shrinkage stress (MPa) curves vs. time (s) as a function of inhibitor concentration (initiator and catalyst = 0.5 wt%).

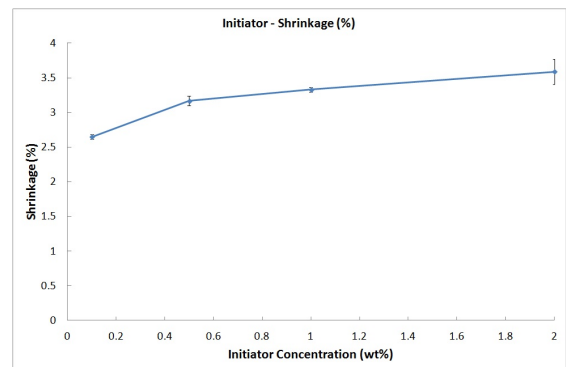
중합수축은 중합억제제의 농도가 0.1 wt%로 고정되었을 때 중합개시제의 농도가 증가할수록 Exp1 (2.65%), Exp3 (3.17%), Exp6 (3.33%), Exp7 (3.59%) 순으로 증가하였다($p < 0.05$). 중합개시제와 중합촉진제의 농도가 0.5 wt%로 고정되었을 때 중합억제제의 농도 증가에 대한 중합수축은 Exp2 (3.12%), Exp3 (3.17%), Exp4 (3.16%), Exp5 (3.09%) 사이에 유의한 차이가 없었다($p > 0.05$).

최대수축률은 중합개시제의 농도가 증가할수록 Exp1 (0.21 %/s), Exp3 (0.65 %/s), Exp6 (0.80 %/s), Exp7 (0.87 %/s) 순으로 증가하였고, 반면 중합억제제의 농도가 증가함에 따라 Exp2와 Exp3 (0.65 %/s), Exp4 (0.54 %/s), Exp5 (0.41 %/s) 순으로 감소하였다($p < 0.05$).

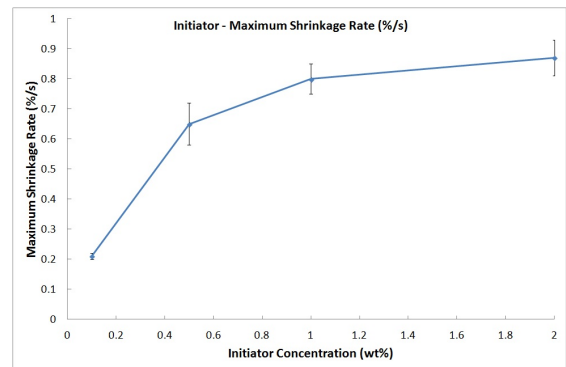
Peak time은 중합개시제의 농도가 증가할수록 Exp1 (2.84 s), Exp3 (2.17 s), Exp6 (1.67 s), Exp7 (1.65 s) 순으로 감소하였고, 중합억제제의 농도가 증가하면 Exp2

(2.03 s), Exp3 (2.17 s), Exp4 (2.41 s), Exp5 (2.44 s) 순으로 증가하였다($p < 0.05$).

중합수축응력은 중합개시제의 농도가 증가할수록 Exp1 (2.97 MPa), Exp3 (6.05 MPa), Exp6 (7.08 MPa), Exp7 (7.91 MPa) 순으로 증가하였다($p < 0.05$). 중합억제제의 농도가 증가함에 따라 수축응력은 감소하는 경향을 보였고, Exp2 (6.58 MPa)와 Exp5 (5.68 MPa) 사이에는 뚜렷한 차이를 보였다($p < 0.05$).



(a)



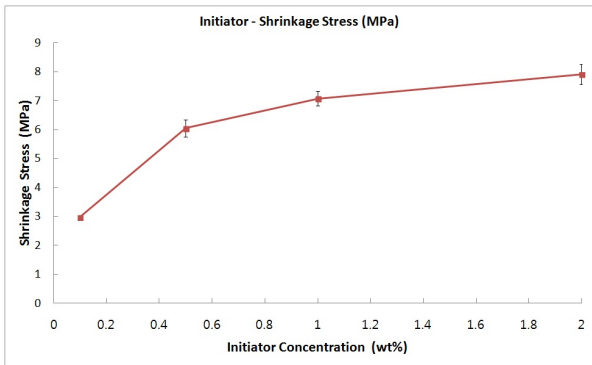
(b)

Table 2. The shrinkage (%), maximum shrinkage rate (%/s), peak time (s) and shrinkage stress (MPa) of experimental composites

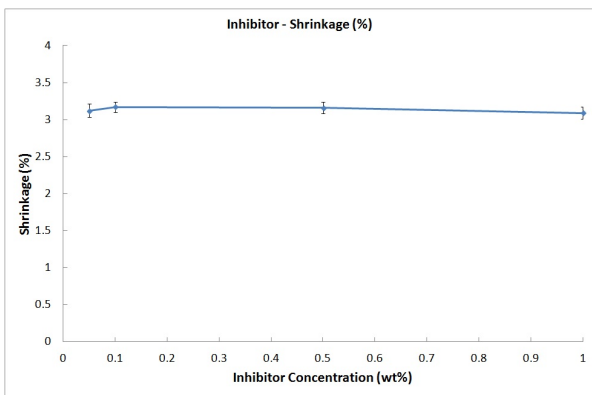
Group	Shrinkage (%)	Maximum Shrinkage Rate (%/s)	Peak Time (s)	Shrinkage Stress (MPa)
Initiator Conc.				
0.1 Exp1	2.65 (0.03) ^a	0.21 (0.01) ^a	2.84 (0.45) ^c	2.97 (0.01) ^a
0.5 Exp3	3.17 (0.07) ^b	0.65 (0.07) ^b	2.17 (0.14) ^b	6.05 (0.29) ^b
1.0 Exp6	3.33 (0.03) ^b	0.80 (0.05) ^c	1.67 (0.06) ^a	7.08 (0.26) ^c
2.0 Exp7	3.59 (0.18) ^c	0.87 (0.06) ^c	1.65 (0.06) ^a	7.91 (0.35) ^d
Inhibitor Conc.				
0.05 Exp2	3.12 (0.09) ^A	0.65 (0.03) ^C	2.03 (0.16) ^A	6.58 (0.36) ^A
0.1 Exp3	3.17 (0.07) ^A	0.65 (0.07) ^C	2.17 (0.14) ^A	6.05 (0.29) ^{AB}
0.5 Exp4	3.16 (0.08) ^A	0.54 (0.04) ^B	2.41 (0.10) ^B	5.77 (0.35) ^{AB}
1.0 Exp5	3.09 (0.08) ^A	0.41 (0.05) ^A	2.44 (0.08) ^B	5.68 (0.62) ^B

* Numbers in parenthesis are standard deviations.

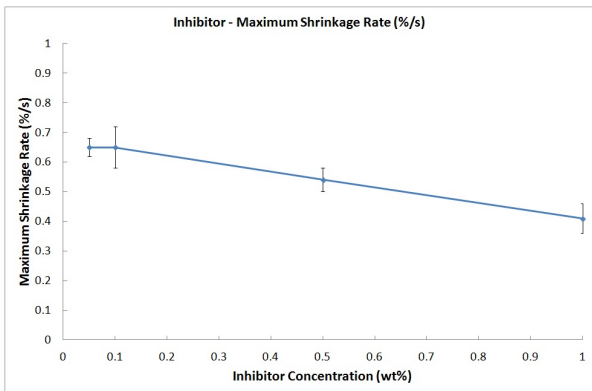
* Same superscript number means that there is no statistical difference ($p > 0.05$).



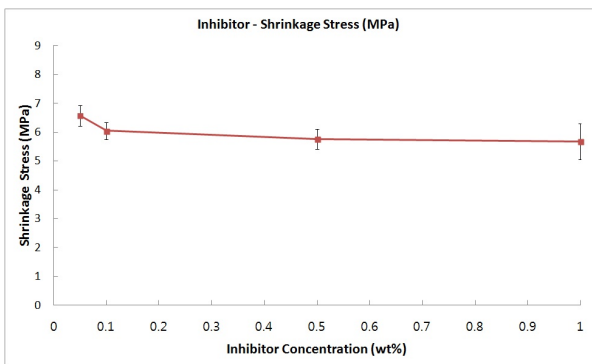
(c)



(d)



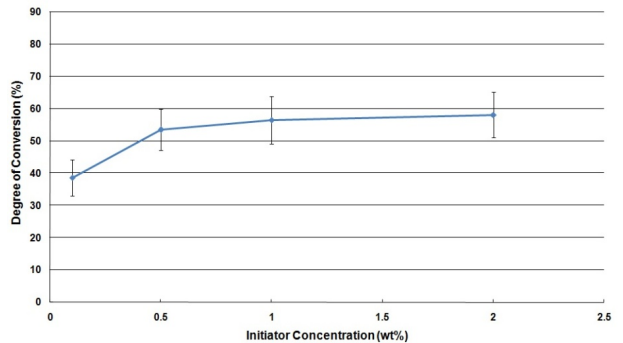
(e)



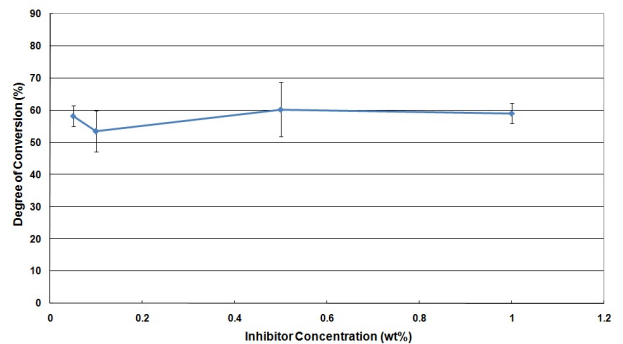
(f)

Figure 3. (a) Shrinkage (%), (b) Shrinkage rate (%/s), and (c) Shrinkage stress (MPa) of experimental composite with varying initiator concentration (inhibitor = 0.1 wt%), (d) Shrinkages (%), (e) Shrinkage rate (%/s), and (f) Shrinkage stress (MPa) of experimental composite with varying inhibitor concentration (initiator and catalyst = 0.5 wt%).

중합도(%)는 중합억제제의 농도가 0.1 wt%로 고정되었을 때 중합개시제의 농도가 증가할수록 Exp1 (38.6%), Exp3 (53.5%), Exp6 (56.5%), Exp7 (58.1%) 순으로 증가하였다(Fig. 4a) ($p < 0.05$). 중합개시제와 중합촉진제의 농도가 0.5 wt%로 고정되었을 때 중합억제제의 농도 증가에 대한 중합도는 Exp2 (58.3%), Exp3 (53.5%), Exp4 (60.3%), Exp5 (59.1%) 사이에 통계적인 차이가 없었다(Fig. 4b) ($p > 0.05$).



(a)



(b)

Figure 4. (a) Degree of conversion (%) as a function of initiator concentration, and (b) inhibitor concentration (wt%).

고찰

현재까지 발표된 복합레진의 중합반응에 대한 대부분의 연구는 주로 중합 전과 중합 후의 경도 비교나 적외선분광법을 이용한 중합도의 측정, 그리고 열분석을 통해 이루어졌다. 그러나 적외선분광법을 통한 연구는 잔여 반응기(탄소 이중결합)의 존재비율로부터 중합도나 중합시간

을 추론할 수밖에 없었고, 중합속도와 같은 중합반응역학은 알 수 없었다(Rueggeberg 등, 1990; Imazato 등, 2001). 중합열 및 시간 경과에 따른 발열률을 이용하여 중합도 및 중합반응속도를 측정하는 열분석 방법은 중합과정을 실시간으로, 연속적으로 분석할 수 있다는 장점이 있으나 중합수축역학을 직접 관찰할 수 없었다(Lee 등, 2001; Lee 등, 2008). 본 연구는 변위센서를 이용하여 중합수축을 실시간으로 측정할 수 있으므로 빠르게 이루어지는 중합반응에 의한 수축역학의 관찰이 가능한 것이 장점이다.

시간에 따른 중합수축량은 광조사가 이루어지는 초기 40초 동안 급격하게 증가하다가 광조사가 끝나는 시점에서 변곡점을 보이고, 이후 서서히 증가하여 plateau를 이뤘다. 이는 복합레진의 중합열과 광조사기로부터 나오는 열에 의한 열팽창에 의해 중합수축의 일부가 상쇄되었다가 광조사가 끝나는 시점에서 다시 나타나기 때문이다.

중합개시제의 농도가 0.1 %에서 2.0 %로 증가함에 따라 중합수축, 최대수축률, 중합도는 증가하고, peak time 은 감소하였다. 이는 Schneider 등(2008)의 연구에서 광개시제의 농도를 0.33 %에서 1.0 %로 증가시켰을 때 중합도와 최대중합률(maximum rate of polymerization)이 증가한 것과 일치하는 결과이다. 그러나 중합수축, 최대수축률, 중합도의 증가는 중합개시제의 농도 증가와 비례하는 선형적 관계가 아니고 중합개시제가 낮은 농도에서는 큰 영향을 받으나 개시제의 농도가 증가함에 따라 그 증가율이 감소하였다(Fig. 4a). Peak time의 경우 1.0 %까지 중합개시제의 농도가 증가함에 따라 감소하였으나 이후로는 큰 변화가 없었다.

라디칼연쇄중합(radical chain polymerization)에 의한 화학중합의 경우 중합속도 R_p 는

$$R_p = k_p[M](R_i/2k_t)^{1/2} \text{ 또는 } R_p = k_p[M](fk_d[I]/k_t)^{1/2} \quad (E_q-1)$$

- R_p : rate of polymerization
- k_p : rate constant for propagation
- $[M]$: monomer concentration
- R_i : rate of initiation
- k_t : rate constant for termination
- f : initiator efficiency
- k_d : rate constant for catalyst dissociation
- $[I]$: initiator concentration 이고

광중합의 경우는

$$R_p = k_p[M](\phi I_a/k_t)^{1/2} \quad (E_q-2)$$

ϕ : quantum yield for initiation = Number of pro-

pagating chains initiated per light photon absorbed
 I_a : intensity of absorbed light로 표현된다 (O'dian, 1991).

위의 식과 같이 중합반응속도는 단량체의 농도 $[M]$ 에 비례하고, 중합개시제의 농도 $[I]$ 혹은 광의 세기 $[I_a]$ 의 1/2제곱에 비례한다. 본 연구에서 얻은 최대중합수축률 vs. 중합개시제 농도 그래프는 전술한 수식 (Eq-1)에서 예측된 바와 같이 중합개시제의 농도가 증가함에 따라 최대중합수축률의 증가율은 둔화되는 비선형적인 관계를 보였다(Fig.3b).

중합개시제의 농도가 0.5%에서 고정된 상태에서 중합억제제의 농도가 0.05%에서 1.0%로 증가함에 따라 중합도와 중합수축량에는 차이가 없었으나 최대수축률은 감소하였고, peak time은 증가하였다. 이는 화학중합레진의 중합도에 중합억제제의 농도가 미치는 영향에 대한 선행연구들의 결과와 차이를 보였다. Asmussen(1982)은 중합억제제(MHQ: hydroquinone-monomethyl-ether)의 양이 0%에서 0.75%로 증가함에 따라 중합도가 감소한다고 보고하였다. Ferracane등(1986)도 0.01%에서 0.3%로 중합억제제(BHT: butylated hydroxytoluene)의 농도가 증가함에 따라 화학중합 레진의 중합도, 인장강도, 경도, 압축강도, 탄성계수, 굴곡강도가 감소한다고 보고하였다. Ramis 등(1995)은 중합억제제(HQ: Merck hydroquinone)의 농도가 0%에서 0.13%로 증가함에 따라 최대중합률과 중합도가 감소하고, 최대중합률에 도달하는 시간이 증가함을 보고하였다. 광중합형 레진이 사용된 본 연구와 달리 이들 선행연구에서는 화학중합형 레진이 사용되어 중합도가 중합억제제의 농도에 크게 영향을 받은 것으로 생각된다. 즉 free radical의 양과 생성속도가 느린 화학중합형에서는 중합억제제의 농도에 의한 영향을 크게 받을 수 밖에 없고 억제제 농도가 증가함에 따라 반응에 유효한 free radical 이 무력화되기 쉽기 때문으로 생각된다. 본 연구에서는 실험용 광중합형 복합레진의 중합억제제의 농도를 증가시킴으로써 중합도와 중합수축의 통계적인 차이 없이 최대중합수축률이 낮아지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 중합억제제의 농도를 증가시킴으로써 중합도의 감소로 인한 복합레진의 물성 저하를 유발하지 않고 중합수축 속도만 줄여, flow에 의한 중합수축응력의 완화를 가져와 중합수축에 따른 임상적 문제점을 줄일 수 있는 가능성을 시사한다(Braga와 Ferracane, 2002).

복합레진의 중합 과정에는 탄성계수가 증가하여 더 이상의 flow가 일어나지 않는 gel point가 존재하므로 최대

중합속도가 감소하면 gel point가 지연됨으로써 flow에 의한 보상이 일어나 중합수축응력이 감소된다(Lim 등, 2002; Ferracane, 2005). 본 연구에서는 중합개시제의 농도가 0.1%에서 2.0%로 증가함에 따라 중합수축은 2.65%에서 3.59%로 1.35배로 증가한 반면 중합수축응력은 2.67 MPa에서 7.91 MPa로 2.66배 증가하였다. 이는 중합개시제의 농도가 증가함에 따라 탄성계수의 증가와 더불어 최대중합수축률은 4.14배로 증가하고 peak time 은 42% 감소하여 수축을 보상하기 위한 flow가 일어날 수 있는 시간이 줄어든 때문으로 사료된다. 반면 중합억제제의 농도가 0.05%에서 1.0%로 증가한 경우, 중합수축은 큰 변화가 없으나 최대중합수축률은 0.65 %/s에서 0.41 %/s로 37% 감소하고 peak time은 1.2배로 증가함에 따라 중합수축응력은 6.58 MPa에서 5.68 MPa로 13.7% 감소하여 gel point까지 일어나는 flow에 의한 수축력의 감소이론과 일치하는 결과를 보였다.

지금까지의 논의를 정리하면, 본 연구의 실험 범위 내에서 중합억제제의 농도가 증가해도 중합도와 중합수축에는 변화가 없었으나, 최대중합수축률이 감소하면서 중합수축응력은 줄어들었다. 이러한 결과는 치아-수복물 계면과 수복물 내부에 누적된 중합수축응력에서 파생되는 복합레진 수복의 임상적 문제점들을 개선시킬 방향을 제시한다. 앞으로의 연구에서 중합억제제의 농도 증가에 따라 실험용 광중합형 복합레진의 물성에는 차이가 없는지, 최대중합수축률이 감소함으로써 복합레진-치아 사이의 접착 계면에서 중합수축응력에 의한 debonding이 감소하는지 여부를 판별하기 위해 실제 치아에 복합레진을 적용한 추가 실험이 필요하다.

결 론

본 연구는 중합개시제와 중합억제제의 농도가 실험용 광중합형 복합레진의 중합수축 역학에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

중합도와 중합수축은 중합개시제의 농도가 증가할수록 증가하였고, 중합억제제의 농도 변화에는 차이가 없었다. 최대중합수축률은 중합개시제의 농도가 증가할수록 증가하였으나, 중합억제제의 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 최대수축률시간은 중합개시제의 농도가 증가함에 따라 단축되었으나, 중합억제제의 농도가 증가함에 따라 지연되었다. 실험용 복합레진의 중합수축응력은 2.97-7.91 MPa이었고, 중합개시제의 농도가 증가할수록 증가하였으나, 중합억제제의 농도가 증가함에 따라 감소하였다. 이

러한 결과는 복합레진으로 수복할 때 치아-복합레진 계면의 중합수축응력으로부터 파생되는 임상적 문제점들을 개선할 방향을 제시한다.

참 고 문 헌

- Asmussen E (1982). Factors affecting the quantity of remaining double bond in restorative resin polymers. *J Dent Res* 90:490-496.
- Braga RR, Ferracane JL (2002). Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res* 81: 114-118.
- Caroline E, Schneider LF, Ogliari FA, Schmitt CC, Correa IC, Lima GS, Samuel SMW, Piva E (2012). Polymerization kinetics and reactivity of alternative initiators systems for use in light activated dental resins. *Dent Mater* 28: 1199-1206.
- Ende AB, Munck JD, Mine A, Lambrechts P, Meerbeek BV (2010). Does a low-shrinking composite induce less stress at the adhesive interface. *Dent Mater* 26: 215-222.
- Ferracane JL, Greener EH (1986). The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mater Res* 20:121-131.
- Ferracane JL (2005). Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dent Mater* 21:36-42.
- Imazatoa S, McCabeb JF, Tarumia H, Eharaa A, Ebisua S (2001). Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR. *Dent Mater* 17:178-183.
- Karunagaran S, Chu TMG. (2013). The Effect of Inhibitor Concentrations on the Chemical and Mechanical Properties of Bis-GMA-Based Resin Dental Composites. *J Mater Sci Res* 2:118-125.
- Kwon YC, Ferracane J, Lee IB (2012). Effect of layering methods, composite type, and flowable liner on the polymerization shrinkage stress of light cured composites. *Dent Mater* 28, 801-809.
- La SH, Lee IB, Kim CK, Cho BH, Lee KW, Son HH (2002). Effect of light intensity on the polymerization rate of composite resin using real-time measurement of volumetric change. *J Kor Acad Cons Dent* 27:135-141.

- Landuyt KL, Cardoso MV, Munck JD, Peumans M, Mine A, Lambrechts P, Meerbeek BV (2009). Optimization of the concentration of photo-initiator in a one-step self-etch adhesive. *Dent Mater* 25:982-988.
- Lee IB, Um CM (2001). Thermal analysis on the cure speed of dual cured resin cements under porcelain inlays. *J of Oral Rehab* 28:186-197.
- Lee IB, Lee JH, Cho BH, Son HH, Lee ST, Um CM (2004). Rheological properties of resin composite according to the change of monomer and filler compositions. *J Kor Acad Cons Dent* 29:520-532.
- Lee IB, An W, Chang J, Um CM (2008). Influence of ceramic thickness and curing mode on the polymerization shrinkage kinetics of dual-cured resin cements. *Dent Mater* 24:1141-1147.
- Lee IB, Min SH, Seo DG (2012). A new method to measure the polymerization shrinkage kinetics of composites using a particle tracking method with computer vision. *Dent Mater* 28:212-218.
- Lim BS, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Condon JR (2002). Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. *Dent Mater* 18:436-444.
- Lovell LG, Newman SM, Bowman CN (1999). The effect of light intensity, temperature, and comonomer composition on the polymerization behavior of dimethacrylate dental resins. *J Dent Res* 78:1469-1476.
- Min SH, Ferracane J, Lee IB (2010). Effect of shrinkage strain, modulus and instrument compliance on polymerization shrinkage stress of light-cured composites during the initial curing stage. *Dent Mater* 26:1024-1030.
- Musanje L, Ferracane JL, Sakaguchi RL (2009). Determination of optimal photoinitiator concentration in dental composites based on essential material properties. *Dent Mater* 25:994-1000.
- Odian G (1991). Principles of polymerization. John Wiley & Sons Inc., 3rd ed. pp. 198-243, 286 -290.
- Ramis X, Salla JM (1995). Effect of the inhibitor on the curing of an unsaturated polyester resin. *Polymer* 36:3511-3521.
- Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW (1990). Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater* 6: 241-249.
- Schneider LFJ, Pfeifer CSC, Consani S, Prahlc SA, Ferracane JL (2008). Influence of photoinitiator type on the rate of polymerization, degree of conversion, hardness and yellowing of dental resin composites. *Dent Mater* 24:1169-1177.
- Schneider LFJ, Cavalcante LM, Consani S, Ferracane JL (2009). Effect of co-initiator ratio on the polymer properties of experimental resin composites formulated with camphorquinone and phenyl-propanedione. *Dent Mater* 25:369-375.
- Stansbury HL, Bowman CN (2005). Impact of curing protocol on conversion and shrinkage stress. *J Dent Res* 84: 822-826.
- Watts DC, Cash AJ (1991). Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible light-cured materials: method development. *Dent Mater* 7:281-287.
- Weinmann W, Thalacker C, Guggenberg R (2005). Siloranes in dental composites. *Dent Mater* 21:68-74.