

리튬 다이실리케이트 결정화 유리를 이용한 CAD/CAM용 컴포지트 레진 블록의 제조

박진홍¹, 박종환¹, 고영무^{1,2*}

조선대학교 치의학전문대학원 치과재료학교실¹, 조선대학교 노인구강질환제어연구센터²

〈Abstract〉

Fabrication of Composite Resin Block Using Lithium Disilicate Glass-Ceramics for Dental CAD/CAM Restoration

Jin-Hong Park¹, Jong-Hwan Park¹, Yeong-Mu Ko^{1,2}*

*Department of Dental Materials, School of Dentistry, Chosun University, Gwangju 61452, Republic of Korea¹,
Research Center for Oral Disease Regulation of the Aged, Chosun University, Gwangju 61452, Republic of Korea²*

Fabrication of composite resin blocks by combining high-strength ceramic fillers and excellent-toughened resin matrix was investigated in this study. Ceramic fillers were heat-treated to crystallize the lithium disilicate phase, then milled and silanated. They were mixed with resin matrix, which was prepared by mixing TEGDMA into Bis-GMA with weight ratio of 4:6 with benzoyl peroxide as a thermal curing initiator as well butylated hydroxytoluene as a polymerization inhibitor, and thermal cured into blocks. Flexural strength, cured depth, water sorption, solubility, radio-opacity, distortion, cracking, porosity, blanching were determined according to ISO 4049, ISO 6872, and ISO 22112. Flexural strength of the fillers increased after crystallization in all composition and reached maximum 323.0 MPa. The optimum allowance of the thermal curing initiator was 0.3 wt% considering stability in shelf. The optimal thermal curing condition was 80°C for 12 hrs due to distortion and cracking when cured at higher temperature for longer time. Flexural strength of the composite resin block was increased with increasing the content of the filler, then reached 198.0 MPa at 70 wt%. The fabricated composite resin block is expected to be CAD/CAM block in dental restoration.

Key words : Dental, Aesthetic restoration, CAD/CAM, Block, Composite resin, Ceramic filler, Lithium disilicate

I. INTRODUCTION

아름다움을 추구하는 환자들이 계속적으로 증가하면서 치과 수복이 적절한 기능을 발휘하는 것은 물론이고, 심미를 중요시하게 되면서 심미 수복이 현대 치과 수복의 중심이 되고

있다. 전통적으로 널리 사용되어 오던 금속 수복물의 표면을 세라믹 재료로 덮은 porcelain-fused-to metal(PFM)의 등장이 심미 수복의 시초라 할 수 있겠다. 세라믹은 금속과 고분자보다 심미성에서는 장점이 있는 반면, 취성(brittleness)이어서 깨지기 쉽고, 소결 과정을 필요로 하기 때문에 상온에서는 시술 조작이 용이하지 못하다는 점이 한계로 지적되고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 세라믹 자체의 물성을 향상시키는 한편, 다른 재료와 복합화하는 방법도 시도되었으며, PFM도 그 한 예라고 할 수 있다(Sukumaran 등, 2006).

세라믹 재료는 결정질 세라믹과 비결정질 세라믹으로 대별할

* Correspondence: 고영무 (ORCID ID: 0000-0002-6733-6073)
(61452)광주광역시 동구 필문대로 309번지 조선대학교 치의학
전문대학원 치과재료학교실
Tel: +82-62-230-6876, Fax: +82-61-740-7312
E-mail: ymgo@chosun.ac.kr

Received: Aug. 29, 2016; Revised: Sep. 6, 2016; Accepted: Sep. 6, 2016

*이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No.2008-0062283).

수 있는데, 결정질 세라믹은 불투명하고, 비정질 세라믹은 투명하여 세라믹의 심미적 장점에서는 비정질 세라믹이 유리하지만, 더 잘 깨지기 쉽다는 단점도 갖고 있다. 세라믹 중에서 인성(toughness)이 가장 우수한 것은 지르코니아(zirconia)이다. 지르코니아는 동질이상(polymorphism)이 존재하여 martensite 전이를 하면서, 상전이 강화(transformation toughening) 되어 높은 인성을 갖고 있다(석수황 등, 2014; Lucas 등, 2015). 그러나, 심미성에서는 비정질 세라믹에 미치지 못하여 최근에는 투명 지르코니아에 관한 연구개발이 진행되고 있으나(Miyazaki 등, 2013; Wang 등, 2013; Zhang, 2014; Zhang 등, 2015; Yoshimura 등, 2015), 태생적으로 투명(transparent)이라기보다는 투광(translucent) 수준에 머물고 있다. 심미 세라믹의 다른 발전 방향은 결정질 세라믹과 비정질 세라믹을 복합화이다. 결정질 세라믹인 알루미나(alumina)의 기공(pore)를 비정질 세라믹인 유리로 함침(infiltration)하여 복합화한 것이 In-Ceram[®]이고, 비정질 유리를 열처리하여 결정을 석출시켜 결정화 유리(glass-ceramics)로 복합화한 것이 Empress[®]이다(강석호 등, 2014). 기계적 물성에서는 In-Ceram[®]이 Empress[®]보다 우수하지만, 심미성에서는 Empress[®]가 In-Ceram[®]보다 우수한 각각의 장단점을 지니고 있다.

PFM 외에도 세라믹을 고분자 재료와 복합화하여 취성을 극복하고자 한 것이 컴포짓 레진이다. 컴포짓 레진은 진료실에서 직접 수복할 수 있다는 조작 용이성까지 겸비하고 있어서 근래에 많이 사용되고 있는 재료이다(박정원, 2007; Fasbinder, 2010).

치과 수복은 환자별 상황에 맞춰 수복물을 제작하는 주문 맞춤형이어서 CAD/CAM 시스템이 도입되면서 심미 수복의 새로운 전기를 맞게 되었다(김려운 등, 2014; 최범진, 2014; 최호식 등, 2012). 유럽과 미국 등 선진국에서 다양한 회사에서 출시하고 있는 CAD/CAM 장비를 사용하고 있고, 국내 업체에서도 CAD/CAM 장비 개발에 적극적이다. CAM 장비는 블록을 밀링하는 방식이어서 블록의 특성에 따라 장비의 출력과 절삭 도구(milling tool)가 달라지게 된다(김홍명 등, 2014; 양정삼, 2008).

CAD/CAM 블록은 일반적인 치과 재료와 마찬가지로 금속, 세라믹, 고분자가 모두 사용되고 있다(Li 등, 2015). 금속 블록은 밀링 특성상 절삭된 부분은 폐기해야하기 때문에 고가의

금합금은 사용이 어려워서 비귀금속 합금이 상용화되어 있으나, 전통적인 왁스 소환법(lost-wax technique)에 비해 뚜렷한 장점을 찾기 어려워서 널리 사용되지는 않고 있다. 고분자 블록은 기계적 물성의 한계로 인해 주로 임시용으로 사용되고 있다. 따라서 CAD/CAM 블록으로는 지르코니아로 대표되는 세라믹 블록이 주로 사용되고 있다(Yin 등, 2006). 하지만, 소결한 지르코니아는 밀링이 어려워서 주로 반소결한 지르코니아를 블록으로 사용하기 때문에 밀링 후에 소결이 필요하고, 이때 수축이 발생하여 부위별로 정확하게 수축율을 제어하는 것이 필요하고, 수복 후에는 강도와 경도가 너무 높아서 대합치에 충격과 마모를 유발하는 것이 우려되고 있다(윤성근 등, 2011; 이정수, 2008).

따라서 본 연구에서는 컴포짓 레진을 중합하여 블록으로 제조하고자 하였다. 컴포짓 레진의 주성분인 Bis-GMA의 점도를 낮추기 위해 TEGDMA와 혼합하여 사용하였고, 필러로는 CAD/CAM 블록으로 사용되고 있는 리튬 다이실리케이트를 기본 조성으로 하여 강도 증진을 위해 MgO, CaO, Al₂O₃를 첨가하고, 방사선 불투과성을 위해 BaO를 첨가하여 제조한 후, 레진과 혼합하고 중합도를 높이기 위하여 열중합하여 세라믹의 고강도와 레진의 고인성의 장점을 접목한 컴포짓 레진 블록을 제조하여 CAD/CAM 심미성 블록으로의 응용 가능성을 타진하고자 하였다.

II. MATERIALS AND METHODS

1. 실험재료

1) 필러 제조

Table 1에 나타난 3가지의 조성(GFB, GFM, GFC)에 맞춰 시약급의 원료를 혼합하여 백금 도가니(crucible)에 담아 로(High Temperature Electric Box Furnace, Laboratory Core System, Korea)에 넣고 1차 용융한 후, 수냉 트윈 롤러(twin roller)에 부어 급냉하여 컬릿(cullet) 상태의 유리를 제조하였다. 균질한 유리를 제조하기 위하여 컬릿을 알루미나 유발에서 분쇄한 후 재용융하여 구리 판에 부어 Fig. 1(a)와 같은 투명한 유리를 만들었다. 투명한 유리를 로에 넣어 유리전이 온도까지 승온하여 1시간 유지하고 상온까지 서냉한 후에, 다

Table 1. Composition of glass fillers used in this study

Component (wt%)	GFB	GFM	GFC
SiO ₂	66.6	66.6	66.6
Li ₂ O	16.4	16.4	16.4
K ₂ O	1.9	1.9	1.9
ZnO	4.0	4.0	4.0
ZrO ₂	4.5	4.5	4.5
P ₂ O ₅	5.2	5.2	5.2
TiO ₂	1.4	1.4	1.4
BaO	1.5	1.5	1.5
MgO	0	3	1.5
CaO	0	0	1.5
Al ₂ O ₃	0	2	2
Total	101.5	106.5	106.5

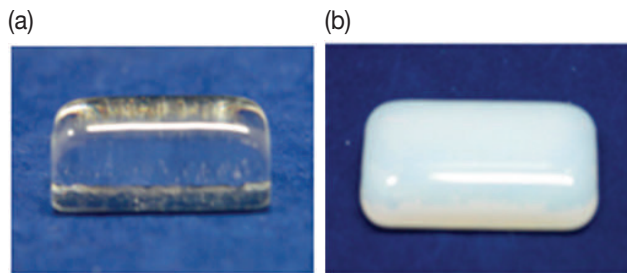


Figure 1. Photographs of (a) glass and (b) glass-ceramics.

시 료에 넣고 열처리하여 유리 내부에 결정을 생성시켜 Fig. 1(b)와 같은 유백색의 결정화 유리를 제조하였다.

2) 실란 처리

결정화 유리를 12시간 동안 마모 분쇄한 필러를 레진과의 화학적 결합을 위하여 실란처리하였다. 필러 10 g을 2-isopropylalcohol 25 mL에 넣고 2, 3-(trimethoxysilyl)-propyl methacrylate 1 g과 acetic acid 7 mL을 첨가하여 12시간 동안 환류(reflux)하였다. 상온으로 냉각 후 원심분리하여 필러를 채취하고 증류수로 세척 후 진공에서 3시간 건조하여 잔류 시약을 제거한 후에 48시간 동안 동결건조하여 용매를 완전히 제거하고, 120°C에서 2시간 진공 건조하면서 필러의 표면에 서 경화되도록 하였다.

3) 레진 제조

TEGDMA (triethylene glycol dimethacrylate)에 Bis-GMA (2,2-bis-[4-(methacryloxy-2-hydroxy-propoxy)-phenyl]-propane)를 40: 60 wt%의 비율이 되도록 100 g을 만들어 3000 rpm의 속도로 혼합하였다. 혼합 과정 중의 중합을 방지하기 위하여 butylated hydroxytoluene(BHT)을 0.05 wt% 첨가하였으며, 열중합 개시제로 benzoyl peroxide(BPO)를 0.1~0.3 wt% 첨가하여 레진 기질을 제조하였으며, 조성을 Table 2에 나타내었다.

4) 블록 제조

레진 기질에 실란 처리한 필러를 0~70 wt% 첨가하여 회전식 혼합기(planetary mixer)로 24시간 혼합하고, 진공 처리하여 기포를 충분히 제거한 후에 60~100°C의 오븐에 넣어 1~12 시간 동안 열경화하면서 프레싱하여 Table 3에 나타낸 조성의 컴포짓 레진 블록을 제조하였다.

2. 실험방법

1) 굴곡강도 측정

제조한 필러와 컴포짓 레진 블록의 3점 굴곡강도를 ISO 6872 Dentistry-Ceramic materials와 ISO 4049 Dentistry-Polymer-based restorative materials에 따라 측정하였다. 각각 2×4×25 mm와 2×2×25 mm 크기의 시편을 5개씩 준비하여 (1 ± 0.5) mm/min와 (0.75 ± 0.25) mm/min의 속도로 하중을 가하여 최대 하중을 구한 후에 아래 식으로 굴곡강도를 계산하였다.

$$\sigma = 3FL / 2bh^2$$

여기서, F는 최대 하중, b와 h는 각각 시편의 폭과 두께이다.

2) 중합 깊이 측정

제조한 컴포짓 레진 블록의 중합 깊이를 ISO 4049 Dentistry-Polymer-based restorative materials에 따라 측정하였다. 직경 4 mm, 두께 6 mm 크기의 시편을 5개 준비하여 중합한 후, 표면을 스페툴라로 긁어서 두께를 측정하여 2로 나누어 중합 깊이로 하였다.

Table 2. Composition of resin matrices used in this study

Component (wt%)	RM01	RM02	RM03
Bis-GMA	60	60	60
TEGDMA	40	40	40
BPO	0,1	0,2	0,3
BHT	0,05	0,05	0,05
Total	101,15	102,25	103,35

Table 3. Composition of Composite resin blocks used in this study

Code	Filler (wt%)	Resin (wt%)
RM	0	100
RM10	10	90
RM20	20	80
RM30	30	70
RM40	40	60
RM50	50	50
RM60	60	40
RM70	70	30

3) 물 흡수도 및 용해도 측정

제조한 컴포짓 레진 블록의 물 흡수도와 용해도를 ISO 4049 Dentistry-Polymer-based restorative materials에 따라 측정하였다. 직경 15 mm, 두께 1 mm 크기의 시편을 5개 준비하여 37℃의 물에 7일간 담귀 무게를 측정하여 아래 식으로 물 흡수도와 용해도를 계산하였다.

$$W_{sp} = (m_2 - m_3) / V$$

$$W_{sl} = (m_1 - m_3) / V$$

여기서, W_{sp} 는 물 흡수도, W_{sl} 는 용해도, m_1 는 물에 담그기 전의 무게, m_2 는 물에 7일간 담근 후의 무게, m_3 는 물에 7일간 담근 후에 건조한 무게이다.

4) 기포 및 결함 관찰

제조한 컴포짓 레진 블록의 기포와 결함을 ISO 22112

Dentistry-Artificial teeth for dental prostheses에 따라 측정하였다. 직경 15 mm, 두께 2.5 mm 크기의 시편을 준비하여 연마한 후에 광학현미경을 이용하여 100배 배율로 관찰하여, 가장 기공이 많은 4개 부분의 사진을 찍어서 기공 크기와 직경 1 mm 내의 기공 개수를 측정하였다.

5) 탈색, 변형, 균열 관찰

제조한 컴포짓 레진 블록의 압축강도를 ISO 22112 Dentistry-Artificial teeth for dental prostheses에 따라 측정하였다. 직경 15 mm, 두께 2.5 mm 크기의 시편을 10개 준비하여 5개는 대조군으로 하고, 5개는 실험군으로 하였다. 대조군은 메틸메타아크릴레이트(methyl methacrylate) 단량체에 5초간 담겼다가 꺼내어 물은 단량체를 닦아내고, 1분후 다시 5초간 담근 후에 상온에서 2시간 건조하였다. 실험군은 끓는 물에 3시간 담겼다가 꺼내어 대조군과 동일한 방법으로 메틸메타아크릴레이트(methyl methacrylate) 단량체에 담겼다가 꺼낸 후에 광학 현미경으로 탈색, 변형 및 균열이 생겼는지 관찰하였다.

6) 방사선 불투과도 측정

제조한 컴포짓 레진 블록의 방사선 불투과도를 ISO 4049 Dentistry-Polymer-based restorative materials에 따라 측정하였다. 직경 15 mm, 높이 1 mm 크기의 시편을 3개 준비하여 X선 장비의 센서 중앙 300 mm 아래에 알루미늄 step wedge (Fig. 11)와 같이 놓고, 관전압 70 kV, 관전류 15 mA의 조건에서 0.2초간 촬영한 후, Adobe photoshop CS5 (Adobe, San Jose, USA)으로 알루미늄 step wedge와 시편의 grey scale을 측정하였다. 알루미늄 step wedge의 두께에 따른 grey scale을 측정하여 보정곡선을 그려서 시편의 grey scale에 상응하는 알루미늄 step wedge의 두께를 구하였다.

III. RESULTS

필러의 굴곡강도를 Fig. 2에 나타내었다. MgO와 Al₂O₃를 첨가한 GFM이 GFB에 비해 강도가 높았고, MgO 일부를 CaO로 치환한 GFC가 가장 높은 강도를 나타내었다. 또한 모든 조성에서 결정화 후에 강도가 증가하여 GFC를 결정화했을

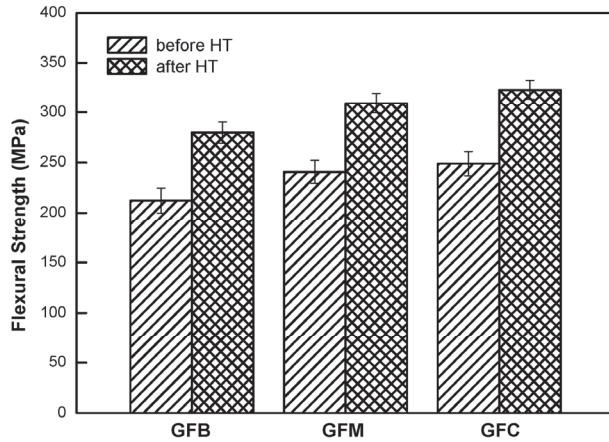


Figure 2. Flexural strength of glass fillers before and after heat-treatment for crystallization.

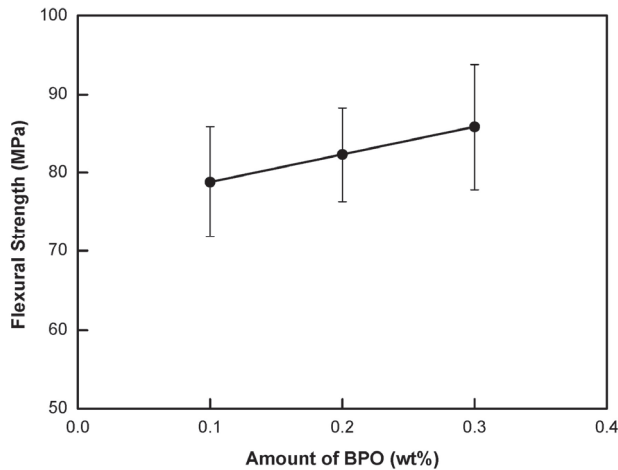


Figure 3. Flexural strength of resin according to the amount of polymerization initiator.

때 본 연구 범위 내에서 최대 굴곡강도 323.0 MPa를 나타내었다.

열중합 개시제의 함량 변화에 따른 레진의 굴곡강도를 Fig. 3에 나타내었다. 필러를 첨가하지 않고 80°C에서 6시간 열경화한 결과, 열중합 개시제의 함량이 증가할수록 강도가 증가하는 경향을 알 수 있었다.

RM03 레진에 GFC 필러를 혼합한 후에 60~100°C의 온도에서 12시간까지 시간을 변화시키며 열중합한 결과, Fig. 4에 나타낸 것과 같이 온도와 시간이 너무 높으면 시편이 비틀리고 변형되어 균열이 발생하는 것을 알 수 있었으며, 따라서 본 연구에서는 80°C, 12시간을 열경화의 최적 조건으로 정하

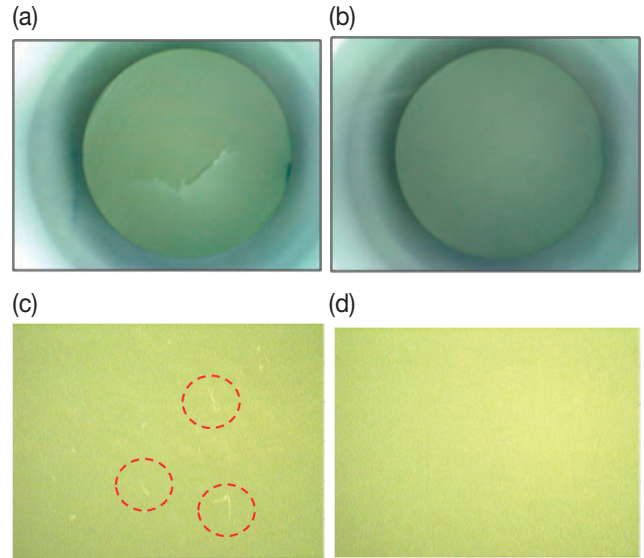


Figure 4. Thermal cured composite resin blocks showing (a),(c) crazing due to distortion (b),(d) while no cracks.

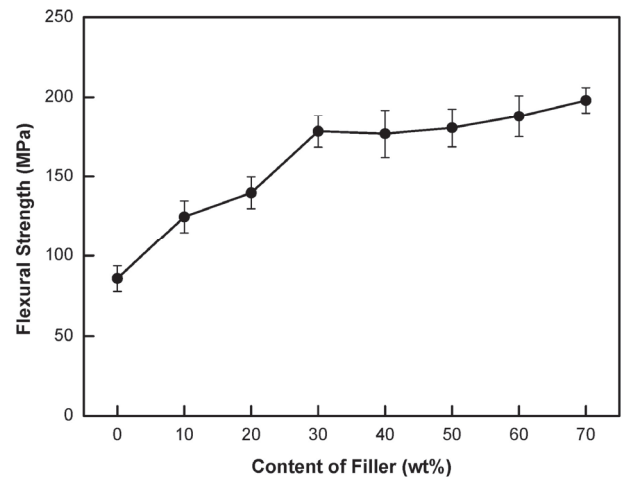


Figure 5. Flexural strength of composite resin block according to the content of filler.

였다.

RM03 레진에 GFC 필러를 함량을 변화시키면서 혼합한 후에 80°C에서 12시간 열경화하여 굴곡강도의 변화를 측정한 결과, Fig. 5에 나타낸 바와 같이 필러의 함량이 증가함에 따라 컴포지트 레진 블록의 굴곡강도가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 본 연구에서 필러를 70 wt%로 최대로 첨가하였을 때 최대 굴곡강도 198.0 MPa를 나타내었다.

RM70을 80°C에서 12시간 열경화하여 X선 촬영한 방사선

사진을 Fig. 6에 나타내었다. Table 4와 같이 Adobe photoshop으로 grey scale을 측정한 결과, 두께 1 mm의 시편은 Al step wedge의 두께 1.53 mm에 해당하는 것을 알 수 있었다.

중합깊이는 열경화 조건에 따라서 달라지며, RM70을 80℃에서 12시간 열경화했을 때 5.5 mm를 나타내었다. 이때, 물흡수량은 17.8 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 이었고, 용해도는 0.9 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 이었다.

IV. DISCUSSION

CAD/CAM 수복은 전통적인 왁스 소환법에 비해 정밀하고, 오차가 적으며, 사용이 편리하고 빠른 제작이 가능하기 때문에 사용이 계속적으로 증가하고 있다. 현재 독일과 미국을 중심으로 Nobel BioCare의 Procera, Sirona의 Cerec과 inLab, KaVo의 Everest, Straumann의 Etkon, Dentsply의 Cercon, Wieland의 Zeno, DCS의 Precident, Hint-ELs의 Hint-ELs, CeraSystems의 CeraSys, XPdent의 Wol-Ceram, Bego의 Medifabricating, U-Best의 TurboDent 등의 다양한 장비가 출시되고 있으며, 일본 노리다케에서도 Katana라는 장비를 출시하고 있다(김홍명 등, 2014; 양정삼, 2008).

CAD/CAM 블록으로는 금속, 세라믹, 고분자의 모든 재료가 출시되어 있지만 세라믹이 가장 보편적으로 사용되고 있다. 세라믹 중에서 파괴인성이 가장 우수한 지르코니아가 대표적으로 사용되고 있으며, 투명성이 우수하여 세라믹 본연의 특성인 심미성을 우수하게 구현할 수 있는 결정화 유리도 사용되고 있다.

본 연구에서는 결정화 유리 블록을 필러로 사용하여 컴포짓 레진을 제조한 후, 이를 경화하여 블록화하였다. 결정화 유리 블록에 방사선 불투과성을 위해 BaO를 첨가하였고, 강도 증진을 위해 MgO, CaO와 Al_2O_3 를 첨가하여 용융한 후 급냉하고, 열분석하여 측정된 약 500℃의 유리전이온도까지 승온한 후에 유리 내에 형성된 응력완화(stress relaxation)을 위해서 1시간 유리한 후에 상온까지 서냉(annealing)하여 투명한 유리를 제조하였다. 이러한 투명성은 자연스럽게 생생한 심미 수복을 위해 매우 중요한 성질로 결정질 세라믹이 따라올 수 없는 특성이다. 기계적 물성의 향상을 위해 결정화 열처리하면 유백색을 띄었으나, 표면의 투명성은 계속 유지하

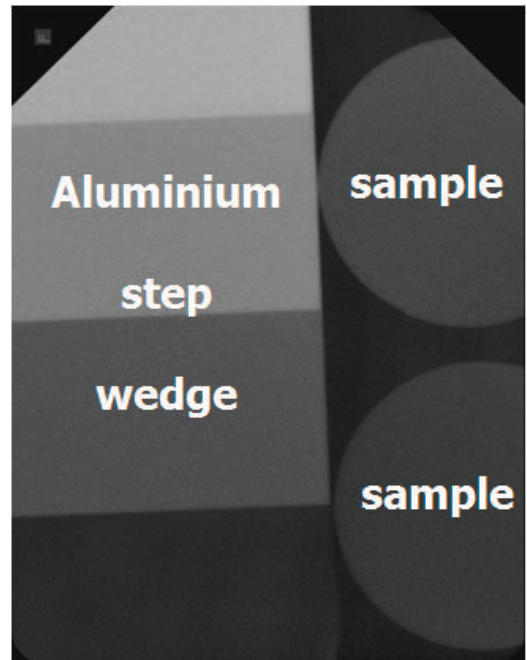


Figure 6. X-rated photos of composite resin blocks with aluminium step wedge.

Table 4. Grey value of aluminium step wedge

Thickness of Al step wedge (mm)	Grey value
1	42
2	87
3	131
4	176

Table 5. Cured depth, water sorption and solubility

Cured depth (mm)	Water sorption ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	Solubility ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)
1.6~5.5	17.8	0.9

였다. 결정화 열처리 후에 분쇄하고, γ -methacryloxypropyl trimethoxy silane (γ -MPS)을 사용하여 표면을 친수성에서 소수성으로 개질한 후에 레진과 혼합하였다.

국내에서 주로 사용되는 컴포짓 레진으로는 미국 3M/EPSE의 Filtek, 일본 GC의 Gradia와 Kuraray의 ClearFil 등이 있으며, 이들 제품은 레진과 필러의 종류 및 함량이 다양하다.

Filtek은 Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA, TEGDMA를 혼합한 레진에 평균 입경 $0.6 \mu\text{m}$ 의 실리카와 지르코니아의 복합 필러를 77 wt% 사용하고 있으며, Gradia는 UDMA 단일 레진에 평균 입경 $0.85 \mu\text{m}$ 의 실란처리한 실리카와 유리의 복합 필러를 75 wt% 사용하고 있고, ClearFil은 Bis-GMA와 TEGDMA를 혼합한 레진에 평균 입경 $3.0 \mu\text{m}$ 의 실란처리한 실리카와 유리의 복합 필러를 86 wt% 사용하고 있다고 알려져 있다 (Sideridou 등, 2002; Sideridou 등, 2003; Sideridou 등, 2005). 이들의 물성을 비교해보면, ClearFil이 가장 우수하고, Filtek은 ClearFil과 거의 유사한 정도를 나타내는 반면, Gradia는 가장 낮은 값을 나타내고 있는 대신 조작이 용이하다는 장점을 갖고 있다.

따라서, 본 연구에서는 ClearFil에서 사용하는 Bis-GMA와 TEGDMA를 레진 기질로 사용하였다. Bis-GMA는 2개의 -OH기를 갖고 있는 dimethylacrylate로 단일기를 가진 단량체에 비해 분자 크기가 커서 경화가 빠르고, 경화 후의 중합 수축이 작아서 널리 사용되고 있다. 그러나, methyl methacrylate (MMA) 등과 같은 다른 아크릴 단량체들에 비해 분자량이 매우 커서 점도가 매우 높기 때문에 필러를 균일하게 분산하기가 곤란하고, 치아의 미세부위로 침투가 어려워져 Bis-GMA보다 분자량이 작아 점도가 낮은 dimethylacrylate계 단량체의 하나인 TEGDMA를 희석제로 사용하였다(Barszczewska-Rybarek 등, 2009; Floyd 등, 2006). 이때 희석제의 양이 증가하면, 분자량이 감소하면서 중합 수축이 증가하기 때문에 Bis-GMA와 TEGDMA를 6:4로 혼합하여 사용하였다.

이러한 치과용 컴포짓 레진은 중합 과정을 거쳐서 경화하게 되는데, 중합에는 화학중합, 광중합과 열중합의 3가지 방법이 있다. 화학중합은 base와 catalyst를 혼합하여 중합시키는데 중합 속도가 느려서 고분자 사슬이 길게 형성하지 못하기 때문에 충분한 강도를 얻기 어렵고(Atai 등, 2007), 혼합시에 기포가 많이 발생하여 본 논문에서의 중합 방법으로는 적합하지 않았다. 광중합은 중합 속도가 화학중합에 비해 빠르다는 장점이 있지만(임재승 등, 2012; Malacarne 등, 2006), 화학중합시에 90% 이상이 중합되는데 반해, 약 60%에 머무르는 낮은 중합율로 컴포짓 레진 블록을 중합하는 데에 적합하지 않다고 생각되었다. 열중합은 열을 가하면 O-O가 분해되어 라디칼을 형성해서 단량체를 중합하는 방법으로 화학중합

과 유사하게 중합율이 우수하다(Lovell 등, 2001). 구강 내에서는 가열이 곤란하여 컴포짓 레진의 중합 방법으로는 적절하지 못하지만, 컴포짓 레진 블록의 중합으로는 적합하다고 생각되어 본 논문에서의 중합 방법으로 선택하였다.

치과용 레진은 빛, 산소 및 열에 의해 라디칼이 쉽게 생기기 때문에 Bis-GMA와 TEGDMA의 혼합 과정 중에 발생하는 중합을 방지하기 위해서 산화 방지제인 BHT를 0.05 wt% 첨가하였다. 이러한 산화 방지제는 라디칼의 개시와 라디칼에 의한 연쇄반응을 방지하고, 중금속에 의한 자동 산화 촉진을 방지하는 역할을 한다(상은정 등, 2014).

또 다른 첨가제로는 열중합 개시제로 BPO를 사용하였다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 열중합 개시제의 함량이 증가하면 중합율이 증가되어 중합 후의 강도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러나, 열중합 개시제의 함량이 너무 많으면 레진의 안정성과 보관성에 문제가 발생할 여지가 있어서 (Kerbya 등, 2009) 본 논문에서는 0.3 wt%을 최적 함량으로 정하였다. 100°C 이상에서 열중합하면 BPO가 급격하게 분해되어 Fig. 4(a)와 (c)와 같이 중합 수축에 의해 비틀리고 변형되어 균열이 발생하는 것을 볼 수 있었으며, 60°C 이하에서 열중합하면 경화 시간이 너무 길어지고, 블록 상하 부분에 미경화층이 여전히 존재하여 본 논문에서 최적 열중합 온도는 80°C 로 하였다. 열경화 시간이 길어지면 중합 후의 강도는 증가하였으나, 12시간 이후에는 큰 변화를 보이지 않았기 때문에 본 논문에서는 12시간을 최적 열중합 시간으로 하였다. 이때 중합 깊이는 5.5 mm로 우수한 수치를 나타내었고, 물흡수량은 $17.8 \mu\text{g}/\text{mm}^3$, 용해도는 $0.9 \mu\text{g}/\text{mm}^3$ 이었다. 중합은 사용한 색소의 종류와 함량에 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있었으나, 정량화하지는 못하였으며, 이에 대해서는 지속적인 연구가 필요하다고 생각된다. 방사선 불투과성은 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 RM70을 80°C 에서 12시간 열경화했을 때 두께 1 mm의 시편이 Al step wedge의 두께 1.53 mm에 해당하여 충분히 우수하다는 것을 알 수 있었다.

따라서 Bis-GMA와 TEGDMA를 6:4의 무게비로 혼합한 후, BHT를 중합 방지제로 0.05 wt%, BPO를 열중합 개시제로 0.3 wt% 첨가하여 레진 기질을 제조하고, 리튬 다이실리케이트를 기본 조성으로 하여 BaO, MgO, CaO를 각 1.5 wt%, Al_2O_3 를 2 wt% 첨가하여 1650°C 에서 용융 후 급냉하고, 80

0°C에서 결정화 열처리한 후 분쇄하고 실란 처리한 필러를 70 wt% 첨가하여 80°C에서 12시간 열중합하여 국제표준규격 ISO 4049 Dentistry-Polymer-based restorative materials, ISO 6872 Dentistry-Ceramic materials, ISO 22112 Dentistry-Artificial teeth for dental prostheses에 따라 테스트한 결과, 기포, 결합, 균열, 변형 및 탈색이 없고, 중합 깊이, 물흡수량, 용해도, 방사선 불투과도가 우수하고, 치과용 컴포짓 레진에 비해 월등히 높은 198.0 MPa의 굴곡강도를 갖는 블록을 제조할 수 있었으며, CAD/CAM 블록으로 적용이 가능하리라 기대된다.

V. CONCLUSION

본 논문에서는 레진과 필러를 혼합한 후 중합하여 CAD/CAM 블록을 제조하기 위한 최적 공정에 관해 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 리튬 다이실리케이트를 기본 조성으로 하여 BaO, MgO, CaO, Al₂O₃를 첨가하여 1650°C에서 용융 후 급냉하여 투명한 유리를 제조할 수 있었으며, 결정화 열처리하면 유백색으로 변하면서 굴곡강도가 증가하여 GFC를 결정화했을 때 최대값 323.0 MPa을 나타내었다.
2. 레진으로는 Bis-GMA와 TEGDMA를 6:4의 무게비로 혼합하고, 중합 방지제로 BHT를 0.05 wt% 첨가한 후, 열중합 개시제로 BPO를 첨가하면, BPO의 함량이 증가할수록 굴곡강도가 증가하였으나, 보관시 안정성을 위해 0.3 wt%를 최적 함량으로 설정하였다.
3. 열중합 온도와 시간이 너무 높으면 시편이 비틀리고 변형되어 균열이 발생하므로 80°C에서 12시간을 열경화의 최적 조건으로 설정하였다.
4. 필러의 함량이 증가함에 따라 컴포짓 레진 블록의 굴곡강도가 증가하여 70 wt% 첨가했을 때 최대값 198.0 MPa을 나타내었다.
5. 두께 1 mm의 시편이 Al step wedge의 두께 1.53 mm에 해당하는 우수한 방사선 불투과도를 나타내었으며, 이때 중합깊이는 5.5 mm, 물흡수량은 17.8 μg/mm³, 용해도는 0.9 μg/mm³이었다.

따라서 Bis-GMA/TEGDMA에 리튬 다이실리케이트계 필러

를 70 wt% 첨가한 후에 80°C에서 12시간 열중합하면 변형과 균열이 없는 우수한 물성을 갖는 블록을 제조할 수 있었으며, CAD/CAM 블록으로 적용이 가능하리라 기대된다.

VI. REFERENCES

- 강석호, 안진수, 서덕규, 조병훈, 손호현. CAD/CAM 수복에 사용되는 리튬 다이실리케이트 세라믹의 물리/기계적 특성과 미세구조. 대한치과재료학회지 2014;41:19-28.
- 김려운, 장근원, 허유리, 손미경. 치과 디지털 인상의 이해와 적용. 대한치과재료학회지 2014;41:253-261.
- 김홍명, 최병열, 김지환, 김웅철. 치과 CAD/CAM 시스템의 밀링장비에 관한 고찰. 덴포라인 2014;4.
- 박정원. Nanofilled 복합레진. 대한치과의사협회지 2007;45:280-283.
- 상은정, 김진영, 임범순, 최낙삼, 이인복. 중합개시제와 억제제 농도가 실험적 복합레진의 중합수축역학에 미치는 영향. 대한치과재료학회지 2014;41:29-38.
- 석수황, 이유미, 이상혁, 문학룡, 양형철, 임범순. 착색 용액을 적용한 치과용 유색 지르코니아의 색 안정성과 용출 성분 평가. 대한치과재료학회지 2014;41:185-195.
- 양정삼. 치과기공소용 CAD/CAM 시스템. 한국 CAD/CAM학회지 2008;14:12-18.
- 윤성근, 최병환. 치과용 CAD/CAM 시스템을 이용한 지르코니아 코핑의 정확성에 관한 연구. 대한치과기공학회지 2011;33:137-145.
- 이정수. 지르코니아 CAD/CAM block의 강도에 관한 연구. 대한치과기공학회지 2008;30:65-69.
- 최범진. 치과 CAD/CAM용 복합소재를 이용한 치과보철물의 제작에 대한 연구. 심미치과학회지 2014;23:1-9.
- 최호식, 문지은, 김성훈. CAD/CAM의 치과적 응용. 대한치과 의사학회지 2012;50:110-107.
- Atai M, Ahmadi M, Babanzadeh S, Watts DC. Synthesis, characterization, shrinkage and curing kinetics of a new low-shrinkage urethane dimethacrylate monomer for dental applications. Dent Mater 2007;23:1030-1041.

- Barszczewska-Rybarek IM. Structure-property relationships in dimethacrylate networks based on Bis-GMA, UDMA and TEGDMA. *Dent Mater* 2009;25:1082-1089.
- Fasbinder DJ. Materials for chairside CAD/CAM restorations. *Pract Appl* 2010;31:702-708.
- Floyd CJE, Dickens SH. Network structure of Bis-GMA- and UDMA-based resin systems. *Dent Mater* 2006;22:1143-1149.
- Kerbya RE, Knobloch LA, Schricker S, Gregg B. Synthesis and evaluation of modified urethane dimethacrylate resins with reduced water sorption and solubility. *Dent Mater* 2009;25:302-313.
- Li KC, Prior DJ, Waddell JN, Swain MV. Comparison of the microstructure and phase stability of as-cast, CAD/CAM and powder metallurgy manufactured Co-Cr dental alloys. *Dent Mater* 2015;31:306-315.
- Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN. The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent Mater* 2001;17:504-511.
- Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *J Prosthodont Res* 2013;57:236-261.
- Sideridou ID, Tserki V, Papanastasiou G. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2002; 23:1819-1829.
- Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G. Study of water sorption, solubility and modulus of elasticity of light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials* 2003;24:655-665.
- Sideridou ID, Achilias DS. Elution study of unreacted Bis-GMA, TEGDMA, UDMA, and Bis-EMA from light-cured dental resins and resin composites using HPLC. *J Biomed Mater Res Part B Appl Biomater* 2005; 74B:617-626.
- Sukumaran VG, Bharadwaj N. Ceramics in dental applications. *Trends Biomater Artif Organs* 2006;20:7-11.
- Wang F, Takahashi H, Iwasaki N. Translucency of dental ceramics with different thicknesses. *J Prosthet Dent* 2013;110:14-20.
- Yin L, Song XF, Song YL, Huang T, Li J. An overview of in vitro abrasive finishing & CAD/CAM of bioceramics in restorative dentistry. *Inter J Mach Tool Manu* 2006; 46:1013-1026.
- Yoshimura HN, Chimanski A, Cesar PF. Systematic approach to preparing ceramic-glass composites with high translucency for dental restorations. *Dent Mater* 2015;31:1188-1197.
- Zhang F, Vanmeensel K, Batuk M, Hadermann J, Inokoshi M, Meerbeek BV, Naert I, Vleugels J. Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. *Acta Biomater* 2015;16:215-222.
- Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater* 2014;30:1195-1203.