

비대칭 스파이로 오르토카보네이트가 포함된 저수축 치아 수복재

황미선 · 김창근[†]

중앙대학교 공과대학 화학공학과

(2004년 4월 29일 접수, 2004년 7월 21일 채택)

Dental Restorative Composite Resins Containing Asymmetric Spiro Orthocarbonate for the Reduction of Volumetric Shrinkage

Misun Hwang and Chang Keun Kim^{†*}

Department of Chemical Engineering, Chung-Ang University,

221 Heuksuk-dong, Dongjak-gu, Seoul, 156-756, Korea

[†]e-mail : ckkim@cau.ac.kr

(Received April 29, 2004; accepted July 21, 2004)

초록 : 2,2 bis [4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propane을 기본 단량체, triethylene glycol dimethacrylate를 희석제로 포함하고 있는 고분자계 치아 수복재는 중합 수축률에서의 문제점으로 인하여 사용에 제약을 받아오고 있다. 본 연구에서는 기존 고분자계 치아 수복재의 문제점인 중합 수축률을 감소시키기 위해 중합시 부피 팽창이 기대되는 비대칭 스파이로 오르토카보네이트를 합성하고, 이를 포함하는 새로운 치아 수복재를 제조하여 이의 특성을 시험하였다. 스파이로 오르토카보네이트를 포함하는 새로운 치아 수복재의 중합 수축율은 약 45% 감소하여 우수한 체적 안정성을 나타내었다. 그러나 새로운 치아 수복재의 중합 특성, 기계적 물성 등은 기존 치아 수복재에 비해 다소 저하되었다.

ABSTRACT : The applications of dental restorative composite resins containing 2,2-bis [4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane as a base resin, and triethylene glycol dimethacrylate, as a diluent, were often limited in dentistry due to the relatively large amount of volumetric shrinkage that occurs during the curing reaction. In this study, in order to reduce volumetric shrinkage of the current dental restorative composite resin, asymmetric spiro orthocarbonates were synthesized and then the characteristics of resin composites containing them were explored. The volumetric shrinkage of the dental composites containing spiro orthocarbonates was decreased approximately 45%. However, the curing characteristics and mechanical properties of the new dental composites were slightly poor than those of the commercially available dental composite.

Keywords : dental composite, resin matrix, asymmetric spiro orthocarbonates, volumetric shrinkage.

1. 서론

최근 들어 복합재료에 대한 요구가 여러 응용 분야에서 집중되는 가운데 치과 재료 부분에서도 복합재료의 이용이 증가되고 있으며 그 중요도가 높아지고 있다. 치아용 복합재료는 치아 수복 분야에서 기존의 아말감, 실리케이트 시멘트, 금속 등의 단점을 보완하면서 그 기능과 장점을 증가시키는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 아말감은 금속 고유의 색상에 의한 심미감 결여 및 수은 사용에 의한 독성에 대한 우려, 변연 파절, 부식, 치아와의 결합력 결여 등의 위험이 있으며, 실리케이트 시멘트는 용해성이 크고 펄프질에 염증을 일으키는 등의

단점이 있다.¹⁻⁶ 반면 치아용 복합재료는 기존의 수복용 재료에 비해 성형이 쉽고 다루기 쉬우며 치아의 dentin이나 에나멜과의 접착성이 좋은 장점이 있다. 또한 치료 부분의 파손 시 그 보수가 용이하며 이런 장점 등으로 인해 임상 분야에서 사용예가 증가하고 있는 실정이다.⁷⁻¹⁰

일반적으로 치아용 복합재료는 단량체의 양 말단에 메타아크릴레이트 관능기를 가진 매트릭스 수지와 무기 충전제로 구성된다. Dimethacrylate 수지는 대부분 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl]propane (Bis-GMA)와 그 유도체를 사용하고 있다. 1963년 Bowen에 의해 Bis-GMA의 합성 방법이 소개된 후,⁸ Bis-GMA를 기질로 레진의 강도증가, 중합 수축의 감소, 마모 저항성

증가 등의 효과를 위해 다양한 무기 재료를 첨가한 복합 레진의 개발이 활발히 진행되었다. Bis-GMA는 분자 크기와 구조가 커서 휘발도, 중합 수축도, 경화 시간이 적고 또한 우수한 기계적 물성을 가지고 있다. 그러나 점도가 너무 높아 일반적으로 희석제인 triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)와 혼합하여 사용한다.⁹⁻¹⁰ 치아용 복합재료는 중합법에 따라 화학 중합형과 광 중합형으로 나눌 수 있다. 화학 중합형에 비해 광 중합형은 색의 다양성, 상대적으로 더 나은 색의 안정성, 그리고 혼합시 기포가 적게 발생하는 장점 때문에 많이 사용된다.^{11,12} 광 중합형은 광원에 따라 자외선과 가시광선 형태로 나눌 수 있으며 가시광선 형태가 자외선 형태에 비해 중합되는 깊이가 깊고 눈을 보호할 수 있는 장점이 있어 주로 사용되고 있다. 복합레진은 실내 조명에서 작업하기에 적당한 작업 시간과 경화 시간을 가져야 하며 중합시 수축이 작고 또한 열팽창 계수도 작아서 변형 누출이 적어야 한다. 또 인장 및 압축 강도 등 적절한 기계적 강도를 가져야 하며 충전물의 접합도나 2차 우식 정도를 감별할 수 있도록 적당한 방사선 불투과성을 가져야 하고 중합도가 높아야 하는 등의 특성이 요구된다.

현재 널리 사용되고 있는 치아용 복합레진의 가장 큰 단점은 중합 체적 수축에 의한 수복재와 치아의 결합 부위에 미세 크랙이 발생하는 것이다. 미세 크랙에 의한 결합 부위 파절 및 틈새 발생은 치아의 2차 우식은 물론 수복재가 손상되어 치과적 응용에 심각한 문제를 초래하고 있다. 중합시 부피 수축은 단량체간의 물리적 결합에 의해 유지된 van der Waals distance가 중합에 의해 공유 결합 길이로 변하면서 나타난다. 단량체가 약한 공유 결합에 의해 형성된 고리 구조를 포함하고 있으면 광 경화시 고리의 개환과 동시에 라디칼이 형성되고 형성된 라디칼에 의해서 개환된 부분에서 중합이 진행된다면 중합 후 부피 팽창을 기대할 수 있다. 고리 구조를 포함하고 있어 중합 팽창이 기대되는 단량체로는 spiro orthocarbonate (SOC), spiro orthoester (SOE), bicycloorthoester (BOE), polycyclic ketal lactone (PKL), vinylcyclopropane, cyclic ether, cyclic acetal 등이 알려져 있는데¹³⁻²³ 이들 중 SOC가 가장 효과적인 중합 팽창성 단량체로 알려져 있다.¹⁹⁻²³ 이에 따라 본 연구에서는 치아용 복합레진의 중합 수축율을 최소화하기 위하여 다양한 구조의 새로운 중합 팽창성 단량체인 비대칭 SOC를 제조하였다. 즉 새로운 구조의 비대칭 SOC는 반응물인 diol의 구조를 다양화함으로써 제조할 수 있다. 제조된 중합 팽창성 단량체 단독으로 치아용 수복재로 사용할 경우 요구되는 기계적 물성 및 중합 특성을 만족하지 않기 때문에 이를 기존의 레진 매트릭스와 혼합하여 치과용 수복재로 적합한 새로운 레진 매

트릭스를 제조하여 이들의 중합 수축, 중합 특성, 기계적 물성 등을 검토하였다.

2. 재료 및 실험

레진 매트릭스로 사용한 Bis-GMA와 TEGDMA는 Poly-science Inc.로부터 구입하여 사용하였다. 충전제로는 fumed silica nanofiller (Degussa Co. OX-50)와 barium silicate microfiller (Hansol Chemience, H-MAF)를 8:2 비율로 혼합하여 사용하였다. 친수성인 충전제의 표면을 γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS)으로 처리하고 동결 건조시켜 소수성으로 표면을 개질하여 복합레진 제조에 사용하였다. 충전제의 충전율은 복합 레진 총량을 기준으로 70 wt%로 고정하였다. 가시광선 경화를 위하여 광 개시제인 camphorquinone (CQ) 0.5 wt%와 광증감제인 ethyl-4-dimethylaminobenzoate (EDMAB) 1 wt%를 복합레진에 첨가하였다. 중합 팽창성 단량체인 비대칭 SOC는 합성하여 사용하였다.

본 연구에서 제조된 SOC의 구조는 다양한 방법으로 확인하였다. CDCl_3 를 용매로 tetramethylsilane (TMS)을 표준 시료로 사용한 $^1\text{H-NMR}$ 과 $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, electron 충격 이온화법을 이용한 mass spectrometry (HRMS)를 이용하였다. 레진 매트릭스의 중합 수축율은 광 경화 이전 레진 단량체의 밀도 (Anton Paar Co., DMA-500)와 광 경화 후 레진 매트릭스의 밀도 (Mettler Toledo Co., AX205)를 각각 측정하여 다음식을 사용하여 결정하였다.

$$\Delta v_{sp} = \frac{100(v_{sp,m} - v_{sp,p})}{v_{sp,m}} \quad (1)$$

이식에서 Δv_{sp} 는 중합 수축율을 나타내며 $v_{sp,m}$ 와 $v_{sp,p}$ 각각 경화 전 레진 단량체와 경화 후 레진 매트릭스의 비용적을 나타낸다. 복합 레진의 중합 속도는 시차열 분석기 (DSC, TA Instrument, DSC-2010)의 샘플 팬 (지름 $\times$ 두께 = 6 mm $\times$ 2 mm)에 시료를 넣고 광조사기 (variable inenity polymerizer, BISCO Co)로부터 가시광선을 일정 조도로 조사하여 측정하였다. Figure 1에 나타낸 것과 같이 DSC chart에서 열용량의 변화가 시작되는 시간부터 이의 변화가 끝나는 시간까지의 시간을 중합 시간으로 정의하였다. 복합 레진의 중합 깊이는 지름 2 mm 길이 20 mm로 제작된 몰드에 시료를 주입하고 몰드의 아래와 위를 유리판으로 압착한 후, 광조사기로 40초간 조사시킨 다음 미경화 부분을 제거하여 얻은 시료의 두께를 측정하여 관찰하였다. 제조된 복합 레진의 기계적 물성 즉 간접 인장 강도, 굴곡

강도 등은 만능 압축 시험기 (UTM, Intron Co., model 4469, load cell: 1,000)를 사용하여 측정하였다. 간접 인장 강도의 측정을 위해서 직경 8 mm, 두께 4 mm의 시료를 제작하고, ADA Specification No. 27. 방법에 따라 크로스 헤드 속도 1 mm/min으로 하여 직경 방향으로 시료가 파열될 때 걸리는 최대 힘을 측정하여 계산하였다. 굴곡 강도는 시편 (25 mm×2 mm×2 mm)을 ISO Specification No. 4049의 규격에 따라 실험하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

비대칭 SOC 제조. 모든 반응은 질소 분위기 하에서 진행되었다. Scheme 1에 나타난 것처럼 SOC의 제조는 크게 두 단계의 반응으로 진행되었다. 1 단계에서 cyclic thiocarbonate를 제조하고 이를 이용하여 원하는 구조의 SOC를 2단계에서 제조하였다. 반응기 내에서 적절한 구조의 diol (1), (번호는 scheme에 있는 1이라 지칭한 케미칼을 나타냄)과 4-dimethylaminopyridine (DMAP)를 용

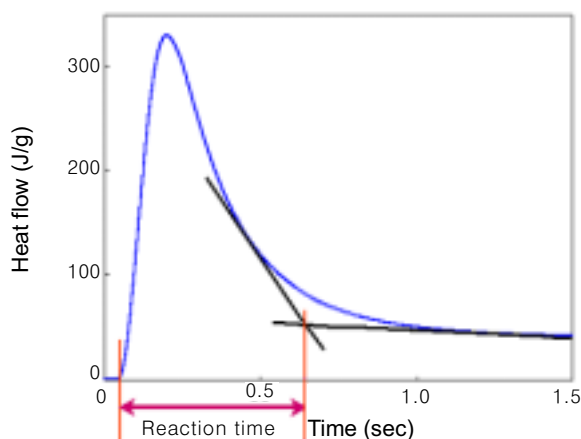
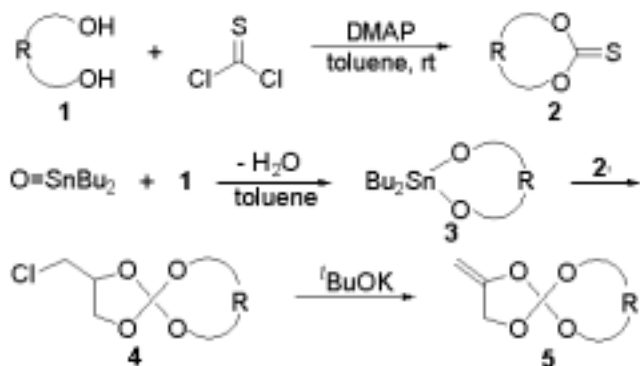


Figure 1. Isothermal DSC thermogram of the resin matrix (Bis-GMA) at 30 °C.



Scheme 1. Synthetic route for asymmetric spiro orthocarbonates

매인 톨루엔에 녹여 용액을 제조하고 여기에 톨루엔에 녹인 thiophosgene을 적하한다. 상온에서 3시간 동안 교반시켜 반응이 종결되었음을 GC를 사용해 확인하였다. 반응물을 톨루엔으로 희석시킨 후 실리카 젤로 충전된 유리 필터를 통과시켜 생성된 염을 제거하였다. 0.1%의 HCl 수용액과 증류수로 세척하고 MgSO₄로 건조하였다. 감압 하에서 용매를 제거하고 이를 재결정시켜 순수한 cyclic thiocarbonate (2)를 제조하였다.

톨루엔에 diol (1)을 녹인 용액에 dibutyltin oxide를 혼합하고 가열하면서 3시간 동안 환류 조건으로 교반해 이론치 만큼의 물이 Dean-Stark trap에 모이게 하였다. 상온으로 낮춘 반응 용액에 예를 들어 cyclic thiocarbonate (2)의 한 종류인 4-chloromethyl-1,3-dioxolane-2-thione (2c)을 넣고 상온에서 20시간 동안 교반하여 반응을 완료하였다. 반응물 (4) 생성 여부를 GC로 확인한 후 상온에서 potassium tert-buoxide (^tBuOK)를 가하고 2일간 교반하였다. 반응 생성물을 톨루엔으로 희석시킨 후 실리카 젤로 충전된 유리 필터를 통과시켜 생성된 염을 제거하고 증류수로 세척 후 MgSO₄로 건조하였다. 감압 하에서 용매를 제거하고 이를 재결정시켜 순수한 SOC (5)를 제조하였다. 제조된 SOC (5)의 수율은 반응물 diol 기준으로 약 50%였다.

비대칭 SOC의 구조. 본 연구에서 비대칭 SOC를 제조하기 위해 1단계에서 Table 1에 나타난 것과 같이 구조가 서로 다른 3종류의 thionocarbonate, 즉 4-phenyl-1,3-

Table 1. Preparation of Cyclic Thionocarbonates 2

$\text{R} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} + \text{Cl} \begin{array}{c} \text{S} \\ \text{C} \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow[\text{toluene, rt}]{\text{DMAP}} \text{R} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \text{S}$	
Index	1
1	$\text{Ph} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (1a)$
2	$\text{Ph} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (1b)$
3	$\text{Cl} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array} \quad (1c)$
2	2
	$\text{Ph} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \text{S} \quad (2a)$
	$\text{Ph} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \text{S} \quad (2b)$
	$\text{Cl} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{O} \\ \text{C} \\ \text{O} \end{array} \text{S} \quad (2c)$

dioxo-2-cyclopentanethione (Table 1의 2(a) 화합물), 5,5-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxo-2-cyclohexanethione (Table 1의 2(b) 화합물), 4-chloromethyl-1,3-dioxo-2-cyclopentanethione (Table 1의 2(c) 화합물)을 제조하였다. Thionocarbonate에 공통적으로 존재하는 thiocarbonyl에 포함된 탄소는 ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 공통적으로 190 ppm에서 peak를 나타내고, FT-IR 스펙트럼 1240~1270 cm^{-1} 에서 peak를 나타내었다. Figure 2에는 thionocarbonate의 한 종류인 4-phenyl-1,3-dioxo-2-cyclopentanethione (2a)의 FT-IR 스펙

Table 2. Preparation of Asymmetric SOC 5

$\text{O}=\text{SnBu}_2 + \mathbf{1} \xrightarrow[\text{toluene}]{-\text{H}_2\text{O}} \text{Bu}_2\text{Sn} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{R} \xrightarrow{\mathbf{2d}} \mathbf{3}$				
$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O}-\text{R})-\text{CH}_2-\text{Cl} \xrightarrow{t\text{BuOK}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{O}-\text{R})-\text{CH}_2-\text{Cl} \xrightarrow{\mathbf{2d}} \mathbf{5}$				
Index	1	4	5	
1				(1a) (4a) (5a)
2				(1b) (4b) (5b)
3				(1c) (4c) (5c)

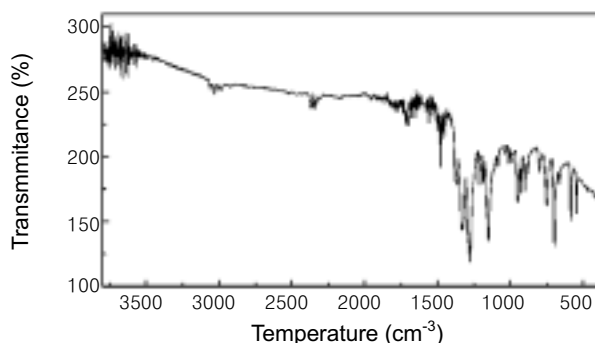


Figure 2. FT-IR spectrum of 4-phenyl-1,3-dioxo-2-cyclopentanethione (2a compound).

트럼을 나타내었다. 또 Figure 3에는 이 thionocarbonate의 ^1H -NMR과 ^{13}C -NMR 분광도를 나타내었다. 이 thionocarbonate의 이론적인 분자량은 180 g/mole로 계산되는데 제조된 thionocarbonate의 분자량을 HRMS로 측정할 결과 역시 180 g/mole로 원하는 구조의 thionocarbonate가 합성되었음을 알 수 있었다. 4-phenyl-1,3-dioxo-2-cyclopentanethione (2a)의 각 스펙트럼에 나타나는 peak와 HRMS를 정리하면 다음과 같다.

4-phenyl-1,3-dioxo-2-cyclopentanethione (2a): ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 4.56 (dd, $J = 8.81, 8.17$ Hz, 1H), 4.99 (dd, $J = 8.82, 8.48$ Hz, 1H), 5.89 (t, $J = 8.23$ Hz, 1H), 7.35-7.48 (m, 5H); ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) δ 75.1, 83.3, 126.5, 129.6, 130.3, 134.8, 191.9; FT-IR (KBr) 1150, 1270, 1380, 1450, 1710, 2360, 2980, 3030; HRMS (EI, 70eV) 계산된 분자량 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (M^+) 180.0245, 스펙트럼으로부터 관찰된 분자량 180.031. (여기에 s=singlet; d=doublet; t=triplet; m=multiplet; dd=doublet of doublet)

Thionocarbonate로부터 Table 2에 나타낸 것과 같은 공정을 통해 세가지 다른 구조의 SOC를 제조하였다. 최종적으로 제조된 비대칭 SOC의 구조도 thionocarbonate와 같은 방법으로 확인하였다. Table 4에는 최종적으로 제조된 SOC의 한 종류인 spiro[2,4-benzodioxepine-4'-methylene-3,2'-[1,3]dioxolane (5c)의 ^1H -NMR과 ^{13}C -NMR

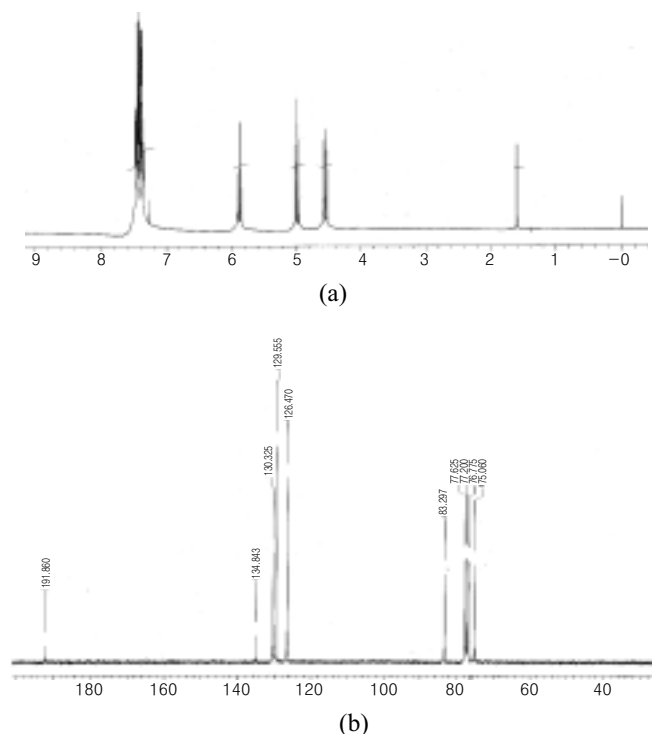


Figure 3. NMR spectra of 4-phenyl-1,3-dioxo-2-cyclopentanethione (2a compound); (a) ^1H -NMR; (b) ^{13}C -NMR.

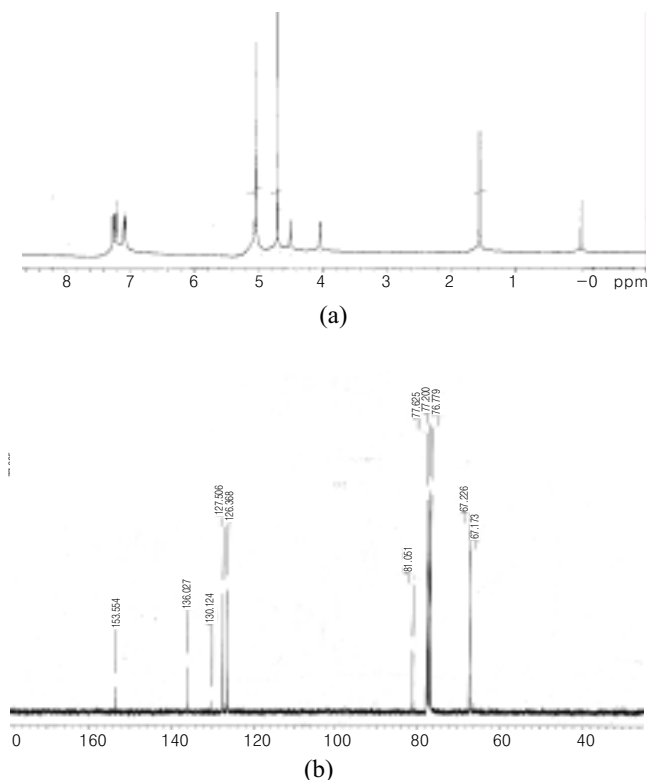


Figure 4. NMR spectra of spiro[2,4-benzodioxepine-4'-methylene-3,2'-[1,3]dioxolane (5c compound); (a) ^1H -NMR; (b) ^{13}C -NMR.

분광도를 나타내었다. 이 SOC의 이론적인 분자량은 208 g/mole로 계산되는데 제조된 SOC의 분자량을 HRMS로 측정된 결과 역시 208 g/mole로 원하는 구조의 thiono-carbonate가 합성되었음을 알 수 있었다. Spiro[2,4-benzodioxepine-4'-methylene-3,2'-[1,3]dioxolane (5c)의 각 스펙트럼에 나타나는 피크와 HRMS를 정리하면 다음과 같다.

Spiro[2,4-benzodioxepine-4'-methylene-3,2'-[1,3]dioxolane (5c): ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 4.04 (m, 1H), 4.50 (m, 1H), 4.71 (t, $J = 1.93$ Hz, 2H), 5.05 (s, 4H), 7.06-7.10 (dd, $J = 5.54$ Hz, 2H), 7.20-7.24 (dd, $J = 5.71$ Hz, 2H); ^{13}C -NMR (75MHz, CDCl_3) δ 67.17 (1C), 67.23 (2C), 81.1 (1C), 126.4 (2C), 127.5 (2C), 130.1 (1C), 136.0 (2C), 153.6 (1C); FT-IR(KBr) 1070, 1120, 1200, 1260, 1370, 1450, 1640, 2360, 2920, 3440; HRMS (EI, 70eV) 계산된 분자량 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (M^+) 220.0736, 스펙트럼으로부터 관찰된 분자량 220.0721.

단량체등의 중합 특성. 상업적으로 사용되는 치과용 수복재의 레진 단량체는 Bis-GMA와 TEGDMA로 주로 이루어져 있기 때문에 이들 각각의 중합 시간, 반응열, 부피 수축을 등을 우선 실험하고 이들을 새로 제조된 SOC 단량체와의 특성과 비교하여 Table 3에 나타내었다. 희석제로 사용되는 TEGDMA는 Bis-GMA에 비해 긴 중합 시

간이 요구되었으며 중합 부피 수축도 Bis-GMA에 비해 크다. 레진 단량체의 점도 감소를 위해 함께 혼합하는 희석제인 TEGDMA는 중합 부피 수축에서 나쁜 영향을 미치기 때문에 가능한 사용량을 감소시키는 것이 바람직하다. 또 TEGDMA로부터 제조된 레진은 흡습성이 강하고 물성이 Bis-GMA로부터 제조된 레진에 비해 나쁘기 때문에 치과용 수복재의 물성 저하의 원인이 되는 것으로 알려져 있다.^{9,10} SOC와 dimethyl methacrylate 혼합물의 경우에는 가시광선 경화 반응이 진행되지만, SOC 단량체 단독으로는 가시광선에 의한 경화 반응이 잘 진행되지 않는다고 알려져 있다.²³ 그러나 di-*t*-butyl peroxide (DTBP) 1 mole%를 SOC 단량체에 첨가하여 100 $^\circ\text{C}$ 에서 반응을 시키면 중합반응이 진행되었다. 열에 의해 중합된 SOC의 경우 구조에 따라 다소간 차이는 있지만 Table 3에 나타난 것과 같이 다소 간의 중합 팽창이 관찰되었다. SOC에서 기대만큼의 중합 팽창이 관찰되지 않는 것은 Figure 5에 나타난 것과 같이 개시제에 의해 형성된 라디칼은 크게 두 가지 경로로 반응이 진행되기 때문이다.¹³⁻¹⁵ 하나는

Table 3. Curing Characteristics of Various Monomer resins

monomer	density (cm^3/g)		curing time	heat of reaction (J/g)	volumetric change (%)
	monomer	polymer			
TEGDMA	1.0739	1.2239	56 sec	192	-12.3
Bis-GMA	1.1563	1.2190	46 sec	141	-5.1
SOC (5a) ^a	1.1988	1.1782	12 hrs	-	+1.8
SOC (5b) ^a	1.1827	1.1507	12 hrs	-	+2.8
SOC (5c) ^a	1.2104	1.1774	12 hrs	-	+2.6

^apolymerized during 12 hrs at 100 $^\circ\text{C}$.

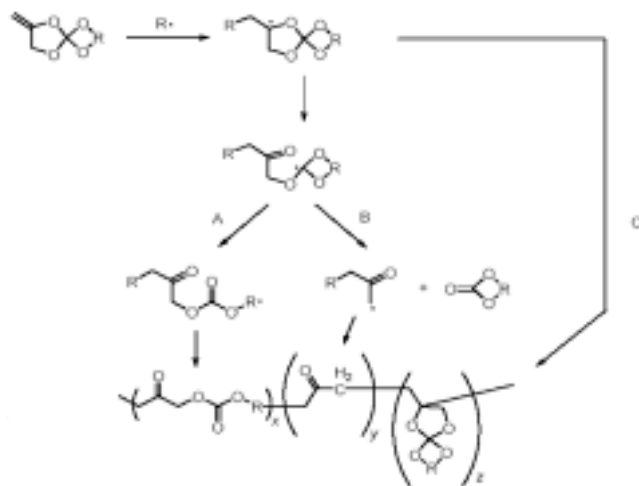


Figure 5. Radical reaction mechanism of SOC.

전자의 이동으로 고리 하나가 열리게 되고 (경로 A), 다른 하나는 연쇄 반응에 의해 고분자의 중합이 나타난다 (경로 C). 전자의 이동으로 고리 하나가 열린 라디칼은 다시 두 가지 경로로 고분자 형성에 참여한다. 경로 A의 경우 전자 이동이 나타나 양쪽 고리가 모두 열린 후 고분자 중합이 일어나는 가장 이상적인 반응이며, 경로 C 반응으로 인한 중합 수축을 상쇄하고 경우에 따라 부피 팽창을 유발하는 요인이 된다. 경로 B는 새로 성형된 라디칼에서 사이클릭 카보네이트가 제거되는 반응이다. 즉 본 연구에서 제조된 SOC에서 관찰되는 다소간의 부피 팽창은 이들 반응간의 경쟁에 기인한 것으로 사료된다. Table 3에서 처럼 SOC (5b)가 가장 큰 중합 팽창을 보이는 것은 고리가 열리는 반응이 다른 SOC들에 비해 상대적으로 많이 나타나기 때문으로 사료된다.

단량체 혼합물의 중합 특성. 치과용 수복재의 레진 단량체는 주로 Bis-GMA/TEGDMA (7/3)의 혼합물로 구성되어 있다.^{7-10,24,25} 이에 따라 여기에서도 수복재 제조에 사용될 레진 단량체 혼합물의 중합 특성을 Bis-GMA/TEGDMA (7/3) 혼합물과 비교하였다. Table 4에 나타난 것과 같이 Bis-GMA/TEGDMA (7/3) 혼합물의 중합 시간은 Bis-GMA 혹은 TEGDMA를 각각 단독으로 사용할 경우 보다 짧은 시간에 반응이 완료되었다. 이는 Bis-GMA의 중합 반응에 의한 TEGDMA 단량체의 중합 반응 촉진과 Bis-GMA 단독 단량체보다 혼합물의 낮아진 점도에 기인한 것으로 사료된다. 혼합물의 초과 부피 (excess volume)를 계산하여 단량체의 혼합이 중합 부피 수축에 미치는 영향을 조사하였다. 초과 부피는 $v_{sp,e} = v_{sp} - v_{sp,ideal} = v_{sp} - \sum w_i v_{sp,i}$ 로 정의되는데 여기에서 v_{sp} 는 성분 i 의 비용적을 나타내고 w_i 는 성분 i 의 무게 분율을 나타낸다. 단량체의 초과 부피가 음의 값이면 혼합에 의해 자유 부피가 감소하여 중합 수축을 감소시키는 방향으로 작용하며 경화 반응에 의해 제조된 레진이 음의 초과 부피를 갖고 있으면 중합 수축을 증가시키는 방향으로 작용한다. Bis-GMA/TEGDMA 단량

체 혼합물은 음의 초과 부피 ($-0.008 \text{ cm}^3/\text{g}$)를 갖고 있는데 이는 혼합물이 단상을 형성시키는 서로 다른 단량체 간의 물리적 상호작용에 기인한 것으로 사료된다. 경화 반응에 의해 제조된 Bis-GMA/TEGDMA의 공중합체 역시 음의 초과 부피 ($-0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$)를 갖고 있다. 공중합체가 음의 초과 부피를 갖는 것은 고분자 공중합체에서 일반적으로 관찰되는 현상이다. 단량체 혼합물의 초과 부피의 절대값이 공중합체의 초과 부피 절대값 보다는 큰 값을 갖고 있는데 이는 단량체들의 혼합이 중합 수축을 감소시키는데 유리한 방향으로 작용하고 있음을 나타낸다. Bis-GMA와 TEGDMA 혼합물에 SOC를 첨가할 때 중합 수축에 미치는 영향을 조사하기 위해 Bis-GMA/SOC/EGDMA (5/2/3)의 혼합물을 제조하고 이의 광중합 속도와 중합 수축율을 조사하였다. Table 4에 나타난 것과 같이 이들 혼합물의 중합 속도는 Bis-GMA의 중합 속도보다는 다소 길지만 TEGMA보다는 빠른 50초 부근에서 광중합이 완료되었다. 중합 반응 후 용매인 톨루엔을 사용하여 미반응 단량체 추출 시험을 하였지만 미반응 단량체는 거의 추출되지 않았다. 또 Table 4에 나타난 것과 같이 Bis-GMA/TEGDMA/SOC 혼합물의 중합 수축율은 Bis-GMA/TEGDMA 혼합물에 비해 크게 감소하였다.

수복재의 기계적 물성. 상업적으로 사용되는 수복재는 일반적으로 Bis-GMA/TEGDMA(7/3) 혼합물 30 wt%와 무기 충전제 70 wt%로 구성되어 있다.⁷⁻¹⁰ 이에 따라 본 연구에서도 무기 충전제 70 wt%를 포함하는 새로운 치아 수복용 복합재를 제조하여 기계적 물성과 부피 수축을 실험하여 Table 5에 결과를 나타내었다. SOC를 포함한 복합레진에서 관찰되는 다소간의 중합 깊이 저하는 SOC가 기존 메타크릴레이트 화합물보다 낮은 중합성을 갖고 있는데 기인한 것으로 여겨진다. 또 SOC를 포함할 경우 약간의 기계적 물성 저하가 관찰되는데 이 역시 SOC 소재 자체의 나쁜 기계적 강도와 낮은 중합도에 기인한 것으로 사료된다. 중합 부피 수축의 경우 Table 5에 나타난 것과 같이 복합레진에 SOC가 포함되면 감소하는 경향

Table 4. Curing Characteristics of the Monomer mixtures

monomer mixture	density (cm^3/g)		curing time (sec)	heat of reaction (J/g)	volumetric change (%)
	monomer	polymer			
Bis-GMA/TEGDMA = 7/3	1.1405	1.2270	31	130	-7.0
Bis-GMA/TEGDMA/SOC (5a) = 5/2/3	1.1497	1.2179	51	121	-5.6
Bis-GMA/TEGDMA/SOC (5b) = 5/2/3	1.1467	1.1969	47	122	-4.2
Bis-GMA/TEGDMA/SOC (5c) = 5/2/3	1.1518	1.2086	54	116	-4.7

Table 5. Properties of Various Dental Composite Resins

monomer mixture	volumetric shrinkage (%)	depth of cure (mm)	DTS ($\text{MPa}^{(1)}$)	FS ($\text{MPa}^{(1)}$)
Bis-GMA/TEGDMA = 7/3	-2.5	5.52	41(± 2)	220(± 5)
Bis-GMA/TEGDMA/SOC (5a) = 5/2/3	-2.1	5.34	38(± 2)	210(± 5)
Bis-GMA/TEGDMA/SOC (5b) = 5/2/3	-1.4	5.40	40(± 2)	216(± 5)
Bis-GMA/TEGDMA/SOC (5c) = 5/2/3	-1.9	5.02	37(± 2)	207(± 5)

1) numbers in parenthesis denote error range.

을 나타내었다. 기존의 메타크릴레이트 혼합물에 SOC를 첨가하여 치과용 수복재의 레진 단량체로 사용하면 중합 깊이와 기계적 물성의 큰 저하 없이 중합 부피 수축이 작은, 즉 체적 안정성이 우수한 치과용 수복재를 제조할 수 있었다.

4. 결론

Bis-GMA와 TEGDMA를 레진 단량체로 포함하고 있는 치과 수복재는 우수한 기계적 물성, 중합 특성을 지니고 있지만 중합 수축률에서의 문제점이 있어 사용에 제약을 받아오고 있다. 본 연구에서는 기존 고분자계 치아 수복재의 문제점인 중합 수축률을 감소시키기 위해 중합 시 부피 팽창이 기대되는 단량체중의 한 종류인 비대칭 SOC들을 합성하였고, 고분자계 치과용 수복재료의 사용 가능성을 평가하였다. 열에 의해 SOC 단독 경화 반응이 진행되었고 이때 약간의 부피 팽창이 관찰되었다. SOC 단독으로는 가시광선에 의한 경화 반응이 진행되지 않았지만 이들을 기존의 메틸메타아크릴계 단량체들 즉 Bis-GMA, TEGDMA와 혼합하여 사용하면 광경화 반응이 진행되었다. SOC가 포함된 치아 수복재의 중합 수축율은 기존 상업적으로 이용되는 수복재에 비해 최대 약 45%까지 감소하였다. 그러나 SOC 포함 수복재에서 우려되었던 중합 특성 및 기계적 물성 등의 저하는 크지 않았다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단 특정기초연구의 지원 (과제번호: R01-2003-000-10216-0)에 의해 연구되었기에 이에 감사드립니다.

References

1. E. H. Greener, *Oper. Dent.*, **4**, 24 (1979).
2. G. M. Donadl and D. W. Orson, *J. Am. Dent. Assoc.*, **92**, 1189 (1976).
3. D. P. Leonard and M. C. Ellse, *J. Am. Dent. Assoc.*, **92**, 1195 (1976).
4. J. W. Osborne and S. J. Friedman, *J. Prosthet. Dent.*, **55**, 335 (1986).
5. I. C. Schoonover and W. Sounder, *J. Am. Dent. Assoc.*, **28**, 1278 (1941).
6. E. L. Pashley, R. W. Comer, E. E. Parry, and D.H. Pashley, *Oper. Dent.*, **16**, 82 (1991).
7. M. Staninec and M. Holt, *J. Prosthet. Dent.*, **59**, 397 (1988).
8. R. L. Bowen, *J. Am. Dent. Assoc.*, **66**, 57 (1963).
9. M. S. Sheela, K. T. Selvy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 561 (1991).
10. R. W. Phillips, "Science of Dental Materials", 8th ed., Saunders, Philadelphia, Chap. 14, 1982.
11. H. Shintani, T. Inoue, and M. Yamaki, *Dent. Mater.*, **1**, 124 (1985).
12. K. H. Chung, *J. Dent. Res.*, **69**, 852 (1990).
13. W. J. Bailey and R. L. Sun, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **13**, 281 (1972).
14. T. Endo and W. J. Bailey, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **18**, 25 (1980).
15. T. Endo, M. Okawara, N. Yamazaki, and W. J. Bailey, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1283 (1981).
16. K. Tanigaki, K. Saigo, Y. Ohnishi, H. Kato, K. Mizutani, T. Ogasawara, and T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1419 (1985).
17. W. J. Bailey, US Patent 4,387,215 (1983).
18. I. Fukuchi, F. Sanda, and T. Endo, *Macromolecules*, **34**, 4296 (2001).
19. C. C. Chappelow, C. S. Pinzino, L. Jeang, C. D. Harris, A. J. Holder, and J. D. Eick, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1715 (2000).
20. C. S. Wang, *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 1259 (1999).
21. F. Sanda, T. Takata, and T. Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 323 (1994).
22. J. W. Stansbury, *J. Dent. Res.*, **71**, 1408 (1992).
23. J. W. Stansbury, Ph.D. Dissertation, The University of Maryland, (1988).
24. K. H. Chae, G. J. Sun, and Y. J. Park, *Polymer(Korea)*, **17**, 729 (1993).
25. G. J. Sun, Y. J. Park, and K. H. Chae, *Polymer(Korea)*, **23**, 113 (1999).