

# 3관능성 BPA-3MA를 기질로한 광중합형 치면열구전색재의 물성 연구\*

연세대학교 치과대학 치과재료학교실<sup>1</sup> · 한국과학기술연구원 생체재료연구센터<sup>2</sup>

박경준<sup>1</sup> · 김경남<sup>1</sup> · 안광덕<sup>2</sup> · 김광만<sup>1</sup> · 한동근<sup>2</sup> · 전호욱<sup>2</sup>

## The study for physical and mechanical properties of the light curing pit and fissure sealant using trifunctional BPA-3MA matrix

Kyeong-Jun Park<sup>1</sup>, Kyoung-Nam Kim<sup>1</sup>, Kwang-Duk Ahn<sup>2</sup>, Kwang-Mahn Kim<sup>1</sup>  
Dong-Keun Han<sup>2</sup>, Ho-Wook Jeon<sup>2</sup>

Department of Dental Materials, College of Dentistry, Yonsei University<sup>1</sup>, Seoul 120-752, Korea  
Biomaterials Research Center, Korea Institute of Science and Technology<sup>2</sup>

The BPA-3MA(bisphenol-A trimethacrylate) in which one of two hydroxy group was substituted by methacrylate was synthesized by reaction of Bis-GMA with methacryloyl chloride. To investigate the possibility to apply BPA-3MA as matrix of composite resin or pit and fissure sealant, BPA-3MA(3MA) or Bis-GMA(GMA) as matrix, TEGDMA as diluent, CQ as photosensitizer, EDMAB as photoinitiator and 5  $\mu$ m pyrogenic silica as filler were used for making experimental sealants. In addition, these experimental sealants were compared to a commercial Concise L/C White sealant(CLW, 3M Co., U.S.A.) for flexural strength, diametral tensile strength, amount of abrasion, surface hardness, water sorption and solubility, and degree of conversion.

The flexural strength of CLW was the highest value but there was not significant difference with 3MA. Diametral tensile strength of all 3 groups were similar( $p>0.05$ ) and the amounts of abrasion of 3MA and GMA were less than that of CLW( $p<0.05$ ). The surface hardness of 3MA was higher than that of GMA( $p<0.05$ ) but similar to that of CLW. The water sorption of 3MA was less than that of GMA and CLW( $p<0.05$ ) and the solubilities of 3MA and CLW were less than that of GMA( $p<0.05$ ). GMA and CLW were relatively polymerized well as compared to 3MA.

From these results, pit and fissure sealant using trifunctional BPA-3MA as matrix had superior physical and mechanical properties to existing Bis-GMA sealant. Furthermore, it will be possible to develop composite resin having superior properties to existing composite resin.

**Key Words** : light cured pit and fissure sealant, BPA-3MA, mechanical properties

**J Korean Res Soc Dent Mater** 25(2):133-140, 1998

주소: 서울특별시 서대문구 신촌동 134번지, 우편번호 120-752

연세대학교 치과대학 치과재료학교실, 김경남

ISSN:1225-1631

\* 본 논문은 1997년도 보건복지부 선도기술 의료공학기술개발사업 연구비 지원에 의하여 이루어진 것임.

## 서 론

치아 우식증의 약 84%가 치아의 교합면에서 발생하는데 이중 대부분은 치면의 소와나 열구에서부터 시작된다. 소와 및 열구에서 발생하는 치아우식증의 예방법으로는 1936년에 고안되었던 prophylatic odontomy와 1965년도에 이용되었던 예방충전법이 있는데, 이들은 모두 치질을 삭제한다는 단점이 있어서 치면열구전색법이 개발된 이후로는 거의 사용되지 않고 있다. 치면열구전색제의 임상적 연구로 전색재가 유지된 치아에서 우식예방효과가 84% 이상이었다고 보고하였으며(Going 등, 1977; Horowitz 등, 1977) Thystrup과 Poulsen (1979)은 화학중합전색재 처치 2년 후 유지율은 60%였으며 유지된 부위에서 98% 우식 예방효과가 있는 것으로 보고하였다. Cyanoacrylate sealant의 연구에서는 6개월 후의 검사시 92%의 교합면 우식 감소 효과와 80%의 유지를 보였으며, 12개월 후의 검사시 86%의 우식 감소와 71%의 유지를 나타냈다(Craig, 1997). Mejare와 Mjör (1990)는 레진계 치면열구전색재의 5년 후 유지가 60%정도 된 반면, 글라스 아이오노머는 6개월 후에 불과 20% 정도만 유지되었고 3년 후에는 모두 탈락되었음을 보고하였다. 이와 같이 많은 연구를 통해 아직까지는 Bis-GMA 계통의 치면열구전색재가 가장 우수하다고 할 수 있다.

1960년대에 Bowen은 메타크릴산( $\text{CH}_2\text{CCH}_3\text{COOH}$ )과 에폭시 레진(epoxy resin)의 결합체중 대표적인 diglycidyl ether of bisphenol-A (DGEBA)를 개환 반응에 의해 점성이 큰 2관능성의 단량체를 개발하였는데 이것이 바로 Bis-GMA이다. 그후로 Bis-GMA는 치과 수복용 레진의 기질로 각광 받게 되었다. 이 분자의 기본골격은 에폭시 레진과 유사하지만 분자내 기능성 반응 그룹은 메타크릴(methacryl)이다. 에폭시 레진은 반응성의 에폭시(oxirane) 그룹이 있고, 이 에폭시 그룹은 불안정하기 때문에 쉽게 개환(ring opening)되어 수소 원자를 함유한 기능성 그룹과 화학 반응을 하여 수산기(hydroxyl group)를 갖게 된다. 메타크릴기( $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COO}$ -)는 이중결합이 있어 부가반응으로 중합가능하게 된다. Bis-GMA 분자내에 2개의 메타크릴기가 있어서 중합이 일어날 때 두 개의 이중결합부위로 인해 가교결합(cross-linking) 구조를 형성하므로 우수한 물성을 갖게 된다. 그러나 Bis-GMA는 수산기의 수소결합에 의해 점도가 상당히 높기 때문에 단독으로 사용하기에는 문제가 있다. 즉 이를 치면열구전색재로 사용할 때는 다량의 희석제(diluent)를 첨가하여야 한다. 이는 전색재가 산부식된 법랑질과 기계적으로 결합하여 유지

되므로 치면 열구 및 산부식에 의해 형성된 치면의 불규칙한 면에 잘 흘러 들어갈 정도로 흐름성이 좋아야 하기 때문이다. 그러나 다량의 희석제를 첨가하면 오히려 물리적, 기계적 성질이 저하된다(김, 1989). 또한 수산기의 수분 흡수로 인하여 장기간 사용시 변색 및 물성의 저하를 초래할 수 있는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 2관능성의 Bis-GMA를 메타크릴로일 클로라이드(methacryloyl chloride)로 반응시켜 Bis-GMA내에 존재하는 2개의 수산기중 하나를 메타크릴레이트로 치환한 3관능성의 BPA-3MA (bisphenol-A trimethacrylate)를 합성하였다. 여기에 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA)를 희석제로, camphoroquinone 광증감제, ethyldimethyl-aminobenzoate(EDMAB) 광개시제와 silane 처리한 5  $\mu\text{m}$  pyrogenic silica 충전재를 사용하여 전색재를 제조하였다. 비교군으로는 Bis-GMA를 기질로 하고 BPA-3MA 기질의 전색재와 같은 성분의 제재를 혼합하여 Bis-GMA 기질의 전색재를 제조하였으며, 기존 상품중 하나인 Concise L/C White Sealant (3M Co., U.S.A.)를 선택하여 각 재료의 물성을 시험하고 그 결과를 보고한다.

## 연구재료 및 방법

### 가. 연구재료

#### 1. BPA-3MA의 합성

무수황산 마그네슘으로 건조시킨 클로로포름(chloroform)에 Bis-GMA를 녹이고 여기에 트리에틸아민( $\text{Et}_3\text{N}$ , 純正化學, Japan)을 첨가하였다.

이 용액을 얼음 중탕으로 온도를 낮춘 다음, 메타크릴로일 클로라이드(methacryloyl chloride, Aldrich Chemical Co. U.S.A.)를 천천히 첨가하여 4시간 정도 반응시킨 후 무수 황산마그네슘을 이용하여 수분을 제거하고 감압 증류로 용매를 제거하여 3관능성 BPA-3MA를 합성하였다(Fig. 1).

#### 2. 무기 충전재의 silane 처리

초산과 2-이소프로필 알콜 및 coupling agent인  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxy silane ( $\gamma$ -MPS)를 혼합하여 용액을 제조한 후 5  $\mu\text{m}$ 의 pyrogenic silica를 넣고 약 10분간 혼합하였다. 혼합액을 여과하여 silica를 정제하고 80°C에서 24시간 건조시켰다.

#### 3. 시험용 전색재의 제조

BPA-3MA 또는 Bis-GMA의 두 기질에 희석제인

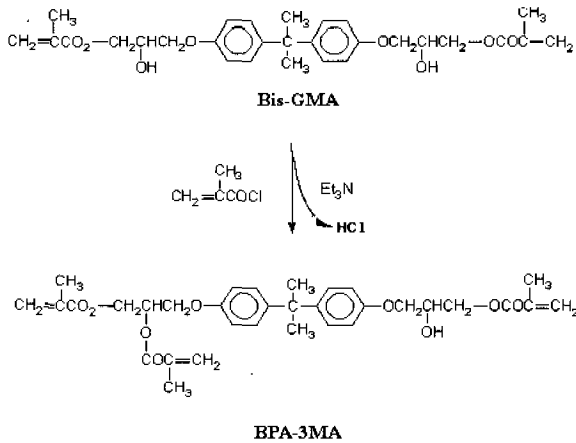


Fig. 1. Synthesis of BPA-3MA from Bis-GMA.

TEGDMA를 첨가하여 점도를 낮추고, silane 처리한 pyrogenic silica, camphoroquinone과 EDMAB를 첨가하여 균일하게 혼합한 후 유입된 기포를 90℃까지 가열하여 진공(3 mmHg)에서 제거하였고 미소측정현미경(Micromesure MM-11, Nikon Co., Japan)을 이용하여 기포 유무를 확인하였다. 위와 같이 합성된 2종의 전색재와 기존의 Bis-GMA를 기질로 하는 전색재(Concise L/C White Sealant, 3M, 미국)를 시험 재료로 사용하였다(Table 1).

나. 연구방법

시험 제조된 3MA, GMA, CLW의 굽힘강도, 간접인

장강도, 마모도, 표면경도, 물흡수 및 용해도, 광중합률 등의 기계적 및 물리적 성질에 대하여 시험하였다.

1. 굽힘강도(flexural strength) 측정

길이 25 mm, 두께 2.0 mm, 폭 2.5 mm의 주형에 시험 재료를 기포가 생기지 않게 조금씩 흘려 넣은 후, 가시광선 광조사기(Curing Light XL 3000, 3M Co., U.S.A.)를 이용하여 상하면 각 4부분에 10초씩, 총 80초간 광중합하고 250번 사포로 연마한 후 37℃, 100% 상대습도에 보관하였다. 24시간 후 각 부위를 Digimatic caliper를 이용하여 폭경 및 두께를 3회씩 측정하고 그 평균값을 산출하였다. 10개의 시편을 만능시험기(Instron 6022, Instron Co., U.K.)에서 속도(cross-head speed) 0.1 mm/sec로 3점에 압축력을 가하여 3점 굽힘강도(3-point bending strength, FS)를 구하였다.

2. 간접인장강도(diametral tensile strength) 측정

두께 3 mm, 직경 6 mm의 원판 주형에 기포가 생기지 않게 전색재를 조금씩 흘려 주입한 후, 상하 10초씩 20초간 광중합하고 250번 사포를 이용하여 상하면이 평행하도록 연마한 후 37℃, 100% 상대습도에서 보관하였다. 24시간 후 Digimatic caliper를 이용하여 두께 및 직경을 3회씩 측정하고 그 평균값을 산출하였다. 10개의 시편을 만능시험기에서 0.1 mm/sec의 속도로 압축력을 가하여 간접인장강도(DTS)를 구하였다.

3. 마모도(two-body abrasion) 측정

간접인장강도의 시편과 동일한 방법으로 시편을 10개씩 제작한 후 마모시험기(K236, 東京機研, Japan)를

Table 1. Components of materials tested (wt%)

	BPA-3MA	Bis-GMA	Concise L/C
Code	3MA	GMA	CLW
Prepolymer Macromer	95.9%	95.9%	96%
Matrix	BPA-3MA	Bis-GMA	Bis-GMA
Diluent	20% of matrix	40% of matrix	-
Photoinitiator	2% of macromer		
Photosensitizer	1% of macromer		
Filler	4.1%	4.1%	4%

\* Diluent ; triethylene glycol dimethacrylate  
 Photoinitiator ; ethyldimethylaminobenzoate  
 Photosensitizer ; camphoroquinone  
 Filler ; silane-coated 5 μm pyrogenic silica( filler size in CLW ; max. 4 μm )

이용하여 상하면을 평행하도록 시편을 연마하였다. 마이크로미터(MDC-1"PF, Mitutoyo Co., Japan)로 두께를 0.1 μm까지 측정하고, 마모시험기에 다시 위치시켜 250 g의 하중하에서 400번 사포 위를 10 m 왕복 주행시킨 후 다시 두께를 측정하였다. 이때 매 시험마다 사포를 새 것으로 교환하였다. 시험 전후의 두께 감소량을 마모도로 평가하였다.

4. 표면경도(surface hardness) 측정

두 장의 슬라이드 글라스에 셀룰로이드 스트립을 놓고 그 사이에 약간의 전색재를 올려 놓은 후 눌러 상하면이 평행인 두께 2 mm 정도의 판형이 되게 한 상태에서 상하 10초씩 20초간 광중합하여 시편을 제작하였다. 미세경도기(DMH2, Matsuzawa Seiki Co., Japan)를 이용하여 50 g의 하중을 5초간 가하여 비커스 경도(Vickers hardness)를 구하였다.

5. 물흡수(water sorption) 및 용해도(solubility) 측정

두께 1.0 ± 0.05 mm, 직경 20 ± 1 mm의 시편을 간접인장강도 시편 제작과 동일한 방법으로 3개씩 만들고, 표면의 분리제 및 미반응의 레진을 600번 사포로 연마한 후 세척하였다. 실온의 건조자(dessicator)에 24시간 보관한 후 화학 천평(Sartorius analytic A 2005, Sartorius GmbH Göttingen., Germany)을 이용하여 질량을 측정하고, 37℃의 증류수에 7일간 보관 후 cellulose tissue로 표면의 수분을 제거하고 질량을 측정하여 7일 후 물흡수율을 산출하였다. 다시 실온의 건조자에서 24시간 건조시킨 후 질량을 측정하고, 매 24시간마다 반복 측정하여 질량 변화가 0.5 mg을 초과하지 않을 때를 최종 건조 후 질량으로 하여 용해도를 산출하였다.

6. 광중합률(degree of conversion) 측정

도포용 붓을 이용하여 치면열구전색재를 압연판

(NaCl plate)에 바르고 적외선분광분석기(Polaris FT-IR spectrophotometer, Mattson Instrument Co., U.S.A.)로 중합전 광투과도를 측정하였다. 그 후 도포된 전색재를 20초간 광조사한 후 산소에 의해 미중합된 표면을 cellulose tissue로 닦아내고 다시 적외선분광분석기로 중합한 후 광투과도를 측정하였다. 적외선분광분석에서 방향족내 이중결합인 aromatic C=C의 흡광점인 1609.4 cm<sup>-1</sup>의 흡수띠 면적을 기준으로 지환족 이중결합인 aliphatic C=C 흡광점인 1638.6 cm<sup>-1</sup>의 흡수띠 면적을 비교하여 광조사 전과 광조사 후의 aliphatic C=C의 흡수정도를 비교하여 아래 식을 이용하여 광중합률(degree of conversion, DC)을 구하였다.

Unreacted aliphatic C=C (%)

$$= \frac{\{abs(aliphatic C=C)/abs(aromatic C=C)\}_{polymer}}{\{abs(aliphatic C=C)/abs(aromatic C=C)\}_{monomer}} \times 100$$

$$DC(\%) = 100 - \text{unreacted aliphatic C=C}$$

7. 통계처리

3군간의 굽힘강도, 간접인장강도, 마모도, 표면경도, 물흡수 및 용해도의 유의차를 알아보기 위해서 비모수적 통계방법중 1요인분산분석 방법인 Kruskal-Wallis 1 way ANOVA test(Chi-Square Approximation)를 사용하여 95%의 유의수준에서 유의차를 검정하였다.

연구성적

시험한 연구성적은 Table 2와 같다. CLW의 굽힘강도는 67.5 MPa 정도로 가장 높았고, GMA가 약 47.5 MPa로 가장 낮았으며, CLW와 3MA는 통계학적 유의성은 없었으며(Fig. 2, p<0.05), 간접인장강도는 세 군 모두 25 MPa 내외로 비슷하였다(Fig. 3, p>0.05).

Table 2. Results of the mechanical and physical properties

	3MA	GMA	CLW
Flexural St.(MPa)	49.7 ± 16.3 <sup>AB</sup>	47.5 ± 15.3 <sup>B</sup>	67.5 ± 17.5 <sup>A</sup>
DTS(MPa)	25.1 ± 3.0 <sup>A</sup>	24.0 ± 4.3 <sup>A</sup>	26.2 ± 5.6 <sup>A</sup>
Abrasion(μm)	181.2 ± 25.7 <sup>A</sup>	181.4 ± 57.0 <sup>A</sup>	233.6 ± 24.4 <sup>B</sup>
Hardness(kg/mm <sup>2</sup> )	17.0 ± 0.3 <sup>A</sup>	10.4 ± 0.7 <sup>B</sup>	17.2 ± 1.8 <sup>A</sup>
Water Sorpt.(mg/cm <sup>2</sup> )	1.15 ± 0.18 <sup>A</sup>	5.55 ± 0.51 <sup>C</sup>	2.94 ± 0.40 <sup>B</sup>
Solubility(mg/cm <sup>2</sup> )	0.41 ± 0.16 <sup>A</sup>	1.23 ± 0.11 <sup>B</sup>	0.35 ± 0.09 <sup>A</sup>
DC(%)	35.4	48.1	51.3

A, B, C : Statistical grouping of materials tested to mechanical and physical properties(ANOVA Test, p<0.05).

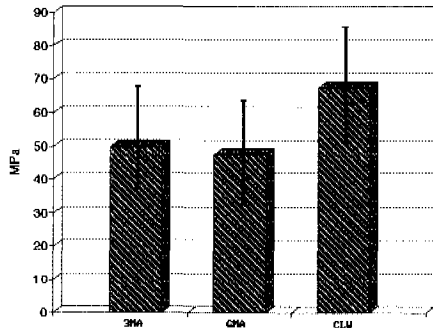


Fig. 2. Flexural strength of materials tested.

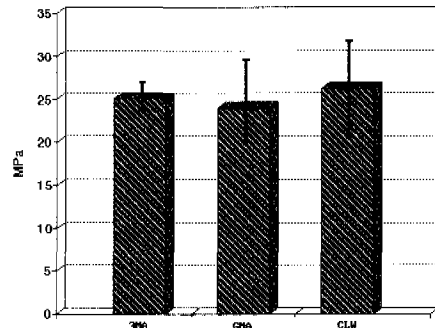


Fig. 3. Diametral tensile strength of materials tested.

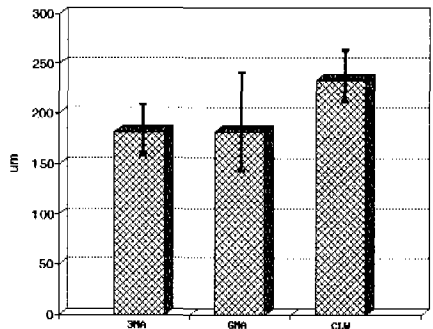


Fig. 4. The amount of abrasion of materials tested.

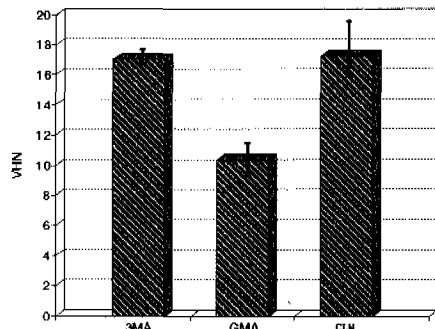


Fig. 5. Surface hardness of materials tested.

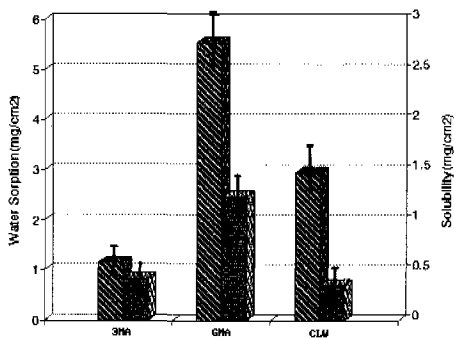


Fig. 6. Water sorption and solubility of materials tested.

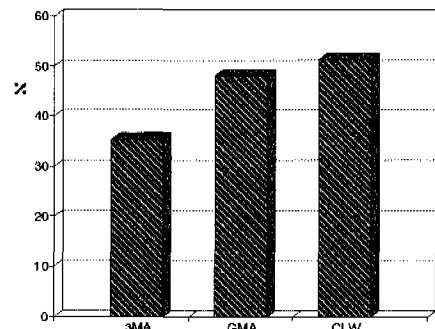


Fig. 7. Degree of conversion of materials tested.

제조된 3MA와 GMA 두 시험군의 마모도는 181  $\mu\text{m}$  정도인데 비하여 CLW는 233  $\mu\text{m}$ 로 더 컸으며(Fig. 4,  $p < 0.05$ ), 표면경도는 3MA와 CLW간에는 17  $\text{kg}/\text{mm}^2$  정도로 유의차가 없었으나 GMA가 10.4  $\pm$  0.7  $\text{kg}/\text{mm}^2$ 로 가장 낮았다(Fig. 5,  $p < 0.05$ ).

물흡수는 3MA가 1.15  $\pm$  0.18  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 다른 두 군에

비해 가장 적었으며, GMA가 가장 많았다(Fig. 6,  $p < 0.05$ ). 용해도는 3MA와 CLW가 낮았으며, GMA가 두 군에 비해 1.23  $\pm$  0.11  $\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 가장 높았다(Fig. 6,  $p < 0.05$ ).

광중합률은 3MA가 GMA와 CLW에 비해 낮았다(Fig. 7).

## 총괄 및 고찰

치면열구전색제는 흐름성이 좋고, 치면에 대한 젖음성이 높아 견고하게 결합하므로 오래 유지할 수 있어야 한다. 흐름성 및 젖음성은 접착각과 밀접한 관계를 갖고 있어 접착각이 작을수록 보다 좋은 결과를 얻을 수 있다. 복합레진은 많은 양의 무기 충전재를 포함하기 위하여 그리고 치면열구전색제는 보다 우수한 흐름성 및 침투 효과를 위하여 희석제인 TEGDMA를 다량 첨가한다. 그러나 합성한 BPA-3MA의 경우 Bis-GMA 내에 있는 두 개의 하이드록시기 중 한 개를 메타크릴레이트로 치환함으로써 분자의 이차결합인 수소결합을 줄일 수 있으며 이에 따라 점도가 크게 낮아져 TEGDMA를 적게 첨가시켜도 충분한 흐름성을 보였다. 즉 Bis-GMA의 경우 20 g에 40 %정도인 8 g의 TEGDMA를 첨가해야만 얻을 수 있는 점도를 BPA-3MA의 경우 20%인 4 g만 첨가해도 같은 점도를 얻을 수 있었다. 따라서 복합레진의 경우 같은 양의 희석제를 첨가한다면 무기 충전재를 보다 많이 첨가시킬 수 있어 물성의 향상을 기대할 수 있고, 치면열구전색제의 경우 더 좋은 흐름성으로 깊은 열구에 잘 들어가 예방 효과를 증진시킬 수 있을 것이다.

저작 등 재료에 가해지는 외력에 내구성을 갖기 위해서는 굽힘 강도, 간접인장강도 등 강도가 우수해야 하며, 이는 중합 정도와 기질의 치밀성에 영향을 받기 때문에 중합 형태가 중요하다. 초기의 화학중합형 Bis-GMA 단량체는 벤조일 퍼옥사이드와 3차 아민에 의해 중합되는 것으로 작업 시간의 조절이 어렵고 작업 중 기포의 유입에 의한 변색과 더불어 물성의 저하가 초래되는 단점이 있었다. 그후 McGinnis(1975)는 광중합형으로 360 nm의 파장에서 활성화되는 benzoin methyl ether를 광중합제로 이용한 자외선 중합형을 개발하였지만 중합 깊이가 적고, 눈에 자극이 심하였다. 1979년 Kilian에 의해 468 nm 파장 영역의 가시광선에 의해 활성화되는 광중합제(photosensitizer, camphoroquinone)와 아민 개시제(initiator, aliphatic amine)를 함유한 가시광선 중합형이 개발되었다.

광중합형 치면열구전색제는 하나의 액 형태로 공급되고 광조사에 의해 중합되므로 작업 시간이 자유롭고 초기 파절의 위험성이 줄었으며 두가지 액을 혼합하지 않아도 되므로 조작이 간편할 뿐만 아니라 기포 등에 의한 물성의 저하를 최소화 할 수 있었다. 본 연구에서 사용한 재료는 모두 광중합형이기 때문에 중합방법에서 오는 차이는 없었는데 간접인장강도는 세 군 모두 비슷한 값을 나타냈으나, 굽힘강도의 경우는 각 군간

의 차이가 발생하여 CLW가 가장 크게 나타났다. 또한 각 군마다 편차가 많이 나타났는데 이는 시편의 형태가 긴 판상형이라 많은 오차를 발생할 수밖에 없었고 비록 광중합형이라도 전색재를 담고 있는 용기에 따라 기포의 유입에 차이가 있어 상품인 CLW는 프라스틱 용기에 담겨져 공급되므로 주형에 첨가하기가 용이한 반면 시험 제조한 3MA와 GMA는 시험관에서 조금씩 떠내어 주형에 넣어야 하므로 형태 부여가 어려웠고 이때 기포의 유입이 일어났기 때문인 듯하다.

치아에 보다 오랜 기간 유지되기 위해서는 마모저항성이 우수하여 저작이나 잇솔질시 마모가 적어야 하는데 이는 기질의 표면경도와 기질에 포함된 충전재의 크기 및 함량, 기질과 충전재의 결합정도에 많은 영향을 받는다. 그러나 본 시험에서의 마모저항성 결과는 3MA와 GMA가 CLW보다 우수하였는데( $p < 0.05$ ), 이는 제조군의 충전재의 크기 및 종류, silane 처리법이 CLW와 다르기 때문이며 시험 제조군인 3MA와 GMA 내의 무기 충전재가 CLW의 충전재 보다 시험 조건에 더 잘 맞았을 것으로 판단된다.

충전재가 4% 정도인 경우 표면경도는 기질의 영향을 많이 받는데 3MA와 CLW가 비슷한 표면경도를 나타냈지만 실제로는 CLW와 GMA가 같은 종류의 기질 성분을 갖는 것이어서 희석제의 비율과 중합 정도에 따라 기질의 성질이 달라질 수 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 충전재의 영향을 고려하지 않고 단순 비교해 볼 때 표면경도와 마모저항성은 서로 밀접한 관계를 갖고 있어 경도가 클수록 마모저항성도 크게 된다. 충전재가 같은 3MA와 GMA만을 단순 비교할 때 기질의 영향을 받을 것으로 판단되어 표면경도가 큰 3MA가 기질면에서는 더 우수하다고 판단된다.

복합레진 변색의 주원인은 물흡수에 의해 발생되며, 이를 개선하기 위해서는 물흡수를 줄이는 재료의 개발이 기본 방향이 될 것이다. 물흡수는 기계적 물성의 저하와도 밀접한 관계가 있다(Soderholm 등, 1984). 3MA의 물흡수가 가장 적어 변색의 위험이 가장 적을 것으로 여겨지며, 물흡수에 따른 물성 저하도 적을 것으로 판단된다. 3MA의 경우 물흡수가 적은 것을 감안할 때 용해도가 비교적 컸는데 이는 미반응의 단량체가 많이 존재하였기 때문일 것으로 생각되며, 이것은 중합률의 결과에서 볼 수 있다. 그러나 3MA의 용해도는 GMA나 CLW에 비해 낮았다.

고분자 화합물의 물성을 결정하는 중요한 인자로 중합률(degree of conversion)를 들 수 있는데 같은 종류의 고분자라면 프리폴리머네 이중결합(C=C)의 전환률이 클수록 중합체의 기계적, 물리적 성질이 우수하게 나

타난다. Bis-GMA를 기질로 하는 복합레진의 중합률은 보통 55~75% 정도이다. 그러나 BPA-3MA는 3관능성으로 한 분자에 3개의 이중결합이 존재하므로 Bis-GMA가 2개인 것에 비해 이중결합이 하나 더 있어 반응하지 않고 남은 이중결합의 양으로 중합률을 판단하는 시험으로서는 중합률이 적을 수 밖에 없다. 즉 Bis-GMA계 전색재(GMA, CLW)는 50%정도의 광중합이 일어난 반면, BPA-3MA는 35%의 중합이 일어났다는 것은 분자 하나당 이중결합이 하나씩 반응하여 중합되었다는 것을 의미한다. 만약 모든 이중결합에서 중합이 일어났다면 Bis-GMA가 2개의 이중결합에 의해 가교되는 것에 비해 BPA-3MA는 3개의 이중결합을 갖기 때문에 더 견고한 3차원 구조를 형성하게 되고 따라서 더 우수한 기계적 성질을 갖는다고 볼 수 있겠다. 또한 본 연구의 광중합률에서 더불어 생각해 볼 수 있는 것으로 희석제로 첨가되는 TEGDMA 역시 aliphatic C=C의 이중결합이 존재하며 이 또한 중합과정중 단일결합의 고분자 물질로 전환된다. 한편 TEGDMA내 이중결합의 반응성이 Bis-GMA나 BPA-3MA보다 좋으므로 TEGDMA가 먼저 중합되고, 다음에 Bis-GMA나 BPA-3MA가 반응하게 되므로 희석제가 많이 들어간 군이 중합률이 좋을 것이므로 28.5%의 희석제를 포함한 GMA가 16.7%의 희석제를 포함한 3MA 보다 좋은 결과를 보였을 것이다.

본 시험의 모든 물성을 종합적으로 판단할 때 BPA-3MA가 Bis-GMA계에 비해 중합률이 낮았지만 물성은 전혀 뒤지지 않았다. 따라서 BPA-3MA를 기질로 하는 치면열구전색재나 복합레진의 경우 광조사를 오래하여 광중합률을 높이거나 자유기(free radical)를 잘 형성하는 광개시제를 기질에 첨가한다면 현재보다 우수한 물성을 갖는 재료의 개발이 가능하리라 생각된다. 또한 복합 레진의 경우에는 간접 충전법으로 활용시 부가적인 가열중합을 시행하여 우수한 물성을 갖게 할 수 있을 것이다.

더불어 하이드록시기를 모두 메타크릴레이트로 치환한 BPA-4MA를 생각해 볼 수 있는데 합성 과정에서 중합이 일어나는 등 반응성이 너무 높아 치과용 수복재의 기질로 사용하기에는 아직 해결해야 할 문제가 많았다.

## 결 론

Bis-GMA에 메타크릴로일 클로라이드를 반응시켜 두 개의 하이드록시기중 하나를 메타아크릴레이트로 치환하여 합성된 3관능성 BPA-3MA(bisphenol-A trime-

thacrylate)를 치과용 복합 레진의 기질로 사용 가능한지 알아보하고자 BPA-3MA를 기질로 하는 전색재와 Bis-GMA를 기질로 하는 전색재를 시험 제조하고 기존 상품(Concise L/C White Sealants, 3M Co., U.S.A.)을 선택하여 굽힘강도, 간접인장강도, 마모도, 표면경도, 물 흡수 및 용해도, 광중합률을 비교하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 굽힘강도는 CLW가 가장 우수하였으나 3MA와는 유의차가 없었다.
2. 간접인장강도는 3군 모두 비슷하였다(p>0.05).
3. 마모도는 3MA와 GMA가 CLW보다 높은 저항성을 나타내었다(p<0.05).
4. 경도는 3MA가 가장 높았다(p<0.05).
5. 물흡수는 3MA가 가장 적었다(p<0.05).
6. 용해도는 3MA와 CLW가 낮았다(p<0.05).
7. 광중합률은 GMA와 CLW가 50%정도로 3MA보다 높았다.

이상의 결과로 3관능성의 BPA-3MA를 기질로 사용하여 치면열구전색재를 개발할 경우 기존의 제품보다 우수한 물리적, 기계적 성질을 갖는 재료가 될 것으로 판단된다. 또한 보다 우수한 물성을 갖는 복합레진의 개발도 가능할 것으로 사료되었다.

## 참 고 문 헌

- 고영무, 김경남, 김광만, 김교한, 김형일, 배태성, 임호남, 조혜원, 최기열(1998). 치과재료학, 둘째판, 군자출판사, 서울 205-242.
- 김경남(1989). 치면열구전색재의 종류와 특성, *대한치과의사협회지*, 27(3):231-235.
- 이용근(1994). 기초기기분석화학, 초판, 탐구당, 서울, 53-74.
- American Dental Association Specification No. 27(1997). Direct filling resins. *J Am Dent Assoc* 94:1191-1194.
- Anusavice KJ(1996). Phillips' Science of Dental Materials, 10th ed., W.B. Saunders Co., Philadelphia, 211-235, 273-299.
- Asmussen E(1985). Clinical relevance of physical, chemical, and bonding properties of composite. *Oper Dent* 10:61-73.
- BDA/DHSS Working Party(1986). Fissure Sealants. *Br Dent J* 164:343-344.
- Bowen RL(1962). Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of a reaction product of bisphenol and glycidyl acrylate, U.S. Patent, No. 3066, 112.
- Calais JG, Soderholm KJM(1988). Influence of filler type and

- water exposure on flexural strength of experimental composite resins. *J Dent Res* 67(5):836-840.
- Chung K, Greener EH(1988). Degree of conversion of seven visible light-cured posterior composites. *J Oral Rehab* 15:555-560.
- Craig RG(1997). Restorative Dental Materials, 10th ed., C.V. Mosby-Year Book, Inc., Missouri, 69-90, 245-280.
- Craig RG(1981). Chemistry, composition, and properties of composite resins. *Dent Clin North Am* 25(2):219-239.
- Dennison JB, Powers JM(1979). Annotation Physical properties of pit and fissure sealants. *J Dent Res* 58(4):1430.
- Dennison JB, Craig RG(1972). Physical Properties and finished surface texture of composite restorative resins. *J Am Dent Assoc* 85:101-108.
- Going RE, Haugh LD, Grainger DA, Conti AJ(1977). Four-year clinical evaluation of a pit and fissure sealant. *J Am Dent Assoc* 95:972-976.
- Horowitz HS, Heifetz SB, Poulsen S(1977). Retention and effectiveness of a single application of an adhesive sealant in preventing occlusal caries : final report after five years of study in Kalispell, Montana. *J Am Dent Assoc* 95:1133-1139.
- Kilian RJ(1979). Visible light cured composite : dependence of cure on light intensity. *J Dent Res* 58:243, Abstr 603.
- McGinnis VD(1975). Acrylate systems for U.V. curing. Part I. Light sources and photoinitiators. *J Radiat Curing* 2:3-13.
- Mejare I, Mjör IA(1990). Glass ionomer and resin-based fissure sealants: a clinical study. *Scand J Dent Res* 98:345-350.
- O'Brien WJ(1989). Dental Materials Properties and Selection, Quintessence Publishing Co., Inc., Chicago, 139-155.
- Öysaed H, Ruyter IE(1986). Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. *J Dent Res* 65:1315-1318.
- Ruyter IE(1985). Monomer systems and polymerization, International Symposium on Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials, 3M Dental Products Division, 109-135.
- Nakabayashi N(1993). Biomedical Applications of Polymeric Materials, CRC Press, Boca Raton, 220-255.
- Soderholm KJ, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M(1984). Hydrolytic degradation of dental composites. *J Dent Res* 63(10):1248-1254.
- Thystrup A, Poulsen B(1979). Retention and effectiveness of a chemically polymerized pit and fissure sealant after 2 years. *Scand J Dent Res* 86:21-24.
- Paffenbarger GC, Nelsen RJ, Sweeney W(1953). Direct and indirect filling resins. A review of some physical and chemical properties. *J Am Dent Assoc* 47:516.
-