

# 적외선 흡수 분광법 및 DPC를 이용한 치과용 수복재의 광중합 거동 분석\*

연세대학교 문리대학 화학과<sup>1</sup> · 한화그룹중앙연구소 의약연구센터<sup>2</sup>  
연세대학교 치과대학 치과재료학교실<sup>3</sup>

정찬문<sup>1</sup> · 김종곤<sup>2</sup> · 최준호<sup>1</sup> · 장두옥<sup>1</sup> · 김경남<sup>3</sup> · 김광만<sup>3</sup>

---

## Study on Photopolymerization Behavior of Dental Restorative Materials by FT-IR and DPC

Chan-Moon Chung<sup>1</sup>, Joong-gon Kim<sup>2</sup>, Jun-Ho Choi<sup>1</sup>, Doo-Ok Jang<sup>1</sup>,  
Kyoung-Nam Kim<sup>3</sup> and Kwang-Mahn Kim<sup>3</sup>

Department of Chemistry, College of Liberal Arts & Sciences, Yonsei University<sup>1</sup>  
Pharmaceutical Research Division, Hanhwa Group R & E Center<sup>2</sup>

Department of Dental Materials, College of Dentistry, Yonsei University<sup>3</sup>, Seoul 120-752, Korea

Mechanical properties of compomers would be obtained mainly by photopolymerization by visible light irradiation. Photopolymerization behavior of two commercial compomers was investigated by FT-IR spectral analysis and differential photocalorimetry(DPC).

The results obtained were as follow:

1. From FT-IR analysis, it was found that the compomer products were photocured mainly by radical polymerizations of multifunctional methacrylate monomers. Final conversion values of the polymerizations after exposure to visible light for 60 sec were 67% for Dyract and 59% for Compoglass.
2. Upon exposure the compomers exhibited autoacceleration and autodeceleration, which are usually observed in bulk polymerizations of multifunctional monomers.
3. Dyract showed higher rate of polymerization and conversion of double bond than Compoglass.

**Key Words** : compomer, degree of conversion, FT-IR, differential photocalorimetry(DPC)

---

J Korean Res Soc Dent Mater 25(1):37-42, 1998

---

### 서 론

주소: 서울특별시 서대문구 신촌동 134번지, 우편번호 120-752  
연세대학교 치과대학 치과재료학교실, 김경남

ISSN:1225-1631

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

치과재료에서 중합성 유기 단량체 또는 고분자 물질  
은 methyl methacrylate 액과 poly (methyl metha-  
crylate) 분말이 의치상 용도로 사용되고 있는 것을 비

못하여 인상재, 접착제, 수복재 등의 주요 성분으로 사용되고 있는데 이중 가장 보편적인 용도는 치아수복용 재료이다<sup>1,9)</sup>. 대표적인 수복재로서 복합수지(composite resin)와 함께 널리 사용되고 있는 글라스 아이오노머는 불소유리, 생체친화성, 치질과의 우수한 접착성 등의 특성으로 인하여, 1972년 최초로 개발된 이래 접착제, 수복재, 이장재 등 다양한 용도로 사용되고 있다<sup>15)</sup>. 그러나 재래형 글라스 아이오노머는 경화기전인 산-염기 반응 속도가 느려서 경화초기에 수분에 민감하고 초기 강도가 낮은 단점을 가지고 있다.

글라스 아이오노머의 이러한 단점을 보완하기 위하여 비닐계 단량체를 글라스 아이오노머에 혼합하여 중합반응을 이용하는 레진강화형 글라스 아이오노머가 등장하였다<sup>5,8,10)</sup>. 레진강화 글라스 아이오노머의 주요 성분으로는 (1) 폴리아크릴산 또는 광중합성 측쇄구조를 가지는 폴리아크릴산, (2) 광중합성 단량체(HEMA 등), (3) 이온 방출성 무기분말, (4) 물 등을 들 수 있다. 경화초기에는 메타크릴레이트의 광중합 또는 화학중합이 일어나고 이어서 산-염기 반응이 서서히 일어나 경화된다<sup>6,14)</sup>. 즉, 레진강화형 글라스 아이오노머는 복합수지와 유사한 개시반응을 하지만 이와 동시에 재래형 글라스 아이오노머의 산-염기 반응이 서서히 진행되어 경화되는 것으로 볼 수 있다. 그러나 광중합형 레진강화형 글라스 아이오노머의 경우, 광중합 후 37℃의 물에 장시간 침적시켜 측정된 압축·인장 강도 등 기계적 성질의 증가는 광중합에 의한 성질의 증가에 비해 매우 작게 나타나 레진강화형 글라스 아이오노머의 기계적 성질은 거의 광중합에 의해 얻어진다고 볼 수 있다<sup>6,7)</sup>.

최근 레진강화형 글라스 아이오노머와 유사한 개념의 수복재로서, 다목적 용도를 갖거나 불소방출형 레진이라고 알려져 있는 VariGlass (Dentsply, Inc.), Geristore (Den-Mat Corp.), Dyract (DeTrey Dentsply), Compoglass (Vivadent) 등의 제품이 개발·시판되고 있다. 제 2차 International Symposium on Glass Ionomers에서는 이들 충전재가 광조사 없이 일어나는 자가 경화 산-염기 반응을 하지 않으며 경화 후 글라스 아이오노머 시멘트의 특성을 나타내지 않는다는 이유로 레진강화형 글라스 아이오노머의 범주에 들지 않는다고 규정한 바 있다<sup>10)</sup>. 한편 Dyract의 경우 광중합 후 수분 존재하에서 표면 경도가 24시간 동안 계속 증가

하는 사실로부터 산-염기 반응의 가능성을 제시한 보고도 있다<sup>3)</sup>. 그러나 이들 제품의 경화기전은 글라스 아이오노머보다 복합수지와 유사하여, 경화된 수복물의 최종 기계적 물성은 거의 광중합에 의해서 얻어지기 때문에 불소유리 특성을 갖는 복합수지라고도 할 수 있으며 이들 제품에 대해 컴포머(compomer)라는 명칭이 일반적으로 사용되고 있다. 이처럼 컴포머에 있어서 광중합 거동은 중요한 의미를 가지므로 이에 대한 이해가 필요하다.

복합수지 또는 컴포머 제품에 주로 함유되는 유기 단량체는 2관능성 메타크릴레이트 화합물이다. 광개시제 화합물로서는 가시광선에 반응성을 가지는 캄포르퀴논(camphoroquinone)과 실제 라디칼 중합 개시 역할을 하는 3차 아민화합물이 사용된다. 캄포르퀴논이 가시광선에 반응하여 3차 아민 화합물로부터 수소 원자를 채취함으로써 라디칼 화학종을 생성하고, 이 3차 아민 라디칼 화학종이 2관능성 메타크릴레이트의 중합을 개시하여 치밀한 가교 중합체 구조를 형성하는 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>.

본 연구에서는 컴포머의 광중합에 있어서 전환율 속도 등의 특성을 DPC(Differential Photocalorimetry)법과 적외선 흡수 분광법을 사용하여 분석하였다. 적외선 흡수 분광법은 치과용 재료 분야에서는 주로 유기 레진, 첨가제 등의 성분 분석이나 광중합 전환율의 측정에 널리 사용되어 왔다. DPC는 시료에 자외선 또는 가시광선이 조사될 때 흡수 또는 방출되는 열량을 측정하는 분석 장치이다. 코팅, 필름, 접착제, 치과용 수복재 등의 감광성 물질에 대하여 광조사에 의한 반응 특성을 정성적 또는 정량적으로 분석할 수 있다<sup>12,13)</sup>.

재료 및 방법

1. 연구재료

본 연구에서는 A3 색조의 Dyract(Dentsply/ DeTrey, Germany)와 D3 색조의 Compoglass (Vivadent, Liechtenstein)를 사용하였다.

2. 적외선 흡수 분광법

수복재 시료에 대한 광조사는 Curing Light XL

$$\text{전환율(\%)} = \left( 1 - \frac{(\text{C=C흡수띠면적} / \text{C=O흡수띠면적})_{\text{노광후}}}{(\text{C=C흡수띠면적} / \text{C=O흡수띠면적})_{\text{노광전}}} \right) \times 100$$

3000(3M Co., U.S.A.)을 사용하였으며, 광조사시 light guide의 끝부분과 시료와의 거리를 2 mm 이내로 일정하게 유지하였다. 시료의 두께는 약 1 mm가 되도록 조절하였다. 광중합 전환율의 측정은 적외선 흡수 분광기(Genisis, Mattson, U.S.A.)를 사용하여, KBr pellet에 의한 투과법에 의해 수행하였으며, 메타크릴레이트 카보닐기에 기인하는 1722  $cm^{-1}$ 의 흡수띠 면적을 기준으로 하여 메타크릴레이트 탄소-탄소 이중결합의 흡수띠(1637  $cm^{-1}$ )의 면적감소를 측정하여 전환율 공식으로 계산하였다. 전환율 측정은 각 제품당 6번을 반복하여 그 평균값을 취하였다.

### 3. DPC 분석

200 W Xenon lamp를 장착한 DuPont Model 930 DPC를 사용하여 질소 분위기하, 등온(25  $^{\circ}C$ )에서 분석을 수행하였다. 광학 필터는 사용하지 않았다. 광조사기의 광조사구 끝부분에서 시료까지의 거리는 약 21 cm 이었으며 시료의 위치에서 측정된 광세기는 9.5 mW/cm<sup>2</sup> 이었다. 시료의 무게는 35-40 mg으로, 두께는 1 mm 이내로 조절하였다. 각 컴포머에 대하여 두 개의 시료를 만들어 동시에 측정을 수행하였는데 두 개의 발열 곡선이 거의 일치하여 하나의 선으로 나타났다. 따라서 추가 측정은 시행하지 않았다.

## 결 과

Dytract의 적외선 흡수 스펙트럼을 Fig. 1 (a)에 나타냈다. 메타크릴레이트기의 전형적인 흡수띠를 1722  $cm^{-1}$  (카보닐) 및 1637  $cm^{-1}$  (탄소-탄소 이중결합)에서 가지는 것을 알 수 있다. Compoglass도 같은 위치에서 흡수띠를 나타냈다. Dytract에 대하여 광조사 후의 스펙트럼을 Fig. 1 (b)에 나타냈다. 광조사에 의해 1637  $cm^{-1}$ 의 탄소-탄소 이중결합의 흡수가 감소하는 것을 볼 수 있었다.

광중합 전환율은 메타크릴레이트 카보닐기의 흡수띠 면적을 기준으로 하여 메타크릴레이트 탄소-탄소 이중결합의 흡수띠의 면적감소를 측정하여 계산하였다. Fig. 2에 광조사 시간에 따른 광중합 전환율을 나타냈다. 두 시료 공히 20초간의 광조사에 의해 60% 전후의 전환율을 나타냈으며, 광조사시간이 더 길어져도 전환율의 증가는 크게 나타나지 않았다. 광조사 60 초 후의 전환율은 Dytract와 Compoglass가 각각 67%와 59%로서 Dytract가 Compoglass에 비하여 중합 속도 및 전환율이 높은 것으로 나타났다.

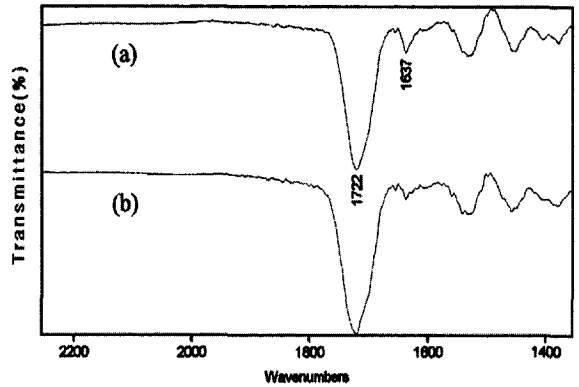


Fig. 1. IR spectral change of Dytract (a) before and (b) after visible light exposure.

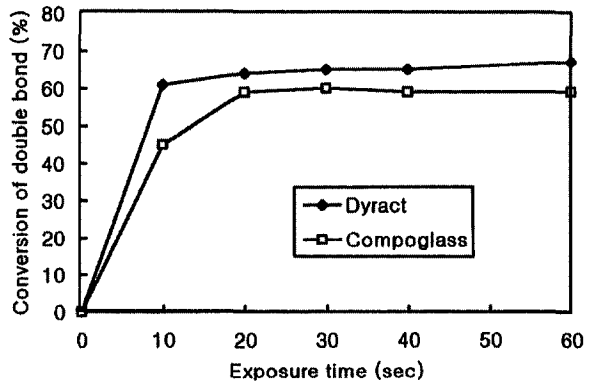


Fig. 2. Plot of conversions of Dytract and Compoglass vs. exposure time determined in the FT-IR spectral analysis.

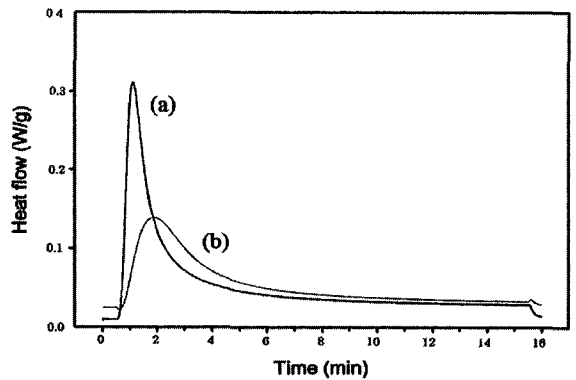


Fig. 3. DPC curves obtained for Dytract(a) and Compoglass(b).

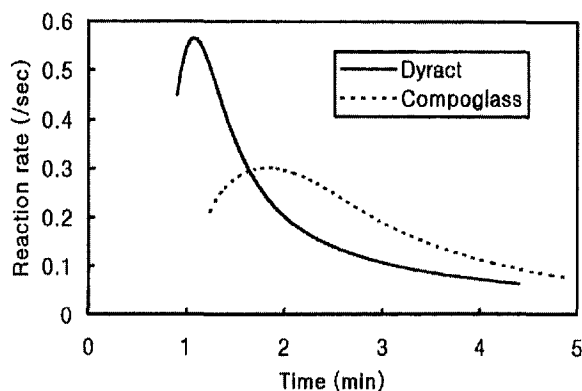


Fig. 4. Reaction rate as a function of time for Dyract and Compoglass measured in the DPC analysis.

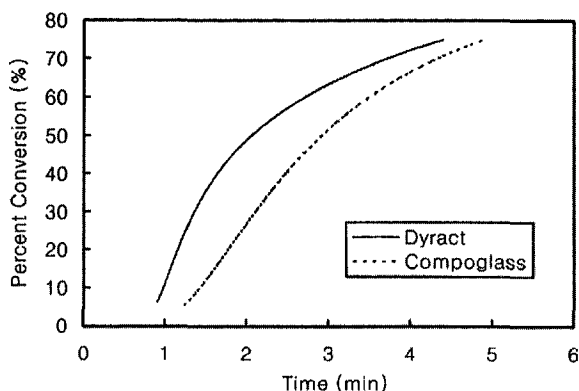


Fig. 5. Percent conversions as a function of time for Dyract and Compoglass measured in the DPC analysis.

Table 1. Kinetic results from the polymerization of the compomers.

	Enthalpy (J/g)	Induction time(sec)	Peak maximum (sec)
Dyract	31.83	45.5	64.0
Compoglass	22.48	58.9	110.0

DPC 분석의 결과로서 Fig. 3에 Dyract와 Compoglass의 광조사 시간에 따른 발열 곡선을 나타냈다. 발열 곡선 아래의 전체 면적이 시료의 총 중합 엔탈피를 나타낸다. Dyract는 급격한 발열량의 증가 및 감소를 나타내는 반면 Compoglass에서는 완만한 증가 및 감소의 경향을 보이고 있다. Fig. 4에 광조사 시간에 따른 중합 반응 속도의 그래프에서는 광조사 시간에 따라 중합 속도가 증가하여 최대점에 도달한 후 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 5에는 두 시료에 대하여 광조사 시간에 따른 중합 전환율의 그래프를 나타냈다. 발열 곡선 아래의 전체 면적에 대하여 광조사 시간에 대한 면적비로 나타내어지는 전환율의 그래프에서도 Dyract가 Compoglass에 비해 중합속도와 전환율이 높은 것으로 나타났다.

Table 1에서 Dyract의 단위 중량당 엔탈피가 31.8 J/g으로 나타나 Compoglass의 22.5 J/g에 비해 높게 나타났다. 또한 광조사 개시로부터 발열, 즉 광중합 개시 시간의 차이를 나타내는 유도기간이 Dyract의 경우 45.5 초, Compoglass가 58.9초로 Dyract의 중합개시가 더 빠른 것으로 나타났다. 발열 피크의 최대점이 Dyract

의 경우 64초, Compoglass의 경우 110초로 나타나 Dyract가 더 빠르게 발열의 최대치에 도달하였다.

### 고찰

본 연구의 분석 대상인 Dyract와 Compoglass는 UDMA와 중합성 카복실산 등이 주요 유기레진 성분으로 함유하고 있다. Dyract의 적외선 흡수 스펙트럼 (Fig. 1, a)에서 메타크릴레이트기의 전형적인 흡수띠가  $1722\text{ cm}^{-1}$  (카보닐) 및  $1637\text{ cm}^{-1}$  (탄소-탄소 이중결합)에 존재하는 것으로 미루어, 수복재내에 함유된 중합성 단량체는 메타크릴레이트 구조를 가지는 것을 알 수 있다.

Dyract에 대하여 치과용 광조사기를 사용하여 10초간 광조사 후의 스펙트럼을 Fig. 1 (b)에 나타냈다.  $1637\text{ cm}^{-1}$ 의 탄소-탄소 이중결합의 흡수가 감소하는 것으로부터, 가시광선 조사에 의한 중합이 진행되는 것을 확인하였다. Compoglass의 적외선 흡수 스펙트럼에서도 이와 유사한 경향을 볼 수 있었다. 광중합 전환율은, 중합반응 과정에서 화학적 변화가 없을 것으로 판단되는 메타크릴레이트 카보닐기의 흡수띠를 기준 흡수띠로 하여 메타크릴레이트 탄소-탄소 이중결합 흡수띠의 면적감소를 측정하여 계산하였다. Fig. 2에서 보여주듯이 Dyract가 Compoglass에 비해 중합 속도가 더 빠르고 전환율도 더 높은 것을 알 수 있다. 광조사 60초 후의 전환율이 Dyract는 67%, Compoglass는 59%로 나타나 일반적인 복합수지 제품의 전환율 범위 내에 있다고 할 수 있다<sup>2)</sup>. 20초 정도의 광조사로 전환율의 최대치에 거의 도달하였고 광조사 시간이 더 길

여저도 전환율의 증가는 크게 나타나지 않았다.

Fig. 3의 발열곡선에서 볼 수 있듯이 DPC에 의한 광중합에 있어서 비교적 긴 유도기간이 존재하고 전반적인 광중합 속도가 적외선 흡수 분광법에서 나타난 속도보다 크게 낮은 것은 DPC 측정시의 광세기가 치과용 광조사기에 비해 매우 낮기 때문인 것으로 판단된다. 치과용 광조사기의 경우 light guide의 끝부분과 시료와의 거리를 3-4 mm로 유지하는 근접 조사를 할 때의 광세기가 약 100 mW/cm<sup>2</sup>에 달하는 반면, 본 DPC 측정에서는 시료에 도달하는 빛의 세기가 9.5 mW/cm<sup>2</sup>로 측정되었다. 일반적으로 광세기가 약할수록 중합속도는 느려지게 된다<sup>4)</sup>.

광조사 시간에 따른 중합 속도의 곡선(Fig. 4)을 두 개의 영역으로 구별하여 광중합 거동을 해석할 수 있다<sup>4,11)</sup>. 첫 번째는 광조사 시간에 따라 중합 속도가 증가하는 영역으로서, 다관능성 단량체의 괴상중합(bulk polymerization)에서 흔히 나타나는 현상이다. 고도의 가교구조가 형성되는 라디칼 중합에 있어서는 중합 진행과 함께 성장 라디칼 화학종의 움직임이 크게 제한받게 되므로 정지반응 속도가 감소하여 라디칼 화학종의 농도가 증가하게 된다. 또한 성장 라디칼로 접근하는 단량체의 확산 속도는 아직 크게 영향받지 않기 때문에, 결과적으로 전중합 속도가 단량체의 농도 감소에 따라 감소되지 않고 이상 증가하게 되는데 이러한 현상을 자동가속(autoacceleration)이라 한다. 두 번째는 전중합 속도가 최대점을 지나서 감소하는 영역으로써, 가교 구조의 형성이 더욱 진행되어 단량체의 확산이 성장 반응의 율속단계가 되기 때문에 일어난다. 즉, 정지반응 속도도 감소하지만, 단량체의 확산까지도 크게 제한되면서 성장반응 속도의 감소가 더 우세하여 전중합 속도가 감소하게 된다. 이러한 현상을 자동감속(autodeceleration)이라 한다. 따라서 컴포머 두 제품은 다관능성 단량체의 괴상중합의 전형적인 거동을 보이고 있다고 할 수 있다.

DPC 분석에서도 Dyract와 Compoglass 두 제품간의 비교 결과가 적외선 흡수 분광법에서와 유사하게 나타났다. Fig. 3, 4 및 5에서 볼 수 있듯이 Dyract의 광중합이 더 신속하게 진행되며 최종 전환율도 더 높았다. 단위 중량당 엔탈피는 Dyract가 31.8 J/g으로 Compoglass의 22.5 J/g에 비해 높게 나타났다(Table 1). 이것은 Dyract가 Compoglass에 비해 단위 중량당 중합반응에 참여한 메타크릴레이트기의 수가 많다는 것을 의미한다. 또한 Dyract가 광조사 개시 후 중합 개시까지의 시간을 나타내는 유도기간이 더 짧으며 발열 피크에 도달하는 시간도 더 빠른 것으로 나타나 광중합이 더

신속하게 진행되는 것을 알 수 있다.

컴포머에 있어서 이러한 광중합 반응 거동이 경화에 의해 얻어지는 컴포머의 기계적 물성과 어떠한 상관관계를 가지는 지에 대해서는 앞으로 연구되어야 할 과제라고 할 수 있다.

## 결 론

컴포머는 주로 광중합에 의해 기계적 성질을 얻는다고 볼 수 있으며 따라서 광중합 거동을 이해할 필요가 있다. 본 연구에서는 적외선 흡수 분광법 및 DPC법을 사용하여 Dyract와 Compoglass, 두 컴포머 제품의 광중합 거동을 해석하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 적외선 흡수 분광법으로부터, 두 제품에 함유된 메타크릴레이트 단량체의 라디칼 중합반응이 광중합 반응의 주된 기전임이 확인되었고 60초간의 광조사 후 측정된 최종 전환율은 Dyract가 67%, Compoglass가 59% 이었으며 일반적인 복합수지 제품의 광중합 전환율 범위내에 있었다.
2. DPC 분석에서, 다관능성 단량체의 괴상중합에서 흔히 나타나는 전중합 속도의 자동가속 및 자동감속 현상이 관찰되었다.
3. 전반적으로 Dyract가 Compoglass에 비해 광중합 반응이 더 신속하게 진행되며 더 높은 전환율을 나타냈다.

## 참고문헌

1. 고영무, 김경남, 김광만, 김교한, 김형일, 박영준, 배태성, 임호남, 조혜원, 최기열 (1998). *치과재료학*, 군자출판사.
2. 박성호, 정찬문 (1996). 수중 복합레진 내의 bis-GMA와 TEGDMA의 구성비가 레진 인레이 법에 의한 부가적 열처리시 복합레진의 표면 및 내부의 중합율 변화에 미치는 영향. *대한치과보존학회지* 21:642.
3. 이연주, 김철위 (1996). 레진강화형 수복용 글라스 아이오노머 시멘트의 경도에 관한 연구. *대한치과기재학회지* 23:157.
4. Anseth KS, Wang CM, Bowman CN (1994). Reaction behaviour and kinetic constants for photopolymerizations of multi (methacrylate) monomers. *Polymer* 35:3243.
5. McLean JW (1992). Clinical applications of glass-ionomer cements. *Oper Dent Supplement* 5:184.
6. Mitra SB (1991a). Adhesion to dentin and physical properties of a light-cured glass-ionomer liner/ base. *J*

- Dent Res* 70:72.
7. Mitra SB (1991b). In vitro fluoride release from a light-cured glass-ionomer liner/base. *J Dent Res* 70:75.
  8. Mount GJ (1994). Glass-ionomer cements : past, present and future. *Oper Dent* 19:82.
  9. Nakabayashi N (1993). "Polymer Materials for Some Therapeutic Applications" in "Biomedical Applications of Polymeric Materials" Tsuruta, T., et al., eds., CRC press, Boca Raton p219.
  10. Sidhu SK, Watson TF (1995). Resin-modified glass ionomer materials. A status report for the American Journal of Dentistry. *Am J Dent* 8:59.
  11. Stevens MP (1990). Polymer chemistry, Oxford University Press.
  12. Tryson GR, Shultz AR (1979). A calorimetric study of acrylate photopolymerization. *J Polym Sci Polym Phys* 17:2059.
  13. Wang D, Carrera L, Abadie MJM (1993). Photopolymerization of glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate investigated by differential photocalorimetry and FT-IR. *Eur Polym J* 29:1379.
  14. Watson TF (1990). A confocal microscopic study of some factors affecting the adaptation of a light-cured glass ionomer to tooth tissue. *J Dent Res* 69:1531.
  15. Wilson AD, Kent BE (1972). A new translucent cement for dentistry. *Br Dent J* 132:133.
-