

중합방법에 따른 레진과 콤포머의 FTIR을 이용한 중합도 측정

연세대학교 치과대학 치과재료학교실¹, 효성 T&C 중앙연구소²

배지명¹ · 김광만¹ · 김경남¹ · 김호철²

Effects of Curing Mode on the Degree of Conversion of Composite Resins and Compomers using FTIR

Ji-Myung Bae¹, Kwang-Mahn Kim¹, Kyoung-Nam Kim¹, and Ho-Cheol Kim²

Department of Dental Materials, college of Dentistry Yonsei University¹, Seoul 120-752, Korea
Hyosung T&C Central Research Institute²

The degree of conversion(DC) of composite resins are closely correlated with the mechanical properties. Fourier Transform Infrared(FTIR) Analysis is currently used to determine the DC for many advantages. In this study, three composite resins; Aelitefil(AF; U.S.A.), VeridonFil-Photo(VF; Korea), Z-100(ZH; U.S. A.) and two compomers; Compoglass(CG; Lichtenstein), Dyract(DR; Germany) were used to make specimens with thickness of $0.1 \pm 0.02mm$. After one group of samples were light-cured for 20 second and those of the other group were Argon laser-cured with 0.23W continuous mode for 5 second, all the samples were kept dry at 37°C for 24h. From the spectra acquired on an FTIR spectrometer(Bruker IFS 88, Germany), the aliphatic C=C absorbance peak at $1640cm^{-1}$ and the N-H reference peak at $3380cm^{-1}$ were measured using a standard baseline technique. The ratios of absorbance of C=C/N-H before polymerization to that of C=C/N-H after polymerization were used to calculate the residual C=C bonds.

The results were as follows ;

1. The descending order of the degree of conversion was VF > AF > ZH, CG > DR in light cured group(p<0.05).
2. The descending order of the degree of conversion was VF > AF > CG > ZH, DR in laser cured group(p<0.05).
3. The degree of conversion of light-cured group was higher than laser-cured one only in ZH and not significantly different in other materials(p<0.05).

In conclusion, the argon laser showed efficient curing capacity compared with light curing unit except ZH and the degree of conversion of compomer was inclined to be lower than that of composite resin.

Key Words : argon laser, compomer, composite resin, degree of conversion, FTIR

J Korean Res Soc Dent Mater 25(1):119-123, 1998

서 론

중합도(degree of conversion)란 레진기질내의 메타 크릴레이트족의 이중결합이 반응한 정도를 의미한다(Ferracane et al., 1984). 중합도는 그 재료의 색 안정성 등과 같은 물리적 성질과 강도, 경도, 마모저항성 등과 같은 기계적 성질 및 생체친화성에 영향을 미치므로 임상적으로 매우 중요하다(Ruyter, 1988). 중합도에 영향을 미치는 요소로는 단량체(monomer)와 oligomer의 조성분과 분자구조(Ruyter, 1987), 경화촉진제와 억제제의 양과 종류(Eliades et al., 1987; Ferracane et al., 1986) 및 광원과 광조사 시간, 빛의 투과도 등(Ruyter et al., 1982)이 있다. 중합도를 구하는 방법은 중합체 용액을 적정하는 방법, 열량측정 및 온도분석 방법, chromatographic법 및 Fourier 변환 적외선 분광계(FTIR)를 이용하는 방법이 있는데, 이중 FTIR이 간편하고 빠르며 정확하기 때문에 많이 사용되고 있다(Chung et al., 1988).

아르곤 레이저는 camphoroquinone 활성 복합레진의 중합에 이용될 수 있으며, 광중합보다 간접인장강도, 접착강도, 중합깊이와 중합도를 증가시키고, 광중합에 요구되는 약 1/4시간으로도 같은 정도의 압축강도를 얻을 수 있어 보다 효과적인 중합 시스템으로 평가받고 있다(Blankenau et al., 1995).

심미수복재료로 현재 복합레진이 많이 사용되고 있는데, 최근 레진과 글라스 아이오노머의 장점을 혼합한 레진 강화형 글라스 아이오노머(resin modified glass ionomer) 또는 콤포머(compomer)의 사용이 증가하고 있다. 이에 복합레진과 콤포머의 성분과 중합방식의 차이에 따른 중합도의 차이가 예상되며, 이것은 물리적, 기계적 성질과 임상결과 등에 영향을 미치게 된다. 복합레진은 이관능성 탄소 이중결합을 가진 단

량체가 자유기(free radical)에 의한 부가중합(addition polymerization)에 의하여 중합이 일어나며, 콤포머는 기존의 글라스 아이오노머 분말과 polyacrylic acid의 카르복실기가 MMA와 HEMA로 변형된 액으로 구성되어 있어, 초기 중합반응은 MMA족의 자유기-부가중합에 의하고 이어서 느린 산염기 반응이 진행된다(Kakaboura et al., 1996). 일부 콤포머는 분말과 액이 따로 나뉘어 있지 않고 글라스 아이오노머의 분말 성분과 MMA 성분이 함께 들어있는 단일 조성형으로 이러한 형태의 콤포머의 산염기 반응기전은 아직 정확하게 밝혀져 있지 않다.

본 연구에서는 FTIR을 이용하여 복합레진과 콤포머의 중합도를 비교하고, 광중합과 레이저 중합의 효과를 비교 분석하여 그 결과를 보고한다.

연구재료 및 방법

가. 연구재료

본 연구에서는 A₂ 색상의 광중합형으로 3종의 복합레진과 2종의 콤포머를 사용하였다(Table 1).

나. 연구방법

약 0.01±0.002 g의 시료를 KBr window사이에 위치시키고 9 kg의 하중을 20초간 가한 후 Fourier Transform Infrared Spectrometer(BRUKER IFS 88, Bruker Analytische Messtechnik GMBH, Germany)를 이용하여 transmission mode로 400-4000 cm⁻¹ 영역을 20회 주사하여 중합전 스펙트럼을 얻었다. 시편의 중합은 2가지 방법을 이용하였는데, 가시광선 중합은 광조사기(Visilux 2, 3M, U.S.A.)로 시편의 한 면을 각

Table 1. Materials used in this study

Material	Code	Manufacturer	Lot No.	Composition
Aelitefil	AF	Bisco, U.S.A.	019036	UDMA, Bis-GMA, TEGDMA, Barium Glass
VeridonFil-Photo	VF	Hyosung T&C, Korea	60803F1	UDMA, Bis-GMA, TEGDMA, Barium Glass
Z-100	ZH	3M, U.S.A.	19961021	Bis-GMA, TEGDMA, Zirconia silica
Compoglass	CG	Vivadent, Liechtenstein	914420	UDMA, Bis-GMA, Ba-Al-F Silicateglass
Dyract	DR	Detrey/Dentsply, Germany	9703000934	UDMA, Sr-F Silicateglass

중합도는 (100% - 잔류 % C=C)으로 구하였다 (Chung et al., 1988). 각 20초씩, 레이저 중합은 488 nm 파장의 아르곤 레이저(hgm Dental 200™)로 0.23 W의 연속모드하에 5초씩 중합시켜 두께 0.1±0.02 mm의 얇은 필름을 제작하여 24시간 동안 37℃에서 보관한 후 중합전과 같은 방법으로 중합 후의 스펙트럼을 얻었다. 각 재료당 중합조건별로 5개의 시편을 제작하였다.

Baseline method에 의하여(Heigl et al., 1947) 미반응 C=C의 정량분석에 1640 cm⁻¹에서의 aliphatic C=C band의 흡수 peak를 구하고, 기준 peak로 1730 cm⁻¹에서의 carbonyl C=O band의 흡수 peak를 구하였다 (Kakaboura et al., 1996; Ruyter et al., 1987). ZH를 제외한 다른 재료의 주성분이 Bis-GMA가 아니고 UDMA였는데, 이때는 3380 cm⁻¹에서의 N-H 흡수 peak를 기준 peak로 사용하였다. 잔류 단량체의 양은 중합 전후의 1640 cm⁻¹에서의 흡수 peak와 1730 cm⁻¹에서의 흡수 peak 또는 3380 cm⁻¹의 흡수 peak의 비율로 구하였다(Peutzfeldt, 1995; Yoshida et al., 1998).

$$\% C=C = \frac{[\text{Abs}(C=C)/\text{Abs}(C=O) \text{ or } \text{Abs}(N-H)] \text{ polymer}}{[\text{Abs}(C=C)/\text{Abs}(C=O) \text{ or } \text{Abs}(N-H)] \text{ monomer}} \times 100$$

다. 통계분석

Kruskal-Wallis Test와 Tukey's range test로 각 중합 방법별로 재료간의 차이를 분석하였고, Wilcoxon Rank Sum Test로 각 재료별로 중합방법에 따른 차이를 분석하였으며 95%의 신뢰도로 검정하였다.

연구성적

가시광선 중합기와 아르곤 레이저를 이용한 복합레진과 콤포머의 중합도는 Table 2와 같았다.

Wilcoxon rank sum test 결과 각 재료별로 중합방법

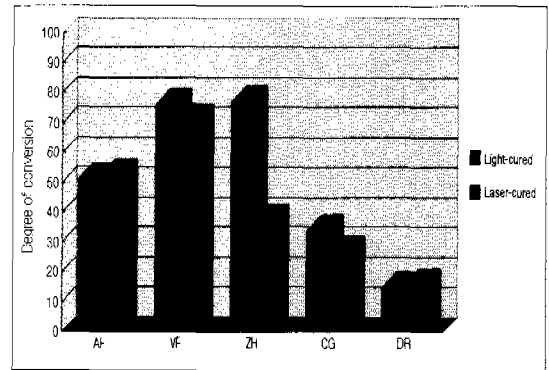


Fig. 1. Bar graph of the degree of conversion for composite resins and compomers.

에 따른 중합도의 차이는, ZH를 제외하고 모든 재료에서 20초 광중합과 5초 레이저 중합사이에서 유의한 중합도의 차이는 없었다(p<0.05). Kruskal-Wallis Test와 Tukey's range test로 각 중합방법에 따른 재료간 중합도 차이를 검정한 결과, 광중합에서는 중합도가 ZH, VF > AF > CG > DR 순으로 컸으며, 레이저중합에서는 VF > AF > ZH, CG > DR 순으로 컸다 (p<0.05).

총괄 및 고찰

중합도는 수복물의 강도, 경도, 마모저항성과 색안정성(Eliades et al., 1987) 등 임상적으로 중요한 성질에 영향을 미치며, 중합시 반응열, 전이온도 그리고 중합수축에 비례한다. 중합도에 영향을 주는 요소로는 여러 가지가 있는데 서로 복합적으로 작용한다. 단량체와 oligomer의 종류도 그 한 인자인데(Ruyter, 1988), 일반적으로 Bis-GMA:TEGDMA-based보다 UDMA:HEMA-based의 미반응 C=C의 양이 더 많이 감소하는 것으로 알려져 있으나(Peutzfeldt, 1994) 본 연구에서 사용된 재료들은 대부분 두 성분이 함께 존재하여

Table 2. The medians and the interquartile ranges of degree of conversion for composite resins and compomers

	A F	V F	Z H	C G	D R
Light-cured	51.4±4.2 ^{bA}	76.0±1.4 ^{aA}	77.0±0.2 ^{aA}	34.0±7.4 ^{cA}	15.1±2.8 ^{dA}
Laser-cured	52.9±5.9 ^{bA}	71.1±1.8 ^{aA}	37.4±4.0 ^{cB}	27.1±7.8 ^{cA}	16.2±1.2 ^{dA}

a, b, c, d: Significantly different between products(rows)(p<0.05).

A, B: Significantly different between polymerization conditions(columns)(p<0.05).

monomer에 의한 정확한 효과를 분석하기 어려웠다. 또 재료내의 여러 성분에 의해서도 영향을 받는데, 반응개시제의 농도에 비례하고 반응억제제의 농도에 반비례하며(Ferracane et al., 1986) diacetyl이나 propanal 그리고 diketone이나 monoaldehyde 첨가시 중합도는 증가하나 충전재의 양과 형태는 영향을 주지 않는다(Chung et al., 1988; Peutzfeldt et al., 1996; Peutzfeldt, 1994). 그밖에 광원과 광조사 시간 등도 중합도에 영향을 주는데, 최근 아르곤 레이저가 가시광선 광조사의 1/4시간으로도 같은 정도의 압축강도를 얻을 수 있다는 것이 밝혀지면서 효율적인 중합시스템으로 이용되고 있다(Blankenau et al., 1995). 본 연구에서는 ZH를 제외하고 5초 아르곤 레이저 조사군과 20초 광조사군의 유의차가 없어 같은 결과를 보였다. ZH의 경우 광조사시 가장 높은 중합도를 보였으나 아르곤레이저 조사시 유의하게 낮은 중합도를 나타내 다른 재료보다 광원에 민감함을 보였다. 이것은 시편의 중합에 사용된 Visilux 2 광조사기의 파장이 420-500 nm 사이로 중심 파장은 470-480 nm이고, 아르곤레이저의 파장은 488 nm 단일 파장인데, ZH의 광개시제가 다른 제품들에 비해 488 nm에서 먼 470-480 nm 사이의 파장에 민감하게 반응한 것으로 추측할 수 있다.

FTIR로 잔존 이중결합을 측정하는 방법은 KBr-pellet technique와 thin film method가 있는데, KBr-pellet technique이란 디스크 모양의 레진 시편을 mortar과 pestle을 이용하여 열이 최소로 발생하도록 3-4분간 분쇄하여 약 1.5-2.0 mg의 레진 분말을 만들고 이것을 70 mg의 IR-grade potassium bromide와 혼합하고 압축하여 투명한 pellet 형태로 만들어 측정하는 것인데, 두 방법사이에 유의한 차가 없다고 보고되므로(Ferracane et al., 1984) 본 연구에서는 thin film method를 사용하였다.

한 개 이상의 단량체를 가지고 있는 제품은 어느 단량체의 흡수 peak를 중합도의 계산에 사용하였는지에 따라 오차가 있을 수 있으나 이 오차의 범위는 $\pm 2.5 \sim 3\%$ 인 것으로 알려져 있다(Ruyter et al., 1976).

각 중합방법에 따른 재료간 중합도는 광조사와 아르곤 레이저조사 모두에서 복합레진보다 콤포머의 중합도가 유의하게 낮았다. 본 연구에서 사용된 콤포머는 polyacrylic acid를 포함하는 액과 분말로 구성된 콤포머와 달리 단일 조성형으로 반응시 수분이 필요한데 제품내에 수분이 없으므로 산염기 반응의 진행 기전에 대한 명확한 이해가 부족한 실정이다. 재료가 치면에 닿아 상아세관액과 접촉하기 전에는 산염기 반응은 시작되지 않을 것으로 보이며, 기존의 글라스

아이오노머나 콤포머보다도 수분이 부족하므로 산염기 반응은 더욱 느리게 진행될 것이다. 콤포머의 경우 자유기 중합에 의한 중합과 산염기 반응에 의한 중합을 각각 계산하여 총 중합도로 구해야 하지만, 산염기 반응에 의한 중합이 DR과 CG의 경우 재료자체 내에 수분이 없으므로 상당히 제한을 받고, 일어난다 하더라도 극소량의 중합이 느리게 일어나리라 예상되며, FTIR을 이용하여 산염기 반응에 의한 중합도를 정량 분석하는 표준방법이 아직 없고, 또 이것은 MMA의 중합에 의한 중합도와 비례하기 때문에 고려하지 않았다. 때문에 콤포머의 경우 산염기 반응이 고려되지 않은 것이 복합레진보다 낮은 중합도에 영향을 미쳤으리라 예상할 수 있으며, 이 외에도 단량체의 종류나 글라스의 종류 등과 같은 성분의 차이의 영향도 고려할 수 있다.

결론적으로 레이저조사는 ZH를 제외한 모든 재료에서 광중합의 1/4시간으로도 효과적인 중합을 보였으며, 콤포머의 중합도는 중합방법에 관계없이 복합레진보다 낮았는데, 이의 근본적인 원인을 분석하기 위해서는 단일조성형 콤포머의 중합기전에 대한 정확한 이해와 산염기 반응에 의한 중합도의 표준정량분석방법을 더 연구해야할 것으로 사료된다.

V. 결 론

심미적 수복재료인 복합레진의 중합도와 수복물의 기계적 성질은 깊은 상관관계가 있다. 중합도를 측정하는 방법에는 여러 가지가 있지만 신속하고 간단하며 정확한 FTIR을 많이 이용하고 있다. 본 연구에서는 Aelitefil(AF; U.S.A.), VeridonFil-Photo(VF; Korea), Z-100(ZH; U.S.A.) 등 3종의 복합레진과 Compoglass(CG; Liechtenstein), Dyract(DR; Germany) 등 2종의 콤포머를 이용하여 두께 0.1 ± 0.02 mm가 되도록 시편을 제작하였으며, 한 군은 20초 동안 광중합(Visilux 2, 3M, U.S.A.)하고, 다른 군은 5초 동안 0.23 W continuous mode의 아르곤 레이저(hgm Dental 200TM)로 중합하여 37°C에서 24시간동안 건조 상태로 보관한 후 FTIR spectrometer (BRUKER IFS 88, Germany)로 측정된 중합 전후의 aliphatic C=C(1640cm^{-1})와 N-H(3380cm^{-1})의 흡수 최고치를 baseline method에 따라 구하였다. 중합 후 C=C/N-H 흡수도와 중합 전 C=C/N-H 흡수도의 비를 잔존 이중결합의 양으로 결정하였으며 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 광 조사군의 중합도는 VF > AF > ZH, CG > DR

순으로 컸다($p < 0.05$).

2. 레이저 조사군의 중합도는 VF > AF > CG > ZH, DR 순으로 컸다($p < 0.05$).
3. 각 재료별로 광 조사와 레이저 조사의 비교는 ZH를 제외하고 유의차가 없었다($p < 0.05$).

이상의 결과로 ZH를 제외한 모든 재료에서 아르곤 레이저를 이용한 중합이 효과적이었고 콤포머의 중합도가 복합레진보다 낮은 경향을 보였다.

참고문헌

- Blankenau R, Kelsey WP, Kutsch VK (1995). Clinical applications in dentistry, *Lasers in dentistry*. p217-230.
- Chung K, Greener EH (1988). Degree of conversion of seven visible light-cured posterior composites. *J Oral Rehabil* 15:555-560.
- Eliades GC, Vougiouklakis GJ, Caputo AA (1987). Degree of double bond conversion in light-cured composites. *Dent Mater* 3:19-25.
- Ferracane JL, Greener EH (1984). Fourier transform infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resins - Methods comparison. *J Dent Res* 63(8):1093-1095.
- Ferracane JL, Greener EH (1986). The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J Biomed Mat Res* 20:121-131.
- Heigl JJ, Bell MF, White JU (1947). Application of infrared spectroscopy to the analysis of liquid hydrocarbons. *Analytical Chemistry* 19(5):293-298.
- Kakaboura A, Eliades G, Palaghias G (1996). An FTIR study on the setting mechanism of resin-modified glass ionomer restoratives. *Dent Mater* 12:173-178.
- Peutzfeldt A (1994). Quantity of remaining double bonds of propanal-containing resins. *J Dent Res* 73(10):1657-1662.
- Peutzfeldt A (1995). Dual-cure resin cements: in vitro wear and effect of quantity of remaining double bonds, filler volume, and light curing. *Acta Odontol Scand* 53:29-34.
- Peutzfeldt A, Asmussen E (1996). In vitro wear, hardness, and conversion of diacetyl-containing and propanal-containing resin materials. *Dent Mater* 12:103-108.
- Ruyter IE (1988). Composites-Characterization of composite filling materials: reactor response. *Adv Dent Res* 2(1): 122-129.
- Ruyter IE, Györösi PP (1976). An infrared spectroscopic study of sealants. *Scand J Dent Res* 84:396-400.
- Ruyter IE, Øysæd H (1982). Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta Odontol Scand* 40:179-192.
- Ruyter IE, Øysæd H (1987). Composites for use in posterior teeth: composition and conversion. *J Biomed Mat Res* 21:11-23.
- Yosida K, Greener EH (1993). Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured resin. *Dent Mater* 9:246-251.