

광중합 복합레진의 중합초기 동적 점탄성의 변화

김민호 · 이인복*

서울대학교 치의학대학원 치과보존학교실

ABSTRACT

THE CHANGE OF THE INITIAL DYNAMIC VISCO-ELASTIC MODULUS OF COMPOSITE RESINS DURING LIGHT POLYMERIZATION

Min-Ho Kim, In-Bog Lee*

Department of Conservative Dentistry, School of Dentistry, Seoul National University

The aim of this study was to measure the initial dynamic modulus changes of light cured composites using a custom made rheometer. The custom made rheometer consisted of 3 parts: (1) a measurement unit of parallel plates made of glass rods, (2) an oscillating shear strain generator with a DC motor and a crank mechanism, (3) a stress measurement device using an electromagnetic torque sensor. This instrument could measure a maximum torque of 2Ncm, and the switch of the light-curing unit was synchronized with the rheometer.

Six commercial composite resins [Z-100 (Z1), Z-250 (Z2), Z-350 (Z3), DenFil (DF), Tetric Ceram (TC), and Clearfil AP-X (CF)] were investigated. A dynamic oscillating shear test was undertaken with the rheometer. A certain volume (14.2 mm³) of composite was loaded between the parallel plates, which were made of glass rods (3 mm in diameter). An oscillating shear strain with a frequency of 6 Hz and amplitude of 0.00579 rad was applied to the specimen and the resultant stress was measured. Data acquisition started simultaneously with light curing, and the changes in visco-elasticity of composites were recorded for 10 seconds. The measurements were repeated 5 times for each composite at 25±0.5°C. Complex shear modulus G^* , storage shear modulus G' , loss shear modulus G'' were calculated from the measured strain-stress curves. Time to reach the complex modulus G^* of 10 MPa was determined. The G^* and time to reach the G^* of 10 MPa of composites were analyzed with One-way ANOVA and Tukey's test ($\alpha = 0.05$).

The results were as follows.

1. The custom made rheometer in this study reliably measured the initial visco-elastic modulus changes of composites during 10 seconds of light curing.
2. In all composites, the development of complex shear modulus G^* had a latent period for 1~2 seconds immediately after the start of light curing, and then increased rapidly during 10 seconds.
3. In all composites, the storage shear modulus G' increased steeper than the loss shear modulus G'' during 10 seconds of light curing.
4. The complex shear modulus of Z1 was the highest, followed by CF, Z2, Z3, TC and DF the lowest.
5. Z1 was the fastest and DF was the slowest in the time to reach the complex shear modulus of 10 MPa.

[J Kor Acad Cons Dent 34(5):450-459, 2009]

Key Words: Light cured composites, Visco-elastic modulus, Rheometer, Dynamic oscillating shear test, Complex shear modulus

- Received 2009.5.6., revised 2009.6.18., accepted 2009.7.9.-

*Corresponding Author: In-Bog Lee

Department of Conservative Dentistry
School of Dentistry, Seoul National University
275-1 Yeongeon-Dong, Jongno-Gu, 110-768, Korea
Tel : 82-2-2072-3953 Fax : 82-2-2072-3859
E-mail : inboglee@snu.ac.kr

I. 서 론

광중합 복합레진은 현재 그 심미적인 특성과 물성의 향상에 따라 아말감 및 금 인레이의 대체 재료로서 점점 더 사용 범위가 넓어지고 있다. 그러나 광중합 복합레진의 중합수축은 재료가 도입되었을 때부터 문제가 되어 왔으며, 그로 인해 미세파절, 수복물과 치아 접착계면의 분리, 술 후 과민증, 수복물의 탈락 및 이차우식의 위험 등이 초래될 수 있다¹⁾.

복합레진의 중합수축은 수축응력을 초래하며, 그 크기는 여러 가지 요인들에 의해 영향을 받는다. 레진 기질의 종류^{2,3)}, 무기질 필러의 함량⁴⁾, 반응 개시제 혹은 억제제의 농도⁵⁾, 재료의 점탄성⁶⁾, 와동의 기하학적 형태⁷⁾, 및 광조사 방법⁸⁾ 등이 복합레진의 중합수축응력에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.

중합반응이 진행됨에 따라 복합레진의 중합수축과 탄성계수는 증가하며, 중합수축응력은 중합수축량과 탄성계수의 복합적인 작용으로 나타난다. 광중합이 시작되면, 반응개시제를 통해 형성된 자유라디칼에 의해 레진단량체의 이중결합이 열려 다른 단량체와 함께 단일결합을 이루며, 짧은 시간 내에 사슬을 성장시켜 선형 다량체를 만들게 된다. 이 때 두 개 이상의 선형 사슬이 교차결합을 통해 서로 얽혀 있는 형태의 중합체를 형성하게 되고, 이에 따라 복합레진의 탄성계수가 증가하게 된다⁹⁾. 탄성계수는 응력과 변형의 비율로 정의되며, 인장 또는 전단 시험으로 얻은 응력-변형 그래프의 기울기로 구할 수 있다. 복합레진의 탄성계수는 광중합에 의한 중합수축량과 함께 수축응력 발현에 있어서 중요한 역할을 한다. 광중합 초기에는 중합수축이 일어나더라도 복합레진 내의 분자이동에 의한 흐름성을 통해 어느정도 수축응력의 해소가 가능하다. 그러나 중합이 진행됨에 따라 중합수축과 함께 복합레진의 탄성계수는 급격히 증가하며 초기의 점성흐름을 보이던 상태에서 점차 흐름성을 상실하

고 고체의 성질을 띠게 되는 gel point에 이르게 된다^{7,9,10)}. 일단 젤화점에 이르게 되면, 고분자 내의 흐름은 더 이상 일어나지 않아 응력의 해소가 불가능해 진다. 따라서 복합레진의 중합과정 중 초기에 일어나는 탄성계수의 증가속도와 그 절대값의 크기는 중합수축응력의 역학을 이해하는데 매우 중요하다.

중합수축의 측정에 대한 연구는 많은 연구자들에 의해 행해져 온 반면, 중합과정 중 탄성계수를 측정하는 연구는 매우 드물다. 그 이유는 광중합 개시 후 일어나는 탄성계수의 변화속도가 매우 빠르고 그 변화의 폭이 매우 커 기존의 측정장치로는 광중합 초기 복합레진의 탄성계수를 측정하기가 어렵기 때문이다. 몇몇 연구자들이^{1,10-14)} UTM (Universal Testing Machine), DMA (Dynamic Mechanical Analysis), 초음파 (Ultrasonic evaluation), 굴곡진동 (Flexural vibration) 등을 이용하여 광중합 후 복합레진의 탄성계수를 측정하였으나, 이들은 모두 4.6~30 분 사이의 측정값으로 광중합 초기에 급격히 증가하는 탄성계수 값의 변화를 보여주지는 못하였다.

본 연구의 목적은 새로 개발한 점탄성 측정기를 사용하여 수종의 광중합 복합레진의 초기 동적 점탄성 변화를 측정, 비교하고자 하는 것이다.

II. 실험 재료 및 방법

1. 실험 재료

본 실험에서는 시판 중인 6종의 광중합 복합레진을 사용하였다. 상품명과 구성성분 및 제조회사는 Table 1과 같다. 복합레진의 광중합에 사용한 광조사기는 VIP Junior (Bisco Inc., Schaumburg, IL, USA)였으며, 광강도는 600 mW/cm²였다.

Table 1. Composite resins used in this study.

Material	LOT No.	Resin Matrix	Filler contents (wt%)	Manufacturer
Filtek Z-100	6CK	Bis-GMA, TEGDMA	85	3M ESPE, St. Paul, MN, USA
Filtek Z-250	6XC	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA	82	3M ESPE, St. Paul, MN, USA
Filtek Z-350	6EP	Bis-GMA, Bis-EMA, UDMA	82	3M ESPE, St. Paul, MN, USA
DenFil	DF7905622	Bis-GMA, TEGDMA	80	Vericom, Anyang, Korea
Tetric Ceram	K14249	Bis-GMA, TEGDMA	79	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein
Clearfil AP-X	00951A	Bis-GMA, TEGDMA, UDMA	89	Kuraray Co., Tokyo, Japan

2. 실험 방법

1) 점탄성 측정기의 개발과 동작원리

본 연구에 사용된 점탄성 측정기는 세 부분으로 구성되었다. 첫째, 시료가 놓여지는 parallel plates; 둘째, DC 모터와 크랭크 (crank) 기구로 이루어진 회전진동전단변형을 발생시키는 부분; 셋째, 전자기적 토크센서 (electromagnetic torque sensor)를 이용한 응력 측정 부분으로 구성되었다 (Figure 1).

점탄성 측정기의 DC 모터에 의해 사인곡선 형태의 회전진단변형이 발생되면 크랭크에 의해 직경 3 mm 유리막대로 제작된 parallel plate에 변형이 가해진다. 이 변형 값은 입력막대에 부착된 LVDT (Linear Variable Differential Transformer)에 의해 측정되었다. 직경 3 mm 유리막대로 구성된 parallel plates 사이의 2 mm 틈에 위치한 복합레진이 광중합 되면서, 증가하는 탄성계수에 의해 전단응력 (shear stress)이 아래쪽 유리막대로 전해지게 된다. 이 전단응력은 아래쪽 유리막대와 연결된 토크센서를 회전시켜 원래 위치에서 벗어나게 하고, 그 위치는 광 다이오드에 의해 감지된다. 이 신호는 서보 증폭기에 입력되고, 서보 증폭기는 토크센서의 코일에 전류를 흘려 원래 위치를 벗어난 토크센서를 재위치 시키는 되먹임 기전 (feedback mechanism)이 일어난다 (Figure 2). 이 때 코일에 흐르는 전류는 토크에 정비례하고, 전류를 전압으로 바꾸어 컴퓨터에 입력하면 진단변형-토크 곡선을 얻을 수 있다.

본 점탄성 측정기는 최대 2 Ncm의 토크를 측정할 수 있으며, 광중합기의 스위치는 컴퓨터와 연동하여 데이터 획득을 시작할 때 동시에 켜지도록 하였다.

2) 광조사시 복합레진의 탄성계수 변화의 측정

직경 3 mm인 유리막대를 diamond disk를 사용하여 90°로 절단하였다. 이렇게 제작한 parallel plates의 단면을 50 μm 크기의 산화알루미늄 (Al_2O_3) 분말을 이용해 sand-blasting (Basic Mobil, Renfert, Hilzingen, Germany) 후 silane (Porcelain Primer, Bisco Inc., Schaunmburg, IL, USA) 처리하였다. Parallel plates 사이의 2 mm 공간에 14.2 mm³의 복합레진을 적용시킨 후, 6 Hz의 진동수와 0.00579 rad의 진폭으로 진동형 진단변형을 가하였다. 광중합기를 위치시키고 스위치를 켜면 광중합이 시작되면서 동시에 측정이 시작된다. 변위 및 토크센서로부터의 출력전압은 데이터 획득 장치 (USB-6009, National instrument, Mopac Expwy, Austin, TX, USA)와 같은 회사의 소프트웨어 Labview 7.1로 작성된 데이터 획득 프로그램을 사용하여 컴퓨터에 저장되었다. 1000 데이터/초의 비율로 10초 동안의 점탄성 변화를 측정하였다. 각 복합레진에 대해 5회 반복하여 측정하였고 측정온도는 25 \pm 0.5℃ 였다. 측정된 변형-응력 곡선으로부터 복소전단탄성계수 G^* , 저장전단탄성계수 G' , 손실전단탄성계수 G'' 를 구하였고 G^* 가 10 MPa에 이르는 시간을 측정하였다.

3) 이론적 배경

동적 회전진동전단실험 (Dynamic oscillatory shear test)

물체의 점탄성 변화를 측정하기 위해서는, 물체에 사인곡선 형태의 변형을 가하고 그 결과 나타나는 응력을 측정한다. 이상적인 탄성체는 응력과 변형의 위상이 동일하고, 이

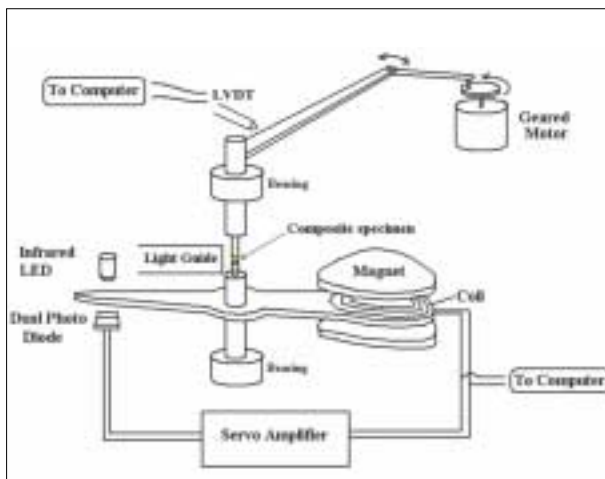


Figure 1. Configuration of the custom made rheometer.

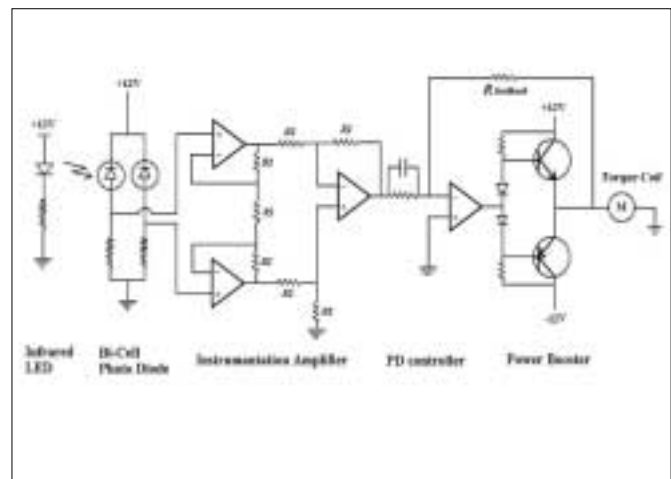


Figure 2. Circuit diagram of the instrument.

상적인 점성체는 응력과 변형 사이에 90° 의 위상차가 발생한다. 복합레진과 같은 점탄성 물체는 $0-90^\circ$ 사이의 위상차를 보이며 이는 재료의 중요한 물성값이다.

재료에 진동수 ω 의 전단 변형을 가했을 때 응력과 변형은 다음과 같이 표현된다¹⁵⁾.

$$\begin{aligned}\text{전단 변형} \quad \gamma(t) &= \gamma_0 \sin \omega t \\ \text{응력} \quad \tau(t) &= \tau_0 \sin(\omega t + \delta)\end{aligned}$$

여기에서 δ 는 응력과 변형 사이의 위상각 (phase angle) 또는 위상지연 (phase lag)이다. 이 식으로부터 두가지 계수를 정의할 수 있다.

$$\begin{aligned}G' &= \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta = G_0 \cos \delta \\ G'' &= \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta = G_0 \sin \delta\end{aligned}$$

G' 은 변형과 응력 사이에 위상차가 없어 에너지 손실이 없는 탄성계수로서 전단저장탄성계수 (shear storage modulus)라고 하고, G'' 은 위상차가 $\pi/2$ 로 에너지 손실이 있는 전단손실탄성계수 (shear loss modulus)라고 한다. 저장탄성계수는 재료의 탄성 성분을 나타내며, 손실탄성계수는 재료의 점성 성분을 나타낸다 (Figure 3).

다른 표현으로 복소수를 사용하여 다음과 같이 표현할 수 있다^{16,17)}.

$$\begin{aligned}\gamma(t) &= \gamma_0 e^{i(\omega t)} \\ \tau(t) &= \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \\ G^* &= \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) \\ &= G' + iG''\end{aligned}$$

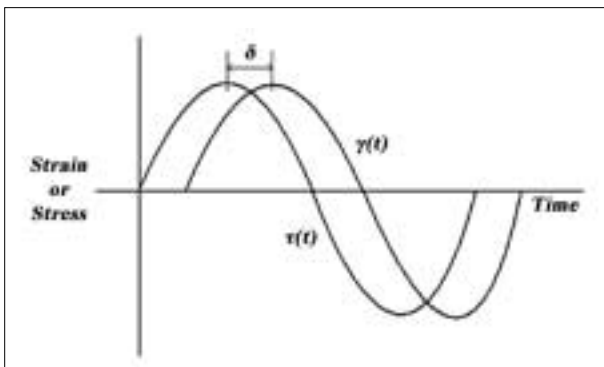


Figure 3. The relationship among shear strain $\gamma(t)$, stress $\tau(t)$, and phase angle δ in a dynamic oscillatory test.

여기서 G' 과 G'' 은 각각 실수전단탄성계수 (real shear modulus)와 허수전단탄성계수 (imaginary shear modulus)라고 한다 (Figure 4). G^* 는 복소전단탄성계수 (complex shear modulus)라고 하며, 그 크기는 다음과 같다.

$$\frac{\tau_0}{\gamma_0} = |G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$$

원판-원판 점도계 (Parallel plate rheometer)

복합레진과 같은 페이스트 (paste) 형태의 재료에 전단변형을 가하고, 나타나는 응력을 측정하기 위해 Figure 5과 같은 회전진동형 원판을 가진 점도계를 사용한다. 두 원판 사이에 복합레진을 넣고 아래쪽 원판을 회전시켜 재료에 전단변형을 가하고 위쪽 원판에서는 전단응력을 측정한다. 아래쪽 원판에 각속도 ω 의 회전진동전단변형을 주었을 때, 위쪽 원판에 작용하는 토크 T 는 반지름 r 의 각 지점에서의 토크 값의 합으로 나타난다.

$$\begin{aligned}T &= \int_0^R r \times \text{Force} \\ &= \int_0^R r \times (\text{Stress} \times \text{Area}) \\ &= \int_0^R r \times (G \cdot \gamma)(2\pi r dr) \\ &= \int_0^R r \times \left(G \cdot \frac{r\omega}{h}\right)(2\pi r dr) \\ &= 2\pi G \frac{\omega}{h} \int_0^R r^3 dr = \frac{\omega}{2h} \pi G R^4\end{aligned}$$

T : torque ($\text{N} \cdot \text{m}$), R : 평판의 지름 (m),

G : 복합레진의 전단탄성계수 (Pa),

ω : 회전 각속도 (radian),

h : 평판 사이의 거리 (m)

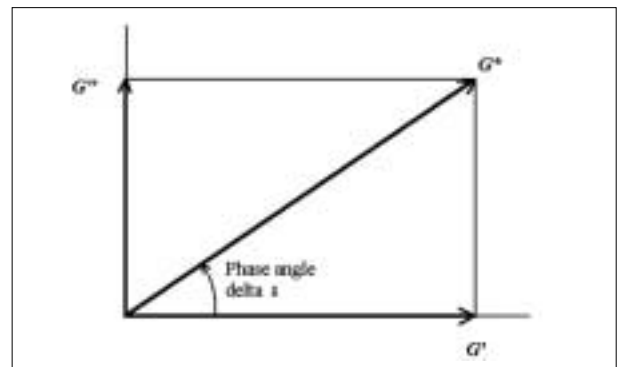


Figure 4. The relationship among storage (real) modulus G' , loss (imaginary) modulus G'' , and phase angle δ in a complex plane.

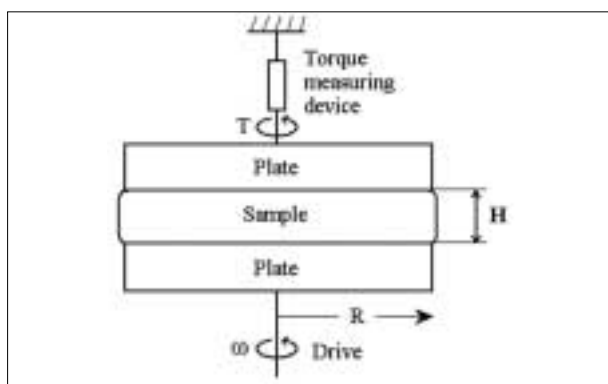


Figure 5. Parallel plate geometry.

따라서 전단탄성계수 (shear modulus)는 다음과 같다.

$$\therefore G = \frac{2Th}{\pi\omega R^4}$$

3. 통계 분석

각 재료의 복소전단탄성계수 G^* 와 10 MPa에 이르는 시간에 대해 일원분산분석 (One-way ANOVA)과 사후검정 (Tukey 검정)을 시행하였다 ($\alpha = 0.05$).

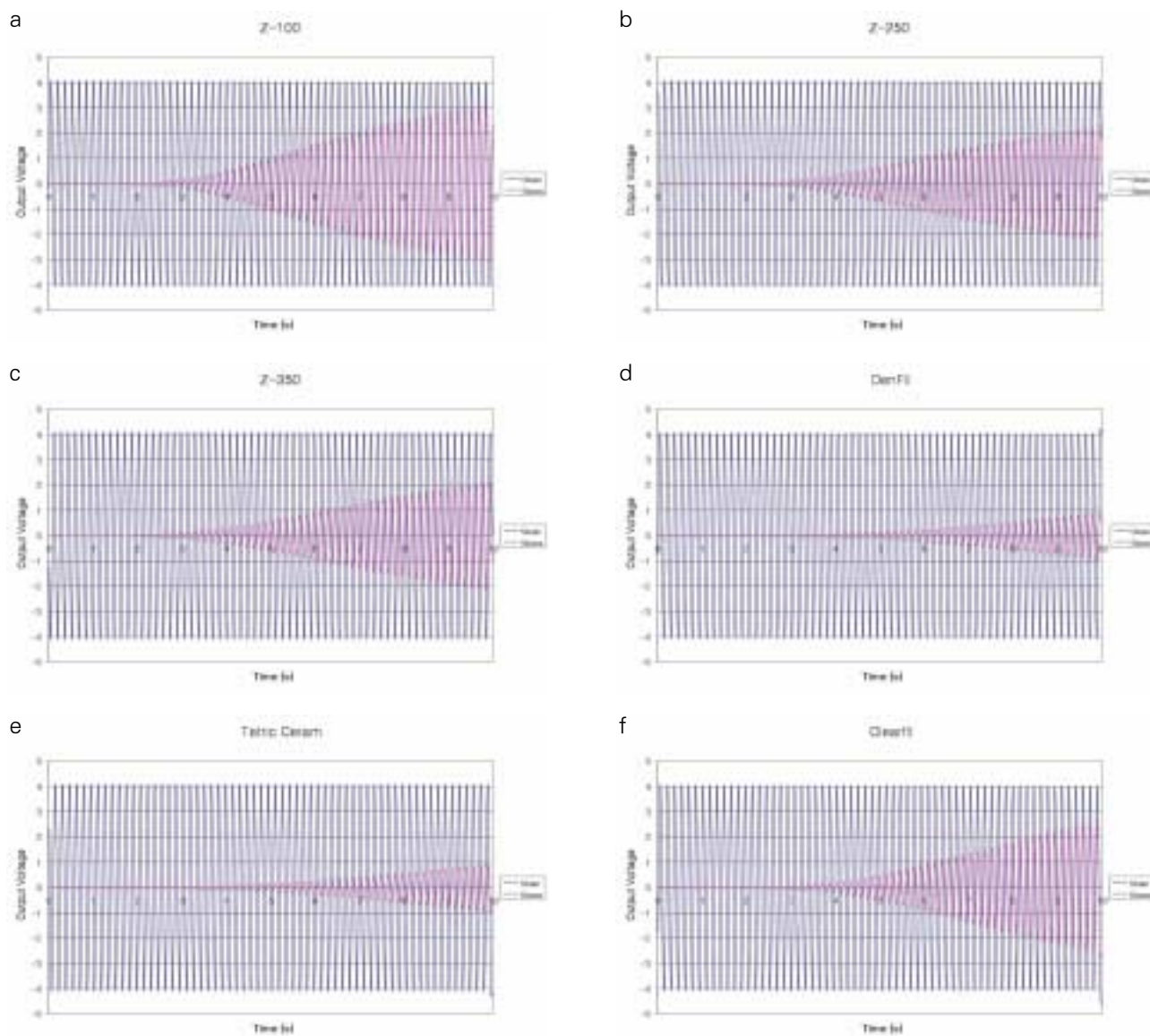


Figure 6. Representative strain-stress curves of composites during light curing as a function of time.

a. Z-100. b. Z-250. c. Z-350. d. DenFil. e. Tetric Ceram. f. Clearfil.

III. 결 과

광중합이 진행됨에 따른 각 복합레진의 초기 10초간 변위 및 토크센서로부터의 출력전압은 Figure 6. a~f에 나타내었다. 모든 복합레진은 광조사 개시 후 1~2초의 불응기(latent phase)를 지난 다음 급격한 전단탄성계수의 증가를 보였으며 (Figure 7), 손실전단탄성계수보다 저장전단탄성계수의 높은 증가를 보였다 (Figure 8, 9). 광중합 시

작 10초 후 복소전단탄성계수는 150.3~563.7 MPa로, Z-100, Clearfil, Z-250, Z-350, Tetric Ceram, DenFil 순이었으며, DenFil과 Tetric Ceram을 제외한 모든 경우에 통계적으로 유의한 차이를 나타내었다 (Table 2, Figure 7). 복소전단탄성계수가 10 MPa에 도달하는 시간은 재료마다 차이를 보였으며, Z-100이 2.55초로 가장 빨랐고 DenFil이 4.06초로 가장 느렸다 (Table 2, Figure 10).

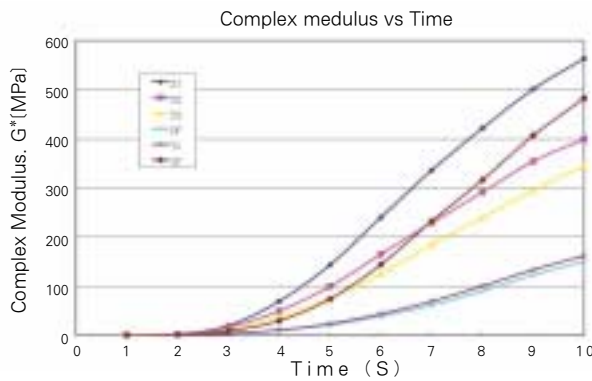


Figure 7. Complex modulus (G^*) of composites as a function of time.

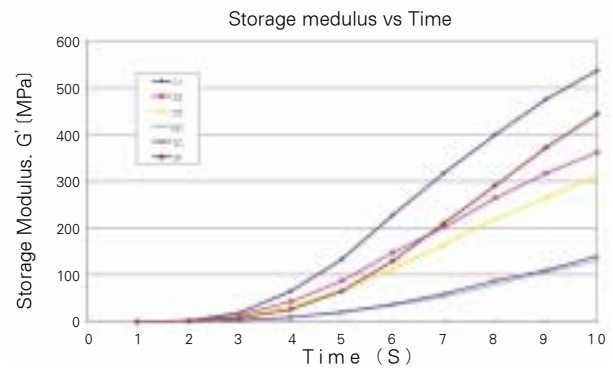


Figure 8. Storage modulus (G') as a function of time.

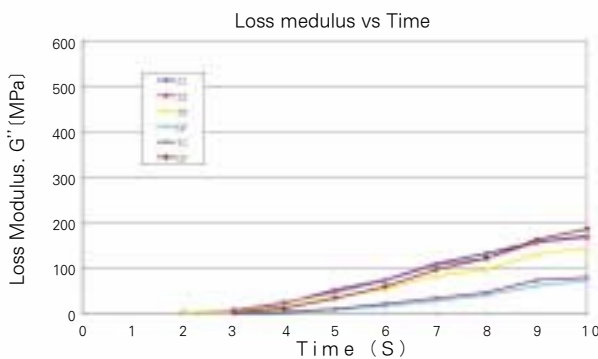


Figure 9. Loss modulus (G'') as a function of time.

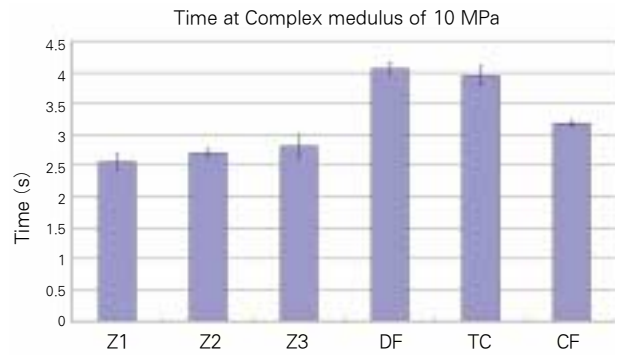


Figure 10. Time to reach the complex modulus of 10 MPa.

Table 2. Time to reach G^* of 10 MPa, G^* and Loss tangent of composites at 2 s and 10 s.

Composites	Time(s) to reach		Complex modulus (MPa)		Loss Tangent	
	G^* of 10 MPa		2 s	10 s	2 s	10 s
Z-100	2.55	(0.13) ^a	2.17	563.7 (45.7) ^a	0.64	0.32
Z-250	2.70	(0.07) ^b	1.56	399.6 (15.7) ^c	0.77	0.47
Z-350	2.81	(0.17) ^b	1.99	344.8 (30.1) ^d	0.74	0.47
DenFil	4.06	(0.08) ^e	0.3	150.3 (7.5) ^e	–	0.57
Tetric Ceram	3.94	(0.12) ^d	0.56	161.9 (14.2) ^e	–	0.58
Clearfil	3.18	(0.04) ^c	1.75	482.5 (25.8) ^b	–	0.42

* Same superscripts in the column means no statistical significant difference.

IV. 총괄 및 고찰

복합레진의 중합 반응에 따른 점탄성 변화는 임상적으로 매우 중요하다. 중합수축량과 더불어 탄성계수의 증가는 중합수축 응력을 야기하기 때문이다.

복합레진의 광중합 중의 점탄성 변화 측정은 UTM¹⁾, DMA¹¹⁾, Grindo-Sonic measurement¹⁸⁾를 사용한 방법까지 여러 실험 방법을 통해 시도되었다. 그러나 이런 여러 실험 방법에도 불구하고 광중합 초기의 급속히 변화하는 탄성계수의 측정값을 제시한 보고는 없었다.

일반적인 점도계를 사용하여 광중합 복합레진의 중합과정 중 변화하는 점탄성을 측정할 경우, 시료를 적용하는 geometry 부분이 너무 커서 정확한 측정이 어렵다. 본 연구에서 직접 제작하여 사용한 점탄성 측정기에서는 직경 3 mm의 유리막대를 사용함으로써 복합레진 중합 시 점탄성의 변화를 표준오차가 평균의 1/10 이내로 신뢰성 있게 측정할 수 있었다. 이 장치에 연결된 토크센서의 최대측정치 제한 때문에 광중합이 계속 진행됨에 따라 증가하는 10초 이후의 높은 전단탄성계수 값은 측정할 수 없었다. 그러나 이 장치는 다른 점탄성 측정기가 측정하지 못하는 광중합 초기의 급격한 탄성계수의 변화를 측정할 수 있었다. 시판되고 있는 점탄성 측정기 중 하나인 AR2000 (TA Instruments, New Castle, Delaware, USA)의 경우, 탄성계수를 900 MPa까지 측정할 수 있지만 최소 측정 시간 간격이 1.1초 이상으로 그 사이의 세밀한 변화를 측정할 수는 없다. 광중합 시 복합레진의 점탄성 변화를 신뢰성 있고 정확하게 측정하기 위해서는 전단변형량 (strain amplitude)이 커야 한다. 그러나 전단변형량이 커지면, 중합이 진행됨에 따라 발생하는 토크 값도 역시 커지므로 토크센서의 측정범위를 금방 넘어서게 된다. 또한 중합이 진행되면서 굳어가는 시편에 큰 전단변형을 가하면 측정 중 시편 내부의 파절이 발생할 수도 있다. 본 연구에서 사용한 점탄성 측정기는 최대한의 감도 (sensitivity)를 유지하면서 시편이 파절되지 않을 정도의 변형을 줄 수 있도록, 시행착오를 거쳐 0.00579 rad의 전단변형을 가하도록 설계되었다.

본 연구에서 광중합 초기 10초 동안, 모든 복합레진은 탄성계수의 급격한 증가를 보였다. 이것은 광중합이 시작됨에 따라 레진 단량체의 이중결합이 단일결합으로 바뀌며 다량체로 전환되고, 서로 교차결합을 이루며 급속히 굳어지는 것을 의미한다. 일반적으로 복합레진의 중합 후 탄성계수는 최종적으로 7~16 GPa 정도이며^{1,10,11)}, 본 연구에 따르면 광중합 10초 후에는 150~600 MPa 값에 도달하게 된다. 모든 복합레진에서 광중합 개시 후 1~2초간의 지연기 (latent period)를 보였으며, 이것은 점탄성 측정기의 토크센서가 갖는 감도를 넘어서 측정 가능한 수준이 될 때까지 어느 정도의 점도(viscosity)가 필요하기 때문인 것으로 생

각된다.

모든 복합레진에서 저장전단탄성계수가 손실전단탄성계수보다 급격히 증가하였으며, 이는 광중합 초기 10초 이내에 복합레진이 점성도 증가하지만 빠른 속도로 탄성체로 변화하는 것을 의미한다.

광중합 10초 후 복소전단탄성계수 값에서, DenFil과 Tetric Ceram은 다른 복합레진에 비해 낮은 값을 보였다. 일반적으로 필러의 함량이 증가할수록 탄성계수는 증가하는 것으로 알려져 있다^{6,19,20)}. 하지만 DenFil과 Tetric Ceram은 Z-250, Z-350과 비교하여 필러의 함량은 유사하였다. 필러의 함량 뿐만 아니라 레진기질의 조성, 중합개시제의 농도에 의해서도 복합레진의 중합물과 그에 따른 점탄성이 변할 수 있다^{5,21)}. 같은 회사 제품인 Z-100과 Z-250, Z-350을 비교해 볼 때, Z-100에 비해 Z-250과 Z-350은 필러량도 적고, TEGDMA 대신 분자량이 더 큰 Bis-EMA와 UDMA의 첨가에 의해, 같은 무게당 중합에 참여하는 이중결합의 수가 작아 교차결합의 빈도가 감소하여 낮은 전단탄성계수를 보인다고 추측해 볼 수 있다.

복소전단탄성계수가 10 MPa이 되는데 까지 걸린 시간은 DenFil이 가장 느렸고 Z-100이 가장 빨랐다. Z-100은 다른 연구에서도 알려진 바와 같이^{6,8,22)} 탄성계수가 매우 높고 반응속도 역시 빨라 큰 중합수축 응력을 유발할 수 있음을 의미한다. 중합초기 탄성계수가 높고 빠르게 증가할수록 gel point에 이르는 시간도 빨라 흐름성에 의한 수축의 해소가 어려워지기 때문이다.

복합레진의 조성에 있어, 무기질 필러의 함량이 증가하면 중합수축량은 감소하지만 탄성계수는 증가한다⁴⁾. Kleverlaan 등⁶⁾은 중합수축량과 탄성계수, 중합수축응력을 측정한 실험에서, 필러 함량이 증가할수록 중합수축량은 감소하지만 중합수축응력이 중합수축량에만 의존하지는 않는다고 하였다. 중합수축응력에는 탄성계수가 함께 작용하게 되며 이 때 외동의 compliance가 중요하게 작용한다. 서 등²³⁾은 응력측정장치의 compliance에 따라 측정되는 중합수축응력의 값이 달라질 수 있음을 지적하였다. 따라서 중합수축응력이 중합수축량 혹은 탄성계수 중 어느 요인에 의해 더 큰 영향을 받을 지는 상황에 따라 달라지게 되며, 그 값을 예측하기란 매우 어렵다. 일반적으로는 측정장치의 compliance가 큰 경우는 중합수축량이, compliance가 배제된 경우는 탄성계수가 중합수축응력에 더 큰 영향을 주는 것으로 알려져 있다^{22,23)}.

복합레진은 광중합 초기 10초 동안 급격한 탄성계수의 증가를 보이며, 각 제품에 따라 그 크기와 변화의 속도에 있어 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 임상적으로 중요한 중합수축응력은 일정시간 구간에서 중합수축에 의한 변형율과 그 구간에서의 탄성계수를 곱한 값을 전 시간 동안에 대해 합한 값이다. 복합레진의 중합이 진행됨에 따라 중합수축량과

탄성계수 모두 변화하므로 단순히 최종 중합수축률과 탄성계수의 곱만으로 중합수축응력을 예측하는 것은 타당하지 못하다. 실제로는 광조사를 시작한 순간부터 시간의 흐름에 따라, 각 시점에서의 측정된 탄성계수에 각 시점에서의 중합수축에 의한 시편두께의 변화량을 곱하면 각 시점에서 증가된 수축응력이 되며, 이를 초기 시간부터 최종 측정 시간까지 모두 더해준 값이 실제로 시편에 누적되는 중합수축응력이 된다. 이를 수식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\sigma = \int_0^t (E_{\text{Specific_Time}} \times d\epsilon_{\text{Specific_Time_Segment}})$$

σ : 중합수축응력, E : 특정 시점에서의 전단탄성계수,
 $d\epsilon$: 특정 시간 구간에서의 수축량

따라서 중합수축응력 값을 예측하기 위해서는 중합수축량 뿐만 아니라 빠르게 변하는 초기 탄성계수의 값을 구하는 것이 매우 중요하다^{23,24)}. 본 연구에서 측정된 탄성계수는 전단탄성계수로서, 실제 임상에서 와동 내에 나타나는 응력은 주로 수축에 의한 인장응력이기 때문에 인장탄성계수가 전단탄성계수 보다 중요하다. 일반적으로 인장탄성계수는 전단탄성계수의 2~3배로 알려져 있으므로, 본 연구에서 사용된 복합레진의 광조사 10초 후 예측되는 인장탄성계수는 최대 450.9~1691 MPa (0.45~1.7 GPa) 정도에 이를 것으로 보인다.

추 후 복합레진을 구성하는 레진 기질의 종류와 배합, 무기질 충전재의 종류와 함량, 중합 개시제의 변화 및 광조사 강도와 모드의 차이가 탄성계수의 발현에 미치는 영향에 대한 연구가 행해져야 할 것으로 사료된다. 또한 복합레진의 중합수축량과 더불어 탄성계수 변화의 크기와 속도가 중합수축 응력의 생성에 미치는 정확한 기전에 대한 이해와 연구가 필요할 것으로 사료된다.

V. 결 론

광중합 복합레진의 중합 초기 10초 동안의 점탄성 변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구를 위해 제작한 점탄성 측정기는 광중합 복합레진의 중합 초기 10초 동안의 동적 점탄성 변화를 신뢰성 있게 측정할 수 있었다.
2. 모든 복합레진은 광조사 개시 후 1~2초의 불응기를 지난 다음 급격한 전단탄성계수의 증가를 보였다.
3. 모든 복합레진은 광중합 10초간 손실전단탄성계수보다 저장전단탄성계수의 높은 증가를 보였다.
4. 광중합 초기 10초 후 복소전단탄성계수 값은 150.3~563.7 MPa로, Z-100이 가장 높았고, 그 다음 Clearfil, Z-250, Z-350, Tetric Ceram, DenFil

의 순이었다.

5. 복소전단탄성계수가 10 MPa에 이르는 시간은 Z-100이 2.55초로 가장 빨랐고, DenFil이 4.06초로 가장 느렸다.

참고문헌

1. Dauvillier BS, Feilzer AJ, De Gee AJ, Davison CL. Visco-elastic parameters of dental restorative materials during setting. *J Dent Res* 79(3):818-823, 2000.
2. Guggenberger R, Weinmann W. Exploring beyond methacrylates. *Am J Dent* 13:82-84, 2000.
3. Ellakwa A, Cho N, Lee IB. The effect of resin matrix composition on the polymerization shrinkage and rheological properties of experimental dental composites. *Dent Mater* 23:1229-1235, 2007.
4. Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G. Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dent Mater* 15:128-137, 1999.
5. Braga RR, Ferracane JL. Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J Dent Res* 81:114-118, 2002.
6. Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and contraction stress of dental resin composites. *Dent Mater* 21:1150-1157, 2005.
7. Feilzer AJ, De Gee AJ, Davison CL. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. *J Dent Res* 66:1636-1639, 1987.
8. Charton C, Colon P, Pla F. Shrinkage stress in light-cured composite resins: Influence of material and photoactivation mode. *Dent Mater* 23:911-920, 2007.
9. Odian G. Principles of polymerization. 3rd Ed, p. 216-226, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.
10. Sakaguchi RL, Shah NC, Lim BS, Ferracane JL, Borgersen SE. Dynamic mechanical analysis of storage modulus development in light-activated polymer matrix composites. *Dent Mater* 18:197-202, 2002.
11. Mesquita RV, Axmann D, Geis-Gerstorfer J. Dynamic visco-elastic properties of dental composite resins. *Dent Mater* 22:258-267, 2006.
12. Helvatjoglou-Antoniades M, Papadogiannis Y, Lakes RS, Dionysopoulos P, Papadogiannis D. Dynamic and static elastic moduli of packable and flowable composite resins and their development after initial photo curing. *Dent Mater* 22:450-459, 2006.
13. Nakayama WT, Hall DR, Grenoble DE, Katz JL. Elastic properties of dental resin restorative materials. *J Dent Res* 53:1121-1126, 1974.
14. Braem M, Lambrechts P, Van Doren V, Vanherle G. The impact of composite structure on its elastic response. *J Dent Res* 65:648-653, 1986.
15. Lee IB, Son HH, Um CM. Rheologic properties of flowable, conventional hybrid, and condensable composite resins. *Dent Mater* 19:298-307, 2003.
16. Lee IB, Cho BH, Son HH, Um CM. Rheological characterization of composites using a vertical oscillation rheometer. *Dent Mater* 23:425-432, 2007.
17. 서희연, 이인복. 치과용 복합레진의 중합 전 slumping resistance와 점탄성. *대한치과보존학회지* 33:235-245, 2008.
18. Braem M, Lambrechts P, Vanherle G, Davidson CL. Stiffness increase during the setting of dental compos-

- ite resins. *J Dent Res* 66(12):1713-1716, 1987.
19. Sakaguchi RL, Wiltbank BD, Murchison CF. Prediction of composite elastic modulus and polymerization shrinkage by computational micromechanics. *Dent Mater* 20:397-401, 2004.
20. Lee JH, Um CM, Lee IB. Rheological properties of resin composites according to variations in monomer and filler composition. *Dent Mater* 22:515-526, 2006.
21. Tanimoto Y, Nishiwaki T, Nemoto K. Dynamic viscoelastic behavior of dental composites measured by split Hopkinson pressure bar. *Dent Mater J* 25(2):234-240, 2006.
22. Ferracane JL. Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dent Mater* 21:36-42, 2005.
23. 서덕규, 민선홍, 이인복. 측정장치의 compliance 유무가 복합레진의 중합수축응력의 측정에 미치는 영향. *대한치과보존학회지* 34:146-152, 2009.
24. 박준규, 임범순, 이인복. 5급 와동의 복합레진 수복 시 발생되는 교두굴곡에 관한 연구. *대한치과보존학회지* 33:83-89, 2008.

국문초록

광중합 복합레진의 중합초기 동적 점탄성의 변화

김민호 · 이인복*

서울대학교 치의학대학원 치과보존학교실

본 연구의 목적은 새로 개발한 점탄성 측정기를 사용하여 수종의 광중합 복합레진의 초기 동적 점탄성 변화를 측정하는 것이다.

본 연구에 사용된 점탄성 측정기는 세 부분으로 구성되었다. 첫째, 시편이 놓여지는 parallel plates; 둘째, DC 모터와 크랭크로 이루어진 회전진동전단변형 (Oscillatory shear strain)을 발생시키는 부분; 셋째, 전자기적 토크센서를 이용한 응력 측정 부분으로 구성되었다. 본 점탄성 측정기는 최대 2 Ncm의 토크를 측정할 수 있으며, 광중합기의 스위치는 컴퓨터와 연동하여 데이터 획득을 시작할 때 동시에 켜지도록 하였다.

본 연구에서는 시판 중인 6종의 광중합 복합레진 [Z-100 (Z1), Z-250 (Z2), Z-350 (Z3), DenFil (DF), Tetric Ceram (TC), Clearfil AP-X (CF)]을 사용하였다. 점탄성 측정기를 사용하여 동적 회전전단실험을 시행하였다. 직경 3 mm인 유리막대로 구성된 parallel plates 사이에 14.2 mm³의 복합레진을 적용시켰으며, 6 Hz의 진동수와 0.00579 rad의 진폭으로 변형을 가하고 발생된 응력을 측정하였다. 광중합이 시작됨과 동시에 측정이 시작되었으며, 광중합 후 10초 동안 점탄성의 변화를 관찰하였다. 각 복합레진에 대해 5회 반복하여 측정하였고, 실험은 25±0.5℃에서 진행되었다. 측정된 변형-응력 곡선으로부터 복소전단탄성계수 G^* , 저장전단탄성계수 G' , 손실전단탄성계수 G'' 를 구하였고 G^* 가 10 MPa에 이르는 시간을 구하였다. 각 재료의 복소전단탄성계수 G^* 와 10 MPa에 이르는 시간에 대해 일원분산분석 (One-way ANOVA)과 사후검정 (Tukey 검정)을 시행하였다 ($\alpha = 0.05$).

결과는 다음과 같다.

1. 본 연구를 위해 제작한 점탄성 측정기는 광중합 복합레진의 중합 초기 10초 동안의 동적 점탄성 변화를 신뢰성 있게 측정할 수 있었다.
2. 모든 복합레진은 광조사 개시 후 1~2초의 불응기를 지난 다음 급격한 전단탄성계수의 증가를 보였다.
3. 모든 복합레진은 광중합 10초간 손실전단탄성계수보다 저장전단탄성계수의 높은 증가를 보였다.
4. 광중합 초기 10초 후 복소전단탄성계수 값은 150.3~563.7 MPa로, Z-100이 가장 높았고, 그 다음 Clearfil, Z-250, Z-350, Tetric Ceram, DenFil의 순이었다.
5. 복소전단탄성계수가 10 MPa에 이르는 시간은 Z-100이 2.55초로 가장 빨랐고, DenFil이 4.06초로 가장 느렸다.

주요단어 : 광중합 복합레진, 점탄성계수, 점탄성 측정기, 동적 회전진동전단실험, 복소전단탄성계수