

Silorane 복합레진의 중합수축의 동력학

권영철 · 이인복*

서울대학교 치의학전문대학원 치과보존학교실

ABSTRACT

POLYMERIZATION SHRINKAGE KINETICS OF SILORANE-BASED COMPOSITES

Youngchul Kwon, In-Bog Lee*

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

Dental composites have improved significantly in physical properties over the past few decades. However, polymerization shrinkage and stress is still the major drawback of composites, limiting its use to selected cases. Much effort has been made to make low shrinking composites to overcome this issue and silorane-based composites have recently been introduced into the market.

The aim of this study was to measure the volumetric polymerization shrinkage kinetics of a silorane-based composite and compare it with conventional methacrylate-based composites in order to evaluate its effectiveness in reducing polymerization shrinkage.

Five commercial methacrylate-based (Beautifil, Z100, Z250, Z350 and Gradia X) and a silorane-based (P90) composites were investigated. The volumetric change of the composites during light polymerization was detected continuously as buoyancy change in distilled water by means of Archimedes' principle, using a newly made volume shrinkage measurement instrument. The null hypothesis was that there were no differences in polymerization shrinkage, peak polymerization shrinkage rate and peak shrinkage time between the silorane-based composite and methacrylate-based composites. The results were as follows:

1. The shrinkage of silorane-based (P90) composites was the lowest (1.48%), and that of Beautifil composite was the highest (2.80%). There were also significant differences between brands among the methacrylate-based composites.
2. Peak polymerization shrinkage rate was the lowest in P90 (0.13%/s) and the highest in Z100 (0.34%/s).
3. The time to reach peak shrinkage rate of the silorane-based composite (P90) was longer (6.7 s) than those of the methacrylate-based composites (2.4-3.1 s).
4. Peak shrinkage rate showed a strong positive correlation with the product of polymerization shrinkage and the inverse of peak shrinkage time ($R = 0.95$). [J Kor Acad Cons Dent 35(1):51-58, 2010]

Key words: Silorane, Composites, Polymerization shrinkage, Peak polymerization shrinkage rate, Peak shrinkage time, Archimede' principle, Buoyancy

-Received 2010.1.10., revised 2010.1.13., accepted 2010.1.14.-

*Corresponding Author: In-Bog Lee

Department of Conservative Dentistry & Dental Research
Institute, School of Dentistry, Seoul National University
275-1 Yoengyeon-Dong, Jongno-Gu, Seoul 110-786, Korea
Tel: 82-2-2072-3953 Fax: 82-2-2072-3859
E-mail: inboglee@snu.ac.kr

I. 서 론

1960년대 중반에 치과 수복용 복합레진이 도입된 이후 많은 재료의 발전이 이루어져, 복합레진의 물성이 개선되었고 수명과 적응증도 확대되었다. 이러한 발전에도 불구하고

복합레진의 중합수축은 아직 해결되지 않은 주요 단점으로 남아있다.¹⁻⁴⁾ 약한 van der Waals 힘으로 느슨하게 결합돼 있던 단량체 분자가 중합반응이 진행됨에 따라 공유결합으로 이루어진 고분자 구조로 전환되면서 고분자 내의 단량체 사이의 거리가 줄어 체적수축이 일어나게 된다.^{2,3,5)} 현재 사용되는 대부분의 복합레진은 methacrylate 계열이며 이러한 복합레진은 2-5%의 체적수축률을 가진다고 보고되었다.⁶⁻⁸⁾ 복합레진의 중합수축은 치아-수복물 계면에 스트레스를 유발하고, 교두굴곡과 법랑질 미세파절 등의 원인이 되며, 미세누출에 의한 세균의 유입과, 이에 따른 치수에 대한 자극, 이차우식, 술후민감증, 그리고 수복물의 파절 등을 야기하여 궁극적으로 수복물의 수명을 단축시키고 재수복의 원인이 된다.⁹⁻¹¹⁾

이러한 복합레진의 중합수축과 연관된 문제점을 줄이기 위해 임상적으로는 C-factor (configuration factor = bonded surface area/non-bonded surface area)¹¹⁾를 줄이기 위한 적층 충전,^{2,12-14)} 서서히 중합광의 강도를 높이는 soft-cure 또는 pulse-delay cure,^{5,15,16)} 수축응력을 완충시키기 위해 flowable 복합레진과 같은 낮은 탄성계수를 갖는 재료를 이장재로 사용하는 방법^{1,2,17,18)} 등이 제시되었다.

복합레진의 중합수축을 줄이기 위해 레진기질을 변화시키거나 무기질 충전재 함량을 증가시키는 방법이 있다. 분자량을 증가시켜 단위 부피당 반응기의 수를 줄임으로서 중합수축을 줄일 수 있으나 분자량이 큰 단량체를 사용하는 경우 점도가 증가하는 등, 바람직하지 못한 유연학적 특성을 야기하므로 그 한계가 있다. 무기질 충전재의 함량을 증가시키는 것도 충전재 표면이 레진기질과 물리화학적으로 조화롭게 결합될 수 있는 한도 내에서만 가능하다.^{19,20)} 따라서 레진기질 자체의 중합수축이 낮은 복합레진을 개발하려는 노력이 이루어지고 있으며, 최근에는 siloxane과 oxirane을 결합한 silorane을 레진기질로 사용한 복합레진이 소개되었다.^{19,21)} Silorane 복합레진은 자유반응기에 의해 중합반응이 일어나는 methacrylate 계열의 복합레진과 달리, "cationic ring opening" 기전으로 중합반응이 일어나도록 하여 중합수축을 줄이도록 개발되었다.^{19,22)}

중합수축율의 측정은 주로 mercury dilatometer나 water dilatometer를 사용하여 체적변화를 측정하거나 중합 전과 후의 비중변화를 정밀 분석저울로 측정하였다. 그러나 이들 방법은 매우 번거로움을 요하는 작업을 필요로 하고 온도 변화에 민감하다. 또한 우회적인 방법으로 linometer나 strain gauge를 이용하여 선형 중합수축률을 측정한 후 체적 중합수축율로 환산하는 방법이 있다. 그러나 이 방법은 등방적인 수축 (isotropic contraction)이 보장될 경우에만 유용하며 그렇지 못한 경우는 실제 값보다 커지거나 작아지는 단점이 있다. 이외에 computer vision을 이용한 영상분석방법이 이용되는 경우도 있으나 매우 고

가이고 광조사가 이루어지는 동안의 중합수축은 관찰하기는 어렵다.²³⁻²⁵⁾ 본 연구에서는 온도변화에 민감하지 않고 복잡한 작업이 필요 없으며 광중합 중 실시간으로 복합레진의 부피변화를 측정할 수 있는 계측시스템을 이용하여 측정하였다.

본 연구의 목적은 새로운 silorane 복합레진의 중합수축의 동력학을 기존의 methacrylate 계열의 복합레진과 비교 분석하는 것이다. 본 연구의 귀무가설은 "Silorane 기질로 이루어진 복합레진의 중합수축률(polymerization shrinkage), 최대중합수축률(peak shrinkage rate) 그리고 최대수축시간(peak shrinkage time)은 기존 methacrylate 기질의 복합레진과 차이가 없다"이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 체적중합수축 측정장치의 구조와 동작원리

중합수축의 측정에 사용된 장치의 구조는 Figure 1과 같다. 광 조사기에 의해 노출된 복합레진은 중합이 진행됨에 따라 중합수축이 일어나 부피가 감소하고 용기에 담긴 증류수에 의한 부력이 감소하므로, 저울의 균형이 기울어지게 되고 이는 빛 감지기(dual photo transistor)에 의해 검출되어 servo amp에 입력, 즉각적으로 구동 코일에 전류가 흘러 기울어진 저울의 균형을 원래 위치로 복귀시키는 토크를 발생시킨다. 이때 흐르는 전류의 양은 중합수축에 의한 부력의 변화와 비례하며 이를 전압으로 변환되어 저역통과 필터를 거쳐 증폭된 후 데이터 획득장치(PCI 6024, National instrument Co, Mopac expwy, Austin, Tx, USA)를 통해 컴퓨터에 입력시킨다. 입력된 신호를 시간 함수에 대한 부피 변화로 변환하여 역동적인 중합수축을 관찰할 수 있다.²³⁻²⁵⁾

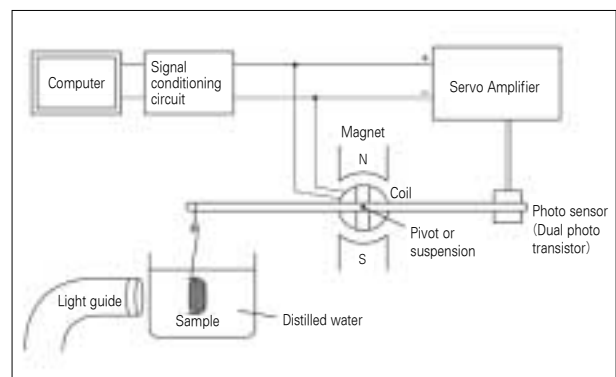


Figure 1. Schematic diagram of the instrument for measuring polymerization shrinkage.

2. 실험재료

수복용 methacrylate 기질의 복합레진 5종(Beautifil, Z100, Z250, Z350, Gradia X)과 silorane 기질의 복합레진(P90)을 대상으로 하였고 각 재료의 성분과 제조회사는 Table 1과 같다.

3. 실험방법

복합레진 40-80 mg을 지름 4 mm의 알루미늄 시료 접시에 담아 저울에 장착한 후 영점을 조절하였다. Base line을 잡기 위해 데이터 획득 시작 후 30초 동안 광 조사 없이 방치한 후, 40초 동안 광 조사 하였다. 총 10분 동안 100 mV/mg으로 조절된 출력전압을 25 data points/s로 기록하여 부력변화를 Δmg 로 구하였고 다시 부피 변화 ΔV_t 로 환산하였다. 이때 증류수의 온도는 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절하였고, 증류수의 밀도는 0.998 g/cm^3 로 계산하였다.

중합 후 경화된 시료의 무게를 측정하였다. 비중병(pyknometer)을 이용하여, 측정하여 놓은 각 복합레진의 밀도를 이용하여 시편의 중합 전 초기 부피 (V_{initial})를 구하였다. 중합수축율은 $100 \times \Delta V_t / V_{\text{initial}}$ (%)로 주어지고 이때 ΔV_t 는 광 조사 시작 t초 후의 체적 수축량을 의미하며 V_{initial} 은 중합 전 시편의 초기 체적을 의미한다. 실험에 사용한 광 조사기는 VIP (Bisco Inc., Schaumburg, IL,

USA)였고 시편 표면에서 광의 세기는 600 mW/cm^2 였다.

각 복합레진의 중합수축량(polymerization shrinkage), 최대중합수축률(peak polymerization shrinkage rate), 최대수축시간(peak shrinkage time)에 대한 재료간의 차이를 비교하기 위해 One-way ANOVA와 사후 검정을 위해 Duncan test로 통계처리 하였다($\alpha = 0.05$). 또한 중합수축량, 최대중합수축률, 최대수축시간 사이의 상호 관련성을 조사하기 위해 상관분석을 시행하였다.

Ⅲ. 결 과

각 복합레진의 중합 후 10분 동안 시간의 흐름에 따른 체적 중합수축량의 변화는 Figure 2a와 같다. 광 조사가 시작됨에 따라 급격히 중합수축이 증가하다가 광 조사가 끝나기 직전에 어깨 형태를 보인 후, 광 조사가 끝난 시점에서 다시 증가하여 광 조사 개시 후 60초가 지난 후에는 매우 서서히 중합수축이 증가하였다.

Silorane 기질의 복합레진 P90의 중합수축이 1.48%로 가장 작았으며, Beautifil이 2.80%로 가장 높은 중합수축을 보였다. 그 순서는 Beautifil, Z100, Z350, Z250, Gradia, P90였다(Figure 2a, 3a, Table 2).

Figure 2a의 그래프를 미분하여($dVol\%/dt$) 단위 시간당 중합수축률의 변화를 Figure 2b에 나타냈다. 최대중합수축률(peak shrinkage rate)은 P90이 $0.13\%/s$ 로 가장

Table 1. Composites used in this study

Composites	Components	Batch No.	Manufacturer
Beautifil	Bis-GMA, TEGDMA, FAS glass, Al ₂ O ₃	PN1402	Shofu Co., Kyoto, Japan
Z100	Bis-GMA, TEGDMA, Silane treated ceramic	8LP	3M ESPE, St. Paul, MN, USA
Z250	Bis-GMA, BisEMA, UDMA, TEGDMA, Silane treated ceramic	9NCJ	3M ESPE, St. Paul, MN, USA
Z350	Bis-GMA, BisEMA, UDMA, TEGDMA Silane treated Silica, Silane treated ceramic	N111499	3M ESPE, St. Paul, MN, USA
Gradia X	UDMA, FAS glass, Silica powder, Prepolymerized filler, Dimethacrylate	609031	GC America, Alsip, IL, USA
Silorane (P90)	3,4-Epoxy-cyclohexyl-cyclopolymethylsiloxane, Yttrium fluoride, Bis-3,4-Epoxy-cyclohexylethyl- phenyl-methyl silane, Mixture of Epoxyfunctional DI-and Oligo-siloxane by-products, Mixture of Alpha-substituted by-products, Mixture of Epoxy-mono-silane by products, Silane treated Quart	92W	3M ESPE, St. Paul, MN, USA

낮았고, Z100이 0.34%/s로 가장 높았다(Figure 3b, Table 2). 가장 높은 중합수축률을 보이는 시점인 최대수축 시간(peak shrinkage time)은 P90이 가장 느렸고(6.7초), Z250이 가장 빨랐다(2.4초). Methacrylate 계열의 복합레진 사이에도 유의한 차이가 있었다($p < 0.05$) (Figure 3c, Table 2).

상관분석 결과, 최대중합수축률은 중합수축과 양의 상관관계 ($R = 0.83$), 최대수축시간과는 음의 상관관계 ($R = -0.82$)를 보였고 중합수축과 최대수축시간의 역수를 곱한 값과 강한 양의 상관관계를 보였다 ($R = 0.95$) (Table 2, 3).

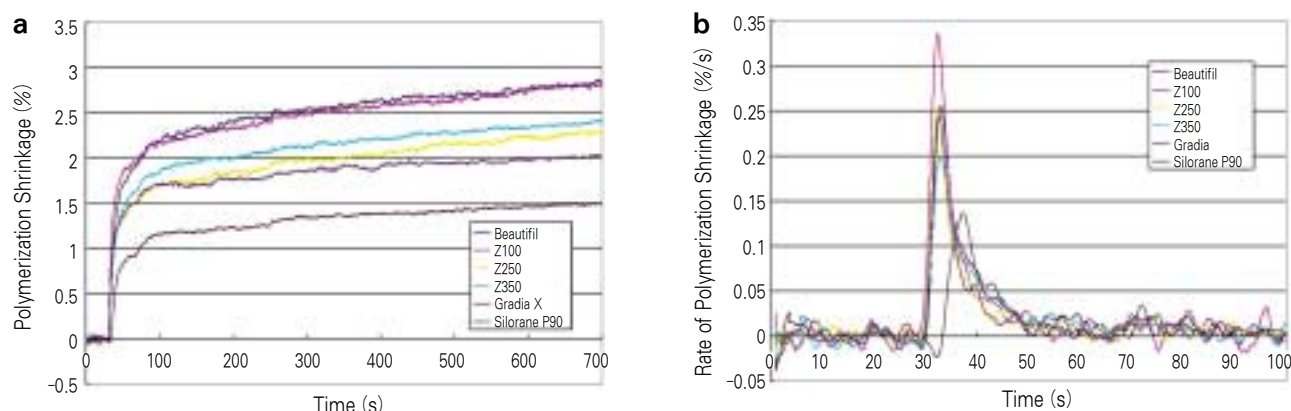


Figure 2. (a) Representative curves of polymerization shrinkage (%) and (b) Polymerization shrinkage rate (%/s) of composites as a function of time.

Table 2. Polymerization shrinkage (%) at 10 min, peak shrinkage rate (%/s), peak shrinkage time (s), and the inverse of peak shrinkage time (1/s) of composites

Composites	Polymerization shrinkage (%)	Peak shrinkage rate (%/s)	Peak time (s)	1/(Peak time) (1/s)	Polymerization shrinkage \times (1/Peak time)
Beautifil	2.80 (0.23) ^a	0.26 (0.04) ^b	3.0 (0.2) ^b	0.33	0.93
Z100	2.77 (0.07) ^a	0.34 (0.04) ^a	2.4 (0.1) ^a	0.42	1.15
Z250	2.22 (0.08) ^b	0.25 (0.02) ^b	2.4 (0.1) ^a	0.42	0.93
Z350	2.36 (0.07) ^b	0.20 (0.01) ^c	3.1 (0.2) ^b	0.32	0.76
Gradia X	1.99 (0.12) ^c	0.24 (0.02) ^b	2.7 (0.2) ^{ab}	0.37	0.74
Silorane (P90)	1.48 (0.20) ^d	0.13 (0.03) ^d	6.7 (0.8) ^c	0.15	0.22

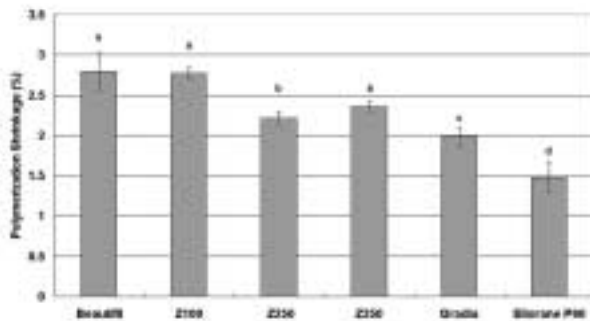
Mean values with the same superscripts are not significantly different ($p > 0.05$).

Number in parenthesis is standard deviation.

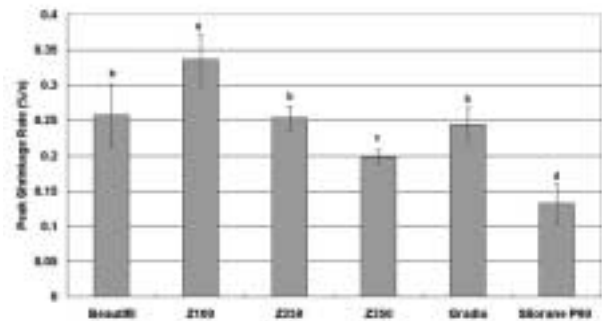
Table 3. Correlation analysis among polymerization shrinkage (%), peak shrinkage rate (%/s), peak shrinkage time (s), the inverse of peak time (1/s), and the product of polymerization shrinkage and the inverse of peak time of the composites

	Peak shrinkage rate	Peak time	1/(Peak time)	Polymerization shrinkage \times (1/Peak time)
Polymerization shrinkage	0.83	-0.75	0.69	0.91
Peak shrinkage rate		-0.82	0.87	0.95

a



b



c

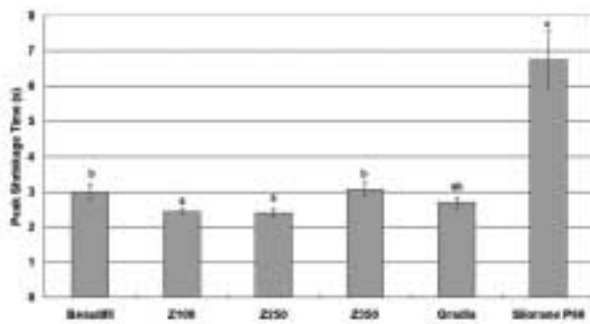


Figure 3. (a) Polymerization shrinkage (%), (b) Peak shrinkage rate (%/s), and (c) Peak shrinkage time (s) of composites.

IV. 총괄 및 고안

본 연구에서 사용된 측정장치는 광 조사의 의한 복합레진의 체적 중합수축을 실시간으로 측정할 수 있으며, 온도 변화에 민감하지 않고, 소량의 시료로도 중합수축의 측정이 가능하다. 본 장치가 동작하게 해주는 핵심 원리는 다음과 같다. 첫째, 부피 변화를 부력 변화로 바꾸어 주는 아르키메데스의 원리. 둘째, 부력 변화로 유발된 미세한 저울의 편위를 감지하는 광센서 기술. 셋째 서보 앰프(servo amp)와 토크 코일로 구성되어, 편위된 저울을 즉각 원래의 영위치(null position)로 되돌려 주는 음계환(negative feedback)을 이용한 힘센서(force transducer)이다.^{23,25)} 이러한 원리를 기반으로 제작된 측정장치를 이용하여 역동적인 중합수축의 양상을 실시간으로 측정하였고 silorane 기질의 복합레진과 dimethacrylate 기질의 복합레진을 비교 분석할 수 있었다.

복합레진의 중합과정 중 수반되는 중합수축의 감소 혹은 제거를 위해 “수축이 없는” 또는 “팽창하는” 복합레진을 만들려는 많은 노력을 기울였음에도 아직까지 중합수축을 완전히 해결해주는 복합레진은 없다.^{1,2)} 전형적인 Bis-GMA를 포함하는 복합레진의 대안으로 Epoxy resin이 제시되었

으나 중합시간이 길어서 임상에 적용될 수 없었고,¹⁾ Spiroorthocarbonates (SOC) 계열의 중합팽창하는 단량체(expanding monomer)를 기존의 methacrylate 계열이나 epoxy 계열의 단량체에 추가시켜 중합수축을 감소시키려는 노력이 시도되었으나, 줄어든 중합수축은 methacrylate 계열의 복합레진과 비교하여 SOC 단량체가 고분자로 전환되는 중합률이 떨어짐으로서 일어나는 결과일 가능성이 높아서 상품화되지는 못했다.^{2,26)} 최근에 개발된 silorane 기질의 복합레진 P90은 methacrylate 계열의 복합레진에 비해 중합률이 떨어지지 않는 것으로 보고되었고,²¹⁾ 물리적 성질이 떨어지지 않는다면 기존의 methacrylate 기질의 복합레진을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.²⁷⁾

본 연구에서 얻어진 결과를 볼 때 복합레진의 중합수축은 제품별로 많은 차이를 보였고, silorane 기질의 복합레진의 중합수축이 가장 적은 것으로 나타나 본 연구의 귀무가설은 기각되었다. Figure 3a에 나타난 바와 같이, 광중합 후 10분 후 측정된 중합수축량은 P90이 1.48%로 가장 적었고 Beautifil이 2.80%로 가장 커서 거의 두 배 가까운 차이를 보였다. 또한 dimethacrylate 계통의 복합레진 사이에도 유의한 중합수축의 차이를 관찰할 수 있었다(Figure 3a, Table 2).

Figure 2a, 3a, Table 2에서 볼 수 있듯이, silorane 복합레진은 다른 5종의 methacrylate 기질의 복합레진에 비해 유의하게 낮은 중합수축률을 보였다. Silorane 복합레진의 낮은 중합수축은 “Cationic ring opening”에 의한 중합기전에 의한 것으로 제시되고 있다.^{19,21,22)} 중합과정 중 인접하는 단량체가 서로 결합하면서 상호간의 거리가 줄어 체적이 감소하는 methacrylate계열의 복합레진과는 달리, silorane 복합레진은 oxirane ring을 가진 소수성의 siloxane backbone으로 구성되는데, 선형 반응기(linear reactive groups)를 갖는 methacrylate 레진을 포함하지 않으며, 중합에 관여하는 부위인 oxirane의 ring 구조가 열려지면서 공간을 확보하게 되고, 이후에 일어나는 화학적 결합에서 유발되는 부피의 감소를 상쇄하게 된다.¹⁰⁾ P90과 같은 제조사에서 제조된 Z100, Z250, Z350의 경우, TEGDMA에 비해 상대적으로 큰 분자량을 가진 UDMA와 BIS-EMA를 포함한 Z250과 Z350이 Z100보다 더 낮은 중합수축률을 보였다. 이는 단량체의 분자량이 큰 경우 부피단위당 반응기의 수를 줄임으로서 중합수축을 줄여주는 것으로 생각된다.^{19,20)} Z250과 Z350의 경우 동일한 레진 기질을 사용하면서 서로 다른 filler를 사용하여 중합수축량의 차이를 예측하였으나, 통계적으로 유의한 차이는 보이지 않았다 ($p > 0.05$) (Figure 3a, Table 2).

Figure 2b에서 시간에 따른 중합수축률이 광 조사 초기에 빠르게 증가하고 감소하는 양상을 볼 수 있다. 중합수축률은 시간에 따라 축적되는 단순한 중합수축량 보다 중합수축의 역학적 과정을 더 정확하게 나타내준다.²¹⁾ 광 조사 개시 후 초기에 급격히 중합수축률이 증가하여 최대값에 이른 후 점진적으로 중합수축률이 줄었고, 광 조사가 끝난 후에도 약하지만 계속하여 중합수축이 일어나는 것을 관찰할 수 있다.

중합수축응력은 $\sigma = \int_0^t [E_{\text{specific Time}} \cdot d\epsilon_{\text{specific Time}}]$ 와 같이 일정 구간의 중합수축률($d\epsilon$: shrinkage strain at a specific time segment)과 탄성계수(E : elastic modulus at a specific time)의 곱을 총 측정 시간에 걸쳐 적분한 값으로 주어진다. Z100과 같이 다른 복합레진과 비교하여 중합수축이 크고 최대수축률이 큰 경우에는 수복 후 매우 큰 중합수축 응력을 유발할 수 있다. 반면 P90의 경우는 Z100과 비교하여 2.6배 가량 낮은 중합수축률을 보이고 중합수축량 자체도 낮아 탄성계수가 비슷하다면 수복 후의 중합수축 응력도 낮을 것으로 예측된다.

최대중합수축시간(Figure 3c)도 중합수축역학의 분석 시 매우 중요한 요소인데, silorane 복합레진을 제외한 dimethacrylate 계열의 복합레진은 광 조사 개시 후 3초 전 후에 최대의 수축률을 보이고 이후로 점차 감소하며 대략 광 조사 시작 후 30초가 지나면 미약한 수축을 보였다. 반면에 silorane 복합레진인 P90은 약 6.7초에서 최대중합

수축률을 보이고 그 이후로 점차 감소하는 양상을 보여 dimethacrylate계통의 복합레진과는 분명한 차이를 보였다. 최대중합수축시간이 긴 경우는 중합과정에 의해서 성장하는 고분자 사슬의 유동성이 유지되어 재료의 탄성계수가 상대적으로 서서히 증가되는데, 이는 수축응력을 줄여주는 장점이 될 수 있다.¹⁶⁾ 중합수축률이 낮고 최대수축시간이 길수록 중합수축응력을 줄이는 데 유리하고 이러한 측면에서 silorane 복합레진이 가장 바람직한 수축 양상을 보였다.

상관분석 결과, 최대중합수축률은 중합수축과 최대수축시간의 역수를 곱한 값과 강한 양의 상관관계를 보였다 ($R = 0.95$) (Table 2, 3). 이는 중합수축률의 정의가 단위시간에 대한 중합수축량 [$d\text{shrinkage (vol\%)/dt (s)}$]을 의미하기 때문에 어느 정도 예측되는 결과이다. 즉, Z100과 같이 중합수축량이 크면서 중합반응속도가 빨라 최대수축시간이 짧은 재료가 최대수축률이 가장 크고, P90과 같이 중합수축량이 작으며 중합반응속도가 느려 최대수축시간이 긴 재료가 최대수축률이 가장 작았다. 결론적으로 중합수축이 크고 중합속도가 빠를수록 중합수축률은 커지게 된다. 상관분석을 위해 Table 2와 3에서 최대수축시간의 역수를 취한 이유는 최대수축시간이 작을수록 중합반응속도가 큰을 의미하기 때문이다.

Silorane 복합레진은 “siloxane”과 “oxirane” 기질로 구성되는데 “cationic ring opening” 중합 기전은 “oxirane” 부위에서 일어나며 camphorquinone, iodonium salt, 그리고 electron doner로 구성된 광중합시스템에 의해서 유발된다. P90에 적절한 광중합 시간은 Figure 2b와 Figure 3c에서 볼 수 있듯이 낮은 최대중합수축시간과 연관이 있으며, “ring opening” 중합과정에 수반되는 양이온(cation)의 형성에 어느 정도의 시간이 필요하기 때문으로 사료된다^{27,28)}. 제조사가 권장하는 P90의 광 조사 시간은 40초로서, Figure 2b에서 보는 바와 같이 P90의 최대수축시간은 6.7초로 다른 제품과 비교하여 느리지만 광 조사 개시 후 40초 이내에 대부분의 중합이 완료되는 것을 관찰할 수 있다. Plasma Arc 광중합기나 Laser광 중합기는 silorane 복합레진의 중합에 필요한 시간 동안 사용하기에는 열 발생이 너무 많아서 추천되지 않는다.^{22,28)}

본 연구에서 측정된 silorane 복합레진 P90의 중합수축은 Papadogiannis 등²¹⁾이 보고한 중합수축(1.34%)과 유사하였고 Weinmann 등¹⁹⁾의 측정값(0.99%)과는 약간의 차이를 보였으나 각 연구자마다 서로 다른 측정기와 실험조건(조사광의 세기, 광 조사 시간 및 측정 시 경과된 시간 등)에서 얻어진 결과이므로 절대 비교를 할 수는 없지만 각 제품별 상대적인 중합수축의 정도는 유사하였다.

본 연구에서 측정한 중합수축률, 최대중합수축률 및 최대수축시간은 silorane기질을 함유하는 복합레진의 중합수축의 거동을 파악하는데 많은 도움을 줄 것으로 여겨진다. 중

합수축역학과 더불어 silorane 복합레진의 점도 및 조작성을 포함한 유변학적 특성, 그리고 계면적합도 및 복합레진의 마모도와 같은 물성 등에 대한 더 많은 연구가 이루어져야 임상에서 복합레진을 선택하는데 도움을 줄 것으로 사료된다.

V. 결 론

본 연구에서는 광중합 복합레진의 체적중합수축을 온도변화에 민감하지 않고, 복잡한 과정없이 실시간으로 측정할 수 있는 장치를 이용하여, silorane 및 methacrylate 기질의 여러 광중합 복합레진의 중합수축의 양상을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 복합레진의 중합수축은 1.48-2.80%였으며 silorane 기질의 복합레진인 P90이 가장 낮았고 Gradia, Z250, Z350, Z100, Beautifil 순으로 증가하였다.
2. 최대중합수축률은 silorane이 0.13%/s로 가장 낮았고 Z100이 0.34%/s로 가장 높았다.
3. Silorane 복합레진 P90의 최대수축시간은 6.7초로서 methacrylate 기질의 복합레진(2.4-3.1초)과 비교하여 두 배 이상 느렸다.
4. 최대중합수축률은 중합수축과 최대수축시간의 역수를 곱한 값과 강한 양의 상관관계를 보였다($R = 0.95$).

참고문헌

1. Peutzfeld A. Resin composites in dentistry: the monomer systems. *Eur J Oral Sci* 105:97-116, 1997.
2. Bragg RR, Ferracane JL. Alternatives in polymerization contraction stress management. *Crit Rev Oral Biol Med* 15(3):176-184, 2004.
3. Davidson CL, Feilzer AJ. Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *J Dent*. 25:435-440, 1997.
4. 이인복. 복합레진 수복과 상아질 접착제의 미세결 문제점과 임상적 중요성. *대한치과보존학회지* 46:424-430, 2008.
5. 박준규, 조병훈, 이인복, 권혁춘, 엄정문. 광조사 강도의 변화에 따른 광중합 복합레진의 중합반응에 관한 연구. *대한치과보존학회지* 26:86-94, 2001.
6. Feilzer AJ, Dooren LH, de Gee AJ, Davidson CL. Influence of light intensity on polymerization shrinkage and integrity of restoration-cavity interface. *Eur J Oral Sci* 103:322-326, 1995.
7. Watts DC, Cash AJ. Determination of polymerization shrinkage kinetics in visible light-cured materials: methods development. *Dent Mater* 7:281-287, 1991.
8. Miyazaki M, Hinoura K, Onose H, Moore BK. Effects of filler content of light-cured composites on bond strength to bovine dentine. *J Dent* 19:301-303, 1991.
9. Venhoven B.A.M., de Gee A.J. and Davidson CL. Polymerization contraction and conversion of light-curing BisGMA-based methacrylate resins. *Biomater* 14(11):871-875, 1993.
10. Palin WM, Fleming GJP, Nathwani H, Burke FJT, Randall RC. *In vitro* cuspal deflection and microleakage of maxillary premolars restored with novel low-shrink dental composites. *Dent Mater* 21:324-335, 2005.
11. Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Setting stress in composite resin in relation to configuration of the restoration. *J Dent Res* 66:1636-1639, 1987.
12. Segura A, Donly KJ. *In vitro* posterior composite polymerization recovery following hygroscopic expansion. *J Oral Rehabil* 20:495-9, 1993.
13. Park JK, JH Chang, Lee IB. How should composite be layered to reduce shrinkage stress: Incremental or bulk filling? *Dent Mater* 24:1501-1505, 2008.
14. Lee MR, Cho BH, Son HH, Um CM, Lee IB. Influence of cavity dimension and restoration methods on the cusp deflection of premolars in composite restoration. *Dent Mater* 23:288-295, 2007.
15. Sahafi A, Peutzfeld A, Asmussen E. Effect of pulse-delay curing on *in vitro* wall-to-wall contraction of composite in dentin cavity preparations. *Am J Dent* 14:295-296, 2001.
16. Obici AC, Sinhoreti MAC, de Goes MF, Consai S, Sobrinho LC. Effect of the photo-activation method on polymerization shrinkage of restorative composites. *Oper Dent* 27:192-198, 2002.
17. Kemp-Scholte CM, Davidson CL. Complete marginal seal of Class V resin composite restorations effected by increased flexibility. *J Dent Res* 69:1240-1243, 1990.
18. Feilzer AJ, de Gee AJ, Davidson CL. Curing contraction of composites and glass ionomer cements. *J Prosthet Dent* 59:297-300, 1988.
19. Weinmann W, Thalacker C, Guggenberg R. Siloranes in dental composites. *Dent Mater* 21:68-74, 2005.
20. Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J. Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dent Mater* 21:56-67, 2005.
21. Papadogiannis D, Kakaboura A, Palaghias G, Eliades G. Setting characteristics and cavity adaptation of low-shrinking resin composites. *Dent Mater* 25: 1509-1516, 2009.
22. Miletic V, Ivanovic V, Dzeletovic B, Lezaja M. Temperature changes in Silorane-, Ormocer-, and Dimethacrylate-based composites and pulp chamber roof during light-curing. *J Esthet Restor Dent* 21:122-132, 2009.
23. Lee IB, Cho BH, Son HH, Um CM. A new method to measure the polymerization shrinkage kinetics of light cured composites. *J of Oral Rehabil* 32:304-314, 2005.
24. Ellakwa A, Cho NK, 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.
25. 이인복. 복합레진의 초기 동적 체적 중합수축의 실시간 측정-새로운 측정장치의 개발에 대한 소고-. *대한치과보존학회지* 26:134-140, 2001
26. Chappelow CC, Pinzino CS, Power MD, Eick JD. Photocured epoxy/SOC matrix resin systems for dental composites. *Polymer Reprints* 38:90-91, 1997.
27. Cadenaro M, Biasotto M, Scuor N, Breschi L, Davidson CL, Lenarda R. Assessment of polymerization contraction stress of three composite resins. *Dent Mater* 24:681-685, 2008.
28. Ferracane JL. Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dent Mater* 21:36-42, 2005

국문초록

Silorane 복합레진의 중합수축의 동역학

권영철 · 이인복*

서울대학교 치의학전문대학원 치과보존학교실

복합레진이 개발된 이후 많은 물성의 향상이 이루어졌으나 복합레진의 중합수축은 아직 해결되지 않은 주요 단점으로 남아있다. 중합수축이 적은 복합레진을 만들기 위한 많은 노력이 이루어졌고, 최근에 기존의 methacrylate 기질이 아닌 silorane 기질의 복합레진이 개발되었다. 본 연구에서는 silorane 기질의 복합레진과 methacrylate 기질의 복합레진의 중합수축거동을 측정하고 비교하고자 하였다. 온도변화에 민감하지 않으며 실시간으로 복합레진의 체적 중합수축을 측정할 수 있는 계측장치를 제작하여 사용하였다. 5종의 methacrylate 기질의 수복용 복합레진(Beautifil, Z100, Z250, Z350, Gradia X)과 silorane 기질 복합레진(P90)의 중합수축을 10분 동안 측정하여, 중합수축량, 최대 중합수축률 그리고 최대수축시간을 비교하였다. 복합레진의 중합수축은 제품별로 많은 차이를 보였다. Silorane 기질의 P90 복합레진의 중합수축이 1.48%로 가장 낮았고 Beautifil 복합레진의 중합수축이 2.80%로 가장 높았다. Methacrylate 계열의 복합레진 사이에도 중합수축량에 제품별로 유의한 차이를 보였다($p < 0.05$). 최대 중합수축률은 P90이 0.13%/s로 가장 낮았고 Z100이 0.34%/s로 가장 높았다. 최대수축시간은 methacrylate 기질의 복합레진(2.4-3.1초)에 비해, silorane 기질의 P90 복합레진이 6.7초로 두 배 이상 길었다. 최대중합수축률은 중합수축과 최대수축시간의 역수를 곱한 값과 강한 양의 상관관계를 보였다($R = 0.95$).

주요단어: Silorane, 복합레진, 중합수축량, 최대중합수축률, 최대수축시간, 아르키메데스 원리, 부력