

論文

치아 수복용 BIS-GMA / 실리카 복합재료의 물성 향상

장정식* · 김상우*

Performance Improvement of BIS-GMA / Silica Composites for Dental Restorative Materials

Jyong-Sik Jang* and Sang-Woo Kim*

ABSTRACT

The mechanical properties of BIS-GMA/silica composites were evaluated for the dental restorative applications. Flexural properties of BIS-GMA/silica composites were measured as a function of silane coupling agent concentration, and maximum flexural strength was observed at 0.5 wt% of silane concentration. The effects of silica content, curing agent concentration, and heat treatment were also considered for flexural properties. Silica content has the greatest effect for flexural modulus, and the improvement of flexural strength could be achieved by heat treatment. In addition, FT-IR and scanning electron microscopy have been also undertaken for the interfacial study of BIS-GMA/silica composites.

초 록

치아 수복용 재료로 적용하기 위해 BIS-GMA/실리카 복합재료를 제조하여 이에 대한 기계적 물성을 고찰하였다. 표면처리용 실란 카플링제인 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane(γ -MPS)으로 충전제인 실리카 표면을 처리하여 굴곡 물성을 실란 처리 농도에 따라 측정하였고, 실란 처리 농도 0.5 wt%에서 굴곡 강도가 최대값을 나타냈다. 또한 실리카 함량, 경화제 농도 및 열처리에 대해 BIS-GMA/실리카 복합재료의 굴곡 물성을 고찰하였다. 굴곡 탄성율에는 실리카 함량이 가장 큰 영향을 보였으며 열처리를 통해 굴곡 강도의 향상을 가져올 수 있었다. 또한 FT-IR 스펙트럼과 주사 전자 현미경을 이용하여 BIS-GMA/실리카 복합재료의 계면에 대한 고찰을 행하였다.

1. 서 론

최근들어 복합재료에 대한 요구가 여러 응용 분야에서 증가되고 있는 가운데 치과 재료 부분에서도 복합재료에 대한 관심이 높아지고 있다. 이중에서도

특히 치아 수복 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이다[1~3]. 기존의 치아 수복 재료로는 주로 아말감, silicate cement 등을 사용하여 왔다. 그러나 아말감은 치아와의 접착성이 좋지 않고 독성에 대한 위험성이 있으며, silicate cement는 용

* 서울대학교 공과대학 공업화학과

해성이 크고 펄프질에 염증을 일으키며 역시 치아와의 접착성이 좋지 않는 등의 단점들이 나타나 최근 들어 치아용 복합재료로 많이 대체되고 있다 [4~6].

치아용 복합재료는 기존의 수복용 재료에 비해 성형이 쉽고 다루기 쉬우며 치아의 dentin이나 enamel과의 접착성이 좋아 microleakage의 발생이 적은 장점이 있다. 또한 치료 부분의 파손시 그 보수가 용이하며, 이런 장점등으로 인해 임상 분야에서 사용량이 증가되고 있다. 일반적으로 치아용 복합재료는 dimethacrylate 관능기를 가진 matrix와 충전제로 구성된다. Dimethacrylate 수지는 대부분 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxy propoxy)-phenyl]propane(BIS-GMA)를 사용하고 있다. BIS-GMA는 분자 크기와 구조가 커서 휘발성, 중합 수축도, 경화 시간 등이 적고, 또한 강하고 단단한 물성을 가지고 있다. 그러나 점도가 매우 높아 일반적으로 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA)와 같은 희석제와 섞어 사용한다. 또한 충전제는 quartz, glass bead, silica 등을 실란 카플링제로 표면 처리를 하여 사용하고 있다[7~10].

이와 같은 치아용 복합재료에 대한 물성 평가는 American Dental Association Specification No. 27에 의거한 diametral tensile strength, 수분 흡수도와 내마모성 등에 집중되고 있으며, 일반적 구조재료에 대한 중요한 물성 평가라 할 수 있는 ASTM 표준에 의거한 물성에 대한 고찰은 미흡한 실정이다[11~20]. 본 연구에서는 대표적 치아용 복합재료인 BIS-GMA/실리카 복합재료에 대한 기계적 물성의 평가와 향상을 실험목적으로 하였다. 복합재료의 중요한 기계적 물성중 하나인 굴곡 강도와 굴곡 탄성율에 대하여 ASTM 표준에 의한 측정을 통해 구조재료로서의 물성 평가를 시도하였다. BIS-GMA/실리카 복합재료의 물성은 복합재료의 특성상 많은 실험 인자들에 의해 영향을 받게 된다. 본 연구에서는 여러 실험 인자중 실란 카플링제의 농도, 충전제의 함량, 경화제의 농도와 열처리 효과 등을 중요 인자로 정하고 이들 인자들의 굴곡 강도와 굴곡 탄성율에 대한 영향을 제면에 대한 고찰을 중심으로 평가하여 보았다[21].

2. 실험

2-1. 시료

사용된 BIS-GMA 수지는 Shin-Nakamura사의 EMA-1020이며, 점도를 줄이기 위해 사용된 희석제는 같은 회사의 3G(TEGDMA)를 사용하였고 각 수지의 특성을 Table 1,2에 나타내었다. 한편 실리카는 한불화학의 ZEOSIL-65를 사용했으며, 실란 카플링제는 Petrach사의 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane(γ -MPS)를 사용했고, 경화제는 Kanto사의 benzoyl peroxide(BPO)를 사용하였다.

Table 1. Properties of EMA-1020(BIS-GMA)

Molecular mass	452.55
Acid value (mgKOH/g)	0.55
Viscosity (40°C, mPa · s)	82400

Table 2. Properties of 3G(diluent)

Molecular mass	286.33
Specific gravity (25°C)	1.073
Saponification value (mgKOH/g)	395.4
Moisture (%)	0.02

2-2. BIS-GMA/실리카 복합재료의 제조

본 실험에서 사용된 실리카를 γ -MPS로 표면처리를 하였다. 효과적인 표면개질화를 위해 미리 가수분해시킨 상태에서 γ -MPS를 도입하는 방법(prehydrolysis)을 사용했다. 즉 γ -MPS를 70% 에탄올 / 30% 물(de-ionized and distilled water, pH = 3.5) 용액에 1시간동안 가수분해하였다. 실리카를 120°C에서 24시간동안 건조시킨 다음, 가수분해된 γ -MPS 용액 50g당 실리카 10g을 넣고 고르게 섞은 후, 상온에서 건조하여 표면처리된 실리카를 제조했다. 표면처리된 실리카를 충전제로 사용하고 BIS-GMA 수지와 TEGDMA를 6:4의 몰 퍼센트 비로 섞은 다음, BPO를 넣어 금속 mold에서 경화시켜 시편을 제조하였다. 실란 카플링제 농도 0.5 wt%, 실리카 함량 10 wt%, 경화제 농도 1.0 wt%를

기본 실험 조건으로 정한 다음, 실험 인자의 조건을 한 가지씩 변경시키며 실험하였다. 한편 발열 반응으로 인한 내부 기포 생성을 억제하기 위해 반응 온도를 두 단계로 나누어 경화시켰다. 즉 70°C로 1시간 동안 반응시킨 후, 100°C에서 3시간 동안 경화시켜 100 mm × 60 mm × 3 mm 크기로 시편을 제조하였다[22,23].

2-3. 물성 실험

기계적 물성으로 선정된 굴곡 강도와 굴곡 탄성율을 측정하기 위하여 ASTM D-790M에 의거하여 UTM(Universal Testing Machine, Instron 4201)을 사용하여 3점 굽힘 시험에 의해 측정하였다. 사용된 지지대 간격은 50 mm로 고정하였으며, 지지대 간격과 시편 두께의 비가 16이 되도록 고정하였고 시편 너비는 10 mm로 하였다. 측정에 사용된 load cell은 500 kg이었으며, cross head 속도는 2mm/min이었다. 굴곡 탄성율은 응력-변형 곡선의 초기 기울기를 이용하여 구하였다[24].

효과적인 적외선 분광 분석을 위하여 액체질소로 냉각되는 MCT detector가 부착된 Digilab사의 FTS-60 타입의 FT-IR을 사용하였다. 또한 시편의 파단면을 관찰하기 위하여 Jeol사의 JSM-35 타입의 scanning electron microscopy(SEM)을 이용하였다. 전자빔이 불규칙하게 회절되는 것을 막기 위해 시편의 파단면을 금으로 코팅하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 γ -MPS의 농도에 따른 BIS-GMA/실리카 복합재료의 굴곡 강도를 나타내었다. γ -MPS의 표면 처리시 BIS-GMA/실리카 복합재료의 굴곡강도는 점진적으로 증가하였으며, 0.5 wt%에서 최대값을 보였다. 이는 γ -MPS에 의해 실리카 표면에 메타아크릴레이트 관능기가 도입됨으로써 BIS-GMA와의 효과적인 화학결합을 이룰 수 있기 때문이다. 그러나 0.5 wt% 이상의 농도에서는 점차 굴곡 강도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 일반적으로 복합재료의 기계적 물성이 강화재와 매트릭스 사

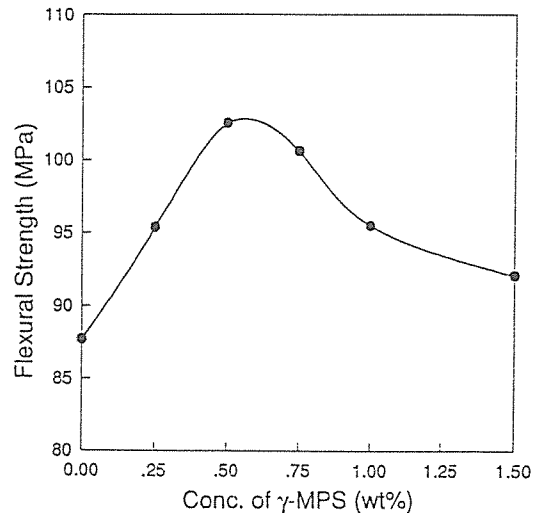


Fig. 1. Flexural strength of BIS-GMA/silica with the variation of γ -MPS concentration.

이의 계면이 물리적 결합에 의한 것인 경우보다는 화학적 결합시 더 높은 값을 나타낸다는 사실에 기인한 것으로 생각된다. γ -MPS가 실리카 표면에 적정 농도 이하로 존재하는 경우에는 BIS-GMA/실리카 계면에서 충전제가 BIS-GMA와 효과적인 화학 결합을 이루게 된다. 그러나 적정 농도 이상에서는 과량의 γ -MPS가 다층 구조 형태를 이루어 실리카 표면과 화학 결합을 이루지 못하고 느슨한 물리적 흡착 상태로 존재하게 되며, 이로 인해 계면에서 γ -MPS가 윤택 작용을 하여 굴곡 강도를 저하시키는 것으로 생각된다[25].

이러한 사실은 표면 처리된 실리카 표면의 FT-IR 분석과 파단면에서의 SEM사진을 통해 확인할 수 있었다. Fig. 2는 실리카 표면을 wafer 방법을 이용하여 FT-IR transmission 방법에 의해 분석한 스펙트럼을 나타내고 있다. γ -MPS의 농도 변화에 따른 실리카 표면 위에서의 흡착 거동을 FT-IR 스펙트럼을 이용하여 추적하였으며, 1640 cm^{-1} 영역에 지방족 C=C 결합을 나타내고, 1700 cm^{-1} 영역은 하이드록시기와 수소 결합된 카르보닐기를 나타내며, 1720 cm^{-1} 영역은 수소 결합을 하지않은 free 카르보닐기를 나타낸다. 이 세가지 피크는 모두 γ -MPS의 메타아크릴레이트기로부터 기인한 것이다. γ -MPS의 농도가 증가할수록 1640 cm^{-1} 과

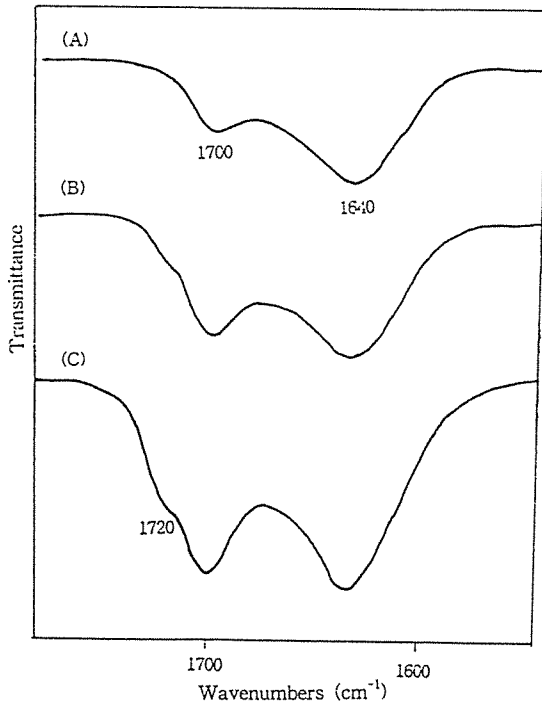


Fig. 2. FT-IR transmission spectra of silane treated silica with the variation of γ -MPS concentration ; (A) 0.5 wt% (B) 1.0 wt% (C) 1.5 wt%.

1700 cm^{-1} 영역의 피크가 증가하고 있으며 (B)스펙트럼에서 새로이 1720 cm^{-1} 영역의 피크가 나타나기 시작하여 free 카르보닐기가 생성되기 시작했음을 알 수 있다. 또한 (C)스펙트럼에서 보듯이 실란 카플링제의 농도 증가에 따라 free 카르보닐기가 증가하고 있으며, γ -MPS가 단층 구조 형태에서 다층 구조 형태로 변하고 있음을 나타낸다 [26].

또한 SEM을 이용하여 γ -MPS의 농도에 따라 복합재료 파단면의 morphology를 고찰하였다. Fig. 3은 실리카 표면을 실란 카플링제로 처리한 경우와 미처리시의 BIS-GMA/실리카 복합재료의 SEM micrograph를 나타낸다. 그림에서 보듯이 실란 미처리시나 고농도 실란 처리시는 실리카와 수지의 경계면이 표면에 분리되어 나타나 있으나, 0.25 wt%~1.0 wt% 실란 처리시는 경계가 불분명해지고 표면에 돌출된 실리카 입자가 적어 계면에서가 아

니라 매트릭스 수지에서 파단이 일어났음을 알 수 있다. 특히 0.5 wt%의 경우 이러한 현상이 두드러져 굴곡 강도가 최대치를 보이는 사실을 뒷받침해주고 있다.

한편 Fig. 4에는 γ -MPS의 농도에 따른 굴곡 탄성율을 나타내었다. 측정 결과 전반적으로 γ -MPS 농도의 굴곡 탄성율에 대한 영향은 적은 것으로 나타났다.

Fig. 5와 Fig. 6에 BPO의 농도에 따라 BIS-GMA/

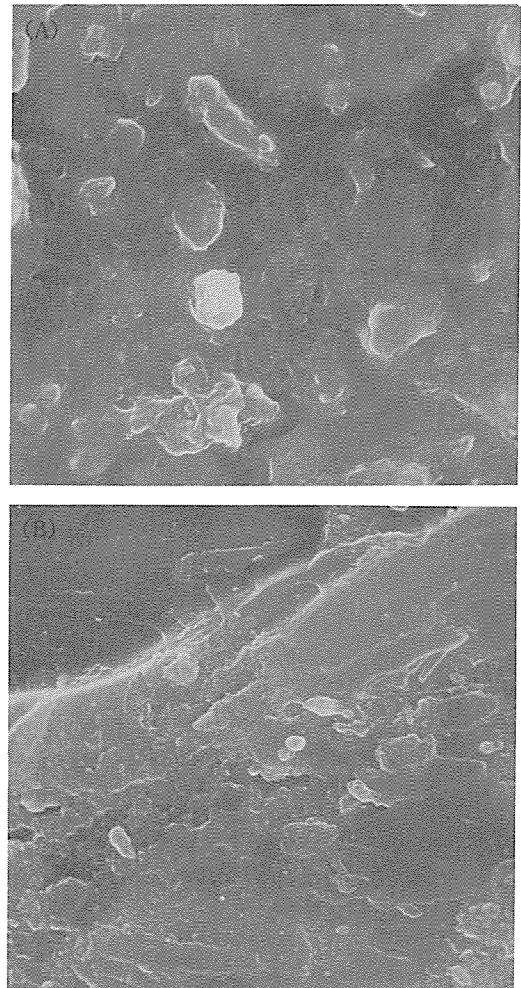
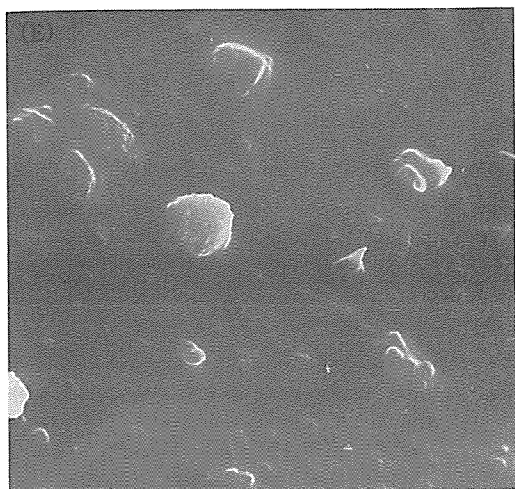
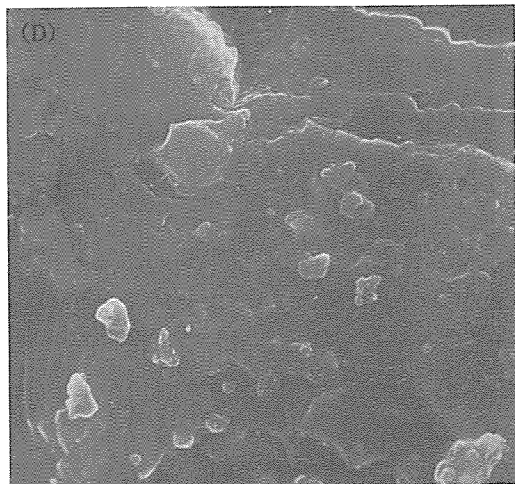
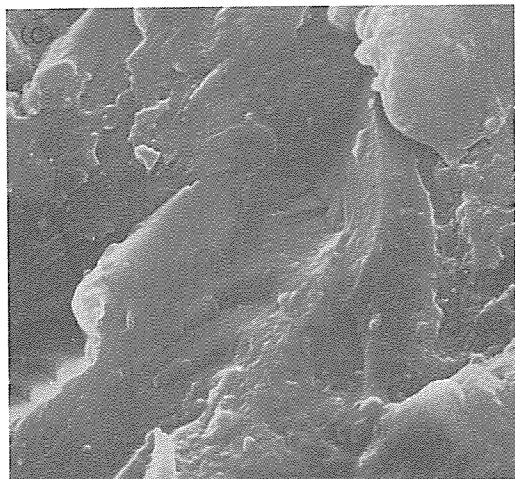


Fig. 3. SEM micrographs of BIS-GMA/silica with the variation of γ -MPS concentration ; (A) 0 wt% (B) 0.25 wt% (C) 0.5 wt% (D) 1.0 wt% (E) 1.5 wt%. (X3000)



◀ Fig. 3. (Continued)

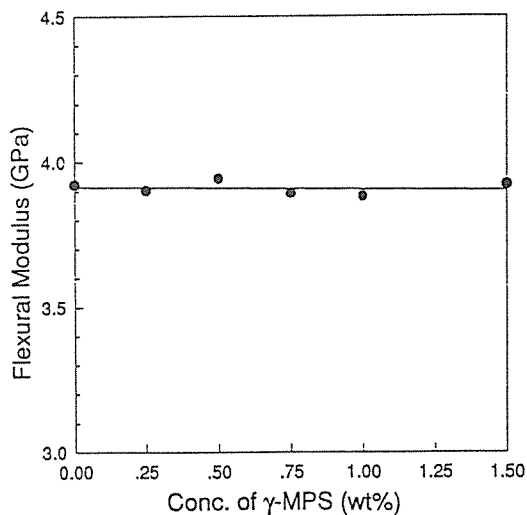


Fig. 4. Flexural modulus of BIS-GMA/silica with the variation of γ -MPS concentration.

실리카 복합재료의 굴곡 강도와 굴곡 탄성율을 나타내었다. BPO의 농도가 2.0 wt%인 경우에, BPO의 농도가 낮은 경우보다 굴곡 강도가 감소했으며, BPO의 농도가 증가할수록 굴곡 탄성율이 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 현상은 경화제의 농도가 높아지면 가교 밀도가 높아지고 분자량이

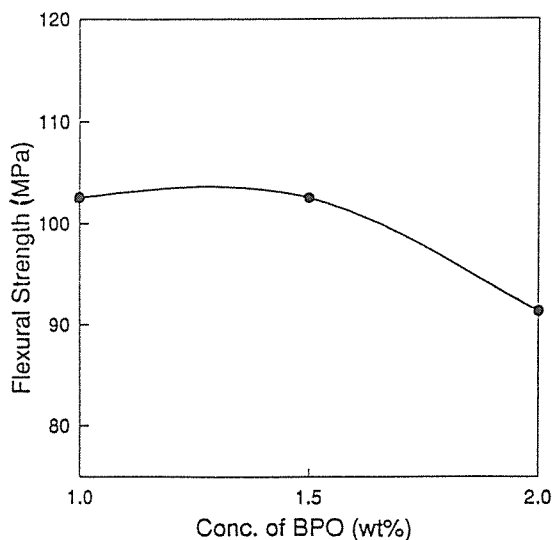


Fig. 5. Flexural strength of BIS-GMA/silica with the variation of BPO concentration.

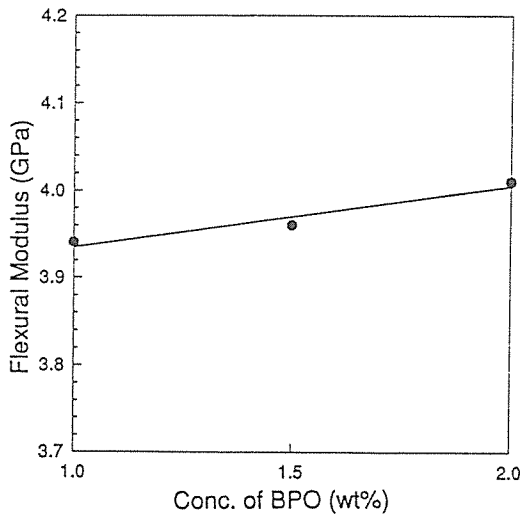


Fig. 6. Flexural modulus of BIS-GMA/silica with the variation of BPO concentration.

적어져 brittle한 성질을 가지게 되기 때문으로 사료된다.

Fig. 7가 실리카 함량에 따른 BIS-GMA / 실리카 복합재료의 굴곡 강도를 나타내었다. 실리카 함량에 따른 굴곡 강도의 경향은 실리카 함량 10 wt%까지는 물성이 약간 증가하나, 그 이상에서는 실리카 함량이 증가할수록 굴곡 강도가 감소하는 것으로 나타났다. 실리카 함량이 큰 경우, 물성이 감소하게 되는 것은 BIS-GMA의 높은 점도로 인해 실리카가 균일하게 분산되지 못하기 때문으로 생각된다. 이 사실을 SEM 사진을 통하여 확인하여 보았으며, Fig. 8의 (A)와 (B)에 실리카 함량 10 wt%와 20 wt%인 경우의 파단면을 나타내었다. 그림에서 보듯이 20 wt%에서는 실리카가 덩어리로 뭉쳐져 있음을 확인할 수 있었다.

한편, 실리카의 불균일 분산으로 인한 물성 저하를 방지할 목적으로 실리카를 분산시키고자 실리카 표면에 BIS-GMA 수지를 코팅하여 복합재료를 제조하였다. 즉, 클로로 포름에 실리카와 수지를 6 : 4의 무게비로 섞은 후, 용매를 증발시켜 수지가 표면에 코팅된 실리카를 만들어 이를 충전제로 사용하였다. 이 복합재료에 대해 굴곡 강도를 측정한 결과 Table 3에서 보듯이 물성이 증가하는 것으로 나타났고 Fig. 8의 (B)와 (C), (D)의 SEM 사진을

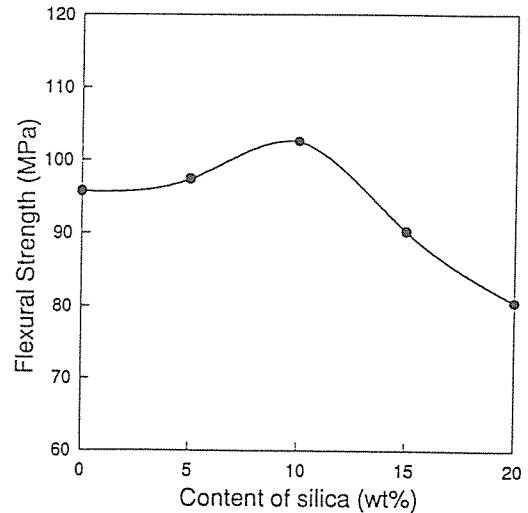


Fig. 7. Flexural strength of BIS-GMA/silica with the variation of silica content.

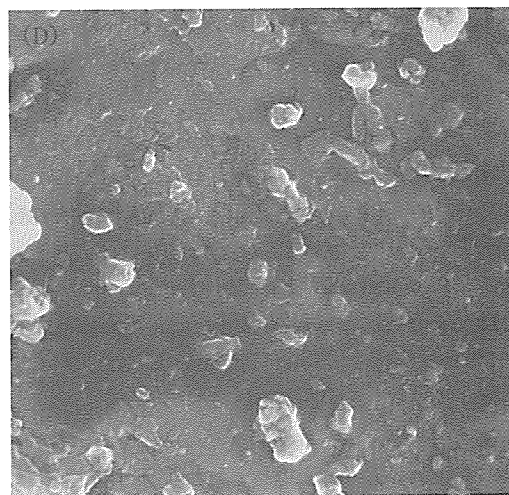
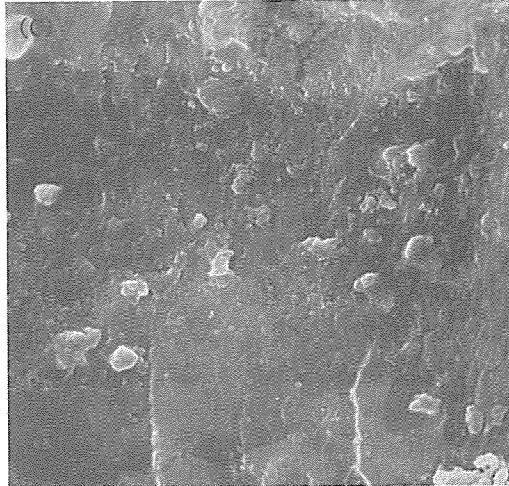
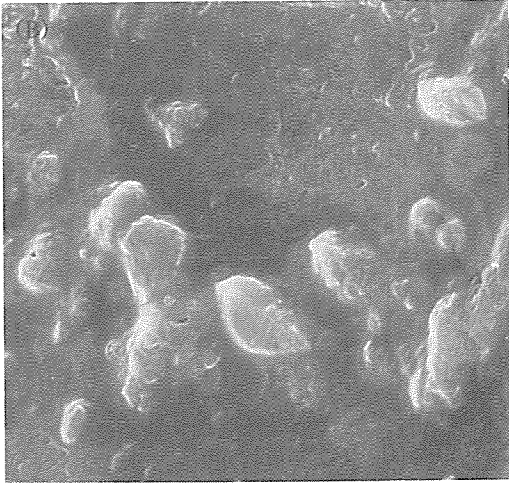
Table 3. Coating effect for flexural strength(MPa)

silica content	uncoated	coated
15 wt%	90.25	93.42
20 wt%	80.50	89.91

비교해 보면 코팅한 경우에 실리카가 더 균일하게 분포함을 알 수 있다.



Fig. 8. SEM micrographs of BIS-GMA/silica with the variation of silica content ; (A) 10 wt% uncoated (B) 20 wt% uncoated (C) 15 wt% coated (D) 20 wt% coated. (X3000)



◀ Fig. 8. (Continued)

Fig. 9에 실리카 함량에 따른 굴곡 탄성율을 나타내었다. 굴곡 탄성율은 혼합 법칙에 따라 실리카 함량에 비례하여 증가하였고 증가폭이 다른 인자들에 비해 월등히 높아 실리카 함량이 굴곡 탄성율에 대해 영향이 가장 큰 인자로 나타났다.

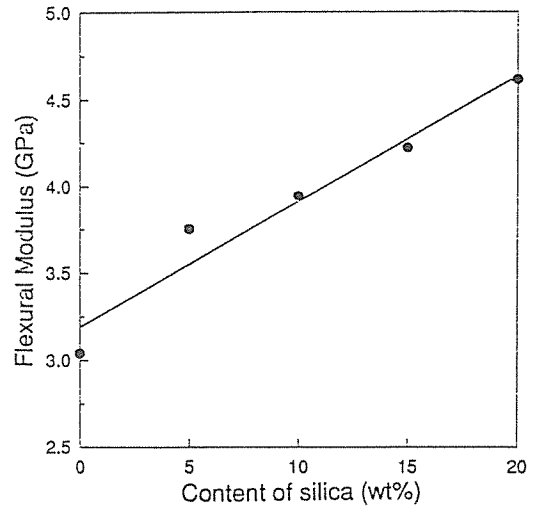


Fig. 9. Flexural modulus of BIS-GMA/silica with the variation of silica content.

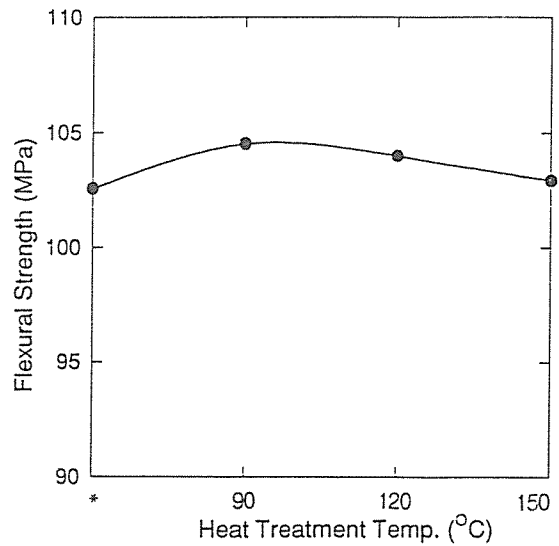


Fig. 10. Flexural strength of BIS-GMA/silica with the variation of heat treatment temperature (*:not heat treatment).

굴곡 강도에 대한 열처리 효과를 알아보기 위하여 γ -MPS로 표면 처리한 실리카에 열처리를 하여 복합재료를 제조하였다. 각 온도에서 7분 동안 열처리를 하였으며, Fig. 10에 열처리 온도에 따른 굴곡 강도를 나타내었다. 열처리시 굴곡 강도가 증가하였으며 잔류하고 있던 수분의 제거로 인해 계면에서 효과적인 결합이 이루어져 물성이 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 열처리 온도가 높아질수록 물성 증가량이 감소하였는데 이는 적정 온도보다 높은 온도에서는 γ -MPS의 메타아크릴레이트기가 산화와 중합으로 인해 손실되기 때문으로 생각된다[27].

4. 결 론

BIS-GMA / 실리카 복합재료의 기계적 물성을 향상시키기 위해 실리카 표면을 실란 카플링제로 처리하였으며, FT-IR과 SEM을 통하여 계면에 대한 고찰을 수행하였다. 여러 중요 실험 인자들에 대해 굴곡 강도와 굴곡 탄성율을 측정하였고 이상의 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) BIS-GMA / 실리카 복합재료의 굴곡 강도는 γ -MPS 처리 농도가 0.5 wt%일때 최대값을 보였고, 그 이상의 농도에서는 감소하였으며 이는 γ -MPS가 고농도시 다층 구조 형태를 이루기 때문이다. 한편, 굴곡 탄성율에는 γ -MPS의 농도가 큰 영향을 주지 못했다.
- 2) BPO의 함량이 큰 경우에 굴곡 강도의 감소가 나타났고 굴곡 탄성율은 증가하여 brittle한 성질을 보였다.
- 3) 실리카 함량이 10 wt%보다 큰 경우에는 BIS-GMA / 실리카 복합재료의 굴곡 강도가 실리카의 불균일 분산으로 인해 감소했으며, 실리카에 수지를 코팅함으로써 굴곡 강도의 증가를 가져올 수 있었다. 또한 굴곡 탄성율은 실리카 함량에 의해 가장 큰 영향을 받는 것으로 나타났다.
- 4) 열처리시 수분 제거로 인해 굴곡 강도의 증가가 나타났으며, 열처리 온도가 높아질수록 BIS-GMA / 실리카 복합재료의 물성 증가량이 감소하였다.

참 고 문 헌

1. R.W. Phillips, Skinner's Science of Dental Materials 8th ed., Igaku-Shoin / Saunders, pp. 177-247 (1982).
2. D.F. Williams (Vol Ed.), Materials Science and Technology Vol. 14-Medical and Dental Materials, VCH, pp. 209-258 (1992).
3. R.G. Craig, Restorative Dental Materials, 8th edn. CV Mosby, St Louis, USA, pp. 514-520, (1989).
4. G. Willems, P. Lambrechts, M. Braem, J.P. Celis, G. Vanherle, Dent. Mat. 8, pp. 310-319, (1992).
5. H. Hosoda, T. Yamada, S. Inokoshi, J. Prosth. Dent., 64, pp. 669-676, (1990).
6. F. Luts, R.W. Philips, J. Prosth. Dent. 50, pp. 480-488, (1983).
7. R.L. Bowen, "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. 3,066,112, (1962).
8. R.L. Bowen, "Properties of Silica Reinforced Polymer for Dental Restorations", J. Am. Dent. Assoc. 66, 57, (1963).
9. N. Nishiyama, R. Shick, K. Horie, and H. Ishida, "Influence of Adsorption Behavior of a Silane Coupling Agent onto Silica on Visco-Elastic Properties", Controlled Interphases in Composite Materials, Elsevier Science Publishing Co., Inc., pp. 707-713 (1990).
10. R. Labella, M. Braden, and K.W.M. Davy, "Novel Acrylic Resins for Dental Applications", Biomaterials, 13, 13, (1992).
11. American Dental Association Specification No. 27 for Direct Filling Resins, J. Am. Dent. Assoc., 94, pp. 1191-1194, (1977).
12. R.J. Michl, "Isosit - A New Dental Material", Quintessence International, 3, pp. 29-33,

(1978).

13. F.A. Rueggeberg, D.T. Hashinger, C.W. Fairhurst, *Dent. Mat.*, 6, pp.241-249, (1990).

14. F.A. Rueggeberg, R.G. Craig, *J. Dent. Res.*, 67, pp.932-937, (1988).

15. J.F. McCabe, B.H. Smith, *Brit. Dent. J.*, 151, pp.123-126, (1981).

16. A. Peutzfeldt, E. Asmussen, *Dent. Mat.* 8, pp.146-148, (1992).

17. J. L. Ferracane, H. Matsumoto, T. Okabe, *J. Dent. Res.*, 64, pp.1332-1336, (1985).

18. W.D. Cook, P.M. Stardish, *Austr. Dent. J.* 28, pp.307-311, (1983).

19. R.K. Denton, U.S. Patent No. 4,781,940, (1988).

20. R.L. Ibsen, W.R. Glace, U.S. Patent No. 4,859,716, (1989).

21. 장정식, 김상우, "실험 계획법을 이용한 BIS-GMA/실리카 복합재료의 물성 최적화", *폴리머*, 18권 4호, pp.584-590, (1994).

22. S.A.A. Faraj, and B. Ellis, "The Effect of Processing Temperature on the Exotherm, Prosity and Properties of Acrylic Denture Base.", *Br. Dent. J.*, 147, 209, (1979).

23. D.C. Smith, "The Acrylic Denture Base" *Br. Dent. J.*, 105, 86, (1958).

24. American Society for Testing and Materials (ASTM) D 790 M (1992).

25. J. Jang, "The Adhesion Promotion of Composite Interface and Corrosion Protection for Metal Surfaces by Using Silane Derivatives", Ph. D. Thesis, Case Western Reserve Univeristy, (1988).

26. 장정식, "메타아크릴레이트 실란을 이용한 유리섬유 강화 복합재료의 물성 향상", *한국공업화학회지*, 1권 2호, pp.133-139, (1990).

27. E.P. Plueddemann, "Bonding through Coupling Agents", *Molecular Characterization of Composite Interfaces*, Plenum Press, pp.13-23, (1985).