



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2023년 8월

박사학위 논문

치과 CAD/CAM 절삭가공용
광중합방식 하이브리드 복합 레진블록
개발과 굴곡강도 특성 연구

조선대학교 대학원

치의생명공학과

박 민 주

치과 CAD/CAM 절삭가공용
광중합방식 하이브리드 복합 레진블록
개발과 굴곡강도 특성 연구

Development of light-curing hybrid composite resin
block for dental CAD/CAM milling and study of
flexural strength characteristics

2023년 8월 25일

조선대학교 대학원

치의생명공학과

박 민 주

치과 CAD/CAM 절삭가공용
광중합방식 하이브리드 복합 레진블록
개발과 굴곡강도 특성 연구

지도교수 김 병 훈

이 논문을 치의학박사학위 신청 논문으로 제출함






2023년 4월

조선대학교 대학원

치의생명공학과

박 민 주

박민주의 박사학위논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	<u>최한철</u>	
위원	조선대학교	교수	<u>김병훈</u>	
위원	조선대학교	교수	<u>김희중</u>	
위원	조선대학교	교수	<u>안상건</u>	
위원	전남대학교	교수	<u>국민석</u>	

2023년 6월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	III
List of Figures	IV
ABSTRACT	VI
제 1 장. 서 론	1
제 2 장. 이론적 배경	4
제 3 장. 실험 재료 및 방법	13
제 1 절. 복합 레진블록 설계	13
1.1 원료 조성 설계	13
1.2 원료 혼합	13
1.3 블록 몰드 제작	17
1.4 Pressing	17
제 2 절. 광중합 장치 제작	20
2.1 가시광선 파장대 LED 모듈 제작	20
2.2 광중합 장치 제작	23
2.3 광 투과도를 높이기 위한 glass tray 제작	25
제 3 절. 광중합 장치를 이용한 복합 레진블록 제작 ..	26
3.1 레진블록 제작 설계	26
3.2 광중합을 통한 레진블록 제작	26

제 4 절. CAD/CAM 장비에서 시편 가공 제작과 후처리 ..	29
4.1 굴곡강도 시편 설계	29
4.2 시편 가공을 위한 CAD/CAM 장비 준비	29
4.3 4종의 시편 준비	29
4.4 후처리 실험 : 추가 광중합과 플라즈마 처리	29
제 5 절. 굴곡강도 측정 및 표면분석	35
5.1 굴곡강도 측정	35
5.2 SEM을 통한 표면 관찰	35
5.3 통계 분석	35
제 4 장. 결과 및 고찰	38
제 1 절. 굴곡강도 측정 분석 결과와 평가	38
제 2 절. SEM 분석을 통한 표면 미세구조 변화 평가	42
제 3 절. 고찰	44
제 5 장. 결론	48
참고문헌	49

List of Tables

Table 1.	Raw materials for hybrid resin	15
Table 2.	Specifications of mixing machine	16
Table 3.	Specifications of pressing machine	19
Table 4.	Specifications of light-curing device	24
Table 5.	Specifications of CAD/CAM milling machine	32
Table 6.	Specifications of flexural strength testing machine	37
Table 7.	Results of flexural strength testing	41
Table 8.	Results of flexural strength testing after post treatment ...	41

List of Figures

Figure 1.	Materials used in dental prosthesis.	5
Figure 2.	Free radical for the start of the polymerization.	7
Figure 3.	Polymer structure of MMA & PMMA polymerization.	7
Figure 4.	Composites resin of syringe type.	10
Figure 5.	Photo-polymerization process.	10
Figure 6.	Hybrid resin blank process for CAD/CAM.	12
Figure 7.	Procedure for development of hybrid resin block.	14
Figure 8.	Mold for hybrid resin block.	18
Figure 9.	Pressing device used in this study.	19
Figure 10.	Circuit diagram for light-curing device.	21
Figure 11.	LED module plate.	21
Figure 12.	Spectrum of light intensity on visible light blue LED device. ..	22
Figure 13.	LED light-curing device for photo-polymerization.	24
Figure 14.	Glass tray containing resin block for LED light-curing.	25
Figure 15.	Hybrid resin block specification	27
Figure 16.	LED light-curing process.	27
Figure 17.	4 types of finished resin blocks.	28
Figure 18.	Specimen preparation for flexural strength measurement.	30
Figure 19.	Design of specimen for CAD/CAM process.	30
Figure 20.	Specimen milling processing.	31

Figure 21. Resin blank manufactured according to different light-curing conditions and preparation of specimen for three point flexural strength test.	33
Figure 22. Light-curing at 1600 mW/cm ² for 15 min.	34
Figure 23. Plasma surface treatment device.	34
Figure 24. Flexural strength testing machine.	36
Figure 25. Results of flexural strength test for resin block according to light-curing conditions.	39
Figure 26. Results of flexural strength test for resin block after post treatment ($p^* < 0.05$).	40
Figure 27. SEM images of photo-polymerized resin block surfaces.	43

ABSTRACT

Development of light-curing hybrid composite resin block for dental CAD/CAM milling and study of flexural strength characteristics

Min-Ju Park

**Advisor : Prof. Byung-Hoon Kim, Ph. D.
Dept. of Biodental Engineering,
Graduate School of Chosun University**

The purpose of this study is to develop the hybrid resin block by light curing method and evaluate the effect of light-curing on the mechanical strength of the hybrid resin block.

Hybrid composite resin block was fabricated by polymer matrix mixed with inorganic filler and various additive. Visible light (460nm) LED curing device for light-curing was designed and fabricated. Light-curing of resin block was performed under 3 hrs at 1200 mW/cm², 2 hrs at 1600 mW/cm², 3 hrs at 1600 mW/cm², and 4 hrs at 1600 mW/cm² of irradiation intensities and time. Mechanical strength was measured using flexural strength. In addition, sample treated for 2 hrs at 1600 mW/cm² was performed post-treatment under conditions of plasma surface treatment (100W, 5 min) and light curing for 15 min in order to improve the degree of polymerization. And then specimen was used for measurement of flexural strength again. After the light-curing, surface morphology was analyzed by SEM.

Flexural strength of the composite resin block was significantly increased, as the irradiation time was increased. Especially, post-treated sample showed the higher flexural strength than those of the other

samples. In the SEM analysis, surface morphology was no significant difference regardless of as the light-curing conditions.

The results were as follows:

1. As the light-curing time increased, the flexural strength of the resin block increased.
2. In the post-treatment process of the resin block after light-curing, higher flexural strength was observed in the additionally post-treated experimental group than the control group.
3. In the post-treatment process of the resin block after light-curing, higher flexural strength was observed with the additional plasma surface treatment compared to the control group.
4. No change in the microstructure of the resin block surface in the experimental group and control group.

Based on the above results, this study expects that the visible light curing time will be helpful to improve the mechanical strength of the hybrid composite resin block for dental CAD/CAM milling, and the hybrid resin block is applied after prosthesis processing in dental CAD/CAM. Additional light-curing or plasma treatment is expected to contribute to improving mechanical strength.

Key words : Hybrid resin block, Dental CAD/CAM, Light-curing,
Composite resin, Flexural strength, Photo-polymerization

제 1 장. 서 론

치과에서 치아의 우식이나 파절에 의한 손상 또는 결손 등으로 상실된 치아 및 치아의 일부를 대체하기 위한 인레이, 인공치아, 크라운, 브릿지 등에 사용되는 치과용 보철 수복재는 크게 레진계, 세라믹계, 금속계로 나눌 수 있다. 보철 수복재 중에서 레진 고분자와 무기물 충전재로 구성된 혼합재를 복합레진이라 하는데 심미성, 물성이 우수하여 최근에 많이 사용되고 있다.

금속 재료는 물성이 우수하나 비 심미적이라는 단점을 가지고 있고 치아와 잘 결합하지 않기 때문에 수복물의 탈락을 방지하기 위해 치아의 많은 삭제가 필요하다.

치과에서 심미적 요구가 필요한 곳에 가장 많이 사용되는 대표적인 재료는 세라믹이다. 금속 원소와 비금속 원소의 화합물인 세라믹은 이온결합과 공유결합의 강한 원자간 결합으로 구성되어 높은 강도, 높은 투명도, 내열성 및 화학적 안정성 등의 특성을 갖는다. 특히 우수한 화학적 안정성으로 생체적합성도 우수한 장점이 있다. 그러나 세라믹의 높은 표면 경도는 수복물 자체의 우수한 마모 저항성에 기여할 수 있지만, 대합치 또는 대합되는 수복물의 과도한 마모를 유도하는 단점이 있다. 또한 취성(brittleness)이 크고 내부 결합에 의한 파괴 저항성이 취약한 단점이 있다(1).

반면 복합레진은 작업성이 우수하고 치아 삭제를 최소화할 수 있어 결손에 의한 취약한 구조를 강화시켜 주는 장점이 있다(2). 복합레진은 중합 방식에 따라 광중합형, 자가중합형, 이원중합형으로 분류할 수도 있다. 광중합형은 광중합 개시제에 따라 특정 파장의 광선에 노출시켜 중합되고 자가중합형은 시간이 지나며 서서히 경화되어 중합되고 이원중합형은 이 두 가지 과정이 모두 진행되는 방식이다. 최근 치과에서 일반적으로 직접 수복용 재료로 가장 많이 사용하는 복합재료는 광중합형 복합레진이다.

광중합 복합레진은 일반적으로 paste 상태로 공급되지만, 보관 중에는 경화되지 않고, 그 화합물을 중합시킬 수 있는 특정 파장의 광선에 노출시켜야 중합할 수 있다. 광중합 레진은 자가중합 레진에 비해 많은 장점이 있다. 별도의 혼합이 필요 없어 기포 형성이 최소화되고 중합 파장의 빛에 노출하기 전에는 중합이 시작되지

않으므로 보관이 편하고 시술자는 작업 시간을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 형태를 부여하기 쉽다. 또한 중합 시간이 짧으므로 작업 시간을 단축할 수 있고 무기질 필러가 첨가되어 물리적 특성이 우수하다(3-5).

광중합 복합레진은 1970년대에 실용화된 이후로 심미적 치과 수복의 새로운 장을 열었으며 재료의 기술이 계속 발전되어왔다(5). 중합 광으로 처음에 채택된 자외선은 인체에 대한 유해성과 복합레진에 대한 약한 투과력 등의 단점이 있었기 때문에 최근에는 인체에 안전하고 자외선에 비해 더 짧은 시간에 더 깊이 중합할 수 있는 가시광선 영역의 LED 광이 현재 일반적으로 많이 사용되고 있다(6,7).

최근 치과 분야에도 CAD/CAM 장비의 도입으로 편리하고 빠르게 보철물을 제작하고 있다. 이러한 자동화 장비는 절단, 밀링, 가공 등을 통해 기존의 수작업보다 정확한 보철물을 제작할 수 있다. 최근 CAD/CAM 시스템을 이용하여 제작되고 있는 치과재료는 지르코니아, 글라스 세라믹, 금속, 왁스, PMMA, PEEK, 하이브리드 복합 레진블록 등 다양한 재료들이 적용되고 있다(8). PMMA(polymethyl methacrylate)는 1937년 처음 소개된 이후 색안정성과 체적안정성, 투명도, 조직친화성, 상대적으로 낮은 독성 등의 이유로 임상에서 널리 활용되고 있다. 또한 다양한 수복재료로 임시의치, 의치상, 임플란트 상부구조, 악관절 환자들을 위한 splint 등 광범위하게 사용되고 있다. 하지만 중합수축과 의치상 레진의 수분흡수, 열팽창에 따른 체적변화, 낮은 마모성과 강도, 변색, 미반응 단량체에 대한 알러지반응 등의 문제점이 지적되고 있다(9,10). PEEK 재료 역시 물성이 뛰어나서 정형외과에서 많이 사용되는 재료로 치과용 CAD/CAM 절삭가공용으로도 연구가 진행되고 있지만 불투명한 단점을 가지고 있다(11). 치과에서 심미적인 CAD/CAM 절삭가공용 보철 수복재 중에서 지르코니아 블록이 많이 사용되는데 세라믹의 우수한 심미성, 기계적 강도 등의 많은 장점이 있지만 CAD/CAM 절삭가공 등 이유로 반소결 상태로 출시되어 보철 제작 시 CAD/CAM 절삭가공 후 다시 소결해야 하는 번거로운 점이 있다. 또한 최근 세라믹 기반의 절삭가공용 복합재료가 도입되고 있지만 역시 매우 경질이어서 절삭 도구의 과도한 마모와 치과용 보철물 제작 시간이 길어지고, 높은 경도로 대합 치아를 손상시키는 단점이 있다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 최근 CAD/CAM 절삭가공용 보철 수복재료 유기물과 무기질 필러(inorganic filler)가 혼합된 복합재 연구가 활발히 진행되고 있다(12-14).

치과 보철물 제작에 CAD/CAM 장비의 사용으로 기계적 강도와 가공성이 우수한 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록의 필요성이 더욱 증가하고 있다.

복합레진의 식약처에 의료기기 품목허가를 위한 시험은 생물학적, 물리적, 성능 시험 등 다양하지만 굴곡강도와 같은 물성 시험은 매우 중요한 부분을 차지한다.

열중합 방식의 복합레진은 작업 시간이 길고 고분자의 특성상 열에 의해 탁해질 수 있는 단점이 있다. 반면 광중합방식은 열중합 방식보다 빠르게 경화되어 작업 시간을 줄일 수 있고 심미성과 투명도가 조금 더 우수한 장점이 있다. 하지만 광중합 방식의 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록에 관한 연구는 아직 많이 부족한 실정이다.

한편 Ramos 등의 연구는 레진에 플라즈마 처리를 수행하여 파절강도가 유의성 있게 증가하였다고 보고되었다(15). 본 연구에서도 레진블록의 강도가 증가하는지 확인하기 위해 플라즈마 표면처리를 병행하여 실험하였다.

따라서 본 연구는 광중합 방식으로 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록을 개발하고 가시광선 파장대 광중합 장치를 제작하여 광중합 조건에 따라 레진블록에 대한 굴곡강도에 대한 특성을 평가하고 최적의 광중합 조건을 조사하였고, 추가로 기계적 강도의 향상 여부를 확인하기 위하여 후처리 공정으로 추가 광중합 및 플라즈마 처리를 수행하였다.

제 2 장. 이론적 배경

치과용 보철 수복재료는 금속(metals), 세라믹(ceramics), 고분자(polymers), 복합재(composites)로 구분할 수도 있다. 이러한 치과 재료들은 환자의 상태에 맞게 심미성, 물성 등의 특성에 따라 다양하게 치과에 사용되고 있다 (Figure 1).

최근에는 금속이나 세라믹 대신에 사용하는 레진 고분자 기반에 무기질 필러(inorganic filler)가 혼합된 치과용 복합레진은 세라믹 소재보다 연질(soft)이면서 조작과 연마가 쉬워 신속한 작업과 대합치 마모가 적은 장점이 있다(16). 이러한 재료들의 장단점들을 고려하여 심미성, 물성 특성에 따라 환자 상태에 맞게 다양하게 적용되고 있다.

레진은 중합(polymerization)에 의해서 고형화되는데, 탄소와 수소의 공유결합으로 만들어진 수많은 단량체(monomer)가 고분자 사슬을 형성하고, 중합된 이후에는 분자량이 5,000 이상 되는 중합체를 형성한다. 치과 분야에 적용되는 레진의 용도로는 치과용 충전재(cavity filling materials), 총의치나 국소의치의 의치상, 인공치, 치과용 접착제(resin based cement), 전색제, 수복재, 교정장치물, 의치상 이장재 등 다양한 용도로 사용된다(17). 치과용 레진 대부분은 단량체를 중합시킬 때 반응부산물 발생이 없는 부가중합 방식으로 중합이 되는데, 이 반응은 열, 빛, 촉매에 의한 자유 라디칼(Free radical, R·) 중합 반응으로 중합이 일어난다.

라디칼 반응에서는 분자 내에 있는 이중 결합 같은 불포화 결합기가 있어야 한다. 그리고 불포화 결합기에 치과용 개시제(열중합, 자가중합 등)로 가장 많이 사용되는 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide, BPO) 같은 개시제의 O-O 결합을 에너지(열, 빛, 촉매)를 가하여 끊어버리고 자유 라디칼(R·)을 만들어서, 이 라디칼과 다른 단량체와 만나 전자를 주고받는 반응을 계속함으로써, 인접한 다른 단량체들을 연속으로 활성화시켜 중합체를 이루게 한다.



중합과정은 유도기(induction period), 생장기(propagation period), 연쇄전달기(chain transfer period), 정지기(termination period)와 같이 4단계로 중합된다(18).

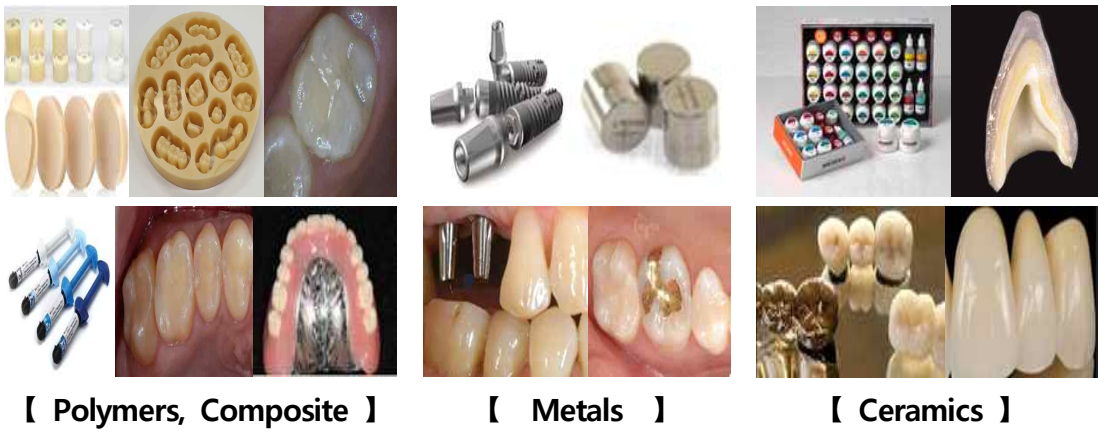


Figure 1. Materials used in dental prosthesis.

Figure 2와 Figure 3은 치과용 레진의 라디칼 중합 개시반응과 MMA와 PMMA 중합에 따른 고분자 구조를 보여준다.

치과용 레진은 성분과 중합기전에 따라 열중합 레진(Heat-polymerizing resin), 자가중합 레진(Self-polymerizing resin), 광중합 (복합)레진(Light-polymerizing resin) 등으로 구분할 수 있다. 열중합 레진은 대부분 분말(Powder)과 액체(Liquid)로 나누어 공급되고 혼합하여 사용한다. 액체는 단량체(monomer)인 순수한 methyl methacrylate가 대부분을 구성하고 있고, 저장 중 빛, 열, 산소 등에 의해 중합이 될 수 있어서 중합을 억제시키는 소량의 hydroquinone을 첨가할 수 있다. 분말(powder)은 중합체인 poly(methyl methacrylate), 반응 개시제인 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide, BPO), pigments 등이 포함된다. 자가중합 레진은 열중합 레진의 성분과 비슷하게 분말과 액상으로 공급되며 중합은 액상에 들어 있는 3차 아민에 의해 개시제가 분해되어 자유 라디칼 반응(free radical)을 하게 됨으로써 중합이 이루어져 시간이 지나며 서서히 경화된다.

광중합 (복합)레진(Light-polymerizing resin)은 조성에 있어서 기저재(matrix)는 epoxy resin을 methyl methacrylate와 반응시킨 Bis-GMA 또는 dimethacrylate 등이 사용되는데 여기에 보강제(reinforcing agent)역할을 하는 실란 처리된 마름-glass, silica와 같은 충전재(filler)가 첨가되었으므로 poly(methyl methacrylate)에 비해 강도나 경도가 높고 중합 수축이 낮은 등의 큰 장점이 있다(19). 광중합 레진에 대표적인 광중합 개시제는 캄포퀴논(camphorquinone) 등이 가장 많이 사용된다. 광중합 레진은 가시광선에 의해 중합되므로 중합 시간이 단축되고 광선에 대한 색의 안정도가 높으며, 무엇보다도 작업이 신속 간편하다는 장점도 있다.

최초의 광중합 레진은 중합의 개시를 위해 자외선을 사용하였다. 이 레진은 감광성 화합물인 methyl benzoic ether 같은 물질이 함유되므로 자외선에 노출시켰을 경우 benzoyl peroxide를 활성화시키는 유리기(free radical)가 형성되어 중합 반응이 시작된다.

최근에는 가시광선에 중합되는 레진을 사용하는데 가시광선에 감광되는 중합 개시제는 캄포퀴논(camphorquinone), ketones 등이 사용된다.

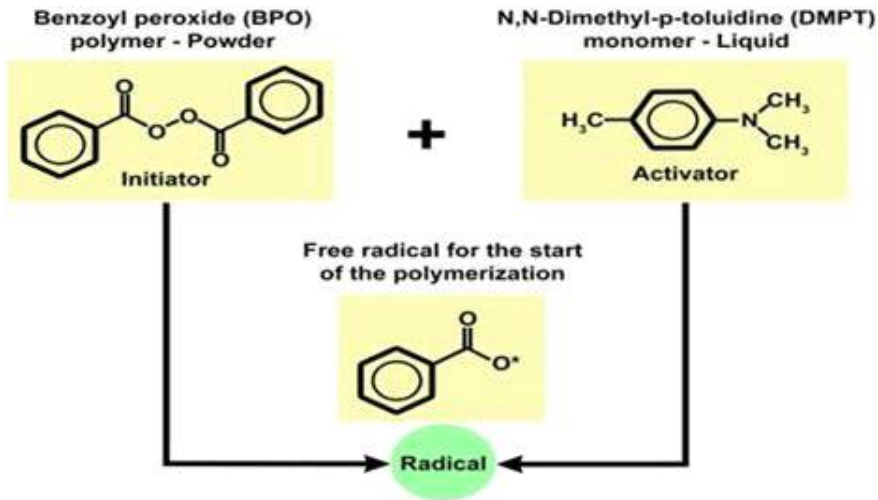


Figure 2. Free radical for the start of the polymerization.

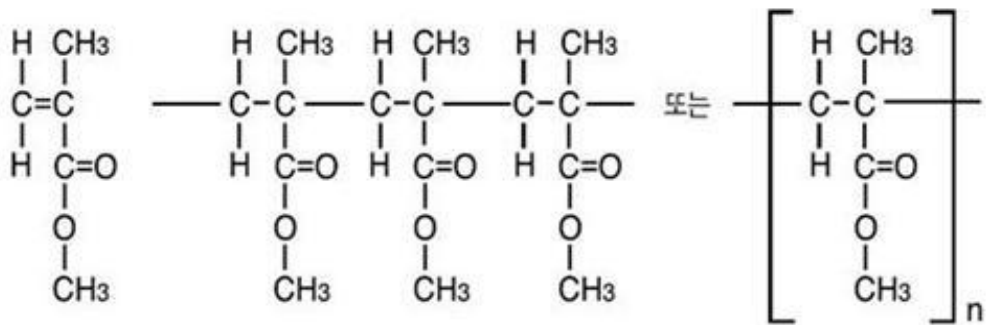


Figure 3. Polymer structure of MMA & PMMA polymerization.

가시광선에 중합되는 레진은 자외선에 중합되는 레진 이상의 장점을 가지고 있는데 자외선을 이용한 중합 기구에 있어서는 시간의 경과에 따라 자외선의 강도가 점차 떨어지므로 중합의 질이 낮아질 수 있지만, 가시광선을 이용한 중합 기구는 내구성이 우수하여 그 기구가 수명을 다할 때까지 광선의 강도가 일정하다. 또 가시광선은 자외선보다 더 두꺼운 레진도 중합시킬 수 있다(20).

최근 치과에서 일반적으로 직접 수복용 재료로 가장 많이 사용하는 복합재료는 광중합형 복합레진이다. 광중합 레진은 자가중합 레진에 비해 많은 장점이 있다. 중합 과정의 빛에 노출 시키기 전에는 중합이 시작되지 않으므로 보관이 편하고 시술자는 작업 시간을 조절할 수 있을 뿐만 아니라 형태를 부여하기 쉽다. 또한 별도의 혼합이 필요 없고 무기질 필러(inorganic filler)가 첨가되어 물리적인 성질이 우수하다.

광중합 복합레진은 Figure 4처럼 대부분 주사기형 syringe 타입으로 출시되고 있으며, 1970년대에 실용화된 이후로 재료의 기술이 계속 발전되어왔다(21). 중합 광으로 처음에 채택된 자외선은 인체에 대한 유해성과 복합레진에 대한 약한 투과력 등의 단점 때문에 최근에는 인체에 안전하고 자외선에 비해 더 짧은 시간에 더 깊이 중합할 수 있는 가시광선 영역의 LED(light emitting diode; 발광 다이오드) 광 또는 할로젠광이 현재 일반적으로 사용되고 있다(22). LED 광은 할로젠광에 비해 많은 장점이 있다. 광중합 속도가 빠르고 에너지 효율성이 뛰어나고 내구성이 우수하다. 또한 LED 광은 다양한 광스펙트럼을 생성할 수 있어 다양한 광중합 목적에 맞게 활용할 수 있고 크기도 작고 경량으로 만들 수 있어 이동성이 편리한 광중합기를 만들 수 있다. 이러한 LED 광의 장점들 때문에 최근 치과 광중합기는 LED 광중합기가 많이 사용되고 있다.

Figure 5는 단량체, 무기필러, 광개시제가 광조사를 통해 고분자 중합이 이루어지는 모식도를 보여준다.

최근 치과 분야에 CAD/CAM 장비의 도입으로 치과 보철물을 정확하게 밀링, 가공하여 빠르게 보철물을 제작할 수 있다. 이에 따라 다양한 치과 CAD/CAM용 재료들이 활발히 연구되고 있다. 최근 치과 CAD/CAM 시스템을 이용하고 있는 치과재료는 지르코니아, 글라스 세라믹, 금속, 왁스, PMMA, PEEK, 하이브리드 복합 레진블록 등 다양한 재료들이 적용되고 있다. PMMA는 투명도가 우수하고 색

안정성과 체적안정성, 조직 친화성, 상대적으로 낮은 독성 등의 이유로 임시치관용 레진, 임시의치, 의치상 제작에 광범위하게 사용되고 있지만 중합 수축과 의치상 레진의 수분흡수, 열팽창에 따른 체적변화, 낮은 마모성과 강도, 변색, 미반응 단량체에 대한 알려지 반응 등의 문제점이 지적되고 있다(23,24). PEEK 재료 역시 물성이 뛰어나서 정형외과에서 많이 사용되는 재료로 치과용 CAD/CAM 절삭가공 용으로도 연구가 진행되고 있지만 불투명한 단점을 가지고 있다. 또한 치과에서 CAD/CAM 절삭가공용 수복재료 중에서 지르코니아 블록이 많이 사용되는데 우수한 심미성, 물성 등의 많은 장점이 있지만 가공의 어려움 때문에 반 소결 상태로 출시되어 보철 제작 시 CAD/CAM 절삭가공 후 다시 소결해야 하는 번거로운 점이 있다. 또한 최근 세라믹 기반의 절삭가공용 복합재료가 도입되고 있지만 역시 매우 경질이어서 절삭 도구의 과도한 마모와 치과용 보철물 제작 시간이 길어지고, 높은 정도로 대합 치아를 손상시키는 단점이 있다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 최근 CAD/CAM 절삭가공용 보철 수복재료 유기물과 무기질 필러(inorganic filler)가 혼합된 복합재 연구가 활발히 진행되고 있다.

Figure 6은 절삭가공용 복합 레진블록을 CAD/CAM 절삭가공을 통하여 보철물을 제작하는 과정을 보여준다.

본 연구에서 개발하고자 하는 재료는 의료기기 2등급으로 분류되며 치과재료 품목 코드는 C07070.02 절삭가공용 레진에 해당하며 치과 CAD/CAM 절삭가공 장비를 이용하여 milling 인레이, 인공치아, 크라운, 브릿지, 코핑 등을 제작하기 위해서 치과용 컴퓨터 지원설계, 제조유닛으로 절삭가공하는 고분자 재료. 무기질 필러 또는 복합 필러를 포함하는 복합재질을 포함한다. 치과에서 치아의 결손을 재건하기 위한 심미적 수복에 사용되며 광중합의 경우 일반적으로 가시광선 영역의 빛을 이용하여 중합되는 형태의 복합레진에 해당된다.



【 Composite resin 】

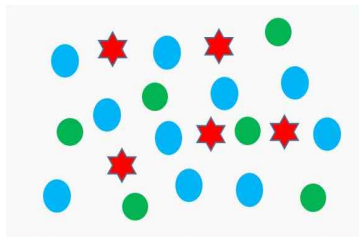


【 Light-curing 】

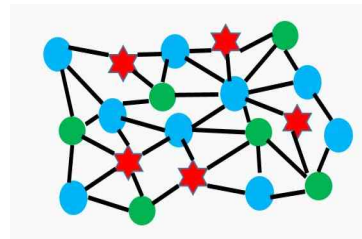
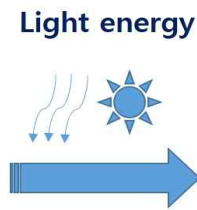


【 Intra-oral setting 】

Figure 4. Composites resin of syringe type.



**【 Monomer, Filler,
Photo-initiator 】**



【 Photo-polymerization 】

Figure 5. Photo-polymerization process.

복합레진의 경우 식약처에 의료기기 품목허가를 위해 필요한 시험은 굴곡강도, 외관, 치수, 포장, 표면마무리, 물흡수도&용해도 등 물리적, 성능 시험이 있고 세포독성, 구강점막(용출), 감작성, 급성전신독성 등 생물학적 시험 등이 있는데 이러한 시험들이 기준에 부합해야 품목허가를 받을 수 있다. 이 중에서 굴곡강도와 같은 물성 시험은 매우 중요한 부분을 차지한다. 임시치관용 레진의 굴곡강도는 최소 50Mpa 이상이어야 하고 복합레진의 굴곡강도는 제1형 제2급(제2군) 기준으로 최소 100Mpa 이상이어야 식약처에 의료기기 품목허가를 받을 수 있다.

치과 분야에 CAD/CAM 장비의 도입으로 기계적 강도와 가공성이 우수한 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록의 필요성이 더욱 증가하고 있다. 또한 치과 CAD/CAM용 소재들이 활발히 연구되고 있지만 광중합 방식의 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록에 관한 연구는 아직 많이 부족한 실정이다.

본 연구에서는 다양한 광중합 조건에 따라 하이브리드 복합 레진블록을 개발, 제작하고 굴곡강도 특성을 평가하였다. 또한 추가로 후처리 실험을 통해 광중합 조건에 따른 레진블록의 기계적 강도에 미치는 영향을 평가하고 최적의 광중합 조건을 조사하였다.

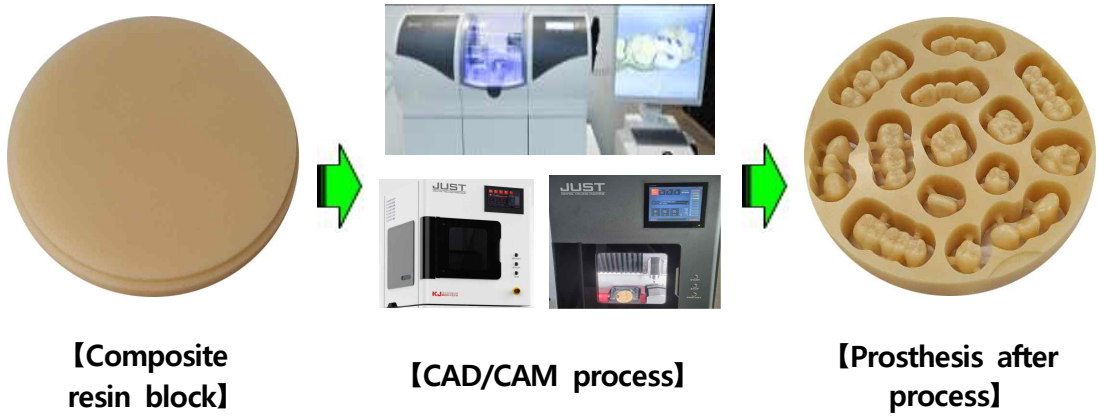


Figure 6. Hybrid resin blank process for CAD/CAM.

제 3 장. 실험 재료 및 방법

제 1 절. 복합 레진블록 설계

절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록 개발을 위해 먼저 원료를 설계하고 원료의 순서에 따라 1차 기본 혼합, 블록형상을 위한 몰드를 제작, paste상태에서 2차 원심 가압 혼합, 프레싱 작업, 광중합, 가공 등을 통해 레진블록을 제조 프로세스를 보여준다 (Figure 7).

1.1 원료 조성 설계

본 연구에서 개발한 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록은 광중합을 기반으로 설계하여 개발하였다. 단량체 또는 올리고머, 무기필러, 중합개시제 등으로 구분하여 제조하였다. 단량체, 올리고머, 가교제는 비스페놀 A 글리시딜 디메타크릴레이트 (Bis-GMA) 15 wt% (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), 우레탄 디메타크릴레이트 (UDMA) 10 wt% (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 등을 사용하였고 중합지연제는 부틸하이드록시톨루엔(BHT) 0.1 wt% (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), 광중합개시제는 캄포퀴논(Camphorquinone) 0.1 wt% (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 사용하였으며 강도 등 물성 향상을 위해 무기필러는 바륨글라스(Ba-Glass) 70 wt% (SCHOTT, Mainz, Germany), 실리카 2 wt% (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) 등을 사용하였고 기타 색상을 위해 red, yellow 등 안료를 소량 첨가하였다 (Table 1).

1.2 원료 혼합

복합레진 원료를 혼합하기 위해 우선 기본 임펠러 방식의 교반기에 1차로 혼합하고 2차로 기포를 제거하기 위해 페이스트 원심가압 혼합을 시행하였다. 혼합 순서는 단량체, 가교제, 지연제, 개시제인 비스페놀 A 글리시딜 디메타크릴레이트 (Bis-GMA), 우레탄 디메타크릴레이트(UDMA), 부틸하이드록시톨루엔(BHT), 광중합개시제인 캄포퀴논을 배합하여 혼합기에 넣고 1차 혼합 후 무기필러인 바륨알루미늄 실리케이트(Ba-Glass), 실리카와 안료를 넣고 2차 혼합하였다 (Table 2).

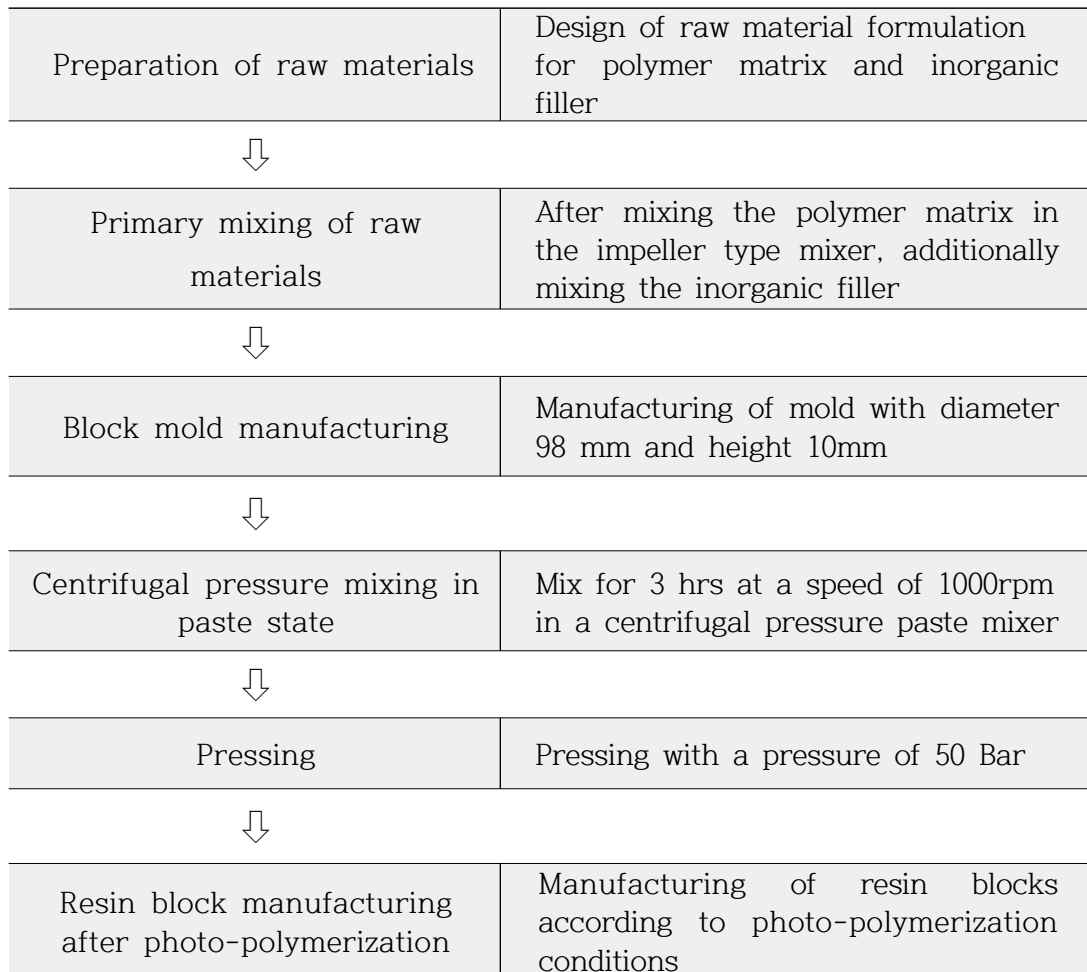


Figure 7. Procedure for development of hybrid resin block.

Table 1. Raw materials for hybrid resin

Monomer, Cross-linking agent	Bisphenol A glycidyl dimethacrylate (Bis-GMA)
	Urethan dimethacrylate (UDMA)
Retardant	Butylated Hydroxy Toluene (BHT)
Initiator	Camphorquinone
Inorganic filler	Barium alumino silicate (Ba-Glass) (0.7 μ m)
	Sillica
Pigment	Red, Yellow

Table 2. Specifications of mixing machine

Manufacturing company	UNIWON Co., Ltd.
Country	Korea
Model	UMP-5
Geared Moter	2HP, I=I/30, 220V/380V
RPM	Rev. MAX 75, Rot. MAX 164
Heating Temperature	150°C
Dimensions(mm)	650×850×1868
Volume	5 Liter
Vacuum Pump	1Hp, 220V/380V, 4Liter

1.3 블록 몰드 제작

원료의 1차 기본 혼합 후 Paste 상태의 레진을 블록화하기 위해서 몰드를 제작하였다. 목표로 하는 레진블록의 최종 두께는 10mm, 직경 98 ϕ 이지만 가공오차를 감안하여 몰드는 직경 105 ϕ , 높이 24mm의 폴리카보네이트와 아크릴 재질로 제작하였다 (Figure 8).

1.4 Pressing

Paste 원심 가압 혼합 후 블록의 형태를 잡기 위해 프레싱(pressing) 장비를 사용하여 프레싱을 진행하였다. 프레싱 장비는 최대 압력 400 Bar이며, 적정 작업 압력 200 Bar를 갖는 소형 장비다. Table 3에 프레싱 장비의 규격을 표시하였다.

최종적으로 두께 10mm, 직경 98 ϕ 의 레진블록을 얻기 위해 가공오차를 감안하여 12mm 두께의 레진을 넣고 원심 가압 혼합 후 기포가 제거된 블록에 약 50~100 Bar 정도의 압력으로 프레싱하였다 (Figure 9).

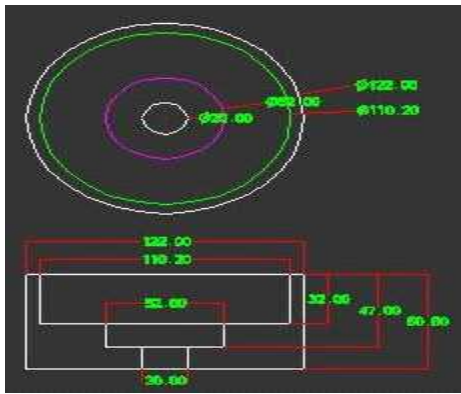


Figure 8. Mold for hybrid resin block.

Table 3. Specifications of pressing machine


	Manufacturing company	Dentalfarm
	Country	Italy
	Model	A5701
	Max Press	400 Bar
	Work Press	200 Bar
	Weight	220N
	Work Thrust	75000N
	Serial Number	1587



Figure 9. Pressing device used in this study.

제 2 절. 광중합 장치 제작

2.1 가시광선 파장대 LED 모듈 제작

가시광선 파장대(460nm)의 광중합 장치를 제작하기 위해 LED 모듈을 설계하고 제작하였다. DC 24V, 최대출력 2000 mW/cm², LED는 5 직렬, 5 병렬 총 25개의 회로를 설계하였다. Figure 10은 광중합 장치의 회로도를 보여준다. LED 모듈판은 상판과 하판 각 1개씩 총 2개를 제작하였다. LED 내구성을 위해 상판, 하판 각각 방열판과 중합기 내부에 팬을 설치하였다 (Figure 11).

광중합 장치의 광조사 측정 결과이다. 1Ω 광조사 측정 시 약 5W/m²로 측정되어 최대 4Ω인 중합기로 환산하여 최대 약 2000 mW/cm² 출력을 나타낸다(Figure 12).

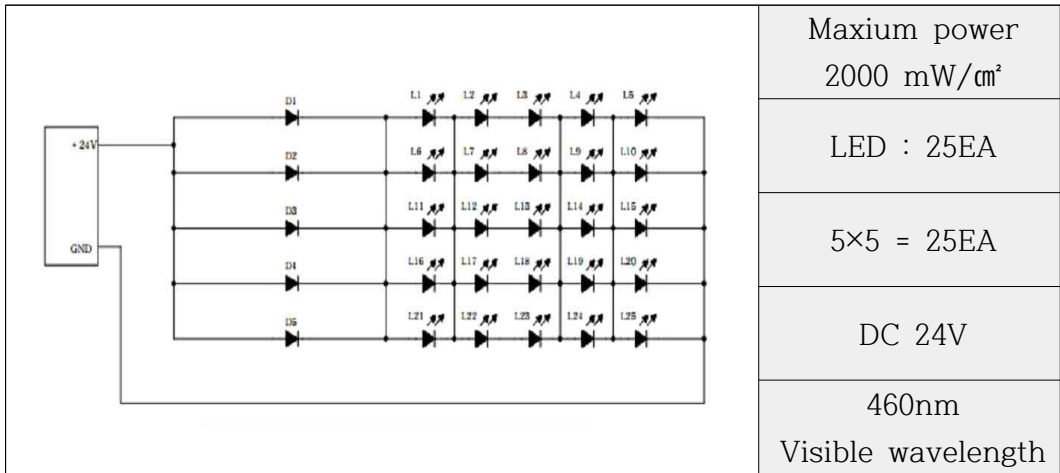


Figure 10. Circuit diagram for light-curing device.

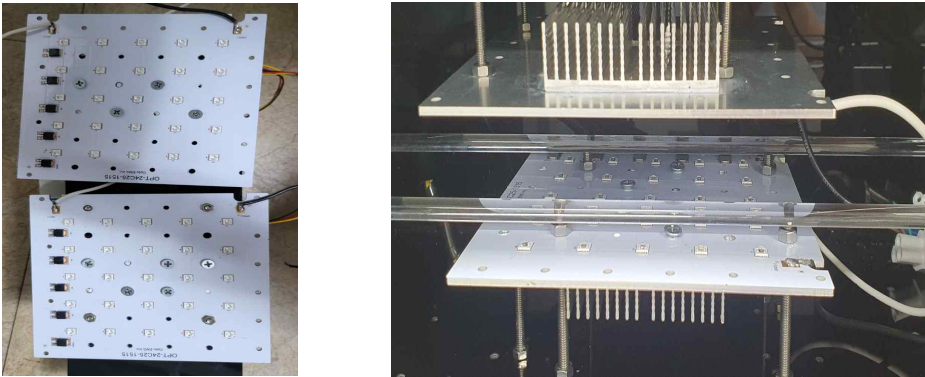
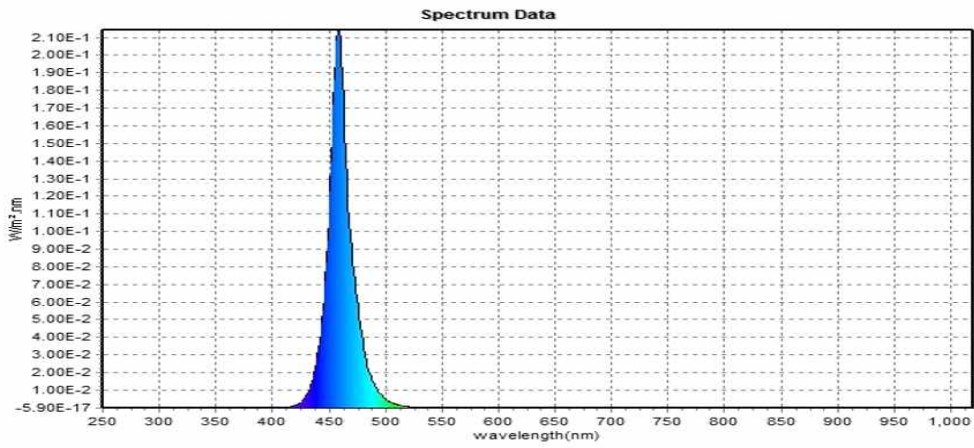


Figure 11. LED module plate.



Distance(m) :	0.8			
START(nm)	250			
STOP(nm)	1020			
			Peek : 460nm	
RADIANT(W/m^2)	5.0435	1Ω일때 5W/m² = 4Ω일때 20W/m² = 2000mW/cm²		
LUX(lx)	256.042			
X	895.985			
Y	256.152			
Z	5149.17			

Figure 12. Spectrum of light intensity on visible light blue LED device.

2.2 광중합 장치 제작

Paste 상태의 레진블록 중합을 위한 광중합 장치를 설계하여 제작하였다. 장치 규격은 가로×세로×높이가 400mm×300mm×300mm로 실험 시 블록을 놓을 수 있는 충분한 공간으로 설계하였고 재질은 광 투과를 막는 불투명 아크릴로 제작하였다 (Table 4).

가시광선 420~490nm 파장대(Peek: 460nm) 블루라이트 LED 모듈을 상판과 하판 각각 25개씩 제작하여 높낮이 조절 기능을 갖추어서 최적의 광조사 시스템으로 제작하였다. 최대출력 2000 mW/cm²까지 블루라이트 LED의 광조사 세기를 조절할 수 있게 설계 제작하였다. 또한 LED의 내구성을 위해 방열판과 내부 열을 방출할 수 있는 환기팬을 장착하였고, 광조사 시간을 조절하기 위해 타이머를 장착하였다.

광중합 장치 내부에 레진블록 트레이(tray)는 광 투과가 가장 뛰어난 석영 glass로 제작하였고, 트레이를 지지하는 2개의 받침대는 석영 glass를 사용하여 LED 광투과에 대한 방해를 최대한 억제할 수 있게 제작하였다. Figure 13은 제작한 광중합장치를 보여준다.

Table 4. Specifications of light-curing device

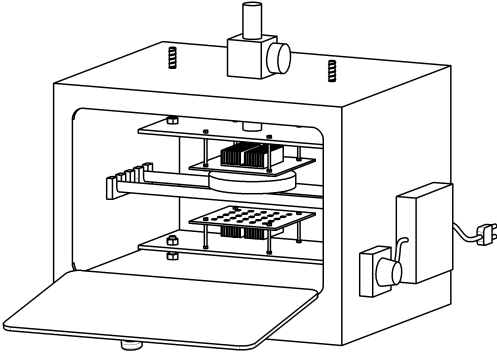
	Size (mm)	400×300×300
	Material	Opaque acrylic
	LED amount	5 EA×5 EA = 25 EA
	Maximum Power	2000 mW/cm ²
	Voltage	DC 24V
	Wavelength	420~490nm
	Heat-sink, Voltage regulator, Timer	



Figure 13. LED light-curing device for photo-polymerization.

2.3 광 투과도를 높이기 위한 glass tray 제작

Paste 상태의 레진블록을 제작한 후 광중합을 위한 트레이는 광투과가 가장 우수한 석영 glass로 제작하였다 (Figure 14).



Figure 14. Glass tray containing resin block for LED light-curing.

제 3 절. 광중합 장치를 이용한 복합 레진블록 제작

3.1 레진블록 제작 설계

현재 치과에서 사용되는 절삭가공용 레진블록의 크기는 대부분 직경 98 ϕ , 두께 8mm, 10mm, 12mm 등이 가장 많이 사용되고 있으며 본 실험에서는 직경 98 ϕ , 두께 10mm의 레진블록으로 설계하여 가공 후 제작하였다(Figure 15).

3.2 광중합을 통한 레진블록 제작

광중합 조건에 따라 광조사 1200 mW/cm²에서 3시간 중합, 광조사 1600 mW/cm²에서 2시간 중합, 광조사 1600 mW/cm²에서 3시간 중합, 광조사 1600 mW/cm²에서 4시간 중합한 후 10mm 두께로 가공하여 총 4종의 레진블록을 제조하였다(Figure 16, 17).

실험방법은 제작한 레진블록을 가지고 1차 실험과 2차 후처리 실험으로 나누어서 진행하였다. 1차 실험은 총 4개의 광중합 조건에 따라 제작한 4종의 레진블록의 굴곡강도를 측정하였다. 광조사 1200 mW/cm²에서 3시간 중합, 광조사 1600 mW/cm²에서 2시간 중합, 광조사 1600 mW/cm²에서 3시간 중합, 광조사 1600 mW/cm²에서 4시간 중합한 총 4종의 레진블록을 CAD/CAM 장비에서 시편을 제작하고 굴곡강도 등을 측정하여 광중합시간과 광조사 세기에 따른 물성을 평가하였다. 2차 실험은 후처리 실험으로 광중합 후 레진블록의 후처리가 기계적 강도에 대한 영향을 평가하기 위하여 총 두 가지 방법으로 후처리 실험을 진행하였는데 먼저 1600 mW/cm²에서 2시간 중합한 레진블록을 대조군으로하여 시편을 1600 mW/cm²에서 15분 추가로 광중합한 후처리와 두 번째로 1600 mW/cm²에서 2시간 중합한 레진블록을 대조군으로하여 시편을 1600 mW/cm²에서 5분 플라즈마 표면 처리한 후 굴곡강도를 측정하였다.

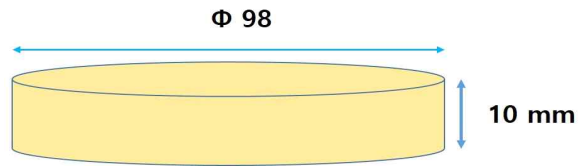


Figure 15. Hybrid resin block specification.

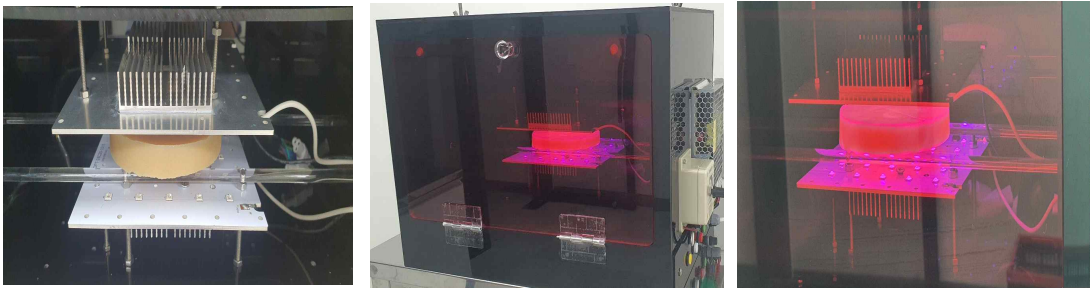


Figure 16. LED light-curing process.



Figure 17. 4 types of finished resin blocks.

제 4 절. CAD/CAM 장비에서 시편 가공 제작 및 후처리 실험

4.1 굴곡강도 시편 설계

치과 복합 레진블록의 ISO 4049 기준규격의 굴곡강도 시편 사이즈는 길이 25mm, 가로 2mm, 세로 2mm이다(Figure 18).

4.2 시편 가공을 위한 CAD/CAM 장비 준비

CAD/CAM 5축 밀링 장비에서 시편을 가공하기 위해 설계하였다(Figure 19). 실험조건별 중합된 레진블록의 굴곡강도 시편을 준비하기 위해 치과용 CAD/CAM 5축 밀링 장비에서 시편을 가공하였다(Figure 20).

Table 5는 레진블록의 굴곡강도 시편을 준비하기 위해 사용된 치과용 CAD/CAM 5축 밀링 장비의 사양을 보여준다.

4.3 4종의 시편 준비

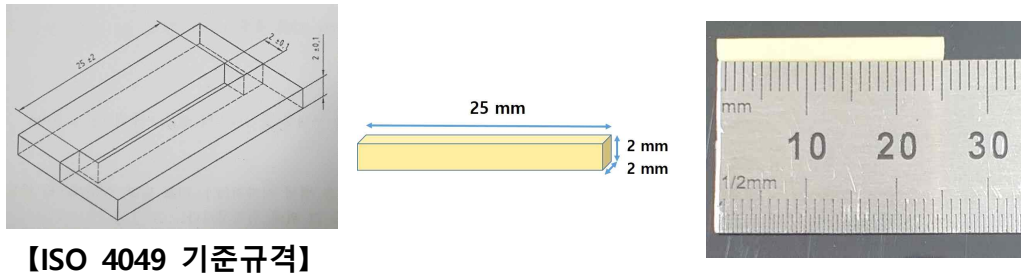
ISO 4049 규격인 폭 2mm × 높이 2mm × 길이 25mm의 형태로 CAD/CAM 장비에서 조건별 각각 시편을 가공하였다. 가공된 시편을 연마하여 시험 시작 전까지 37℃ 증류수에 보관하였다.

4가지 광중합 조건에 따라 제조한 총 4종의 복합 레진블록의 굴곡강도 시험을 위한 굴곡강도 시편을 제작하였다 (Figure 21).

4.4 후처리 실험 : 추가 광중합과 플라즈마 처리

후처리 실험을 통해서 기계적 강도의 증가 여부를 확인하기 위하여 두 가지 방법으로 실험을 진행하였다.

첫 번째 후처리 실험은 광중합 조건 중에서 광조사 1600 mW/cm²에서 2시간 중합한 레진블록을 대조군으로 하여 별도의 시편을 광조사 1600 mW/cm²에서 15분 동안 추가로 광중합을 실시하여 비교하였다(Figure 22). 두 번째 후처리 실험은 광중합 조건 중에서 광조사 1600 mW/cm²에서 2시간 중합한 레진블록을 대조군으로 하여 별도의 시편을 5분간 플라즈마 표면 처리하여 비교하였다(Figure 23).



【ISO 4049 기준규격】

Figure 18. Specimen preparation for flexural strength measurement.

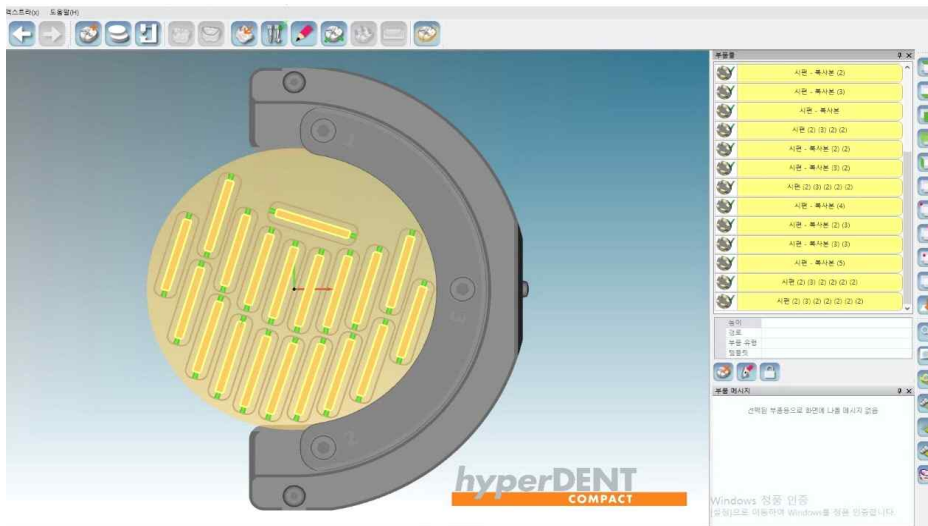


Figure 19. Design of specimen for CAD/CAM process.

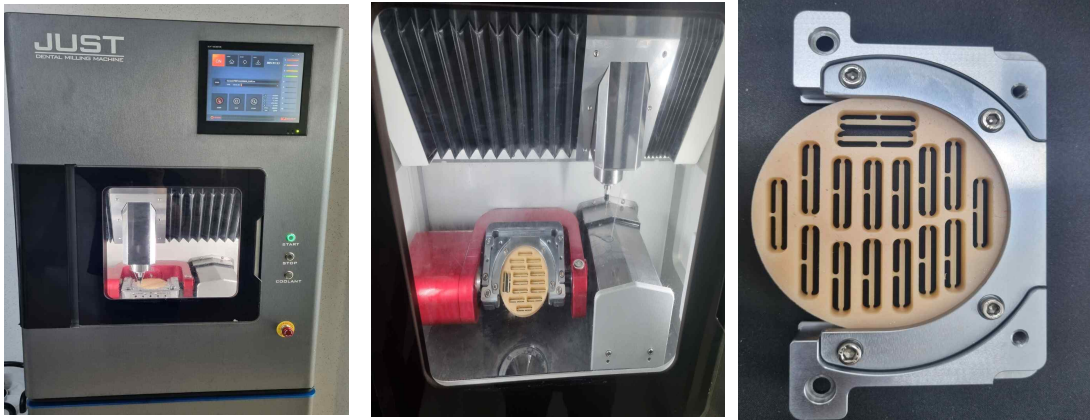



Figure 20. Specimen milling processing.

Table 5. Specifications of CAD/CAM milling machine

CAD/CAM milling machine	Manufacturing company	KJ MEDITECH
	Model	Just 5X-J
	Axis	5-Axis
	Processing	Wet
	Spindle Power	AC 1.8kw
	Max.RPM	50,000
	A.T.C	10
	Tool Shank(mm)	∅6
	Motor	Stepping
	Drive Mechanism	Ball Screw
	Way System	Linear Guide
	Machine Size(W×D×H)	730×790×930
	Total Size(W×D×H)	730×790×1850
	Weight(Machine/Table)	190/85kg
	Model (X,Y,Z Axis)	300×120×110mm
	Model (A/B Axis)	360°/±30°

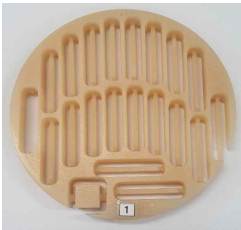




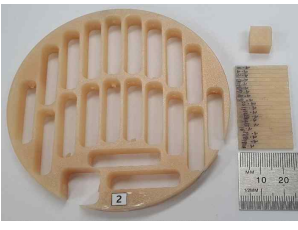


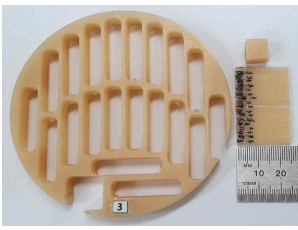


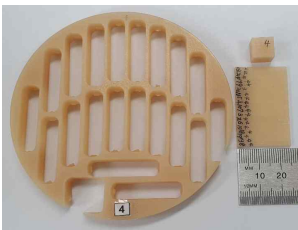
No	Light-curing conditions	Specimen manufacturing process of resin block	
1	1200 mW/cm ² for 3 hr		 
2	1600 mW/cm ² for 2 hr		 
3	1600 mW/cm ² for 3 hr		 
4	1600 mW/cm ² for 4 hr		 

Figure 21. Resin blank manufactured according to different light-curing conditions and preparation of specimen for three point flexural strength test.

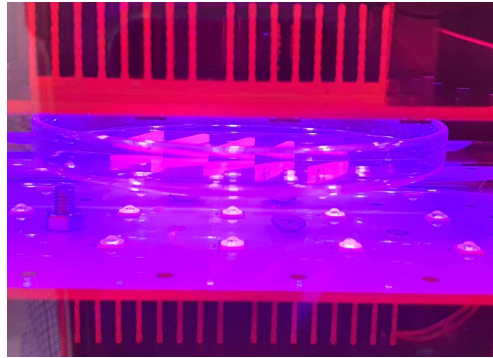
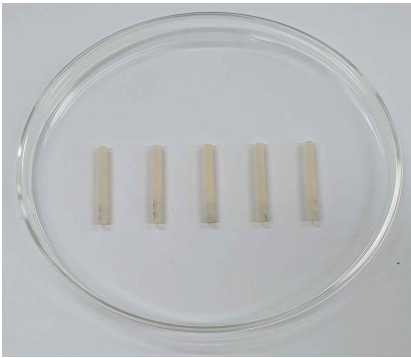


Figure 22. Light-curing at 1600 mW/cm^2 for 15 min.

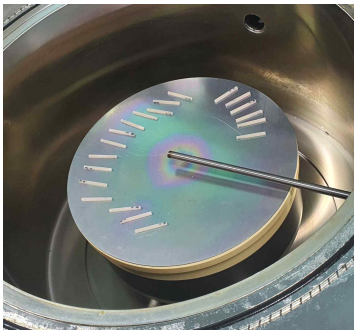


Figure 23. Plasma surface treatment device.

제 5 절. 굴곡강도 측정 및 표면분석

5.1 굴곡강도 측정

ISO 4049 규격에 의해 굴곡강도 측정기(KDPI-130-1, 케이디정밀(주), Seoul, Korea)는 일정한 cross head speed를 부여할 수 있도록 하였고 기본적으로 두 개의 봉이 중심 사이의 거리가 20mm가 되도록 평행하게 설치하여 그 두 봉 사이의 중간에 위치하게 될 세 번째의 봉(직경 2mm)이 있어 이 세 봉의 조합이 시편에 3점 하중을 부여할 수 있도록 준비하여 사용하였다 (Figure 24).

굴곡강도 측정은 (0.75 ± 0.25) mm/min의 일정한 cross head speed로 시편이 파절될 때까지 하중을 가하여 측정하였다. 다음 식에 따라 굴곡강도(σ)를 MPa 단위로 계산하였다.

$$\text{굴곡강도}(\sigma) = \frac{3FL}{2bh^2}$$

F는 시편에 가해지는 최대 하중(N), L은 두 개의 지지대 사이의 거리(단위: mm), b는 시험 직전에 측정된 시편의 폭 (mm), h는 시험 직전에 측정된 시편의 두께 (mm)를 나타낸다.

Table 6은 굴곡강도 시험기의 규격을 보여준다.

5.2 SEM을 통한 표면 관찰

레진블록의 표면은 Tabletop Microscope (TM4000 Plus, Hitachi, Japan)를 사용하여 전압 5kV에서 2,000배로 관찰하였다.

5.3 통계 분석

레진블록의 굴곡강도 결과에 대한 통계 분석은 일원 배치 분산분석(IBM SPSS Statistics 25.0, IBM Co., NY, USA)과 Tukey's test로 사후검정하였다. 통계적 유의 수준은 0.05로 설정하였다.

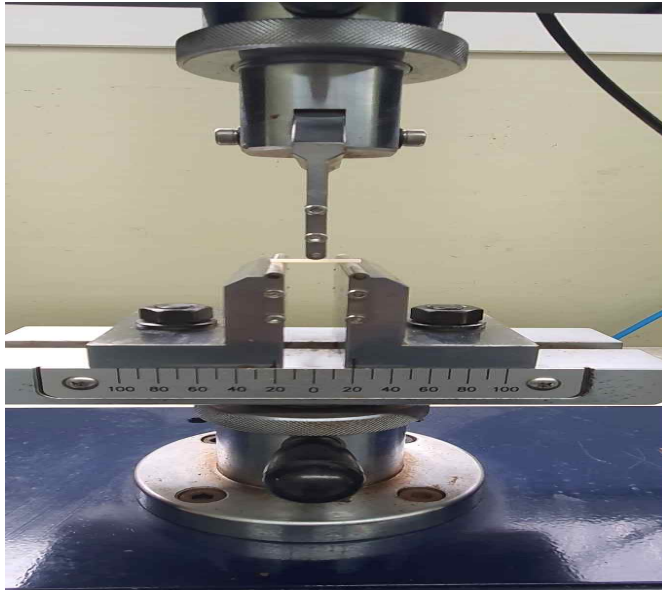


Figure 24. Flexural strength testing machine.

Table 6. Specifications of flexural strength testing machine

Manufacturing company	KD Precision Co., Ltd.
Country	Korea
Model	KDPI-130-1
Driving motor	Mitsubishi 750W, 2000RPM
Load Cell	1000kgf
Construction	2 Pole Frame/CPU Control
System	AC Servo Motor Drive System
Test Speed	0.1 to 500mm/min
Test Space	450 × 1000 (W×H)mm
Tensile/Compression distance	500mm/600mm
Accuracy	+/- 0.05% 이내
Load cell resolution	1/10,000
Accuracy of displacement	1/100mm(0.01mm)

제 4 장. 결과 및 고찰

제 1 절. 굴곡강도 측정 분석 결과와 평가

광중합 조건이 레진블록의 기계적 강도에 미치는 영향을 평가하기 위해 먼저 1차 실험으로 총 4종류의 광조사 세기와 광중합 시간에 따라 1200 mW/cm^2 에서 3시간, 1600 mW/cm^2 에서 2시간, 1600 mW/cm^2 에서 3시간, 1600 mW/cm^2 에서 4시간 동안 광중합하여 제작한 레진블록에 대해 CAD/CAM 장비에서 블록별 5개씩의 시편을 제작하여 굴곡강도를 측정된 결과, 광조사 1600 mW/cm^2 에서 4시간 중합시킨 레진블록의 굴곡강도가 가장 높게 나왔으며 같은 광조사 세기에서 2시간과 3시간 중합시킨 레진블록의 굴곡강도보다 유의하게 차이를 보였다 (Figure 25).

1200 mW/cm^2 에서 3시간 중합시킨 레진블록의 굴곡강도와 1600 mW/cm^2 에서 3시간 중합시킨 레진블록의 굴곡강도는 유의한 차이가 없었다. 또한 1200 mW/cm^2 에서 3시간 중합시킨 레진블록의 굴곡강도가 1600 mW/cm^2 에서 2시간 중합시킨 레진블록의 굴곡강도보다 높게 나왔다(Table 7). 이러한 결과로 볼 때 레진블록의 굴곡강도는 광조사 세기보다는 광중합 시간이 증가함에 영향을 받는 것으로 생각된다.

또한 2차 후처리 실험으로 광중합 후 레진블록의 후처리가 기계적 강도에 대한 영향을 평가하기 위하여 총 2가지 방법으로 후처리 실험을 진행하였는데 먼저 1600 mW/cm^2 에서 2시간 중합한 레진블록의 시편을 대조군으로하여 시편을 1600 mW/cm^2 에서 15분 추가로 광중합한 후처리와 두 번째로 1600 mW/cm^2 에서 2시간 중합한 레진블록의 시편을 대조군으로하여 시편을 1600 mW/cm^2 에서 5분 플라즈마 표면 처리한 후 굴곡강도를 측정하였다(Table 8). 대조군인 레진블록의 굴곡강도보다 1600 mW/cm^2 에서 15분 추가로 광중합한 후처리 실험군이 굴곡강도가 높게 나왔다. 또한 15분간 플라즈마 표면 처리한 실험군에서도 대조군보다 굴곡강도가 유의미하게 높게 나왔다. (Figure 26).

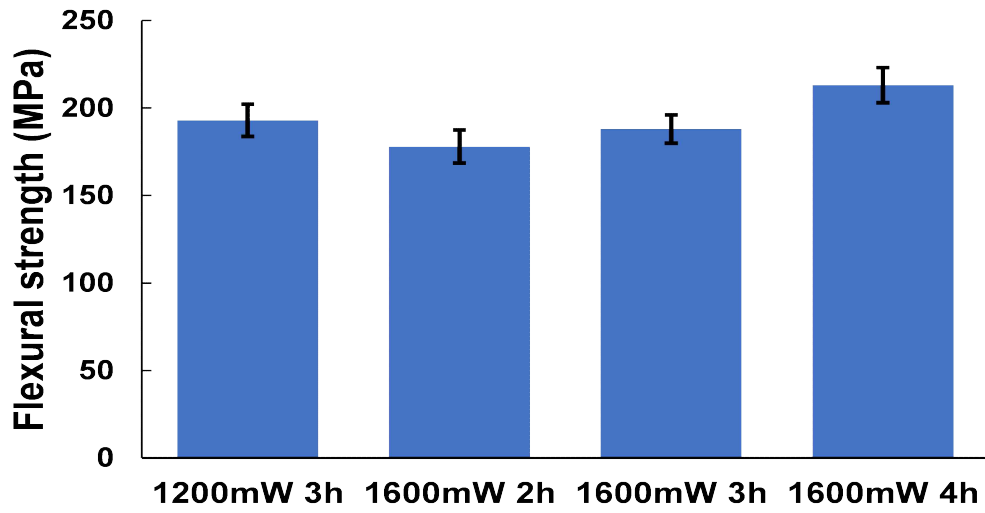


Figure 25. Results of flexural strength test for resin block according to light-curing conditions.

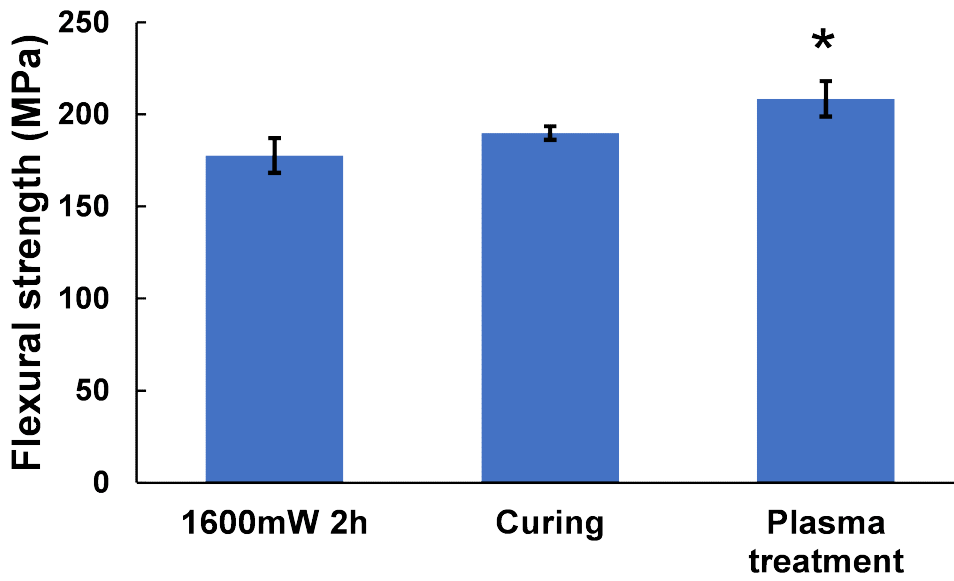


Figure 26. Results of flexural strength test for resin block after post treatment ($p^* < 0.05$).

Table 7. Results of flexural strength testing

No	Photo-polymerization conditions	Flexural strength mean values (MPa)
1	1200 mW/cm ² for 3 hr	193±9.2
2	1600 mW/cm ² for 2 hr	178±9.4
3	1600 mW/cm ² for 3 hr	189±8.1
4	1600 mW/cm ² for 4 hr	214±10.1

Table 8. Results of flexural strength testing after post treatment

No	Photo-polymerization conditions	Flexural strength mean values (MPa)
1	Curing for 15 min after 1600 mW/cm ² for 2hr	190±3.6
2	Plasma treatment for 5 min after 1600 mW/cm ² for 2 hr	208±9.6

제 2 절. SEM 분석을 통한 표면 미세구조 변화 평가

전자현미경을 이용하여 광조사 중합 후 레진블록 표면의 미세구조 변화를 관찰한 결과, 광조사 중합 조건에 따른 표면구조의 변화는 거의 없었다 (Figure 27).

이러한 결과로부터 460nm 광조사를 통한 광중합은 레진블록 표면에 크게 영향을 미치지 않으면서 굴곡강도에는 영향을 미치는 것으로 확인하였다.

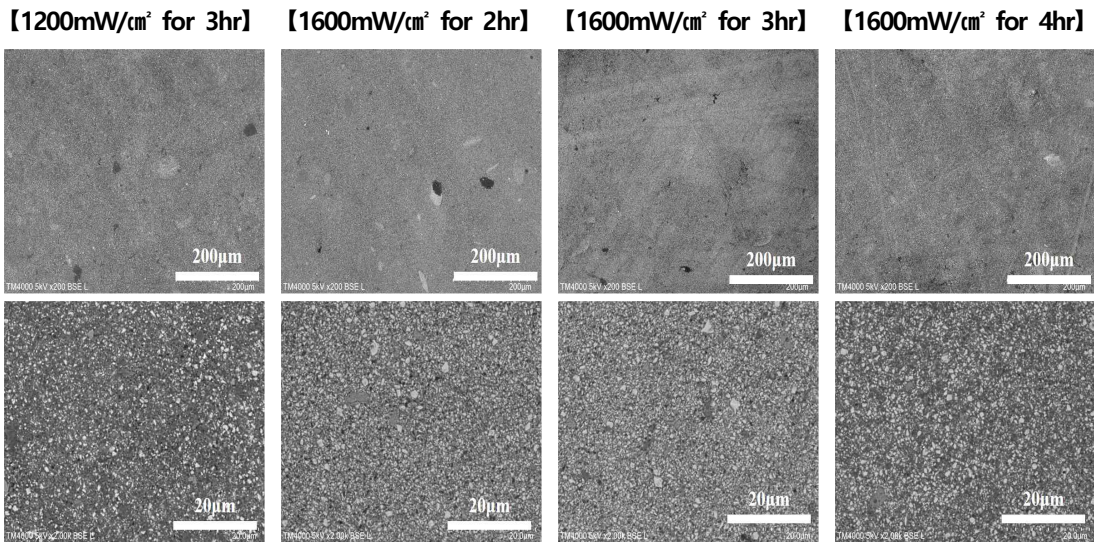


Figure 27. SEM images of photo-polymerized resin block surfaces.

제 3 절. 고 찰

일반적으로 광중합 복합레진은 고분자 단량체인 비스페놀 A 글리시딜 디메타크릴레이트 (Bis-GMA), 희석제이며 가교제인 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 (TEGDMA)와 광중합 개시제 등이 포함된 기질과 물리적 성질을 개선하기 위한 필러(filler) 입자 및 기질과 필러 간의 화학적 결합을 도모하기 위한 결합제 등으로 구성되어 있다(25-28). 광중합 개시제로는 가시광선 파장대에서 활성화되는 캄포퀴논(camphorquinone)이 주로 사용된다. 광중합 복합레진의 중합 반응은 광원에 의해 중합개시제인 캄포퀴논(camphorquinone)이 활성화되어 amine과 결합하여 자유 라디칼(free radical)을 형성하고, 이러한 자유 라디칼은 methacrylate group의 이중 결합에 첨가되어 새로운 자유 라디칼을 형성함으로써 methyl methacrylate가 연쇄적으로 결합하여 3차원적 구조를 갖는 다량체를 형성해가는 부가중합 반응이다(29,30).

광중합 복합레진을 중합시키기 위한 광원으로 초기에는 자외선이 사용되었으나 투과력이 낮고 인체 유해성의 문제 등으로 점차 가시광선 중합형으로 개선되어 halogen lamp, Light Emitting Diode(LED), plasma xenon arc lamp 등을 광원으로 이용한 방법들도 제시되어 사용되고 있다(31-34).

본 연구에서는 460nm 파장대의 LED를 사용하여 복합 레진블록의 광중합을 수행한 결과, 광조사 세기보다는 광조사 시간이 복합레진의 강도에 영향이 많이 미치는 것으로 판명되었다. 복합 레진블록에 직접적으로 LED 광조사를 수행한 연구 결과는 보고되지 않았다. Discacciati 등은 할로젠 가시광선의 조사 세기 및 시간이 복합레진의 중합도에 미치는 영향을 조사한 결과, 짧은 조사 시간과 조사 세기에서는 중합도에 영향을 미치지 않으나, 장시간 조사와 강한 세기에서는 중합도에 영향을 미칠 것으로 보고하였다(35). 따라서 복합 레진블록에서 높은 기계적 강도를 위한 광중합을 위해서는 충분한 광 에너지의 전달이 필요할 것으로 사료된다.

절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록의 중합 방법 중 고온/고압으로 중합하는 방법으로 연구한 결과들도 발표되었다. 임상에서 사용되고 있는 다양한 유형의 복합레진을 고온(180℃)과 고압(250MPa)의 조건에서 중합시켜 광중합만 실시한 대조군과 기계적 특성을 비교하였는데, 고온/고압의 조건에서 중합시킨 경우 굴곡강

도, 파괴인성, 표면경도가 증가되는 획기적인 기계적 특성 향상이 관찰되어 재료의 신뢰성 향상도 기대할 수 있다고 하였다(36). 특히, 300MPa 압력과 200℃에서 복합레진을 중합하는 경우에는 반응 개시제 또는 반응 활성화제 등을 첨가하지 않은 순수 단량체만으로도 중합이 가능하다고 하는데, 이렇게 중합된 복합레진의 최종 구조는 기존 재래식 방법으로 중합된 복합레진 기질과 전혀 다를 수 있다고 하였다(37).

나노기술을 컴포지트 레진 개발에 융합시킨 Lava Ultimate는 실리카 입자(20nm), 지르코니아 입자(4~11nm) 및 실리카와 지르코니아 나노입자의 응집체(cluster) 등 3가지 세라믹 필러와 교차 결합도가 크게 증가된 폴리머 기질로 구성된 레진 나노 컴포지트 (RNC: resin nano composite)블록으로 분류되기도 한다. Lava Ultimate는 굴곡강도가 백류석-강화형 세라믹 블록(140~160MPa)보다 더 우수할 뿐 아니라, 파괴인성도 우수하여 수복물로 제작하는 경우 세라믹 블록보다 0.5mm 정도 얇은 두께로 제작할 수 있다고 하였다. 또한 Lava Ultimate를 구성하는 나노입자들이 기계 가공성과 심미성 개선에 기여하여 복합 레진블록의 문제점인 낮은 마모 및 광택 소실 저항성도 글라스-세라믹 블록과 유사한 정도로 개선되었다고 하였다(38). 그러나 세라믹 필러와 레진 단량체를 물리적으로 혼합하여 기존의 방식으로 중합시키는 복합레진에서는 물성을 개선할 수 있는 방법이 매우 제한적이다. 최근 일본 Yamakin에서 출시한 CAD/CAM용 하이브리드 복합 레진 블록(KZR-CAD HR)은 UDMA와 TEGDMA 혼합 단량체에 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ 응집체(1~6 μm), 초미세입자(200~600nm) 및 나노입자(20nm, 100nm)를 첨가하여 1차로 광중합한 다음 110℃까지 가열하여 2차 열중합 시켜 심미성과 기계적 특성을 크게 향상시킬 수 있었다고 하였다(39,40).

복합레진의 부가적인 중합이나 열처리 방법에는 초기 광중합 하거나, 초기 광중합한 후 이차 열중합 및 열처리하거나, 질소가스 등을 이용하여 압력을 준 후 어두운 곳에 보관하여 압력이 충분히 레진에 도달하게 한 후 초기 광중합 시키고 이차 열 중합하거나 초기 광중합 후 이차 열중합 하여 진공상태에서 보관하는 방법 등이다(41, 42).

가시광선 중합형 복합레진을 60, 80, 100, 120℃에서 각각 15분간 열처리하여 압축강도, 간접이장강도, 미세경도를 측정해 본 결과 모든 실험군에서 열처리하지

낮은 대조군보다 더 높은 측정값을 나타내었으며 100℃, 120℃에서 열처리하였을 때 가장 높은 값을 나타내었다고 보고하였다(43).

수종의 구치부 복합레진을 초기 광중합시킨 후 100℃ 이상으로 가열하여 인장강도와 경도, 색조의 안정성 및 변연부 적합성이 향상되었음을 보고하였다(44). 복합레진을 초기 광중합 후 부가로 열처리를 시행한 군과 열처리를 시행하지 않은 군을 비교했을 열처리를 시행하였을 때 더 높은 압축강도를 나타내었다고 보고하였다(45). 그러나 다른 연구에는 열처리에 의해 구치부 복합레진 수복물의 물성이 향상된다는 결과를 바탕으로 실제 임상에서도 이러한 결과가 일치하는지 평가해보고자 60개의 복합레진 인레이를 대상으로 검사해본 결과 125℃에서 열처리한 복합레진 인레이와 통상적인 가시광선만으로 중합하여 제작한 복합레진 인레이 간에 마모도 차이가 없었다고 보고하였다(46).

최근 치과 분야에 CAD/CAM 장비의 도입으로 편리하고 빠르게 보철물을 제작하고 있다. 이에 따라 기계적 강도와 가공성이 우수한 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록의 필요성이 더욱 증가하고 있다. 또한 치과 CAD/CAM용 소재들이 활발히 연구되고 있지만 광중합 방식의 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록에 관한 연구는 아직 많이 부족한 실정이다.

절삭가공용 레진의 경우 식약처에 의료기기 품목허가를 위해서는 중합 방식과 관계없이 굴곡강도와 같은 물리적 시험과 세포독성 등의 생물학적 시험 기준에 포함되어야 품목허가를 받을 수 있다. 이 중에서 굴곡강도와 같은 물성 시험은 매우 중요한 부분을 차지한다. 복합레진의 굴곡강도는 제1형 제2급(제2군) 기준으로 최소 100Mpa 이상이어야 식약처에 의료기기 품목허가를 받을 수 있다. 본 연구에서 광중합 방식으로 치과 CAD/CAM 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록을 제작하여 굴곡강도를 측정한 결과 모두 품목허가 기준 이상의 굴곡강도 값을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 광중합 방식으로 하이브리드 복합 레진블록을 제작하여 총 4종의 광중합 조건에 따라 굴곡강도를 측정한 결과 1200 mW/cm²에서 3시간 중합한 블록의 굴곡강도는 193 Mpa, 1600 mW/cm²에서 2시간 중합한 블록의 굴곡강도는 178 Mpa, 1600 mW/cm²에서 3시간 중합한 블록의 굴곡강도는 189 Mpa, 1600 mW/cm²에서 4시간 중합한 블록의 굴곡강도는 214 Mpa로 측정되어 광조사 시간이 증가

함에 따라 굴곡강도가 높게 나타났고 광조사 시간이 복합레진의 강도에 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 이러한 결과로 볼 때 초과 CAD/CAM 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록의 기계적 강도를 향상시키기 위해서는 충분한 시간을 통해 광중합 하는 것이 도움이 될 것으로 사료 된다.

또한 복합 레진블록의 후처리 공정 실험에서 먼저 1600 mW/cm²에서 2시간 중합한 블록의 시편을 추가로 1600 mW/cm²에서 15분 중합하여 측정된 굴곡강도는 190 Mpa, 두 번째로 1600 mW/cm²에서 2시간 중합한 블록의 시편을 추가로 5분 플라즈마 표면처리한 굴곡강도는 208 Mpa로 측정되어 대조군에 비하여 추가로 후처리한 실험군의 굴곡강도가 더 높게 관찰되었다. 이러한 결과로 볼 때 레진블록을 초과 CAD/CAM으로 보철물 가공 후 추가로 광중합하거나 플라즈마 표면 처리하면 기계적 강도를 향상시키는데 일조할 것으로 사료 된다.

본 연구에서 복합 레진블록의 저압 플라즈마에 의한 표면처리 공정이 굴곡강도를 향상시키는 결과를 보여주었는데 일반적으로 헬륨이나 아르곤 등의 불활성 가스 플라즈마는 가교결합(cross-linking) 플라즈마라고 표현되고 있으며, 이러한 플라즈마 가스 라디칼은 복합레진의 표면으로 이동하여 레진 고분자의 가교결합을 유도하여 복합레진 표면층에서 중합도를 향상시키는데 일조를 했을 것으로 사료된다. 향후 후처리 공정에서 저압 플라즈마 처리 조건과 복합레진의 기계적 강도와 의 상관관계에 관한 추가적인 연구도 필요할 것으로 사료 된다.

제 5 장. 결 론

본 연구에서는 광중합 방식의 치과 CAD/CAM 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록을 개발하고 광중합 조건에 따라 레진블록의 굴곡강도 향상에 미치는 영향을 조사하기 위하여 가시광선 파장대의 LED 광중합기를 제작하고, 다양한 광중합 조건으로 레진 중합을 수행하여 굴곡강도를 평가한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 광중합 시간이 증가할수록 레진블록의 굴곡강도는 증가하였다.
2. 광중합 후 레진블록의 후처리 공정에서 대조군에 비하여 추가로 후처리한 실험군의 굴곡강도가 더 높게 관찰되었다.
3. 광중합 후 레진블록의 후처리 공정에서 대조군에 비하여 추가로 플라즈마 표면 처리한 실험군의 굴곡강도가 더 높게 관찰되었다.
4. 광중합 후 광중합 조건에 따른 레진블록 표면 미세구조의 유의미한 변화는 관찰되지 않았다.

이상과 같은 결과를 바탕으로 본 연구는 치과 CAD/CAM 절삭가공용 하이브리드 복합 레진블록의 기계적 강도를 향상시키기 위하여 충분한 광중합 시간이 도움이 될 것으로 기대하며 또한 CAD/CAM 가공 후 추가로 후처리한 강도가 높게 관찰되어 하이브리드 레진블록을 치과 CAD/CAM으로 보철물 가공 후 추가로 광중합하거나 플라즈마 처리하면 기계적 강도를 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Denry IL, Holloway JA. Ceramics for Dental Applications: A Review. *Materials*. 2010;3(1):351-68.
2. Chan KHS, Mai Y, Kim H, Tong KCT, Ng D, Hsiao JCM. Review: Resin Composite Filling. *Materials(Basel)*. 2010;3(2):1228-43.
3. Stansbury JW. Curing dental resins and composites by photopolymerization *J Esthet Dent*. 2000;12(6):300-8.
4. Maffezzoli A, Pietra AD, Rengo S, Nicolais L, Valletta G. Photo-polymer-ization of dental composite matrices. *Biomaterials*. 1994;15(15):1221-28.
5. Abate PF, Zahra VN, Macchin RL. Effect of photopolymerization variables on composite hardness. *J Prosthet Dent*. 2001;86:632-5.
6. Bala O, Olmez A, Kalayci S. Effect of LED and halogen light curing on polymerization of resin-based composites. *J Oral Rehabil*. 2005;32(2):134-40.
7. Micali B, Basting RT. Effectiveness of composite resin polymerization using light-emitting diodes (LEDs) or halogen-based light-curing units. *Braz Oral Res*. 2004;18(3):266-70.
8. Sidhom M, Zaghoul H, Ihab Mosleh ES, Eldwakhly E. Effect of Different CAD/CAM Milling and 3D Printing Digital Fabrication Techniques on the Accuracy of PMMA Working Models and Vertical Marginal Fit of PMMA Provisional Dental Prosthesis: An In Vitro Study. *Polymers (Basel)*. 2022;

14(7):1285.

9. Zafar MS. Prosthodontic Applications of Polymethyl Methacrylate (PMMA) : An Update. *Polymers (Basel)*. 2020;12(10):2299.
10. Sheng TJ, Shafee MF, Ariffin Z, Jaafar M. Review on poly-methylmethacrylate as denture base materials. *Malays J Microsc*. 2018;14:1-16.
11. Akay C, Ersöz MB. PEEK in dentistry, properties and application areas. *Int Dent Res*. 2020;10(2):60-5.
12. Alamoush RA, Silikas N, Salim NA, Al NS, Satterthwaite JD. Effect of the Composition of CAD/CAM Composite Blocks on Mechanical Properties. *Biomed Res Int*. 2018:Article ID 4893143.
13. Jeong CS, Bae JM, Kim JM, Park YB, Oh SH. The evaluation of the shear bond strength between various Hybrid CAD/CAM restorative materials and repairing composite resins. *Kor J Dent Mater*. 2018;45(1):45-56.
14. Ruse ND, Sadoun M. Resin-composite blocks for dental CAD/CAM applications. *J Dent Res*. 2014;93(12):1232-4.
15. Ramos VJ. The effect of plasma-treated polyethylene fiber on the fracture strength of polymethyl methacrylate. *J Prosthet Dent*. 1996;76:94-6.
16. Shembish FA, Tong H, Kaizer M, Janal MN, Thompson VP, Opdam NJ, Zhang Y. Fatigue resistance of CAD/CAM resin composite molar crowns. *Dent Mater*. 2016;32(4):499-509.
17. Kiho Cho, Ginu R, Paul F, Leon P, Gangadhara P. Dental resin

composites: A review on materials to product realizations. *Compos B Eng.* 2022;230(1): 109495.

18. Milos M. Polymerization mechanics of dental composites - Advantages and Disadvantages. *Procedia Eng.* 2016;149:313-20.
19. Cesar HZ, Fabrício AO, Ricardo MS, Rafael GL, Heloisa HM, Carlo P, Neftalí LVC, Evandro P. Effect of the silane concentration on the selected properties of an experimental microfilled composite resin. *Appl Adhes Sci.* 2015;3(27):1-9.
20. Hiroyuki A, Hideo T, Takahito K, Seiji B. Effect of various visible light photoinitiators on the polymerization and color of light-activated resins. *Dent Mater J.* 2009;28(4):454-60.
21. Fortin D, Vargas MA. The spectrum of composites: new techniques and materials. *J Am Dent Assoc.* 2000;131(1):26S-30S.
22. Tirtha R, Fan PL, Dennison JB, Powers JM : In vitro depth of cure of photo-activated composites. *J Dent Res.* 1982;61(10):1184-7.
23. Lee CJ, Bok SB, Bae JY, Lee HH. Comparative adaptation accuracy of acrylic denture bases evaluated by two different methods. *Dent Mater J.* 2010;29(4):411-7.
24. Price CA. A history of dental polymers. *Aust Prosthont J.* 1994;8:47-54.
25. Ruyter IE, Sjovik IJ. Composition of dental resin and composite materials. *Acta Odontol Scand.* 1981;39(3):133-46.
26. Stefan R, Irina D, Carmen G, Wolfgang HMR, Ralf J. Impact of replacing Bis-GMA and TEGDMA by other commercially available monomers on the properties of resin-based composites. *Dent Mater.* 2010;26(4): 353-9.

27. Xiaoyan W, Qing C, Xuehui Z, Yan W, Mingming X, Xiaoping Y, Qi Ma, Yali C, Xuliang D. Improved performance of Bis-GMA/TEGDMA dental composites by net-like structures formed from SiO₂ nanofiber fillers. *Mater Sci Eng C*. 2016;59:464-70.

28. Bhanu P, Ravi KG, Bhuvnesh B, Meetu N. Resin based restorative dental materials: characteristics and future perspectives. *Jpn Dent Sci Rev*. 2019;55(1):126-38.

29. Venhoven BA, de Gee AJ, Davsion CL. Light initiation of dental resin: dynamics of the polymerization. *Biomaterials* 1996;17(24):2313-18.

30. Kowalska A, Sokolowski J, Bociong K. The Photoinitiators Used in Resin Based Dental Composite—A Review and Future Perspectives. *Polymers (Basel)*. 2021;13(3):470.

31. Tamoue N, Matsumura H, Atsuta M. The influence of ultraviolet radiation intensity on curing depth of photo-activated composite veneering materials. *J Oral Rehabil*. 1998;25(10):770-5.

32. Kurachi C, Tuboy AM, Magalhaes DV, Bagnato VS. Hardness evaluation of a dental composite polymerized with experimental LED-based devices. *Dent Mater*. 2001;17(4):309-15.

33. Millar BJ, Nicholson JW. Effect of curing with a plasma light on the properties of polymerizable dental restorative materials. *J Oral Rehabil*. 2001;28(6):549-52.

34. Discacciati JAC, Neves AD, Oréface RL, Pimenta FJGS, Sander HH. Effect of Light Intensity and Irradiation Time. *Mater Res*. 2004;7(2):313-8.

35. Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization. *Dent Mater.* 2012;28(5):529-41.
36. Nguyen JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Properties of experimental urethane dimethacrylatebased dental resin composite blocks obtained via thermo-polymerization under high pressure. *Dent Mater.* 2013; 29(5):535-41.
37. Fasbinder DJ. Chairside CAD/CAM: an overview of restorative material options. *Compend Contin Educ Dent.* 2012;33(1):52-8.
38. Kato T, Saigo K, Tsumeishi M, Yamada B, Yamamoto S. Highly esthetic and toughened dental composite resins, *Kobunshi Ronbunshu.* 2012;69(3):113-21.
39. Imai H, Koizumi H, Sasaki K, Matsmura H. The influence of polymerization conditions on color stability of three indirect composite materials. *J Oral Sci.* 2013;55(1):51-5.
40. Inoue K, Terachi M, Utsumi S. A study on composite resin inlay. *J Dent Res.* 1988;67(special issue):222(abs. no. 873)
41. Caroline LM, Igor SM, Ivone LS, Jivaldo RM, Leonardo ERF. Heat treatment of a direct composite resin: influence on flexural strength. *Braz Oral Res.* 2009;23(3):241-7.
42. Covey DA, Tahaney SR, Davenport JM. Mechanical properties of heat-treated composite resin restorative materials. *J Prosthet Dent.* 1992

68(3):458-61.

43. Wendt SL. Effect of heat on the physical properties of composite resins, J Dent Res, 65(special issue):220 (abs. No. 873).
44. 조성아. 중합방법에 따른 복합레진 인레이의 물리적 성질에 관한 연구, 조선대학교 석사학위논문 (1997).
45. Ivone LS, Edméa L, Jivaldo RM, Igor SM, Caroline LM, Leonardo EF. Effect of Experimental Heat Treatment on Mechanical Properties of Resin Composites. Braz Dent J. 2009;20(3):205-10.
46. Wendt SL. The Effect of heat used as a secondary cure upon the physical properties of three composite resins. I. Diametral tensile strength, compressive strength, marginal dimensional stability, Quint Int. 1987;18(4):265-71.