

에폭시-아크릴라트복합재료의 가시빛경화특성

최영일, 허명철, 김옥순

빛중합기술은 효율이 높고 경화조작이 간단하며 경화시간이 짧고 용매와 가열조작이 필요없으므로 원가가 낮고 경제적이며 환경오염이 없는것으로 하여 여러 분야에서 광범히 응용[3, 7]되고있다. 또한 이 기술을 이발수복에 적용하기 위한 여러가지 빛경화형복합수지재료들이 개발되고있다.[4-6]

캄파키논(CQ)과 3급아민으로 이루어진 복합빛개시제제는 전자 및 수소이동형개시제로서 빛조사과정에 CQ가 먼저 빛을 흡수하여 활성분자로 되고 이것이 3급아민과 호상작용하여 활성복합물을 형성한 다음 전자이동과 수소이동과정을 거쳐 형성되는 활성이 매우 높은 알킬아민라디칼에 의하여 복합재료안에 존재하는 2중결합에서 라디칼중합반응을 일으킨다. 그러므로 CQ의 함량과 아민의 종류와 함량, 빛세기 등은 빛경화에 큰 영향을 준다. 또한 충전제의 함량과 종류에 따라 빛경화형복합재료의 빛경화특성과 함께 기계적특성이 세게 변한다.

우리는 경화제와 빛개시제, 빛세기, 충전제 등이 빛경화형복합재료의 가시빛경화특성에 주는 영향을 검토하여 빛경화형복합재료의 제조조건을 확증하였다.

1. 이발수복용복합재료의 제조 및 물성측정방법

복합재료는 기초수지로 선행연구[1]에서와 같은 방법으로 합성한 에폭시-아크릴산에스테르를, 가시빛개시제로 캄파키논[2]을, 경화제로 트리에타놀아민을, 충전제로 수열법으로 제조한 이산화규소를 리용하여 제조하였다.

측정장치로는 강신도시험기(《SZS-2V》, 40~800mm/min), 브리넬경도시험기(《AS-3》), 빛조사기(《SPECTRUM-800》), 마이크로메터를 리용하였다.

경화시간측정방법 유리판우에 크기가 2mm×4mm×4mm인 홈이 있는 금속블록을 놓고 그 안에 수지파스타를 조금 파잉으로 넣어 수지윗표면이 매끈하게 한다. 수지파스타표면우로부터 수직으로 10mm 떨어져 빛조사기를 고정하고 빛을 쏘이는 동시에 질량이 (400±5)g, 바늘끝직경이 (0.2±0.1)mm, 길이가 5mm인 침입바늘로 수지표면을 5s간격으로 침투시킨다. 침입바늘이 수지표면을 더이상 침투하지 않을 때의 시간을 초시계로 측정하여 경화시간을 결정하였다.

경화깊이측정방법 유리판우에 검은색가림종이를 놓고 그우에 높이 4mm, 외경 8mm, 내경 4mm인 불수강주형을 올려놓고 수지파스타를 조금 파잉으로 넣는다. 수지파스타의 중심에서 수직으로 30mm 떨어진 곳에 빛조사기를 고정하고 60s동안 빛을 쏘인다. 빛을 쏘인 후 유리판과 검은색가림종이를 불수강주형으로부터 분리한다. 경화되지 않은 파스타부분을 합성수지이김칼로 조심히 잘라낸다. 수지의 경화된 부분을 마이크로메터로 재어 경화깊이를 판정한다.

굳기측정방법 직경 20mm, 두께 2mm인 수지시편을 37℃의 증류수속에서 24h동안 방치한 후 브리넬경도시험기로 측정하였다. 25℃에서 500N의 힘을 시편의 중심 및 그 주위의 5mm 부위에 3s동안 주었을 때 시편에 나타나는 강철구의 흔적깊이를 측정하고 굳기를 다음식으로 계산하였다.

$$HB=P/\pi Dh$$

여기서 HB 는 굳기, D 는 강철구의 직경, h 는 강철구의 흔적깊이, P 는 힘의 세기이다.

접착세기측정방법 직경 40mm, 두께 2mm인 이발표본원판우에 복합재료를 놓고 표면에서 수직으로 30mm 떨어져 빛조사기를 설치하고 20s동안 빛을 쏘인다. 다음 크기가 같은 이발표면원판을 그우에 놓고 원판사이의 간격이 0.2mm로 될 때까지 일정한 힘으로 누른 다음 힘을 없애고 강신도시험기에서 복합재료와 이발표본원판이 떨어질 때까지 가해진 힘을 측정한다

$$\sigma_{\text{접착}} = 2F/S$$

여기서 S 는 시편의 자름면면적, F 는 당김힘이다.

중합수축률측정방법 경화된 수지시편(25mm×2mm×2mm)을 37℃의 증류수속에서 24h동안 방치한 후 시편의 길이를 마이크로미터로 측정하고 중합수축률을 다음식으로 계산하였다.

$$\text{중합수축률} = (d_{\text{경화전}} - d_{\text{경화후}}) \times 100 / d_{\text{경화전}}$$

2. 가시빛경화특성에 미치는 인자들의 영향

경화제종류의 영향 기초수지 30질량%, 가시빛개시제 1질량%, 충전제 67질량%와 여러가지 종류의 아민경화제를 2질량%씩 골고루 섞어 판유리에 일정한 량 놓고 빛조사기로 40~50mW/cm²의 빛(4 000~5 000lx)을 쏘이면서 경화시간변화를 측정한 결과는 표 1과 같다.

표 1. 경화제종류에 따르는 경화시간변화

경화제종류	경화시간/s	경화제종류	경화시간/s
에타놀아민	180	N-메틸디에타놀아민	80
에틸렌디아민	130	N,N-디메틸에타놀아민	60
디에타놀아민	110	트리에타놀아민	40

표 1에서 보는바와 같이 경화제의 종류에 따라 빛경화시간은 심하게 차이나며 아민의 급수가 높을수록 빛경화속도는 더 빠르다. 이것은 아민의 급수가 높을수록 라디칼생성에 유리하며 특히 생성된 라디칼이 안정한것과 관련되기 때문이다.

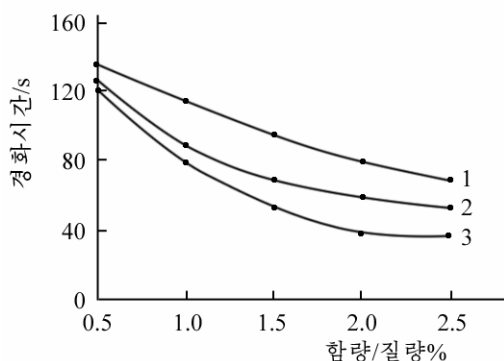


그림. 경화제 함량에 따르는 경화시간변화
1-N-메틸디에타놀아민, 2-N,N-디메틸에타놀아민, 3-트리에타놀아민

경화제함량의 영향 가시빛개시제 1질량%, 충전제 67질량%(나머지량 기초수지)와 각이한 종류의 3급아민들을 골고루 섞고 빛조사기로 40~50mW/cm²의 빛을 쏘여주면서 경화제함량에 따르는 경화시간변화를 측정한 결과는 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 3급아민들가운데서 트리에타놀아민의 경화특성이 제일 좋으며 경화제의 함량이 증가함에 따라 경화시간은 급격히 짧아지다가 2.0질량%이상에서는 큰 변화가 없다. 이

것은 경화제함량이 증가할수록 초기에는 아민이 빛려기된 CQ와 결합하여 활성화된 복합물을 많이 형성시켜 경화시간이 빨라지지만 일단 라디칼이 형성된 다음에는 새로운 경화제가 없이도 이 과정이 자체로 일어나기때문이다. 이로부터 복합재료제조에 경화제로 트리에타놀아민을 2질량%정도 넣는것이 좋다.

가시빛개시제의 함량과 빛세기의 영향 경화제 2질량%, 충전제 67질량% (나머지량 기초수지)에 각이한 량의 개시제를 골고루 섞어 각이한 세기의 빛을 쏘이면서 가시빛개시제함량에 따르는 경화시간변화를 측정 한 결과는 표 2와 같다.

표 2. 가시빛개시제의 함량과 빛세기에 따르는 경화시간변화(s)

빛 세기/(mW·cm ⁻²)	가시빛개시제함량/질량%					
	0	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5
25	—	—	350	215	185	160
50	—	95	68	50	40	40
100	—	65	55	40	30	30

표 2에서 보는바와 같이 빛세기가 25mW/cm²일 때에는 가시빛개시제를 1.5질량% 넣어도 경화시간이 거의 3min이나 걸리지만 빛세기가 100mW/cm²일 때에는 가시빛개시제를 0.3질량%만 넣어도 65s안에 경화되며 가시빛개시제함량과 빛세기가 증가할수록 경화시간은 더욱 짧아진다. 이것은 가시빛개시제함량과 빛세기가 증가함에 따라 단위시간동안에 CQ가 흡수하는 빛량자수가 증가하므로 알킬아민라디칼생성을 촉진시키고 빛중합반응에 유리한 환경을 조성해주기때문이다. 그러나 CQ의 함량이 일정한 량을 초과하면 경화시간에 큰 영향을 미치지 않으며 또한 CQ가격이 비싸고 복합재료가 색을 띠므로 1.2질량%정도 넣는것이 좋으며 빛세기는 50mW/cm²이면 충분하다.

개시제와 아민의 함량비의 영향 기초수지 30질량%, 충전제 67질량%일 때 캄파키논과 트리에타놀아민의 함량비에 따르는 경화시간과 경화깊이변화를 측정 한 결과는 표 3과 같다.

표 3에서 보는바와 같이 트리에타놀아민과 캄파키논의 함량비가 작으면 경화시간이 길어지고 함량비가 2.0일 때 경화시간이 최소로 되며 그 이상에서는 길어졌다. 따라서 합리적인 개시제와 경화제의 함량은 각각 1, 2질량%이다.

표 3. 트리에타놀아민과 캄파키논의 함량비에 따르는 경화시간과 경화깊이변화

함량비	1.0	1.3	1.5	1.7	2.0	2.3	2.7
경화시간/s	93.6	81.4	63.6	49.7	42.1	54.2	140.5
경화깊이/nm	0.65	0.84	1.30	1.83	1.99	2.09	2.11

충전제종류의 영향 이발수복재료에 충전제를 첨가하는것은 복합재료의 기계적세기를 높여 재료의 내마모성을 좋게 하자는데도 목적이 있지만 기본은 합성수지의 치명적인 결함인 중합수축을 방지하자는데 있다. 빛경화형복합재료에 여러가지 충전제들을 67질량% 첨가하고 충전제종류에 따르는 빛경화형복합수지의 특성을 고찰한 결과는 표 4와 같다.

표 4. 충전제종류에 따르는 빛경화형복합수지의 특성

충전제	접착세기/MPa	굳기
실란화된 이산화규소	44.3	44.6
히드록시아파타이트	39.7	18.4
유리아이오노머세멘트분말	36.8	27.2
무기복합분말	45.1	32.5

표 4에서 보는바와 같이 실란화된 이산화규소가 접착세기와 굳기에서 비교적 우수한 특성을 나타내었다.

충전제함량의 영향 평균립도가 74 μ m인 실란화된 SiO₂의 함량에 따르는 빛경화형복합수지의 특성을 고찰한 결과는 표 5와 같다.

표 5. 충전제함량에 따르는 빛경화형복합수지의 특성

충전제 함량/질량%	40	50	60	70	80
중합수축률/%	1.41	1.23	1.02	0.88	0.87
굳기	15.8	27.4	35.7	44.5	45.1

리에타놀아민 2질량%, 기초수지 27질량%이다.

표 5에서 보는바와 같이 충전제함량이 증가함에 따라 중합수축률은 감소하고 굳기는 증가하다가 70질량%이상에서는 큰 변화가 없었다. 실험결과 합리적인 빛경화형복합재료 조성은 충전제 70질량%, 캄파키논 1질량%, 트

맺는 말

이발수복용재료로 리용하기 위한 가시빛경화형복합재료의 합리적인 배합조성은 충전제 70질량%, 캄파키논 1질량%, 트리에타놀아민 2질량%, 기초수지 27질량%이다.

참고 문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 56, 3, 108, 주체99(2010).
- [2] 김옥순 등; 화학과 화학공학, 2, 60, 주체100(2011).
- [3] Takashi Kameda; Dental Materials Journal, 33, 4, 510, 2014.
- [4] Yoshikazu Okuyama; Dental Materials Journal, 33, 4, 522, 2014.
- [5] Jian—Min Han; Dental Materials Journal, 33, 1, 98, 2014.
- [6] Yuya Asakawa; Dental Materials Journal, 33, 1, 133, 2014.
- [7] 邪光建 等; 厦门大学学报(自然科学版), 38, 10, 548, 1999.

주체108(2019)년 1월 5일 원고접수

Visible Light-Hardening Characteristics of Epoxy-Acrylate Composite Material

Choe Yong Il, Ho Myong Chol and Kim Ok Sun

The reasonable mixing composition of the visible light-hardening composite material for using as a dental restorative material is 70wt% of the filler, 1wt% of camphorquinone, 2wt% of triethanolamine and 27wt% of the base resin.

Key words: visible light-hardening composite material, epoxy-acrylate