

4-Methacryloxyethyl Trimellitic Anhydride를 이용한 상아질접착의 개선

김 교 한[†] · 강 인 규^{*}

경북대학교 치과재료학교실, 생체재료연구소, *경북대학교 고분자공학과, 생체재료연구소
(1996년 9월 3일 접수)

Improvement of Dentin Bonding by 4-Methacryloxyethyl Trimellitic Anhydride

Kyo-Han Kim[†] and Inn-Kyu Kang^{*}

*Dept. of Dent. Mat. and Institute for Biomaterials Research and Development, Kyungpook Nat'l Univ.,
Taegu 700-422, Korea*

**Dept. of Polym. Sci. and Institute for Biomaterials Research and Development, Kyungpook Nat'l Univ.,
Taegu 702-701, Korea*

(Received September 3, 1996)

요약: Trimellitic anhydride chloride와 히드록시에틸메타크릴레이트로부터 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride (4-META)를 합성하였다. FT-IR 및 ¹H-NMR에 의해 에스테르, 산 무수물기, 비닐기를 확인하므로써 4-META가 합성되었음을 알 수 있었다. Tri-*n*-butyl borane (TBB)을 개시제로 하고 4-META의 조성을 달리하여 4-META/MMA-TBB계 레진을 만들고 이들의 상아질에 대한 인장접착강도를 측정하였다. 그 결과 4-META를 3-5 wt% 함유하는 레진은 약 14 MPa의 높은 접착강도를 나타내었다. 주사전자현미경의 관찰결과, 레진과 상아질 계면에서의 부착성효과가 일어난 경우 접착강도가 낮았고, 레진내부에서 파괴가 일어난 경우는 접착강도가 높았다. 이러한 낮은 접착강도는 상아질세관으로 침투한 레진 tag의 인장강도에 기인하고, 높은 접착강도는 접착성 레진 내부의 파단에 의한 것으로 생각된다.

ABSTRACT: 4-Methacryloxyethyl trimellitic anhydride (4-META) was synthesized from trimellitic anhydride chloride and hydroxyethylmethacrylate. The structure of 4-META was identified from the characteristic peaks of ester, anhydride and vinyl group in FT-IR and ¹H-NMR spectrum, respectively. Bonding resins were prepared from 4-META and methylmethacrylate (MMA) using tri-*n*-butyl borane (TBB) as an initiator, and the effect of the 4-META content of the resin on dentin bonding strength was examined. As the results, the resin containing 3-5 wt% of 4-META showed a relatively high dentin bonding strength (ca. 14 MPa). From the scanning electron microscopic observation, the cohesive fracture on the resin was observed on the specimen with high tensile bond strength, and the dentin fracture at the interface between the resin and the dentin found on the specimen with low tensile bond strength. It is considered that low dentin bonding strength is due to the tensile strength of resin tag itself penetrated into the dentinal tubules and also high dentin bonding strength to the cohesive fracture of adhesive resin.

Keywords: 4-META, dentin bonding, tensile bond strength, 4-META/MMA-TBB.

서 론

치아우식이나 외상 등의 원인으로 결손된 치아경조 직은 자기 치유능력이 없어 재생되지 않으므로, 인공적인 재료로 결손부에 채워 치아와의 충분한 결합을 얻음으로 형태적, 기능적인 회복을 이루고자 하는 것은 치과 수복치료에 있어서 매우 중요한 과제이다. 치과영역에서 사용되는 수복재료는 오래 전부터 실리케이트 시멘트, 은-주석 합금과 수은의 혼합물인 아말감 등이 사용되어 왔으나, 최근 들어 고분자레진에 무기질 필러를 첨가한 복합레진이 개발되어 수복재료로서의 그 사용이 증가되고 있다. 그러나 복합레진은 주성분이 고분자물질이므로 무기재료인 치질과의 사이에는 그 화학적인 결합력이 약하고, 대부분 기계적인 유지력에 의해서만이 결합력을 얻을 수 있다. 또 수복레진은 레진에 무기질 필러를 첨가한 형태이므로 점성이 높아 수복부위에서 충분한 기계적 결합력을 얻기 어렵다. 최근 치아와 복합레진 사이에 유동성을 높임으로써 기계적, 화학적으로 치질과의 결합을 향상시킬 수 있는 접착성 레진을 사용하여 높은 결합력을 얻는 방법이 연구되고 있다.

Buonocore가¹ 치질에 대한 레진의 접착이 산부식에 의해 치아의 법랑질에 대한 레진의 접착성을 향상시킬 수 있는 방법을 보고한 이래, 인산의 최적농도 및 여러 가지 유기산에 의한 전처리의 연구를 행함으로써 법랑질을 대상으로 한 접착에 만족할 만한 결합강도가 얻어지고 있다. 그러나 레진의 수복부위는 법랑질뿐만 아니라 상아질에까지 확대될 수 있으므로 상아질과의 적절한 결합을 얻는 것이 매우 중요하다. 상아질의 접착에는 그 구성성분은² 물론이고, 산처리 후의 상아질 표면의 특성,³ 레진 모노머의 화학적 특성,^{4,5} 접촉역학,⁶ 상아질에로의 모노머의 확산능⁷ 등의 많은 인자가 영향을 미치고 있는 것으로 알려져 있다. 상아질과의 높은 접착을 얻기 위해서 상아질 내의 칼슘성분과 화학결합이 기대되는 인산기, 카르복실기, 또는 유기질의 교원섬유의 성분들과 화학결합을 할 수 있는 이소시아네이트, 카르보산, 클로리드 등을 함유하는 접착성 레진의 개발이 활발히 이루어지고 있다.

치아의 주성분인 hydroxyapatite (HA)와 화학적으로 결합이 가능한 대표적인 접착제로는 *N*-phenyl-

glycine-glycidyl methacrylate (NPG-GMA),^{5,8} 2-methoxyethyl 2-bromoethyl hydrogenphosphoric acid (Bromo-P)⁹ 및 2-methacryl oxyethyl *p*-phenyl hydrogenphosphoric acid (X-phenyl-P)가¹⁰ 있다. 한편, 치아를 구성하고 있는 HA 또는 콜라겐과 화학반응이 가능한 모노머의 합성이 보고되었고, 이들 모노머를 methylmethacrylate (MMA)/tri-*n*-butyl borane (TBB)계 레진에 첨가하여 치질과 접착에 관한 연구가 행해졌다.¹⁰⁻¹⁵

대표적인 예로 상온 중합촉매인 TBB를 개시제로 이용하여 MMA 레진을 상아질에 접착시켰을 때 MMA가 상아질의 교원섬유에 그라프트중합한다는 것이 알려졌고, 그후 치질과의 접착에 중요한 역할을 하는 모노머로써 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride (4-META)가 개발되었고, 이것을 이용한 4-META/MMA-TBB계 레진의 치질에 대한 접착성에 관한 연구가 이루어져 왔다. 4-META/MMA-TBB계 레진이 치아 상아질에 적용될 경우 4-META를 용해시킨 MMA가 탈퇴된 치질 표면에서 치질층으로 확산되며 그 곳에서 수지함침 상아질을 형성하여 강한 접착력을 나타낸다고 보고되었다.¹⁶ 이러한 수지함침층을 생성시키기 위해 4-META가 사용되고 있으나 상아질 표층부에의 모노머 투과성을 높이기 위해 전처리를 행하는 것이 매우 효과적이라는 것도 알려져 있다.¹⁶⁻²² 그러나 이러한 일련의 실험에서는 5 wt%의 4-META를 MMA에 용해시킨 모노머를 사용하여 접착실험을 행하였다. 5 wt%의 4-META인 경우 효과적으로 모노머의 침투력이 증가하여 강한 접착력을 나타냈다고 보고하였으나¹⁶ 저농도 혹은 고농도의 4-META를 함유한 4-META/MMA-TBB 레진의 상아질 접착에 대한 연구보고는 없었다.

본 연구에서는 상아질에 대한 접착성이 우수한 것으로 알려진 4-META를 합성하고 이를 이용하여 4-META를 1, 3, 5, 10 wt% 포함하는 4-META/MMA-TBB계 레진을 제조하여 4-META의 함량에 따른 4-META/MMA-TBB계 레진의 상아질에 대한 접착특성을 조사하였다.

실 험

4-META의 합성. 합성에 사용된 2-hydroxyethyl-

4-Methacryloxyethyl Trimellitic Anhydride를 이용한 상아질 접착의 개선

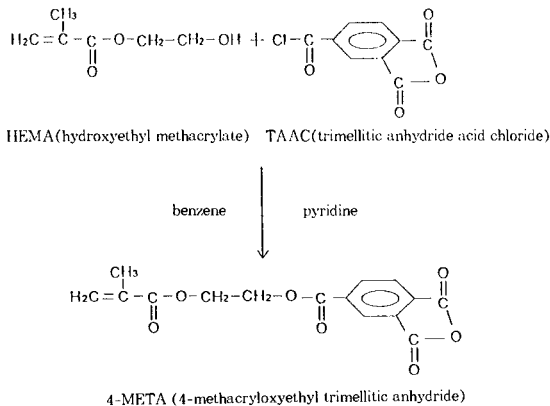


Figure 1. Synthesis of 4-methacryloxyethyl trimellitic anhydride (4-META).

methacrylate (EMA)는 Sigma사의 것을, trimellitic anhydride acid chloride (TAAC)는 Aldrich사의 것을 사용하였다. 벤젠은 Showa Chemical사의 1급시약을 금속나트륨을 넣어 건조한 후, 상압증류하여 사용하였고, 피리딘은 건조 후 증류하여 사용하였으며, tetrachloromethane (CCl₄)은 Jenssen Chemical사의 특급시약을 그대로 이용하였다.

TAAC와 HEMA의 축합반응에 의한 4-META의 합성은 다음과 같이 실시하였다. 염화칼슘관, 냉각수관이 연결된 삼구플라스크와 축관부적하 플라스크를 준비하고, TAAC 0.0095 mol (2 g)과 벤젠 10.4 mL를 삼구플라스크에 넣은 다음, HEMA 0.0079 mol (1.03 g), 벤젠 16 mL와 피리딘 0.0079 mol (0.63 mL)을 장착된 축관부적하 플라스크에 넣었다. 축관부적하 플라스크의 콕크를 조금씩 열어 액이 한 방울씩 삼구플라스크 내로 떨어지게 하고, 얼음 bath를 준비하여 반응조의 온도가 5 °C를 넘지 않게 해주었다. 축관부적하 플라스크의 내용물을 삼구플라스크에 모두 적하하고 약 1시간 정도 자석교반을 한 후, 교반을 정지하고 30분 정도 실온에서 정치하였다. 유리 필터를 이용하여 삼구플라스크 내에 석출한 피리딘염산염을 여과하였다. 여과가 끝난 후 여액을 꺼내어 둥근플라스크에 담고 중합금지제인 히드로퀴논을 소량 넣은 후 회전증발기에서 가온하여 여액을 농축시켜 고형물을 형성시켰다. 얻어진 고형물을 CCl₄와 벤젠으로 2회 재결정하여 백색의 고체시료를 얻었다 (수율: 56%, mp: 96.5 °C). Fig. 1에는 4-META

합성의 반응식을 나타내었다.

4-META 합성물의 분석. 재결정하여 얻어진 고체시료를 진공데시케이터에 넣어 24시간 동안 충분히 건조시킨 후, 공기가 들어가지 않도록 콕크가 달린 플라스크에 넣어 진공상태로 보관해 두었다가 적외선 및 핵자기공명 스펙트럼법에 의해서 합성물을 확인하였다. 적외선 스펙트럼 (FT-IR)분석은 얻어진 합성물을 KBr 분말에 섞어 pellet으로 만들어 frequency scale이 2 cm⁻¹, 정밀도가 0.2 cm⁻¹인 적외선 스펙트럼기 (MIDAC FT-IR spectrophotometer)를 이용하여 행하였다. 핵자기공명 스펙트럼은 CDCl₃를 용매로 하여 Varian Unity Plus 300 MHz NMR spectrometer를 이용하여 측정하였다.

4-META/MMA-TBB 레진의 제조. 합성한 4-META의 치과용 상아질 접착제로서의 응용성을 평가하기 위해서 치과용 접착레진을 제조하여 상아질에 접착시킨 후 인장접착강도를 측정하였다. 상아질 전처리에는 10% 구연산과 3% 염화 제2철을 사용하였다. 4-META와 MMA의 중량비를 MMA에 대해 4-META가 1, 3, 5, 10 wt% 되게, 그리고 촉매인 TBB의 양은 MMA 양의 9.8%가 되게 하고, PMMA 분말도 준비하였다.

4-META에 MMA 일정량을 섞어 접착레진을 만들고 사용 직전에 촉매로서 TBB를 적하하였다. 이 용액을 붓으로 적셔서 PMMA 분말을 찍은 후 치아 시편에 적용하였다.

접착실험. 도상 직후 발거한 소의 하악전치를 다이아몬드 절단기로 치근을 절단하여 치수를 제거한 후 즉시 냉동보관하고, 실험시 해동하여 피착체의 시료로 이용하였다. 피착시료는 #180부터 #600까지의 내수연마지를 차례로 이용하여 연마하여 상아질면을 노출시켰다. 연삭면을 10% 구연산과 3% 염화 제2철의 10:3 혼합용액으로 30초간 처리, 20초 수세, 10초 건조를 행한 후, 직경 3.2 mm의 구멍이 뚫려진 masking tape를 부착시켜서 접착면적을 조절하였다. 피착면 위에 레진을 도포한 후 아크릴 봉 (직경: 8 mm)을 접착시키고 접착완료 후 30분간 실온에 방치하고, 37 °C의 항온조에 옮겨서 24시간 보관한 후, 만능시험기 (Instron 4202, USA)를 이용하여 접착강도를 측정하였다. Fig. 2에 접착실험의 개략도를 나타내었다. 전처리면의 양상 및 파단면의 파

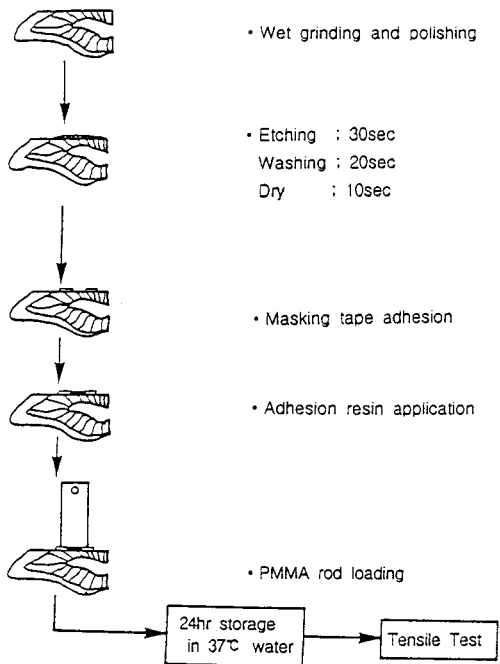


Figure 2. Schematic diagram of dentin bonding experiment.

피양상과 접착강도의 관계를 살펴보기 위해 전처리된 및 접착강도 측정실험 후 얻어진 파단면을 준비하여, ion coater를 이용하여 금(gold) 코팅한 후 주사전 자현미경(Hitachi S-2300, Japan)에 의해서 관찰하였다.

결과 및 고찰

4-META의 분석. 합성한 단량체의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 비닐 및 페닐기에 기인하는 CH 신축진동 피크가 3000-3100 cm^{-1} 에 나타났고, 산무수물의 카르보닐기에 기인하는 피크는 1720-1870 cm^{-1} 에, 에스테르기의 카르보닐기는 1710-1750 cm^{-1} 에 나타났다. 또한 C=C 비닐기의 신축진동이 1633 cm^{-1} 에 나타났다. 3500 cm^{-1} 부근에 broad한 피크가 나타나는 것으로부터 공기 중의 수분이 존재하거나 산무수물의 일부가 수분에 의해 깨어졌을 것으로 생각된다. 이상의 FT-IR 스펙트럼의 해석은 Echizenya가²³ 보고한 것과 잘 일치하고 있다.

Fig. 4는 합성한 4-META의 ¹H-NMR 스펙트럼

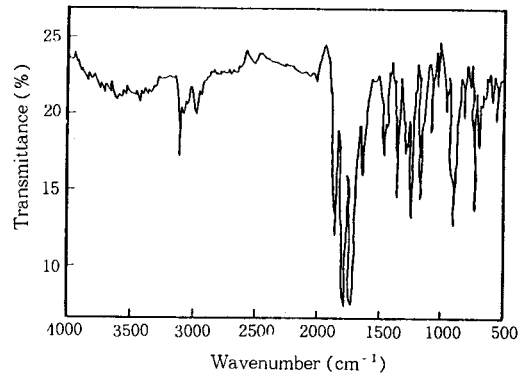


Figure 3. FT-IR spectrum of 4-META.

을 나타내고 있다. 2, 4.6, 6, 8-9 ppm에서 메틸기, 에틸렌기, 비닐기 및 페닐기의 수소피크가 각각 나타나고 있으며, 그 적분치가 정확히 일치하고 있어 4-META가 합성되었음을 알 수 있다.

접착특성. 합성한 4-META를 이용하여 4-META/MMA-TBB계 레진으로 제조하였다. 4-META/MMA 중의 4-META의 함량을 0, 1, 3, 5, 10 wt%로 하였을 때, 각 함량에 대한 상아질 접착강도를 Table 1과 Fig. 5에 각각 나타내었다. 4-META를 포함하지 않는 경우 9.3 ± 3.2 MPa, 1 wt%의 경우 11.7 ± 3.8 MPa, 3 wt%의 경우 14.0 ± 3.6 MPa, 5 wt%의 경우 14.3 ± 5.0 MPa, 10 wt%의 경우 12.6 ± 4.5 MPa의 값이 각각 얻어졌다. 표준편차의 범위내에서는 유효차가 적으나 절대 평균값 만을 비교할 경우 4-META를 3-5 wt% 함유하는 4-META/MMA-TBB계 레진이 상대적으로 높은 접착강도를 나타내었다. 상아질에 대한 레진의 접착력은 모노머의 침투성과 상아질의 물질투과성이 대단히 중요한 역할을 한다. 상아질의 물질투과성은 치중, 연령, 접착부위 등과도 관계가 있지만 도말층 제거를 위한 산제의 종류, 양, 수세시간, 수세방법 등에도 영향을 받는 것으로 알려져 있다.¹³ 한편 최근의 연구에서는 상아질의 접착력이 레진의 중합개시제의 역할에 따라서 큰 영향을 받는다는 주장도 제기되고 있다.²⁴ 4-META/MMA-TBB계 레진은 보통 10%의 구연산 및 3%의 염화 제2철의 수용액(10-3 용액)으로 상아질을 전처리하는데 특히 염화 제2철은 콜라겐의 변성 억제에 효과적인 것으로 알려져 있다.

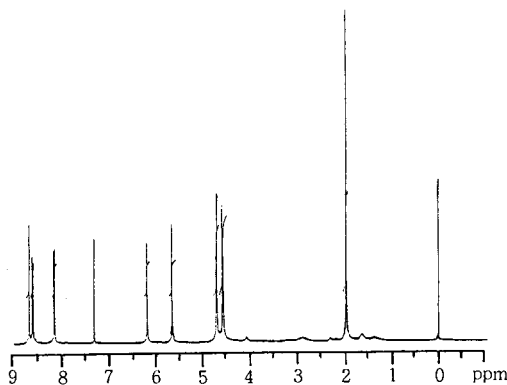


Figure 4. ¹H-NMR spectrum of 4-META in CDCl₃.

Table 1. Effect of 4-META Contents of 4-META/MMA-TBB Resin on Tensile Bonding Strength between Bovine Tooth and Acryl Rod

composition (wt%)			tensile bonding strength*
4-META	MMA	TBB	(MPa)
0	100	9.800	9.3±3.2
1	99	9.702	11.7±3.8
3	97	9.506	14.0±3.6
5	95	9.310	14.3±5.0
10	90	8.820	12.6±4.5

* Mean±S. D. (n=10).

한편 Nakabayashi 등은²⁰ 4-META/MMA-TBB 레진이 높은 접착강도를 나타내는 것은 10-3 용액 중 염화 제2철의 콜라겐의 변성 억제, 그리고 4-META의 모노머 침투성 증가로 레진과 상아질 사이의 수지침착층의 형성에 의한 것이라고 보고하였다. 그들은 금속염이 존재하는 경우, 이 금속염이 콜라겐의 변성을 억제하여 침투성 모노머인 4-META의 침투를 보다 용이하게 하기 때문에 높은 접착강도를 나타내며, 또한 4-META/MMA-TBB 레진에서 일반적으로 사용되는 개시제인 TBB는 물과 산소에 의하여 중합을 개시하게 되는데 상아세관은 in vivo 상태에서는 항상 물이 존재하므로 이 물과 TBB가 반응한 후 침투한 4-META가 경화하여 높은 결합강도를 나타낸다고 설명하였다. 그러나 최근에 Park은²⁵ 콜라겐의 변성억제 효과보다는 산처리시에 사용되는 염화제2철 등의 금속이온이 개시제로 사용된 TBB의 역할을 계면에서 증대시켜 중합이 계면에서 보다 효과적으로 일어나게 되어 높은 접착강도를 나타낸다고

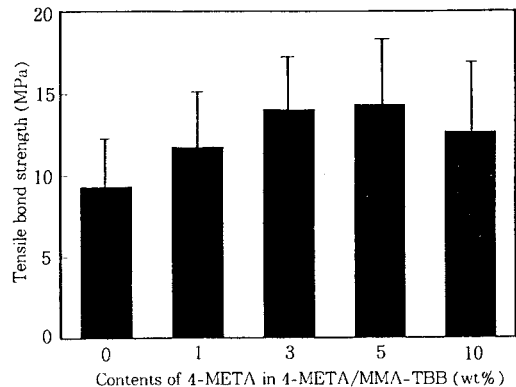


Figure 5. Effect of 4-META content on the tensile bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to bovine dentin.

주장하였다.

본 연구에서는 4-META를 첨가하지 않은 경우(약 9.3 MPa)나 1 wt%를 첨가한 경우(약 11.7 MPa)보다 3 wt%와 5 wt%를 첨가한 경우(약 14 MPa)가 높은 접착강도를 나타내었고, 10 wt% 첨가에서는 오히려 접착강도(약 12 MPa)가 감소하였다. 즉 4-META의 3-5 wt% 첨가한 경우 그 효과가 가장 두드러지는 것으로 나타났다. Fig. 6에서는 전처리하기 전의 상아질표면과 10-3 용액으로 전처리한 후의 상아질표면의 주사전자현미경 양상을 나타내고 있다. 전처리하지 않은 상아질표면에는 도말층이 형성됨을 알 수 있고, 10-3 용액으로 전처리한 경우는 탈회 중 콜라겐변성을 억제하여 apatite가 소실되어 나갔지만 3차원적인 구조는 유지되어 있는 양상을 나타내고 있었다.

Fig. 7에는 접착실험 결과 파단면의 상아질측의 주사전자현미경의 관찰상을 나타내고 있다. 4-META의 농도, 즉 접착강도의 값에 따라 다른 파단면의 양상을 나타내고 있다. 접착강도값이 가장 낮은 0 wt%의 경우 파단면의 대부분은 상아질 표면에서 파단이 일어난 부착성 파괴의 양상을 보였고, 일부 레진의 응집 파단이 보였다. 이때의 접착강도 값은 대부분이 상아질 세관으로 침투한 레진 tag의 인장강도 값으로 레진 tag가 접착면 표면에서 절단되었거나 상아세관 내부에서 절단된 양상을 나타내었다. 1 wt%와 10 wt%의 경우 파단면의 절반 정도(1 wt%의 경우) 혹은 일부(10 wt%의 경우)에서 레진과 관간

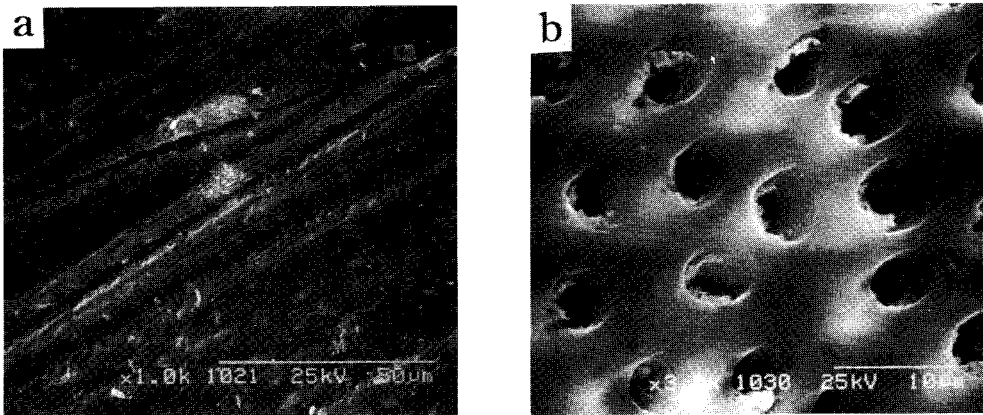


Figure 6. Scanning electron micrographs of dentin surfaces before (a) and after (b) 10-3 solution treatment.

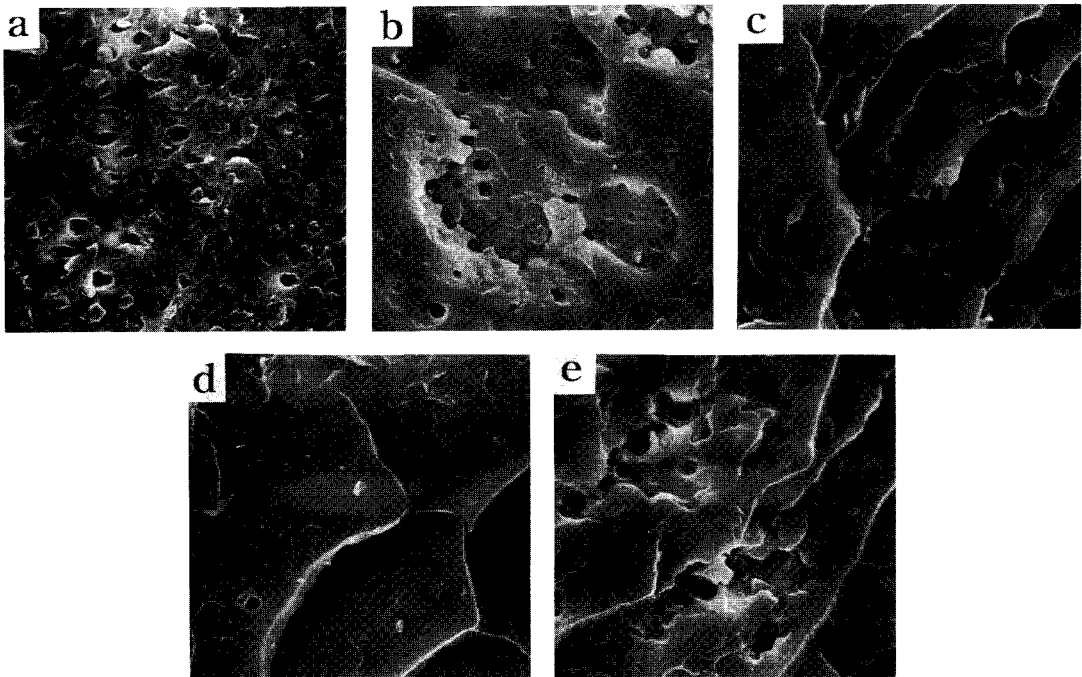


Figure 7. Scanning electron micrographs of fractured surface of 4-META/MMA-TBB resin adhered to dentin as a function of 4-META content: (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, (d) 5 wt%, and (e) 10 wt%.

상아질 사이의 부착성 파단의 양상이 보이고 나머지는 레진 내부에서의 응집파괴 양상을 나타내었다. 한편 약 14 MPa의 인장 접착강도 값을 나타낸 3, 5 wt%의 경우 전형적인 레진 내부의 응집파단의 양상을 나타내며 취성재료의 파단면의 전형인 벽계면 (cleavage plane)이 보인다. Nakabayashi 등은¹⁸⁻²¹ 접착

성 레진이 관간 상아질에 충분히 침투하지 못하고 상아세관 내로만 레진이 침투한 경우 약 6 MPa의 접착강도가 얻어지고 관간 상아질로 충분히 침투하여 복합층이 형성된 경우 약 18 MPa 정도의 접착강도가 얻어진다고 하였다. 따라서 18 MPa 중 6 MPa은 레진 tag의 인장력에 의한 것이고 나머지 12 MPa은

관간 상아질에 형성된 복합층의 결합력에 의한 것이라고 주장하였다. 본 실험에서는 4-META를 0, 1, 3, 5, 10 wt% 씩 사용하여 4-META/MMA-TBB 레진을 제조한 후 상아질에 대한 접착강도를 측정하고, 그 파단면을 관찰한 결과, 4-META가 3-5 wt% 사용된 경우 가장 강한 접착면이 형성되었음을 알 수 있었다.

Nakabayashi는¹⁸⁻²¹ 5 wt%의 4-META를 포함하는 4-META/MMA-TBB계 레진의 상아질 접착에서 4-META가 모노머의 상아질에 대한 침투성을 증가시킨다고 주장하였으나, 본 실험결과로부터 4-META의 첨가가 모든 조성범위에서 반드시 모노머의 침투력을 향상시킨다고는 결론지을 수 없었다. 만일 4-META가 모노머의 침투성을 증가시킨다면 3-5 wt% 이상의 농도에서도 접착강도가 증가하여야 하나 본 실험에서는 오히려 감소하는 결과를 보이고 있다. 이러한 현상은 4-META의 농도가 3-5 wt% 이하로 낮은 경우 4-META에 의한 모노머 침투에의 영향은 있을 수 있지만, 농도가 증가되면 분자량이 큰 4-META가 콜라겐 내부로 침투하기 어렵게 되고, 그 결과 4-META는 MMA의 침투를 방해한다고 생각된다. 이것은 4-META의 농도가 10 wt%인 경우 모노머의 침투가 충분히 일어나지 않아 부착성 파괴가 나타난 것으로부터 확인할 수 있다. 또 한가지 생각할 수 있는 것은 4-META의 첨가에 따른 PMMA 분자량의 증가이다. 4-META를 첨가하면 레진의 중합에서 가교결합이 증가하게 되어 형성되는 PMMA의 분자량이 증가하게 되고, 그 결과 계면에서의 레진 자체의 인장강도가 증가하여 접착강도가 증가하였다고 생각된다.

이와 같이 4-META를 포함하는 4-META/MMA-TBB계 레진의 상아질의 접착에서 4-META의 효과는 저농도에서 모노머의 침투성 증가, 레진의 중합에서 가교결합의 증가에 따른 분자량의 증가, 그리고 고농도에서의 모노머침투 방해 등의 여러 메카니즘이 종합적으로 작용하는 것으로 생각되어 그 원인에 대해서는 앞으로 더욱 많은 연구가 필요한 것으로 사료된다.

결 론

본 연구에서는 4-META를 합성하고 이 단량체를

이용하여 4-META/MMA-TBB의 치과용 상아질 접착제 레진을 만들어 상아질 피착체에 대한 접착강도 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) FT-IR 및 NMR 스펙트럼으로부터 비닐기, 에스테르기, 페닐기, 산무수물의 흡수피크를 각각 확인하므로써 4-META가 합성되었음을 알 수 있었다.

(2) 4-META/MMA-TBB 레진의 최적 4-META 함량은 3-5 wt%이었으며, 그때의 접착강도는 약 14 MPa이었다.

(3) 주사전자현미경에 의한 관찰결과 최대 접착강도 (14 MPa)를 나타내는 경우 레진 내부의 응집파단이 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1994년 교육부 학술연구조성비 (기초의학)에 의해서 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. G. Buonocore, *J. of Dent. Res.*, **34**, 849 (1955).
2. R. L. Erickson, "Transactions of International Congress on Dental Materials", p. 55, 1989.
3. S. Ishiok and A. A. Caputo, *Prosthet. Dent.*, **61**, 183 (1989).
4. R. L. Bowen and M. S. Rodriguez, *J. Am. Dent. Assoc.*, **64**, 378 (1962).
5. R. L. Bowen, E. N. Cobb, and J. E. Rapson, *J. Dent. Res.*, **61**, 1070 (1982).
6. E. L. Munksgaard and E. Asmussen, *J. Dent. Res.*, **63**, 1087 (1984).
7. N. Nakabayashi, K. Koima, and E. Masuhara, *J. Biomed. Mater. Res.*, **16**, 215 (1982).
8. M. Maeda, M. Mogi, F. Miura, and N. Nakabayashi, *J. Jpn. Orthod. Soc.*, **46**, 370 (1987).
9. A. D. Johnston, E. Asmussen, and R. L. Bowen, *J. Dent. Res.*, **68**, 1337 (1989).
10. N. Nakabayashi and K. Kanda, *Kobunshi Ronbunshu*, **45**, 91 (1988).
11. M. Kojima, K. Takarada, and N. Nakabayashi, *J. Jpn. Dent. Mater.*, **7**, 952 (1988).
12. J. Yamauchi, *J. Jpn. Dent. Mater.*, **5**, 144 (1986).
13. H. Masuhara and N. Nakabayashi, *J. Dent. Res.*, **67**, 29 (1988).
14. D. N. Misesa, *J. Dent. Res.*, **68**, 42 (1989).

15. N. Nakabayashi, K. Takarada, and M. Kojima, *J. Jpn. Dent. Mater.*, **10**, 788 (1991).
16. N. Nakabayashi, A. Watanabe, and N. J. Gendusa, *Dent. Mater.*, **8**, 256 (1992).
17. H. Shimizu and N. Nakabayashi, *Nishihoshi*, **28**, 270 (1985).
18. K. Ide, K. Ishihara, and N. Nakabayashi, *J. Jpn. Dent. Mater.*, **11**, 1037 (1992).
19. N. Nakabayashi, *J. Jpn. Dent. Mater.*, **1**, 78 (1982).
20. N. Nakabayashi and A. Watanabe, *Rep. Inst. Med. Dent. Eng.*, **17**, 45 (1983).
21. N. Nakabayashi, *CRC Critic Rev Biocompatibility*, **1**, 25 (1984).
22. N. Nakabayashi, M. Ashizawa, and M. Nakamura, *Quintessence Int.*, **23**, 135 (1992).
23. T. Echizenya, *J. Jpn. Dent. Mater.*, **4**, 628 (1992).
24. Y. Imai, K. Kadoma, T. Akimoto, K. Ikakura, and T. Ohta, *J. Dent. Res.*, **70**, 1088 (1991).
25. J. H. Park, *J. Kor. Acad. of Consev. Dent.*, **18**, 423 (1994).