

수종 치과용 시멘트 경화시 초기 산도측정에 관한 실험적 연구

서울대학교 치과대학 보존학교실

이명종 교수

ABSTRACT

AN EXPERIMENTAL STUDY ON THE MEASUREMENT OF THE INITIAL ACIDITY OF DENTAL CEMENTS

Myung Jong Lee, D.D.S., Ph.D

Department of Conservative Dentistry College Dentistry, Seoul National University.

The purpose of this study was to observe the initial acidity of zinc phosphate cements(Confit and Super Cem), polycarboxylate cement(Unident and Poly F), zinc oxide engenol cement(Staline Super EBA) and glass ionomer cement(Fuji ionomer)

Each cement was manipulated in accordance with each manufacturer's direction.

All cements were mixed at the room temperature of $23^{\circ}\pm 5^{\circ}\text{C}$, and the electrode of pH meter(Ionanalyzer) was inserted in the mixed cement, and the acidity of cement were measured for 20 minutes from beginning of cement mixing at 23°C and 37°C

Results were as follows

1. The acidity of all cements ranges from pH 3, 5 to 4, 5 at 2 minutes after the start of mixing
2. The value of pH at 23°C was higher than the value of pH at 37°C in all cements
3. As the time elapsed, the pH in all cements rose. The 20 minutes after the start of mixing the range of acidity was from pH 5 to pH 6 except Poly F.
4. In polycarboxylate cement, the different value of acidity at 23°C and 37°C was greatest.
5. The curve pattern of acidity in Unident was similar to that in Poly F cement. The pH value of Unident was higher than that of Poly F, and value of pH in the curve pattern of acidity in Confit were similar to those in Super cement.

I. 서 론

여러 종류의 치과용 시멘트가 오랜동안 임상치과영역에서 사용되어 왔다. 일반적으로 치과용 시멘트는 두가지의 기본적인 목적으로 사용되었는데 첫째, 단독 또는 다른 재료와 함께 수복 충전재로서 사용되었고 둘째, 구강내에서 수복물이나 기타 장

치를 일정한 위치에 고정, 유지시키기 위해 사용되었다. 한편 어떤 종류의 특수한 시멘트는 수복, 균관치료 교정 치주 및 외과적 치과 치료 분야에서 특별한 목적으로 사용되고 있다.

치과용 시멘트의 특성은 아밀감, 금, 도재와 같은 다른 수복재료와 비교시 구강내에서 더 낮은 강도와 높은 용해성 및 낮은 저항성을 가지고 있다.

*본 논문은 서울대학교병원 임상연구비의 보조로 이루어짐

그 결과 구강에 노출된 환경에서 충전 목적으로서의 치과용 시멘트의 일반적 사용은 아주 제한되어 있다. 따라서 치과용 시멘트는 이장이나 합착용으로서 널리 이용되게 되었다.¹⁾

인산 아연시멘트와 산화아연유지늘 시멘트는 금속재료나 도재 또는 레진 수복물로부터 화학 및 열 자극을 차단, 손상으로부터 치수를 보호하기 위해 와동내에 충분한 두께를 가지고 밀접하게 이장시킴으로써 이러한 역할을 수행하였다. 또한 산화아연유지늘 시멘트의 치수에 대한 진정작용은 여러 유용한 목적으로 사용되었다.^{2,3,4,5)}

한편 치질 결합형 시멘트로서 폴리카르복실레이트 시멘트가 개발되었고, 글래스아이오노머 시멘트는 불소를 유리하고, 치질에 화학적 결합을 함으로써 이장재 및 수복재 그리고 접착제로서 탁월한 능력을 지녀 광범위한 응용을 가져오게 되었고, 또한 레진시멘트는 산부식된 범랑질에 접착하는 능력과 그 강도로 말미암아 교정용 브라켓과 레진접착성 Bridge의 유지에 유용하게 사용되었다.^{6,7,8)}

이러한 여러 치과용 시멘트들의 성공적인 임상적 응용을 위하여 각 시멘트의 경화특성, 시간, 강도, 용해도 Film thickness, 점조도, 산도, 세포독성 등 여러 물리적, 화학적, 생물학적 특성들에 대한 연구가 여러 학자들에 의해 행해져 왔다.

Nishimura 등⁹⁾ Maejima 등¹⁰⁾ Plant 등¹¹⁾은 여러 이장 및 접착용 시멘트들의 경화시간, 조작시간, 압축강도, Film thickness, 경화특성 등을 조사 보고하였고, Lorton 등¹²⁾은 임상적으로 사용되는 여러 접착용 시멘트의 점조도를 측정하였다. Mesu¹³⁾는 수용액내에서 여러 접착용 시멘트의 용해도 및 분해율을 측정하였으며 Iwaku 등¹⁴⁾은 용해도, 산도 Film thickness를 측정 비교하였다.

또한 Mizrahi 등¹⁵⁾은 카르복실레이트 시멘트를 이용한 범랑질에의 교정용 브라켓의 접착강도를 측정하였다.

이와같이 여러 연구자들에 의하여 새로이 개발되는 시멘트들에 대한 물성 및 생물학적 특성에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 특수한 목적의 치과용 시멘트는 두 paste로 구성되어 있지만, 대부분 치과용 시멘트는 분말과 용액으로 구성되어 있다. 이러한 시멘트의 용액은 크게 네가지로 분

류하며 첫째, 인산 둘째, 유지늘 셋째 polyacrylic산 넷째, 레진 시멘트에 사용되는 monomer이다. 분말입자가 산용액에 의해 접촉되면 그 표면을 녹여 결정 또는 gel과 같은 기질을 형성하여 파량의 무반응 분말과 함께 결합체를 형성한다. 그결과 인산이나 카르복실산 등을 용액으로 하는 시멘트는 그 연화된 시멘트는 산성을 띠게된다. 그리고 경화반응이 진행됨에 따라 pH 값은 증가하게 된다.¹⁾ ¹⁷⁾ 이러한 연화후 시멘트의 산성분은 형성된 와동으로 침투하여 치수에 영향을 줄 수 있으므로, 임상적으로 큰 의의를 가진다. 즉, 시멘트의 생물학적 적합성을 평가하는데 그 시멘트의 산도는 매우 중요하다.^{16,18)} 시멘트 연화후의 pH 변화에는 많은 보고가 있으나 그 절대치는 측정방법에 따라 차이가 있다. 보통 종류수에 연화 후 경화된 시멘트를 담가 유리된 수소이온 농도를 측정하는 방법과 직접 연화된 시멘트에 특수하게 제작된 전극을 꽂아 측정하는 방법이 사용된다.

Iwaku 등¹⁴⁾은 인산아연 시멘트와 폴리카르복실레이드 시멘트의 연구에서 모두 연화 후 낮은 pH 와 시간이 지남에 따라 pH의 증가를 관찰하였고, Brune 등¹⁹⁾은 인산아연 시멘트, 폴리카르복실레이드 시멘트, 실리케이트 시멘트, 글래스아이오노머 시멘트의 수용액에서의 pH 변화에 대한 연구를 하여 역시 연화후 초기에 낮은 pH를 보이고 시간이 지남에 따라 pH의 증가를 관찰하였고, 경화되는 동안 적외선을 조사하면 pH의 급격한 증가를 나타낸다고 보고하였다.

한편 Richard 등²⁰⁾은 pH의 변화에 미치는 저장 시간, 온도, 습도, 분말/용액비의 영향을 보고하였다.

실제 임상에서 이러한 여러 시멘트들을 사용하는데 있어 금인레이이나 금관 혹은 도재수복물의 접착후 통증을 수반하는 자극을 호소하는 일은 흔히 경험한다. 그러나, 단지 이러한 자극이 단순히 그 시멘트의 산도에만 의존하는 것이 아니라 그 시멘트 용액분자의 크기에 따른 상아세판으로서의 침투력도 밀접한 관련이 있다. 즉 글래스아이오노머나 폴리카르복실레이드 시멘트의 초기산도는 인산아연시멘트보다 낮지않음에도 그 산용액의 분자의 크기가 보다 커 상아세판으로서의 침투가 적어 인산아연 시멘트보다 치수에 대한 자극이 작은

것으로 보고되어 있다.^{21,23)}

따라서 임상적으로 흔히 사용되는 합착용 시멘트의 산도에 대한 평가는 직접적으로 시멘트의 치수적합성에 대한 척도는 아니지만, 시멘트의 선택에 참고가 되는 자료를 제공해 주기 때문에 큰 의미가 있다 하겠다.

이에 저자는 수종의 합착용 시멘트를 대상으로 실온 및 구강내의 온도에서 연화후 pH 측정기를 이용하여 그 산도를 일정기간 측정변화를 관찰하여 그 결과를 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에 사용한 시멘트는 Table 1과 같이 임상에서 흔히 사용되고 쉽게 구할 수 있는 인산아연시멘트 2종, 폴리카르복실레이트 시멘트 2종, 산화아연유지놀 시멘트 1종, 클래스 아이오노머 시멘트 1종을 사용하였고, pH 측정에 사용한 기기는 Digital ionanalyzer(Orion Research model 601 A)를 사용하였다.

2. 실험방법

시편제작 ; 시멘트의 연화시 혼합비 및 연화시간은 제조회사의 지시에 따랐고, 두께는 약 2mm 정도 되도록 하였다.

측정시의 온도는 $23^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 와

$37^{\circ}\pm 2^{\circ}\text{C}$ 에서

상대습도 $50\pm 1.0\%$ 에서 측정하였다.

측정방법은 pH meter(ionanalyzer)의 tip 끝을 0.8~1.0mm 연화된 cement에 꽂은 후 연화 시작 2분 후부터 pH를 측정 2분 간격으로 20분동안 pH의 변화를 기록 3번 측정한 값을 평균하여

그래프로 나타냈었다.

III. 실험성적

측정된 각 시멘트의 연화후 시간에 따른 pH 값의 변화를 그래프로 나타내었다(Fig. 1, 2, 3, 4, 5, 6).

1) Confit SMFP(zinc phosphate cement)

23°C : 연화 시작 2분후 pH가 4.0이고, 시간에 따라 비교적 직선적으로 점차 증가하여 20분후에는 pH 5.3에 도달하였다.

37°C : 연화 시작 2분후 pH가 4.4이고, 로그함수적 증가를 보여 10분까지는 pH가 급격히 증가하고 그 이후에는 비교적 완만한 증가를 나타내었고 20분후에는 pH 5.7을 나타냈었다(Fig. 1).

2) Super cement(zinc phosphate cement)

23°C : 연화 시작 2분후 pH가 4.2이었으며, Confit와 유사하게 비교적 직선적으로 서서히 증가, 20분후에는 역시 pH가 5.3을 기록하였다.

37°C : 연화 시작 2분후 pH가 4.3이었고, 역시 로그함수적으로 증가 10분후 부터는 완만한 증가를 하여 20분후에는 pH 5.9를 기록하였다(Fig. 2).

Tabel 1. Cement Materials Tested

Material	Manufacturer	Type	Mixing Power(g)	Proportion Liquid(g)	Mixing time(sec)
Confit SMEP	Sankin Industry (Japan)	Z.P.C.	14	0.5	60
Super cement	Shofu Dental (Japan)	Z.P.C.	15	0.5	60
Unident	Sankin Industry (Japan)	Polycarboxylate	19	0.5(ml)	30
Poly F	Amalgamated Dental (England)	Polycarboxylate	20	1.0	30
Stailine Super EBA	Staident international (England)	Z.O.E.	4.3	1.0	60
Fuji ionomer (Type I)	G.C dental Industrial (Japan)	G.I.C.	14	1.0	40

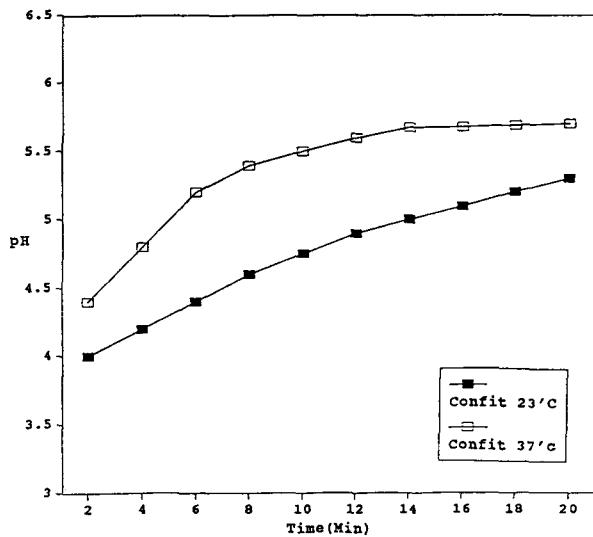


Fig. 1. The pH change of Confit SMFP(zinc phosphate cement) at 23°C and 37°C

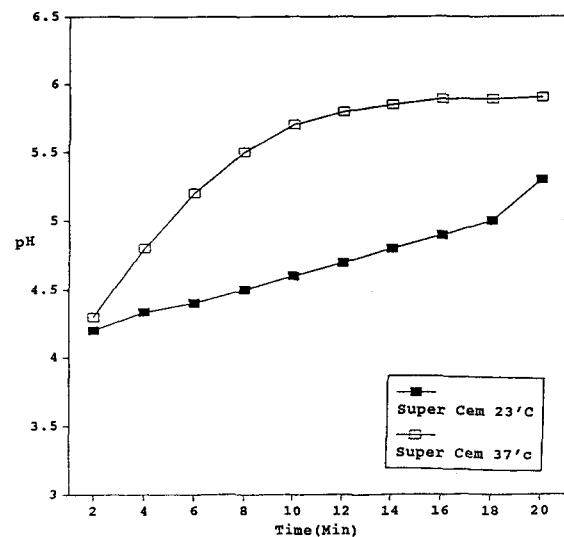


Fig. 2. The pH change of Super Cement(zinc phosphate cement) at 23°C and 37°C

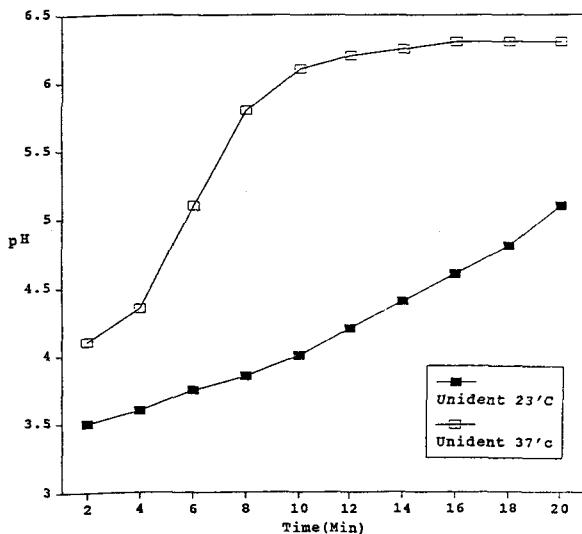


Fig. 3. The pH change of Unident SMFP(polycarboxylate cement) at 23°C and 37°C

3) Unident SMFP(불경화성 Polycarboxylate Cement)

23°C : 연화 시작 2분후 pH가 3.5이었고, 비교적 선형적으로 증가 20분후에는 pH 5.1에 도달하였다.

37°C : 연화 시작 2분후 pH는 4.1이었고, 10분까지는 지수함수적으로 급격히 증가 pH 6.1에 도달하여 그 이후로는 매우 서서히 선형적으로 증가 pH 6.3에도 도달하였다(Fig. 3).

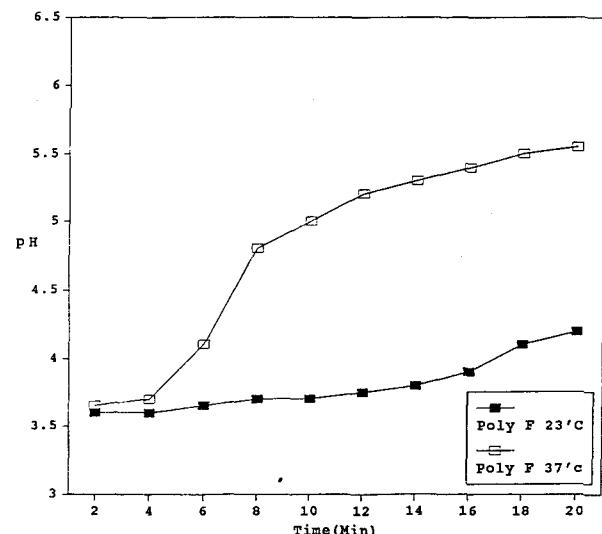


Fig. 4. The pH change of Poly F.(polycarboxylate cement) at 23°C and 37°C

4) Poly F(polycarboxylate cement)

23°C : 연화 시작 2분후 pH가 3.6로서 낮았고, 시간에 따른 증가도 매우 느려 20분후엔 pH 4.2에 이었다.

37°C : 연화 시작 2분후 pH가 3.65으로 23°C와 별차이가 없었으나 8분후까지는 지수함수적으로 급격히 증가 pH 4.8에 도달후, 20분까지는 직선적으로 서서히 증가 20분 경과시는 pH 5.55에 도달하였다(Fig. 4).

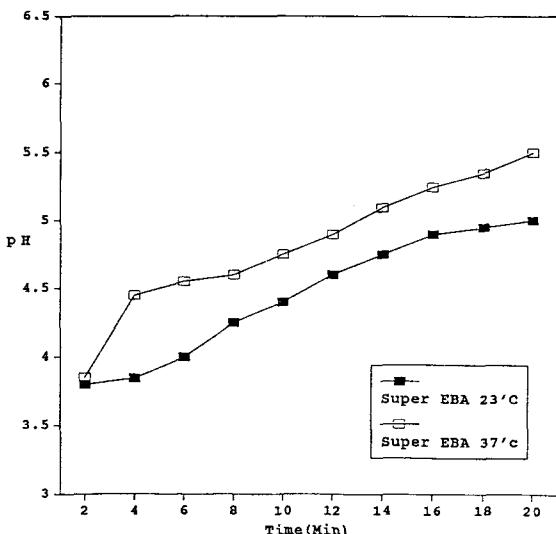


Fig. 5. The pH change of Super EBA(zinc oxide eugenol cement) at 23°C and 37°C

5) staline Super E. B. A. (zinc oxide eugenol cement)

23°C : 연화 시작 2분후 pH는 3.8이고 5분후까지는 거의 변화가 없다는 16분까지 선형적으로 일정하게 증가후 다시 20분까지는 느리게 증가하여 S자 형태의 곡선을 나타내었고, 20분 경과시의 pH는 5.0이었다.

37°C : 연화 시작 2분후 pH는 역시 3.85였고, 5분 경과까지는, 매우 급격한 증가를 보여 pH 4.5에 이르렀고, 그 후로는 서서히 선형적인 증가를 나타내어 20분후에는 pH 5.5를 기록하였다(Fig. 5).

6) Fuji Ionomer(Type I)(glass ionomer cement)

23°C : 연화 시작 2분후 pH가 4.1이고, 로그함수적으로 증가 20분후에는 pH 5.15에 도달하였다.

37°C : 연화 시작 2분후 pH는 4.4였고, 6분까지는 급격히 증가 pH 4.8에 도달 이후로 선형적으로 서서히 증가 20분후에는 pH 5.12에 도달하였다(Fig. 6).

IV. 고찰

직접 혹은 간접 수복물의 고정 또는 자극을 차단하기 위하여 치과 임상에서 사용되는 이장 혹은 합착용 시멘트의 산도는 수복후 환자에 통통 유

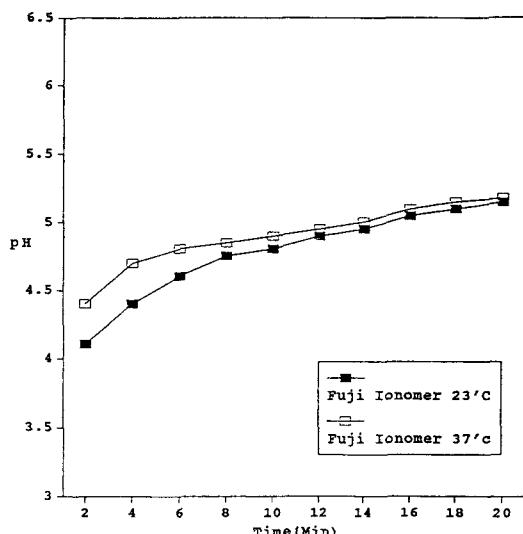


Fig. 6. The pH change of Fuji ionomer(glass ionomer cement) at 23°C and 37°C

발이나 치수의 생활력에 영향을 미치는 하나의 자극으로 작용할 수 있다.

따라서 각종 치과용 시멘트의 경화에 따른 산도 측정은 여러 연구자들에 의해 행하여져 왔다.

본 연구에서는 인산아연 시멘트 2종파, 폴리카르복실레이트 시멘트 1종, 및 물경화성 폴리카르복실레이트 시멘트 1종, 그리고 산화아연유지놀 시멘트 1종, 글래스아이오노머 시멘트 1종을 선택하여 실온(23°C) 및 체온(37°C)에서 초기경화에 따른 산도를 측정하였다. 그 결과 모든 시멘트에서 초기에 높은 산도를 보였으며, 시간이 경과함에 따라 pH 값이 증가하는 양상을 나타냈었다. 23°C와 37°C의 온도의 차이에 따른 pH 변화를 보면 모든 시멘트에 있어 37°C에서 전체적으로 높은 pH(낮은 산도)를 보였고, 또한 시간에 따른 pH의 증가율도 커졌다. 이는 온도가 높을수록 경화가 빨리 촉진되어 유리산이 보다 적게 남는 결과라 생각된다.

Brune¹⁹⁾등은 글래스아이오노머, 실리케이트, 인산아연, 폴리카르복실레이트 시멘트의 pH를 측정, 역시 시간에 따라 pH가 급격히 상승함을 보고하였고, 또한 적외선 조사시 경화반응을 촉진시켜 모든 시멘트에서 유리되는 수소이온 농도가 크게 감소됨을 보고하였다. 한편 Richard 등²⁰⁾은 시멘트의 연화후 저장시 100% 습도에서 보관할 시, 공기나 물에서보다 pH가 약간 높음을 관찰 보고

하였고 분말／용액 비에 있어서는 thin mix가 보통(표준) 또는 thick mix보다 초기의 pH가 낮고 또한 산도가 오래 낮게 지속됨을 보고하였다. 각 시멘트의 초기의 pH를 비교하여 보면 23°C에서는 물경화성 폴리카르복실레이트 시멘트인 Unident가 3.5로 가장 낮았고, 37°C에서는 역시 폴리카르복실레이트 시멘트인 Poly F가 3.65로 낮았다. 그러나 임상적으로 보다 중요하다 할 수 있는 37°C에서의 시간에 따른 경화반응후의 pH는 폴리카르복실레이트 시멘트나 인산아연시멘트 모두 20분 경과후, pH 5.5~6.5 범위에 속해 있었다. 그런데 우리가 치수 반응에 좋은 결과를 나타내는 것으로 알고 있는 산화아연유지늘 시멘트인 Super EBA나 글래스아이오노머 시멘트인 Fuji ionomer(Type I)는 오히려 37°C에서 20분 경과후의 pH가 5.0~5.5로 상대적으로 낮았다. 이는 각 시멘트의 용액을 살펴봄으로써 설명된다.

인산아연 시멘트의 용액은 인산으로서 연화 시작후 3분후의 pH는 약 3.5~4.2이고, pH는 급격히 증가 24~48시간후 중성에 도달한다. 보통 thin mix의 초기 및 28일후의 pH가 thick mix보다 낮게 된다.²⁰⁾

인산아연 시멘트로부터의 산에 의한 치수손상은 시멘트삽입후 처음, 수시간 동안 일어나는 것이 확실하다. 방사선 동위원소가 포함된 인산을 사용한 실험에서 상아질로의 산의 침투는 1.5mm만큼 큰 것으로 보고되어 있다. 따라서 와동과 치수와의 사이에 이 두께 이하의 상아질이 남아있어 산의 침투로부터 보호되지 않으면 심각한 치수손상이 유발될 수 있다.²¹⁾ 따라서 Cavity varnish나 산화아연유지늘 시멘트 칼슘하이드록사이드, 이장재 등으로 보호되어야 한다.

폴리카르복실레이트 시멘트용액은 카르복실산으로서 이 시멘트는 처음으로 치질에의 접착능력을 가진 시멘트로 개발되었는데 카르복실산은 인산보다 산도가 강하여 용액자체의 pH는 1.7이다. 그러나 용액은 급격히 분말과 섞임에 따라 중화되어 경화반응이 진행됨에 따라 시멘트의 pH는 급격히 증가 인산아연 시멘트와 비슷해진다. 이러한 초기의 높은 산도에도 불구하고 치수에는 산화아연유지늘과 같이 mild한 반응을 보이는데 이는 polyacrylic(Carboxylic) acid 분자의 크기가 훨씬 크고, 이

분자들은 치질단백질과 복합체를 이루는 경향이 있어 상아세판으로의 확산침투가 제한되기 때문이다.²¹⁾ 따라서 폴리카르복실 시멘트의 조직학적 치수반응도 산화아연유지늘 시멘트와 비슷한 것으로 보고되어 있다. 물경화성 폴리카르복실 시멘트의 보통의 폴리카르복실 시멘트의 비교에 있어서는 물경화성인 Unident가 보통의 폴리카르복실 시멘트인 Poly F 보다 큰 pH 값을 나타냈었는데 이는 Iwaku 등¹⁴⁾의 연구와 일치한다. 물경화성 폴리카르복실 시멘트는 최근에 개발되었는데 분말은 동결건조된 카르복실산의 polymer와 산화아연, 산화알루미늄, 불화칼슘의 혼합체이고, 물과 혼합시 카르복실군(carboxylic group)이 아연, 알루미늄, 칼슘이온과 chelation을 이룬다. 산화아연유지늘 시멘트는 치수에 자극이 적고 진정작용이 있어 임시합착 또는 충전이나 기타 치수진정 및 근관충전용 Sealer, 치주포대 등으로 사용되어 있는데 이 시멘트의 용액성분은 주로 유지늘로서 치아의 와동에 삽입시 이것의 pH는 거의 중성인 7이다. 그러나 본 실험에서 사용된 시멘트는 강화형 EBA 산화아연유지늘시멘트로서 용액에 Ortho-ethoxybenzoic acid가 약 60% 첨가되어 있다.

따라서 물리적 강도는 크게 증가되었으나 첨가된 산으로 말미암아 본 실험 결과와 같이 비교적 낮은 산도를 보이고 있다.^{24, 25, 26)}

글래스아이오노머 시멘트는 비교적 최근 개발된 시멘트로서 폴리카르복실레이트 시멘트와 같이 용액은 polyacrylic acid로서 치질에 접착한다.²⁷⁾ 산도는 역시 연화후 낮은 pH를 보였으나, 폴리카르복실레이트 시멘트와 같이 용액분자가 거대하므로, 상아세판으로의 침투가 어려워 역시 치수에는 낮은 초기 pH에도 불구하고 적합성이 좋다. 또한 실리케이트 glass 분말에 함유된 F⁻의 유리로 말미암아 2차우식도 감소시키게 된다.^{28, 29)} 본 실험에서 나타난 바로는 23°C와 37°C에 있어 pH 값의 차이에는 그다지 크지 않았다.

이상에서 고찰한 바와 같이 각 시멘트들의 pH 변화에 따른 산도의 단순 비교는 임상에서 그 치수자극성의 평가에 있어 절대적이지는 못하다. 왜냐하면 단순히 pH뿐만 아니라 그 시멘트용액의 분자의 크기도 상아질을 침투하여 치수에 자극을 주는데 큰 영향을 미치기 때문이다. 그러나, 상아

세관을 통하여 치수에 손상을 주거나 통통을 유발하는 하나의 직접원인으로서 시멘트의 산도는 중요한 의미를 지니며, 시간에 따른 경화반응이 진행되며, 변화하는 산도는 치수조직을 자극할 수 있는 가능한 시간과 그 강도를 나타내 준다는 점에 있어서는 매우 중요한 것이다. 이러한 pH의 변화는 시멘트의 종류 뿐만 아니라 온도 분말/용액비, 연화방법, 시간, 습도 등 여러 요소 및 환경에 따라 크게 변화한다. 본 실험에서는 23°C와 37°C의 두 경우와 일정습도에서 연화후 20분간의 pH 변화를 측정하였으나 실제 임상에 있어서는 치료실의 온도나 습도 및 출자의 조작방법, 구강내 환경의 상태에 따라 다소 변이가 생길 것으로 생각되므로, 이에 대한 고려와 함께 나아가 실제 시멘트의 pH 변화와 이에 나타나는 임상적 증상과의 연관성에 대한 연구도 중요한 과제라고 사료된다.

V. 결 론

임상에서 흔히 사용되는 인산아연 시멘트 2종, 폴리카르복실레이트 시멘트 2종, 산화아연유지놀 시멘트 1종, 글래스아이오노머 시멘트 1종의 합착용 시멘트를 대상으로 23°C와 37°C(상대습도 50%)의 두 온도에서 경화반응시 시간에 따른 pH의 변화를 2분 간격으로 20분간 ionanalyzer를 이용하여 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 모든 시멘트에서 연화 시작 2분후 pH 3.5~4.5 범위의 높은 산도를 보였고, 폴리카르복실레이트 시멘트인 Unident와 Poly F가 가장 낮았다.
- 23°C보다는 37°C에서 보다 높은 pH 값(낮은 산도)을 나타냈었고 시간에 따른 pH 값의 상승적 변화도 급격했다.
- 모든 시멘트에서 경화가 진행됨에 따라 pH 값의 증가를 보였고, 20분후에는 23°C, 37°C 모두에서 Poly F를 제외하곤 pH 5~6 범위에 이르렀다.
- 온도에 따른 pH 값의 차이는 폴리카르복실레이트 시멘트에서 가장 커졌으며, 글래스아이오노머에서 가장 작았고, 시간에 따른 pH 값의 변화는 역시 폴리카르복실레이트 시멘트에서 가장 커지고, 글래스아이오노머에서 가장 작았다.
- 폴리카르복실레이트 시멘트 2종, 인산아연 시멘트 2종에서 동일 종류의 경우 pH 변화의 양

상이 비슷했고, 물경화성 폴리카르복실시멘트인 Unident가 Poly F보다 pH 값이 높았고 인산아연시멘트인 Super cement와 Confit는 큰 차이가 없었다.

참고문헌

- Robert G. Craig : Restorative dental materials. Mosby, 8th edi. p.189~190.
- Servais G. E. and Cartz, L : structure of zinc phosphate dental cement, J. Dent. Res 50 : 613, 1971.
- Crisp, S. Jennings, M. A. and Wilson, A. D : A study of temperature changes occurring in the setting dental cements, J. oral Rehabil 5 : 139, 1978.
- Brauer, G. M. : A review of zinc oxide - eugenol type filling materials and cements, REV. Belg Med. Dent. 20 : 323, 1965.
- Gilson, T. D. and Myers, G. E. : Clinical studies of dental cements III. Seven zinc oxide - eugenol cements used for temporary cementing completed restoration, J. Dent. Res 49 : 14, 1970.
- Ady, A. B. and Fairhurst, C. W. : Bond strength of two types of cements to gold casting alloy, J. Prosthet. Dent, 29 : 217, 1973.
- Barry, T. I., Clinton, D. J. and Wilson, A. D. : The structure of a glass ionomer cement and its relationship to the setting process, J. Dent. Res 58 : 1072, 1979.
- Jenkins, C. B. G : Etch - retained anterior pontics, a 4 - year study, Br. Dent. J 144 : 206, 1978.
- Fumic Nishimura, Koichi Komamura et al : physical properties of zinc oxide - organic cements. Z. O. E. EBA and P. C. A. cement. The journal of the japan research society dental materials & appliances. Vol 28, 1~8, 1972.
- Kazuko Maejima, Sayoko Hoashi, et al : Comparative evaluation of Carboxylate cements III. working and setting times. The journal of the japan research society dental materials & appliances. Vol. 40~44, 1973.
- C. G. Plant, I. H. Jones : Setting characteristics of lining and cementing materials, Brit. dent. J. 133.

- 21, 1972.
12. L. Lorton, B. K. Moore, et al : Rheology of luting cements. *J. Dent. Res.*(59) 9 : 1486—1492, 1980.
 13. F. P. Mesu : Degradation of Luting cements measured in vitro. *J. Dent Res* 61(5) : 665—672, 1982.
 14. Masaaki Iwaku, Toshio Takatsu et al : Comparison of three luting agents. *J. of prosthetic dentistry* 423—425, 1980.
 15. E. Mizrahi, D. C. Smith : Direct cementation of orthodontic brackets to dental enamel British. *Dental Journal* 21. 371—375, 1969.
 16. Iwaku. M. Saito. C et al : Pulpal reactions of zinc polycarboxylate cement. *Jap. J Conc Dent* 14 : 254, 1972.
 17. G. E. Servais. L. Cartz : Structure of zinc phosphate Dental cement. *J. Dent Res.* 50, 613, 1971.
 18. Brannstrom. M and Nyborg. H : Pulpal reaction to polycarboxylate and zinc phosphate cements used with inlays in deep cavity preparations. *J. Am Dent Assoc.* 94, 308, 1977.
 19. D. Brune, D. Magnar Evje : Initial acidity of dental cement. *Scand J. Dent Res.* 92. 156—60, 1984.
 20. Richard D. Norman, M. I. Swart 2. et al : Direct PH determinations of setting cements part I and II, *J. Dent Res* 45. 136 and 1214, 1966.
 21. Truelove EL, Mitchell DF, and phillips RW : Biologic evaluation of a carboxylate cement. *J. Dent Res* 50 : 166, 1971.
 22. Maldonado A, Swartz ML : and phillips RW : An in vitro study of certain properties of a glass ionomer cement. *J. Am Dent. Assoc* 96 : 785, 1978.
 23. Swarts ML, Niblack BF, Alter EA etal : In vivo studies on the penetration of Dentin by constituents of silicate cement. *J. Am Dent Assoc* 76, 573, 1968.
 24. Wilson AD, Clinton DJ, and Miller RP : Zinc oxide eugenol cement. *J. Dent Res* 52 : 253, 1973.
 25. Brauer, G. M. McLaughlin, R, And Haget, E.F : Aluminum oxide as a reinforcing agent for zinc oxide - eugenol - o - ethoxy - benzoic acid cement, *J. Dent. Res* 47 : 622, 1968.
 26. Grossman, L. I : Physical properties of root canal cements. *J. Endodont* 2 : 166, 1976.
 27. Maldonado A. Swartz ML and phillips RW : An in vitro study of certain properties of a glass ionomer cement *J. Am. Dent assoc* 96 : 785, 1978.
 28. Dahl. B. L. and Tronstad. L : Biological tests of an experimental glass ionomer(Silicopolyacrylate) cement, *J. Oral Rehabil*, 3, 19, 1976.
 29. Finger, W : Evaluation of glass ionomer luting cement, *Scand. J. Dent Res* 91, 143, 1983.