

지르코니아 필러를 첨가한 복합레진의 기계적 성질에 관한 연구

류경희 · 최호영 · 최경규 · 박상진
경희대학교 대학원 치의학과 치과보존학 전공

ABSTRACT

A STUDY ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF EXPERIMENTAL COMPOSITES CONTAINING ZIRCONIA FILLER

Kyung-Hee Rew, Ho-Young Choi, Kyoung-Kyu Choi, Sang-Jin Park
Department of Conservative Dentistry, Division of Dentistry, Graduate School, Kyung-Hee University

The purpose of this study was to evaluate the influences of incorporation of zirconium-silicate on diametral tensile strength, shear bond strength to the enamel, and depth of cure of 7 experimental composites. One group contained no filler (group 1 or control group), and the other 6 composites contain 75% filler in which zirconium-silicate (Zr-Si) were 0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10% with reduced contents of silica filler, respectively. Both of fillers were treated with 1% silane (γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane). Light curable monomers were prepared by mixing Bis-GMA and TEGDMA with 3:1 ratio and adding camphorquinone (CQ) 0.6% with tertiary amine 0.3%. Diametral tensile strengths of specimens with 3mm \times 6mm were measured with Instron (No.4467, USA) with 1mm/min crosshead speed. Shear bond strengths of composites which bonded to bovine enamel etched with 37% phosphoric acid were measured at Instron Testing Machine with as same speed as in diametral tensile strengths. Depth of cure were measured by a method that composite was filled in cylinder mold, illuminated at one side, and uncured composite was removed with acetone, and the residual thickness of composite was measured.

Following results were obtained :

1. Composites containing 0%, 2%, or 4% zirconium-silicate filler (group 2, 3 and 4) showed the statistically higher diametral tensile strength than the others. ($p < 0.05$)
2. Increase of zirconium-silicate filler contents reduced the diametral tensile strength of experimental composites. ($r^2 = 0.8721$, $p = 0.0002$)
3. Increase of zirconium-silicate filler contents did not affect the shear bond strength of experimental composites. ($r^2 = 0.2815$, $p = 0.4067$)
4. Increase of zirconium-silicate filler contents reduced significantly the depth of cure of experimental composites. ($r^2 = 0.9700$, $p < 0.0001$)

These results mean that the mechanical properties of composites could not be improved by incorporation of small amount of zirconium-silicate filler. Also, the increased contents of zirconium-silicates fillers was found to reduce the diametral tensile strength and depth of cure.

I. 서 론

심미 수복재로서 임상에서 널리 사용되고 있는 복합레진은 필러와 레진 기질(resin matrix) 및 커플링제(coupling agents)로서 이루어지는 고분자 구조체이다. 이 세가지 성분에 의해 복합레진의 물성이 결정되며 이 중에서 필러는 복합레진의 물성을 좌우하는 중요한 구성요소이다.

필러 성분으로는 주로 유리입자¹⁾, quartz²⁾, aluminium silicate³⁾, borosilicate glass⁴⁾, lithium aluminium silicate⁵⁾, barium silicate⁶⁾, pyrolithic silica 등이 사용되고 있으며, 높은 탄성계수와 중합수축에 대한 저항성⁷⁾, 낮은 열팽창계수^{8,9)} 등으로 변형을 최소화하며 필러자체의 투명성으로 인하여 심미성의 향상¹⁰⁾과 방사선 조영성^{11,12)} 및 강인성과 기계적 성질등 물성을 향상시킨다¹³⁾. 이와 같은 필러가 첨가되어 물성이 향상된 프라스틱 중합체를 복합레진이라고 불린다. 복합레진의 개발 초기에 사용된 필러는 주로 프라스틱에 작은 입자나 섬유질(fiber)등을 첨가하여 제조하였으며, 필러의 크기, 분포, 형태, 표면상태, 화학적 조성, 투명도 및 필러 함량의 변화에 따라 복합레진의 물리적 및 화학적 성질은 크게 달라진다^{14,16)}.

복합레진의 단량체를 변화시켜 치과용 복합레진의 물성을 개선시키고자 시도한 이래로, Stechler¹⁷⁾와 Atsuta 등¹⁸⁾은 복합레진의 기질인 단량체의 물성을 향상시키려고 노력하였으나 생체 적합성 및 구강내에서 중합의 어려움 등의 문제점이 발생되었으며, 따라서 필러부분의 변화로서 복합레진의 물성을 개선하려는 방향이 중요한 인자로서 밝혀지고 있다.

이상과 같이 복합레진은 구성성분의 변화에 의해 특성이 결정되며, 특히 필러의 구성과 조성에 의해 특성이 조정될 수 있다는 것을 알 수 있다. 복합레진의 필러입자로 실리카가 주종을 이루고 있는데, 유리와 같은 투명성 때문에 광중합형 레진의 중합깊이를 깊게 하고 심미성을 향상시킬 수 있으며, 물질 자체의 화학적 안정성과 우수한 기계적 성질을 나타내게 된다.

따라서 실리카 입자의 크기와 형태를 조정하는 방법 이외에 실리카 입자의 성분을 변화시켜 복합레진의 내마모성¹⁹⁾이나 생체친화성을 개선하고자 하는 연구가 진행되어 왔다. 이와 같은 목적으로 첨가되는 대표적인 필러 성분으로는 지르코니아(zirconia)²⁰⁾ 및 아연(Zn), 리튬(Li), 알루미늄(Al), 바륨(Ba)²¹⁾, 칼슘(Ca)^{22,23)}, 티타늄(titanium)¹¹⁾등을 들 수 있다.

지르코니아에 관한 연구중 Chang²⁴⁾은 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA)에 지르코니아를 첨가하여 복합레진의 생체친화성과 방사선 불투과성을 증진시킬 수 있다고 보고하였고, Skrtic 등²⁵⁾은 인산칼슘을 필러로 사용하는 복합레진에 지르코늄 성분을 첨가하여 강도를 증가시킬 수 있다고 보고한 바 있다. 그리고 Mohsen과 Craig²⁶⁾는 지르코늄-

실리케이트를 복합레진의 필러로 사용할 경우, 실란처리에 의하여 기질내의 분산성을 우수하게 할 수 있다고 보고하였고, Craig와 Dootz²⁶⁾는 필러함유 복합레진의 가수분해에 대한 안전성에 관하여 보고하였다^{27,28)}.

지르코니아(ZrO₂)는 실리콘(Si)성분이 포함되어 있지 않아 통상의 치과용으로 널리 사용되고 있는 γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane (γ -MPTS)처리만으로는 필러를 Bis-GMA와 결합시킬 수 없다²⁹⁾. 따라서 치과용으로 사용되는 지르코니아 필러는 복합레진의 필러성분으로 사용할 수 없어 지르코늄-실리케이트(규산지르코늄, ZrO₂-SiO₂)로 성분을 변화시켜 실리콘 성분에 실란의 결합을 도모하여 복합레진을 제조할 수 있다.

지르코늄-실리케이트는 백색분말로서 지르코니아 67.2%와 실리카 32.8%의 혼합성분이며, 소량의 알루미늄, 산화철, 티타늄을 함유하고 있다. 지르코늄-실리케이트의 모스경도값(Moh's hardness number)은 7 내지 8로 실리카 필러에 필적할 만하며, 평균 입자크기 1 내지 2 마이크로(μ m)으로 제조 가능하다. 또한 열팽창계수가 낮고, 소결체는 매우 높은 탄성율과 강도를 나타내는 특성을 지니고 있다.

미세입자로 이루어진 지르코늄-실리케이트 필러를 복합레진 기질에 첨가할 경우, 강도증가와 열팽창감소를 기대할 수 있으나, 다량 첨가할 경우 백색의 필러입자로 인하여 광의 투과를 억제하여 광중합 복합레진의 중합을 방해하고, 간접인장강도와 치질과의 결합강도를 감소시킬 것으로 예상된다.

본 연구는 복합레진에 지르코늄-실리케이트 필러를 무게비(이하생략) 0%부터 10%까지 다양한 함량으로 첨가하였을 경우, 실험적으로 제조된 7종의 복합레진의 간접인장강도, 법랑질에 대한 전단결합강도 및 중합깊이에 대한 영향을 평가 분석하기 위하여 계획되었다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

모두 7종류의 광중합형 복합레진을 실험실에서 제조하여 총 7개군으로 분류하여 본 실험을 실시하였다. 실험 1군은 필러를 첨가하지 않은 대조군이였으며, 나머지 6개군의 복합레진(실험 2군~실험 7군)에는 75%의 필러부분을 지르코늄-실리케이트의 함량이 0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%가 되도록 하여 실험 2군에서 실험 7군까지의 실험용 복합레진을 제조하였다.

실험 1군에서 실험 7군까지의 필러함량에 따른 분류를 요약하면 Table 1과 같다. 모든 배합 비율은 무게비로 하였다.

실리카 (Silica, SiO₂, Junsei, Japan)와 지르코늄-실

Table 1. Composition of Seven Experimental Composites in seven groups

Group	monomer contents(%)	silica contents(%)	zirconium-silicate(%)
1	100	0	0
2	25	75	0
3	25	73	2
4	25	71	4
5	25	69	6
6	25	67	8
7	25	65	10

리케이트 (Zirconium-Silica, ZrO₂-SiO₂, Aldrich Chem., U.S.A.)를 1% γ -methacryloxypropyltrimethoxy silane (γ -MPTS, Aldrich Chem., U.S.A.)으로 표면처리한 후, 건조하여 실온에 보관한 후 필러로 첨가 사용하였다 (평균필러크기: 2.5 μ m).

광중합형 단량체는 Bis-phenol A - glycidyl methacrylate (Bis-GMA, Polyscience Chem., U.S.A.)와 Triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA, Aldrich Chem., U.S.A.)를 3 : 1의 비율로 혼합하고 광기제인 Camphoroquinone (Aldrich Chem., USA) 0.6%와 반응 촉진제인 Tertiary amine (Aldrich Chem., U.S.A.) 0.3% 혼합한 것을 광중합형 단량체로 이용하였다.

Table 1에 준하여 단량체와 필러를 배합하여 실험용 복합레진을 제조한 후 실험에 사용전까지 냉암소에 보관하였다.

2. 실험방법

1) 간접인장강도

미국치과의사협회규격에 준하여 내경 6mm 깊이 3mm의 몰드에 복합레진을 충전한 후, 상하면을 셀로판지로 덮고 유리판으로 눌러 평행면이 되도록 하였다. 상하부위에 각각 1분간 광조사하여 레진이 경화된 후, 몰드로부터 레진시료를 제거하여 원판형 레진시편을 얻었다. 경화된 시편을 37 ± 1℃ 수조내에 24시간 동안 침지시킨 후, 강도시험기 (Instron No. 4467, U.S.A.)에서 시편을 세운 상태에서 분당하중속도 1mm로 압축하중을 가하여 시편의 파괴가 일어나는 가장 높은 하중값을 계측한 후, 다음의 환산공식에 의거하여 간접인장강도를 구하였다.

$$\text{Diametral Tensile Strength} = \frac{2P}{\pi LD}$$

P=Peak load

L=Length

D=Diameter

실험 7개군의 각 군당 10개의 레진시편을 제조하여 실험하였으며, 각각 10개의 평균값을 각 실험군의 간접인장강도로 정하였으며, 지르코늄-실리케이트 필러 함량의 증가에 따른 상관관계를 회귀분석으로 구하였고, 필러 함량증가에 따른 간접인장강도의 변화에 대한 평가는 ANOVA로 분석하였다.

2) 전단결합강도

소의 하악중절치를 치관부만 절단하여 에폭시레진 블럭내에 포매하고, 경조직연마기 (Metaserv, Buehler Co., England)에서 600번 SiC로 주수하에 연마하여 법랑질의 순측 평활면을 노출시켰다. 노출된 법랑질면을 37% 인산용액으로 1분간 부식한 후 수세 및 건조하고, 내경 3mm 두께 1mm의 금속링을 부착하였다. 금속링내에 제조된 7개 실험군의 실험용 복합레진을 주입하고 상면을 셀로판지로 덮고 유리판으로 압박하여 평탄하게 한 후 1분간 광조사하여 복합레진을 법랑질에 중합하여 결합시켰다.

결합된 실험 7개군의 복합레진 시편은 24시간동안 37 ± 1℃ 수조내에 침지시킨 후에 전단결합강도를 측정하였다. 전단결합강도의 측정은 강도시험기에서 접촉면에 일치하는 평면을 따라 분당 1mm의 속도로서 기록기에서 측정되는 최대하중을 결합강도로 정하였다. 다음 공식에 의해 각 시편의 전단결합강도를 측정한 후, 각 군당 10개의 측정치를 평균하여 각 실험군의 전단결합강도로 정하였다.

$$\text{Shear Bond Strength} = \frac{P}{\pi r^2}$$

P=Peak load

r=Radius

7개 실험군의 지르코늄-실리케이트 함량과 전단결합강도간의 상관관계는 회귀분석법으로 구하였고, 전단결합강도에 대한 분석은 ANOVA로 분석하였다.

3) 중합깊이

ISO에 규정된 방법에 따라 내경 4mm 깊이 7.6mm의 몰드내에 제조된 7개 실험군의 복합레진을 충전하고 상면에 서만 1분간 광조사하였다. 몰드로부터 복합레진 시편을 제거한 후, 중합되지 않은 부분을 아세톤용액으로 제거하여 잔존된 중합체의 길이를 측정하여 각 군의 중합깊이로 정하였다.

각 군당 10회씩 중합깊이를 반복하여 측정하였으며, 각 군의 평균값을 각 실험군의 중합깊이로 정하였고, 지르코늄-실리케이트 함량이 중합깊이에 미치는 영향은 ANOVA로 분석하였으며, 함량과 중합깊이간의 상관관계는 회귀분석하였다.

4) 파단면 관찰

간접인장강도 측정후 시편중 최고 강도로 측정된 시편을 선택하여 파단면을 관찰할 수 있도록 전자현미경관찰용 스테브(stub)에 부착하여, 금이온 증착(coating)후, 전자현미경(S-3200, Hitach Co., Japan)에서 20kvp 전압으로 100배 내지 3,000배로 관찰하였다.

5) 연마표면(필러의 형태) 관찰

내경 6mm, 깊이 3mm의 몰드내에 제조된 7개 실험군의 복합레진을 주입한 후 상면을 셀로판지와 유리판으로 압접하고 1분간 광조사하여 중합시켰다. 중합된 복합레진 시편을 600번부터 2,000번 SiC로 주수하에 연마하였고, 1마이크론(μ m) 다이아몬드 연마제(diamond abrasive paste)를 이용하여 평탄하게 연마하였다.

연마된 시편을 전자현미경관찰용 스테브(stub)에 고정하고 금이온 증착(coating)을 시행한 후, 전자현미경에서 20kvp의 전압으로 500배에서 시편의 단면을 관찰하였다.

Ⅲ. 실험성적

1. 간접인장강도

Table 2에 실험적으로 제조된 7개 실험군의 복합레진에 대한 간접인장강도를 비교하였다. 필러를 첨가하지 않은 실험 1군(대조군)의 경우, 간접인장강도는 31.69MPa였고, 그외의 필러를 첨가한 모든 군(실험 2군~실험7군)은 실험 1군(대조군)과 비교하여 통계학적으로 유의하게 높은 간접인장강도를 보였다 ($p < 0.05$).

필러를 첨가한 모든 군(실험 2군~실험 7군)에서 지르코늄-실리케이트의 함량이 0%에서 10%로 증가함에 따라 간접인장강도는 48.94 MPa, 48.14MPa, 48.94MPa, 45.90MPa, 44.71 MPa, 43.26MPa로 점차 감소되었고, 지르코늄-실리케이트 함량 0%(2군), 2%(3군) 및 4%(4군)에서 통계학적으로 유의하게 높은 간접인장강도를 나타내었다 ($p < 0.05$).

Table 2. Diametral Tensile Strengths (MPa) in seven groups

Group	Zr-Si contents(%)	Mean(MPa)	Standard Deviation	Coefficient of Variance	Duncan's Group
1	-	31.69	0.59	1.87	D
2	0	48.94	1.19	2.44	A
3	2	48.14	2.98	6.19	A
4	4	48.94	0.86	1.76	A
5	6	45.90	1.27	2.76	B
6	8	44.71	1.64	3.67	BC
7	10	43.26	2.77	6.40	C

※ Duncan's Group means that there is no statistical differences between groups marked with same letter.

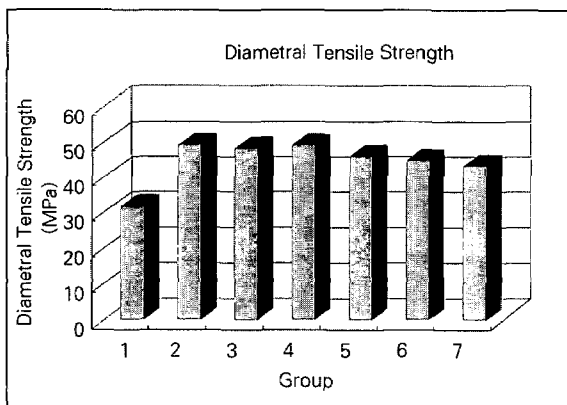


Fig. 1. Comparison of diametral tensile strengths between seven experimental composites. Group 1 showed the lowest diametral tensile strength than other groups containing 75% fillers

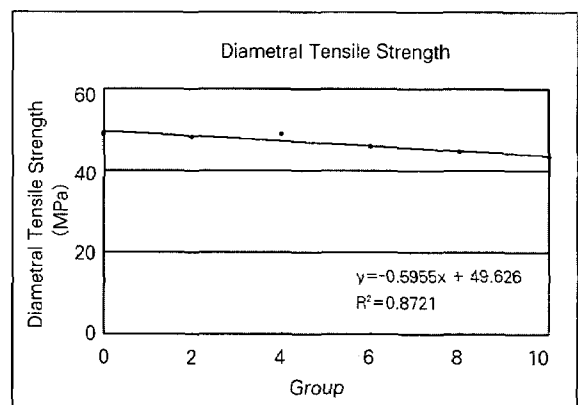


Fig. 2. Result of linear regression analysis between zirconium-silicate contents and diametral tensile strengths. Relation was expressed as $y = -0.5955x + 49.626$ and $r^2 = 0.8721$.

지르코늄-실리케이트가 첨가된 6개의 실험군(실험 2군~실험 7군)의 자료를 분석하여 지르코늄-실리케이트 필러 함량과 간접인장강도간의 상관관계에 대한 평가를 ANOVA로 분석한 결과, 지르코늄-실리케이트 필러의 함량은 복합레진의 간접인장강도에 영향을 미치는 것으로 나타났다 ($p=0.0002$).

Fig. 1은 7개 종류의 실험적 복합레진의 간접인장강도를 막대그래프로 비교한 그림이다. 필러를 첨가한 경우(실험 2군~실험 7군)가 필러를 첨가하지 않은 실험 1군(대조군)과 비교하여 높은 간접인장강도를 나타내고 있다. Fig. 2는 지르코늄-실리케이트 필러의 함량변화에 따른 간접인장강도의 변화를 선형 회귀분석한 결과이다. 관계식에서 $y=-0.5955x+49.626$ 으로 감소관계를 보였고, 상관계수는 0.9338로서 통계학적으로 유의한 상관관계를 보였다. 따라서 지르코늄-실리케이트 필러의 함량증가는 복합레진의 간접인장강도를 감소시켰다고 분석할 수 있다.

2. 전단결합강도

Table 3은 37% 인산으로 산부식된 법랑질에 대한 7개 실험군의 복합레진에서 측정된 전단결합강도를 요약한 것이다. 필러를 첨가하지 않은 1군(대조군)의 경우, 전단결합강도는 25.13MPa였고, 지르코늄-실리케이트 필러의 증량에 따라 (실험 2군~7군) 전단결합강도는 36.85MPa, 29.92MPa, 34.54MPa, 29.54MPa, 31.60MPa, 31.17MPa로 변화되었다.

ANOVA 분석결과는 지르코늄-실리케이트 필러의 함량이 전단결합강도에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다 ($p=0.4067$).

Fig. 3은 각 실험군의 전단결합강도를 비교한 것으로서 실험 2군(0%)과 실험 4군(4%)에서 다소 높은 전단결합강도가 나타나고 있다. Fig. 4는 지르코늄-실리케이트 함량과 전단결합강도간의 상관관계를 분석한 것이나, 상관계수

Table 3. Shear Bond Strengths (MPa) in seven groups

Group	Zr-Si contents(%)	Mean(MPa)	Standard Deviation	Coefficient of Variance	Duncan's Group
1	-	25.13	3.41	13.59	B
2	0	36.85	4.26	11.55	A
3	2	29.92	6.29	21.03	AB
4	4	34.54	6.08	17.59	A
5	6	29.54	7.56	25.58	AB
6	8	31.60	4.27	13.51	AB
7	10	31.17	7.81	25.04	AB

※ Duncan's Group means that there is no statistical differences between groups marked with same letter.

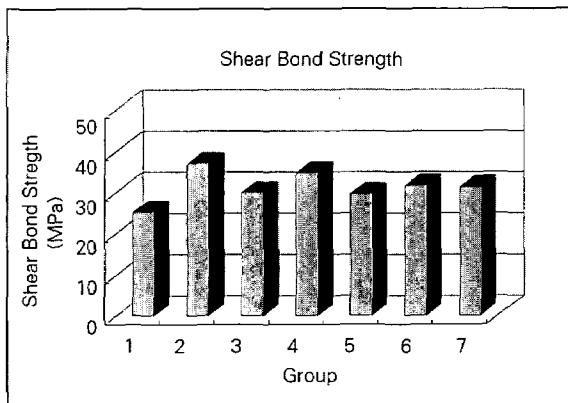


Fig. 3. Comparison of shear bond strength of seven composites to acid etched bovine enamel. Group 2(0%) and group 4(4%) showed the higher shear bond strengths than other groups.

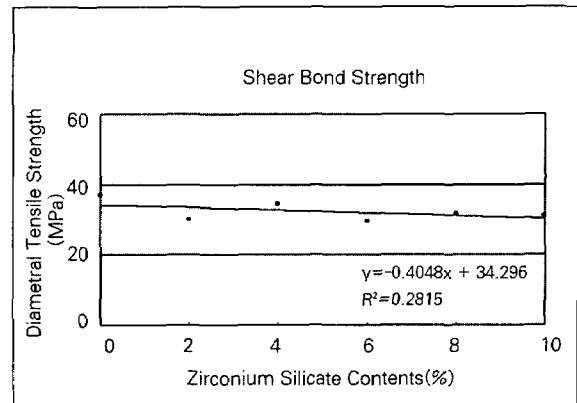


Fig. 4. Regression analysis between zirconium- silicate contents and shear bond strength. $y=-0.4048x+34.296$ and $r^2=0.2815$. Shear bond strength did not affected by the contents of zirconium-silicate fillers.

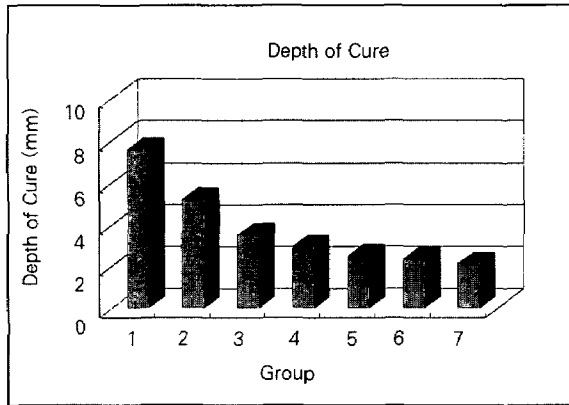


Fig. 5. Comparison of depth of cure of seven composite. Decrease of depth of cure is shown obviously.

가 0.531로 확인되어, 지르코늄-실리케이트 필러의 증량은 복합레진과 범랑질간의 전단결합강도에 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

3. 중합깊이

7개군의 실험적 복합레진의 측정된 중합깊이는 Table 4에 요약하였다. 필러가 첨가되지 않은 실험 1군(대조군)의 복합레진은 몰드의 깊이에 해당하는 7.6mm의 중합깊이를 보였다. 단순히 75%의 필러부분에 실리카 필러만이 함유된 실험 2군의 경우에서 5.21mm의 중합깊이를 나타내었으며, 그 후 지르코늄-실리케이트 필러의 증량에 따라 실험 3군~실험 7군까지는 각각 3.52mm, 2.95mm, 2.52mm, 2.37mm, 2.15mm의 순으로 중합깊이의 감소를 나타내었다. 모든 7개 실험군에서 중합깊이간의 유의한 차이를 관찰하였다 ($p < 0.05$).

ANOVA 분석결과는 지르코늄-실리케이트 필러의 함량

Table 4. Depth of Cure (mm) in seven groups

Group	Zr-Si contents(%)	Mean(mm)	Standard Deviation	Coefficient of Variance	Duncan's Group
1	-	7.60	0.00	0.00	A
2	0	5.21	0.08	1.54	B
3	2	3.52	0.07	1.85	C
4	4	2.95	0.07	2.37	D
5	6	2.52	0.10	4.06	E
6	8	2.37	0.08	3.27	F
7	10	2.15	0.08	3.77	G

* Duncan's Group means that there is no statistical differences between groups marked with same letter.

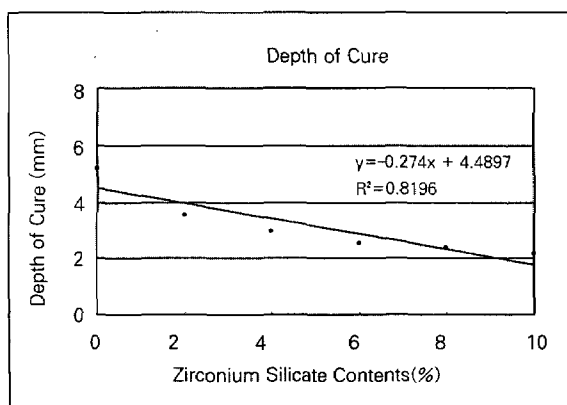


Fig. 6. Linear regression test result between zirconium-silicate and depth of cure. Relation was $y = -0.274x + 4.4897$ and $r^2 = 0.8196$.

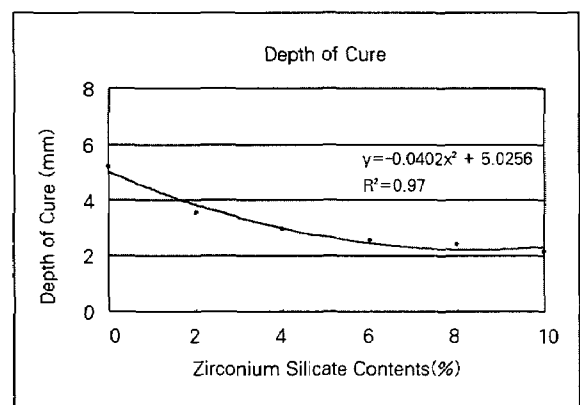


Fig. 7. Non-linear regression test result between zirconium-silicate and depth of cure. Relation was $y = 0.0402x^2 - 0.676x + 5.0256$ and $r^2 = 0.9700$.

이 복합레진의 중합깊이에 현저하게 영향을 미친 것으로 나타났다 ($p < 0.0001$).

Fig. 5는 막대그래프로 7개 실험군의 중합깊이를 비교한 것으로 필러 함량이 증가됨에 따라 중합깊이의 감소효과가 명백하게 나타나고 있다. Fig. 6은 선형 회귀분석 결과로서 상관계수 0.905로 나타났고, Fig. 7은 비선형 회귀분석의 결과로서 관계 $y = 0.0402x^2 - 0.676x + 5.0256$, 상관계수 0.985로서 어느경우든 유의한 상관관계를 보였다. 즉 지르코늄-실리케이트 필러의 함량이 증가함에 따라 중합깊이는 현저하게 감소되었다.

4. 파단면 관찰

간접인장강도 측정후 7개 실험군에서 시편의 파단면중 대표적인 예는 Fig. 8부터 Fig. 14까지 나타나 있다. 필러가 전혀 첨가되지 않은 실험 1군(대조군)의 경우, 파단면상에

서 균열이 전파되면서 파괴되는 양상을 나타내었고, 필러를 첨가한 나머지 실험군(실험 2군~실험 7군)에서는 파단면에 필러가 노출되지 않고 레진 기질층에서 파괴가 발생된 것으로 관찰되었다. 따라서 실리카 필러와 동일한 방식으로 지르코늄-실리케이트 필러를 실란(silane)으로 처리한다는 것이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

그러나 실험 2군에서 실험 7군까지의 지르코늄-실리케이트 필러의 함량증가에 따른 파단면의 변화는 관찰되지 않았다.

5. 연마표면(필러의 형태) 관찰

Fig. 15부터 Fig. 21까지는 필러의 형태를 관찰한 결과이다. Fig. 15는 실험 제1군 즉 필러를 함유하지 않은 대조군의 복합레진의 SEM상으로서 역시 매끄러운 표면으로 관찰되며, 나머지 Fig. 16부터 Fig. 21까지의 실험군에서는 지

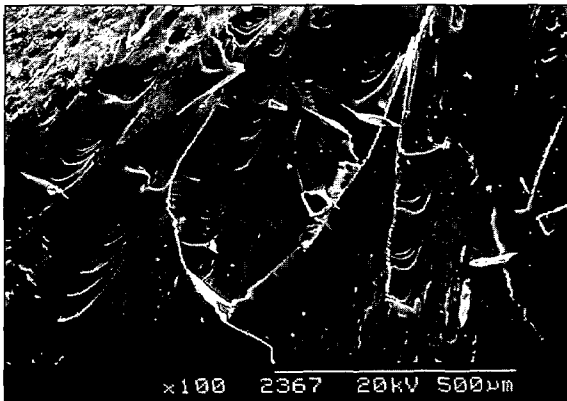


Fig. 8. Fracture surface of Group 1 specimen, No filler. $\times 100$.

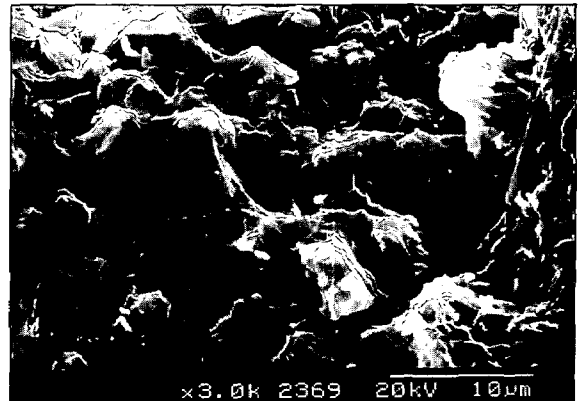


Fig. 10. Fracture surface of Group 3 specimen, Silica 73% & Zirconium-Silicate 2%. $\times 3,000$.

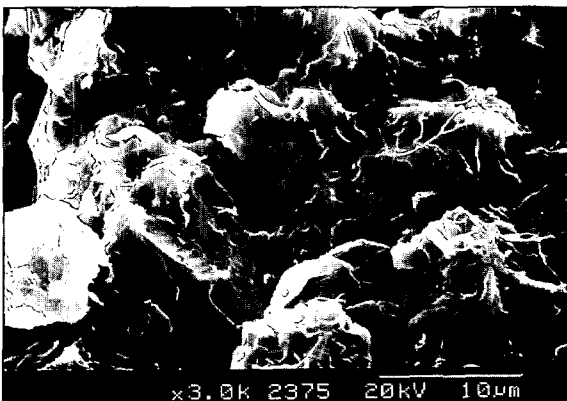


Fig. 9. Fracture surface of Group 2 specimen, Silica 75% & Zirconium-Silicate 0%. $\times 3,000$.

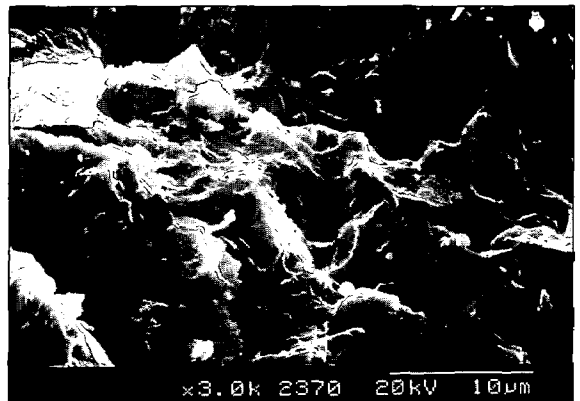


Fig. 11. Fracture surface of Group 4 specimen, Silica 71% & Zirconium-Silicate 4%. $\times 3,000$.

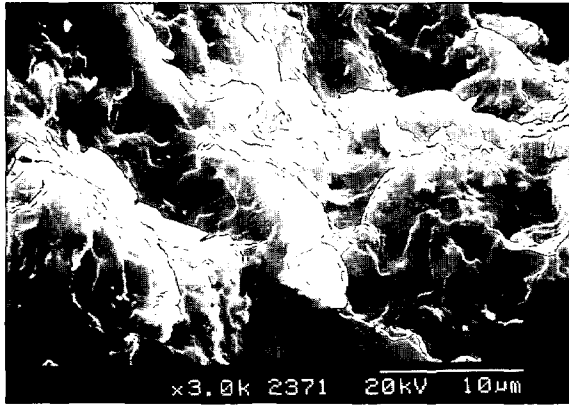


Fig. 12. Fracture surface of Group 5 specimen, Silica 69% & Zirconium-Silicate 6%. ×3,000.

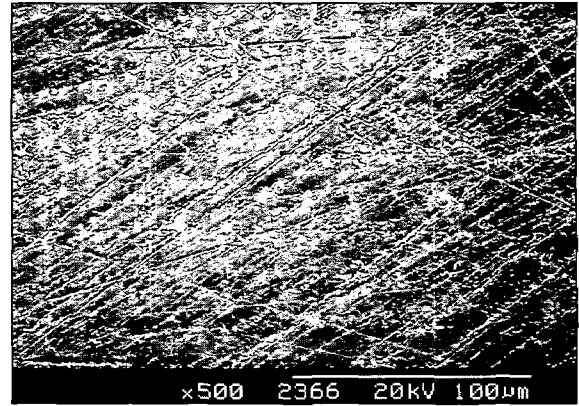


Fig. 15. SEM of flat surface of Group 1. No filler. ×500.

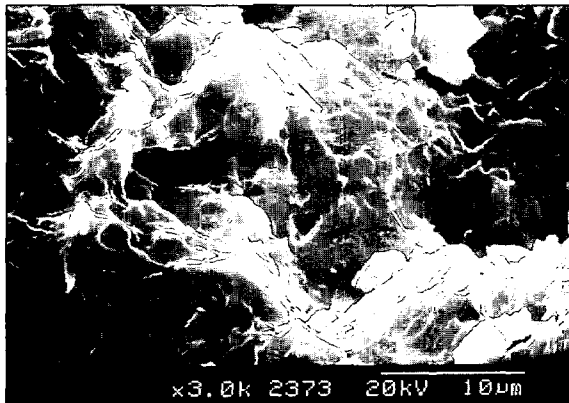


Fig. 13. Fracture surface of Group 6 specimen, Silica 67% & Zirconium-Silicate 8%. ×3,000.

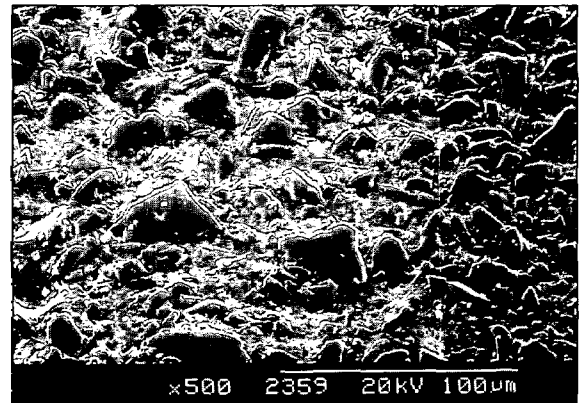


Fig. 16. SEM of flat surface of Group 2. Silica 75% & Zirconium-Silicate 0%. ×500.

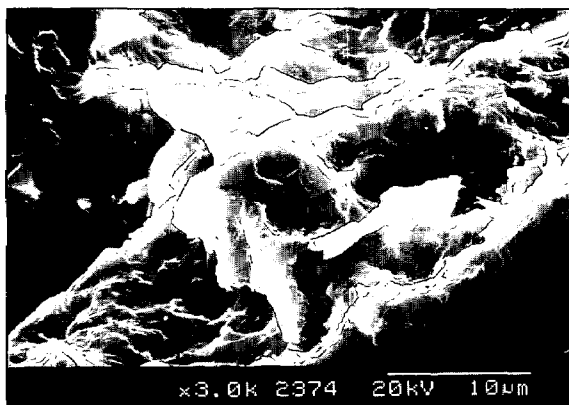


Fig. 14. Fracture surface of Group 7 specimen, Silica 65% & Zirconium-Silicate 10%. ×3,000.

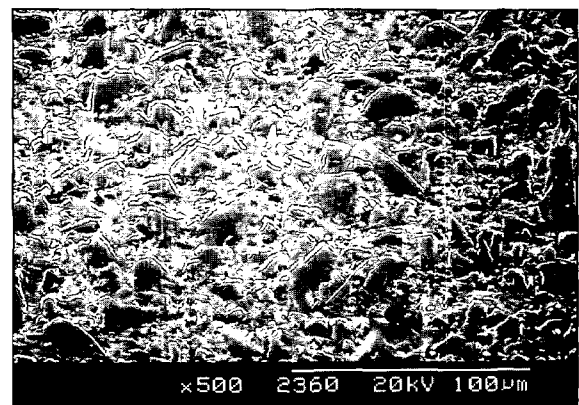


Fig. 17. SEM of flat surface of Group 3. Silica 73% & Zirconium-Silicate 2%. ×500.

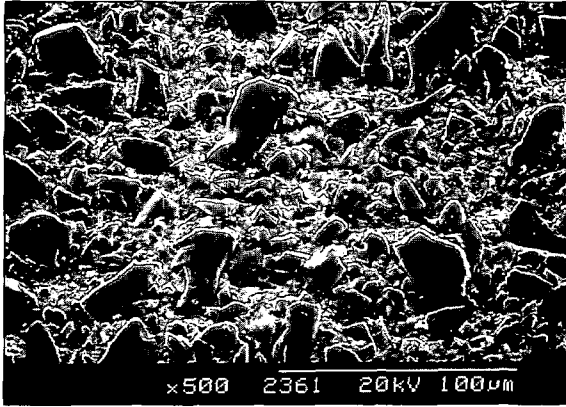


Fig. 18. SEM of flat surface of Group 4. Silica 71% & Zirconium-Silicate 4%. ×500.

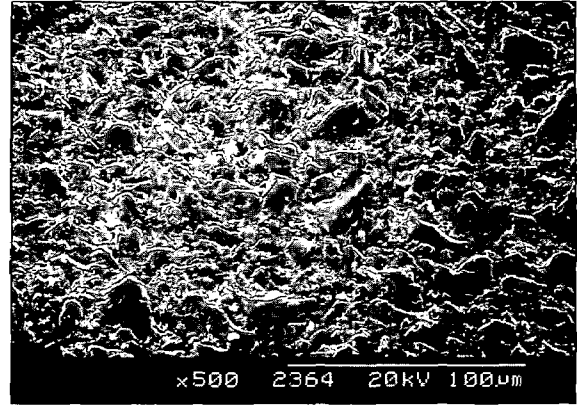


Fig. 20. SEM of flat surface of Group 6. Silica 67% & Zirconium-Silicate 8%. ×500

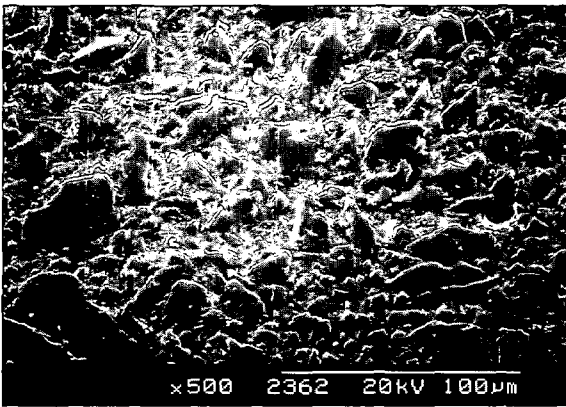


Fig. 19. SEM of flat surface of Group 5. Silica 69% & Zirconium-Silicate 6%. ×500.

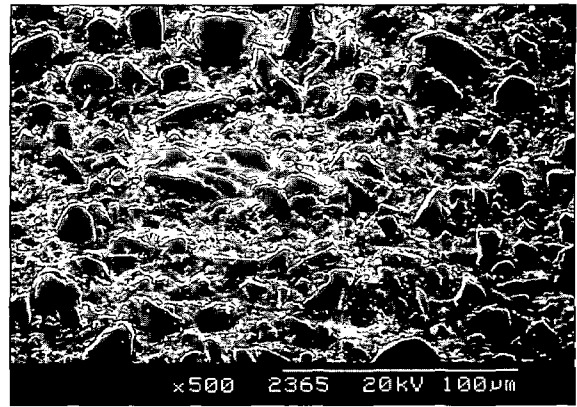


Fig. 21. SEM of flat surface of Group 7. Silica 65% & Zirconium-Silicate 10%. ×500.

르코니움-실리케이트의 함량을 달리하여 모두 75%의 필러를 첨가한 경우로서 필러의 종류 및 필러 함량에 따른 전자현미경 소견에서 차이점은 관찰되지 않았다.

IV. 총괄 및 고안

치과용 복합레진이 구치부의 교합면과 같은 응력 발생부에 충전될때, 교모, 습도, 및 저작압 등의 구강내의 환경하에 장기간 노출시 착색과 낮은 마모저항성 등의 원인으로 수복물 표면성상의 취약한 변화를 보이게 된다. 이러한 문제는 주로 복합레진의 기질자체 및 기질에 첨가된 필러의 물성이 약하거나 기질과 필러 입자간의 불안정한 결합으로 인하여 전체적으로 복합레진의 기계적 성질이 취약하게 됨으로서 나타날 수 있다.

본 연구는 복합레진 기질에 첨가하여 사용되는 실리카 필러의 일부를 지르코니움-실리케이트 필러로 대체 첨가하여 실험적으로 제조된 복합레진의 물성을 평가하고자 실시하

였다. 즉 지르코니움-실리케이트 필러를 0%부터 10%까지 첨가하여 7개 실험군의 복합레진을 제조하여 간접인장강도, 범람질에 대한 전단결합강도 및 중합깊이에 대한 영향을 평가 분석 하였다. 실험 1군은 Bis-GMA와 TEG-DMA 단량체의 레진기질에 필러를 첨가하지 않은 대조군이었으며, 나머지 6개 실험군의 복합레진(실험 2군~실험 7군)은 75%의 필러부분에 지르코니움-실리케이트 필러의 함량을 각각 0%, 2%, 4%, 6%, 8% 및 10% 첨가하여 실험 2군에서 실험 7군까지의 실험용 복합레진을 제조하여 총 7개의 실험군으로 분류하여 실험을 실시하였다.

복합레진을 구성하는 필러는 복합레진의 물성을 결정하는 중요한 인자로서 무기질의 필러를 치과용 레진 기질에 도입한 것은 Knock와 Glenn²⁹⁾이었으며, 그 후 15년간 Peterson 등³⁰⁾과 Bowen 등³¹⁾이 치과용 복합레진의 기질부분의 개선과 필러의 첨가를 일반화시켜 사용하기에 이르렀다. 치과용 필러로 개발 초기에는 유리섬유입자, soda-lime glass bead, 합성 calcium-phosphate²³⁾등이 사용되었으

며, 그 후 quartz, colloidal silica, silica glass, barium silicate, strontium, lithium silicate 등의 필러가 등장하였으나, 이들의 화학적 불안정성과 X-선 조영성 결여, 높은 열팽창계수로 인한 치질과의 누출발생 및 미세입자화의 어려움 등으로 인한 마모저항성의 취약함과 연마표면의 거칠음 등의 단점으로 인하여 새로운 필러입자의 개발이 계속 요구되어 왔다. 그 후 aluminium, silicate, borosilicate, pyrolytic silicate 등의 미세입자 필러가 사용되고 있으며, 주로 낮은 탄성계수를 갖고 중합수축에 대한 저항성을 지니며 낮은 열팽창계수 등으로 변형이 적으며 필러 자체의 투명성으로 인한 심미성의 향상과 물성의 개선 및 기계적 성질을 향상시킬 목적으로 첨가하여 사용되고 있다³²⁾.

본 실험의 경우 간접인장강도면에서, 실리카 필러를 단독 첨가한 경우(실험 2군)와 비교하여 지르코늄-실리케이트 필러를 첨가한 군(실험 3군~실험 7군)에서 뚜렷한 물성의 향상을 관찰할 수 없었다 (Table 2). 이에 대하여 Asmussen과 Peutzfeldt³³⁾의 연구 보고와 Peutzfeldt와 Asmussen³⁴⁾의 연구에서도 복합레진의 간접인장강도는 필러의 함량이나 필러의 조성 보다는 레진 기질의 조성을 변화시킬 때 능률적으로 변화될 수 있음을 보고한 바 있다.

한편 실험에서 광기시제로 사용된 camphoroquinone은 Shintani 등³⁵⁾이 광증감제로 사용한 이래로 현재 가장 많이 이용되고 있는 가시광선 중합기시제이다. 이번 실험에서는 camphoroquinone 0.6%를 첨가하여 광중합형 복합레진이 되도록 제조하여 실험에 사용하였다. 본 실험의 중합깊이에 대한 실험에서 지르코늄-실리케이트 필러의 첨가는 중합깊이를 현저하게 감소시킨 것으로 확인되었는데, 이는 지르코늄-실리케이트 필러가 투명성이 부족하고 탁한 (opaque) 색조를 띠므로, 실리카 필러에 비교하여 광흡수도가 크고 광투과도가 작기 때문에 광(light)이 심부의 깊은 곳까지 도달하기가 어려워 중합깊이가 감소된 것으로 생각된다. 광흡수도에 관한 연구중, Eliades 등³⁶⁾은 미세한 필러입자가 큰 필러입자에 비교하여 광흡수도가 더 커서 중합심도 및 중합정도에 영향을 미쳐 완전한 중합을 시키기가 더 힘들다고 하였다. 따라서 필러의 입자크기에 따른 광흡수도의 차이도 복합레진의 중합 깊이에 영향을 줄 것이라고 사료된다. 또한 Kalliyana와 Yamuna³⁷⁾의 연구결과에 따르면, 광중합형 복합레진의 간접인장강도는 기시제(initiator)와 광원의 차이 및 필러의 조성에 따른 간접인장강도 및 압축강도의 분석에서 미세입자(입자크기 1 μ m이하)가 물성 증가에 영향을 미치며, 광기시제 및 광원 조사시간에 따른 물성변화는 확인하지 못하였음을 보고하였고 필러의 함량보다는 필러입자 크기에 따른 복합레진의 물성 변화가 주된 요인으로 작용한다고 주장하였다.

복합레진은 구치부 수복용으로도 많이 사용되고 있으나, 현재까지는 파괴인성, 마모저항성, 경도 및 강도 등의 물리적 성질면에서 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다.

Bayne 등³⁸⁾은 최근 사용빈도가 증가되고 있는 flowable composite를 사용한 실험 연구에서 종래형 복합레진에 비하여 약 60~90% 정도의 기계적 성질이 약해짐을 보고하여 flowable composite resin에서 필러의 크기와 분산이 복합레진의 물성에 커다란 영향을 끼침을 보고 한 바 있다.

한편 복합레진의 조성의 일부는 상아질 접착제의 기재로도 사용되고 있으나, 임상에서 편리하게 사용할 수 있도록 높은 접착강도 및 접착내구성에 대한 임상적인 지침이 필요한 현실이다. Lee 등³⁹⁾은 3가지 상아질 접착제의 간접인장강도를 여러 환경하에서 실험하여 비교한 결과, 필러의 첨가여부에 관계없이 상아질 접착제의 수중 안정성이 약화되었으며 필러 함량은 물성변화에 별다른 영향을 끼치지 못하여 필러 자체의 함량증가는 임상에서 사용하는데 크게 문제가 되지 않는다고 하였으며, 본 실험에서도 지르코늄-실리케이트 필러의 증량에 따른 간접인장강도의 물성 향상에 대한 장점이 관찰되지 않았고 오히려 필러 함량이 일정 비율이상 첨가될 경우, 간접인장강도가 감소되었다(Table 2).

그러나 복합레진의 간접인장강도 등의 물리적 성질이 반드시 임상에서 복합레진을 선택하는 중요한 인자로서 선택되지는 않는다. Dickens -Venz 등⁴⁰⁾은 calcium phosphate cement 기재로한 자가중합형 레진시멘트의 경우, 간접인장강도는 충전용에 비하여 다소 낮은 14~15MPa로 나타났으나 이와 같은 낮은 수치로도 치수의 간접복조제 및 이장재로서 충분히 이용할 수 있음을 보고한 바 있으며, White와 Yu⁴¹⁾는 합착용 레진 시멘트의 물성을 비교한 결과, 필러 함량이 적은 경우 경도가 역시 낮아지며, 필러 함량이 매우 미세한 경우, 물성의 검사 자체가 불가능함을 보고한 바 있다. Tanaka 등⁴²⁾은 Bis-GMA가 기재로 된 복합레진을 수분안정성을 지닌 Bis-GMS-F기재로 대체한 결과, 물성은 기존의 종래형에 비하여 60~70%에 지나지 않게 나타났으나, 수중 안정성에 레진 기질도 관여함을 보고한 바 있다. 그리고 Johnson 등⁴³⁾은 미세입자의 필러를 사용한 복합레진에서 간접인장강도의 차이는 미미하다고 보고하면서, 인성 등의 다른 물리적 성질과의 관계를 구명하여 복합레진의 물리적 성질을 분석하는 방법을 권장하였다.

한편 Covey 등⁴⁴⁾은 중합후 부가적으로 가열 처리한 경우, 복합레진의 간접인장강도가 향상되었고, 특히 초미세입자(0.05 μ m) 필러의 복합레진에서 두드러진 강도의 증가가 있었음을 보고하였으며, Asmussen과 Peutzfeldt⁴⁵⁾ 및 Peutzfeldt와 Asmussen³⁴⁾도 복합레진을 부수적으로 가열 중합 처리하여 물성 증가를 확인할 수 있었다고 보고하면서, 그 물성의 증가도 Bis-GMA와 TEG-DMA 기재보다 UEDMA와 HEMA를 기재로 한 복합레진에서 높은 물리적 성질이 향상되었음을 확인하여 레진 기질의 중합과정을 변화시켜 복합레진의 물성을 향상시키는 방법의 연구도 필요하다. Hosoda 등⁴⁶⁾도 필러의 분산 및 중합방

식과 복합레진의 기계적 성질과의 관계는 확인 할 수 없었으며, 부가적으로 가열중합방식을 유도한 결과, 복합레진의 간접인장강도 등의 기계적 성질이 향상되었음을 보고 한 바 있다.

필러의 기질내에서의 균일한 분포는 복합레진의 파괴저항성 및 안정성에 미치는 영향이 크며 Bowen⁴⁷⁾은 필러표면을 다공성으로 제조하여 레진기질이 쉽게 필러 내부로 침투하도록 유도하여 마모저항성을 높이고⁴⁸⁾, 구강내에서 화학적 안정성을 함께 이루도록 하였다. 이와 같이 필러표면을 다공성으로 제조한 복합레진은 크립(creep)값의 감소효과가 나타나⁴⁹⁾ 결국 복합레진의 기계적 성질을 향상시키게 된다.

물론 복합레진의 물성개선은 레진의 기질부분과 필러성분의 첨가와 더불어 필러표면을 다공성으로 제조하는 것 이외에도 필러표면을 silane 처리 함으로서 필러의 레진 기질에 대한 결합을 강화시키는 방법이 도입되어, 복합레진의 기계적 성질은 괄목할 만큼 증진되었다. Silane 처리는 복합레진의 수중안정성에 크게 영향을 미치고⁵⁰⁾ 물성향상에도 중요한 영향을 미치는데, 본 실험에서는 필러입자 표면을 1% *γ*-methacryloxypropyltrimethoxy silane (*γ*-MPTS, Aldrich Chem., U.S.A.)으로 처리한 후 건조하여 사용하였다.

Matsumura 등⁵¹⁾은 필러의 silane 처리 및 ferric chloride 처리법으로 필러의 향상된 결합효과를 보고하였고, Mohsen과 Craig⁵²⁾도 MMA-TBB-O 레진 기질에 필러를 silane처리하여 첨가한 결과, 복합레진의 물성향상에 효과적인 방법이었음을 보고하였으며, Matsumura 등⁵³⁾과 Yoshida와 greener⁵⁴⁾도 유사한 방법을 제시한 바 있다. 본 실험에서도 실리카 필러입자 및 지르코늄-실리케이트 필러입자를 silane처리로서 레진 기질에 결합시키는 방법을 이용한 결과, 간접인장강도는 필러가 첨가된 실험 2군에서 실험 7군까지에서 대조군(1군)에 비하여 높게 나타났다 (Table 2). 그러나 지르코늄-실리케이트 필러의 첨가에 따른 복합레진 물성의 향상은 확인할 수 없었다. 지르코늄-실리케이트 필러의 치과용 복합레진 제조시 첨가에 관한 연구는 앞으로도 계속되어야 할 부분으로 남아 있게 되었다. Labella 등⁵⁵⁾도 복합레진에서 필러표면의 silane처리로 간접인장강도, 굴곡강도 및 Vicker's Hardness가 향상되었음을 관찰하였으나 Young's modulus의 변화는 없었다고 보고한 바 있다.

본 실험에서 필러의 함량이 75% volume fraction인 경우, 대체로 43.26~48.94MPa의 간접인장강도를 나타내었다. 이에 대하여 필러와 간접인장강도의 밀접한 상관관계를 주장한 Chung과 Greener⁵⁶⁾의 연구보고에서 58.2~74%의 필러함량(filler volume fraction)에서 간접인장강도가 41.8~81.9MPa로 나타나, 본 실험결과(필러 총 함량 75%)와 유사하게 나타났으며 구치부에서 복합레진의 중요한 선택인자로 간접인장강도의 수치가 이용될 수 있음을 암

시하고 있다. 또 Chung⁵⁷⁾은 필러의 충전율과 간접인장강도의 연관성은 경도 및 필러/기질간의 결합과 연관성이 있으며, 39.8MPa~60MPa의 간접인장강도를 나타내어, 본 실험군에서 나타난 간접인장강도와 유사한 수치로 나타났다. 이와 같은 결과는 필러의 함량이 일정한 배합율에서 간접인장강도와와의 관계를 암시하고 있다고 할 수 있다.

본 실험에서 사용된 필러의 크기는 약 2.5 μ m으로서 Pallav 등⁵⁸⁾이 실험 보고한 초미세입자의 필러에 3 μ m의 크기의 필러를 혼합 첨가하여 실험한 경우와 유사한 크기의 필러를 사용하였다. 그들은 본 실험에서 평가하지 않았던 마모저항성 등의 기계적 성질이 향상됨을 관찰하였으며 표면거칠기와 경도 및 간접인장강도 등에 대한 영향은 끼치지 않았음을 보고한 바 있다. 또 Johnson 등⁵⁹⁾도 필러 특성에 따른 복합레진의 물성변화보다는 레진기질내에서 필러의 배합율에 따른 기계적 성질 변화가 더욱 밀접한 것으로 보고하였다. 또 Cross 등⁶⁰⁾은 필러의 배합시 배합률과 함께 배합시에 기포의 혼입을 방지하도록 노력하여야 함을 강조하였다.

이와 같은 본 실험의 결과를 미루어보아 필러의 단순 첨가만으로 복합레진의 간접인장강도 등의 물성 향상을 기대하기에는 부족한 부분이 많음을 알 수 있다. 한편 본 실험 성적중, Table 3 및 Fig. 3~Fig. 4의 결과를 보면 지르코늄-실리케이트 필러의 함량증가와 법랑질과의 전단결합강도간에는 상관관계가 없었다. 이에 대하여 Miyazaki 등⁶¹⁾과 Pacropis와 Ibsen⁶²⁾등도 필러의 함량증가와 전단결합강도간의 통계학적인 유의성은 관찰되지 않았음을 보고한 바 있다.

복합레진의 물성 개량을 위한 노력으로 필러함량을 증가시키거나 필러입자의 미세화가 이루어지더라도 필러 배합의 한계성과 필러표면의 처리방법 등의 차이와 복합레진 수복 환경의 다양성으로 필러/기질간의 결합과 파괴는 임상에서 항상 발생할 가능성이 잔존하며 아울러 강력한 교합압 등의 하중이 계속 가해지면 피로가 증가되어 필러의 레진 기질로부터의 탈락이 나타나 복합레진 수복은 중대한 실패를 초래하게 된다. 그러나 초미세입자의 필러와 비교하여 비교적 큰 입자 크기인 2.5 μ m의 필러를 사용한 본 실험의 주사전자현미경상(Fig. 8~Fig. 21)에서도 필러의 탈락이 관찰되지 않았다. 이러한 소견은 실리카 필러입자와 지르코늄-실리케이트 필러입자의 불규칙한 모양으로 인하여 레진 기질로부터의 탈락에 저항력이 증진되었는지 또는 Cross 등⁶³⁾의 연구보고에서 제시된 필러와 레진 기질간의 배합율의 차이에 따른 복합레진내의 필러입자의 결합력이 외부로부터 가해지는 응력에 비하여 높아 필러의 탈락이 나타나지 않았을 것으로 판단된다.

그리고 필러의 탈락이 관찰되지 않은 또 다른 이유로는 필러의 silane처리에 따른 레진 기질과의 결합 강화효과(Fig. 15~Fig. 21)로서 비교적 높은 간접인장강도(Table 2)를

나타내어 복합레진이 파단되어도 필러의 탈락이 발생되지 않았을 것으로 사료된다. 따라서 본 실험에서 지르코니아 필러가 2%~10%인 경우(실험 3군~실험 7군), 파단면상(Fig. 8~Fig. 14) 및 표면상(Fig. 15~Fig. 21)에서 필러의 탈락이 관찰되지 않은 결과는 임상에서 강력한 교합압하에서도 파괴등의 실패상이 초래되지 않을 정도의 높은 간접인장강도(Table 2의 48.94 MPa)를 나타내고 있기 때문으로 생각된다.

이상과 같이 필러의 첨가 및 필러의 표면처리로서 물리적 성질을 향상시킬 뿐만 아니라 생물학적 안정성, 색조의 안정성, 심미성 개선 및 방사선 조영성 등의 제반 성질을 모두 갖춘 신세대의 복합레진을 제조하기 위한 첨가물로서 필러는 앞으로도 개발 및 연구가 계속되어야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

본 연구의 목적은 복합레진에 지르코늄-실리케이트 필러를 첨가하여 간접인장강도, 법랑질에 대한 전단결합강도 그리고 중합깊이에 미치는 영향을 평가하는 것이었다. 실험적으로 7개군의 복합레진을 제조하였다.

실험 1군은 필러를 첨가하지 않은 레진 단량체만으로 제조한 대조군이었고, 실험 2군부터 실험 7군까지 6개군에서는 75%의 필러부분에 지르코늄-실리케이트 필러를 0%(2군), 2%(3군), 4%(4군), 6%(5군), 8%(6군), 및 10%(7군)가 첨가되도록 하였으며, 실험 2군에서 실험 7군까지는 실리카 필러를 추가하여 총 필러의 함량이 75%가 되도록 하였다.

실리카와 지르코늄-실리케이트 필러는 1% *r*-methacryloxypropyltrimethoxy silane으로 표면을 silane처리하여 필러로 첨가하였고, 레진 기질은 Bis-GMA와 TEGDMA를 3 : 1 비율로 혼합한 후 camphoroquinone(CQ) 0.6%와 아민(tertiary amine) 0.3%를 혼합한 것을 본 실험의 광중합 단량체로 하였다.

간접인장강도 측정용 7개군의 복합레진 시편은 직경 6mm 높이가 3mm이었고, 측정조건은 강도시험기(Instron No.4467)에서 분당 1mm 하중속도로 간접인장강도를 측정하였다. 전단결합강도는 소의 중절치 법랑질을 37% 인산으로 산부식한 후, 제조된 7개 실험군의 복합레진과의 전단결합강도를 구하였다. 중합깊이는 원주형 몰드에 7개군의 복합레진을 충전후 광조사하여 중합시킨 후, 중합되지 않은 재료를 아세톤으로 제거하여 중합깊이를 측정하였다.

이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지르코늄-실리케이트 필러 함량이 0%, 2%, 및 4%가 첨가된 복합레진 (실험 2, 3 및 4군)에서 다른군에 비하여 통계학적으로 유의하게 높은 간접인장강도를 나타내

었다 ($p < 0.05$).

2. 지르코늄-실리케이트 필러의 함량증가는 복합레진의 간접인장강도를 감소시켰다 ($r^2 = 0.8721, p = 0.0002$).
3. 지르코늄-실리케이트 필러의 함량증가는 법랑질과의 전단결합강도에 영향을 미치지 않았다 ($r^2 = 0.2815, p = 0.4067$).
4. 지르코늄-실리케이트 필러의 함량증가는 중합깊이를 현저히 감소시켰다 ($r^2 = 0.9700, p < 0.0001$).

이상의 결과로서 본 연구에서는 지르코늄-실리케이트 필러를 소량 첨가하여도 복합레진의 물성이 개선되지 않았으며, 오히려 필러의 함량증가로 인하여 간접인장강도와 중합심도는 감소되었다.

참 고 문 헌

1. Krause WR, Park SH, and Straup RA : Mechanical properties of Bis-GMA resin short glass fiber composites. *J Biomed Mater Res*, 23:1195-1211, 1989.
2. Henry LY and Shiro S : Wear of composite resin inlay and antagonistic enamel. *Am J Dent*, 12:47-50, 1999.
3. Bowen RL : Synthesis of a silica-resin filling materials. *J Dent Res*, 37:90, 1958.
4. Bowen RL : Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bisphenol and glycidyl acrylate. *US Patent 3066112*, 1962.
5. Bowen RL and Reed LE : Semiporous reinforcing fillers for composite resins : II. Heat treatments and etching characteristics. *J Dent Res*, 55:748-756, 1976.
6. Bowen RL and Cleek GW : A new series of X-ray opaque reinforcing fillers for composite materials. *J Dent Res*, 51:177-182, 1982.
7. Bowen RL, Paffenbarger GC, and Mullineaux AL : A Laboratory and clinical comparison of silicate cements and a direct-filling resin., A Progress report. *J Prosthet Dent*, 20:426-437, 1968.
8. Munksgaard EC, Hansen EK, and Kato H : Wall-to-wall polymerization contraction of composite resins versus filler content. *Scand J Dent Res*, 95:526-531, 1987.
9. Hembree JH : Marginal leakage of microfilled composite resin restorations. *J Prosthet Dent*, 50:632-635, 1983.
10. Ferracane JL : Current trends in dental composites. *Crit Rev Oral Biol Med*, 6(4):302-318, 1995.
11. Matsumura H, Sueyoshi M, and Atsuta M : Radiopacity and physical properties of titanium-polymethacrylate composite. *J Dent Res*, 71(1):2-6, 1992.
12. Chang P : Polymer implant materials with improved X-ray opacity and biocompatibility. *Biomaterials*, 2:151-155, 1981.
13. Byerley TJ, Eick JD, and Chen GP : Synthesis and polymerization of new expanding dental monomers. *Dent Mater*, 8:345-350, 1992.
14. Bowen RL and Cleek GW : X-ray-opaque reinforcing fillers for composite materials. *J Dent Res*, 48:79-82, 1969.
15. Bowen RL : Properties of a silica-reinforced polymer materials based on poly (methyl- methacrylate). *Br Dent J*, 133:297-300, 1957.
16. Bowen RL : Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. *J Am Dent Assoc*, 66:57-64, 1963.
17. Stechler PG : New dental materials. chemical technology

- review, No.151, composite restorative materials. *Park Ridge, New Jersey: Noyes Data Corporation, p 28-114, 1980.*
18. Atsuta M, Nagaya K, and Turner DT : Strong composites of dimethacrylates with 4-methacryloxy-ethyl-trimellitic anhydride. *J Biomed Mater Res, 17:679-690, 1983.*
 19. Sekiya K, Okamoto A, Fukushima M, and Iwaku M : In vivo wear pattern of experimental composite resins containing different filler components. *Dent Mater, 13(1):36-46, 1994.*
 20. Taira M, Toyooka, Miyawaki H, and Yamaki M : Studies on radiopaque composites containing ZrO₂-SiO₂ fillers prepared by the sol-gel process. *Dent Mater, 9(3):167-171, 1993.*
 21. Tarumi H, Torii M, and Tsuchitani Y : Relationship between particle size of barium glass filler and water sorption of light-cured composite resin. *Dent Mater, 14(1):37-44, 1995.*
 22. Antonucci JM, Fowler BO, and Venz S : Filler systems based on calcium metaphosphates. *Dent Mater, 7:124-129, 1991.*
 23. Skrtic D, Antonucci JM, and Eanes ED : Improved properties of amorphous calcium phosphate fillers in remineralizing resin composites. *Dent Mater, 12:295-301, 1996.*
 24. Chang P : Polymer implant materials with improved X-ray opacity and biocompatibility. *Biomaterials, 2(3):151-155, 1981.*
 25. Mohsen NM and Craig RG : Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer systems. *J Oral Rehabil, 22:183-189, 1995.*
 26. Craig RG and Dootz ER : Effect of mixed silanes on the hydrolytic stability of composites. *J Oral Rehabil, 23:751-756, 1996.*
 27. Söderholm KJM : Relationship between compressive yield strength and filler fraction of PMMA composites. *Acta Odontol Scand, 40:145-150, 1982.*
 28. Kalachadra S : Influence of filler on the water sorption of composite. *Dent Mater, 9:283-288, 1989.*
 29. Knock FF and Glenn JF : Dental material and method. *US Patent No.2558139, 1951.*
 30. Peterson EA, Phillips RW, and Swartz ML : A comparison of the physical properties of four restorative resins. *J Am Dent Assoc, 73:1324-1336, 1966.*
 31. Bowen RL and Reed LE : Semiporous reinforcing fillers for composite resins : I. Preparation of provisional glass formulations. *J Dent Res, 55:738-747, 1976.*
 32. Hosoda H, Yamada T, and Inokoshi S : SEM and elemental analysis of composite resins. *J Prosthet Dent, 64(6):669-676, 1990.*
 33. Asmussen E and Peutzfeldt A : Influence of UEDMA Bis-GMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater, 14(1):51-56, 1998.*
 34. Peutzfeldt A and Asmussen E : Influence of ketones on selected mechanical properties of resin composites. *J Dent Res, 71(11):1847-1850, 1992.*
 35. Shintani H, Inoue T, and Yamaki M : Analysis of camphoroquinone in visible light cured composite resins. *Dent Mater, 1:14-126, 1985.*
 36. Eliades GC, Vougiouklakis GJ, and Caputo AA : Degree of double bond conversion in light cured composites. *Dent Mater, 3:19-25, 1987.*
 37. Kalliyana KV and Yamuna V : Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. *J Oral Rehabil, 25(10):747-751, 1998.*
 38. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ Jr, Stamatiades P, and Wilkerson M : A Characterization of first-generation flowable composites. *J Am Dent Assoc, 129(5):567-577, 1998.*
 39. Lee SY, Greener EH, Covey DA, and Menis DL : Effect of food/oral simulating fluids on microstructure and strength of dentin bonding agents. *J Oral Rehabil, 23(5):353-361, 1996.*
 40. Dickens-Venz SH, Tagaki S, Chow LC, Bowen RL, Johnston AD, and Dickens B : Physical and chemical properties of resin-reinforced calcium phosphate cements. *Dent Mater, 10(2):100-106, 1994.*
 41. White SN and Yu Z : Physical properties of fixed prosthodontic, resin composite luting agents. *Int Prosthodont, 6(4):384-389, 1993.*
 42. Tanaka J, Inoue K, Masamura H, Matsumura K, Nakai H, and Inoue K : The application of fluorinated aromatic dimethacrylates to experimental light-cured radiopaque composite resin, containing barium-borosilicate glass filler—a progress in non-water-degradable properties. *Dent Mater, 12(1):1-11, 1993.*
 43. Johnson WW, Dhuru VB, and Brantly WA : Composite microfiller content and its effect on fracture toughness and diametral tensile strength. *Dent Mater, 9(2):95-98, 1993.*
 44. Covey DA, Tahaney SR, and Davenport JM : Mechanical properties of heat-treated composite resin restorative materials. *J Prosthet Dent, 68(3):458-461, 1992.*
 45. Asmussen E and Peutzfeldt A : Mechanical properties of heat treated restorative resins for use in the inlay/onlay technique. *Scand J Dent Res, 98(6):564-567, 1990.*
 46. Hosoda H, Kimoto T, Yamada T, and Harnirattaisai C : Establishment of composite resin inlay technique. Part I. The effects of various curing modes on mechanical properties of composite resins. *Shika Zairyo Kikai, 8(2):155-167, 1989.*
 47. Bowen RL : Semiporous reinforcing fillers for composite resins. *J Dent Res, 55:Spec.issue B, Abstr. 310, p139, 1976.*
 48. Powers JM, Douglas WH, and Craig RG : Wear of dimethacrylate resins used in dental composites in Ludema, Glaeser, Rhee. *Wear of materials, p.605-608 (American Society for Mechanical Engineers, New York 1979.)*
 49. Papadogians Y, Broyer DB, and Lakes RS : Creep of conventional and microfilled dental composites. *J Biomed Mater Res, 18:15-24, 1984.*
 50. S derholm KJM : Influence of silane treatment and filler fraction on thermal expansion of composite resins. *J Dent Res, 63(11):1321-1326, 1984.*
 51. Matsumura H, Nakamura M, Nakabayashi N, Tanaka T, and Mitsuru A : Effect of a silane coupling agent and ferric chloride on the bonding of porcelain, quartz and alumina with 4-META/MMA-TBB resin. *Dent Mater, 6:135-139, 1987.*
 52. Mohsen NM and Craig RG : Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer systems. *J Oral Rehabil, 22(3):183-189, 1995.*
 53. Matsumura H, Kawahara M, Tanaka T, and Atsuta M : A new porcelain repair system with a silane coupler, ferric chloride and adhesive opaque composite. *J Dent Res, 68:813-818, 1989.*
 54. Yoshida K and Greener EH : Effects of coupling agents on mechanical properties of metal oxide-polymethacrylate composites. *J Dent, 22(1):57-62, 1994.*
 55. Labella R, Baden M, and Deb S : Novel hydroxyapatite-based dental composites. *Biomaterial, 15(15):1197-1200, 1994.*
 56. Chung KH and Greener EH : Correlation between degree of conversion, filler concentration and mechanical properties of posterior composite resins. *J Oral Rehabil, 17(5):487-494, 1990.*
 57. Chung KH : The relationship between composition and properties of posterior resin composites. *J Dent Res, 69(3):852-856, 1990.*
 58. Pailav P, De Gee AJ, Davidson CL, Erickson RL, and Glasspoole EA : The influence of admixing microfiller to small-particle composite resin on wear, tensile strength,

- hardness, and surface roughness. *J Dent Res*, 68(3):489-490, 1989.
59. Johnson WW, Dhuru VB, and Brantley WA : Composite microfiller content and its effect on fracture toughness and diametral tensile strength. *Dent Mater*, 9:95-98, 1993.
 60. Cross N, Douglas WH, and Fields RP : The relationship between filler loading and particle size distribution in composite resin technology. *J Dent Res*, 62(7):850-852, 1983.
 61. Miyazaki M, Hinoura K, Onose H, and Moore BK : Effect of filler content of light-cured composites on bond strength to bovine enamel. *J Dent Res*, 19:301-303, 1991.
 62. Pacropis DR and Ibsen RL : Effect of filler particle size in composites on bond strengths. *J Dent Res Abstract #1176*, 71:662, 1992.
 63. Kula K, Nelson S, Kula T, and Thompson V : In vitro effect of acidulated phosphate fluoride gel on the surface of composites with different filler particles. *J Prosthet Dent*, 56:161-169, 1986.