

고체 amine 광개시제에 따른 치과용 복합수지의 중합효율

선 금 주
(광주보건대학 치기공과)

Abstract

Photopolymerization efficiency of dental resin composites with solid amine photoinitiators

Gum-Ju Sun

Dept. of Dental Laboratory Technology, Kwangju Health College

Three *t*-amines, 4-(dimethylamino)benzoic acid (ABA), 4-(dimethylamino)benzaldehyde (MBA), 4-(dimethylamino)benzophenone (MBP), were investigated as new visible light photoinitiators for a dental resin composite of UDMA in order to improve photopolymerization effect.

Three *t*-amines mixed with three photosensitizers, CQ, PD and DA, respectively. And the photopolymerization effect of photoinitiators were compared with that of 4-(dimethylamino)ethyl methacrylate (AEM), the most widely used photoinitiator. The photopolymerization efficiency of UDMA containing the photoinitiator increased with irradiation time. The increase was in the order: MBP < ABA < AEM < MBA. And the photopolymerization efficiency of CQ containing MBA was better than PD or DA.

◎ Key Words: dental resin composite, visible light curing, amine initiators, 4-(dimethylamino) ethyl methacrylate, 4-(dimethylamino)benzaldehyde

* 이 논문은 2006년도 광주보건대학 교내연구비 지원으로 연구되었음.

교신저자

■성명: 선 금 주 ■전화: 062-958-7693 ■E-mail: gjsun@www.kjhc.ac.kr
■주소: 광주광역시 광산구 신창동 683-3 광주보건대학

I. 서 론

치과용 복합수지는 의치용 재료, die material, 접착제로 사용될 뿐만 아니라 아말감의 인체에 대한 위해성과 변연파절, 부식 및 결합력의 결여 등 여러 가지 문제점이 제기되면서 직접 또는 간접용 수복재로도 널리 사용되고 있다. 복합수지는 중합 방식에 따라 화학중합형과 열중합형, 광중합형으로 나뉘며 의치상 및 의치용 복합수지, 그리고 die material로 사용되는 대부분의 복합수지는 화학중합형이 사용되고, 접착제와 직접 또는 간접용 수복재료는 광중합형 복합수지가 주로 사용되고 있다. 광중합형 복합수지는 중합할 때 어느 파장의 에너지를 사용하는가에 따라 자외선 중합형과 가시광선 중합형으로 나누는데, 자외선이 인체에 해를 주기 때문에 현재 사용되고 있는 대부분의 광중합형 복합수지는 가시광선 중합형이 이용되고 있으므로 현재 광중합형이라고 불리는 복합수지는 모두 가시광선 중합형 복합수지를 일컫는다.

광중합형 복합수지는 유기질 단량체, 무기질 충전제, 단량체를 중합에 이르게 하는 개시시스템 및 단량체의 점도를 떨어뜨리기 위한 diluent와 중합방지제 등으로 구성되어 있다. 광중합형 복합수지는 화학중합형 복합수지에 비해 색상의 안정성이 뛰어나고 one syringe type으로 제공되기 때문에 혼합할 때 기포가 발생되지 않고 작업시간을 줄일 수 있으며, 빛을 조사하기 전까지는 중합에 이르지 않으므로 working time을 충분히 가질 수 있는 등 많은 장점을 가지고 있다. 따라서 사용 빈도가 점차 높아지고 있는 반면 중합효율이 그다지

높지 못한 단점을 가지고 있다. 중합효율이 높지 못하면 미반응 단량체에 의한 인체의 위해성 뿐만 아니라 구강 내에 장착된 복합수지의 물성이 떨어지므로 광중합 효율을 높이는 것은 광중합 복합수지의 가장 큰 단점 중 하나를 없애는 중요한 사항이라 할 수 있다. 중합이 완전하지 못했을 경우 Maffezzoli 등(1994)에 의하면 미중합된 단량체가 화학적으로 파괴되고 치수에 직접적인 자극을 줄 뿐만 아니라 경도 및 기계적 성질이 저하되며, 변색 등 물성이 저하된다고 보고하였다. 또한 Pearson 등(1989)은 단량체가 불완전하게 중합되었을 경우 용해도가 증가한다고 보고하였다. 이처럼 중합효율이 중요한 인자로 작용하기 때문에 중합효율을 높이기 위한 여러 가지 방법들이 고안되어 사용되는데 단일 중합방식을 채택하지 않고 광중합 후 열중합을 행하기도 하고 (Park 등, 1996) 산소에 의한 미중합된 inhibition area를 없애기 위해 중합과정 중 산소에 의해 중합이 억제되는 것을 방지하기 위해 산소를 제거하는 방식을 사용하는 등 중합효율을 높이기 위한 여러 가지 방법들이 사용되고 있다.

광중합효율에 영향을 미치는 요인으로는 광조사 파장과 광조사 시간 및 광도, 그리고 조사거리 등이 있겠지만 이들 요인들 외에도 중요한 것이 복합수지의 조성 중 광중합에 직접적으로 관여하는 광개시 시스템이라 하겠다. 광개시 시스템은 크게 두 가지가 함께 사용되어 중합에 이르게 하는데, 광중합제와 amine 개시제가 그것들이다. 가시광선 중합형에 사용되는 광중합제로는 빛을 조사시키면 빠른 시간에 분해되어 중합을 개시시키는 camphorquinone(CQ)이 광중합제로서 유일

하게 사용되고 있으며(Abdmeczak 등, 1995), CQ가 분해되어 생성된 radical을 받아 단량체 말단기의 methacrylate 기를 중합에 이르게 하는 amine 개시제로는 *t*-amine인 4-(dimethylamino)ethyl methacrylate(AEM)가 가장 흔하게 사용되고 있다. 그러나 광증감제인 CQ는 빛을 받았을 경우 100% 분해되지 않아 이를 이용한 치과용 복합수지 등의 중합효율이 그다지 높지 못한 단점을 가지고 있다. 따라서 본인은 이런 단점을 극복하기 위해 중합효율을 높일 수 있는 새로운 광증감제인 diacetyl (DA) 및 1-phenyl-1,2-propanedione(PD)을 치과용 복합수지에 이용할 수 있는 새로운 가시광선 중합형 광증감제로서 사용 가능성을 알아보았으며 그 결과 CQ에 비해 우수한 광중합효율 및 기계적 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다(Chae 등, 1998; Sun 등, 2000). 그러나 새로운 광증감제의 최대흡수파장에 맞는 광중합기의 개발 및 이 두 종류의 새로운 광증감제에 맞는 amine 개시제를 개발하는 실험은 행하지 못했었다. 따라서 본 연구에서는 새로운 광증감제인 PD 및 DA와 함께 사용했을 때 광중합효율을 높일 수 있는 amine 개시제를 개발하기 위하여 3종의 고체형 *t*-amine을 CQ, PD 및 DA에 각각 첨가하여 광중합효율에 관해 실험하였으며 그 결과를 AEM과 비교하였다.

II. 재료 및 실험방법

1. 연구재료 및 기기

4-(dimethylamino)benzoic acid(ABA), 4-(dimethylamino)benzaldehyde(MBA), 4-(dimethylamino)benzophenone(MBP), 1-phenyl-1,2-propanedione(PD), camphorquinone(CQ)는 미국 Aldrich 화학 회사제를 사용하였다. 4-(dimethylamino)ethyl methacrylate(AEM), diacetyl(DA)는 일본 Tokyo Kasei 화학 회사제를 사용하였다.

자외선/가시광선 흡수 분광기는 Jasco 회사의 모델 V-550을 사용하였으며 적외선 흡수 분광기는 일본 Shimadzu 회사제의 모델 8201PC를 사용하였다. 가시광선 조사기는 75 W tungsten-halogen 램프를 사용한 light guide의 직경이 7mm인 독일 3M 회사제의 Curing Light XL 3000을 사용하였다.

2. 연구 방법

1) 광증감제의 특성

각 광증감제를 ethyl alcohol 또는 cyclohexane에 녹여 최대흡수 파장에서의 흡광도가 1.00이 되도록 조절한 다음 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 최대 흡광도를 측정하였다.

2) 이중결합 감소율(RDB)의 측정

이중결합 감소율을 측정하기 위하여 UDMA (1.0g)에 3종의 광증감제인 CQ, PD, DA (0.001g)를 각각 넣고 이곳에 amine 개시제를 3.0mole%로 첨가하여 KBr plate에 코팅하고, 조사시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 이때 필름에 의한 1581cm^{-1} 에서의 흡광도는 1.2~0.85의 범위 내로 조절하였으

며 RDB는 Rueggerberg 등(1990, 1994)과 Peutzfeldt 등(1994)의 방법에 따라 3350cm⁻¹에서 나타나는 N-H에 의한 흡수띠를 내부표준으로 사용하여 1635cm⁻¹에서 나타나는 지방족 이중결합 흡수띠의 감소율로부터 측정하였다.

$$RDB (\%) = \frac{A_2 / B_2}{A_1 / B_1} \times 100$$

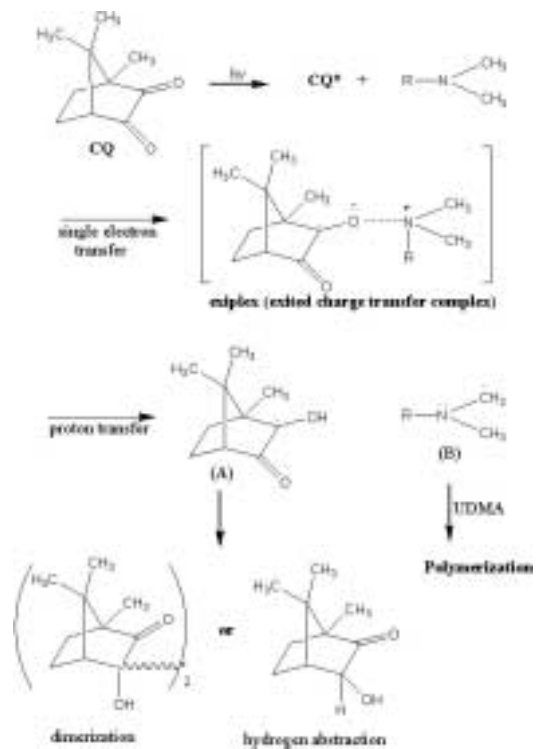
- 여기에서 A₁ : 조사 전의 1635cm⁻¹에서의 흡광도
- A₂ : 조사 후의 1635cm⁻¹에서의 흡광도
- B₁ : 조사 전의 3350cm⁻¹에서의 흡광도
- B₂ : 조사 후의 3350cm⁻¹에서의 흡광도를 나타낸다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 광증감제 및 amine 개시제의 성질

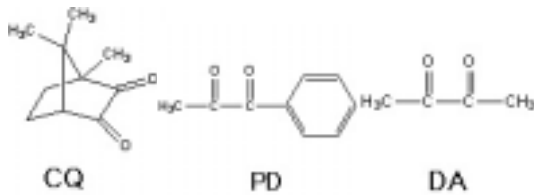
치과용 광중합형 복합수지는 무계비로 70~90%의 무기질 filler, 10~30%의 유기질 monomer 및 diluent, 광중합을 위한 광개시 시스템(공개시제)으로서 0.2~1.0wt% 가량의 diketone 기를 가진 광증감제와 *t*-amine 기를 가진 amine initiator를 함께 사용하고 있다(Linden, 1993). 이 구성 성분 중 광중합효율을 결정짓는 것은 diketone 기를 가진 광증감제와 *t*-amine 기를 가진 amine 개시제인데 그 중 광증감제로서 가장 흔히 사용되는 물

질은 CQ이다. CQ와 amine 개시제의 광중합 반응을 살펴보면 scheme 1에 나타난 바와 같이 *t*-amine이 존재하지 않았을 경우에는 CQ의 직접 분열에 의해 생성된 라디칼(A)은 이량화(dimerization)되거나 수소를 흡수(hydrogen abstraction)하여 반응성을 잃게 된다. 그러나 *t*-amine이 존재할 경우에는 CQ가 빛을 받아 여기된(excited) 후 아민으로부터 단일전자의 이동(single electron transfer, SET)이 일어나 amine과 CQ 사이에 exciplex를 형성한 다음 아민에 있는 질소의 α 위치에 있는 수소로부터 양성자의 이동(proton transfer) 반응을 거쳐 라디칼을 형성하는 반응이 일어난다. 이때 생성된 aminyl radical (B)에 의해 중합이 개시된다.



Scheme 1. Photopolymerization mechanism of CQ with *t*-amines

하지만 지금까지 사용되어 왔던 CQ는 광중합효율이 그다지 높지 못할 뿐만 아니라 고체상의 물질이기 때문에 점성이 높은 단량체와 무기질 filler를 혼합하는 과정에서 분산성 및 용해성이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 본인은 새로운 광중합제로서 PD 및 DA를 사용하여 광중합효율 및 이들을 광중합제로 사용하여 제조한 복합수지의 물성을 실험한 결과 CQ보다 광중합효율 및 물성이 향상되는 결과를 보였으며 이 두 종류의 광중합제가 액체상의 물질이므로 무기질 filler 및 monomer와의 혼합성이 용이한 결과를 보인바 있다(Sun 등 1998, 2000).



광중합제로 사용된 물질들의 물성을 살펴보면 CQ는 최대흡수파장이 468nm인데 이에 비해 PD는 419, DA는 393nm로서 CQ에 비해 PD와 DA는 더 단파장에서 최대 흡광도를 보인다. 따라서 새로운 광중합제에 맞는 광중합기를 사용하여 중합효율에 관한 실험을 시행해야 함에도 불구하고 적절한 광중합기를 제작하지 못하여 일반적으로 사용되고 있는 CQ의 최대 흡광도 영역에서의 광량이 최대인 치과용 광중합기를 사용하여 실험을 진행하였다. 따라서 더욱 심도있는 실험을 진행하기 위해서는 앞으로 PD 및 DA의 최대흡수파장에 맞춘 광중합기를 개발하여 실험함으로써 더욱 정확한 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

한편, CQ와 함께 가장 흔히 사용되고 있는 amine 광개시제는 AEM으로 알려져 있다(Carlick 1969). 따라서 PD나 DA를 광중합제로 사용하는 실험에서도 같은 조건에서 CQ와의 상대적인 광중합효율 등을 비교하기 위하여 AEM을 amine 개시제로 사용하여 실험하였다. 그러나 AEM은 CQ에 사용되었을 때에는 다른 *t*-amine에 비해 우수한 광중합효율을 보임으로서 임상에서 가장 흔하게 사용되고 있지만 PD 및 DA와 함께 사용했을 때의 중합효율은 어떤 종류의 *t*-amine이 가장 우수한 결과가 나오는지 실험하지 못했었다. 그러므로 본 연구에서는 새로운 광중합제인 PD 및 DA와 함께 사용했을 때 광중합효율을 높일 수 있는 amine 개시제를 개발하기 위하여 3종의 고체형 *t*-amine을 사용하여 광중합효율을 실험하였으며 이 결과를 AEM과 비교하였다.

Table 1은 본 실험에 사용된 AEM을 포함한 4종의 amine 개시제의 구조 및 물성이다. AEM과 효율을 비교할 새로운 *t*-amine으로는 ABA, MBA 및 MBP를 사용하였으며, 이들 중 ABA, MBA, MBP는 고체상의 물질이고, AEM만 액체상의 물질이다. 또한 이 물질 중 AEM을 제외하고는 모두 aromatic 구조를 가진 *t*-amine이다. 액체상의 amine 개시제는 점성이 높은 단량체의 점도를 떨어뜨리는 효과를 부분적으로 나타낼 수도 있고 혼합이 용이하다는 장점도 있으나 반면 휘발될 위험성도 가지고 있을 것으로 생각되어 본 실험에서는 고체상의 amine 개시제를 사용하였다.

Table 1. The properties of t-amine initiators used in this experiment

Amine initiators	4-(dimethylamino) ethyl methacrylate	4-(dimethylamino) benzoic acid	4-(dimethylamino) benzaldehyde	4-(dimethylamino) benzophenone
Simplified character	AEM	ABA	MBA	MBP
Structure				
Physical state (m.p. or b.p.)	liquid (187 °C)	solid (243 °C)	solid (73 °C)	solid (89 °C)

2. 광중합효율

광중합제의 종류에 따른 광중합효율을 관찰하기 위하여 조사시간에 따른 UDMA의 광중합효율을 Rueggeberg 등(1990)의 방법에 따라 적외선 흡수 스펙트럼의 이중결합의 감소율로부터 측정하였다.

광중합효율을 측정하는 방법으로는 HPLC (Saimi 등, 1992), NMR (Ruyter 등, 1977) 그리고 FT-IR을 이용하는 방법 (Rueggeberg 등, 1990) 등이 사용되고 있으나 FT-IR을 사용한 방법이 가장 간편한 방법이기 때문에 보편적으로 사용되고 있다. 본 논문에서의 광중합효율도 FT-IR을 사용하여 실험하였으며, 빛 조사에 따른 1635^{cm}⁻¹에서의 지방족 이중결합(aliphatic C=C)에 의한 흡수띠의 감소율로부터 측정하였다.

UDMA는 광중합이 진행됨에 따라 부피의 수축으로 인하여 흡광도가 전반적으로 감소되기 때문에 내부표준 흡수띠를 필요로 한다. 이 때 사용될 수 있는 내부표준 흡수띠로서는 1730^{cm}⁻¹에서의 carbonyl peak와 3350^{cm}⁻¹에서의 N-H peak를 사용할 수 있는데 Yoshida 등

(1993)의 보고에 의하면 두 peak 중 내부표준으로 어떤 peak를 사용하여도 결과에는 크게 차이가 없으므로 상대적으로 peak의 크기가 너무 큰 1730^{cm}⁻¹에서의 carbonyl peak 대신 3350^{cm}⁻¹에서의 N-H peak를 내부표준 흡수 peak로 사용하였다.

Fig 1은 UDMA에 3.0mol%의 PD와 같은 양의 DAEM을 넣고 빛을 조사하기 전과 120초 동안 빛을 조사한 후의 FT-IR 스펙트럼을 함께 겹쳐 놓은 그림이다. 빛을 조사함에 따라 1635^{cm}⁻¹에서의 지방족 이중결합에 의한 흡수띠는 감소된 반면 3350^{cm}⁻¹에서의 N-H peak는 거의 감소하지 않았다. 이는 빛을 조사함에 따라 UDMA 단량체가 중합됨을 나타내고 있다.

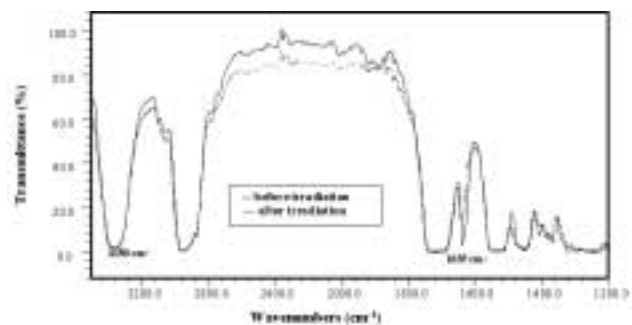


Fig 1. FT-IR spectra of UDMA before and after irradiation for 120sec (KBr pellet).

Fig 2는 CQ, PD, DA에 각각 3.0mol%의 AEM을 넣고 조사시간을 증가시켰을 경우의 광중합효율을 측정된 결과이다. 증감제의 종류와 양에 상관없이 빛조사 시간이 증가함에 따라 광중합효율이 증가되었다. 또한 조사시간 50초 이내에서 광중합 반응이 일어난 후 더 이상 크게 진행되지 않았다. 이것은 빛을 조사하였을 때 라디칼이 급속히 생성된 후 그 이상에서는 빛을 쬐어도 라디칼의 수가 더 이상 증가하지 않는다고 보고한 Burtscher (1993)의 연구 결과와 같이 약 50초 조사까지는 말단 이중결합의 분해에 의해 라디칼이 급속히 생성되어 중합이 일어난 이후에는 중합이 더 이상 크게 진행되지 않았기 때문으로 생각된다. 한편 같은 양의 광증감제를 첨가하고 같은 시간 동안 조사하였을 경우의 상대적인 광중합효율은 CQ>PD>DA의 순으로 나타났으나 CQ와 PD의 광중합효율은 거의 유사한 것으로 나타났다.

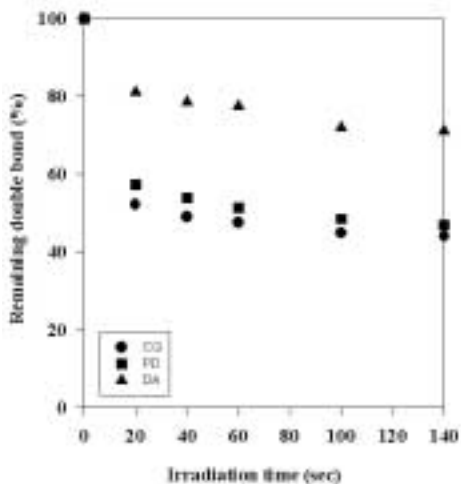


Fig 2. The relationship between irradiation time and degree of remaining double bond of UDMA containing 3.0mol% AEM and photosensitizers.

Fig 3은 각 증감제에 각각 3.0mol%의 ABA를 넣고 조사시간을 증가시켰을 경우의 광중합효율을 측정된 결과이다. 이 경우도 AEM을 첨가하여 조사하였을 경우와 같이 증감제의 종류와 양에 상관없이 빛조사 시간이 증가함에 따라 광중합효율이 증가되었으며, 조사시간 50초 이내에서 광중합 반응이 일어난 후 더 이상 크게 진행되지 않았다. 또한 상대적인 광중합효율은 PD>CQ>DA의 순으로 나타났으나 CQ나 PD의 광중합효율에 비해 DA의 광중합효율이 상대적으로 낮게 나타났던 AEM의 경우와는 달리 세종류의 광증감제를 사용하였을 경우 큰 차이가 없이 거의 유사한 광중합효율을 보였다.

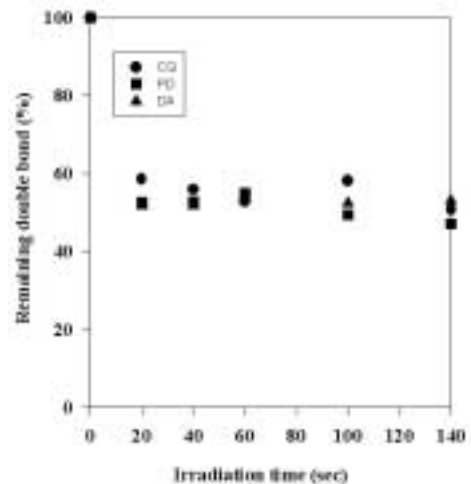


Fig 3. The relationship between irradiation time and degree of remaining double bond of UDMA containing 3.0mol% ABC and photosensitizers.

Fig 4는 각 증감제에 각각 3.0mol%의 MBA를 넣고 조사시간을 증가시켰을 경우의 광중합효율을 측정된 결과이다. 이 경우도 AEM 또는 ABA를 첨가하여 조사하였을 경우와 같

이 증감제의 종류와 양에 상관없이 빛조사 시간이 증가함에 따라 광중합효율이 증가되었으며 조사시간 50초 이내에서 광중합 반응이 일어난 후 더 이상 크게 진행되지 않았다. 상대적인 광중합효율은 CQ>PD>DA의 순으로 나타나서 amine 개시제로서 AEM을 사용하였을 경우와 같이 PD나 DA 증감제에 비해 CQ와 함께 사용하였을 경우의 광중합효율이 높은 것으로 나타났다.

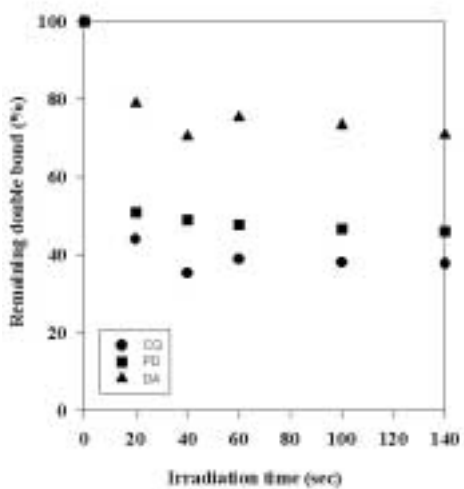


Fig 4. The relationship between irradiation time and degree of remaining double bond of UDMA containing 3.0mol% MBA and photosensitizers.

Fig 5는 각 증감제에 각각 3.0mol%의 MBP를 넣고 조사시간을 증가시켰을 경우의 광중합효율을 측정된 결과이다. 이 경우도 AEM, ABA, MBA를 첨가하여 조사하였을 경우와 같이 증감제의 종류와 양에 상관없이 빛조사 시간이 증가함에 따라 광중합효율이 증가되었으며 상대적인 광중합효율은 CQ>PD >DA의 순으로 나타나서 amine 개시제로서 MBA를 사용하였을 경우의 결과와 같이 PD나 DA 증

감제에 비해 MBP를 CQ와 함께 사용하였을 경우의 광중합효율이 높은 것으로 나타났다.

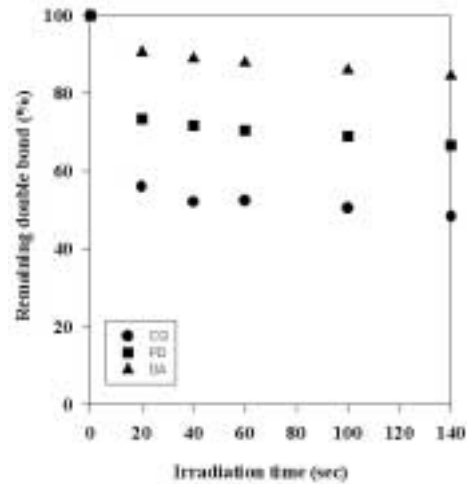


Fig 5. The relationship between irradiation time and degree of remaining double bond of UDMA containing 3.0mol% MBP and photosensitizers.

IV. 결론

치과용 가시광선 중합형 복합수지의 광중합 효율을 높이기 위해 3종의 새로운 고체형 amine 개시제인 ABA, MBA, MBP를 CQ, PD, DA에 각각 첨가하고 UDMA의 광중합 효율을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 조사시간이 증가됨에 따라 amine 개시제의 종류에 관계없이 광중합효율이 점차 증가 되었으며, 50초까지 조사했을 때에는 광중합 효율이 급격히 증가되었으나 그 이상 조사하여도 광중합효율이 크게 증가되지 않았다.

2. AEM, MBA와 MBP를 사용하였을 경우는 CQ>PD>DA의 순으로 광중합효율이 우수하게 나타났으나 PD와 CQ는 큰 차이를 보이지 않았다.

3. ABA를 사용하였을 경우는 다른 amine 개시제를 사용하였을 경우와 달리 PD를 사용하여 140초 조사하였을 경우의 광중합효율이 53%로 가장 높았으나 amine 개시제 종류에 따른 차이는 크게 나타나지 않았다.

4. CQ의 광중합효율은 MBA를 광증감제로 사용하였을 경우가 63%로 가장 높았으며 기존의 amine 개시제인 AEM을 사용하였을 경우보다 중합효율이 증가하는 결과를 보였다.

5. PD의 광중합효율은 ABA와 MBA를 사용하였을 경우의 광중합효율은 20초 조사하였을 때에 53%로 급격이 증가된 후 더 이상 크게 증가되지 않았으나, AEM을 사용하였을 때에는 20초 조사된 이후에도 광중합효율이 점차 증가된 결과를 보였다.

〈참고문헌〉

- Abdmczak et al. Mechanism of camphorquinone-2(N,N-dimethylamino) ethyl methacrylate initiated photocuring of dental materials. In Proc. RadTech Asia Radiation Curing Conference: 196-203, 1995.
- Burtscher P. Stability of radicals in cured composite materials. Dent Mater 9, 218-221, 1993.
- Carlick DJ. Photocuring in Cyclopedia of Polym. Sci Tech, Vol. I, 367, 1969.
- Chae KH, Sun GJ. Phenylpropanedione: A new visible light photosensitizer for dental composite resin with higher efficiency than camphorquinone. Bull Korean Chem Soc, 19, 152-154, 1998.
- Lindén L-Å. Radiation curing in polymer science and technology. Vol. IV, 387-467, 1993.
- Maffezzoil A, Pietra AD, Rengo S, Nicolas L, Vallett G. Photopolymerization of dental composite matrices. Biomaterials 15, 1221-1228, 1994.
- Park SH, Lee CS. The difference in degree of conversion between light-cured and additional heat-cured composites. Operative Dent 21, 213-217, 1996.
- Pearson GP, Longman CM. Water sorption and solubility of rein-based materials following inadequate polymerization by a visible-light curing system. J Oral Rehab 16, 57-63, 1989.
- Peutzfeldt A. Quantity of remaining double bonds of diacetyl-containing resins. J Dent Res 73(2), 511-515, 1994.
- Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FT-IR conversion

analysis of contemporary dental resin composites. *Dent Mater* 6, 241–249, 1990.

Rueggeberg FA. Determination of resin cure using infrared analysis without an internal standard. *Dent Mater* 10, 282–286, 1994.

Ruyter IE, Svaendsen SA. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. *Acta Odontol Scand* 36, 75–82, 1977.

Saimi Y, Ishihara K, Nakabayash N. Preparation and visible light polymerization of triethyleneglycol acrylate methacrylate. *Polymer Journal* 24, 357–363, 1992.

Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. *Polymer* 41, 6205–6212, 2000.

Yoshida K and Greener EH. The relationship between monomer composition and physical properties of ligh-cured opaque resin. *Dent Mater* 8, 137–139, 1992.