

고충진 Gutta Percha/ZnO 복합재료의 기계적 성질

서 광 석 · 문 투 진 · 이 창 룡 · 한 재 흥 · 노 진 서

고려대학교 재료공학과

(1992년 12월 29일 접수)

Mechanical Properties of Highly Loaded Gutta Percha/ZnO Composite

Kwang S. Suh, Tag Jin Moon, Chang Ryong Lee, Jae Hong Han, and Jin Seo Noh

Department of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received December 29, 1992)

요약 : Gutta percha/ZnO 복합재료의 연신율 및 최대인장강도 등의 기계적 성질에 미치는 계면결합제의 종류와 함량의 영향을 충진제 함량의 영향과 함께 평가하였다. 연구결과, 충진제의 함량이 400 phr일 때 연신율 및 최대인장강도가 가장 좋았으며 아미노계 계면결합제가 복합재료의 기계적 성질을 향상시키는데 있어서 효과적인 것으로 밝혀졌다. 이는 아미노계 계면결합제가 충진제의 분산 및 고분자 계면에서의 상호작용을 도와 주기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 황을 사용하지 않고 계면결합제만으로도 본 복합재료의 기계적 성질을 향상시킬 수 있다는 결론을 얻었다.

Abstract : Effect of the type and the concentration of coupling agents on the mechanical properties of gutta percha/ZnO composites have been investigated along with the effects of concentration of the filler. Such mechanical properties as the % elongation and the ultimate tensile strength have been found to be the highest at a ZnO concentration of 400 phr. It has been also found that the aminosilane coupling agents are the most effective in improving the mechanical properties of gutta percha/ZnO composites. It has been speculated that the aminosilane coupling agents improves the interaction between polymer and filler at the interface and thus the dispersity of filler. Therefore, it can be concluded that the mechanical properties of gutta percha/ZnO composites can be improved by adding proper coupling agents, without the vulcanization process.

서 론

고분자 복합재료는 입자분산형 복합재료에서 섬유 강화형 복합재료에 이르기까지 여러가지 형태로 이용되고 있으며 또한 이들의 물리적 특성에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.^{1,2} 입자분산형 고분자 복합재료의 경우, 대부분의 경우 충진제의 함량은 무게비로

대략 50~150 phr 정도이며 충진제의 함량이 이보다 많으면 기계적 성질이 유지되지 못하는 것으로 알려져 있다.

그러나 천연고무를 이용한 고분자 복합재료의 경우 충진제의 함량이 약 400 phr에 이르면서도 약 300 % 이상의 높은 연신율을 유지하고 있다.^{3~5} 일반적인 열가소성 고분자에 있어서 이렇게 높은 함량의

고충진 Gutta Percha/ZnO 복합재료의 기계적 성질

충진제를 함유하면서도 약 300% 이상의 연신율을 유지한다는 것은 매우 어려울 것이다. 충진제의 함량이 매우 높은 입자분산형 고분자 복합재료에 대한 연구결과가 간혹 발표되기도 하였으나,⁶ 이들은 대부분의 경우 금속사출성형(metal injection molding) 등에 사용되는 경우로서 이러한 복합재료에서의 기계적 특성은 단순히 성형물의 형태를 유지할 수 있을 정도의 특성을 유지하기만 하면 되므로 이는 앞에서 언급한 경우의 고충진 고분자 복합재료와는 다르다고 할 수 있다.

천연고무와 같은 고분자의 기계적 성질을 향상시키기 위한 방법의 하나로 황을 사용하여 망상구조화시키는 방법이 있다.⁷ 그러나 인체에 사용되는 고분자 복합재료를 제조할 경우 황을 이용한 가교화 방법은 사용하지 못할 것이다. 그 이유는 가황작업시 미반응 황이 남게 되고 이 잔류 황이 인체에 해로운 영향을 미치기 때문이다. 따라서 인체에 사용되는 복합재료를 제조할 때는 충진물의 함량이 높다고 해도 가황작업이 아닌 다른 방법으로 고분자 복합재료의 기계적 성질을 향상시키는 방법을 사용해야 한다.

따라서 본 연구는 고충진 입자분산형 복합재료에 있어서 충진제의 함량에 따른 기계적 특성의 변화 그리고 고분자와 무기질 충진제와의 결합력을 증진시키기 위해 사용되는 계면결합제의 종류와 함량에 따른 기계적 성질 및 유변학적 성질 등을 평가하였다.

실험방법

복합재료의 제작. 본 연구에서는 기저고분자로서 점도평균분자량(viscosity average molecular weight)이 40,000 g/mol인 gutta percha(1,4-trans-polyisoprene)을 사용하였다. 그리고, 무기질 충진제로는 산화아연(ZnO)을 사용하였으며 기타 산화방지제와 가공성 향상제 등의 첨가제를 사용하였다. 전체 조성은 gutta percha를 100 phr로 하여 무기질 충진제를 400 phr 섞은 후 소량의 첨가제들이 혼합되었다.

본 연구에서 기저고분자로서 gutta percha를 선택한 이유는 이 고분자가 일반적으로 비교적 높은 함량의 충진제를 섞어도 기계적 물성의 저하가 심하지 않고 ZnO도 마찬가지로 높은 함량을 사용하여도 기저고분자의 탄성성질을 크게 저하시키지 않는 것으로 알려져 있기 때문이다.⁸

계면결합제로는 silane 결합제를 사용하였으며 그 종류로는 비닐계, 에폭시계, mercapto계에서 한 가지씩, 그리고 아미노계에서 두 가지를 선택하였으며 함량은 0.1~4.0 phr에서 조정하였다.

복합재료의 제작은 kneader를 이용하여 110°C에서 10분간 1차 소련한 다음 90°C의 two-roll mill에서 10분간 2차 혼련하여 판상으로 제조하였다.

시험시편의 제작 및 실험. Kneader와 two-roll mill을 사용하여 제작한 두께가 약 2 mm인 판상의 복합재료로부터 hand-rolling을 통하여 직경이 약 0.8 mm이고, 길이가 약 40 mm인 rod 형태의 시험시편을 만들었다. 인장시험은 Instron Tensile Tester를 사용하였으며 crosshead speed는 1.0 cm/min이었고 측정은 35°C에서 행하였다.⁹

본 연구에서 기계적 특성의 측정을 위하여 판상의 시편과 최종제품의 형태인 rod형의 시편을 사용하였으나, 두 시편의 결과가 상이하게 나왔다. 판상의 시편의 경우에는 % elongation이 50% 미만으로 측정되었으나, rod형의 시편의 경우에는 시편의 종류에 따라 다르기는 하지만 최고 400% 정도까지도 측정되었다. 이 두 측정값의 차이를 고려하여 본 연구에서는 실제 제품의 형상과 유사한 rod형의 시편을 사용하여 재반 특성을 측정하였다. 두 형태의 시편이 크게 다른 결과를 보이는 이유는 앞으로 조사되어져야 할 것이다.

Hand-rolling 방법에 의한 시편의 제작은 온도가 110~120°C 정도의 hot plate 위에 시료를 놓고 유리판으로 rolling하는 방법이므로 시편을 만드는 시간이 길면 열에 의한 열화의 가능성이 있고 또한 rolling에 의한 orientation 효과도 발생할 소지가 있으므로, 이를 배제하기 위하여 숙련공으로 하여금 최단시간내에(1개 시편을 준비하는데 약 3초 소요) 제작

토록 하였으며, 10개의 hand-roll 시편을 시험하여 최저 · 최고치를 제외한 나머지 8개의 결과를 평균하였다.

유변학적 성질의 측정은 Instron Capillary Rheometer를 사용하여 115°C에서 겉보기 점도(apparent viscosity)를 측정하였으며, 이때 crosshead speed는 0.2, 0.6, 2.0, 6.0, 20.0 cm/min으로 하였다. 본 연구에서 사용된 capillary의 직경은 0.76 mm, 길이는 25.54 mm, L/D는 33.41이고, plunger는 직경이 9.48 mm이며, barrel의 직경은 9.52 mm이다.

먼저 충진제의 적정함량을 결정하기 위하여 계면 결합제의 종류 및 함량을 고정시킨 상태에서 충진제의 함량에 따른 물성의 변화를 평가하였으며, 다음에 계면결합제의 종류와 함량의 영향을 평가하기 위하여 전체 충진제의 함량을 고정시킨 상태에서 계면결합제의 종류와 함량의 영향을 평가하였다.

결과 및 고찰

충진제(ZnO) 함량의 영향. 일반적으로 충진제의 함량은 고분자 복합재료의 기계적 성질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 충진제의 함량이 gutta percha/ZnO 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향에 대한 실험을 수행하였으며, 그 결과가 Table 1에 정리되어 있다. 여기에서는 연신율을 중점으로 살펴 보았으며 기타 겉보기 점도 및 열적성질도 알아보았다. 본 연구에서는 비닐계 계면결합제를 2.0 phr 그리고 아미노-2 계면결합제를 1.0 phr로 고정한 다음 충진제의 함량을 200~600 phr로 변화시켰다.

Table 1의 결과로부터 알 수 있는 것처럼 200 phr의 경우 연신율이 20% 정도로 극히 저조하고 300~400 phr의 경우 연신율이 약 400% 정도까지 증가하였다가 충진율이 500 phr 이상에서는 다시 20% 정도로 감소하는 것으로 나타났다. 이때 최대인장강도는 약 8 MPa 정도의 값을 갖는다. 충진제 함량이 증가함에 따라 겉보기 점도가 증가하였으며 용융점은 크게 바뀌지 않았으나 용융에 따른 열흡수량

Table 1. ZnO Concentration and Properties of Composites

ZnO (phr)	Elongat- ion (%)	UTS (MPa) ¹	η_{1000}^2	ΔQ (mcal/g) ³	T _m (°C)
200	21.12	4.59	1.6 E3	3.79(3.79)	56.0
300	378.1	7.80	—	—	—
400	362.0	8.23	2.1 E3	1.39(2.29)	54.8
500	21.6	6.66	—	—	—
600	15.4	5.79	3.1 E3	1.09(2.55)	55.4

Coupling agent : vinyl : 2 phr, amion-2 : 1 phr

¹ : Ultimate Tensile Strength, ² : Apparent viscosity at a shear rate of 1000, ³ : Specific heat (Values in () : corrected for the weight % of polymer and filler), ⁴ : Melting temperature

은 충진제의 함량이 많은 경우(400 및 600 phr) 200 phr에 비하여 작은 것으로 관찰되었다.

위의 결과를 종합하면 충진제의 함량에 따라 기계적 성질 그리고 흐름성질이 변하는데, 기계적 성질의 경우 충진율의 함량이 약 300~400 phr일 때 본 복합재료의 연신율과 최대인장강도가 가장 좋았다. 따라서 본 연구에서는 충진제의 함량을 400 phr로 고정시켰다.

계면결합제의 종류와 함량에 따른 기계적 성질.

대표적인 힘-연신율 곡선 : Fig. 1은 계면결합제의 함량이 1.0 phr인 경우에 있어서 결합제의 종류에 따른 대표적인 힘-연신율(force-elongation) 곡선을 나타낸 것이다. 이 그림에는 대표적으로 비닐계와

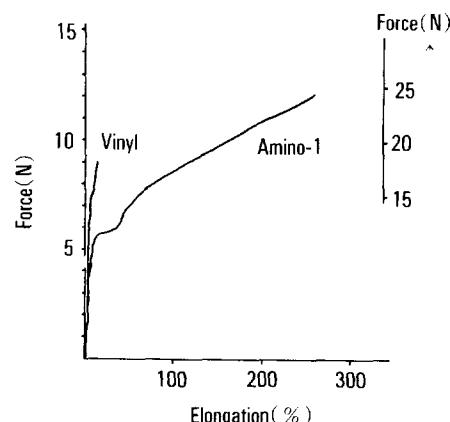


Fig. 1. Typical stress-strain curves of composites with coupling agents.

고충진 Gutta Percha/ZnO 복합재료의 기계적 성질

아미노계 계면결합제의 경우만 인용하였다.

비닐계 계면결합제와 아미노계 계면결합제는 각기 다른 인장시험 결과를 보여준다. 먼저 비닐계 계면결합제의 경우 연신이 거의 되지 않아 취성이 강한 현상을 보여 준 반면에 아미노 계통의 경우 항복이 일어난 후 파괴가 일어날 때까지 계속 연신되는 전형적인 열가소성 고분자의 힘-연신율의 관계를 보여준다.

이 그림에서 비닐계 계면결합제의 경우 탄성변형이 나타나는 영역에서 힘의 증가가 단계적인 것으로 나타났다. 본 연구에서 사용한 모든 시편에서 비슷한 현상이 발견되었는데, 이는 응력이 가해질 때 necking 현상이 시편의 여러 부위에서 단계적으로 나타났기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 1의 결과로부터 계면결합제의 종류에 따라 본 연구에서 제조한 복합재료의 기계적 성질은 계면결합제의 종류에 따라 크게 다르다는 것을 알 수 있다.

연신율 : 계면결합제의 종류와 함량에 따른 연신율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 연신율의 변화는 크게 두 가지로 구분할 수 있는데, 하나는 계면결합제를 사용하지 않은 기준시료와 비슷한 25% 정도의 낮은 연신율을 나타내며 함량의 변화에 대하여 연신율의 변화가 거의 없이 일정하게 나타나는 경우이다. 둘째는 기준시료의 연신

율에 비하여 월등히 높은 200~600% 정도의 연신율을 갖는 경우이다. 비닐계와 에폭시계 계면결합제는 전자에 속하며 아미노계와 mercapto계 계면결합제는 후자에 속하는 것으로 관찰되었다. 여기에서 기준시료는 계면결합제만을 제외한 모든 성분이 동일한 시료를 말한다.

비닐계 계면결합제를 사용하였을 때, 함량에 따른 연신율의 변화가 거의 없는 것으로 나타났으며 함량에 따른 연신율의 변화도 거의 없는 것으로 보인다. 에폭시계 계면결합제를 사용한 경우에도 비닐계 계면결합제의 경우와 유사하게 계면결합제 함량의 증가에도 불구하고 복합재료의 연신율에는 거의 영향을 미치지 못한다는 결과를 얻었다.

아미노-1의 경우 1.0 phr이하에서는 결합제의 양의 증가에 따라서 연신율이 175%에서 400%로 급격히 증가하는 반면에 1.0 phr을 경계로 계면결합제의 양이 증가함에 따라 연신율은 200%로 감소하는 경향을 나타낸다. 아미노-2의 경우는 동일한 조건에서 300%에서 400%로 증가하나 계면결합제의 양이 증가하면 연신율은 감소하지 않고 연신율의 증가율이 둔화되는 양상을 보인다. 그러나 mercapto계의 경우 1.0 phr이하에서는 약 600%이 우수한 연신율을 나타내지만, 그 이상으로 함량이 증가함에 따라 연신율이 크게 감소하는 것으로 관찰되었다.

그러므로 비닐계와 에폭시계 계면결합제는 본 복합재료의 연신율을 증가시킨다는 면에 있어서 효과적이지 못한 반면 아미노계와 mercapto계 계면결합제의 경우는 효과적인 것으로 밝혀졌다. 후자의 계면결합제는 종류에 따라 차이가 있긴 하지만 대개 0.5~1.0 phr의 함량에서 가장 높은 연신율을 갖는 것으로 밝혀졌다.

탄성율 : 앞에서 언급한 바와 같이(Fig. 1 참조) 본 연구에서 측정한 시료는 necking현상이 여러 부위에서 일어났기 때문에 인장시험 결과로부터 직접 탄성율 값을 읽을 수 없었다. 따라서 모든 시료에 대하여 0.2% offset 방법¹⁰을 사용하여 탄성율을 결정하였으며 그 결과가 Fig. 3에 나와 있다.

Fig. 3에 나타낸 바와 같이, 비닐계와 에폭시계의

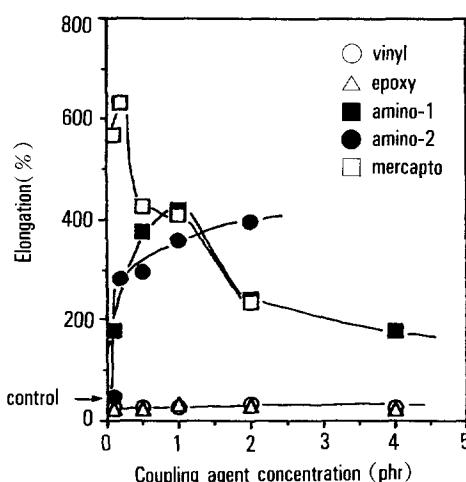


Fig. 2. Elongation of composites with coupling agents.

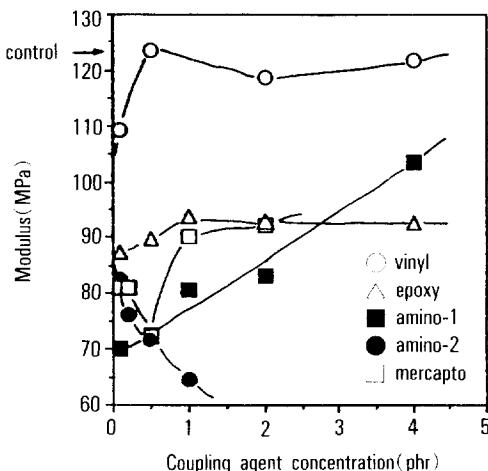


Fig. 3. Elastic modulus of composites with coupling agents.

계면결합제를 사용하였을 경우 계면결합제의 함량에 관계없이 거의 일정하게 유지되는 것으로 보였다. 비닐계 계면결합제의 경우 전체적으로 기준시료와 비슷한 110~125 MPa을 나타내며 0.5 phr 첨가시에 최대값인 125 MPa을 보여 준 연구에서 사용한 계면결합제 중 가장 높은 값을 갖는 것으로 밝혀졌다. 애폭시계 계면결합제의 경우는 함량에 따라 조금씩 증가하기는 하지만 전체적으로 85~95 MPa 정도의 값을 유지하는 것으로 나타났다.

아미노계와 mercapto계 계면결합제들은 계면결합제의 함량이 증가함에 따라 탄성율이 증가하는 경향은 있으나 전체적으로 기준시료의 탄성율에 미치지 못하는 약 100 MPa 이하의 값을 갖는다.

이와 같이 기준시료의 탄성율과 비교하면 계면결합제를 사용할 경우 탄성율을 향상시키지 못하는 것으로 관찰되었다. 이때 비닐계 계면결합제가 기준시료의 탄성율에 가장 근접하는 값을 갖는다.

일반적인 열가소성 고분자의 경우 충진제가 첨가되면 탄성율이 증가하는 것으로 알려져 있다.⁸ 본 연구에서 사용한 기준시료는 고분자 자체가 아니라 400 phr의 충진제가 섞여 있는 복합재료이므로 기준시료의 탄성율은 매우 높을 것으로 생각된다. 이 기준시료에 계면결합제가 섞이면 계면결합제가 충진제와 고분자간의 결합력을 높이는 역할을 하고 따라서

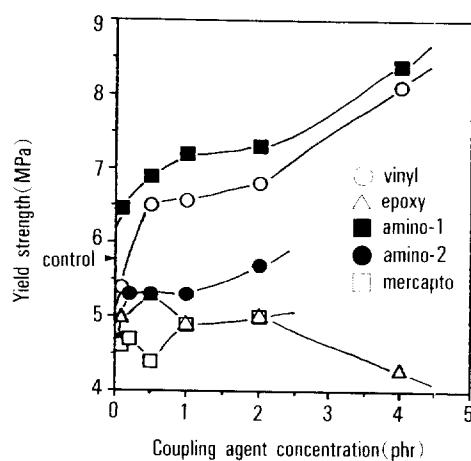


Fig. 4. Yield strength of composites with coupling agents.

agglomeration되어 있는 충진제의 양이 줄어들므로 결국 계면결합제를 사용할 경우 탄성율은 감소할 것으로 생각된다.

항복강도 : 항복강도는 응력-변형 곡선에서 항복점이 나타날 때의 응력으로 정의되는데, 탄성계주의 경우와 마찬가지로 0.2% offset 방법¹⁰을 사용하여 항복강도를 결정하였으며 그 결과가 Fig. 4에 나와 있다.

Fig. 4에서 보인 바와 같이 비닐계와 아미노-1 계면결합제의 경우 함량이 증가함에 따라 항복강도가 증가하며 기준시료의 항복강도 보다 높은 항복강도를 갖는 것으로 나타났다. 아미노-2와 mercapto계 계면결합제는 계면결합제의 함량이 2.0 phr까지 거의 일정한 값을 갖는데 이는 기준시료의 항복강도보다 낮은 값이다. 그리고 애폭시계 계면결합제를 첨가한 경우에는 함량에 따라 감소하는 것으로 나타났다.

최대인장강도 : 최대인장강도는 대부분 파괴가 일어날 때의 응력으로부터 구하였으며, 그 결과가 Fig. 5에 나와 있다.

먼저 기준시료의 최대인장강도와 계면결합제로 처리된 복합재료의 최대인장강도를 비교하면 아미노계와 mercapto계 계면결합제의 경우 기준시료에 비하여 월등히 높은 인장강도를 갖는 것으로 밝혀졌다.

고충진 Gutta Percha/ZnO 복합재료의 기계적 성질

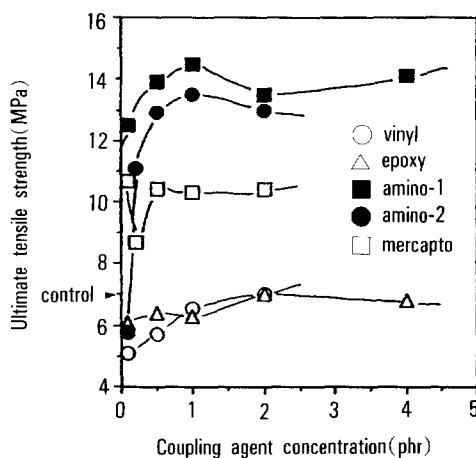


Fig. 5. Ultimate tensile strength of composites with coupling agents.

그리고 비닐계와 에폭시계 계면결합제의 경우 기준 재료에 비하여 낮은 인장강도를 갖는 것으로 밝혀졌다.

계면결합제의 함량에 따른 변화를 보면, 대개의 경우 계면결합제의 함량이 증가함에 따라 최대인장강도가 증가하다가 함량이 0.5 phr 이상에서는 거의 일정한 값을 갖는 것으로 보인다.

아미노계와 mercapto계 계면결합제로 처리된 경우 인장강도가 높고 비닐계와 에폭시계 계면결합제의 경우 인장강도가 낮은 것은 연신율과 연관이 있는 것으로 보인다. 일반적으로 재료는 항복이 일어난 후 연신되는 과정 중에 소위 strain hardening 또는 work hardening이라는 강화현상이 일어나는데, 이는 고분자사슬이 연신 방향으로 배열하여 외력에 대한 저항이 강해지기 때문이다.^{10,11} 따라서 연신이 비교적 잘 일어나는 아미노계와 mercapto계 계면결합제에서는 이러한 강화현상이 일어나고 비닐계와 에폭시계에서는 이러한 강화현상이 일어나지 않았다고 할 수 있다.

유연학적 성질 : 본 연구를 통하여 비닐계 계면결합제는 본 복합재료의 연신율 및 최대인장강도 등의 기계적 성질에 큰 영향을 주지 못하는 반면에 아미노계 계면결합제는 연신율 및 최대인장강도 등의 기계적 성질을 크게 향상시키는 것으로 밝혀졌다. 따-

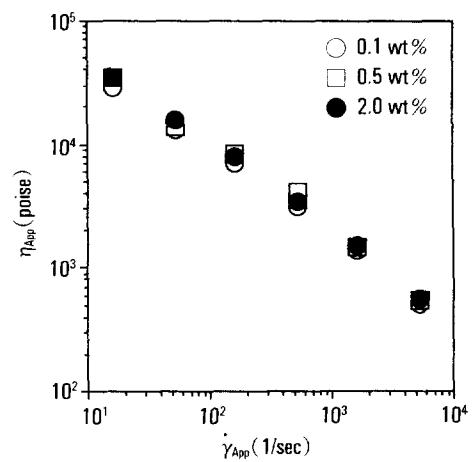


Fig. 6. Apparent viscosity of composites with vinyl coupling agent at 115°C.

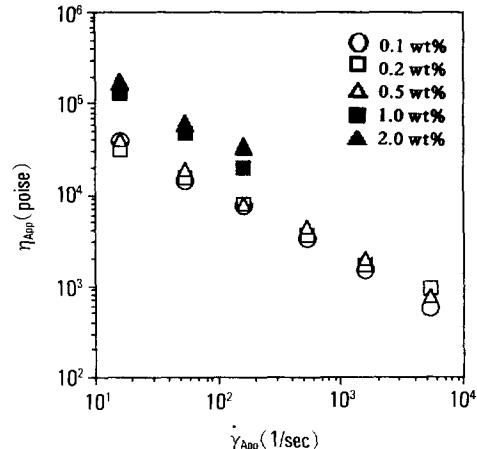


Fig. 7. Apparent viscosity of composites with amino-2 coupling agent at 115°C.

라서 극단적인 기계적 성질의 차이를 보이는 이 두 계면결합제를 사용한 시편에 대한 유연학적 성질을 조사하였다.

비닐계 계면결합제를 사용한 경우에는, Fig. 6에 나와 있는 바와 같이, 계면결합제의 함량에 따라 점도가 변하기는 그 정도는 크지 않은 것으로 보인다. 그러나 아미노-2를 사용했을 경우의 점도의 변화를 보면 Fig. 7에 나와 있는 바와 같이 함량이 1.0 phr 이하인 경우에는 계면결합제의 함량에 따른 점도의 변화가 크지 않는 반면에 함량이 1.0 phr 이상에서는

함량에 따른 겉보기 점도의 변화가 급격히 변화하여 115°C에서는 측정할 수 없을 정도로 증가하였다.

고찰. 본 연구는 산화아연 충진제가 다량 함유된 gutta percha의 연신율 및 최대인장강도 등의 기계적 성질을 향상시키는데 있어서 계면결합제가 효과적인 지에 대하여 알아 보았다. 또한 충진제 함량의 영향도 함께 평가하였다.

본 연구를 통하여 충진제의 함량이 400 phr일 때 연신율 및 최대인장강도 등의 기계적 성질이 가장 좋은 것으로 관찰되었다. 그리고 계면결합제의 종류에 대한 연구 결과가 Table 2에 정리되어 있는데, 이 표를 보면 각 계면결합제가 기계적 성질에 미치는 영향은 계면결합제의 종류별로 다르다는 것을 알 수 있다. 비닐계 계면결합제는 연신율과 최대인장강도를 향상시키지 못하는 반면에 아미노계 계면결합제는 이러한 성질들을 크게 향상시키는 것으로 밝혀졌다. 따라서 기계적 물성을 향상시킨다는 면에 있어서 아미노계 계면결합제가 효과적인 것으로 나타났다.

서론에서도 언급된 바와 같이 gutta percha에 높은 함량의 충진제가 충진될 때 황에 의한 가교반응을 거치지 않고 계면결합제 만으로도 약 300% 정도의 연신율과 10 MPa 이상의 최대인장강도를 얻을 수 있다.

기준시료는 산화아연이 약 400 phr이 섞여 있는 고분자이며 충진제의 분산 및 계면결합 상태가 불량할 것으로 예측된다. 여기에 계면결합제가 첨가됨으로서 고분자와 충진제간의 결합력이 증가되고 따라서 충진제의 분산효과를 얻었다고 할 수 있을 것

Table 2. Summary of Mechanical Properties of Composites with Coupling Agents

계면결합제	기계적 성질			
	연신율	탄성계수	항복강도	최대인장강도
Vinyl	~	~	~	~
Epoxy	~	-	--	~
Amion-1	++	-	~	++
Amion-2	++	-	-	++
Mercapto	++	~	-	++

* + : Increased, - : Decreased, ~ : Slight change

* Control : Composite without coupling agents

이다. 따라서 높은 함량이 충진제가 충진되어 있음에도 불구하고 높은 연신율과 인장강도를 유지할 수 있는 원인은 계면결합제가 고분자와 충진제간의 계면결합을 통하여 충진제의 분산을 도와주기 때문으로 생각된다. 마찬가지 이유로 인하여 계면결합제가 첨가된 경우 기준시료에 비하여 탄성율이 감소되는 것으로 설명할 수 있다.

결 론

고충진 ZnO/Gutta Percha 복합재료의 기계적 성질 및 유변학적 성질에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 사실을 알았다.

1. ZnO의 함량은 400 phr일 때 연신율 및 최대인장강도가 가장 좋았다.
2. 아미노계 계면결합제는 본 복합재료의 기계적 성질을 크게 향상시키는 반면 비닐계 또는 애폭시계 계면결합제는 복합재료의 기계적 성질의 향상에 있어서 효과적이지 못한 것으로 밝혀졌다.
3. 아미노계 계면결합제가 물성의 증가면에 있어서 효과적인 이유는 아미노계 계면결합제가 충진제의 분산 및 고분자 계면에서의 상호작용을 도와 주기 때문인 것으로 보인다.

감사의 글 : 본 연구는 1991년도 교육부 지원 학술진흥재단의 신소재분야 연구비에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. L. E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Two Volumes, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974.
2. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, New York and London, 1976.
3. S. Oliet and S. M. Sorin, "Effect of Aging on the Mechanical Properties of Hand-rolled Gutta-Percha Endodontic Cones", *Oral Surg.*, **43**, 954 (1977).

고충진 Gutta Percha/ZnO 복합재료의 기계적 성질

4. M. Tagger and A. Gold, "Flow of Various Brands of Gutta-Percha Cones under in Vitro Thermomechanical Compaction", *J. Endodontics*, **14**, 115 (1988).
5. A. Katz, M. Tagger and A. Tames, "Rejuvenation of Brittle Gutta Percha Cones-A Universal Technique?", *J. Endodontics*, **13**, 65 (1987).
6. D. G. White, "Metal Injection Molding II", Metal Powder Industries Federation, New Jersey, 1989.
7. W. Hofmann, "Rubber Technology Handbook", Hanser Publishers, Munich Vienna New York, 1989.
8. H. S. Kats and J. V. Milewski, *Handbook of Fillers for Plastics*, Van Nostrand Reinhold Company, 1987.
9. C. E. Friedman, J. Sandrik, M. A. Heuer and G. W. Rapp, "Composition and Physical Properties of Gutta-Percha Endodontic Filling Materials", *J. Endodontics*, **3**, 304 (1977).
10. J. F. Shackelford, "Introduction to Materials Science For Engineers", 2nd Edt., Macmillan Publishing Company, New York, 1990.
11. J. Schultz, "Polymer Materials Science", Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1974.