

레진 기질에 포함된 희석제들이 치과용 복합 재료의 특성 변화에 미치는 영향

유선화 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2008년 10월 17일 접수, 2008년 11월 7일 수정, 2008년 11월 25일 채택)

Effects of Various Diluents Included in the Resin Matrices on the Characteristics of the Dental Composites

Sun Hwa Yoo and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,

221 Heuksuk-dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

(Received October 17, 2008; Revised November 7, 2008; Accepted November 25, 2008)

초록: 치과용 복합 재료의 레진 기질은 주로 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane (Bis-GMA) 와 이의 점도 감소를 위한 희석제인 triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) 로 구성되어 있다. TEGDMA는 복합 재료의 중합 수축률과 흡수율을 증가시켜 치과용 복합 재료의 사용에 제약 요소로 작용하고 있다. 본 연구에서는 희석제 첨가량을 감소시켜 희석제 첨가에 따른 문제점을 해결하기 위해 diethylene glycol dimethacrylate (DEGDMA) 와 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) 를 대체 희석제로 검토하였다. 이들 희석제를 이용하여 치과용 복합 재료를 제조해 특성 변화를 관찰한 결과 기존 소재에 비해 중합 수축률 감소와 기계적 물성의 증가가 관찰되었다. 특히 DEGDMA 혹은 EGDMA를 사용한 경우 평형 흡수율이 감소되어 흡수에 따른 물성 저하가 기존 재료에 비해 감소하였다.

Abstract: The resin matrix in the dental composite is generally composed of 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxy propoxy) phenyl] propane (Bis-GMA) as a base resin and triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA) as a diluent for the reduction of viscosity. The applications of dental composite were often limited in dentistry due to the relatively large amounts of volumetric shrinkage during polymerization and water uptake caused by the addition of TEGDMA to the resin matrix. In this study, in order to solve problems stemmed from the TEGDMA by reducing amount of diluent added to resin matrix, diethylene glycol dimethacrylate (DEGDMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) were explored as new diluents. A decrease in the volumetric shrinkage and an increase in the mechanical strength were observed by replacing TEGDMA in the dental composite to DEGDMA (or EGDMA). Reduction in the mechanical strength of the dental composite containing DEGDMA (or EGDMA), was not serious in comparison with that of the dental composite containing TEGDMA after water uptake.

Keywords: dental composite, resin matrix, diluent, volumetric shrinkage, water uptake.

서 론

치과 재료 부분에서도 수복재 및 인공치아 등의 용도로 복합 재료가 기존의 아말감, 실리케이트 시멘트, 금속 등의 대체 재료로 이용이 증가되고 있으며 그 중요도가 높아지고 있다.¹⁻¹⁵ 지금까지 널리 사용되어 온 치과 수복용 재료인 아말감은 시술이 쉽고 내마모성과 기계적 강도 등의 기계적 물성은 우수하나, 자연 치아와의 뚜렷한 색상 차이에 의한 심미감 결여, 수은 사용에 의한 독성에 대한 우려, 변연 파절, 부식, 치아와의 결합력 결여 등의 단점이 있다.¹⁶⁻¹⁸ 고분자 소재로 처음 아크

릴계 수지가 소개되었지만 내마모성 문제와 경화 시 수축률이 크다는 큰 단점이 있어 이를 극복하기 위하여 무기 필러를 보강제로 사용한 복합형 치과 재료가 개발되었다. 1962년 Bowen에 의해 개발된 열경화를 이용한 화학 개시형 복합 재료는 반응 시간이 길며 개시제 혼합으로 인해 기포가 유입되는 단점이 있다.¹ 1972년에는 이의 단점을 극복한 경화시간이 빠른 광경화용 복합 재료를 L. D. Caulk사에서 개발하여 상품화하였다. 그러나 인체에 해로운 자외선을 사용함으로써 그 사용에 제약을 받았다. 1980년에 영국의 ICI사에서 인체에 무해한 가시광선 경화형 치아 수복용 복합 재료를 개발한 이후 대부분의 치과 수복용 복합 재료는 가시광선 경화형이 사용되고 있다.⁵⁻¹⁶ 이후 치과용 복합 재료 분야에 대한 연구가 지속적으로 이루어져 수복재로 요구되는 특성

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: cckim@cau.ac.kr

즉 기계적 강도, 내마모성, 치수 안정성, 우수한 색 안정성과 낮은 독성, 사용 편의성 등이 크게 향상되었다. 이 결과 치과용 복합 재료는 여타의 아말감, 실리카이트 시멘트, 금속 등의 재료에 비해 혁신적인 재료로 인식되고 있으며, 이용 범위도 확대되어 전치부는 물론 구치부와 인공 치아에까지 사용 범위가 확대되고 있다.¹⁰⁻¹⁵

복합 재료의 주요 성분은 레진 기질, 무기 필러, 중합 개시제등으로 나누어진다. 복합수지의 기계적 성질 강화를 위해 바륨실리카이트, 실리카 등의 각종 무기 필러를 첨가하며, 첨가량은 전체 중량의 약 70-85%를 차지한다. 가시광선 광개시제로는 440 nm 부근의 파장범위에서 빛을 흡수하는 camphorquinone (CQ)이 주로 사용되고 광경화에 있어서 광개시제로는 충분한 경화속도를 확보할 수 없어 아민계 광중합제인 즉 *N,N*-디메틸아미노에틸메타크릴레이트(DMAEMA)를 주로 첨가하여 경화속도를 향상시키고 있다.^{19,20} 레진 기질로는 경화되어 3차원적인 가교구조를 형성하는 작용기인 메타크릴레이트기를 양말단에 포함하고 있는 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy) phenyl]propane(Bis-GMA) 혹은 이의 유도체가 주로 사용된다. Bis-GMA는 경화 수축이 비교적 작고, 분자 양말단에 탄소 이중 결합이 있어 고도로 가교된 그물상의 중합체를 만들며, 구강 내에서 빨리 굳고, 휘발성이 없는 장점이 있다. 그러나, Bis-GMA에 포함된 히드록실기로 인해 분자간 수소 결합이 형성되어 분자량에 비해 점도가 매우 높아 복합 재료 제조시 무기 필러의 함량을 높이는데 제한 요소로 작용한다. 이에 따라 Bis-GMA의 높은 점도를 보상하기 위해서 triethylene glycol dimethacrylate(TEGDMA)와 같은 저점도의 희석제를 혼합하여 레진 기질로 사용하고 있다.¹¹⁻¹⁶ 그러나, 점도를 낮추기 위해서 주로 사용되는 TEGDMA는 복합 재료의 흡수성과 중합 수축률을 증가시킬 뿐만 아니라 기계적 물성 감소의 원인이 된다.

레진 기질이 Bis-GMA와 TEGDMA로 구성된 치과용 복합 재료의 가장 큰 단점은 중합 수축에 의한 수복재와 치아의 결합 부위에 미세 크랙에 의한 결합 부위 파절 및 틈새 발생은 치아의 2차 우식과 흡수에 의한 물성 감소이다. 치과용 복합 재료에서 요구되는 조건은 경화 시 수축이 작고 흡수에 의한 물성 저하를 감소시켜 수복 후 2차 우식을 최소화해야 한다. 치과용 복합 재료에서 요구되는 조건을 만족하는 레진 기질을 개발하기 위해서는 희석제인 TEGDMA의 첨가를 최소화할 수 있는 레진의 개발 혹은 TEGDMA를 대체할 수 있는 희석제의 개발이 요구된다. 이에 따라 본 연구팀에서는 이전의 연구에서 Bis-GMA에서 높은 점도의 원인이 되는 히드록실기를 제거한 다양한 Bis-GMA 유도체를 사용하여 희석제 첨가량을 최소화할 수 있는 레진 기질에 대한 연구를 수행하였다.¹⁴ 본 연구에서는 이전 연구와는 달리 새로운 시도로 치과용 복합 재료의 흡수성 및 경화 수축 감소와 물성 향상을 위해 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)와 diethylene glycol dimethacrylate(DEGDMA)를 기존의 희석제인 TEGDMA를 대체하는 연구를 수행하였다. EGDMA와 DEGDMA의 경우 TEGDMA와 비교하여 단량체에서 흡수성의 원인이 되는 ethylene glycol 그룹의 개수가 작고 분자량 또한 낮아 EGDMA와 DEGDMA의 점도가 TEGDMA에 비해 낮기 때문에 희석제의 첨가량 감소를 기대할 수 있다. 중합시 부피 수축은 단량체간의 물리적 결합에 의해 유지된 van der Waals distance가 중합에 의해 공유 결합 길이가 변하면서 나타난다. 따라서, 단량체의 분자량이 낮을 경우 상대적으로 높은 중합 수축이 기대된다. 이에 따라 본 연구에서는 희석

제를 EGDMA와 DEGDMA로 대체함에 따라 나타나는 중합 수축, 흡수성, 흡수에 따른 물성 변화를 실험하여 새로운 치과용 복합 재료 제조 가능성을 실험하였다.

실 험

재료. 레진 단량체로 사용한 Bis-GMA는 Polysciences사로부터 구입하였고, 희석제인 EGDMA, DEGDMA, TEGDMA는 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. 가시광선 경화를 위하여 광 개시제인 camphorquinone(CQ, Sigma사) 0.5 wt%와 광중합제인 ethyl-4-dimethylaminobenzoate(EDMAB, Sigma사) 1 wt%를 레진 단량체에 첨가하였다. 무기 필러로 바륨 실리카이트(H-MAF, Hansol Chemience, 평균 입경: 1 μm) 80 wt%와 실리카 나노입자(Aerosil OX-50, Degussa Chem. Co., 평균 입경: 0.04 μm) 20 wt% 혼합하여 사용하였다. 친수성인 필러의 표면을 소수성으로 표면을 개질하기 위한 γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS) 역시 Aldrich사로부터 구입하였다.

실험 방법 및 특성 분석. 레진 기질의 중합 수축률은 광 경화 이전 레진 기질의 밀도(Anton Paar Co., DMA-500)와 광 경화 후 레진 기질의 밀도(Mettler Toledo Co., AX205)를 각각 측정하여 다음 식을 사용하여 결정하였다.

$$\Delta v_{sp} = \frac{100(v_{sp,m} - v_{sp,p})}{v_{sp,m}} \quad (1)$$

이식에서 Δv_{sp} 는 중합 수축률을 나타내며 $v_{sp,m}$ 와 $v_{sp,p}$ 는 각각 경화 전 레진 단량체와 경화 후 레진 매트릭스의 비용적을 나타낸다. 복합 레진의 중합 속도는 이전 연구에서 기술한 것과 같이 시차열 분석기(DSC, TA Instrument, DSC-2010)의 샘플 팬(지름×두께=6 mm×2 mm)에 시료를 넣고 광조사기(variable intensity polymerizer, BISCO Co)로부터 가시광선을 일정 조도로 조사하여 측정하였다.¹³⁻¹⁵ DSC에서 열용량의 변화가 시작되는 시간부터 이의 변화가 끝나는 시간까지의 시간 간격을 중합 시간으로 정의하였다. 레진 기질의 점도는 레오미터(Model: Physica MCR 500, Anton Parr, geometry: 25 mm parallel plate)를 이용하여 측정하였다. 30 °C에서 전단율을 0.1×10^2 에서 $4 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 로 변화시킬 때 나타나는 전단 응력 변화를 측정하여 레진 기질의 점도를 구하였다.

무기 필러의 분산성과 충전율 향상을 물론 레진 기질과 무기 필러 간의 계면 특성 향상을 위해 이전 연구에서 기술한 것과 같이 친수성의 무기 필러 표면을 동결건조 방식을 이용, 실란계 카플링제인 γ -MPS로 표면 처리하여 소수성으로 개질하였다.^{17,18,21,22} 무기 필러 70 wt%, 레진 기질 30 wt%, CQ 0.5 wt%와 광중합제인 EDMAB 1 wt%(레진 기질 기준) 포함된 치과용 복합 재료는 이축압축기(Bau Tech, model: BA-11, L/D ratio=40)를 이용하여 30 °C에서 제조되었다. 제조된 수복용 복합 재료의 경화 특성도 레진 기질의 경화 특성 측정법과 동일한 방법으로 실험하였다. 제조된 치과용 복합 재료의 기계적 물성 즉 간접 인장 강도, 굴곡 강도 등은 만능 압축 시험기(UTM, Intron Co., model 4469, load cell: 1,000)를 사용하여 측정하였다. 간접 인장 강도(DTS, diametral tensile strength)의 측정

을 위해서 직경 8 mm, 두께 4 mm의 시료를 제작하고, ADA Specification No. 27. 방법에 따라 크로스헤드 속도 1 mm/min으로 하여 직경 방향으로 시료가 과열될 때 걸리는 최대 힘을 측정하여 계산하였다. 굴곡 강도(FS, flexural strength)는 시편(25 mm×2 mm×2 mm)을 ISO Specification No. 4049의 규격에 따라 실험하여 측정하였다. 수복용 복합체의 흡수성 역시 ADA Specification No. 27 방법에 따라 실험하였다.

결과 및 토론

레진 단량체와 희석제의 특성. Table 1에는 레진 단량체인 Bis-GMA와 희석제인 EGDMA, DEGDMA, TEGDMA의 광조사 시작 후부터 광경화 반응에 완료되는 시점까지 소요되는 중합 시간, 단량체와 희석제의 밀도, 그들로부터 중합된 고분자 밀도, 중합 수축률, 점도들을 나타내었다. Bis-GMA의 중합 수축률은 5.1%로 중합 수축률이 12.3%인 TEGDMA에 비해 낮았다. 희석제인 TEGDMA, DEGDMA, EGDMA의 밀도는 분자량이 감소함에 따라 점차 감소하였고 이들로부터 형성된 고분자 역시 동일한 순서로 감소되었다. 희석제 밀도와 이로부터 제조된 고분자 밀도로부터 계산된 중합 수축률의 경우 희석제 분자량이 감소함에 따라 증가하였다. Bis-GMA에 비해 희석제로 사용되는 TEGDMA는 긴 중합 시간이 요구되었으며, 희석제의 분자량이 감소할수록 중합 시간도 증가하였다.

분자량 감소에 따라 희석제의 중합 수축률 증가는 레진 기질에 희석제를 동일 함량 포함시킬 때 중합 수축률의 증가가 예상된다. 그러

나, 희석제의 분자량이 감소하면 이에 따라 점도의 감소도 예상되기 때문에 레진 기질 내의 희석제 함량 감소를 기대할 수 있다. 상업적으로 사용되는 치과용 수복제의 레진 기질은 주로 70 wt%의 Bis-GMA와 30 wt%의 TEGDMA로 이루어져 있기 때문에 이를 표준 레진 기질로 간주하고 이와 DEGDMA 혹은 EGDMA가 포함된 레진 기질의 점도, 중합 수축률 등에 대한 비교 실험을 진행하였다. Figure 1에는 레진 단량체인 Bis-GMA와 희석제들의 전단율에 따른 점도 변화를 나타내었다. Bis-GMA의 점도는 574 Pa·s로 TEGDMA의 점도 0.0086 Pa·s에 비해 약 6000배 크다. 이전의 연구에서 지적한 것과 같이 Bis-GMA는 단량체들 간에 강한 수소 결합이 존재하여 거대 분자와 같은 유변학적 거동을 보여 분자량에 비해 점도가 급격히 증가되고, 전단율 증가에 따라 일정 값 이상에서 점도가 감소하는 전단 묽어짐 현상이 관찰된다.²² 새로운 희석제로 사용된 DEGDMA와 EGDMA의 점도는 각각 0.0054 Pa·s와 0.0026 Pa·s로 분자량 감소에 따라 점도도 감소하는 경향을 나타내었다. 상업적으로 사용되는 수복제의 레진 기질인 Bis-GMA/TEGDMA=70/30 혼합물은 1.86 Pa·s의 점도를 나타내었다. 레진 기질이 30 wt%의 DEGDMA와 EGDMA를 각각 포함한 혼합물들의 점도는 1.43 Pa·s과 1.18 Pa·s를 나타내었다. DEGDMA 혹은 EGDMA를 희석제로 다양한 조성에서 레진 기질을 제조하고 이들의 점도 변화를 실험한 결과 Bis-GMA/DEGDMA=77/23 레진 기질과 Bis-GMA/EGDMA=83/17 레진 기질이 표준 레진 기질과 유사한 점도를 나타내었다.

Table 2에는 제조된 다양한 레진 기질의 중합 시간, 중합 수축률, 점도, 평형 상태에서의 흡수율 등을 나타내었다. Bis-GMA/TEGDMA=70/30 레진 기질의 중합 시간은 Bis-GMA 혹은 TEGDMA를 각각 단독으로 사용할 경우보다 짧은 시간에 반응이 완료되었다. 이는 Bis-GMA의 중합 반응에 의한 TEGDMA 단량체의 중합 반응 촉진과 Bis-GMA 단독 단량체보다 혼합물의 낮아진 점도에 기인한 것으로 사료된다. Bis-GMA/DEGDMA와 Bis-GMA/EGDMA 레진 기질도 Bis-GMA/TEGDMA 레진 기질과 유사한 중합 시간을 나타내었다. 레진 기질이 동일 함량의 희석제를 포함할 경우 희석제의 분자량이 감소함에 따라 중합 수축률이 증가하였다. 그러나, 유사한 점도를 갖는 레진 기질의 경우 Bis-GMA/EGDMA=83/17, Bis-GMA/DEGDMA=77/23, 표준 레진 기질 순으로 수축률이 감소하였다. 흡수율의 경우에서도 수축률과 같은 순서로 감소하였는데 이는 첨가되는 희

Table 1. Characteristics of Bis-GMA and Various Diluents

Monomer	Density (cm ³ /g)		Curing time (sec)	Volumetric change (%)	Viscosity (Pa·s)
	Monomer	Polymer			
Bis-GMA	1.1563	1.2190	46±3.2	-5.1	574
TEGDMA	1.0739	1.2239	56±4.0	-12.3	0.0086
DEGDMA	1.0660	1.2258	66±5.1	-13.0	0.0054
EGDMA	1.0391	1.2039	74±5.5	-13.7	0.0026

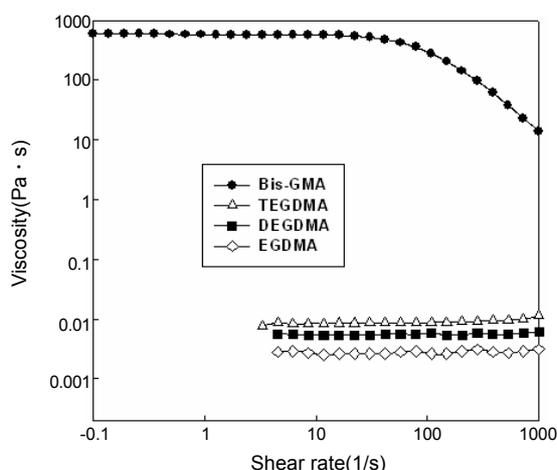


Figure 1. Changes in the viscosities of Bis-GMA and various diluents as a function of shear rate at a constant temperature of 30 °C.

Table 2. Curing Characteristics of the Resin Matrices

Monomer mixture	Curing time (sec)	Volumetric change (%)	Viscosity (Pa·s)	Equilibrium water uptake (wt %)
Bis-GMA/TEGDMA = 70/30	31±2.4	-7.0	1.86	4.2
Bis-GMA/DEGDMA = 70/30	30±2.2	-7.4	1.43	3.8
Bis-GMA/EGDMA = 70/30	28±3.9	-7.7	1.18	3.6
Bis-GMA/DEGDMA = 77/23	35±4.5	-6.8	1.84	3.6
Bis-GMA/EGDMA = 83/17	37±4.0	-6.5	1.87	3.2

Table 3. Properties of Various Dental Composites

Monomer mixture	Volumetric shrinkage (%)	DTS (MPa)	FS (MPa)
Bis-GMA/TEGDMA =70/30	-2.5	41±1.3	220±2.5
Bis-GMA/DEGDMA =77/23	-2.1	44±1.5	232±3.0
Bis-GMA/EGDMA =83/17	-1.9	48±2.0	238±3.1

*Each dental composite contains 70 wt% inorganic fillers.

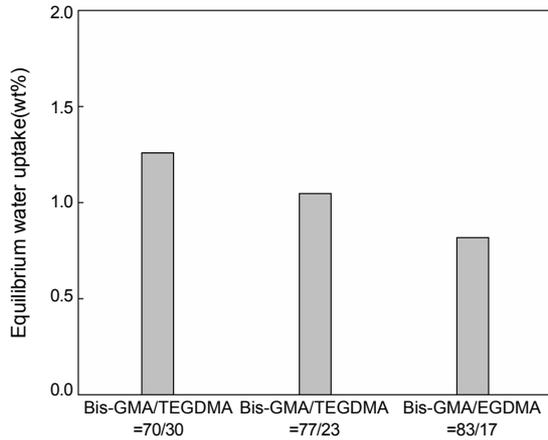


Figure 2. Equilibrium water uptake of various resin composites.

석제량의 감소와 희석제 분자내의 친수성을 발현하는 에틸렌 글리콜의 상대 함량 소수성의 메타크릴레이트에 비해 감소하기 때문에 사료된다. 이상의 결과를 종합하면 기존 희석제인 TEGDMA를 DEGDMA 혹은 EGDMA로 교체하면 레진 기질 내의 희석제 첨가량을 감소시킬 수 있고 이에 따라 중합 수축과 흡수율도 감소시킬 수 있다.

치과용 복합 재료의 기계적 물성. 희석제를 레진 기질로 덴탈 컴포짓을 제조하고 이들의 물성들을 제시한 후 Bis-GMA/희석제 레진 기질로부터 제조된 덴탈 컴포짓과 특성을 비교 분석하면 보다 명확한 해석이 가능하다. 그러나, 희석제의 점도가 매우 낮아 희석제 단독으로는 균일하게 혼합된 덴탈 컴포짓을 제조하는 것이 불가능하다. 이에 따라 본 연구에서는 표준 레진 기질 30 wt%, 바륨 실리카이트/실리카 나노입자=80/20의 혼합 무기 필러를 70 wt% 포함한 복합 재료를 기준 수복용 복합 재료로 제조해 물성을 측정하고, 이를 Bis-GMA/EGDMA =83/17 혹은 Bis-GMA/DEGDMA=77/23 레진 기질로 하여 제조된 복합 재료들의 물성과 비교하여 Table 3에 나타내었다. 희석제의 분자량이 감소함에 따라 수축률이 감소하였고 기계적 강도 역시 증가하였다. 이는 첨가되는 희석제 함량 감소에 기인한 것으로 사료된다. 치과용 복합 재료는 구강 내에서 사용되기 때문에 흡수 특성 및 흡수 후 물성이 중요하다. 제조된 세 가지 치과용 복합 재료를 ADA Specification No. 27 방법에 따라 흡수시킨 후 평형 흡수율을 Figure 2, Figures 3과 4에는 흡수 전후의 간접 인장 강도 및 굴곡 강도 변화를 나타내었다. 희석제의 분자량이 감소함에 따라 즉 희석제 함량 감소에 따라 흡수율이 감소하였고 또 흡수에 따른 물성 저하 역시 감소하였다. 이상의 결과를 종합하면 기존 치과용 복합 재료에 포함되는 희

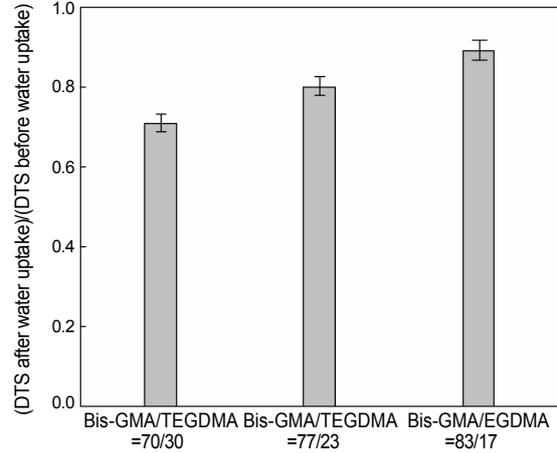


Figure 3. Changes in the diametral tensile strength of various composites with water uptake.

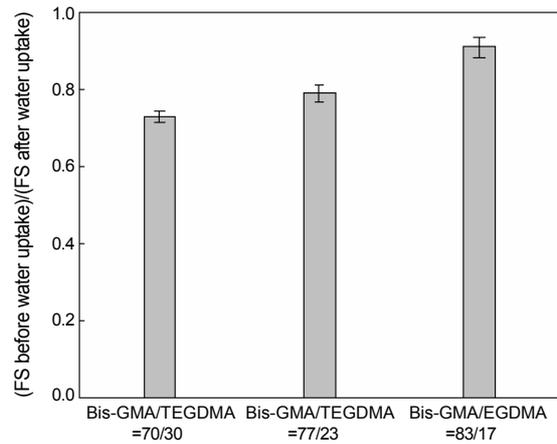


Figure 4. Changes in the flexural strength of various composites with water uptake.

석제인 TEGDMA를 DEGDMA(혹은 EGDMA)로 교체하면 소재의 수축률 감소는 물론 기계적 강도 강화 및 구강 내에서 지속 사용에 따른 물성 저하도 방지할 수 있다.

결론

Bis-GMA와 TEGDMA를 레진 단량체로 포함하고 있는 치과용 복합 재료는 우수한 기계적 물성, 중합 특성을 지니고 수복재 및 인공 치아 재료로 널리 사용되고 있지만 희석제인 TEGDMA 첨가로 인한 중합 수축 및 구강 내 사용 시 수분 흡수에 의한 물성 저하로 2차 우식의 원인이 되고 있다. 본 연구에서는 기존 치과용 복합 재료의 문제점인 중합 수축률 감소와 흡수율을 감소시키기 위해 DEGDMA(혹은 EGDMA)를 TEGDMA 대체 희석제로 검토하였다. 이들 희석제 각각은 분자량이 감소할수록 중합 수축률이 증가하였지만 점도와 흡수율은 감소하였다. 레진 기질 및 치과용 복합 재료 제조에서 희석제 분자량이 감소에 따라 점도가 감소하여 희석제 첨가량을 TEGDMA에 비해 DEGDMA는 약 23%, EGDMA는 약 43%를 감소시킬 수 있었다. 희석제 첨가량 감소에 따라 중합 수축률 감소와 기계적 강도 증가

가 관찰되었다. 평형 상태에서의 흡수율 또한 감소되어 수분 흡수에 의한 물성 저하율 역시 감소하였다.

감사의 글: 본 연구는 중앙대학교 학술연구비에(2008) 의해 연구되었음.

참 고 문 헌

1. R. L. Bowen, US Patent 3,066,112 (1962).
2. R. W. Phillips, *Science of Dental Materials*, 8thed., Saunders, Philadelphia, Chap. 14 (1982).
3. F. Lutz and R. W. Phillips, *J. Prosthet. Dent.*, **50**, 480 (1983).
4. D. C. Smith, *Biomedical Materials*, **12**, 119 (1983).
5. K. J. M. Soderholm, M. Zigan, M. Ragan, W. Fishschwiger, and M. Bergman, *J. Dent. Res.*, **63**, 1248 (1984).
6. H. Shintani, T. Inoue, and M. Yamaki, *Dent. Materials*, **1**, 124(1985).
7. J. G. Calais and K. J. M. Soderholm, *J. Dent. Res.*, **67**, 836 (1988).
8. K. H. Chung, *J. Dent. Res.*, **69**, 852 (1990).
9. K. J. M. Soderholm and K. J. Roberts, *J. Dent. Res.*, **69**, 1812 (1990).
10. M. S. Sheela, K. Tamare, and L. Selvy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 561 (1991).
11. M. Browne, Y. Chaimberg, and A. J. Cohen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 671 (1992).
12. J. S. Jang and S. W. Kim, *Polymer(Korea)*, **18**, 584 (1994).
13. Y. Kim, J. Y. Lee, C. K. Kim, and O. Y. Kim, *Polymer(Korea)*, **28**, 426 (2004).
14. J. W. Kim, L. U. Kim, and C. K. Kim, *Biomacromolecules*, **7**, 154, (2006).
15. J. W. Kim, L. U. Kim, and C. K. Kim, *Biomacromolecules*, **8**, 215, (2007).
16. D. P. Leonard and M. C. Ellse, *J. Am. Dent. Assoc.*, **92**, 1195 (1976).
17. J. W. Osborne and S. J. Friedman, *J. Prosthet. Dent.*, **55**, 335 (1986).
18. E. L. Pashley, R. W. Comer, E. E. Parry, and D. H. Pashley, *Oper. Dent.*, **16**, 82 (1991).
19. W. J. Bailey, J. L. Chou, P. Z. Feng, B. Issari, V. Kuruganti, and L. L. Zhou, *J. Macromol. Sci-Chem.*, **25**, 781 (1988).
20. J. L. Mateo, P. Bosch, and A. E. Lozano, *Macromolecules*, **27**, 7794 (1994).
21. E. Bourgeat-Lami and J. Lang, *J. Colloid Interf. Sci.*, **197**, 293 (1998).
22. M. Y. Jeon, J. O. Song, and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **31**, 491 (2007).