

실험 계획법을 이용한 BIS-GMA/실리카 복합재료의 물성 최적화

장 정 식[†] · 김 상 우

서울대학교 공과대학 공업화학과

(1994년 4월 11일 접수)

Mechanical Properties Optimization of BIS-GMA/Silica Composite using Experimental Design

Jyongsik Jang[†] and Sang Woo Kim

Department of Chemical Technology, Seoul National University

(Received April 11, 1994)

요 약 : Microfilled composite로 치아용 복합재료를 제조한 후 복합재료의 기계적 물성에 영향을 주는 인자들을 선정하여 실험계획법을 수행하였다. Microfilled composite로는 BIS-GMA/실리카 복합재료를 사용하였고 기계적 특성치로 굴곡 강도와 굴곡 탄성율을 측정하였다. 열처리 온도, 실란 카플링제 농도, 실리카 함량, 경화제 농도 등이 기계적 특성치에 대한 중요한 인자로 고려되었으며 직교 배열표를 이용한 실험계획법과 품질 관리 기법인 다구찌 방법을 동시에 수행하여 비교, 분석하였다. 위의 인자중 굴곡 강도는 실란 카플링제 농도에 의해, 굴곡 탄성율은 실리카 함량에 의해 가장 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며 이 결과를 통해 이들 인자의 최적 수준 조합과 물성의 예측값을 구하였다.

Abstract : Dental composites were fabricated as microfilled composite, and experimental design has been carried out by using the important factors affecting mechanical properties of composites. BIS-GMA/silica composite has been selected as microfilled composite, and flexural strength and modulus were estimated as mechanical characteristic values. Heat treatment temperature, silane coupling agent concentration, silica content, and crosslinking agent concentration were considered as important factors, and experimental design and Taguchi method have been simultaneously carried out and compared by using orthogonal array. Among these factors, flexural strength was mainly affected by silane coupling agent concentration, and flexural modulus by silica content. From these results, optimal level combinations and predicted values of mechanical properties were obtained.

서 론

인조 치아용 복합재료는 금속, 세라믹 등의 재료에 비해 성형이 쉽고 접착성이 좋아 microleakage의 발생이 적으며 그 기계적 성질이 우수하여 최근 임상 분야에서의 사용량이 증가하고 있다. 이같은 치아용 복합재료는 크게 macrofilled composite와

microfilled composite로 나눌 수 있다. Macrofilled composite는 충전재의 입자 크기가 커서 충전재의 함유량을 높일 수 있으므로 물성은 우수하나, 최종 단계의 처리시 표면이 거칠어지는 단점이 있다. 이에 비해 지름이 0.02-0.06 μm 정도의 고운 입자를 사용하는 microfilled composite는 물성은 약간 떨어지나 매끈한 표면을 얻을 수 있으므로

macrofilled composite 의 단점인 얼룩이나 반점이 생기는 현상을 제거할 수 있어 특히 심미적 관점에 서의 장점으로 인해 그 중요도가 높아지고 있다.^{1,2} 가장 대표적 microfilled composite로 2,2-bis-[4-(methacryloxy-2-hydroxy-propoxy)-phenyl]-p-ropane (BIS-GMA)/실리카 복합재료가 이용되고 있으며 특히 물성 최적화에 대한 고찰은 매우 중요한 연구로 알려져 있다.³⁻⁶

BIS-GMA/실리카 복합재료의 기계적 물성은 많은 구성 성분과 실험 조건에 의해 영향을 받으며, 관련 인자들에 의해 실험 결과가 영향을 받게 된다. 이처럼 복잡한 시스템에서 관련인자들을 변화시키면서 최적조건을 찾기위한 분석을 행하게 되면 시간과 노력이 많이 소비되고 합리적인 분석이 어렵게 된다. 이에 효율적인 통계 분석 방법인 실험 계획법을 이용하여 복잡한 시스템의 효과적인 분석을 행하는 연구가 최근에 이루어지고 있는 실정이다.⁷⁻¹⁰

한편, 기존의 실험 계획법은 어떤 실험의 최적 조건을 결정하는 기준을 물성 측정값 그 자체로 정하는 raw data 분석인데 반해 다구찌 방법(Taguchi method)에서는 이와는 달리 최적 조건을 결정하는 기준을 특성치의 산포로 정하고 있으며 특성치의 산포가 가장 적은 실험 조건을 최적 조건으로 결정한다. 특성치의 산포는 생산자의 제어가 어려운 잡음인자에 의해 발생되며 S/N(Signal to Noise ratio)값에 의해 산포의 정도를 알 수 있다. 그러므로 다구찌 방법은 S/N data 분석이라 할 수 있다. S/N 값은 특성치의 성질에 따라 다르게 정의되는데 특성치 값이 클수록 좋은 경우의 S/N 값을 사용하면 그 정의는 다음과 같다.

$$S/N = -10 \log \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right]$$

여기서 y_i 는 특성치이며 n 은 실험 반복수이다. 특성치의 산포는 S/N 값이 클수록 줄어들기 때문에 S/N 값이 가장 큰 실험 조건을 최적 조건으로 정하게 된다. 즉, 다구찌 방법을 통해 특성치의 산

포가 가장 적은 조건을 구할 수 있으며, 이를 통해 산포로 인하여 발생하는 손실을 줄일 수 있게 된다.

본 연구에서는 직교 배열표를 이용한 일반적 실험 계획법과 근래에 생산과정의 품질관리 기법으로 각광받고 있는 다구찌 방법을 동시에 수행하고 비교하여 BIS-GMA/실리카 복합재료의 물성 최적화를 위한 분석을 행하였다. 그리고 특성치로 BIS-GMA/실리카 복합재료의 중요한 물성인 굴곡 강도(Flexural Strength)와 굴곡 탄성율(Flexural Modulus)을 택하였으며, 통계 패키지인 ANOVA-TM을 사용하여 두 특성치의 최적화 연구에 대한 분석을 수행하였다.

실 험

시 료. 사용된 BIS-GMA 수지는 Shin-Nakamura 사의 EMA-1020 로 dimethacrylate 관능기를 가진 수지이며, 점도를 줄이기 위해 사용된 희석제는 같은 회사의 3G(triethylene glycol dimethacrylate, TEGDMA)를 사용하였다. 한편 실리카는 한불화학의 ZEOSIL-65를 사용했으며 사용된 실험 재료들의 특성을 Table 3, 4, 5에 나타내었다. 또한 실란 카플링제는 Petrach사의 γ -methacryloxy propyl trimethoxy silane(γ -MPS)를 사용했으며, 경화제는 Kanto 사의 benzoyl peroxide(BPO)를 사용했다.

인자와 직교 배열표. 본 실험에서 사용된 인자와

Table 1. Factors and Levels used in this Experiment

Factors	Levels		
	1	2	3
A:Heating temperature(°C)	80	110	140
B: γ -MPS concentration(wt%)	0.25	0.5	0.75
C:Silica content(wt%)	5	10	15
D:Benzoyl peroxide concentration(wt%)	1	1.5	2
P:Position in sample(noise factor)	4 positions		

Table 2. Orthogonal Array Table of L_9 and Measured Values of Characteristic Value

Factors	A	B	C	D	Flexural strength(MPa)				Flexural modulus(MPa)			
Row No.	1	2	3	4	Noise factor							
Exp. No.	1	2	3	4	P1	P2	P3	P4	P1	P2	P3	P4
1	1	1	1	1	96.09	93.75	93.14	89.05	3616	3747	3717	3671
2	1	2	2	2	103.9	100.8	105.4	110.8	3908	3901	3956	3981
3	1	3	3	3	85.66	87.32	85.66	92.38	4285	4267	4265	4285
4	2	1	2	3	85.62	80.93	85.35	86.38	3885	3843	3882	3897
5	2	2	3	1	95.51	96.58	91.29	97.61	4306	4282	4082	4314
6	2	3	1	2	96.31	92.30	98.40	95.44	3762	3802	3771	3799
7	3	1	3	2	84.61	87.98	77.44	77.30	4071	4066	4053	4046
8	3	2	1	3	92.15	95.78	92.15	98.12	3819	3895	3821	3727
9	3	3	2	1	91.73	92.98	103.4	97.38	3801	3864	3886	3796

Table 3. Properties of EMA-1020 (BIS-GMA)

Molecular mass	452.55
Acid value (mgKOH/g)	0.55
Viscosity (40°C, mPa·s)	82400

Table 4. Properties of 3G (diluent)

Molecular mass	286.33
Specific gravity(25°C)	1.073
Saponification value(mgKOH/g)	395.4
Moisture(%)	0.02

Table 5. Properties of ZEOSIL 65 (fumed silica)

Ultimate particles(μm)	approx. 0.02
Specific gravity	1.95-2.05
CTAB surface area(m^2/g)	105-135

각 인자의 수준을 Table 1에 수록하였다. 직교 배열표로는 L_9 형을 사용하였으며 Table 2에 나타내었다. L_9 형 직교 배열표는 4개의 3수준 인자를 배치할 수 있으며 본 실험에서는 특성치에 큰 영향을 미치리라 추측되는 총 4개의 제어인자를 사용했다. 또한 비제어 인자, 즉 잡음인자는 복합재료의 위치로 정하였으며 그 위치를 4개로 나누어 각 위치에 대해 위의 두 특성치를 측정하여 S/N 값을 계산하였다. S/N의 정의에서 n이 4인 경우, 즉 총 4회 실험을 반복한 경우에 해당된다.

BIS-GMA/실리카 복합재료의 제조. 본 실험에서 사용된 실리카를 γ -MPS로 표면처리를 하였다.

효과적인 표면 개질화를 위해 미리 가수분해시킨 상태에서 γ -MPS를 도입하는 방법(prehydrolysis)을 사용했다. 즉 γ -MPS를 70% 에탄올/30% 물(de-ionized and distilled water, pH=3.5) 용액에 1시간동안 가수분해 하였다.¹¹ 가수분해된 γ -MPS 용액 50g 당 실리카 10g을 넣고 고르게 섞은 후, 상온에서 건조하여 표면처리된 실리카를 제조했다. 표면처리된 실리카를 충전재로 사용하고 BIS-GMA 수지와 TEGDMA를 6:4의 몰 비로 섞은 다음, BPO를 넣어 금속 molder에서 경화시켜 시편을 제조하였다. 실험계획법을 수행하기 위해 Table 2에 제시된 직교 배열표에 따라 각 인자의 실험 조건을 변경시켰으며, 발열 반응으로 인한 내부 기포 생성을 억제하기 위해 반응 온도를 두단계로 나누어 경화시켰다. 즉 70°C로 1시간 동안 반응시킨 후, 100°C에서 3시간 동안 경화시켜 100 mm×60 mm×3 mm 크기로 시편을 제조하였다.^{12,13}

물성 실험. 특성치로 선정된 굴곡 강도와 굴곡 탄성율을 측정하기 위하여 ASTM D-790M에 의거하여 UTM(Universal Testing Machine, Instron 4201)을 사용하여 3점 굽힘 시험에 의해 측정하였다. 사용된 지지대 간격은 50 mm로 고정하였으며, 지지대 간격과 시편 두께의 비가 16이 되도록 고정하였고 시편 너비는 10 mm로 하였다. 측정에 사용된 load cell은 500 kg이었으며, cross

head 속도는 2 mm/min이었다. 굴곡 탄성율은 응력-변형 곡선의 초기 기울기를 이용하여 구하였다.¹⁴

결과 및 고찰

분산분석

Raw Data 분석 : 굴곡 강도와 굴곡 탄성율의 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. 또한 raw data의 분산 분석 결과를 Table 6, 7에 나타내었다. 두 특성치의 분산 분석의 결과를 큰 영향을 미치는 유의성으로 나타내면 굴곡 강도와 굴곡 탄성율의 경우, 4가지 인자가 풀링(유의성이 적은 인자를 오차항으로 빼버림)됨이 없이 모두 유의성이 있었으며, 이때 유의성의 여부는 유의 확률(통계적 추측이 틀릴 수 확률, 위험률)을 0.10으로 하여 F분포의 F 값으로 판별하였다. 굴곡 강도의 경우는 특히 γ -MPS 농도가 유의성이 가장 컸으며, 실리카 함량과 BPO 농도도 비교적 큰 유의성이 있었다. 또한 굴곡 탄성율의 경우는 실리카 함량의 유의성이 월등히 큰 것으로 나타났다.

Table 6. ANOVA Table of Flexural Strength-Raw Data

Factors	Pool	F	rho%
A	N	5.04	5.53
B	N	31.64	41.96
C	N	13.12	16.60
D	N	9.72	11.94
e	Y		23.97

Table 7. ANOVA Table of Flexural Modulus-Raw Data

Factors	Pool	F	rho%
A	N	5.92	1.90
B	N	18.09	6.61
C	N	215.01	82.78
D	N	6.00	1.94
e	Y		6.77

Table 8. ANOVA Table of Flexural Strength-S/N Data

Factors	Pool	V	F	rho%
A	Y	0.150		
B	N	0.967	3.49	38.40
C	Y	0.402		
D	Y	0.278		
e		0.277		61.60

Table 9. ANOVA Table of Flexural Strength-S/N Data

Factors	Pool	V	F	rho%
A	Y	0.017		
B	Y	0.058		
C	N	0.701	21.99	83.99
D	Y	0.020		
e		0.032		16.01

S/N Data 분석. S/N data의 분산 분석 결과를 Table 8, 9에 나타내었다. S/N data의 경우는 raw data와는 달리 각각 하나의 인자만이 유의성을 보였으며 나머지 인자들은 모두 유의성이 보이지 않아 풀링 되었다. 유의 확률은 역시 0.10으로 하였으며, 굴곡 강도의 경우는 γ -MPS 농도만이, 굴곡 탄성율은 실리카 함량만이 유의성을 보였고, 후자의 경우는 raw data 분석에서와 마찬가지로 월등히 큰 유의성이 나타났다.

한편 Table 10에는 각 실험 조건에서 S/N 값을 나타내었다. Table 10에서 볼 수 있듯이 굴곡

Table 10. S/N Values (db) of Characteristic Values

Exp. No.	Flexural modulus	Flexural strength
1	71.33	39.38
2	71.90	40.43
3	72.61	38.85
4	71.77	38.52
5	72.55	39.57
6	71.56	39.60
7	72.17	38.22
8	71.63	39.50
9	71.68	39.65

탄성율의 S/N 값이 굴곡 강도의 경우보다 크며, 이는 굴곡 탄성율의 산포가 굴곡 강도의 산포보다 작아 시료의 모든 위치에서 고른 물성을 나타내고 있는 것을 보여 주고 있다.

최적 조건의 결정

Raw Data 분석 : ANOVA-TM의 response table을 통해 최적 조건을 결정하였고 그중 raw data의 level average graph를 Figs. 1, 2에 나타내었다. Level average값이 가장 큰 인자의 수준이 최적 조건이며, 굴곡 강도의 경우 A1, B2, C2, D1 (A1은 A 인자의 1번째 수준을 표시)로 결정되었고, 굴곡 탄성율은 A2, B2, C3, D3이었다. 즉 각각 이 실험 조건에서 가장 큰 물성 측정값을 나타낸다고 볼 수 있으며, 최적 수준 조합을 Table 11에 정리 하였다. 한편 굴곡 강도와 굴곡 탄성율을 동시에 최적화 시킬 수 있는 최적 조건을 Table 6, 7의 분산 분석표와 Fig. 1, 2의 level average graph를 통해 결정하여 보면 A, B, D 3개의 인자는 A1, B2, D1이며 인자 C의 경우는 굴곡 강도를 중요시 한다면 C2로, 굴곡 탄성율에 중점을 두면 C3로 결정할 수 있다.

Table 11. Optimal Levels of Characteristic Values

Factors	Levels	
	Flexural strength	Flexural modulus
Heat treatment temp.(°C)	80	110
γ -MPS concentration(wt%)	0.5	0.5
Silica content(wt%)	10	15
BPO concentration(wt%)	1	2

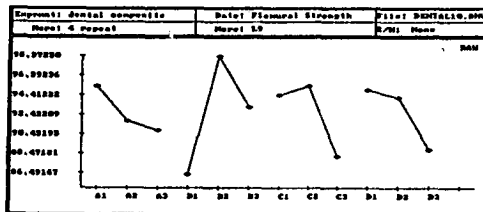


Fig. 1. Level average graph of flexural strength (raw data).

S/N Data 분석 : S/N data의 level average graph를 Fig. 3, 4에 나타내었다. 최적 수준은 굴곡 강도의 경우는 γ -MPS 농도가 0.5 wt% 인 경우이며, 굴곡 탄성율은 실리카 함량이 15% 인 경우였다. 즉 위의 최적 수준에서 시료의 각 위치에 따라 가장 고른 물성을 보인다는 것을 의미한다.

예측값의 결정과 확인

Raw Data 분석 : 위에서 구한 최적 조건에서 굴곡 강도와 굴곡 탄성율의 측정값을 ANOVA-TM의 process average 프로그램을 통해 유의 수준

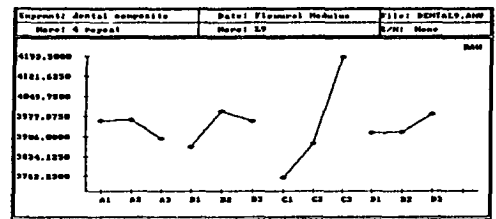


Fig. 2. Level average graph of flexural modulus (raw data).

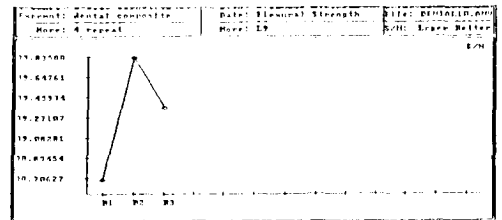


Fig. 3. Level average graph of flexural strength(S/N data).

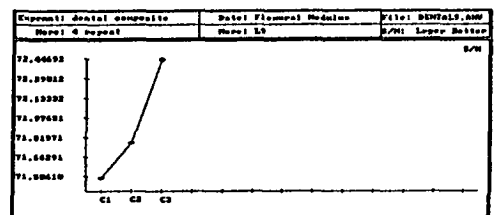


Fig. 4. Level average graph of flexural modulus(S/N data).

0.05로 예측하였다. 굴곡 강도의 최적 조건에서의 예측값은 105.98(±3.77) MPa로 평균값 92.61 MPa보다 14.44% 향상되었으며 굴곡 탄성율은 3.95 GPa에서 4.31(±0.05) GPa로 9.11% 향상되었음을 보여 주었다. 실제로 최적 조건에서의 확인 실험 결과 굴곡 강도는 105.9 MPa, 굴곡 탄성율은 4.34 GPa로 나타나 실험 계획법을 통한 분석이 타당함을 알 수 있었으며 그 실험 결과를 Table 12에 정리하였다. 한편 Table 13에 다른 치과용 수지들의 굴곡 강도를 나타내었다.¹⁵⁻¹⁸ 위의 확인 실험 결과와 Table 13의 값을 비교하여 보면 본 연구에서 사용한 BIS-GMA/실리카 복합재료의 굴곡 강도값이 다른 수지들에 비해 비교적 우수한 결과를 나타내고 있음을 알 수 있다.

S/N Data 분석 : S/N data의 최적 조건에서의 예측값은 굴곡 강도의 경우 39.84(±0.74) db로 평균값 39.30 db보다 0.54db이 향상되었고 굴곡 탄성율은 71.91 db에서 72.45(±0.25)db로 역시 0.54 db이 향상되었다. 확인 실험 결과는 Table 12에서 보듯이 각각 40.45 db과 72.75 db로 나타나

Table 12. The Results of Confirming Experiments

Characteristic values	Measured values				Mean values (db)
	1	2	3	4	
Flexural strength (MPa)	96.3	110.7	108.6	108.0	105.9
Flexural modulus (MPa)	4354	4301	4317	4392	4341
					72.75

Table 13. Flexural Strength of Dental Resins

	Denture base PMMA ¹⁾	Crown and bridge veneering resin ²⁾	Isosit microfilled heat-cured composite ³⁾
Flexural strength(MPa)	50-60	84-89	103

1) Unfilled, heat cured.

2) Mixtures of PMMA and microfilled system, molded under heat and pressure.

3) BIS-GMA microfilled system, heat cured.

raw data의 경우와 마찬가지로 예측값에 근접하였음을 알 수 있다.

손실함수. 위에서 예측된 최적조건의 S/N값을 통해 다음과 같이 정의되는 손실함수값을 구할 수 있게 된다.

$$L(y_i) = A \Delta^2 \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}$$

A : 허용한계점에서의 손실액, Δ : 허용한계

손실함수, L(y_i)는 S/N과 함께 다구찌 방법에서 가장 중요한 개념이며 실제로 산업적 생산과정에 적용되었을 경우 물성(품질)의 산포로 인한 손실액을 나타낸다. 즉 산포로 인하여 품질 규격이 만족되지 못하는 경우 소비자와 생산자에게 발생하는 손실액을 손실함수를 통해 알 수 있게 된다.

굴곡 강도의 S/N 값은 평균값보다 최적 조건의 값이 0.54 db의 증가를 가져왔고 이는 값이 $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}$ 값이 $10^{\frac{0.54}{10}} = 1.13$ 배만큼 감소함을 나타내므로 손실함수 역시 1.13 배 만큼 감소하게 된다. 굴곡 탄성율의 경우 S/N 값이 역시 0.54 db 증가하여 같은 계산으로 손실함수가 1.13 배 만큼 감소함을 알 수 있었다. 결론적으로 굴곡강도, 굴곡 탄성율의 산포로 인해 품질 규격이 만족되지 못하는 경우 발생할 수 있는 손실액을 1.13 배, 즉 13% 만큼 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다.

결 론

BIS-GMA/실리카 복합재료로 시편을 제조하여 굴곡 강도와 굴곡 탄성율을 측정한 후 실험계획법과 다구찌 방법을 사용하여 실험의 최적 조건과 특성치의 예측값을 결정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 최소한의 반복 실험을 통해 분산 분석을 행하여 인자들이 물성에 영향을 주는 정도를 정확히 판별할 수 있었으며, 굴곡 강도에는 γ-MPS 농도가,

굴곡 탄성율에는 실리카 함량이 특히 영향을 크게 주는 것으로 나타났다. 또한 raw data에는 4가지 인자 모두가 영향을 주지만, S/N data에는 하나의 특정 인자만이 영향을 주는 것으로 나타났다.

2. 실험 계획법을 통해 굴곡 강도와 굴곡 탄성율이 가장 큰 최적 실험 조건을 구하였고, 다구찌 방법으로 물성의 산포가 가장 적은 최적 조건을 구하였다. 최적 조건은 굴곡 강도의 경우는 A1, B2, C2, D1이었고 굴곡 탄성율의 경우는 A2, B2, C3, D3였다.

3. 실험계획법과 다구찌 방법을 적용함으로써 굴곡 강도는 14.44%, 굴곡 탄성율은 9.11%의 증가를 예측할 수 있었고 굴곡 강도의 S/N값과 굴곡 탄성율의 S/N값은 0.54 db 증가하는 것으로 나타나 실험 계획법과 다구찌 방법을 통해 물성의 증가와 산포의 감소를 가져올 수 있음을 알 수 있었다. 또한 이 예측치들을 실제 실험을 통해 검증함으로써 실험 계획법의 타당성을 확인할 수 있었다.

4. 최적 실험 조건을 실제 산업적 생산과정에 적용함으로써, 산포로 인해 발생하는 손실액을 13%만큼 감소시킬 수 있음을 예측할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. R. W. Phillips, "Skinner's Science of Dental Materials", 8th ed., pp. 177-247, Igaku-Shoin/Saunders, (1982).
2. D. F. Williams (Vol Ed.), "Materials Science and Technology, Vol 14-Medical and Dental Materials", VCH, pp. 209-258, 1992.
3. N. Nishiyama, R. Shick, K. Horie, and H. Ishida, "Influence of Adsorption Behavior of a Silane Coupling Agent onto Silica on Visco-Elastic Properties", Controlled Interphases in Composite Materials, pp. 707-713, Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1990.
4. R. Labella, M. Braden, and K. W. M. Davy, *Biomaterials*, **13**, 13 (1992).
5. R. L. Bowen, U. S. Patent, 3066,112, (1962).
6. R. L. Bowen, *J. Am. Dent. Assoc.*, **66**, 57 (1963).
7. R. N. Kacker, *Journal of Quality Technology*, **17**, 176-209 (1985).
8. V. N. Nair (Ed.), *Technometrics*, **34**, 127-161 (1992).
9. G. Taguchi and M. S. Phadke, "Quality Engineering Through Design Optimization", in Conference Record, GLOBECOM 84 Meeting, November, pp. 1106-1113, IEEE Communication Society, Atlanta, GA, 1984.
10. S. H. Park, "Applied Experimental Design", Youngjmoonhwasa, Seoul, 1990.
11. J. Jang, "The Adhesion Promotion of Composite Interface and Corrosion Protection for Metal Surfaces by Using Silane Derivatives", PhD Thesis, pp. 91-94, Case Western Reserve University, 1988.
12. S. A. A. Faraj and B. Ellis, *Br. Dent. J.*, **147**, 209, (1979).
13. D. C. Smith, *Br. Dent. J.*, **105**, 86, (1958).
14. American Society for Testing and Materials (ASTM), D 790 M (1987).
15. G. D. Stafford and M. Braden, *Br. Dent. J.*, **47**, 341, (1968).
16. R. J. Michl, *Quintessence International*, **3**, 29-33, (1978).
17. R. G. Craig, "Restorative Dental Materials", 8th ed., pp. 514-520, Mosby, St Louis, USA, 1989.
18. E. Greener and S. Duke, *J. Oral Rehabil*, **16**, 203-209, (1989).