

MMA/PMMA계 수지의 상아질접착에 있어서 4차 염화암모늄의 영향

나 환 옥·김 교 한[†]·강 인 규^{*}·Y. Imai^{**}

경북대학교 치과재료학교실, 생체재료연구소, ^{*}고분자공학과, 생체재료연구소, ^{**}동경의과치과대학 의용기재연구소
(1997년 5월 2일 접수)

Effects of Quaternary Ammonium Chloride Derivatives on the Dentin Adhesion of MMA/PMMA Resin

H. W. Ra, K. H. Kim[†], I.-K. Kang^{*}, and Y. Imai^{**}

Department of Dent. Mat. and Institute of Biomater. Res. and Develop.,

Kyungpook Nat'l Univ., Taegu 700-042, Korea

^{}Department of Polym. Sci. and Institute of Biomater. Res. and Develop.,*

Kyungpook Nat'l Univ., Taegu 702-701, Korea

*^{**}Institute for Med. and Dent. Engineering, Tokyo Med. and Dent. Univ., Tokyo 101, Japan*

(Received May 2, 1997)

요 약: 메틸메타크릴레이트 (MMA)/폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)계 레진을 1-cyclohexyl-5-ethyl barbituric acid (CEB), cupric acetyl acetate (CAA) 그리고 4종류의 4차 염화암모늄 (QAC)의 중합개시제 system을 이용하여 QAC의 구조에 따른 경화시간과 상아질에의 접착 강도의 영향에 관하여 검토하였다. MMA의 중합시간은 QAC의 alkyl carbon의 수가 줄어들수록 짧아졌으나, 접착강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 MMA 중의 CAA의 농도가 증가할수록 단량체의 중합시간은 짧아졌으나 이들 레진의 상아질에 대한 인장 접착강도는 감소하였다. 상아질 전처리제는 접착강도에 커다란 영향을 미쳤는데, 10% 인산과 3% 염화구리를 이용하여 상아질을 전처리한 경우가 가장 높은 접착강도를 나타내었다.

ABSTRACT: Bond strength of MMA/PMMA resins on dentin was examined using initiator system consisting of 1-cyclohexyl-5-ethylbarbituric acid (CEB), copper acetyl acetate (CAA), and four quaternary ammonium chlorides (QAC). Effects of the structure of QAC on curing time and dentin bonding strength were mainly investigated. With the decrease in carbon number of QAC, curing time of MMA was shortened while bond strength was decreased. With the increase of CAA concentration in MMA, curing time of the monomer was shortened while bond strength of the resin to dentin was decreased. The effect of dentin conditioner on bond strength was significant. The highest bond strength was observed when treating the dentin with 10% of phosphoric acid and 3% of cupric chloride.

Keywords: MMA/PMMA, QAC, bond strength, dentin conditioner.

서 론

고분자화학의 발전에 따른 치과용 접착제의 개발로 지금까지의 합착의 개념으로는 기대할 수 없었던 금속, 도재 (porcelain), 치질에의 접착이 현실화되어

여러 종류의 수복이 가능하게 되었다.¹⁻³ 특히 상아질에의 접착연구는 sulphonic acid계의 개시제를 이용하는 단량체가 상아질 표면에서 중합하여 고정화된다는 보고가 있는 후부터 활발하게 이루어져 왔다.⁴ 상아질에의 레진의 접착에 관하여서는, 접착촉진 단량

제, primer, 전처리제, 전처리 방법 등에 연구가 집중되었고, 중합 개시제에 관해서는 전혀 고려되지 않고 있었다. 그러나 최근에는 개시제의 역할 및 효과에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁻⁹ 상아질 계면에서의 중합 개시가 가능하다는 연구가 보고되었고, 상아질 계면에서의 중합 개시가 상아질의 접착강도를 증가시킨다고 알려져 왔다.^{10,11}

접착계면에서 부터의 중합을 가능하게 하는 개시제로는 상아질에 흡착되는 금속이온을 함유하는 레독스계(redox system)의 개시제와 상아질에 침투하기 쉬운 개시제 등으로 구분할 수 있다.¹² 상아질 계면에서 우선적으로 중합을 개시하기 위해서는 계면에서의 라디칼 발생이 필수이고, 그 때문에 라디칼 발생부위가 광원부근에 집중하기 쉬운 광중합형보다는 상온중합형 쪽이 유리하다고 생각할 수 있다. 또한 중합수축이라는 점을 고려할 때, 수축이 광원에서 가장 먼 접착계면에 집약되는 광중합형은 접착에 불리하다는 보고도 있다.¹⁰ 접착계면에 있어서 중합수축의 영향을 거의 받지 않는다는 점은 상온 중합형의 장점으로 들 수 있다.

본 연구에서는 산화환원계의 개시제로 barbituric acid 유도체, 동염, 염소이온 등을 선택하여 상온 중합 개시제로 사용하였다. 그리고 MMA/PMMA계 레진의 경화성, 상아질에의 접착성, MMA의 중합특성 등도 검토하였으며, 레진 중의 염화물 성분이 경화시간 및 접착강도에 미치는 영향 등에 관해서도 조사하였다. 또한 MMA 단량체에 대한 용해성을 고려하여 알킬기의 길이가 다른 치환기를 갖는 4차 염화암모늄을 사용하였으며, 전처리제에의 금속염의 첨가 및 종류에 따른 접착강도의 변화에 대해서도 검토하였다.

실 험

실험 재료. 4차 염화암모늄(QAC)은 Fig. 1에 나타내는 바와 같이 구조가 다른 4종류를 사용하였다. 이들 QAC를 3.2 $\mu\text{mol/g}$ (450-680 ppm)이 되도록 MMA에 용해하여 용액성분으로 하였다. 또한 0.025-5 $\mu\text{mol/g}$ (3.25-650 ppm)의 cupric acetyl acetone(CAA) 및 2 wt%의 cyclohexyl-5-ethyl barbituric acid(CEB)를 PMMA 분말에 혼합하여 분말 성

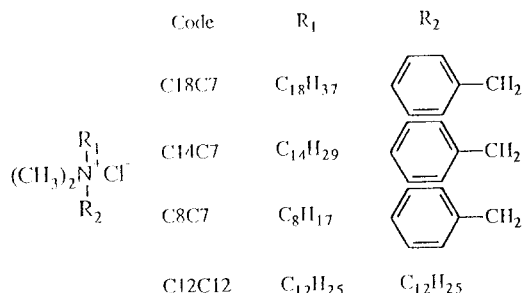


Figure 1. Chemical structure of quaternary ammonium chloride(QAC) derivatives used in this study.

분으로 사용하였다. 전처리제는 10% 인산수용액(10P)과 여기에 3%의 염화제2철, 염화제2동을 첨가한 물질(10P-3Fe, 10P-3Cu)을 사용하였으며, primer는 35% 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) 수용액을 사용하였다. Fig. 2에는 CEB 및 CAA의 구조를 나타내었다.

경화시간의 측정. 실온(25 °C)에서 분액비가 1:1이 되도록 용액 성분을 0.75 mL, 분말 성분을 0.75 g으로 하여 30초간 혼합 연화한 후, 폴리에틸렌 필름에 싸서 눌린 흔적이 생기지 않을 때까지의 시간을 경화시간으로 하였다. 분말 성분으로는 PMMA에 CEB를 2% 혼합한 것을 사용하였고, 용액 성분은 MMA에 5% HEMA를 첨가한 후 0.8-6.4 $\mu\text{mol/g}$ 의 QAC를 녹인 것과, 0.01-100 $\mu\text{mol/g}$ 의 CAA를 녹인 용액을 각각 1:1로 섞어서 사용하였다. 경화시간의 측정은 각 군당 3회씩 시행하였으며, 그 평균치를 경화시간으로 하였다.

접착강도의 측정. 상아질에의 접착강도 실험에 사용하기 위한 우치(bovine tooth)는 발거 후 치수와 치근을 제거하여 냉동 보관하였다. 보관기간은 1일에서 2개월까지로 하였다. 우치를 해동 후 상아질면을 model trimmer를 이용하여 노출시키고, 노출된 상아질면을 3 way syringe를 이용하여 수세, 건조하였고, 전처리, 수세, 건조를 각 30초간 행하였다. 그 후 primer를 도포하여 10초간 공기 중에 방치 후 3 way syringe를 이용하여 30초간 건조하였다. 직경 3 mm의 구멍이 있는 masking tape를 붙이고, 레진의 분액비를 1:1로 하여 필적법에 의하여 직경 6 mm의 스테인레스봉을 상아질면에 수직으로 접착하였다. 스테인레스봉의 접착부분은 인산계 단량체인

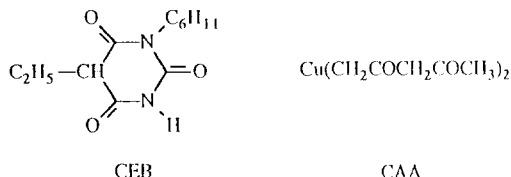


Figure 2. Chemical structure of 1-cyclohexyl-5-ethyl barbituric acid (CEB) and cupric acetyl acetonate (CAA).

5% M10P 아세톤 용액을 도포하여 건조 후 접착하였다. 접착이 완료된 후 실온에서 30분간 방치하고 37 °C의 항온조에 24시간 보관 후, 만능시험기 (Autograph AGS-100A, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)를 이용하여 crosshead speed 2 mm/min로 인장 접착강도를 측정하였다.

주사전자 현미경 (SEM) 관찰. 접착강도 실험이 끝난 각 군에서 접착강도가 가장 높은 시편과 가장 낮은 시편을 선택하여 진공 건조 후 SEM 시편으로 하였다. 시편의 파단면에 금을 sputter 코팅하고, 가속 전압을 10 kV-15 kV로 하여 주사전자 현미경 (S-2300, Hitachi Co., Tokyo, Japan)으로 관찰하였다.

통계 처리. 인장 접착강도에 대한 CAA의 농도, QAC의 종류, 전처리 효과에 대하여 Minitab (Minitab Inc., USA)을 이용하여 analysis of variance (ANOVA)로 검증하였다. 또한 각 군간의 유의차는 statview (Abacus Concepts, Inc., USA)를 이용하여 oneway ANOVA로 다시 검증하였다. 경화시간에 대한 CAA 농도, QAC 농도의 효과에 대한 검증도 행하였다.

결과 및 고찰

경화시간의 측정. 일반적으로 barbituric acid계 개시제는 구리이온과 염소이온을 필요로 한다.¹³ 본 연구에서는 구리이온의 공급원으로 CAA 그리고 염소이온의 공급원으로 QAC를 이용하였다. Barbituric acid의 구조에 따라서 MMA의 중합개시 효과 및 경화시간이 영향을 받게 되는데 CEB는 비교적 긴 경화시간을 보이는 barbituric acid 중의 하나이므로 본 연구에서 사용하게 되었다.¹⁴

MMA/PMMA계에서 측정된 경화시간을 Fig. 3

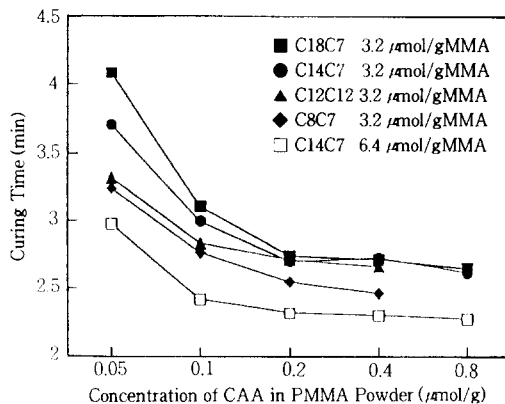


Figure 3. Effects of quaternary ammonium chlorides on the curing time of MMA/PMMA resin as a function of CAA concentration (CEB : 2%).

에 나타내었다. QAC의 농도가 증가함에 따라서 경화시간이 급격히 변화함을 볼 수 있다. C18C7의 경우에는 CAA 0.01 μmol/g에서 30분 이상 경화가 되지 않았지만, CAA 0.05 μmol/g에서는 4.1분의 아주 빠른 경화 양상을 보여주었다. 이러한 현상은 C14C7, C8C7 등 대부분의 경우에서도 마찬가지로 나타났다. 또한 QAC의 알킬기의 탄소수가 감소할수록 경화시간은 짧아지는 경향을 보였다. C18C7의 농도가 3.2 μmol/g일 때, CAA 0.05 μmol/g에서는 4.1분 이지만, 동일 CAA 농도에서 C14C7의 경우에는 3.7분, C8C7의 경우에는 3.2분으로 알킬기의 탄소수가 감소할수록 경화시간은 줄어들고 있다. 따라서 QAC의 농도 및 CAA의 농도에 따라서 이 레진계는 경화시간의 변화가 급격하게 나타남을 볼 수 있으며, 다른 레진계와 비교하여 전반적으로 매우 짧은 경화시간을 보이고 있다.

접착에서 나타나는 QAC의 효과는 경화시간의 변화에 따라 나타나는 특성과 상관관계가 있을 것으로 생각된다. 일반적으로 경화시간이 감소할수록 접착강도가 낮아지는 경향을 보인다. 경화시간의 경우에는 QAC의 농도가 1.6 μmol/g일 때 대부분의 시료가 30분 이상의 경화시간을 보이지만, 3.2 μmol/g에서는 평균 3.5분 정도의 경화시간을 나타내었다. 따라서 이 두가지 농도 사이에서 적절한 경화시간을 보일 것으로 생각된다. 낮은 접착강도에서의 응집 파괴는 10P-3Cu 전처리제 (conditioner)가 상아질 표면에 흡수되어 상아질 계면에서 중합을 촉진한다는 것으로

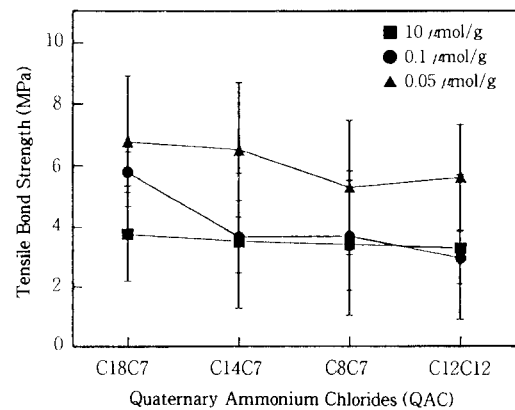
Table 1. Effects of QACs, CAA Concentration and Conditioners on the Tensile Bond Strength of MMA/PMMA Resin System

CAA conc. ($\mu\text{mol/g}$)	conditioner	tensile bond strength (MPa)*			
		C18C7	C14C7	C8C7	C12C12
0.05	10P-3Cu	6.78(± 2.12)	6.50(± 2.20)	5.28(± 2.20)	5.60(± 1.73)
	10P-3Fe	6.10(± 3.08)	4.91(± 1.93)	4.24(± 0.73)	5.04(± 1.24)
	10P	2.33(± 0.47)	2.18(± 0.42)	1.68(± 0.41)	2.12(± 0.46)
0.1	10P-3Cu	5.78(± 0.66)	3.67(± 1.19)	3.70(± 1.81)	2.95(± 0.87)
	10P-3Fe	3.55(± 1.74)	3.09(± 1.24)	2.52(± 1.05)	2.03(± 0.64)
	10P	2.26(± 0.44)	1.93(± 0.06)	2.26(± 0.56)	2.11(± 0.33)
10	10P-3Cu	3.76(± 1.57)	3.06(± 2.25)	3.43(± 2.40)	3.29(± 2.05)
	10P-3Fe	3.36(± 2.45)	2.88(± 1.11)	2.24(± 0.34)	2.85(± 0.38)
	10P	3.32(± 1.07)	2.77(± 1.55)	3.05(± 1.05)	2.36(± 0.38)

* Concentration of QAC was fixed at 3.2 $\mu\text{mol/g}$.

설명될 수 있다.¹⁵ 흡착된 동염은 중합의 계면개시를 유발하고 결합강도를 증진시킨다. 그러나 빠른 중합은 중합체의 분자량을 떨어뜨려서 기계적 강도를 저하시키게 된다. 따라서 계면중합이 너무 빠르면 계면에서의 기계적 강도는 감소된다. 반면, 중합이 느리게 나타나면 중합 수축이 커지게 되어 접착강도가 감소하게 된다. 그러므로 계면에서의 레진의 기계적 강도가 적절하다면 빠른 계면중합이 바람직하다. 또한 QAC의 알킬기의 탄소수가 감소할수록 QAC에서의 염소이온의 방출이 촉진되고, 이렇게 높아진 염소이온의 농도는 중합을 촉진하여 결합강도가 저하된다고 생각할 수 있다. 이러한 현상은 QAC의 농도가 감소함에 따라서 중합시간이 길어지는 것으로 설명할 수 있다.

접착강도. Table 1에는 MMA/PMMA계 수지의 인장강도에 미치는 QAC의 종류, CAA의 농도, 그리고 전처리제의 종류의 영향을 나타내었다. 접착강도의 값은 대체로 낮은 값을 보이고 있는데, CAA의 농도에 따라서 접착강도가 크게 변화함을 볼 수 있다. CAA의 농도가 감소함에 따라 접착강도는 큰 폭으로 증가하였고, CAA의 농도가 0.1 $\mu\text{mol/g}$ 에서 0.05 $\mu\text{mol/g}$ 으로 변화함에 따라 전처리제로 10P-3Cu 및 10P-3Fe를 사용한 군에서는 큰 폭으로 접착강도가 증가하였다. 전처리제로 10P-3Cu를 사용하고, QAC로 C14C7을 이용한 경우의 접착강도는 CAA의 농도가 10 $\mu\text{mol/g}$ 일 때와 0.1 $\mu\text{mol/g}$ 일 때는 각각 3.51 MPa, 3.67 MPa이었지만, 0.05 $\mu\text{mol/g}$ 의 농도에서는 6.50 MPa로 높은 접착강도를 보였

**Figure 4.** Effects of QAC structure and CAA concentration on the bond strength of MMA/PMMA resin to dentin treated with 10P-3Cu.

다. QAC 측쇄의 alkyl group이 길어질수록 접착강도는 증가하는 경향을 나타내었는데, CAA의 농도가 0.05 $\mu\text{mol/g}$, 전처리제가 10P-3Cu인 경우를 살펴보면, C18C7에서는 6.78 MPa, C14C7은 6.50 MPa, 그리고 C8C7의 경우에는 5.28 MPa의 순으로 접착강도가 감소하였다. Fig. 4는 QAC의 종류 및 CAA의 농도가 MMA/PMMA계 수지의 상아질에 대한 접착강도에 미치는 영향을 나타내고 있다. 그 결과 CAA의 농도가 0.05 $\mu\text{mol/g}$ 일 때 가장 높은 접착강도를 나타내었고, 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하였다. 그러므로 QAC 및 CAA의 농도는 중합이 이루어지는 한도내에서 최대한 낮은 것이 높은 접착강도를 얻는데 필수적이다. 이것은 레진 자체의 경화

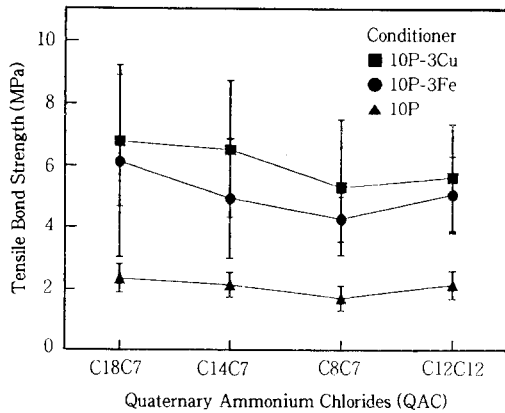


Figure 5. Tensile bond strength of MMA/PMMA resin to dentin in the presence of various conditioners as a function of alkyl group length of QAC (QAC=3.2 μ mol, CAA=0.05 μ mol, CEB=2%).

시간을 길게 하여 물성을 개선하는 것이 접착강도에 보다 높은 영향을 미친다는 것을 의미한다.

본 실험에서는 전처리제로 10P-3Cu, 10P-3Fe, 10P를 각각 사용하였다. 접착의 전처리제로 말레인 산, 질산, 또는 10% 구연산에 3% FeCl_3 를 혼합한 용액을 사용하여 상아질과 법랑질을 처리하는 경우가 많으나 인산이 가장 바람직한 것으로 생각된다. 이것은 인산 음이온이 apatite의 구성성분이므로 치아가 재석회화 될 때 다른 산에 비하여 훨씬 유리하기 때

문이다.^{16,17} Fig. 5에 나타낸 바와 같이 전처리제의 효과는 $10\text{P-3Cu} > 10\text{P-3Fe} > 10\text{P}$ 순으로 나타났고, 10P-3Cu나 10P-3Fe를 사용한 경우가 10P만을 사용한 경우보다 더 큰 접착강도를 나타내었다. Fig. 5에는 QAC의 종류에 따른 접착강도의 변화 및 전처리제의 효과를 나타내고 있다. C18C7과 10P-3Cu를 사용한 경우에는 높은 접착강도를 나타내었다. 또한 사용된 QAC의 측쇄의 길이가 짧은 경우보다 긴 경우에서 접착강도가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그리고 금속이온의 공급이 없으면 CAA에서 Cu이온이 방출되어도 접착에 대한 효과는 거의 없음을 알 수 있다. 본 실험에서는 10P-3Cu를 이용하여 전처리한 경우에서 6 MPa 전후의 접착강도가 얻어졌고, 금속 이온을 포함하지 않는 10P만으로 전처리한 경우에는 2 MPa 전후의 낮은 접착강도를 나타내었다. 이것은 전처리액 내의 금속염이 접착에 중요한 역할을 하고 있음을 나타내는 것으로, TBBO계 레진에서 금속염이 나타내는 효과와 매우 유사하다고 볼 수 있다.¹⁸ 금속염을 함유하지 않는 전처리제 (예 : 10% 구연산)를 이용하여 전처리한 면에 TBBO계 레진으로 접착하였을 경우에는 본 실험에서 나타난 결합강도와 유사한 2-3 MPa 정도의 낮은 접착강도를 보였다.¹⁸ 이것은 금속염이 상아질에 흡착되어 계면에서의 중합을 촉진하기 때문에 나타나는 현상이라고 생각된다.

주사전자 현미경 관찰. 대부분의 파절면은 육안으



Figure 6. SEM photographs of fractured dentin surface after tensile bond strength test. Dentin was treated with 10% phosphoric acid-3% cupric chloride aqueous solution, primed with 35% HEMA aqueous solution and then bonded with the resin containing 3.2 μ mol/g of C18C7, 2% CEB, and 10 (a), 0.1 (b), and 0.05 μ mol/g (c) of CAA.



Figure 7. SEM photographs of fractured dentin surfaces after tensile bond strength test. Dentin was treated with 10P (a, c), 10P-3Fe (b), primed with 35% HEMA aqueous solution, and then bonded with the resin containing 3.2 $\mu\text{mol/g}$ of C18C7 (a), C14C7 (b), and C12C12 (c), and 10 (a) and 0.1 (b, c) $\mu\text{mol/g}$ of CAA.

로 관찰했을 때에는 접착파괴 양상을 보였으나, 이 시편을 SEM을 이용하여 관찰한 결과, Fig. 6과 같은 레진 응집파괴 양상을 나타내었다. 특히 접착강도가 낮은 CAA 10 $\mu\text{mol/g}$ 군에서도 접착강도에 관계없이 레진 응집파괴 양상을 보였다. 이러한 현상은 전처리제 및 QAC의 종류에 관계없이 나타났다. Fig. 6은 10P-3Cu로 처리한 후, QAC로 C18C7을 사용하고 CAA의 농도를 각각 0.05, 0.1, 10 $\mu\text{mol/g}$ 으로 하여 접착한 후의 파단면의 SEM 사진이다. 세 종류의 사진 모두에서 레진 응집파괴 양상을 관찰할 수 있다. 이들의 접착강도는 CAA의 농도가 10 $\mu\text{mol/g}$ 인 경우에 3.76 MPa, 0.1 $\mu\text{mol/g}$ 에서는 5.78 MPa 그리고 0.05 $\mu\text{mol/g}$ 에서는 6.78 MPa를 나타내었다 (Table 1). 한편 SEM 사진에서 일반적인 레진 응집 파괴 상에서는 관찰이 어려운 입자가 산재하여 있는 양상을 볼 수가 있었다. Fig. 7은 파절된 상아질면의 SEM 상으로 각 성분의 농도에 관계없이 산재하는 입자를 볼 수 있다. 이들 군에서의 인장 접착강도는 3-4 MPa 정도로 비교적 낮은 값을 나타내었다 (Table 1). 이러한 입자가 나타나는 이유는 염화동을 함유하는 MMA가 barbituric acid 입자를 만나면 부분적으로 용해되어 그 부분의 barbituric acid의 농도가 올라가게 되어 중합이 매우 빠르게 일어나기 때문이다. 따라서 barbituric acid 입자가 핵이 되어 입자 모양으로 중합이 이루어지게 된다. 이러한

Table 2. Analysis of Variance for the Tensile Bond Strength of MMA/PMMA Resin

source	DF	SS	MS	F	P
CAA	2	72.364	36.182	15.87	0.000
QAC	3	27.362	9.121	4.00	0.009
PreTx	2	147.276	73.638	32.31	0.000
CAA * QAC	6	7.715	1.286	0.56	0.758
CAA * PreTx	4	70.115	17.529	7.69	0.000
QAC * PreTx	6	7.140	1.190	0.52	0.791
CAA * QAC * PreTx	12	12.014	1.001	0.44	0.945
error	144	328.225	2.279		
total	179	627.212			

입자들은 중합이 매우 빠르고, 분자량이 적기 때문에 파단이 생기게 되면 이 부위에서 쉽게 파절이 일어나게 되어 낮은 접착강도를 나타내게 된다.

통계 처리. 접착강도 측정값에 대한 통계분석에 의하면 CAA의 농도, QAC의 종류 및 전처리제는 Table 2와 같이 각각 유의성을 보이고 있다. 각각의 P값은 CAA의 경우에는 0.000, QAC에서는 0.009, 전처리제에서는 0.000으로 높은 유의성을 보였다.

결 론

Barbituric acid/동염/염화물의 3원계 개시제를 사용한 MMA/PMMA 레진에 의한 상아질의 접착은

CuCl₂를 함유한 인산계 전처리제로 처리시, 가능한 한 저농도의 동염과 긴 알킬기를 가지는 4차염화암모늄을 이용하여 접착하는 것이 좋은 것으로 판단되었다. 또한 우수한 상아질 접착을 위해서는 접착계면에서 접착제의 우선적이고 효과적인 단량체 중합이 이루어져야 된다는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. M. Antonucci and R. L. Bowen, *J. Dent Res.*, **56**, 937 (1977).
2. E. J. Jr. Swift, J. Perdigao, and H. O. Heymann, *Quintessence Int.*, **26**, 95 (1995).
3. G. W. Marshall, *The Quintessence*, **13**, 187 (1994).
4. I. R. H. Kramer and J. W. McLean, *Brit. Dent. J.*, **93**, 150 (1952).
5. R. L. Bowen, *Int. Dent. J.*, **35**, 155 (1985).
6. N. Nakabayashi, *Int. Dent. J.*, **35**, 145 (1985).
7. I. Watanabe and N. Nakabayashi, *J. Dent. Mater.*, **13**, 36 (1994).
8. M. Franchi and L. Breschi, *Quintessence Int.*, **26**, 431 (1995).
9. S. Inokoshi, H. Hosoda, C. Harnirattisai, and Y. Shimada, *Oper. Dent.*, **18**, 8 (1993).
10. J. M. Antonucci, C. L. Grams, and D. J. Termini, *J. Dent. Res.*, **58**, 1887 (1979).
11. A. Suzuki, *J. Dent. Mater.*, **15**, 89 (1996).
12. T. Ohta, *J. Dent. Mater.*, **11**, 77 (1992).
13. A. Suzuki and Y. Imai, *Dent. Mater. J.*, **14**, 221 (1995).
14. V. H. Brederbeck, B. Fohlsch, and R. Franz, *Makromol. Chem.*, **92**, 70 (1966).
15. Y. Imai, Y. Kadoma, K. Kojima, T. Akimoto, K. Ikakura, and T. Ohta, *J. Dent. Res.*, **70**, 1088 (1991).
16. Y. Imai and R. Ikemura, *Dent. Mater. J.*, **13**, 66 (1994).
17. J. Kanka, *Quintessence Int.*, **22**, 285 (1991).
18. M. G. Buonocore, *J. Dent. Res.*, **34**, 849 (1955).