

중합조건에 따른 dual cured resin cement의 열분석적 연구

이인복 · 정관희 · 엄정문
서울대학교 치과대학 치과보존학교실

ABSTRACT

THERMAL ANALYSIS OF THE DUAL CURED RESIN CEMENTS ACCORDING TO CURING CONDITION

In-Bog Lee, D.D.S., M.S.D., Kwan-Hee Chung, D.D.S., M.S.D., Ph.D.,
Chung-Moon Um, D.D.S., M.S.D., Ph.D.

Department of Conservative Dentistry, Collage of Dentistry, Seoul National University

The purposes of this investigation were to observe the reaction kinetics of five commercial dual cured resin cements(Bistite, Dual, Scotchbond, Duolink and Duo) when cured under varying thicknesses of porcelain inlays by chemical or light activation and to evaluate the effect of the porcelain disc on the rate of polymerization of dual cured resin cement during light exposure by using thermal analysis.

Thermogravimetric analysis(TGA) was used to evaluate the weight change as a function of temperature during a thermal program from 25~800°C at rate of 10°C/min and to measure inorganic filler weight %.

Differential scanning calorimetry(DSC) was used to evaluate the heat of cure(ΔH), maximum rate of heat output and peak heat flow time in dual cured resin cement systems when the polymerization reaction occurred by chemical cure only or by light exposure through 0mm, 1mm, 2mm and 4mm thickness of porcelain discs. In 4mm thickness of porcelain disc, the exposure time was varied from 40s to 60s to investigate the effect of the exposure time on polymerization reaction.

To investigate the effect on the setting of dual cured resin cements of absorption of polymerizing light by porcelain materials used as inlays and onlays, the change of the intensity of the light attenuated by 1mm, 2mm and 4mm thickness of porcelain discs was measured using curing radiometer.

The results were as follows

1. The heat of cure of resin cements was 34~60J/gm and significant differences were observed between brands($P<0.001$). Inverse relationship was present between the heat of reaction and filler weight %, the heat of cure decreased with increasing filler content($R=-0.967$).
The heat of reaction by light cure was greater than by chemical cure in Bistite, Scotchbond and Duolink($P<0.05$), but there was no statistically significant difference in Dual and Duo($P>0.05$).
2. The polymerization rate of chemical cure and light cure of five commercially available dual cured resin cements was found to vary greatly with brand. Setting time based on peak heat flow time was shortest in Duo during chemical cure, and shortest in Dual during light cure.
Cure speed by light exposure was 5~20 times faster than by chemical cure in dual cured resin cements. The dual cured resin cements differed markedly in the ratio of light and chemical activated catalysts.
3. The peak heat flow time increased by 1.51, 1.87, and 3.24 times as light cure was done through 1mm,

2mm and 4mm thick porcelain discs. Exposure times recommended by the manufacturers were insufficient to compensate for the attenuation of light by the 4mm thick porcelain disc.

4. A strong inverse relationship was observed between peak heat flow and peak time in chemical cure ($R=-0.951$), and a strong positive correlation was observed between peak heat flow and the heat of cure in light cure ($R=0.928$). There was no correlation present between filler weight % or heat of cure and peak time.
5. The thermal decomposition of resin cements occurred primarily between 300°C and 480°C with maximum decomposition rates at 335°C and 440°C.

Key Words : dual cured resin cement, polymerization rate, TGA, DSC, heat of cure (ΔH), peak heat flow, peak heat flow time

I. 서 론

최근 심미적인 치료에 대한 욕구의 증가와 접착 치의학의 발달로 아말감이나 금인레이의 대체물로서 복합레진 또는 도재인레이를 심미적 수복재로 사용하는 경우가 증가하고 있다^{14,28}. 특히 도재인레이는 흡습성이 없어 변색 가능성이 적고 마모저항성이 우수하며, 구강내 환경에서 매우 안정적이고 다양한 색조를 사용할 수 있어 자연치의 색상을 효과적으로 재현할 수 있으며 복합레진 접착제로 접착되어 우수한 변연 폐쇄효과와 적절한 강도 및 치질 보강효과를 가진다^{10,20,55}. 이러한 도재수복물의 접착에 주로 사용되는 레진 시멘트는 기존의 무기질 시멘트와 비교하여 구강내에서 용해성이 거의 없으며 강한 범랑질 및 상아질에 대한 접착 특성과 함께 레진, 도재, 금속 표면에 접착할 수 있는 장점을 지닌다. 따라서 전통적인 금관이나 금인레이와 같은 주조 금속수복물의 합착외에 복합레진 인레이, 도재인레이, porcelain laminated veneer, 전부 도재관, 레진 접착성 금속수복물 및 CAD/CAM 이나 copy milling machine을 이용한 도재수복물의 접착등 심미성 수복치료의 증가와 함께 점차 사용이 증가되는 추세에 있으며 그 물리화학적 특성도 향상되고 있다^{20,37,50}. 초기에는 화학중합형 레진이 이러한 목적에 사용되었으나 술자가 조절할 수 없는 조작시간 및 긴 경화시간과 같은 단점을 지녔다. 광중합형 레진은 이러한 화학중합형 레진의 문제점을 해결하였으나 광조사시 치은연하를 통과하지 못하는 빛의 한계성과 치아조직 및 도재나 경화된 레진과 같은 수복재에 의한 중합광의 감소로 레진의 중합이 감소할 수 있다. 이러한 광중합 레진시멘트의 한계를 해결하기 위하여 최근 주로 사용되고 있는 레진 시멘트는 화학중합(자가중합)과 광중합이 모두 가능한 이중중합 레진시멘트로서 이는 빠른 경화시간을 가진 광중합과 자발적인 화학중합의 장점을 결합시킨 것이다. 따라서 이중중합 레진시멘트는 광중합 레진에 사용되는 camphoro-

quinone 같은 광개시제 외에 화학중합 시스템에서 사용되는 peroxide/amine 성분을 함유하고 있다. 광활성 성분은 수복물의 고정을 위해 레진시멘트의 빠른 초기경화를 제공하며 광 노출이 불충분하여 적절한 중합이 이루어지지 않은 부위는 광조사 후, 지연된 화학반응으로 생성된 자유 라디칼에 의해 중합이 완료된다.

접착용 레진시멘트는 수복용 복합레진과 같이 주로 Bis-GMA, UDMA, TEGDMA 등 methacrylate계의 레진 단량체와 중합수축과 열팽창을 줄이고 마모저항성을 증가시키기 위한 무기질 filler로 구성되어 있으며^{45,46} 단량체의 화학조성, 중합개시제, 중합억제제와 같은 첨가물의 종류와 양, filler 입자의 크기, 색, 그리고 광중합에 의해 중합률과 중합속도가 달라진다⁵.

레진시멘트의 중합반응에 따른 중합률과 경화정도는 접착제의 기계적 특성, 용해도, 크기 안정성, 생체적합성에 영향을 주어 수복물의 수명에 중요한 역할을 한다. 도재와 레진 사이, 레진과 범랑질 및 상아질 사이에 강하고 지속적인 접착을 이루어야 수복치료의 성공을 가져올 수 있으며 이러한 강한 접착을 위해서는 레진시멘트의 적절한 중합이 필수적이다. 자가중합형 레진시멘트의 경우 만일 화학중합에 의한 경화시간이 너무 길거나 광중합 레진시멘트에 있어 광조사가 충분히 이루어지지 않은 경우, 중합이 불완전하여 완전히 경화되지 않은 시멘트는 강도 및 경도가 저하되고 반응하지 않은 성분이 타액에 용해되어 구강조직을 자극하거나 변연누출로 인한 이차우식이 일어나고 접착력의 저하로 충진물이 탈락되어 수복치료의 실패를 가져올 수 있다¹³. 특히 최근 사용이 증가하고 있는 CEREC이나 CELAY와 같이 절삭가공에 의한 도재수복물은 그 기계적 특성과 술자의 숙련도에 따라 50~100 μ m 정도의 틈이 수복물과 와동 사이에 존재한다^{33,40,47}. 따라서 이 간격을 채워주는 시멘트의 변연 폐쇄력과 마모에 대한 저항성은 매우 중요하며 그 물리적 특성은 레진시멘트의 중합도에 크게 좌우된다^{20,21,37,50}.

일반적으로 광중합 복합레진의 중합률과 중합깊이는 레진의 화학적 조성, filler 함량, 조사된 광의 세기, 노출시간, 레진 혹은 개재된 수복물의 광투과도 등에 의해 큰 영향을 받는다.^{5,11,13,43,51)}

이중중합 레진시멘트를 이용하여 도재 혹은 레진인레이나 온레이의 접착시 신속한 경화와 높은 중합율을 얻기 위해 협설면 및 교합면에서 광조사를 하는 바 수복물의 후경과 색상에 따라 레진시멘트의 중합도 및 중합속도가 크게 달라지는 것으로 알려져 있다.

Strang⁴⁹⁾은 음향전달법(acoustic transmission method)을 이용하여 도재수복물 하방에서 광중합 레진의 경화를 연구한 결과 도재편을 통한 광조사시 경화시간이 크게 증가한다고 하였고 Hasegawa⁶⁰⁾은 표면경도측정법으로 복합레진 인레이 하방에서의 이중중합 레진시멘트의 경화를 연구한 바 치아와 수복재에 의한 빛의 감쇠효과를 보상하기에는 제조자가 권장하고 있는 노출시간으로는 부족하며 화학중합 성분은 완전한 경화를 이루지 못하여 시멘트의 최적 경도를 얻기 위해서는 광조사시간을 증가시켜야 한다고 하였다. 또한 Warren⁵⁵⁾은 여러 후경의 도재편 하방에서 광중합 복합레진의 중합시 미세경도가 크게 감소하며 이를 보상하기 위해 광조사시간을 증가시키면 미세경도가 증가한다고 하였으며 Keefe³⁶⁾은 도재편을 통한 빛의 감쇠효과는 색상보다는 도재편의 후경이 더 중요한 요인이라 하였다. Breeding⁸⁾과 Rueggeberg⁴¹⁾은 광중합 복합레진 접착제는 2mm 이상의 레진수복물 하방에서는 90초의 광조사로도 신뢰할만한 중합을 얻지 못하였고 이중중합 레진시멘트에서는 충분한 강도를 얻었으나 화학중합은 광조사에 의해 경화된 레진표면의 경도에 미치지 못하여 역시 적절한 광조사가 필요하다고 하였다. 한편 김과 권²²⁾, Dewald¹³⁾, Ruyter⁴⁶⁾, 그리고 Watt⁵⁶⁾은 FTIR(적외선 분광법)과 표면경도측정법을 이용하여 수중 광중합 복합레진의 중합깊이와 광조사시간에 따른 중합률에 대한 연구를 시행한 바 2mm 이상의 중합깊이에서는 중합률이 급격히 감소하고 중합시간을 크게 연장시켜야 한다고 하였다.

그러나 이들 연구에서는 광조사시간에 차이를 두어 여러 단계의 절편 형태로 중합시킨 후, 경화된 불연속적인 시편의 표면경도분석이나 적외선분광법을 이용한 잔여 반응기(탄소 이중결합)의 존재 비율로부터 중합률이나 중합시간을 추론할 수 밖에 없었고 중합열이나 중합속도와 같은 중합반응역학등은 전혀 알 수 없다. 또한 깊은 와동의 class II 인레이나 온레이와 같은 여러 후경을 가진 도재수복물을 이중중합 레진시멘트를 이용하여 접착할 때 와동 변연, 협부(isthmus) 하방, 그리고 인접 치은면과 같은 여러 수준의 깊이에서 광중합과 화학중합중 어떤 중합반응에 의한 경화가 주로 일어날 것인지, 그리고 각기 다른 중합방법과 중합조건에 따른 경화에는 어느 정도의 시간이 소요될 것인지에

대한 연구는 부족한 실정이다.

레진시멘트의 중합은 발열반응으로 Wolcott⁵⁹⁾과 Griggs¹⁵⁾에 의하면 레진의 중합은 대부분 최대온도점에서 일어나므로 최대온도에 이르는 시간은 경화시간의 기준으로 사용될 수 있다 하였고 McCabe²⁹⁾은 레진의 최대중합반응이 일어나는 시간은 임상적 경화시간과 연관된다고 하였으며 최대중합반응은 곧 최대발열률로 나타난다. 따라서 반응열과 단위시간당 발열률을 측정함으로써 레진시멘트의 경화특성을 평가하는 데 사용할 수 있다. 중합열 및 시간경과에 따른 발열률은 레진시멘트의 중합률 및 중합반응속도와 관련이 있고 최대발열시간은 경화시간과 관련지을 수 있다. 이러한 레진시멘트의 중합에 따른 열역학적 특성은 시간의 함수로 표현되는 중합거동의 분석에 중요하며 이는 열분석 방법으로 측정할 수 있다.

열분석방법은 온도의 함수로 측정된 물질의 물리적 특성을 분석하는 방법으로 복합체의 성분 분석, 제품의 신뢰도, 안정성, 화학반응과 동력학적 특성의 측정에 이용되고 있는 바 중합체, 전자회로의 기판, 광물질, 석유나 석탄등의 물리화학적 특성을 관찰하기 위하여 사용되고 있다. 최근의 열분석기기는 전이온도, 무게소실, 전이에너지, 크기변화, 탄성계수변화등을 측정할 수 있고 정성, 정량분석에 모두 유용하며 어느 중합체의 반응이라도 중합과정을 실시간으로 그리고 연속적으로 분석할 수 있다는 장점을 지닌다.

치의학 분야에서는 이미 많은 연구자들이 시차주사열계량법(differential scanning calorimetry, DSC)^{2,24,25,29,53)}, 시차열분석법(differential thermal analysis, DTA)^{23,26,27,31)}, 그리고 열무게분석법(thermogravimetric analysis, TGA)^{2,3,17)}과 같은 열분석법을 치과용 레진의 분석에 이용하였다.

이에 저자는 이중중합 레진시멘트를 이용하여 도재인레이를 접착시 여러 후경의 도재인레이 하방에서 레진시멘트의 중합속도 및 이와 관련이 있는 여러 요인들의 효과를 알아보기 위해 시차주사열계량법을 이용하여 국내에서 사용되는 수종의 이중중합 레진시멘트를 대상으로 화학중합 및 광중합으로 경화가 일어날 때의 중합방법에 따른 반응역학을 고찰하고, 열무게분석법을 이용하여 레진시멘트의 온도상승에 따른 질량변화와 무기질 filler 함량을 측정하였다. 또한 도재수복물의 감쇠에 의한 중합광의 강도변화가 이중중합 레진시멘트의 중합속도에 미치는 효과에 대하여 고찰한 바 다소의 지견을 얻었기에 이에 보고하는 바이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

현재 국내에서 사용되고 있는 5종의 이중중합 레진시멘트

Table 1. Dual cured resin cements studied

Brand	Code	Resin component	Filler	Batch No.	Manufacturer
Bistite Resin Cement	BRC	MAC-10 G-methacrylate	silica zirconia	82046N	Tokuyama Japan
Dual Cement	DC	UDMA D ₃ MA	silicon dioxide ytterbium fluoride	662153	Vivadent U.S.A.
Scotchbond Resin Cement	SC	Bis-GMA TEGDMA	zirconia silica	11960131	3M U.S.A.
Duolink Inlay Luting Composite	DL	Bis-GMA	0.7 μ glass silica alumina	039146	Bisco U.S.A.
Duo Cement	DUO	Bis-GMA Bis-EMA TEGDMA	barium aluminium borosilicate silicon dioxide 0.04-2.8 μ	7365	Colten Swiss

를 대상으로 실험하였으며 제품명과 제조사 및 제품번호는 Table 1과 같다.

레진시멘트의 광중합을 위해 사용한 광조사기는 3M사의 curing light XL-1000(3M Co., St. paul, Minn.)을 이용하였다. 광중합에 대한 도재수복물의 효과를 관찰하기 위해 사용한 도재편은 porcelain block(CEREC Vitablocs mark II machinable ceramics, shade A2C/ I10, vita, Bad Sackingen, Germany)을 다이어몬드 디스크로 절단 후 자동연마기 Rotopol-V(Struers, Copenhagen, Denmark)를 이용하여 silicon carbide paper #2400 까지 연마하여 1mm, 2mm, 4mm의 후경으로 제작하였다. 이 1mm, 2mm, 4mm의 후경은 임상에서 흔히 볼 수 있는 도재 veneer 및 class II 와동의 도재인레이나 온레이의 교합면과 인접면의 후경을 대표한 것이다.

2. 실험방법

1) 레진시멘트의 열분해와 무기질 filler 함량의 측정

상기 레진시멘트의 paste A와 paste B를 동량 취하여 제조사의 지시에 따라 혼합한 후 40초 동안 광중합시켜 시편을 만든 후 30~50mg 정도를 취하여 백금팬(platinum pan)에 담아 열무게분석기(Thermogravimetric analyzer TGA7 system, Perkin Elmer, U.S.A.)의 furnace에 넣고 25~800 $^{\circ}$ C(in N₂ condition for pyrolysis)의 범위에서 10 $^{\circ}$ C/분의 속도로 가열하여 질량변화(in %)와 그 미분값(질량변화율)을 구하여 이중중합 레진시멘트의 무기질 filler 함량과 온도상승에 따른 질량 변화를 측정하였다.

2) 이중중합 레진시멘트의 중합방법과 여러 중합조건에

따른 열역학적 중합거동의 관찰

(1) 광조사 없이 화학중합만의 경화

레진시멘트 50~100mg을 제조사의 지시에 따라 혼합하여 미리 무게를 측정해 놓은 알루미늄 시료팬(aluminium sample pan)에 담아 밀봉한 후 즉시 시차주사열계량기(Differential scanning calorimeter DSC7 system, Perkin Elmer, U.S.A.)의 37 $^{\circ}$ C(in air)로 조절된 시료접시(calorimeter cell)에 넣은 후 덮개를 덮고 30분 동안 유지하여 시간 경과에 따른 열의 흐름의 변화에 대한 DSC thermogram을 얻었다.

(2) 직접 광조사에 의한 광중합시의 경화

(1)과 같은 방법으로 혼합하여 알루미늄 시료팬에 담아 Mylar strip으로 봉한 후 시료접시에 넣고 덮개를 연 상태에서 시료팬(sample pan)과 기준팬(reference pan)에 두 개의 광조사기를 이용하여 동시에 40초 동안 광조사 하였다. 광조사 동안 두 개의 광조사기의 light guide는 Fig. 1과 같이 투명한 아크릴로 제작된 고정대를 이용하여 같은 높이로 calorimeter cell 상방에 위치시켰고 기준팬으로는 시료팬과 동일한 종류의 레진시멘트를 알루미늄팬에 담아 미리 중합시켜 놓은 것을 사용하였다.

광조사시 두 개의 광조사기로부터 시료팬과 기준팬에 복사된 광량의 차이로 인해 중합열의 측정에 미치는 영향을 상쇄하기 위하여 Vaidyanathan등⁵³⁾의 연구에서와 같이 중합 후 충분한 시간이 흐른 후 중합이 완료된 시편과 기준팬에 다시 1분 간격으로 40초 동안 2회 광조사 하여 base line을 구하였다. 시편의 중합을 위해 첫번째 광조사시 발생한 총 열량에서 2회 및 3회째 이미 중합된 시편에 광조사 해서 측정된 base line 열량의 평균값을 감산함으로써 광중합시 레진시멘트의 중합열을 구하였다. 화학중합의 경우와 같

이 37°C의 등온상태에서 총 10분 동안의 DSC thermogram을 얻었다.

(3) 1mm, 2mm, 4mm 후경의 도재편을 통한 광조사시의 경화

광조사시 도재수복물이 레진시멘트의 중합속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 광조사기 고정대의 light guide 끝부분에 1mm, 2mm, 4mm 후경의 도재편을 붙인 후 (2)와 같은 방법으로 실험을 수행하여 DSC thermogram을 얻었다. 4mm 도재편을 통한 광중합시 광조사시간이 레진시멘트의 중합에 미치는 영향을 알아보기 위하여 광조사시간을 40초, 60초로 변화시켜 상기의 실험을 반복하였다.

위의 실험으로부터 얻어진 DSC thermogram 으로부터 각 시편의 중합열(ΔH), 최대발열률(maximum rate of heat output, peak heat flow), 최대발열시간(peak heat flow time, peak time)을 구하였고 이들 값으로부터 제품별, 무기질 filler의 함량, 중합방법 및 중합조건에 따른 중합 거동의 차이점을 비교 분석하였다.

3) 도재편의 감쇠에 의한 중합광의 강도변화가 이중중합 레진시멘트의 중합속도에 미치는 효과의 관찰

광중합시 인레이나 온레이 수복에 사용되는 도재가 중합 광을 약화시킴으로서 이중중합 레진시멘트의 중합속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 curing radiometer(Curing

radiometer Model 100, Demetron Research Corp. U.S.A.)를 이용하여 광조사기의 light guide 끝과 1mm, 2mm, 4mm 후경의 도재편을 통과한 후 광의 세기의 변화를 측정하였다. 실험 2)에서 사용된 Fig. 1과 동일한 고정대에 장착된 light guide의 끝을 radiometer의 광센서 위에 위치시킨 후 도재편을 투과한 후의 광의 강도와 도재편이 장착되지 않은 광의 강도를 측정하였다. 각 도재편에 대하여 3회 측정하여 평균값을 구하였다.

측정된 광의 세기로부터 이론적으로 예측된 중합반응속도와 실험 2)의 결과가 일치하는지 여부를 비교 분석하였다.

통계분석으로는 제품 및, 중합방법에 따른 차이의 유의성을 ANOVA를 통해 검증하였고 무기질 filler 함량과 중합열, 최대발열률 및 최대발열시간 사이의 관련성을 상관분석(correlation analysis)으로 분석하였다.

III. 실험 성적

1) 레진시멘트의 열분해와 무기질 filler 함량

TGA 분석에 의한 레진시멘트의 무기질 filler 함량은 Table 2와 같고 그 범위는 60.2~78.8% 이었으며, DC가 가장 낮고 SC가 가장 높았다.

TGA thermogram(Graph 1~5)의 분석 결과 레진시멘트의 열분해에 의한 질량감소의 대부분은 300~480°C 사이에서 일어났으며 BRC와 SC는 Table 3과 같이 두 번의 peak를 나타냈고 DC는 336°C 에서, DUO와 DL은 453°C 부근에서 최대의 질량감소율을 보였다.

2) 이중중합 레진시멘트의 중합방법과 여러 중합조건에 따른 열역학적 중합거동

DSC thermogram(Graph 6~35)의 분석 결과 광조사 없이 화학중합으로 경화할 때의 중합열은 33.9~58.7J/gm 이었고 광중합시의 중합열은 37.5~60.1J/gm 이었으며 제품에 따라 뚜렷한 차이가 있었다($P < 0.001$). 각 레진시멘트에 대한 중합열(ΔH)은 Table 4와 같다(Fig. 2). BRC, SC, DL의 경우 광중합시가 화학중합시보다 중합열이 높았으며($P < 0.05$) DC, DUO는 유의성있는 차이가 없었다

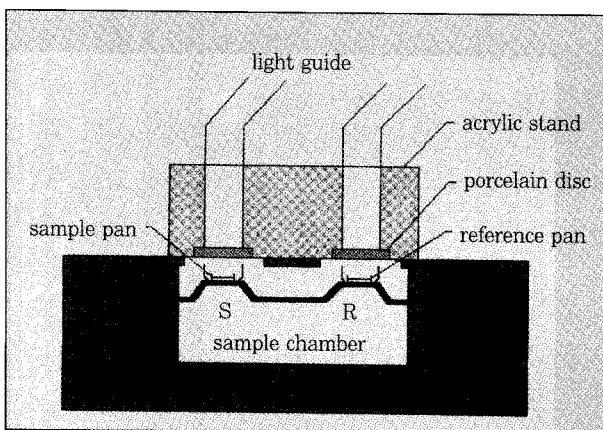


Fig. 1. DSC cell cross section and acrylic stand to fix light guide.

Table 2. Inorganic filler weight % of resin cements

Materials(code)	Filler weight %
BRC	75.87(0.212)
DC	60.18(1.061)
SC	78.75(1.017)
DUO	70.20(2.263)
DL	67.54(1.140)

Standard deviation is in parenthesis.

Table 3. Decomposition temperature observed in TGA thermal breakdown

Materials (code)	Decomposition temperature °C			
	Onset	Peak	End	
BRC	310	342	414	430
DC	300	336	-	400
SC	300	320	434	460
DUO	320	-	455	480
DL	320	-	451	480

Table 4. Heat of cure(-ΔH) and maximum rate of heat output of resin cements

Materials (code)	Heat of cure(J/g)		Maximum rate of heat output(w/g/s)	
	C/C	L/C	C/C	L/C
BRC	39.2(5.45)	47.4(1.82)	0.089(0.002)	2.57(0.089) (28.9)*
DC	58.7(2.40)	60.1(0.71)	0.285(0.052)	4.25(0.559) (14.9)*
SC	33.9(0.75)	37.5(1.70)	0.098(0.014)	1.81(0.018) (18.5)*
DUO	51.2(0.57)	49.4(2.74)	0.581(0.035)	2.83(0.433) (4.9)*
DL	53.2(0.71)	59.4(2.83)	0.197(0.013)	3.25(0.074) (16.5)*

Standard deviation is in parenthesis.

C/C : chemical cure L/C : light cure

Number in ()* is the ratio of L/C to C/C.

w/g/s : watts/gram/sec

(P>0.05).

중합속도와 직접 관련이 있는 최대발열률은 화학중합의 경우 0.089~0.581w/g/s로 제품별로 큰 차이를 보였으며 DUO가 가장 높았다. 광중합의 경우는 1.81~4.25w/g/s의 범위를 보였고 DC가 가장 높았다. 화학중합과 광중합의 비교에서는 BRC의 경우 28.9배의 최대발열률 차이를 보였고 DUO는 4.9배의 최대발열률 차이를 보였다(Table 4).

레진시멘트의 중합열을 무기질 filler의 질량분율을 배제하고 순수 레진성분만으로 환산한 중합열은 Table 5와 같았고 화학중합시는 147.4~171.8J/gm의 범위에 있었으며 광중합시는 150.7~196.4J/gm 이었다(Fig. 3).

레진시멘트의 중합시 중합속도 및 경화시간과 직접 관련이 있는 최대발열시간은 화학중합시와 광중합시 많은 시간적 차이를 나타냈고 제품간에도 뚜렷한 차이가 있었다(Table 6).

화학중합에 의한 경화시 최대발열시간은 56.2~246.0초로 제품간에 큰 차이를 보였고 DUO가 56.2초로 다른 시멘트에 비해 월등히 빨랐다(Fig. 4). 광중합의 경우 최대발열시간은 6.5~12.9초로 제품에 따라 화학중합의 경우보다 중합시간이 5~20배 가량 단축되었다. 광중합시 도재편의 개재 없이 직접 광조사된 경우는 DC가 6.5초로 다른 레진시멘트의 11.2~12.9초에 비하여 약 두 배 가량 빠른 중합

Table 5. Heat of cure of pure resin in resin cements

Materials (code)	Heat of cure of pure resin(J/g)	
	C/C	L/C
BRC	162.5	196.4
DC	147.4	150.7
SC	159.5	176.5
DUO	171.8	165.8
DL	163.9	183.0

$$\Delta H_{\text{pure resin}} = \Delta H_{\text{composite}} / (1-X)$$

X = Filler fraction in composite resin cement

속도를 보였고 1mm, 2mm, 4mm 후경의 도재편이 개재된 상태에서 광조사 한 경우 최대발열시간은 도재편이 없을 때에 비하여 평균 1.51배, 1.87배, 3.24배 가량 증가하였다(Table 6, Fig. 5, 6). 4mm의 도재편을 통한 광조사시 광조사시간을 40초에서 60초로 연장한 경우 DC, SC, DUO, DL은 최대발열시간에 별 차이가 없었으나 BRC의 경우는 4.6초 가량(11.3%) 늘어났으며 이는 40초 만의 광조사로는 최대 효율의 광중합반응이 이루어지지 않았음을 나타냈다(Table 6, Fig. 5, 6).

본 실험에서 측정된 여러 요인 사이의 상호관련성을 알아보기 위해 상관분석을 시행한 결과 무기질 filler 함량과 중합열 사이에는 강한 음의 상관관계가 존재하였다(R=-

Table 6. Peak heat flow time of resin cements during chemical cure and light cure in several condition(unit : sec)

Materials (code)	C/C	L/C without porcelain disc(40s)		L/C with porcelain disc		
		porcelain disc(40s)	1mm(40s)	2mm(40s)	4mm(40s)	mm(60s)
BRC	235.0(31.51)	12.9(0.81)(1/18.2)*	20.7(1.72)	24.6(3.32)	40.8(0.28)	45.4(0.42)
DC	132.5(3.53)	6.5(0.35)(1/20.4)*	9.7(0.51)	12.6(0.57)	18.2(1.60)	18.2(1.61)
SC	246.0(29.72)	12.2(0.57)(1/20.2)*	18.8(1.30)	21.0(0.00)	40.2(2.55)	39.8(1.70)
DUO	56.2(2.55)	11.2(0.21)(1/ 5.0)*	15.0(0.76)	20.7(1.84)	32.7(2.83)	32.9(2.80)
DL	152.0(7.10)	11.7(0.41)(1/13.0)*	18.0(1.83)	23.0(1.41)	40.5(0.62)	40.3(5.66)
Mean	164.3	10.9	16.4	20.4	34.5	35.3
Ratio	15.07	1.00	1.51	1.87	3.17	3.24

Standard deviation is in parenthesis.

Number in ()* is the ratio of L/C to C/C.

Peak heat flow time is the time when maximum rate of heat output occur.

Table 7. Correlation analysis between filler weight %, heat of cure, maximum rate of heat output(peak heat flow), and peak time

	Heat of cure		Peak time	
	C/C	L/C	C/C	L/C
Filler weight %	R = -0.967*	R = -0.912*	R = 0.636	R = 0.871
Heat of cure(C/C)			R = -0.556	
Heat of cure(L/C)				R = -0.613
Peak heat flow(C/C)	R = 0.568		R = -0.951*	
Peak heat flow(L/C)		R = 0.928*		R = -0.849

R = Pearson's correlation coefficient * : Strong correlation present

Table 8. Intensity of transmitted light through porcelain discs and transmittance(Ix/Io), ratio of Rp, presumed ratio of P.T., and ratio of P.T. determined in experiment

Thickness of porcelain	Intensity of light (mW/cm ²)	Transmittance Ix/Io	Ratio of Rp ∝ (Ix/Io) ^{1/2}	Presumed ratio of P.T. ∝ 1/(Ix/Io) ^{1/2}	Ratio of P.T. determined in experiment
0mm	286	1.00	1.00	1.00	1.00
1mm	122	0.43	0.66	1.52	1.51
2mm	83	0.29	0.54	1.85	1.87
4mm	26	0.09	0.30	3.32	3.24

I_x = intensity of transmitted light through thickness x
R_p = rate of polymerization

I_o = original intensity of light
P.T. = peak heat flow time

0.967). 화학중합시 최대발열률과 최대발열시간 사이에는 강한 음의 상관관계가 관찰되었고(R=-0.951) 광중합시의 최대발열률은 중합열과 강한 양의 상관관계를 보였다(R=0.928). 무기질 filler 함량 또는 레진시멘트의 중합열과 화학 및 광중합시 최대발열시간 사이의 상관관계는 관찰할 수 없었다(Table 7, Fig. 7, 8).

3) 도재편의 감쇠에 의한 중합광의 강도변화가 이중중합 레진시멘트의 중합속도에 미치는 효과

Radiometer를 이용하여 광조사기의 light guide 종단 및 1mm, 2mm, 4mm 후경의 도재편을 투과한 빛의 강도는 1.00, 0.43, 0.29, 0.09의 비율로 감소하였다(Table 8, Fig. 9).

광중합에 있어 중합반응속도를 나타내는 방정식³⁵⁾

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{\phi I_a}{k_t} \right)^{1/2}$$

R_p : rate of polymerization

k_p : rate constant for propagation

[M]: monomer concentration

ϕ : quantum yield for initiation=number of propagating chains initiated per light photon absorbed

I_a : intensity of absorbed light

k_t : rate constant for termination

에서 중합속도 R_p는 흡수된 광의 세기 I_a의 1/2 제곱에 비례한다. 측정된 도재편의 후경에 따른 광의 세기의 비율 (I_x/I_o) 1.00, 0.43, 0.29, 0.09로부터 중합속도 R_p의 비율 (I_x/I_o)^{1/2}을 계산하면 1.00, 0.66, 0.54, 0.30이고 최대 발열시간은 중합속도에 반비례하므로 계산된 최대발열시간의 비는 1.00, 1.52, 1.85, 3.32로 예측되었다(Table 8). 이 비율은 실험 2)에서 얻어진 최대발열시간의 비 1.00, 1.51, 1.87, 3.24와 잘 부합되었다(Table 8, Fig. 10).

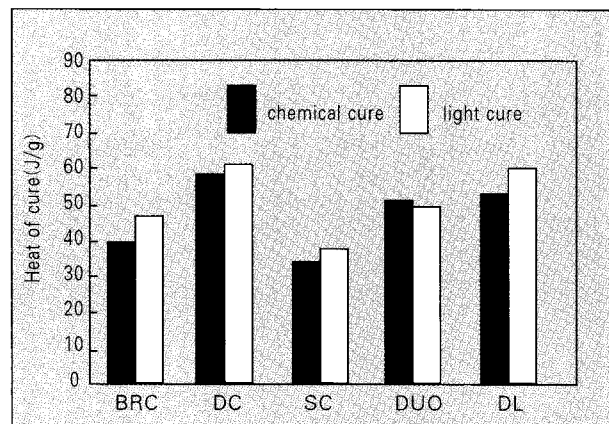


Fig. 2. Heat of cure of resin cements.

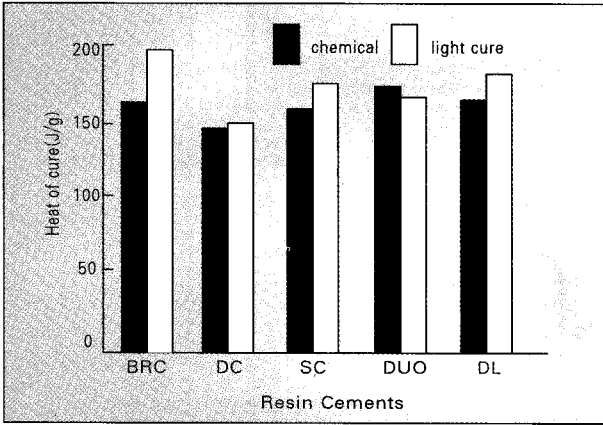


Fig. 3. Heat of cure of pure resin in resin cements.

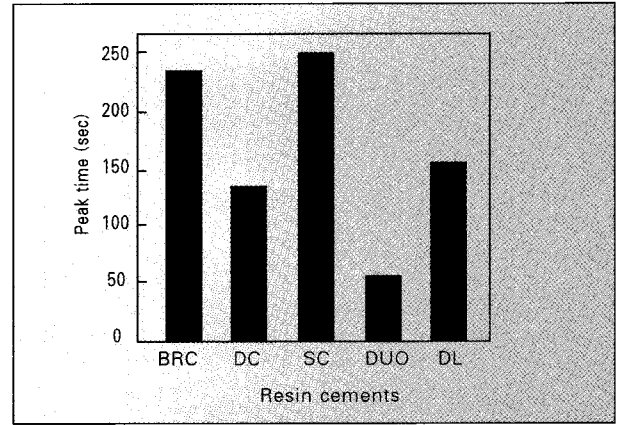


Fig. 4. Peak heat flow time during chemical cure.

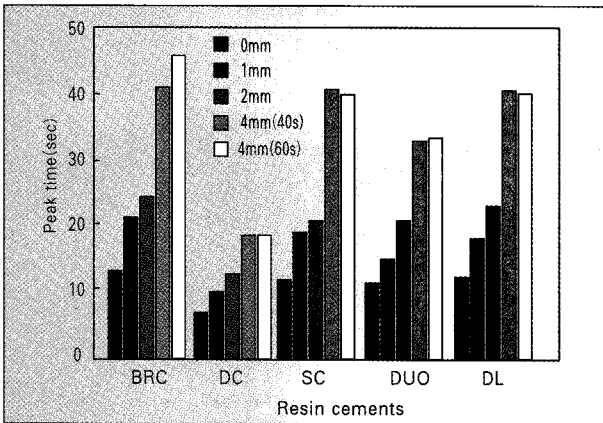


Fig. 5. Peak time during light cure with or without porcelain disc.

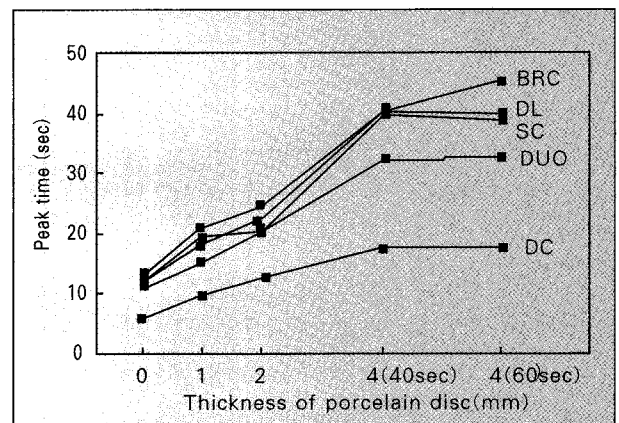


Fig. 6. Peak time in light cure increased with increasing thickness of porcelain.

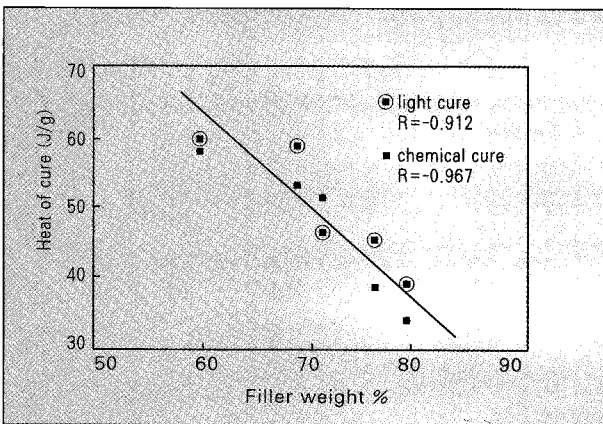


Fig. 7. Linear regression fit of the heat of cure with filler weight percent of commercial resin cements.

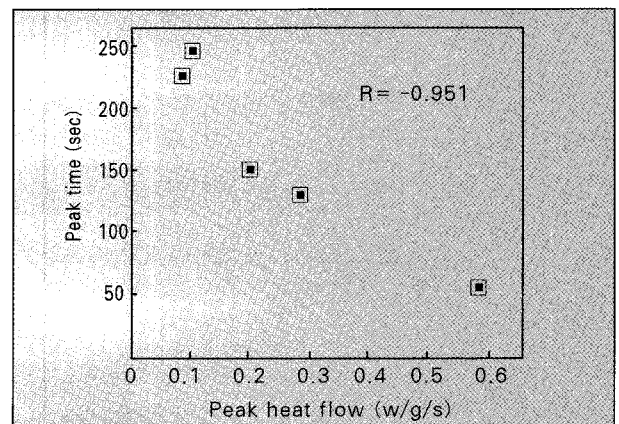


Fig. 8. Inverse relation between peak heat flow and peak time in chemical cure.

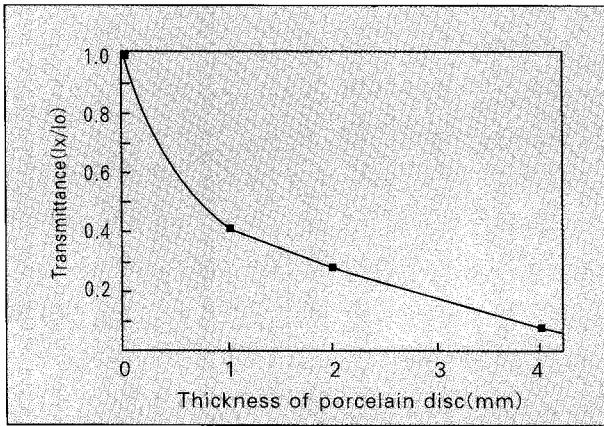


Fig. 9. Transmittance(Ix/Io) decreased with increasing thickness of porcelain disc.

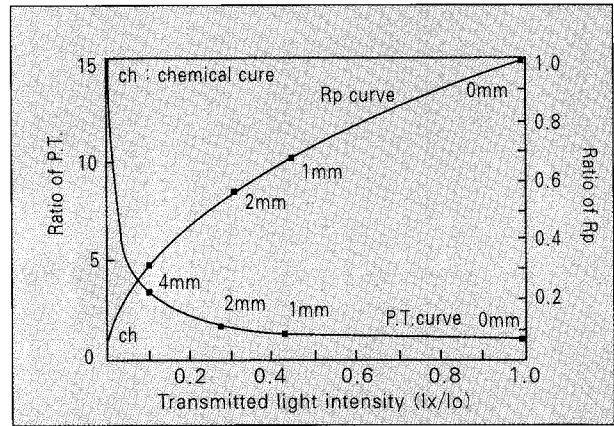


Fig. 10. Intensity of transmitted light through porcelain discs and ratio of Rp, P.T.

IV. 총괄 및 고찰

최근 사용되고 있는 레진시멘트는 화학중합과 광중합이 모두 가능한 이중중합형으로서 두 개의 호제형태로 공급되는 제품이 주종을 이룬다. 그 이유는 금관이나 금인레이 또는 Maryland bridge와 같은 광 비투과성 수복물을 접착할 때는 화학중합에 의한 자가중합이 필수적이고 레진인레이나 도재인레이 또는 porcelain laminate veneer와 같이 광 투과성 수복물을 접착시에는 광중합이 더 빠르고 높은 중합률을 나타내는 장점을 가지기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 임상에서 경험할 수 있는 여러 중합조건에 따라 중합거동을 비교 분석하였다.

이중중합 레진시멘트의 성분은 주로 Bis-GMA 레진과 UDMA, TEGDMA계 레진으로 구성되어 있으며 benzoyl peroxide와 같은 화학개시제와 활성제로서 amine이 두 개의 튜브에 각각 나누어져 있어 혼합시 화학중합이 일어나도록 되어 있고 동시에 한쪽 튜브엔 광중합이 일어나도록 camphoroquinone과 같은 광개시제가 첨가되어 있으며 중합속도의 조절을 위해 hydroquinone과 같은 중합억제제가 소량 함유되어 있다. 그리고 중합수축을 줄이고 물리적 성질을 개선하기 위해 무기질 filler가 첨가되어 있다.

본 TGA 분석의 결과 레진시멘트의 무기질 filler 함량은 질량으로 환산하여 60.2~78.8%의 범위로 제품별로 차이가 있었으며 SC가 78.75%로 가장 높았고 DC가 60.18%로 가장 낮았다(Table 2). 분석로의 온도가 상승함에 따라 110℃ 부근에서 질량감소가 시작되어 300~480℃ 사이에서 열분해에 의한 다량의 질량감소를 나타냈고 700℃ 부근에서 열분해가 완료되어 순수한 무기질만이 남게 되었다. 특히 질량감소를 온도변화에 대한 미분값으로 표현된 그래프(Graph 1~5)의 분석에서는 320~340℃ 부근과 410~450℃ 부근에서 최대의 질량감소율을 나타냈고 제품에 따

라서는 110, 180, 550, 605, 650℃에서도 minor peak를 보였다. 이는 레진시멘트가 두 단계 이상의 과정을 거쳐 열분해됨을 알 수 있으며 Vaidynathan⁵³⁾에 의하면 이는 레진상이 branched Bis-GMA, linear Bis-GMA, TEGDMA와 같은 두 종류 이상의 단량체로 구성되어 있고, 110, 180℃와 같은 낮은 온도에서 minor peak가 나타나는 것은 휘발성 성분이 상실되기 때문이라 하였다.

DSC 분석결과 중합열(-ΔH)과 최대발열률의 비교에서 제품별로 뚜렷한 차이가 있었다(P<0.001). 중합열의 경우 DC가 화학중합과 광중합시 각각 58.7J/g과 60.1J/g으로 최대였고 SC의 경우 각기 33.9J/g과 37.5J/g으로 가장 낮았다(Table 4). filler 함량과 중합열의 상관분석에서는 강한 음의 상관관계(R=-0.967 in chemical cure)를 보인 바 이는 발산되는 중합열은 오직 레진시멘트 내의 레진상의 중합에 의해서만 생성되고 레진상은 무기물 filler 함량이 증가할수록 감소하기 때문이다⁵³⁾. 광중합과 화학중합의 비교에서는 BRC, SC, DL의 경우 광중합시의 중합열이 더 높았으며(P<0.05) 이는 대부분의 레진시멘트에서는 광중합시가 화학중합만의 경우보다 중합률이 증가함을 의미한다. 따라서 광조사를 병행하는 것이 경화된 시멘트의 물성을 향상시킬 것으로 사료된다. Hasegawa¹⁶⁾, Breeding⁸⁾과 Rueggeberg⁴⁾의 연구에서도 광중합할 때 이중중합 레진시멘트의 표면경도가 광조사 없이 화학중합에 의한 경화보다 크게 증가함을 보고하였다. DC, DUO의 경우는 화학중합시와 광중합시 중합열에 있어 유의성 있는 차이가 없었다(P>0.05). Hasegawa¹⁶⁾에 의하면 DUO는 다른 시멘트와 비교하여 화학적 활성성분이 광활성 성분보다 많이 함유된 결과 상대적으로 화학중합시 높은 반응성을 나타내도록 제조되어 있어 빠른 화학중합속도를 보이며 광조사 없이도 높은 표면강도를 보인다 하였다. 이는 본 연구에서 중합시 최대발열시간을 기준으로한 중합속도의 비교에서 DUO가

화학중합시 다른 제품에 비해 2~4배나 빠른 경화속도를 보이는 점과 일치된다.

레진시멘트에서 무기질 filler의 성분을 제외한 순수 레진 성분의 중합열은 화학중합시 147.4~171.8J/g, 광중합시 150.7~196.4J/g의 범위였다(Table 5). 이는 Bis-GMA나 TEGDMA의 이중결합 반응기가 45%의 중합률²²⁾로 중합반응에 참여했다 가정했을 때, 이들의 분자량과 C=C와 2C-C의 결합에너지 차이⁹⁾로부터 계산된 Bis-GMA의 ΔH값 131.9J/g과 TEGDMA의 ΔH값 236J/g 사이에 있었으며 각 제품별 단량체의 배합이나 중합률의 차이로 중합열이 달라진다고 볼 수 있다.

레진시멘트가 경화시 발생하는 모든 열은 중합반응에서 유래한 것으로 중합반응의 정도는 반응열(ΔH)에 비례하며 이는 DSC 곡선에서 시간경과에 따른 발열률곡선과 baseline 사이의 총면적과 같다. 또한 단위시간에 대한 발열량인 발열률(heat flow rate, dH/dt)은 중합반응의 속도와 관련된다. 즉 단위시간당 발열량이 가장 큰 최대발열시간에서 중합반응이 가장 활발히 일어난다 할 수 있다^{2,29,58)}. 중합반응속도와 직접 관련이 있는 최대발열률은 화학중합의 경우 0.089~0.581w/g/s로 제품별로 큰 차이를 보였으며 DUO가 가장 높았다. 이는 화학중합시의 최대발열시간의 비교에서 DUO가 다른 레진시멘트와 비교하여 월등히 빠른 중합속도를 보이는 점과 잘 부합된다. 광중합의 경우는 1.81~4.25w/g/s의 범위를 보였으며 역시 최대발열시간이 가장 짧아 빠른 반응속도를 보여준 DC가 최대발열률도 가장 높았다. 화학중합과 광중합의 비교에서는 BRC의 경우 무려 28.9배의 최대발열률 차이를 보였고 DUO의 경우 4.9배의 최대발열률 차이를 보였다(Table 4).

DSC thermogram(Graph 6~35)에서 시간의 함수로 기록된 반응열의 발산률(dh/dt)은 빠른 속도로 최대값에 도달하고 그 뒤로는 지속적으로 서서히 감소하여 0의 접근선에 이르며 이는 초기에 중합반응속도가 급격히 증가함을 알려주고 그 후 반응률이 감소하는 것은 중합반응을 하는 단량체가 고갈됨을 의미한다. 일반적으로 단량체의 중합과 같이 구성성분이 복잡하지 않은 화학반응은 1차반응역학에 따르는 것으로 볼 수 있으며 1차반응에서 중합반응속도는 다음과 같다.

라디칼연쇄중합(radical chain polymerization)에 의한 화학중합의 경우 중합속도 R_p

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad \text{또는}$$

$$R_p = k_p [M] \left(f k_d \frac{[I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad \text{로 표현되며 (Eq. I)³⁵⁾}$$

R_p : rate of polymerization

k_p : rate constant for propagation

$[M]$: monomer concentration

R_i : rate of initiation

k_t : rate constant for termination

f : initiator efficiency

k_d : rate constant for catalyst dissociation

$[I]$: initiator concentration

광중합의 경우는

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{\phi I_a}{k_t} \right)^{1/2} \quad \text{로 표현된다 (Eq. II)³⁵⁾}$$

ϕ : quantum yield for initiation = number of propagating chains initiated per light photon absorbed

I_a : intensity of absorbed light

위의 식과 같이 중합반응속도는 단량체의 농도 $[M]$ 에 비례하고 중합개시제의 농도 혹은 광의 세기 $[I]$ 의 1/2 제곱에 비례한다³⁵⁾.

초기의 중합속도가 급격히 증가하는 현상은 개시제와 활성제의 화학반응 또는 광조사에 의한 자유 라디칼 생성의 증가와 함께 gel 효과(gel effect, Trommsdorf effect)³⁵⁾로 설명될 수 있다. 반응의 초기에는 생성된 일차 자유 라디칼에 의해 주로 작은 분자량의 중합체를 형성하는 중합반응이 일어나고 어느 정도 중합이 진행됨에 따라 레진시멘트 기질의 점성이 증가하게 된다. 이 결과 성장반응(propagation)을 지속시킬 단량체의 이동성과 정지반응(termination)을 일으키는데 필요한 두 개의 거대 중합체 라디칼(propagating polymer radical)들의 병진확산(translational diffusion)에 의한 이동성이 모두 어려워지며, 상대적으로 후자에 대한 억제 효과가 크게 되어 k_t 가 작아지고 결과적으로 $\frac{k_p}{k_t^{1/2}}$ 의 값이 증가해 중합의 진행과 함께 R_p 가 상승하게 되어 중합속도가 증가한다. 이를 자동가속(autoacceleration)이라 하며 라디칼연쇄중합(radical chain polymerization)의 일반적인 특징이다^{35,54)}. 이 경우 중합반응의 속도는 단량체의 확산속도에 의존하게 되고 이때 형성된 중합체는 큰 분자량을 가진다. 일단 중합반응이 단량체의 확산에 의존하게 되면 중합반응속도는 주로 단량체의 농도에 의존하는 1차반응곡선을 따르게 된다. 이때 단량체 농도의 변화는 $\frac{d[M]}{dt} = -k[M]$ 로 부터 $[M] = [M]_0 e^{-kt}$ (k = rate constant, t = time)로 주어지므로 단량체의 농도가 지속적으로 감소함에 따라 중합반응에 의한 발열률(dh/dt)도 지속적으로 감소하게 되어 0의 접근선에 이르는 본 실험과 같은 발열곡선을 나타내게 된다(Graph 6~35).

Wolcott⁵⁹⁾과 Griggs¹⁵⁾에 의하면 레진의 중합은 발열반응이고 중합의 대부분은 최대온도점에서 일어나므로 최대온도에 이르는 시간은 경화시간의 기준으로 사용될 수 있

다고 하였다. 본 실험은 37°C의 등온상태에서 시행되었으므로 최대온도점 대신 발열률이 최대인 시점을 레진시멘트의 중합반응속도 및 경화시간의 비교 척도로서 사용하였다. 물론 최대발열점 이후에도 중합반응은 지속되나 그 중점을 정하기가 매우 어렵고 McCabe등²⁹⁾에 의하면 최대반응률(최대발열률)에 도달한 시간이 임상에서 경험하는 경화시간과 가장 가깝게 일치한다고 하였으므로 레진시멘트 사이의 상대적인 중합속도의 비교를 위해 본 연구에서는 최대발열시간을 기준으로 하였다. 일반적으로 임상적 경화시간이란 혼합시작부터 수복물을 더이상 외력에 의해 유지시킬 필요가 없을때까지 경과된 시간이다¹⁵⁾.

최대중합열발생시간을 기준으로 한 경화시간은 제품마다 큰 차이를 보였다(Table 6). 화학중합의 경우 DUO가 56.2초로 다른 시멘트보다 월등히 빨랐으며 DC, DL이 그 뒤를 이었고 BRC, SC는 DUO에 비하여 약 4배 가량 느린 반응을 보였다. Asmunssen⁹⁾의 연구에 의하면 경화시간은 중합억제제의 농도에 비례하고 amine과 peroxide의 농도가 증가 할 수록 감소한다 하였으며 본 실험에서 사용된 제품별 경화속도의 차이는 바로 이들의 배합과 관계있다고 볼 수 있다. 임상에서 광중합이 불가능하고 빠른 경화가 필요한 경우에는 DUO를 사용하면 다른 제품보다 신속한 수복물의 접착을 가져와 진료시간을 단축할 수 있고 신뢰성 있는 접착을 얻을 것으로 사료된다. 모든 제조회사가 화학중합에 의한 레진시멘트의 경화시간을 3~7분으로 표기해 놓았고 이는 완전한 중합반응의 종료에 필요한 시간이 아닌 최대발열점을 지난 초기경화를 의미하는 것으로 보인다.

광중합의 경우 화학중합의 경우보다 제품에 따라 5~20배 가량 월등히 최대발열시간이 짧았고 역시 제품별로 차이가 있어 DC의 경우 최대발열시간이 6.5초로 다른 4종 제품의 11~13초에 비하여 절반 가량으로 중합속도가 두 배 정도 빨랐다. 화학중합 대비 광중합시의 최대발열시간의 비율은 DC가 20.4 : 1로 가장 컸고 DUO가 5.0 : 1로 가장 작았다. 이는 DC는 광중합을 일으키는 데 필요한 광개시제의 농도가 화학개시제에 비해 높게 함유되어 있음을 나타내고 DUO의 경우는 상대적으로 화학중합을 일으키는 화학개시제의 함량이 높게 제조되어 제품에 따라 화학적 활성 또는 광활성에 대한 민감도에 있어 큰 차이가 있음을 나타낸다 볼 수 있다.

도재수복물이 광중합에 미치는 효과를 알아보기 위하여 1mm, 2mm, 4mm 후경의 도재편을 통하여 광조사한 경우 각각 약 1.51, 1.87, 3.24배 가량 최대발열시간이 증가하였다. Cook¹¹⁾, Tirtha등⁵¹⁾ 과 Dewald등¹³⁾이 광중합 복합레진을 사용한 연구에 의하면 광중합에 영향을 미칠 수 있는 요소는 레진 단량체의 조성과 filler, 중합개시제, 중합억제제 함량, 광의 세기, 레진 자체 또는 광조사기의 tip과 레진 사이에 존재하는 수복물의 투과도와 흡광도, 광조사시간등이

라 하였다. 도재편의 개재 없이 광조사된 경우는 거의 즉각적으로 중합반응의 속도가 증가하여 모든 레진시멘트가 13초 이내에 최대발열시간에 도달하였다. 이 경우 광조사시간과 광의 세기가 동일하므로 제품별의 차이는 레진시멘트의 조성 즉 filler 함량이나 중합개시제와 중합억제제의 농도에 크게 좌우된다 할 수 있고 전술한 바와 같이 반응속도는 중합개시제 농도의 1/2 제곱에 비례한다. Peak에 도달 후 반응열은 역시 지수곡선 모양을 따라 감소하여 0의 점근선에 이르고 화학중합시에 비하여 급격히 감소하는 바 40초의 광조사가 끝날 시는 발열률이 base line에 다다른다. 이는 40초의 광조사로 빠르고 충분한 중합반응이 광중합에 의해 일어난을 보여준다. 도재편이 개재된 경우는 도재 내에서 빛의 흡수, 산란, 반사에 의한 빛의 감쇠효과가 중요한 역할을 하게 되며, 두께 x인 도재편을 통과한 빛의 강도 Ix는 Lambert의 광흡수에 관한 지수법칙(Lambert's exponential law of absorption)¹⁹⁾에 따라 $I_x = I_0 e^{-\alpha x}$ (I_0 = 광조사기 tip 끝의 빛의 강도, α = 도재편의 감쇠계수)로 주어지고 감쇠계수 α 는 사용된 도재편의 색상이나 투과도 등에 의해 좌우된다. 전술한 Eq. - II 에서와 같이 광중합속도는 감쇠된 빛의 강도의 1/2 제곱으로 영향을 받게 되며 본 실험에서는 1mm, 2mm 후경의 도재편을 통한 광조사시 최대발열시간이 평균 1.51, 1.87배, 4mm 도재편은 3.24배 연장되었다(Table 6, Fig. 5, 6). Radiometer를 사용하여 광조사기의 tip 끝과 후경이 1mm, 2mm, 4mm 인 도재편을 투과한 후 측정된 빛의 강도를 비교하면 각각 1.00, 0.43, 0.29, 0.09의 비로 감쇠되었으며 중합속도에의 효과를 알아보기 위해 이의 제곱근을 취하면 1.00, 0.66, 0.54, 0.30의 비로 중합반응속도가 감소됨을 알 수 있다. 중합반응이 가장 활발히 일어나 반응열이 최대값에 도달하는 시간은 중합속도와는 반비례하므로 이의 역수값을 취하면 각기 1.00, 1.52, 1.85, 3.32의 비가 얻어진다(Table 8). 이는 본 실험에서 얻어진 최대발열시간의 증가율 1.51, 1.87 및 3.24와 매우 근접한 값이다. 즉 중합속도가 광의 세기의 1/2 제곱에 비례한다는 Eq. - II의 방정식 $R_p = k_p[M] \left(\frac{\phi I_a}{k_t} \right)^{1/2}$ 가 이중중합 레진시멘트의 광중합에도 근사적으로 적용될 수 있음이 입증되었다. 물론 이중중합 레진시멘트의 광중합에 있어 화학개시제에 의한 화학중합의 역할도 완전히 배제 할 수는 없지만 광중합에 비하여 화학중합속도는 전술한 바와 같이 5~20배 가량 느리므로 광조사시 중합반응속도를 1차적으로 좌우하는 변수는 광의 세기라 볼 수 있다. 따라서 감쇠계수가 α 이고 두께가 x인 물질을 통과한 광의 세기 $I_x = I_0 e^{-\alpha x}$ 이므로 I_x 를 Eq. - II의 Ia에 대입하면 $R_p = k_p[M] \left(\frac{\phi I_0}{k_t} e^{-\alpha x} \right)^{1/2}$ 가 된다. 따라서 같은 제품의 레진시멘트와 광조사기를 사용할 때 $k_p, [M], \phi, I_0, k_t$ 는 일정하므로 중합속도는 $R_p \propto (e^{-\alpha x})^{1/2}$ 이 되고 경화시간은 중합속도에 반비례하므로 최대발열시간 $\propto (e^{-\alpha x})^{1/2}$ 는

1.649⁵⁴ 이므로 사용될 수복재료의 두께와 감쇠계수만 알면 본 실험의 결과와 비교하여 쉽게 그 경화시간을 예측할 수 있다. 감쇠계수는 광의 파장 및 수복재료의 굴절률, 색상, 복합레진의 경우 filler 입자의 크기, 색, 함량등에 의해 영향을 받는다^{19,51)}.

1mm, 2mm 후경의 도재편을 통한 광조사시는 최대발열 시간이 각각 9~21초 및 12~25초로 광조사시간 40초에 비하여 비교적 짧고 40초의 광조사가 끝날 시는 발열률 곡선이 base line에 근접하여 중합이 거의 완료됨을 보여주고 있으며 주로 광중합에 의한 충분한 중합반응이 일어날 것으로 생각된다. 그러나 4mm 후경의 도재편이 사용된 경우는 매우 늦게 반응속도가 증가하여 최대발열시간이 DC와 DUO를 제외하고는 40초에 이르러 광조사시간이 중합반응에 중요한 요소로 작용하게 된다. 즉 최대발열률을 나타내는 시점에서 가장 활발한 중합반응이 일어나는 바 만일 광조사시간이 본 실험에서 측정된 최대발열시간 보다 부족하면 최대중합반응률에 이르지 못하고 중합이 진행되어 중합률이 낮아지고 경화시간이 길어지기 때문이다. 본 연구에서는 광조사시간의 효과를 관찰하기 위해 4mm 도재편을 통한 광중합시 60초로 광조사시간을 증가시킨 결과 BRC의 경우 최대발열시간이 40초 광조사시에 비하여 4.6초 가량 늘어났다. 이 결과는 40초의 광조사로는 최대중합반응률에 이를 수 없어 최대 효율의 충분한 광중합반응을 얻을 수 없고 45초 이상 광조사를 해야만 효과적인 중합을 얻을 수 있다는 것을 의미한다. 4mm 후경의 도재편을 통한 광조사시 중합반응속도가 서서히 증가하여 peak에 이른 후에도 완만한 발열곡선을 보이며 서서히 감소하였고 BRC, SC, DL은 광조사가 끝난 후에도 약한 중합반응이 지속되어 화학중합시와 비슷한 모양의 발열곡선을 보였다. 이는 조사된 광의 세기가 약한 경우 중합반응은 광중합과 더불어 화학중합도 다소의 역할을 하고 있다는 것을 의미한다. 이러한 결과를 종합하면 4mm 이상의 후경을 지닌 도재 수복물의 접착시는 제조회사가 권장하는 40초의 광조사시간보다 광조사량을 더욱 늘려야 함을 알 수 있으며 이는 Warren⁵⁵⁾의 연구에서 광중합시간을 40초에서 60초로 증가시키면 도재편 아래에서 레진의 미세경도가 증가했다는 보고와 일치한다. Hasegawa등¹⁶⁾은 제조회사가 권장하는 노출시간은 직접 광조사되어 시멘트의 최대 경도를 얻는데 필요한 대략적인 시간이라 하였다.

Rueggeberg등⁴¹⁾에 의하면 광중합 후 화학중합에 의한 지속적인 중합은 이루어지기 어렵다 하였다. 초기의 광 노출은 레진의 급격한 중합을 가져와 레진시멘트는 매우 점도가 높은 gel 상태에 이르며 이러한 점성의 급격한 증가는 연속적으로 화학적 중합반응을 일으키는데 필요한 활성 라디칼 성분의 이동을 방해한다. 따라서 광조사에 의한 초기의 중합정도와 중합억제제에 의한 지연효과는 이중중합 레진의

최종 중합도에 크게 영향을 미치는 요인이며 화학중합에 의한 경화시는 광조사에 의해 경화된 레진 표면의 경도에 이르지 못한다 하였다. 결과적으로 이중중합 레진시멘트는 광활성 재료와 같이 다루어져야만 하며 노출시간을 증가시켜 수복물과 치아의 두께와 불투과도를 보상해야 한다.

상관분석의 결과 무기질 filler 함량 또는 중합열과 최대발열시간 사이의 직접적인 상관관계는 관찰되지 않았다. 그러나 화학중합시의 최대발열률과 최대발열시간 사이에는 강한 음의 상관관계가 관찰되었으며(R=-0.951) 이는 곧 최대발열률은 중합속도와 직접 관련이 있음을 나타낸다. 또한 광중합시의 최대발열률은 중합열과 강한 양의 상관관계를 보였고(R=0.928) 이는 광중합의 경우 매우 빠른 시간에 중합이 완료되므로 중합반응의 대부분이 최대발열시간에 일어남을 알 수 있다(Table 7).

본 연구의 결과를 해석함에 있어 중합속도의 빠르고 느린 정도를 중합물이나 레진시멘트의 우열을 평가하는 비교척도로서 사용해서는 안된다. 중합반응속도는 중합개시제의 농도와 자유 라디칼의 생성속도 및 농도, 그리고 단량체의 농도와 관련되어 있다. 중합률(degree of conversion) 및 중합도(degree of polymerization)와 관련이 있는 동력학적 사슬길이(kinetic chain length)는 하나의 중합체 사슬을 유발하는 각 라디칼에 의해 중합된 단량체 분자의 평균 개수로 정의되며 이는

$$\nu = \frac{k_p[M]}{2k_t[M^*]} = \frac{k_p^2[M]^2}{2k_tR_p} \text{ 또는}$$

$$\nu = \frac{k_p[M]}{2(fk_0k_t[I])^{1/2}} \text{ 로 표현된다(Eq. - III)³⁵⁾ .}$$

ν : kinetic chain length

$[M^*]$: free radical concentration

이 식에서 나타나는 바와 같이 동력학적 사슬길이는 자유 라디칼의 농도 또는 중합반응속도가 증가 할 수록 감소한다. 즉 중합속도나 라디칼 농도가 높을 수록 작은 크기의 중합체 분자가 형성되며 이는 곧 중합도와 중합률의 감소를 의미한다. 동력학적 사슬길이는 중합속도가 일정할 경우 중합개시 방법과는 무관한 단량체의 특성이³⁵⁾. 따라서 중합속도의 감소를 가져오지 않고 중합률을 높일 수 있는 적정량의 자유 라디칼을 생성하기 위한 최적의 중합개시제 농도 및 조사광의 강도에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

임상에서 이중중합 레진시멘트를 이용하여 수복물을 접착 시 인접면, 협면, 설면, 교합면에서 광조사하면 빛이 도달 가능한 변연부위에서는 광중합에 의한 빠른 경화가 일어나

고 치수벽(pulpal wall)이나 치은-축벽(gingivo-axial wall)과 같이 금속이나 도재수복물로 가려진 와동의 깊은 부위는 광중합 및 화학중합에 의한 경화가 동시에 일어날 것으로 사료된다.

실제 임상에서 레진시멘트의 선택과 사용에 있어 접착강도가 매우 중요한 고려 요인이다. 그러나 실험실에서 얻어진 접착강도만을 가지고는 실제 구강내에서 발휘되는 접착력을 예측할 수 있다고 보기는 어렵다. 선택된 레진시멘트가 가지고 있는 최대의 물리적 성질을 발휘하기 위해서는 구강내 환경과 수복물의 상태에 따라 적절한 레진시멘트의 선택과 조작이 필수적인 바 본 연구에서 얻은 여러 결과를 참고하면 최적의 결과를 가져올 수 있는 레진시멘트를 선택하여 성공적인 수복치료를 하는 데 도움을 줄 수 있을 것으로 기대되며 이중중합 레진시멘트의 단량체 성분 및 첨가제의 함량 변화에 따른 중합반응속도와 그에 따른 중합률의 변화, 경화시간과 같은 중합거동에 관한 보다 심도있는 연구가 계속 이루어져야 할 것으로 사료된다.

V. 결 론

5종의 이중중합 레진시멘트(Bistite, Dual, Scotchbond, Duolink, Duo)를 대상으로 열무게분석법(TGA)을 이용하여 온도변화에 따른 질량변화와 무기질 filler 함량을 측정하고 도재인레이 하방에서 이중중합 레진시멘트의 중합거동을 관찰하기 위해 화학중합과 1mm, 2mm, 4mm 후경의 도재편을 통한 광중합시의 중합열 및 최대발열률과 최대발열시간을 시차주사열계량법(DSC)으로 측정하였다. 또한 도재수복물에 의한 중합광의 강도 변화가 광중합속도에 미치는 효과를 알아보기 위해 도재편에 의해 감쇠된 빛의 강도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 레진시멘트의 중합열은 34~60J/gm 이었고 제품에 따라 뚜렷한 차이가 있었으며($P < 0.001$) 무기질 filler 함량이 증가 할 수록 중합열은 감소하는 강한 음의 상관관계를 보였다($R = -0.967$). 또한 레진시멘트의 중합열은 중합방법에 따라 차이가 있었으며 BRC, SC, DL에서는 광중합시 화학중합보다 중합열이 높았으나($P < 0.05$) DC, DUO의 경우는 유의성 있는 차이가 없었다($P > 0.05$).
2. 이중중합 레진시멘트는 제품에 따라 화학중합과 광중합시의 중합반응속도에 있어 큰 차이를 보였으며 최대발열시간을 기준으로 한 경화시간은 화학중합의 경우 DUO, 광중합시는 DC가 가장 짧았다. 광중합시의 중합속도가 화학중합의 경우보다 제품에 따라 5~20배 빨랐으며 화학적활성 및 광활성에 대한 민감도에 있어 큰 차이를 보였다.
3. 도재편에 의한 중합광의 감쇠효과로 1mm, 2mm 도재편을 통한 광중합시는 약 1.51, 1.87배, 4mm 도재편은 약 3.24배 가량 최대발열시간이 증가하였으며 4mm 도재편을 통한 광중합시에는 40초의 광조사로는 최대 효율의 중합이 이루어지지 않았다.
4. 화학중합시 최대발열률과 최대발열시간 사이에는 강한 음의 상관관계가 관찰되었고($R = -0.951$) 광중합시의 최대발열률은 중합열과 강한 양의 상관관계를 보였다($R = 0.928$). 무기질 filler 함량 또는 레진시멘트의 중합열과 최대발열시간 사이의 상관관계는 관찰되지 않았다.
5. 레진시멘트의 열분해에 의한 대부분의 질량감소는 300~480℃ 사이에서 일어났으며 335℃, 440℃ 부근에서 최대분해율을 보였다.

참고 문헌

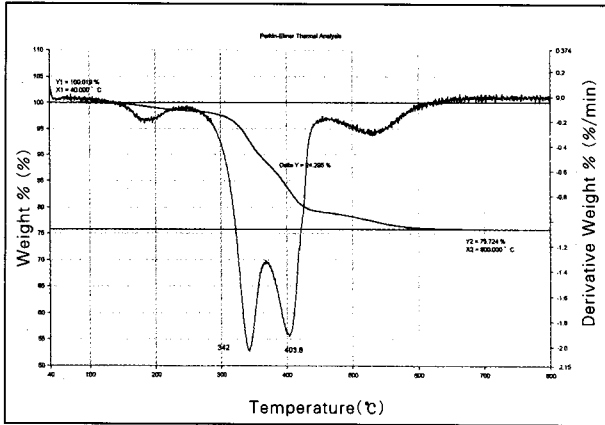
1. Abadie MJM., Appelt BK. : Thermal analysis of dental composite resins, J Dent Res(in press), 1988.
2. Abadie MJM., Appelt BK. : Photocalorimetry of light cured dental composites. Dent Mater., 5: 6-9, 1989.
3. Acharya A., Greener EH. : Thermogravimetric analysis of composite restorative resins. J Dent Res., 51(5): 1363-1368, 1972.
4. Antonucci JM. : Extent of polymerization of dental resin by differential scanning calorimetry. J Dent Res., 62: 121-125, 1983.
5. Asmussen E. : Setting time of composite restorative resins vs. content of amine, peroxide, and inhibitor. Acta Odontol Scand., 39: 291-294, 1981.
6. Berry TG., Barghi N., Godwin JM., and Hunter K. : Measurement of intensity of curing light unit in dental office. J Dent Res., 71: Abstract 442, 161, 1992.
7. Bovis SC., Harrington E., and Wilson HJ. : Setting characteristics of composite filling materials. Brit Dent J., 131: 352-356, 1971.
8. Breeding LC., Dixon DL., and Caughman WF. : The curing potential of light activated composite resin luting agents. J Prosthet Dent., 65: 512-518, 1991.
9. Chang R. : Physical chemistry with applications to biological systems. 2nd edition. 121, Macmillan publishing Co. 1981.
10. Cook WD., Standish PM. : Cure of resin based restorative materials. II. White light photopolymerized resins. Australian Dent J., 28(5):307-311, 1983.
11. Cook WD. : Factor affecting the depth of cure of UV-polymerized composite. J Dent Res., 59(5) : 800-808, 1980.
12. Crisp S. : A study of the temperature changes occurring in setting dental cements. J Oral Rehabilitation, 5: 139-143, 1978.
13. Dewald JP., Ferracane JL. : A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light activated composites. J Dent Res., 66(3): 727-730, 1987.
14. Didier D., Pascal M., and Jacques H. : Recent trends in esthetic restorations for posterior teeth. Quintessence Int., 25: 659-677, 1994.
15. Griggs JA., Shen C., and Anusavice KJ. : Sensitivity of catalyst/base ratio on curing of resin luting agents:

- Polymerization exotherm analysis. *Dent Mater.*, 10: 314-318, 1994.
16. Hasegawa EA., Boyer DB., and Chan DCN. : Hardening of dual cured cements under composite resin inlays. *J Prosthet Dent.*, 66: 187-92, 1991.
 17. Hashinger DT., Fairhurst CW. : Thermal expansion and filler content of composite resins. *J Prosthet Dent.*, 32(4): 506-510, 1984.
 18. James DF. : An esthetic inlay technique for posterior teeth. *Quintessence Int.*, 14: 1-7, 1983.
 19. Jenkins FA., White HE. : Fundamentals of optics. 4th ed., 458-9, McGraw-hill book company, 1976.
 20. Krejci I., Lutz F., and Reimer M. : Marginal adaptation and fit of adhesive ceramic inlays. *J Dent.*, 21: 39-46, 1993.
 21. Krejci I., Lutz F., and Reimer M. : Wear of CAD/CAM ceramic inlays: Restorations, opposing cusps, and luting cements. *Quintessence Int.*, 25: 199-207, 1994.
 22. Kim KH., Um JM., and Kwon HC. : A study on the degree of conversion of light curing composite resin according to the depth of cure and light curing time. *J Kor Acad of Con Dent.*, 22(1): 35-60, 1997.
 23. Kim SO., Kim CW. : Differential thermal analysis of dental resins. *J Kor Dent Mat.*, 16(1): 33-43, 1989.
 24. Kim SC., Kim CW. : Determination of the heat of polymerization of dental composite resins by differential scanning calorimeter(DSC). *Kor J of Oral Biology*, 10(2): 149-159, 1986.
 25. Lee H., Colby C. : Heat of polymerizations of nine mono-, di-, and trimethacrylate esters tested neat and with low levels of peroxide by dynamic differential scanning calorimetry. *Dental Mater.*, 2: 175-178, 1986.
 26. Lloyd CH., Brown EA. : The heat of reaction and temperature rises associated with the setting of bonding resins. *J Oral Rehabilitation*, 11: 319-324, 1984.
 27. Lloyd CH. : A differential thermal analysis(DTA) for the heats of reaction and temperature rises produced during the setting of tooth coloured restorative materials. *J Oral Rehabilitation*, 11: 111-121, 1984.
 28. Martin JT. : Dental amalgam - what are the alternatives?. *Int Dent J.*, 44: 303-309, 1994.
 29. McCabe. JF., Wilson HJ. : The use of differential scanning calorimetry for the evaluation of dental materials. *J Oral Rehabilitation*, 7: 103-110, 1980.
 30. McCabe. JF. : Developments in composite resins. *Br Dent J.*, 157: 440-444, 1984.
 31. McCabe JF. : Cure performance of light activated composites by differential thermal analysis(DTA). *Dent Mater.*, 1: 231-234, 1985.
 32. Moseley H., Strang R., and Stephen KW. : An assessment of visible light polymerizing sources. *J Oral Rehabilitation*, 13: 215-224, 1986.
 33. Mörmann WH. : CAD/CIM in Aesthetic Dentistry : CEREC 10 year anniversary symposium. 263-264, 335-360, Quintessence Publishing Co. Inc., 1996.
 34. Nomoto R., Uchida K., and Hirasawa T. : Effect of light intensity on polymerization of light cured composite resins. *Dent Mater J.*, 13: 198-205, 1994.
 35. Odian G. : Principles of polymerization. 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., 198-243, 286-290, 1991.
 36. O'Keefe KL., Pease PL., and Herrin HK. : Variables affecting the spectral transmittance of light through porcelain veneer samples. *J Prosthet Dent.*, 66: 434-438, 1991.
 37. Ozden AN., Akaltan F., and Can G. : Effect of surface treatments of porcelain on the shear bond strength of applied dual cured cement. *J. Prosthet. Dent.*, 72: 85-88, 1994.
 38. Plant CG., Jones IH., and Wilson HJ. : Setting characteristics of lining and cementing materials. *Brit Dent J.*, 133: 21-24, 1972.
 39. Plant CG., Jones DW., and Darvell BW. : The heat evolved and temperatures attained during setting of restorative materials. *Brit Dent J.*, 137: 233-8, 1974.
 40. Rinke S., Huls A., and Jahn L. : Marginal accuracy and fracture strength of conventional and copy milled all ceramic crowns. *Int J Prosthodont.*, 8: 303-310, 1995.
 41. Rueggeberg FA, Caughman WF : The influence of light exposure on polymerization of dual cure resin cements. *Operative Dentistry*, 18: 48-55, 1993.
 42. Rueggeberg FA., Caughman WF., and Curtis JW. : Effect of light intensity and exposure duration on cure of resin composite. *Operative Dentistry*, 19: 26-32, 1994.
 43. Rueggeberg FA., Caughman WF., Curtis JW., and Davis HC. : A predictive model for the polymerization of photo activated resin composites. *Int J Prosthodont.*, 7: 159-166, 1994.
 44. Ruyter IE. : Conversion in Different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta Odontol Scand.*, 40: 179-192, 1982
 45. Ruyter IE., Sjovik LJ. : Composition of dental resin and composite materials. *Acta Odontol Scand.*, 39 : 133-146, 1981.
 46. Ruyter IE. : Monomer systems and polymerization. In: International symposium on posterior composite resin dental restorative materials, 109-137, Peter Szulc Publishing Co., Netherlands, 1985.
 47. Siervo S., Bandettini B., Siervo P., Falleni A., and Siervo R. : The CELAY system : A comparison of the fit of direct and indirect techniques. *Int J Prosthodont*, 7: 434-439, 1994.
 48. Strang R., Cummings A., and Stephen KW. : Laboratory studies of visible light cured fissure sealant: setting times and depth of polymerization. *J Oral Rehabilitation*, 13: 305-310, 1986.
 49. Strang R., McCrosson J., Muirhead GM., and Richardson SA. : The setting of visible light cured resins beneath etched porcelain veneers. *British Dental Journal*, 163: 149-151, 1987.
 50. Tate WH., Deschepper EJ., and Powers JM. : Bond strength of resin cements to a hybrid composite. *Am J Dent.*, 6: 195-198, 1993.
 51. Tirtha R., Fan PL., Dennison JB., and Powers JM. : In vitro depth of cure of photo activated composites. *J Dent Res.*, 61(10) : 1184-1187, 1982.
 52. Uctasili S., Hasanreisoglu U., and Wilson HJ. : The attenuation of radiation by porcelain and its effect on polymerization of resin cements. *J Oral Rehabilitation*, 21: 565-575, 1994.
 53. Vaidyanathan J., Vaidyanathan TK., Wang Y., and Viswanadhan T. : Thermoanalytical characterization of visible light cure dental composites. *J Oral Rehabilitation*, 19: 49-64, 1992.
 54. Vanherle G., Smith DC. : International symposium on posterior composite resin dental restorative materials, 109-135, Peter Szulc Publishing Co., Netherlands, 1985.
 55. Warren K. : An investigation into the microhardness of a light cured composite when cured through varying thicknesses of porcelain. *J Oral Rehabilitation*, 17: 327-334, 1990.
 56. Watts DC., Amer O., and Combe EC. : Characteristics of

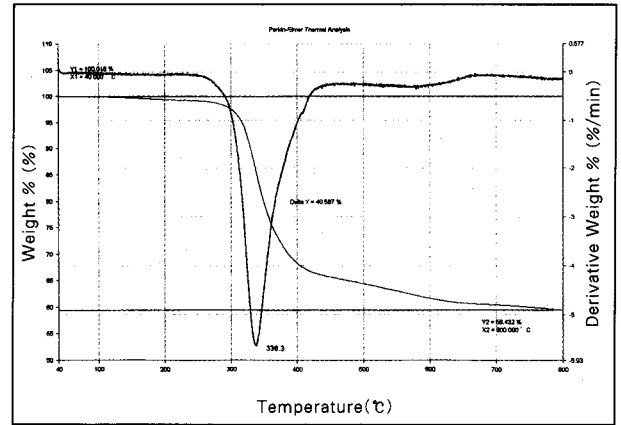
- visible light activated composite systems. *Br Dent J.*, 156: 209-215, 1984.
57. Watts DC., Cash AJ., : Analysis of optical transmission by 400-500nm visible light into aesthetic dental biomaterials. *J Dent.*, 22: 112-117, 1994.
58. Willard HH., Dean JA., Merritt LL., and Settle FA. : Instrumental methods of analysis. 7th edi. 761-777, Wadsworth publishing Co., 1988.
59. Wolcott RB., Paffenbarger GC., and Schoonover IC. : Direct resinous filling materials : Temperature rise during polymerization. *J Am Dent Assoc.*, 42: 253-263, 1951.
60. Zach L., Cohen G. : Pulp response to externally applied heat. *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology.* 19(4): 515-530, 1965.

EXPLANATION OF GRAPHS

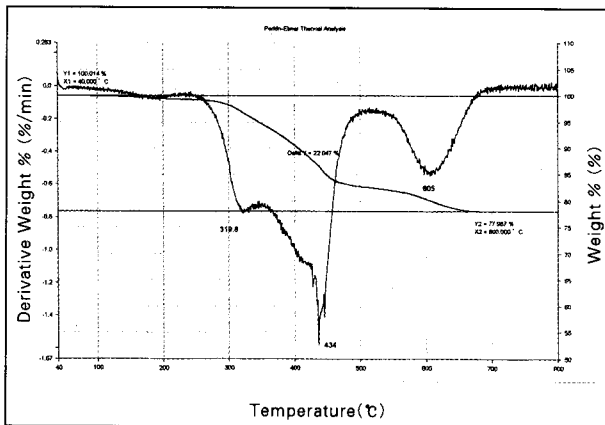
- Graph 1. TGA Thermogram of Bistite
- Graph 2. TGA Thermogram of Dual
- Graph 3. TGA Thermogram of Scotchbond
- Graph 4. TGA Thermogram of Duolink
- Graph 5. TGA Thermogram of Duo
- Graph 6. DSC Thermogram of Bistite when chemical cured
- Graph 7. DSC Thermogram of Bistite when light cured through 0mm porcelain disc
- Graph 8. DSC Thermogram of Bistite when light cured through 1mm porcelain disc
- Graph 9. DSC Thermogram of Bistite when light cured through 2mm porcelain disc
- Graph 10. DSC Thermogram of Bistite when light cured through 4mm porcelain disc(40s)
- Graph 11. DSC Thermogram of Bistite when light cured through 4mm porcelain disc(60s)
- Graph 12. DSC Thermogram of Dual when chemical cured
- Graph 13. DSC Thermogram of Dual when light cured through 0mm porcelain disc
- Graph 14. DSC Thermogram of Dual when light cured through 1mm porcelain disc
- Graph 15. DSC Thermogram of Dual when light cured through 2mm porcelain disc
- Graph 16. DSC Thermogram of Dual when light cured through 4mm porcelain disc(40s)
- Graph 17. DSC Thermogram of Dual when light cured through 4mm porcelain disc(60s)
- Graph 18. DSC Thermogram of Scotchbond when chemical cured
- Graph 19. DSC Thermogram of Scotchbond when light cured through 0mm porcelain disc
- Graph 20. DSC Thermogram of Scotchbond when light cured through 1mm porcelain disc
- Graph 21. DSC Thermogram of Scotchbond when light cured through 2mm porcelain disc
- Graph 22. DSC Thermogram of Scotchbond when light cured through 4mm porcelain disc(40s)
- Graph 23. DSC Thermogram of Scotchbond when light cured through 4mm porcelain disc(60s)
- Graph 24. DSC Thermogram of Duolink when chemical cured
- Graph 25. DSC Thermogram of Duolink when light cured through 0mm porcelain disc
- Graph 26. DSC Thermogram of Duolink when light cured through 1mm porcelain disc
- Graph 27. DSC Thermogram of Duolink when light cured through 2mm porcelain disc
- Graph 28. DSC Thermogram of Duolink when light cured through 4mm porcelain disc(40s)
- Graph 29. DSC Thermogram of Duolink when light cured through 4mm porcelain disc(60s)
- Graph 30. DSC Thermogram of Duo when chemical cured
- Graph 31. DSC Thermogram of Duo when light cured through 0mm porcelain disc
- Graph 32. DSC Thermogram of Duo when light cured through 1mm porcelain disc
- Graph 33. DSC Thermogram of Duo when light cured through 2mm porcelain disc
- Graph 34. DSC Thermogram of Duo when light cured through 4mm porcelain disc(40s)
- Graph 35. DSC Thermogram of Duo when light cured through 4mm porcelain disc(60s)



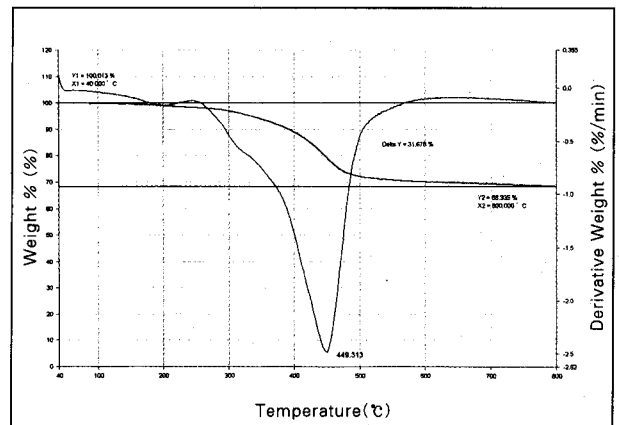
Graph 1.



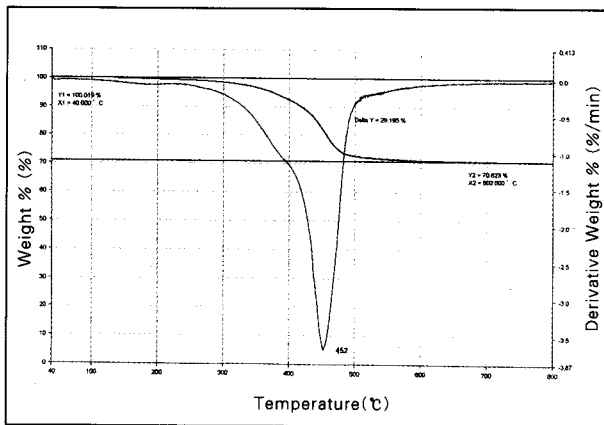
Graph 2.



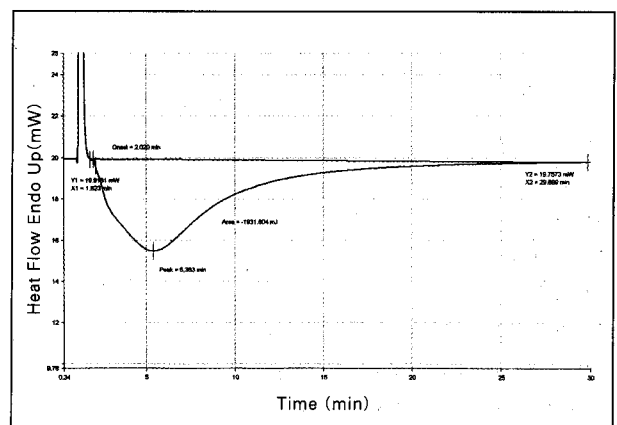
Graph 3.



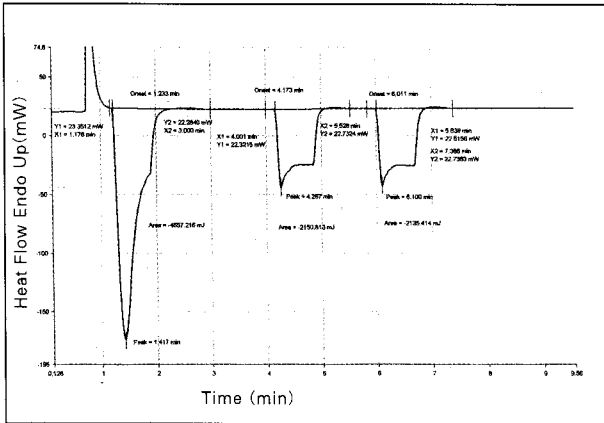
Graph 4.



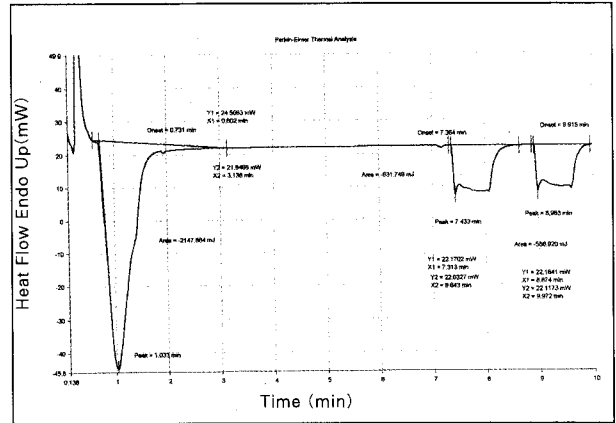
Graph 5.



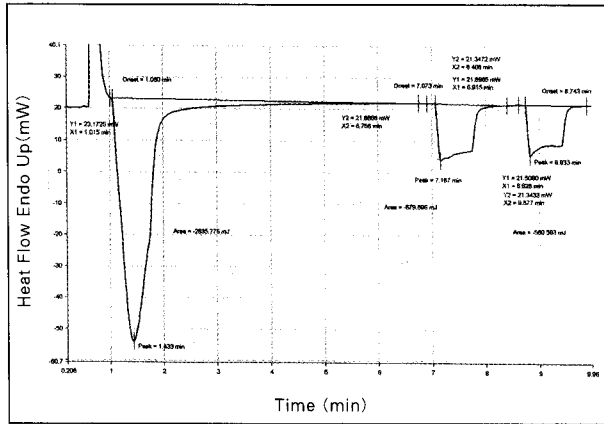
Graph 6.



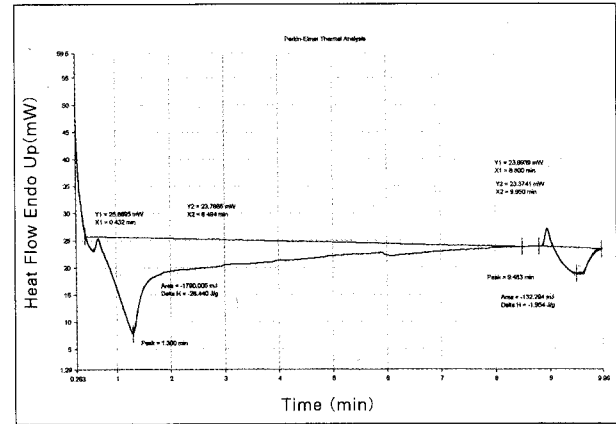
Graph 7.



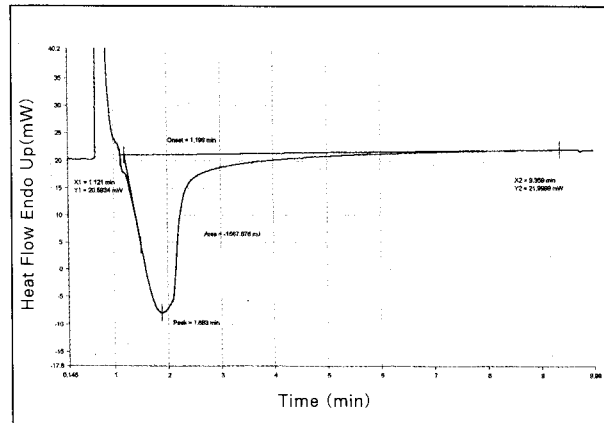
Graph 8.



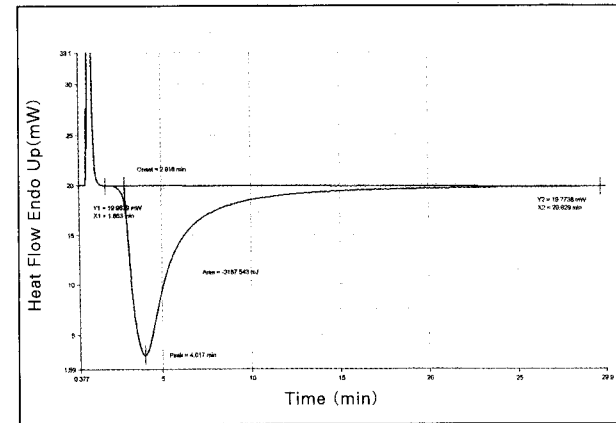
Graph 9.



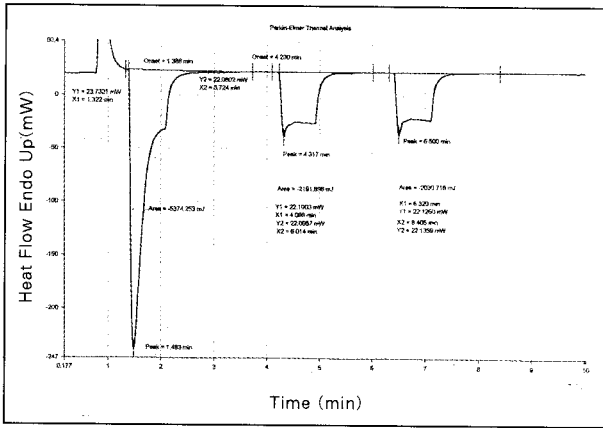
Graph 10.



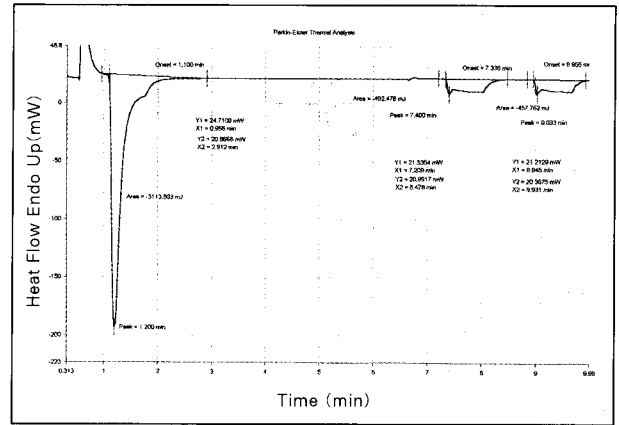
Graph 11.



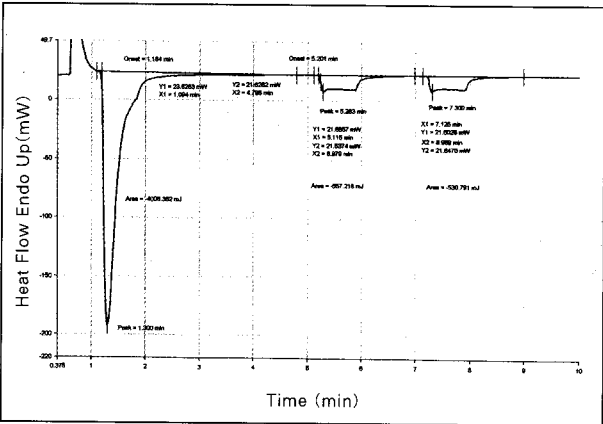
Graph 12.



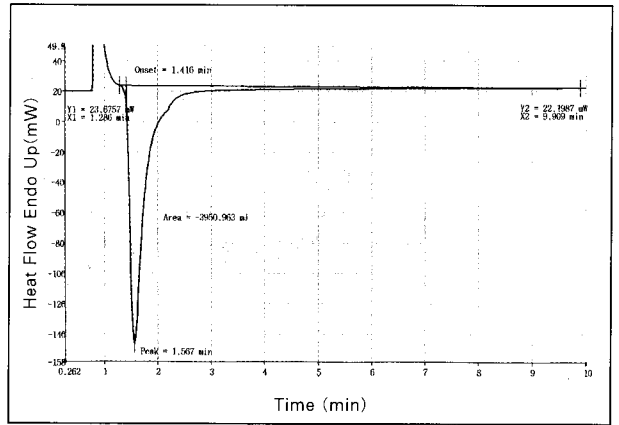
Graph 13.



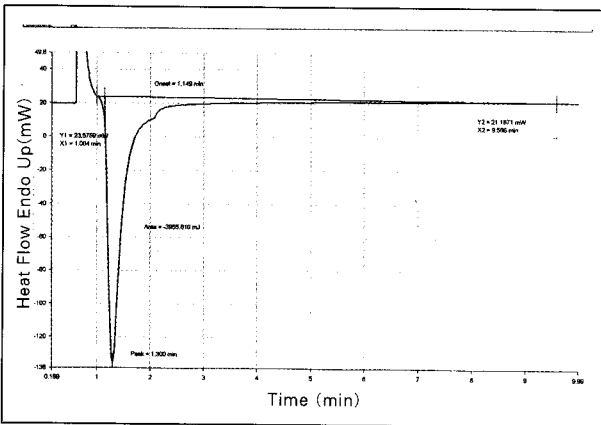
Graph 14.



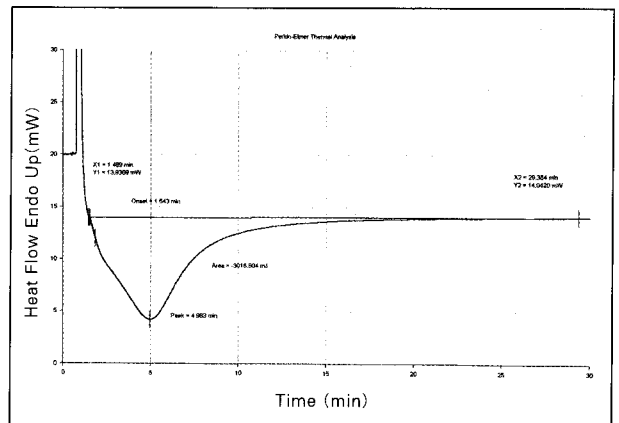
Graph 15.



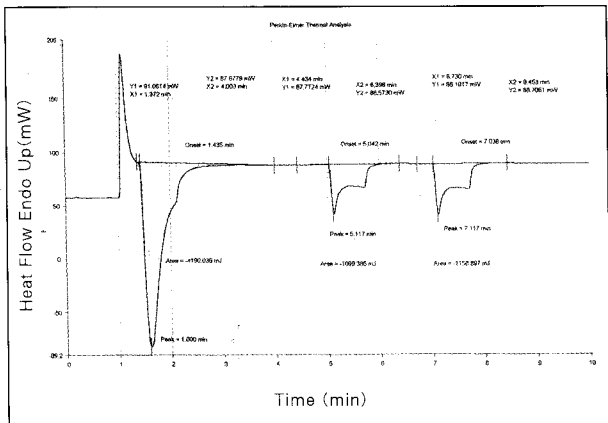
Graph 16.



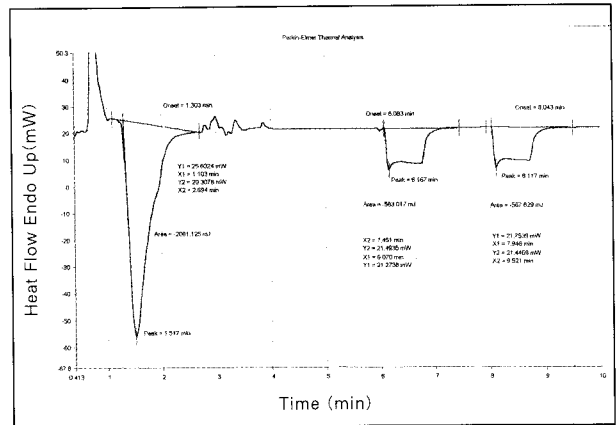
Graph 17.



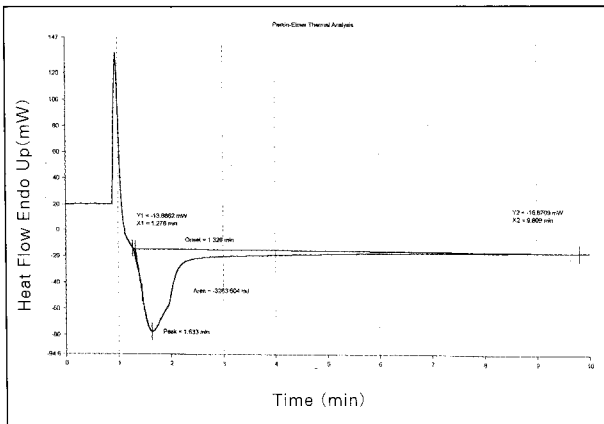
Graph 18.



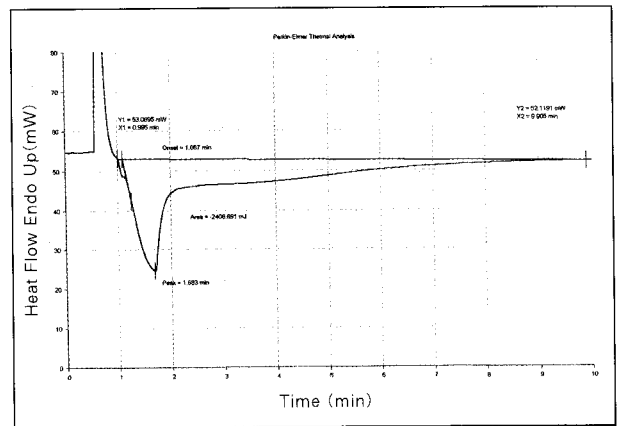
Graph 19.



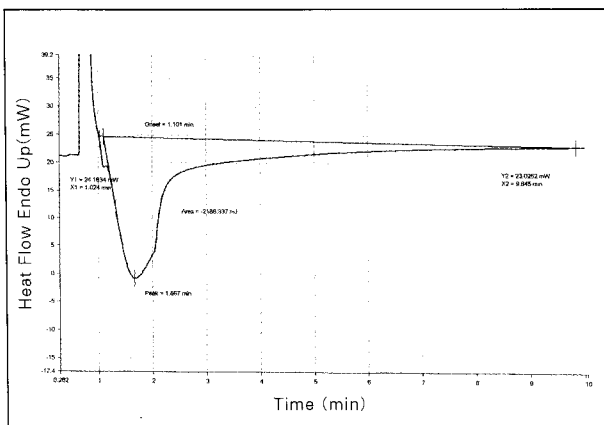
Graph 20.



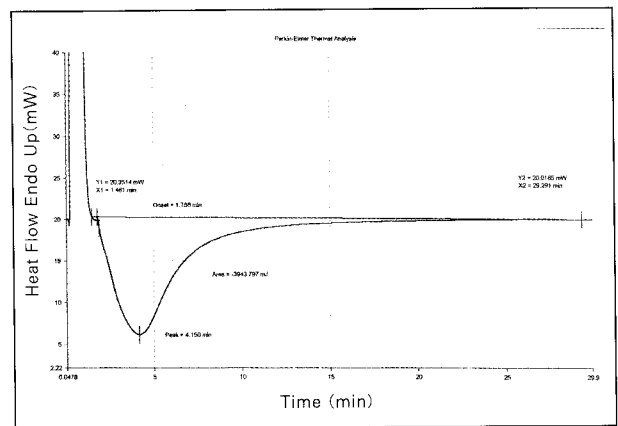
Graph 21.



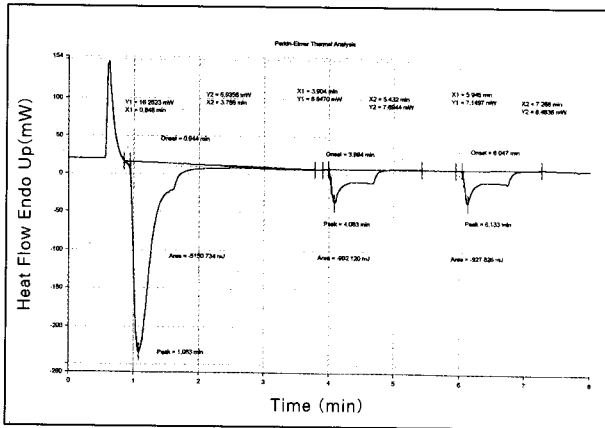
Graph 22.



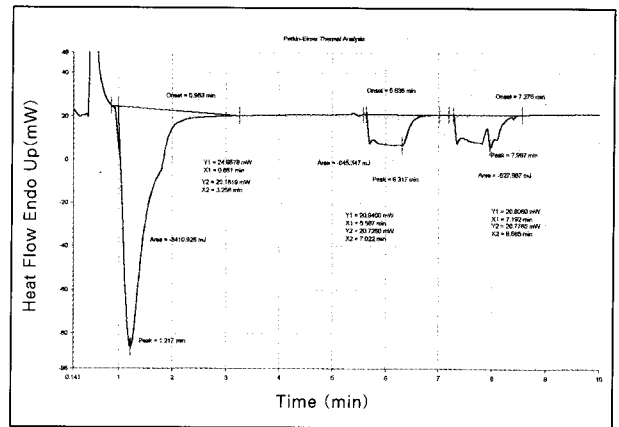
Graph 23.



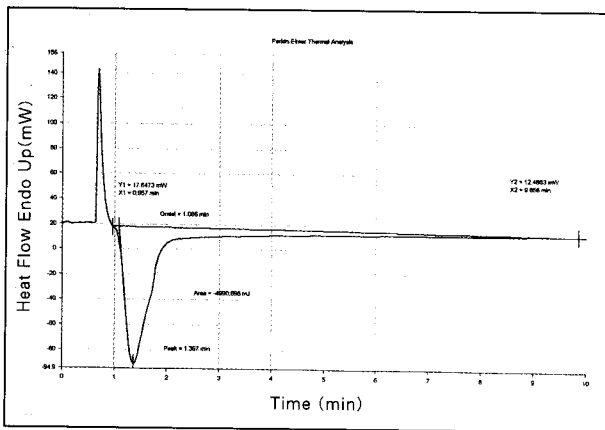
Graph 24.



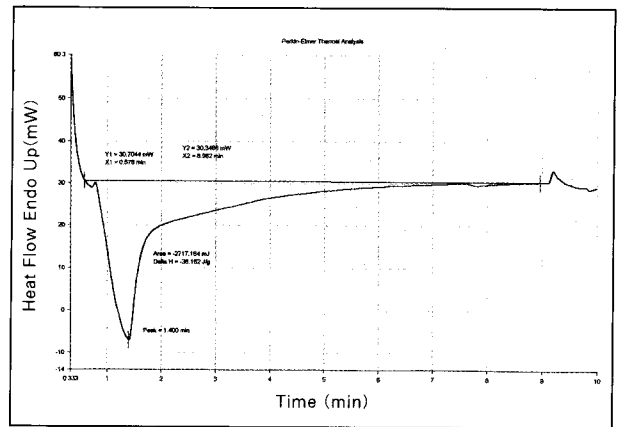
Graph 25.



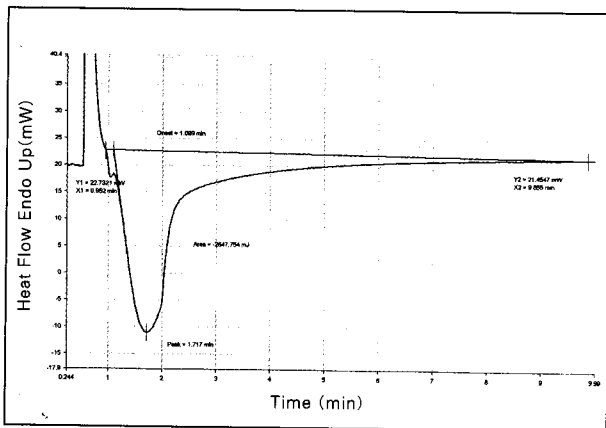
Graph 26.



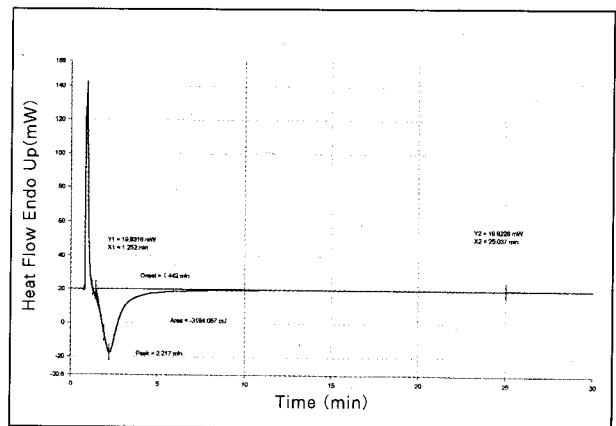
Graph 27.



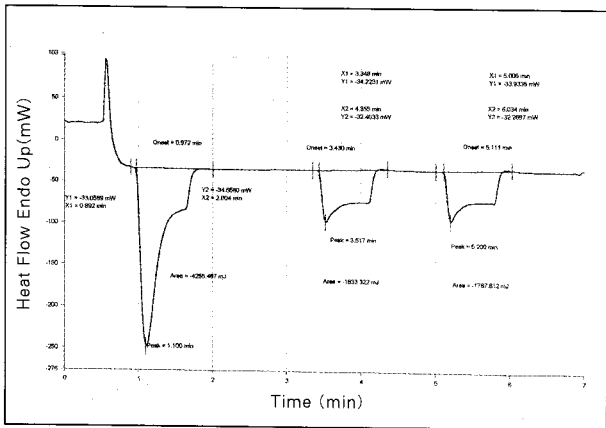
Graph 28.



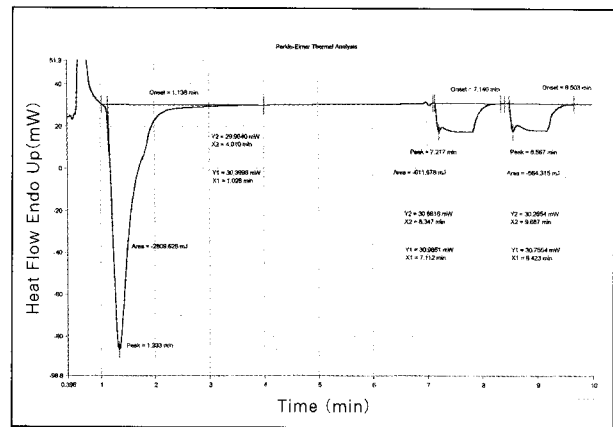
Graph 29.



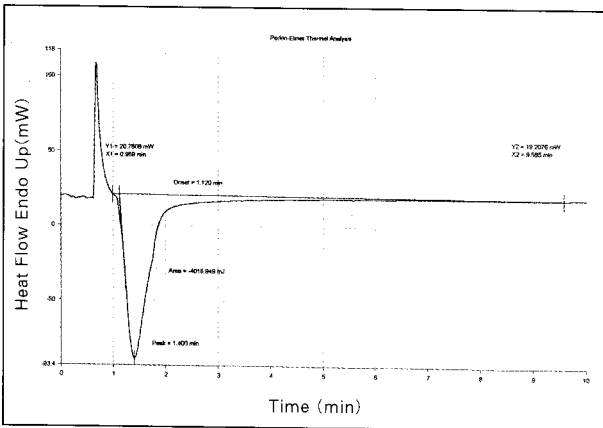
Graph 30.



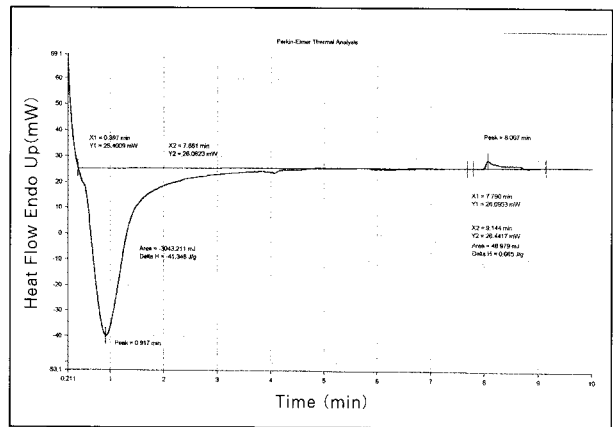
Graph 31.



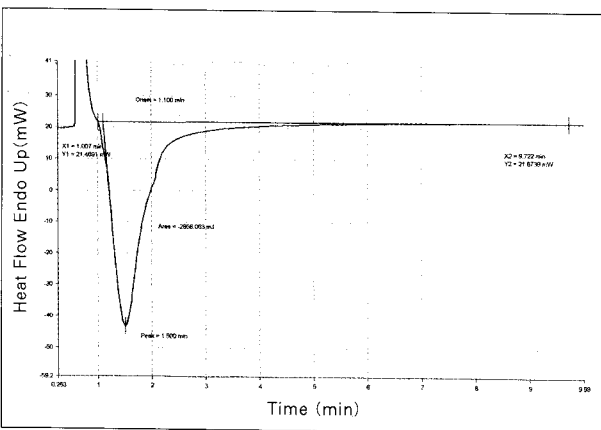
Graph 32.



Graph 33.



Graph 34.



Graph 35.