

치과용 고기능성 접착제

정 진 희 · 안 광 덕 · 박 성 호 · 한 동 근

1. 서 론

치과학은 적합한 기능 회복을 위하여 치아의 결손 부분을 보수 및 처리를 하는 것으로 기능 회복은 물론 우수한 심미성이 고려되고 있다. 결손 부분을 수복하는 보철 치료는 치과 보철 뿐만 아니라 일반 의학 분야에서도 결손된 신체 일부를 회복하기 위하여 많이 이용되고 있다. 특히 치과 보철은 다른 보철과

는 다르게 결손부의 회복뿐만 아니라 그 기능도 함께 회복시켜야 하는 중요한 의미를 지니고 있다. 이러한 보철 치료에 가장 중요시 여겨지는 것중의 하나가 접착제(adhesives)이다.¹

치과 보철 치료에서 접착제가 가장 많이 사용되는 부분이 치과교정(orthodontics)과 수복(restoration) 분야이다. 치과교정 분야에서는 자리를 잘못잡은 치아를 특별한 장치를 이용하여 치아에 응력을 가해



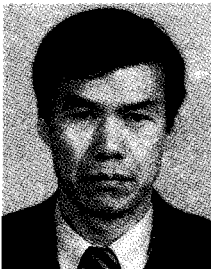
정진희

1997 전남대학교 섬유공학과(학사)
1999 전남대학교 섬유공학과(석사)
1999~ KIST 생체재료연구센터
2000 인턴연구원
2000~ (주)덴키스트 연구원
현재



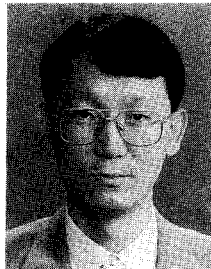
박성호

1987 연세대학교 치과대학(학사)
1990 연세대학교 치과대학(석사)
1993 연세대학교 치과대학(Ph.D.)
1997~ 스위스 줄리히 대학,
1998 Post-Doc.
1994~ 연세대학교 치과대학 부교수
현재



안광덕

1972 서강대학교 화학과(학사)
1979 한국과학기술원 화학과(Ph.D.)
1980 Univ. of Arizona, Post-Doc.
1981 Univ. of Michigan, Post-Doc.
1985~ 미국 IBM연구소, 객원연구원
1986
1979~ KIST 생체재료연구센터
현재 책임연구원



한동근

1983 한양대학교 섬유공학과(학사)
1985 한양대학교 섬유공학과(석사)
1993 서울대학교 의용생체공학과(Ph.D.)
1995~ 미국 Caltech, Post-Doc.
1996
1985~ KIST 생체재료연구센터
현재 책임연구원

Highly Functional Dental Adhesives

한국과학기술연구원 생체재료연구센터(Kwang-Duk Ahn and Dong Keun Han, Biomaterials Research Center, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

(주)덴키스트(Jean Hee Jeong, DentKist, Inc., #982B Hongneung Venture Valley, KIST, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea)

연세치대 보존학교실(Sung-Ho Park, Department of Conservative Dent., Yonsei Univ., 134 Shinchon-Dong, Seodaemun-Ku, Seoul 120-752, Korea)

재배열함으로써 기능을 향상시키는 것이다. 치열고 정시 사용되는 장치는 고정형과 이동형이 있다. 고정형 장치는 치아에 적절한 응력을 부가하기 위하여 브래킷(brackets)을 이용하여 치아에 접착시킴, 이때 치과용 접착제를 이용하여 그 기능을 향상시키고 있다.²

치과 치료중에서 접착제가 가장 많이 사용되는 곳은 수복 분야이다. 수복재료에는 금속, 세라믹 그리고 복합레진 등 다양한 재료들이 사용된다. 이러한 수복재료를 치아에 적용할 때 치과용 접착제는 법랑질(enamel)보다는 결합력이 부족한 상아질(dentin)의 결합에 역점을 두고 개발되고 있으며 최고의 결합력, 사용의 편리성 등을 목표로 계속적인 연구가 되고 있다.^{1,2}

현재 실용화되고 있는 치과용 접착제는 광중합형, 자가중합형 또는 동시에 가능한 제품이 있다. 본 고에서는 치과 치료에 이용되는 전반적인 치과용 접착제의 접착기전 및 최근 동향에 대해서 기술하고자 한다.

2. 치과용 접착제의 접착기전

2.1 치아의 구조

치아는 치관부의 경우 크게 법랑질과 상아질로 이루어져 있다(표 1). 법랑질은 상아질에 비해서 무기질 함량이 많고 밀도가 치밀하며, 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)가 주성분으로 되어있기 때문에 기계적 성질이 우수하고 일련의 화학물질에 대해서 강한 특성을 보인다.

반면 상아질은 우선 내부구조에 상아세관인 관상의 빈공간이 있으며, 법랑질에 비해 무기질 함량이 낮고 내부는 치수로 이루어져 있어 상아질 내부의 수분함량은 법랑질과 비교하여 매우 많다. 또한 상아질의 기계적 성질은 법랑질의 기계적 성질에 비하여 취약하다.

2.2 치과용 접착제의 구성

현재에도 가장 많이 사용되고 있으며 최고의 결합

력을 나타내는 접착시스템(bonding system)은 크게 3가지로 나뉘어진 구성을 가지고 있다.

첫번째 구성 요소는 와동 형성시의 도말층(smear layer)을 제거하고 상아질 표면에 탈회층(구멍)을 만들어 micromechanical bonding을 가능하게 하는 산부식제(etching agent, conditioning agent)이다. 둘째로는 프라이머(primer)라고 하는데 친수성 성분(단량체와 용매)으로 이루어져서 표면을 적절히 습윤시키고 치아면의 물과 섞이며 결국 중합이 일어나고 표면에 결합되어 막을 이룬다. 마지막 세번째 구성은 접착제로 치아 표면의 친수성 프라이머와 일반적인 소수성 수복재를 연결시킬 수 있는 이중의 성분으로 구성되어 있다.

1995년부터 기본형태의 접착시스템의 구성이 다음과 같이 변화되고 있다. 3가지 성분(제 4세대 system: etching, priming, bonding)에서 2가지 성분(제 5세대 system: etching, priming-bonding 또는 etching-priming, bonding) 그리고 다시 1가지 성분(제 6세대 system: etching-priming-bonding)으로 점점 줄어들고 있다.

2.2.1 법랑질 접착

법랑질은 96%가 무기질인 하이드록시아파타이트 결정으로 이루어져 있어서 30%의 인산액에 약 15-30초 동안 노출시켜 약 50 μm 깊이로 부식을 시킨다. Buonocore는³ 산이 1) 표면을 깨끗하게 하고, 2) 표면적을 증가시키고, 3) 더 많이 반응할 수 있는 표면을 형성함으로써 접착을 위한 화학적인 부위를 만든다고 하였다. 그림 1의 (a)는 산부식 처리전의 법랑질의 전자현미경 사진으로 법랑소주 말단의 직경이 약 0.5 μm 이고 3-6 μm 의 다발로 배열되어 있다. (b)는 산부식 처리된 법랑질의 전자현미경 사진으로 법랑소주가 3-5 μm 의 다발에서 용해되고 법랑질 면에 미세기공(microporosities)이 형성된 모습을 보여준다. 산부식 처리된 법랑질 기공으로 흘러들어간 레진은 레진테그(resin tag)를 형성하여 법랑질과 레진간에 강한 접착을 한다(그림 2).

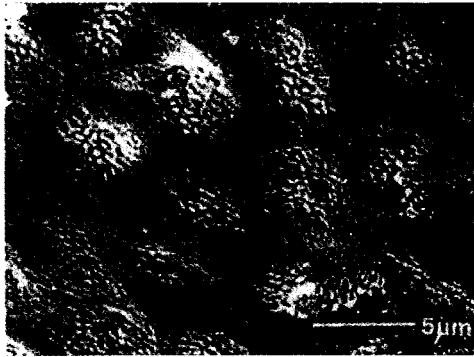
2.2.2 상아질 접착

인산액을 이용하여 법랑질을 처리하는 술식이 임상적으로 성공적이기 때문에 상아질 접착에도 같은 방식으로 접근하게 되었다. 그러나 초기의 상아질 접착 시스템은 매우 낮은 결합강도를 나타내었다.

법랑질은 단백질의 거의 포함하고 있지 않은 반면, 상아질 기질은 부피의 17%가 콜라겐(collagen)으로 구성되어 있다. 콜라겐은 하이드록시아파

표 1. 치아의 화학성분 비교

	상아질(%)	법랑질(%)
무 기 질	70	96
유 기 질	20	1
수 분	10	3



(a) 산부식 처리하지 않은 법랑질



(b) 산부식 처리한 법랑질

그림 1. 법랑질의 전자현미경 사진.

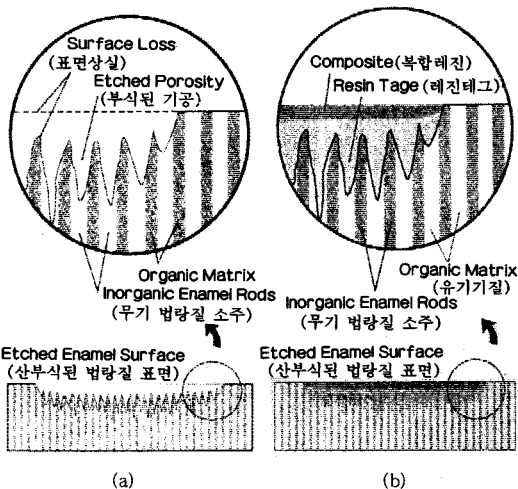


그림 2. 산부식 처리로 법랑질면에 미세기공이 형성되고 (a) 미세기공에 침투된 레진태그 (b).

타이트 결정에 둘러싸여 있기 때문에 접착이 쉽지 않다. 레진이 상아질에 침투될 수 있는 유일한 통로는 상아세관이며 상아질의 구조적 단위는 상아세관

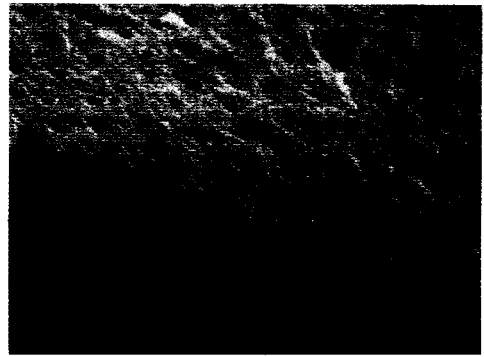


그림 3. 정상적인 상아질면의 SEM 사진



그림 4. 상아질의 구조.

으로 상아질과 법랑질의 경계부에서 치수까지 많은 수의 상아세관이 있기 때문에 다공성의 구조를 갖는다. 직경 1-2 μm 의 상아세관은 치수에서 법랑질까지 치수액(pulpal fluid)을 운반한다(그림 3). 이는 치아의 수화(hydration)를 유지시켜 콜라겐의 파절 강도를 증가시킨다. 상아세관은 관주상아질의 얇은 층으로 둘러싸여 있고 이들 사이는 관간상아질로 구성되어 있다(그림 4). 상아질은 법랑질과 달리 특정한 방향으로 강하지도 약하지도 않다(isotropic). 또한 치아 파절 및 치료시 여러 기구들을 상아질에 사용할 때 상아세관을 폐쇄하는 도말층이라고 하는 특별한 표면을 만든다. 이 층은 치아 삭편, 타액, 세균 및 다른 표면 잔사를 포함하면서 상아질 표면에 가깝게 부착되어 상아세관을 차단시킨다(그림 5).⁴⁻⁶

상아질의 수분 함량, 탄성 및 비균질성과 같은 다양한 성질 때문에 접착에 있어서 많은 문제점을 나타낸다. 또한 치아 표면에서 나타나는 도말층 또한 접착에 어려움을 준다. 치아와의 접착을 힘들게 하는 인자는 1) 구강 내는 항상 침 등의 물기가 있거나 습윤한 상태, 2) 음식물의 섭취에 따라 0~50 $^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도 변화가 있으며 수복재료와 치아의 열팽창계수의 차이에 따라 접착파괴를 일으키기 쉬우며, 3)



그림 5. 상아질 도말층의 SEM 사진.

20~100 kg/cm²의 높은 교합압으로 변연부의 접착 파괴가 쉽다.

일반적으로 상아질 접착제를 사용하여 상아질을 접착하기 위해서는 etching, priming 및 bonding의 세 단계를 거친다. 먼저 산을 이용하여 상아세관을 덮고 있는 도말층을 제거하고 상아질을 부분적으로 탈회시켜 주로 콜라겐으로 구성된 상아질의 유기질 부분을 노출시킨다. 그 다음 친수성기와 소수성기를 함유하는 프라이머는 콜라겐 구조 내로 침투해서 친수성기는 콜라겐 섬유와 결합하고 소수성기는 다음 단계에 적용되는 접착성 레진과 결합함으로써 레진으로 강화된 상아질층이 형성되게 하며, 도말층의 투과성을 증가시켜 도말층에 대한 접착제의 침투를 허용한다. 접착제는 소수성의 복합레진에 접착제를 연결시키기 위해 프라이머와 공유결합을 하며 대부분의 결합 강도는 접착제가 치아의 불규칙한 면을 젖게 하여 치아와 레진이 상호 결합되도록 함으로써 기계적인 결합력을 부여한다(그림 6).

단량체가 상아질의 가장 위에 있는 탈회층을 침투할 때 형성되는 하이브리드층을 hybrid layer,⁷ resin-dentin interdiffusion zone,⁸ 또는 layer of modified dentin이라고⁹ 부르고 있다. 이에 연속되는 중합의 결과로 상아질의 콜라겐 펩티드 사슬을 가진 망상구조가 형성된다. 이 하이브리드층은 1982년 Nakabayashi에⁷ 의해 보고되었고 1990년에야 국제적으로 인정을 받았으며 현재까지 상아질 접착에서 접착강도를 얻을 수 있는 요소로 인식되고 있다.

3. 치과용 접착제의 연구 동향

3.1 세대별 연구 동향

상아질 결합제를 분류하는 기준은 도말층의 처리

BONDING TO DENTINE : DENTINE BONDING AGENTS

Conditioners and Primers Are Used As An Intermediary Between Composite Resin and Dentine

The dentine is typically treated with a mixture of low concentration acid (e.g. maleic or nitric) in a hydrophilic resin mixture such as hydroxyethylmethacrylate (HEMA)

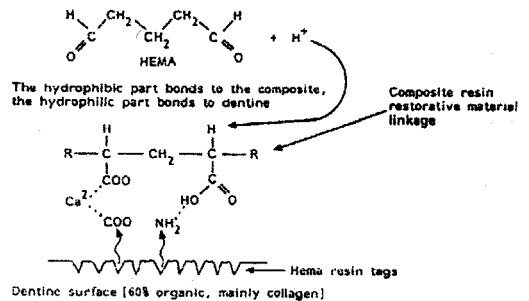
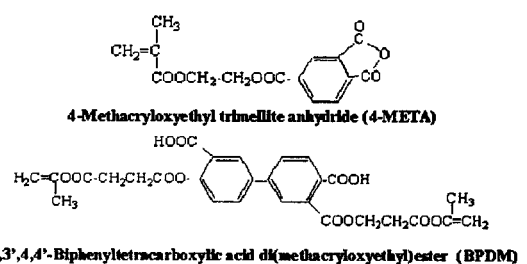
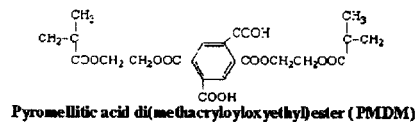
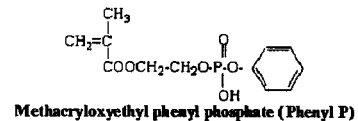
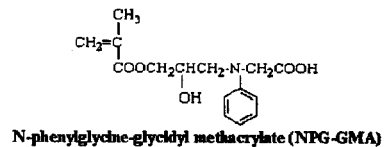
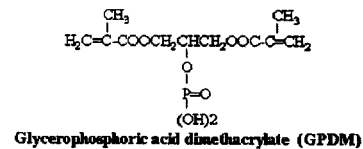


그림 6. 상아질의 접착기전.¹⁰



3,3',4,4'-Biphenyltetracarboxylic acid di(methacryloxyethyl)ester (BPDM)

그림 7. 대표적인 치과용 접착제 단량체의 종류.²⁵

방법 개념이 변하는 시대적인 흐름과 개선된 화학적 성분을 기준으로 세대를 구분하고 있다. 대표적인 치과용 접착제의 단량체를 그림 7에 나타내었다. 제 1세대는 대개 1980년대 이전에 개발된 것으로 상아질 표면의 도말층을 완전히 제거하도록 하고 있다.

1세대 제품들은 glycerophosphoric acid dimethacrylate(GPDM)과 N-phenylglycine-glycidyl methacrylate(NPG-GMA)를 사용하고 있으며 임상적으로 매우 적합하지 않은 결과를 얻었다.¹¹ 제 2세대는 methacryloxyethyl phenyl phosphate(Phenyl P)와 hydroxyethyl methacrylate(HEMA), 2,2-bis[4(2-hydroxy-3-methacryloxypropyl)phenyl]propane(Bis-GMA)를 이용하였다. 도말층을 부분적으로 제거하고 상아질의 무기질 함량을 증가시켜 주며, 상아질 전처리제가 상아질의 감습과 결합할 수 있도록 하고 있다. 이 또한 상아질 자체보다는 도말층에 접착하는 것이었고 역시 낮은 접착강도를 나타내었다. Tao 등은¹² Scotchbond Dure-Cure가 응력을 받았을 때 레진이 아닌 도말층 자체가 응집 파괴를 일으켰으며, 파단면의 양쪽 모두에서 도말층 입자가 남아 있다는 것으로 보아 도말층이 약한 기질을 명백히 보여주었다. 제 3세대는 도말층을 완전히 제거하거나 변형시키는 개념의 것을 의미한다. 즉, 제 3세대 상아질 접착제는 N-tolyglycine-glycidyl-methacrylate(NTG-GMA)와 pyromellitic acid di(methacryloyloxyethyl) ester(PMDM)에 기초하여 상아질을 부식시켜 도말층을 부분적으로 제거하거나 개질시킨 것이다.¹³ 이는 제 2세대 접착제에 비해 접착강도가 증가하기는 하였으나 레진의 투과성이 낮아 효과적이지는 않았다.¹²

제 4세대 상아질 접착제는 전처리제로 도말층을 완전히 제거하는 것으로, Fusayama 등은¹⁴ 40% 인산용액으로 상아질과 법랑질을 일괄처리하였다. 4세대 접착제는 NTG-GMA와 3,3',4,4'-biphenyl-tetracarboxylic acid di(methacryloxyethyl) ester(BPDM)를 사용하였다. 탈회된 상아질로의 레진의 침투에 의해 하이브리드층이 형성되는데, 이는 전술한 Nakabayashi에⁷ 의해 처음으로 자세하게 보고되었다. 유사한 현상이 Gwinnett과 Matsui에¹⁵ 의해 *in vitro*로 처음 관찰되었으며 후에 Simmelink 등에¹⁶ 의해 확인되었고, Gwinnett과 Ripa에¹⁷ 의해 *in vivo*로 증명되었다. 상아질 표면은 습윤한 상태로 남겨져 콜라겐의 수축을 방지하게 하는데 이를 위해서는 친수성 프라이머 용액이 노출된 콜라겐으로 투과하여 하이브리드층을 형성한다.¹⁸ 하지만 임상적으로 가장 적절한 습윤 상태의 상아질은 모호한 것으로 상아질은 과습윤¹⁹ 또는 과건조¹² 상태가 되기 쉽다.

제 5세대 상아질 접착제는 접착 술식의 단계를 줄

여 임상적으로 간편하게 하는 동시에 탈회된 상아질의 콜라겐 수축을 방지하기 위한 목적으로 개발되었다. 이는 두가지 시스템으로 나눌 수 있는데, 프라이머와 접착성 레진이 결합되어 용액이 부식된 법랑질과 상아질에 적용되는 접착제(one-bottle system)와²⁰ 산성을 띤 프라이머를 이용해서 법랑질과 상아질을 처리함으로써 술식을 간편하게 하는 동시에 콜라겐 수축의 위험을 방지하는 접착제(self-etching primer system)이다.²¹

최근에 제 6세대 상아질 접착제가 도입되었는데, 단 한가지 용액으로 상아질과 법랑질을 처리하여 적절한 접착을 이룰 수 있게 하는 것으로 진정한 의미의 단일 단계 접착 시스템이라고 할 수 있다. 접착 술식의 임상적인 단순화라는 의미에서 볼 때 가장 이상적인 접착시스템이라고 할 수 있으나 아직까지 상아질과 법랑질에 대한 접착강도와 내구성 등에 대해서는 보고가 많지 않은 실정이다. 1987년 3M에서는 산부식 처리(self-etch)와 자가 priming system을 선보였다. 상아질을 priming하는 동안 부분적으로 도말층을 제거하기에 충분한 산성을 갖게 만들어진 제품이다.

3.2 재료별 연구 동향

근래에는 복합레진 뿐만 아니라 금속 및 세라믹, 기타 다른 보철물과 치아가 접착가능한 새로운 시스템의 접착제를 선보이고 있다. 금속과 레진의 결합에 사용되었던 4-methacryloxyethyl trimellite anhydride (4-META)를 중합개시제인 tri-n-butyl borate (TBB)를 사용하여 상아질과 결합시킨 결과 우수한 결합강도를 나타냄을 보고하였다.²³ Tagami 등은²⁴ 기존의 상아질 표면처리제가 10 MPa 정도의 결합강도를 나타낸 반면 4-META는 15-20 MPa의 결합강도를 가짐을 보고하였다.

Etching 단계는 상아질은 산도가 높아도 상관없으나 법랑질은 pH가 1이 되어야 원하는 최상의 etching을 할 수 있게 된다. 그러나 접착 레진의 레진 단량체는 산성도가 높을수록 좋은 조건이 아니다. 레진 단량체가 친수성이면서 산성이면 물흡수가 많아지게 되어 기질이 약해지며 접착부위가 녹아서 문제가 생길 수 있다. 또한 산성도가 증가하면 산-염기 반응이 일어나서 중합에 방해가 일어나며 광중합의 경우 광중합제 중의 아민성분이 산에 의한 파괴가 일어나 중합반응에 차질이 생길 수 있다. 그러므로 접착 시스템이 단순화될수록 극복해야 할 문제점이 점차 늘어나고 있다.

표 2. 대표적인 치과용 접착제와 치아와의 전단결합강도^{26,27}

Product	Manufacturer	Components	Bonding Strength (MPa)
Optiobond Solo	Kerr Co., Orange, USA	HEMA, GPDM, PAMM, ethanol, water, Bis-GMA, silica	16.71 ± 4.59
AQ Bond	Sunmedical Co., Kyoto, Japan	Methacrylate monomers including 4-META, p-toluensulfonic acid sodium salt	19.46 ± 4.16
EG Bond	Sunmedical Co., Kyoto, Japan	Dimethacrylate, monomethacrylate, 4-META, acetone	12.81 ± 7.80
One Step	Bisco Dental Products Inc., Itasca, USA	BPDM, Bis-GMA, HEMA, acetone	12.48 ± 2.63
Prime&Bond 2.1	L.D. Caulk-Dentsply Milford, USA	UDMA, PENTA, bisphenol A, dimethacrylate, acetone	12.76 ± 4.24
Single Bond	3M, St. Paul, USA	Bis-GMA, HEMA, water, ethanol, polyalkenoic acid copolymer	15.75 ± 2.02
Scotchbond Multi-Purpose Plus	3M, St. Paul, USA	Primer: HEMA, Polyalkenoic acid Copolymer, water Adhesive: Bis-GMA, HEMA	19.14 ± 4.84

최초의 phosphate 접착제는 1952년에 개발되었고, 그에 관한 연구는 1956년에 Buonocore에²² 의 하여 착수되었다. 초기에 사용되었던 접착제는 두 부분으로 된 화학중합형이었다. 즉, 접착성 메타크릴레이트 단량체는 Phenyl-P와 HEMA 및 두 개의 메타크릴레이트기를 갖는 단량체를 사용하였다. 그리고 중합개시제로는 benzoyl peroxide (BPO)를 사용하였으며 이 system은 약 5-6 MPa의 강도를 보여주었다.

1983년에 3M에서는 Phenyl-P보다는 오히려 친수성에 가까운 Bis-GMA의 phosphate ester를 단량체로 사용하였다. Bis-GMA의 고점도를 이유로 저점도 레진 단량체가 이용되었고, 화학중합개시제인 BPO와 광중합개시제인 camphorquinone(CQ) 그리고 화학중합과 광중합 제품 모두에서 사용되는 sodium benzene sulfonate와 같은 촉진제를 포함하여 화학중합과 광중합을 모두 가능하게 하였다. 이 시스템은 산성 성질이 도말층을 연화시켜 레진의 침투를 증진시킴으로써 결합강도를 얻게 하였으며, 범랑질은 약 6 MPa, 상아질은 약 3 MPa의 강도를 보여주었다.

Kerr에서는 점도가 높은 Bis-GMA대신 urethane dimethacrylate (UDMA)와 triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)를 단량체로 사용하고 광중합개시제인 CQ로 구성된 광중합형 접착

제를 선보였다. 이후에도 Bis-GMA를 변형시킨 새로운 단량체들이 함유된 광중합형 접착제가 많이 사용되고 있다. 또한 Bis-GMA는 bisphenol-A (BPA)와 methacrylic acid로 합성되어 환경호르몬에 대한 우려가 제기되고 있어 Bis-GMA를 대체할 수 있는 새로운 단량체 개발이 진행되고 있는 실정이다. 표 2에는 대표적인 치과용 접착제와 각각의 성분, 그리고 치아와의 전단접착강도를 나타낸 것이다.^{26,27}

4. 결 론

산업의 발전과 함께 생활 수준의 향상 및 인구의 노령화로 점차 복지에 관하여 관심이 증대되고 있다. 치과학 또한 치아의 기능적인 부분의 회복이 아닌 심미적인 치과 수복, 유지 및 예방치과학 등이 점차 발전하고 있다. 최근에는 산부식 외에 프라이머와 접착제를 단일용액으로 만든 새로운 접착 시스템이 개발되어 접착 과정과 사용방법이 비교적 간단하게 개선된 1회 도포형(one-step)으로 발전하였다. 향후 궁극적인 발전 방향은 별도의 상아질 결합제를 사용하지 않고 충전재 자체에 결합 성분을 혼합하는 방식을 적용하게 될 것으로 전망된다.

이러한 치과용 접착제에 관한 모든 연구, 개발 방향은 치과재료 연구의 핵심 역할을 하고 있다. 접착 시스템의 단순화뿐만 아니라 치아와의 접착강도 증가 및 생체친화적인 접착제를 제조하기 위하여 새로운 재료 개발은 여전히 빠른 속도로 진행중이며 복합레진 뿐만 아니라 금속, 세라믹, 기타 다른 재료들과 치아의 상아질, 법랑질 모두에 접착강도를 갖는 새로운 고기능성 치과용 접착제가 개발될 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. J. W. Nicholson, *Adhesion & Adhesives*, **20**, 11 (2000).
2. J. W. Nicholson, *Adhesion & Adhesives*, **18**, 229 (1998).
3. M. G. Buonocore, *J. Dent. Res.*, **34**, 849 (1955).
4. R. Garberoglio and M. Brannstrom, *Arch. Oral Biol.*, **21**, 355 (1976).
5. B. Mendis and A. I. Darling, *Arch. Oral Biol.*, **24**, 725 (1979).
6. N. Mukai, et. al., *J. Jpn Prosthodon. Soc.*, **34**, 167 (1990).
7. N. Nakabayashi, *J. Jpn Dent. Mat. Dev.*, **1**, 78 (1982).
8. B. Van Meerbeek, A. Dhem, M. Goret Nicaise, M. Braem, P. Lambrechts, and G. Vanherle, *J. Dent. Res.*, **72**, 495 (1993).
9. G. Kato and N. Nakabayashi, *Dent. Mater.*, **12**, 250 (1996).
10. S. E. B. Jones, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **15**, 109 (1995).
11. R. L. Bowen, *J. Dent. Res.*, **44**, 895 (1965).
12. L. Tao, D. H. Pashley, and L. Boyd, *Dent. Mater.*, **4**, 208 (1988).
13. N. Nakabayashi and D. H. Pashley, "Hybridization of Dental Hard Tissues", Tokyo, Quintessence (1998).
14. T. Fusayama, M. Nakamura, N. Kurosaki, and M. Iwaku, *J. Dent. Res.*, **58**, 1364 (1979).
15. A. J. Gwinnett and A. Matsui, *Arch. Oral Biol.*, **12**, 1615 (1967).
16. J. W. Simmelin V. K. Nygaard, and D. B. Scott, *J. Dent. Res.*, **55**, 731 (1974).
17. A. J. Gwinnett and L. W. Ripa, *Arch. Oral Biol.*, **18**, 435 (1973).
18. J. Kanca, *Am. J. Dent.*, **9**, 273 (1996).
19. F. R. Tay, A. J. Gwinnett, and S. H. Y. Wei, *Am. J. Dent.*, **9**, 43 (1996).
20. M. Ferrari, G. Goracci, and F. Garcia-Godoy, *Am. J. Dent.*, **10**, 224 (1997).
21. I. Watanabe and N. Nakabayashi, *Quintessence Int.*, **24**, 335 (1993).
22. M. Buonocore, W. Wilernan, and F. Brudevold, *J. Dent. Res.*, **35**, 846 (1956).
23. K. Nagata, T. F. Jundeen, and D. T. Turner, *J. Biomed. Mater. Res.*, **18**, 1089 (1984).
24. J. Tagami, L. Tao, and D. H. Pashley, *Dent. Mater.*, **6**, 45 (1990).
25. 高分子學會, "醫療機能材料", 共立出版, 東京, 1990.
26. E. K. Lee, K. H. Kim, and I. K. Kang, *J. Korean Res. Soc. Dent. Mater.*, **28**(1), 65 (2001).
27. J. S. Woo and K. H. Kim, *J. Korean Res. Soc. Dent. Mater.*, **27**(1), 91 (2000).