

단량체 및 무기질 filler 조성 변화에 따른 복합레진의 유변학적 특성

이인복 · 이종혁 · 조병훈 · 손호현 · 이상탁 · 엄정문*

서울대학교 치과대학 치과보존학교실

ABSTRACT

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF RESIN COMPOSITES ACCORDING TO THE CHANGE OF MONOMER AND FILLER COMPOSITIONS

In-Bog Lee, Jong-Hyuck Lee, Byung-Hoon Cho, Ho-Hyun Son, Sang-Tag Lee, Chung-Moon Um*

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

Objectives. The aim of this study was to investigate the effect of monomer and filler compositions on the rheological properties related to the handling characteristics of resin composites.

Methods. Resin matrices that Bis-GMA as base monomer was blended with TEGDMA as diluent at various ratio were mixed with the Barium glass (0.7 μm and 1.0 μm), 0.04 μm fumed silica and 0.5 μm round silica. All used fillers were silane treated. In order to vary the viscosity of experimental composites, the type and content of incorporated fillers were changed.

Using a rheometer, a steady shear test and a dynamic oscillatory shear test were used to evaluate the viscosity (η) of resin matrix, and the storage shear modulus (G'), the loss shear modulus (G''), the loss tangent ($\tan\delta$) and the complex viscosity (η^*) of the composites as a function of frequency $\omega = 0.1\text{--}100$ rad/s. To investigate the effect of temperature on the viscosity of composites, a temperature sweep test was also undertaken.

Results. Resin matrices were Newtonian fluid regardless of diluent concentration and all experimental composites exhibited pseudoplastic behavior with increasing shear rate. The viscosity of composites was exponentially increased with increasing filler volume%. In the same filler volume, the smaller the fillers were used, the higher the viscosities were. The effect of filler size on the viscosity was increased with increasing filler content. Increasing filler content reduced $\tan\delta$ by increasing the G' further than the G'' . The viscosity of composites was decreased exponentially with increasing temperature. [J Kor Acad Cons Dent 29(6):520-531, 2004]

Key words : Rheology, Resin composites, Storage shear modulus, Loss shear modulus, Complex viscosity

I. 서 론

복합레진의 접도는 시술부위에 대한 적용의 용이성 (placement and shaping) 및 기구에 달라붙음 (stickness)과 같은 조작특성과 치아 표면에서의 점착력 (adhesion), 형태의 유지 (hold shape or slumping resistance)와 직접 관련되어 시술시간을 포함한 수복과정과 그 결과에 큰 영향을 미치는 매우 중요한 요인이다¹⁻⁹⁾.

* Corresponding author: Chung-Moon Um

Department of Conservative Dentistry,
College of Dentistry, Seoul National University
28 Yoengun-dong, Chongro-gu, Seoul, Korea, 110-749
Tel : 82-2-2072-3953, 2651 Fax : 82-2-2072-3859
E-mail : inboglee@snu.ac.kr

※ 이 논문은 서울대학교병원 집중육성연구비 03-2003-023의 지원에 의해 이루어졌음.

Class II 와동의 인접 치은면과 같은 곳은 레진 특유의 점성에 기인한 끈적끈적함으로 인하여 손기구에 달라붙어 와동에 밀착시키기 어려우며, 또한 진치부의 정중이개 수복과 같이 주변에 레진을 유지시켜줄 수 있는 와동벽이 전혀 없는 부위에서 정확한 형태의 부여와 접촉점의 유지는 전적으로 술자의 숙련도와 노력에 달려있다. 따라서 술자는 사용하는 복합레진의 점성과 유동성에 따라, 레진 적용 후 가압 (apply and press)에 의해 형태를 부여할 것인지 적용 후 끌기 (apply and drag) 방법으로 수복 할 것인지 결정해야 한다. 이러한 복합레진의 조작성은 복합레진의 점성 (viscosity) 과 탄성 (elasticity) 및 흐름성 (flowability)과 같은 유변학적 특성에 크게 의존하며 복합레진 선택 시 매우 중요한 고려요인이다. 결과적으로 최근 수복용 복합레진의 개발 추세는 과거와 달리 단지 중합 후 나타나는 물성의 개선에만 그치지 않고 술자가 임상에서 더 사용하기 쉽고 균일한 임상적 결과를 얻을 수 있는 조작성의 향상에 많은 노력이 기울여지고 있다. 기존에 나와 있는 hybrid 복합레진들도 제조회사나 상품명에 따라 점도가 크게 다른 것으로 알려져 있다^{1-4,7,8}. 최근 수 년 동안 조작성을 향상시켜 새로 등장한 복합레진 수복재의 다양화는 점도에 기초한 새로운 복합레진의 분류체계가 필요함을 말해준다. 즉 과거와 같이 macrofill, minifil, microfil 그리고 hybrid 복합레진과 같이 filler 입자의 크기에 기반을 둔 분류^{10,11}가 아닌 flowable, 저점도, 중점도, 고점도 hybrid 및 packable 복합레진과 같이 점도에 기반을 둔 분류체계가 유용하다¹⁻³. 따라서 조작성에 가장 큰 영향을 미치는 각 재료의 점도 및 그와 관련이 있는 물성의 측정은 일차적으로 시행되어야 할 과제이고 이는 임상가에게 직접적으로 도움을 줄 수 있는 유용한 정보가 될 수 있다.

Opdam 등⁴ 과 Tyas 등⁸은 수 중 구치부 복합레진의 상대적 점도를 각각 평판 가압법과 penetrating 방법으로 측정 비교하였고 Bayne 등¹은 역시 평판가압법을 이용하여 유동성 복합레진과 hybrid 복합레진을 비교하여 유동성 복합레진 사이에도 많은 점도의 차이가 있음을 보고하였다. 그러나 이들 연구는 복합레진 사이의 단순한 상대적인 점도의 비교일 뿐 재료 자체 고유의 특성에 관한 정보는 전혀 제공하지 못하였다.

특정 재료의 점도는 여러 가지 방법으로 측정될 수 있고 측정대상 물질의 성상과 점도의 크기의 수준에 따라 측정방법이 결정되며 측정도구에 따라 얻을 수 있는 정보의 질과 양도 다양하다. 일반적으로 치과용 복합레진과 같은 호제 형태의 고분자 재료는 점성과 탄성을 동시에 지니는 점탄성 재료이다^{5,11-16}. 즉 금속 (고체)과 같은 탄성체와 물이나 기름 (액체)과 같은 점성체의 중간영역에 위치한다. 따라서 어떤 재료의 점성과 탄성의 절대값과 상대적 비율은 그 물질이 외력에 대해 반응하는 특성을 결정짓는 중요한 재료함

수이다¹⁷⁻²⁰.

점탄성의 측정방법에는 크리프테스트 (creep test), 응력 완화실험 (stress relaxation test), 일정변형속도실험 (constant strain rate test) 그리고 동적실험 (dynamic test) 등이 있으며 이중 고분자의 선형 점탄성 성질을 결정하는데는 동적회전전단실험 (dynamic oscillatory shear test)이 가장 많이 사용된다^{7,11,18-20}. Jacobsen 등⁵ 과 Ferracane 등⁶이 회전점도계를 이용한 화학중합형 복합레진의 유변학적 연구에 의하면 복합레진은 pseudoplastic 하며 그 흐름성은 레진 phase에 크게 의존한다 하였다. Lee 등⁷은 동적회전전단실험을 이용하여 flowable, universal hybrid, 그리고 packable 복합레진 사이에는 많은 점탄성의 차이가 있음을 보고하였고 같은 종류의 복합레진이라 할 지라도 제품에 따라 점성과 탄성의 크기 및 비율이 다르며 진동 주파수가 증가함에 따라 점도가 감소하는 pseudoplastic 한 성질을 보임을 밝혔다.

치과용 복합레진은 단량체로서 주로 Bis-GMA와 희석제로서 TEGDMA를 혼합한 레진 기질과 함께 마모도, 강도, 경도와 같은 물성의 향상과 중합수축 및 열팽창계수를 줄이기 위한 무기질 filler로 구성되어 있다^{10,11}. 복합레진의 점탄성은 복합레진의 기질의 단량체의 조성과 비율²¹⁻²³, filler의 양과 모양^{24,25}, 크기 분포, 처리 방법²⁵ 및 이들 사이의 상호작용들에 크게 의존하는 것으로 알려져 있으나 이에 대한 연구는 크게 미흡하다. 현재까지의 연구들은 주로 복합레진의 구성성분들의 변화에 따른 경화된 복합레진의 기계적 물성^{25-32,35,36}에 대한 것이거나 각 복합레진의 겔보기 점탄성의 측정에 제한이 되었다. 복합레진의 겔보기 점탄성을 나타내게 하는 여러 구성요소 중, 특히 filler의 size나 표면 형태의 유변학적 효과에 대한 연구는 거의 행해지지 않은 실정이다.

본 연구의 목적은 복합레진의 점탄성에 영향을 미치는 여러 요인 중 복합레진의 기질을 구성하는 단량체 및 무기질 filler 조성의 변화가 복합레진의 유변학적 성질에 어떤 영향을 미치는지를 밝혀내고 실험적으로 제조한 복합레진의 점탄성을 기존에 상품화된 제품과 비교하였다.

II. 실험재료 및 방법

1) 단량체의 조합에 의한 레진 기질의 제조 (preparation of resin matrix)

실험적 복합레진 제조에 사용된 레진 단량체는 Bis-GMA가 주성분으로 점도 희석제로서 TEGDMA를 사용하였다. TEGDMA의 농도에 따른 점도변화를 알아보기 위해 여러 농도의 TEGDMA를 함유한 레진 기질을 제조하였다. 복합레진 제조를 위해 사용된 단량체 및 무기질 filler의 종류와

Table 1. Monomers and inorganic fillers used to make experimental composites and commercial composites.

Monomers

Bis-GMA	2,2-bis-[4-(methacryloxy-2-hydroxy-propoxy)-phenyl]-propane Manufacturer: Aldrichi, Germany
TEGDMA	Triethylene glycol dimethacrylate Manufacturer: Aldrichi, Germany

Inorganic fillers

Filler	Type	Abbreviation	Manufacturer
1) 0.7 um barium glass	irregular	0.7 um Ba	Schott, Germany
2) 1.0 um barium glass	irregular	1.0 um Ba	Schott, Germany
3) 40 nm fumed silica (Aerosil OX-50)	round	0.04 um Silica	Degussa, Germany
4) 0.5 um silica	round	0.5 um Silica	Youthtech, Korea

Commercial Composite

Z100	3M, USA
Charisma	Kulzer, Germany
Clearfil	Kuraray, Japan
DenFil	Vericom, Korea

제조회사는 Table 1과 같다.

250 cc의 비이커에 Bis-GMA와 TEGDMA의 무게비가 각각 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5 의 비율로 총 량이 30 g이 되도록 담은 후 회전형 혼합기 (Lab stirrer, Poonglim Co. Korea) 를 이용하여 3000 RPM의 속도로 7시간 동안 균일하게 혼합한 후, 실온에서 기포가 사라질 때까지 기다린 다음 점탄성 측정과 복합레진 제조에 사용하였다.

2) Filler의 silane 처리 (preparation and characterization of fillers with silanization)

친수성의 무기질 filler 와 소수성의 단량체 기질을 매개하여 서로 잘 결합되도록 하기 위하여 Table 1에 표기된 무기질 filler의 표면을 silane 처리하여 소수화하였다. 각 filler의 silane 처리에 필요한 silane의 양은 다음 식에 의해 구하였다³³⁾.

$$X = A/w * f$$

f = amount of filler (gm)
w = wetting surface of silane (m²/g)
A = surface area of the filler (m²/g)
X = amount of silane coupling agent in gm needed to obtain a minimum uniform coverage

250 cc 비이커에 증류수 70 cc와 ethanol 30 cc (Aldrichi, Germany)를 넣어 혼합한 후 위에서 계산된 silane ([3-(methacryloyloxy)propyl]trimethoxysilane, Aldrichi, Germany) X gm과 acetic acid (1.029N soln. in water. Aldrichi, Germany) X/4 gm 을 넣고 회전형 혼합기를 이용, 5,000 rpm, 25 ℃에서 1 시간 동안 혼합 반응시켰다. 상기 용액에 filler 20 gm을 30 분에 걸쳐 조금씩 첨가한 후 2 시간 동안 계속 혼합기로 반응시켰다. 반응 후 실온에서 원심분리기를 사용하여 침전시켜 잔여 용액을 버린 후 동결건조기 (FD5510, 일신랩, Korea)에 넣어 36 시간 동안 건조시켰다. 건조된 filler를 120 ℃로 유지된 건열기 (Drying oven DF-135D1, 두리과학, Korea) 안에서 2 시간 동안 숙성시켜 표면반응을 완성시켰다.

3) 복합레진의 제조 (composite formulation and characterization)

Filler content, filler size, filler 표면형태 및 filler blending의 효과가 복합레진의 유변학적 성질에 미치는 영향을 관찰하기 위해 여러 조성의 복합레진을 제조하였다 (Table 2). Petri dish에 Bis-GMA와 TEGDMA가 6:4 로 혼합된 단량체 기질과 silane 처리과정을 거친 무기질

Table 2. The experimental composites were made with various types, size and weight% (the unit of the numbers in the parenthesis are volume%) of fillers added to resin matrix (Bis-GMA 6 : TEGDMA 4).

(1) 0.7 um Ba	50 (30.3), 60 (39.5), 70 (50.4), 75 (56.7) wt%
(2) 1.0 um Ba	60 (39.5), 75 (56.7) wt%
(3) 0.04 um Silica	30 (19.7), 40 (27.6), 50 (36.4), 55.9 (42.1) wt%
(4) 0.5 um Silica	30 (19.3), 35 (23.1), 40 (27.1), 45 (31.3) wt%
(5) 0.7 um Ba 70 wt% + 0.04 um Silica 5 wt% - hybrid composite	(57.2 vol%)
(6) 0.7 um Ba 65 wt% + 0.04um Silica 10 wt% - hybrid composite	(57.7 vol%)

filler를 Table 2와 같은 비율로 플라스틱 스파클라를 이용하여 혼합하여 복합레진을 제조하였다. 본 연구에서는 단량체와 무기질 filler의 조성이 복합레진의 유변학적 성질에 미치는 영향을 관찰하는 것이 주 목적이므로 광개시제와 광증감제는 첨가하지 않았다.

4) 점탄성의 측정

여러 비율로 혼합된 단량체와 실험적 복합레진 및 기성 복합레진 제품에 대하여 점탄성을 측정하였다. 사용된 기기는 TA instrument (New Castle, DE USA) 사의 AR 2000 Rheometer로서 각 sample의 점도에 따라 concentric cylinder (Couette), 40 mm steel 2° cone and plate, 20 mm aluminum parallel plate, 8 mm quartz parallel plate 등 다양한 측정 geometry를 사용하였다. 레진기질은 전단률 영역에 따라 정적전단실험 (steady shear test) 및 동적회전전단실험 (dynamic oscillatory shear test)을, 복합레진은 동적회전전단실험을 시행하였다.

(1) 정적전단률변화실험 (steady shear rate sweep test) 및 주파수 변화에 따른 동적 점탄성 변화의 측정 (동적주파수 변화실험, dynamic frequency sweep test)

전단을 변화에 따른 레진 기질과 복합레진의 유변학적 변화를 관찰하기 위해 정적회전전단실험 시는 전단율을 0.001 - 100 (1/s), 동적회전전단실험 시는 정현파 진동주파수를 0.1 - 100 rad/s로 변화시키며 점탄성을 측정하였다. 동적주파수변화실험 시 변형량은 5 %, 측정 온도는 레진 기질의 경우는 25℃와 35℃, 실험적 복합레진은 25℃에서 시행하였다.

(2) 온도 변화에 따른 복합레진의 점탄성 측정 (temperature sweep test)

온도가 복합레진의 점도에 미치는 영향을 알아보기 위해 변형량은 5 %, 주파수는 10 rad/s로 고정시킨 후 시편이 놓여진 peltier plate의 온도를 20 - 45℃ 범위에서 5℃ 간격으로 변화시키며 점탄성을 측정하였다.

이상의 모든 측정은 3회씩 반복하였다.

5) 이론적 배경 및 측정된 점탄성의 해석

동적회전전단실험 (dynamic oscillatory shear test)에서 진동 주파수가 ω , 응력과 변형 사이의 위상지연을 δ 라 하면, 변형 (strain)과 응력 (stress) 사이의 관계는 다음과 같다.

$$\text{변형 } \gamma(t) = \gamma_o e^{i(\omega t)}$$

$$\text{응력 } \sigma(t) = \sigma_o e^{i(\omega t + \delta)}$$

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_o}{\gamma_o} e^{i\delta} = \frac{\sigma_o}{\gamma_o} (\cos \delta + i \sin \delta) \\ = G' + iG'' ,$$

여기서 G' 는 실(저장)전단탄성계수 (real storage shear modulus), G'' 은 허(손실)전단탄성계수 (imaginary loss shear modulus), 그리고 G^* 은 복소전단탄성계수 (complex shear modulus)를 의미하며 그 크기는

$$|G^*| = \frac{\sigma_o}{\gamma_o} = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \text{ 와 같고}$$

복소점도 η^* 는 $\frac{G^*}{\omega}$ 로 정의된다.

G' 은 변형과 응력 사이에 위상 차이가 없어 에너지 손실이 없는 탄성계수로서 재료의 탄성성분을 나타내며 저장된 에너지의 척도이고 G'' 은 재료의 점성을 나타내고 열로서 손실된 에너지의 척도이다. G' 에 대한 G'' 의 비, G''/G' 을 손실 탄젠트 (*loss tangent, tan δ*)라 하고 이는 곧 물질의 탄성에 대한 점성의 비 (energy loss/energy stored)를 의미한다 (Figure 1).

여러 조건 별로 측정된 각 시편의 G' , G'' , η^* 그리고 $\tan \delta$ 등을 구하였고 이들의 변화와 복합레진의 각 구성 성분의 변화 및 측정 온도 사이의 상호 관련성을 고찰하였다.

Filler volume fraction에 따른 실험적 복합레진의 점도 변화를 알아보기 위해 비선형 회귀분석을 시행하였다.

III. 결 과

1) 단량체 조성 변화에 따른 레진기질의 점도 변화

25℃에서 Bis-GMA 와 TEGDMA의 비율 변화에 따른 점도변화가 Table 3 및 Figure 2-a,b,c에 나타나 있다. 모든 비율에 있어 Shear rate에 관계 없이 점도가 일정한 Newtonian 거동을 보여주고 있으며 TEGDMA 분율이 높아짐에 따라 viscosity가 급격히 감소함을 알 수 있다. Figure 2-b는 정적회전전단시험에 의한 점도 η 와 동적회전전단시험에 의한 복소점도 η^* 가 서로 잘 일치함을 보여주고 있고 Figure 2-b,c에서는 측정 온도가 25℃에서 35℃로 상승 시 점도가 크게 감소하고 Bis-GMA의 농도가 상대적으로 높은 고점도의 레진 기질이 온도에 상대적으로 민감함을 보여준다. 동시에 Figure 2-c에서는 TEGDMA 분율이 증가함에 따른 전단 점도의 급격한 감소현상을 관찰할 수 있다 (Table 3).

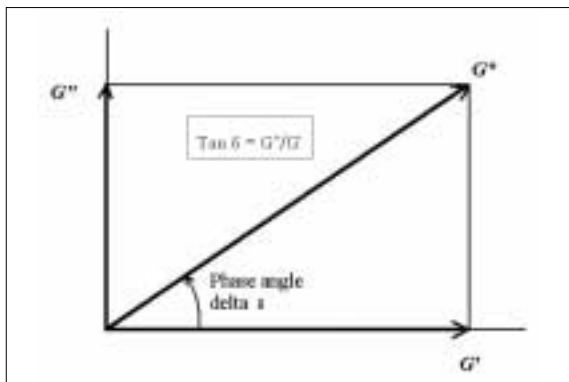


Figure 1. Relationship between shear storage modulus (G'), shear loss modulus (G''), complex shear modulus (G^*) and loss tangent ($\tan\delta$) in a complex plane.

2) Filler 조성변화에 따른 복합레진의 점탄성의 변화

Figure 3-a는 filler 함량과 주파수 변화에 따른 점도변화를 보여준다. 모든 filler 비율에서 복합레진은 주파수가 증가하면 점도는 감소하는 pseudoplastic한 성질을 보여준다. 0.7 um Ba filler의 양이 50%에서 75%로 증가함에 따라 복소점도도 증가하고 있다. 또한 동일한 무게에서 0.7 um Ba 대신 0.04 um silica filler로 5%, 10% 소량 치환되면 복소점도가 크게 증가함을 보여준다. Table 4와 Figure 3-b에 volume% 증가와 filler 입자의 크기 및 형태에 따른 점도의 변화가 도시되어 있는 바 모든 크기와 형태의 filler에 있어 filler volume이 증가함에 따라 복소점도는 지수적으로 증가함을 보여준다. 0.04 um silica filler가 0.5 um silica filler 나 0.7 um Ba 보다 복소점도가 훨씬 급격히 증가함을 보인다. 0.7 um Ba 75 wt% (56.7 vol%), 0.7 um Ba 70 wt% + 0.04 um silica 5wt% (total 57.2 vol%), 그리고 0.7 um Ba 65wt% + 0.04 um silica 10wt% (total 57.7 vol%)는 무게 함량은 동일하나 0.04 um silica filler가 첨가된 결과 volume%는 소량 증가하고 복합레진의 점도는 크게 증가하였음을 관찰할 수 있다 (Figure 3-b, Table 4).

점도에 대한 입자 크기의 영향을 알아보기 위해 0.04 um round silica filler와 0.5 um round silica, 그리고 0.7 um와 1 um irregular Ba filler를 비교해 보면 동일한 표면 형태와 같은 volume%의 filler를 함유한 복합레진이라도 입자 크기가 감소하면 훨씬 높은 점도를 나타냈다. 즉 0.5 um round silica filler로 제조된 복합레진은 비슷한 함량에도 불구하고 0.04 um round filler를 함유한 복합레진 보다 훨씬 낮은 점도를 보인다. 또한 낮은 filler 농도보다는 높은 농도에서 filler 입자의 size에 의한 효과가 극대화 되

Table 3. The shear viscosity of monomer blends at 25℃ and 35℃.

Monomer blends	Shear viscosity (Pa.s)	
	25℃	35℃
Bis-GMA vs. TEGDMA		
Bis-GMA only	369	52.6
8 : 2	5.04	1.46
7 : 3	1.280	0.476
6 : 4	0.429	0.203
5 : 5	0.144	0.085
4 : 6	0.066	0.021
3 : 7	0.035	0.0213
2 : 8	0.022	0.014
TEGDMA only	0.0077	0.0068

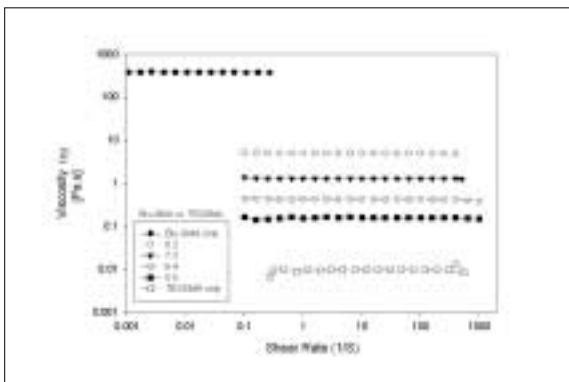


Figure 2-a. Viscosity of monomer blends of varying diluent's concentration as a function of shear rates at 25°C.

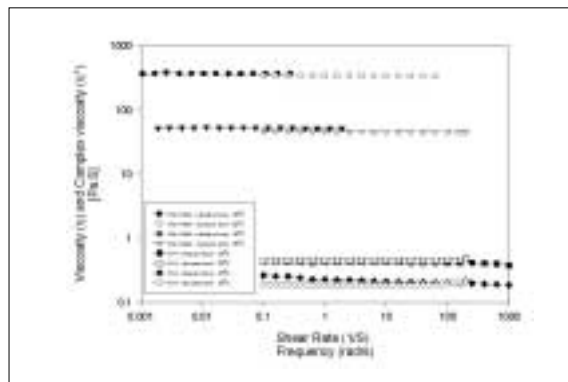


Figure 2-b. Steady shear viscosity, η , and dynamic complex viscosity, η^* , of Bis-GMA only and Bis-GMA 6 : TEGDMA 4 blend at 25°C and 35°C.

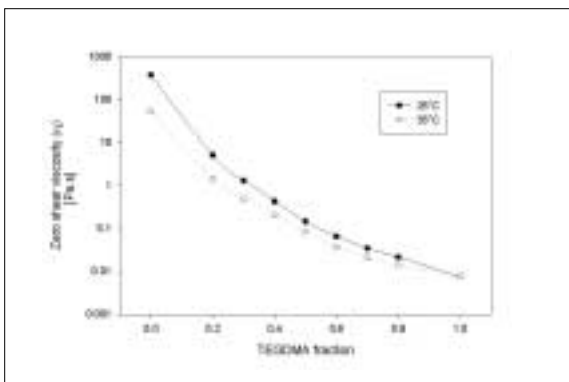


Figure 2-c. Viscosity as a function of diluent fraction at temperature 25°C and 35°C.

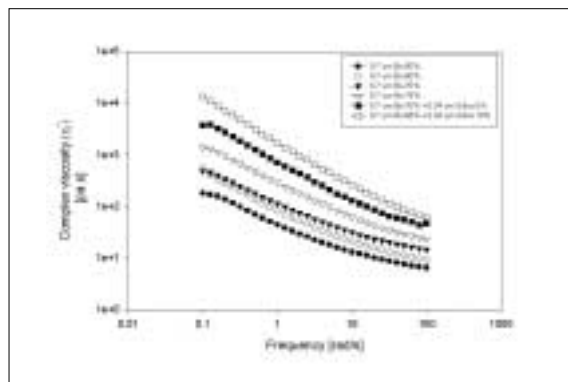


Figure 3-a. Complex viscosity of experimental composites of varying filler contents (weight%) as a function of frequency.

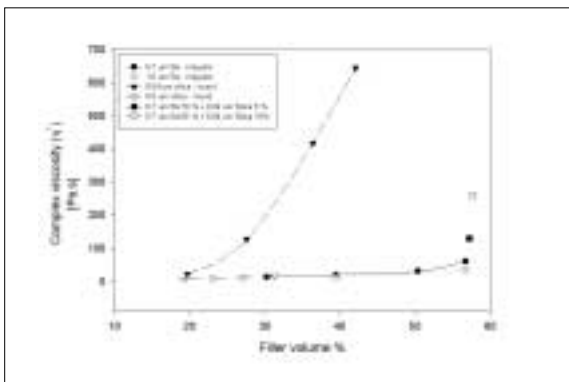


Figure 3-b. The effect of filler size and filler volume% on the complex viscosity of experimental composites at $\omega = 10$ rad/s.

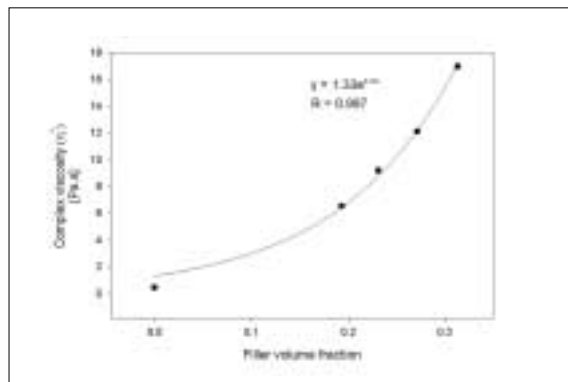


Figure 3-c. Exponential regression curve, $y = ae^{bx}$, can be fitted on the complex viscosity of experimental composite with 0.5 um Silica as a function of filler volume fraction.

Table 4. The phasor presentation of complex modulus G^* and phase angle δ , $G^*(\omega)e^{\delta} = G^*(\omega) \angle \delta$, and the complex viscosity η^* of experimental and commercial composites at 25°C.

Composites	G^* (Pa) $\angle \delta$ (°)			η^* (Pa.s)
	$\omega = 0.1$ rad/s	$\omega = 1$ rad/s	$\omega = 10$ rad/s	$\omega = 10$ rad/s
0.7 um Ba				
50 wt%	17.7 \angle 55.3	43.6 \angle 58.1	129.3 \angle 72.3	12.9
60 wt%	55.3 \angle 43.9	81.2 \angle 53.3	205.9 \angle 69.5	20.6
70 wt%	48.6 \angle 39.1	111.8 \angle 48.2	311.2 \angle 67.1	31.1
75 wt%	137.5 \angle 40.8	280.2 \angle 44.1	610.5 \angle 61.1	61.1
1 um Ba				
60 wt%	5.3 \angle 50.2	23.3 \angle 60.9	108.4 \angle 74.9	10.8
75 wt%	46.7 \angle 42.4	117.1 \angle 50.7	348.1 \angle 69.0	34.8
0.04 um Silica				
30 wt%	235.0 \angle 53.5	95.9 \angle 62.9	235.0 \angle 71.7	23.5
40 wt%	240.1 \angle 61.34	768.2 \angle 57.9	1274.0 \angle 65.1	127.4
50 wt%	1792.8 \angle 57.4	2982.2 \angle 48.6	4179.0 \angle 51.3	417.9
55.9 wt%	6202.9 \angle 42.8	4710.4 \angle 41.8	6453.0 \angle 43.7	645.3
0.5 um Silica				
30 wt%	4.0 \angle 71.0	14.4 \angle 79.0	65.4 \angle 83.2	6.5
35 wt%	9.0 \angle 68.9	23.5 \angle 75.6	91.9 \angle 82.3	9.2
40 wt%	18.9 \angle 66.3	42.9 \angle 71.0	120.9 \angle 81.5	12.1
45 wt%	39.0 \angle 63.1	74.8 \angle 65.2	169.8 \angle 77.7	17.0
0.7 um Ba 70 wt% + 0.04 um Silica 5 wt%				
	370.3 \angle 40.5	690.6 \angle 39.0	1299.5 \angle 49.3	129.9
0.7 um Ba 65 wt% + 0.04 um Silica 10 wt%				
	1334.4 \angle 35.2	1683.8 \angle 33.32	2600.0 \angle 41.2	260.0
Z100	288.9 \angle 32.2	937.4 \angle 30.0	2080.0 \angle 40.1	208.0
Charisma	164.4 \angle 52.3	475.1 \angle 54.5	1449.3 \angle 64.9	144.9
Clearfil	1006.9 \angle 61.9	1575.7 \angle 62.3	3881.7 \angle 73.5	388.2
DenFil	1881.0 \angle 34.0	3585.5 \angle 32.3	6525.7 \angle 37.1	652.6

Table 5. Regression analysis of the complex viscosity of the experimental composites as a function of filler volume fraction. The exponential equation, $y = ae^{bx}$, was fitted to the data of Figure 3-b. Where y is the complex viscosity of composites and x is filler volume fraction.

Filler	a	b	R statistic
0.7 um Ba	1.22	6.81	0.983
0.5 um Silica	1.33	8.18	0.997
0.04 um Silica	8.38	10.39	0.992

는 것을 관찰할 수 있다.

Table 5와 Figure 3-c에 각 filler의 증가에 따른 실험적 복합레진의 점도변화에 관한 회귀분석의 결과를 표기하였다. $y = ae^{bx}$ 형태의 지수형 비선형 회귀곡선에 잘 적합되는 것을 관찰할 수 있고 0.7 um Ba < 0.5 um silica < 0.04 um silica의 순으로 a, b 값이 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 4-a는 0.7um Ba filler량이 증가함에 따라 저장 및 손실탄성계수 모두 증가하나 저장탄성계수의 증가가 더 크며 filler량의 증가는 주로 복합레진의 탄성성분의 증가에 크게 기여하고 있음을 알 수 있다. 즉 filler량이 증가함에 따라 손실 탄젠트 (loss tangent, $\tan \delta$) 값이 감소함을 보여준다 (Figure 4-b).

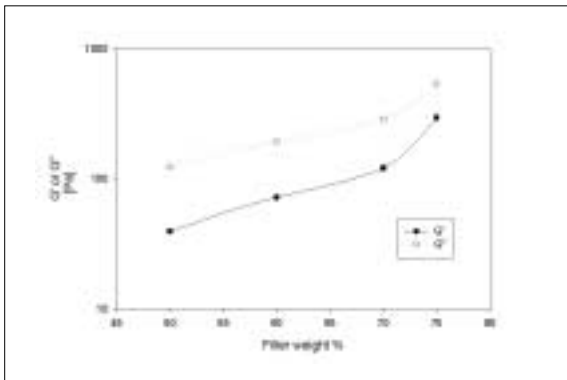


Figure 4-a. The change of storage modulus G' and loss modulus G'' with increasing filler content in 0.7um Ba glass.

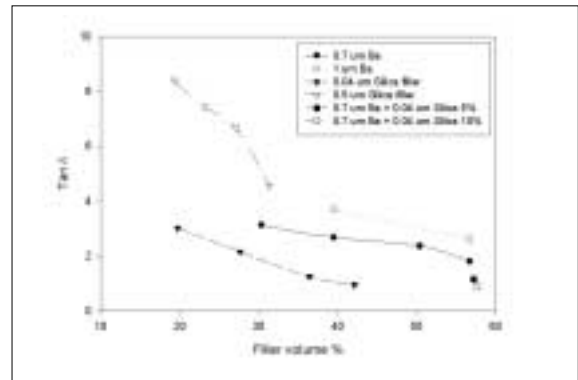


Figure 4-b. Loss tangent ($\text{Tan}\delta$) of experimental composites as a function of filler volume %.

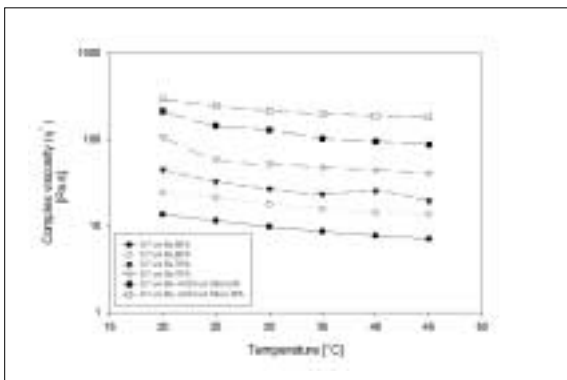


Figure 5. Complex viscosity of experimental composites is exponentially decreased with increasing temperature.

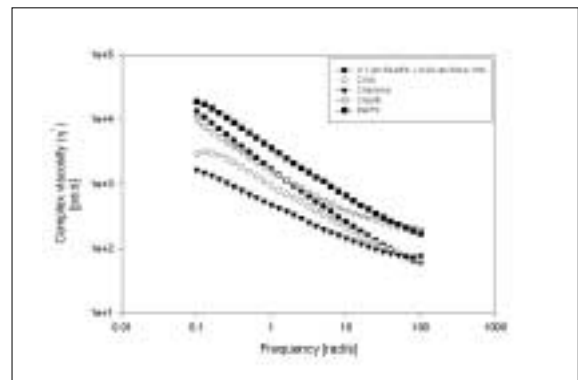


Figure 6. Complex viscosity of experimental and commercial composites as a function of frequency.

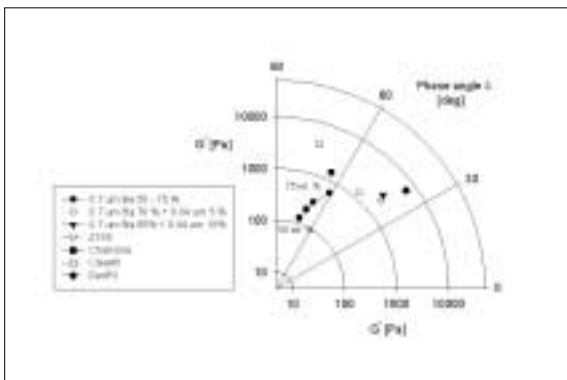


Figure 7-a. Phasor representations of complex modulus G^* and phase angle, δ , $G^*e^{j\delta} = G' - jG''$, of experimental and commercial composites at $\omega = 10$ rad/s in a polar coordinate system.

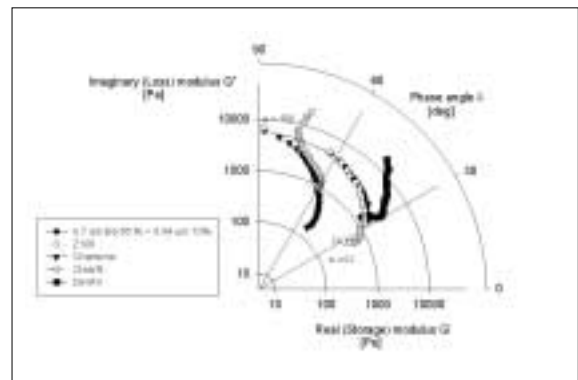


Figure 7-b. Locus of frequency domain phasor plots, $G^*(\omega)e^{j\delta} = G'(\omega) - jG''(\omega)$, of composites at $\omega = 0.1 - 100$ rad/s in a complex plane.

3) 온도변화에 따른 복합레진의 점탄성 변화

Figure 5는 온도가 증가함에 따라 복합레진의 점도는 지수적으로 감소함을 보여준다.

Figure 6은 실험적으로 제조된 복합레진과 기성 복합레진 제품의 비교로서 임상적 상황과 비슷한 $\omega = 10 \text{ rad/s}$ 에서 Charisma의 복소점도가 가장 낮고 Denfil이 가장 높음을 알 수 있다. 0.7 μm Ba 65 wt% + 0.04 μm silica 10 wt%는 Z100 보다 약간 높고 Clearfil 보다는 낮은 복소점도를 보여준다.

Figure 7-a는 극좌표상에 진동 주파수 $\omega = 10 \text{ rad/s}$ 일 때 실험적 복합레진과 기존 상품화된 복합레진의 복소 탄성계수 G^* 와 위상각 δ 을 페이지 표현법 (Table 4), $G^*e^{j\delta} = G^*\angle\delta$,을 이용하여 도시함으로써 filler 량이 증가함에 따라 복소탄성계수 G^* 과 위상각 δ 가 어떻게 변하는지 한눈에 알 수 있고 0.7 μm Ba 65 wt% + 0.04 μm silica 10 wt%는 Z100과 유변학적으로 매우 가까이 위치하고 있음을 알 수 있다.

Figure 7-b는 복소평면상에 $\omega = 0.1 - 100 \text{ rad/s}$ 에서 실험적 복합레진과 기존의 상품화된 복합레진의 주파수 변화에 따른 페이지의 궤적 (Locus of frequency domain phasor, $G^*(\omega)e^{j\delta} = G^*(\omega)\angle\delta$)을 나타냈다. 각 페이지의 x-축 성분은 저장탄성계수 G' 을, y-축 성분은 손실탄성계수 G'' 을 나타낸다.

IV. 고 찰

복합레진의 점탄성은 복합레진을 구성하는 레진기질의 조성 및 무기질 filler의 함량, 크기, 표면 형태에 크게 영향을 받으며 임상에서 사용시의 조작성과 큰 관련이 있고 제품에 따라 많은 차이를 보인다. 본 연구에서 사용한 AR2000 rheometer는 측정하고자 하는 물질의 성상과 점도에 따라 적절한 전단변형과 변형속도를 가할 수 있으며 여러 가지 geometry가 제공되어 있다. 측정된 토오크와 위상각으로부터 전단응력, 저장전단탄성계수, 손실전단탄성계수, 손실 탄젠트, 복소점도등을 동시에 계산해내고 도시할 수 있는 소프트웨어를 지니고 있다.

레진 기질은 희석제인 TEGDMA 분율이 높아짐에 따라 점도의 급격한 감소를 관찰 할 수 있었고 모든 비율의 레진 기질은 전단율의 변화와 무관하게 점도가 일정한 Newtonian한 성질을 보였다. Figure 2-b는 정적전단실험과 동적전단실험의 비교로서 TA2000 rheometer가 측정할 수 있는 토크의 한계로 인해 정적전단실험에서 측정하지 못한 고점도 Bis-GMA의 높은 전단율 영역을 동적전단실험으로 측정하여 비교한 결과 steady shear test에 의한

정적점도 η 와 dynamic test에 의한 동적점도 η^* 가 서로 잘 일치함을 보여준다. Cox-Merz rule^{17,20}, $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|_{\omega = \dot{\gamma}}$ 에 따르면 선형점탄성 영역에서 정적 실험에서의 전단율 $\dot{\gamma}$ 와 동적실험에서의 진동주파수 ω 는 척도는 다르지만 서로 관련성이 있고 동일한 값의 전단율과 진동주파수에서는 정적점도와 동적점도는 서로 잘 부합되며 이는 본 실험의 결과에서도 확인할 수 있었다. 측정 온도가 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 35 $^{\circ}\text{C}$ 로 상승함에 따라 점도의 큰 감소를 관찰 할 수 있는 바 특히 희석제 TEGDMA의 비율이 낮은 고점도의 레진 기질에서 온도 변화의 차이에 따른 점도 차이가 크게 나타났다. 이는 레진 기질에 filler를 첨가 시 온도를 올려주면 보다 쉽게 혼합할 수 있음을 알 수 있다.

Filler의 조성 변화에 따른 복합레진의 점탄성 변화를 관찰하기 위해 예비실험에서 먼저 진폭 변화 실험 (strain sweep test)을 시행하였다. 대부분의 실험적 복합레진에서 0.1 % strain 이하에서는 점도가 거의 일정한 선형 점탄성 영역을 나타냈고 그 이상에서는 비선형 영역으로 점도가 감소하는 특성을 보였다. 와동에 복합레진을 적용하거나 외형을 형성하는 대부분의 임상 술식에서는 이 이상의 변형이 가해지므로 본 연구에서는 5 % strain을 기준으로 주파수 변화 실험 (frequency sweep test)을 시행하였다.

레진 기질과 달리 filler가 첨가된 모든 실험적 복합레진은 진동주파수가 증가함에 따라 복소점도가 감소하는 pseudoplastic한 성질을 보였다. 액체에 고체 입자가 함유된 분산계에서 입자의 농도가 30 wt% 이상이 되면 점도는 전단율의 함수로 나타난다. 이러한 변화는 입자간의 상호 배열이 전단율이 충분히 작은 평형상태에서의 배열로부터 벗어나기 때문이다^{17,20}. 복합레진과 같이 레진 기질에 filler 입자가 분산되어 있는 고농도 suspension에서는 약한 분자성 결합이 존재한다. 전단력이 가해지면 전단 유동이 일어나 filler가 구르거나 filler 입자 사이 혹은 filler와 레진 기질의 거리가 늘어나는 바 이러한 분자성 결합이 파괴되고, 전단율이 커지면 입자배열이 방향성을 갖게 되고 입자 사이의 상호작용이 감소하게 되어 결과적으로 점도는 전단율의 증가와 함께 감소한다. 이러한 특성을 전단 담화 (shear thinning)라 하고 임상에서 복합레진을 와동에 놓은 후 가볍게 빠른 속도로 두드리면 레진의 점도가 감소하여 재료가 더 잘 흐르고 와동벽에 잘 적합되는 이유이다.

일반적으로 복합레진의 점성은 레진 기질의 종류와 비율, filler 입자의 형태와 크기 및 양에 의해 크게 영향을 받으며 특히 filler 입자 사이의 interlocking 및 filler 입자와 기질 사이의 interfacial interaction에 의해 좌우된다^{2,3}. 복합레진의 점도 또는 응축성 (packability)을 증가시키는 방법으로는 첫째, filler 함량을 증가시키는 방법이 있고 둘째, 거친 표면을 갖는 filler를 사용할 수 있고 셋째, glass fiber를 첨가시키는 방법이 있다^{2,3}. 본 연구의 결과 각기 다른 종류

의 filler를 첨가한 복합레진에 있어 filler량이 증가함에 따라 점도는 지수적으로 증가함을 명확히 관찰 할 수 있다 (Figure 3-b,c, Table 5).

본 연구에서는 filler 량의 증가에 따른 점도의 변화 분석 시 filler weight% 만을 사용하지 않고 filler volume% 를 기준으로 하였던 바 그 이유는 용액 내 미세입자의 분산계에서 점도는 입자의 밀도가 아닌 입자의 표면 또는 응집체에 작용하는 hydrodynamic force에 크게 의존하기 때문이다^{17,20}. 따라서 복합레진의 점탄성과 관련이 있는 것은 filler의 무게분율 (weight%) 보다 부피분율 (volume%) 이 중요하므로 각 무기질 filler의 밀도와 무게분율로부터 각 실험적 복합레진의 부피분율을 구하였다. 여기서 구해진 filler의 부피분율 (vol%)을 가지고 각 filler 입자의 량과 점도변화의 상관관계를 관찰, 비교하였다. Figure 3-c와 Table 5는 회기분석의 결과로서 filler volume 의 변화에 따른 복소점도는 (y 는 복소점도, x 는 filler volume fraction) 와 같이 지수형태의 곡선에 잘 적합되는 것을 관찰 할 수 있다. 대부분 현탁 용액의 경우 1-2 개의 매개 변수를 포함하는 실험식에 맞출 수 있으나 이러한 매개변수의 값과 점도 사이의 관계는 아직 잘 알려져 있지 않다. 따라서 비선형회기법으로 점도식을 유도해야 한다. 현탁액의 점도식에는 여러 가지가 있으나 그 중 대표적인 것으로 Mooney의 식^{20,25,34}에 따르면 구형 입자의 suspension으로 구성된

복합레진의 점도는 $\eta_c = \eta_R e^{\left(\frac{2.5\phi}{1-k\phi}\right)}$ (η_c = viscosity of composite, η_R = viscosity of resin, ϕ = volume fraction of filler, k = self crowding factor)와 같이 filler volume fraction 의 지수적으로 증가 하는 바 본 실험의 결과도 이와 일치하였다 (Figure 3-b,c, Table 5).

Filler size의 효과를 보기 위해 0.04 um silica filler와 0.5 um silica filler, 그리고 0.7 um Ba filler와 1.0 um Ba filler를 비교해 보면 동일한 filler 함량을 가진 복합레진에서 filler size가 작으면 훨씬 높은 점도를 보였다. 이는 filler size가 작을수록 동일한 filler volume에서 filler 입자의 수가 증가, 표면적의 증가로 레진 기질과 filler 입자 그리고 filler와 filler 입자 사이에 상호작용이 크게 증가한 때문이다. 또한 filler의 농도가 증가 할 수록 입자 크기의 효과도 증가하였다. 즉 입자농도가 묽을 경우는 입자 사이의 상호작용이 약하기 때문에 입자 크기의 영향이 줄어들고 농도가 높아 filler 입자들이 치밀하게 위치하게 되면 상호작용이 증가하여 입자 크기의 영향이 극대화 된다 (Figure 3-b, Table 4).

0.7 um Ba filler가 무게비로 75 wt% 첨가된 복합레진의 점도보다 각각 5 wt%, 10 wt%의 Ba filler를 0.04 um silica filler 로 치환시킨 hybrid composite 에서 급격한 점도의 상승을 관찰 할 수 있었는데 이 역시 weight fraction

은 변하지 않았더라도 volume fraction의 증가와 filler size 감소에 의한 점도 증가의 효과로 해석할 수 있다. (Figure 3-a,b, Table 4).

일반적으로는 다른 모든 조건이 동일할 경우 filler volume fraction이 클수록 점도가 증가하게 되며 같은 volume% 에서는 입자의 모양이 구형 (spheres) < 격자 (grains) < 판상 (plates) < 막대형 (rods)의 순으로 점도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 glass fiber와 같은 막대형 입자의 경우 길이/지름의 비율이 클수록 점도가 커진다^{17,20}.

Figure 3-b 에서, 30 vol % 부근에서 0.5 um round silica filler와 0.7 um Ba (irregular shaped) filler를 비교해 볼 수 있다. 비슷한 크기에서는 round filler가 마찰력이 작아 점도가 훨씬 낮을 것으로 예측되었으나 0.5 um silica filler의 size가 더 작고, silane 처리가 Ba filler 표면의 irregular 형태를 어느 정도 cover 해 주고 유효해 주어 size가 약간 더 큰 Ba glass filler가 낮은 점도를 보인 것으로 생각된다.

Figure 4-a는 0.7 um Ba filler 량이 증가함에 따라 저장 및 손실탄성계수 모두 증가하나 저장탄성계수의 증가가 더 크며 filler 량의 증가는 주로 복합레진의 탄성성분의 증가에 크게 기여하고 있음을 알 수 있다. 결과적으로 filler volume 이 증가함에 따라 손실탄젠트 ($\tan \delta$)는 감소한다 (Figure 4-b). 특히 0.5 um round silica filler로 제조된 복합레진의 경우 손실 탄젠트 (에너지 손실률/저장률) 가 큼을 알 수 있다. 즉 탄성성분보다 점성성분이 상대적으로 크다. 이는 filler의 형태가 round 해서 방향성이 없고 전단 변형 시 쉽게 rolling 또는 slip이 일어나 탄성보다는 점성이 크게 나타날 때문으로 해석된다. 0.04 um silica round filler의 경우 그 표면 형태는 둥글지만 입자 크기가 매우 작아 각 filler 입자가 분산되어 단독으로 작용하지 않고 실제적으로는 여러 개의 filler 입자가 서로 agglomeration 되어 이들이 irregular한 형태의 단일 filler 입자처럼 행동하기 때문에 상대적으로 낮은 손실탄젠트 값을 나타내는 것으로 보인다.

Kim 등²⁴은 silica를 함유한 Bis-GMA 복합레진의 유변학적 연구에서 silane coupling agent는 손실탄성계수를 감소시켜 loss tangent 값을 감소시키며 silica filler는 저장탄성계수를 증가시켜 loss tangent 값을 감소시킨다 하였고 전단율이 점성에 가장 큰 영향을 미치는 요인이라 하였는데 이는 본 연구 결과와 잘 일치한다.

손실탄젠트 ($\tan \delta$), 즉 위상지연이 클수록 진동 입력 시 복합레진 내에서의 에너지 상실을, 즉 damping이 큼을 나타내며 이는 주로 열로서 발산된다. G' 에 대한 G'' 의 상대적 수치인 손실탄젠트의 값이 높다고 해서 반드시 유동성이 높고 이 값이 낮다고 해서 유동성이 낮거나 고형성이 크다

는 것을 의미하지는 않는다. 즉 점탄성 연구에서 이 값은 복합레진 사이의 상대적인 질적 특성을 의미하지 절대적인 양적 비교의 대상은 아니다.

복합레진 역시 온도가 상승함에 따라 레진 기질과 마찬가지로 점도가 감소하는 바 지수적 양상으로 감소함을 관찰할 수 있다 (Figure 5). 이는 유체의 온도와 점도 사이의 관계에 관한 Arrhenius 방정식 $\eta = Ae^{E/RT}$ (η : 점도, A: 비례계수, E: 흐름의 활성화 에너지, R: 기체상수, T: 온도)에 의해 설명된다^{17,18,20,22}. 이는 임상에서, 구강 외의 실온에서 손기구로 용기에서 덜어낼 때는 단단해 보이는 복합레진이 구강 내 와동에서는 쉽게 다져지고 외형을 형성할 수 있는 이유이기도 하다.

Figure 6은 0.7 um Ba 65 wt% + 0.04 um silica 10 wt%의 filler를 함유한 실험적 복합레진과 기성 복합레진 재료를 비교해 본 결과 제조된 레진의 복소점도는 $\omega = 10$ rad/s에서 Z 100과 Cleafil 사이에 위치함을 알 수 있다. 또한 각 레진별 복소점도의 비교에서 주파수 영역별로 약간씩의 순위 변화를 보인다. 즉 1 rad/s 이하의 낮은 주파수에서는 상기한 실험적 복합레진은 두번째의 복소점도 순위를 보이나 진동주파수가 높아짐에 따라 순위가 계속 감소하여 $\omega = 10$ rad/s에서는 세번째의 순위를 보인다. 따라서 각 재료별 상대적인 점도를 비교해 보기 위해서는 측정시의 주파수가 매우 중요한 변수이며 본 연구에서는 실제 임상에서 loading시의 진단율과 가장 비슷한 $\omega = 10$ rad/s를 기준으로 하였다.

이러한 복합레진의 다양한 점탄성 성질을 간략히 나타내고 시각적으로 표현하여 점도별 grouping을 쉽게 하기 위하여 각 시료의 복소탄성계수 G^* 와 위상각 δ 를 전기공학에서 주로 사용하는 페이저 표현법 (Table 4), $G^*(\omega)e^{\delta} = G^*(\omega)\angle\delta$, 으로 나타내고 $\omega = 10$ rad/s 일 때 이를 극좌표상에 도시하면 Figure 7-a와 같다. 여기서 원점으로부터 각 점까지의 거리는 복소탄성계수 G^* 이고 원점에서 각 점을 연결한 벡터와 x축 사이의 각이 위상각 δ 이다. 따라서 각 vector의 x축 성분은 $|G^*|\cos\delta = G'$ 이고 $|G^*|\sin\delta = G''$ 이다. 본 도표에는 우리가 알고자 하는 모든 점탄성에 관한 정보가 담겨 있으며 극좌표 평면 상에서 각 점 사이의 상대적 거리는 각 복합레진 사이의 유변학적 친소관계를 나타낸다 할 수 있다⁷⁾.

주파수 변화에 따르는 복합레진의 점탄성변화의 거동을 알아내기 위하여 상기 페이저 표현법을 $\omega = 0.1-100$ rad/s에 대하여 확장하여 그 페이저의 궤적을 복소평면 위에 도시하면 Figure 7-b와 같이 각 시편 별로 독특한 패턴을 나타낸다. 이 그래프들로부터 주파수가 증가함에 따른 실수(저장)탄성계수와 허수(손실)탄성계수의 변화와 비율을 직관적으로 관찰할 수 있으며 복소탄성계수 및 위상각의 변화도 즉각 알 수 있는 큰 장점과 유용성을 지닌다. 이러한

도시법을 주파수영역 페이저 표현법 (frequency domain phasor representation)이라 하고 이러한 페이저의 궤적은 각 재료의 유변학적 지문 (rheological fingerprint)으로 간주할 수 있다⁷⁾.

본 연구를 통하여 복합레진의 점탄성에 영향을 미치는 구성요소들, 즉 단량체 및 무기질 filler의 종류와 조성이 복합레진의 유변학적 성질에 영향을 주는 요인과 그 효과를 명확히 확인할 수 있었고 본 연구를 통해 얻어진 정보와 경험적 기술들은 복합레진의 개선이나 새로운 수복재의 개발 시 기본이 되는 매우 중요한 기술적 배경이 될 것으로 사료된다. 특히 각 종류 filler의 량과 점도 및 손실탄젠트와 관련된 정량적 데이터는 차후 임상가에게 보다 나은 조작성을 제공하는 복합레진의 개발 시 좋은 지침이 될 것으로 사료된다. 앞으로 중합개시제, 증감제 및 억제제, 색소 등 미소성분이 복합레진의 점탄성에 미치는 효과, 레진 기질로서 보다 다양한 단량체를 사용한 복합레진의 유변학, 여러 가지 나노 filler를 첨가한 복합레진의 점탄성, 임상에서 사용 시 점착성 및 외형 형성 시 slumping 성향과, 측정된 유변학적 데이터와의 상호 관련성 및 동적전단실험 시 변형량 (%strain)과 진동 주파수가 복소점도 값에 미치는 영향에 관한 연구 등이 시행되어야 하겠다.

V. 결 론

1. 레진 기질은 Newtonian한 성질을 보였으며 TEGDMA 함량이 증가함에 따라 점도가 크게 감소하였다.
2. 실험적 복합레진은 filler의 량과 종류에 관계없이 pseudoplastic 한 성질을 보였고 filler 량이 증가함에 따라 복소점도는 지수적 증가 양상을 보였다.
3. 동일한 filler 함량을 가진 복합레진에서 filler size가 작으면 더 높은 점도를 보였으며 filler의 농도가 증가할수록 입자 크기의 효과도 증가하였다.
4. 레진 기질과 복합레진 모두 온도 상승에 따라 점도가 감소하였고 특히 복합레진은 지수적 감소를 보였다.
5. 복합레진에서 filler 입자의 증가는 주로 점성보다 탄성의 증가를 가져와 결과적으로 손실 탄젠트가 감소하였다.
6. 복소평면 상에 복소탄성률 G^* 와 위상각 δ 를 페이저 표현법, $G^*(\omega)e^{\delta} = G^*(\omega)\angle\delta$, 을 사용하여 표기하면 각 복합레진의 유변학적 성질에 관한 정보와 재료별 차이를 간단히 나타내고 파악할 수 있는 유용한 방법이었다.

참고문헌

1. Bayne SC, Thompson JY, Swift EJ, et al. A characterization of firstgeneration flowable composites. *JADA* 129:567-577, 1998.
2. Leinfelder KF, Prasad A. A new condensable composite

- for the restoration of posterior teeth. *Dent Today* 17(2):112-6, 1998.
3. Leinfelder KF, Radz GM, Nash RW. A report on a new condensable composite resin. *Compendium* 19(3):230-237, 1998.
 4. Opdam NJM, Roeters JJM, Peters TCRB, et al. Consistency of resin composites for posterior use. *Dent Mater* 12:350-354, 1996.
 5. Jacobsen PH, Whiting R, Richardson PCA. Viscosity of filling anterior restorative materials. *Brit dent J.* 143:393, 1977.
 6. Ferracane JL, Moser JB, Greener EH. Rheology of composite restoratives. *J Dent Res* 60(9):1678-85, 1981.
 7. Lee IB, Son HH, Um CM. Rheological Properties of flowable, conventional hybrid, and condensable composite resins. *Dent Mater* 19:298-307, 2003.
 8. Tyas MJ, Jones DW, Rizkalla AS. The evaluation of resin composite consistency. *Dent Mater* 14:424-428, 1998.
 9. Al-sharaa KA, Watts DC. Stickiness prior to setting of some light cured resin composites. *Dent Mater* 19:182-187, 2003.
 10. Willems G, Lambrechts P, Braaem M, et al. A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent Mater* 8:310-319, 1992.
 11. Craig RG. Restorative dental materials. 1993: Saunders co. 10th edi. 77-83,
 12. Duran RL, Powers JM, Craig RG. Viscoelastic and dynamic properties of soft liners and tissue conditioners. *J Dent Res* 58(8):1801-1807, 1979.
 13. Goldberg AJ. Viscoelastic properties of silicon, polysulfide, and polyether impression materials. *J Dent Res* 53(5):1033-39, 1974.
 14. Watt DC. Elastic moduli and visco-elastic relaxation. *J Dent.* 22:154-158, 1994.
 15. McCabe JF, Bowman AJ. The rheological properties of dental impression materials. *Brit dent J.* 151: 179, 1981.
 16. Braden M. Viscosity and consistency of impression rubbers. *J Dent Res* 46(2):429-433, 1967.
 17. Barnes HA, Hutton JF, Walters K. An introduction to rheology. 1989; Elsevier Science Publishing co.
 18. 문탁진. 유변학. 1988; 민음사. 1st edi. 7-80, 190-195.
 19. 김상용. 고분자물리학. 1994; 서울대학교출판부. 2nd edi. 7-26.
 20. 한국유변학회. 유변학의 이론과 응용. 2001; 1st edi. 3-103, 175-191.
 21. Taylor DF, Kalachandra SK, Sankarapandian M, McGrath JE. Relationship between filler and matrix resin characteristics and the properties of uncured composite pastes. *Biomaterials* 19:197-204, 1998.
 22. Silikas N, Watts DC. Rheology of urethane dimethacrylate and diluent formulations. *Dent Mater* 15:257-261, 1999.
 23. Tavass MA, Watts DC. The use of a cone and plate viscometer for determination of flow properties of unfilled resins and etching gels. *J of Oral Rehabil* 16: 185-192, 1989.
 24. Kim SW, Kim OY, Jang JS. Rheological properties of fumed silica filled Bis-GMA dispersions. *Polymer Eng and Sci* 38:1142-1148, 1998.
 25. Schulze KA, Zaman AA, Soderholm KJ. Effect of filler fraction on strength, viscosity and porosity of experimental compomer materials. *J of Dent* 31:373-382, 2003.
 26. Musanje L, Ferracane JL. Effects of resin formulation and nanofiller surface treatment on the properties of experimental hybrid resin composite. *Biomaterials* 25:4065-4071, 2004.
 27. Ikejima I, Nomoto R, McCabe. Shear punch strength and flexural strength of model composites with varying filler volume fraction, particle size and silanation. *Dent Mater* 19:206-211, 2003.
 28. Dulik D, Bernier R, Brauer GM. Effect of diluent monomer on the physical properties of Bis-GMA based composites. *J Dent Res* 60:983-989, 1981.
 29. Asmussen E, Peutzfeldt A. Influence of UEDMA, BisGMA and TEGDMA on selected mechanical properties of experimental resin composites. *Dent Mater* 14:51-56, 1998.
 30. Braem M, Finger W, Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G. Mechanical properties and filler fraction of dental composites. *Dent Mater* 5:346-349, 1989.
 31. Soderholm KJM. Influence of silane treatment and filler fraction on thermal expansion of composite resins. *Dent Res* 63:1321-1326, 1984.
 32. Lim BS, Ferracane JL, Condon JR, Adey JD. Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites. *Dent Mater* 18:1-11, 2002.
 33. Mohsen NM, Craig RG. Effect of silanation of fillers on their dispersability by monomer systems. *J of Oral Rehab* 22:183-189, 1995.
 34. Kwon TM, Jhon MS, Choi HJ. Viscosity of magnetic particle suspension. *J mole liquid* 75:115-126, 1998.
 35. Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL. The effect of filler and silane content on conversion of resin based composite. *Dent Mater* 19:327-333, 2003.
 36. Beatty MW, Swartz ML, Moore BK, Phillips RW, Roberts TA. Effect of microfiller fraction and silane treatment on resin composite properties. *J Biomed Mater Res* 40:12-23, 1998.