

새로운 혼합형 광증감제를 사용한 치과용 복합수지의 중합효율에 관한 연구

광주보건대학 치기공과
선 금 주, 정 종 현

【Abstract】

Photopolymerization efficiency of dental resin composites with new mixed photosensitizers

Gum-Ju Sun, Jong-Hyun Jung

Dept. of Dental Laboratory Technology, Kwangju Health College

Two diketones, 1-phenyl-1,2-propanedione(PD) and 2,3-butanedione (BD) were investigated as new visible light photosensitizers for a dental resin composite of bis-GMA in order to improve photopolymerization effect. And the photopolymerization efficiency of mixed photosensitizers, PD-CQ and DA-CQ, was studied. Photopolymerization effect of photosensitizers were compared with that of camphorquinone(CQ), the most widely used photosensitizer. The photopolymerization efficiency of bis-GMA containing the photosensitizer increased with irradiation time. The increase was in the order: BD < CQ < PD. The photopolymerization efficiency of this mixture was not so efficient as CQ or PD.

- Key word : dental resin composite, photopolymerization, photosensitizer, 1-phenyl-1,2-propanedione, 2,3-butanedione

교신 ■성명 : 선 금 주 ■전화 : 062-958-7695 ■E-mail : gjsun@www.kjhc.ac.kr
저자 ■주소 : 광주광역시 광산구 신창동 683-3 광주보건대학 치기공과

I. 서론

현재 치과용 복합수지의 사용빈도는 예전에 비해 점차 높아지고 있으며 그 사용 영역 또한 광범위해져서 접착제, 의치상, 인상재 그리고 영구 수복물에 이르기까지 실로 다양한 영역에 응용되어 사용되고 있다. 복합수지는 중합 방식에 따라 화학중합형과 광중합형으로 나뉘며 광중합형 system 중에는 자외선 중합형과 가시광선 중합형이 있는데 자외선이 인체에 해를 주기 때문에 현재에 사용되고 있는 복합수지는 대부분 가시광선 중합형이 이용되고 있다. Abdmczak 등의 연구(1995)에 의하면 가시광선 중합형에 사용되는 광중합제로는 빛을 조사시키면 빠른 시간에 분해되어 중합을 개시시키는 camphorquinone (CQ)이 유일하게 사용되고 있으며, CQ가 분해되어 생성된 radical을 받아 단량체 말단기의 methacrylate 기를 중합에 이르게 하는 개시제로는 *t*-amine인 *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate가 가장 흔하게 사용되고 있다. 그러나 광중합제인 CQ는 빛을 받았을 경우 100% 분해되지 않아 이를 이용한 치과용 복합수지 등의 중합효율이 그다지 높지 못한 단점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 CQ 자체적으로 독성을 가지고 있으므로 미 반응된 CQ가 인체로 유입되어 해를 줄 수 있고 중합되지 못한 monomer가 잔존해 있을 경우에도 인체에 해를 줄 수 있어 문제점으로 대두되고 있다. 또한 중합효율이 높지 못했을 경우에 기계적, 물리적, 화학적 특성이 모두 떨어지기 때문에 이런 모든 문제점을 해결하기 위해 중합효율을 높일 수 있는 개시제 및 광중합제의 개발이 무엇보다도 요구된다. 따라

서 Fujisawa 등(1986)과 Peutafeldt 등(1992), 그리고 Latiff 등(2004)은 CQ를 대체할 만한 9-fluorenone, benzil, 2,3-butanedione(BD), acenaphthoquinone 등의 화합물이 CQ에 비해 광중합 효율이 향상되는지 여부에 관한 연구를 시행하였다. 그러나 이들 중 일부는 단독으로 사용되었을 경우 광중합 효율이 CQ에 비해 좋지 못할 뿐 아니라 CQ와 혼합된 광중합제의 광중합 효율이 연구되었고, BD의 경우 실제적인 광중합제의 역할보다도 가교제로서의 역할이 연구되었기 때문에 CQ를 대신할 만한 개시제에 대한 효율적인 연구가 거의 없는 실정이었다. 따라서 본인은 예전에 가시광선 영역에서 흡수가 있는 diketone 기를 가진 화합물 중 BD 및 1-phenyl-1,2-propane dione(PD)을 치과용 복합수지에 이용할 수 있는 새로운 가시광선 중합형 광중합제로서 사용 가능성을 알아보았으며 그 결과 CQ에 비해 우수한 광중합효율 및 기계적 특성을 나타내는 것을 알 수 있었다(Chae 등, 1998; Sun 등, 2000). 그러나 두 종류의 광중합제 중 어떤 광중합제를 사용한 경우에도 광중합 효율이 100%에 가까운 효율을 나타내지 않았으므로 각 광중합제를 혼합하여 사용하였을 경우에 서로 synergy 효과가 있는지 여부를 알아보기 위하여 중합제 단독으로 사용하거나 혼합 광중합제를 사용하였을 때의 광중합 효과를 비교하였다.

II. 연구재료 및 실험방법

1. 연구재료 및 기기

1-phenyl-1,2-propanedione(PD), camphorquinone(CQ)은 Aldrich 화학회사제를 사용하였다. N,N-dimethylaminoethyl methacrylate(DAEM)와 2,3-butanedione (BD)은 Tokyo Kasei 화학회사제를 사용하였으며 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)는 Dow 화학회사제 D.E.R. 331 (n=0.15)을 사용하였다. methacrylic acid는 Katasama 화학회사제를 사용하였다.

자외선/가시광선 흡수 분광기는 Jasco 회사의 모델 V-550을 사용하였으며 적외선 흡수 분광기는 Shimadzu 회사제의 모델 8201PC를 사용하였고 핵자기 공명 분석기는 스위스 Bruker 회사제 300 MHz 모델 ASX-32 FT-NMR을 사용하였다. 가시광선 조사기는 75 W tungsten-halogen 램프를 사용한 light guide의 직경이 7mm인 독일 3M 회사제의 Curing Light XL 3000을 사용하였다.

2. 연구 방법

1) 광증감제의 특성

각 광증감제를 ethyl alcohol 또는 cyclohexane에 녹여 최대흡수 파장에서의 흡광도가 1.00이 되도록 조절한 다음 UV/VIS spectrophotometer를 이용하여 최대 흡광도를 측정하였다.

2) Bis-GMA의 합성

2, 2 - bis [4 - (2 - h y d r o x y - 3 - methacryloyloxypropoxy)phenyl propane

(Bis-GMA)는 Sheela 등의 방법(1992)에 따라 DGEBA와 methacrylic acid를 1 : 2.1의 무게비로 넣고 3급 아민인 DAEM을 촉매로 사용하여 반응시킨 후 0.1N의 HCl과 NaOH로 각 2회씩 추출하여 얻었다.

3) 이중결합 감소율(RDB)의 측정

이중결합 감소율을 측정하기 위하여 bis-GMA (1.0g)와 DAEM (0.001g)에 각각의 증감제를 bis-GMA에 대해 3.0mol%로 넣어 혼합한 후 KBr판 위에 코팅하고, 조사시간에 따른 자외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 혼합 증감제를 사용하였을 경우에는 증감제의 양을 bis-GMA에 대해 3.0mol%로 고정하고 CQ에 대해 PD 또는 BD를 여러 가지 무게비로 혼합하여 광증감효율을 비교하였다. 이때 필름에 의한 1581cm⁻¹에서의 흡광도는 1.2~0.85의 범위 내로 조절하였으며 RDB는 Rueggerberg 등(1990, 1994)과 Peutzfeldt 등(1994)의 방법에 따라 1581cm⁻¹에서 나타나는 방향족 이중결합의 흡수띠를 내부표준으로 사용하여 1635cm⁻¹에서 나타나는 지방족 이중결합 흡수띠의 감소율로부터 측정하였다.

$$RDB (\%) = \frac{A_2 / B_2}{A_1 / B_1} \times 100$$

여기에서,

A₁ : 조사 전의 1635cm⁻¹에서의 흡광도

A₂ : 조사 후의 1635cm⁻¹에서의 흡광도

B₁ : 조사 전의 1581cm⁻¹에서의 흡광도

B₂ : 조사 후의 1581cm⁻¹에서의 흡광도를 나

타낸다.

Ⅲ. 연구결과 및 고찰

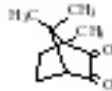

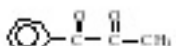
1. 광증감제의 성질

PD와 BD는 CQ와는 달리 실온에서 액체인 노란색 화합물이다. PD 및 BD가 액체상의 광증감제이기 때문에 얻을 수 있는 장점은 크게 2가지 정도가 있다. 그중 하나는 단량체 및 무기질 충전제와의 혼합이 용이하다는 것이고 다른 하나는 치과용 복합수지에 사용되는 대부분의 단량체가 점성이 높은 물질이므로 점성을 떨어뜨려 다른 배합물들과 혼합이 용이하도록 하기 위해

Asmussen(1975)이 밝힌 바에 의하면 mono-, di-, trifunctional 기를 가진 메타크릴레이트 희석제를 많게는 58%까지 사용하게 되는데 두 종류의 새로운 광증감제는 희석제의 역할을 어느 정도 수행할 수 있다는 것이다.

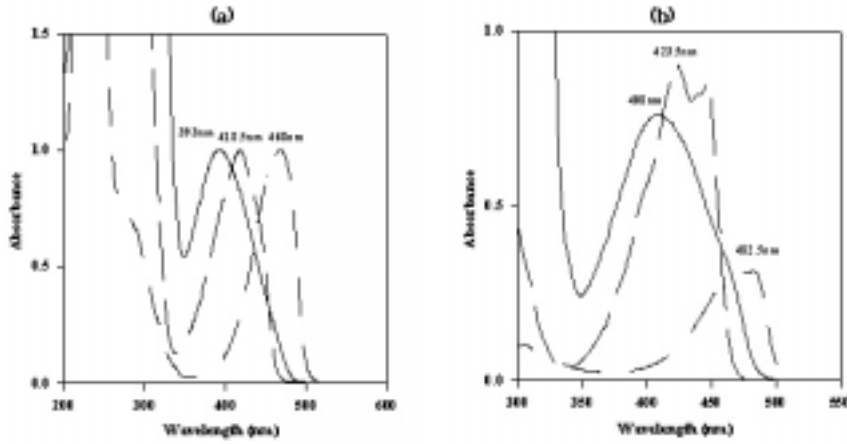
본 실험에서 사용된 세 종류의 광증감제를 cyclohexane 및 ethyl alcohol 용매 하에서 측정된 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼은 <Fig. 1>과 같고 각 광증감제의 최대흡수파장과 최대흡광도는 <Table 1>에 나타났다.

<Table 1> The properties of photosensitizers for dental resin composites.

Sensitizers	Structure	Physical State (m.p or b.p)	λ_{max}	ϵ_{max}
CQ		solid (199 °C)	468nm	80
BD		liquid (88 °C)	419nm	50
PD		liquid (217 °C)	393nm	24

최대 흡수파장은 용매의 종류에 관계없이 PD < BD < CQ의 순으로 CQ가 468nm로서 가장 장파장의 빛을 흡수하였으며, 모두 가시광선 영역에서 최대 흡수파장을 나타내서 가시광선 중합형 광증감제로서 사용 가능성을 나타냈다. 각 증감제의 최대 흡수띠가 ($n-\pi^*$) 전이에 의한 것인지 아니면 ($\pi-\pi^*$) 전이에 의한 것인지를 알기 위하여 용매의 종류를 달리하여 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼을 측정함으로써 용매효과를 관찰하였다. <Fig. 1(a)>에서 보여주는 바와 같

이 비극성 용매인 시클로헥산에서의 CQ, BD, PD의 λ_{max} 이 각각 482, 423, 408nm이고, <Fig. 1(b)>에서 보이는 바와 같이 극성용매인 에탄올에서의 λ_{max} 는 468, 419, 393nm로서 4-15nm 정도 blue shift가 되며, <Table. 1>에서 보여주는 바와 같이 모든 광증감제의 최대 흡광계수가 20-80으로 100 이하의 낮은 값을 가진 것으로 보아 모든 광증감제가 ($n-\pi^*$)의 전이가 일어났을 수 있었다.



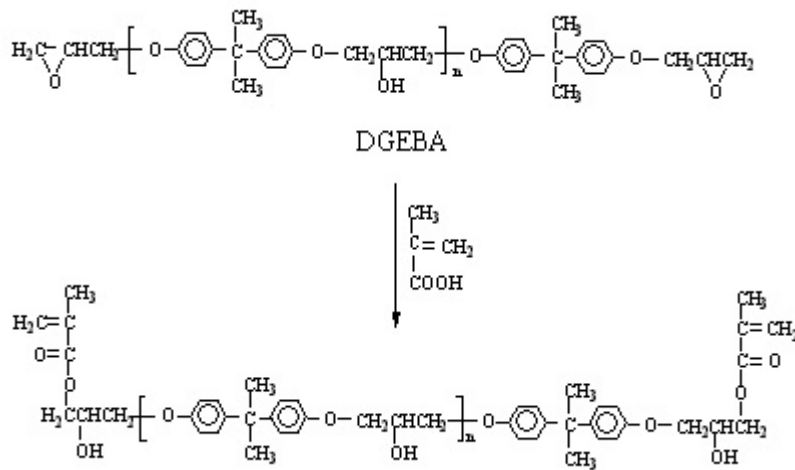
<Fig. 1> UV-VIS absorption spectra of CQ (---), PD (—), and BD(···) in (a) ethyl alcohol and (b) cyclohexane.

2. 광증감제에 의한 bis-GMA의 광중합

단량체인 bis-GMA는 Scheme 1에 나타난 바와 같이 DGEBA와 methacrylic acid에 3차 아민인 DAEM을 촉매로 사용하여 합성하였다. 반응이 진행됨에 따라 처음에는 투명한 무색 액체였던 것이 점점 노란색을 띠는 점성 있는 액체로 변화하였다. bis-GMA는 클로로포름, 메틸렌클

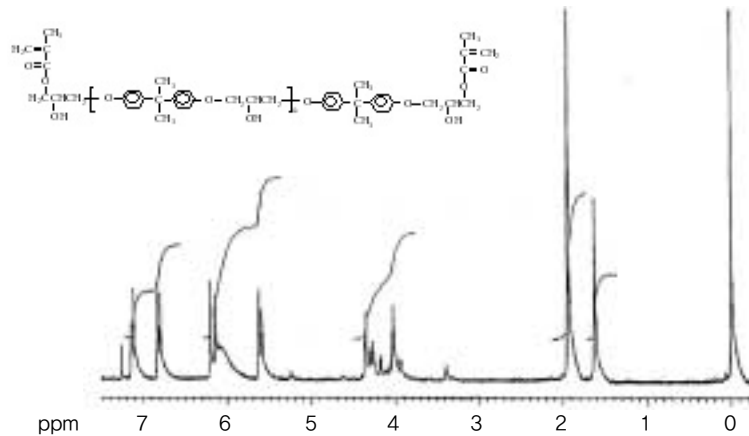
로라이드, 디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸설폭사이드 (DMSO), 디메틸아세트아미드 (DMAc) 등과 같은 극성 용매에는 잘 용해되었으나, 벤젠, 톨루엔, 크실렌과 같은 비극성 용매에는 부분적으로 용해되었으며 물에는 전혀 용해되지 않았다.

<Scheme. 1> Synthetic route for the preparation of bis-GMA



합성 여부의 확인을 위하여 적외선 흡수 분광법, 핵자기 공명 흡수법 등의 분광학적인 방법을

이용하였으며 그중 핵자기 공명 흡수 스펙트럼 결과를 <Fig. 2>에 나타내었다.



<Fig. 2> 300 MHz ¹H NMR spectrum of bis-GMA in CDCl₃.

1.6ppm에서 Ar-C(CH₃)₂-Ar, 1.9ppm에서 C=C-CH₃ 3.9-4.5ppm에서 O-CH₂-CH(OH)-CH₂-O, 5.6ppm에서 trans 형의 H-C=C와 6.1ppm에서 cis 형의 H-C=C, 6.8과 7.1-7.2ppm에서 aromatic C-H가 관찰되었으며 3.5-3.7ppm에서 C-CH₂-OH의 methylene기가 나타난 것으로 보아 이성질체가 존재함을 알 수 있었다. 또한 합성된 bis-GMA의 적외선 흡수 스펙트럼을 관찰한 결과 3440cm⁻¹에서 DGEBA에 비해 알콜에 의한 ν_{OH}가 커졌으며, 1714cm⁻¹에서 에스테르의 ν_{C=O}, 1637cm⁻¹에서 지방족 지방족 ν_{C=O}, 그리고 940cm⁻¹에서 CH₂=C-CH₃의 그리고 940cm⁻¹에서 CH₂=C-CH₃의 ν_{C=C}가 관찰됨으로써 bis-GMA가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3. 단일 광증감제에 의한 광중합효율

광증감제의 종류에 따른 광중합효율을 관찰하기 위하여 조사시간, 그리고 각 증감제를 혼합하여 사용하였을 경우 혼합비율에 따른 bis-GMA의 광중합효율을 Rueggeberg 등(1990)의 방법에 따라 적외선 흡수 스펙트럼의 이중결합의 감소율로부터 측정하였다.

광중합효율을 측정하는 방법으로는 HPLC (Saimi 등, 1992), NMR (Ruyter 등, 1977) 그리고 FT-IR을 이용하는 방법 (Rueggeberg 등, 1990) 등이 사용되고 있으나 FT-IR을 사용한 방법이 가장 간편한 방법이기 때문에 보편적으로 사용되고 있다. 본 논문에서의 광중합효율도 FT-IR을 사용하여 실험하였으며, 빛 조사에 따른 1635cm⁻¹에서의 지방족 이중결합에 의한 흡수 피의 감소율로부터 측정하였다.

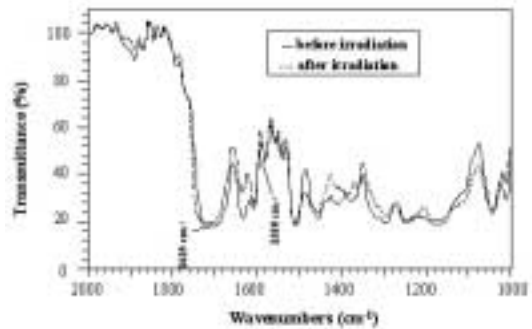
bis-GMA는 광중합이 진행됨에 따라 부피의

수축으로 인하여 흡광도가 전반적으로 감소되기 때문에 내부표준 흡수띠를 필요로 한다. 이 때 사용될 수 있는 내부표준 흡수띠로서는 1608cm^{-1} 에서와 1581cm^{-1} 에서의 방향족 이중결합에 의한 흡수띠가 있는데, 1581cm^{-1} 에서의 흡수띠를 내부표준으로 사용한 결과가 1608cm^{-1} 에서의 흡수띠를 사용한 결과 보다 더욱더 정확한 결과를 얻을 수 있다는 H-Antoniadi 등의 보고(1991)가 있으므로, 본 실험에서는 1581cm^{-1} 의 방향족 이중결합에 의한 흡수띠를 내부표준 흡수띠로 사용하였다.

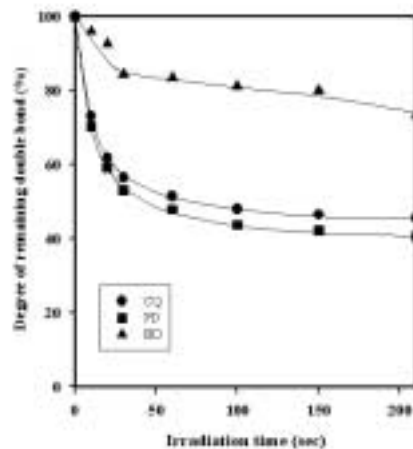
〈Fig. 3〉은 bis-GMA에 3.0mol%의 PD를 넣고 빛을 조사하기 전과 120초 동안 빛을 조사한 후의 FT-IR 스펙트럼을 함께 겹쳐 놓은 그림이다. 빛을 조사함에 따라 1635cm^{-1} 에서의 지방족 이중결합에 의한 흡수띠는 감소된 반면 1581cm^{-1} 에서의 방향족 이중결합은 거의 감소하지 않았다. 이는 빛을 조사함에 따라 bis-GMA 단량체가 중합됨을 나타내고 있다.

〈Fig. 4〉는 3.0mol %의 증감제를 넣고 조사 시간을 증가시켰을 경우의 광중합효율을 측정된 결과이다. 증감제의 종류와 양에 상관없이 빛조사 시간이 증가함에 따라 광중합효율이 증가되었다. 또한 조사시간 50초 이내에서 광중합 반응이 일어난 후 더 이상 크게 진행되지 않았다. 이것은 빛을 조사하였을 때 라디칼이 급속히 생성된 후 그 이상에서는 빛을 쬐어도 라디칼의 수가 더 이상 증가하지 않는다고 보고한 Burtscher(1993)의 연구 결과와 같이 약 50초 조사까지는 말단 이중결합의 분해에 의해 라디칼이 급속히 생성되어 중합이 일어난 이후에는 중합이 더 이상 크게 진행되지 않았기 때문으로

생각된다. 한편 같은 양의 광증감제를 첨가하고 같은 시간 동안 조사하였을 경우의 상대적인 광중합효율은 PD > CQ > BD의 순으로 나타나 PD가 CQ 또는 BD에 비해 광중합효율이 더 우수한 것으로 나타났다.



〈Fig. 3〉 FT-IR spectra of bis-GMA before and after irradiation for 120sec. (KBr pellet)



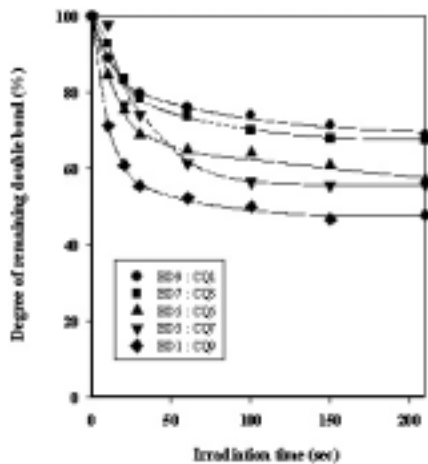
〈Fig. 4〉 The relation between irradiation time and remaining double bond of bis-GMA containing 3.0mol% photosensitizers.

4. 혼합 광증감제에 의한 광중합효율

앞의 실험 결과로서 PD가 CQ에 비해 우수한 광중합효율을 나타내기는 하였으나 100%에 가

까운 광중합효율을 나타내지는 않았다. 그러나 광중합효율이 높지 못하여 미반응된 단량체가 존재할 경우에는 인체에 유해할 뿐만 아니라 기계적 물성도 떨어지므로 중합효율을 높이는 것은 광중합에 있어서 무엇보다도 중요한 요인이다. 따라서 본 실험에서는 광중합효율을 높이기 위하여 광증감제인 CQ-BD 및 CQ-PD를 각기 다른 비율로 혼합하여 사용하였을 경우의 광중합효율을 알아보기 위하여 bis-GMA 단량체에 대하여 아민 개시제 0.6mol%와 광증감제의 전체적인 양을 3.0mol%로 고정하고 두 종류의 증감제를 1:9, 3:7, 5:5의 무게비로 혼합하여 이들의 광중합효율을 알아보았다.

〈Fig. 5〉는 CQ-BD를 혼합하여 사용한 경우의 조사시간에 따른 광중합효율을 관찰한 결과이다. 조사시간이 증가될수록 CQ-BD의 혼합 비율에 관계없이 광중합효율이 점차 증가되는 경향을 보여 CQ 및 BD를 단독으로 사용하였을 때와 같은

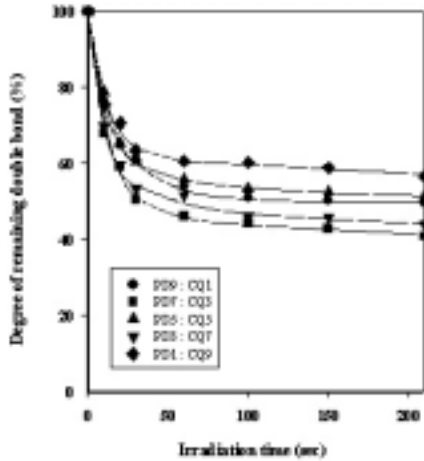


〈Fig. 5〉 The relationship between irradiation time and remaining double bond of bis-GMA containing mixed photosensitizers.

경향을 보였다. 또한 CQ의 양이 BD에 비해 상대적으로 많이 들어갈수록 광중합효율이 좋아지는 결과를 보였는데 이것은 CQ의 광중합효율이 BD에 비해 상대적으로 좋기 때문으로 생각된다.

한편 CQ-BD를 혼합하여 사용했을 때 가장 좋은 광중합효율을 나타냈던 것은 CQ:BD가 9:1로 혼합된 경우로서 이 경우의 광중합효율은 약 52%인데 비해 CQ 단독으로만 사용된 경우는 54%의 광중합효율을 보여 CQ만 사용된 경우의 광중합효율이 혼합 광증감제를 사용한 경우보다 더 우수하게 나타났다. 이와 같은 결과는 CQ-BD 광증감제를 혼합하여 사용하는 것이 광중합효율을 증가시키는 상승 효과(synergy effect)를 나타내지 못함을 나타낸다.

〈Fig. 6〉은 CQ-PD를 혼합하여 사용하고 조사시간을 증가시킴에 따른 광중합효율의 결과로서 CQ-PD의 혼합비율에 상관없이 조사시간에 따라 광중합효율이 점차 증가되는 경향을 보였다. 또한 CQ-BD를 혼합하였을 때와는 달리 CQ와 PD의 혼합비율과 광중합효율이 어떤 정확한 연계성이 없이 무질서한 결과를 보였다. 이와 같은 결과는 BD와 CQ의 광중합효율을 비교하면 CQ가 BD에 비해서 월등하게 효율이 좋은데 비해서, CQ와 PD의 광중합효율을 비교하면 PD의 광중합효율이 CQ에 비해서 더 우수하지만 광중합효율의 차이가 그다지 크지 않기 때문으로 생각된다. 또한 이 경우에도 역시 혼합 증감제를 사용하였을 때의 광중합효율보다 PD 단독으로 사용된 결과가 더 우수한 것으로 나타났다. 따라서 광증감제의 종류에 상관없이 광증감제를 혼합하여 사용했을 경우의 상승 효과(synergy effect)는 관찰되지 않았다.



〈Fig. 6〉 The relationship between irradiation time and remaining double bond of bis-GMA containing mixed photosensitizers.

IV. 결 론

광중합효율을 높이기 위한 새로운 치과용 가시광선 중합형 복합수지의 광증감제로서 PD와 BD의 사용 가능성을 알아보기 위해 이들의 가시광선 영역에서의 빛의 흡수 여부를 알아보았으며, 단독 또는 혼합하여 사용함으로써 bis-GMA 단량체의 중합효율을 현재 유일하게 사용되고 있는 광증감제인 CQ와 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PD와 BD 모두 가시광선 영역에서 흡수가 있었으며 가시광선 조사에 의해 분해됨으로써 가시광선 중합형 복합수지의 광증감제로서 사용 가능성을 보여주었다.
2. PD 및 BD를 사용하여 bis-GMA의 광중합효율을 CQ와 비교한 결과 BD < CQ < PD의 순

서대로 효율이 증가하였다.

3. 증감제를 혼합하여 사용한 경우의 광중합효율을 비교한 결과 CQ와 BD를 혼합하여 사용한 경우에는 CQ의 양이 많을수록 중합효율이 좋았으나 CQ만을 사용했을 경우보다 중합효율이 좋지 못했다.

4. CQ와 PD를 혼합하여 사용한 경우에는 두 증감제의 양과 중합효율 사이에 별 상관관계가 없었고 PD만을 넣었을 때보다 효율이 좋지 못하여 어떤 종류의 광증감제이든 혼합하여 사용했을 경우 서로의 상승효과는 나타내지 않았다.

참 고 문 헌

Abdmczak E, Linden LA, Rabek JF
Mechanism of camphorquinone-
2(N,N-dimethylamino) ethyl
methacrylate initiated photocuring
of dental materials. In Proc.
RadTech Asia Radiation Curing
Conference :196-203, 1995.

Asmussen E. Composite restorative resins.
Composition versus wall-to-wall
polymerization contraction. Acta
Odontol Scand 33 : 337-344, 1975.

Burtscher P. Stability of radicals in cured
composite materials. Dent Mater 9
: 218-221, 1993.

Chae KH, Sun GJ. Phenylpropanedione: A
new visible light photosensitizer for
dental composite resin with higher

- efficiency than camphorquinone. Bull Korean Chem. Soc. 19 : 152-154, 1998.
- Fujisawa S, Kadoma Y, Masuhara E. Effects of photoinitiators for the visible-light resin system on hemolysis of dog erythrocytes and lipid peroxidation of their components. J Dent Res 65 : 1186-1190, 1986.
- H-Antoniadi M, Rapadogianis Y, K-Kubias E, Kubias S. Surface hardness of light-cured and self-cured composite resins. J Prosthet Dent 65 : 215-220, 1991.
- Latiff AH, Sabine HD, Rafael LB. Effects of polymerization initiator complexation in methacrylated β -cyclodextrin formations. Dent Mater 20 : 513-521, 2004.
- Peutzfeldt A. Quantity of remaining double bonds of diacetyl-containing resins. J Dent Res 73(2) : 511-515, 1994.
- Peutzfeldt A, Asmussen E. Ketones in resin composites. Effects of ketone content and monomer composition on selected mechanical properties. Acta Odontol Scand 50 : 253-258, 1992.
- Rueggeberg FA. Determination of resin cure using infrared analysis without an internal standard. Dent Mater 10 : 282-286, 1994.
- Rueggeberg FA, Hashinger DT, Fairhurst CW. Calibration of FT-IR conversion analysis of contemporary dental resin composites. Dent Mater 6 : 241-249, 1990.
- Ruyter IE, Svaendsen SA. Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. Acta Odontol Scand 36 : 75-82, 1977.
- Saimi Y, Ishihara K, Nakabayash N. Preparation and visible light polymerization of triethyleneglycol acrylate methacrylate. Polymer Journal 24 : 357-363, 1992.
- Sheela MS, Selvy KT, Krishnan VK, Pal SN. Studies on the synthesis of a methacrylate-based dental restorative resin. J Appl Polym Sci 42 : 561-573, 1991.
- Sun GJ, Chae KH. Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites. Polymer 41 : 6205-6212, 2000.