



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2013년 2월
석사학위논문

지르코니아 두께에 따른
광중합 레진 시멘트의
FT-IR을 이용한 중합도 비교

조선대학교 대학원

치 의 학 과

김 민 주

2013년 2월 석사학위논문 지르코니아 두께에 따른 광중합 레진 시멘트의 FT-IR을 이용한 중합도 비교 김민주

지르코니아 두께에 따른
광중합 레진 시멘트의
FT-IR을 이용한 중합도 비교

A Comparison of Degree of Conversion of
Light-curing Resin Cement Depending on the
Thickness of Zirconia Using FT-IR

2013년 2월 25일

조선대학교 대학원

치 의 학 과

김 민 주

지르코니아 두께에 따른
광중합 레진 시멘트의
FT-IR을 이용한 중합도 비교

지도교수 강 동 완

이 논문을 치의학 석사학위신청 논문으로 제출함

2012년 10월

조선대학교 대학원

치 의 학 과

김 민 주

김민주의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 손 미 경 (인)

위 원 조선대학교 교수 이 경 제 (인)

위 원 조선대학교 교수 강 동 완 (인)

2012년 11월

조선대학교 대학원

목 차

ABSTRACT	iv
I. 서 론	1
II. 실험 재료 및 방법	2
A. 지르코니아 시편 제작	
B. 광중합레진시멘트 필름 제작	
C. 중합도 측정	
D. 통계학적 분석	
III. 실험 결과	5
IV. 고 찰	6
V. 결 론	9
참고문헌	10

표 목 차

Table 1. Degree of conversion depending on the thickness of zirconia	5
----------------------------------------------------------------------------	---

도 목 차

Fig. 1. Zirconia specimen(thickness 0.5mm, 1.0mm, 1.5mm, 2.0mm)	2
Fig. 2. Infrared spectroscopy set-up	3
Fig. 3. KBr pellet fabricating instruments(a), KBr pellet(b)	4
Fig. 4. FT-IR spectrophotometer(Nicolet 6700, Thermo Electron Corporation, USA)	4

ABSTRACT

Comparison of Degree of Conversion of Light-curing Resin Cement Depending on the Thickness of Zirconia Using FT-IR

Minju Kim

Advisor: Prof. Kang, Dong-wan, D.D.S., Ph.D.

Department of Dentistry,

Graduate School of Chosun University

The purpose of this study is to compare the degrees of conversion of light curing resin cement specimens cured by the light transmitted different thickness of zirconia specimens using Fourier Transform Infrared Resonance Spectroscopy.

Zirconia specimens were milled with a diameter of 15mm, thickness of 0.5, 1.0, 1.5, and 2.0mm using Prettau zircon (Zirkonzhan, Italy) and Zirkonzhan CAD/CAM system.

Five light curing resin cement films(RelyX™ veneer cement, 3M ESPE, USA) were fabricated for each groups and cured by LED curing light (Elipar™S10, 3M ESPE, Germany) for 20s under the zirconia specimens with different thickness. The cured resin cement disk was removed from a cover glass and grinded to make KBr pellet specimen.

The quantity of carbon double bond, before and after light curing, were measured with FT-IR(Fourier Transform Infrared Resonance Spectrometer, Nicolet 6700, Thermo Electron Corporation,

USA) and the degrees of conversion were calculated. The statistic analysis was performed with Kruskal-Wallis test.

The average degrees of conversion were (1) Group 1: 35.61% (2) Group 2: 30.76% (3) Group 3: 28.51% (4) Group 4: 30.48% and (5) Total: 31.34%. There was no significant difference between groups($p>0.05$).

According to this study, there was no significantly difference in degree of conversion depending on the thickness of zirconia, and the conversion of light curing resin cement was not enough for setting the zirconia prosthesis. Further evaluation using dual cure resin cement is expected to be necessary.

I. 서 론

지르코니아는 1789년 Klaproth MH¹에 의해 처음 발견되어 1969년 정형외과 분야에서 고관절 치환술에 적용함으로써 최초로 치료 목적으로 사용되었다. 물리적 성질이 금속과 유사하며 낮은 열전도도, 낮은 열팽창성, 높은 강도 및 파절저항성, 내열성 및 내마모성을 가지고 있어 공업용 재료로 폭넓게 사용되어져 왔으며 90년대 후반, 치과 재료로서 적합한 형태인 부분 안정화 지르코니아가 개발된 이래로 치과계에서도 다양한 역할을 담당하고 있다. 특히 Garvie²에 의해 지르코니아의 상변이를 이용한 강화방법이 제시됨으로서 세라믹의 최대 단점인 취성을 일정 수준 극복하여 금관 및 계속가공의치, 임플란트 지대주, 인레이, 온레이 등 여러 분야에 사용할 수 있게 되었다.

지르코니아 특유의 불투명한 색상과 낮은 광투과도로 인해 고도의 심미성을 요구하는 부분에서는 사용에 제약이 있으나 다양한 ingot의 개발과 veneering technique의 적용, 투과도를 개선하려는 노력들이 이루어지고 있어 심미 치과 치료에서 중요한 부분으로 자리 잡을 것으로 보인다³.

심미 분야에서 지르코니아에 대한 관심은 활발한 연구로 이어져 최근에는 라미네이트 비니어에도 적용을 시도하고 있다. 지르코니아 라미네이트는 변색된 지대치의 차폐에 유리하고 파절 저항성을 가지나, 장기적인 예후를 위해서는 표면 처리와 접착의 성공이 관건이다. 일반적으로 지르코니아 접착 시 이원중합레진시멘트가 널리 사용되고 있으나 Turp⁴은 이원중합레진시멘트의 경우 photo-activation에 대한 의존도가 높기 때문에 불투명성을 지닌 지르코니아는 다른 도재시스템에 비해 빛 투과도가 낮아 불충분한 중합이 이루어질 수 있다고 했다. 이원중합레진시멘트의 광중합에는 도재의 두께도 영향을 끼칠 수 있는데 다양한 연구에서 도재 두께에 따른 레진시멘트의 중합 저하를 다루고 있다. 그러나 대부분의 연구는 석영계, 장식계 도재에 한정되어 있고 지르코니아에 대한 연구는 미비한 상태이다.

본 연구의 목적은 지르코니아 시편의 두께에 따른 하방 레진시멘트의 중합도를 FT-IR(Fourier Transform Infrared Resonance Spectroscopy)을 이용하여 측정, 비교하여 지르코니아에 대한 광원의 투과 정도를 평가하는데 있다.

II. 실험 재료 및 방법

A. 지르코니아 시편 제작

지르코니아 시편은 프렛타우 지르코니아(Prettau zircon, Zirkonzhan, Italy) A2 색상의 블록을 CAD/CAM system을 이용하여 직경 15mm와 각기 따른 두께(0.5mm, 1.0mm, 1.5mm, 2.0mm)로 밀링하여 제작하였다(Fig.1). 도재전용 연마 기구(Ceraglaze 341, 3041, 30041, NTI Kahla, Germany)를 사용하여 연마 후, 시편의 두께를 digital caliper(Dial caliper D, Girrbach Dental GmbH, Germany)를 이용하여 확인하였다.

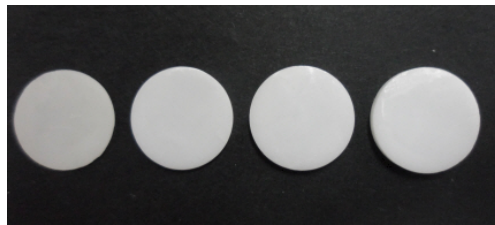


Fig. 1. Zirconia specimen(thickness 0.5mm, 1.0mm, 1.5mm, 2.0mm).

B. 광중합레진시멘트 필름 제작

두께에 따라 네 그룹으로 나누어 그룹 당 5개의 시멘트 필름을 제작하였다. 아세톤으로 세척, 건조된 실험용 커버글라스 사이에 A2 색상의 광중합레진시멘트(RelyX™ veneer cement, 3M ESPE, USA)를 개재시킨 후, 일정한 압력을 가하여 디스크 형태의 시멘트 시편을 제작하였다. 커버글라스의 두께는 각각 0.15mm로 측정되었고 시편의 두께가 두 개의 커버글라스를 포함, 0.32mm의 두께가 되도록 제작하였다. 측면으로 반사되는 빛을 막기 위해 중앙부위의 천공을 가지고 있는 0.5mm의 검은 종이를 레진시멘트 시편 상방에 위치시키고 각 두께의 지르코니아 시편을 투과하여 620mW/cm²의 LED curing light(Elipar™S10, 3M ESPE, Germany)를 20초 간 조사하였다(Fig. 2). 커버글라스 한 장을 통과한 광원의 출력을 Radiometer를 이용하여 측정한 결과, 620mW/cm²로 동일한 출력을 가짐을 확인하였다.

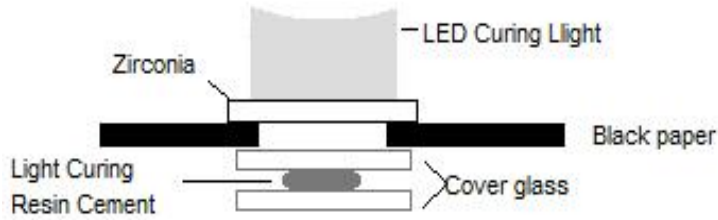


Fig. 2. Infrared spectroscopy set-up.

C. 중합도 측정

커버그라스에서 중합된 필름을 떼어 내어 막자와 막자사발을 이용해 분쇄하고, KBr 용매에 용해시킨 후, 일정한 압력을 가해 디스크 모양의 KBr pellet을 제작했다(Fig. 3, 4). FT-IR spectrophotometer(Nicolet 6700, Thermo Electron Corporation, USA)를 이용하여 OMNIC 프로그램에서 4cm^{-1} 의 해상도에서 32회의 주사회수로 투과도를 측정하여 흡수도로 변환시켜 중합 전, 후 레진 시멘트의 스펙트럼을 구하였다.

광중합형레진시멘트의 중합 시 탄소 이중결합이 단일결합이 되면서 중합체를 형성하므로 FT-IR을 이용한 중합 전후 탄소 이중결합의 양을 비교함으로써 중합도를 측정할 수 있다. 측정의 기준으로 C=C(지방족, alicyclic)흡수피크는 약 1637.3cm^{-1} , C=O(방향족, aromatic)의 흡수피크는 1608.3cm^{-1} 을 사용하였고, 측정된 적외선분광스펙트럼에서 중합 전후의 C=C/C=O의 흡수세기 비율을 비교하여 미중합 된 잔류 탄소 이중결합의 정도(%)를 결정하여 구하였다. :

$$\text{Degree of conversion(DC)\%} = 100 * \left\{ 1 - \frac{[A(C=C)/A(C=O)]_{\text{polymer}}}{[A(C=C)/A(C=O)]_{\text{monomers}}} \right\}$$

(A=Absorbance intensity).

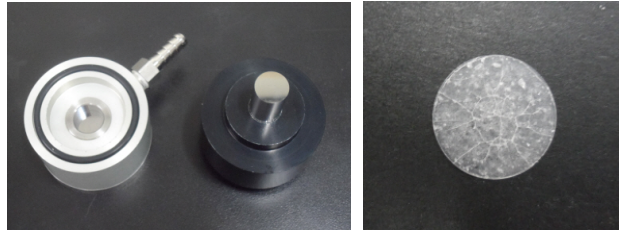


Fig. 3. KBr pellet fabricating instruments(a), KBr pellet(b).



Fig. 4. FT-IR spectrophotometer(Nicolet 6700, Thermo Electron Corporation, USA).

D. 통계학적 분석

SPSS 2.0 프로그램을 이용하여 Kruskal-Wallis test로 두께가 다른 지르코니아 시편을 투과하여 중합된 광중합레진시멘트의 중합도의 유의적인 차이를 평가하고자 하였다. 귀무가설은 다음과 같다.

두께를 달리한 지르코니아를 투과하여 중합된 광중합레진시멘트 시편 그룹간의 중합도에 차이가 없다.

Ⅲ. 실험결과

중합 전 단량체의 C=C/C=O의 흡수세기 비율($R=1637.3\text{cm}^{-1}/1608.3\text{cm}^{-1}$)을 측정결과, 지방족 피크(C=C)인 1637.3cm^{-1} 에서의 중합도는 0.425, 방향족(C=O) 피크인 1608.3cm^{-1} 에서는 0.295로 나타나 그 비율은 1.438이었다.

Group 1(0.5mm thickness)의 5개 시편의 중합도는 28.21%에서 43.69%까지 분포를 보였고 평균은 35.61% 표준편차는 6.33이었다. Group 2(1.0mm thickness)의 5개 시편의 중합도는 20.70%에서 43.53%까지 분포를 보였고 평균은 30.76% 표준편차는 8.24였다. Group 3(1.5mm thickness)의 5개 시편의 중합도는 21.57%에서 43.42%까지 분포를 보였고 평균은 28.51% 표준편차는 8.81이었다. Group 4(2.0mm thickness)의 5개 시편의 중합도는 15.00%에서 39.80%까지 분포를 보였고 평균은 30.48% 표준편차는 10.00이었다. 20개 시편의 중합도는 28.51%~35.61%였으며 평균은 31.34%였다.

Table 1. Degree of conversion depending on the thickness of zirconia

Groups (specimen thickness)	C=O 1608.3cm^{-1}	C=C 1637.3cm^{-1}	C=C/C=O $1637.3\text{cm}^{-1}/1608.3\text{cm}^{-1}$	Mean± SD (DC%)
Group 1 0.5mm	0.033	0.030	0.926	35.61 ± 6.33
Group 2 1.0mm	0.033	0.032	0.996	30.76 ± 8.24
Group 3 1.5mm	0.029	0.029	1.028	28.51 ± 8.81
Group 4 2.0mm	0.037	0.036	1.000	30.48 ± 10.00
Total				31.34 ± 10.00

C=C(지방족, aliphatic)흡수피크는 약 1637.3cm^{-1} , C=O(방향족, aromatic)의 흡수피크는 1608.3cm^{-1} 을 사용

Kruskal-Wallis test 결과 각 그룹의 중합도에 유의한 차이가 없었으며 ($P=0.465>0.05$). '두께를 달리한 지르코니아를 투과하여 중합된 광중합레진시멘트 시편 그룹간의 중합도에 차이가 없다.'라고 설정한 귀무가설이 채택되었다.

IV. 고 찰

복합레진의 유기 단량체는 주로 디메타크릴레이트(Dimethacrylate)화합물이며 광중합 개시제는 가시광선과 반응하는 캠포로퀴논(Camporoquinone)과 라디칼 중합을 개시하는 3차아민(tertiary amine) 화합물이다. 광중합형 복합레진의 중합은 캠포로퀴논과 광선이 반응하여 3차아민 화합물에서 수소 원자를 얻어 라디칼을 생성하고 이 3차아민 라디칼이 디메타크릴레이트의 중합을 개시하여 가교화된 구조를 형성하는 과정이다⁵.

중합도란 레진 기질 안의 메타크릴레이트 족의 이중결합이 반응한 정도를 의미하는데, 치과용 레진시멘트에서 100%의 중합은 불가능하며 미반응 단량체가 발생하게 된다. 이 미반응 단량체는 중합체를 연화하여 레진의 경도, 강도, 마모저항 등을 저하시키고 치수 자극이나 구강주위 연조직의 과민반응을 야기할 수 있다⁶⁻⁸. 또한 불충분한 중합은 색소 흡착을 쉽게 하고, 산소에 의하여 수복물 표면과 주변 기공부위에 형성된 중합 억제층이 복합레진의 변색을 유발한다^{9,10}. 레진시멘트의 중합 방법에 따른 물리적 성질의 차이는 접착력에도 영향을 미치게 되어 불충분한 중합은 결국 접착력을 떨어뜨린다¹¹. 반면 중합도가 증가하면 중합열, 전이온도, 중합수축이 증가하며 이에 따라 변연 미세 누출이 증가될 수 있다¹².

레진시멘트의 중합도 측정을 위해 사용하는 방법으로는 직접법과 간접법이 있는데, 직접법에는 Infrared spectroscopy, Raman spectroscopy를 이용한 방법이 있고, 간접법에는 Vickers 경도측정, Knoop 경도 측정, 중합깊이(depth of cure, DOC) 측정법이 있다¹³⁻¹⁸. 레진의 기계적 성질은 중합도 뿐 아니라 가교의 형성의 영향을 받는데, 가교는 중합반응의 초기 단계 이후에 발생하므로 중합도가 거의 변하지 않게 되는 시점에서 경도가 증가하기도 한다. 즉 서로 다른 중합도를 가지면서도 비슷한 경도를 보일 수 있기 때문에 레진의 중합도 측정에 있어 경도 측정을 이용하는 간접법은 제한적일 수 있다.

광중합 복합레진의 중합도를 측정하는 방법에서 미중합 단량체의 탄소 이중결합 전환도를 이용하는 FT-IR 및 라만 분광법(Raman spectroscopy)은 메타크릴레이트 형태 레진의 중합도 및 직접적인 중합 깊이 측정에 많이 사용된다.

FT-IR은 시료에 적외선을 조사하면 진동, 회전운동하는 분자의 쌍극자 모멘

트가 변화하여 전자기파의 공명에너지를 흡수하므로, 적외선 스펙트럼의 특정 피크에서의 흡수된 광량과 초기광의 비율을 통해 시료의 동정이나 정량구조 분석을 가능케 하는 방법이다. FT-IR의 시편제작에 있어서 중합된 시료를 분말화하여 KBr 용매에 녹여 디스크를 제작하는 KBr-pellet법과 적층필름을 분석하는 Thin film method가 있는데, 두 방법 사이에 유의한 차이가 없다고 보고된다⁷. 측정의 기준으로 사용하는 지방족 C=C(aliphatic)흡수피크는 약 1637.3cm^{-1} 이고, 방향족C=O(aromatic)의 흡수피크는 1608.3m^{-1} 로, 측정된 적외선분광스펙트럼에서의 중합 전후의 C=C/C=O의 흡수세기 비율을 비교하여 미중합된 잔류 탄소 이중결합의 정도(%)를 결정하여 구한다. 본 연구에 대한 pilot test에서 KBr-pellet법과 Thin film method로 측정한 결과 KBr pellet과 Thin film method 중 KBr의 중합도가 높게 나타났으나 유의한 차이는 보이지 않았다.

최근에는 테트라사이클린에 의한 심한 치관 변색이나 강도 보강을 목적으로 지르코니아 라미네이트 비니어가 시도되고 있는데 심미성을 요구하는 라미네이트 비니어에서는 이원중합레진시멘트보다 광중합레진시멘트가 권장된다. 이는 화학중합형이나 이원중합레진시멘트의 개시제인 방향족 삼차 아민이 광중합형 레진시멘트의 개시제인 알파형 아민보다 더 산화가 잘 되므로, 화학중합형이나 이원중합레진시멘트를 사용할 경우 변연부 변색이 많이 발생하기 때문에 광중합형 레진시멘트의 색안정성이 보다 우수하다고 평가되고 있기 때문이다^{19,20}. 따라서 지르코니아 두께를 얇게 할 경우 광중합레진시멘트의 사용 가능여부를 평가하기 위해, 또한 이원중합레진시멘트의 시간에 따라 증가하는 화학 중합효과에 의한 영향을 배제하고자 본 연구에서는 광중합레진시멘트를 이용하여 실험을 설계했다.

Magne 등²¹의 연구에 의하면 임상적으로 가능한 라미네이트 비니어의 최소 두께는 0.3~0.5mm이며, 중간 및 절단 1/3 경계부위는 0.7mm이상 삭제되어야 하고 치아의 크기 및 형태 수정을 위해 1.5mm이상 수복해야 할 경우도 존재한다. 본 연구에서는 이를 바탕으로 0.5~2.0mm의 시편을 제작하였으며 0.3mm 두께의 지르코니아 시편은 밀링과정 중 전부 파절되어 실험군에서 제외하였다. 파절의 원인은 시편이 직경 15mm의 얇고 넓은 원판형으로 제작되었기 때문으로 평가되며 치관형태의 굴곡을 가질 경우 밀링 가능한 최소 두께에 관해

추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

다양한 연구에서 도재의 두께가 증가할 수록 광강도가 감소된다는 내용을 소개하고 있다²². Strang 등²³은 도재를 통과하여 레진시멘트를 중합시켰을 때 광강도의 40~50%가 도재에 의해 흡수된다고 하였다. Uctasli 등²⁴은 도재의 두께가 두꺼울수록 불투명도(opacity)의 정도가 증가되어 레진시멘트의 중합도에 영향을 미친다고 하였다. Myers 등²⁵은 도재 두께가 1.0mm 이상일 때 중합도가 감소되므로, 적절한 중합도를 얻기 위해 광중합레진시멘트보다는 이원중합레진시멘트나 화학중합레진시멘트를 사용할 것을 권장하였다. 그러나 이와 같은 연구들은 지르코니아 이외의 도재 시스템에 관한 연구가 대부분이며 지르코니아 두께에 따른 광강도 및 중합도에 관한 보고는 드물다. 또한 크라운 뿐 아니라 인레이, 온레이에 대한 연구를 포함하고 있어 도재 시편의 두께의 범위가 본 연구와 상이했다.

여러 연구에서 이원중합레진시멘트의 중합에 있어 광중합과 화학중합을 병행하는 것이 화학중합을 단독으로 시행했을 때보다 우수한 중합도를 보임을 증명하고 있다. Moraes 등²⁶의 연구에 따르면 실험상의 모든 레진시멘트에서 이원중합에 비해 자가중합이 중합속도가 느리고 최종 중합도도 낮았다. 따라서 금속과 같이 빛이 투과되지 않는 수복물을 사용하는 경우 광중합의 영향을 기대할 수 없으므로 자가중합능이 더 우수한 이원중합레진시멘트의 이용이 권장된다²⁷. 지르코니아의 광투과도나 이원중합과 화학중합 시 중합도 차이에 대한 연구는 부족한 실정이다. 본 연구를 통해 지르코니아 보철물이 부분적인 빛 투과가 가능함을 확인할 수 있었고 이원중합레진시멘트 사용 시, 이원중합이 화학중합에 비해 높은 중합도를 가질 것으로 예상되며 이에 대한 추가적 연구가 필요할 것으로 사료된다.

V. 결 론

본 연구에서는 다양한 두께의 지르코니아 시편을 투과한 광원에 의해 중합된 광중합레진시멘트의 중합도를 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 지르코니아 두께에 따른 광중합레진시멘트의 중합도에 유의한 차이가 없었다.
2. 지르코니아를 투과한 광원은 광중합레진시멘트의 충분한 중합을 이루어 낼 수 없었다.

본 연구 결과, 0.5mm, 1.0mm, 1.5mm, 2.0mm 두께에서 두께에 따른 중합도의 유의적 차이를 보이지 않았으며 평균 $31.34 \pm 10.00\%$ 의 중합도를 보였다. 이와 같은 결과로 볼 때 지르코니아 라미네이트 비니어 장착 시 광중합레진시멘트를 사용할 경우 충분한 중합이 이루어지지 않으므로 이원중합 또는 화학중합레진시멘트의 사용이 필요할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. Vagkopoulou T, Koutayas SO, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. *Eur J Esthet Dent* 2009;4:1-23.
2. Garvie RC. Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals. *J Phys Chem* 1978;82(2):218-224.
3. Noh KH, Ha SY, Kim SH. The history of zirconia and theoretical background. *J Korean Dent Assoc* 2009;47(12):798-799.
4. Turp V, Sen D, Poyrazoglu E, Tuncelli B, Goller G. Influence of zirconia base and shade difference on polymerization efficiency of dual cure resin cement. *J prosthodont* 2011;20:361-365.
5. Koch A, Kroeger M, Hartung M, Manetsberger I, Hiller KA, Schmalz G, Friedl KH. Influence of ceramic translucency on curing efficacy of different light-curing units. *J Adhes Dent* 2007;9:449-462.
6. Asmussen E. Softening of BIS-GMA-based polymers by ethanol and by organic acids of plaque. *Scand J Dent Res.* 1984; 92:257-261.
7. Ferracane JL, Greener EH. Fourier transformation infrared analysis of degree of polymerization in unfilled resin-methods comparison. *J Dent Res* 1984; 63:1093-1095.
8. Yap AUJ, Lee HK, Sabapathy R. Release of methacrylic acid from dental composites. *Dent Mater* 2000;16:172-179.
9. Ferracane JL, Aday P, Matsumoto H, Marker VA. Relationship between shade and depth of cure for light-activated dental composite resin. *Dent Mater* 1986;2:80-84.
10. Pianelli C, Devaux J, Bebelman S, Leloup G. The Micro-Raman

- spectroscopy, a useful tool to determine the degree of conversion of light- activated composite resins. *J Biome Mater Res* 1999;48:675-681.
11. Piwowarczyk A, Bender R, Ottil P, Lauer HC. Long-term bond between dual polymerizing cementing agents and human hard dental tissue. *Dent Mater* 2007;23:211-217.
 12. Feilzer AJ, Dooren LH, de Gee AJ, Davidson CL. Influence of light intensity on polymerization shrinkage and integrity of restoration-cavity interface. *Eur J Oral Sci* 1995;103:322-326.
 13. Asmussen E. Restorative resins: Hardness and strength vs. quantity of remaining double bonds. *Scandinavian J Dent Res* 1982;90:484-489.
 14. Loudon JD. Cure profiles of light-cured dental composites by Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* 1983;14:365-366.
 15. Jung H, Friedl KH, Hiller KA, Haller A, Schmalz G. Curing efficiency of different polymerization methods through ceramic restorations. *Clin Oral Investig* 2001;5:156-161.
 16. Borges GA, Agarwal P, Miranzi BA, Platt JA, Valentino TA, dos Santos PH. Influence of different ceramics on resin cement Knoop Hardness Number. *Oper Dent* 2008;33:622-628.
 17. Tango RN, Sinhoreti MA, Correr AB, Correr-Sobrinho L, Henriques GE. Effect of light-curing method and cement activation mode on resin ce-ment knoop hardness. *J Prosthodont* 2007;16:480-484.
 18. Meyer JM, Cattani-Lorente MA, Dupuis. V: Compomers : between glass-ionomer cement and composites, *Biomaterials* 1998;19:529-539.
 19. Calamia JR, Calamia CS. Porcelain laminate veneers: reasons

- for 25 years of success. *Dent Clin North Am* 2007;51:399-417.
20. Nathanson D, Banasr F. Color stability of resin cements-an in vitro study. *Pract Proced Aesthet Dent* 2002;14:449-455.
 21. Magne P, Belser U. Bonded Porcelain Restorations in the anterior dentition. Quintessence Publishing Co. Inc. 2002;242-247.
 22. Yuh CS, Kim JH, Kim SJ, Lee YK, Shim JS. Comparison of the degree of conversion of light-cured resin cement in regard to porcelain laminate thickness, light source and curing time using FT-IR. *J Korean Acad Prosthodont* 2009;47(4):416-423.
 23. Strang R, Macdonald I, O'Hagan S, Murray J, Stephen KW. Variations in performance of curing light units by determination of composite resin setting time. *Br Dent J* 1987;162:63-65.
 24. Uctasli S, Hasanreisoglu U, Wilson HJ. The attenuation of radiation by porcelain and its effect on polymerization of resin cements. *J Oral Rehabil* 1994;21:565-575.
 25. Myers ML, Caughman WF, Rueggeberg FA. Effect of restoration composition, shade, and thickness on the cure of a photoactivated resin cement. *J prosthodont* 1994;3:149-157.
 26. Moraes RR, Boscato N, Jardim PS, Schneider LFJ. Dual and self-curing potential of self-adhesive resin cements as thin films. *Oper Dent* 2011;36(6):635-642.
 27. Lee KD, Park SH, Kim JW, Cho KM. Effect of curing modes on micro-hardness of dual-cure resin cements. *J Kor Acad Cons Dent* 2011;36(2):132-138.
 28. Rasetto FH, Driscoll CF, Prestipino V, Masri R, von Fraunhofer JA. Light transmission through all-ceramic dental materials: a pilot study. *J Prosthet Dent* 2004;91:441-446.