補綴応用を目的とした 4-META

含有常温重合レジンの研究

第4報 試作品 MB-4 (リライニング用) の臨床応用に関する検討

谷田部 優   飯田 倫照   小笠原浩一   岡部 良博
齊藤 良一   安田 登   藍 稔

Autopolymerized Resin Contained 4-META for Prosthetic Application

Part 4. Studies on the Case Suitability of MB-4

Masaru Yatabe, Noriaki Iida, Kouichi Ogasawara, Yoshihiro
Okabe, Ryoichi Saito, Noboru Yasuda and Minoru Ai

Abstract : Clinical applicabilities of MB-4 proposed for the direct relining material to the metal denture base have been studied. Measurements of the amount of residual monomer after polymerization have been made in the first experiment using a spectrophotometer. The volume of the unpolymerized monomer in the sample of MB-4 was about equal to the conventional selfcuring relining resin. After 7-day immersion in water, the residual monomer of MB-4 decreased to the degree of approximately the same as the heat cured denture base resin. Secondly the dye penetration from the interface of Co-Cr alloy specimen and MB-4 was observed using a stereomicroscope. An extremely small quantity of the dye penetrated between the metal and resin. This observation revealed that MB-4 had a remarkable sealing ability comparing with the conventional resin. It was concluded from these results that MB-4 provided the availability in clinical use for the direct relining material to the metal base.

Key words : 4-META, adhesiveness to the metal, autopolymerizing, relining material

I. 緒 言

義歯装着後の欠損部顎堤は、経時的に多かれ少なかれ吸収変化をもたらしている。そのため義歯の不適合が明らかになった時点で、顎堤吸収にみあった量を義歯粘膜

面に補う操作、つまりリライニングが必要となってくる。そこで義歯製作上の配慮として金属床義歯であっても、顎堤の吸収が比較的早期におこると考えられる部位はメタルベースにせず、レジンで構成させるのが通例である。しかし、この配慮を行っても、なお問題点は存在した。すなわち finishing line の位置によってはリライニングによってレジン床の部分だけをレジンにおきかえることは実際には不可能であり、当然金属部分にも移行的にレジンが被うことになる。従来の接着性のないレジンでリライニングを行うと金属とレジンの部分で破折をおこしたり、剝離したりすることがあるため、リライニ

東京医科歯科大学歯学部第1歯科補綴学教室（主任：藍 稔教授）

The First Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Tokyo Medical and Dental University (Chief : Prof. Minoru Ai)

昭和61年3月17日受付

ングを金属床上で移行的にすることはほとんど不可能であった。そこで金属床義歯の設計では、内側 finishing line の位置の設定がリライニングの成否を左右する一因となっている。著者らは以前より Co-Cr 系金属床義歯に対するリライニングとして 2 つの方法を提唱してきた¹⁾。1 つはトリ-n-ブチルボラン誘導体を重合開始剤とした常温重合レジンを用いて、これを接着材として金属床義歯のメタルフレームの床用レジンと接する部分にあらかじめ Coating し、その上から通常の床用レジンを重ねる 4-META coating system および他の 1 つとして、床用レジンのモノマー中に 4-META を溶解し、床用レジン自体に接着性を付与した加熱重合方式の 4-META dough system である。いずれの system も従来のレジンでは困難であった金属床義歯のリライニングを確実にした。しかし、4-META dough system は石膏埋没による間接法であるため、義歯を預る必要があり、その間は患者に不便を生じさせる。一方 4-META coating system はリライニング用レジンでのリライニング前に接着性レジンで筆積み法で金属床に coating しておく必要があるため、coating の範囲と厚みを事前に知り、いかに規制するかは臨床上で大きな技術的問題となっている。したがって、通常われわれが補綴領域で用いているリライニング用の常温重合レジンが、金属に対して接着性を有するならば上記のような問題も容易に解決できるものと考えられる。

そこで著者らは、4-META 含有直接リベース用常温重合レジン MB-4 を開発しその理工学的性質を第 2 報で報告した²⁾。表 1, 2 が MB-4 の成分および理工学的性質である。

今回は臨床に応用する前段階として、試作品 MB-4 に関して生体に対する有害性や表面性状への影響が問題となっている残留モノマー量、および Co-Cr 合金とレジンとの結合界面との漏えいに関して検討を加えたところ興味ある知見を得たので報告する。

II. 実験方法

1. 残留モノマーの測定

試料片は寸法 10×10×2.5 mm で全表面積 3 cm² が基準となるように石膏型を用い、粉液比 2.05 で混和した MB-4 を流し込む方法で製作した。重合条件は室温 (23±1°C) にてポリエチレンフィルムで空気を遮断して行い、レジンが完全に重合硬化した後に石膏型より取り出した。比較対照として直接リベース用即時重合レジン

表 1 MB-4 の主な組成

Liner	MMA 4-META (7 wt %)
Powder	PMMA MMA-EMA 共重合体 BPO (0.25 wt %)
Liquid	MMA DMPT (0.62 wt %)

表 2 MB-4 の理工学的性質

	MB-4	リペロン*
硬化時間	13分45秒	16分05秒
温度上昇	36.0°C	32.7°C
ブリネル硬さ	15.5	14.5
吸水量 (mg/cm ²)	0.93	0.78
色調安定性	煮沸試験 日光変色試験	— —

* 比較対照とした GC 社製直接リライニング材料

ン、リペロン® (GC 社製) と床用加熱重合レジン、アクロン® (GC 社製) を使用した。リペロンによる試料片の製作は指定粉液比にて MB-4 と同様の方法で行った。アクロンによる試料片は、指定粉液比で前重合させた餅状レジンに石膏型に埋没し、60°C 1 時間、100°C 30 分間加熱し重合させて製作した。重合した各試料片は、i) バリだけを除去したもの、ii) 2 分間水洗し 30 秒間ティッシュペーパーにて表面の水を吸収させたもの、iii) 3,000 回転のレーズを用いて硬毛ブラシで 1 分間研磨したものの 3 つの異なった処理を施してから、10 cc の蒸留水中に浸漬し 37°C の恒温槽に静置した。

測定は、島津社製吸光度計を用い 1 日試料片を浸漬したあとの溶液の吸光度を測定し、測定のたびごとに蒸留水を取り換え 8 日後まで計測した。

残留モノマー量は濃度既知の MMA 水溶液の吸収スペクトルを測定し、その 218 mμ の吸光度より求めた検量線から得られた関係式により溶出液中の MMA 濃度として計算し求めた。

また 1 日後の水溶液の紫外線吸収スペクトルを描かせ、吸収パターンを検討の資料とした。

2. 色素侵入試験

試料は図 1 に示すように厚さをスライドガラスと同じ 1.1 mm に鋳造した一辺が約 25 mm の Co-Cr 板の一侧を 5 mm 残した所から反対側に向かって徐々に厚みを増すように MB-4 をスライドガラスで圧接して製作した。

金属面はエメリーペーパー 800 番で平滑にしてから、50 μ の酸化アルミナによるサンドブラスト処理を行った。ライナーは筆で塗布し、塗布後 3 分以内に MB-4 を盛り上げた³⁾。

重合硬化後、色素侵入方向を一方方向に規制するため試料片の 3 辺をスーパーボンドにより封鎖した。

用意された 5 個の試料片を 4°C と 60°C に保った 0.2 % 塩基性フクジン溶液中に、交互に浸漬する熱サイクルを 100 回付与した後、表面に付着した色素を水洗し、Co-Cr 板と MB-4 との界面より内部に侵入した色素の最長部分を 160 倍実体顕微鏡により計測した。

III. 実験結果

1. 残留モノマー量

濃度既知の MMA 水溶液から求めた検量線より得られた関係式は、

MMA 濃度 (ppm) = 28.0 $\times$ (218 m μ の吸光度) であり、これをもとに求めた残留モノマー量を表 3、図 2 に示した。

図 1 色素侵入試験に用いた試料

MB-4、リベロンとともに 1 日目は大きな溶出量を示したが、2 日目以後大幅に減少し、3 日目の溶出量は 1 日目の約 1/10 程度であった。対照として用いた床用加熱重合レジン、アクロンの残留モノマーは 1 日後の計測においてもほとんどみられず 3 日目以後では測定不能になってしまった。

2. 色素侵入度

最も侵入度の大きかった部位を計測した結果を表 4 に示した。5 個の試料片のレジンの金属面からの剝離は 1 例もなく、最大侵入部位の平均はわずかに 18 μ であった。レジンの薄い部分でも色素の侵入はほとんどみられ

図 2 残留モノマー量の経時的変化

表 3 水中浸漬後のメチルメタクリレートの溶出量 (ppm)

	全表面積 (cm ²)	溶出量 (ppm)				
		1 日目	2 日目	3 日目	4 日目	8 日目
I—1	2.976	65.1	5.3	2.9	3.5	1.8
I—2	3.025	94.6	8.7	4.3	3.8	1.6
I—3	2.888	62.6	7.2	4.5	3.4	1.6
II—1	3.125	58.1	6.3	3.8	2.8	1.4
II—2	2.924	46.5	7.3	5.0	3.3	1.5
II—3	2.979	36.5	7.1	3.9	2.9	1.3
III—1	2.876	0.08	0.02	—	—	—
III—2	2.809	0.3	0.02	—	—	—
III—3	3.005	0.07	0.07	—	—	—

I は MB-4、II はリベロン、III はアクロン
1 は水洗なし、研磨なし、2 は水洗あり、3 は研磨あり

表 4 最大色素侵入幅

試料	色素侵入 (μ)
1	6.5
2	18.2
3	15.6 平均 18.5 μ
4	41.6
5	10.4

ず、両者が強固に結合していることが認められた。

IV. 考 察

1. 残留モノマー量

床用レジンの残留モノマーは、生体に対して化学的刺激によるアレルギー反応等の生物学的反応をおこすと考えられており⁴⁾、さらにレジンに対して可塑剤として働き、レジン硬化体を軟化させてしまうため機械的性質が劣ると考えられている⁵⁾。

そのため常温重合レジンにおいて残留モノマーの量を知ることは、その機械的性質および生体に対する為害性を考えるうえできわめて重要なことと考えられる。

重合されたレジン中の残留モノマーの量を測定する方法として、今回は溶液の吸光度を利用して求めたが、この溶液中に重合開始剤 BPO、DEPT が溶出していることも考えられるため、試料液より紫外線吸収スペクトルを求めた⁶⁾。その結果、試料液は 210 m μ 付近にピークをもち MMA とほぼ同様の吸収パターンを求しており、230 m μ 付近にピークをもつ BPO の分解生成物である安息香酸や、210 m μ と 260 m μ 付近にピークをもつ DEPT の影響はないと考えられた。したがって今回は MMA の量を測定し、これを残留モノマー量として検討した。

図 2 に示す日数と溶出量の関係を見ると MB-4、リベロンとも常温重合レジンではアクリロンに比べてかなり大きな溶出量を示すが、1 日目にはそのほとんどを溶出してしまい、2 日目は約 1/10 に減少し、3 日目以後はごくわずかな溶出量となった。

一般に常温重合レジンでは、BPO-アミンを用いることにより室温で重合が開始される。内部では重合熱が貯留するために温度が上昇するが、表面では石膏や大気などに熱を奪われるため内部に比較すると温度が低く、その分残留モノマーが多くなると考えられる。したがって、表面近くに残留している MMA は初期に溶出し、内部に残留している MMA が徐々に溶出してくるために図 2 の

ような曲線を描くと考えられる。

また、加熱重合レジンの場合は重合反応がほぼ完全に行われるため、1 日後の測定でもほとんど残留モノマーが溶出せず、3 日目以後では吸光度によって求められる範囲内での溶出量は得られなかった。

さらに各試料片における処理操作の違いによる残留モノマー量を比較してみると、初期では試料片のばらつきがあるせいか、そのままの試料片、水洗試料片、研磨試料片との間には有為な差は認められなかったが、MB-4 の水洗試料片を除けば表面を一層処理することにより、残留モノマーが少なくなる傾向は認められた。

以上より、試作品 MB-4 の残留モノマーは加熱重合レジンと比較すると初期にかなり大きな量を示すが、1 週間程度水中に浸漬しておくことにより、加熱重合レジンの残留モノマーとほとんど同程度まで減少することが認められた。ただし重合されたレジン表面の処理が残留モノマー量を減少させるかどうかは、今回の実験では明らかではなかった。

ii) 色素侵入量

色素侵入量は 6~40 μ とばらつきは多いものの、従来の常温重合レジンを用いて同様の試料片を製作した場合には、熱サイクルを加えることによりすべてが Co-Cr 板より剝離してしまい色素侵入量を計測するに到らなかったことを考えると、今回実験で使用した MB-4 は Co-Cr 板との接着が強固に行われていることがうかがえた。

このばらつきは、ライナー塗布が不十分なために 4-META を介してのコバルトクロムとレジンの接着が確実ではなかったり、色素が侵入する部位のレジンが菲薄なために、重合が不完全である等が原因であると考えられた。これらの差異は操作を注意深く行うことにより減少することは十分可能であり、なおかつ色素侵入量も少なくできるものと考えられる。

V. 結 論

リライニングを目的とした 4-META 含有接着性常温重合レジンである試作品 MB-4 の臨床応用に関する検討を行った結果、つぎの結論を得た。

1. 試作品 MB-4 の残留モノマーの量は市販の常温重合レジンのそれとほぼ同程度であり、1 週間程度水中に浸漬しておくことにより床用加熱重合レジンの残留モノマー量とほぼ同等になることがわかった。

2. Co-Cr 板と試作品 MB-4 との結合界面における色素侵入度を検討したところ、臨床上全く問題にはなら

ない程度の色素侵入量しか認められず、従来の常温重合レジンと比較すると確実な接着が得られていることがわかった。

文 献

- 1) 安田 登, 佐々木三男, 茂木知治, 松元 誠, 藍 稔: Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジンの結合状態について, 第 2 報 新しい接着性レジンモノマー4-META の Finishing Line への応用, 補綴誌, 22: 525~531, 1978.
- 2) 安田 登, 齊藤良一, 小笠原浩一, 岡部良博, 飯田倫照, 谷田部優, 藍 稔: 補綴応用を目的とした4-META 含有常温重合レジンの研究, 第 2 報 試作品 MB-3 (補修用) と MB-4 (リライニング用) の理工学的性質と接着強度, 補綴誌, 30: 201~208, 1986.
- 3) 安田 登, 飯田倫照, 谷田部優, 岡部良博, 小笠原浩一, 齊藤良一, 藍 稔: 補綴応用を目的とした 4-META 含有常温重合レジンの研究, 第 3 報 試作品 MB-3 (補修用) の臨床応用に関する検討, 補綴誌, 30: 848~852, 1986.
- 4) フィリップス, R.W.: スキンナー歯科材料学(上)(三浦維四, 林 一郎, 川上道夫, 塩川延洋共訳), 187~206, 医歯薬出版, 東京, 1980.
- 5) 平澤 忠, 原嶋郁郎: 義歯床用常温重合アクリルレジン, 歯科技工, 別冊, 38~47, 1982.
- 6) 門磨義則, 中林宜男, 増原英一: 流し込みレジンの残留モノマー, DE, 36: 28~31, 1976.