原著論文

光重合型硬質レジンの重合性に関する研究

第3報 オペークレジンの接着強さへの影響について

吉田 圭一

Polymerization of Visible-light Cured Veneering Resins

Part 3. Influence of Conversion on the Bond Strength of Opaque Resins

Keiichi Yoshida

Abstract : New light-curable adhesive opaque resins were prepared using 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride (4-META), triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA), di (methacryloxyethyl) trimethylhexamethylene diurethane (UDMA) and titanium dioxide. The purpose of this study was to investigate the relation between the conversion of opaque resins and the bond strengths. Amounts of residual monomers in the bulk-photo-polymerized resins with various compositions were determined by high-performance liquid chromatography. Shear bond strengths of light-cured opaque resins joined to surface-treated Au-Ag-Pd alloy were measured with various primers, components and curing conditions. Photo-polymerized resins which contained methyl methacrylate (MMA) showed lower conversion compared with bifunctional methacrylate resins. Favorable shear bond strengths were obtained from TEGDMA/UDMA based opaque resins. The opaque resins without MMA bonded strongly to heated and 4-META primed Au-Ag-Pd alloy and 22~23 MPa strengths were maintained after 20,000 thermocycles.

The results revealed that the conversion of MMA with photo-initiator system was lower than that of bifunctional methacrylate, which affected bond strength of opaque resins.

Key words : light-cured opaque resin, residual monomer, bond strength, photo-polymerization, 4-META/MMA-TEGDMA primer

I. 緒 言

著者は、第1報¹⁾、第2報²⁾を通じて機械的性質が優れた光重合型硬質レジン硬化物を得ることができた。しかしながら、臨床的に使用頻度の高い前装冠に応用するに

当たって、この硬質レジンとメタルフレームとの間に介在させる必要があるオペークレジン³⁾は、金属焼付陶材のように金属と化学的に結合することが困難である。このオペークレジン³⁾は、レジンと金属との間に間隙が生じると、接着界面にパーコレーションが生じ^{3,4)}、レジン前装部の破折、脱落、変色および着色などを起こしたりする。また、オペークレジン³⁾に未反応モノマーが残っていると、口腔内に溶出し歯肉を発赤、腫脹させたりして、歯周組織に対して為害作用を惹起させる原因⁵⁾にもなりうる。

このようなレジンとメタルフレームが接着しないため

長崎大学歯学部歯科補綴学第1講座（指導：熱田 充教授）
Dept. Fixed Prosthodontics, Nagasaki Univ. School of
Dentistry (Director : Prof. Mitsuru Atsuta)
昭和63年7月18日受付

Table 1 Materials used to determine eluted substances from bulk-photo-polymerized resins with various curing conditions

Monomer composition		Curing condition
1) MMA	67 wt%	90 s irradiation ¹⁾
UDMA	33 wt%	
2) TEGDMA	50 wt%	120 s irradiation
MMA	25 wt%	
UDMA	25 wt%	180 s irradiation
3) TEGDMA	67 wt%	
UDMA	33 wt%	+150°C, 10 min heating ²⁾ or + 60°C, 20 min heating
Initiator system		
CQ	0.1 wt%	
DMABA	0.1 wt%	

1) Dentacolor XS

2) Shofu heat curing apparatus

に生ずる問題を克服するために、従来の機械的維持装置であるリテンションビーズを用いる方法⁶⁻⁸⁾に加えて、金属表面にシランを蒸着させ、その上からシランカップリング剤で処理するシリコーター法^{9,10)}や、ライナーを用いる加熱重合型接着性オパークレジン¹¹⁻¹⁴⁾が開発された。また、各種オパークレジンの接着性能に関しても数多くの報告¹⁵⁻²⁵⁾がなされている。

一方、オパークレジンには、金属色隠蔽効果²⁶⁻²⁹⁾というもう1つの役目があり、金属色を隠蔽するために顔料が加えられている。このため、光透過率が悪くなり、光重合型オパークレジンでは、光重合型特有の表層と深部の重合の不均一性がより一層問題になる。そのためにオパークレジンでは、常温重合型や加熱重合型のものがほとんどで、光重合型のは少ないのが現状である。しかしながら、光重合型の前装レジンをを用いる場合は、オパークレジンが加熱重合型であると、オパークと前装レジンの界面での破断が多く、異種の重合法は要注意であるという報告³⁰⁾もある。

そこで、今回著者は、歯科理工学的性質に優れ、メタルフレームと硬質レジンが強固に接着し、安定した結合を有する光重合型オパークレジン硬化物を得ることを目的として、メチルメタクリレート（以下 MMA）とジ（メタクリロキシエチル）トリメチルヘキサメチレンジウレタン（以下 UDMA）、そして前報^{1,2)}で光重合性が良好であったトリエチレングリコールジメタクリレート（以下 TEGDMA）の3種のモノマーで、3種類の組成モノマーを作製し、光塊状重合させて残留モノマー量を測定した。また、これらの3種類の組成モノマーを光重合型オパークレジンのベースモノマーとし、粉として二

酸化チタンを用いて光重合型オパークレジンを試作し、金属との接着強さを測定し比較検討した。

さらに、オパークレジンと金属との接着力を強固にすることを目的として、4-META 含有の3種類のプライマーを作製し、これを金属に塗布し、TEGDMA/UDMA をベースモノマーとした光重合型オパークレジン重合後、4~60°C の各1分の水熱サイクルを与えて金属との接着耐久性を検討した。その結果、4-META/MMA-TEGDMA のプライマーを金属表面に塗布し、TEGDMA/UDMA をベースモノマーとした光重合型オパークレジンでは、加熱処理した金銀パラジウム合金に対して、きわめて優れた接着耐久性を示すことが明らかになったので報告する。

II. 実験材料および方法

1. 光塊状重合硬化物の残留モノマー

1) 実験材料

前報^{1,2)}で TEGDMA の光重合性が良好であったことをふまえて、光重合型オパークレジンのモノマーは、MMA（半井化学）：UDMA（根上製作所）=2：1、TEGDMA（新中村化学）：MMA：UDMA=2：1：1、TEGDMA：UDMA=2：1（いずれも重量比）の3種類の組成モノマーとした。光増感剤は、カンファーキノン（以下 CQ、東京化成）、還元剤としてジメチルアミノベンズアルデヒド（以下 DMABA、東京化成）を用いた。

2) 試験片の作製

試験片は、CQ と DMABA をモノマーに対してそれぞれ 0.1 wt% ずつ加えたモノマーをカバーガラス上にクリップで固定した、直径 10 mm、高さ 0.5 mm の穴のあいたテフロン製の型に注入して、デンタカラー XS（Kulzer 社製）で、片面 90 秒光照射して塊状重合を行い作製した。

比較のため、このあとさらに 30 秒間との 90 秒間光照射し、合計 120 秒と 180 秒照射した試料も作製した。合計 180 秒間照射した試料に対して、照射後さらに 150°C で 10 分間加熱した試料も作製した。ただし、モノマーに MMA が配合されている2種類の試料は、60°C で 20 分間加熱した。なお、これらの実験材料ならびに実験条件を Table 1 に示した。

3) 残留モノマーの測定

残留モノマーの測定は、平澤らの方法³¹⁾に従って、先に述べた試験片の光照射面の裏面を #1,000 の耐水研磨紙（丸本工業）で、厚さ約 200 μm まで乾式研磨して試

Table 2 Materials used to measure shear bond strengths of light-cured opaque resins joined to Au-Ag-Pd alloy

Opaque resin			Veneering resin	
liquid :		powder	monomer	
1) MMA	67 wt%	1) TiO ₂ 100%	TEGDMA	50 wt%
UDMA	33 wt%	2) Dentacolor opaker powder	UDMA	50 wt%
2) TEGDMA	50 wt%	3) TiO ₂ 90%+RM50 10%	filler	
MMA	25 wt%		RM50	
UDMA	25 wt%		initiator system	
3) TEGDMA	67 wt%		CQ	0.7 wt%
UDMA	37 wt%		BME	0.5 wt%
initiator system			DMABA	0.5 wt%
CQ	1.5 wt%			
BME	1.0 wt%			
DMABA	1.0 wt%			

料調製した。

薄膜試料は、蒸留水で 30 秒間超音波洗浄を行った後、23°C デシケーター中に保存し、秤量後、メタノール 5 ml 中に浸漬し、37°C 恒温槽中で 1 週間保管し、残留モノマーの抽出を行った。このあと試料を除去し分析用溶液とした。

溶出したモノマーの定量は、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) L-5000 型 (柳本製作所)、UV 吸収検出器として同社製スペクトロモニター M-515 型を SIC Chromatocorder に接続して絶対検量線法で行った。カラムは、YANAPAK ODS-A 4.6 mmφ×25 cm を使用し、MeOH : H₂O = 70 : 30 あるいは、60 : 40 の混合溶媒を移動相として、流速 1.0 ml/min、試料注入量 5 μl、検出波長 220 nm の条件で測定した。

残留モノマー量は、硬化体試料に対する溶出したモノマー量の重量パーセントで示した。なお、各 3 個の試料につき 3 回、計 9 回の測定を行い、その平均値で示した。

2. 光重合型オパークレジン接着強さ

1) 実験材料

直径 10 mm、厚さ 2 mm のアクリル板を通常に従い埋没、鑄造して試験片用金属とした。なお、金属は、金銀パラジウム合金 (ニュー金パラジウム、モリタ) を使用した。その後、平均粒径 50 μm のアルミナ粒子を 5 気圧で噴射するサンドブラastingを施してから、蒸留水中で超音波洗浄した。

光重合型オパークレジン液のベースモノマーは、光塊状重合のときに使用した 3 種類の組成モノマーとし

た。これら 3 種類の組成モノマーに、CQ を 1.5 wt%、DMABA を 1.0 wt% 加えたものと、これにベンゾインメチルエーテル (以下 BME、東京化成) を 1.0 wt% さらに加えた 2 種類とした。粉は、二酸化チタン (以下 TiO₂、関東化学) と、これに平均粒径 40 nm のシラン処理したコロイダルシリカ (RM 50、日本アエロジル) を 10 wt% 加えたものと、デンタカラーオパーカーの粉の 3 種類とした。

オパークレジンの上に築盛する光重合型硬質レジンは、ベースモノマーとして TEGDMA と UDMA を 50 wt% に配合したものを使用した。これに CQ と DMA-BA をモノマーに対してそれぞれ 0.7、0.5 wt% ずつと BME を 0.5 wt% さらに加えた 2 種類とした。フィラーは RM 50 を使用し、粉液比 4 : 5 で混入し十分練和、加圧下で脱泡したものを使用した。なお、これらの実験材料を Table 2 に示した。

2) 試験片の作製

上記の金属の上に接着面積を規定するために、直径 5 mm の穴のあいた厚さ 100 μm の両面マスキングテープを貼った。つぎに試作オパークの液と粉を重量比で 2 : 1 に混合したものを塗布し、デンタカラー XS を用いて Table 3 に示す各照射時間で重合した。その後、内径 6 mm、高さ 2 mm の穴のあいた真鍮製リングをその上に置き、試作硬質レジンを填入し、カバーガラスで上面を覆い Table 3 に示す各照射時間で重合した。

なお、これらの試験片の作製方法を Fig. 1 に示し、各実験条件での光重合型オパークレジン粉の種類と液の増感剤の種類、硬質レジンの増感剤系の種類を Table 3 にまとめて記号で示した。

3) 接着強さの測定

外径 2.5 mm の穴のあいたフェノール樹脂製 リング (BUEHLER 社製) にアクリル樹脂 (BUEHLER 社製) を填入したもの、上記の試験片を作製 1 時間後即時重合レジンを包埋した。その後、試料を Fig. 2 に示した圧縮剪断治具³²⁾に装着し、オートグラフ、DCS-500 (島津製作所社製) で剪断荷重を加えた。クロスヘッドスピードは、0.5 mm/min、試料数は 5 個とした。なお、破断時の荷重を接着面積で除した値を剪断接着強さとし、平均値と標準偏差値を算出した。

3. 4-META 含有のプライマーを使った光重合型オペークレジンの接着強さ

1) 実験材料

金属と光重合型オペークレジンの接着力をさらに強

Fig. 1 Specimen for measuring shear bond strength

固にするために、4-META 含有のプライマーを作製した。プライマーのモノマーとしては、MMA と TEGDMA を 50 wt% に配合したものと、おのおの単独の 3 種類とし、4-META をモノマーに対してそれぞれ 5 wt% ずつ加えたものとした。

光重合型オペークレジンの液のベースモノマーは、TEGDMA : UDMA = 2 : 1 の組成モノマーとした。このモノマーに CQ, BME, DMABA をそれぞれ 1.5, 1.0, 1.0 wt% 加えた。粉は、TiO₂ 100% とした。ただし、金

Fig. 2 Apparatus for measuring shear bond strength

Table 3 Irradiation conditions and initiator systems of opaque resins and veneering resins

Code	irradiation time	Opaque resin	irradiation time	Veneering resin
		powder initiator system		initiator system
A	90 s	Denta. opaker CQ+DMABA	180 s	CQ+DMABA
B	90 s	TiO ₂ 100% CQ+DMABA	180 s	CQ+DMABA
C	120 s	TiO ₂ 100% CQ+DMABA	270 s	CQ+DMABA
D	120 s	TiO ₂ 90%+RM50 10% CQ+DMABA	270 s	CQ+DMABA
E	120 s	Denta. opaker CQ+DMABA+BME	270 s	CQ+DMABA+BME
F	120 s	TiO ₂ 100% CQ+DMABA+BME	270 s	CQ+DMABA+BME

Table 4 Materials used to measure shear bond strengths of light-cured opaque resins joined to 4-META primed Au-Ag-Pd alloy

Primer		Opaque resin		Veneering resin	
1) MMA	95 wt%	liquid		monomer	
4-META	5 wt%	TEGDMA	67 wt%	TEGDMA	50 wt%
		UDMA	33 wt%	UDMA	50 wt%
2) TEGDMA	47.5 wt%				
MMA	47.5 wt%	CQ	1.5 wt%	initiator system	
4-META	5 wt%			CQ	0.7 wt%
		BME	1.0 wt%		
3) TEGDMA	95 wt%			BME	0.5 wt%
4-META	5 wt%	DMABA	1.0 wt%		
				DMABA	0.5 wt%
<u>Alloy surface</u>		<u>powder</u>			
<u>treatment</u>		1) TiO ₂ 100%			
Alumina blasting		2) Dentacolor opaker			
Alumina blasting					
+390°C heating					

属の表面を加熱処理したもので、デントカラーのオペーカーの粉を使った試料も作製した。

硬質レジンのベースモノマーとフィラーは、前述と同様のものを使用し、モノマーに対して CQ, BME, DMA-BA をそれぞれ 0.7, 0.5, 0.5 wt% 加えたものとした。比較のため、金属をサンドブラスト処理したもので、4-META/MMA のプライマーを塗布後、デントカラーのオペークレジンを使用した試料も作製した。なお、これらの実験材料を Table 4 に示した。

2) 試験片の作製

試験片用金属は、前述と同様の金銀パラジウム合金を使用し、サンドブラスト処理したものと、その後、390~400°C の電気炉で 3 分間加熱処理したものの 2 種類とした。つぎに、金属にマスキングテープを貼付後、前述のプライマーを塗布し、エアブローで乾燥した。

さらに、オペークレジンに金属面に塗布し、120 秒光照射し重合後、真鍮リングを置き、試作硬質レジンを填入し、270 秒間光照射し重合した。

3) 接着強さの測定

試験片作製 1 時間後、試験片を即時重合レジンで包埋し測定した。試料作製 1 時間後のこの状態を dry state とした。また、その後 37°C 水中に 24 時間浸漬し、この状態を熱サイクル 0 回とみなし、この後さらに 4~60°C の各 1 分の水熱サイクルを 5,000 回から、最高 20,000 回までくり返した。なお、測定方法、条件は前述と同様に行い、試料数は 5 個とした。

III. 結 果

1. 光塊状重合硬化物の残留モノマー

3 種類の組成モノマーの各重合条件における、残存重合開始剤系を含めた残留モノマー量を測定した結果を Table 5 に示した。モノマー組成においては、どの重合条件においても TEGDMA/UDMA が残存するモノマー、重合開始剤系とも一番少なく、MMA/UDMA が著明に多く、TEGDMA/MMA/UDMA はその中間の値を示し、TEGDMA/UDMA に近かった。特に、MMA/UDMA の 90 秒照射の試料は、残留モノマー量が 20% にも達した。

またどの組成のモノマーも、各残存モノマー成分、重合開始剤系とも重合条件が良くなるに従って減少した。

2. 光重合型オペークレジンの接着強さ

3 種類の組成モノマーをベースモノマーとした光重合型オペークレジンと、金属との剪断接着強さを測定した結果を各実験条件ごとに Table 6 に示した。オペークレジン液のモノマー組成においては、TEGDMA/UDMA が一番接着強さが大きく、MMA/UDMA が著明に小さく、TEGDMA/MMA/UDMA がそれらの中間の値を示し、TEGDMA/UDMA に近かった。

一方、オペークレジンにフィラーが混入されているデントカラーオペーカーの粉と、TiO₂ に RM 50 のフィラーを混入した粉を使用したオペークレジン、フィラーを混入していない TiO₂ 100% の粉を使用したオペークレジンと、同じ重合条件ではほぼ同じ値を示した。

また、光重合型オペークレジン液にも、試作硬質レ

Table 5 Amount of eluted substances from bulk-photo-polymerized resins

Monomer composition	Curing condition	Eluted substance (wt%)				Total
		MMA	TEGDMA	UDMA	CQ+DMABA	
MMA : UDMA =2 : 1	90 s irrada.	5.4		13.7	1.2	20.3
	120 s irrada.	4.9		4.3	0.4	9.6
	180 s irrada.	2.3		3.6	0.2	6.1
	180 s irrada. + II ¹⁾	2.0		3.4	0.2	5.6
TEGDMA : MMA : UDMA=2 : 1 : 1	90 s irrada.	2.4	1.5	1.1	0.3	5.3
	120 s irrada.	2.4	1.4	1.0	0.3	5.1
	180 s irrada.	1.5	0.8	0.6	0.2	3.1
	180 s irrada. + H ¹⁾	1.0	0.7	0.5	0.1	2.3
TEGDMA : UDMA =2 : 1	90 s irrada.		1.9	1.5	0.2	3.6
	120 s irrada.		1.7	1.3	0.2	3.2
	180 s irrada.		1.4	1.2	0.2	2.8
	180 s irrada. + H ²⁾		0.9	0.9	0.1	1.9

1) 60°C, 20 min heating

2) 150°C, 10 min heating

Table 6 Shear bond strengths of light-cured opaque resins joined to surface-treated Au-Ag-Pd alloy

Monomer composition	Experimental condition (MPa)					
	A	B	C	D	E	F
MMA : UDMA =2 : 1	8.4 (0.7)	8.0 (0.8)	10.0 (1.3)	9.3 (0.7)	9.9 (1.0)	10.2 (0.9)
TEGDMA : MMA : UDMA=2 : 1 : 1	11.6 (1.2)	11.4 (2.2)	12.7 (1.2)	9.6 (0.4)	13.4 (0.7)	13.1 (0.6)
TEGDMA : UDMA =2 : 1	13.5 (0.7)	13.2 (1.2)	13.7 (1.1)	14.8 (0.9)	14.1 (0.5)	14.6 (2.0)

() : SD

ジンにも光増感剤として CQ だけでなく, BME も加えた試料の方が加えていない試料よりどのモノマー組成のオペークレジンにおいても, わずかに大きな接着強さを示した.

3. 4-META 含有のプライマーを使用した光重合型オペークレジンの接着強さ

4-META 含有の3種類のプライマーを使用した光重合型オペークレジンで金属を接着し, 剪断接着強さを測定した結果を Table 7 に示した. どの3種類の組成プライマーにおいても, オペークレジンの粉に TiO₂ 100% を使用し, 金属表面をサンドブラスト後に加熱処理したものがすべての熱サイクル後で一番大きな接着強さを示した. つまり, 熱サイクル 10,000 回後に値が幾分低下したが, 20,000 回後には逆に 10,000 回後より値が若干上昇し, 熱サイクルを与えたことにより値はほとんど低下しなかった.

一方, 金属表面がサンドブラスト処理だけのものは,

サンドブラスト後加熱処理したものと比べて, dry state, 熱サイクル 0 回後では, ほぼ同じ接着強さであったが, 熱サイクル 5,000, 10,000 回後になると著明に値が低下した. また, オペークレジンの粉にデンタカラーオペーカーの粉を使用したものは, TiO₂ 100% と比べて, どの3種類の組成プライマーにおいても dry state, 熱サイクル 0 回後では, 著明に接着強さが小さかったが, 熱サイクル 5,000, 10,000 回後ではほとんど同じ値であった.

IV. 考 察

1. モノマー組成が光塊状重合硬化物の残留モノマー量に及ぼす影響

これまで, 市販の光重合型硬質レジンのモノマーの組成分析は数多く研究されているが, 市販オペークレジンモノマーの組成分析の報告³³⁾はほとんどなされていない.

そこで, 著者は, MMA を多量に含む市販光重合型オペークレジンの液の組成を HPLC で分析したところ, ほぼ, MMA : UDMA=2 : 1 の組成であることが明らかになった. さらに, Ruyter らの報告³³⁾でも市販オペークレジンの液のほとんどに MMA がかなり含有されている. これではどうしてもオペークレジンの液がすぐに揮発してしまって操作性が悪い上に, オペークレジンに厚く塗布してしまう. そのために, 前装部レジンの築盛量が少なくなり, 色調再現性が不利になるばかりでなく, 金属色隠蔽効果も要求される光重合型オペークレジン特有の表層と深部の重合の不均一性が浮き彫りにされ, 種々の問題が生じてくる.

以上の点をふまえて, MMA と UDMA に, 光重合性

Table 7 Shear bond strengths of light-cured opaque resins joined to surface-treated and 4-META primed Au-Ag-Pd alloy

Primer	Alloy surface treatment	Opaque resin powder	Shear bond strength (MPa)				
			dry	Thermocycles (Cycles)			
				0	5,000	10,000	20,000
4-META /MMA	Alumina blasting	TiO ₂ 100%	23.6 (1.3)	25.8 (1.2)	19.8 (0.8)	17.6 (1.2)	—
	Alum. bla. +heating	TiO ₂ 100%	25.2 (2.3)	26.0 (2.2)	24.1 (3.4)	20.8 (1.0)	22.2 (2.7)
	Alum. bla. +heating	Denta. opaker	17.1 (1.8)	17.5 (1.7)	18.4 (2.1)	16.9 (1.1)	—
	Alumina blasting	TiO ₂ 100%	23.3 (1.0)	25.5 (1.6)	20.2 (3.2)	19.8 (1.6)	17.5 (1.7)
	Alum. bla. +heating	TiO ₂ 100%	24.2 (1.2)	26.1 (0.5)	25.2 (3.0)	22.0 (1.4)	23.1 (1.6)
4-META /MMA-TEGDMA	Alum. bla. +heating	Denta. opaker	17.0 (1.8)	17.7 (2.2)	19.3 (2.2)	20.5 (0.7)	10.5 (0.9)
	Alumina blasting	TiO ₂ 100%	21.5 (0.8)	23.1 (1.6)	18.9 (2.5)	16.8 (4.0)	—
	Alum. bla. +heating	TiO ₂ 100%	24.1 (1.7)	24.8 (0.5)	23.3 (1.5)	21.2 (0.6)	21.7 (1.7)
	Alum. bla. +heating	Denta. opaker	16.6 (1.4)	17.4 (2.1)	18.5 (2.8)	16.5 (0.8)	—
	Alum. bla. +heating	Denta. opaker	16.6 (1.4)	17.4 (2.1)	18.5 (2.8)	16.5 (0.8)	—

() : SD

Fig. 3 Influence of monomer compositions of the amount of eluted monomer from bulk-photo-polymerized resins

の良好な TEGDMA を加え、3 種類の組成モノマーを製作し、これらを光塊状重合させて残留モノマー量を測定した。Fig. 3 に 3 種類の組成モノマーの光塊状重合硬化物の残留モノマー量を各重合条件ごとに示した。

どの組成のモノマーも重合条件が良くなるに従って残留モノマー量が減少した。これは、照射時間を延長したり加熱したことで、光増感剤からすでに発生していたラジカルが、光または熱の影響でさらに反応すると同時に

Fig. 4 Influence of monomer compositions on the shear bond strengths of light-cured opaque resins joined to Au-Ag-Pd alloy

残留モノマーも重合したためと考えられる。

ところで、MMA/UDMA の残留モノマー量は、90 秒の照射時間では 20% 以上とほかの 2 種類の組成モノマーより著明に多く、照射時間の延長+加熱処理したものでも約 5.5% と多かった。これは、MMA, UDMA が光重合性が悪いためと考えられる。

一方、TEGDMA/UDMA は、90 秒の照射時間で約 3.5% と著明に残留モノマー量が少なかった。また、TEGDMA/MMA/UDMA も、TEGDMA/UDMA に準じて少ない値を示した。これは、第 1 報¹⁾でも述べたように、たとえ、光重合性の悪い MMA, UDMA が存在していても、光重合性の良好な TEGDMA が含まれていると、それらを共重合させた場合は光重合性の良好なレジン硬化体になるということである。

2. 光重合型オパークレジンモノマーの重合性が接着強さに及ぼす影響

3 種類の組成モノマーの光重合型オパークレジンと金属との剪断接着強さを各実験条件ごとに Fig. 4 に示したが、A から F のどの実験条件においても、TEGDMA/UDMA のモノマーを使用したオパークレジン接着強さが一番大きく、TEGDMA/MMA/UDMA がこれに準

じて近い値を示した。

一方、MMA/UDMA のモノマーを使用したオパークレジン接着強さは、他の 2 種類のモノマーより著明に接着強さが小さく、モノマーの光塊状重合硬化物の残留モノマー量が多いほど、そのモノマーを使用した光重合型オパークレジン接着強さは小さいという傾向を示した。

二階堂ら³⁴⁾が試作した光重合型ボンディングライナーの象牙質との接着において、エチレングリコール鎖の数と接着強さとの関係を調べ、エチレングリコール鎖の数が 3 のとき、すなわち TEGDMA のときに、ライナーの重合性が最も優れ、重合性が接着に大きく影響するのではないかと述べている。

そして、光塊状重合させた硬化体の残留モノマー量が少ないモノマーを使用したオパークレジンと金属との接着強さは、残留モノマー量が多いモノマーを使用したものより大きな値を示した。このことから、光重合型オパークレジンと金属との接着においても、オパークレジンモノマーの光重合性の良否が、接着強さを大きく左右すると考えられる。

ところで、本研究では、光重合型オパークレジンとして、TiO₂ 100%, 90% TiO₂+10% RM 50, デンタカラーオパーカーの粉の 3 種類を使用した。デンタカラー

のオペークレジン硬化させて顕微鏡で観察すると、フィラーの粒子がみられ、フィラーが混入されていることが確認できた。

実験条件 A と B, C と D, E と F は、オペークレジンと試作硬質レジンの照射時間、増感剤系は同じであり、オペークレジンにフィラーが混入されているか否かの相違だけである。これら、オペークレジンへのフィラー混入の有無が、金属との接着強さに及ぼす影響を比較してみると、どの 3 種類の組成モノマーのオペークレジンでもほぼ同じ接着強さを示している。

柏田が³⁵⁾、市販の常温、加熱重合型オペークレジンの物理的性質を調べ、オペークレジンにフィラーは、金属色隠蔽力と複合効果が優れたものを使うべきであると述べている。また、本研究で使った TiO_2 とデンタカラーオペーカーの粉にカップリング剤による処理がなされているかどうかさだかではない。

しかし、前述の結果を示したことから、モノマーの構造も影響するものの、シラン処理されたフィラーを混入することでマトリックスレジンとの結合はより強固になる。しかし逆に、オペークレジンにクッション作用が小さくなり、金属との接着強さの向上が期待できなかったものと思われる。したがって、光重合型オペークレジンにフィラーを混入せず、重合性の優れたモノマーを使用の方が望ましい。

また、実験条件 C と F は、光重合型オペークレジンに液と試作硬質レジンに光増感剤として CQ だけでなく BME も加えているか否かの相違だけである。増感剤として BME も加えた実験条件 F の方が加えていない D より、どの 3 種類の組成モノマーのオペークレジンでも、金属との接着強さはわずかに大きな値を示した。これは、第 2 報²⁾でも述べているように、デンタカラー XS のキセノンランプから照射された可視光線以外の紫外線によって、ラジカルがより多く発生し生長してレジンの重合が促進された。その結果として、金属との接着強さも些少なから大きくなったものと思われる。紫外線は口腔組織に対して為害作用があるために口腔内では使用できないが、口腔外で重合する光重合型硬質レジンの技工操作においては、紫外線も可視光線同様に積極的に使用することが望ましい。

3. 4-META 含有のプライマーを使用した光重合型オペークレジン接着耐久性について

これまで述べてきたことの帰結として、光重合型オペークレジンにベースモノマーとして、TEGDMA:UD-

MA=2:1 の組成モノマーが最適であると判断した。また、4-META が金属に対する接着力の強化に有効に働くことはすでに報告³⁶⁻³⁸⁾されている。そして、金属とレジンがより強固に接着するためにプライマーを使用した研究は、4-META 含有のプライマー、4-META 含有のレジンを使用し、非貴金属合金に対する接着強さについての報告^{39,40)}がある。あるいは、金属パラジウム合金に対して試作ボンディングライナーを塗布後、レジンセメントを接着し、その接着強さを検討したり^{41,42)}、FZ ライナーの金属に対する接着強さを検討した報告⁴³⁾がある。さらに、金属焼付陶材冠の陶材が破折した場合に修理することを想定して、金属表面にプライマーを塗布し、その上にコンボジットレジン盛り上げて金属との剪断接着強さを測定した報告⁴⁴⁾がある。しかし、光重合型オペークレジンに 4-META 含有のプライマーを使用したという報告は皆無といってよい。

一方で、4-META を加えたモノマーに各種フィラーを混和したコンボジットレジンに機械的性質は、4-META が含有されていないものより増大することは報告⁴⁵⁾されているが、光重合型オペークレジンに 4-META を加えると、3 級アミンである DMABA と反応して接着強さが低下することが予想される。そこで、4-META 含有のプライマーを金属表面に塗布し、上記のモノマーを使用した試作光重合型オペークレジンで金属との接着耐久性の向上を図ることを考えた。

Fig. 5~7 は、それぞれの金属表面処理を行い、3 種類のプライマーを金属表面に塗布し、上記のオペークレジンで金属を接着し熱サイクルを与え、剪断接着強さを測定した結果を示したものである。4-META 含有のプライマーを使用しなかった場合の dry state が 14.6 MPa でプライマーを使用した場合が、21.5~23.6 MPa であるから、4-META 含有のプライマーが金属との接着強さの向上に有効に働いていることを証明している。

まず、光重合型オペークレジンに粉として TiO_2 100% を使用し、金属表面をサンドブラスト処理しただけの Fig. 5 と、サンドブラスト後加熱処理した Fig. 6 とを比較してみると、どちらの金属表面処理方法でも熱サイクル 0 回後で最大の接着強さを示し、以後熱サイクル 20,000 回後まで接着強さが低下している。4-META/MMA-TEGDMA のプライマーを使用した場合は、サンドブラスト処理のみが、熱サイクル 0 回後の 25.5 MPa から 20,000 回後の 17.5 MPa と徐々に接着強さが低下しているのに対し、サンドブラスト後加熱処理したものは、26.1 MPa から 23.1 MPa とわずか 3 MPa 低下して

Fig. 5 Shear bond strengths of light-cured opaque resins joined to alumina-blasted and 4-META primed Au-Ag-Pd alloy (powder: TiO_2 100%)

Fig. 6 Shear bond strengths of light-cured opaque resins joined to alumina-blasted, heated and 4-META primed Au-Ag-Pd alloy (powder: TiO_2 100%)

Fig. 7 Shear bond strengths of light-cured opaque resins joined to alumina-blasted, heated and 4-META primed Au-Ag-Pd alloy (powder: Dentacolor opaker)

ウム合金を加熱処理し、表面に酸化膜ができることによって接着強さが向上するという報告^{13,46)}がある。したがって、本研究の場合は、加熱処理によって金銀パラジウム合金に生じた酸化被膜がプライマー中の 4-META と強固な結合を有した上に、プライマーとその上に塗布する光重合型オパークレジンがよくなじんで、優れた接着耐久性を示したと考えられる。

つぎに、金属表面処理方法は同じであるが、光重合型オパークレジンとして TiO_2 100% を使用した Fig. 6 とデンタカラーオパーカー粉を使用した Fig. 7 とを比較してみる。デンタカラーオパーカーの粉を使用した場合、 TiO_2 100% の粉を使用した場合より、dry state からすでに接着強さが著明に小さいが、熱サイクル 10,000 回後までは値がほとんど低下していない。しかし、4-META/MMA-TEGDMA のプライマーを使用した場合、熱サイクル 20,000 回後に 10,000 回後の 20.5 MPa から 10.5 MPa と急激に接着強さが低下している。これは、熱サイクルを与えることによって、デンタカラーオパーカーのオパークレジンが吸水し脆くなって、接着界面に水分が侵入してしまい十分な接着耐久性を得ることができなかったと思われる。

以上のことから、4-META/MMA-TEGDMA のプライマーを金属表面に塗布し、可視光線と紫外線の両方の増感剤系を含んだ TEGDMA/UDMA をベースモノマーとした、光重合型オパークレジンで重合するシステムは、オパークレジンとの重合性、操作性の改善だけでなく、加熱処理した金銀パラジウム合金に対して優れた接着耐久性を示すことが明らかになった。この光重合型オ

いるだけである。

一般に金属とレジンの熱膨張率係数は大きく異なり、熱サイクルを与えると金属と光重合型オパークレジンとの接着界面に内部応力が生じ、界面での結合力が低下し、接着強さが低下することが考えられる。したがって、金属表面をサンドブラスト処理し、表面を粗造にして接着表面積を増大させただけでは、4-META の金属に対する接着効果は有効に働かなかったと思われる。しかし、金属表面をサンドブラスト後加熱処理したものでは、熱サイクル 20,000 回後でも接着強さがほとんど低下しなかったことから、4-META が有効に働いたということである。

歯科用合金、中でも貴金属合金の金合金と金銀パラジ

ペークレジン、メタルフレームと光重合型硬質レジン
を強固に接着し、安定した結果を有し、臨床的に応用可
能であると考えられた。

V. 結 論

今回、齒科理工学的性質に優れ、メタルフレームと硬
質レジンが強固に接着し、安定した結合を有する光重合
型オペークレジン硬化物を得ることを目的とし、3種類
の組成モノマーの光塊状重合硬化物の残留モノマー量
と、それら3種類の組成モノマーをベースモノマーとし
た試作光重合型オペークレジンと金属との剪断接着強さ
を測定することで、レジンの重合性が接着強さに及ぼす
影響を検討した。

さらに、4-META 含有のプライマーを金属表面に塗布
し、上記の光重合型オペークレジン接着耐久性の向上
を図ることを検討した結果、以下の結論を得た。

1. MMA が配合された MMA/UDMA モノマーの光
塊状重合硬化物は、残留モノマー量が著明に多く、重合
率が低かった。

2. TEGDMA が配合された TEGDMA/UDMA,
TEGDMA/MMA/UDMA モノマーの光塊状重合硬化物
は、残留モノマー量が著明に少なく、重合率が高かつ
た。

3. ベースモノマーの光重合性が良好であるオペーク
レジンが、金属との接着強さも大きかった。

4. 光重合型オペークレジンベースモノマーとして
は、MMA より光重合性の優れた TEGDMA が配合され
ている方が望ましい。

5. 4-META/MMA-TEGDMA のプライマーを金属
表面に塗布し、TEGDMA/UDMA をベースモノマーと
した試作光重合型オペークレジン、加熱処理した金銀
パラジウム合金に対して、熱サイクル 20,000 回後も 23
MPa という優れた接着耐久性を示した。

稿を終えるにあたり、本研究に際し終始ご懇篤なるご指導、ご
校閲を賜りました長崎大学歯学部歯科補綴学第1講座熱田 充
教授に深甚なる感謝の意を表します。

また、研究の推進にあたってご助言を賜った、同歯学部同講座
松村英雄講師、川原光正助手の両先生に深謝するとともに、本研
究にご協力下さいました教職員各位に厚くお礼申し上げます。

文 献

1) 吉田圭一：光重合型硬質レジンの重合性に関する研究 第

1 報 重合条件の影響について、補綴誌、32：692~705、
1988。

2) 吉田圭一：光重合型硬質レジンの重合性に関する研究 第
2 報 フィラー、増感剤系の影響について、補綴誌、32：
1283~1291、1988。

3) Lamstein, A. and Blechman, H.: Marginal seepage
around acrylic resin veneers in gold crowns, J Prosthet
Dent, 6: 706~709, 1956。

4) Issa, H.: Marginal leakage in crowns with acrylic
resin facings, J Prosthet Dent, 19: 281~287, 1968。

5) 熱田 充：歯冠用硬質レジンの臨床、DE 別冊、前歯の歯冠
修復：77~101、1980。

6) 熱田 充、中林宣男、菊池弥太郎、内山洋一：硬質レジン
前装冠の維持装置について一切縁をメタルで被覆した前装
冠の場合、補綴誌、17：373~380、1974。

7) 田中卓男、熱田 充、内山洋一：硬質レジン前装冠の維持
装置について一レジンで全部被覆した前装冠の場合、補
綴誌、20：5~12、1976。

8) 田中卓男、熱田 充、内山洋一：硬質レジン前装冠の維持
装置について一球状パウダー状維持装置と他の維持装置と
の維持力と辺縁封鎖性の比較一、補綴誌、20：97~106、
1976。

9) Musil, R. and Tille, H.J.: Die molekulare Kopplung
Kunststoff-Verblendung an die Legierungsoberfläche,
Dental labor, 32: 1115~1161, 1984。

10) 森 栄、河村訓陸、岩井正彦、加藤治正、長谷川二郎：
シランカップリング処理によるレジンと金属の接着強さの
評価、愛院大歯誌、25：170~175、1987。

11) 田中卓男、永田勝久、中林宣男、増原英一：鑄造用ニッケ
ル・クロム合金に接着するオペークレジン研究(第1報)
接着力とその安定性について、歯理工誌、20：79~84、
1979。

12) 田中卓男、永田勝久、中林宣男、増原英一：鑄造用ニッケ
ル・クロム合金に接着するオペークレジン研究(第2報)
不動態皮膜による接着耐久性の向上、歯理工誌、20：221~
227、1979。

13) 田中卓男、永田勝久、竹山守男、中林宣男、増原英一：歯
科用金合金に接着するオペークレジン研究、歯理工誌、
21：95~102、1980。

14) Tanaka, T., Nagata, K., Takeyama, M., Atsuta, M.,
Nakabayashi, N. and Masuhara, E.: 4-META opaque
resin-A new resin strongly adhesive to Nickel-Chromi-
um alloy一, J Dent Res, 60: 1697~1706, 1981。

15) 熱田 充、樽見二郎、内山洋一：硬質レジン前装冠の維持
方法についての試み一金パラジウム銀合金と即硬性レジン
の接着一、歯理工誌、15：200~204、1974。

16) 小滝友一：硬質レジン用接着性オペーク材の基礎的研究、
歯材器誌、37：85~99、1980。

- 17) 熱田 充, 田中卓男: 接着性オパークレジンを用いた硬質レジン前装冠の破折強度, 補綴誌, 28: 781~787, 1984.
- 18) 熱田 充, 黒岩 学: 接着性オパークレジン応用の硬質レジン前装冠の製作法と臨床経過, 補綴誌, 28: 816~824, 1984.
- 19) 茂木知治, 五十嵐順正, 河江 信, 万代倫嗣, 星野素子, 鈴木 潔, 片山繁樹, 原田雅弘, 芝 燐彦: Konuskronaの前装(第2報) 接着性オパークレジンへの応用と臨床観察, 昭和歯誌, 3: 202~209, 1984.
- 20) 今井敬晴, 花村典之: 接着性レジンに関する研究(第1報) 硬質レジン前装冠—オパーク材への応用—, 鶴見歯学, 11: 79~87, 1985.
- 21) 石田浩平: 硬質レジン前装冠に関する基礎的研究—歯科用合金とオパークレジンとの接合性について—, 歯材器, 7: 83~99, 1988.
- 22) Matsumura, H., Varga, J. and Masuhara, E.: Composite type adhesive opaque resin, Dent Mater J, 5: 83~90, 1986.
- 23) 松村英雄, 川原光正, 田中卓男, 熱田 充, 中村宣男: カプセル化二酸化チタンを応用した4-META/MMA-TBB オパークレジンへの諸性質, 歯材器, 7: 27~32, 1988.
- 24) Matsumura, H. and Nakabayashi, N.: Adhesive 4-META/MMA-TBB Opaque Resin with poly (methyl methacrylate)-coated Titanium Dioxide, J Dent Res, 67: 29~32, 1988.
- 25) 川原光正, 清水博史, 吉田圭一, 熱田 充: 接着性オパークレジンへの接着強さと辺縁封鎖性, 歯材器, 7: 159~166, 1988.
- 26) 寺田善博, 姫野孝枝, 平安亮造, 室屋 学, 自見 正: 線爆溶射法によるレジン前装冠の色調に関する研究, 補綴誌, 25: 576~581, 1981.
- 27) 今野俊彦: オパークレジンに関する測色学的研究—特に裏装金属色隠蔽効果について—, 補綴誌, 26: 669~686, 1982.
- 28) 松村英雄, 増原英一: 金属色隠蔽効果を有する接着性オパークレジンへの研究, 歯材器, 4: 593~598, 1985.
- 29) 稲葉尚治: 光重合型のオパーク材に関する研究—とくに色調遮断性と重合性について—, 日歯保誌, 31: 309~323, 1988.
- 30) 友田浩三, 中村宣男: カプセル化二酸化チタンを用いた4-META/MMA-TBB 常温接着性オパークレジンへの接着強さ, 歯科技工, 16: 693~702, 1988.
- 31) 平澤 忠, 那須郁代, 平林 茂, 原嶋郁郎: 薄膜を使用した歯科用レジンへの残留モノマーの測定方法, 歯材器, 3: 243~249, 1984.
- 32) 野口八九重, 中村おかり, 小園江芳之, 越中 優: 歯科用セメントの接着強さと圧縮強さ—温度依存性—, 歯材器, 4: 543~550, 1985.
- 33) Ruyter, I.E. and Sjøvik kleven, I.J.: Monomers and filler content of resin-based crown and bridge materials, Dent Mater, 3: 315~321, 1987.
- 34) 二階堂徹, 中林宣男: 光重合型ボンディングライナーに関する基礎的研究 第1報 4-META 濃度, ベースモノマーの検討, 歯材器, 6: 685~689, 1987.
- 35) 柏田聰明: 前装用レジンへの物理的性質に関する研究(第2報) 曲げ強さと保持力からみたオパークレジンについて, 歯理工誌, 21: 1~15, 1980.
- 36) 竹山守男, 榎淵信郎, 中林宣男, 増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究(第17報) 歯質および歯科用金属に接着するレジン, 歯理工誌, 19: 179~185, 1978.
- 37) 茂木知治: メタクリルレジンと床用 Co-Cr 合金の接着に関する基礎的研究—4-メタクリロキシエチルトリメリット酸無水物の効果—, 補綴誌, 23: 660~676, 1979.
- 38) 松村英雄, 小島克則, 門磨義則, 増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究(第26報) MMA-TBBO 系レジンへの4-META, 4-METの添加効果, 歯材器, 3: 480~489, 1984.
- 39) 安田 登, 佐々木三男, 茂木知治, 藍 稔, 中林宣男: Co-Cr 系金属床義歯の Finishing Line における金属とレジンと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.
- 40) 安田 登, 佐々木三男, 小笠原浩一, 岡部良博, 藍 稔: 補綴応用を目的とした4-META 含有常温重合レジンに関する研究 第1報 試作品 MB-1, MB-2 の接着強度と理工学的性質について, 補綴誌, 28: 224~230, 1984.
- 41) 中村光夫, 中林宣男: 4-META 系接着性レジンセメントの試作, 歯材器, 2: 368~374, 1983.
- 42) 中村光夫, 阿部義人, 中林宣男: 歯質・歯科用合金・ポーセレンに接着するボンディングライナーの試作—TMPT フィラー/MMA 系レジンセメントへの応用—, 歯材器, 3: 250~255, 1984.
- 43) 松村英雄, 中村光夫, 本田成道, 中林宣男: 塩化第二鉄とシランカップリング剤を含むライナーが陶材および合金の接着耐久性に及ぼす影響, 歯材器, 5: 639~643, 1986.
- 44) Anthony, H.L. Tjan, Harold, Nemetz and Albert, H. Tjan: Bond strength of composite to mediated by metal adhesive promoters, J Prosthet Dent, 57: 550~554, 1987.
- 45) 斉藤嘉宏, 永田勝久, 中林宣男: コンポジットレジン機械的性質に及ぼす4-METAの添加効果, 歯材器, 5: 455~459, 1986.
- 46) 高木明夫, 藤山えり子, 清水博史, 田中卓男, 熱田 充: 接着性レジンと金銀パラジウム合金の接着強さに関する研究, 補綴誌, 28: 775~780, 1984.