原 著 論 文

Bis-GMA 系光重合型コンポジットレジンの 水中における摩擦摩耗

新原 明

Sliding Frictional Wear of Bis-GMA Based Light Activated Composite Resins in Water

Akira Niihara

Abstract : Recently, Bis-GMA-Tri-EDMA based composite resins have been widely used as a restoration material for tooth. However, it has been pointed out that the mechanical properties of these resins, such as elastic modulus and frictional wear, are obviously inferior to those of metal materials. Therefore, the author examined the relationship between the amount of residual monomer, which deteriorates the mechanical property of the cured material, and the frictional wear of its material.

All specimen were immersed into distilled water (37°C) for a constant period after polymerization, according to the experimental conditions, and each measurement was also carried out in water at a temperature of $23 \pm 0.5^\circ\text{C}$. The amount of residual monomer in the cured resins decreased markedly with a time after the polymerization manipulation and attained the minimum value of the residual monomer at a week after that.

On the other hand, the surface hardness of cured resins increased considerably as the time proceeds, and an adequate negative correlation was estimated between the amount of residual monomer and surface hardness of the cured resin ($r = -0.96$). In addition, a significant correlation was also estimated between the amount of residual monomer and the magnitude of the frictional wear loss of the cured resin ($r = 0.87$). It was seen that the frictional wear loss diminished significantly according to the decrease of residual monomer and to the increase of filler content to the resin.

Key words : dental composite resin, frictional wear loss, residual monomer, sliding frictional wear

I. 緒 言

光増感剤, 還元剤を含む単量体 (モノマー) に可視光線照射を行って, モノマーを重合させる方法が 1979 年に開発されて以来^{1,2)}, この重合方法は急速に広まり, 現在では前歯部, 臼歯部充填用材料のほか, 前装冠用, 床用材料にまで幅広く利用されている。この重合法の特長としては, 光照射面から重合が進み表面硬さが大きくなること³⁻⁵⁾, また, 化学重合型の材料に比べて重合時間が著しく短縮されることなどが挙げられる。しかし, フィラーや顔料などを多量に含み, 重合深度が小さい材料や, 重合深度以内であっても設計上比較的光が弱くなる部位や, 光を照射できない部位などが生じると, モノマーの活性化が不十分になり, 未反応物 (残留モノマー)⁶⁻⁹⁾を多量に含む重合体 (ポリマー) を得る結果になる。

ポリマー中に含まれる未反応物の量が増加すると, ポリマーの硬さ, 強度, 弾性率などの機械的性質¹⁰⁻¹³⁾のほか, 耐摩耗性¹⁴⁻¹⁷⁾, 色調安定性¹⁸⁻²⁰⁾, 辺縁封鎖性²¹⁻²⁴⁾など臨床上的重要性質を著しく低下させる。なかでも耐摩耗性に関しては, 修復後の審美的維持, 好ましい咬合状態の持続などの点で常に問題とされるところである。

一般に, 咬耗のような摩擦摩耗では, 互いに摩擦しあう物質の種類 (組合せ) によって, また, 摩擦時の荷重, 荷重速度などの試験条件や, その物質を取り巻く環境条

件によって, それぞれ摩耗の生じ方が異なってくる。コンポジットレジンの摩耗についてはすでに数多くの研究報告²⁵⁻³³⁾がなされているが, それらはいずれもある条件下での摩耗量を単に比較したに過ぎず, 摩耗のメカニズムに関しては依然として不明な点が多いのが現状である。

したがって, 著者は, できうる限り口腔内条件^{34, 35)}を考慮した摩擦摩耗試験機を利用し³⁶⁾, シリカフィラー系コンポジットレジンと歯科用パラジウム合金間の摩擦摩耗 (咬耗) の程度が, コンポジットレジンの硬さ, フィラー含有率, ベースモノマー組成, 残留モノマーなどの違いによってどのように変化するかを調べ検討した³⁷⁻⁴¹⁾。

II. 実験材料と試験片の作製

1. 実験材料

1) ベースモノマーと反応促進剤

コンポジットレジンのベースモノマーとしては, 現在, 充填用修復材として最も使用されているビスフェノール A グリシジルメタクリレート^{*1} (以下, Bis-GMA と略記する) とトリエチレングリコールジメタクリレート^{*2} (以下, Tri-EDMA と略記する) を用いた。その配合比については, Table 1 に示した。

光増感剤, 還元剤としては, カンファーキノン^{*3}, N-N ジメチルアミノエチルメタクリレート^{*4}を Bis-GMA-

Table 1 Composition of tested materials and storage condition of specimens
試験した材料の配合と試料の浸漬状態

code	base monomer		filler content (wt %)	storage condition	
	Bis-GMA (mol %)	Tri-EDMA (mol %)		water temperature (°C)	storage period in time (h)
B10-F78-T37	10	90	78	37	168
B20-F78-T37	20	80	78	37	168
B30-F50-T4	30	70	50	4	168
B30-F50-T37	30	70	50	37	0.72 and 168
B30-F50-T60	30	70	50	60	168
B30-F60-T37	30	70	60	37	0.72 and 168
B30-F70-T37	30	70	70	37	0.72 and 168
B30-F78-T4	30	70	78	4	168
B30-F78-T37	30	70	78	37	0.72 and 168
B30-F78-T60	30	70	78	60	168
B40-F78-T37	40	60	78	37	168
B50-F78-T37	50	50	78	37	168

*1 試薬 1 級 Polyscience, Inc., Warrington PA 18976 USA, Lot. #9-0938

*2 試薬 1 級 和光純薬 KK, 大阪 Lot. HTH 5175

*3 試薬 1 級 Aldrich Chemical Co., Wisconsin 53233 USA, Lot. #3802 ML

*4 試薬 1 級 信越化学工業, 東京, Lot. 503004

Fig. 1 Variation of distribution (%) with particle size (μm)

粒子の大きさに伴う分布の変化

Tri-EDMA コモノマー重量に対してそれぞれ 1.0 wt% を加えた。また、各試料には Table 1 に示すように Code No. を付し区別した。たとえば、B₃₀-F₅₀-T₃₇ は、Bis-GMA と Tri-EDMA を 30 mol : 70 mol の割合で混合したコモノマーにシラン処理を施したシリカ（フィラー）を重量比で 50 wt% 加えた試料を示し、光照射を行って重合させ、試料片としたのちに 37°C 蒸留水中に一定期間（Table 1）だけ浸漬したことを示す。

2) フィラー

フィラーとして、クリスタライト*⁵（VX-SR, SiO₂ 99.5%, 平均粒度 8 μm）を使用した。その粒度分布と平均粒度については Fig. 1 に示す。

3) シリカの表面処理

まず、クリスタライトを濃塩酸で酸洗したのち、pH が 5.0 以上になるまで十分に水洗した。次に、95% エタノールの溶液を 0.1% 酢酸で pH 4~4.5 に調整した溶液を準備し、この溶液 9 g に対し、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン*⁶ 1 g を添加して表面処理液とした。さらにこの溶液（10 g）に、水洗後十分に乾燥させたシリカ 10 g を加え、攪拌後、デカンテーションによってうわすみ液を除去した。その後 95% エタノール

Fig. 2 Fracture surface of experimental composite resin (×10,000)

upper : untreated filler
lower : silanized filler

溶液を用いて 2 回洗浄し、ガラス製吸引乾燥器内で吸引乾燥を行った。乾燥した表面処理済みシリカフィラーは、めのう乳鉢内で注意深く砕き、フィラーとして使用した。Fig. 2 は、表面処理を施したフィラー（上写真）と、施さないフィラー（下写真）を使用して作製した試料の破断面における電子顕微鏡像（×10,000 倍）を示したものである。両写真から明らかなように、処理フィラーを用いた試験片では、未処理フィラーを用いた試験片の破面にみられるような粗さがなくなっており、フィラーと有機質（レジン部）とのぬれがよくなっている。また、シラン処理の効果（機械的性質への影響）については、硬さ試験、曲げ試験を行って調べ、それぞれシラン処理を施さないフィラーを用いた試料の強度値に比べ、1.5~2.0 倍高くなっていることを確認した。

4) 重合用光照射器

コンポジットレジンの重合には、ハロゲンランプを利用した光照射器*⁷（ラクソール、モデル 4000）を使用し

*⁵ 龍森産業 KK, 東京

*⁶ 試薬 1 級 信越化学工業, 東京, Lot. 801012

*⁷ ICI, 東京, Model 4000

た。照射器特性（波長域と相対強度）については Fig. 3 に示す。

5) 摩擦摩耗試験用金属

コンポジットレジンの摩擦摩耗は、歯科用 12% 金銀パラジウム合金との組合せで調べた。摩耗試験機の試験片圧接用回転ドラム上に、幅 8 mm、厚さ 0.8 mm のパラジウム合金ストリップを巻き付け、摩擦時の浮き上がりやずれが生じないように鐵着して使用した。合金の摩擦面の荒れにはコンポジットレジンフィラー含有率の差によって変化がみられなかったため、試料を変える度に鏡面仕上げは行わずに連続して使用した。

2. 試験片の作製

1) 硬さ、残留モノマー測定用試験片

硬さ測定用試験片は、透明アクリル樹脂棒（直径 10 mm、高さ 15 mm）に、直径 5 mm、深さ 3 mm の窩洞を形成し、その中に Table 1 に示した割合で混合したそれぞれの試料を充填して作製した。充填物上に厚さ 1 mm の石英ガラス板（波長 240 nm、透過率 86.8%）をのせ、光照射器を用いて 40 秒間光照射して重合させた。重合後、石英板を除き硬さ測定に供した。

残留モノマー測定用試験片は、直径 5 mm、深さ 3 mm の孔をもつテフロン（PTFE）モールドを用い、硬さ試験用試験片と同じ要領で充填し、石英ガラス板を介して 40 秒間光照射を行って重合させた。重合後、試料をモールドから取り外し、めう乳鉢で注意深く細かく粉末状に碎き残留モノマー測定用試料とした。

2) 摩擦摩耗測定用試験片

日本工業規格（T6602、歯科用リン酸亜鉛セメント破碎抗力試験法）⁴²⁾ に示される破碎抗力試験用試験金型（ステンレススチール製 2 分割式金型）を利用して試験片の作製を行った。直径 6 mm、高さ 5.5 mm の真鍮製円柱を 2 分割式金型の孔のなかに置き、その上に試料を充填し、石英ガラス板を介し 40 秒間光照射を行って重合させた。この場合、試料層が厚いため、離型後、反対側からさらに 40 秒間光照射を行った。上面（石英ガラス板を置いた面）と下面をそれぞれ #600, 1,000, 1,500 のエメリーペーパーで順に研磨し、直径 6 mm、高さ 6 mm の円柱型試験片を作製し、摩擦摩耗試験測定に供した。

Fig. 3 Wave length of visible light exposure unit
可視光線照射器の波長特性

III. 測定装置と試験条件

1. 硬さの測定

硬さの測定にはマイクロビッカース硬度計（MVK-⁻¹E）⁸⁾ を使用した。測定荷重と負荷時間は 50 gf, 30 秒とした。硬さ値は 5 個の試験片について求め、その平均値とした。

2. 残留モノマーの測定

残留モノマーの測定には高速液体クロマトグラフ（LC-3 A）⁹⁾ を使用した。重合後、それぞれ一定期間（Table 1）だけ水中に浸漬した試料をめう乳鉢内で細かく碎き、その 0.05 g を 5.0 ml (4.444 g) のテトラヒドロフラン（THF）の中に入れ残留モノマーを溶出させた。さらに測定直前にクロマトディスク¹⁰⁾ を用いてろ過し、フィラーを取り除いて測定に供した。高速液体クロマトグラフの測定条件は以下の通りである。

カラム	WAKOPAK（ポリマー充填） G-20, G-30 ¹¹⁾
移動相	テトラヒドロフラン（THF）
流量	1.0 ml/min
カラム温度	37°C
サンプル量	10 ml
検出感度	0.08
検出波長	254 nm

⁸⁾ 明石製作所、東京 No. 20465

⁹⁾ 島津製作所、京都

¹⁰⁾ バイオフィールド KK、東京、No. C-133

¹¹⁾ 和光純薬工業、大阪、Lot. No. 18469, 18470

Fig. 4 Schematic representation of sliding frictional wear testing apparatus

- (1) : weight (2) : eccentric cam (3) : test specimen
(4) : rotating drum (5) : Ag-Pd-Cu-Au alloy
(6) : water bath

試作摩耗試験機の原理図

- (1) 重り (2) 偏心カム (3) 試料
(4) 回転ドラム (5) 金銀パラジウム合金
(6) 水槽

3. 摩擦摩耗量の測定

摩擦摩耗試験機の原理図を Fig. 4 に、また、試験片圧接時に加わるくり返し荷重の波形の一例を Fig. 5 に示した。試験機は本教室で作製したもので、2 個のモーターを使用し、一定低速度で回転するドラム（歯科用 12% 金銀パラジウム合金）に Fig. 5 に示すくり返し荷重が感圧ビームを介して、加わる仕組みになっている。ドラムの回転速度とドラムへの試験片圧接荷重、圧接時間は自由に变化させることができるが、本実験ではできるだけ実際の咬合スピードに近づける意味からドラム回転速度を 0.4 回/分 (0.15 cm/秒)、ドラムへの試験片圧接時間を 1.2 秒とした。また、ドラムへの圧接荷重は 14.8 kg (58.5 kgf/cm²) とした。本実験では、摩擦回数を 50,000 回とし、摩擦摩耗量は初期の試料重量に対する重量比 (wt. %) で表示することとした。また、すべての摩耗試験は 23°C 水中で行い、摩擦摩耗量は 3 個

Fig. 5 Typical trace of repeated load used in frictional wear test

摩擦摩耗試験機において使用したくり返し荷重の代表的トレース

の試験片について測定し、その平均値とした。

4. 走査型電子顕微鏡像

それぞれの試料作製に使用するフィラーが表面処理されているかの検討は、重合後の試験片の破面の走査型電子顕微鏡^{*12} (JSM-35 C) で観察することによって行った。観察条件は出力 15 kV、倍率 10,000 倍とした。

IV. 実験結果

1. 重合体の表面硬さ

光照射後の重合体のビッカース硬さの経時的変化を Fig. 6, 7 に示した。ほとんどの材料は光照射後 40~60 時間でほぼ安定した硬さ値を示した。重合後の保存温度が低い材料ほど安定するまでの時間が長く、光照射後 4°C の水中に保存した一部の材料 (B₃₀-F₅₀-T₄) では 168 時間 (7 日) 付近まで硬度のわずかな上昇がみられた。

重合体の表面硬さは、フィラー含有率の影響を受けやすく、フィラー含有率が高い材料ほど硬さ値は大きくなった。B₃₀-F₇₈-T₃₇ と B₃₀-F₅₀-T₃₇ 両試料間の硬さ値は、約 3.1 倍の差がみられた。重合体の表面硬さは、マトリックスとして用いられるモノマー中の Bis-GMA の濃度によっても変化し、10~50% の範囲内では Bis-GMA の増加に伴ってわずかに上昇した。

2. 重合体中の残留モノマー

光照射後の試料のなかの残留モノマーの経時的変化を Fig. 8, 9 に示した。光照射を行ったのち速やかに処理した試料の残留モノマー量は 4.52~7.65% であったのに対し、72 時間 (3 日) 後では 0.86~3.14% にまで減少した。残留モノマー量はわずかではあるがフィラー含有率によって変化し、含有率が高い材料ほど、小さくなる傾

*12 日本電子, 東京

Fig. 6 Variation of Vicker's hardness (Hv) with time after visible light exposure

光照射後の時間に伴うビッカース硬さの変化

向を示した。残留モノマー量は、モノマーの組成にも依存し、Bis-GMA 濃度が高くなるほど小さくなる傾向を示した。Fig. 10 は硬さと残留モノマー量の関係を図示したものであるが、両者の間には高い相関関係 ($r = -0.96$) が成立した。

3. 重合体の摩擦摩耗量

1) 試料表面硬さの影響

試料の表面硬さと摩擦摩耗量の関係を Fig. 11 に示した。表面硬さの増加に伴って摩擦摩耗量は著しく減少した。

2) 試料保存期間の影響

試料作製後、水中に保存した期間と摩擦摩耗量の関係を Fig. 12 に示した。いずれの試料も光照射後の時間経過に伴って、わずかではあるが摩擦摩耗量が低下する傾向を示した。重合体の摩擦摩耗量はフィラー含有率によって大きく変化する。フィラー含有率が 60 wt% 以上の試料では、その含有率の増加に伴って摩擦摩耗量は順に小さくなり、Fig. 13 に示すように、含有率と摩擦摩耗量の間には高い相関関係 ($r = -0.95$) がみられた。しかし、50 wt% の試料では、60 wt% のものより小さく、さら

Fig. 7 Variation of Vicker's hardness (Hv) with time after visible light exposure

光照射後の時間に伴うビッカース硬さの変化

に試料作製後の経時的変化も小さくなり、60 wt% 以上の試料に比べて特異的挙動を示した。

3) Bis-GMA 濃度の影響

摩擦時の荷重を 14.8 kg とし、摩擦回数を 5 万回とした場合の Bis-GMA 濃度変化による摩擦摩耗量の変化を Fig. 14 に示した。Bis-GMA 濃度が 30 mol% 付近までは Bis-GMA 濃度の増加に伴って摩擦摩耗量は大きく減少するが、30 mol% 以上ではほとんど影響がみられなかった。

4) 温度の影響

光照射後の試料保存温度（水中）と摩擦摩耗量の関係を Fig. 15 に示した。保存温度が高くなるほど、摩擦摩耗量は減少した。この減少傾向はフィラー含有率が高い試料ほど著しくなる傾向を示した。

5) 残留モノマーの影響

残留モノマーと摩耗量の関係を Fig. 16 に示した。この図から明らかなように試料中の残留モノマー量の増加に伴ってわずかながら摩耗量が増加する傾向がみられた。この増加率はフィラー量が多いものほど大きくなった。

Fig. 8 Variation of residual monomer (wt.%) with time stored in water (37°C) after visible light exposure

照射後 37°C 水中に保存した試料の時間に伴う残留モノマーの変化

Fig. 10 Variation of Vicker's hardness (Hv) with amount of residual monomer (wt.%) in set materials

試料中の残留モノマー量に伴うビッカース硬さの変化

Fig. 9 Variation of residual monomer (wt.%) with time stored in water (37°C) after visible light exposure

照射後 37°C 水中に保存した試料の時間に伴う残留モノマーの変化

Fig. 11 Variation of abrasion loss (wt.%) with Vicker's hardness (Hv)

ビッカース硬さに伴う摩耗量の変化

Fig. 12 Variation of abrasion loss (wt.%) with time stored in water (37°C) after visible light exposure

光照射後 37°C 水中への浸漬時間に伴う摩耗量の変化

Fig. 13 Variation of abrasion loss (wt.%) with filler content of experimental composite resin (B30-F60-78-T37)

number of sliding friction : 50000
frictional load : 14.8 kg

試作コンポジットレジン (B30-F60-78-T37) のフィラー含有量に伴う摩耗量の変化

Fig. 14 Variation of abrasion loss (wt.%) with Bis-GMA content (mol%) of specimen stored in water (37°C) for 1 week

number of sliding friction : 50000
frictional load : 14.8 kg

1週間 37°C 水中に浸漬した試料の Bis-GMA 濃度に伴う摩耗量の変化

Fig. 15 Variation of abrasion loss (wt.%) with storage temperature of specimen stored in water for 1 week after light exposure

光照射後 1週間水中に保存した試料の保存温度に伴う摩耗量の変化

Fig. 16 Variation of abrasion loss (wt.%) with amount of residual monomer (wt.%)
残留モノマー量に伴う摩耗量の変化

V. 考 察

1. 表面硬さと摩擦摩耗

すでに多くの研究者らによって報告されているように、重合体の表面硬さはフィラー含有率に大きく依存し^{43,44)}、フィラー含有率が大きいものほど、硬さ値は大きくなる。本実験においても、フィラー含有率 78 wt% の試料 (B₃₀-F₇₈-T₃₇) の表面硬さ値は、フィラー含有率 50 wt% の試料 (B₃₀-F₅₀-T₃₇) の硬さ値に比べて約 3.1 倍の値を示した。

また、試料の表面硬さは重合（光照射）後の試料保存温度の影響を受けやすく、保存温度が高いほど表面硬さの経時的な増加率は、大きくなり、最終的に安定する硬さ値も大きくなった (Fig. 6)。これは試料が熱硬化性を示し、温度が高いほど、反応が進み、より高分子量のポリマーになっていることを示唆している。この現象は、材料の摩擦摩耗と密接に関係している。

表面硬さと摩擦摩耗量の間には高い相関関係 ($r = -0.93$) がみられた。比較的フィラー含有率の高い試料 (フィラー含有率 60 wt% 以上) では、表面硬さが大き

くなるに従って、摩擦摩耗量が低下した (Fig. 11)。この現象は、マトリックスに対して、フィラーがある量 (60 wt%) を越えると金属に対するフィラーの接触面積が増加し、マトリックス部分が保護され、その結果、摩擦摩耗が起こりにくくなると考えられる⁴⁵⁾。しかし、フィラー含有率が小さい B₃₀-F₅₀-T₃₇ 試料では B₃₀-F₆₀-T₃₇ 試料に比べて摩擦摩耗量が小さく重合後の経時の変化も小さい。これについては、さらに詳しく検討する必要があるが、フィラーの含有率を下げると、

(1) マトリックスの変形（流動）が容易になり、フィラーに加わる力が軽減されること（緩圧効果が生じること）、

(2) 水中での試料とパラジウム合金間の摩擦係数が小さくなること、

などの理由から、摩擦摩耗が減少したものと考えている。

2. マトリックス組成、保存温度ならびに残留モノマーの影響

光重合型コンポジットレジンの摩擦摩耗は、マトリックス組成、周囲の温度、重合体中の残留モノマー量等によっても変化する。

表面硬さは、ベースモノマーの組成によって変化し、Bis-GMA 濃度が 20~30% まではその増加に伴って、表面硬さが高くなる傾向がみられた (Fig. 7)。これはおそらく、Bis-GMA 中に含まれるベンゼン環がポリマーの流動を起こしにくくしたために生じた現象と推測される^{46,47)}。

B₅₀-F₇₈-T₃₇ 試料の摩擦摩耗量は B₁₀-F₇₈-T₃₇ 試料の摩擦摩耗量に比べてほぼ 1/2 まで低下している (Fig. 14)。これは Bis-GMA 濃度の増加に伴ってマトリックス部の硬さが増加し、摩擦摩耗を向上させる結果となったものと考えられる。現在、市販されている Bis-GMA 系材料では、フィラーの種類、形状、粒径はまちまちであるが、光重合型コンポジットレジンでは Bis-GMA の増加は、化学重合型コンポジットレジンと同様³⁶⁾耐摩耗性の向上に深く関与するものと考えている。

一方、試料の保存温度⁴⁸⁾、残留モノマー量⁴⁹⁾も試料の摩擦摩耗量に関係する (Fig. 15, 16)。銀屋³⁶⁾は含水量の増加にともなって摩耗量が増加すると報告しているが摩耗量は保存温度、残留モノマー量によっても大きく変化し、保存温度が高く、残留モノマー量の少ない試料ほど摩擦摩耗量は少ない。臨床的立場からみると、保存温度は口腔内 (37°C) という比較的安定な温度条件下に置か

れるため、さほど大きな問題は生じないと思われるが、残留モノマーについては、重合後経時的にかなりの変化を起こす (Fig. 8, 9), したがって残留モノマーが比較的多く含まれる重合直後は、充填物の摩擦摩耗が大きくなった (Fig. 12).

VI. 結 論

Bis-GMA 系光重合型コンポジットレジンと歯科用 12 % 金銀パラジウム合金間の水中における摩擦摩耗について調べ、次のような結論を得た。

1. 光重合型コンポジットレジンにおいては、水中においてかなり長期間にわたって重合反応が進み、表面硬さは増加する。それに伴って、摩擦摩耗は起こりにくくなる。
2. 重合体中に含まれる残留モノマーの量は、重合体の摩擦摩耗量を増加させる。
3. フィラー含有率が 60 wt % 以上の試料では、含有率の増加に伴って摩擦摩耗は低下する。
4. ベースモノマー中の Bis-GMA 濃度や重合体の保存温度は、高いものほど耐摩耗性は向上する。

本稿を終えるに当たり、本研究に際し長期にわたるご指導並びにご校閲を賜りました鹿児島大学歯学部自見 忠教授、および専門的立場よりご指導を賜りました鹿児島大学歯学部井上勝一郎教授に深い感謝の意を表すとともに、本研究に際し、多方面にわたりご協力頂きました鹿児島大学歯科理工学講座の諸先生方、大学院生各位に感謝いたします。

文 献

- 1) Bowen, R.L.: 歯科用コンポジットレジン開発の歴史, DD 別冊—コンポジットレジン—のすべて, 71: 8~15, 1981.
- 2) 鈴木 栄, 木内督直, 勝山 茂: 可視光線重合レジンについて, DD 別冊—コンポジットレジン—のすべて, 71: 130~136, 1981.
- 3) Lange, C.D., Bausch, J.R. and Davidson, C.L.: The curing pattern of photo-initiated dental composites, J Oral Rehabil, 7: 369~377, 1980.
- 4) Dewald, J.P. and Ferracane, J.L.: A comparison of four modes of evaluating depth of cure of light-activated composites, J Dent Res, 66: 727~730, 1987.
- 5) 吉田幸一: 光重合型硬質レジン—の重合性に関する研究 第 1 報 補綴誌, 32: 692~705, 1988.
- 6) 宮崎光治, 堀部 隆, 水上義文ほか: コンポジットレジンからの抽出物の高速液体クロマトグラフィーによる分析, 歯材器, 2: 8~17, 1978.
- 7) Inoue, K. and Hayashi, I.: Residual monomer (Bis-GMA) of composite resins, J Oral Rehabil, 9: 493~497, 1982.
- 8) 平林 茂, 平沢 忠, 奈須郁代ほか: 可視光線重合型コンポジットレジン—の組成およびそれら硬化体からの残留モノマーの溶出について, 歯材器, 3: 655~664, 1984.
- 9) Lenz, E., Heidrich, H. und Valta, R.: Untersuchungen zum einfluß von polymerisationsgrad und partikelgröße des polymerpulvers auf verarbeitung und eigenschaften von prothesenkunststoffen, Zahn-Mund-Kieferheilkd, 76: 566~570, 1988.
- 10) 清水芳保, 中沢裕昌, 篠岡美長ほか: コンポジットレジン—の比較試験成績 1 硬さ試験成績, 歯材器, 26: 66~69, 1972.
- 11) 谷 嘉明, 月星光博, 南部敏之ほか: 超微粒子フィラー配合コンポジットレジン—の材料学的性質, 歯材器誌, 37: 109~113, 1980.
- 12) 谷 嘉明, 南部敏之, 月星光博: 可視光線重合レジン—の材料学的性質, 歯材器, 38: 443~448, 1981.
- 13) Friedman, J. and Hassan, R.: Comparison study of visible curing lights and hardness of light-cured restorative materials, J Prosthet Dent, 52: 504~505, 1984.
- 14) 田代 安: 歯科用レジン—の耐摩耗性改良に関する研究, 歯材器, 31: 269~287, 1974.
- 15) Fan, P.L., Powers, J.M. and Craig, R.G.: In vitro wear of microfilled and visible light-cured composites, J Dent Res, 58: 2116~2119, 1979.
- 16) Aker, J.R.: New composite resins: comparison of their resistance to toothbrush abrasion and characteristics of abraded surfaces, J Am Dent Assoc, 105: 633~635, 1982.
- 17) Mclundie, A.C. and Patterson, C.J.W.: Comparison of the abrasive wear in vitro of a number of visible-light-cured composite resins, Br Dent J, 159: 182~185, 1985.
- 18) 林 弘之, 前島和子, 毛塚和宏ほか: コンポジットレジン—の比較試験成績Ⅲ 変色試験成績, 歯材器, 26: 76~79, 1972.
- 19) Powers, J.M., Fan, P.L. and Raptis, C.N.: Color stability of new composite restorative materials under accelerated aging, J Dent Res, 59: 2071~2074, 1980.
- 20) Wozniak, W.T., Moser, J.B., Willis, E. et al: Ultraviolet light stability of composite resins, J Prosthet Dent, 53: 204~209, 1985.
- 21) 坂田多喜雄: コンポジットレジン—の辺縁部適合性について, 歯材器, 33: 78~87, 1976.
- 22) Tani, Y.: Marginal fracture toughness of composite resins, Dent Mater J, 1: 22~32, 1982.
- 23) Kullmann, W.: Festigkeiten von glaspolyalkenoat-

- zementen in relation zur polymerisationsschrumpfung von kompositkunststoffen, Dtsch Zahnärztl Z, 42 : 577~579, 1987.
- 24) Matschinske, U., Tappe, A. und Sander, B. : Zur polymerisationsschrumpfung von kompositen, Zahn-Mund-Kieferheilkd, 77 : 783~789, 1989.
- 25) 木村 博, 山口拓治, 白石哲朗ほか : 複合人工歯の摩耗に関する研究, 歯材器, 35 : 86~94, 1978.
- 26) Tore Derand and Lars Ehrnford : A long-term evaluation of abrasion of dental composite resins, J Dent Res, 59 : 721~723, 1980.
- 27) 田中憲一, 山本 泰, 永澤 恒ほか : 臼歯部修復用レジンによるエナメル質の摩耗, 日歯保誌, 25 : 716~723, 1982.
- 28) Germain, H.ST., Swartz, M.L., Phillips, R.W. et al : Properties of microfilled composite resins as influenced by filler content, J Dent Res, 64 : 155~160, 1985.
- 29) Coffey, J.P., Goodkind, R.J., Delong, R. et al : In vitro study of wear characteristics of natural and artificial teeth, J Prosthet Dent, 54 : 273~280, 1985.
- 30) Harrison, A. and Moores, G.E. : Influence of abrasive particle size and contact stress on the wear rate of dental restorative materials, Dent Mater J, 1 : 15~18, 1985.
- 31) De Gee, A.J., Pallav, P. and Davidson, C.L. : Effect of abrasion medium on wear of stress-bearing composites and amalgam in vitro, J Dent Res, 65 : 654~658, 1986.
- 32) Hannig, M. und Bößmann, K. : Die abrasivität des pellikels unter klinischen gesichtspunkten, Dtsch Zahnärztl Z, 42 : 1015~1020, 1987.
- 33) Hoyer, I., Gangler, P. und Niemela, S. : Composite und amalgamfüllungen im klinischen 4-jahres-vergleich, Zahn-Mund-Kieferheilkd, 76 : 721~726, 1988.
- 34) Bates, J.F., Stafford, G.D. and Harrison, A. : Masticatory junction—a review of the literature I. The form of the masticatory cycle, J Oral Rehabil, 2 : 281~301, 1975.
- 35) Harrison, A. : Effect of packing pressure on the abrasion resistance of dental amalgams, J Dent Res, 56 : 613~615, 1977.
- 36) 銀屋一彦 : Bis・GMATri-EDMA 系化学重合型コンポジットレジンの摩耗に及ぼす含水量の影響, 補綴誌, 33 : 1233~1246, 1989.
- 37) Kollmannsperger, V.P. und Verz, S. : Vergleich der physikalischen eigenschaften von kompositen und polierbaren füllungskunststoffen, Dtsch Zahnärztl Z, 35 : 934~938, 1980.
- 38) 増田清治 : 歯科用レジンの物性改良に関する研究, 歯材器, 36 : 521~534, 1980.
- 39) 野村 充, 鈴木一臣 : 有機フィラーを配合した修復用レジンからの溶出物に関する研究, 歯材器, 38 : 549~563, 1981.
- 40) 伴 清治, 水本朱美, 高橋好文ほか : コンポジットレジンの硬化反応の研究—Bis-GMA と TEDMA の共重合反応に影響を与える因子, 愛院大歯誌, 21 : 433~439, 1983.
- 41) Asmussen, E. : Factors affecting the quantity of remaining double bonds in restorative resin polymers, J Dent Res, 90 : 490~496, 1982.
- 42) 日本歯科材料工業協同組合 : JDMA Guide Book : 65~68, 1981.
- 43) 谷 嘉明, 南部敏之, 月星光博ほか : 有機フィラーを配合した新しい修復材の材料学的性質, 歯材器, 34 : 373~377, 1978.
- 44) Li, Y., Swarty, M.L., Phillips, R.W., Moore, B.K. et al : Effect of filler content and size on properties of composites, J Dent Res, 64 : 1396~1404, 1985.
- 45) 鈴木義彦, 糟谷唯男 : レジンの硬度と摩耗についての一考察, 歯材器, 2 : 19~21, 1955.
- 46) 山内浩人 : 紫外線および可視光線照射による Bis-GMA-EDMA 系コポリマーの劣化, 補綴誌, 33 : 1130~1144, 1989.
- 47) 田畑泰浩 : Bis-GMA-Tri-EDMA 系コンポジットレジンのクリープ特性, 歯材器, 8 : 896~907, 1989.
- 48) Robert, A. Draughn : Effect of temperature on mechanical properties of composite dental restorative materials, J Biomed Mater Res, 15 : 489~495, 1981.
- 49) Inoue, K., Fujii, K., Ikeda, A. et al : Effect of residual monomer on viscoelastic properties of pour denture base resins, Dent Mater J, 2 : 192~197, 1983.