原 著 論 文

試作金属床用プライマー：リベース用レジン（メタベースM） と金属（Co-Cr 合金）との接着効果について

岡部 良博 谷田部 優 佐藤 雅之
榎澤 宗司 安田 登 藍 稔

New Bonding Liner Developed as a Trial for Relining Metal Base : Effects of the Liner to Bonds between Relining Resins (METABASE M) and Co-Cr Alloys

Yoshihiro Okabe, Masaru Yatabe, Masayuki Satou,
Souji Enosawa, Noboru Yasuda and Minoru Ai

Abstract : A new bonding liner which can bond the low irritation relining material (METABASE M) to the metal base has been developed. Compositions of the liner are 4-META (2%), polyfunctional methacrylates (5%), methylemethacrylates (10%) and soft vinyl polymers (about 20%) dissolved in acetone. Bonding tests and dye penetration tests of METABASE M using the new bonding liner Co-Cr alloys have been carried out.

Adhesive strength of the METABASE M showed 14.3 ± 1.8 MPa after 24-hour immersion in 37°C water and 8.3 ± 0.9 MPa after 1,500 thermal cycles.

The amount of dye penetration between resin and metal was much more in case of the thin resin layer than the thick layer. It was found that the new liner had excellent bonding strength to the metal base and the degree of polymerization was closely related to the bond strength.

Key words : bonding liner, relining, polyfunctional methacrylates

I. 結 言

金属と強固に結合する接着性床用レジンの出現により、有床義歯の金属とレジンの結合界面における様々な問題が解決された。すなわちメタルフレームとレジ

ンの維持力の向上、封鎖性の改善¹⁾、フィニッシング・ライン部のたわみ強さの向上²⁾が図られ、義歯の汚染、悪臭、レジン部の破折、剥離が著しく減少した。さらに金属床義歯の金属面へのリライニングが容易になり、義歯修理に関しても効果が確実に現れる³⁾など数々の利点が生み出されている。

著者らは1978年より4-META含有金属接着性レジンの可撤性義歯への臨床応用について一連の研究を行い、その有効性を明らかにしてきた。そして、義歯製作用の加熱重合用レジンとしてメタデント（1981年）を、補修用の即時重合レジン⁴⁾としてメタファス

東京医科歯科大学歯学部歯科補綴学第一講座（主任：藍稔教授）

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

平成6年1月11日受付

表 1 試作金属床用プライマーの組成

4-META	2%
MMA	10%
多官能性メタクリレート	5%
軟質ビニルポリマー	20%
アセトン	約 60%

ト（1985 年）をそれぞれ製品化した。また、直接リベース（リライニング）用の常温重合レジンについても試作を行い、日本補綴歯科学会雑誌（1986 年）に発表⁹⁾したが、接着力の安定性の欠如や使用モノマーの口腔粘膜に対する刺激が問題視され一般に臨床で使用されるには至らなかった。

1992 年にはこれらの欠点を改良した低刺激性のリベース材を試作しメタベース M として製品化した。前回報告の常温重合レジンとは成分が異なり、レジン自体には金属接着性が付与されなかった。そこで、今回このメタベース M を金属に接着させるために新たにプライマーを試作し、床用 Co-Cr 合金との接着性について検討を行った。

II. 実験方法

1. 試作金属接着性プライマーの組成（表 1）

試作プライマーは一液性で、4-META（2%）、多官能性メタクリレート（5%）、MMA（10%）、と軟質ビニルポリマー（約 20%）をアセトン（約 60%）に溶解させたものである。

2. 引張り接着試験

試作した金属接着性プライマーのレジンと金属に対する接着効果を、以下のように試料を製作し引張り試験によって検討した。

1) 試料の製作

使用した金属は寸法 15×15×5 mm の Co-Cr 合金（サンコリウム：三金工業）で、インゴットを铸造しないでそのまま用いた。Co-Cr 合金の表面をエメリーペーパー #120 から順次 #800 まで用いて鏡面研磨仕上げを行い、50 μm の酸化アルミニウムで 10 秒間サンドブラスト処理後、蒸留水で超音波洗浄を 3 分間行い、その後自然乾燥を行った。

以上のような処理を行った金属表面に直径 5 mm の穴開き両面テープを貼付し、その上に厚さ 1 mm のテフロンリングを付着させた。次いでテフロンリング内部に規定の粉液比で練和したメタベース M（以下

図 1 引張り接着試験

表 2 メタベース M の組成

粉	PEMA	約 45%
	EMA 共重合体	約 55%
	BPO	
液	MMA	約 20%
	脂肪族ジメタクリレート	約 50%
	脂肪族モノメタクリレート	約 30%
	アミン	

MBM：サンメディカル社）を流し込み、その上にアクリルロッドを固定した（図 1）。接着試料はそれぞれの実験ごとに 5 個ずつ製作した。比較対照としては、トクソーリベース R（以下 TR：徳山曹達社）とそのプライマーの MR ボンドを用いて同様に製作し、試料とした。

2) 試験方法

接着後 30 分と 3 時間を放置した試料各々 5 個ずつに、37°C 水中 24 時間浸漬、および 4°C と 60°C の水中に 1 分間ずつの浸漬を 1,500 回行うサーマルサイクリングの負荷を与えた。その後、各試料をアカシ IS 5000 型万能試験器を用いてクロスヘッドスピード 2 mm/min で引張り試験を行った。接着強度（MPa）は、オートグラフにより読みとった値を接着面積で除して算出した。

3. 色素侵入試験

1) 試料の作製

10×10×5 mm の大きさに铸造した Co-Cr 合金表面をエメリーペーパー #120 から順次 #800 まで研磨仕上げし、レジンが接する面は 50 μm の酸化アルミニウムで 10 秒間サンドブラスト処理後、蒸留水で超音波洗浄を 3 分間行い、その後自然乾燥させた。その処理表面にプライマーを筆で塗布し軽くエアをかけ

図 2 色素侵入試験

表 3 引張り試験結果 (37°C 水中 24 時間浸漬)

試料	MBM	TR
30 分	9.5±5.8	10.3±4.4
3 時間	14.3±1.8	8.9±4.6

単位: MPa

表 4 引張り試験結果 (サーマルサイクリング負荷)

試料	MBM	TR
30 分	8.3±0.9	1.4±1.4
3 時間	6.8±3.0	3.3±1.5

単位: MPa

た。そして、図 2 に示すように、鋳造した金属の一辺に対してレジン層の断面が 15° と 75° の角度をなすように、練和した MBM を 2 枚のスライドガラスで圧接した。3 時間圧接した後、スライドガラスを外し、レジン斜面を金属の稜線が露出する程度にエメリーペーパー #800 で研磨した。対照とした試料 TR も同様に製作した。

2) 試験方法

各試料について 4°C と 60°C のサーマルサイクリングを 1,500 回行った後、1% のメチレンブルー溶液に浸漬した。封鎖性の評価は、15° と 75° の角度をなす金属—レジン界面に侵入する色素の状態を肉眼的に観察して行った。

III. 実験結果

1. 引張り接着試験

37°C 水中に 24 時間浸漬した試料の引張り試験の結果を表 3 に示す。

MBM の接着後 30 分放置した試料は 9.5±5.8 MPa、3 時間放置した試料では 14.3±1.8 MPa であった。一方、TR の接着後 30 分の試料は 10.3±

図 3 色素侵入 MBM

図 4 色素侵入 TR

4.4 MPa、3 時間の試料では 8.9±4.6 MPa であった。

サーマルサイクリング負荷後の引張り試験の結果を表 4 に示す。

MBM の接着後 30 分放置の試料では 8.3±0.9 MPa、3 時間放置の試料では 6.8±3.0 MPa で、後者が前者よりも若干減少する傾向にあった。TR ではサーマルサイクリング 1,500 回負荷後に、30 分後の試料では 5 個中 4 個が、3 時間後の試料では 5 個中 3 個が自然脱落していた。

2. 色素侵入試験

図 3、4 はそれぞれ MBM と TR のメチレンブルーの侵入状態を実体顕微鏡により写真撮影したものである。MBM、TR の両者ともに断面角 15° のレジン層の薄い部分において金属からレジンが剥離し、金属の稜線露出部から最大約 4 mm 程度色素が侵入し、先端部ではレジンの破損が観察された。断面角 75° のレジン層では両者ともに若干の侵入にすぎなかったが、TR ではレジン先端部に破損が生じていた。

図 5 破断面 MBM

図 6 破断面 TR

IV. 考 察

1. 試作プライマーについて

リベース（リライニング）はレジン床のみならず金属床にも行われる。しかしながらリベース材自体が金属に対して強固な接着性を有するものはほとんどなく、確実なリベースはわずかに間接法で使用する4-META含有接着性床用レジン“メタデント”をリベース材として用いたときのみ可能である。

一方、口腔内で用いる直接リベース（リライニング）材は現在無刺激性、あるいは低刺激性を目的としたものが主流になっているが、すべてリベース材自体には金属の接着性はない。金属に接着させるためには何らかの手段を講じなければならないが、一般的にはプライマーやボンディング・エージェントの利用が最も簡便で確実であると考えられている。

そこで低刺激性直接リベース材メタベースMを金属床にも接着させるため、すでに金属に対して優れた接着性を有する4-METAを含有させたプライマーの応用を検討した。

プライマーの構成はリベースやリライニング時の簡便性を図るために一液性とした。

組成については、まず金属との接着を効果的に行うために4-META（2%）をMMA（10%）中に溶解させ、さらにこの二者を有効に働かせるため多官能性メタクリレート（5%）を含有させた。これはMMAの揮発を防止し、接着効果を向上させるためである。このプライマーとリベース材との結合は、本体であるメタベースMの重合と同時に、プライマー中のMMAと多官能性メタクリレートが共重合することにより達成される。

また成分中の軟質ビニルポリマー（約20%）はプライマーに粘性をもたせ、被膜を形成させることにより接着耐久性を向上させるものである。以上の成分を臨床での操作性を考慮してアセトン（約60%）で希釈し、適度な稠度を与えている。

2. 引張り接着試験について

接着後、試料を30分放置、あるいは3時間放置した後の2通りについて引張り試験を行ったが、その理由は予備実験でレジン硬化後時間が経過すると接着強さが上昇する傾向にあったためである。

1) 水中浸漬後の結果について

接着後30分放置の試料ではMBM、TRともに同程度の引張り接着強さを示したのに対して、放置3時間の試料ではMBMの値の方がTRを上回り、危険率5%において有意差が認められ、安定した接着強さを維持していた。MBMは30分放置した試料に比べ3時間放置した試料の値が大きく、しかも標準偏差値が小さかったことは、レジン（メタベースM）自体の重合速度が遅く、30分後よりも3時間後の方が重合度が進行し、被着体自体の強度が上昇したために結果として接着強度が大きくなったものと考えられる。

2) サーマルサイクリング負荷後の結果について

30分、および3時間放置の試料ともにMBMがTRを上回る結果を示している。しかもTRの場合30分、3時間放置の試料ともに試験中に自然脱落をしていたことからすれば、レジンと金属の接着に対する試作プライマーの効果はTRのそれよりもMBMの方がはるかに優れているといえる。

しかし、MBMでは30分後の試料の値より3時間後の方の値が小さくなり、しかも標準偏差も大きかった。この理由については次のことが考えられる。図5

はMBM、図6はTRの引張り試験後の試料の破断面である。TRでは30分、および3時間放置後の試料ともに界面破壊をしていたのに対し、MBMについては両試料ともにすべてレジン内部で凝集破壊を起こしていた。このことから、プライマーの接着力は実際には測定値よりも高いことが考えられるが、MBMレジン自体の重合の速度やその完成度、ならびに熱変化や水分に対する物理学的性質が影響を与えたためと考えられる。

この実験では、結果としてレジンの引張り強度を測定したことになるが、本来ならばレジンの重合が十分に進んだ3時間後の値が30分後の値より大きくなり、標準偏差も小さくなるはずである。このことを説明するには、レジン自体の構成成分の検討が必要である。

メタベースMの構成成分を表2に示すが、粉にはリベース時の操作性を考慮してモノマーの浸透性がよいPEMAを多く使用している。液には接着および重合をより完成させるためにMMA、また口腔粘膜に刺激が少ないといわれている多官能性メタクリレートを用いている。したがって、仮に3時間後に十分にレジンの重合が進行していたとしても、上述したPEMAと多官能性メタクリレートがサーマルサイクリング試験による水分および熱変化の影響を受けやすいため、レジン自体の物理的性質が不安定となったことが考えられる。

そこでこのプライマーの特性を生かし、より強い接着を達成するには、レジン自体の物理的性質をさらに向上させる必要があるということになる。

3. 色素侵入試験について

MBM、TRの両試料ともにレジン層の断面角度15°の方が75°よりも色素侵入が多かったことは、他の即時重合レジンと同様で、レジン層の薄い方が厚い方よりも熱変化と水分吸収の影響を強く受けることがプライマーに作用したためと考えられた。

V. 結 論

低刺激性リベース材メタベースMと金属を接着させるためにプライマーを試作し、引張り接着試験および色素侵入試験を行い以下の結論を得た。

1. 一液性の金属接着性プライマーは、Co-Cr合金に対して優れた接着性を示した。
2. 低刺激性リベース材の金属に対する接着力を向上させるにはリベース材自体の理工学的性質を向上させる必要があることがわかった。
3. 金属-レジン結合界面からの色素侵入に関しては、接着面に対するレジン層の薄い方が厚い方よりも色素侵入量が多かった。

文 献

- 1) 安田 登, 佐々木三男, 茂木知治ほか: 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) 佐々木三男, 安田 登, 茂木知治ほか: 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5報, 金属とレジンが曲げ強さに及ぼす影響について, 補綴誌, 24: 571~574, 1980.
- 3) 安田 登, 佐々木三男, 篠ヶ谷竜哉ほか: 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7報, 4-META systemの5年後の臨床経過観察, 補綴誌, 29: 761~765, 1985.
- 4) 安田 登, 飯田倫照, 谷田部優ほか: 補綴応用を目的とした4-META含有常温レジンの研究, 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.
- 5) 谷田部優, 飯田倫照, 小笠原浩一ほか: 補綴応用を目的とした4-META含有常温レジンの研究, 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, 補綴誌, 30: 1072~1076, 1986.