原 著 論 文

低発熱型リライニング用常温重合型レジンの理工学的性質の再検討

堺 誠 岩堀 正俊 西澤 政剛 山内 六男 長澤 亨

Study on the Physical Properties of Low Exothermic Self-curing Type Denture Relining Materials

Makoto Sakai, Masatoshi Iwahori, Masatake Nishizawa, Mutsuo Yamauchi and Tooru Nagasawa

Abstract : The purpose of this study was to compare the physical properties of three low exothermic type self-curing hard denture relining materials (TR, CT, KL) with those of a conventional type (RR). Surface roughness, color difference, knoop hardness, water sorption, detail reproducibility, internal porosity, fluidity, temperature change during polymerization, transverse strength and adhesive strength for denture base resin was investigated.

TR, CT and KL showed greater fluidity than RR. Fluidity of TR and RR was influenced by environmental temperature.

Maximum temperature was proportionate to the thickness of specimens. TR, CT and KL showed a low maximum temperature during polymerization at 37°C more than RR. There were no notable differences in the maximum temperature during polymerization at 22°C.

The time to reach the maximum temperature during polymerization at 22°C, especially for KL and RR, was longer than that during polymerization at 37°C. The time to reach the maximum temperature was not proportionate to the thickness of specimens.

TR and CT showed higher values than RR in transverse strength and adhesive strength as a denture base resin.

Key words : hard denture relining materials, physical properties, low exothermic type

I. 緒 言

有床義歯装着後に生じる床と粘膜あるいは周囲組織との不適合を改善するリライニング法、中でも直接リライニングは1回のチェアタイムで完了する利点があり、臨床的に有用な方法である。しかし、これまで直接リライニングに用いられてきた常温重合レジンはモノマーや重合発熱による粘膜への刺激が問題となっていた¹⁻³⁾。近年、これらの問題をある程度解決した低刺激性で低発熱型のリライ

ニング用常温重合型レジンが市販され、臨床に応用されている。

一方、従来型の直接リライニングレジンでは、色調安定性、表面性状、流動性、床用レジンとの接着性など問題点が挙げられている⁴⁻⁷⁾ものの、これら最近市販された低発熱型のリライニング用常温重合型レジンの理工学的諸性質を検討した報告は少ない。しかしながら、これらリライニング用レジンを実際に臨床に応用する場合、その理工学的性質を明確にしておくことは必要である。

そこで今回われわれは、市販されている3種の低発熱型リライニング用常温重合レジンの理工学的性質について、従来型のリライニング用常温重合型レジと比較検討したので報告する。

朝日大学歯学部歯科補綴学第1講座（主任：長澤 亨教授）
Department of Removable Partial Denture Prosthodontics,
Asahi University School of Dentistry (Chief: Prof. Tooru
Nagasawa)

平成6年8月31日受付

II. 実験材料および方法

実験には、低発熱型ライニング用常温重合型レジン 3 種（以下、低発熱型と略す）と対照として従来型ライニング用常温重合型レジン 1 種（以下、従来型と略す）を用いた（表 1）。これらを業者指定の方法で練和し、以下の実験に用いた。

1. 表面粗さ

10×10×1.8 mm の大きさに調整し、バフ研磨まで行った試料を 37°C 蒸留水中に 4 週間浸漬し、浸漬前、1 週後、2 週後、3 週後および 4 週後に表面粗さ（Ra）を表面粗さ測定器（サーフコーダ SE 30 D, 小坂製作所）により測定した。

2. 色調変化

表面粗さ測定に用いた試料を XYZ 直読式歯冠色分析計（デンタルカラーアナライザー, モリタ社）により測色し、硬化直後の試料に対する色差値 ΔE_{ab}^* を NBS 単位により算出した⁸⁾。測定は表面粗さ測定と同時期に行った。

3. 表面硬度

20×20×5 mm の大きさに調整した試料の表面を耐水ペーパー #3000 まで研磨し、37°C 水中に 24 時間保管後、微小硬度計（MVK-E, 明石製作所）にて荷重 100 g, 加圧時間 30 秒の条件でヌーブ硬度を測定した。

4. 吸水量

JIS 規格 T 6501 に準じ、直径 50 mm×厚さ 0.5 mm の大きさの金型に練和したレジンを流し込み、上部をガラス板で圧接した。硬化後、試料の質量変化が 24 時間に 0.5 g 以内になるまでデシケーター中に保存乾燥させた。そして、37°C 蒸留水に 24 時間浸漬後、再度重量を測定し、乾燥重量との差を百分率で求め吸水量とした。

5. 細部再現性

表面粗さ測定器に付属の校正用試料（SS-G 201, 小坂製作所）を原型として用い、原型に直接練和した各ライニング用レジン进行流し込み、レプリカ模型を製作した。そ

の後、レプリカ模型表面の形状を表面粗さ測定器により測定し、原型のプロフィールに対する再現性を検討した。

6. 内部気泡

30×20×1 mm の大きさの金型に練和したレジンを通して、上部より 300 g の荷重をかけ硬化させた。この試料を画像解析装置（Magiscan 2 A, Joyce-Loebl 社）⁹⁾ に設置し、透過光下にて気泡数および気泡面積を測定した。試料は各レジン 3 個ずつ製作した。また、この試料の写真撮影を行った。

7. 流動性

内径 25 mm のテフロン製リングに練和したレジン泥 2 g を秤量し、練和開始 2 分後より室温（22±3°C）および恒温槽（37°C）に保管した。そして、所定の時間が経過後、多用途型定荷重圧縮試験機（セイキ社）を用いて、試料上に 3 kg の荷重を 30 秒間負荷したときの試料直径を測定し、流動性とした。

8. 重合時の温度変化¹⁰⁾

ガラス板上に置いた内径 60 mm のステンレス製リングに練和したレジン泥を注入し、リング辺縁に付与した溝より直径 0.02 mm の銅-コンスタンタン熱電対を試料中央まで挿入し、上部よりガラス板にて圧接した。これを室温（22±3°C）および恒温槽（37°C）に保管し、練和開始 2 分後より 30 分後までの電流変化を多ペンレコーダー（LR 4200, 横河電気）にて記録し、温度変化に換算した¹¹⁾。試料の厚みの違いによる温度変化への影響について検討するため、リングの厚みは 1, 2 および 3 mm とし、測定はそれぞれ 5 回ずつ行った。

9. 曲げ強度

65×10×2.0 mm のアクリル板にレジン 1 mm の厚みになるようライニングし、試料を万能試験機（オートグラフ DCX-R 500, 島津製作所）に設置し、標点間距離 50 mm, クロスヘッドスピード 1 mm/sec にて破断させ、そのときの荷重量を求めた。試料は 5 個ずつとし、37°C 蒸留水に 4 週間浸漬し、表面粗さ測定と同時期に測定を行った。

10. 床用レジンとの接着強度

直径 10 mm のアクリルロッドの接着面をマスキングテープにて直径 6 mm に規定し、ロッド間隔を 2 mm とし、各レジンにより接着した。この試料を万能試験機に設置し、クロスヘッドスピード 1 mm/min で引張強度を測定した。試料は 5 個ずつとし、37°C 蒸留水に 4 週間浸漬し、表面粗さ測定と同時期に測定を行った。

表 1 実験材料

Materials used in this study

Materials	Code	Manufacturer	L/P ratio	Mixing time (sec)
Tokuso Rebase	TR	Tokuyama Soda	0.63	30
C.T. Liner	CT	Nissin	0.50	30
Kooliner	KL	Coe	0.71	30
Rebaron	RR	GC	0.67	30

III. 結 果

1. 表面粗さ

表面粗さは、各レジンとも浸漬前から同様の値を示し、浸漬1週後でわずかに増加するものの、その後経時的な変化はあまり認められなかった(図1)。

2. 色調変化

色調変化は、浸漬1週後に最も大きな変化を示し、その後TR、CTおよびRRは経時的にわずかに上昇する程度であり、4週後でのNBS単位による分類では“slight”と判定された。これらに対し、KLは経時的な色調変化が他のレジンより大きく、4週後でのNBS単位による分類では“appresiable”と判定された(図2)。

3. 表面硬度

ヌープ硬度は、従来型のRRと比較して、CTが大きく、TRが同程度の値を示し、KLはかなり小さな値を示した(図3)。

図1 表面粗さ(Ra)の変化
Change of surface loughness (Ra)

図2 色調変化
Color change according to time

4. 吸水量

吸水量は従来型のRRと比較して、CTが大きく、TRおよびKLが小さな値を示した(図2)。

5. 細部再現性

粗さ校正用試料は深さ $9\mu\text{m}$ の溝が $100\mu\text{m}$ 間隔で刻まれている。この原波形に対しKLが最も再現性が良好であった。TRおよびRRは上部の平滑面でややうねりを生じていた。CTは波形の概形は再現しているものの、微小な凹凸を伴っていた(図4)。

6. 内部気泡

面積 0.125mm^2 以上の気泡の分布には大きな差はなかった。 0.125mm^2 以下の比較的小さな気泡がRRに多く認められ、CT、TR、KLの順に減少した(図5, 6)。

7. 流動性

初期流動性はKLが最も高く、次いでTRとCTが同程度であり、対照のRRが最も低かった。

経時的な流動性の減少傾向は、 37°C 環境下ではTR、

図3 ヌープ硬度と吸水量
Knoop hardness number and water sorption

図4 細部再現性
Detail reproducibility

図 5 内部気泡の分布状態
Distribution of internal porosity

図 6 内部気泡の写真観察
Photograph observation of internal porosity

図 7 流動性
Fluidity according to time

CT および RR も類似しており、10～11 分で流動性が消失した。KL は減少傾向が最も緩慢で、15 分後でもわずかな流動性を示した。

22°C 環境下では 37°C と比較して、TR および RR の流動性の減少傾向が緩やかになり、流動性の消失が 4～5 分延長したのに対し、CT および KL では大きな変化は認められず、温度の影響を受けにくかった (図 7)。

8. 重合時の温度変化

重合時の温度変化曲線についてみると、37°C 環境下では練和直後から経時的に温度の上昇が認められ、発熱終了後いったん 37°C 以下に下降し、その後徐々に 37°C に向かって上昇した。これに対し、22°C 環境下では練和直後からの経時的な温度の上昇は認められず、37°C 環境下と比較してやや遅れて温度上昇が認められ、発熱終了後速やかに 22°C に戻った (図 8)。

重合時の最高温度は、37°C および 22°C 環境下とも試料の厚みが増加するのに比例して上昇した。37°C 環境下では、いずれの厚みでも従来型の RR が最も最高温度が高

く、低発熱型は 3 種は RR より低く、CT, TR, KL の順に低下し、試料の厚みが増加するに従って、RR との温度差が増加した。また、TR, CT および RR では厚み 1 mm と 2 mm の温度差に比較して、厚み 2 mm と 3 mm の温度差が大きかった。これに対し、22°C 環境下では、37°C と比較していずれのレジンも最高温度が低く、試料の厚みあるいはレジンの違いによる最高温度の差が少なかった (図 9)。

最高温度到達時間は、いずれのレジンも 37°C 環境下と比較して 22°C で延長し、特に KL, RR で著明であったが、試料の厚みとの間には一定の傾向は認められなかった (図 10)。

9. 曲げ強度

1 日水中に浸漬した試料では、張り合せ曲げ強度は CT が最も高く、次いで TR, RR, KL の順であり、各レジンとも経時的にわずかに低下した (図 11)。

10. 床用レジンとの接着強度

接着強度は CT で最も高く、次いで RR, TR, KL の順であり、各レジンとも経時的な接着強度の低下はあまり認められなかった (図 12)。

IV. 考 察

今回用いた常温重合型リライニング用レジンはその使用説明書に「低発熱」あるいは「硬化時の発熱が低い」という記載がされており、従来型と比較するためこれらを低発熱型と総称した。この種のレジンに関しては、最も初期に発売されたと思われる KL について、重合時の温度変化、曲げ強度、床用レジンとの接着力、色調変化についての報告があるが^{3,4,7,12)}、数種の市販されている低発熱型リライニング用レジンを多方面から検討した報告はない。そこで、従来型として使用されている RR を対照として検討を行った。

色調変化は、 ΔE_{ab}^* が 1.3 以上であると誰もが色差ありと評価すると述べられているが¹³⁾、今回の結果ではこのレベルを越えているのは KL のみであり、他のレジンは 4 週後で 1.0 NBS 単位 (ΔE_{ab}^* で 1.1) 前後であり、その変化がわずかであることを示していた。また、表面粗さの経時的な変化もレジン間に差がほとんどなく、表面硬度も KL を除いて RR と同等以上であった。

内部気泡の発生は混和時、義歯へのレジンの盛り上げ時および口腔内挿入時に生じ、この際レジンの流動性が気泡の混入量に影響を与えることが示唆されている¹⁴⁾。今回の結果では、差が認められた 0.125 mm² 以下の気泡に着目すると、初期の流動性の大きい KL および TR で気泡が少なく、初期の流動性の小さな CT および RR で気泡が多

図 8 重合時の温度変化

Temperature change during polymerization

くなっており、本実験においても気泡数と初期流動性との間に明瞭な関係を認めた。しかし、この内部気泡と表面性状や吸水量あるいは曲げ強度等の物理的強度との関連性は認められず、臨床応用上特に問題はないと考えられた。

細部再現性は、初期の流動性の高いKLで良好であり、初期の流動性の低いCTで比較的悪化した。シートタイプ

の光重合型義歯床用直接裏装材では流動性が少なく、粘膜面の再現性が従来型の直接裏装材と比較して劣ることが報告されており¹⁵⁾、今回の結果からも各レジンの初期の流動性と細部再現性の関係が示唆された。

流動性は、義歯粘膜面へのレジンを盛り上げ、口腔内挿入、筋形成といった一連の臨床的操作とリライニング後

図 9 最高温度

Maximum temperature during polymerization

図 10 最高温度到達時間

Time to reach maximum temperature

の咬合高径に影響を及ぼす¹⁶⁾。TR および RR は、22°C と比較して 37°C で流動性の消失が早くなり、このことは口腔外あるいは口腔内挿入初期には流動性が保持され、その後硬化が促進されることを意味している。これに対し、CT および KL は環境温度の影響を受けにくく、特に KL では 37°C でも流動性の低下する時間が長く、硬化が緩慢過ぎることが懸念された。

ここで、流動性と重合時の温度変化との関連に着目すると、低発熱型では流動性が消失し始める時間と試料温度が急激に上昇し始める時間がほぼ一致しており、流動性の消失と温度変化が密接に関連していた。

直接ライニング法による義歯の再適合化に際しては、レジンの重合反応が直接口腔粘膜に接触した状態で進行するため、反応熱による温度刺激やモノマーによる不快感や刺激を患者に与えることは避けられない¹⁶⁾。低発熱型ライニング用レジンは従来型と比較して重合時の発熱が低く、粘膜への化学的火傷⁴⁾を防止する上で有用である。

レジンの発熱は、重合反応過程の成長期にラジカル連鎖

図 11 曲げ強度の変化

Change of transverse strength according to time

図 12 接着強度の変化

Change of adhesive strength according to time

反応を繰り返す際、重合反応熱として生じる。このため、レジンの厚み（体積）に比例して重合発熱量も増加する。加えて、レジンの厚み（体積）の増加は体積/表面積比の増加をきたし、外部への放熱が減少する結果、重合体内部に蓄積される³⁾。このことより、最高温度が試料の厚みに比例して上昇したこと、1mm と 2mm の温度差と比較して 2mm と 3mm の温度差が大きかったことが説明できる。しかし、KL では 2mm および 3mm での最高温度が他のレジンより顕著に低くなっており、このため上記の傾向が不明瞭となったと考えられる。

一方、臨床においてライニングを行う際には義歯粘膜面のレジンを一層削除するが、その量は適合状態に左右され、また床辺縁の延長や増歯を含む症例などでは局所的に厚みが増加することもあり、低発熱型ライニング用化学重合レジン是对照の RR と比較していずれの厚みでも最高温度は低いが、厚みに比例して RR との温度差が増加する傾向が認められ、上記のような厚みのある症例には有効であると考えられる。しかし、ライニング量が 3mm を越える場合も考えられ¹²⁾、この場合口腔粘膜が耐えうる限界温度とされる 60°C¹⁷⁾に近似することが予想されるため、流動性の消失時間と最高温度到達時間を十分考慮し、撤去

時期に注意する必要があるが示された。

リライニングにより粘膜面の適合性が改善され、義歯の機能の向上が認められても、その機械的性質が著しく低下してはその目的が達せられない¹⁸⁾。そこで、リライニング後の張り合せ曲げ強度を測定した。今回用いたアクリル板は厚み3mmの単体で約900 kg/cm²の曲げ強度を示す¹⁹⁾。いずれのレジンのリライニング後に強度は低下するものの、KLを除いてその低下率は15%以内であり、TRおよびCTはRRと同等以上の値を示した。

また、床用レジンとの接着強度は、張り合せ曲げ強度に影響を及ぼすとともに、リライニング後の剝離や床用レジンとの境界部での微少漏洩にも影響すると考えられる。この接着強度は、CTでRRより良好な値を示したが、特にKLでは低かった。レジン間接着は主として分子間の凝集力が関与し²⁰⁾、これは材料中のMMAの拡散量に依存するといわれており²¹⁾、今回の接着強度の差は使用されている液の成分の違いによるものと考えられる¹⁶⁾。

以上のことから、最近のいわゆる低発熱型リライニング用レジンでは、重合時に患者に与える温度刺激が抑制され、KLを除いて機械的性質についても従来から用いられているリライニング用レジンと同程度あるいはそれ以上の結果を示し、臨床応用上有効であると考えられた。

今回は主に機械的性質と温度刺激に関して検討を行ったが、残留モノマーや臭いなどの患者に対する他の刺激因子も重要な問題であり、これらのことを総合した観点から最適材料の選択とその臨床応用がなされることを期待する。

V. 結 論

低発熱型リライニング用レジンであるトクソーリベース (TR)、CTライナー (CT) およびクールライナー (KL) の理工学的性質を従来型のリライニング用常温重合レジンであるリベロン (RR) と比較検討したところ、以下の結果を得た。

1. 低発熱型は表面粗さの測定項目でRRと比較して大きな違いはなく、また色調変化、表面硬度はKLを除いて、RRと同等以上の値を示した。

2. 吸水量はKLで少なく、CTで多かった。

3. 細部再現性は、KLで良好であり、CTが最も悪かった。

4. 内部気泡はレジンの初期流動性との関連が認められ、RRで多く、CT、TR、KLの順に減少した。

5. 初期流動性はTR、CTおよびKLともRRより高いが、経時的な流動性の減少傾向はいずれも類似していた。また、CTおよびKLでは環境温度の影響を受けにくかった。

6. 重合時の最高温度は、37°C環境下ではTR、CTおよびKLともRRより低く、特にKLで著明であった。試

料の厚みが増加するに従って各レジンとも最高温度は上昇するが、RRとの温度差も増加した。22°C環境下では、材料間の差が少なかった。

7. 最高温度到達時間は、いずれのレジンも37°C環境下と比較して22°Cで延長し、特にKL、RRで著明であったが、試料の厚みとの間には一定の傾向は認められなかった。

8. 曲げ強度および接着強度では、KLを除いて、RRと同等以上の値を示した。

本研究の一部は平成5年度文部省科学研究費補助金 (課題番号05771752) に依った。また、本研究の要旨の一部は第17回日本歯科技工学会 (平成3年5月12日、東京) および第20回日本歯科技工学会 (平成4年9月28日、東京) において発表した。

文 献

- 1) 三谷春保：歯学生のパーシャルデンチャー、347～350、医歯薬出版、東京、1988。
- 2) 西浦 恂：最新総義歯補綴学、258～260、医歯薬出版、東京、1991。
- 3) 安藤雅康、山内六男、川野襄二：リベース用常温重合レジンとの重合時の温度変化、補綴誌、33：106～113、1989。
- 4) Bunch, J., Johnson, G.H. and Brudvik, J.S.: Evaluation of hard direct relining resins, J Prosthet Dent, 57: 512～519, 1987。
- 5) Hickey, J.C. and Zarb, G.A.: Boucher's prosthodontic treatment for edentulous patients, 8th Ed., 560, The CV Mosby Co., St. Louis, 1980。
- 6) Smith, D.C.: Recent developments and prospects in dental polymers, J Prosthet Dent, 12: 1066, 1962。
- 7) Wyatt, C.C.L., Harrop, T.J. and MacEntee, M.I.: A comparison of physical characteristics of six hard denture relining materials, J Prosthet Dent, 55: 343～346, 1986。
- 8) 堺 誠、恩田真司、岩堀正俊ほか：光重合型硬質レジンとの重合および経時的な色調変化、補綴誌、36：279～285, 1992。
- 9) 堺 誠、山内六男、川野襄二：画像解析装置を用いた印象材の内部気泡測定に関する研究、補綴誌、32：28～36, 1988。
- 10) American National Standard/American Dental Association Specification No. 17 for Denture Base Temporary Relining Resins, J Am Dent Assoc, 107: 640, 1983。
- 11) 栗野 満：物理学実験8 高温・熱技術、53～70、東京大学出版会、東京、1981。
- 12) 中 四良、武内哲二、高橋 裕ほか：常温重合レジンに関する研究補遺 第2報 直接法によるリライニング時の常温重合レジンとの発熱温度について、福岡歯大誌、17：45～52, 1990。
- 13) 平井敏夫：色相差、明度差、彩度差の色差判断、色彩研究、27：2～9, 1980。
- 14) 三浦英司：粉液型リライニング材の気泡に関する実験的研究、補綴誌、37：1099～1112, 1993。
- 15) 水野辰哉、仲洋一郎、宇佐美博志ほか：光重合型義歯床用直接裏装材の臨床的検討、愛院大歯誌、26：767～773, 1988。

- 16) 林都志夫, 長尾正憲, 平井敏博: 全部床義歯のリベースー粘膜の機能的動態を求めて一, 歯界展望, 52: 5~15, 1978.
- 17) Knorr, M. and Graef, W.: Thermal problems and experiments on cold food and beverages, Arch Hyg Bakt, 144: 569~605, 1958.
- 18) 池谷完治: 直接リライニングの適合性に関する研究, 鶴見歯学, 18: 435~450, 1992.
- 19) 堺 誠, 瀧川博嗣, 苦瓜明彦ほか: 直接法用軟質裏装材 “ソフテン®” の評価 第 2 報 基礎的評価, 岐歯学誌, 20: 8~14, 1993.
- 20) 平澤 忠, 平林 茂, 原嶋郁郎: 歯科用メタクリルレジンに関する研究 (第 6 報), 歯理工誌, 20: 85~93, 1976.
- 21) 大久保力廣, 高山慈子, 大久保悦子ほか: 直接リライニング材に関する研究 第 1 報 接着性について, 鶴見歯学, 15: 131~138, 1989.