原 著 論 文

バルビツール酸誘導体を用いた歯科用常温重合レジン における触媒の影響

長谷川 明 勝 誠 星合 和基* 平沼 謙二*

Development of New Initiator of Polymerization for Self-Curing Resin with Barbituric Acid Derivatives

Akira Hasegawa, Makoto Katsu, Kazumoto Hoshiai* and Kenji Hiranuma*

Abstract : The three barbituric acid derivatives were found to be effective as polymerization initiators instead of using Benzoylperoxide-*tert* Amine. Of the three derivatives, 1-Cyclohexyl-5-ethyl barbituric acid (CEBA) was the most effective for the HAZE value. The setting time was the fastest at 1.0 phr of CEBA. The optimum content of Acetylacetone copper (ACu) was 10 ppm. The higher the content of ACu, the faster the setting time and the more bluish the color of the cured specimens. The lower the content of ACu, the slower the setting time. Dilauryl dimethyl ammonium chloride (LMAC) was more effective for the setting time, but the setting time was not significantly different due to the content of LMAC as determined by ANOVA. The residual monomer content of the cured self-curing resin using new initiator (Ba-Cl-Cu) in acetone and water was higher than for the conventional resin (BPO-*tert* Amine). To reduce the residual monomer, the cured specimen should be immersed in water for at least 1 hour prior to oral insertion.

Key words : self-curing resin, barbituric acid derivative, quaternary ammonium compound, organometallic compound, setting time

I. 結 言

現在市販されているほとんどの常温重合レジンには、触媒として、粉剤には過酸化ベンゾイル、液剤には芳香族第3級アミンであるジメチルパラトルイジンが配合されているので、その重合物は、著しく黄変する欠点がある¹⁾。近年の歯科医療では、単に機能の回復にとどまらず、審美的にも優れた材料の開発が望まれているので、この黄変は、劣化の1つとして、その物理的性質の変化とともに大きな課題となっている^{2~4)}。

この欠点を解決するために、以前からバルビツール酸誘

導体、第4級アンモニウム化合物、それに有機金属化合物からなる3元系触媒が有効であることはよく知られていた^{5~7)}。歯科において最もよく用いられる合成樹脂材料であるメチルメタクリレート (MMA) の重合に、各種のバルビツール酸誘導体が検討され⁵⁾、さらに Cu²⁺、Cl⁻イオン、および酸素あるいは過酸化物の存在下で、その重合を促進させる増感剤として、バルビツール酸誘導体も検討されている⁶⁾。また、MMAの重合反応は、*tert*-ブチルヒドロパーオキシドと α -ベンジルプロピオニトリルの場合には、Cl⁻イオンの濃度により影響を及ぼされるが、N-エチル N, N ビス (p-トリルスルホニルメチル) アミンや 1, 3, 5-トリメチルバルビツール酸の場合は Cl⁻イオンの濃度に関係であると報告されている⁷⁾。

歯科材料への応用としては、チオバルビツール酸誘導体とアミン塩酸塩およびアセチルアセトン銅によるトリエチレングリコールジメタクリレートの重合開始剤の研究が行われ、バルビツール酸誘導体が常温重合開始剤システムの

(株)ジーシーデンタルプロダクツ

*愛知学院大学歯学部歯科補綴学第一講座 (主任: 平沼謙二教授)
GC Dental Products Corp.

*The First Department of Prosthodontics, School of Dentistry,
Aichi-Gakuin University (Chief: Prof. Kenji Hiranuma)
平成9年1月30日受付

還元剤として有効であるという研究もある⁹⁾。

一方、象牙質接着剤の重合開始剤としてバルビツール酸誘導体を用いた研究が行われている⁹⁾。1, 3, 5-トリメチル-2-チオバルビツール酸/塩化第二銅を重合触媒に用いると、象牙質に吸着された銅イオンが MMA の重合に関与し、象牙質における歯科用充填材料の接着性に優れた効果が示唆された⁹⁾。しかしながら、MMA が主成分の歯科用常温重合レジンについては、その MMA を短時間で硬化させ、かつ変色を少なくする重合触媒の研究と実用化はまったく行われていない。

本研究では、テンポラリークラウンの作製と義歯床修理のための、変色が少なく、操作性の向上を意図しての硬化の早い常温重合レジンを開発するために、各種のバルビツール酸誘導体、第 4 級アンモニウム化合物、有機金属化合物の選定と最適組成を見出すことを試みた。特に、バルビツール酸誘導体の選定では、その硬化物の濁度も評価対象とした。また、得られた最適組成の 1 つにおいて、その硬化物の残留モノマーを従来の BPO-*tert* Amine を用いた常温重合レジンと比較した。

II. 実 験

1. 試料の作製

表 1 は、本研究に用いた各種のバルビツール酸誘導体、第 4 級アンモニウム化合物、有機金属化合物を示す。これら 3 つの触媒の最適組成を決定するために、ポリメチルメタクリレート (PMMA) を主成分とする粉剤と MMA を主成分とする液剤の 2 成分に分け、粉剤にバルビツール酸誘導体と有機金属化合物の 2 成分、液剤に第 4 級アンモニウム化合物の 1 成分をそれぞれ配合した。

バルビツール酸誘導体を選定するための実験では、各バルビツール酸誘導体を 2 重量部 (phr)、第 4 級アンモニウム化合物としてジラウリルジメチルアンモニウムクロライド (LMAC) を 1 phr、有機金属化合物としてアセチルアセトン銅 (ACu) を 10 ppm 添加した。

第 4 級アンモニウム化合物を選定する実験では、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸 (BPBA) を 1 phr、ACu を 10 ppm 添加した。

有機金属化合物を選定する実験では、1-シクロヘキシル-5-エチルバルビツール酸 (CEBA) を 1 phr、LMAC を 1 phr 添加した。

2. 測定方法

1) 硬化時間の測定

臨床における常温重合レジンの操作余裕を考慮すると、23°C における硬化時間の目標値を 120~300 秒とし、表 1 に示す 3 元系触媒の中から、以下の方法により、この範囲の硬化時間を得ることができる触媒を選定した。

表 1 Barbituric acid derivatives, quaternary ammonium compounds, organometallic compounds and the setting times of the self-curing resins using these catalysts

実験に用いたバルビツール酸誘導体、第 4 級アンモニウム化合物、有機金属化合物およびこれらを用いたレジンの硬化時間

Catalysts	Setting Time(sec)
Barbituric acid derivatives	
1-Benzyl-5-phenyl barbituric acid	345 (19.3)
5-Butyl barbituric acid	260 (10.4)
1-Cyclohexyl-5-ethyl barbituric acid	235 (24.3)
5-Phenyl barbituric acid	No setting
1,3-Dimethyl barbituric acid	No setting
5-Ethyl barbituric acid	No setting
5,5-Diethyl barbituric acid	No setting
Quaternary ammonium compounds	
Di-lauryl dimethyl ammonium chloride	490 (30.6)
Lauryl dimethyl benzyl ammonium chloride	265 (40.8)
Tetra-n-butyl ammonium chloride	1,010 (309.5)
(2-Chloroethyl)-trimethyl ammonium chloride	1,940 (562.2)
Tetra-decyldimethyl ammonium chloride	950 (157.5)
Tetra-ethyl ammonium chloride	1,840 (383.1)
Organometallic compounds	
Acetylacetone copper	242 (9.6)
Cupric acetate	251 (13.1)
Acetylacetone manganese (II) salt	459 (33.1)
Naphthenic acid manganese salt	505 (44.4)
Manganese octoate	885 (85.1)
Acetylacetone cobalt (II) salt	493 (14.8)
Acetylacetone cobalt (III) salt	599 (46.6)
Naphthenic acid cobalt (II) salt	513 (49.0)
Acetylacetone lithium salt	960 (36.1)
Lithium acetate	602 (71.7)
Acetylacetone zinc salt	987 (42.5)
Naphthenic acid zinc salt	717 (33.4)
Acetylacetone nickel salt	759 (10.5)
Nickel acetate	698 (40.7)
Acetylacetone aluminum salt	756 (59.4)
Acetylacetone calcium salt	1,002 (154.2)
Acetylacetone chromium (III) salt	839 (66.7)
Acetylacetone iron (III) salt	572 (42.3)
Naphthenic acid sodium salt	678 (24.3)
Zirconium (IV) octoate	865 (98.0)

() : standard deviation

粉剤 2 g を計量し、その中に液剤を 1 ml 入れて、約 10 秒間攪拌し、サーミスタ温度計の先端をその混合物の中央に差し込む。硬化時間は粉剤と液剤が混合したときから、反応による発熱温度が最大に達するまでの時間とした¹⁰⁾。反応は環境温度に大きく影響を受けるので、硬化時間測定前に、すべての試料、器具類は少なくとも 30 分以上恒温室 (23°C, 相対湿度 50%) に放置した。試料数は、各条件で 3 個とした。

2) 濁度の測定

バルビツール酸誘導体の選定では、硬化時間とともに、濁度の測定を行った。濁度測定用試料の調製は、恒温室

(23°C) にて行い、ステンレス製の金型を用いて直径 50 mm、厚さ 4 mm の円盤状試料を作製した。

濁度の測定は、プラスチックの不透明度あるいは濁度の光学的特性の標準的測定方法として、HAZE 値を用いることが確立されているので¹¹⁾、カラーコンピュータ SZ-Σ 80 (日本電色(株)製)の濁度測定用光学部 NDH を用いて HAZE 値を測定した。測定は JIS-K 6745-1976¹²⁾に従って行い、光源は標準 A 光源にデビスとギブソンのフィルターを組み合わせた JIS-Z 8701 (2 度視野 XYZ 系による色の表示方法)の標準 C 光源を用いた。試料数は、各条件で 5 個とした。

3) 残留 MMA モノマーの測定

残留 MMA モノマー測定の試料は、3 元系触媒の最適組成の 1 つである常温重合レジン (Ba-CI-Cu) と従来の常温重合レジン (BPO-*tert*Amine) の 2 種類である。残留 MMA モノマーの測定は薄膜を利用した方法が行われており、無機質フィラーを含まない非コンポジットレジンの場合、抽出溶媒にはアセトンが最適であり、試料の厚さが約 150 μm、抽出温度が 37°C の場合は抽出完了時間が 120 分でほぼ抽出が完了し、薄膜の厚さが薄いほど、また抽出温度が高いほど抽出完了時間が短くなるという報告がある¹³⁾。この方法を参考にして、粉剤 2 g と液剤 1 ml の割合で混合し、厚さ 100~200 μm の薄膜を調製した。次に、各試料は約 30 mg に秤量し、測定 1 ではアセトン溶出、測定 2 では水溶出の 2 つの残留 MMA モノマー測定を行った。試料作製と測定は、すべて恒温室 (23°C) で行った。

測定 1: アセトン溶出残留 MMA モノマー

約 30 mg の薄膜を精秤し、10 ml のアセトン溶媒に、37°C で 1 時間、24 時間および 96 時間浸漬した。これは材料が本来もっている本質的な全残留 MMA モノマーを求めるためである。

測定 2: 水溶出残留 MMA モノマー

(1) 抽出温度が 37°C の場合

約 30 mg の薄膜を精秤し、10 ml の蒸留水中に、抽出温度 37°C で、10、30、60 および 120 分間浸漬した。これは臨床を想定して、補綴物を口腔内に装着した場合を評価するものであり、抽出溶媒は唾液の代わりに蒸留水を用いた。

(2) 抽出温度が 23°C と 60°C の場合

約 30 mg の薄膜を精秤し、10 ml の蒸留水中に、抽出温度 23°C と 60°C で、それぞれ 10、30、60 および 120 分間浸漬した。これは補綴物を口腔内に装着する前にあらかじめ水中浸漬することがメーカーの使用説明書¹⁴⁾に記載されているので、残留 MMA モノマーの水中への溶出条件を確認するものである。

残留 MMA モノマーの測定は、高速液体クロマトグラフィー PC-980 (日本分光(株)製)を用い、Detector は

UV-980 (日本分光(株)製)、波長 235 nm、Column は Unisil 5 C 18-250 A (φ 4.6×250 mm) で 40°C、移動相はメタノール/蒸留水=3/1(vol.)とした。Flow rate は 1.0 ml/min、Sample size (Injection volume) は 10 μl とした。定量は、それぞれの液剤で MMA のリテンションタイムにおける面積から 2 点検量線を作成して求めた。試料数は、各条件で 2 個とした。

III. 結果と考察

1. 硬化時間と濁度について

1) 3 元系触媒の選定

数多くある 3 元系触媒から、使用可能ないくつかの触媒を選定した。それぞれのバルビツール酸誘導体、第 4 級アンモニウム化合物、有機金属化合物で得られた硬化時間を、表 1 に示す。

常温重合レジンの硬化時間は、120~300 秒が適当であると想定し、バルビツール酸誘導体では、この条件を満たす触媒は、5-ブチルバルビツール酸 (5 BBA) と CEBA の 2 種である。しかし 300 秒以上の硬化時間になった BPBA も他の触媒との組合せや添加量によっては、使用可能であると判断した。

第 4 級アンモニウム化合物では、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド (LBAC) のみが 300 秒以内の硬化時間を得ることができたが、バルビツール酸誘導体と同様の理由で LMAC も使用可能であると判断した。

有機金属化合物では、ACu と酢酸第二銅 (Cupric acetate) の 2 種が 300 秒以内の硬化時間を得ることができたが、酢酸第二銅は医学用外劇物であるため、医療用具には安全性の点で使用できないので、ACu のみを以後の実験で使用することにした。

これらの実験から、バルビツール酸誘導体では BPBA、5 BBA および CEBA の 3 種、第 4 級アンモニウム化合物では、LMAC と LBAC の 2 種、有機金属化合物では、ACu の合計 6 種の 3 元系触媒を選定し、最適組成の実験に使用することとした。

2) 3 元系触媒の最適組成

バルビツール酸誘導体の選定では、常温重合レジンにとって重要な硬化物の濁度を比較することにより行った。

図 1 は、これらの 3 種のバルビツール酸誘導体を用いた硬化物の濁度を HAZE 値で示したものである。分散分析の結果、BPBA は 5 BBA に比べて危険率 5% で、CEBA と BPO-*tert*Amine に比べて危険率 1% で HAZE 値が大きいことがわかった。CEBA と 5 BBA では統計的な有意差はないものの、CEBA の HAZE 値が 55.8 と最も小さく、透明性が高いことから、バルビツール酸誘導体は CEBA を選定した。

第 4 級アンモニウム化合物では、図 2 に示すように、

図 1 HAZE value of self-curing resins with various barbituric acid derivatives and conventional BPO-*tert*Amine, (BPBA : 1-Benzyl-5-phenyl barbituric acid, 5 BBA : 5-Butyl barbituric acid, CEBA : 1-Cyclohexyl-5-ethyl barbituric acid, BPO : Benzoylperoxide)
Group connected by line not different at 5% significant level
3 種のバルビツール酸誘導体と BPO-*tert*Amine を用いた常温重合レジンの HAZE 値
線でグループ化したところは、危険率 5% で統計的に有意差がない

図 2 Setting time of self-curing resins with various contents of quaternary ammonium compounds,
■ : LMAC (CEBA=1 phr),
□ : LMAC (CEBA=2 phr),
● : LBAC (CEBA=1 phr),
○ : LBAC (CEBA=2 phr)
第 4 級アンモニウム化合物の添加量と硬化時間の関係

図 3 Setting time of self-curing resins with acetylacetone copper, (CEBA : 1.0 phr)
◆ : LMAC=0.2 phr, ■ : LMAC=0.4 phr, ▲ : LMAC=1.0 phr, ● : LMAC=1.5 phr
CEBA が 1.0 phr のときのアセチルアセトン銅の添加量と常温重合レジンの硬化時間の関係

ACu が 10 ppm の場合, LMAC, LBAC いずれも 300 秒以下の硬化時間が得られた。しかし, ACu が 1 ppm に減少すると, LBAC ではその添加量が多くなるにつれて硬化時間が遅れる傾向になり, LMAC のほうが反応性に優れている。この結果より, 第 4 級アンモニウム化合物は LMAC を選定した。

有機金属化合物では, ACu を用いるため, ACu の添加量と硬化時間との関係を調べた。図 3 はその結果を示したものである。この場合の CEBA は 1 phr とした。その結果, ACu の添加量は LMAC の添加量に関係なく, 10 ppm 以上で 300 秒以下の硬化時間が得られた。なお, ACu は 50 ppm 以上添加すると硬化物は淡青色を呈するので, ACu はできる限り少量とした。

以上より, CEBA, LMAC および ACu の添加量を種々変化させて, 硬化時間を測定し, その結果を図 4 に, また分散分析の結果を表 2 に示す。分散分析の結果, ACu 添加量, CEBA 添加量, および ACu 添加量と LMAC 添加量との交互作用が危険率 1% で高度に有意となった。ACu 添加量については, 1, 5, 10 ppm 間で母平均に差があり, この間で硬化時間が大きく変化することが示された。これは図 3 の結果とも一致した。CEBA については, その添加量が 1 phr のときは最も硬化時間が早く, 他の添加量との間で母平均に有意差が認められ, 極小値を示した。また ACu が 1 ppm のとき, LMAC が 0.2 phr で硬化時間が最も遅く, ACu が 5 ppm と 10 ppm のときは, 逆に LMAC が 0.2 phr で硬化時間が最も早くなった。このことは, ACu 添加量と LMAC 添加量との交互作用が危険率 1% で高度に有意となったのを説明するものである。

図 4 Setting time of self-curing resins with three catalysts
◆ : LMAC = 0.2 phr, ■ : LMAC = 0.4 phr, ▲ : LMAC = 1.0 phr, ● : LMAC = 1.5 phr
CEBA, LMAC および ACu の添加量と硬化時間の関係

図 5 Relation between inherent residual MMA monomer and storage periods in acetone at 37°C for new initiator Ba-Cl-Cu (■) and conventional initiator BPO-tertAmine (●)
Ba-Cl-Cu と BPO-tertAmine 硬化物のアセトン溶出残留 MMA モノマー

しかしながら, LMAC の添加量が硬化時間に及ぼす影響については, 統計的な違いは示されなかった。

したがって, 表 3 に示すように, CEBA は硬化時間を最も早くできる 1 phr を, ACu は 300 秒以内の硬化時間を得ることができ, かつ淡青色を呈しない 10 ppm をそれぞれ決定した。しかし LMAC については, 0.2~1.5 phr の範囲ではすべて目標の硬化時間を得ることができるので, 最適組成の 1 つ (Ba-Cl-Cu) として 1.0 phr を選んだ。

表 2 ANOVA^{a)} of setting time of self-curing resins for one of the optimum formulation
最適組成決定における硬化時間の分散分析表

Factor	s.s. ^{b)}	d.f. ^{c)}	m.s. ^{d)}	F ₀
ACu	212,726	2	106,363.0	203**
LMAC	3,963	3	1,321.2	2.52
CEBA	21,794	3	7,264.7	13.8**
ACu × LMAC ^{e)}	11,763	6	1,960.4	3.73**
Error	67,761	129	525.3	
Total	318,007	143		

^{a)}Analysis of variance, ^{b)}Sum of squares, ^{c)}Degree of freedom, ^{d)}Mean square (Variance), ^{e)}Interaction between ACu and LMAC

表 3 One of the optimum formulation for self-curing resin using the new initiator system and the formulation of the conventional initiator system
3 元系触媒の最適組成の 1 つと BPO-tertAmine を用いた常温重合レジンの組成

New initiator system (Ba-Cl-Cu)

Powder	
Ethyl-methyl copolymer	70 wt%
Polymethylmethacrylate	30 wt%
CEBA ^{a)}	1.0 phr
ACu ^{b)}	10 ppm
Liquid	
Methylmethacrylate	95 wt%
Ethyleneglycol dimethacrylate	5 wt%
LMAC ^{c)}	1.0 phr

Conventional initiator system (BPO-tertAmine)

Powder	
Ethyl-methyl copolymer	70 wt%
Polymethylmethacrylate	30 wt%
BPO ^{d)}	1.0 phr
Liquid	
Methylmethacrylate	95 wt%
Ethyleneglycol dimethacrylate	5 wt%
N,N-Dimethyl-p-toluidine	1.0 phr

^{a)}1-Cyclohexyl-5-ethyl barbituric acid, ^{b)}Acetylaceton copper, ^{c)}Dilauryl dimethyl ammonium chloride, ^{d)}Benzoylperoxide

2. 残留 MMA モノマーについて

1) アセトン溶出残留 MMA モノマー

図 5 は, Ba-Cl-Cu 硬化物と BPO-tertAmine 硬化物のアセトン溶出残留 MMA モノマーについて比較したものである。分散分析の結果, 抽出時間には統計的な有意差はみられず, これらの残留 MMA モノマーは, 抽出時間 1 時間で 96 時間と同程度であった。また, Ba-Cl-Cu のアセトン溶出残留 MMA モノマーは, BPO-tertAmine に比べ, 1 時間の抽出時間では約 0.5%, 96 時間では約 1.3% 多くなり, このことは統計的にも示された。

2) 水溶出残留 MMA モノマー

図 6 は, Ba-Cl-Cu 硬化物と BPO-tertAmine 硬化物の水中浸漬による水溶出残留 MMA モノマーについて比較

図 6 Relation between clinical residual MMA monomer and storage period in water for new initiator Ba-CI-Cu and conventional initiator BPO-tertAmine, ◆: 23°C, ■: 37°C, ▲: 60°C
Ba-CI-Cu と BPO-tertAmine 硬化物の水溶出残留 MMA モノマー

したものである。Ba-CI-Cu の水溶出残留 MMA モノマーは、BPO-tertAmine に比べて、いずれの抽出温度でも多い。また、分散分析の結果、抽出温度には有意差はみられなかったが、抽出時間では危険率 5% で有意となり、抽出時間が 60 分までは残留モノマーの溶出量が増加し、60 分以上ではほぼ一定となる。しかし、この水溶出残留 MMA モノマーはアセトン溶出残留 MMA モノマーに比べると、その量は約 1/2 であった。

アセトン溶出と水溶出残留 MMA モノマーのいずれの場合も、Ba-CI-Cu が BPO-tertAmine よりも残留 MMA モノマーが多い。これは本研究で示された新しい 3 元系触媒の問題点である。この問題は、臨床において重要な事項であるが、星合らは本試作品による臨床試験を実施し、安全性と有効性を実証している¹⁵⁾。また、臨床に近い水溶出残留 MMA モノマーは、60 分以上の水中浸漬でほぼ一定となるので、残留 MMA モノマーによる人体への影響を軽減するためには、温度に関係なく、硬化物を水中浸漬することが記載されている¹⁴⁾。

以上のことから、バルビツール酸誘導体を用いた常温重合レジンの最適な硬化時間を得ることができる 3 元系触媒の種類と組成を決定することができた。また、最適組成の 1 つにおける硬化物を水中に 60 分以上浸漬すると、残留 MMA モノマーを水中へ溶出させることができることがわかった。

IV. 結 論

従来の BPO-tertAmine 触媒の欠点である硬化物の黄変を軽減でき、かつ 23°C で 300 秒以内に硬化する常温重合レジンの新しい 3 元系触媒を検討した結果、次のようなことが明らかとなった。

1. バルビツール酸誘導体について

- 1) 各種バルビツール酸誘導体の中で、CEBA, BPBA および 5 BBA の 3 種が有効であった。
- 2) 3 種のバルビツール酸誘導体のうち、CEBA を用いると最も透明性の良い硬化物を得ることができた。
- 3) CEBA の粉剤への添加量は、1 phr のとき最も硬化時間が早くなった。

2. 第 4 級アンモニウム化合物について

- 1) 各種第 4 級アンモニウム化合物の中で、LMAC と LBAC の 2 種が有効であった。
- 2) 2 種の第 4 級アンモニウム化合物のうち、特に LMAC は反応性に優れていたが、LMAC の添加量は硬化時間に影響を及ぼさないことが、統計的に示された。
- 3) LMAC の添加量は、ACu の添加量と交互作用があり、ACu が多いときは LMAC が少ないほど硬化時間が早くなり、ACu が少ない場合は、逆の傾向を示した。

3. 有機金属化合物について

- 1) 有機金属化合物では、銅の化合物が有効であり、医療用具としての安全性を満足するものは、ACu だけであった。
- 2) ACu の添加量は 10 ppm が最適であった。このことは、ACu が 10 ppm 以下であると硬化時間が長く、また 50 ppm 以上添加すると、硬化物が淡青色に変化することによる。

4. 残留 MMA モノマーについて

Ba-CI-Cu の硬化物の残留 MMA モノマーは、アセトン溶出および水溶出のいずれの場合も、従来のものより若干多いが、硬化物を水中に 60 分以上浸漬すると、残留 MMA モノマーを水中に溶出させることができる。

文 献

- 1) 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, 東京: 医歯薬出版, 1982.
- 2) 雨森 洋, 奥野正孝, 郡司和彦ほか. 部分床義歯の予後に関する臨床的研究 (II) 第 2 報 部分床義歯の使用状態について. 補綴誌 12: 155-171, 1968.

- 3) 前田芳信, 大谷隆之, 岡田正俊ほか. 義歯の修理症例に関する調査. 阪大歯学誌 30 : 328-335, 1985.
- 4) 大谷隆之, 前田芳信, 榎本佳代子ほか. 義歯修理症例に関する検討 第1報 レジン床破折症例の調査. 補綴誌 35 : 977-982, 1991.
- 5) Craubner H, Hrubesch A. Verzweigung und Vernetzung von Polymeren durch Multiheterofunktionelle Initiatoren und Sensibilisatoren. Makromol Chem 84 : 9-24, 1965.
- 6) Brederick H, Föhlisch B, Franz R. Über CH-aktive Polymerisationsinitiatoren. Makromol Chem 92 : 70-90, 1966.
- 7) Brederick H, Franz R, Krämer B. Über den Einbau von Chlor bei der Polymerisation von Methacrylsäuremethylester. Makromol Chem 110 : 12-19, 1967.
- 8) 門磨義則, 今井庸二. チオバルビツール酸誘導体を用いた常温重合開始剤に関する研究. 歯材器 10 : 692-698, 1991.
- 9) 太田 匠, 門磨義則, 今井庸二. バルビツール酸誘導体/塩化第二銅を重合開始剤とするレジンによる象牙質の接着. 歯材器 10 : 629-634, 1991.
- 10) 安田 登, 佐々木三男, 小笠原浩一ほか. 補綴応用を目的とした 4-META 含有常温重合レジンの研究. 補綴誌 28 : 224-230, 1984.
- 11) Billmeyer FW, Chent Y. On the measurement of haze. Color Res Appl 10 : 219-224, 1985.
- 12) JIS-K-6745-1976 硬質塩化ビニル板.
- 13) 平澤 忠, 奈須郁代, 平林 茂ほか. 薄膜を使用した歯科用レジンの残留モノマーの測定方法. 歯材器 3 : 243-249, 1984.
- 14) ジーシーユニファストII使用説明書 承認番号 06 B 第 0822 号. 4, 1994.
- 15) 星合和基, 平沼謙二, 川添堯彬ほか. 常温重合レジン “ユニファストII®” の臨床試用結果. 補綴誌 38 : 986-996, 1994.