歯科用レジンの重合時に発生する内部応力に関する研究

九州歯科大学大学院歯学研究科第一補綴学専攻 (指導: 豊田静夫教授)

三 宅 茂 樹

昭和53年1月28日受付

(本論文の要旨は、昭和51年9月25日の第63回日本補綴歯科学会総会、昭和52年5月21日の第37回九州歯科学会総会において発表した。)

Studies on the Inner Stress as Produced in Curing Process of Resin Preparations for Dental Use

By

Shigeki Miyake

First Department of Prosthetic Dentistry (Director: Prof. Shizuo Toyoda)

Kyushu Dental College, Kitakyushu, Japan

It dates back more than 40 years ago that acrylic resin was introduced to the field of clinical dentistry. During these 40 years, a variety of resin materials such as self curing resin, heat shock resin and pour resin were newly developed, and many investigations were also undertaken in pursuit of most favorable imbedding (core making) and heating cycle.

In the present paper, a series of experiments was described which compared the inner stress as produced in the curing process of different procedures of core making. Results were summarized as follows:

1) Production of inner stress was minimum at initial stage of mixing of resin when it was fluid, so that most of the inner stress was to be produced after the resin became rigid to certain extent.

2) The value for the specific volume measured after polymerization was lower with the heat curing type resin than with the self curing resin, while the Tg measured for the former was higher than that for the latter resin.

3) The specific volume measured on resins as polymerized by the silicone core method gave smaller values as compared with that resins polymerized by the plaster core method, and Tg was higher the former type resins than the latter ones.

4) When Cast Resin (pour resin) was used for experiment, the specific volume obtained was smaller than that obtained in the press type, while Tg obtained was not affected in the least with use of this resin.

5) Measurement on the dimensional accuracy showed better result with use of self curing resin than with heat curing type resin, and the rate of shrinkage with the former type resin was within the range between 1/2 to 1/3 of that with the latter,

in spite that plaster imbedding or silicone core methods were applied.

6) When polymerized resins were kept at high temperatures, release of the inner stress was faster and deformation much greater.

7) The self curing resins as polymerized by the plaster core method exhibited lower values of Tg and greater specific volumes, though the dimensional accuracy was excellent. An improvement on the polymerizing method (silicone core method), however, proved to be able to raise the value of Tg as well as lower the value of specific volume with the self curing resin.

8) As stated above, the silicone core method was more advantageous for improving the respective value of Tg and specific volume, although disadvantageous in point of dimensional accuracy.

9) It was shown that the inner stresses were produced to a greater extent with the heat curing type resins than the self curing ones.

緒 言

アクリリック・レジンが1936年にドイツで "Paladon" という商品名で歯科界に紹介されて以来、40年以上経過している。わが国では大阪工業試験所の大田がメタアクリル酸樹脂を紹介し、山本、永井 (1941)¹⁾、宮津らによって改良が加えられ、現在歯科臨床に普及している。アクリリック・レジン操作性と審美性に優れ、口腔内で比較的安定しており、物理的性質も臨床的には満足しうるものであるために歯科臨床では重要な役割を演じている。しかし開発当初から指摘されているように、重合時に収縮及び変形があること、重合後の寸法変化が大きいこと、金属に比べて機械的強度が劣ることなどの欠点がある。そこでより理想的な材料にするためにアクリリック・レジンの質的改良を求めて研究がなされてきた。例えば加熱操作をしないで重合させる self curing resin の開発²⁾、常温重合開始剤である第3級アミンの改良、及び他の重合開始剤の開発³⁾、架橋剤の添加、加圧形成法における埋没方法の考慮⁴⁻⁶⁾、加圧形成方式にかわるものとしての流し込み方式の試行^{7,8)}、流し込み方式の加圧重合法^{9,10)}や、石こう core 法などである。

self curing resin は加熱操作をしないために、加熱重合型レジンよりも温度変化が少なく、しかもガラス転移温度付近の温度変化を受けないために重合時の変形が小さいことや¹¹⁻¹³⁾、W.L. McCracken (1953)¹⁴⁾、F.E. Jeffreys (1950)¹⁵⁾、J.W. Stanford (1955)¹⁶⁾、G.M. Brauer (1959)¹⁷⁾らが報告しているように加熱重合型レジンに比べて精度が良く、操作が簡単であることなど種々の長所があるにもかかわらず、機械的強度が

加熱重合型レジンよりも劣っていることや、重合開始剤として使用されている第3級アミンが変色の原因になることなどの理由によりあまり使用されなかった。しかし、J. B. Woelfel, F. F. Peyton (1963)¹⁸⁾、W. E. Mowery (1958)¹⁹⁾らは self curing resin で作製した義歯も加熱重合型レジンで作製した義歯と同様、臨床的には満足しうる機械的強さを有するものであると報告している。また架橋剤の添加、改良²⁰⁾もされているし、更に第3級アミンの改良及び他の重合開始剤の開発により変色しにくくなったともいわれており、self curing resin の見なおしがされてきている。

また、従来の加熱重合型レジン機械的性質が優れているにもかかわらず、重合時の操作が複雑であるために加熱重合型レジンと同程度の性能を有し、しかも加熱重合操作を少しでも簡単にかつ能率よく行うことのできるレジンとして heat shock resin が開発された^{21,22)}。

さらに1967年、S. Winkler, W.L. Shepard らによって埋没重合方法を全く変えた流し込みレジンが開発されたが、このレジンポリマーに対するモノマー量が多いためにキャストしやすいこと、広義の意味での self curing resin であるために寸法精度が高いこと、技工操作が簡単なことなどの長所をもっている。その反面、機械的強さが加熱重合型レジンより劣ること、人工歯が重合中に移動すること、咬合高径が減少すること、レジン歯と床との接着がやや不確実なことなどの短所が指摘されている。そこで、急激な重合熱の発生を抑えることができ、重合熱を約 80°C に保ち、重合時の気泡の発生を抑制することができる加圧重合法の考案、ならび

に人工歯の移動が少なく、咬合高径の変化が少ないなどの利点をもつ石こう core 法の考案がなされた。

以上のように各種タイプのレジンの開発及び改良がなされてきたが、各種レジン相互間の比較検討は十分になされていない。そこで今回、レジンの種類及び埋没術式の差による重合時内部応力の違いを比較するために、予備実験として strain gage 法と 差動トランス法を用いて内部応力の発生の可能性を見出し、次に比容積及びガラス転移温度の測定、分子量の検討、寸法安定性試験、適合性試験を行って興味ある知見を得たので報告する。

予 備 実 験

本実験に入る前に self curing resin により、strain gage 法と差動トランス法を用いて、レジン重合時における内部応力発生の可能性について検討した。

A. 予備実験の材料

self curing resin として G-C 社製 Repairsin と松風社製 Cast Resin を用いた。液/粉比は Repairsin が M/P=5/10 のものと M/P=6/10 のものの2種類、Cast Resin については M/P=8/14 のものと M/P=10/14 のものの2種類とした。

B. 予備実験の方法

1. strain gage 法による実験

0.3mm の厚さのゲージ鋼の表面中央部に共和電業製 KFC-2-C1-11L300 型 strain gage を設置し、同時に銅-コンスタンタン熱電対を鑲着したものを用意し、その反対面に幅10mm、長さ25mm、厚み2mmの試料を粉液混和直後に載せて $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ の環境下におき、レジン重合時におこるゲージ鋼の変形を strain gage によってとらえ、ニコン工業株式会社製 Multipurpose Polygraph で増幅し、松下通信工業株式会社製 VP-6541A 型 2 ペンレコーダにて記録させた。なお、ゲージ鋼とレジンの接着が十分でないので、ゲージ鋼の両端にそれぞれ直径1mmの穴をあけ維持孔とした。

strain gage を用いる場合には、ダミー・ゲージを用いるべきであるが、本実験においてはダミー・ゲージを設定することができなかったため、便宜的に銅-コンスタンタン熱電対によりレジン重合時に発生する重合熱の熱信号を2ペンレコーダに記録させ、後でゲージ鋼の歪量から重合熱分の信号量を引いてレジン重合時に発生するレジンの変形に伴うゲージ鋼の歪の補正を行った。

2. 差動トランス法による実験

レジン重合時のレジン自体の変形量を知るために、粉液混和直後に厚さ2mmになるように試料を取り、差動トランスによりレジンの変形量を実測した (Figs. 1 ~ 3)。

C. 予備実験の結果

strain gage 法による実験では測定値から重合時に発生する重合熱分の信号量だけ、グラフ上で差し引いた補正グラフを書いている。

差動トランス法による実験では、レジンの重合時の収縮量を実測したが、この値を試料の厚さで割り、歪としてあらわしている。

Repairsin では差動トランス法と strain gage 法の歪の発生はほぼ同時で、液/粉比が5/10のもので約4.3分後、6/10のもので約5.4分後となっており、ポリマーに対するモノマー量が多くなると歪の発生は遅れている。また差動トランス法では液/粉比が6/10の場合は約8分後ではほぼ安定した歪になっているのに対し、strain gage 法では約8分後から歪が急速度で増加し始めており、こ

Fig. 1 Variation of strain measured by strain gage (upper) and strain transducer (lower) with time of Repairsin

Fig. 2 Variation of strain measured by strain gage (upper) and strain transducer (lower) with time of Cast Resin

Fig. 3 Variation of temperature of curing process with time of Repairsin and Cast Resin

れが安定して最大値になるのは約13分後である。液／粉比が5/10の場合は差動トランス法では約7分後に歪量は安定状態になるが、そのときになってはじめて strain gage 法の歪が急速に発生しはじめている。

また、歪量は液／粉比が6/10のとき差動トランス法で $(9.0 \pm 0.3 \times 10^{-2})$, strain gage 法で $(5.1 \pm 0.3 \times 10^{-4})$, 液／粉比が5/10のとき差動トランス法で $(6.9 \pm 0.2 \times 10^{-2})$, strain gage 法で $(4.2 \pm 0.3 \times 10^{-4})$ となっており液／粉比を大きくすると歪量は増加している。

Cast Resin でも同様の傾向があり、歪の発生時期は液／粉比が同じであれば strain gage 法も差動トランス法もほぼ同時であり、これは液／粉比を大きくすると遅れる。すなわち液／粉比が8/14のとき、strain gage 法、差動トランス法とも歪発生時期は13.5分後であるのに対し、液／粉比が10/14のときは、18～19分後となっている。液／粉比が8/14の場合の差動トランス法の歪安定期は約21分後であるが、このとき strain gage 法の歪が急速に発生しはじめ、安定期は約24分後である。一方液／粉比が10/14の場合は差動トランス法での歪安定期は約27分後であるが、これとほぼ同時に strain gage 法の歪が急速に増加し、安定期は約32分後である。歪量は液／粉比が8/14のとき差動トランス法で $(8.1 \pm 0.2 \times 10^{-2})$, strain gage 法で $(2.3 \pm 0.3 \times 10^{-4})$, 液／粉比が10/14のとき差動トランス法で $(12.7 \pm 0.7 \times 10^{-2})$, strain gage 法で $(2.8 \pm 0.1 \times 10^{-4})$ となっており液／粉比を大きくすると歪量は増加している (Tables 1, 2)。

Repairsin, Cast Resin とも重合熱の発生と歪発生 of 時期は同時であるが重合熱のピークが出てから strain gage の歪が急速に発生増加している。

D. 予備実験の考察

以上の結果からレジンを重合時には、レジンは収縮をおこなすが、この収縮が妨げられると内部応力が発生する。

Table 1 — Variation of strain measured by strain gage method with mixing ratio (M/P)

	monomer : polymer (cc) (g)	start of strain (min.)	maximum strain ($\times 10^{-4}$ strain)
Repairsin	5 : 10	4.3 $\pm$ 0.3	4.2 $\pm$ 0.3
	6 : 10	5.4 $\pm$ 0.4	5.1 $\pm$ 0.3
Cast Resin	8 : 14	13.5 $\pm$ 0.7	2.3 $\pm$ 0.3
	10 : 14	19.2 $\pm$ 0.9	2.8 $\pm$ 0.1

Table 2 — Variation of strain measured by strain transducer method with mixing ratio (M/P)

	monomer : polymer (cc) (g)	start of strain (min.)	maximum strain ($\times 10^{-2}$ strain)
Repairsin	5 : 10	4.3 $\pm$ 0.3	6.9 $\pm$ 0.2
	6 : 10	5.4 $\pm$ 0.7	9.0 $\pm$ 0.3
Cast Resin	8 : 14	13.5 $\pm$ 0.5	8.1 $\pm$ 0.2
	10 : 14	18.3 $\pm$ 0.6	12.7 $\pm$ 0.7

歪の発生は重合熱の発生とほぼ同時であるが、差動トランス法における歪がほぼ安定状態になって、しかも重合熱がピークに達した直後に strain gage 法の歪が急速に増加することがわかった。つまり内部応力の発生はレジンの流動性のある間は非常に少ないが、発生した内部応力が残留応力として残るのは、ある程度レジンが rigid になってからである。液/粉比が大きくなると歪の発生時期は遅れ、歪量は大きくなる。これらのことを参考に、して次のような本実験を行った。

実験材料並びに試料作製方法

A. 実験材料

heat curing resin は G-C 社製 Acron, heat shock resin は 松風社製 QF, self curing resin は G-C 社製 Repairsin, pour resin (広義の self curing resin) は 松風社製 Cast Resin を用いた。液/粉比は使用説明書の指示に従った。

B. 埋没方法

Acron, QF, Repairsin に関しては、(i) G-C 社製硬石こう Plastone 単味で埋没したもの (plaster core type) と (ii) 下盒は G-C 社製硬石こう Plastone で埋没し、上盒は工業用シリコンの東レーシリコン SH-9555 で 2 ~ 3 mm の厚さだけ原型をコーティングした後 Plastone で埋没したもの (Layered silicone rubber mold technique—silicone core type) の 2 種類とした (Fig. 4)。

Fig. 4 Diagrammatic representation of silicone core method

Cast Resin では、通法に従って Plastone と松風社製 Cast Gel で埋没した²³⁾。スプルーは重合体の収縮に及ぼす影響が最も少ないと思われる肉厚部に板状スプルーをたてた²⁴⁻²⁶⁾。

C. 重合方法

Acron はモリタ製 Curing Unit (Fig. 5) を用いて 60°C で 60 分間繋留後、沸騰水中に 60 分間繋留して重合を完結させ、室温まで空中放置して徐冷した。

QF は沸騰水中で 10 分間 繋留して重合を完結させた後、室温になるまで空中放置した。

Repairsin は室温で重合させた。

Cast Resin は (i) レジン注入後 30 分間空中放置し、松風社製 Cast Rein 用重合槽を用いて 50°C で 30 分間重合させたもの (Cast Resin normal type) と、(ii)

Fig. 5 J.M Curing Unit Model NC-1

Fig. 6 Palamatic Practic

レジン注入直後に Kulzer 社製 Palamatic Practic (Fig. 6) に入れ, 2.5気圧, 25°C の環境下で30分間繋留して, その後2.5気圧, 45°C の環境下で30分間繋留して重合を完結させたもの (Cast Resin 加圧 type) の2種類とした。両者とも空中放置して室温まで徐冷した。

実験方法

A. 比容積及びガラス転移温度の測定²⁷⁻²⁹⁾

1. 比容積の測定

レジン重合体から約0.5gの試片をとり, デシケータの中に入れて五酸化リンで脱水し, 恒量になって (1/10,000g のオーダ) から測定に供した。

まずディラトメータの試料ケースに試料を入れ, 試料周辺を満すに十分な水銀を水銀だめに入れて密封し, ついで他端より真空ポンプで吸引する。十分に吸引してから全体を試料ケース側に傾けて, 水銀が試料周辺に満たされたことを確認して吸引を止める。キャピラリー中の水銀を径 0.3mm のエナメル線を用いて適当な高さに切りとってからディラトメータの試料部をオイルバスに挿入し, 0.5°C/min の昇温速度で加熱し, 水銀と試料の膨張量をディラトメータの水銀柱の高さで5°C毎に中村製作所製ピカ読顕微鏡 PRM-3XYZ (Fig. 7) を用いて1/100mm のオーダまで測定した。

これで得られた値を次の計算式により比容積に換算した。

$$\nu_T = \frac{V_{20} + A(H_T - H_{20}) - \alpha_{Hg} \cdot V_{Hg}(T - 20)}{m}$$

ν_T : 各温度における比容積

V_{20} : 20°Cにおける試料の体積

A : キャピラリーの断面積

H_T : T°Cにおける水銀柱の高さ

H_{20} : 20°Cにおける水銀柱の高さ

Fig. 7 Measuring Microscope PRM-3XYZ

α_{Hg} : Hgの熱膨張率

V_{Hg} : 20°CにおけるHgの体積

m : 試料の重量

なお実験に用いたディラトメータは九州歯科大学理工学教室において作製されたものである (Fig. 8)。

2. ガラス転移温度の測定

線状高分子を加熱していくと徐々に軟化し, ガラス転移温度に達すると急に軟化度が上昇する。したがってガラス転移温度付近において膨張係数及び硬さなどの諸物性が急激に変化する。そこで比容積の測定で得られた値から横軸に温度, 縦軸に比容積をとり, 比容積-温度曲線を求め, この比容積-温度曲線の低温部における接線と, ガラス転移温度より十分に高温と思われる高温部で

Fig. 8 Schematic diagram of Dilatometer

の接線との交点をガラス転移温度 (T_g) と定めた。

B. 分子量³⁰⁻³²⁾

高分子材料の物理的性質はその分子量の大きさによって影響を受ける。したがって平均分子量や分子量分布を正確に調べることによって、その材料の物理的性質をある程度説明することができる。

分子量の測定法には粘度法、浸透圧法、氷点降下法、屈折率法などがあるが、測定が比較的簡単で精度も高いと思われる粘度法によった。まず高分子希釈溶液を作るために各レジ重合体から 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.4 g, 0.5 g だけ正確にとり、この試料をメスコルベンに入れ、有機溶剤を 100cc になるまで追加注入した。有機溶剤としてはベンゼン、アセトン、クロロホルム、トルエンを用いた。なおこの操作はヤマト工業社製恒温水槽内で $25 \pm 0.03^\circ\text{C}$ の温度範囲内で行った。

C. 寸法安定性試験

義歯床用材料の寸法精度の良否は、その材料の臨床的有用性をみるうえで 1 つの重要な要素である。そこでレジンの重合過程での重合収縮及び重合後の時間的経過に伴う寸法変化を調べた。

すなわち $10 \times 50 \times 2 \text{ mm}$ のたんざく状試験片を作り、離型直後、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30 日後の 14 回にわたって中村製作所製ピカ読取顕微鏡 PRM-3XYZ で標点間距離を $1/100 \text{ mm}$ の精度で測定した。なお保存条件は 20°C , 37°C , 50°C の 3 種類の環境温度で、それぞれの温度について水中浸漬した吸水試料と空中放置した乾燥試料を作製した。水中浸漬用にはヤマト工業社製恒温水槽で $\pm 0.5^\circ\text{C}$ の温度環境とし、空中放置には中嶋理化学器械工業株式会社製電気定温器を用いた。各条件について 5 個ずつの試料を作製して計測を行い、重合収縮率及び重合後の経時的変化ならびに変化の温度依存性について調べた。

D. 適合性試験

Fig. 9 に示すような厚さ 2.5mm の口蓋を模型化した

Fig. 9 Diagrammatic representation of test specimen

Fig. 10 Test apparatus (SE-3C, WK 432)

山型金属原型を作製し、これによってレジ試片を作り、小坂研究所製 EF-1 型フォームコーダとそれに連動する渡辺測器株式会社製 WX432 型 X-Y レコーダにより記録させた (Fig. 10)。試片の保存条件は 20°C , 37°C , 50°C の環境温度とし、それぞれの温度について水中浸漬した吸水試片と空中放置した乾燥試片を作製した。計測時点は離型直後、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 30 日後の 14 回とし、金属原型の 2 面がなす角度に対する変化率を計算し、離開角の変化率及びその温度依存性について調べた。

各条件について 5 個ずつの試料を作り測定を行った。

実験結果

A. 比容積の測定

Acron, QF, Repairsin, Cast Resin の比容積—温度曲線を Figs. 11~14 に示している。Acron の 20°C における比容積は silicone core type が $(0.8200 \pm 0.0012) \text{ cm}^3/\text{g}$ で、plaster core type では $(0.8365 \pm 0.0021) \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、silicone core type の方が plaster core type より小さい値であった。

QF の 20°C における比容積は silicone core type が $(0.8235 \pm 0.0015) \text{ cm}^3/\text{g}$ で、plaster core type が $(0.8438 \pm 0.0020) \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、silicone core type の方が plaster core type より小さい値であった。

Repairsin では 20°C における silicone core type が $(0.8338 \pm 0.0023) \text{ cm}^3/\text{g}$, plaster core type が $(0.8486 \pm 0.0025) \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、silicone core type の方が plaster core type より小さい値であった。

Cast Resin では normal type が $(0.8420 \pm 0.0018) \text{ cm}^3/\text{g}$ で、加圧 type が $(0.8350 \pm 0.0014) \text{ cm}^3/\text{g}$ であり、normal type が加圧 type より大きい値であった。

Fig.11 Variation of specific volume of Acron with temperature

- : silicone core type
- : plaster core type
- Tg₁ : Tg of silicone core type
- Tg₂ : Tg of plaster core type

Fig.13 Variation of specific volume of Repairsin with temperature

- : silicone core type
- : plaster core type
- Tg₁ : Tg of silicone core type
- Tg₂ : Tg of plaster core type

Fig.12 Variation of specific volume of QF with temperature

- : silicone core type
- : plaster core type
- Tg₁ : Tg of silicone core type
- Tg₂ : Tg of plaster core type

Fig.14 Variation of specific volume of Cast Resin with temperature

- : normal type
- : press type
- Tg₁ : Tg of normal type
- Tg₂ : Tg of press type

Table 3 — Glass transition temperature (T_g) of various resins (°C)

T _g	Repairsin		QF		Acron		Cast Resin	
	Plaster core type	Silicone core type	Plaster core type	Silicone core type	Plaster core type	Silicone core type	Plaster + Cast Gel	Press type
	90 (<)	102	96 (<)	107	96 (<)	105	103 (≒)	104

加圧重合法を用いて重合するレジン間で比較すると silicone core type の 20°C における比容積は, Acron < QF < Repairsin であり, plaster core type でも Acron < QF < Repairsin の順であった. Cast Resin の normal type は Repairsin の plaster core type とほぼ同じ値であるが, 加圧操作を行うと比容積は小さくなった.

以上の数値は 5 回の測定結果の平均値である.

B. T_g の測定

Figs. 11~14 のグラフの低温部における接線と, T_g より十分高温部と思われる温度領域における接線の延長線の交点を T_g として示している.

silicone core type と plaster core type の比較では, Acron, QF, Repairsin とともに silicone core type の方が plaster core type より高温で, その差はそれぞれ 9°C, 11°C, 12°C であった (Table 3).

各種レジン間で比較すると, silicone core type では QF > Acron > Repairsin であり, plaster core

Fig. 15 Dimensional changes of Acron after polymerization

- △——△ silicone (air) (50°C)
- △-----△ silicone (air) (37°C)
- △---△ silicone (air) (20°C)
- ▲——▲ plaster (air) (50°C)
- ▲-----▲ plaster (air) (37°C)
- ▲---▲ plaster (air) (20°C)
- silicone (water) (50°C)
- silicone (water) (37°C)
- silicone (water) (20°C)
- plaster (water) (50°C)
- plaster (water) (37°C)
- plaster (water) (20°C)

Fig. 16 Dimensional changes of QF after polymerization

- △——△ silicone (air) (50°C)
- △-----△ silicone (air) (37°C)
- △---△ silicone (air) (20°C)
- ▲——▲ plaster (air) (50°C)
- ▲-----▲ plaster (air) (37°C)
- ▲---▲ plaster (air) (20°C)
- silicone (water) (50°C)
- silicone (water) (37°C)
- silicone (water) (20°C)
- plaster (water) (50°C)
- plaster (water) (37°C)
- plaster (water) (20°C)

type では QF=Acron>Repairsin であった。

Cast Resin では重合法による差はほとんどなく、Acron, QF, Repairsin の silicone core type とほぼ等しい値であった。

C. 分 子 量

逆流型キャノンフェンスケ毛管粘度計を用いて粘度平均分子量の測定を試みた。

ベンゼン, アセトン, クロロホルム, トルエンの各溶媒によって高分子希釈溶液を作製しようとしたが, いずれの溶媒にもレジンは溶解せず分子量の決定はできなかった。このことは現在市販されているレジンが高密度の架橋構造を呈していることを暗示していると思われる。

D. 寸法安定性試験

重合直後の収縮率は Acron の silicone core type で $(0.75 \pm 0.06)\%$, plaster core type で $(0.47 \pm 0.01)\%$, QF の silicone core type で $(0.57 \pm 0.02)\%$

%, plaster core type で $(0.42 \pm 0.02)\%$, Repairsin の silicone core type で $(0.28 \pm 0.04)\%$, plaster core type で $(0.18 \pm 0.04)\%$, Cast Resin の加圧 type で $(0.19 \pm 0.02)\%$, normal type で $(0.34 \pm 0.05)\%$ の線収縮率を示した。

経時変化は Acron, QF, Repairsin, Cast Resin の全試料に関して, 吸水試料では膨張し, 乾燥試料では収縮する傾向にあるが, 重合時より約7日経過後は大体安定していた (Figs. 15~18)。

E. 適 合 性 試 験

レジン試片の離開角 θ を測定し, 金属原型の離開角 θ_0 との差を θ_0 で割ったもの $\theta_0 - \theta / \theta_0$ を変化率 r とし, この変化率の経時変化, 温度依存性について Figs. 19~22 に示している。

離型後の変化率は Acron の silicone core type で $(1.40 \pm 0.06)\%$, plaster core type で $(1.03 \pm 0.10)\%$

Fig.17 Dimensional changes of Repairsin after polymerization

- △—△ silicone (air) (50°C)
- △····△ silicone (air) (37°C)
- △---△ silicone (air) (20°C)
- ▲—▲ plaster (air) (50°C)
- ▲····▲ plaster (air) (37°C)
- ▲---▲ plaster (air) (20°C)
- silicone (water) (50°C)
- silicone (water) (37°C)
- silicone (water) (20°C)
- plaster (water) (50°C)
- plaster (water) (37°C)
- plaster (water) (20°C)

Fig.18 Dimensional changes of Cast Resin after polymerization

- △—△ normal (air) (50°C)
- △····△ normal (air) (37°C)
- △---△ normal (air) (20°C)
- ▲—▲ press (air) (50°C)
- ▲····▲ press (air) (37°C)
- ▲---▲ press (air) (20°C)
- normal (water) (50°C)
- normal (water) (37°C)
- normal (water) (20°C)
- press (water) (50°C)
- press (water) (37°C)
- press (water) (20°C)

%, QF の silicone core type で $(1.32 \pm 0.04)\%$, plaster core type で $(0.63 \pm 0.08)\%$, Repairsin の silicone core type で $(0.50 \pm 0.04)\%$, plaster core type で $(0.24 \pm 0.04)\%$, Cast Resin の加圧 type で $(0.39 \pm 0.05)\%$, normal type で $(0.72 \pm 0.03)\%$ であった。

重合後の変形は Acron, QF, Repairsin, Cast Resin の全てについて, 吸水試料ではやや変形率が減少していたが乾燥試料ではやや増加しており, 離型後大体 4~7 日で安定状態に入っていた。

考 察

A. 比容積及び Tg の測定

比容積は Acron, QF, Repairsin では silicone core type より plaster core type の方が大きく, Cast Resin では加圧 type より normal type の方が

大きい値であった。一方, 加圧重合法を用いて重合する各種レジン間で見ると silicone core type も plaster core type も Acron < QF < Repairsin となっていた。

Tg は Acron, QF, Repairsin では plaster core type より silicone core type の方が高い値であるが Cast Resin では normal type と加圧 type は, ほぼ等しい値となっていた。一方, 加圧重合法を用いて重合する各種レジン間で見ると silicone core type では QF > Acron > Repairsin であり, plaster core type では QF = Acron > Repairsin であった。しかも Repairsin では silicone core type における Tg が非常に高くなっており, 他の type のレジンの Tg に近づいているのが注目される。Cast Resin では両者の差はあまりなく, Acron, QF の silicone core type の値に非常に近くなっていた。

Fig.19 Variation rate of central angle with time of Acron

- △——△ silicone (air) (50°C)
- △-----△ silicone (air) (37°C)
- △---△ silicone (air) (20°C)
- ▲——▲ plaster (air) (50°C)
- ▲-----▲ plaster (air) (37°C)
- ▲---▲ plaster (air) (20°C)
- silicone (water) (50°C)
- silicone (water) (37°C)
- silicone (water) (20°C)
- plaster (water) (50°C)
- plaster (water) (37°C)
- plaster (water) (20°C)

Fig.20 Variation rate of central angle with time of QF

- △——△ silicone (air) (50°C)
- △-----△ silicone (air) (37°C)
- △---△ silicone (air) (20°C)
- ▲——▲ plaster (air) (50°C)
- ▲-----▲ plaster (air) (37°C)
- ▲---▲ plaster (air) (20°C)
- silicone (water) (50°C)
- silicone (water) (37°C)
- silicone (water) (20°C)
- plaster (water) (50°C)
- plaster (water) (37°C)
- plaster (water) (20°C)

これらは Acron, QF, Repairsin の dough (餅状物) の状態に影響されるものと思われる。つまり, dough の状態では粘着性が大であるために, 石こう型に入れた場合は石こうとレジンが接着し, 重合の過程で porous な重合体が得られるのに対し, silicone core type では silicone に対する resin の接着性が低いために一層密な重合体が得られることになる。これが比容積の差になっており, Tg の差の一因とも考えられる。例えば dough の状態で最も粘着性の高い Repairsin の plaster core type の Tg は 90°C で, Acron, QF の 96°C に比べ非常に低く, しかも比容積は $(0.8486 \pm 0.0025)\text{cm}^3/\text{g}$ であって他の type のものより著しく大きい値を示していた。一方, silicone core type では Tg, 比容積とも他の type のレジンに近づいていた。

B. 寸法安定性試験

重合直後の収縮率を比較すると, 加熱重合法を用いる

レジンである Acron, QF の plaster core type ではそれぞれ $(0.47 \pm 0.01)\%$, $(0.42 \pm 0.02)\%$ であるが self curing resin である Repairsin 及び self curing resin の一種とみなされる Cast Resin ではそれぞれ $(0.18 \pm 0.04)\%$, $(0.34 \pm 0.05)\%$ であった。また silicone core type では Acron, QF がそれぞれ $(0.75 \pm 0.06)\%$, $(0.57 \pm 0.02)\%$ であったのに対し, self curing type resin では Repairsin で $(0.28 \pm 0.04)\%$ であり, Cast Resin の加圧 type で $(0.19 \pm 0.02)\%$ であった。つまり silicone core type, plaster core type とも加熱重合型レジンに対して self curing type resin は, 約 $1/3 \sim 1/2$ という著しく小さい値であった。これを統計的にみると加熱重合法を用いる resin と self curing type resin 間の重合直後の収縮率には高度に有意の差があった。加熱重合法を用いるレジンより self curing type resin の方が収縮率が小さいのは, E.W. Skinner (1960)³³⁾, W.E. Mowery (1958) らがいっ

Fig. 21 Variation rate of central angle with time of Repairsin

- △—△ silicone (air) (50°C)
- △---△ silicone (air) (37°C)
- △- - -△ silicone (air) (20°C)
- ▲—▲ plaster (air) (50°C)
- ▲---▲ plaster (air) (37°C)
- ▲- - -▲ plaster (air) (20°C)
- silicone (water) (50°C)
- silicone (water) (37°C)
- - -○ silicone (water) (20°C)
- plaster (water) (50°C)
- plaster (water) (37°C)
- - -● plaster (water) (20°C)

Fig. 22 Variation rate of central angle with time of Cast Resin

- △—△ normal (air) (50°C)
- △---△ normal (air) (37°C)
- △- - -△ normal (air) (20°C)
- ▲—▲ press (air) (50°C)
- ▲---▲ press (air) (37°C)
- ▲- - -▲ press (air) (20°C)
- normal (water) (50°C)
- normal (water) (37°C)
- - -○ normal (water) (20°C)
- press (water) (50°C)
- press (water) (37°C)
- - -● press (water) (20°C)

ているように、重合時の温度と室温の差が小さいことによるものと考えられる。

そして、重合による収縮が加圧操作によって全て償却されたとするならば、実際に収縮に関与する因子は熱膨張係数だけだと考えられる。そこでガラス転移温度以下で熱収縮に関与すると考えると **silicone core type** の Acron では $(105-20^{\circ}\text{C}) \times (81 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}) \times 100 = 0.69\%$, QF では $(107-20^{\circ}\text{C}) \times (81 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}) \times 100 = 0.70\%$ となり、実測値 {Acron: $(0.75 \pm 0.06)\%$, QF: $(0.57 \pm 0.02)\%$ } に非常に近い値になっていた。**plaster core type** では Acron, QF とともに理論値は $(96-20^{\circ}\text{C}) \times (81 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}) \times 100 = 0.62\%$ であり実測値 {Acron: $(0.47 \pm 0.01)\%$, QF: $(0.42 \pm 0.02)\%$ } と比較するとかなり大きな差がみられる。一方 **self curing type resin** である Repairsin をみると、この場合は熱因子は重合熱しか働かない。予備実験ではこの重合熱は約 55°C であったため収縮の理論値は 0.29% となり、**silicone core type** でみられた収縮率 $(0.28 \pm 0.04)\%$ に近似していた。また Cast Resin の理論収縮値は 0.22% で加圧 type の $(0.19 \pm 0.02)\%$ に近似していた。

この理論値と実測値の差が大きい **plaster core type** では石こうとレジンが接着し自由な変形がおこらないのに対し、**silicone core type** では **silicone** とレジンが接着しないために比較的自由的な変形がおこりやすく、石こう型では内部応力がたくわえられやすいことになる。経時変化をみると、吸水試料、乾燥試料とも変化をおこし、吸水試料ではやや膨張する傾向があり、乾燥試料では収縮する傾向があった。この変化量の温度依存性について調べると、全試料について保存温度が高い程変形量が大きくなっていた。しかも変形量は Acron, QF, Repairsin では、**silicone core type** の方が **plaster core type** より小さく、Cast Resin では加圧 type の方が **normal type** より小さい値であった。

重合後の変形速度の温度依存性についてみると、保存温度が高ければ早期より急激な変形速度を示し、しかも変形速度が 0 に近づくのはほぼ 3～4 日後であるのに対し、保存温度が低くなると変形速度は小さくなるが、速度が 0 になるのは約 7 日後であり変形は徐々に起こっていた。

つまり保存温度が高いほど変形が大きく、内部応力の解放が早いといえる。

C. 適合性試験

重合直後の変形率をみると **plaster core type** の Acron, QF では、それぞれ $(1.40 \pm 0.06)\%$, $(1.32 \pm 0.04)\%$ であった。一方 **self curing type resin** である Repairsin では、 $(0.24 \pm 0.04)\%$, Cast Resin の **normal type** では $(0.72 \pm 0.03)\%$ であった。また **silicone core type** では Acron, QF はそれぞれ $(1.03 \pm 0.10)\%$, $(0.63 \pm 0.08)\%$ であったのに対し、Repairsin では $(0.50 \pm 0.04)\%$, Cast Resin の加圧 type は $(0.39 \pm 0.05)\%$ であった。つまり **silicone core type**, **plaster core type** とともに加熱重合法を用いるレジンの変形率に対して **self curing type resin** は約 $1/3 \sim 1/2$ の値で著しく小さくなっていた。これを統計的にみると加熱重合法を用いるレジンと **self curing type resin** 間の重合直後の変形率には高度に有意の差があった。

また **silicone core type** と **plaster core type** を比較すると、Acron, QF, Repairsin とともに **plaster core type** の方が小さな変形率であり、統計的にみても三者とも **silicone core type** と **plaster core type** の間には高度に有意の差があった。このことは寸法安定性試験と同様、レジンの dough の石こうに対する接着性と **silicone** に対する接着性の差によるものと思われる。

経時変化をみると、吸水試料、乾燥試料とも変化をおこし、吸水試料では開角し、乾燥試料では閉角する傾向にあった。変形率の温度依存性についてみるとやはり寸法安定性試験の場合と同じで、保存温度が高いほど大きな変形率を示し、しかも早期に急激な変形率を示していた。

すなわち加熱重合法を用いるレジンでも **self curing type resin** でも、モノマーの重合収縮は理論上同じであるから、加熱重合法を用いるレジンの方が収縮量が大いのは硬化時に十分に高温になるため分子運動が活発となり、分子間凝集力の作用で強く凝集硬化するためと考えられる。これに対し、**self curing type resin** はモノマーによりポリマーが結合されただけで相互に融合していない状態のために変形が小さいものと考えられる。

また今回の実験では加熱重合法を用いるレジンの方が **self curing type resin** よりも内部応力の解放は大きくて早かった。このことは Osborn が常温重合したものと加熱重合したものの内部応力の解放実験をした結果、**self curing type resin** は加熱重合法を用いるレジンの $1/5 \sim 1/3$ であったと述べていることと一致する。一方 **silicone core type** と **plaster core type** では **plaster**

core typeの方が内部応力の解放は大きくて早かった。

つまりレジンの種類でいえば加熱重合法を用いるレジンの寸法精度が self curing type resin より悪いこと、埋没法でいえば石こう型に埋没したレジンの寸法精度が silicone core type より悪いことは、それぞれ冷却中に生じた変形の度合と融通性がないことが大きな原因と考えられる。

self curing type resin の場合にはレジンの重合が Tg 以下の温度で行れるので、重合熱で上昇した温度から室温に冷却するまでの冷却による温度収縮があるだけであるが、加熱重合型レジンでは Tg から室温までの温度差が温度収縮に関与するために内部応力の発生も硬化収縮も大きいものと考えられる。

silicone core type の場合には silicone とレジンが接着しないために比較的自由的な変形が可能であり、したがって収縮量は大きい内部応力の発生は少ないものといえる。

結 論

1. 内部応力の発生はレジン混和後流動性のある状態ではわずかであり、発生した内部応力が残留応力として残るのはレジンがある程度 rigid になってからであった。

2. 比容積は加熱重合法を用いるレジンの方が self curing type resin より小さく、Tg は加熱重合法を用いるレジンの方が高温であった。

3. 加圧重合法を用いる Acron, QF, Repairsin では、silicone core method の方が石こう埋没法のものより比容積は小さく、Tg は高温であった。

4. Cast Resin では加圧操作を加えることにより比容積を小さくすることができたが、Tg には影響がなかった。

5. 寸法精度については、石こう埋没法、silicone core method とともに加熱重合法を用いるレジンよりも self curing type resin の方がよく、前者に対して後者は1/2～1/3の収縮率であった。

6. 重合後の保存温度を高温にすると内部応力の解放は早く変形量は大きであった。

7. 通法に従って重合した self curing type resin は寸法精度が良いにもかかわらず Tg が低く、比容積が大であるが、重合法を改良することによって Tg を上昇させ、比容積を小さくすることができた。

8. 以上のように silicone core method を用いると Tg を上昇させ、比容積を減少させることができ、内部応力の発生量を抑えることができたが、寸法精度の面

からみると精度がやや悪くなった。

9. self curing type resin より加熱重合法を用いるレジンの方が内部応力の発生量が大きく、寸法精度は悪かった。

稿を終わるにあたり終始懇篤なご指導、ご校閲を賜った恩師豊田静夫教授に対し、深甚なる感謝の意を表するとともに、実験上数多くのご教示をいただいた九州歯科大学理工学教室林一郎教授、井上勝一郎助教授、小園凱夫講師に心から感謝するとともに、終始本研究にご協力いただいた研究生執行由人先生をはじめ、補綴学教室員諸兄に厚く御礼申し上げます。

引 用 文 献

- 1) 永井一夫：アクリリックレジンの再検討，歯界展望 4：16～17，1947.
- 2) 金竹哲也：歯科理工学通論，末永書店，東京，19229～256.
- 3) 増原英一・春日均・他：コアシステムによる金属床，レジン床義歯の作り方，DE 38：1～9，1976.
- 4) Fairhulst, C. W. and Teth, C. D. : Tin-foil substitute : Warpage and crasing of acrylic resin, J.P.D. 4 : 274—287, 1954.
- 5) Ferguson, G. W. : Deficiencies of tin foil substitutes in the processing of acrylic resin, J.A.D.A. 38 : 537—541, 1949.
- 6) Fairhulst, C.W. : Effect of tin foil substitute on the strength of denture base resin, J.P.D. 5 : 508—512, 1955.
- 7) Shepard, W.L. and Colonel, L. : Denture base processed from a fluid resin, J. P.D. 19 : 561—572, 1963.
- 8) Koblitz, F. F. and Smith, R. A. : Fluid denture resin processing in a rigid mold, J.P.D. 30 : 339—346, 1973.
- 9) 鈴木暎・奥征男：レジン重合に対する圧の影響，歯材器誌 24：1～6 1971.
- 10) Woelfel, J. B. and Paffenbarger, G. C. : Dimensional changes occuring in dentures during processing, J. A. D. A. 61 : 413—415, 1960.
- 11) 平沢忠：即硬性レジンの重合硬化時の収縮について，歯材研報 2：388～396，1962.

- 12) 鈴木暎・宮治俊幸・他：寒天型によるレジンの重合の
2, 3の問題, 歯材器誌 29: 74~80, 1973.
- 13) 増原英一, 樽見二郎：歯材用レジンの知識—常温重
合レジン—, 歯科技工 2: 35~41, 1974.
- 14) McCracken, W. L. : Auxiliary uses of cold
curing acrylic resins in prosthetic dentis-
try, J. A. D. A. 47: 289—304, 1953.
- 15) Jeffreys, F. E. : Use of self-curing resins
in repairing and relining dentures, J. A.
D. A. 44: 298—301, 1950.
- 16) Stanford, J. W. and Burns, C. L. : Self-curing
resins for repairing dentures, J. A. D. A.
51: 307—315, 1955.
- 17) Brauer, G. M. and White, E. E. : Denture
reliners—direct, hard, self-curing resin,
J. A. D. A. 59: 270—283, 1959.
- 18) Peyton, F. A. and Anthony, D. H. : Evaluation
of dentures processed by different
techniques, J. P. D. 13: 269—282, 1963.
- 19) Mowery, W. E. and Burns, C. L. : Dimensional
stability of denture base resins, J. A. D.
A. 51: 345—353, 1958.
- 20) 増原英一・田中吉三：架橋剤による歯科用メタクリ
ル樹脂の内部気泡の消滅, 歯理工誌 2: 48~
54, 1961.
- 21) 加藤仁朗・西井正道・他：各種ヒートショック型床
用樹脂の比較検討, 歯材器誌 17: 51~60,
1968.
- 22) 藤井正道・堀部隆・他：加熱重合法と義歯床用レジ
ンの性質, 歯材器誌 17: 28~34, 1968.
- 23) 伊豆秀樹：床用流し込みレジン法における寒天溶
解, 保存法の一考案, 補綴臨床 4: 300~
304, 1971.
- 24) 松本直之・佐久間清文：流し込みレジンの加工精
度, 補綴臨床 4: 117~123, 1971.
- 25) 安田登・佐藤浩・他：流し込みレジンのスプルー形
態と重合収縮, 人工歯の移動, 歯界展望 44:
498~512, 1974.
- 26) 熱田充：流し込みレジンの重合収縮に及ぼすスプルー
の位置と形態の影響について, 補綴誌 18:
50~57, 1974.
- 27) 林一郎・井上勝一郎・他：市販インレーワックスの
比容積変化について, 九歯誌 24: 332~336,
1970.
- 28) 井上勝一郎：モノマー・ポリマー結合法によりポリ
メタクリル酸メチルの粘弾性に関する基礎的研
究, 九歯誌 25: 443~465, 1972.
- 29) 小野木重治：高分子の力学的性質, 化学同人, 東
京, 1965, 11—44.
- 30) 原田義雄：義歯床用常温重合樹脂に関する研究, 口
病誌 32: 23~44, 1965.
- 31) 増原英一・田中吉三：架橋重合した歯科用メタクリ
ル樹脂の物理的性質について, 歯理工誌 2:
150, 1961.
- 32) 平沢忠・山根正次・他：床用レジンをテストする,
DE 17: 16, 1971.
- 33) 三浦維四・林一郎・他：スキンナー歯科材料学, 医
師薬出版, 東京, 1969, 131—182.