Acrylic Resin と陶材の接着に関する基礎的研究

Gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane の効果について

岩手医科大学歯学部歯科補綴学第一講座 (指導: 田中久敏教授)

岩 本 一 夫

昭和60年9月20日受付

A Study of Acrylic Resin Bonding to Porcelain —Effect of Gamma-Methacryloxypropyltrimethoxysilane—

Kazuo Iwamoto

Department of Removable Prosthodontics

(Director: Prof. Hisatoshi Tanaka)

College of Dentistry, Iwate Medical University,
Iwate, Japan

Porcelain teeth have various advantages for their use clinically. However, the designs currently used for most porcelain teeth provides mechanical locking with the use of metal pins or undercut wells (diatoric form). These designs weaken the teeth and do not prevent the leakage of fluids along the tooth-resin interface, which has created poor oral hygiene and esthetics.

Therefore, if porcelain teeth are bonded chemically to the denture base of acrylic resin without the use of pins, failure in porcelain teeth will decrease significantly in clinical use. So an attempt of creating such chemical bonding between porcelain to obtain acrylic resin was undertaken utilizing a kind of silane coupling agents, gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane.

The results were as follows:

1. The chemical bonding of porcelain teeth to the denture base of heat-curing acrylic resin was accomplished by the addition of gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane in the methyl methacrylate monomer for the heat-curing resin.
2. More than 4 wt% concentration solution of the silane in the methyl methacrylate monomer for the heat-curing acrylic resin produced a stable bonding strength, and also a sufficient anchorage was observed after breakage on the surface of test pieces.
3. Inclusions of gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane in the methyl methacrylate monomer for the heat-curing acrylic resin did not create any change in the physical properties of the heat-curing resin. However, a slightly increased sorption of water in the cured acrylic resin was observed by inceasing the concentration of the silane in the methyl methacrylate monomer.

4. By evaluating the effect of the silane bond on porcelain anchorage strength, it was concluded that a 6 wt% concentration solution of the silane in the methyl methacrylate monomer for the heat-curing acrylic resin was sufficient.

5. Data indicated that a large difference in the thermal expansion existing between the bonding surfaces can cause a lowering of bonding strength when the bonded specimen was alternately dipped in the cold and the hot water baths and subjected to thermocycles from 5,000 to 10,000 times.

6. The bonding strength of the adhesive acrylic resin to the porcelain teeth was not affected by the total immersion in water (36°C) for 90 days.

7. A dye penetration test showed that the firm bonding of the adhesive acrylic resin to the porcelain teeth prevented dye penetration far more effectively than in the case of bonding of non-adhesive ones with the porcelain teeth.

On the base of the above results, it was concluded that the porcelain could be bonded stably to the denture base of heat-curing acrylic resin by using the silane added monomer for acrylic resin. This silane added adhesive acrylic resin is much more reliable for clinical use than non-adhesive ones.

Key words : *Bonding material/Silane bonding/*

Gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane/Acrylic resin

緒 言

現在市販されている人工歯は主に陶歯とアクリリックレジン歯とに大別できる。アクリリックレジン歯は操作性の簡便さ、義歯床との強固な結合などの利点を有する¹⁻³⁾。しかし、高度に改良されて材料学的に向上したとはいえ、耐摩耗性の点ではまだまだ陶歯に及ばず⁴⁻²⁰⁾、陶歯の臨床的価値は、レジン歯より一般に高く評価されている。

その反面、日常の補綴臨床において床義歯に陶歯を用いた場合、義歯床用レジンに植立した陶歯の維持は、陶歯に付与された保持ピン、保持孔による機械的嵌合によるものであるため、しばしば義歯床の亀裂、破折または陶歯の脱落をみることがある。また、陶歯と義歯床との結合部に色素の侵入、食物残渣などの貯留をみることがあり、口腔衛生上思わしくない問題点もある。

最近の高分子材料の発達にともなう接着性レジンの開発は、歯科医療の概念を変革させるほどの大きな進歩といえよう²¹⁻²⁹⁾。

接着という概念を歯科臨床に導入した増原(1978, 1982, 1983)³⁰⁻³²⁾、中林ら(1982)³³⁻³⁵⁾、山下ら(1978, 1979, 1980, 1982)³⁶⁻⁴³⁾らによって開発された

“歯質と金属とに接着するレジン”は歯科臨床に大きな成果を挙げたといえる。

著者は陶材とレジンとの接着性歯科材料の開発の一環として人工陶歯と義歯床用レジン(加熱重合用レジン)との接着を試み、補綴臨床における有用性を検討した。

Paffenbarger ら(1967)⁴⁴⁾、Semmelman ら(1968)⁴⁵⁾、Myerson (1969)⁴⁶⁾、Moffa ら(1975)⁴⁷⁾らはシランカップリング剤を用いて、陶歯とレジンとの接着を試み報告している。彼らは、陶歯の基底面にシランカップリング剤の処理を施し、義歯床用レジンとの **direct bonding** をはかったが、熱刺激による劣化を招くと報告している。しかし、これらの報告の中ではあらかじめ陶歯にシランカップリング処理を施すことの煩雑さや、熱サイクルによる接着作用の劣化などの問題については言及していない。

そこで著者は、メチルメタクリレート(以後 **MMA** と略記する。)モノマー中にシランカップリング剤の一種である **gamma-methacryloxypropyltrimethoxysilane** (以後 **γ -METS** と略記する。)を所定量含有させ、陶歯と義歯床用レジン(加熱重合用レジン、以後 **PMMA** と略記する。)との接着を試みた。

本法は、シラン化合物を含有したモノマーとポリマ

一とによる粉液重合法で重合を行い、陶歯との接着をはかるものである。通常の粉液重合法と何ら変わらず簡便に行うことができるという点が大きな長所である。確実な陶歯と義歯床用レジンの接着が可能であれば理想的であるので、この点について検討した。

さらに、臨床的問題点の解決のため、MMA モノマー中の γ -METS 含有濃度と接着効果との関係、および接着効果の耐久性、接着による封鎖性などの基礎的試験を行い、臨床的有用性について検討した。

実験材料

1. 被着体材料

本実験では、被着体として市販の義歯用人工陶歯（而至社製 Livdent 陶歯, Mold S, Size 5, 上顎中切歯）を用いた。

試験片作製にあたっては、陶歯基底面に付与されている保持ピンをあらかじめ削除して、機械的維持力が働かないようにした。保持ピン削除に際しては、注水下でタービンを用いて慎重に行い、陶歯基底面に傷をつけたり、削除時の発熱による影響が陶歯に及んだりしないよう留意した。

2. 接着材料

陶歯との接着を試みるために、従来より用いられている PMMA レジンである而至社製加熱重合用レジン（アクロン）の MMA モノマーにシランカップリング剤の一種である γ -METS（図1）を所定量含有させ、モノマーとした後ポリマーとの粉液重合を行った。

図1 Gama-methacryloxypropyltrimethoxy-silane の化学式（以下 γ -METS と略記）

シランカップリング剤はその分子中に2個以上の異なった反応基をもつ有機けい素単量体である。2個の反応基の一つは無機質（ガラス、金属、珪砂など）と化学結合する反応基（メトキシ基、エトキシ基、シラノール基など）であり、もう一つの反応基は有機材料（各種合成樹脂）と化学的に結合する反応基（ビニール基、エポキシ基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基など）である（表1）。

表1 一般工業界で使用されている代表的シランカップリング剤の一般特性^{5,6)}

化 学 名	構 造 式	分子量	比 重 (25°C)	屈折率 (25°C)	引火点 (°C)	沸 点 (°C)	最少被 覆面積 (m ² /g)	既存化 学物質 No.	主な適 用樹脂
ビニルトリクロルシラン	$\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$	161.5	1.26	1.432	9	91	480	2-2037	不飽和 ポリエ ステル
ビニルトリス (β メトキシエトキシ) シラン	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$	280.4	1.04	1.427	146	285	278	2-2067	
ビニルトリエトキシシラン	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	190.3	0.90	1.397	59	161	410	2-2066	架 橋 ポリエ チレン
ビニルトリメトキシシラン	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$	148.2	0.97	1.391	32	123	515	2-2066	
γ -(メタクリロキ シプロピル) トリメトキシシラン	$\text{CH}_2=\underset{\text{O}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	248.4	1.04	1.429	125	255	314	2-2067	不飽和 ポリエ ステル

本実験に用いた γ -METS は図1に示すように、分子中にメタクリル構造とトリアルコオキシシリル構造をもち、両者の作用により陶材と PMMA レジンとの接着効果が起きるものと考えられる。また、 γ -METS はメタクリル構造をもつことから、各種シランカップリング剤の中でも比較的アクリル樹脂との親和性が良好なことが

特長であるとされている。

実験方法

1. 接着方法

本接着性レジン、加熱重合用レジンであるため、試験片作製時にはまず図2に示す規格寸法に沿った台座ワ

図2 陶歯との接着試験に用いた試験片規格
ならびに試験法

ックスを作り、その上に被着体である陶歯を植立した。この際、陶歯歯軸と台座とのなす角度が45°となるようにとくに留意し、陶歯基底面のみが台座と接するようにし、陶歯歯頸部カラーは台座ワックスに被覆されないようにした。その後、被着体である陶歯をワックスパターンごと通法に従い埋没し、流蠟を行った。流蠟に際しては、陶歯基底面にワックスや手指などによる汚染物が残らないようにアセトンを用いて十分に脱脂した。流蠟後 γ -METS 含有のコモノマーとポリマーとを粉液比2.5 (P/L重量比) で混和し、餅状レジンになった後これを填入した。その後70°Cで1時間、100°Cで30分間重合槽内で湿熱重合を行い、放冷後石膏中から試験片を掘り出し、バリを除去後、バフ研磨まで行い(図3)、水中に保存した。

図3 陶歯との接着試験に用いた試験片

なお、コントロールとしては保持ピン付の通常の陶歯と γ -METS を含有しない PMMA レジンとの組み合わせで作製した試験片を用い、通常の保持ピンによる陶歯維持力との比較検討を行った。この際も、歯頸部カラーはレジンで被覆されないようにした。

2. 接着試験

陶歯と γ -METS 含有の PMMA レジンとの接着強さを検討するために、接着試験法⁴⁸⁾ に用いられている剝離試験を行った。なお、試験方法ならびに試験片規格は JIS T 6511 陶歯抗張破折試験に準じて行った(図2)⁴⁹⁾。

図4は接着試験に用いた抗張破折試験器である。JIS規格指示通り、毎分12kgの速度で荷重を試験片に負荷し、試験片の破断時の荷重値(kg)をもって接着強さとした。

図4

陶歯との接着試験に用いた陶歯抗張破折試験器

実験項目

1. γ -METS 含有濃度が接着強さに及ぼす影響

MMAモノマー中の γ -METS の含有濃度 (wt %) を変化させた場合、接着性レジンが陶歯に対してどのような接着強さを示すかについて検討した。

MMA モノマー中の γ -METS を1, 2, 3, …… , 10wt %までの10段階に含有させたコモノマーとポリマーとの粉液重合を行った。試験片は、各条件下 (γ -METS 含有濃度別) で各々10個ずつ作製し、接着試験を行った。

なお、コントロールとしては保持ピン付の陶歯と γ -METS を含有しない PMMA レジンの組み合わせで作製した試験片を用い、保持ピンによる機械的維持力との比較検討を行った。

2. 熱サイクル試験による接着強さの耐久性

熱サイクルの負荷が接着性レジンと陶歯との接着強さにどのような影響を及ぼすかについて検討した。

熱サイクルの温度設定は $4 \pm 3^\circ\text{C}$ と $60 \pm 3^\circ\text{C}$ とし、各温度に保った恒温槽 (東洋製作所製、クールメイト恒温槽105型) に試験片を交互に1分間ずつ浸漬した(図5)。

図5 熱サイクル試験器

なお、熱サイクル負荷回数は500, 1,000, 1,500, 2,000, 5,000, 10,000回の6条件とした。試験片は各熱サイクル負荷回数の条件ごとに10個ずつ作製し熱サイクル負荷後に接着強さの測定を行い、耐久性について検討した。

コントロールとして、熱サイクル試験をまったくしなかった試験片（熱サイクル0回）の測定値を用いた。

3. 長期水中浸漬による接着強さの経時的変化

長期水中浸漬が接着性レジンと陶歯との接着強さにどのような影響を及ぼすかについて検討した。

水中浸漬を行う際の恒温槽中の水浴の温度は、生体口腔内温度を想定し36°Cとした。水中浸漬期間は30, 60, 90日の3条件とした。試験片は各条件下で10個ずつ作製し、各条件の水中浸漬後に接着試験を行い、接着強さの経時的変化について検討した。

コントロールとして、水中浸漬をまったくしなかった試験片（水中浸漬0日）の測定値を用いた。

4. 色素侵入試験

接着効果の一つである封鎖性について検討するために、熱サイクル負荷を伴った色素侵入試験を行った。試験片は10×10×20mmの陶材角柱を20×20×20mmの台座レジン中に深さ15mmで植立して作製した（図6）。

台座レジンには *r*-METS 含有濃度 6 wt %の接着性レジンと通常の PMMA レジンの2種を用い、その封鎖性について比較検討した。

試験片は重合、研磨後36°C水中に24時間浸漬した後、熱サイクル試験器（図5）を用いて4±3°C, 60±3°Cに保った0.2%塩基性フクシン溶液中に1分間ずつ交互に浸漬し、熱サイクルを負荷した。

熱サイクル負荷回数は500, 1,000, 1,500, 2,000, 5,000, 10,000回の6段階とし、各々熱サイクル負荷回

数ごとに色素が侵入した陶材とレジンとの界面の面積を測定した。

色素侵入状態の計測は実体顕微鏡（日本光学社製 SMZ-10）で4面を写真撮影し、写真上でプランメーターを用いて、色素侵入面積を算出し、その合計を計測値とした。

図6 色素侵入試験に用いた試験片

5. 破断面および接着界面の顕微鏡的観察

接着性の判定を行うために、接着試験後の試験片の破断面の状態を実体顕微鏡（日本光学社製 SMZ-10）を用いて観察した。観察した試験片は以下の通りである。

- 1) *r*-METS 含有濃度別（0～10wt %）による破断面性状の観察
- 2) 熱サイクル試験負荷後の破断面性状の観察（熱サイクル0, 500, 1,000, 1,500, 2,000, 5,000, 10,000回）
- 3) 長期水中浸漬試験後の破断面性状の観察（水中浸漬期間0, 30, 60, 90日）

さらに、陶歯と接着性レジンの接着界面の観察を行うために、上記の試験片と同じものを作製し、ダイヤモンドディスクを用いて注水下で陶歯とレジンとを一塊として切断し、接着界面を露出させ、走査型電子顕微鏡（日立製 IB-5）を用いて観察した。

6. 義歯床用レジンとしての理工学的性質

r-METS 含有濃度1から10wt %までの各濃度別における接着性レジンの理工学的性質を検討するために JIS 等の規格に準じて下記の試験を行った。

なお、コントロールとして通常の PMMA レジンを用

い, その理工学的性質との比較も行った.

- 1) 曲げ試験⁵⁰⁾
- 2) 引張り試験⁵¹⁾
- 3) 圧縮試験⁵²⁾
- 4) 衝撃試験⁵³⁾
- 5) 吸水量試験⁵⁰⁾

1)～4)の機械的性質の測定には島津製作所製オート

図7 床用材としての機械的強度試験を行う
際用いた島津製作所製オートグラフ
IS-5000

グラフ IS 5000 を用いた (図7).

実 験 結 果

1. MMAモノマー中の γ -METS 含有濃度が接着強さに及ぼす影響

MMA モノマー中に γ -METS を1から10wt %までの濃度で含有した接着性レジン陶歯に対する接着強さを表2, 図8に示す.

γ -METS を含有していない場合には, 試験片の作製

図8 γ -METS 含有濃度と接着強さとの関係

表2 γ -METS 含有濃度と接着強さとの関係

(kg)

含有濃度	1 wt%	2 wt%	3 wt%	4 wt%	5 wt%	6 wt%	7 wt%	8 wt%	9 wt%	10wt%	ピン保持
試験片 1	5.5	11.5	6.5	12.5	14.1	14.4	15.0	13.5	15.5	13.0	17.0
2	6.0	7.0	6.5	10.8	14.2	14.0	10.5	15.0	16.5	14.0	19.5
3	6.0	6.0	7.4	10.2	15.5	14.7	10.5	13.5	10.0	23.0	17.4
4	6.5	10.0	9.0	12.5	10.8	16.0	13.5	12.5	10.0	22.0	18.0
5	8.0	6.5	12.5	14.5	10.5	13.6	12.0	16.0	13.5	21.0	19.5
6	10.0	6.0	9.5	15.2	13.0	12.1	13.5	14.5	15.6	21.0	16.0
7	8.0	13.0	7.7	15.5	14.9	13.7	14.5	11.0	12.0	21.5	18.3
8	9.5	7.5	10.8	12.5	12.0	14.1	18.5	14.6	11.0	21.0	14.5
9	7.5	10.0	11.2	13.2	13.0	13.1	10.0	10.0	17.0	15.0	15.4
10	6.5	7.0	10.2	13.1	13.5	12.2	12.5	15.5	11.0	16.0	15.5
MEAN	7.4	8.5	9.2	13.0	13.2	13.8	13.1	13.6	13.2	18.8	17.1
(S.D)	(1.5)	(2.5)	(2.1)	(1.7)	(1.7)	(1.2)	(2.6)	(1.9)	(2.8)	(3.8)	(1.8)

が不可能であったため, γ -METS 含有濃度 0 wt %では接着強さを0とした.

γ -METS 含有濃度 1 wt %では $7.4 \pm 1.5 \text{ kg}$ と最も

小さい値を示し, 10wt %においては $18.8 \pm 3.8 \text{ kg}$ と最大値を示し, γ -METS 含有濃度が増すにつれて陶歯に対する接着強さが漸次増加する傾向を示した.

r -METS 含有濃度 1 から 4 wt %までの 1 wt %間隔の各濃度における接着強さは、各々の間で 5 %の危険率で有意差が認められ、濃度変化による影響を強くうけていることがわかった。4 から 9 wt %までの 1 wt %間隔の各濃度においては、接着強さはいずれも 13kg 前後の値を示し、各々の間には有意差が認められなかった。10wt %では、その強さはさらに向上し、他の濃度における接着強さとの間に 5 %の危険率で有意差が認められた。しかし、10wt %では接着強さが向上するものの、そのバラつきが大きかった。また、 r -METS 含有濃度と理工学的性質との関係を示した試験結果（表 5）からすると、吸水量（図 23）が著しく大きく、 $0.95\text{mg}/\text{cm}^2$ を示した（後述）。JIS 規格⁵⁰⁾では、義歯床用レジンの吸水量は $0.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下と規定されており、 r -METS を 10wt %含有させた接着性レジン義歯床用レジンとしては望ましくないものと考えられる。

なお、コントロールとして用いた（ r -METS を含有していない通常の PMMA レジンの台座に保持ピンにより陶歯の機械的維持を求めた）試験片では、 $17.1 \pm 1.8\text{kg}$ を示し、 r -METS 含有濃度 1 から 9 wt %までのも

の接着強さよりも大きい値を示したが、10wt %のもの接着強さよりも小さい値を示した。

2. 熱サイクル試験による接着強さの耐久性

r -METS 含有濃度 6 wt %の接着性レジンの試験片を用いた熱サイクル負荷後の接着試験の結果を表 3、図 9 に示す。

熱サイクルをまったく負荷しなかった場合、すなわち

図 9 熱サイクル試験負荷後の接着強さ

表 3 熱サイクル試験負荷後の接着強さ

(kg)

熱サイクル回数	0	500	1,000	1,500	2,000	5,000	10,000
試験片 1	14.4	14.0	12.5	17.5	11.5	10.5	13.5
2	14.0	9.5	16.0	10.5	16.5	11.0	9.5
3	14.7	13.5	14.0	10.0	16.0	11.0	11.0
4	16.0	14.0	11.0	16.0	15.0	13.0	10.5
5	13.6	15.0	15.0	14.0	10.0	12.0	7.5
6	12.1	12.5	12.0	15.0	13.0	10.0	10.0
7	14.1	14.0	17.0	13.0	16.5	9.0	11.0
8	13.7	17.0	10.0	10.0	15.5	9.0	12.0
9	13.1	14.0	12.0	10.0	13.5	10.0	9.0
10	13.1	13.5	13.5	16.0	12.0	11.0	9.0
MEAN	13.8	13.7	13.3	13.2	13.9	10.7	10.3
(S.D)	(1.2)	(1.9)	(2.2)	(2.5)	(2.4)	(1.2)	(1.6)

熱サイクル 0 回では、接着強さは $13.8 \pm 1.2\text{kg}$ であった。熱サイクルを 500, 1,000, 1,500, 2,000 回と負荷した場合、その接着強さは熱サイクル 0 回の値と比較して、ほとんど変化はみられず 13kg 前後の値を示し、各々の間には有意差が認められなかった。したがって、熱

サイクル 2,000 回までの負荷は、接着強さに影響を及ぼさないものと考えられる。さらに、熱サイクル負荷を 5,000, 10,000 回と増すと、その接着強さは 10.7 ± 1.2 , $10.3 \pm 1.6\text{kg}$ とやや低下し、熱サイクル 2,000 回負荷までの接着強さと比べて劣化する傾向を示した。熱サイク

ル5,000, 10,000回負荷後の接着強さと2,000回までの接着強さとの間には各々5%の危険率で有意差が認められた。

しかし, 熱サイクル5,000, 10,000回負荷後の両者の接着強さの間には, 差はほとんどなく, 統計的有意差が認められなかった。このことから, 熱サイクル負荷の増加によって, 一旦接着強さは劣化するものの, ある程度まで劣化すると再び安定する傾向を示すものと考えられる。しかも, コントロールすなわち熱サイクル負荷をまったくしなかったものの接着強さ $13.8 \pm 1.2\text{kg}$ と熱サイクルを10,000回負荷した場合の接着強さを比較してみると, 後者が約25%低下しているに過ぎなかった。

3. 長期水中浸漬による接着強さの経時的変化

γ -METS 含有濃度6 wt %の接着性レジンの試験片を用いた長期水中浸漬試験後の接着試験の結果を表4, 図10に示す。

コントロールすなわち長期水中浸漬をしなかった試験片の接着強さは $13.8 \pm 1.2\text{kg}$ であった。30日間水中に浸漬した後の接着強さは $13.7 \pm 2.0\text{kg}$ であり, コントロールと比較してほとんど変化はみられず, 両者間には有意差が認められなかった。同様に60日間水中に浸漬後, 90日間水中に浸漬後の接着強さも, コントロールとの間にほとんど差はみられず, 各々の条件間で有意差が認められなかった。

本実験では最大90日間までの水中浸漬をし, 接着強さの経時的変化について検討したが, この期間においては

表4 長期水中浸漬試験後の接着強さ (kg)

水中浸漬期間	0	30日間	60日間	90日間
試験片 1	14.4	17.5	15.0	13.5
2	14.0	11.0	13.0	11.0
3	14.7	15.0	11.0	14.0
4	16.0	14.5	10.5	10.5
5	13.6	13.5	15.0	11.0
6	12.1	11.0	10.7	13.0
7	14.1	12.0	12.5	15.0
8	13.7	13.5	13.5	12.5
9	13.1	14.0	16.0	13.0
10	13.1	14.5	15.5	13.0
MEAN (S.D)	13.8 (1.2)	13.7 (2.0)	13.3 (2.1)	12.7 (1.4)

図10 長期水中浸漬試験後の接着強さ

接着強さに影響はなく, 安定した接着強さの耐久性が認められた。

4. 色素侵入試験

γ -METS 含有濃度6 wt %の接着性レジンと通常のPMMA レジンとの陶材に対する色素侵入試験の結果を図11に示す。

図11 色素侵入試験結果

接着性をもたない通常のPMMA レジンを台座に用いた場合, 熱サイクル500回で 60mm^2 の色素侵入界面を認めた。以後, 熱サイクル1,000回で 130mm^2 , 1,500回で 277mm^2 , 2,000回で 320mm^2 , 5,000回で 471mm^2 , 10,000回で 507mm^2 と熱サイクル負荷回数が増すにつれて, 色素侵入面積も広がっていく傾向を示した。

もともとレジンと陶材とは熱膨張係数が大きく異なっているため, 両者間に接着作用がない場合には, 当然熱サイクル試験により接着界面部に間隙を生じ, 色素の侵入が起こるものと考えられる。

一方, 接着性レジン在台座に用いた場合には, 熱サイクル500, 1,000, 1,500回までまったく色素の侵入がみられなかった(図12)。熱サイクル2,000回でわずかに

図12 色素侵入試験における熱サイクル1,500回負荷後の試験片例
(左; *r*-METS, 陶材との間隙には色素の侵入はみられない。
右; PMMA, 陶材との間隙には色素の侵入がみられる。)

15mm², 5,000回で28mm², 10,000回で84mm²の色素侵入が認められた。つまり, 熱サイクル2,000回を超えるとわずかではあるが封鎖性がくずれる傾向を示した。

しかし, 通常の PMMA レジンと比較してみると, 明らかに *r*-METS 含有接着性レジンの方が封鎖性に優れていた。

5. 破断面および接着界面の顕微鏡的観察

1) *r*-METS 含有濃度別による破断面像の相違の観察

図13a~dは *r*-METS 含有濃度が各々 0, 1, 2, 3 wt % における試験片の破断面像である。0 wt %では完全に接着界面で剝離しており, 接着効果がまったくないことが推察された。図13b, c, dでは被着体である陶歯の一部が台座レジンに残留し, しかも一部は接着界面から剝離している混合破壊像を呈していた。接着界面での剝離の様相は *r*-METS 含有濃度 1, 2, 3 wt %でそれぞれ異なり, 1 wt %で剝離面が最も広く, 3 wt %で最も狭かった。このことは, *r*-METS 含有濃度が低い場合には十分に接着効果が得られず, 接着強さ(表2, 図8)との相関を示しているといえることができる。

図14a~d, 15a~cは *r*-METS 含有濃度 4 から 10wt %までの 1 wt %おきの各濃度における試験片の破断面である。いずれも被着体である陶歯が接着界面全域に沿って一層残留しており, 接着界面での剝離は全く認められず, いわゆる被着体破壊の像を呈している。破断面に残留する陶材は図14a~b, 15a, bすなわち *r*-METS 含有濃度 4 から 9 wt %まではほとんど変化なく, 陶材が貝殻状に一層残留しているが, 図15cに示すように *r*-METS 含有濃度 10wt %では破断面に残留する陶材

は, さらに厚く接着効果が十分であることがうかがえる。これらもまた接着強さ(表2, 図8)の結果との相関を示すものと考えられる。

2) 熱サイクル負荷後の破断面像の観察

図16a~d, 17a~cは *r*-METS 含有濃度 6 wt %の接着性レジンを用いた試験片の熱サイクル負荷後の破断面像である。図16aに示す像は, 熱サイクルを全く負荷しなかった試験片の破断面像で, 被着体である陶材が全面にわたって残留する被着体破壊の像を呈していた。図16b~d, 17aはそれぞれ熱サイクル, 500, 1,000, 1,500, 2,000回負荷した試験片の破断面像である。図16aと同様の被着体破壊の像を呈しており, 熱サイクル負荷による影響はみられなかった。図17b, cは, 熱サイクル 5,000回, 10,000回負荷した試験片の破断面像である。図16aとは異なり一部接着界面での剝離がみられ, 混合破壊の像を呈していた。熱サイクル負荷が 5,000回以上になると, わずかではあるが熱サイクル負荷の影響をうけ, 接着部に界面剝離をおこす部分が現われ, 十分な接着効果が得られないものと考えられた。このことは, 熱サイクル負荷後の接着強さ(表3, 図9)の結果との相関を示すものと考えられる。

3) 長期水中浸漬後の破断面像の観察

図18a~dは *r*-METS 含有濃度 6 wt %の接着性レジンを用いた試験片の長期水中浸漬後の破断面像である。図18aは長期水中浸漬をしなかった試験片の破断面像で被着体破壊の像を呈している。図18b~dはそれぞれ, 30, 60, 90日間の水中浸漬をした試験片の破断面像である。いずれも図18aと同様の被着体破壊の所見がみられ, 水中浸漬期間90日間までは水中浸漬負荷による

a. 0 wt%濃度破断面像

b. 1 wt%濃度破断面像

c. 2 wt%濃度破断面像

d. 3 wt%濃度破断面像

図13 γ -METS 含有濃度と接着試験後の破断面像との関係

a. 4 wt%濃度破断面像

b. 5 wt%濃度破断面像

c. 6 wt%濃度破断面像

d. 7 wt%濃度破断面像

図14 r -METS 含有濃度と接着試験後の破断面像との関係

a . 8 wt%濃度破断面像

b . 9 wt%濃度破断面像

c . 10 wt%濃度破断面像

図15 γ -METS 含有濃度と接着試験後の破断面像との関係

a. 熱サイクル負荷なしの破断面像

b. 熱サイクル500回後の破断面像

c. 熱サイクル1,000回後の破断面像

d. 熱サイクル1,500回後の破断面像

図16 熱サイクル試験負荷後の接着試験破断面像

a. 熱サイクル2,000回後の破断面像

b. 熱サイクル5,000回後の破断面像

c. 熱サイクル10,000回後の破断面像

図17 熱サイクル試験負荷後の接着試験破断面像

a. 水中浸漬負荷なしの破断面像

b. 30日間水中浸漬後の破断面像

c. 60日間水中浸漬後の破断面像

d. 90日間水中浸漬後の破断面像

図18 長期水中浸漬試験負荷後の接着試験破断面像

図19 γ -METS 含有レジンと陶材の接着界面の SEM 像 (×500) P ; 陶材 R ; レジン

図21 γ -METS 無含有レジンと陶材の接着界面の SEM 像 (×500) P ; 陶材 R , レジン

図20 γ -METS 含有レジンと陶材の接着界面の SEM 像 (×5000) P ; 陶材 R ; レジン

図22 γ -METS 無含有レジンと陶材の接着界面の SEM 像 (×5,000) P ; 陶材 R ; レジン

表5 γ -METS 含有濃度と床用材料の理工学的性状

	曲げ強さ (kg/cm ²)	たわみ量 (mm)		引張強さ (kg/cm ²)	圧縮強さ (kg/cm ²)	衝撃値 (kgf·cm/cm ²)	吸水量 (mg)
		15kgf~ 35kgf	15kgf~ 50kgf				
含有濃度 1%	11.0 (0.2)	1.8 (0.0)	3.9 (0.1)	46.0 (2.2)	168 (7.5)	0.162 (0.003)	0.60 (0.05)
2%	11.2 (0.2)	1.8 (0.0)	4.0 (0.1)	47.5 (1.8)	170 (9.2)	0.165 (0.004)	0.60 (0.04)
3%	11.3 (0.1)	1.9 (0.0)	4.0 (0.1)	48.5 (1.5)	180 (10.5)	0.162 (0.003)	0.65 (0.04)
4%	11.4 (0.1)	1.9 (0.1)	4.0 (0.2)	47.9 (3.4)	180 (9.8)	0.168 (0.005)	0.65 (0.04)
5%	11.0 (0.2)	2.0 (0.1)	4.0 (0.1)	48.5 (3.1)	185 (12.5)	0.165 (0.003)	0.67 (0.04)
6%	11.4 (0.2)	1.9 (0.1)	4.0 (0.1)	49.0 (3.4)	185 (7.9)	0.165 (0.003)	0.68 (0.04)
7%	11.2 (0.1)	1.9 (0.1)	4.1 (0.2)	48.5 (2.2)	195 (8.5)	0.162 (0.005)	0.70 (0.04)
8%	11.1 (0.1)	1.9 (0.1)	4.0 (0.1)	48.5 (3.7)	195 (9.1)	0.162 (0.005)	0.75 (0.04)
9%	11.3 (0.2)	1.9 (0.1)	4.3 (0.2)	48.5 (2.8)	180 (10.2)	0.168 (0.006)	0.81 (0.05)
10%	11.1 (0.1)	1.9 (0.1)	4.3 (0.2)	47.4 (3.2)	185 (13.0)	0.160 (0.008)	0.95 (0.05)
PMMA	11.0 (0.1)	1.8 (0.1)	3.9 (0.1)	48.5 (2.5)	180 (11.0)	0.162 (0.005)	0.60 (0.04)

影響がみられなかった。これは、長期水中浸漬後の接着強さ（表4，図10）の結果と同じような傾向とみなすことができる。

4) 接着界面の SEM 像観察

走査型電子顕微鏡を用いて接着界面の観察を行った。図19, 20は γ -METS 含有濃度 6 wt %の接着性レジンと陶材との接着界面部の500倍および5,000倍 SEM 像である。陶材とレジンとが密に接合しており、両者間には間隙が認められなかった。図21, 22は γ -METS を含有しない PMMA レジンと陶材との接合面の500倍および5,000倍 SEM 像である。接合面は完全に離開しているのが観察された。これらのことから、 γ -METS 含有レジンと陶材とに密に接着しており、接着性があるものと推察された。

6. 義歯床用レジンとしての理工学的性質

接着性レジンと γ -METS 含有濃度とその理工学的性質との関係を表5に示す。

MMA 中に γ -METS を1から10wt %までの濃度で含有させた接着性レジンと、通常の PMMA レジンと比較していずれの濃度においても、曲げ強さ、引張り強さ、圧縮強さ、衝撃強さなどの機械的性質において、同等もしくはそれ以上の値をもち、 γ -METS 含有によるこれらの性質の劣化は認められなかった。しかし、表5，図23に示すように吸水量は、 γ -METS 含有濃度が増すにしたがって増加する傾向を示した。とくに、 γ -METS 含有濃度 8 wt %以上では、JIS 規格である吸水量 $0.7\text{mg}/\text{cm}^2$ を超えており、義歯床用レジンとして望ましくない傾向を示した。6 wt %以下であれば JIS 規格に抵触することなく、義歯床用レジンとして十分に有用であると考えられた。

図23 γ -METS 含有濃度と吸水量との関係

考 察

陶材は、歯科臨床とくに補綴分野で幅広く用いられて

いる。しかし、陶材と確実に接着する歯科材料がないため、その利用法にはかなりの制限があるのも事実である。

そこで、著者は陶材と接着する歯科材料について検索し、とくに歯科用接着材としてのレジンの開発を試みた。

まず、陶材とレジンとの接着の第一段階として、義歯用陶歯と PMMA レジン（加熱重合用レジン）との接着をはかってみた。

陶歯は他の義歯用人工歯材の中でも耐磨耗性、耐吸湿性、色調の不変性など多くの面で優れており、その利用範囲も広い。しかし、現状では、義歯用陶歯の維持は陶歯自身に設けた保持釘、保持孔によってはかられている。つまり、陶歯と通常の義歯床用レジンとの間には何ら接着作用がないため、機械的作用によって陶歯の維持がはかられている。そのため、陶歯の脱落、保持孔の存在による陶歯の脆弱化、それによってひきおこされる陶歯の破損、義歯床の破折、亀裂また排列スペースの狭小な部位での使用制限など多くの臨床上、技工操作上の問題をかかえている。

野谷(1978)^{54, 55)}は陶歯の保持形態が維持力と衝撃強さに及ぼす影響についての研究の中で、自家製の保持孔の設定を試み、維持力と衝撃強さの向上を試みている。しかし、その結論の中で陶歯の維持力と衝撃強さは相反する関係にあり、両者ともに最高値をもつ陶歯を見いだすことはないとしている。これは陶歯自身に設定した保持孔などの機械的維持の問題点を指摘するものであり、機械的維持以外の何らかの方法を見いだす必要性の示唆ともいえる。

Paffenbarger ら(1967)⁴⁴⁾、Myerson (1969)⁴⁶⁾、Moffa ら(1975)⁴⁷⁾らによる接着作用によって陶歯の維持を試みた報告がある。彼らは、保持孔をもたない陶歯と義歯床用レジンとの結合について、陶歯基底面にシランカップリング剤による処理を施し、direct bonding を追求した。これによるとシラン処理による結合は熱刺激による劣化を招くため、加熱重合用レジンの場合、完成直後の結合は良好であるにもかかわらず、口腔において熱サイクル刺激を受けるにしたがって、陶歯の脱落を起こすと述べている。

一般工業界では、シランカップリング剤が有機材料と無機材料とを化学的に結合させる性質(図24)^{56, 57)}を利用して、ガラス繊維への処理、合成樹脂への直接混合による強化プラスチックの性質向上、接着剤の改良、無機質フィラーの表面改質、プライマーとしての応用など

に広く用いられている (表1)⁵⁸⁾。

今回著者は、このシランカップリング剤の中でも比較的アクリル材との反応の安定している γ -METS (図1) を、義歯床用レジン (加熱重合用レジン) の MMA モノマー中に定量含有させることにより、陶歯と義歯床用レジンとの接着を試みた。本法は、シラン化合物を含有したモノマーとポリマーとによる粉液重合を行い、陶歯との接着をはかるものである。基礎実験として、接着強さ、その耐久性、封鎖性について検索した。さらに義歯床用レジンの理工学的性質が γ -METS 含有濃度によどのような影響をうけるかについても種々の試験を行い、接着性レジンとしての臨床的有用性について検討を行った。

1. 接着強さの試験法

一般にわが国では、接着強さのことを接着力と呼んでいるため、多くの混乱を生じている。増原 (1982)⁵⁹⁾によれば、接着強さとは接着剤と被着体からなる接着系の破壊に必要な力のことであり、接着力とは接着剤と被着体との間の界面の結合力のことである。すなわち、材料が破壊するまでに測定された力が接着強さであり、測定された接着強さには接着界面での結合力、被着体自体の強さ、測定温度、破壊速度、接着系の寸法などの要素が総合的に含まれていることになる。そして、上記の考え方を基本にすれば、接着強さの試験法にはいくつかの方法が考えられる。その中でも多く用いられているのは Butt joint type の引張り試験法⁴⁸⁾である。しかし、Butt joint type の引張り試験法においては、接着界面が荷重方向に対して厳密に垂直になるように設定するこ

とが困難であり、実際には引張り作用が働く前にねじれや剪断、剥離の作用が働いているものと考えられる。本実験における被着体は陶材であるため、とくにねじれなどには脆く、予備実験で Butt joint type の引張り試験を試みたが、接着力そのものを判定することは困難であった。

そこで、本実験では被着体として陶歯を用いたため、人工歯の植立方向、機能時の荷重方向等を考慮に入れ、しかも接着試験法としても非常に苛酷な剥離試験法を用いた。さらに、従来の保持ピンによる陶歯維持力と接着による維持力との比較を行うために JIS T 6511⁴⁹⁾ に準じた試験方法を用いた。

2. γ -METS 含有濃度が接着強さに及ぼす影響

表2、図8に示すように、 γ -METS 含有濃度 (wt %) にかかわらず、MMAモノマー中に γ -METS を含有させることにより、陶歯と PMMA レジン (加熱重合用レジン) との間に接着作用が認められた。とくに、1 から 4 wt % までは、 γ -METS 含有濃度が増すにつれて接着強さも向上する傾向を示した。さらに、4 から 9 wt % まで γ -METS 含有濃度を増加させることにより、接着強さは強化、安定する傾向を示した。また、10wt % まで γ -METS を含有すると、さらに接着強さが向上した。これらは、被着体である陶歯の接着界面と γ -METS の「ぬれ」に大きく関係するものと考えられる。つまり、 γ -METS 含有濃度が小さいと、十分に陶歯接着界面に γ -METS が拡散されず、濃度が増すにつれて少しずつ γ -METS の接着界面での「ぬれ」がよくなるであろう。そのため、十分に γ -METS が接着界面

図24 シランを含有したレジンと陶材表面におきた化学反応の模式図

に拡散されない1, 2 wt %の含有濃度では, 接着強さも小さい値を示したものと考えられる. しかし, 4 wt %以上になると, 接着界面に十分に *r*-METS が拡散し, それ以上濃度が増しても接着強さはほとんど変化しないのであろう.

接着強さ(表2, 図8)と破断面像(図13a~d, 14a~d, 15a~c)とを比較検討してみると, *r*-METS 含有濃度1から3 wt %までの破断面では, 接着界面での剝離が観察され, 一部に被着体である陶歯が残留する混合破壊像を呈しており, 接着作用が十分でないことを示唆していた. 4 wt %以上の *r*-METS 含有濃度では, 接着界面での剝離はみられず, 被着体である陶歯または接着体の台座レジンの一部が破壊する像を呈しており, 1から3 wt %までの *r*-METS 含有濃度の破断面とは明らかに異なる像を呈していた. すなわち, 4 wt %以上の *r*-METS 含有濃度では接着強さが向上し, 接着効果が安定しているものと推察された. しかし, 10wt %の *r*-METS 含有濃度の破断面像では, 残留する陶材が厚く完全な被着体破壊像(図15c)を呈し, 4から9 wt %までの *r*-METS 含有濃度の破断面像と異なった像を呈していた. *r*-METS を10wt %含有することにより, さらに接着強さが向上した理由は不明である.

一般工業化学では加齢剤としてのシランカップリング剤の添加濃度は1から3 wt %が必要だとしている⁵⁸⁾. しかし, 本実験においては, 安定した陶歯との接着作用を発揮させるためには4から6 wt %の含有濃度が適当と考えられた.

また, 吸水量試験では MMA 中の *r*-METS 含有濃度の増加に伴って, 吸水量が増加する傾向を示した(図23). *r*-METS 含有濃度が10wt %になると *r*-METS を含有しなかったものに比べて, 吸水量は1.5倍以上の値を示している.

JIS規格では, 義歯床用レジンの吸水量を0.7mg/cm²以下と規定しており. *r*-METS 含有濃度8 wt %以上ではこの規定に抵触するため, 義歯床材料の理工学的性質からしても *r*-METS 含有濃度は6 wt %が適当であろうと考えられた.

従来の保持ピンによる陶歯維持力は1から9 wt %までの *r*-METS 含有濃度の接着強さよりも大きい値を示しているが, これはピン周辺の陶材の強さによって影響をうけるものであり, 接着性レジンの場合も接着面を多様化することにより応力の分散をはかれば, 保持ピンによる維持力よりも大きい値を得ることも可能であると思われる. したがって, この値のみで単純に優劣を比較す

ることはできない.

なお, JIS 規格では陶歯の維持力を上顎前歯で11kgf以上としているが, *r*-METS 含有濃度4 wt %以上ではいずれも規格標準値よりもはるかに優れており(表2, 図8), 臨床においても接着性レジンによる陶歯の接着性維持は有用なものと考えられた.

3. 接着強さの耐久性

1) 熱サイクル試験の影響

本実験では, 接着強さの測定に用いた *r*-METS の含有濃度は6 wt %とし, 以後これを標準濃度とした. その理由は前述したごとく, *r*-METS の含有濃度がより高くなると, レジンの吸水量が増加して規格に抵触するようになるし, また濃度別の接着試験および破断面の観察結果から, 比較的安定性をもった接着は *r*-METS 含有濃度6 wt %のあたりで得られることが明らかになったということにある.

熱サイクルの温度は, 人が摂取する飲食物の温度範囲として下は4±3°C, 上は60±3°Cの2段階に設定した. 高温, 低温の両水槽に1分間ずつ交互に浸漬させることにより, 最高10,000回の熱刺激を与え, かなり厳しい条件下での接着強さの耐久性を検討した.

本接着性レジン接着作用は, レジン中に含まれる *r*-METS の働きによるものであるが, *r*-METS そのものが有機材料であるレジン中に含まれるため, レジン自体の機械的性質や熱的性質が接着作用に大きく影響を及ぼすものと考えられる. レジンは被着体である陶材に比して熱膨張係数³⁾, 吸水性⁶⁰⁾が著明に大きい. とくに義歯床用レジンの口腔内環境(36°C)での1日の吸水率は0.20~0.25%にのぼり, 完全に飽和すると1.5~2.0%に達すると報告されている⁶¹⁾. さらに, 陶材は脆く硬く, その反面義歯床用レジンと比較的軟質材で温度依存性が大きく, 熱膨張係数は陶材に対して10倍以上もあり, 0~100°Cまでの線膨張係数はレジンの1.27%に対し, 陶材は0.08%であるとされている³⁾. そのため, 温度差をもった水槽に交互に浸漬する熱サイクルの負荷は, 接着系に何らかの影響を及ぼすものと考えられる.

熱サイクル負荷後における接着強さは表3, 図9に示すように, 熱サイクル2,000回負荷までは接着強さにほとんど影響はみられず, 安定したその耐久性が観察された. しかし, 熱サイクル5,000, 10,000回と負荷回数が増すにつれて, 接着強さのわずかながらの劣化がみられた. このことは, *r*-METS を含有する接着性レジンと陶材との材料学的性質の違いによるものであるといえよう. 熱サイクル回数が増加すると, 接着部のレジンと陶

材の熱膨張係数の違いにより生じたストレスが蓄積し、レジンの吸水性にも影響を及ぼしているものと考えられる。

図16 a～d, 17 aに示した熱サイクル負荷後の破断面の観察においても、熱サイクル負荷回数0から2,000回までの試験片では、完全な被着体破壊像を呈していたが、図17 b, cに示した熱サイクル負荷回数5,000, 10,000回の試験片では、陶材とレジンとの界面部で一部剝離し、その他の部分に陶材が残留する混合破壊像を呈した。しかし、この影響も熱サイクル負荷回数5,000, 10,000回というかなり厳しい条件においては認められるものの、全般的には比較的良好な接着効果を示すものと考えられる。しかも、熱サイクル負荷回数5,000回における接着強さは $10.7 \pm 1.2 \text{ kg}$ 、10,000回では $10.3 \pm 1.6 \text{ kg}$ と両者の間にほとんど差がなく、統計的な有意差は認められなかった。このことは、熱サイクル負荷により接着強さはある程度まで低下するものの、その後安定する傾向にあることを示すものといえよう。r-METS 含有接着性レジン接着効果はかなり安定したものである。また、このことは接着作用が嵌合力ではなく、化学的反応によるものであることの逆説的証明と考えられる。

JIS 規格⁴⁹⁾によると、陶歯の維持力は前歯で11kgf以上とされており、熱サイクルを10,000回負荷しても、その値に匹敵する接着作用(維持力)を発揮したとみることが出来る。

2) 長期水中浸漬試験の影響

長期水中浸漬試験も熱サイクル試験と同様に接着強さの耐久性を検討するためのものである。飲食物を摂取する時以外は、口腔内温度は体温と同程度と考えられる。しかも、常に唾液によって浸潤した状態になっていることから、36°Cの温水中に試験片を長期間にわたって浸漬し、その影響について検討した。

長期水中浸漬における接着強さは表4、図10に示すように、水中浸漬期間が長くなるにつれて、わずかであるが低下する傾向を示した。しかし、コントロールすなわち水中浸漬しなかったもの、30, 60, 90日間浸漬したものの接着強さの間には、有意差が認められず、90日間までの水中浸漬では、ほとんど接着強さに影響を及ぼさないものと考えられた。

熱サイクル試験と長期水中浸漬試験のそれぞれの接着強さの耐久性に対する影響について、直接比較することはできないが、得られた試験結果の数値だけから比較してみると、90日間ぐらゐの水中浸漬では、熱サイクル2,000回負荷程度の外来性刺激にしかないものと考え

えられた。本接着性レジンの場合、36°Cで最高90日間も水中に浸漬したにもかかわらず、その接着強さが低下しないのは、同温条件下では水中であろうとも、比較的安定した接着強さを保つことを示すものである。これが熱サイクル試験となると、レジンと陶材との熱膨張係数の差が著しいため、接着界面には激しいストレスがかかるものと考えられる。接着強さの耐久性ということになれば、熱サイクル試験、長期水中浸漬ともに必要な試験であるが、本接着性レジンに関しては、長期水中浸漬試験による接着強さの低下は認められなかった。図18 a～dに示した長期水中浸漬試験後における破断面の観察でも同様の結果が得られたことと考え合わせると、本接着性レジンに安定した接着強さをもち、臨床的にも十分有用なものであると考えられる。

4. 接着性レジンを用いた際の陶材とレジン間の封鎖性

安田(1978)^{40,41)}らは金属に接着するレジンの研究の中でCo-Cr系金属床義歯のfinishing lineにおける金属とレジンとの結合状態を検討するために、色素侵入試験を行っている。そして、その結果の中で種々のfinishing lineの形態の工夫を行っても、接着作用をもたない従来のPMMAレジンを使用している限り、色素の侵入を阻止しえないことを証明している。陶歯とPMMAレジンとの間でも同様なことがいえ、どんなに歯肉形成時に工夫しても、接触界面部の汚染を防ぐことはできなかった。ことに、熱サイクルが負荷されると、陶材とPMMAレジンとの両者の熱膨張係数の違いにより、接触界面部に大きな間隙が生じ、色素の侵入のみならず食物残渣の貯留や細菌の繁殖など口腔衛生上の問題が起こってくる。これらの問題の解決には、陶材とPMMAレジンとを接着させるのが最も確実な方法と言える。長期間にわたり口腔内環境に耐えうる封鎖性が要求されるからである。

本接着性レジンによって、陶材との封鎖性がいかに向上するか検討するために、通常のPMMAレジンとの封鎖性の比較を行った。

本来、臨床に用いられる既製陶歯を用いて実験を行うべきであるが、色素侵入度を侵入面積の実測値で判定するには、それでは非常に困難であるので、色素侵入面積を測定しやすくするために、陶材の角柱を利用して本実験を行った。

図11に示される試験結果より、接着性レジンを用いた場合、熱サイクル1,500回までは全く色素の侵入がみられなかった。しかし、熱サイクル2,000回ではわずかな

色素の侵入が認められ、熱サイクルが 5,000, 10,000回と増えるにしたがって、色素侵入面積もわずかながら広がっていく傾向を示した。これは前述したように、熱サイクル回数の増加により、接着部の陶材とレジンの熱膨張係数の違いにより生じるストレスが大きくなり、その影響が現われるためであると考えられる。

一方、通常の PMMA レジンを用いた場合には、全く封鎖性は認められず、熱サイクルが増加するにしたがって、急激な色素侵入が起これ、侵入面積もどんどん広がる傾向を示した。このことは予想された結果であったが、実際の臨床の場に還元してみると、いかに陶歯と PMMA レジンとの間隙が不潔な状態になっているかが証明されたものといえよう。

当然ながら、本接着性レジンの方が PMMA レジンと比べて陶材に対する接着による封鎖性が優れており、臨床における有用性が示唆された。

5. r -METS 含有の接着性床用レジンの臨床的価値

本研究を通じて、 r -METS が陶材に対して強い接着効果を発揮することが確認された。

陶歯は他の義歯用人工歯材の中でも耐磨耗性、耐吸湿性、色調の不変性など多くの面で優れており利用範囲も広い。しかし、既製人工陶歯の維持は保持ピン、保持孔によって機械的になされているため、多くの臨床的問題を惹起している。義歯の口腔内での機能時にそれが受ける繰り返し応力は、義歯床の亀裂、破損また陶歯の脱落などの臨床上的問題を引き起こすことがある。また、PMMA レジンと陶材との理工学的性質の違いによって、封鎖性を欠き、色素侵入、食物残渣の貯留をみるなど口腔衛生上また補綴的な審美性上の問題を惹起する。さらには、人工歯排列スペースが狭小な場合、陶歯を排列できないという問題なども考えられる。

本研究の結果、 r -METS を 6 wt % 含有した接着性レジンでは、接着強さも安定し、前述した陶歯のもつ臨床的問題点を解決する意味で、大きな臨床的価値を有するものと考えられる。

臨床に用いられる歯科材料には、種々の材料学的性状の規制がある。ことに、義歯床用レジンに何らかの物質を含有させることは、本来の義歯床用レジンの材料学的性質を改変する可能性をもつ。今回は r -METS を含有させたため、義歯床用レジン (PMMA) が材料学的にどのような影響をうけたかを基礎的試験により検討した。

表 5 に示すごとく、曲げ強さでは r -METS を含有することによる劣化は全くみられず、逆に微少ではあるが

向上する傾向を示した。とくに、曲げ強さは義歯床用レジンにおいて、重要な材料学的性質の一つであり、微少でもその値が向上することは有利と考えられる。

たわみ量では、 r -METS を含有することにより、値が増していた。JIS T 6501⁵⁰⁾ では 1.5kgf から 3.5kgf 荷重時のたわみ量を 2.0mm 以下、1.5kgf から 5.0kgf 荷重時のたわみ量を 2.2mm 以上、5.0mm 以下と規定している。 r -METS 含有によって、ややたわみ量が大きくなる傾向はあるが JIS 規定に抵触するものはみられなかった。つまり r -METS 含有による問題になるようなたわみ量の劣化はないものと考えられた。

引張り張さ、圧縮強さ、衝撃強さに関しても、 r -METS を含有したものと、コントロールとの比較をしてみると、同値もしくは r -METS を含有した方がやや大きい値を示した。

これらの試験結果から r -METS 含有による義歯床材の機械的性質の劣化は認められないことがわかった。その理由として、シランカップリング剤の中でも、とくにアクリル樹脂と親和性が優れている r -METS を用いたことが挙げられるであろう。

JIS 規格では、義歯床用レジンの吸水量を 0.7mg/cm² 以下と規定している。 r -METS 含有濃度と吸水量との関係を示した図 23 より明らかなように、 r -METS 含有濃度 8 wt % 以上ではこの規定に抵触し、臨床における有用性が問題となる。しかし、7 wt % 以下では、この規定に触れることなく、義歯床用レジンとしての有用性があると思われた。実際の臨床における利用となると、義歯床用レジンの吸水量は大きな問題となるので、理工学的性質ならびに接着効果を考慮すると、6 wt % の r -METS 含有濃度が最適であると考えられた。

著者は、陶材に接着するレジンの開発のみが陶材に関する補綴学的問題点の改善策のすべてとは考えていない。しかしながら、接着作用を臨床に応用することは、種々の可能性を含むものと考え、以上の研究を基礎にして、歯科用合金と陶材に同時に接着するレジンの開発を試みていることを付記する。

結 論

MMA モノマー中にシランカップリング剤の一種である r -METS を所定量含有させ、コモノマーとしポリマーとの粉液重合法を用いて、陶歯との接着をはかった。実験項目として接着強さ、接着強さの耐久性、封鎖性、 r -METS の標準含有濃度の検定および接着性床用レジンとしての理工学的性質について基礎的実験を行

い、以下の結論を得た。

1. MMA モノマー中に r -METS を含有させることにより、PMMA レジンと陶歯との接着をはかることができた。
2. r -METS 含有濃度 4 wt % 以上で安定した接着強さを示し、破断面観察においても完全な被着体破壊の像を呈した
3. 熱サイクル試験による接着強さの耐久性は、熱サイクル 2,000 回まではほとんど影響をうけなかったが、5,000 回以上になるとやや接着強さの低下が認められた。
4. 長期水中浸漬試験による接着強さの耐久性は、90 日間まではほとんど影響をうけなかった。
5. r -METS 含有接着性床用レジンと陶材との接着による封鎖性を検討した結果、優れた封鎖性を認めた。
6. r -METS を含有させることにより床用レジンとしての機械的性質の劣化はみられなかった。しかし、吸水量試験においては、 r -METS 含有濃度が増すにつれて吸水量も増加する傾向を示した。

7. 以上の基礎的実験結果より、接着性床用レジンとして、 r -METS 含有濃度は 6 wt % が適量と考えられ、臨床における有用性が示唆された。

稿を終るにあたり、終始御懇篤なる御指導と御校閲を賜った恩師岩手医科大学歯学部歯科補綴学第一講座田中久敏教授に深甚なる謝意を表するとともに、本研究に対して数多くの御援助、御助言をいただいた岩手医科大学歯学部歯科理工学講座亀田 務教授ならびに桂 啓文講師に衷心より謝意を捧げます。さらに種々の御協力をいただきました岩手医科大学歯学部歯科補綴学第一講座の諸兄に心から感謝いたします。

本論文の要旨の一部は、昭和56年10月29日の第68回日本補綴歯科学会、昭和57年11月6日の第69回日本補綴歯科学会、昭和58年10月16日の第70回日本補綴歯科学会において発表した。

引 用 文 献

- 1) 永井一夫・寺島敏雄・大橋正敏・亀田 務・堀江港三・宮本正年・上生博義・矢崎平八郎・清野精治：人工歯の歯科理工学的再検討，特に強さについて．歯材器誌 6：51—69，1961．
- 2) 奥野善彦・野首孝祠・佐野敬一：注入型レジンとレジン歯との接着に関する研究．補綴誌 17(4)：73—81，1974．
- 3) 鈴木成重：人工歯の理工学的特性．補綴誌 6：124—129，1973．
- 4) 鈴木義彦・槽谷唯男：レジンの硬度と磨耗性についての一考察．歯材器誌 2：19—21，1955．
- 5) 平澤 忠：無機質フィラーを混和した歯科用即硬性レジンに関する研究 (Ⅱ)．歯材器誌 2(7)：629—643，1965．
- 6) 鈴木一臣・中井宏之・入江正郎・堀江港三：歯科用レジンの物性改良に関する研究，メタクリル系架橋ポリマーの表面処理と物性について．歯材器誌 2(5)：564—570，1983．
- 7) 佐藤 浩・門磨義則・中林宣男・増原英一：歯科用アクリリックレジンに関する研究，粒状ポリマーの分子量と機械的性質の関係について．歯理工誌 18：46—56，1977．
- 8) 平澤 忠・月野光男・山根正次：歯科用メタクリルレジンに関する研究 (第1報)，床用メタクリルレジンの組成について．歯理工誌 12(23)：93—100，1971．
- 9) 平澤 忠・月野光男・山根正次：歯科用メタクリルレジンに関する研究 (第2報)，床用メタクリルレジンの物理的性質について．歯理工誌 12(23)：101—111，1971．
- 10) 平澤 忠・永光達雄・永田勝久・平野 進：重合過程におけるメタクリルレジンのかたさ変化．歯理工誌 15(23)：211—218，1974．
- 11) 山賀谷一郎：床用レジンの品質改良に関する研究，親水性・疎水性レジンの配合比の変化および架強剤添加の効果について．歯材器誌 38(3)：341—358，1981．
- 12) R.G. Craig., F.A. Peyton., 長谷川二郎監訳：修復材料の歯科理工学 (下巻)．クインテッセンス社，東京，1978，145—191．
- 13) 平澤 忠編：歯科技工別冊 義歯床用レジンと歯科技工．医歯薬出版，東京，1982，21—37．
- 14) 堀 順生：レジン床義歯の加熱重合法に関する臨床的研究，混合法の検討および重合方法の相違が義歯床の

- 各部位における残留モノマー量に及ぼす影響について. 補綴誌 22:328—341, 1978.
- 15) 細井紀雄・尾花甚一: 人工歯の種類と特徴, 1 有床義歯における日本製の前歯. 補綴臨床 6(2):130—134, 1973.
 - 16) 平沼謙二: 人工歯の種類と特徴, 3 有床義歯における日本製の臼歯. 補綴臨床 6(2):138—148, 1973.
 - 17) 佐竹義昌・田中康夫: 陶歯とレジン歯間の磨耗についての観察. 歯材器誌 8:55—60, 1976.
 - 18) 仁平真佐秀: 総義歯間の咬合磨耗試験器の試作および磨耗試験結果. 歯材器誌 14:46—50, 1966.
 - 19) 地挽英彦: 人工歯ならび歯冠修復材料の衝撃滑走磨耗に関する基礎的研究 第Ⅱ報 衝撃滑走式磨耗試験機による各種材料を組み合わせた場合の磨耗について. 口病誌 41(1):109—128, 1974.
 - 20) 鈴木成重: 歯科用陶材の強度試験. 歯材器誌 6:61—63, 1961.
 - 21) 堀田宏子: 歯牙硬組織と接着する充填材料に関する研究 第1報 モノマーリガンド処理による歯牙硬組織と歯科用即硬性レジンの接着性向上について. 歯理工誌 8(5):36—41, 1967.
 - 22) 堀田宏子: 歯牙硬組織と接着する充填材料に関する研究 第2報 N.N. 3-methacryloxy 2-hydroxy-propyl phenyl glycine と M.M.A. との共重合体の合成ならびにその歯質と歯科用即硬性レジンの及ぼす影響. 歯理工誌 9(16):102—110, 1968.
 - 23) 堀田宏子: 歯牙硬組織と接着する充填材料に関する研究 第3報 反応性モノマーならびに共重合体が歯牙硬組織と歯科用即硬性レジンの接着性に及ぼす影響. 歯理工誌 10(18):61—69, 1969.
 - 24) 増原英一・中林宣男・樽見二郎: 歯質と接着する充填材パラカーフの基本的特性. 歯界展望 35(2):202—210, 1970.
 - 25) 藤沢盛一郎: アルキルボランを触媒とする歯科用即硬性レジンと歯質との接着機構について. 歯理工誌 9(17):167—173, 1968.
 - 26) 藤沢盛一郎: アルキルボランを触媒とする歯科用即硬性レジンと歯質との接着機構について(Ⅱ). 歯理工誌 10(18):47—51, 1969.
 - 27) 和久本貞雄・奥田礼一: 接着性エナメル質被覆材「エナメライト」について. 歯界展望 41(1):71—82, 1973.
 - 28) 増原英一・樽見二郎・田中晋介: 齲蝕予防材としての MMA-TBB 系レジンについて. 歯界展望 41(1):83—90, 1973.
 - 29) 茂木知治: メタクリルレジンと床用 Co-Cr 合金の接着に関する基礎的研究. 4-メタクリロオキシエチルトリメリット酸無水物の効果. 補綴誌 23:660—676, 1979.
 - 30) 竹山守男・榎淵信郎・中林宣男・増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究 (第17報), 歯質および歯科用金属に接着するレジン. 歯理工誌 19(47):179—185, 1978.
 - 31) 増原英一: 4-META接着性レジンとはなにか, その性質と適正な使用法. 歯医雑誌 35(8):850—861, 1982.
 - 32) 増原英一: 高分子歯科材料の最近の進歩. 歯界展望 51(5):954—959, 1983.
 - 33) 中林宣男・小島克則・竹山守男・増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究 (第19報), 4-META/MMA-TBB 系レジンの前処理象牙質への接着. 歯理工誌 23:29—33, 1982.
 - 34) 中林宣男・小島克則・竹山守男・増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究 (第20報), 4-META/MMA-TBB 系レジンの象牙質への接着機構. 歯理工誌 23:34—39, 1982.
 - 35) 中林宣男・竹山守男・小島克則・茂木正邦・三浦不二夫・増原英一: 歯科用即硬性レジンに関する研究 (第22報), エナメル質と 4-META/MMA-TBB 系レジンの接着について. 歯理工誌 23:88—92, 1982.
 - 36) 山下 敦・山見俊明: 架工義歯における接着性レジンの応用, その1 歯科用非貴金属合金の種類と金属被着面処理が接着力に及ぼす影響について. 補綴誌 26:584—591, 1982.
 - 37) 山下 敦・山見俊明: 架工義歯における接着性レジンの応用, その2 Adhesion Bridge (Adhesion Splint) のデザインならびに臨床術式について. 補綴誌 26:592—598, 1982.

- 38) 山下 敦・山見俊明・石井雅之・山口 威・浦本利生：架工義歯における接着性レジンの応用，その 3 接着性レジン用ニッケルクロム合金とその接着強さならびに接着耐久性について．補綴誌 26：1118—1127，1982.
- 39) 安田 登・佐々木三男・茂木知治・松元 誠・藍 稔：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 1 報 Finishing Line の断面形態が色素侵入に及ぼす影響．補綴誌 22：521—524，1978.
- 40) 安田 登・佐々木三男・茂木知治・藍 稔・中林宣男：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 22：524—531，1978.
- 41) 佐々木三男・安田 登・茂木知治・藍 稔：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 3 報 Finishing Line の断面形態について．補綴誌 23：356—360，1979.
- 42) 安田 登・佐々木三男・茂木知治・藍 稔：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 4 報 4-META coating system の臨床経過観察．補綴誌 23：361—366，1979.
- 43) 佐々木三男・安田 登・茂木知治・藍 稔：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 の接着が曲げ強さに及ぼす影響について．補綴誌 24：571—574，1980.
- 44) Paffenbarger G.C., Sweeney, W.T., and Bo. R.S. : Bonding porcelain teeth to acrylic resin denture bases. *J. Am. Dent. Assoc.* 78 : 1018—1023, 1967.
- 45) Semmelman, J.O., and Kulp. P.R. : Silane bonding of porcelain teeth to acrylic. *J. Am. Dent. Assoc.* 76 : 69—79, 1968.
- 46) Myerson, R.L. : Effects of silane bonding of acrylic resins to porcelain structure. *J. Am. Dent. Assoc.* 78 : 113—119, 1969.
- 47) Moffa, J.P., Jenkins, W.A., and Weare, R.G. : Silane bonding of porcelain denture teeth to acrylic resin denture bases. *J. Prosthet. Dent.* 33(6) : 620—627, 1975.
- 48) 日本接着協会：接着ハンドブック．日刊工業新聞社，東京，1976，171—199.
- 49) 日本工業規格 JIS T 6511 (1976) 義歯用陶歯．
- 50) 日本工業規格 JIS T 6501 (1976) 義歯床用アクリリック樹脂．
- 51) 日本工業規格 JIS K 7113 (1981) プラスチックの引張試験方法．
- 52) 日本工業規格 JIS K 7208 (1975) プラスチックの圧縮試験方法．
- 53) 村橋俊介編：プラスチックハンドブック．朝倉書店，東京，1969，771—786.
- 54) 野谷健治：陶歯の保持形態が維持力と衝撃強さに及ぼす影響に関する研究，第 1 報 既製陶歯．補綴誌 22：36—53，1978.
- 55) 野谷健治：陶歯の保持孔形態が維持力と衝撃強さに及ぼす影響に関する研究，第 2 報 自家製陶歯．補綴誌 22：54—75，1978.
- 56) 吉岡 博・池野正行：シランカップリング剤による表面改質．表面 21(3)：157—167，1983.
- 57) 新井浩一・八木恭司・坂本 功・浅田真琴・橋本弘一：市販コンポジットレジンフィラーの表面処理状態について．歯材器誌 30(1)：22—28，1973.
- 58) 信越シリコン技術資料：シランカップリング剤，1984.
- 59) 増原英一：歯科接着性レジン の基礎と臨床 上巻．クインテッセンス社，東京，1982，23—35.
- 60) 金竹哲也編：歯科理工学，医歯薬出版，東京，1970，377—378.
- 61) 永井正洋・村松篤良：義歯床用アクリリック樹脂のアイゾット衝撃強さに及ぼす吸水率の影響．医器材研報 2：71—77，1968.