

光重合型レジンの色調変化に及ぼす希釈モノマーの影響

松前 泉, 若狭 邦男*, 高橋 均
妹尾 博文, 森川 明広, 占部 秀徳
富士谷盛興, 佐藤 尚毅, 新谷 英章
山木 昌雄*

Effect of Diluent Monomers on Colour Change Vector in Visible Light-Cured Resin

Izumi Matsumae, Kunio Wakasa*, Hitoshi Takahashi, Hirofumi Senoo, Akihiro Morikawa, Hidenori Urabe,
Morioki Fujitani, Naoki Satou, Hideaki Shintani and Masao Yamaki*

(平成 8 年 3 月 29 日受付)

緒 言

コンポジットレジンを修復後のレジンの経時的な変色あるいは着色は、その組成や物性および表面性状に深く関わっていると考えられる。従来より、市販の光重合型コンポジットレジンをを用い、表面性状^{1,2)}、研磨条件^{3,4-12)}、あるいは光照射条件¹³⁾などがレジンの色調変化に及ぼす影響についての検討は種々なされてきた。たとえば、填塞されたレジンのフィラー粒径と表面の滑沢性¹⁴⁾や、フィラー含有量や吸水性などと色調安定性との関係¹⁵⁾が検討された。また、照射光の屈折、散乱、反射などがレジンの重合性に影響するため、未反応モノマーの残存や機械的諸性質の低下などが、色調の再現性に及ぼす影響についての報告もある¹⁶⁾。さらに、硬化後にマトリックスレジンの屈折率が上昇することから、市販の光重合型コンポジットレジンの中には、モノマーとフィラーを適当に選定し、屈折率の差を小さくすることも行われている¹⁷⁾。

一方、ベースレジンの様々な組み合わせの検討がレジンの色調変化を抑制する上で有効な手段であったとの報告²⁾もあるが、組成成分に着目したこのような研究は比較的少ないように思われる。従って、レジンの色調変化を理工学的物性のみならずケミカルな組成ならびに諸性質と結び付けて検討することが必要であ

る。

研究に先立ち、コンポジットレジンの主要構成成分として広く使用されている Bis-GMA と TEGDMA の組成比を変化させた光重合型アンフィルドレジンを試作し、それらの諸性質と色調変化を予備的に検討した。その結果、Bis-GMA/TEGDMA が 65/35 付近の組成比のものが重合性、非変色・非着色性に優れていることが判明した。そこで本研究は、65/35 の組成比を基準にし、性質の異なる 3 種のモノマーで希釈した Bis-GMA 系レジンを試作し、これらの内部変化による変色と常用されている着色剤を用いた場合の着色を検討し、さらに希釈モノマーの違いによる色調変化と η -電位との関係についても検索した。

材料ならびに方法

I. 実験材料

図 1 は、実験に用いられた 2 種類のメインレジンのモノマーと 3 種類の希釈モノマーの構造式であり、また表 1 はその配合比である。メインモノマー Bis-GMA の希釈モノマーとして、トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA) より分子量が小さく、また鎖の間に水酸基を持つため、TEGDMA より親水性の GDMA (Glycerol-1, 3-dimethacrylate)、および GDMA より疎水性構造を持つ NPGDMA (Neopentylglycol dimethacrylate) をあらたに組み合わせた (コードはそれぞれ BT, BG, BN とする)。さらにウレタンモノマーの IUPAC (7, 7, 9-trimethyl-4, 13-dioxo-5, 12-diazohexadecane-1, 16-diyl dimethacrylate)

広島大学歯学部歯科保存学第一講座 (主任: 新谷英章教授)

* 広島大学歯学部歯科理工学講座 (主任: 山木昌雄教授)

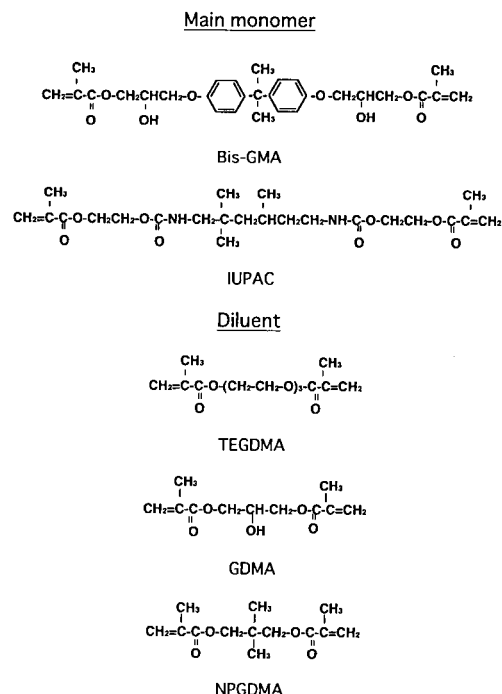


図1 使用したベースモノマーおよび希釈モノマーの構造式。

表1 試作レジンの組成

Code	Main monomer	Diluent (wt%)
BT	Bis-GMA : 63.4	TEGDMA : 34.1
BG	Bis-GMA : 68.3	GDMA : 29.2
BN	Bis-GMA : 67.2	NPGDMA : 30.3
CONT	IUPAC : 97.5	— —

CQ/DMAEMA/BHT=0.5/1.95/0.05

をコントロールとして作製した (CONT と略記する)。各材料のベースモノマーと希釈モノマーの配合比はモル濃度が同一になるように調製し、重合開始剤には光増感剤として CQ を、重合促進剤として DMAEMA を、重合禁止剤として BHT を配合した。調合した4種類のモノマーを内径 20 ± 0.1 mm, 高さ 1 ± 0.05 mm のステンレス鋼製枠に填入し、洗浄したスライドガラスで両面より圧接後、可視光線を両面より30分間照射し、硬化させた。なお、各材料につき10個の試片を作製した。

II. 実験項目

1. Accelerated test

レジンの変色試験は, Accelerated test²⁾に基づき検

討した。照射後24時間経過した各レジン試片10個のそれぞれの測色を, 微小平面曲面光度計 (MMP-1001 DP, 日本電色社, 東京) を用いて行い, 色の3刺激値 X, Y, Z から L_0^* , a_0^* , b_0^* 値を算出した。次いでアルミフイルをかぶせて遮光したガラス瓶 (内径 15 mm, 精製水 10 ml) に一個ずつ投入して密栓し, 60°C の恒温槽 (櫻式パラフィン溶融器 PK-1, サクラ精機, 東京) で30日間保管した。その後, 恒温槽から取り出し, 各試片の L^* , a^* , b^* 値を同様に測定し, 以下の式により色差 ΔE を算出した。

$$L^* = 116(Y/100)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500[(X/98)^{1/3} - (Y/100)^{1/3}]$$

$$b^* = 200[(Y/100)^{1/3} - (Z/118.1)^{1/3}]$$

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

2. 人工着色液による着色試験

表2に本実験に使用された6種類の着色液 (コーヒー液: インスタントコーヒー 4g を 100°C 蒸留水 200 ml に溶解したもの, 緑茶液: 100°C 蒸留水 200 ml に緑茶 5g から抽出, 紅茶液: 100°C 蒸留水 200 ml に紅茶 5g から抽出, 赤色3号水溶液: Erythrosine B ($\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{I}_4\text{Na}_2$: 879.61) 1g を蒸留水 100 ml に溶解, オイルオレンジ溶液: オイルオレンジ ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$: 214.22) 1g をオリーブオイル 100 ml に溶解, タバコ液: 100°C 蒸留水 200 ml にタバコ煙30本分を溶解) を示す。これら着色液に各レジン試片10個ずつを浸漬し, 37°C 中で70日間保管し, 1, 3, 5, 10日後とそれ以降10日毎の色差 ΔE を算出した。なお, 対照として蒸留水を用い, 同様の実験を行った。

表2 着色試験に用いられた着色液

着色液	処 方
コーヒー液	インスタントコーヒー 4g を 100°C 蒸留水 200 ml に溶解
緑茶液	100°C 蒸留水 200 ml に緑茶 5g から抽出
紅茶液	100°C 蒸留水 200 ml に紅茶 5g から抽出
赤色3号水溶液	Erythrosine B ($\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{I}_4\text{Na}_2$: 879.86) 1g を蒸留水 100 ml に溶解
オイルオレンジ溶液	オイルオレンジ ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$: 214.22) 1g をオリーブオイル 100 ml に溶解
タバコ液	100°C 蒸留水 200 ml にタバコ煙30本分を溶解

3. ζ -電位の測定

各試作レジンの ζ -電位は, 顕微鏡電気泳動法 Face Zeta Potential Meter (ZP-OM, 協和界面化学社, 東

京) を用いて, 0.05 M Tris-HCl buffer (pH 7.2) 中における各レジン粉砕試料の泳動速度を測定することにより求めた。なお, 観察期間は直後, 10, 30, 50, 70日後とした。

結 果

蒸留水中における Accelerated test による試作レジンの L^* , a^* , b^* 値と色差 ΔE を, 図2および図3に示す。4種類のレジンとも L^* , a^* の値は僅かながら上昇傾向を示し, b^* 値は BT, BG, BN のレジンで上昇, CONT では下降を示した。色差 ΔE は, 2.3から3.3の間であった。図4に着色試験の結果を一括して示す。コーヒー, 紅茶, 緑茶では, いずれの試作レジンにおいても色差は3.0前後であった。赤色3号水溶液では, BG レジンのみ13.1で, その他のレジンは8.8から9.9のいずれも10以下の色差を示した。オイルオレンジ溶液では, ΔE は6.0から7.8の間であり, またタバコ液ではどのレジンも14.7から15.8と大きな色差を示した。一方, 蒸留水による同期間の変色試験では, 色差 ΔE が1.9から2.5であり, 各レジン間の差は顕著ではなかった。

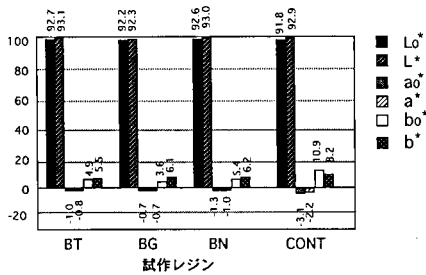


図2 Accelerated test による L^* , a^* , b^* 値の変化。

図4に, 各着色液による70日間の着色試験の結果を示す。また, 得られたそれぞれの値から, コントロールの蒸留水浸漬の L^* , a^* , b^* 値を差し引いて求めた値, すなわち真の着色量と考えられる色差 ΔE を検討し (以後これを, 色差 $\Delta E'$ とする), 図5に示す。その結果, 先の色差 ΔE よりもわずかではあるが明確に $\Delta E'$ のほうが大きくなった。

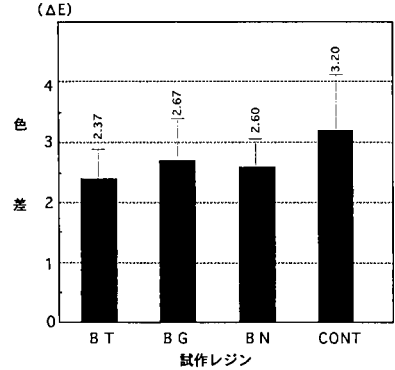


図3 Accelerated test による色差の結果。

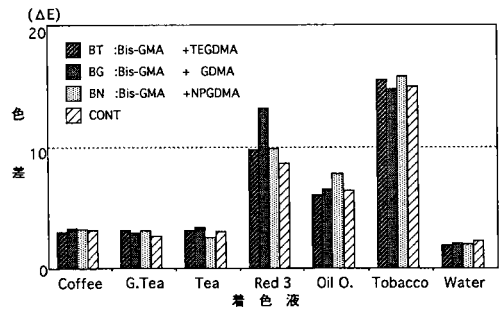


図4 各種着色液による色調変化。

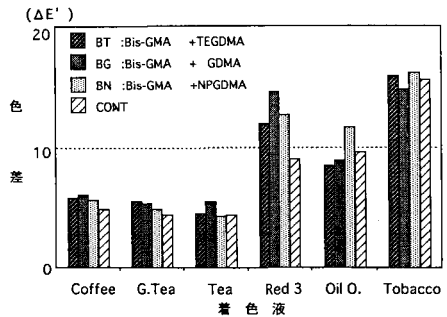


図5 各種着色液による色調変化。

表3は, 試作レジンの各観察期間における ζ -電位を示し, また表4は70日後の各レジンの ζ -電位値および色差との相関関係をまとめたものである。各着色

表3 ζ -電位の変化 (mV)

Code	0	10	30	50	70 (days)
BT	-26.6±2.2	-26.3±1.9	-26.3±1.5	-26.0±1.3	-26.0±2.0
BG	-27.8±3.4	-21.7±2.6	-22.9±1.3	-22.0±1.7	-22.0±1.9
BN	-25.3±2.3	-20.1±2.3	-22.1±2.1	-21.0±2.3	-21.0±1.3
CONT	-31.6±3.2	-30.3±3.2	-31.2±2.0	-30.7±1.9	-30.7±1.9

表4 70日後の色差と ζ -電位との相関係数

着色液	$\Delta E'/\zeta$ -電位	$\Delta E'/\zeta$ -電位
Coffee	0.6951	0.7695
G. Tea	0.7265	0.6743
Tea	-0.1171	0.3779
Tobacco	-0.1769	-0.2630
Oil. O	-0.2005	-0.8793*
Red 3	0.7125	0.8793*
D. water	-0.6263	—

** : $P < 0.02$

液により、正、あるいは負の相関関係が認められたが、なかでもオイルオレンジと赤色3号水溶液では、 $\Delta E'$ と ζ -電位間に高い相関が認められた。

考 察

本研究は光重合型レジンの色調変化に影響を及ぼす因子として、マトリックスレジン組成成分、すなわちベースモノマーと希釈モノマーに注目し、特に希釈モノマーの種類がレジンの色調変化に及ぼす影響について検討し、以下の考察を試みた。

水中浸漬による Accelerated test では、レジンの色調変化は外来着色物質によるものとは考えにくく、主として水分と温度との影響によるものと思われる。すなわち、これらの影響によりマトリックスレジンそのものが変化し、吸水、吸湿、加水分解、溶解等による化学変化、水中溶存酵素の深部への拡散に伴う酸化反応、あるいは主鎖切断、架橋分岐等を引き起こしたものと想像される。しかしながら、これらの水分及び温度による色調変化において、レジン構成する希釈モノマーによる差異は観察されず、有意な差は認められなかった(図2, 3)。

外部からの着色因子には、日常摂取している食品や嗜好品に含まれている成分が多いため、本実験では日常生活で比較的多く摂取されているコーヒー、緑茶、紅茶、タバコ液の4種類の着色液を選択し、さらに親水性あるいは疎水性の着色液としてそれぞれ赤色3号、およびオイルオレンジを用いて、フィラーを含有しない試作アンフィールド光重合型レジンに対する着色試験を行った(表2, 図5)。コーヒー、緑茶、紅茶に70日間浸漬しても色差は低く、また各レジン間に有意な差は認められなかった。一方、タバコ液による着色は、色差がこれらの3種の着色液によるそれに比較して有意に大きかった。タバコ液による着色は可溶性タールによるものであり、さらにこの色素粒子は粘稠

性油状歴青物質で水溶液には懸濁した状態で存在しているため、界面のない状態でレジン表面に接しているものと推定される¹⁸⁾。さらに、本着色液において、色差と ζ -電位との間に相関があまり認められなかったことも併せ考えると、レジンタバコ液による着色は他の着色液によるそれとは異なり、疎水結合の関与が強いことが示唆される。また、オイルオレンジ溶液においては、色差と ζ -電位間には高い相関が認められたが、本溶液による着色も単にレジンに色素が物理的に付着して着色するのみではないものと考えられる。すなわち、オイルオレンジは油性染料であるため、レジン自体の着色液への溶け込み量が多くなり、濃色化したものと推察される¹⁹⁾。従って、比較的親水性の組み合わせである BT, BG に対しては、疎水性のオイルオレンジ溶液による着色の程度が小さくなったものと思われる(図4, 5)。

一方、親水性着色液である赤色3号水溶液においては、BG で色差が有意に大きかったが、これは BG がメタクリル基の間に水酸基を持つ親水性希釈モノマー GDMA を組み合わせたレジンであったためと考えられる。

レジンの色調変化の中でも着色は、主としてレジン表面への色素の付着によるものと考えられている²⁰⁾。そこで、両者の静電的相互作用による汚れ粒子付着や、微生物付着や歯垢形成量に関係するとされる ζ -電位についても検討した(表3, 4)。 ζ -電位は固定層面と内部液の間の電位差を表わしたもので、個体表面に液相が接している界面での電気現象として最も支配的といわれている電気二重層のことである。被着面の表面自由エネルギーと汚れ粒子、特に微生物付着からスタートする歯垢形成量との間には相関を認めたとの報告もある¹⁸⁾。表4において $\Delta E'$ に示される真の着色量のうち、特にオイルオレンジ溶液および赤色3号水溶液のそれと ζ -電位との間には、 $P < 0.02$ で高い相関関係が認められた。従って、 ζ -電位も、コンジットレジンの色調変化の因子として考慮しなければならない重要なものであると思われる。

総括ならびに結論

光重合型レジンの色調変化に及ぼす希釈モノマーの影響を検索する目的で、ベースモノマー (Bis-GMA) に3種の希釈モノマー (TEGDMA, GDMA および NPGDMA) をそれぞれ配合し、蒸留水中における Accelerated test, 着色試験および ζ -電位の測定を行った。

着色試験後の色差と ζ -電位との間には高い相関の認められるレジンがあり、レジン表層部における界面

動電位が着色に関与していることが判明した。また、配合された希釈モノマーによりその着色の程度に差異が認められ、親油性基を有するモノマーにより希釈されたレジン (Bis-GMA/NPGDMA) は、疎水性の高い着色液 (オイルオレンジ) に比較的顕著に着色し、一方親水性基をもつレジン (Bis-GMA/GDMA) は、水溶性の着色液 (赤色 3 号) の影響を比較的強く被っていた。

このように、レジンの着色・変色には、ベースレジンの希釈モノマーも深く関与していることが明らかとなり、従って、色調変化の少ない光重合型レジンの開発には、希釈モノマーの影響も考慮しなければならないことが示唆された。

文 献

- 1) 井上正臣, 平野忠彦: レジン充填の表面亀裂と仕上げ研磨法の影響について. 口病誌 28, 98-104, 1961.
- 2) 宮沢正臣, 細田裕康, 総山孝雄: レジン充填の仕上げ研磨時期と表面亀裂について. 歯材器誌 10, 89-92, 1964.
- 3) 池田忠雄: 現用コンポジットレジンの変色に関する基礎的検討 レジン変色試験法に対する一提案. 日歯保誌 29, 1622-1670.
- 4) 林 弘之, 久保至誠, 佐伯謙吾, 田中秀幸, 松元 仁: 可視光線重合型コンポジットレジンの変色に関する研究—色素液浸漬試験と仕上げ研磨時期の検討—. 日歯保誌 28, 718-722, 1985.
- 5) 林 弘之, 前島和子, 毛塚和宏, 大串貫太郎, 河野 篤: コンポジットレジンの比較試験成績 III 変色試験成績. 歯材器誌 26, 76-79, 1972.
- 6) Hayashi, H., Maejima, K., Kezuka, K., Ogushi, K., Kono, A. and Fusayama, T.: In vitro study of discoloration of composite resins. *J. Prosthet. Dent.* 32, 66-69, 1974.
- 7) 五十嵐清治, 赤岡邦達, 小松久憲, 下河辺宏功, 岡田泰紀: 各種コンポジットレジンの表面性状—表面アラサと着色との関係について—. 日歯保誌 19, 296-302, 1976.
- 8) 久光 久, 酒井彬博, 横山尚人, 高山恭一, 岩久正明: コンポジットレジンの変色に関する研究—表面処理法と測定機器について—. 日歯保誌 20, 149-153, 1977.
- 9) 林原久盛, 畠田真貴子, 松原淑子, 董 瑞香, 三登龍郎, 佐藤尚毅, 新谷英章, 井上時雄: 疎水性コンポジットレジンに関する研究—第 1 報 色素浸漬試験—. 日歯保誌 25, 20-28, 1982.
- 10) 佐藤尚毅, 行広 映, 鍵山陽子, 山根いづみ, 佐藤淳子, 甲斐真貴子, 林原久盛, 新谷英章, 井上時雄: コンポジットレジンの着色に及ぼす研磨の影響. 広大歯誌 16, 283-290, 1984.
- 11) 林 弘之, 佐伯謙吾, 田中秀幸, 張 逸鴻, 池辺直美, 木下久子, 宮内厚子, 松元 仁: 可視光線重合型コンポジットレジンの変色に関する研究. 第 2 報 光照射条件と仕上げ研磨時期について. 日歯保誌 29, 561-566, 1986.
- 12) 林美加子, 鳥井康弘, 鳥居光男, 土谷裕彦: コンポジットレジンの変色に関する研究—とくに酸素と温度の影響について—. 日歯保誌 33, 1550-1556, 1990.
- 13) 小木曾政則: 可視光線重合型コンポジットレジンの光照射に伴う色調変化に関する研究. 日歯保誌 31, 79-106, 1988.
- 14) Soderholm, K.-J.: Degradation of glass filler in experimental composites. *J. Dent. Res.* 60, 1867-1875, 1981.
- 15) 日野輝男, 新井浩一: 長期水中浸漬による可視光線重合型コンポジットレジンの崩壊に関する研究. 歯材器 9, 561-576, 1990.
- 16) 平林 茂: 可視光線重合コンポジットレジンの吸水率と水分の脱着率. 歯材器 9, 878-883, 1990.
- 17) 下村 博, 久光 久, 和久本貞雄: 可視光線重合型レジンについて—レーザーラマンスペクトルによる重合度の測定—. 日歯保誌 29, 1252-1266, 1986.
- 18) 化学大辞典. 共立出版, 東京, 683, 1963.
- 19) 森川公博, 大井通彰, 奥秋敏成, 野中修一, 牧田輝夫, 渡貫 健: 光重合型コンポジットレジン表面滑沢材 [ペルフィールブライトナー] の効果—耐着色性について—. 日歯保誌 33, 698-706, 1990.
- 20) Glantz, P.O. and Larsson, L.A.: Surface roughness of composite resins before and after finishing. *Acta Odontol. Scand.* 30, 335-347, 1972.
- 21) Satou, J., Fukunaga, A., Satou, N., Shintani, H. and Okuda, K.: Streptococcal adherence on various restorative materials. *J. Dent. Res.* 67, 588-591, 1988.

お詫びと訂正のお願い

本誌中「光重合型レンジの色調変化に及ぼす希釈モノマーの影響」共同執筆者お名前に、旧字と新字表記の誤り、及び学会記事の会名に誤りがありました。

ここに謹んでお詫び申し上げますとともに、訂正をお願い致します。

誤

若狭 邦男

正

若狭 邦男

(210頁・目次)

第79回広島大学歯学会総会 第79回広島大学歯学会例会 (目次)