

①

各種多官能性モノマーの
光増感剤に対する重合特性

占部 秀徳

学位論文

各種多官能性モノマーの光増感剤に対する重合特性

占部 秀徳

広島大学歯学部歯科理工学講座

1989年

謝辞

本研究の遂行にあたり、御懇篤なる御指導と御校閲を賜った広島

学位申請者 占原 秀雄

謝辞

本研究の遂行にあたり、御懇篤なる御指導と御校閲を賜った広島大学歯学部歯科理工学講座山木昌雄教授に深厚なる謝意を表します。また、御助言、御校閲を賜った本学歯科補綴学第一講座津留宏道教授ならびに本学歯科保存学第一講座新谷英章教授に深謝いたします。さらに本研究を行うにあたり、御協力戴いた本学歯科理工学講座若狭邦男助教授、平雅之助手ならびに歯科理工学講座教室員各位に感謝いたします。

論文内容要旨

主論文題目

各種多官能性モノマーの光増感剤に対する重合特性

学位申請者 占部 秀徳

歯冠修復材料として光重合型コンポジットレジンが臨床において急速に普及してきた。その理由として、これまでの化学重合型コンポジットレジンに比較して光重合型コンポジットレジンには、光照射されなければ重合が開始しないため、賦形性が容易で操作時間が任意に取れる、また充填時に気泡の混入が少ない等の利点が挙げられる。この反面、表層から重合が開始するため、光が到達しない深部では、未反応モノマーの存在により機械的性質の低下や歯髄為害作用を惹起するといった欠点も指摘されるなど重合性の改善が求められている。

この光重合型コンポジットレジンの重合性に影響を及ぼす因子としては、ベースモノマー自身の重合特性あるいは希釈モノマーとの量比、重合開始剤の種類と量、フィラーの種類や含有量等が報告されている。しかし、これらの組成成分がレジン重合性に及ぼす影響については、未だ十分には解明されていない。

本研究では、光重合型コンポジットレジンの重合性に及ぼす影響について、重合開始剤のうち特に還元剤の量と種類そしてモノマーならびにフィラーの光学的性質から検討を行った。これらの知見を基に、重合性の改善を目的として四官能性ウレタンモノマーをベースモノマーとしたレジンを試作し、以下に示す3項目によりなる基礎的実験により歯科的応用性について検討を行った。

実験1では、2,2-bis [4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl] propane (以下、Bis-GMA)・triethylene glycol dimethacrylate (以下、3G) コモノマーの組成比の違いによる重合性の検討を行い、さらに、光増感剤camphorquinone (以下、CQ) に対して還元剤dimethylaminoethyl methacrylate (以下、DMAEMA) ならびにdimethyl-p-toluidine (以下、DMPT) の添加量を変えてレジン重合性に及ぼす影響について検討を加えた。

実験2では、モノマーと各種無機フィラーの透過率と屈折率の測定を行い、フィラー添加がレジン重合性にどのように影響を及ぼすかについて、硬化深度から検討を行った。

実験3では、四官能性ウレタンモノマーbis-(1-methacryloyloxy-3-acryloyloxy-2-propanetriyl)-N,N'-hexamethylene dicarbamateをベースモノマーとし、3G、neopentyl glycol dimethacrylateそしてdiacryloyl pentylidene pentaerythriteの3種類を希釈モノマーとしたコモノマーを試作し、その重合性を機械的性質ならびに反応速度論的解析により検討した。さらに、歯科的応用を検討するために有機複合フィラーをコモノマーに添加した光重合型コンポジットレジンを試作し、重合性ならびに歯科的応用の可能性について検討を加えた。

その結果、以下のような結論を得た。

1) Bis-GMA・3Gコモノマーは、その組成比により重合性は異なり、60wt%Bis-GMA組成のコモノマーが最も良好な重合性を示した。また、還元剤DMAEMA、DMPTを光増感剤CQ0.5wt%に対して同量の0.5wt%添加することによって、コモノマーの重合性は最も良好となり、これ以上添加しても重合性の向上は認められなかった。

2) Bis-GMAの屈折率(n_D^{20})は、1.5510と3Gの1.4602よりも高い値であった。また、各フィラーの屈折率は、シリカ系1.45、アルミナ系1.55を示し、シリカ・アルミナ系は、その組成により屈折率が変化することが明らかとなった。そして、フィラーを添加した場合、硬化深度は、モノマーとフィラーの屈折率が近似しているものほど大きくなる傾向を示した。

3) 四官能性ウレタンモノマーをベースモノマーとして使用した場合、従来から使用されているBis-GMAをベースモノマーとして使用した場合と比較して、残留モノマー量は1/2~1/5と少なく、重合時の活性化エネルギーも1/2~1/10と小さくなり良好な重合性を示すことが判明した。また、3種類の希釈モノマーによって、それぞれ重合性が異なることから、重合体の機械的・物理的性質は、希釈モノマーに依存することが判明した。

4) 四官能性ウレタンモノマーをベースモノマーとして、有機複合フィラーを添加した試作光重合型コンポジットレジンの機械的・物理的性質は、有機複合フィラー自体のモノマーの反応性ならびに含有量に影響されることが明らかとなった。

以上の結果、光重合型コンポジットレジンの重合性は、モノマーの組成比、重合開始剤特に還元剤濃度そしてフィラーの光学的性質に依存し、また、今後、四官能性ウレタンモノマーは、歯科的応用が可能であることが示唆された。

目次

第I章	概要	1
第II章	モノマーの重合特性	
第1節	序言	3
第2節	実験材料・方法及び装置	5
第3節	実験結果	16
第4節	考察	34
第III章	レジン重合性に及ぼすフィラー組成成分の影響	
第1節	序言	46
第2節	実験材料・方法及び装置	49
第3節	実験結果	58
第4節	考察	70
第IV章	四官能性ウレタンモノマーの応用と材質強化について	
第1節	序言	81
第2節	実験材料・方法及び装置	83
第3節	実験結果	98
第4節	考察	135
第V章	結言	147
参考文献		149

第 I 章 概要

可視光線重合型コンポジットレジンが臨床に登場して以来、歯冠修復材料として急速に普及した。これは、光照射しなければ重合が開始しないため、賦形性が容易で操作時間が任意にとれること、また、1ペーストタイプであることから、充填時の気泡の混入が少ない等の利点を有している点にあった。しかし、この反面、表層から重合が開始するため、光が到達しない深部での重合は十分でないために、機械的性質の低下や未反応モノマーによる歯髄為害作用を惹起するといった問題も挙げられている。

一方、光重合型コンポジットレジンは、基本的には、モノマー、重合開始剤、そしてフィラーなどから構成されているが、重合性ならびに機械的性質は、これら使用されている主要構成成分各々での種類や含有量などによって異なっている。しかしながら、組成成分

がどのように重合性に関与しているかについては、未だ十分には解明されていない。

本研究では、光重合型コンポジットレジン
の重合性に及ぼす影響を主要構成成分につい
て、特に重合開始剤のうち、還元剤の量と種
類、そしてフィラーならびにモノマーの光学
的性質から検討を行った。さらに、これらの
基礎的知見をもとに、重合性の改善を目的と
して四官能性ウレタンモノマーをベースモノ
マーとしたコモノマーを試作し、歯科的応用
の可能性の検討を行った。

第II章 モノマーの重合特性

第1節 序言

歯冠修復用光重合型コンポジットレジン¹⁾は、無気泡充填が可能であり、操作性が容易である等の利点を有するため、臨床において急速に普及した。しかしながら、光が到達しない深部においては、未重合部が存在し、歯髄為害作用ならびに機械的性質の低下といった問題も生じている。

また、この様なコンポジットレジン²⁾は、Matrix相、Surface Interfacial相³⁾そしてDispersed相⁴⁾から成り、Dispersed相すなわち、コンポジットレジン組成の大部分を占めるフィラーは、機械的・物理的性質を左右する重要な因子の一つである⁵⁾。そして、Matrix相であるモノマーの性状もこれら諸性質に及ぼす影響は大きい。従って、より優れた多官能性

モノマーの研究開発がなされている。^{7) 9) 10)}

現在、コンポジットレジンベースモノマーとして、最も一般的に使用されている多官能性モノマーの一つに、1962年、Bowen¹¹⁾が Bisphenol-A と glycidyl methacrylate から開発した 2,2-Bis[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propane (以下、Bis-GMA) がある。この Bis-GMA は、粘度が高く、単独で使用することが困難であるため、粘度が低く反応性を有する Triethylene glycol dimethacrylate (以下、3G) の様な希釈モノマーを併用して粘度調整を行っている。ところが、Bis-GMA と希釈モノマーとの組成の違いによる重合挙動¹²⁾については不明な点が多い。

一方、コンポジットレジンの重合反応に関与している触媒系に関する研究は^{13) -15)}少なく、現在市販されている光重合型コンポジットレジンの重合開始剤である光増感剤ならびに還元剤の定量、定性分析では、各製品間で種類ならびに含有量に相違が認められると報告され

16) - 18) している。ところが、触媒系の濃度や種類がレジジン重合性に及ぼす影響は詳細に検討されていない。

そこで、本研究では、光重合型コンポジットレジジンの重合挙動を解明する目的で、シンプルな系の組成比を変えた Bis-GMA・3Gモノマーを調整し、重合開始剤のうち、還元剤の濃度を変えて、その影響を明らかにし、続いて、重合開始剤の種類が重合挙動に及ぼす影響について検討を行った。

第2節 実験材料・方法及び装置

I 試作モノマー

本実験には、Bis-GMA(EpoxyLite社製)と3G(東京化成社製)を使用した。そして、Bis-GMA重量比が100wt%, 80wt%, 60wt%, 40wt%, 20wt%, 0wt%となるようにBis-GMA・3Gモノマーの調整を室温で行った。

II 重合開始剤

重合開始剤は、光増感剤として Camphor-quinone (東京化成社製、以下 CQ) を Taira¹⁸⁾ の市販品の分析を参考にして、0.5wt% と一定量とした。還元剤は、Dimethylaminoethyl methacrylate (東京化成社製、以下 DMAEMA) と Dimethyl-p-toluidine (東京化成社製、以下 DMPT) を使用した。

Bis-GMA・3G コモノマーは、重合開始剤添加後 24 時間冷暗所にて保存したものを実験に使用した。このような保存処置によって、重合開始剤添加時の気泡の脱胞 および Bis-GMA・3G コモノマーの均一化を図った。

III 実験方法

1. Bis-GMA・3G コモノマーの場合の組成比と重合開始剤濃度の影響

表 1 に示すように Bis-GMA・3G コモノマーを調整し、その組成比ならびに重合開始剤濃度が重合にどのように影響するかを検討するため、以下の実験を行った。

表1 実験で使用したBis-GMA・3Gモノマー組成

Types of monomers	components	Photo-initiator		Code
		CQ wt%	DMAEMA wt%	
A monomer	100% Bis-GMA 0% 3G	0.5	0	A-1
		0.5	0.5	A-2
		0.5	1.0	A-3
B comonomer	80% Bis-GMA 20% 3G	0.5	0	B-1
		0.5	0.5	B-2
		0.5	1.0	B-3
C comonomer	60% Bis-GMA 40% 3G	0.5	0	C-1
		0.5	0.5	C-2
		0.5	1.0	C-3
D comonomer	40% Bis-GMA 60% 3G	0.5	0	D-1
		0.5	0.5	D-2
		0.5	1.0	D-3
E comonomer	20% Bis-GMA 80% 3G	0.5	0	E-1
		0.5	0.5	E-2
		0.5	1.0	E-3
F monomer	0% Bis-GMA 100% 3G	0.5	0	F-1
		0.5	0.5	F-2
		0.5	1.0	F-3

1 - 1 . Isothermal differential scanning calorimetry (DSC)による重合時の発生熱量、ピークタイム、ピーク高さの測定

可視光線照射器 Quick Light(モリタ社製)にて、表1に示した Bis-GMA・3G コモノマーに光照射した時の重合反応挙動を熱分析装置 DT-30(島津社製)を用いて、DSC等温法により検討を行った。

解析の因子としては、図1に示すように、光照射した時の A)重合時の発生熱量 B)重合発熱がピークに達するまでの時間(ピークタイム) C)発生エネルギー率(ピーク高さ)の3因子を、島津データ処理システム(TANAT 1)を用いて求めた。データは、3試料の平均値を算出した。

また、表2にDSC等温法の実験条件、図2に装置の模式図を示した。試料側アルミニウムセルと照射口との距離は3mmである。リファレンス側には、空のアルミニウムセルを使用し環境温度37℃恒温で光照射し重合を行った。

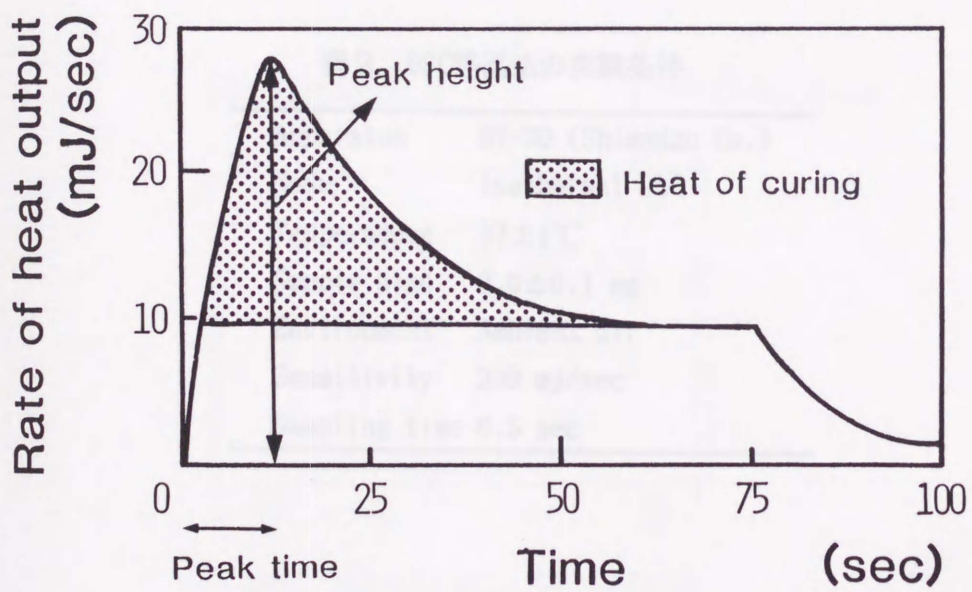


図1 DSC等温法による解析因子

表2 DSC等温法の実験条件

Apparatus	DT-30 (Shimadzu Co.)
Mode	Isothermal DSC
Temperature	$37 \pm 1^\circ\text{C}$
Sample size	$3.0 \pm 0.1 \text{ mg}$
Environment	Ambient air
Sensitivity	200 mJ/sec
Sampling time	0.5 sec

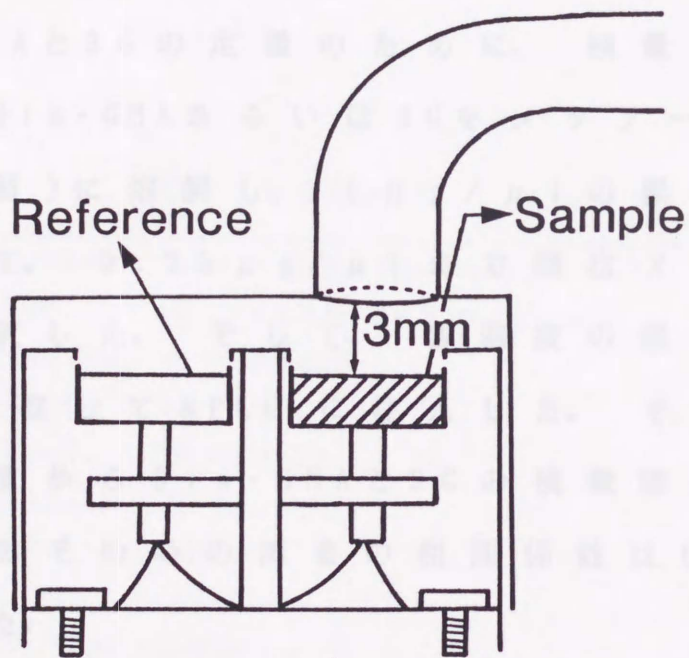


図2 照射口とDSCセル部の模式図

1 - 2 . 残 留 モ ノ マ ー 量 測 定

残留モノマー量の測定は、高速液体クロマトグラフィー（以下、HPLC）を用いて定量を行い実験条件を表3に示した。

Bis-GMAと3Gの定量のために、検量線を作製した。Bis-GMAあるいは3Gをメタノール（片山化学社製）に溶解し、 $1\mu\text{g}/\mu\text{l}$ の標準試料を作製して、 $0.25\mu\text{g}/\mu\text{l}$ まで順次メタノールにて希釈した。そして、各濃度の標準試料を $10\mu\text{l}$ 採取してHPLCに注入した。その時のピーク面積からBis-GMAと3Gの検量線を作製した。なおその時の両者の相関係数は0.9以上であった。

測定試料は、直径6.0mm高さ3.0mmのテフロン型にモノマーを填入して、プラスチックストリップス（Hawe-Neos Dental社製、No.687厚さ0.05mm）を介在させ、光照射し重合させた。そして、この重合体を粉碎し、試料重量を電子分析天秤（島津社製、LIBROR AEL-200）を用いて精秤し、メタノール 2mlに48時間浸

表3 HPLCの実験条件

Apparatus	Twinkle (Japan Spectroscopic Co.)
Column	GEL 110 (size $\phi 4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$)
Mobile Phase	90 % MeOH-H ₂ O
Flow rate	2.0 ml/min
Detector	UVIDEC:100 II
Wavelength	254 nm
Range	0.16 OD
Integrator	Chromatopac C-R3A
Temperature	Constant 30 °C

漬した後、3000rpm(1158G)15分間遠心分離し、その上清を10 μ l採取してHPLCに注入した。そして、作製した検量線を用いてピーク面積より、Bis-GMAと3Gの定量を行った。

照射時間は、40秒ならびに180秒で、重合反応に及ぼす照射時間の影響も合わせて検討を行った。

1-3. ヌーブ硬さ測定

測定用試料は、残留モノマー量測定に用いたものと同様に、直径6.0mm高さ3.0mmのテフロン型にコモノマーを填入し、上面にプラスチックストリップスを介在させて、40秒あるいは180秒光照射し重合を行った。Bis-GMA・3Gコモノマーは、還元剤DMAEMAを0.5wt%, 1.0wt%添加したものをを用いた。

重合体は、常温重合型レジン(G.C社製、REPAIRSIN)で包埋を行い、流水下で超低速切断機(Buhler社製、Isomet)を使用し、半円筒型に切断した。尚、重合体のレジン包埋時に包埋用レジンの影響を避けるために、表面を

マスキング材(クラレ社製、Kura Ace)で被覆した。切断した重合体は、微小硬度計(明石社製、MVK)を使用し、荷重50g、荷重保持時間30秒の条件で測定を行った。測定部位は、表層から0.5mm間隔で、各深さ3カ所測定し3試料の平均値を求めた。

2. Bis-GMA・3G最適組成比モノマーでの重合開始剤の種類と濃度の影響

実験1の結果より最適組成比のBis-GMA・3Gモノマーを使用して重合開始剤の種類と濃度がどのように重合に影響を及ぼすかを以下の実験を行い検討した。重合開始剤は、光増感剤CQを、0.5wt%と一定量として、還元剤DMAEMAあるいはDMPTの添加量を0, 0.25, 0.5, 1.0wt%とした。

2-1. DSC等温法による重合時の発生熱量、ピークタイム、ピーク高さの測定

1-1.と同様な方法を用いて、3つの解析因子 A)重合時の発生熱量 B)重合発熱がピーク

に達するまでの時間（ピークタイム）(C)発生エネルギー率（ピーク高さ）から検討を行った。

2-2. 残留モノマー量測定

1-2. と同様な方法で測定を行った。

第3節 実験結果

1. Bis-GMA・3Gコモノマーの場合の組成比と重合開始剤濃度の影響

1-1. DSC等温法による重合時の発生熱量、ピークタイム、ピーク高さ

重合開始剤 CQ/DMAEMA=0.5wt%/0.5wt%を添加したコモノマーに光照射した時のDSC曲線を図3に示した。各コモノマー組成とも光照射によって急速に発熱反応が起こり、いったんピークに達した後、緩やかに減衰しながらも発熱が継続していることが認められた。

発生熱量、ピークタイムそしてピーク高さの結果を表4に示した。

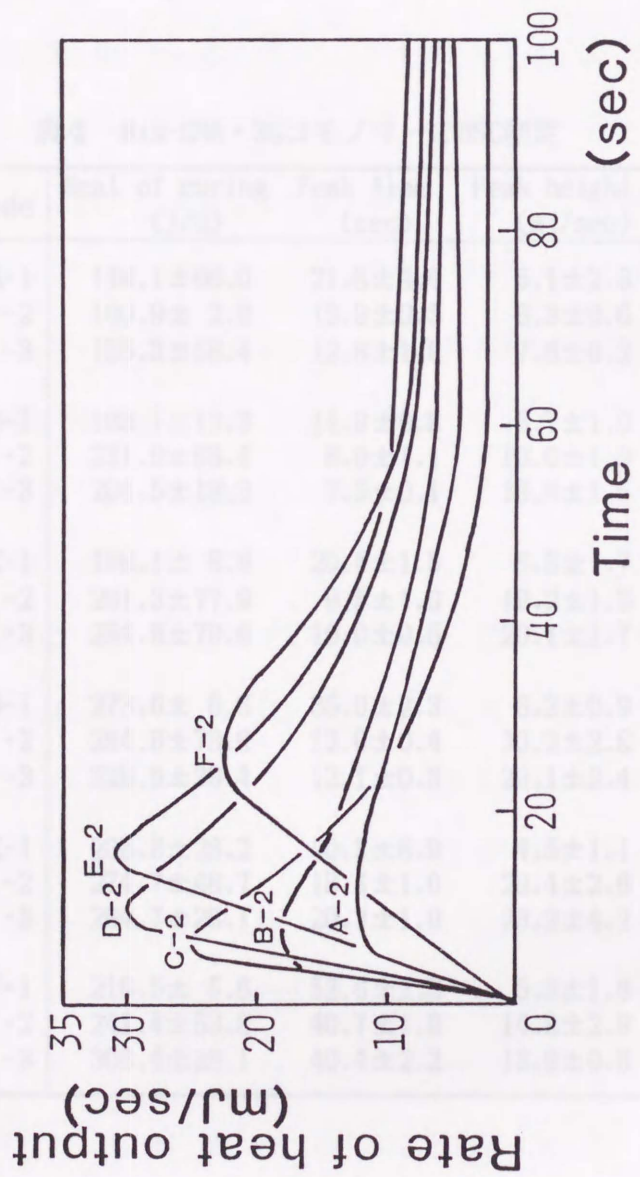


図3 CQ/DMAEMA=0.5wt%/0.5wt%添加コモノマーのDSC曲線

表4 Bis-GMA・3GモノマーのDSC測定

Code	Heat of curing (J/G)	Peak time (sec)	Peak height (mJ/sec)
A-1	149.1±66.0	21.8±4.0	5.1±2.3
-2	160.9± 2.8	13.9±0.5	6.3±0.6
-3	155.3±58.4	12.8±1.8	7.6±0.2
B-1	193.1±13.3	14.9±0.8	5.7±1.0
-2	231.9±68.4	8.9±1.1	13.6±1.0
-3	204.5±13.3	7.5±0.1	16.6±1.5
C-1	198.1± 8.9	20.4±1.5	6.5±1.7
-2	291.3±77.9	9.8±1.0	19.2±1.5
-3	284.8±79.6	10.0±0.5	20.1±1.7
D-1	273.8± 6.6	35.0±2.3	6.2±0.9
-2	284.8±78.6	12.0±0.4	30.2±2.8
-3	326.6±39.4	12.1±0.8	29.1±3.4
E-1	208.8±23.2	40.3±6.9	4.5±1.1
-2	274.7±48.7	18.4±1.0	29.4±2.6
-3	294.7±29.1	20.3±1.0	23.2±4.2
F-1	216.5± 5.6	52.6±2.6	5.3±1.6
-2	241.4±53.8	40.7±1.0	14.8±2.8
-3	308.4±28.1	40.4±2.2	13.9±0.8

1-1-A)重合時の発生熱量

還元剤 DMAEMA を 0.5wt%, 1.0wt% 添加したモノマーの発生熱量は、DMAEMA を添加しないものと比較すると大きな値を示した。また、Bis-GMA 量が 40~60wt% の時、還元剤添加の有無に関係なく、198.1~326.6 J/G と発生熱量は最大となり、100wt% Bis-GMA に比較して 2~3 倍の発生熱量であった。

1-1-B)重合発熱がピークに達するまでの時間(ピークタイム)

還元剤未添加のコモノマーは、DMAEMA を添加したコモノマーに比較し、ピークタイムは長くなっている。また、0.5wt%, 1.0wt% DMAEMA 添加コモノマーでは、60~80wt% Bis-GMA 量で 7.5~10.0 秒とピークタイムは最も短くなった。そして、Bis-GMA 量の減少にともなって、ピークタイムは長くなり、3G 単体では 40 秒とピークタイムは最長を示した。また、DMAEMA 濃度による相違は認められなかった。

1-1-C)発生エネルギー率(ピーク高さ)

還元剤未添加のコモノマーは、60wt%Bis-GMA量で6.5mJ/secとピーク高さは最高となっているものの、DMAEMAを添加したコモノマーと比較すると1/3~1/5の値であった。また、DMAEMAを0.5wt%,1.0wt%添加した場合のピーク高さは、40wt%Bis-GMA量で29.1~30.2mJ/secと最高を示した。しかし、DMAEMA濃度による相違は認められなかった。

1-2. 残留モノマー量

HPLCによるBis-GMAと3Gのクロマトグラムを図4に示した。Bis-GMAと3Gのリテンションタイムは、それぞれ、13.3分と5.7分であった。図5-a,bにBis-GMAと3Gの検量線を示した。そのときの相関係数は0.998と0.997であった。

表5に照射時間40秒ならびに180秒の測定結果を示す。180秒照射では、Bis-GMA単体を除く他のコモノマー組成で、還元剤DMAEMA添加の有無に関係なく、同程度の残留モノマー量であった。しかし、40秒照射では、DMAEMAの添加によって、残留モノマー量は減少した。

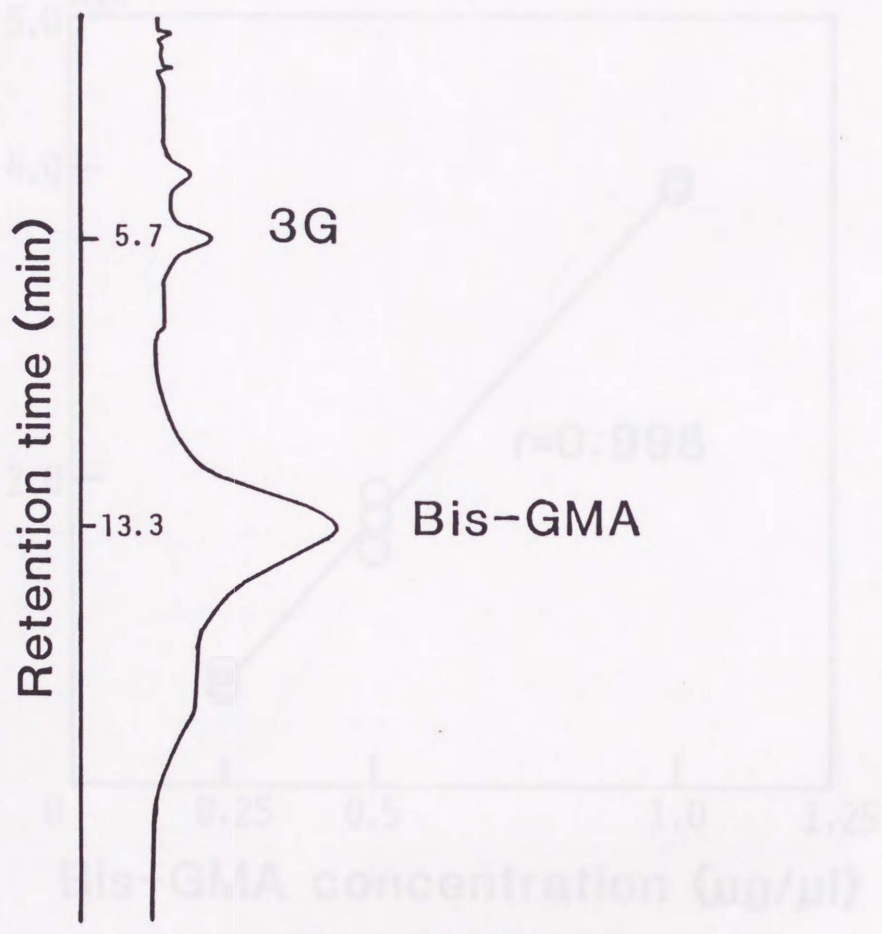


図4 HPLCによるBis-GMA・3Gのクロマトグラム

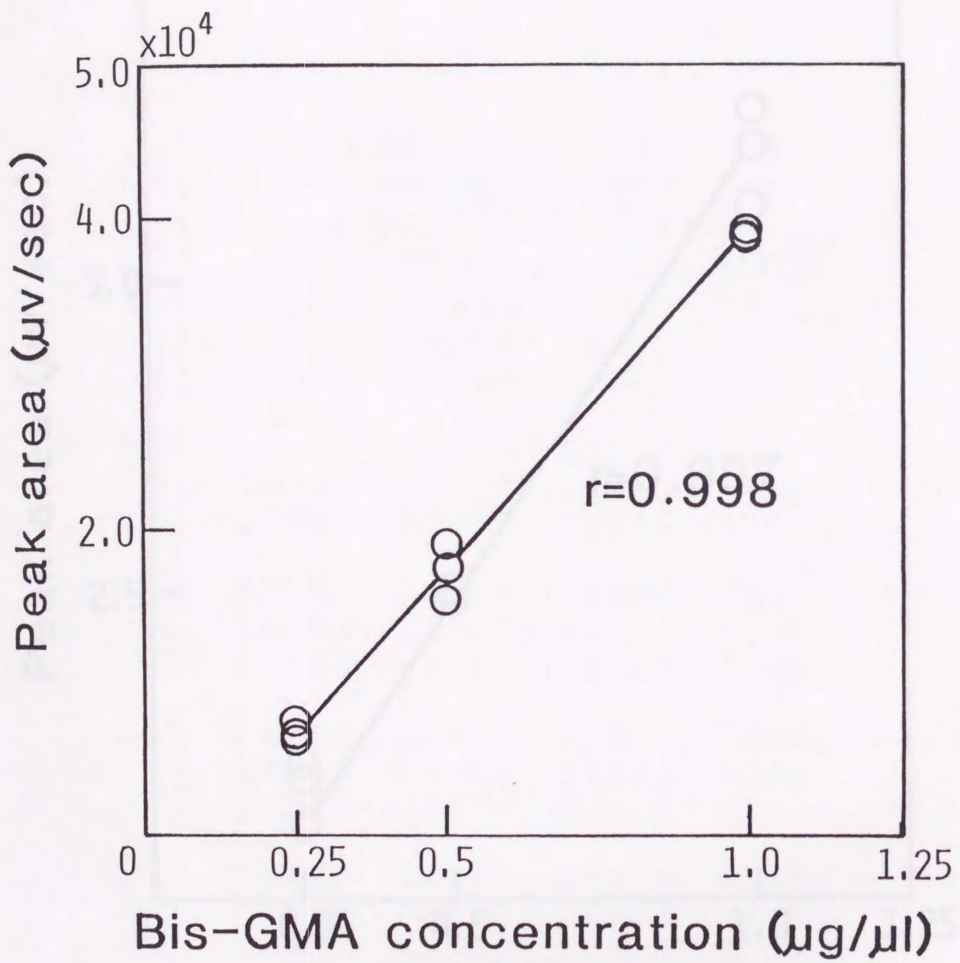


図5-a Bis-GMAの検量線

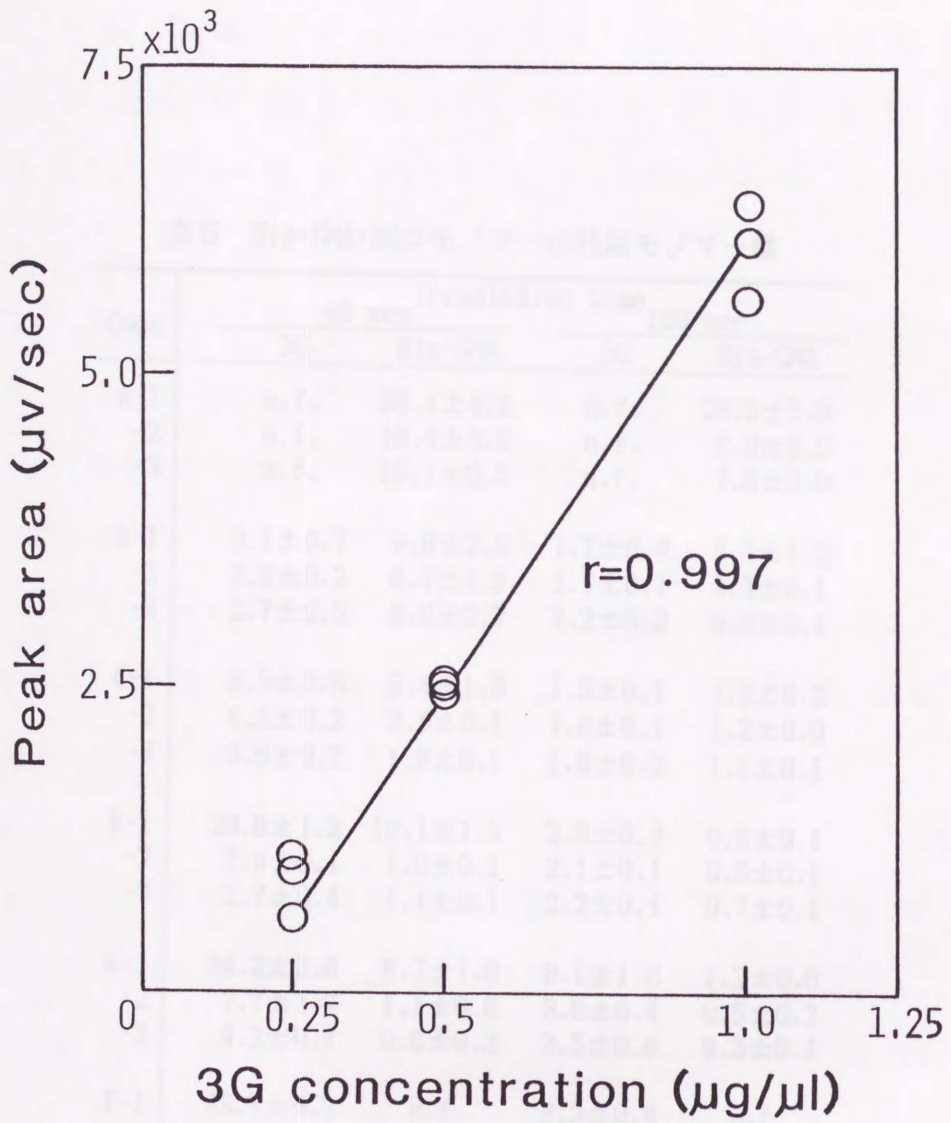


図5-b 3Gの検量線

表5 Bis-GMA・3Gモノマーの残留モノマー量

Code	Irradiation time			
	40 sec		180 sec	
	3G	Bis-GMA	3G	Bis-GMA
A-1	n.f.	34.1±4.2	n.f.	28.5±3.0
-2	n.f.	19.4±0.5	n.f.	8.9±0.5
-3	n.f.	15.1±0.5	n.f.	7.0±0.9
B-1	3.1±0.7	9.8±2.5	1.7±0.4	5.7±1.2
-2	3.9±0.2	6.7±1.3	1.7±0.1	4.4±0.1
-3	2.7±0.5	6.0±0.7	2.2±0.2	3.9±0.1
C-1	3.5±0.6	5.4±1.3	1.5±0.1	1.0±0.2
-2	4.5±0.2	3.5±0.1	1.6±0.1	1.2±0.0
-3	3.0±0.7	1.8±0.1	1.9±0.2	1.1±0.1
D-1	20.8±1.3	10.1±1.3	2.6±0.2	0.8±0.1
-2	3.0±0.1	1.0±0.1	2.1±0.1	0.5±0.1
-3	3.7±0.4	1.1±0.1	2.2±0.1	0.7±0.1
E-1	34.2±3.6	8.7±1.8	8.1±1.6	1.2±0.6
-2	7.7±1.7	1.1±0.6	3.8±0.4	0.5±0.2
-3	4.2±0.7	0.6±0.2	3.5±0.6	0.3±0.1
F-1	45.7±5.2	n.f.	3.3±0.4	n.f.
-2	18.3±0.2	n.f.	3.2±0.3	n.f.
-3	12.2±0.6	n.f.	2.5±0.1	n.f.

(wt%)

そして、0.5wt%、1.0wt%DMAEMAを添加したコモノマー群では、Bis-GMA量を40~60wt%含有するものが他の割合のBis-GMAのものに比較して残留モノマー量が3.9~8.0wt%と少なくなる傾向を示した。

1-3. ヌープ硬さ

各試料のヌープ硬さ測定結果を表6に示した。60wt%Bis-GMA量で40秒ならびに180秒照射した試料は、0.5mmの深さで、15.8~17.1、17.3~20.4(K.H.N.)と最大硬さを示した。また、照射時間が180秒の重合体は40秒に比較して大きな硬さを示した。

2. Bis-GMA・3G最適組成比コモノマーの重合開始剤の種類と濃度の影響

実験1の結果より、60wt%Bis-GMA組成のコモノマーにDMAEMAあるいはDMPTを添加したものについて、DSC等温法による熱分析、残留モノマー量測定から重合性の検討を行った。

表6 各深度ごとのBis-GMA・3CコモノマーのKnoop硬さ

Code	1. 0 irradiation time														
	0			0. 5			1. 5			2. 0			2. 5		
	40 sec	180 sec	40 sec	180 sec	40 sec	180 sec	40 sec	180 sec	40 sec	180 sec	40 sec	180 sec	40 sec	180 sec	
A-2	6.7±1.1	11.4±0.5	9.5±1.1	13.2±0.5	5.2±1.0	10.6±0.2	4.5±1.4	9.9±0.7	3.3±0.8	9.6±1.6	2.2±0.4	8.9±1.5	2.7±0.8	6.5±0.4	
-3	9.0±2.3	11.1±2.1	9.2±1.2	14.5±0.9	5.1±2.5	9.9±1.8	4.2±2.2	9.0±0.8	4.0±1.9	8.8±1.1	2.7±0.8	6.5±0.4	2.7±0.8	6.5±0.4	
B-2	13.5±0.7	14.9±1.2	14.5±0.4	15.2±0.5	11.8±0.6	14.0±1.3	11.5±0.3	13.6±1.0	10.3±0.2	13.1±0.9	10.4±0.9	12.0±1.8	10.8±1.7	13.6±1.2	
-3	14.8±1.5	15.0±1.2	15.4±0.8	15.6±0.6	12.4±0.5	15.3±1.9	12.3±0.7	14.3±1.6	11.2±0.8	13.5±1.2	10.8±1.7	13.6±1.2	10.8±1.7	13.6±1.2	
C-2	12.3±0.2	14.1±1.6	17.1±0.9	20.4±3.4	12.8±2.1	18.9±1.6	13.6±1.9	15.4±1.3	12.8±1.6	15.4±1.3	10.7±0.9	15.9±1.6	11.8±1.2	11.9±1.6	
-3	13.2±0.4	13.1±1.4	15.8±0.5	17.3±1.5	13.4±0.9	14.8±1.5	13.0±1.0	13.4±0.9	12.7±0.8	12.6±1.3	11.8±1.2	11.9±1.6	11.8±1.2	11.9±1.6	
D-2	16.4±1.8	16.9±1.1	16.3±1.8	19.0±2.1	14.4±0.6	17.5±0.6	14.4±1.4	16.2±2.0	14.4±0.4	16.4±1.5	12.7±1.0	14.7±1.7	13.7±0.9	13.3±1.3	
-3	14.7±1.6	16.4±1.1	15.8±0.4	16.8±0.8	15.0±1.1	15.6±0.7	14.6±2.4	14.7±0.4	14.1±1.7	14.1±0.6	12.7±1.0	14.7±1.7	13.7±0.9	13.3±1.3	
E-2	13.8±1.1	14.2±1.8	15.0±2.4	17.2±0.3	12.8±0.9	15.1±2.2	12.9±0.2	14.6±1.6	12.6±0.5	13.9±0.2	11.3±0.5	12.1±0.8	12.5±0.5	12.3±0.8	
-3	13.7±2.7	14.7±1.1	14.3±3.0	15.6±2.7	12.8±0.8	14.1±0.5	12.3±0.4	13.8±0.2	12.6±1.3	12.5±0.4	11.3±0.5	12.1±0.8	12.5±0.5	12.3±0.8	
F-2	9.3±3.6	12.5±2.7	11.0±3.4	14.3±1.8	3.8±0.5	8.2±0.9	3.6±0.8	8.2±1.0	3.1±0.4	8.0±0.7	3.2±0.3	7.9±0.8	6.0±0.2	7.7±0.8	
-3	8.4±0.7	10.8±0.9	9.6±1.6	11.1±0.5	5.6±0.2	8.6±0.5	4.9±0.5	8.3±0.4	4.5±0.8	8.0±0.6	6.0±0.2	7.7±0.8	6.0±0.2	7.7±0.8	

(K.H.N.)

2-1 .DSC等温法による重合時の発生熱量、
ピークタイム、ピーク高さ

2-1-A)重合時の発生熱量

測定結果を図6に示す。還元剤DMAEMA, DMPTの添加によって発生熱量の増加が認められるが、共に0.5wt%以上の添加では、発生熱量は同程度の値であった。また、DMAEMAを添加したモノマーは、DMPTを添加のよりも10~40 J/G発生熱量は大きな値を示した。

2-1-B)重合発熱がピークに達するまでの時間(ピークタイム)

測定結果を図7に示した。CQのみ添加のモノマーは、ピークタイムが20.4秒であったが、DMAEMAおよびDMPTを0.25wt%添加したモノマーは、ピークタイムが5.5~6.2秒と最も短くなった。また、DMPTは、0.5wt%以上添加してもピークタイムは変わらず6.2秒とほぼ一定値を示した。ところが、0.5wt%以上のDMAEMAの添加は、0.25wt%添加よりもピークタイムは長くなる傾向を示した。

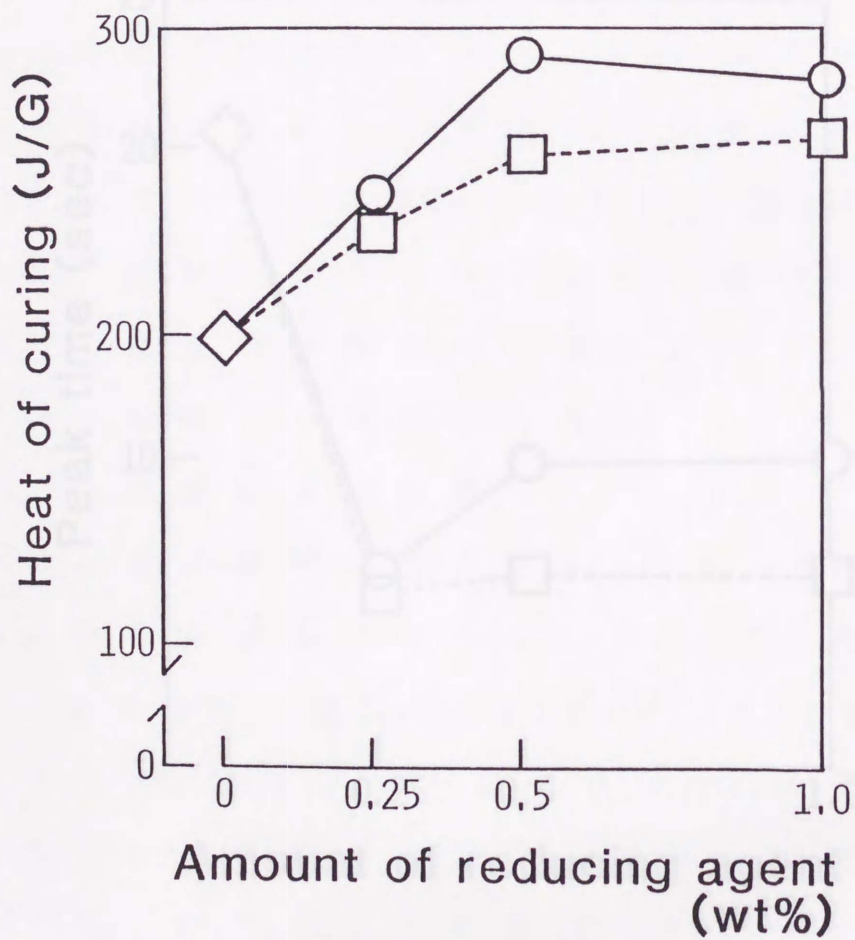


図6 還元剤の量と種類の違いによる発生熱量

- DMAEMA
- DMPT
- ◇ CQのみ

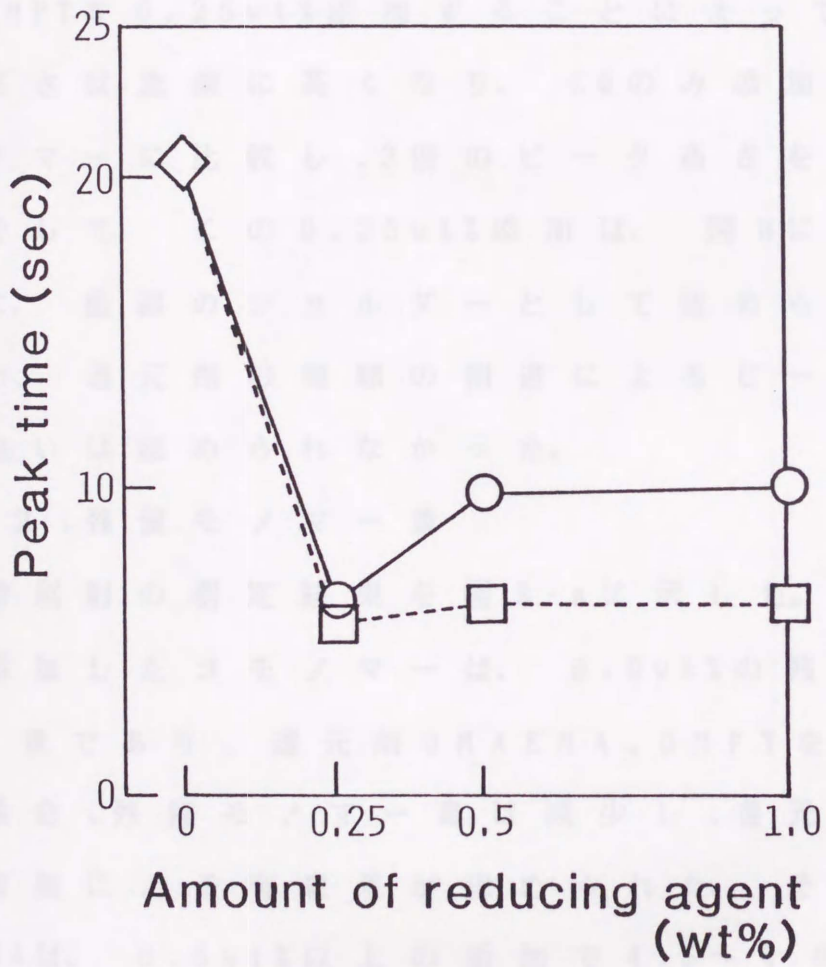


図7 還元剤の量と種類の違いによるピークタイム

○ DMAEMA

□ DMPT

◇ CQのみ

2-1-C) 発生エネルギー率(ピーク高さ)

測定結果を図8に示す。還元剤DMAEMAあるいはDMPTを0.25wt%添加することによって、ピーク高さは急激に高くなり、CQのみ添加したモノマーに比較し、3倍のピーク高さを示した。そして、この0.25wt%添加は、図8に示すように、曲線のショルダーとして認められた。

一方、還元剤の種類によるピーク高さの違いは認められなかった。

2-2. 残留モノマー量

40秒照射の測定結果を図9-aに示した。CQのみ添加したモノマーは、9.0wt%の残留モノマー量であり、還元剤DMAEMA, DMPTを添加した場合、残留モノマー量は減少し、還元剤添加の有無による有意差が認められた。そして、DMAEMAは、0.5wt%以上の添加で4.5~4.8wt%, DMPTは、1.0wt%の添加で5.4wt%の残留モノマー量であったが、還元剤の種類による有意差は認められなかった。

180秒照射の測定結果を図9-bに示す。残留

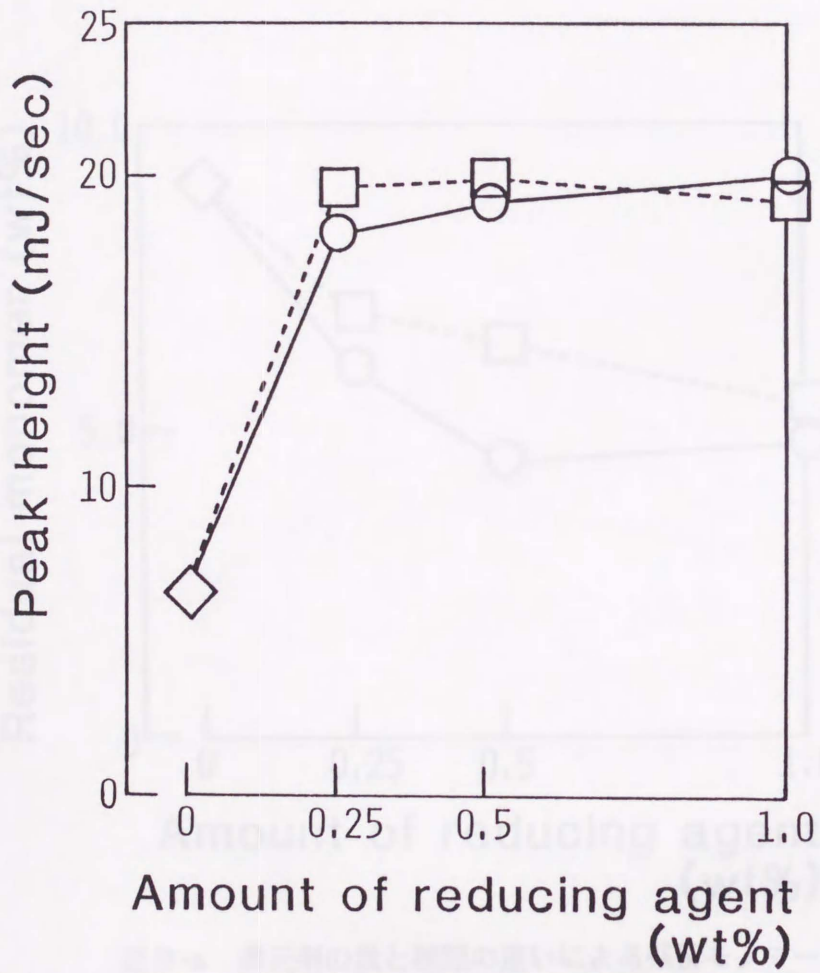


図8 還元剤の量と種類の違いによるピーク高さ

- DMAEMA
- DMPT
- ◇ CQのみ

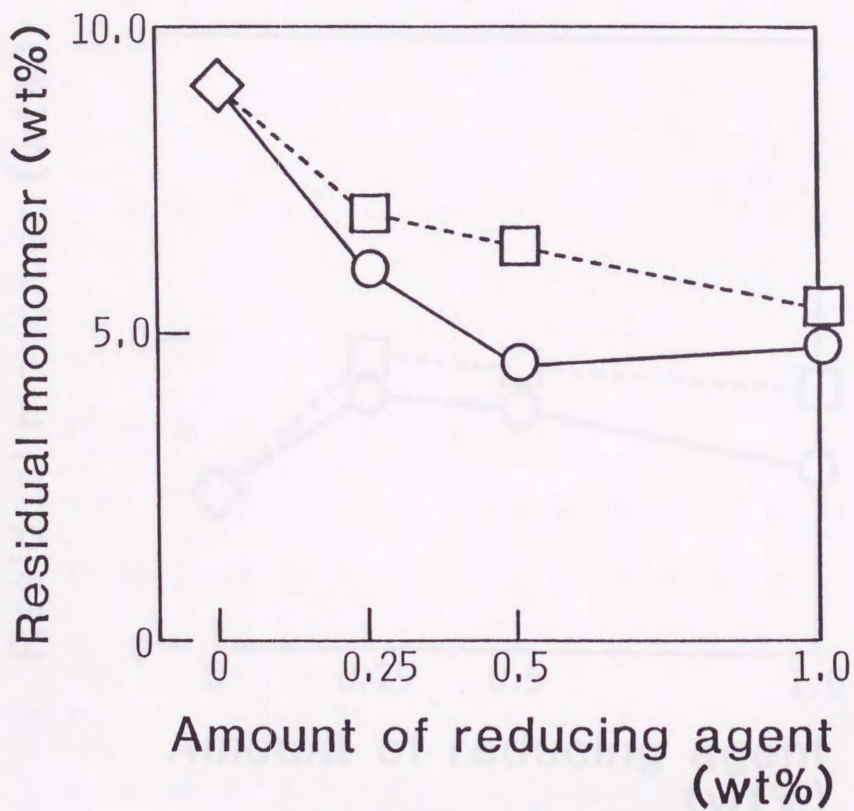


図9-a 還元剤の量と種類の違いによる残留モノマー量
(照射時間40秒)

- DMAEMA
- DMPT
- ◇ CQのみ

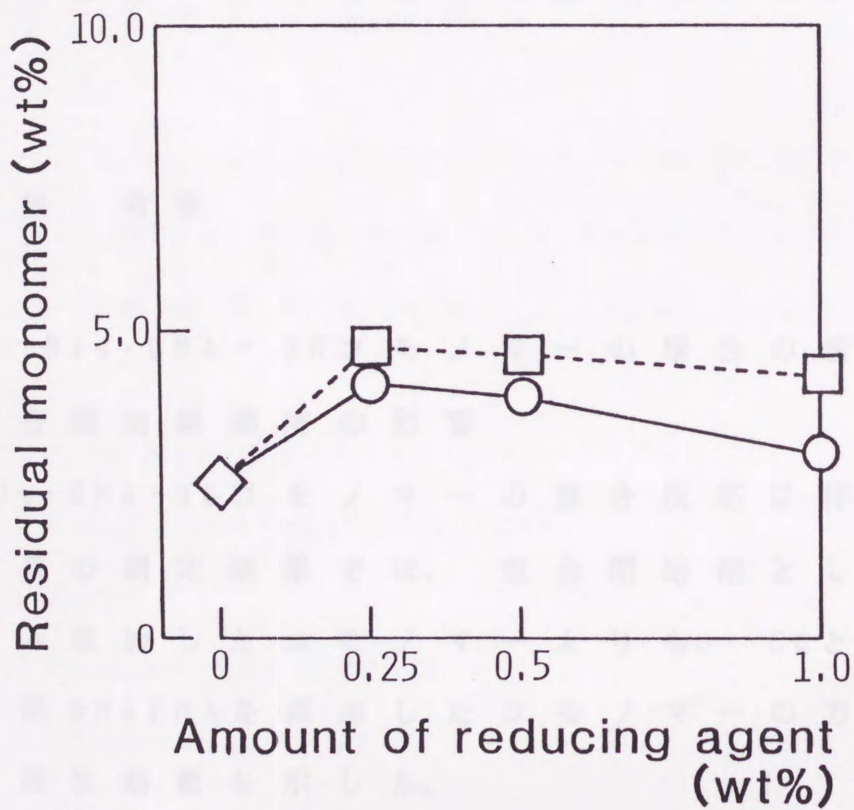


図9-b 還元剤の量と種類の違いによる残留モノマー量
(照射時間180秒)

- DMAEMA
- DMPT
- ◇ CQのみ

モノマー量は、CQのみ添加した場合、2.5wt%の値を示し、還元剤を添加した場合でも同程度の値であった。そして、DMAEMAとDMPTの還元剤の種類による有意差は認められなかった。

第4節 考察

1. Bis-GMA・3Gコモノマーの場合の組成比と重合開始剤濃度の影響

Bis-GMA・3Gコモノマーの重合反応に伴う発生熱量の測定結果では、重合開始剤として、CQのみ添加したコモノマーよりも、CQと共に還元剤DMAEMAを添加したコモノマーの方が大きな発生熱量を示した。

この可視光線重合型コンポジットレジンは、光を吸収した重合開始剤が、光量子一つのもつエネルギー分だけ、高いエネルギー準位に電子遷位し、励起状態となる。この励起状態となった分子がフリーラジカルを生成し、不

飽和結合 $C=C$ に作用して重合が開始される。¹⁹⁾

この時、光増感剤 CQ に還元剤 DMAEMA を添加すると、ラジカル発生能が促進され、本実験結果の様に重合時の発生熱量が大きくなったと考えられる。

一方、Bis-GMA・3G コモノマー中に含まれる不飽和結合 $C=C$ が重合により、100% 反応したと仮定した場合の発生熱量 ΔH は次式で表される。

$$\Delta H = 2 \cdot \Delta H_0 / 100 (X / M_B + 100 - X / M_3)$$

ΔH_0 : Heat of polymerization methacrylate

monomer

X : Weight percentage of Bis-GMA

M_B : Molecular weight of Bis-GMA

M_3 : Molecular weight of 3G

この理論的発生熱量に対して、実験により測定した発生熱量から重合率を算出したものを図 10 に示した。Bis-GMA・3G コモノマーは、発生熱量と同様に、40~60 wt% Bis-GMA 量で重合率も最大となった。これは、Ban et al¹²⁾ による

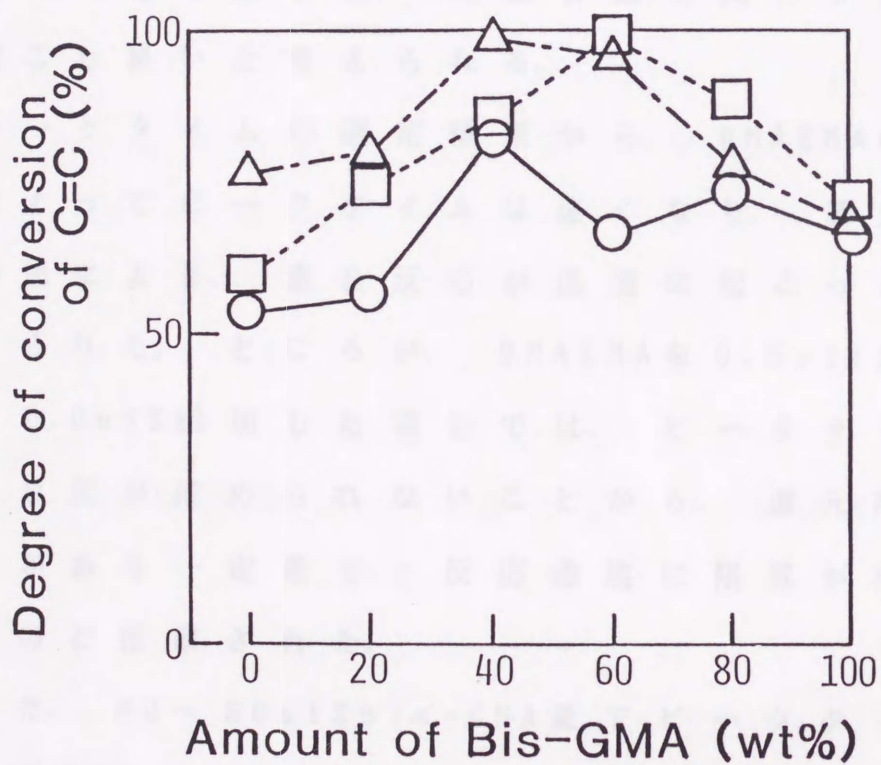


図10 Bis-GMA・3Gモノマーの重合率

- CQ/DMAEMA=0.5wt%/0wt%
- CQ/DMAEMA=0.5wt%/0.5wt%
- △ CQ/DMAEMA=0.5wt%/1.0wt%

化学重合型 Bis-GMA・3Gモノマー組成の違いによる重合率の測定結果と同様であった。すなわち、Bis-GMA・3Gモノマーは、この組成時に、化学重合型、光重合型を問わず反応を起こし易いと考えられる。

ピークタイムの測定結果から、DMAEMAの添加によってピークタイムは速くなり、還元剤の添加により、重合反応が迅速に起こったと考えられた。ところが、DMAEMAを0.5wt%あるいは1.0wt%添加した場合には、ピークタイムに有意差が認められないことから、還元剤添加量がある一定量で、反応速度に限界が生じるものと推察された。

また、60～80wt%Bis-GMA量でピークタイムに至る時間が最も速くなり、Bis-GMA量の減少にともなって遅延した。そして、Bis-GMA単体に比較し、3G単体ではピークタイムが2.4～3.2倍になっている。これは、粘度の高いものほど酸素による重合抑制を受け難いと^{1,2,20)}の報告もあるように、Bis-GMAは3Gに比較して、

かなり粘度が高く、重合反応時に酸素による抑制の影響が少なかったため、このような反応速度の違いとして現れたものと考えられた。

発生エネルギー率は、Bis-GMA・3Gモノマーの共重合反応のシャープさを示²¹⁾し、還元剤DMAEMAの添加がない場合、表4に示すように全モノマー組成において、ピーク高さは小さく、共重合反応は劣ると思われた。そして、DMAEMAの0.5wt%と1.0wt%の添加量の差は、ピーク高さに違いを及ぼさないことが判明した。

Bis-GMA単体のピーク高さは、3G単体の1/2の値となり、発生熱量と同様な結果を示した。このピーク高さは、共重合反応のシャープさを示すものであることから、Bis-GMAは3Gよりも反応性が劣ると思われた。また、Bis-GMA・3Gモノマー組成比の違いによるピーク高さは、各モノマー組成で共重合反応の相違が認められ、40wt%Bis-GMA量で30.2及び29.1 mJ/secと最大値を示し、ラジカル発生により、Bis-GMAと3Gの不飽和結合C=Cの反応する割合

が多くなつたと考えられた。

1-2. 残留モノマー

コンポジットレジンの重合性は、赤外分光法(MIR, FT-IR)による未反応二重結合の定量^{2,2),2,3)}、熱分析^{2,4),2,5)}、高速液体クロマトグラフ法による溶出モノマーの定量^{2,6)}等から検討がなされている。

本実験では、溶出モノマーの定量をHPLCにより測定を行い表5に示した。180秒照射では、40秒照射に比較して、全体に残留モノマー量は少なかった。また、Bis-GMA単体を除く他のモノマーでは、ほぼ同程度の残留モノマー量であった。このことは、180秒照射では通常より長い光照射のため重合反応が最終限界を示したものであると考えられた。一方、40秒照射では、40~60wt% Bis-GMA量のものが残留モノマー量最少を示し、前述のDSC等温法による熱分析の結果と同様となった。そして、構成組成比からBis-GMAの減少、すなわち3Gの増加に伴って、3Gの残留傾向が認められた。これは、3Gが多いと全体の重合反応が

遅く、照射時間が短い40秒照射では、重合反応が完了しないためだと考えられた。

1-3. ヌーブ硬さ

還元剤DMAEMA 0.5wt%と1.0wt%の添加量の相違は、40秒照射ならびに180秒照射におけるヌーブ硬さに影響を及ぼさないことが認められた。また、ヌーブ硬さとHPLCの測定結果から、重合体の硬さは、残留モノマー量に影響されると考えられた。

Bis-GMA・3Gコモノマー組成比からみた場合、60wt%Bis-GMA量で、最大硬さを示し、前述のDSC等温法による熱分析、残留モノマー量測定と一致した結果であった。このことは、他のコモノマー組成よりも、不飽和結合C=Cの反応が促進され、架橋密度が大きくなった事に起因していると推察された。

2. Bis-GMA・3G最適組成比コモノマーでの重合開始剤の種類と濃度の影響

市販光重合型コンポジットレジンの重合開

始剤として、光増感剤CQが一般に使用されている。そして、還元剤はDMAEMA, DMPTが確認されている。¹⁸⁾しかし、還元剤の種類や添加量の相違がどの様に重合に影響を及ぼしているかについては明らかではない。また、Hirose²⁷⁾は、4種類の還元剤を使用し、特定波長光でのレジン重合性について検討を行い、芳香族アミンを還元剤として使用した光重合型コンポジットレジンの重合性は良好であったと報告している。

そこで、本実験では500nm以上の長波長光を含み、波長帯の比較的大きい照射器(モリタ社製、Quick Light)を使用し、脂肪族アミン(DMAEMA)と芳香族アミン(DMPT)がBis-GMA・3Gモノマーの重合性に及ぼす影響について検討を行った。

2-1. DSC等温法による重合時の発生熱量、ピークタイム、ピーク高さ

重合時の理論的発生熱量を実験1で求めた様にして次式から算出した。

$$\Delta H = 2 \cdot \Delta H_0 / 100 (X / M_B + 100 - X / M_3)$$

ΔH_0 : Heat of polymerization methacrylate
monomer

X : Weight percentage of Bis-GMA

M_B : Molecular weight of Bis-GMA

M_3 : Molecular weight of 3G

この式を用いて、測定結果から、重合率を算出して図 11 に示した。還元剤 DMAEMA と DMPT 0.5 wt% 添加によって重合率は、98.1%, 87.0% と最高を示し、更に増量した 1.0 wt% の添加によっても重合率の増化傾向は認められなかった。また、還元剤の相違による重合率では、Hirose の報告とは異なり、脂肪族アミン DMAEMA の方が芳香族アミン DMPT よりも大きくなった。これは、特定波長光によるラジカル発生能と連続光によるラジカル発生能の相違によるレジソ重合性の違いではないかと考えられた。

CQ のみ添加したモノマーは、ピークタイムが、20.4 秒となるのに対して、CQ に還元剤

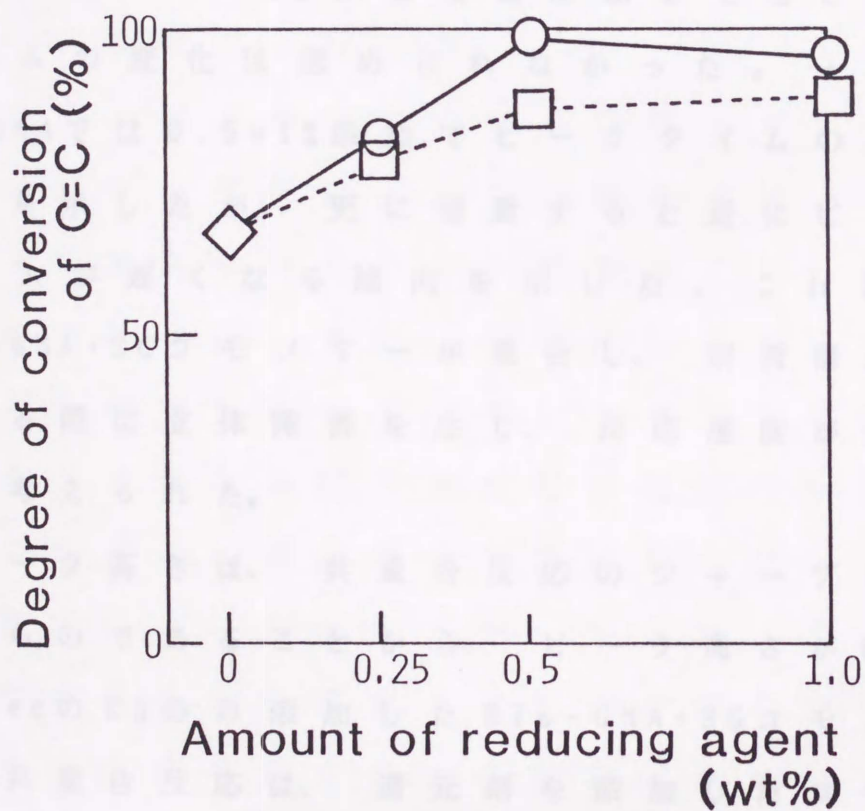


図 1 1 還元剤の量と種類の違いによる重合率

○ DMAEMA

□ DMPT

◇ CQのみ

を添加したモノマーは、重合反応速度は速くなる傾向を示した。0.25wt%のDMPT添加により、ピークタイムは最も速くなったが、更にDMPTを0.25wt%以上増量添加してもピークタイムの変化は認められなかった。一方、DMAEMAでは0.5wt%添加でピークタイムの最短時間を示したが、更に増量すると逆にピークタイムが遅くなる傾向を示した。これは、Bis-GMA・3Gモノマーが重合し、架橋構造を呈する際に立体障害を生じ、反応速度が遅れたと考えられた。

ピーク高さは、共重合反応のシャープさを示すものであることから、ピーク高さが6.5 mJ/secのCQのみ添加したBis-GMA・3Gモノマーの共重合反応は、還元剤を添加したモノマーよりも劣ると考えられた。

そして、DMAEMAおよびDMPTは、共に0.25wt%添加において、曲線のショルダーとして認められることから、0.5wt%以上の添加で、共重合反応は改善されると推察された。一方、脂

脂肪族アミンDMAEMAと芳香族アミンDMPTがBis-GMA・3Gモノマーの共重合反応に及ぼす影響に相違は認められず、CQの分解能は同程度であると考えられた。

2-2. 残留モノマー量

各モノマー組成における残留モノマー量測定の結果も同様に、180秒照射では、還元剤添加の有無に関係なく、残量モノマー量は同程度であった。また、40秒照射においては、還元剤を添加したモノマーと添加していないモノマーとの間に有意差が認められた。しかしながら、還元剤の種類と量に関しては、有意差は認められなかった。つまり、還元剤は、CQが可視光を吸収して励起状態となり、基底状態に戻るときに、活性種（フリーラジカル）の生成を促進させる働きがあり、本実験での還元剤添加量においては、その作用は同程度であった。そして、ラジカルの生成促進に必要な最少限の添加量については、今後検討が必要であると考えられた。

第III章

レジン重合性に及ぼすフィラ

ー組成成分の影響

第1節 序言

今日、光重合型コンポジットレジンが、前歯部審美修復材料として、充填用セメントに変わって頻繁に使用され、また、コンポジットレジンの物性の向上にともなって、白歯部歯冠修復にも応用されるようになってきた。^{1) 2)}

光重合型コンポジットレジンは、1970年、Buonocore³⁾によって、Benzoin methyl etherを光増感剤とした紫外線重合方式が開発された。ところが、この重合方式では、硬化深さが2mm程度と十分ではな⁴⁾く、また、紫外線照射による生物学的為害作用も懸念されるようになり、広く臨床で普及するに至らな^{5) 6)}かった。しかし、1974年ICI社によりCamphorquinoneの様な、 α -ジケトン⁷⁾を光増感剤とする可視

光線重合型コンポジットレジンが開発された。^{7) 8)}
この可視光線重合型コンポジットレジン^{7) 8)}は、
これまでの紫外線重合型の問題点であった硬
化深度や生物学的影響が解決されたため、臨
床において急速に普及した。

一方、光重合型コンポジットレジンの物性
の向上を目的として、モノマーの開発が行わ
れているが、コンポジットレジンの物性は、
フィラーの形態や種類に依存するところが大
きく、また、フィラー含有量によっても異な
っている。^{9) - 12)} 現在では、フィラーの高密度充填
化が行われるようになり、市販品によっては、
85wt%を超える製品も登場している。^{13) 14)}

しかし、光重合型コンポジットレジン^{7) 8)}は、
これまでのいわゆる化学重合型コンポジット
レジンに比較して、重合が不均一^{15) 16)}で、特に深
部においては、フィラーの高密度充填化にと
もない、光の散乱現象や光の減衰による未重
合部の存在⁴⁾が問題となり、この未反応モノマ
ーが、歯髄為害作用あるいは機械的性質の低

下を引き起こす原因となっている。また、深部での重合性は、コンポジットレジン中に含まれるフィラーのみならず、モノマーの重合性、重合開始剤そして審美的色調をもたせるための色素などによって影響¹⁷⁾-¹⁹⁾される。

第II章において、従来からコンポジットレジンのベースモノマーとして使用されている2,2-Bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propane(以下、Bis-GMA)とTriethylene glycol dimetacrylate(以下、3G)コモノマーの重合性をモノマー組成比と重合開始剤の種類と濃度の関係から検討を行った。そこで、本実験では、モノマーと各種無機フィラーの光学的性質を中心に、フィラー添加が光重合型コンポジットレジンの重合性に及ぼす影響について検討を行った。

第 2 節 実験材料・方法及び装置

I モノマー

本実験では、第 II 章において検討した最適
モノマー組成比である 60wt%Bis-GMA と 40
wt%3G を用いた。

重合開始剤は、光増感剤 Camphorquinone
(東京化成社製、以下 CQ) と還元剤 Dimethyl
aminoethyl methacrylate (東京化成社製、以
下 DMAEMA) を、各々、モノマーに対して 0.5
wt% 添加した。

II 無機フィラー

本実験で用いた無機フィラーは、表 1 に示
す様なシリカを主成分とする 4 種、アルミナ
を主成分とする 2 種類そしてシリカ・アルミナ
を主成分とする 4 種類の計 10 種類のものでは
ある。

フィラーの表面処理は、1% γ -methacryloxy
propyl trimethoxy silane (信越シリコン社
製、以下 γ -MPTS) 水溶液で 80°C 2 時間処理後、

表1 実験に使用した無機フィラー

Brand name	Manufacturer	Size (μm)	Main ingredient	Code
Silicic anhydride	Wako Pure Chem.	7~70	SiO_2	SA
Spherical silica	Micron	3.0	SiO_2	SS
RM50	Nippon Aerosil	0.040	SiO_2	R5
Aerosil 200	Nippon Aerosil	0.012	SiO_2	A2
BD	NEG	8.4	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	BD
EF	NEG	4.5	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	EF
BX-38	NEG	4.2	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	B3
BO-9	NEG	2.4	$\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	B9
RMC	Nippon Aerosil	0.020	Al_2O_3	RM
RXC	Nippon Aerosil	0.020	Al_2O_3	RX

100℃ 3時間 で 処 理 す る 方 法 で 行 っ た。 た だ し、
RXCは、Hexamethyl disilazane(以下HMDC)で
表 面 処 理 さ れ た 市 販 の フ ィ ラ ー で あ る。

III 実 験 方 法

1 . 光 学 的 性 質

モ ノ マ ー な ら び に 各 種 無 機 フ ィ ラ ー の 光 学
的 性 質 は、 各 々 の 屈 折 率 の 測 定 と コ モ ノ マ ー
に フ ィ ラ ー を 添 加 し た 時 の 透 過 率 の 測 定 に よ
り 行 っ た。

1 - 1 . 屈 折 率 の 測 定

モ ノ マ ー な ら び に 有 機 溶 媒 の 屈 折 率 は、 ア
ッ ペ 屈 折 計 (オ リ ン バ ス 光 学 工 業 社 製) を 用 い
て、 20℃ 恒 温 で 測 定 を 行 っ た。

フ ィ ラ ー の 屈 折 率 は、 浸 漬²⁰⁾ 法 で 間 接 的 に 測
定 を 行 っ た。 す な わ ち、 既 知 の 屈 折 率 を 有 す
る 有 機 溶 媒、イ ソ ブ チ ル ア ル コ ー ル (片 山 化 学
社 製) と ト リ ク ロ ロ ベ ン ゼ ン (和 光 純 薬 社 製)
を 混 合 し、 任 意 の 屈 折 率 を も つ 溶 媒 を 作 製 し
た。 こ れ に 各 種 無 機 フ ィ ラ ー を 浸 漬 し、 紫 外
可 視 分 光 光 度 計 (日 本 分 光 社 製、UVIDEC 610B)

を使用し、CQの吸光ピークである467.0nmでの透過率を測定した。そして、この透過率が最高となった点の有機溶媒の屈折率をフィラーの屈折率とした。

表2に紫外可視分光光度計での透過率測定条件を示した。

1-2. 透過率の測定

各無機フィラーは、その粒径、形態が違うため、Bis-GMA・3Gモノマーに同一量を添加し同一稠度を得ることが不可能であるので、本実験では、最も添加量が少ないA2を基準として、フィラー添加量を10wt%と設定した。

フィラーを添加した試作レジンは、材質の均一化を計る目的として、24時間冷暗所に保存した。

測定は、石英板の間に0.5mmの厚さのテフロンをスペーサーとして設置し、試料の厚さを一定とした。そして、紫外可視分光光度計を使用して、表2に示す実験条件でペーストの透過率を測定した。また、リファレンス側は、

表2 紫外可視分光光度計
の測定条件

Apparatus	UVI DEC 610B
Data mode	%T
Band width	2.00nm
Time const.	0.4sec
λ scale	20nm/cm
Scan speed	400nm/min
Cell	Quartz

フィラーを含まない Bis-GMA・3G コモノマーとした。

透過率測定用重合体試料は、直径 6.0 mm 厚さ 0.5 mm のテフロン型に前述のフィラー添加したペーストを填入し、プラスチックストリップス (Hawe-Neos Dental 社製、No. 687 厚さ 0.05 mm) を介在させ、光照射器 (モリタ社製、Quick Light) を用い、40 秒間光照射する方法で作製した。

重合体光透過率の測定は、ペーストの透過率を測定したものと同様の方法で行った。この測定によるリファレンス側には、フィラー未添加の Bis-GMA・3G (60 wt% : 40 wt%) コモノマー重合体を挿入した。これら重合体光透過率は、各々、3 試料の平均により求めた。

2. 各種無機フィラー添加のレジン重合性

Bis-GMA・3G コモノマーにフィラー添加した時の重合性を、機械的性質 (ヌープ硬さ) と、光照射した際の重合反応に伴う発熱を測定しそ

の重合挙動を検討した。

2-1. ヌーブ硬さ測定

Bis-GMA・3Gモノマーに、各種無機フィラーを表3に示すような割合で添加した光重合型レジンを各種試作した。

フィラー添加量は、基準を50wt%と設定したものと、さらに添加可能なものは、最適稠度を示す最大限まで添加した。しかし、50wt%添加不可能なフィラーでは、最適稠度を示す最大限までのものとした。

試作レジンを直径5.0mm厚さ6.0mmのテフロン型に填入し、プラスチックストリップスを介在させ、40秒間光照射して重合させた。そして、この重合体を第II章と同様な方法で切断し、測定用試料とした。

測定は、微小硬度計(明石社製、MVK)を使用し、荷重50g、荷重保持時間30秒の条件で測定を行った。測定部位は、表層から0.5mm間隔で各深さ3カ所測定し、3試料の平均を求めた。

表3 Bis-GMA・3Gモノマー
への無機フィラー添加量

Code	Filler content(wt%)	
	Standard	Maximum
SA	—	35
SS	50	90
R5	50	50
A2	—	30
BD	50	78
EF	50	80
B3	50	80
B9	50	85
RM	50	50
RX	—	40

2-2. 活性化エネルギーの測定

実験1-1. で求めた Bis-GMA・3Gモノマーの屈折率と近似しているフィルターと、屈折率の差の大きいフィルターそしてマイクロフィルターを添加した試作レジンを用いて、光照射した際の重合反応に伴う発熱を Differential scanning calorimetry (以下 DSC) 法を用いて、測定した。照射口とセル部は、第II章において示したものと同様に設置した。すなわち、試料側アルミニウムセルと照射口の距離は3mmで、リファレンス側は、空のアルミニウムセルを使用した。そして、重合時の環境温度が、10℃, 30℃, 50℃の場合のDSC曲線から得られた反応速度を解析して、アーレニウス法に従い、光重合反応時の活性化エネルギーを求めた。²¹⁾

第 3 節 実験結果

1. 光学的性質

1-1. 各種フィラーならびに Bis-GMA・3G コモノマーの屈折率

Bis-GMA・3G コモノマーの各組成比での屈折率を図 1 に示した。Bis-GMA の屈折率 (n_D^{20}) は 1.5510、3G は 1.4602 であった。また、今回ベースモノマーとして用いた 60wt% Bis-GMA 組成のコモノマーの屈折率は、1.5138 であり、重合開始剤 CQ/DMAEMA (0.5wt%/0.5wt%) を添加したコモノマーの屈折率は、1.5124 とわずかに小さくなる傾向を示した。

一方、フィラーの屈折率は、図 2 に示すように、任意の屈折率を有する有機溶媒にフィラーを浸漬した時の透過率測定を行い求めた。1% γ -MPTS 処理を施した SA フィラーは、屈折率 1.4562、未処理のものは 1.4497 の有機溶媒の屈折率の時に透過率が最高となり、これをフィラーの屈折率とした。この様にして求めた

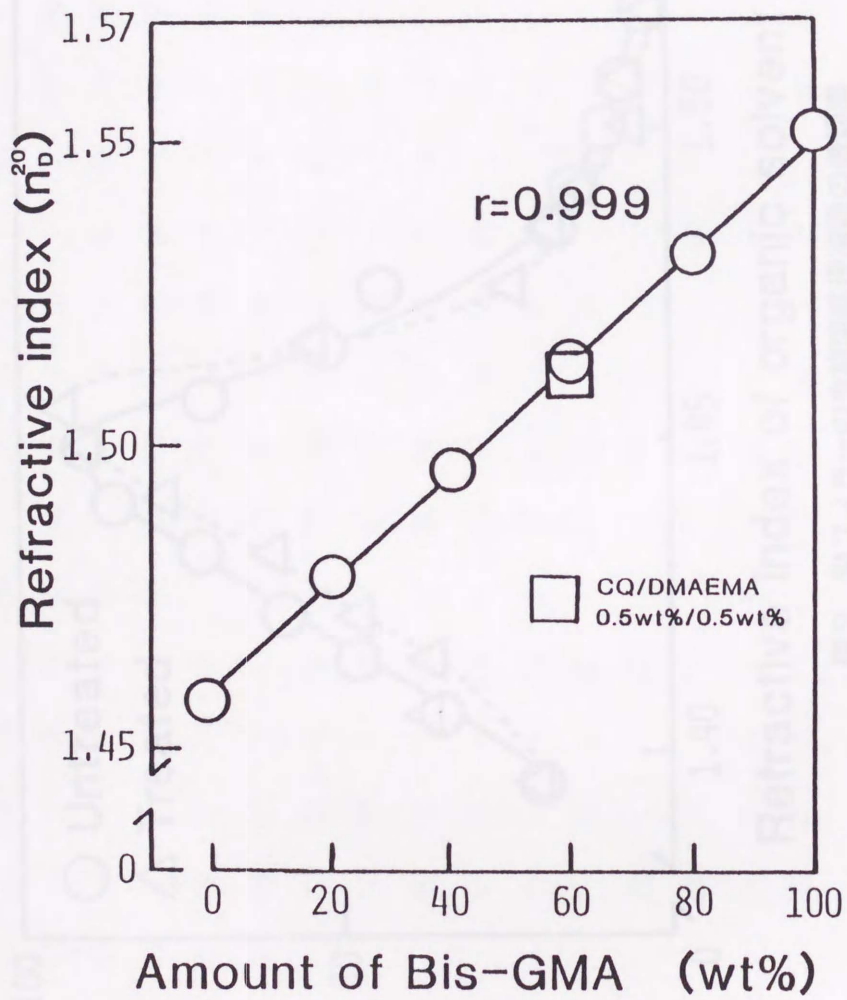
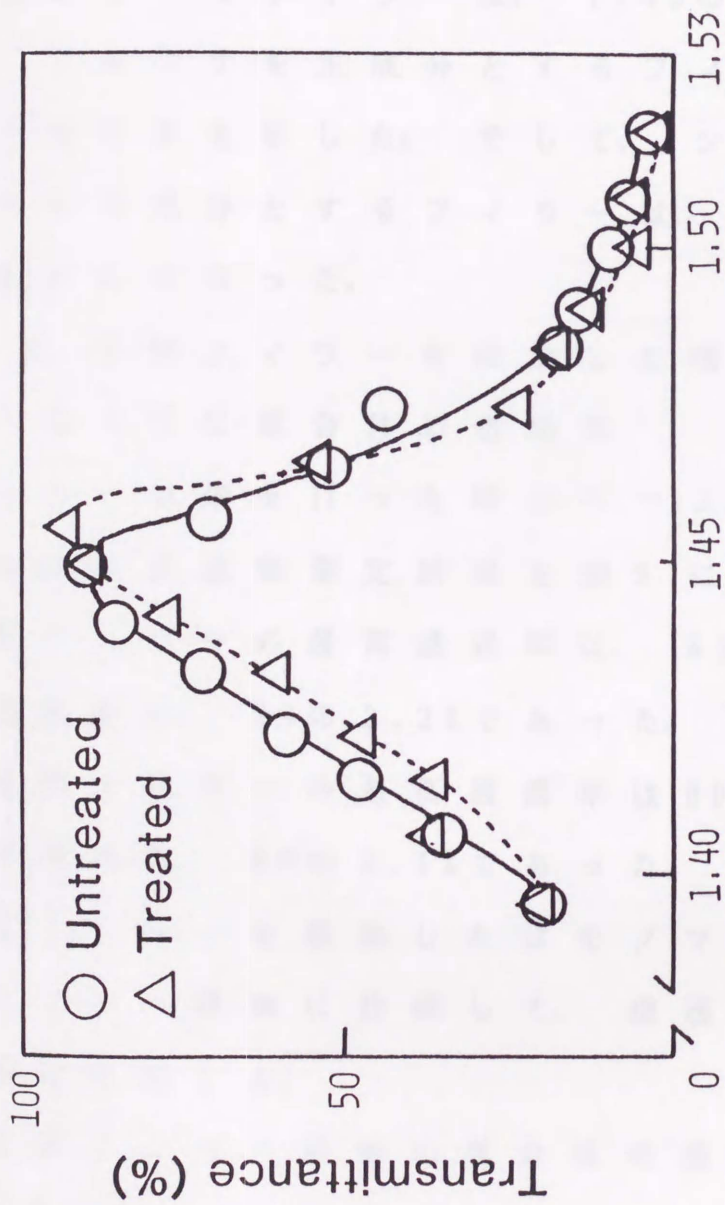


図1 Bis-GMA・3Gモノマーの屈折率



Refractive index of organic solvent

図2 SAファイバーの有機溶媒浸漬時の透過率

各フィラーの屈折率を表4に示した。シリカを主成分とするフィラーは、1.45の屈折率を示し、アルミナを主成分とするフィラーは、1.55の屈折率を示した。そして、シリカ・アルミナを主成分とするフィラーは、両者の中間の屈折率であった。

1-2.各種フィラーを添加した場合のコモノマーならびに重合体の透過率

フィラー添加を行った時のペーストならびに重合体の透過率測定結果を表5に示した。未処理フィラーの最高透過率は、A2の91.3%、最低透過率は、SSの2.2%であった。そして、表面処理フィラーの最高透過率はBDの56.0%、最低透過率は、RMの2.1%であった。また、表面処理フィラーを添加したコモノマーは、未処理フィラー添加に比較して、透過率は低くなる傾向を示した。

未処理フィラー添加の重合体の透過率は、最小のSSで0.2%、最高のA2で75.7%であった。そして、表面処理フィラー添加の重合体の透

表4 無機フィラーの屈折率

Code	Refractive index	
	untreated	treated
SA	1.4497	1.4562
SS	1.4562	1.4657
R5	—	1.4750
A2	1.4562	1.4657
BD	1.4960	1.4901
EF	1.5600	1.5521
B3	1.4800	1.4750
B9	1.4630	1.4680
RM	—	1.5521
RX	—	1.5619

(n_D^{20})

表5 フィラー添加時のペーストと重合体の透過率

Code	Transmittance (%)			
	Paste only		Resin (10wt% filler)	
	Untreated	Treated	Untreated	Treated
SA	11.0±0.4	10.6±1.0	11.1±1.2	8.8±1.4
SS	2.2±0.2	3.3±0.2	0.2±0.1	0.4±0.1
R5	—	28.1±1.0	—	2.6±0.8
A2	91.3±4.1	53.2±2.3	75.7±1.8	45.9±2.4
BD	73.1±14.4	56.0±3.5	13.8±3.2	4.5±1.4
EF	16.9±4.3	11.8±2.4	37.6±6.2	31.9±6.5
B3	37.8±12.3	29.8±5.0	8.7±3.7	3.8±0.5
B9	12.9±7.2	7.7±1.5	1.7±1.0	1.5±0.3
RM	—	2.1±0.2	—	6.6±1.4
RX	—	19.3±1.4	—	43.8±0.2

過率は、最小のSSで0.4%最高のA2で45.9%を示し、フィラーの種類そして表面処理の有無により、透過率は異なっていた。

2. 各種無機フィラー添加のレジソ重合性

2-1. ヌーブ硬さ

ヌーブ硬さ測定結果を標準添加(50wt%)のものを図3-aに、最大添加のものを図3-bに示した。硬さは共に0.5mmの深さで最大値を示し、深層部になるに従って硬さは低下する傾向が認められた。また、EFフィラーを最大限添加した重合体が最大硬さとなり、SAフィラーを添加したものが最小の硬さであった。

2-2. 活性化エネルギー

Bis-GMA・3Gモノマーの屈折率(n_D^{20}) 1.5124に近い屈折率を持つBD、屈折率の差の大きいB9そしてマイクロフィラーのR5をそれぞれ標準添加したものと、最大添加したものをを用いて、光重合時の活性化エネルギーを測定した。

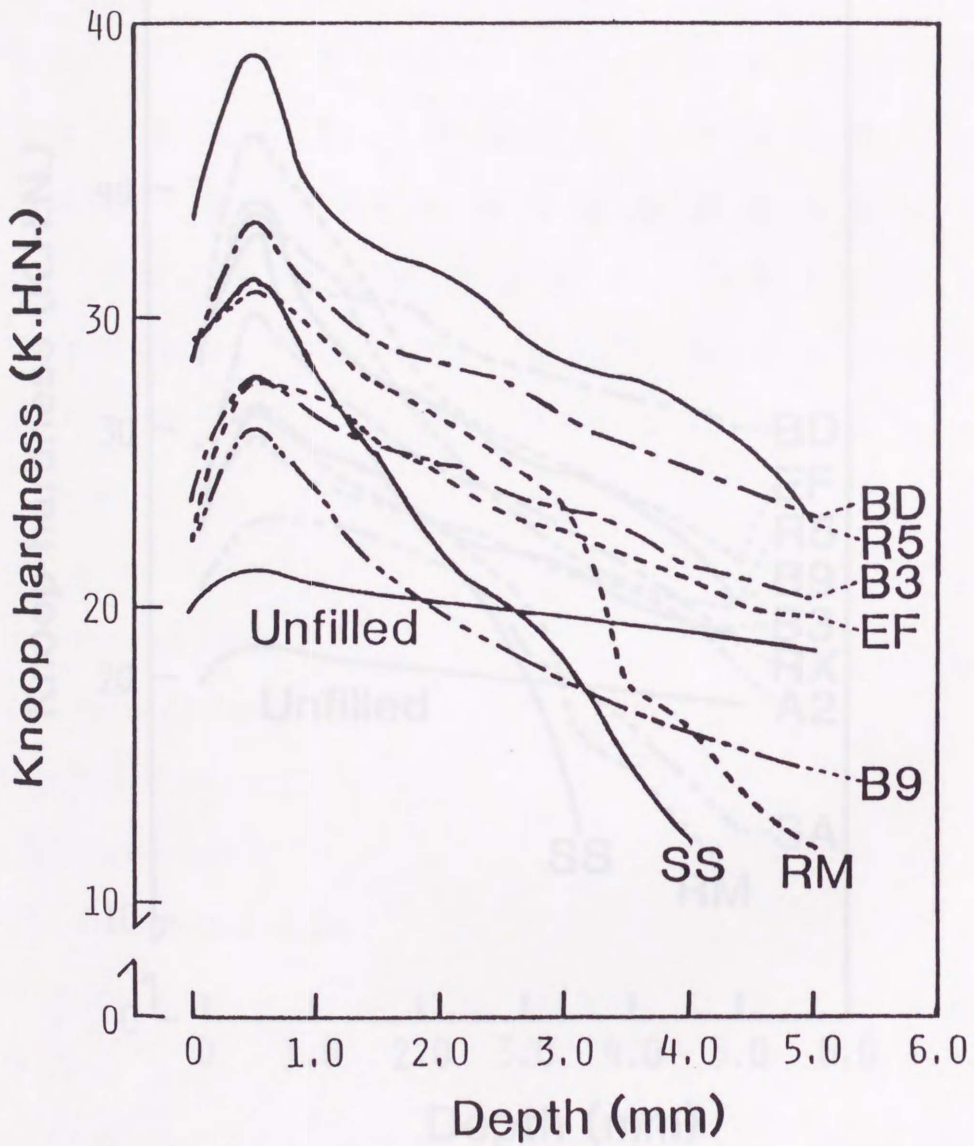


図3-a 無機フィラー50wt%添加時のKnoop硬さ

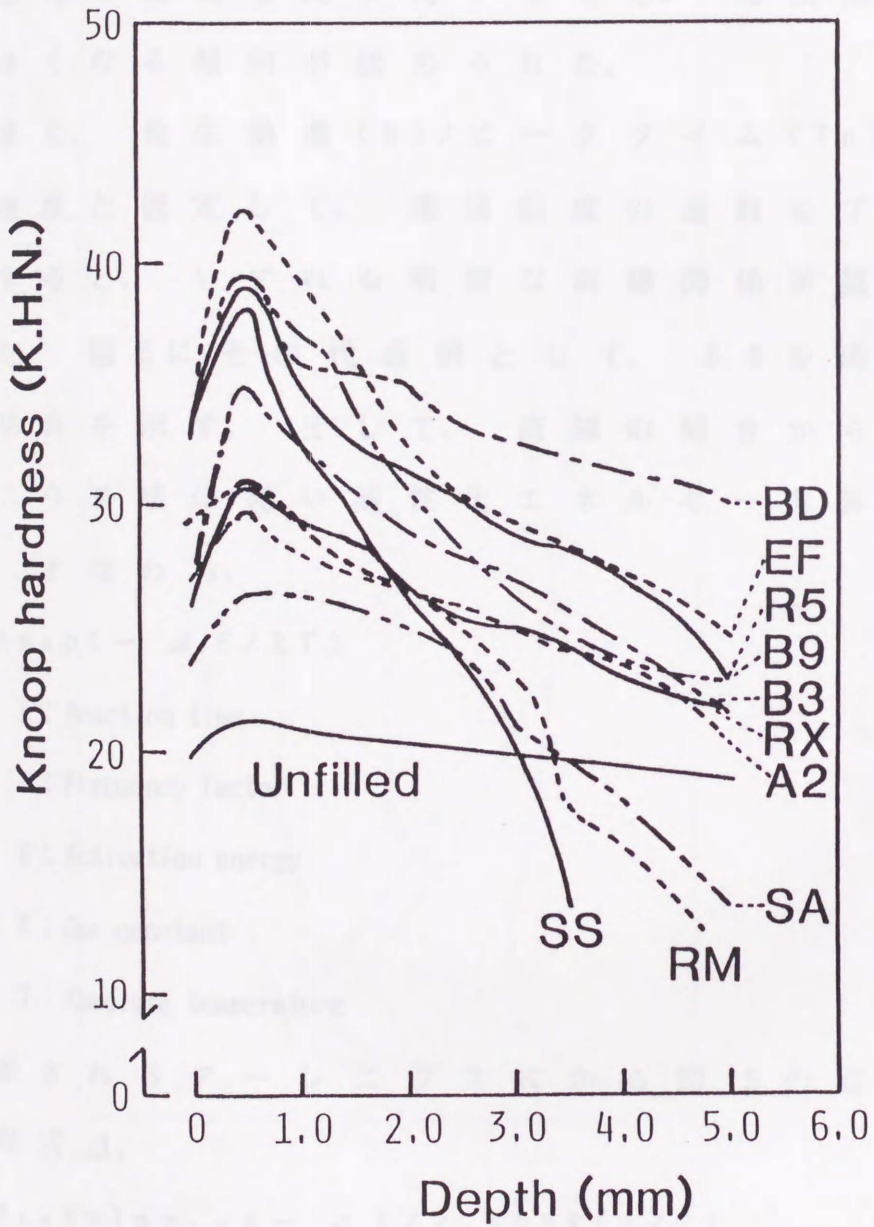


図3-b 無機フィラー最大添加時のKnoop硬さ

光照射した時のDSC曲線の一例を図4に示す。重合時の環境温度が高くなると、発生熱量は大きくなる傾向が認められた。

また、発生熱量(H)/ピークタイム(T_p)を反応速度と仮定して、環境温度の逆数をプロットすると、いずれも明瞭な直線関係が認められた。図5にその代表例として、BDを添加した場合を示す。そして、直線の傾きからアーレニウス法に従い活性化エネルギーを算出した。すなわち、

$$K = A \exp(-\Delta E / RT)$$

K: Reaction time

A: Frequency factor

ΔE : Activation energy

R: Gas constant

T: Absolute temperature

で表されるアーレニウス式から図5の直線の方程式は、

$$\log_{10} K = \log_{10} A - \Delta E / 2.303R(1/T)$$

で表される。従って、この直線の傾きは、

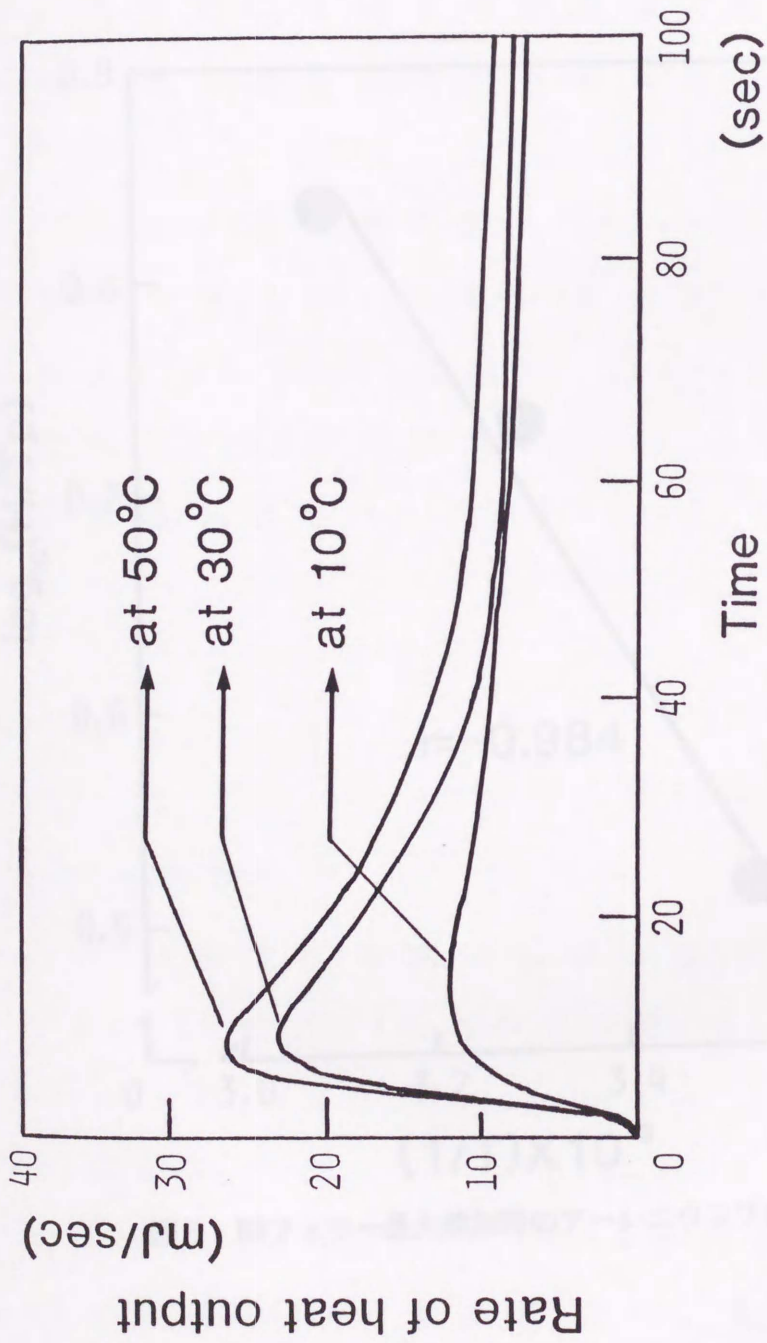


図4 80フィラー最大添加時のDSC曲線

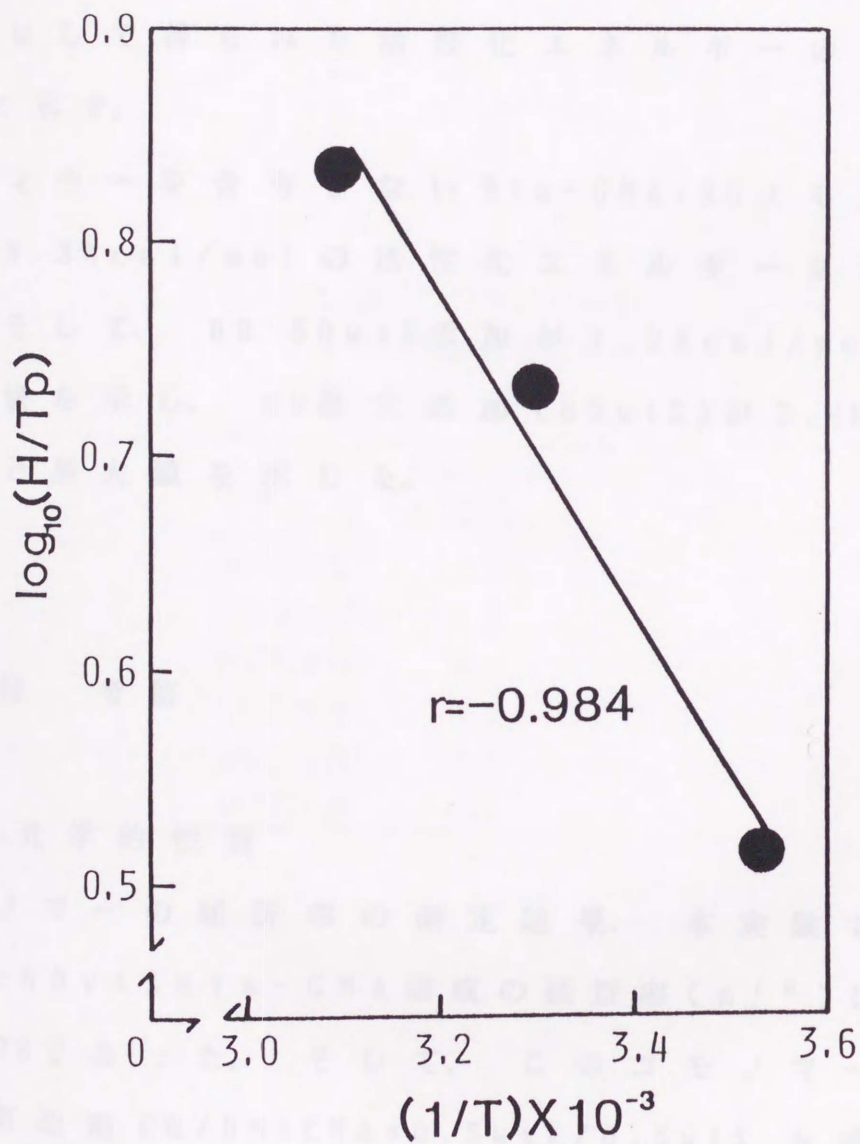


図5 BDフィラー最大添加時のアレーニウスプロット

$$\text{slope} = - \Delta E / 2.303R$$

となり、活性化エネルギーが算出できる。この様にして得られた活性化エネルギーの値を表6に示す。

フィラーを含有しない Bis-GMA・3G コモノマーが 3.3 Kcal/mol の活性化エネルギーを示した。そして、B9 50wt% 添加が 2.2 Kcal/mol と最小値を示し、B9 最大添加 (85wt%) が 3.8 Kcal/mol と最大値を示した。

第4節 考察

1. 光学的性質

モノマーの屈折率の測定結果、本実験で使用した 60wt% Bis-GMA 組成の屈折率 (n_D^{20}) は、1.5138 であった。そして、このコモノマーに重合開始剤 CQ/DMAEMA = 0.5wt%/0.5wt% を添加すると屈折率 (n_D^{20}) は、1.5124 とわずかに小さくなった。これは、重合開始剤の屈折率が

表6 Bis-GMA・3Gモノマーと
 フィラー添加時の活性化
 エネルギー

Code	Activation energy (kcal/mol)
R5(50wt%)	2.9
BD(50wt%)	3.3
BD(78wt%)	3.4
B9(50wt%)	2.2
B9(85wt%)	3.8
Unfilled	3.3

60wt%Bis-GMA組成のコモノマーよりも小さかったためであると考えられた。

フィラーの屈折率は、シリカを主成分とするものは1.45、アルミナを主成分とするものは1.55、そしてシリカ・アルミナを主成分とするものは、両者の中間の屈折率であった。

また、これらフィラーに γ -MPTSで表面処理を行うと、屈折率が1.45~1.46のSA, B9, A2の各フィラーは屈折率が大きくなった。しかし、屈折率が1.48以上のBD, EF, B3の各フィラーは、表面処理を行うことによって屈折率は小さくなった。このことは、二つの異なる屈折率を持つ物質を混合させた場合、その屈折率は、両者の組成によりその中間の屈折率を示すという事²²⁾実から、 γ -MPTSの屈折率は1.48以下であると考えられ、表面処理を行うことにより、各フィラーの屈折率に変化をもたらしたと推察された。

また、表面処理を行ったフィラーをコモノマーに添加した時の透過率は、未処理フィラ

ーを添加したモノマーと比較すると、その透過率は低下する傾向を示した。すなわち、フィラーを表面処理すると、フィラー表面にシランカップリング剤が化学的に結合する。そして、このフィラーをモノマーに添加すると、フィラーとモノマーとの間にシランカップリング層が存在し、その界面で光の散乱が起こり、透過率が低下したものと考えられた。

しかしながら、フィラー添加による透過率の低下は、表面処理によるものだけではなく、フィラーとモノマーとの屈折率にも影響される。そこで、フィラーとモノマーの屈折率の差の絶対値と透過率との関係を図6に示した。モノマーと屈折率の差が小さいBDは、最大透過率を示し、屈折率の差が大きくなるに従って透過率は低下する傾向を示した。これは、フィラーの屈折率測定を行った時に、フィラーと有機溶媒の屈折率の差が大きくなるに従って透過率が低下したという事実からも明ら

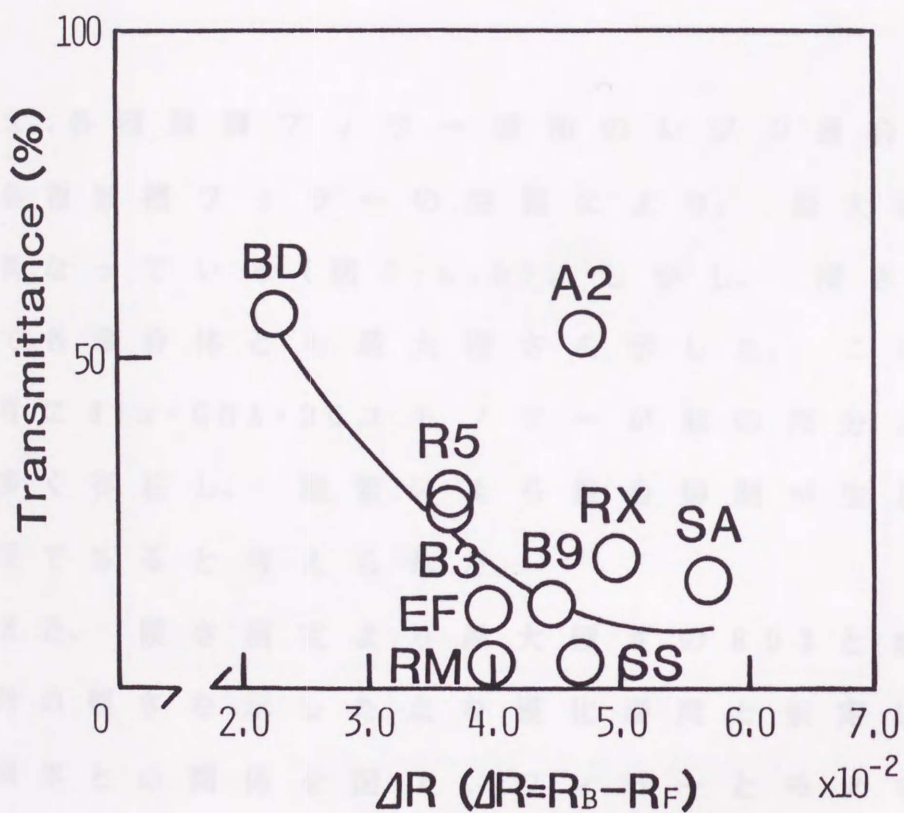


図6 フィラーとモノマーの屈折率の差と透過率との関係

かなように、モノマーとフィラーの屈折率が異なると、モノマー中に進行した光が界面で散乱されて透過率が低下したものと考えられた。

2. 各種無機フィラー添加のレジン重合性

各種無機フィラーの性質により、最大硬さは異なっている(図3-a, b)。しかし、深さ0.5mmで各重合体とも最大硬さを示した。これは、表層にBis-GMA・3Gモノマーが他の部分よりも多く存在し、酸素による重合抑制が生じた結果であると考えられた。

また、硬さ測定より最大硬さの80%となった時の硬さを示した点を硬化深度と仮定し、透過率との関係を図7、フィラーとモノマーの屈折率の差との関係を図8に示した。BDフィラーを添加したモノマーのように、モノマーとの屈折率の差が小さく、透過率が大きいもの程硬化深度が大きくなる傾向が認められた。すなわち、フィラーとモノマーの

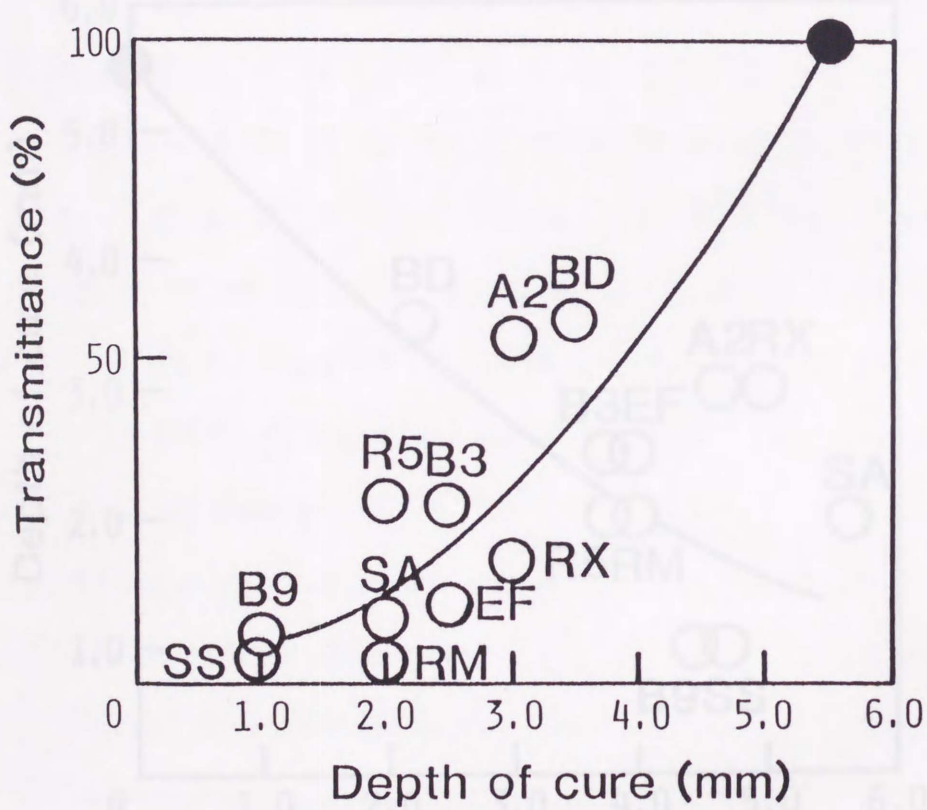


図7 硬化深さと透過率との関係

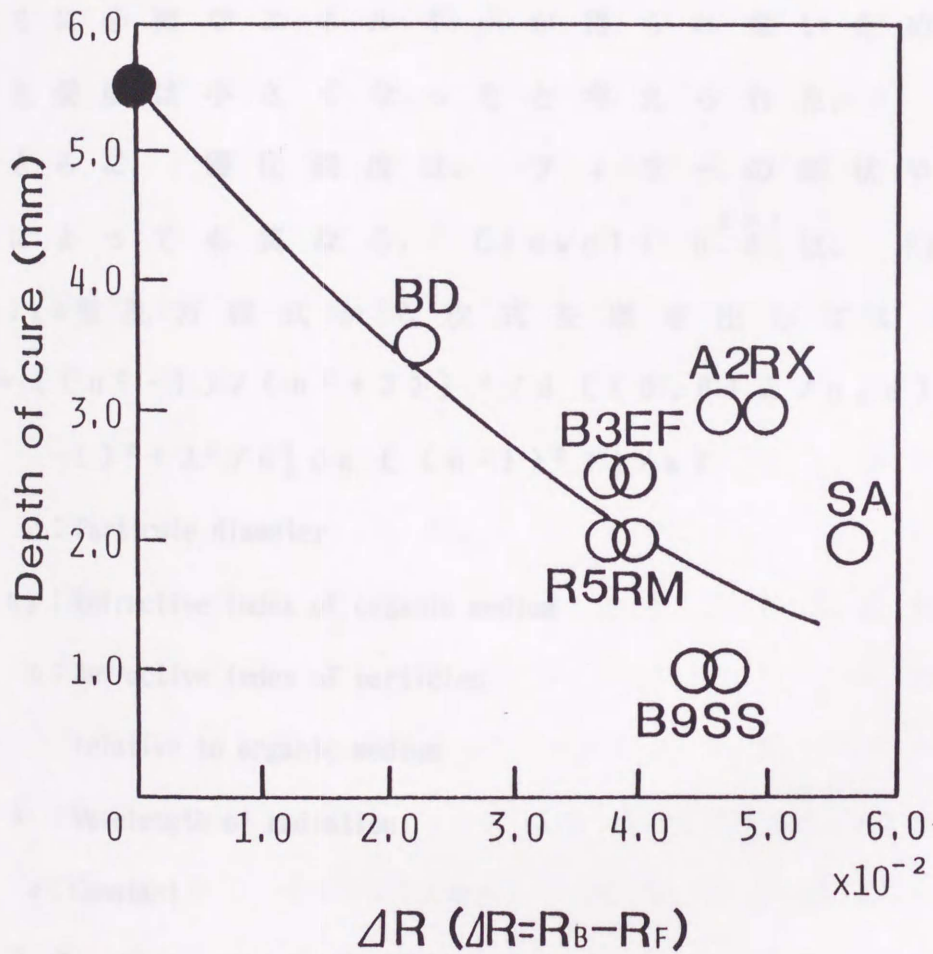


図8 フィラーとモノマーの屈折率の差と硬化深さとの関係

屈折率の差が大きく、透過率の低いものは、光照射した時に、光が進行する過程で散乱や減衰が生じ、CQが励起され、ラジカルが発生するに必要なエネルギーが得られないため、硬化深度は小さくなったと考えられた。

さらに、硬化深度は、フィラーの形状や粒度によっても異なる。Clewelly D.^{2,3)}は、Rayleigh散乱方程式から次式を導き出している。

$$S \approx \left[\frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \right]^2 / d \left[\left(0.61 \lambda / n_0 d \right)^2 - 1 \right]^2 + \lambda^2 / n_0^2 d a \left[(n - 1)^2 + 1/a \right]$$

d : Particule diameter

n_0 : Refractive index of organic medium

n : Refractive index of particles

relative to organic medium

λ : Wavelength of radiation

a : Constant

ここで、フィラー粒径が波長の1/2になった時に散乱は最大となり、硬化深度が最小となると指摘している。しかし、今回実験で用いたフィラーは、CQが活性化される420~500nmよ

りも粒径が大きいマクロフィラーと、粒径が小さいマイクロフィラーである。この2.4~70 μm のマクロフィラーは、Fresnel散乱の領域に入り、フィラー粒径が大きくなるほど散乱は減少する。また、0.012~0.040 μm のマイクロフィラーは、Rayleigh散乱に従い、粒径が小さくなるほど散乱も小さくなる。従って、今回行った実験では、フィラー添加レジンの硬化深度は、フィラー添加時の透過率あるいは、フィラーとモノマーの屈折率に影響されると考えられた。

次に、レジン重合性の評価としての活性化エネルギーは、表6に示すように、マイクロフィラーのR5で2.9Kcal/mol、モノマーと屈折率の近いBDは、50wt%添加で3.3Kcal/mol、78wt%添加で3.4Kcal/mol、屈折率の差の大きいB9は、50wt%添加で2.2Kcal/mol、85wt%添加で3.8Kcal/molで、フィラー添加量の増加によりわずかに大きな値となった。しかしながら、フィラー未添加のBis-GMA・3Gモノマー

は、 3.3 Kcal/mol を示し、フィラー添加量、屈折率ならびに粒径が活性化エネルギーに及ぼす影響は少なく、むしろ、十分に光照射するならば、レジン重合性は、ベースモノマーの反応性に大きく関与されるものと考えられた。

以上のことより、レジンの深部での重合性向上には、フィラーとモノマーの屈折率を可及的に近づけ、さらに、ベースとなるモノマー自体の重合性が良好であることが必要であると示唆された。

第IV章 四官能性ウレタンモノマーの 応用と材質強化について

第1節 序言

初期の歯冠修復用レジンは、Polymethyl methacrylate系レジンが化学的安定性、操作性の簡便さ、審美的色調の面から使用されて^{1) 2)}いた。

しかしながら、口腔内という修復材料にとって過酷な条件下での使用は、種々の機械的性質や未反応モノマーの存在に問題があった。^{3) - 5)}この問題を解決するために、1962年、Bowenが⁶⁾開発した、2,2-Bis-[4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy)phenyl]propane (以下、Bis-GMA)や1969年、Buonocoreら⁷⁾により開発されたウレタン系結晶モノマーなどは、機械的性質に優れたものであった。そして、今日に至っても、これらをベースモノマーとするコ

ンポジットレジン⁸⁾は、修復用レジンの基礎をなしている。また、これらコンポジットレジンの基礎的研究も多くなされ、その諸性質についての報告がなされている¹⁶⁾。

一方、重合開始系も過酸化ベンゾイル・第三アミン方式の2ペーストタイプのいわゆる化学重合型から、カンファーキノン・第三アミン方式の1ペーストタイプの光重合型へと推移し、臨床において急速に普及した。ところが、光重合型コンポジットレジン¹⁷⁾は、光の到達しない深部において、未重合部が存在し、機械的性質の低下や歯髄為害作用をもたらす原因となっている。この機械的性質は、コンポジットレジンの大部分を占めるフィラーの性質が影響を及ぼしているものの、レジンマトリックスであるモノマーの性状が占める要素も大きく、種々の新しいモノマーの研究開発がなされている²⁰⁾。そして、現在では、物性の向上を目的として、高密度架橋構造となるように、これまでの二官能性モノマーから三

官能あるいは四官能性モノマー^{20), 21)}といった多官能性モノマーも用いられるようになってきた。

そこで本実験では、主鎖にウレタン結合を有する四官能性モノマーをベースモノマーとするレジンを試作し、これまでに使用されている Bis-GMA・Triethylene glycol dimethacrylate(以下 3G)系レジンの機械的・物理的性質ならびに重合性との比較から、四官能性ウレタンモノマーの重合挙動を明らかにし、続いて、有機複合フィラーを試作して、フィラー添加がどのように重合に影響を及ぼすかについても検討を加えた。

第2節 実験材料・方法及び装置

I 試作モノマー

本実験で用いたベースモノマーは、四官能性ウレタンモノマー Bis-(1-methacryloyloxy-3-acryloyloxy-2-propanetriyl)-N,N'

-hexamethylene dicarbamate(新中村化社製、以下MAP-HMDC)と Bis-GMA(EpoxyLite社製)、そして希釈モノマーは、3G(東京化成社製)、Neopentyl glycol dimethacrylate(新中村化学社製、以下NPG)と Diacryloyl pentylidene penta-erythrite(昭和高分子社製、以下DAPPE)であり、市販品をそれぞれ実験に供した。そして、これらモノマーの化学構造式を図1に、試作コモノマーの組成を表1に示した。比較対照としては、第II章で検討を行った、Bis-GMA・3G(60wt%:40wt%)コモノマーを用いた。重合開始剤は、Camphor-quinone(東京化成社製、以下CQ)と Dimethyl-p-toluidine(東京化成社製、以下DMPT)を使用し、上記コモノマーに対して、各々0.5wt%となるように添加した。

II 有機複合フィラー

有機複合フィラーは、表2に示すように、有機成分として、MAP-HMDC・3G(70wt%:30wt%)、MAP-HMDC・DAPPE(70wt%:30wt%)、そしてTri-

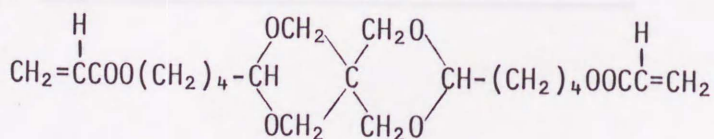
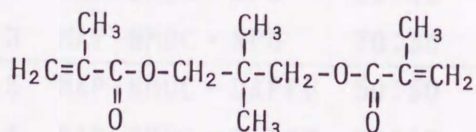
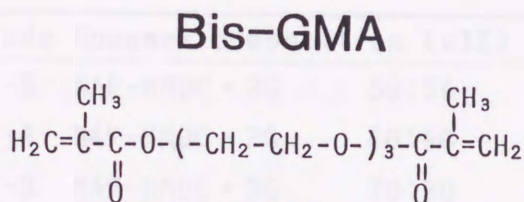
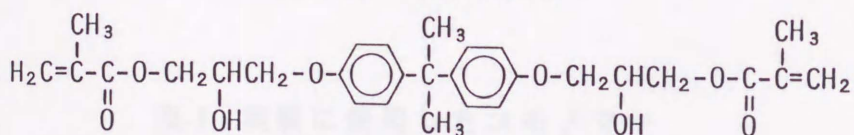
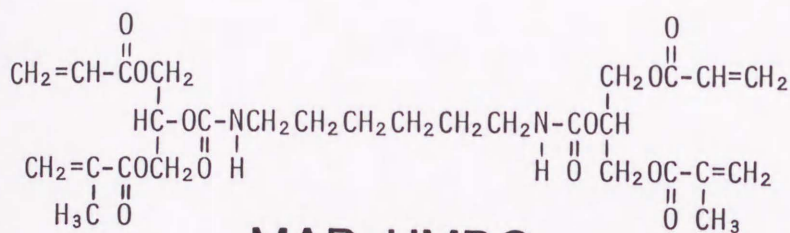


図1 実験に使用したモノマーの化学構造式

表 1 実験に使用したモノマー

Code	Monomer composition (wt%)
T-5	MAP-HMDC • 3G 50:50
T-4	MAP-HMDC • 3G 60:40
T-3	MAP-HMDC • 3G 70:30
N-5	MAP-HMDC • NPG 50:50
N-4	MAP-HMDC • NPG 60:40
N-3	MAP-HMDC • NPG 70:30
S-5	MAP-HMDC • DAPPE 50:50
S-4	MAP-HMDC • DAPPE 60:40
S-3	MAP-HMDC • DAPPE 70:30
B-4	Bis-GMA • 3G 60:40

表2 実験で使した有機複合フィルラー

Code	Organic complex filler
FMT	MAP-HMDC・3G+RM50
FMS	MAP-HMDC・DAPPE+RM50
FTP	TMPT+RM50

methylol propane trimethacrylate (新中村化学社製、以下TMPT)の3種類に、無機フィラーとして、 γ -methacryloxypropyl trimethoxy silaneで処理したコロイダルシリカRM50(日本アエロジル社製、 $0.040\mu\text{m}$)を、各々に50wt%添加し、さらに、重合開始剤として過酸化ベンゾイル(片山化学社製)を有機成分に対して0.5wt%配合したペースト状混合物を、 130°C 常圧で30分間重合を行った。そして、この重合体をスペクトロミル(三田村理研工業社製)で粉碎し、325メッシュ($44\mu\text{m}$)以下のものを有機複合フィラーとして実験に供した。

III 実験方法

1. 組成比の違いによる試作モノマーの重合性

1-1. 試作モノマーの屈折率測定

屈折率の測定は、アッベ屈折計(オリンパス光学工業社製)を用いて、 20°C 恒温で測定を行った。

1-2. 試作モノマーの機械的・物理的性質の測定

A). ヌープ硬さ

直径6.0mm高さ3.0mmのテフロン型に試作モノマーを填入し、上面にプラスチックストリップス (Hawe-Neos Dental社製、No.687厚さ0.05mm)を介在させて、40秒間光照射を行い重合させた。そして、この重合体の表層を微小硬度計 (島津社製、HMV2000)を用い、荷重50g、荷重保持時間30秒の条件で測定を行った。また、同一重合体を37℃の蒸留水に浸漬し、その硬さの経時的変化も合わせて測定した。

測定は、3試料3カ所を行いその平均値を求めた。

B). 圧縮試験

直径3.0mm高さ6.0mmのステンレス型に試作モノマーを填入し、上・下面にプラスチックストリップスを介在させて、40秒間光照射を行い重合させた。そして、この重合体を、Autograph DCS-500 (島津社製)を用い、クロス

ヘッドスピード 2.0mm/minの条件で測定を行い、最大強さと比例限を求め、3試料の平均値を算出した。

C). 間接引張試験

試料は、ADA No.27の規格に準じ、直径6.0mm高さ3.0mmのステンレス型に試作モノマーを填入し、上面にプラスチックストリップスを介在させて、40秒間4回上面から光照射を行い重合させた。そして、この重合体をAutograph DCS-500(島津社製)を用い、クロスヘッドスピード 0.5mm/minの条件で測定を行い、最大強さと比例限を求め、3試料の平均値を算出した。

D). 吸水量

直径7.0mm高さ1.0mmのテフロン型に試作モノマーを填入し、上面にプラスチックストリップスを介在させて、40秒間上面から光照射を行い重合させた。そして、この重合体を37℃ 7mlの蒸留水に浸漬し、経時的に重合体を水中から取り出し、15秒間水滴を拭き取り、

30秒後に重量を電子分析天秤(島津社製、LIBROR AEL-200)にて測定を行い、次式により吸水量を求めた。

$$\text{Sorption}(\text{mg}/\text{cm}^2) = \frac{\text{Weight after immersion}(\text{mg}) - \text{Conditioned weight}(\text{mg})}{\text{Surface area}(\text{cm}^2)}$$

吸水量は、3試料の平均値より算出した。

1-3. 試作コモノマーの重合性

A). 残留モノマー量測定

残留モノマー量の測定は、ガスクロマトグラフィー(以下、GC)により定量を行った。GCの実験条件を表3に示した。

各コモノマーの定量は、絶対検量線法により行った。すなわち、各モノマーをメタノール(片山化学社製)に溶解し、 $1.25 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ の標準試料を作製して、 $0.1 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ まで順次メタノールにて希釈した。そして、各濃度の標準試料を $5 \mu\text{l}$ 採取してGCに挿入した。その時のピーク面積から、各モノマーの検量線を作製し、相関係数0.9以上のものを用いた。

表3 GCの実験条件

Apparatus	Shimadzu GC-14A
Solvent	MeOH
Liquid phase	Silicon OV-1 2%
Support	Uniport HP 60/80mesh
Column	2.0m
Carrier Gas	N ₂
Column Temp.	100~280°C
Inj.Temp.	300°C
Det.Temp.	340°C
Temp.Rate	15°C/min
Detector	FID

残留モノマー量測定用試料は、直径6.0mm高さ3.0mmのテフロン型に試作コモノマーを填入し、上面にプラスチックストリップスを介在させて、40秒間光照射を行い重合させた。そして、この重合体を粉碎し、重量を電子分析天秤を用いて精秤し、メタノール2.0mlに24時間浸漬した後、3000rpm(1185G)15分間遠心分離し、その上清を5 μ l採取して、GCに挿入した。そして、ピーク面積から、先に作製した検量線を用いて、各モノマーの定量を行った。

B). 活性化エネルギーの測定

各モノマーおよび試作コモノマーの光照射した際の重合反応に伴う発熱をDifferential scanning calorimetry (以下、DSC)法を用いて測定した。そして第三章と同様な方法により、光重合時の活性化エネルギーを求めた。

2. 有機複合フィラーの検討

2-1. 有機複合フィラーの屈折率の測定

第III章の無機フィラーの屈折率を測定した方法と同様な方法により間接的に測定した。

2-2. 有機複合フィラー添加によるレジン重合性

A). 重合率測定

直径5.0mm高さ8.0mmのテフロン型に有機複合フィラー添加モノマーを填入し、上面にプラスチックストリップスを介在させて、40秒間光照射を行い重合した。そして、この重合体を、メタノール5mlに37℃の環境下で24時間浸漬した後、取り出して室内で2時間乾燥を行い、さらに、デシケーター中で48時間乾燥して重量を精秤した。この重量を乾燥重量として初期重量に対する乾燥重量の百分率を重合率とした。

2-3. 有機複合フィラー添加による機械的性質の測定

3種類の有機複合フィラーを、MAP-HMDC・

DAPPE(70wt%:30wt%)モノマーに、65wt%添加し、ヌーブ硬さと圧縮強さから検討した。

A).ヌーブ硬さ

直径5.0mm高さ8.0mmのテフロン型に有機複合フィラー添加モノマーを填入し、上面にプラスチックストリップスを介在させて、40秒間光照射を行い重合させた。そして、この重合体を第II章と同様な方法で、長軸と平行に縦断した半円筒形試料を照射方向から深部へ0.5mm間隔で3カ所、3試料測定を行い平均値を算出した。

測定条件は、荷重50g、荷重保持時間30秒で行った。

B).圧縮試験

1-2-B).と同様な方法で、最大強さと比例限の測定を行った。

3. 試作レジンの重合性に及ぼす有機複合フィラーの影響

実験1で検討を行った最適組成比の試作コ

モノマーに、実験2で検討した有機複合フィラーを65wt%と70wt%添加して、その添加状態の観察ならびに機械的・物理的性質から検討を行った。対照材料は、有機複合フィラーのSilux(3M社製、以下SIL)とし、重合条件は、メーカー指示に従った。

3-1. 有機複合フィラー添加状態の電顕的観察

直径6.0mm高さ3.0mmのテフロン型に試作レジンを填入し、上面にプラスチックストリップを介在させて、40秒間光照射を行い重合させた。この重合体を#1500エメリペーパーで表層を一層研磨し、さらにバフ研磨して仕上げを行った。この様にして準備した重合体を金蒸着してEPMA 500-H(島津社製)を用いて、SEM像・線分析・電流像・面分析により、フィラー添加状態を観察した。

3-2. 有機複合フィラー添加による機械的・物理的性質の測定

A). ヌーブ硬さ

1-2-A). と同様な方法で実験を行った。

B). 圧縮試験

1-2-B). と同様な方法で実験を行った。

C). 熱膨張率、熱膨張係数とガラス転移温度
直径5.0mm高さ12.0mmのテフロン型に試作
レジンを入し、上・下面にプラスチックス
トリップスを介在させて、上面および下面か
ら各40秒間光照射を行い重合させた。この重
合体を、熱分析装置(理学電機社製、TMA標準
型)を用いて、負荷荷重1g、昇温速度5°C/min
で20°C~150°Cの範囲で加熱を行い、熱膨張率
ならびに熱膨張係数を測定した。また、得ら
れた熱膨張曲線から、ガラス転移温度(以下
T_g温度)も測定した。

リファレンス側には、試料と同型の石英ガ
ラスを用いた。

D). 重合収縮

試作レジンの重合収縮は、20°Cでピクノメ
ーターを用いて、未重合試作レジンの比重と
重合体の比重を測定し、両者の差より求めた。

測定用試料は、直径5.0mm高さ3.0mmのテフロン型に試作レジンを填入し、上面にプラスチックストリップスを介在させて、光照射して重合させ作製した。

照射時間は、40秒ならびに80秒として照射時間の影響も合わせて検討した。

E). 吸水量

1-2-D). と同様な方法で実験を行った。

第3節 実験結果

1. 組成比の違いによる試作モノマーの重合性

1-1. 屈折率

各モノマーならびにモノマーの屈折率測定結果を表4に示す。ベースモノマーであるMAP-HMDCの屈折率(n_D^{20})は1.4895で、Bis-GMAの屈折率1.5510よりも低い屈折率であった。また、試作モノマーの屈折率は、最も低い

表4 モノマーならびに
コモノマーの屈折率

Code	Refractive index
T-5	1.4741±0.0001
T-4	1.4769±0.0001
T-3	1.4791±0.0001
N-5	1.4699±0.0001
N-4	1.4739±0.0001
N-3	1.4775±0.0003
S-5	1.4845±0.0001
S-4	1.4851±0.0001
S-3	1.4860±0.0002
B-4	1.5136±0.0002
MAP-HMDC	1.4895±0.0003
Bis-GMA	1.5510±0.0001
3G	1.4602±0.0001
NPG	1.4541±0.0001
DAPPE	1.4795±0.0001

(n_D^{20})

N-5の1.4699から最も高いS-3の1.4860であった。

1-2. 試作コモノマーの機械的・物理的性質

A). ヌーブ硬さ

重合直後の測定結果を図2、水中浸漬後の測定結果を表5に示した。重合直後のヌーブ硬さは、最少値であったT-3で16.4(K.H.N.)、最大値であったS-4で19.8(K.H.N.)であった。また、各試作コモノマーとも60wt%MAP-HMDC組成が最大硬さを示した。

30日間の水中浸漬後の硬さは、NPGを希釈モノマーとする試作コモノマーの硬さの低下率が小さく、DAPPEを希釈モノマーとする試作コモノマーの低下率が大きくなった。

B). 圧縮試験

圧縮強さならびに比例限を表6に示した。圧縮強さは、B-4よりも試作コモノマーの方が大きな値を示した。そして、DAPPEを希釈モノマーとする試作コモノマーが、3G, NPGを

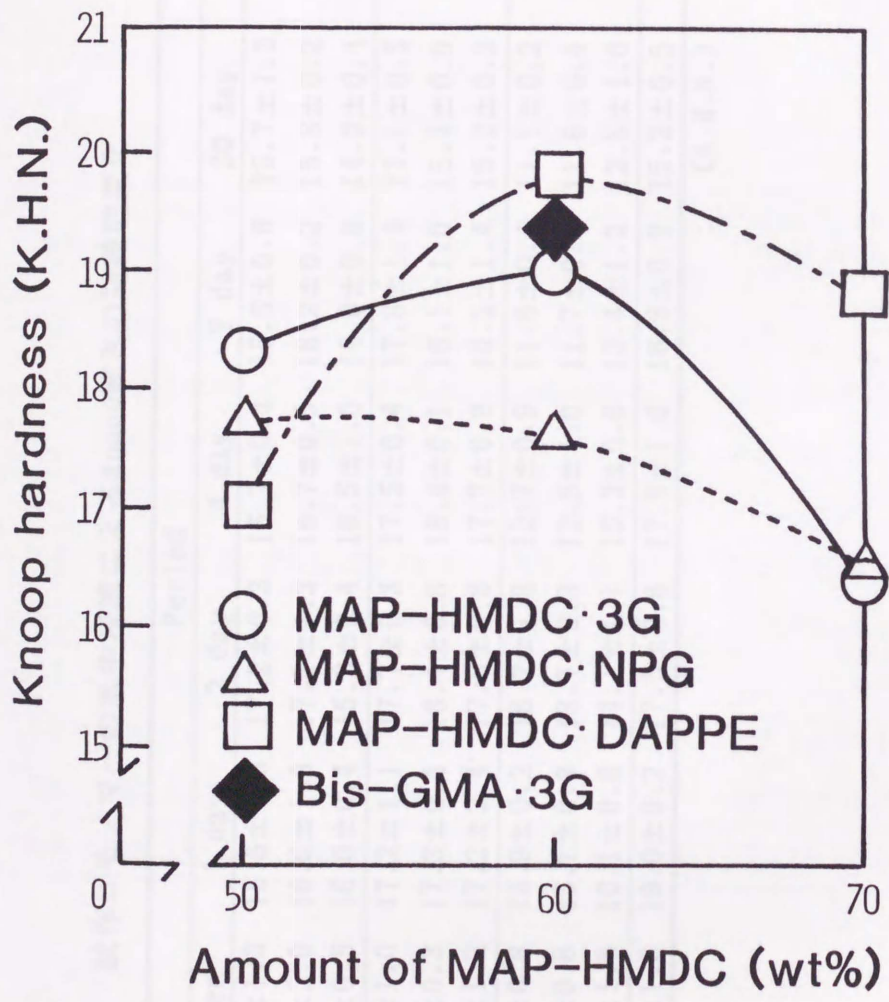


図2 ベースモノマー量の違いによる試作モノマーのKnoop硬さ

表5 試作コモノマの水中浸漬によるKnoop硬さの経時的変化

Code	Period					
	After	1 day	2 day	4 day	7 day	30 day
T-5	18.3±1.3	15.6±0.3	17.2±0.3	15.7±0.4	15.6±0.6	13.7±1.2
T-4	19.0±2.0	16.6±1.3	17.1±1.3	16.7±0.5	16.2±0.2	15.8±0.2
T-3	16.4±0.5	16.0±0.4	15.3±0.4	16.5±1.0	14.0±0.8	14.3±0.4
N-5	17.7±1.0	17.2±1.1	17.7±0.3	17.5±0.4	17.8±1.4	17.1±0.5
N-4	17.6±0.3	17.3±0.4	18.1±0.8	16.4±0.1	16.1±1.0	15.4±0.9
N-3	16.5±1.2	17.2±2.4	17.8±0.6	17.7±0.9	16.2±1.4	15.2±0.3
S-5	17.0±0.8	13.9±0.2	16.2±1.8	12.7±0.9	11.6±0.4	11.1±0.2
S-4	19.8±0.8	13.1±0.3	13.7±0.3	12.5±1.0	11.7±0.4	11.6±0.4
S-3	18.8±1.6	16.1±0.8	14.1±1.1	15.3±0.6	12.4±1.2	12.8±1.0
B-4	19.3±1.6	19.0±0.2	17.5±0.6	17.3±1.0	16.5±0.8	15.2±0.5

(K.H.N.)

表6 試作モノマーの機械的性質
(圧縮試験、間接引張試験)

Code	Compressive test (kg/cm ²)		Diametral tensile test (kg/cm ²)	
	Compressive strength	Proportional limit	Diametral tensile strength	Proportional limit
T-5	989.6±413.4	403.7±19.5	503.7± 67.7	199.3± 5.4
T-4	1172.4±346.8	534.1±15.6	593.9±145.7	230.0±35.9
T-3	1179.5±184.7	562.4±15.3	646.4±110.6	230.6± 3.7
N-5	1074.0±252.2	488.1± 7.1	433.8± 97.7	164.2±20.6
N-4	1153.1± 84.2	521.3±34.9	391.1± 25.0	211.1±19.5
N-3	1179.5±107.2	578.8±15.2	377.6±144.0	217.6±20.1
S-5	1248.9±120.3	603.9±10.8	370.0± 31.2	145.7±13.3
S-4	1266.8± 53.4	648.8±22.8	267.9± 35.0	175.7±12.4
S-3	1342.3±195.4	658.2±25.5	222.2± 11.9	168.7± 8.9
B-4	982.2± 49.6	760.2±15.6	409.7± 45.6	195.8± 7.0

希釈モノマーとする試作コモノマーよりも圧縮強さは、大きくなる傾向を示した。また、各試作コモノマーとも、MAP-HMDC量が増加するに従って、圧縮強さは大きくなり、比例限も同様な傾向を示した。

C). 間接引張試験

間接引張強さならびに比例限の測定結果を表6に示した。3Gを希釈モノマーとする試作コモノマーは、MAP-HMDCが増加するにしたがって間接引張強さも大きくなった。しかし、NPG, DAPPEを希釈モノマーとする試作コモノマーは、MAP-HMDCの増加に従って強さは低下し、S-3は、 222.2 Kg/cm^2 と最低の値であった。

比例限は、3Gを希釈モノマーとする試作コモノマーの値が大きく、DAPPEを希釈モノマーとする試作コモノマーの値は小さくなる傾向を示した。

D). 吸水量

吸水量の測定結果を表7に示した。4日間の水中浸漬で、各コモノマーとも飽和状態とな

表7 試作コモノマーにおける吸水量の経時的変化

Code	Period					
	1 day	2 day	4 day	7 day	30 day	60 day
T-5	1.12±0.16	1.33±0.23	1.45±0.22	1.37±0.31	1.58±0.22	1.44±0.24
T-4	1.25±0.12	1.62±0.35	1.72±0.15	1.87±0.32	2.07±0.24	2.32±0.45
T-3	1.14±0.34	1.12±0.42	1.20±0.34	1.41±0.47	1.44±0.42	1.65±0.42
N-5	0.58±0.07	0.62±0.13	0.51±0.13	0.40±0.06	0.40±0.24	0.04±0.13
N-4	0.59±0.42	0.95±0.26	0.95±0.33	0.91±0.08	0.99±0.31	1.21±0.13
N-3	0.60±0.32	0.78±0.14	1.03±0.14	1.00±0.20	1.04±0.03	1.18±0.05
S-5	1.20±0.60	1.30±0.59	1.48±0.65	1.44±0.53	1.69±0.37	1.65±0.61
S-4	1.55±0.13	1.69±0.33	1.90±0.12	1.80±0.30	1.83±0.08	2.11±0.20
S-3	0.92±0.37	1.24±0.16	1.41±0.21	1.59±0.01	1.63±0.30	1.69±0.18
B-4	0.92±0.11	1.34±0.16	1.45±0.36	1.48±0.27	1.77±0.15	1.73±0.33

(mg/cm²)

り、以後、吸水量は定常状態を示した。

各希釈モノマーによる吸水量の相違は、NPGを希釈モノマーとして用いた試作コモノマーの吸水量は少なく、3GとDAPPEは同程度であった。また、試作コモノマーの組成比の違いによる吸水量は、60wt%MAP-HMDC組成のコモノマーの吸水量が多くなる傾向を示した。

1-3. 試作コモノマーの重合性

A). 残留モノマー量

GCによる各モノマーのクロマトグラムを図3に示した。ベースモノマーであるMAP-HMDCは7.5分、希釈モノマーであるNPGは6.4分、3Gは9.7分、そしてDAPPEは11.5分のリテンションタイムであった。図4-a~dに各々の検量線を示した。その相関係数は、MAP-HMDC: 0.984、NPG: 0.996、3G: 0.998そしてDAPPE: 0.999であった。

図5に残留モノマー量測定結果を示した。今回試作したコモノマーの残留モノマー量は、B-4の1/2~1/5と少ない値であった。また、

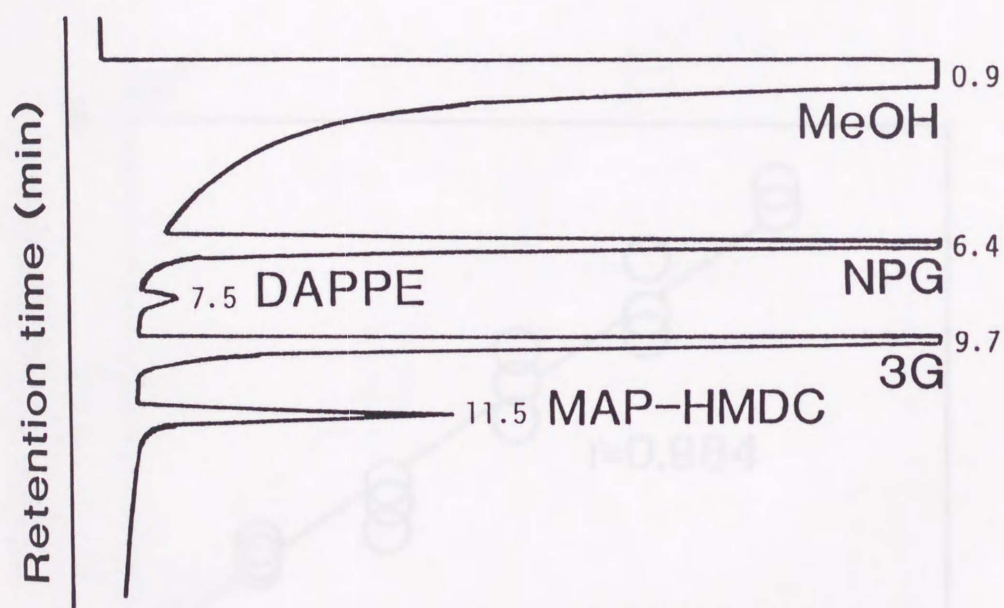


図3 GCによる各モノマーのクロマトグラム

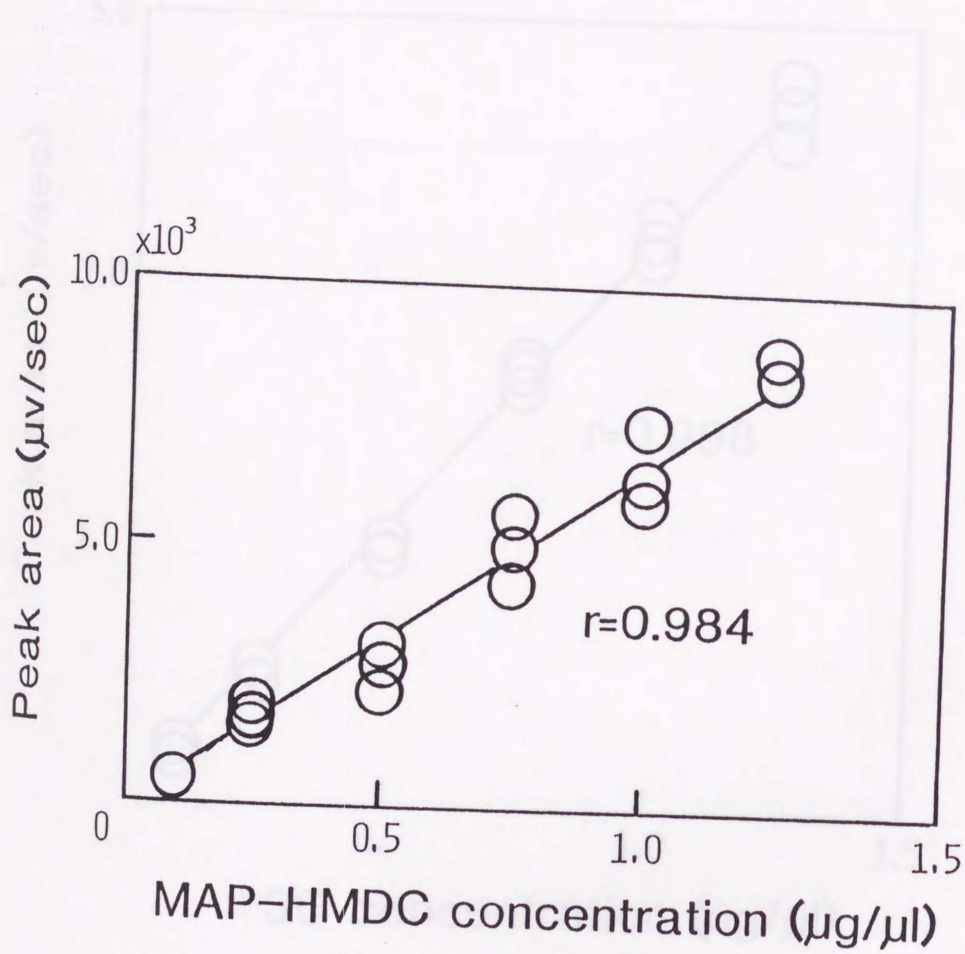


図4-a MAP-HMDCの検量線

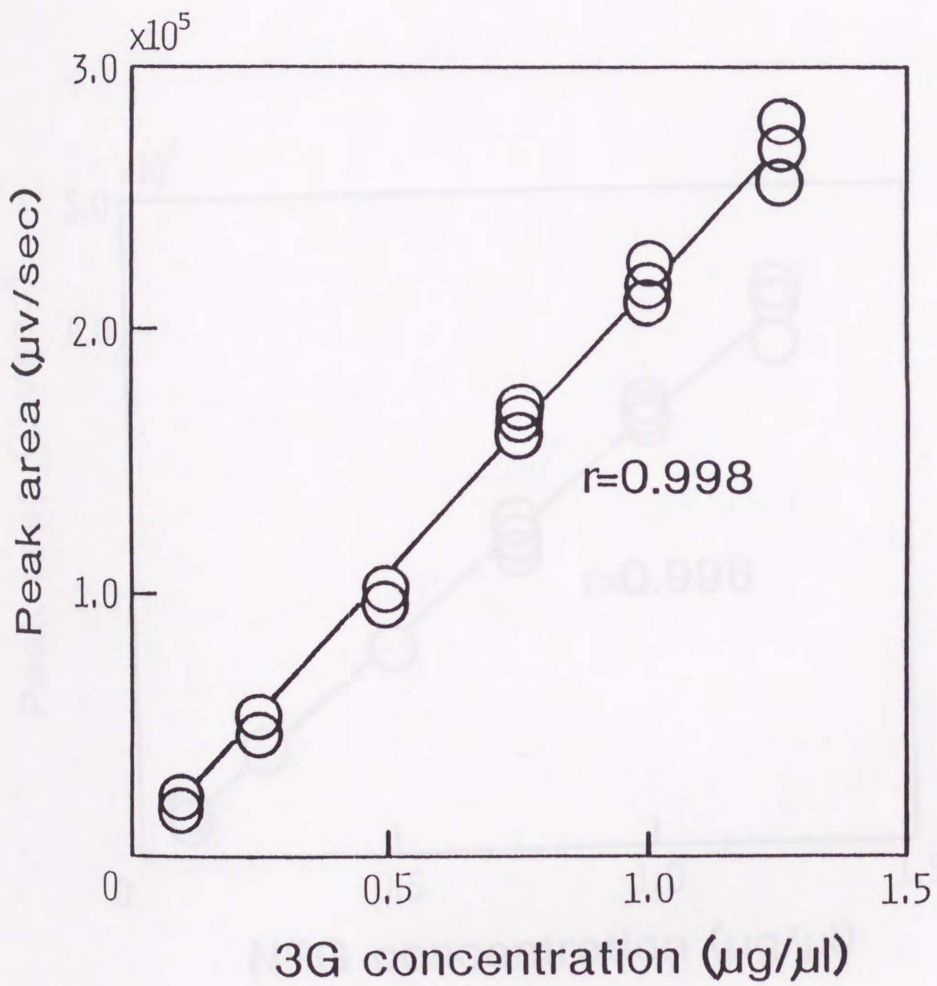


図4-b 3Gの検量線

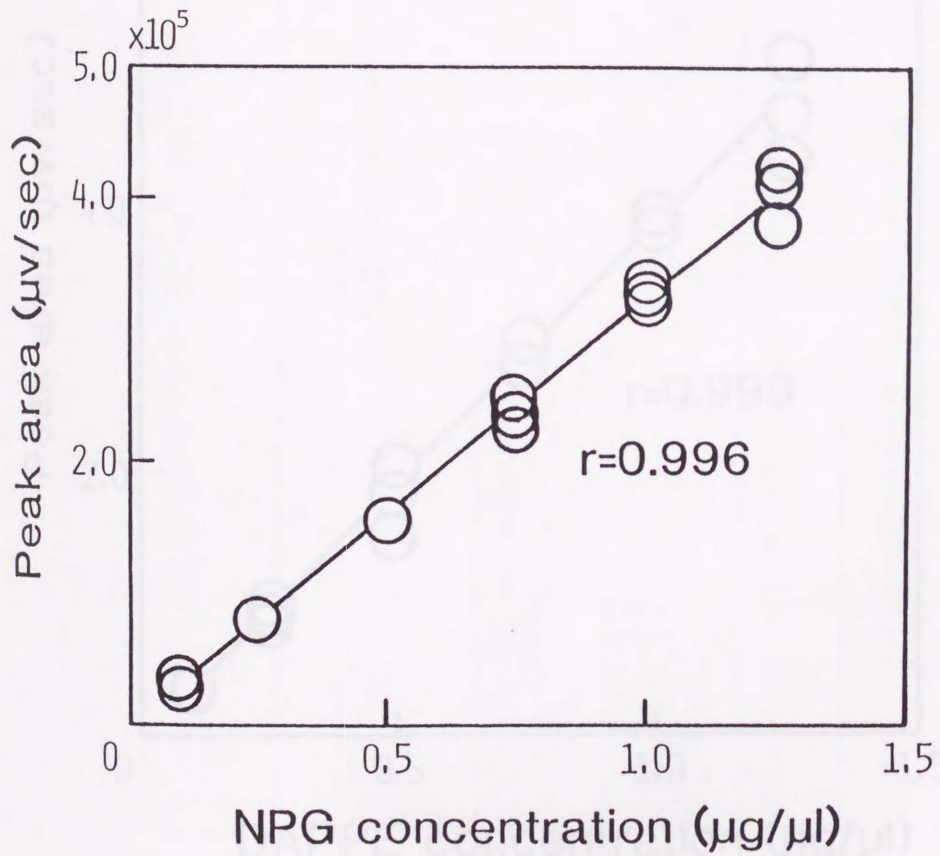


図4-c NPGの検量線

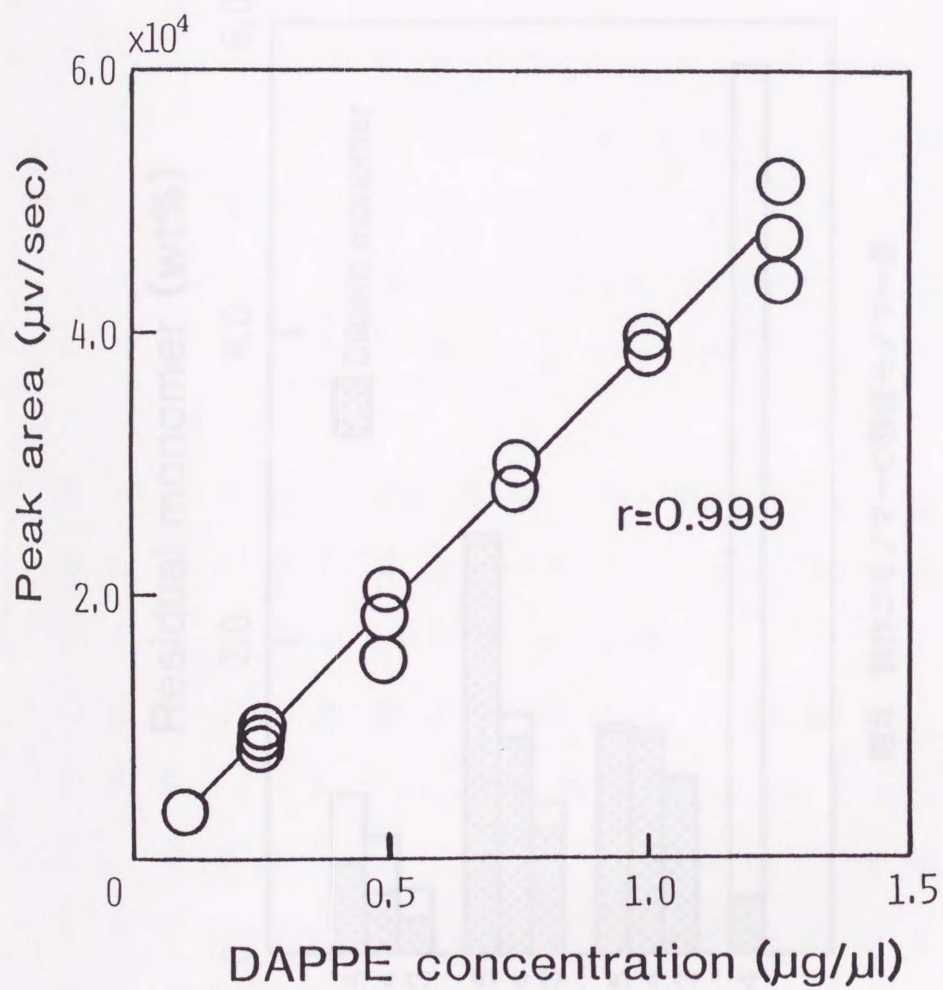


図4-d DAPPEの検量線

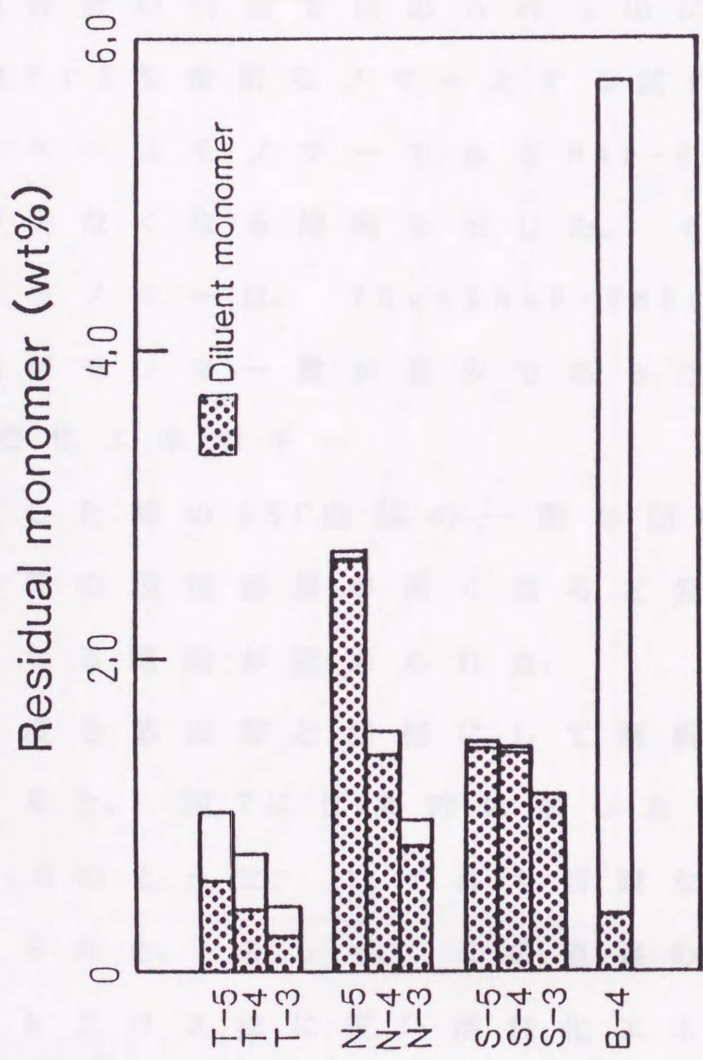


図5 試作コモノマーの残留モノマー量

試作コモノマーのうち、MAP-HMDC・3Gコモノマーは、ベースモノマーと希釈モノマーの残留量が同程度の割合で認められるのに対して、NPG, DAPPEを希釈モノマーとする試作コモノマーは、ベースモノマーであるMAP-HMDCの残留割合が少なくなる傾向を示した。そして、各試作コモノマーは、70wt%MAP-HMDC組成の時に、残留モノマー量が最少であった。

B). 活性化エネルギー

光照射した時のDSC曲線の一例を図6に示した。重合時の環境温度が高くなると発生熱量は大きくなる傾向が認められた。

反応速度を第三章と同様にして解析し、プロットすると、図7に代表的に示したT-5, N-5そしてS-5のように、いずれも明瞭な直線関係が認められた。そして、この直線の傾きから、アーレニウス法に従い活性化エネルギーを算出した。すなわち、

$$k = A \exp(-\Delta E / RT)$$

k: Reaction time

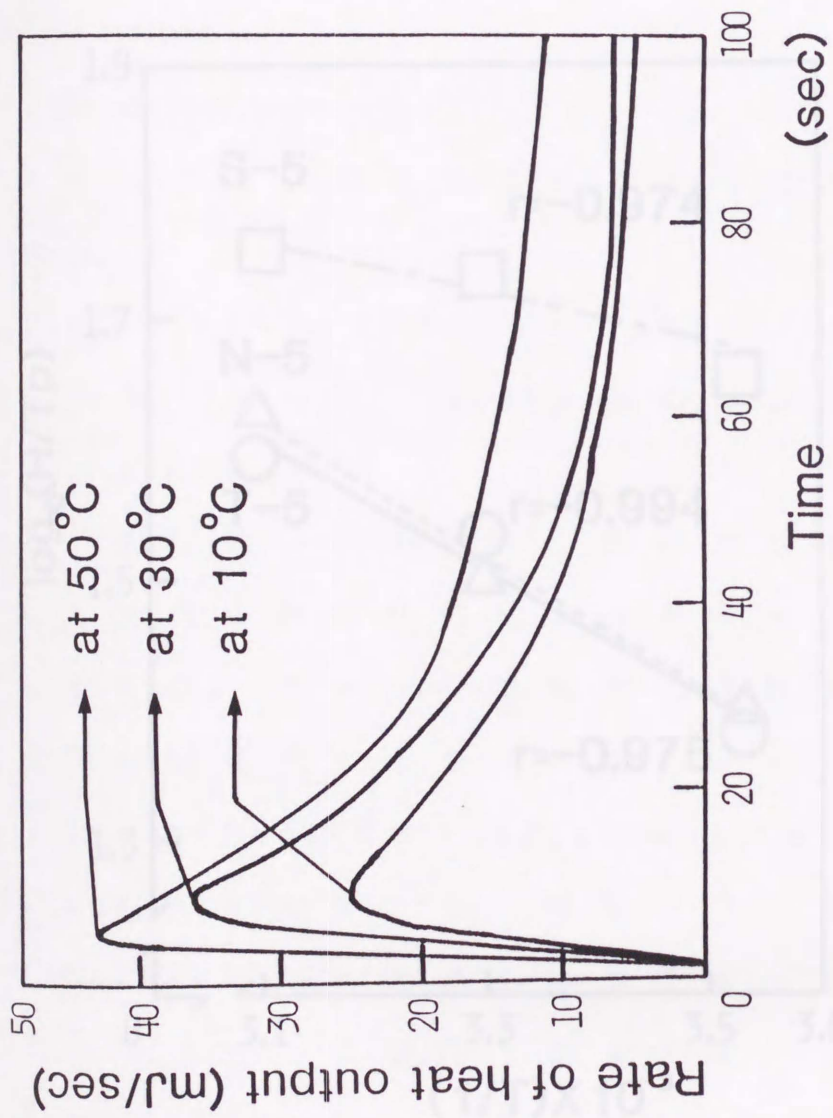


図6 N-5のDSC曲線

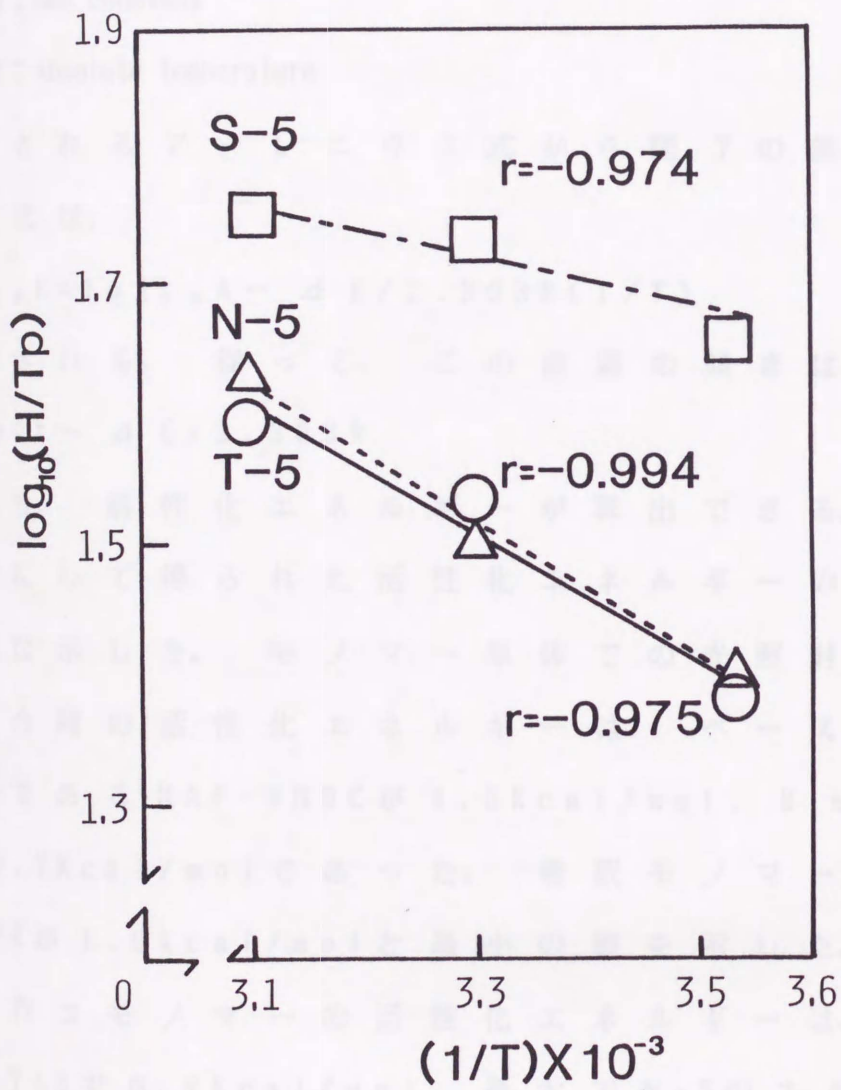


図7 T-5,N-5,S-5のアーレニウスプロット

A: Frequency factor

ΔE : Activation energy

R: Gas constant

T: Absolute temperature

で表されるアレーニウス式から図 7 の直線の方程式は、

$$\log_{10} K = \log_{10} A - \Delta E / 2.303R(1/T)$$

で表される。従って、この直線の傾きは、

$$\text{Slope} = - \Delta E / 2.303R$$

となり、活性化エネルギーが算出できる。この様にして得られた活性化エネルギーの値を表 8 に示した。モノマー単体での光照射による重合時の活性化エネルギーは、ベースモノマーである MAP-HMDC が 4.5 Kcal/mol、Bis-GMA が 10.7 Kcal/mol であった。希釈モノマーは、DAPPE が 1.9 Kcal/mol と最小の値を示した。

試作コモノマーの活性化エネルギーは、最小の T-4 で 0.4 Kcal/mol、最大で N-5 の 2.4 Kcal/mol となり、B-4 の 4.0 Kcal/mol よりも全体に小さい値であった。

表8 試作コモノマーの
活性化エネルギー

Code	Activation energy (kcal/mol)
T-5	1.5
T-4	0.4
T-3	1.0
N-5	2.4
N-4	1.2
N-3	1.8
S-5	0.9
S-4	0.6
S-3	0.8
B-4	4.0

2. 有機複合フィルターの検討

2-1. 有機複合フィルターの屈折率

有機複合フィルター屈折率の測定結果を表9に示した。FMTとFMSは、共に1.4920の屈折率(n_D^{20})で、FTPは1.4831の屈折率であった。

2-2. 有機複合フィルター添加によるレジン重合性

A). 重合率

重合率測定結果を表9に示した。FTPフィルターを添加したレジンが重合率97.0wt%と最高となり、FMTフィルターを添加したレジンが86.8wt%と重合率は最小であった。

2-3. 有機複合フィルター添加による機械的性質

A). ヌーブ硬さ

ヌーブ硬さ測定結果を図8に示した。有機複合フィルターとして、FTPを添加したレジンが最大硬さ42.7(K.H.N.)と最も硬く、FMSを添加したレジンが、最大硬さ37.7(K.H.N.)と最小となった。深部における硬さは、フィルター

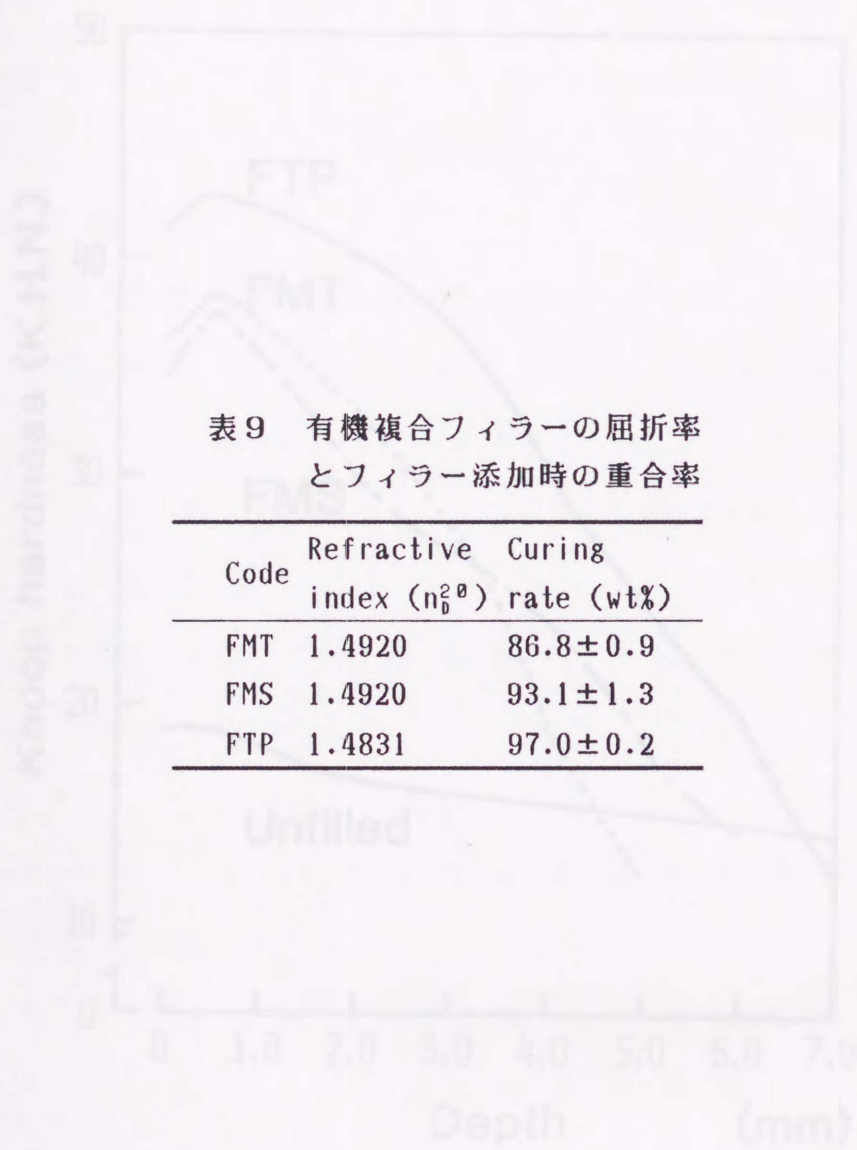


表9 有機複合フィラーの屈折率
とフィラー添加時の重合率

Code	Refractive index (n_D^{20})	Curing rate (wt%)
FMT	1.4920	86.8 ± 0.9
FMS	1.4920	93.1 ± 1.3
FTP	1.4831	97.0 ± 0.2

図8 有機複合フィラーを添加時のK.H.N.値

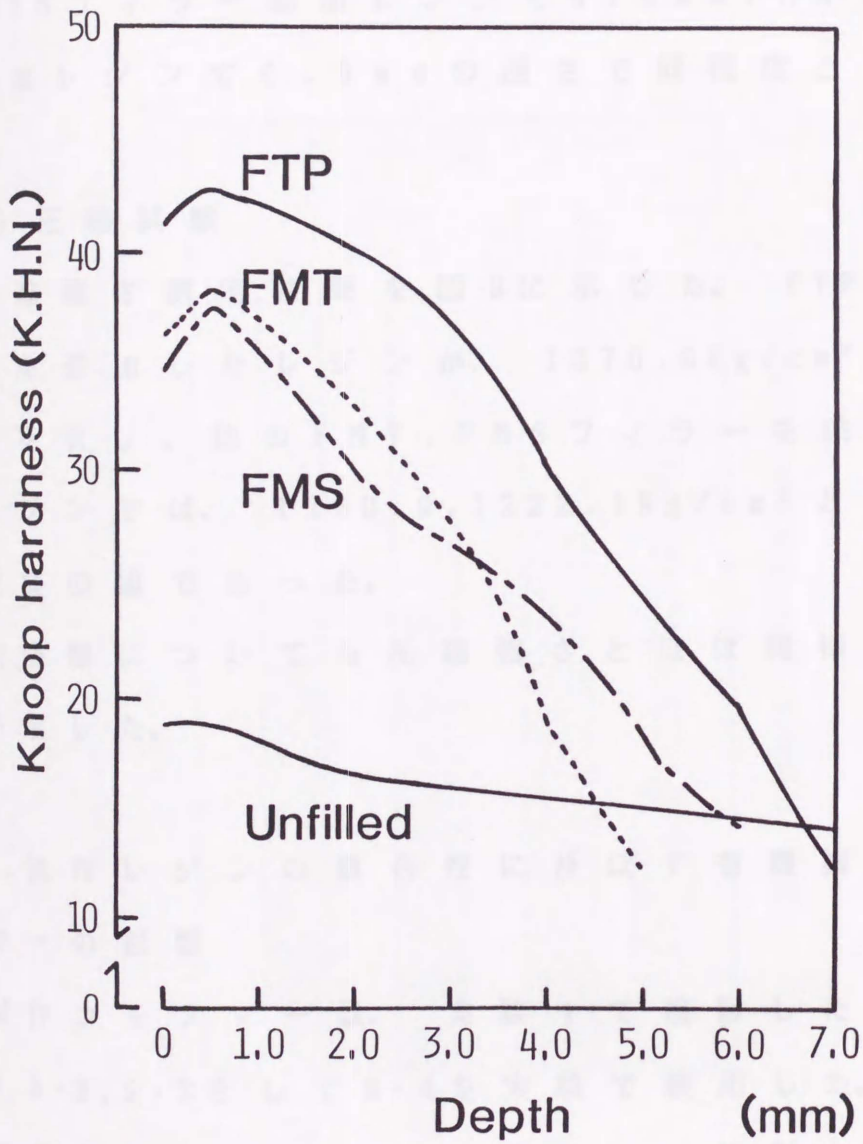


図8 有機複合フィラーを添加時のKnoop硬さ

未添加レジンとFTPファイラー添加レジンで6.5
mm FTMファイラー添加レジンで4.5mm FMSファイ
ラー添加レジンで6.0mmの深さで同程度となっ
た。

B). 圧縮試験

圧縮強さ測定結果を図9に示した。FTPファイ
ラーを添加したレジンが、 1370.6 Kg/cm^2 と最
大値を示し、他のFMT, FMSファイラーを添加し
たレジンでは、 $1260.0, 1222.1 \text{ Kg/cm}^2$ とほぼ
同程度の値であった。

比例限についても圧縮強さとほぼ同様な傾
向を示した。

3. 試作レジンの重合性に及ぼす有機複合フ ィラーの影響

試作モノマーは、実験1で検討した結果、
T-3, N-3, S-3そしてB-4を実験で使用した。

有機複合ファイラーは、実験2で検討した結
果、TMPTを有機質とし、無機ファイラーにRM50
(日本アエロジル社製)を60wt%添加したFTPフ

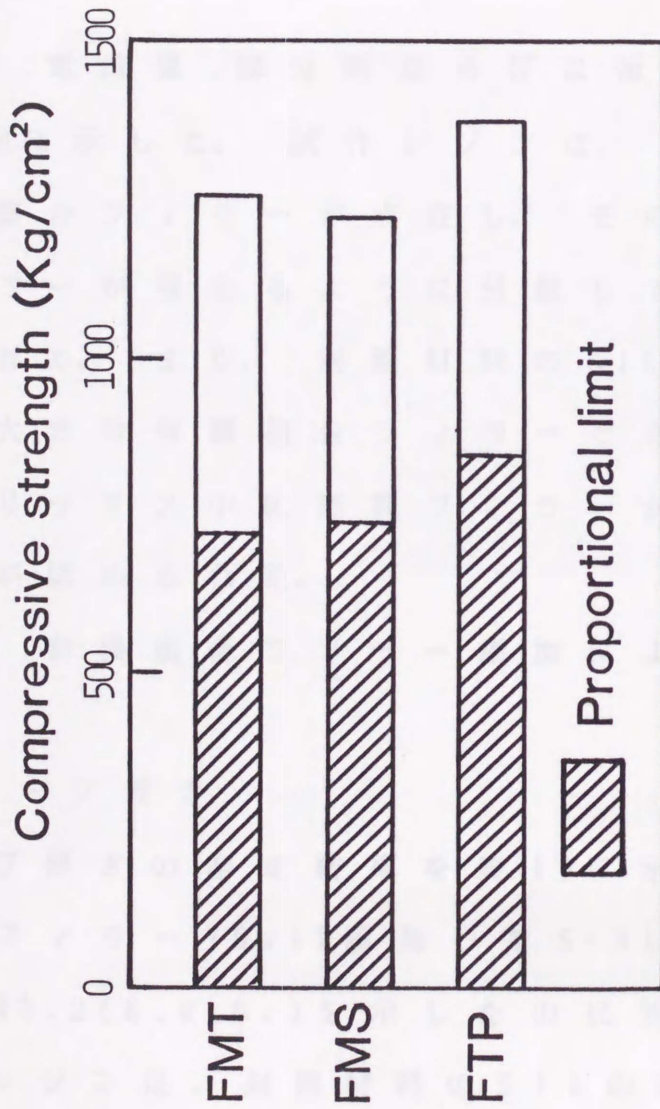


図9 有機複合ファイラーを添加時の圧縮強さ

フィルターを用いた。

3-1.有機複合フィルター添加状態の電顕的 観察

SEM像、電流像、線分析ならびに面分析を図10-a~dに示した。試作レジンは、最大44 μm の有機複合フィルターが点在し、その間を小さなフィルターが埋めるように分散しているのが観察された。また、対照材料のSILは、80 μm 程度の大きな有機複合フィルターとさらにレジンマトリックス中に無機フィルターが存在しているのが認められた。

3-2.有機複合フィルター添加による機械的 性質

A).ヌープ硬さ

ヌープ硬さの測定結果を表10に示した。有機複合フィルター70wt%添加したS-3レジンが最大硬さ43.2(K.H.N.)を示したのに対して、他の試作レジンは、対照材料のSILの硬さ36.1(K.H.N.)よりも小さな値であった。

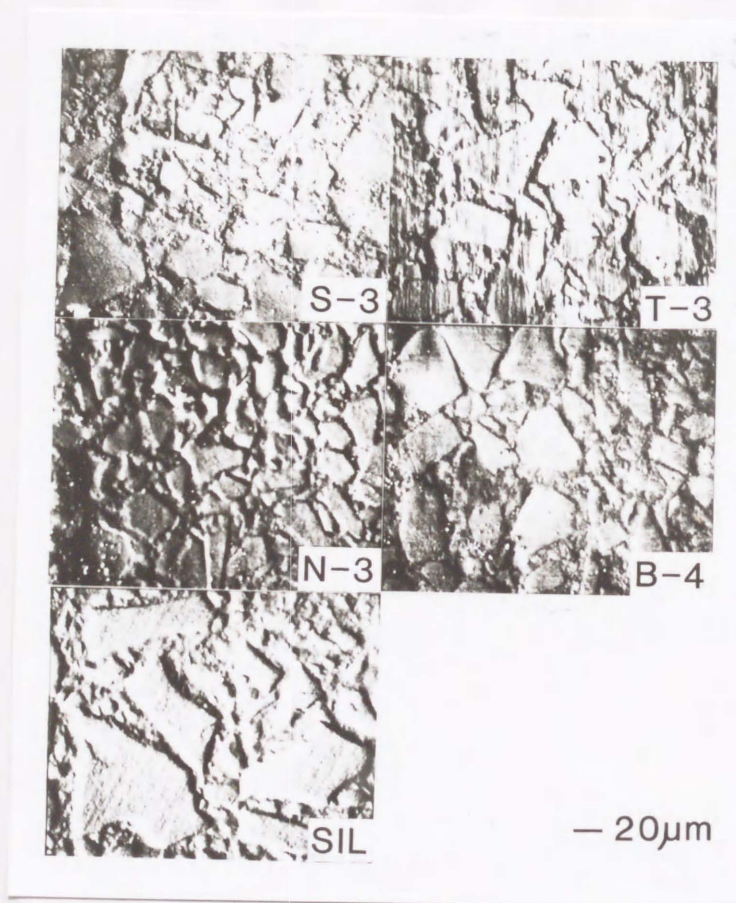


図10-a 有機複合フィラー添加時のSEM像

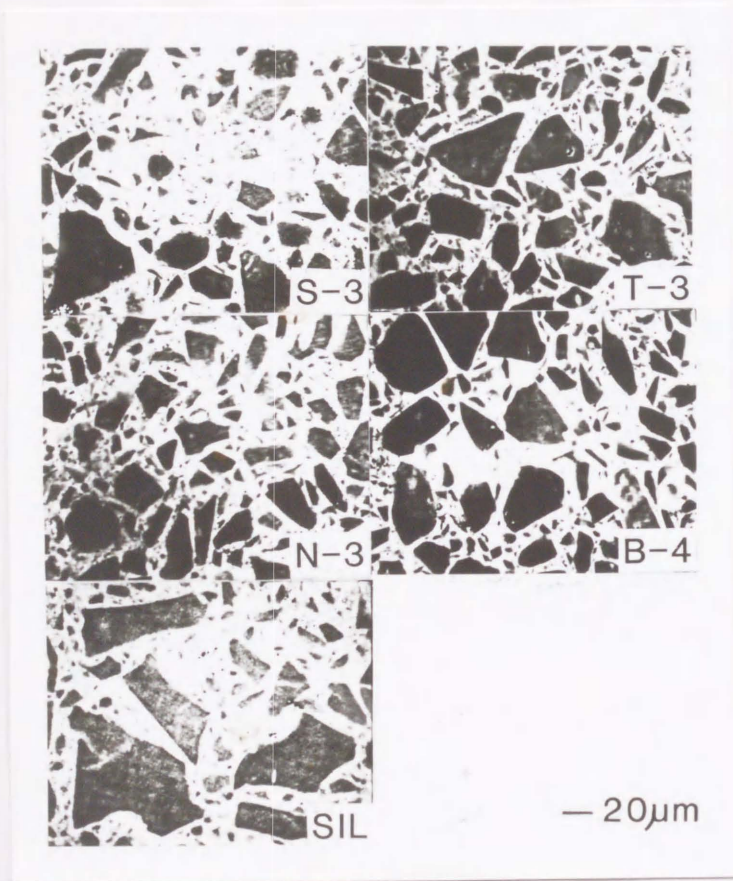


図10-b 有機複合フィラー添加時の電流像

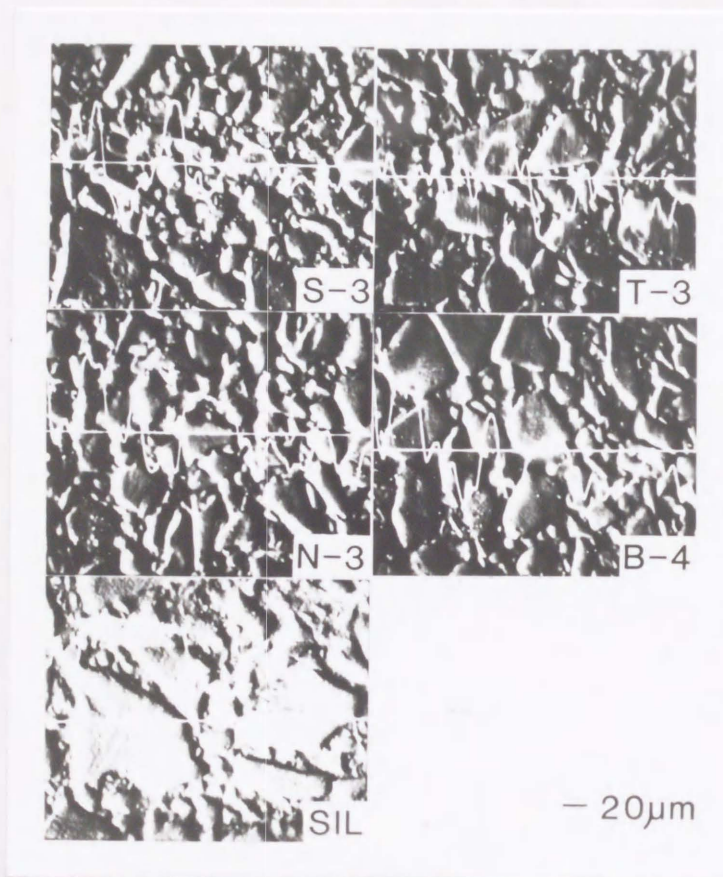


図10-c 有機複合フィラー添加時の線分析

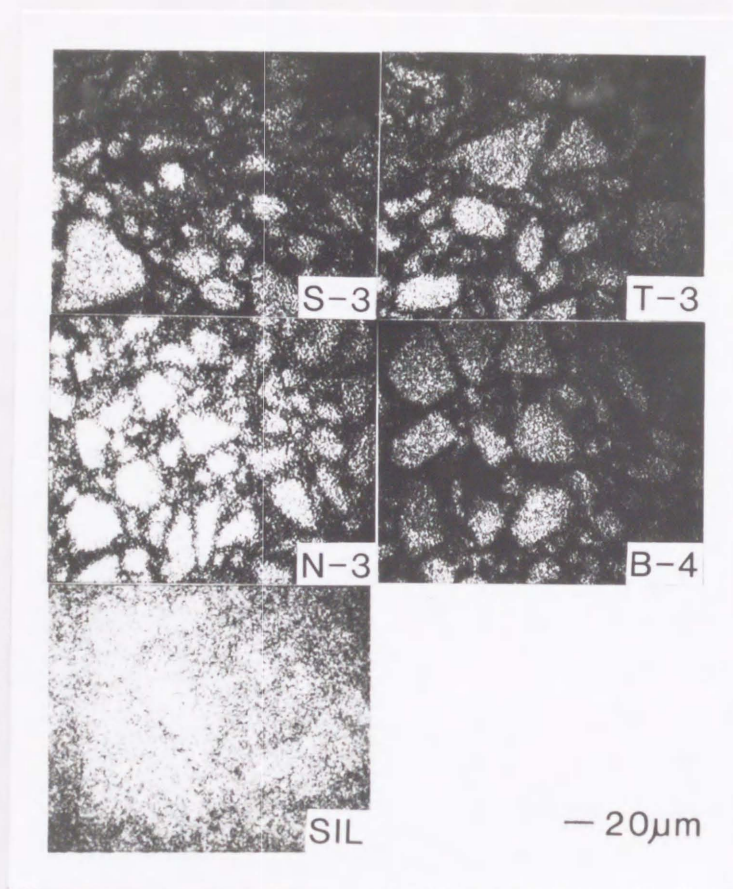


図10-d 有機複合フィラー添加時の面分析

表10 有機複合フィラー添加時の機械的性質
(Knoop硬さ、圧縮試験)

Code	Filler content (wt%)	Knoop hardness (K.H.N.)	Compressive strength (kg/cm ²)	Proportional limite (kg/cm ²)
T-3	65(39)	26.8±2.0	1760.8± 44.2	1049.7±118.3
T-3	70(42)	34.0±2.2	1800.4± 34.0	1090.4± 59.7
N-3	65(39)	26.2±1.1	1329.4± 79.4	1049.1±211.9
N-3	70(42)	33.3±4.1	1507.1±112.1	1255.2±217.1
S-3	65(39)	30.7±2.3	1957.1±193.0	925.7± 72.6
S-3	70(42)	43.2±0.3	2143.7±209.7	934.2±100.6
B-4	65(39)	26.6±2.1	1404.1± 55.8	571.8± 10.1
B-4	70(42)	30.2±1.6	1407.9± 19.9	1023.8± 91.0

B). 圧縮試験

圧縮強さの測定結果を表10に示した。有機複合フィラー添加量が増加することにより、試作レジンの圧縮強さならびに比例限は増加した。そして、T-3とS-3に有機複合フィラーを添加した場合、対照材料のSILの圧縮強さ 1593.3Kg/cm^2 よりも大きな値を示した。また、N-3は、 $1329.4\sim 1507.1\text{Kg/cm}^2$ で試作レジン中最小の値であった。

C). 熱膨張率、熱膨張係数とガラス転移温度

有機複合フィラー70wt%添加した熱膨張曲線を代表例として図11そして熱膨張率、熱膨張係数、 T_g 温度の測定結果を表11に示した。

MAP-HMDCをベースモノマーとする試作レジンの熱膨張率は、 $0.51\sim 0.72\%$ と対照材料のSILの熱膨張率よりも小さくなった。

熱膨張係数は、Bis-GMAをベースモノマーとするB-4が $50.0\sim 55.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ とSILの $40.0\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ よりも大きな値であったが、MAP-HMDCをベースモノマーとする試作レジンは同

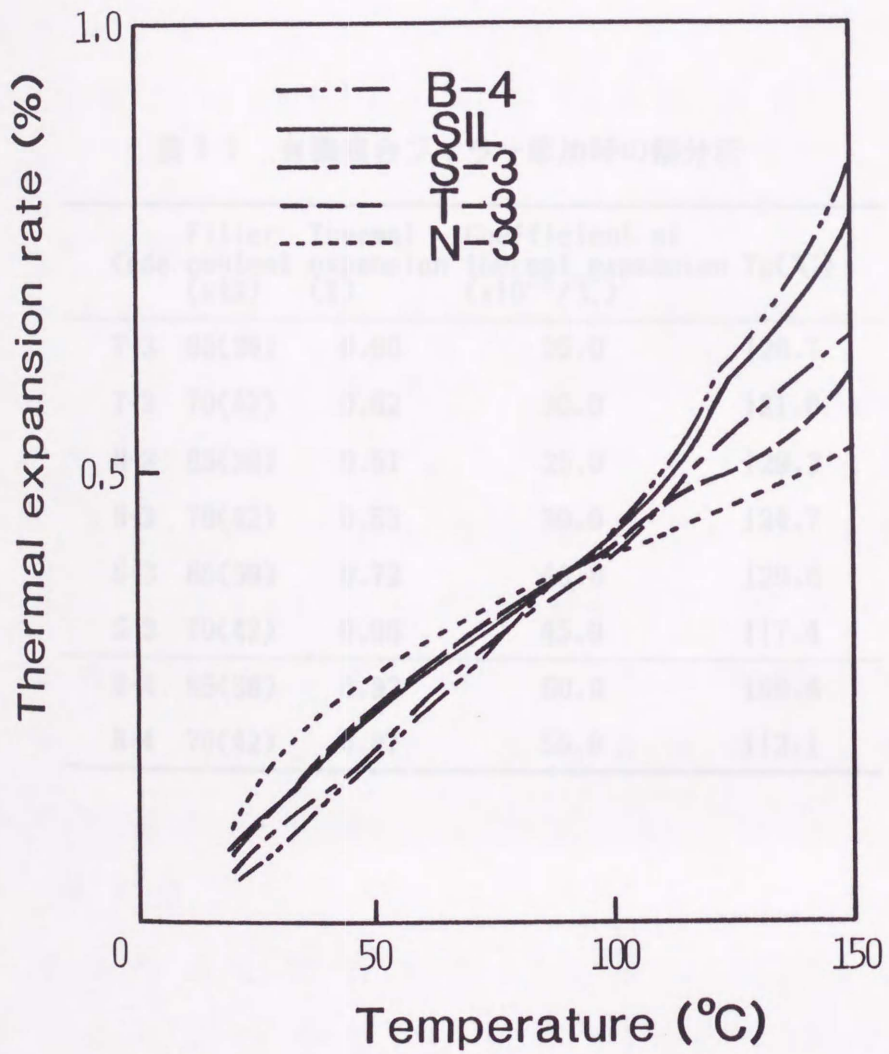


図 1 1 有機複合フィラー70wt%添加時の熱膨張曲線

表 1 1 有機複合フィラー添加時の熱分析

Code	Filler content (wt%)	Thermal expansion (%)	Coefficient of thermal expansion ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	Tg($^{\circ}\text{C}$)
T-3	65(39)	0.60	35.0	126.7
T-3	70(42)	0.62	30.0	121.6
N-3	65(39)	0.51	25.0	129.3
N-3	70(42)	0.53	30.0	124.7
S-3	65(39)	0.72	40.0	120.6
S-3	70(42)	0.66	45.0	117.4
B-4	65(39)	0.92	50.0	109.6
B-4	70(42)	0.87	55.0	112.1

程度の値であった。

T_g温度は、有機複合フィラーが65.0wt%から70.0wt%へと増加するに従って低下する傾向が認められた。また、試作レジンは、B-4を除いて、対照材料のSILよりもT_g温度は高くなった。

D). 重合収縮

重合収縮の測定結果を表12に示した。有機複合フィラーの添加量が、65.0wt%から70.0wt%と増加することによって、重合収縮は減少した。そして、N-3の重合収縮は、40秒照射で8.07~8.93vol%、80秒照射で9.07~9.87vol%と最大となった。また、照射時間の延長により、各試作レジンの重合収縮は大きくなる傾向が認められた。

E). 吸水量

吸水量の測定結果を表13に示した。各試作レジンは、水中浸漬1日で0.44~0.70mg/cm²と急激な吸水量が認められ、以後徐々に吸水する傾向を示した。また、30日間の吸水量は、

表 1 2 有機複合フィラー添加時の重合収縮

Code	Polymerization Filler content (wt%)	shrinkage Irradiation time	
		40sec.	80sec.
T-3	65(39)	3.48	4.29
T-3	70(42)	3.81	3.88
N-3	65(39)	8.93	9.87
N-3	70(42)	8.07	9.07
S-3	65(39)	5.49	6.55
S-3	70(42)	5.63	6.38
B-4	65(39)	2.95	3.81
B-4	70(42)	2.71	3.20

(vol%)

表13 有機複合ファイラー添加による吸水量の経時的変化

Code	Filler content (wt.%)	Period				
		1 day	2 day	4 day	7 day	30 day
T-3	65(39)	0.70±0.23	1.02±0.07	0.86±0.09	1.12±0.23	1.21±0.23
T-3	70(42)	0.58±0.16	0.77±0.02	0.80±0.05	1.00±0.09	1.19±0.05
N-3	65(39)	0.62±0.31	0.82±0.11	0.78±0.09	0.85±0.14	0.98±0.25
N-3	70(42)	0.55±0.30	0.61±0.31	0.78±0.28	0.74±0.30	0.94±0.35
S-3	65(39)	0.61±0.19	0.84±0.05	0.87±0.10	1.13±0.07	1.35±0.10
S-3	70(42)	0.44±0.06	0.79±0.12	0.69±0.05	0.91±0.03	1.16±0.05
B-4	65(39)	0.55±0.31	0.88±0.02	0.94±0.04	1.01±0.04	1.17±0.07
B-4	70(42)	0.45±0.12	0.64±0.12	0.70±0.07	0.83±0.22	1.09±0.17

(mg/cm²)

対照材料のSILが $0.83\text{mg}/\text{cm}^2$ であるのに対して試作レジンは、 $0.94\sim 1.35\text{mg}/\text{cm}^2$ と大きな吸水量であった。そして、有機複合フィラーの添加量の違いによる吸水量は、 $65.0\text{wt}\%$ よりも $70\text{wt}\%$ 添加レジンの方が少なかった。

第4節 考察

1. 組成比の違いによる試作モノマーの重合性

歯冠修復用コンポジットレジンのベースモノマーとして一般に用いられている Bis-GMA や Urethane dimethacrylate (以下^{2,3,2,4}UDMA)は粘度が高いため、単独での使用は困難である。そこで、粘度の低い希釈モノマーを併用して粘度を低下させて使用している。この時の重合特性は、モノマーの種類や組成により異なっている。今回、ベースモノマーとして用いた四官能性ウレタンモノマーも粘度が高く、

単独での使用は難しい。そこで、希釈モノマーとして汎用されている3GとNPGそして、1950年Schulz H.らによって開発されたスピラン系モノマー²⁵⁾-²⁹⁾DAPPEの3種類を用いて、MAP-HMDCとの共重合特性について検討を行った。

ベースモノマーとして使用した中心骨格にヘキサメチレン鎖を有するMAP-HMDCは、中心骨格に芳香族環を有するBis-GMAと比較した場合、柔軟性は優れている反面、硬さや圧縮強さは劣ると考えられた。ところが、試作コモノマーは、図2、表6に示すように、ヌーブ硬さや圧縮強さは良好な結果を示した。これは、ベースモノマーに四官能性ウレタンモノマーMAP-HMDCを用いることによって、これまでの二官能性ウレタンモノマーUDMAの様な重合特性とは異なり、高密度架橋化が進み、脆性が大きい共重合体となったと考えられる。

また、各々の試作コモノマーは、その希釈モノマーにより、共重合体の性質が相違していた。すなわち、中心骨格にスピラン環を有

する DAPPE を希釈モノマーとした場合、3G, NPG を希釈モノマーとした場合とは異なり、硬さや圧縮強さが大きくなる傾向を示した。

一方、ベースモノマーの分子内にある極性の強いウレタン結合は、吸水性を示すことになる。ところが、希釈モノマーに NPG を用いた場合、吸水量は他の希釈モノマーを用いた場合よりも少なく、水中浸漬後の硬さの低下も少なくなっている。これらのことより、共重合体の機械的・物理的性質は、ベースモノマーの性質に起因するだけでなく、希釈モノマーの性質に大きく影響されると考えられた。

さらにレジン重合性の評価の一つとして、表 8 に試作コモノマーの光重合時の活性化エネルギーを示した。四官能性ウレタンモノマーをベースモノマーとした試作コモノマーの活性化エネルギーは、 $0.4 \sim 2.4 \text{ Kcal/mol}$ と B-4 の 4.0 Kcal/mol よりも小さく特に、MAP-HMDC・DAPPE コモノマーは、活性化エネルギーが $0.6 \sim 0.9 \text{ Kcal/mol}$ と他の試作コモノマーよりも

小さくなった。これは、モノマー単体での活性化エネルギーが、MAP-HMDCで4.5 Kcal/molとして、光硬化特性³⁰⁾を有するDAPPEで1.9 Kcal/molと3G, NPGの活性化エネルギーよりも小さいことから、この様な結果になったと考えられた。

また、試作レジンの残留モノマー量と活性化エネルギーの値を図12に示した。各モノマー組成において、活性化エネルギーが小さいものほど残留モノマー量も少なくなる傾向が認められた。このことから、光重合反応におけるエネルギー障壁が小さいものほど、重合性は良好であると推察された。

2. 有機複合フィラーの検討

3種類の有機複合フィラーを試作して、MAP-HMDC・DAPPE(70wt%:30wt%)コモノマーに、65wt%添加し機械的性質ならびにレジンの重合性について検討を行った。

FTPフィラー添加の試作レジンは、ヌープ硬

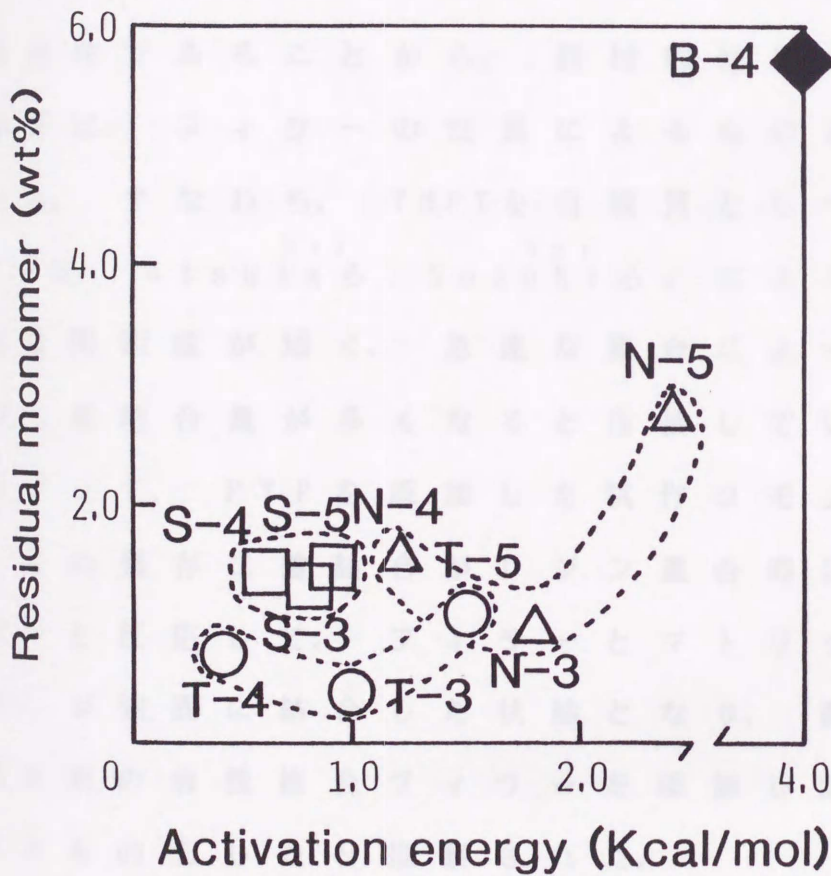


図12 活性化エネルギーと残留モノマー量との関係

さ、圧縮強さ共に大きな値を示した。この機械的性質は、ベースモノマーのみならず、フィラー自体の性質や添加量によって影響される。今回、ベースモノマーとフィラー添加量は同条件であることから、機械的性質に及ぼす影響は、フィラーの性質によるものと考えられる。すなわち、TMPTを有機質として用いたFTPは、Atsuta³¹⁾ら、Suzuki³²⁾ら、によると二重結合間距離が短く、急速な重合によって、残存二重結合量が多くなると指摘している。したがって、FTPを添加した試作コモノマーは、この残存二重結合がレジン重合時にコモノマーと反応して、フィラーとマトリックスレジンが強固に結合した状態となり、機械的性質が他の有機複合フィラーを添加したレジンよりも向上したと推察された。

また、フィラーの物理的性質が、重合体の深部での重合性に影響を及ぼすと考えられる。そこで、これらの点を説明する目的で、本研究では、硬化深度を最大ヌーブ硬さの80%とな

った時の深さと決めて、モノマーと有機複合フィラーの屈折率の差を求めた結果、図13のようであった。さらに、これらの点を考え併せ、重合率と屈折率の差を求めたのが図14である。これらの結果(図13、14)からモノマーと屈折率の近いFTPフィラーを添加した試作レジンの硬化深度ならびに重合率ともFMT, FMSフィラーよりも大きな値を示した。これらの事実は、第II章と一致した結果であった。このことより深部でのレジンの重合性は、モノマーに添加するフィラーの種類すなわち、無機、有機複合を問わず、その光学的性質に影響されると考えられた。

3. 有機複合フィラー添加がレジンの重合性に及ぼす影響

実験1の結果より物理的・機械的性質ならびにレジンの重合性からみて良好であった70wt%MAP-HMDC組成であるT-3, N-3, S-3そしてBis-GMA・3G(60wt%:40wt%)のB-4を本実験において

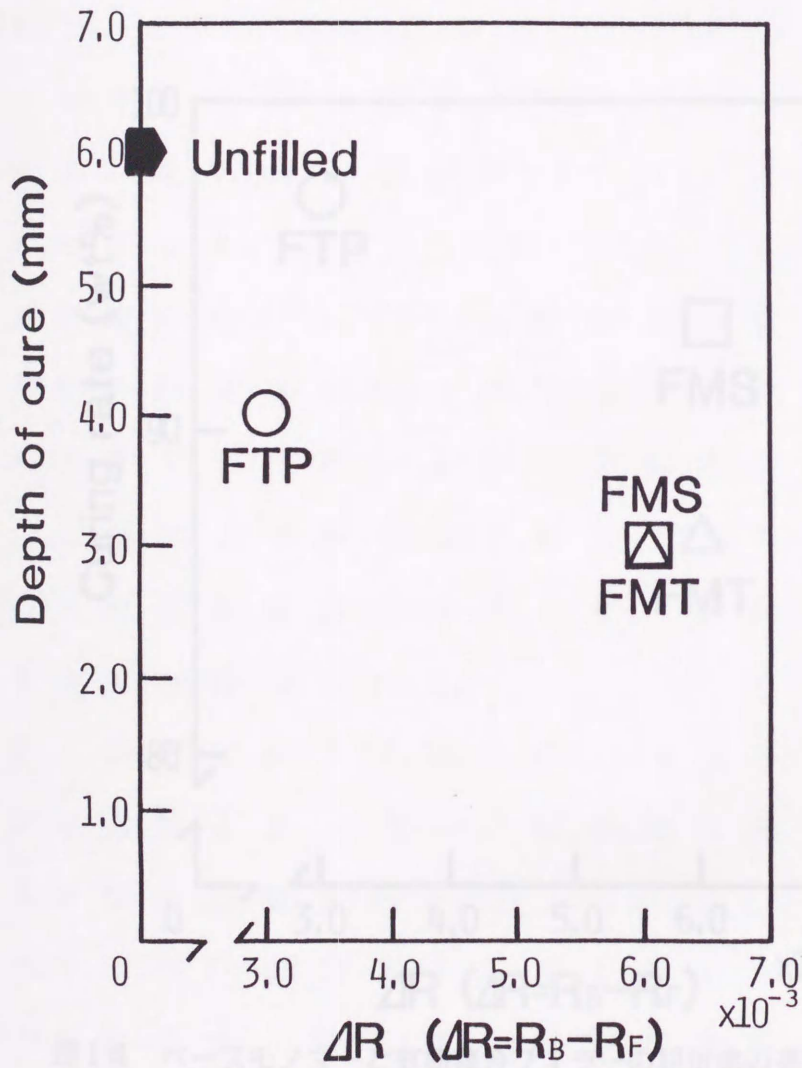


図13 ベースモノマーと有機複合フィラーの屈折率の差と硬化深さとの関係

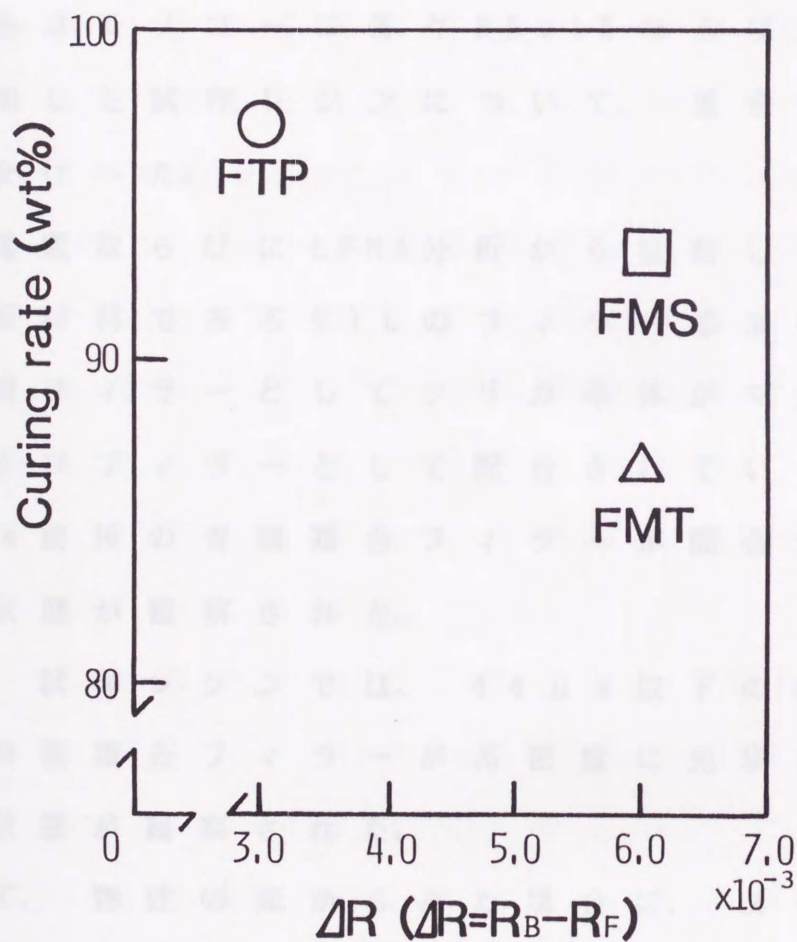


図14 ベースモノマーと有機複合フィラーの屈折率の差と重合率との関係

使用した。有機複合フィラーは、実験2の結果より、TMPTを有機質とし、無機フィラーを60wt%添加した試作有機複合フィラーFTPを選択し、各モノマーに各々65wt%ならびに70wt%添加した試作レジンについて、重合特性の検討を行った。

走査電顕ならびにEPMA分析から観察した結果、対照材料であるSILのフィラー添加状態は、無機フィラーとしてシリカ単体がマクロ及びミクロフィラーとして配合されているほか80 μ m前後の有機複合フィラーが配合されている状態が観察された。

一方、試作レジンでは、44 μ m以下の各サイズの有機複合フィラーが高密度に充填されている状態が観察された。

そして、物性の面からみた場合に、ヌーブ硬さ、圧縮強さ、吸水量、重合収縮などの諸性質も有機複合フィラー添加量の増加により、向上することが判明した。

しかしながら、熱分析におけるTg温度は、

有機複合フィラー添加量が65wt%から70wt%へと増加することによって、逆に低下する傾向を示した。このTg温度は、分子内でミクロブラウン運動が始まる現象であり、架橋密度が大きくなるとTg温度は高くなるという事実から、70wt%有機複合フィラー添加レジンは、65wt%有機フィラー添加レジンよりも架橋密度がわずかに小さくなったものと推察された。これは、有機複合フィラー添加量の増加により、深部への光透過性が低下した結果、重合するために必要なエネルギーが得られなかったためであると考えられた。

一方、四官能性ウレタンモノマーMAP-HMDCを使用した試作レジンのTg温度は、二官能性モノマーのBis-GMAをベースモノマーとして使用している対照材料であるSILの重合体のTg温度よりも高い値を示したことから、架橋密度は大きいと考えられた。事実、試作レジンの機械的性質は、フィラー添加量が違うにもかかわらずSILよりも良好で、特に圧縮強さ

は、70wt%有機複合フィラー添加のS-3がSILの1.3倍の強さを示した。このことから、ベースモノマーの官能基数の増加が架橋密度の増加につながり、強靱な重合体を形成したと推察された。

以上の結果から、四官能性ウレタンモノマー-MAP-HMDCは、従来から使用されている二官能性モノマー-Bis-GMAと比較すると、重合性ならびに機械的・物理的性質は良好で、光重合型コンポジットレジンのベースモノマーとして有効であると考えられた。

第V章 結言

本研究の結果、以下の事が明らかとなった。

1. Bis-GMA・3Gモノマーは、その組成比により光重合特性が異なっていた。また、光増感剤CQ 0.5wt%に対して還元剤DMAEMA 0.5wt%添加により最大限の反応性を示し、これ以上の添加によってもレジン重合性に及ぼす影響は少なかった。
2. フィラー添加による深部でのレジン重合性は、モノマーならびにフィラーの光学的性質に大きく依存していた。
3. 四官能性ウレタンモノマーをベースモノマーとした試作モノマーの重合特性は、希釈モノマーの性質によって異なることが判明した。
4. 光重合型コンポジットレジンに四官能性ウレタンモノマーを使用した場合、従来

の Bis-GMA を ベースモノマーとした材料と
比較して、重合性ならびに機械的・物理的
性質が良好であり、ベースモノマーとして
有効であることが明らかとなった。

参 考 文 献

第 II 章

- 1) Gotfredsen P., Hörsted P., and Kragstrup J. (1983): Porosity of restorative resins. Scand. J. Dent. Res. 91, 312-315
- 2) Jørgensen K.D., and Hisamitu H. (1983): Porosity in microfill restorative composites cured by visible light. Scand. J. Dent. Res. 91, 396-405
- 3) Ogden A.R. (1985): Porosity in composite resins. - an Achilles' heel?. J. Dent. 13, 331-340
- 4) Lutz F., Setcos J.C., Phillips R.W., and Roulet J.F. (1983): Dental restorative resins. Types and characteristics. Dent. Clin. North Am. 27, 697-712
- 5) Craig R.G. (1981): Chemistry,

- composition, and properties of composite resins. Dent. Clin. North Am. 25, 219-239
- 6) Li Y., Swartz M.L., Phillips R.W., Moore B.K., and Roberts T.A. (1985): Effect of filler content and size on properties of composites. J. Dent. Res. 64, 1396-1401
- 7) Ruyter I.E., and Øysæd H. (1987): Composites for use in posterior teeth: Composition and conversion. J. Biomed. Mater. Res. 2, 11-23
- 8) Bowen R.L. (1963): Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. J. Am. Dent. Assoc. 66, 71-78
- 9) 川口 稔 (1988): 歯科用新レジンの開発に関する研究 - ウレタンジメタクリレートの構造と物性について. 歯材器 7, 143-158
- 10) 安斎 碕, 大橋 正敬 (1984): ヘキサ(メタク

リロキシエチレンジオキシ)シクロフォス
ファゼンの合成とその性質および複合レジ
ンへの応用. 歯材器 3,401-408

11) Dental filling material comprising
vinyl silane treated fused silica and
a binder consisting of the reaction
product of bis phenol and glycidyl
acrylate: U.S patent. (1962) No. 27-
3066112

12) Ban S., and Hasegawa J. (1984): Heat of
polymerization of dimethacrylate
monomers investigated by isothermal
DSC measurement. Dent. Mater. J. 3, 85-92

13) Dulik D.M. (1979): Evaluation of
commercial and newly-synthesized
amine accelerators for dental
composites. J. Dent. Res. 58, 1308-1316

14) Brauer G.M., Dulik D.M., Antonucci J.M.,
Termini D.J., and Argentar H. (1979):
New amine accelerators for composite

restorative resins. J. Dent. Res. 58,
1994-2000

- 15) Brauer G. M., Stansbury J. W., and Antonucci J. M. (1981): 4-N, N-Dialkyl aminophenethanols, -Alkanoic acids and esters: New accelerators for dental composites. J. Dent. Res. 60 1343-1348
- 16) Cook W. D. (1982): Spectral distributions of dental photo polymerization sources. J. Dent. Res. 61, 1436-1438
- 17) Shintani H., Inoue T., and Yamaki M. (1985): Analysis of camphorquinone in visible light-cured composite resins. Dent. Mater. 1, 124-126
- 18) Taira M., Urabe H., Hirose T., Wakasa K. and Yamaki M. (1988): Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins. J. Dent. Res. 67, 24-28

- 19) 乾 英夫 , 永松 元太郎 (1984): 感光性高分子 . 講談社 , 東京 .
- 20) Ruyter I. E. (1981): Unpolymerized surface layers on sealants. Acta Odontol. Scand. 39, 27-32
- 21) 門磨 義則 , 小島 克則 , 増原 英一 (1986): DSCによる可視光線重合型レジンの重合開始系に関する研究 . 歯材器 . 5, 341-348
- 22) Ruyter I. E., and Svenden S. A. (1977): Remaining methacrylate groups in composite restorative materials. Acta Odontol. Scand. 36, 75-82
- 23) Ferracane J. L. (1985): Correlation between hardness and degree of conversion during the setting reaction of unfilled dental restorative resins. Dent. Mater. 1, 11-14
- 24) Lee H., and Colby C. (1986): Heat of polymerization of nine mono-, di-, and

trimethacrylate esters tested neat and with low levels of peroxide by dynamic differential scanning calorimetry. Dent.Mater.2,175-178

25) McCabe J.F.(1985):Cure performance of light activated composites by differential thermal analysis (DTA). Dent.Mater.1,231-234

26) Inoue K., and Hayashi I.(1982): Residual monomer (Bis-GMA) of composite resins. J.Oral.Rehabil.9, 493-497

27) 廣瀬 知二(1989): 可視光線照射器の波長特性と光重合型コンポジットレジンの重合性 (印刷中)

第三章

1) Watts D.C.,McNaughton V.,and Grant A. A.(1986):The development of surface

- hardness in visible light-cured posterior composites. J.Dent.14,169-174
- 2) van Dijken J.W.V., and Ruyter I.E. (1987): Surface characteristics of posterior composites after polishing and toothbrushing. Acta Odontol.Scand .45,337-346
- 3) Buonocore M.(1970): Adhesive sealing of pits and fissures for caries prevention, with use of ultraviolet light. J.Am.Dent.Assoc.80,324-328
- 4) Ruyter I.E., and Øysæd H.(1982): Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. Acta Odontol.Scand.40,179-192
- 5) Salako N.O., and Cruickshanks-Boyd D.W.(1979): Curing depths of materials polymerised by ultra-violet light.

Br. Dent. J. 146, 375-379

- 6) Birdsell D.C., Bannon P.J., and Webb R. B. (1977): Harmful effects of near-ultraviolet radiation used for polymerization of a sealant and a composite resin. J. Am. Dent. Assoc. 94, 311-314
- 7) イムペリアル・ケミカル・インダストリース・リミテッド (1979): 光重合組成物, 特許公報 昭 54-10986
- 8) イムペリアル・ケミカル・インダストリース・リミテッド (1980): 歯科用組成物, 特許公報 昭 55-33687
- 9) Leinfelder K.F. (1985): Composite resins. Dent. Clin. North Am. 29, 359-371
- 10) Raptis C.N., Fan P.L., and Powers J.M. (1979): Properties of microfilled and visible light-cured composite resins. J. Am. Dent. Assoc. 99, 631-633
- 11) Germain H.S.T., Swartz M.L., Phillips R.

- W., Moore B.K., and Roberts T.A. (1985):
Properties of microfilled composite
resins as influenced by filler
content. J.Dent.Res. 64, 155-160
- 12) Li Y., Swartz M.L., Phillips R.W., Moore
B.K., and Roberts T.A. (1985): Effect of
filler content and size on properties
of composites. J.Dent.Res. 64, 1396-
1401
- 13) Ruyter I.E., and Øysæd H. (1987):
Composites for use in posterior teeth
: Composition and conversion.
J.Biomed.Mate.Res. 2, 11-23
- 14) Taira M., Urabe H., Hirose T., Wakasa K.
and Yamaki M. (1988): Analysis of photo
-initiators in visible-light-cured
dental composite resins. J.Dent.Res.
67, 24-28
- 15) Eliades G.C., Vougiouklakis G.J., and
Caputo A.A. (1987): Degree of double

- bond conversion in light-cured composites. Dent.Mater.3,19-25
- 16) Onose H., Sano H., Kanto H., Ando S., and Hasuike T. (1985): Selected curing characteristics of light-activated composite resins. Dent.Mater.1,48-54
- 17) 藤田 光, 並木 勇次, 西山 典宏, 勝木 絃一, 堀江 港三 (1985): 光重合型コンポジットレジンに関する研究, その1, 成分の屈折率と硬化深さとの関係. 歯材器 4, 608-613
- 18) 藤田 光, 並木 勇次, 西山 典宏, 勝木 絃一, 堀江 港三 (1985): 光重合型コンポジットレジンに関する研究, その2, 成分の屈折率がレジンの硬化度に及ぼす影響. 歯材器 5, 427-434
- 19) Ferracane J.L., Aday P., Matsumoto H., and Marker V.A. (1986): Relationship between shade and depth of cure for light activated dental composite

resins. Dent. Mater. 2, 80-84

- 20) Grehn J., and Medenbach K. (1961):
Microskopische untersuchungen im
chemischen laboratorium. In: Foerst, W,
ed, Ullmanns Encyklopadie der
technischen chemie. Vol 2/1 Urban &
Schwarzenbach, Munchen, Berlin.
- 21) 神戸 博太郎 (1975): DSC, DTAの重合、硬化
反応への応用. 熱分析, 講談社. 東京. 257-
262
- 22) 化学大辞典編集委員会編 (1976): 化学大辞
典. 3, 共立出版, 東京. 37-38
- 23) Clewell D.H. (1941): Scattering of
light by pigment particles. J.O.S.A.
31, 521-527

第IV章

- 1) Nealon F.H. (1952): Acrylic
restorations by the operative

- nonpressure procedure. J. Prosthet. Dent. 2, 513-527
- 2) Skinner E.W., and Phillips R.W. (1987):
合成樹脂の化学, スキンナー歯科材料学
(上) (三浦 維四, 林 一郎, 川上 道夫, 塩
川 延洋, 浜中 人士. 共訳) 5版, 医歯薬出
版, 東京. 154-157
- 3) Peyton F.A., Shiere H.B., and Delgado V
.P. (1953): Some comparisons of self-
curing and heat-curing denture resins
. J. Prosthet. Dent. 3, 332-338
- 4) Paffenbarger G.C., Nelsen R.J., and
Sweeney W.T. (1953): Direct and
indirect filling resins: a review of
some physical and chemical properties
. J. Am. Dent. Assoc. 47, 516-524
- 5) Smith D.C., and Bains M.E.D. (1956): The
detection and estimation of residual
monomer in polymethyl methacrylate.
J. Dent. Res. 35, 16-24

- 6) Dental filling material comprising vinyl silane treated fused silica and a binder consisting of the reaction product of bis phenol and glycidyl acrylate: U.S. patent. (1962) No. 27-3066112
- 7) Buonocore M.G., and Casciani C.A. (1969): Synthesis and properties of certain urethanes of potential use in restorative dentistry. N.Y. State D.J. 35, 135-147
- 8) Hirasawa T., Hirano S., Hirabayashi S., Harashima I., and Aizawa M. (1983): Initial dimensional change of composites in dry and wet conditions. J. Dent. Res. 62, 28-31
- 9) Rees J.S., and Jacobsen P.H. (1989): The polymerization shrinkage of composite resins. Dent. Mater. 5, 41-44
- 10) Hashinger D.T., and Fairhurst C.W.

- (1984): Thermal expansion and filler content of composite resins. J. Prosthet. Dent. 52, 506-510
- 11) Watts D.C., McAndrew R., and Lloyd C.H. (1987): Thermal diffusivity of composite restorative materials. J. Dent. Res. 66, 1576-1578
- 12) Kalachandra S., and Turner D.T. (1987): Water sorption of polymethacrylate networks: Bis-GMA/TEGDM copolymers. J. Biomed. Mater. Res. 21, 329-338
- 13) Fan P.L., Edahl A., Leung R.L., and Stanford J.W. (1985): Alternative interpretations of water sorption values of composite resins. J. Dent. Res. 64, 78-80
- 14) Macchi R.L., and Craig R.G. (1969): Physical and mechanical properties of composite restorative materials. J. Am. Dent. Assoc. 78, 328-334

- 15) Dennison J. B., and Craig R. G. (1972): Physical properties and finished surface texture of composite restorative resins. J. Am. Dent. Assoc. 85, 101-108
- 16) Al-Mulla M. A. S., Huggett R., Brooks S. C., and Murphy W. M. (1988): Some physical and mechanical properties of a visible light-activated material. Dent. Mater. 4, 197-200
- 17) Atsuta M., Nakabayashi N., and Masuhara E. (1971): Hard methacrylic polymers. II. Copolymers of methyl methacrylate and 2,2-Di(4-methacryloxyphenyl) propane. J. Biomed. Mater. Res. 5, 183-195
- 18) 宮下 均 (1979): ウレタン系結晶モノマーと hydroxypropyl dimethacrylate との共重合体に関する基礎的研究. 第1報 各種モノマーの合成について. 広大歯誌 11, 151-180
- 19) 宮下 均 (1979): ウレタン系結晶モノマーと

hydroxypropyl dimethacrylateとの共重合体に関する基礎的研究。第2報 共重合体の物理的性質について。広大歯誌 11, 181-204

20) 岡本 明, 福島 正義, 榊原 薫, 細田 裕康 (1981): 白歯修復用コンポジットレジン K-G(TMM-Si₃N₄)に関する研究。第1報 材料学的性質について。歯材器誌 38, 299-307

21) 川原 春幸, 今西 嘉次, 武田 昭二, 大島 浩, 牧田 輝夫, 工藤 象三, 船越 隆 (1981): 新コンポジットレジン TMM(M)-Si₃N₄ - 特に脱アマルガム材料として - 歯界展望 58, 359-370

22) New American Dental Association Specification No. 27 for Direct filling resins. (1977): J. Am. Dent. Assoc. 94, 1191-1194

23) Asmussen E. (1975): NMR-analysis of monomers in restorative resins. Acta Odontol. Scand. 33, 129-134

- 24) Ruyter I. E., and Sjøvik I. J. (1981) :
Composition of dental resin and
composite materials. Acta Odontol.
Scand. 39, 133-146
- 25) Schlz H., und Wagner H. (1950): Synthese
und umwandlungsprodukte des Acroleins
. Angew. chem. 62, 105-132
- 26) ユニオン・カーバイド・コーポレーション
(1959): 特許公報 昭和 34-8138
- 27) ユニオン・カーバイド・コーポレーション
(1959): 特許公報 昭和 34-8139
- 28) ユニオン・カーバイド・コーポレーション
(1959): 特許公報 昭和 34-8140
- 29) ユニオン・カーバイド・コーポレーション
(1959): 特許公報 昭和 34-8141
- 30) 滝山 栄一郎, 羽入田 利明 (1977): スピラン
樹脂とその応用. 日本接着協会誌. 13,
330-343
- 31) Atsuta M., Nakabayashi N., and Masuhara
E. (1972): Hard methacrylic polymers. III

.C o p o l y m e r s o f e t h y l e n e o r
T r i o x y e t h y l e n e d i m e t h a c r y l a t e w i t h
2,2-d i (4 - m e t h a c r y l o x y p h e n y l) p r o p a n e .

J. B i o m e d . M a t e r . R e s . 6 4 7 9 - 4 8 7

32) S u z u k i S . , N a k a b a y a s h i N . , a n d M a s u h a r a
E . (1 9 8 2) : T h e e v a l u a t i o n o f n e w d e n t a l
r e s i n s p r e p a r e d w i t h p o l y f u n c t i o n a l
m e t h a c r y l a t e m o n o m e r s .

J. B i o m e d . M a t e r . R e s . 1 6 2 7 5 - 2 8 7