

低エネルギー電子線照射がポリメチルメタクリレートレジンの接着性に及ぼす影響

伊藤圭一¹, 金谷 貢², 野村章子¹

¹明倫短期大学 歯科技工士学科, ²新潟大学大学院 医歯学総合研究科 生体組織再生工学分野

Effect on Bonding Properties of Poly Methyl Methacrylate Resin for Denture Base by Low-Energy Electron Beam Irradiation

Keiichi Ito¹, Mitsugu Kanatani², Akiko Nomura¹

¹Department of Dental Technology, Meirin College

²Division of Biomimetics, Niigata University Graduate School of Medical and Dental Sciences

重合後のポリメチルメタクリレートレジン（以下、PMMAレジン）に残留する未反応のモノマーは、生体に対して為害作用を引き起こすことがあるが、低エネルギー電子線（以下、LEB）の照射によって、メチルメタクリレート（MMA）モノマーの溶出が減少することが報告されている。しかし、LEB照射がPMMAレジンの物性に及ぼす影響については、工業的に作製されたPMMAレジンの吸水性、ぬれ性と衝撃強さに関する研究、および著者らの、歯科用PMMAレジンの吸水性と表面硬さに関する研究のほかには見あたらないことから、本研究ではLEBを歯科用PMMAレジんに照射した場合の接着性に及ぼす影響について検討した。

試験材料は、加熱重合レジン（アクロクリア、ジーシー、以下、AC）および常温重合レジン（ユニファストⅢクリア、ジーシー、以下、UⅢ）を用いた。LEB照射装置（LIGHTBEAM-L EC110/15/70L、岩崎電気）を用いてLEB照射したACおよび未照射のACにそれぞれUⅢを接着して試験片とし、そのせん断様試験を行い、接着強さを求めた。また、試験片破面の観察を目視にて行った。

LEB未照射のACにUⅢを接着した条件 a と、LEB照射を行ったACにUⅢを接着した条件 b の接着強さは、条件 a ; 5.45MPa, 条件 b ; 6.37MPaであった。有意差は認められなかったが、LEB照射により接着強さが増す傾向が見られた。破面の観察では、条件 a は全ての試験片が界面破壊であった。一方、条件 b では界面破壊はなく、被着体破壊と界面破壊が合わさった混合破壊もしくは被着体破壊の様相を呈しており、接着自体がより成功していることが示唆された。以上のように、LEB照射は歯科用PMMAレジンの接着性を高めることが示唆された。

キーワード：低エネルギー電子線, PMMAレジン, 接着性, 接着強さ

Keywords: Low-Energy Electron Beam, Poly Methyl Methacrylate Resin, Bonding Property, Bond Strength

I. 緒 言

「8020運動」の成果により高齢者でも残存歯数は増えたが¹⁾、加齢により歯の喪失は起こることと、高齢者が増えることから、将来推計においても有床義歯を必要とする患者は増加すると予測されている^{2,3)}。

これより、有床義歯の主要な材料である、義歯床

用レジンは将来にわたって多用されると予測される。

ところで義歯床用レジンは重合後も、未反応のモノマーが、加熱重合レジンで0.2~0.5%、常温重合レジンの場合は2~5%程度残留する⁴⁾。この残留モノマーが、アレルギー性の義歯性口内炎を生じさ

せるなど、生体に対して為害作用を引き起こすことがある⁴⁾。

とくに、有歯顎の高齢者が増えると、部分床義歯の需要が高まると考えられるが、部分床義歯は増歯や破折修理を行う機会も多く、その際に使用されるレジンには、上述したように、残留モノマーの多い常温重合型である。安全な歯科補綴装置の提供を考えた場合、残留モノマーに起因する、生体為害作用の問題を解決することは重要である。

このような観点から、低エネルギー電子線（以下、LEB）を歯科用のポリメチルメタクリレートレジン（以下、PMMAレジン）である義歯床用加熱重合レジンや義歯の修理・補修用常温重合レジンに照射する研究が行われており、メチルメタクリレート（MMA）モノマーの溶出量が減少することが報告されている^{5,6)}。

しかし、LEB照射によるPMMAレジンに及ぼす物性の変化を調べた研究は少なく、前報でも述べたように、工業的に作製されたPMMAレジンにLEBを照射した場合の、吸水量とぬれ性および衝撃値に関する、佐藤らの研究^{7,8)}が見られる程度であった⁹⁾。

工業的に作製されるPMMAレジンには歯科用のそれと重合体の作製方法が大きく異なり、原材料は高度に精製されてから用いられる¹⁰⁾。そのため、LEBを照射した場合に歯科用PMMAレジンに及ぼす影響は工業的作製法によるPMMAレジンと異なる可能性がある。

そこで著者らは、前報において、研究対象材料として歯科用のPMMAレジンを選択し、LEBを照射した場合の吸水性と表面硬さに及ぼす影響について検討した⁹⁾。本研究では、引き続きLEB照射が歯科用PMMAレジンに及ぼす影響を調べるため、接着性に及ぼす影響について検討した。

II. 材料および方法

1. 試験片

試験材料には、一方の被着体として義歯床用加熱重合レジン（アクロクリア、ジーシー、以下、AC）およびもう一方の被着体として義歯修理に使用される常温重合レジン（ユニファストⅢクリア、ジーシー、以下、UⅢ）を用いた。

ACを用いた被着体の作製では、粉液比はメーカー指示に従い、質量比で1：0.41とした。重合操作はメーカー指示に従い、常温水にフラスコを入れ、昇温速度2.7°C/minで加熱し、沸騰後30～40分係留し

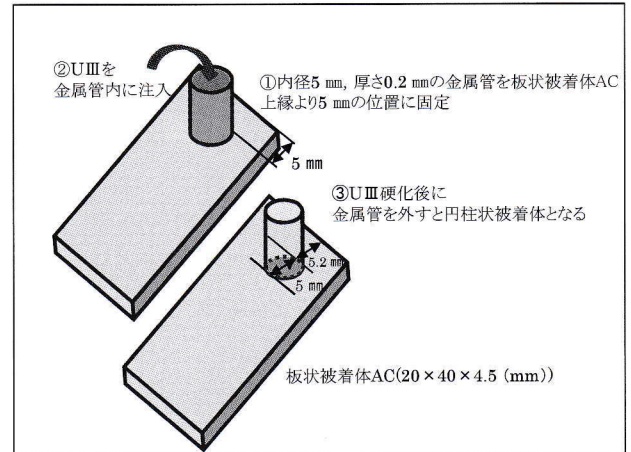


図1 試験片作製手順

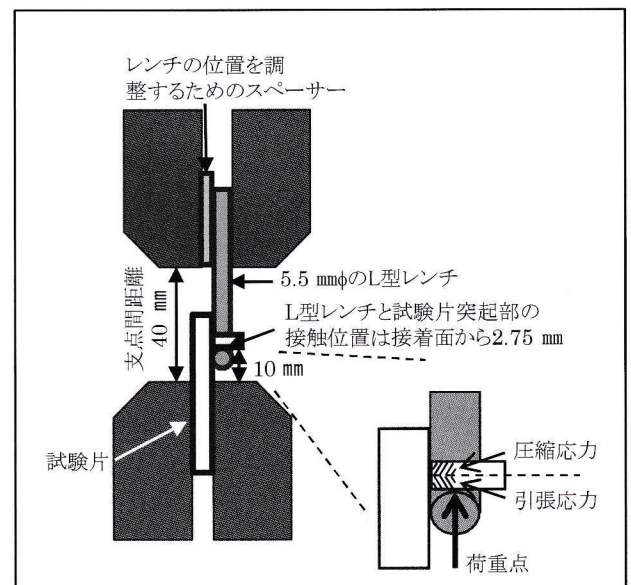


図2 せん断様試験の模式図

た。形態は20×40×4.5 (mm)の板状に調整し、被着面は平滑となるように研磨機（エコメット3、ビューラー）に#320の耐水研磨紙を取り付けて研磨し、サンドブラスト処理（ペンシルジェットS：50 μ m、ペンシルジェット α Ⅱ、ヨシダ）後、イオン交換水により超音波洗浄した。

次に、図1に示すように、板状被着体ACに対する、もう一方の被着体UⅢの接着面積を規格化するために、板状被着体ACの表面に内径5 mmの金属製の円管を固定した。この金属管内にメーカー指示の粉液比に従い質量比で、1：0.48で混和したUⅢを注入し、被着体ACと接着させた。UⅢが硬化して円柱状被着体となった後、金属の円管を外してせん断様試験用の試験片とした。以上のように、試験片は板状被着体ACに円柱状被着体UⅢが、接着剤を介さずに、直接、接着した形態である。試験片は各条

件で7個作製した。

試験条件は、条件 a としてLEB未照射のACにUⅢを接着、条件 b としてACにLEB照射を行った後にUⅢを接着、の2条件とした。

2. LEB照射

LEB照射装置 (LIGHTBEAM-L EC110/15/70L, 岩崎電気) を用い、窒素ガス雰囲気中にて、加速電圧110kV, 吸収線量300kGyの条件で板状被着体 (AC) の片面にLEBを照射した。

3. セン断様試験

図2に示すように、インストロン型試験機 (オートグラフAGS-10kND, 島津製作所) の上方チャックに荷重を加えるためのL型レンチを、下方チャックに試験片を取り付け、クロスヘッドスピード1 mm/minでせん断様試験を行った。

4. 接着強さおよび破面観察

接着強さは、せん断様試験による破断荷重を接着面積で除して求めた。得られたデータから各条件について、平均値と標準偏差を算出した。

また、せん断様試験を行った後の、試験片の破面観察を目視にて行った。

5. 統計処理

接着強さの結果について、t検定を行った。

Ⅲ. 結果

LEB未照射のACにUⅢを接着した条件 a と、LEB照射を行ったACにUⅢを接着した条件 b の接着強さの結果を図3に示す。

接着強さは条件 a が5.45MPa, 条件 b が6.37MPaで、LEB照射により接着強さが増す傾向が見られた。t検定の結果、これらの条件間で有意差は認められなかった。

破面観察結果の一例を図4に、破壊の様相を図5に示す。

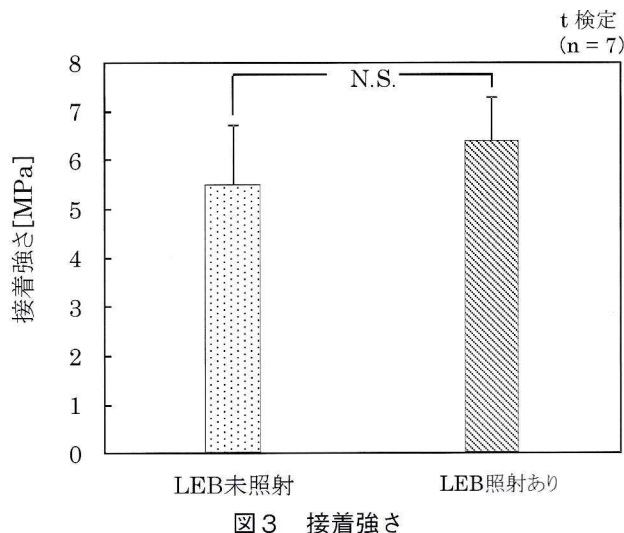
条件 a は全ての試験片が界面破壊であった。一方、条件 b では界面破壊はなく、被着体と界面の両方で破壊 (以下、本論文ではこの型の破壊を混合破壊と記す) もしくは被着体破壊の様相を呈していた。

Ⅳ. 考察

1. 試験方法

本論文において、「せん断試験」ではなく、「せん断様試験」と表記したのは、以下の理由による。

試験機に取り付けた、L型レンチ自体のたわみを防ぐために、図2に示すように、直径5.5mmの太め



のレンチを使用したことにより、荷重点が接着面から2.75mm離れた。このために曲げ試験の要素が入り込み、接着面におけるせん断応力だけでなく、円柱部分の荷重点側 (下側) には引張応力が、荷重点の反対側 (上側) には圧縮応力が生じていると考えられるからである。

2. 接着強さおよび破面観察

以下、接着強さと破面観察の両方の観点から考察する。

接着剤を用いた接着の場合、接着力は被着体の凝集力、被着体と接着剤の界面に働く界面接着力、接着剤そのものが持つ凝集力、という3つの力から構成される¹¹⁾。一般的に、破壊は最も弱いところで起こる¹¹⁾。これを参考に、接着剤を使用せずに2つの被着体を直接、接着した、本研究の場合について考察する。

条件 a は界面破壊であったため板状被着体ACと円柱状被着体UⅢの接着界面が最も弱かったことになる。条件 b は被着体破壊と混合破壊の様相であったことから、破壊の場所は被着体AC, 被着体UⅢ, または接着界面となる。

このように条件 a に比べ、条件 b は接着界面での破壊の割合が小さいので、破面観察の結果は接着自体が、より成功していることを示すものと考えてよい。

したがって、図3の結果は、有意差こそ認められなかったが、LEB照射により接着強さが増すことを強く示唆するものと考えられる。

前報において、杉田の論文から¹²⁾、義歯修理時にLEB照射を行えば、接着効果を高める利点となると考えられることを指摘したが⁹⁾、図3, 4 および5

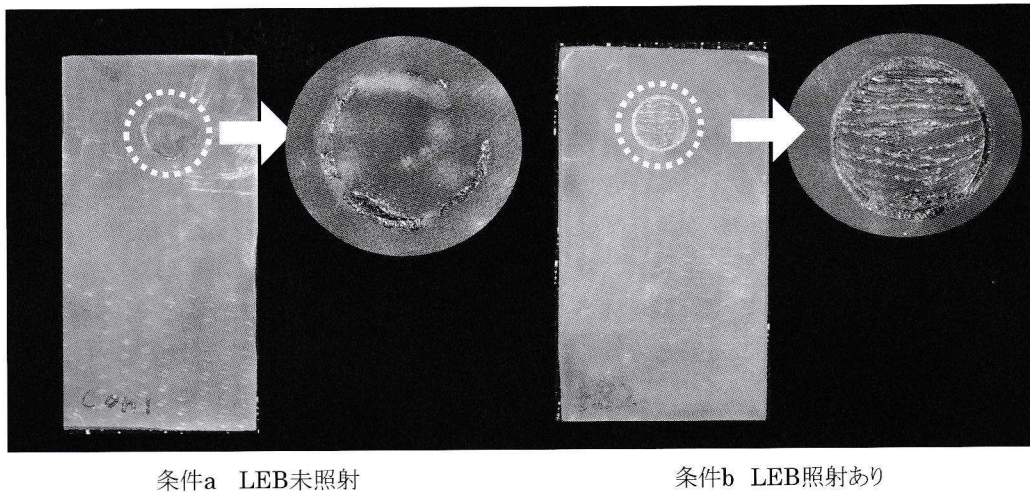


図4 破面観察の一例

はこれを支持する結果となっている。

臨床の観点から義歯修理を想定すると、界面破壊は修理箇所から破壊が起こることになり、義歯修理の効果が弱いといえる。一方、被着体破壊や混合破壊は被着体つまりは義歯床自体の強度の影響する割合が大きくなるので、修理した箇所から破壊する恐れは界面破壊の場合よりも小さくなると思われる。

接着力を高める要因の一つにぬれやすさがある¹²⁾。佐藤らはPMMAレジンに電子線（EB）照射を行うとダングリングボンド（未結合手）が形成され、表面がチャージされることにより、ぬれ性が向上するとしている⁷⁾。著者が前報で述べたように、試料のごく表層は佐藤らの研究と同様の状態に改質されて、ぬれ性が向上していることが考えられる⁹⁾。すなわち、条件aに比べ、条件bの接着強さが増す傾向が見られたのは、LEB照射による被着体ACのぬれ性の向上が一因と考えられる。

また、一般に、高分子に電子線を照射すると、架橋または主鎖切断による分解が起こるが、PMMAレジン主鎖切断の反応が優先する高分子材料であると言われている¹³⁾。これより、LEB照射によって切断された主鎖の端は活性な状態、すなわち佐藤らも述べている⁷⁾、ダングリングボンドになると考えられ、これが接着強さの増加傾向に寄与していることも推察される。

なお、佐藤らが用いた電子線は、その論文で、「低エネルギー電子線（LEB）」ではなく、単に「電子線（EB）」と記述されているが、使用された照射装置などから判断して、LEBである。

3. 接着性の評価における破面観察の重要性

接着性の評価において、接着強さの検討が重要で

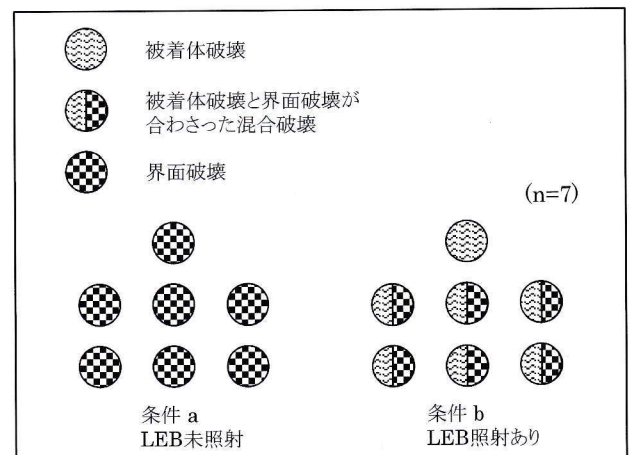


図5 破壊の様相

あることはもちろんである。一方、上述したように破壊は最も弱いところで起こる¹¹⁾ので、破面観察は重要であるが、以下のような臨床的観点からも重要と言えよう。

たとえば、2種類の歯質接着性レジン、AとBの歯質に対する接着性を評価する研究を行ったとする。実験として、接着強さの評価のみを行い、BよりAの接着強さが大きかったとすると、歯質接着性レジンとしての性能はAの方が上のように思われる。しかし、このように判断することには大きな危険が潜んでいる。なぜなら、次のようなことが想定されるからである。

実験として破面観察も行い、Aは界面破壊、BはB自体の凝集破壊を起こしていたとする。このAを口腔内で使用した場合、Aと歯質との間で界面破壊が少しずつ進行し、その間、Aと歯質の間に生じた隙間にバイオフィーム等が入り込み、二次う蝕が進行する危険性が考えられる。一方、Bを口腔内で使

用した場合はそれ自体の内部で凝集破壊が進行し、その間、歯質の表面はBで保護されているため、二次う蝕を生じにくいと考えられる。また、AはBより接着強さが大きいために、修復に使用されたAが完全に脱離するまで時間がかかると考えられ、ひいては二次う蝕を進行させてしまう時間がかえって長くなることが懸念される。

以上のように、接着性の評価においては接着強さの検討だけでなく、破面観察も非常に重要と考えられることから、本研究では破面観察も十分に行った。

V. 結 論

歯科用PMMAレジンにLEBを照射し、接着性に与える影響を検討した結果、以下の結論を得た。

1. 接着強さをLEB未照射と照射した条件で比較すると、有意差は認められなかったが、LEB照射により接着強さが増す傾向が見られた。
2. 試験片破断面の観察を目視にて行った結果、条件aは全ての試験片が界面破壊であったが、条件bでは界面破壊はなく、被着体破壊と界面破壊が合わさった混合破壊もしくは被着体破壊の様相を呈しており、接着自体がより成功していることが示唆された。

以上のように、LEB照射は歯科用PMMAレジンの接着性を高めることが強く示唆された。

研究の遂行にあたり、ご助言とご支援いただきました東伸洋行株式会社の馬場勝也氏、石川俊一氏に感謝いたします。また、実験結果の統計解析にご協力いただいた同学科の植木一範講師に感謝いたします。

本論文の要旨の一部は第32回日本歯科技工学会学術大会（平成22年11月6-7日、名古屋）および14th Meeting of the International College of Prosthodontists（平成23年9月8-12日、ハワイ）において発表した。

本研究は、JSPS科研費20791456,25463045の助成を受けたものである。

文 献

- 1) 守屋信吾, 安藤雄一, 三浦宏子: 日本人の口腔状態の推移～「8020」達成度の推移と見通し. 保健医療科学, 60 (5) 379-386, 2011
- 2) 金谷 貢, 渡辺孝一, 宮川 修: 高齢者および要援護高齢者にかかわるブリッジ数と有床義歯数の将来推計の試み. 日本補綴歯科学会雑誌, 45 (2), 227-237, 2001
- 3) Kanatani M, Miyakawa O, Hotta N: Prospective Demand for Fixed and Removable Dentures for Elderly and Dependent Elderly People in Japan. Dentistry in Japan, 39: 63-66, 2003
- 4) 佐藤温重 編: 歯科材料の副作用と安全性. 97-103, 学建書院, 東京, 1997
- 5) 石川俊一, 野村章子, 伊藤圭一ほか: 電子線によるメタクリレート系材料の表面改質: 残留モノマーの溶出試験と表面分析. 歯科材料・器械, 26 (2), 166, 2007
- 6) 石川俊一, 野村章子, 佐野裕子ほか: 電子線照射がメタクリレート系材料の残留モノマー溶出量低減に及ぼす効果. 日本歯科技工学会雑誌, 27 (2), 194, 2006
- 7) 佐藤浩則, 岩田圭祐, 神田昌枝ほか: アクリル樹脂の吸水量に及ぼす電子線照射の影響. 日本金属学会誌, 72 (5) 366-370, 2008
- 8) 佐藤浩則, 井上祐大, 岩田圭祐ほか: 電子線照射によるアクリル樹脂の衝撃値への影響. 日本金属学会誌, 72 (7) 520-525, 2008
- 9) 伊藤圭一, 金谷 貢, 野村章子: 低エネルギー電子線照射がメチルメタクリレート系レジンの吸水性と表面硬さに及ぼす影響. 明倫短期大学紀要, 18 (1) 14-19
- 10) 寺岡文雄: 変形しない義歯づくりのための徹底検証レジン床のすべて. 82, 医歯薬出版株式会社, 東京, 1999
- 11) 岩森 暁: 有機薄膜の機械特性と金属基板との密着性. 真空, 50 (12) 739-744, 2007
- 12) 杉田和之: 高分子表面のぬれと接着. 日本ゴム協会誌, 60 (5) 256-263, 1987
- 13) 城田靖彦, 三川禮: 電子線・X線に感じる高分子. 高分子, 28 (3) 181-186, 1979