

原 著

義歯床用樹脂と純チタン線の接合力に及ぼす吸水率の影響

石川 俊一*, 五十嵐 雅子, 相馬 泰栄, 藤口 武, 佐野 裕子, 佐藤 温重

財団法人歯友会 歯友歯学会附属医療機材研究所*

明倫短期大学 歯科技工士学科

(指導: 佐藤温重 教授)

The Influence of Water Adsorption to Joint Strength of
Pure Titanium Wire to Denture Base ResinSyunichi Ishikawa*, Masako Ikarashi, Yasuei Souma,
Takeshi Fujiguchi, Yuko Sano, Atsushige Sato*The Medical Machinery and Materials Laboratory attached to Shiyuu Academic Dental Circles,**The Shiyuukai Foundation***Department of Dental Technology, Meirin College**(Chief: Prof. Atsushige Sato)*

歯科用純チタン線と高分子有機材料である義歯床用樹脂（ポリカーボネート樹脂，ポリメチルメタクリレート樹脂）との接合力を評価する目的で 純チタン線を樹脂の中に 5～20 mm の深さに埋め込み，接合力を引き抜き強度試験を用いて評価した。接合力の測定及び接合状態の観察結果から接合力は義歯床用樹脂への埋め込み深さに比例して増加することがわかった。さらに純チタン線を規定の深さ埋め込んだ義歯床用樹脂を口腔内装着を想定した 50℃ 加温水に 2 週間まで浸漬させ，一定の時間経過後の樹脂の吸水率を測定すると同時に接合力の測定を行い吸水率と接合力の関係を求めた。又，吸水後の純チタン線と樹脂の接合界面の状態を SEM 観察した。その結果，ポリメチルメタクリレート樹脂の場合接合力は吸水率の増加に反比例，徐々に低下していき 0.8% 吸水時 50% 低下したのに対し，ポリカーボネート樹脂では吸水率は低値を示し，接合力も吸水前の強度を維持した。このことは SEM 像観察結果からもうかがえ，純チタン線とポリメチルメタクリレート樹脂界面には空隙が観察された。以上より義歯床用樹脂と純チタン線の接合力には樹脂の吸水率が影響し，この吸水による接合界面の状態変化が SEM 像としてとらえられ接合界面の減少が接合力の低下につながる知見を得た。

キーワード：義歯床用樹脂，純チタン線，接合力，吸水率，接合界面

The joint strength of pure titanium wire to denture base resin (polycarbonate resin : PC, polymethyl methacrylate resin : PMMA) was investigated along with the pultrusion strength of pure titanium embedded in denture base resin. The joint strength increased in proportion to the depth of embedding at 5, 10, 15 and 20 mm in denture base resin. Test specimens were immersed in 50℃ water, and the relation between water adsorption of denture base resin and joint strength was evaluated. The joint interface of pure titanium to denture base resin was observed by scanning electron microscopy (SEM). As the water adsorption of PMMA increased, the joint strength decreased by 50% in 0.8% water adsorption. In contrast, the water adsorption of PC was lower than PMMA, and the joint strength retained its value before immersion in 50℃ water. The SEM images showed that the interface of pure titanium and PMMA exhibited chinks. The result showed that the joint strength of pure titanium to denture base resin was influenced by water adsorption of the denture base resin. It was concluded that the reduction in joint strength was caused by the changing state of interface of pure titanium to the denture base resin immersed in water.

Key words : Denture base resin, Pure titanium wire, Joint strength, Water adsorption, Joint interface

緒 言

歯科補綴物を製作する際、高分子有機材料と金属の接着性を向上させる目的として、リテンションビーズなどで機械的維持力を与える方法、金属と接着性のあるレジン（4-META）を用いる方法、金属表面をシランカップリング処理し、高分子有機材料との化学的な結合を目的とした方法などが行われている。又、異種材料をインサート加工成形する際、マクロ的な金属材料表面の凹部に高分子有機材料が成形時に流入し錨のように食い込んで抜けなくなる投錨効果による機械的嵌合力と高分子有機材料である樹脂の成形時の熱収縮による金属との引き抜きにくさの発生による方法も用いられている。このように実際にはファン・デル・ワールス力や水素結合を与える接着剤を用いて両者の界面を化学（ミクロ）結合で接着しているのが実情である¹⁻⁶⁾。

本研究では接着剤の無い状態の基礎的接合力の評価を行うことを目的に高分子有機材料と金属の界面接合力の評価を行った。実験では、金属として特に生体親和性に優れた純チタン（Ti）に着眼し、樹脂はポリメチルメタクリレート（PMMA）及びポリカーボネート（PC）を選定し両者の接合力の測定を行った。さらに口腔内装着を想定し、樹脂の吸水膨張による接合力の変化を測定、SEM 観察を行い歯科補綴物の品質を確保するための有効な知見を得たので報告する。

実験材料及び方法

1. 材料

実験に使用した純 Ti 線及び PC, PMMA の製品名、製造会社、製造 Lot 番号を表 1 に示す。

2. 試験片の製作方法及び成形条件

PC, PMMA に Ti 線を埋込んだ試験片（以下それぞれ PC-Ti または PMMA-Ti）の形状を図 1 に示した。Ti-PC 試験片の作成はワックス形成し埋没を行い石膏型を作成し（耐圧石膏, Lot No. MFE 12 T,

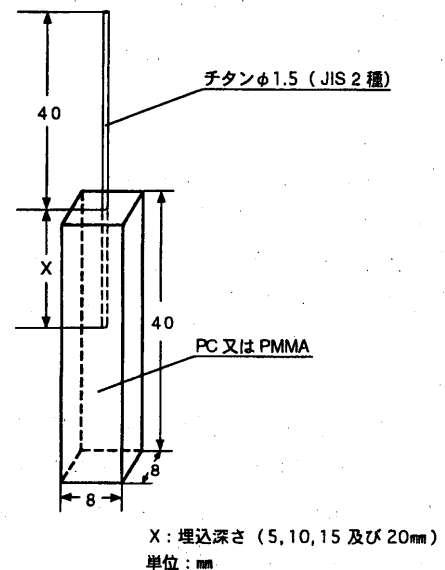


図 1. 試験片形状

東伸洋行(株)、脱蠟後超硬歯科樹脂射出成形機（レイニング VI 型, M-6, 東伸洋行(株)）を使用し成形した。射出成形条件は射出時間 1 sec, 射出温度 300℃, 射出圧力 20 MPa 保持時間 20 sec, その後 12 hour 自然放冷後、石膏型から取り出して # 800 番のエメリーペーパーで仕上げた。Ti-PMMA 試験片の作成は加熱重合法で行った。重合条件はメーカー指定通り、粉液比 50 g/21.5 ml とし 70℃ で 30 min 予備重合し、100℃ で 30 min 本重合した。自然放冷 12 hour とし、石膏型から取り出し Ti-PC 試験片と同様に # 800 番のエメリーペーパーで仕上げた。なお、純 Ti 線は表面精度 1 μm 以下の線を購入そのまま埋込み使用した。

各試験片 10 枚の寸法は、縦 8 ± 0.04 mm, 横 8 ± 0.04 mm, 長さ 40 ± 0.5 mm であった。純 Ti 線の長さは 40 ± 0.5 mm, 埋込み深さは 5 ± 0.4 mm, 10 ± 0.5 mm, 15 ± 0.6 mm, 20 ± 0.8 mm であった。

3. 試験片の力学的試験

1) 引き抜き強度試験法

表 1. 実験に用いた材料

材料	製品名	製造会社	製造番号
金属材料	チタン線（JIS 規格 第 2 種）φ1.5 mm	（株）昭和	No. 0711
高分子有機材料 （試験片成形材料）	義歯床用強化ポリカーボネート樹脂 （グレード SR-320 # 1）	東伸洋行(株)	MMR 10 T
	アクリロン（グレード No. 3）	（株）GC	P No. 08081 L No. 08121

接合力を JIS K 7113 (プラスチックの引張り試験方法)⁷⁾ に従い小型試験片用引張り試験装置をセットした万能試験機 (島津 RS-2 型) を用い、クロスヘッドスピード 2 mm/min で引抜き強度を測定した。各条件とも 5 個の試験片を用いた。ただし 50℃, 2 週間吸水群の試験片は 3 個とした。

2) 吸水試験法

JIS K 7209 (プラスチックの吸水試験方法)⁸⁾ に従い、水温 50℃ で 2 週間まで浸漬した。各条件とも 5 個の試験片を用いた。50℃, 2 週間吸水時は 3 個。測定は室温 23±1℃, 相対湿度 50±5% の環境下にて行った。

4. SEM 像観察法

Ti-PMMA と Ti-PC 試料試験片を低速水流冷却方式の精密切断機 (MC-1413, (株) マルトー製) を用いて切断した。切断面に導電性を持たせるため金蒸着を施し、走査型電子顕微鏡 (JSM-T 220 A, 日本電

子(株)製) で 15 kV 電圧で検鏡した。

5. 統計処理法

測定値の統計処理は平均値, 標準偏差, 変動係数を求め, Ti-PMMA と Ti-PC の接合力及び, 吸水後の接合力について student t-test による有意差の検定⁹⁾を行った。

結果及び考察

Ti-PMMA, Ti-PC の接合力を評価する目的で Ti を PMMA, PC の中に 5, 10, 15, 20 mm 埋込み, 引抜き引張り強度試験を行い, 接合力及び接合状態を調べた。さらに PMMA 樹脂, PC 樹脂の吸水率が Ti との接合力にどのような影響を与えるのか 50℃ 温水中の吸水率とともに吸水後の接合力の測定も併せて調べた。実験結果を表 2 及び表 3, 図 2 及び図 3 に示した。Ti-PMMA, Ti-PC 共に埋込み深さに比例して接合力も増加した。特に SD 値, 変動係数 (CV) を

表 2. Ti-PMMA 試験片における引抜き強度 (接合力) と吸水率

押込み深さ ¹⁾	5		10		15		20	
接合面積 ²⁾	0.25		0.49		0.72		0.96	
	接合力 (MPa) (低下率 ³⁾)	吸水率 (%)	接合力 (MPa) (低下率)	吸水率 (%)	接合力 (MPa) (低下率)	吸水率 (%)	接合力 (MPa) (低下率)	吸水率 (%)
吸水前	29.85±6.05	—	59.15±9.77	—	85.89±10.10	—	85.89±10.10	—
50℃ 24時間	23.19±2.21 (22.31)	0.11±0.02	48.38±6.87 (18.21)	0.10±0.02	74.35±4.09 (13.44)	0.11±0.02	74.35±4.09 (13.44)	0.11±0.02
50℃ 2 週間	18.48±2.49 (38.09)	0.82±0.05	31.96±3.12 (45.97)	0.74±0.03	55.87±1.11 (34.95)	0.78±0.09	55.87±1.11 (34.95)	0.78±0.09

平均±SD 値 (n=5, ただし 50℃ 2 週間の場合 n=3)

¹⁾ Ti 線押込み深さ (mm), ²⁾ Ti-PMMA 接合面積 (cm²), ³⁾ 吸水前の接合力を 100 とした場合の低下率 (%)

表 3. Ti-PC 試験片における引抜き強度 (接合力) と吸水率

押込み深さ ¹⁾	5		10		15		20	
接合面積 ²⁾	0.25		0.49		0.72		0.96	
	接合力 (MPa) (低下率 ³⁾)	吸水率 (%)	接合力 (MPa) (低下率)	吸水率 (%)	接合力 (MPa) (低下率)	吸水率 (%)	接合力 (MPa) (低下率)	吸水率 (%)
吸水前	26.19±2.66	—	58.81±5.10	—	85.89±5.78	—	113.30±7.95	—
50℃ 24時間	24.50±2.31 (6.45)	0.10±0.01	58.26±3.20 (0.94)	0.10±0.01	79.34±4.04 (7.63)	0.10±0.02	111.64±5.18 (1.47)	0.08±0.01
50℃ 2 週間	22.73±1.35 (13.21)	0.10±0.01	55.83±1.11 (5.07)	0.10±0.01	76.20±4.20 (11.28)	0.10±0.01	108.93±6.86 (3.86)	0.10±0.01

平均±SD 値 (n=5, ただし 50℃ 2 週間の場合 n=3)

¹⁾ Ti 線押込み深さ (mm), ²⁾ Ti-PC 接合面積 (cm²), ³⁾ 吸水前の接合力を 100 とした場合の低下率 (%)

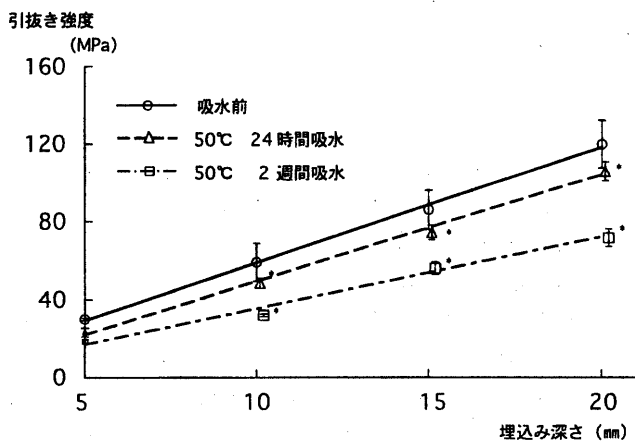


図2. Ti-PMMA 試験片の引抜き強度(接合力)と吸水率

*各埋込み深さにおける吸水前に比較し $P < 0.05$

比較すると Ti-PC はバラツキもなく安定した接合力を示し、吸水前において埋込み 5 mm で 26.2 MPa, 10 mm で 58.8 MPa を示し、15 mm で 85.9 MPa, 20 mm で 113.3 MPa と規則正しく増加した。Ti-PMMA の接合力は吸水前において SD 値 6.05, 変動係数 20.2% と大きくバラツキのあるデータを示した。これは、成形と重合を同時に行うために、重合の不均一性が反映したものである。口腔内装着を想定した吸水状態になると Ti-PC の接合力は吸水前、24 時間吸水及び 2 週間吸水時に 5 mm で 26.2 MPa → 24.5 MPa → 22.7 MPa とほとんど低下することなく安定した測定値を示したのに対し、Ti-PMMA はそれぞれ 29.9 MPa → 23.2 MPa → 18.5 MPa となり著しく低下し、50℃ 温水中 2 週間浸漬後の吸水率 0.8% における接合力は吸水前の 40~50% に低下した。Ti-PMMA の吸水後接合力の統計処理結果はすべての押込み深さ

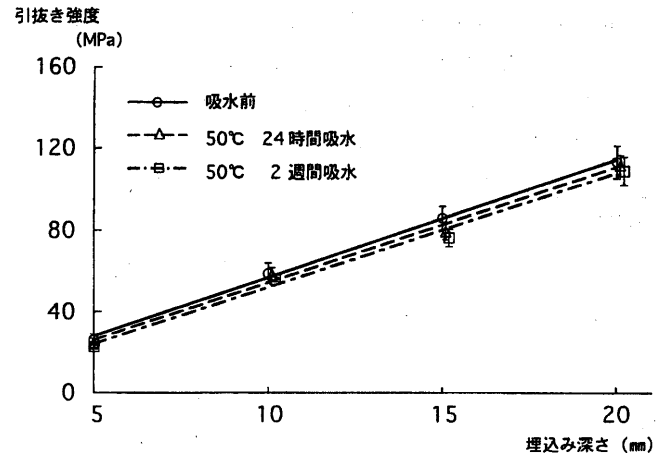


図3. Ti-PC 試験片の引抜き強度(接合力)と吸水率

各埋込み深さにおける吸水前に比較し有意差なし

で、5%の有意水準で差があった。Ti-PC の場合有意差はなかった。

この結果をさらに詳細に考察するため、走査型電子顕微鏡を用いて 50℃ 温水中 2 週間浸漬後の Ti-PMMA 吸水率 0.8% の試験片と Ti-PC 吸水率 0.1% の試験片の界面断面の SEM 像の観察を行った。この観察結果を写真 1 及び写真 2 に示す。Ti-PC 界面では異常は見られなかったが、Ti-PMMA 界面では 18 μ m の明確な間隙が観察された。これは吸水現象により PMMA が膨張劣化により変形したものである。これらのことは、樹脂の純 Ti 金属線接合力の保持には、吸水率が影響し SEM 像から接合界面の減少が接合力低下の要因であることが判明した。これは歯科補綴物の品質を確保するために有益な示唆を与えるものとする。一方 Atsuta ら³⁾ はプライマーを用いて Au 系のアロイ-4 META レジン (Au 系アロイ表

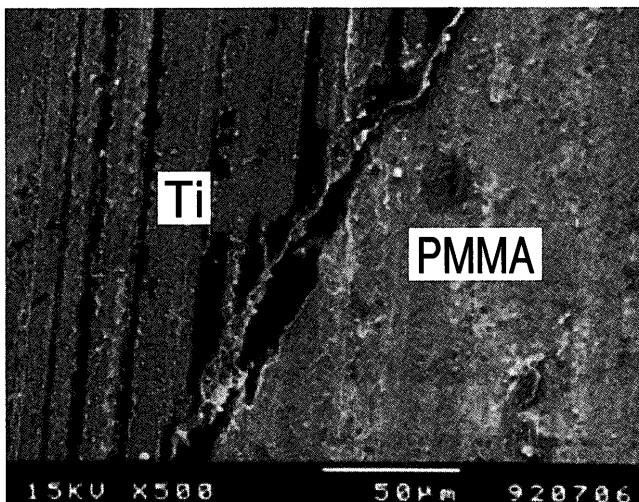


写真1. 50℃ 温水中 2 週間浸漬後試料の Ti-PMMA 接合界面の走査電子顕微鏡像

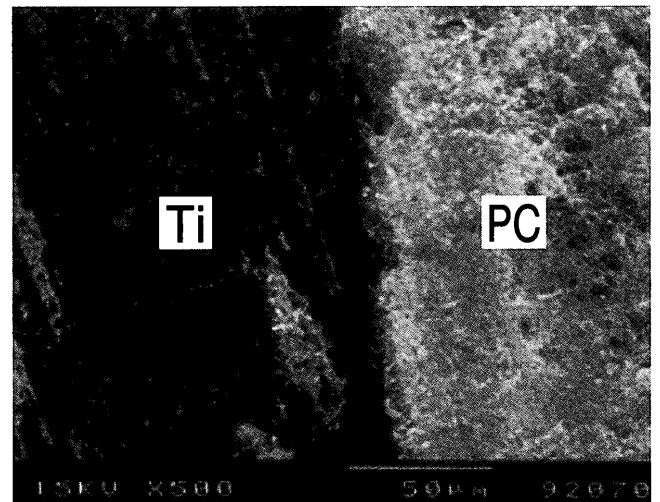


写真2. 50℃ 温水中 2 週間浸漬後試料の Ti-PC 接合界面の走査電子顕微鏡像

面はアルミナサンドブラスト処理)の接着強度の測定値は 20.8, 28.8 MPa との報告がある。本研究では、埋込み深さ 5 mm で Ti-PMMA 29.9 ± 6.05 MPa, Ti-PC 26.2 ± 2.66 MPa の接合力があり、上記接着強度とほぼ同等の値を示した。しかし 50℃ 加温水 2 週間浸漬後、Ti-PC は 22.7 ± 1.35 MPa と接合力は同等の数値を示すのに対し、Ti-PMMA は 18.5 ± 2.49 MPa で接合力の低下が大きい結果となった。

結 論

歯科用純チタン線と義歯床用樹脂の接合力を 5～20 mm の深さに埋込み接合力を測定した。その結果埋込み深さに比例して接合力は増大した。接合界面が増加し、比例的に接合力が増加したものである。

さらに純チタン線を埋込んだ樹脂を 50℃ 加温水に 2 週間まで浸漬し、吸水率と接合力を測定した。又、その試験片の純チタン線-樹脂の界面を SEM 像観察を行った。

1. PC 樹脂の吸水率は低値を示し、吸水前の接合力を維持した。
2. PMMA 樹脂は吸水率の増加に従い接合力は低下していき、0.8% 吸水時は吸水前の 50% の接合力に減少した。
3. PMMA 樹脂の吸水時の接合力は、埋め込み深さが同一条件の有意差の検定を行った結果、5% の有意差であった。PC 樹脂では有意差がなかった。
4. 吸水後、純チタン線-樹脂の接合界面の SEM 像観察から PC 樹脂では接合面には異常はみられなかったが、PMMA 樹脂では接合界面に 18 μ m の間隙があった。

以上より、吸水による接合界面の減少が接合力の低下の要因であることが判明した。

本稿の要旨は第 14 回日本歯科技工士学会(平成 4 年度、札幌)に於て口演発表を行った。

文 献

- 1) Taira Y and Imai Y : Primer for bonding resin to metal. *Dent Mater*, **11** : 2-6, 1995
- 2) Matsumura H, Yoshida K, Tanaka T and Atsuta M : Adhesive bonding of titanium with a titanate coupler and 4 - META / MMA - TBB opaque resin. *J Dent Res*, **69** : 1614-1629, 1990
- 3) Atsuta M, Matsumura H and Tanaka T : Bonding fixed prosthodontic composite resin and precious metal alloys with the use of a vinyl-thiol primer and an adhesive opaque resin. *J Prosthet Dent*, **67** : 296-300, 1992
- 4) Taira Y, Matsumura H and Atsuta M : Bonding of titanium with acidic primers and a tri-n-butylborane-initiated luting agent. *J Oral Rehabil*, **24** : 385-392, 1997
- 5) Taira Y, Yoshida K, Matsumura H and Atsuta M : Phosphate and thiophosphate primers for bonding prosthodontic luting materials to titanium. *J Prosthet Dent*, **79** : 384-391, 1998
- 6) Taira Y, Matsumura H, Yoshida K, Tanaka T and Atsuta M : Adhesive bonding of titanium with a methacrylate-phosphate primer and self-curing adhesive resins. *J Oral Rehabil*, **22** : 409-420, 1995
- 7) 日本規格協会：プラスチックの引張り試験方法. JIS K 7113, 日本規格協会, 東京, 1996
- 8) 日本規格協会：プラスチックの吸水試験方法. JIS K 7209, 日本規格協会, 東京, 1996
- 9) 高木廣文：ナースのための統計学. 218-239, 医学書院, 東京, 1990