

原 著

ESR によるフロアブルコンポジットレジンの重合特性に関する研究

亀 水 秀 男¹⁾ 金 城 舞²⁾ 木 下 奈 穂²⁾ 河 原 伸 明²⁾
佐 藤 峻 介³⁾ 大 元 秀 一¹⁾ 飯 島 まゆみ¹⁾ 若 松 宣 一¹⁾
足 立 正 徳¹⁾ 土 井 豊¹⁾

ESR Study on Curing Characteristics of Flowable Composite Resin

KAMEMIZU HIDEO¹⁾, KINJO MAI²⁾, KINOSHITA NAHO²⁾, KAWAHARA NOBUAKI²⁾, SATO SYUNSUKE³⁾,
OHMOTO SYUICHI¹⁾, IJIMA MAYUMI¹⁾, WAKAMATSU NOBUKAZU¹⁾, ADACHI MASANORI¹⁾ and DOI YUTAKA¹⁾

この研究の目的は、ESR法により市販の光重合型フロアブルレジンの重合特性を検討することである。レジン硬化体中に発生するポリマーラジカルを検出・観察し、照射時間による二重結合の反応率に与える影響と照射後重合による反応率の変化について検討した。

市販のフロアブルレジン (FR) を使用し、キセノンランプ (30分間光照射) と歯科用ハロゲン照射器 (10, 20, 40秒間照射) で光照射した。光照射直後の反応率は、最大ラジカル量に対する各照射時間 (10, 20, 40秒間照射) で得られたラジカル量の割合で算定した。照射後10分の反応率は、再照射によって発生・増加したラジカル量で評価した。照射後重合の保存条件による挙動は、反応率の増加によって検討した。試料から溶出するモノマー量は HPLC 分析により決定した。FR 中のモノマー/フィラー量は、TG-DTA 分析により検討した。

FR 中に発生するポリマーラジカルの ESR スペクトルは、PMMA ラジカルのそれと非常に類似していた。ラジカルは、光照射直後から発生し、光照射中は急激に増加した。ラジカル量は、約5分間で最大量に達し、光重合型コンポジットレジン (CR) より早く飽和した。また、最大ラジカル量は FR の方が CR より多かった。光照射直後での FR の反応率は、10秒間照射の場合、約40%で CR のそれと比べて低かった。20, 40秒間照射の場合では、CR の反応率と同程度であった。光照射後10分での FR の反応率は、10秒間照射の場合、約75%にまで増加した。CR, FR とも経時的に反応率は増加し、2か月後には反応率が95%以上になった。FR は CR に比べてモノマー総溶出量が少なかった。反応率や照射後重合は、ESR によって簡単・簡便に解析することができた。これらの結果より、ポリマーラジカルは FR または CR の重合特性の指標として利用できることが示唆される。

キーワード：ESR, フロアブルコンポジットレジン, 重合特性, ラジカル, 反応率

The purpose of this study is to investigate the curing characteristics of light-cured flowable composite resin (flowable resin) by electron spin resonance spectroscopy (ESR). Polymer radicals (propagating radical) generated in flowable resin were detected and observed. The effect of exposure time on conversion of double bonds and changes in conversion of double bonds by post-irradiation polymerization were examined.

In the present study, a commercially available flowable resin was used, and a xenon lamp (irradiation time of three minutes) or dental halogen lamp (exposure times of 10-40 seconds) was used for visible light irradiation. The conversion of double bonds in cured specimens immediately after the light irradiation was calcu-

この研究の内容は2009年度歯学研究入門研究発表会、第167回岐阜歯科学会 (平成22年6月19日) で発表した。

¹⁾朝日大学歯学部口腔機能修復学講座歯科理工学分野

²⁾朝日大学歯学部4年生

³⁾朝日大学歯学部3年生

501-0296 岐阜県瑞穂市穂積1851

¹⁾Department of Dental Materials Science, Division of Oral Functional

Science and Rehabilitation

²⁾Fourth grade students

³⁾Third grade students

Asahi University School of Dentistry

Hozumi 1851, Mizuho, Gifu 501-0296, Japan

(平成23年4月25日受理)

lated by dividing the amount of radicals obtained at various exposure time (10, 20 and 40 s) by the maximum amount of radicals. The conversion of double bonds 10 minutes after light irradiation was evaluated in terms of the increase amount of polymer radical generated by re-irradiation. The behavior of post-irradiation polymerization due to the storage conditions was investigated on the base of increase of conversion of double bonds.

In addition, the change in amount of diluted UDMA and TEGDMA monomer in cured specimens after 10 seconds irradiation was determined by HPLC analysis. The content of monomer or filler in flowable resin or light-cured composite resin was investigated by TG-DTA.

The ESR spectrum of polymer radicals generated in flowable resin as well as that of light-cured composite resin was very similar to that of PMMA polymer radicals. The radicals were generated immediately after the light irradiation with the xenon lamp and the radical concentration increased rapidly during the light irradiation. The amount of radicals reached a maximum value five minutes after the beginning of irradiation and saturated faster than light-cured composite resin. Also, the maximum amount of radical of flowable resin was greater than that in light-cured composite resin.

The conversion of double bonds immediately after irradiation in flowable composite resin was about 40% in the case of 10 seconds and was lower than that in light-cured composite resin. In the case of exposure for 20 or 40 seconds, the conversion of double bonds was similar to that in light-cured composite resin. In the case of exposure for 10 seconds, the conversion of double bonds ten minutes after irradiation increased to about 75%. The conversion of double bonds increased with storage time and was 95% or more after two months. The total amount of diluted monomer in flowable resin was less than that in light-cured composite resin.

It was found that the curing characteristics such as conversion of double bonds and post-irradiation polymerization was analyzed easily by ESR because the radicals generated by light irradiation from the remaining unreacted double bonds were long-lived at room temperature in air. The post-irradiation polymerization proceeds very rapidly in the initial 10-minute stage immediately after irradiation, but the conversion of double bonds remained at virtually the same proportion after storage after two months. Thus, these results suggest that the polymer radical serves as an index of the curing characteristics of flowable resins or light-cured.

Key words: ESR, flowable composite resin, curing characteristics, polymer radical, conversion of double bonds

緒 言

光重合型フロアブルコンポジットレジン（以下フロアブルレジンと略す）は、優れた操作性や従来のコンポジットレジンに匹敵する機械的性質により、臨床応用が拡大するとともに使用頻度が増加している。また、MI 修復の普及により窩洞の小型化と窩洞形態の複雑化もフロアブルレジンの適応を拡大させている。さらに、近年のフロアブルレジンには、物性の向上と操作性の向上に加え、シェードの選択肢の増加、フッ素徐放性の付与等によって通用のコンポジットレジンに取って変わる勢いである¹⁾。

フロアブルレジンは一一般的にフィラー含有量が少なく、含有するフィラーの種類や粒径、またマトリックスレジンの種類や配合量が通常のコンポジットレジンと異なっており、単なる低粘性のコンポジットレジンではない。ただし、フィラー含有量が通常のコンポジットレジンより総じて少ないことから、機械的強さ、重合収縮ならびに色調などの問題点が挙げられる^{2,3)}。

特に、フロアブルレジンのモノマーの種類や配合量から起因する重合特性が、通常のコンポジットレジン

と比べてどのように異なるか知っておくことは、非常に重要である。電子スピン共鳴法（ESR）は、他の機器分析（HPLC, FT-IR）と異なり、非破壊的に分析でき、測定感度が非常に高いという利点がある⁴⁾。また、重合に直接関与するラジカルが検出でき、経時的な変化も観察し易い利便性もある。さらに、ESR スペクトルのパラメータ（g 値、強度、線幅、超微細構造など）を分析することで、ラジカル構造や周囲の状態（レジンの状態等）も解析することが可能である⁵⁾。

この研究では、光照射によって発生する安定なポリマーラジカル（成長ラジカル）を指標として⁶⁾、重合特性、特に発生ラジカル量（濃度）、反応率（二重結合の反応率）、照射後重合（後重合）の経時的な変化について検討した。また、光照射時間が重合特性に与える影響についても検討した。

材料および方法

フロアブルレジンには、市販のユニフィルフロー[®]（GC、以下 FR とする）、比較用の光重合型コンポジットレジンとしてソラーレ[®]（GC、以下 CR とする）を使用した。FR ならびに CR に光照射して発生するポ

リマーラジカルの検出・測定には、電子スピン共鳴装置 (JES-FE2XG, 日本電子社製) を用い、マイクロ波出力1.0mW, 変調周波数100kHz, 変調幅0.4mT, 中心磁場331mT, 掃引幅10mT の測定条件で室温、大気中にて行った。

1. ポリマーラジカルの測定

1) 発生ラジカルの観察と同定

光照射によってFRの試料中に発生するポリマーラジカルの観察と同定は、ESRスペクトルの測定と解析より行った。FRまたはCRのペーストをテフロンチューブ (外径2mmφ, 内径1.5mmφ, 高さ4mm) に充填し、ステンレス製金型に挿入後、カバーガラスを被せてから歯科用ハロゲン照射器 (Super Astral®, DENTCRAFT) により、40秒間照射した (Fig. 1)。なお、光照射はカバーガラスにチップ (標準10mmφ) を接触させて行った。光照射後、このテフロンチューブ試料を ESR 測定用に供した。

2) 光照射中のラジカル量の変化

実験1-1)と同様にFRまたはCRペースト充填したテフロンチューブを ESR 測定用ガラス試料管に入れ、ESR装置のキャビティ内に挿入した。挿入後、キャビティ側面の照射口を通じてキセノンランプ (XB-10201AA, ウシオ電機社製) によりテフロンチューブ試料へ光照射した (Fig. 2)。光照射中、30秒間毎に ESR 測定を行い、中心スペクトルの強度を計測した。なお、キセノンランプでの光照射は、シャープカットフィルター (L-42, HOYA) により紫外光以下の低波長領域は取り除いて行った。

ラジカル量は、得られた ESR スペクトル (微分波形) の重積分から求められるが、FR (フロアブル

レジンの), CR (コンポジットレジンの)とも同種のモノマーからなるレジンのため、ESRスペクトルの線幅もほぼ一定になっている。また、ラジカル量 (濃度) $\propto W^2 \cdot h$ (W : スペクトル線幅, h : スペクトル強度) の関係により、ラジカル量は、線幅一定の場合、直接スペクトル強度に比例することになる⁷⁾。今回は、このスペクトル強度の比較によってラジカル量について検討した。

2. 歯科用ハロゲン照射器による光照射直後のラジカル量ならびに反応率の測定

実験1-1)と同様にFRまたはCRペーストを填入したテフロンチューブをステンレス製金型に挿入後、カバーガラスを被せ、歯科用ハロゲンランプ照射器により、チップを接触させて、各10, 20, 40秒間光照射した。光照射後、直ちに (光照射後5分以内) ESR測定を行った。得られた中心スペクトル強度からラジカル量を求めた。また、このラジカル量から二重結合の反応率 (以下反応率とする) も算定した。なお、光照射直後の反応率については、以下の考え方と方法で求めた。すなわち、この試料のサイズでは、80秒間の光照射でスペクトル強度が最大 (ラジカル量最大) を示し、その後飽和状態を示した。このことから、80秒間の光照射によって残留する未反応二重結合は、すべて重合に消費され、FRまたはCRの反応率がほぼ100%になるとみなす。そこで、各照射時間での反応率は、80秒間光照射で得られた最大のスペクトル強度 (反応率: 100%) に対する各照射時間で得られたスペクトル強度の割合と一致する。この前提で、各照射時間での反応率について検討した。

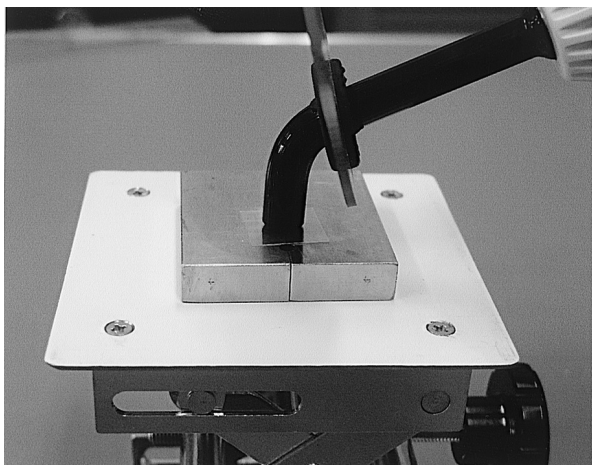


Fig. 1 Light irradiation of resin specimen in stainless mold with dental halogen curing light

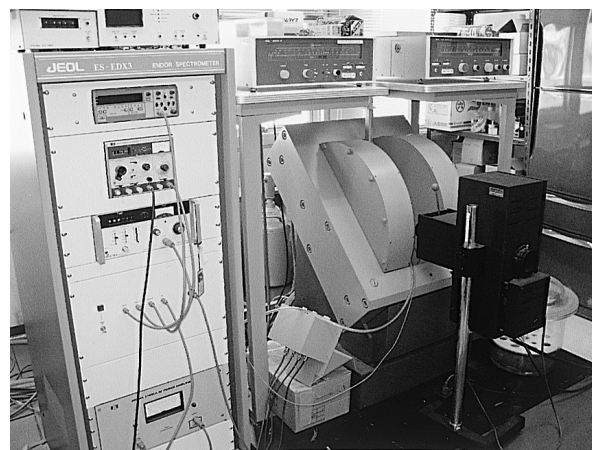


Fig. 2 Light irradiation of resin specimen in ESR cavity with xenon lamp unit

3. 光照射後の反応率の変化

1) 照射時間による影響

光照射後10分の反応率は、未反応二重結合の減少量により検討した。実際に、反応率をESR法で測定するために以下の手順で求めた。ただし、未反応二重結合は、直接ESRでは観察・測定できないため、未反応二重結合の常磁性化（ラジカル化）を行う必要がある。常磁性化は、光照射後の試料には十分な光増感剤や促進剤が残留していることから、再度の光照射（二次照射）によって行った。この方法によって、残留している未反応二重結合量は、二次照射によって発生したラジカル量から算定できる。

- ①光照射（各10, 20, 40秒間）
↓
- ②遮光して保存
↓ 光照射後10分（1週間, 2か月）
- ③ ESR スペクトル強度の測定
↓
- ④再度光照射
（光照射は、最初の照射時間との合計が80秒間になるように行う。）
↓
- ⑤ ESR スペクトル強度の測定
↓
- ⑥増加したスペクトル強度から
未反応の二重結合量（%）を算定する。

反応率 = 100（%） - 未反応二重結合量（%）
で求める。

なお、次の式によって未反応二重結合量を求めた。

$$U = \{(I_2 - I_1) / I_0\} \times 100$$

U：未反応二重結合量（%）

I₁：光照射直後の試料から得られたスペクトル強度

I₂：試料の二次照射後のスペクトル強度

I₀：未照射の試料から得られた最大スペクトル強度

2) 反応率の経時的変化（照射後重合）

照射後重合は、レジン中に残留している未反応二重結合の経時的減少によって検討した。実験1-1)と同様な方法で試料を作製した。ただし、照射時間は10秒間のみとした。光照射後、試料を直ちに褐色瓶に投入し、大気中または37℃水中で保管した。1週間後または2か月後に試料を取り出し、反応率について実験3-1)の方法で算定した。

4. 溶出モノマーの同定と定量

実験1-1)と同様な方法で試料を作製した。照射時間は各10, 20, 40秒間とした。照射後、直ちにテフロンチューブ試料からレジン硬化物を抜き取り、溶出液（アセトニトリル水溶液/80vol%/10ml）の入った褐色瓶に投入した。褐色瓶は、ブラックボックスの中で2か月間保存した。保存後、試料から溶出したモノマーの定性と定量について、高速液体クロマトグラフ分析（HPLC）によって検討した。なお、測定には高速液体クロマトグラフ装置（UV-8020システム、トソー）を使用し、カラム：TSK-GEL（トソー）、移動相：80（V/V）%アセトニトリル水溶液、検出：流速1.0ml/min、波長214nmの条件で行った。また、定量は絶対検量線法で行った。

5. モノマー量とフィラー量の検討

フィラー量とモノマー量については、熱分析（TG-DTA）によって検討した。モノマー量の測定は、白金パンにFRまたはCRペーストを適量入れ、加熱により有機成分（レジン）を熱分解して求めた。今回使用したFRは、有機複合フィラーが配合されていないフロアブルレジンであるため、FRのモノマー量は、加熱によって分解した有機成分量とほぼ等しいと考えられる。一方、CRは、無機フィラー以外に有機質複合フィラーも配合するタイプで、加熱によって有機質複合フィラーの有機成分も熱分解によって減少する。そのため、CRのモノマー量は熱重量曲線の解析によって求めた。

熱分析測定は、熱分析装置（Thermo Plus Evo I, リガク）を使用し、大気中で昇温速度10℃/minで800℃まで加熱していった。熱分析は、付属の解析ソフトによって行った。

6. 統計処理

測定は、それぞれ3回行い、その平均値を求めた。また、統計処理は一元配置分散を行い、有意差が求められた場合は、多重比較検定（Tukey-Kramer）を行った。

結 果

1. ポリマーラジカルの測定

1) 発生ラジカルの観察と同定

光照射により発生したラジカルのESRスペクトルは、FR、CRともMMA/PMMA系レジンから発生するポリマーラジカルのESRスペクトルに類似した9本線を示した（Fig. 3）。また、このラジカルは、大気中でも非常に長時間安定に存在した。



Fig. 3 Nine-line ESR spectrum of resin specimen after light irradiation

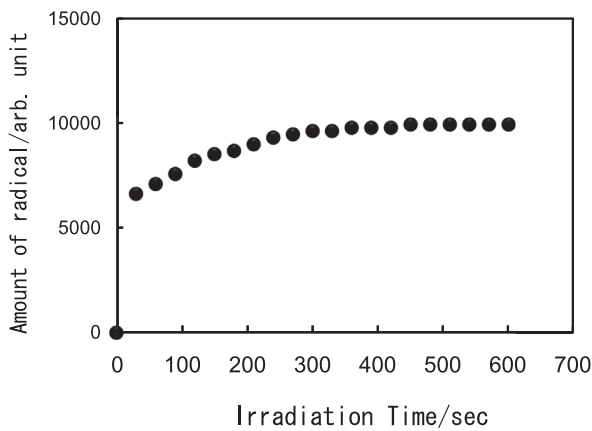


Fig. 4 Change in the amount of radical generated in flowable resin during light irradiation using xenon lamp unit

2) 光照射中のラジカル量の変化

FRの場合、光照射開始30秒後で、ラジカル量は最大ラジカル量の67%に達した (Fig. 4). また、ラジカル量の増加は、10分間 (300秒間) までは急速に増加し、約15分間 (450秒間) で最大値に達した。一方、CRの場合 (Fig. 5) は、光照射開始30秒後で、ラジカル量は最大ラジカル量の31%に達し、7分間 (210秒間) まで急速に増加した。その後、7~20分間 (600秒間) は徐々に増加した。FRのラジカル量は、CRのそれよりも早い時期に飽和した。また、FRの最大ラジカル量はCRのそれよりも1.4倍多かった。

2. 歯科用ハロゲン照射器による光照射直後のラジカル量ならびに反応率の測定

Fig. 6, 7は、それぞれFRとCRの光照射直後の照射時間とラジカル量との関係を示したものである。両者とも照射時間の増加とともにラジカル量の増加傾

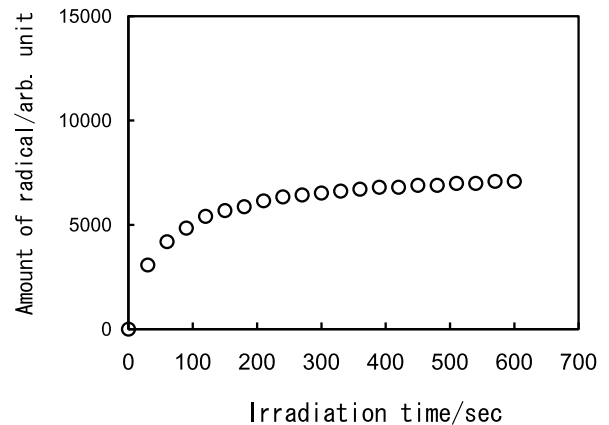


Fig. 5 Change in the amount of radical generated in light-cured composite resin during light irradiation using xenon lamp unit

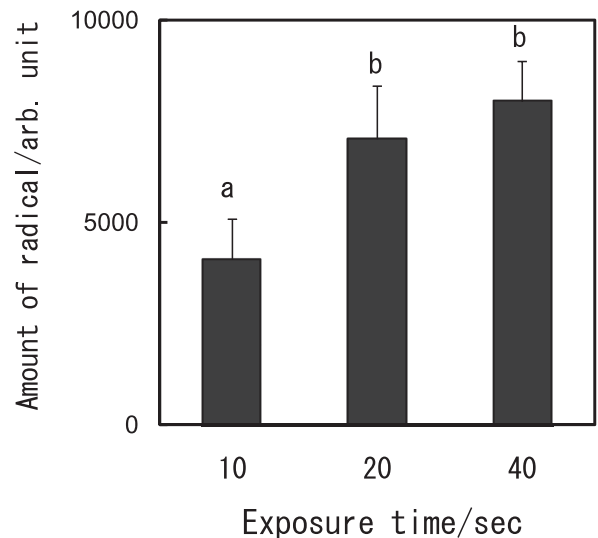


Fig. 6 Relationship between exposure time and amount of radical generated in the flowable resin immediately after irradiation with dental halogen curing light
Groups identified with different characters are significantly different ($p < 0.05$).

向が見られた。FRの場合、10秒間照射でのラジカル量は、20秒間照射と40秒間照射との間でそれぞれ有意差が見られた。一方、CRの場合、10秒間照射でのラジカル量は、40秒間照射との間のみ有意差が見られた。

Fig. 8, 9は、光照射直後の照射時間と反応率との関係を示したものである。光照射直後のFRの場合、10秒間照射での反応率は、38%であった。この反応率は、CRの場合の10秒間照射での反応率 (49%) に比べて低かった。20秒間と40秒間照射では、それぞれ65%と74%であり、CRの場合と同程度であった。FRの場合、10秒間照射での反応率と20秒間照射または40

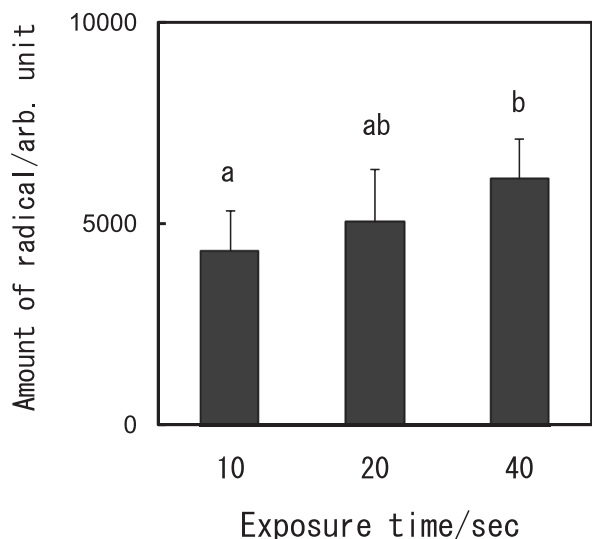


Fig. 7 Relationship between exposure time and amount of radical generated in the light-cured composite resin immediately after irradiation with dental halogen curing light
Groups identified with different characters are significantly different ($p < 0.05$).

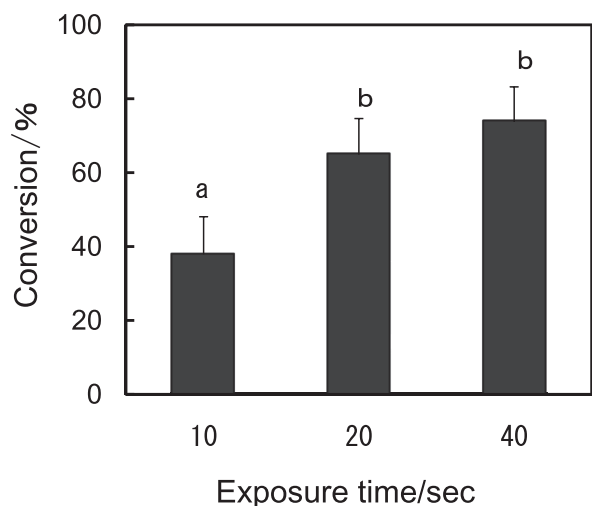


Fig. 8 Conversion of double bonds in the flowable resin at various exposure time immediately after irradiation with dental halogen curing light
Groups identified with different characters are significantly different ($p < 0.05$).

秒間照射での反応率との間に有意差が見られた。また、CRの場合、10秒間照射での反応率と40秒間照射での反応率との間にも有意差が見られた。FR、CR、両者の場合とも、照射時間が長いほど反応率の増加傾向が見られた。

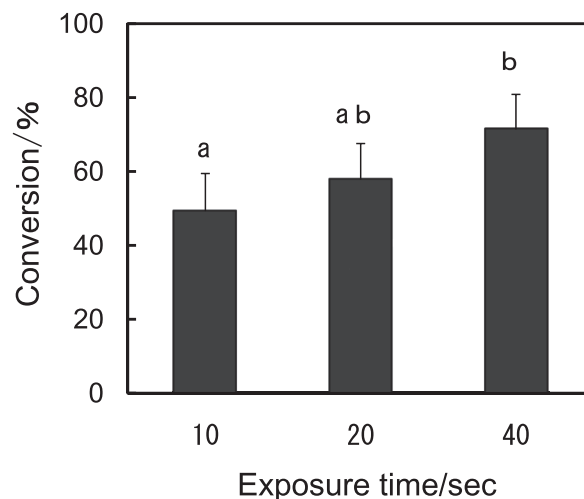


Fig. 9 Conversion of double bonds in the light-cured composite resin at various exposure immediately after irradiation with dental halogen curing light
Groups identified with different characters are significantly different ($p < 0.05$).

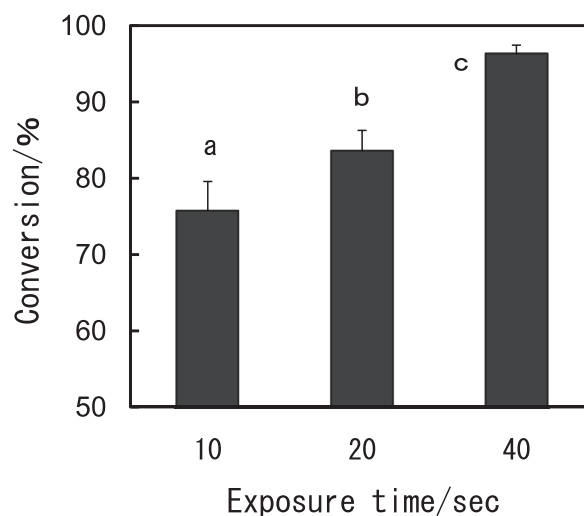


Fig. 10 Conversion of double bonds in the flowable resin at 10 minutes after irradiation with dental halogen curing light
Groups identified with different characters are significantly different ($p < 0.05$).

3. 光照射後の反応率の変化

1) 照射時間による影響

Fig. 10は、光照射後10分の反応率と照射時間との関係を示したものである。FRの場合、光照射後10分の反応率は、10秒間照射の場合、76%まで増加した。同様に、20秒間照射、40秒間照射の場合も、それぞれ83%、96%まで増加した。一方、CRの反応率(Fig. 11)は、10秒間照射で81%まで、また、20秒間照射、40秒間照射でも、それぞれ89%、93%まで増加した。

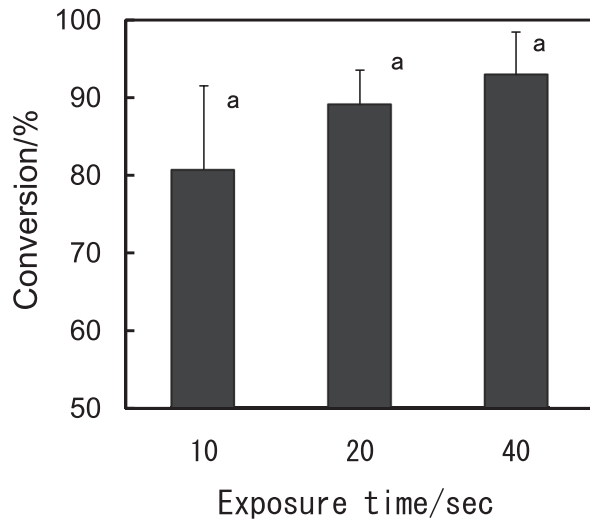


Fig. 11 Conversion of double bonds in the light-cured composite resin at 10 minutes after irradiation with dental halogen curing light. Groups identified with different characters are significantly different ($p < 0.05$).

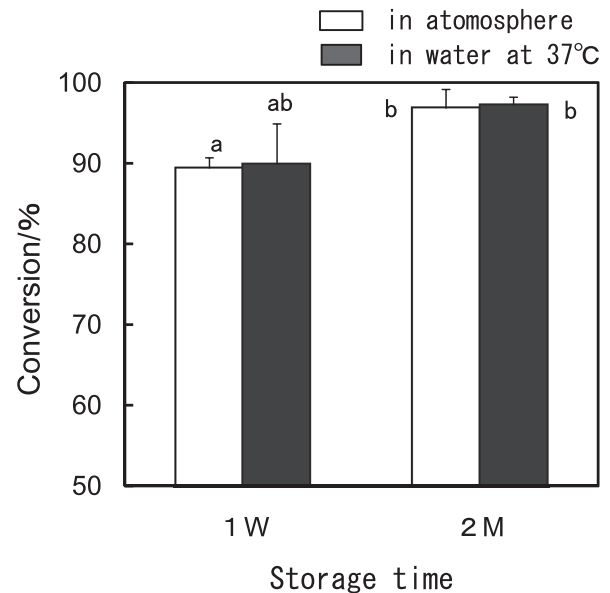


Fig. 13 Relationship between Post-irradiation polymerization of the light-cured composite resin and storage conditions. Groups identified with different characters are significantly different ($p < 0.05$).

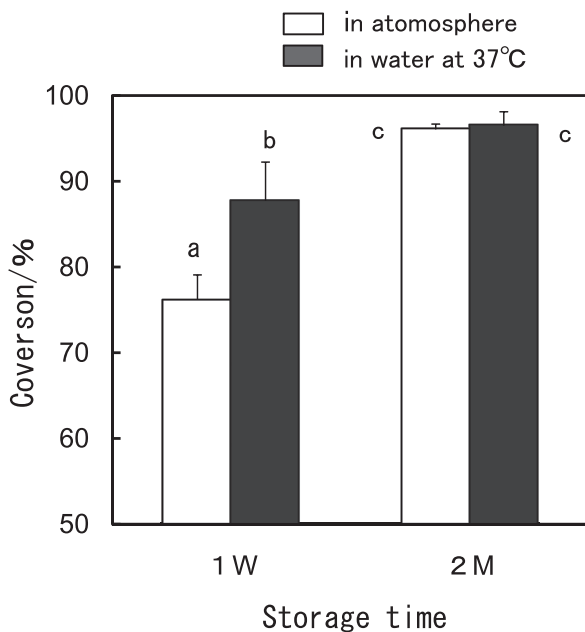


Fig. 12 Relationship between Post-irradiation polymerization of the flowable resin and storage conditions. Groups identified with different characters are significantly different ($p < 0.05$).

2) 経時的変化 (後重合)

Fig. 12, 13は、それぞれFRとCRの場合の反応率の経時的変化(大気中と37°C水中)を見たものである。FRの大気中の場合、反応率は1週間後で76%、2か月後で96%に達していた。水中保管の場合、反応率は、1週間後で88%、2か月後で97%に達していた。CRの大気中の場合、1週間後で89%、2か月後で97%

に、水中保管の場合、1週間後で90%、2か月後で97%に達した。CR, FRとも経時的に反応率は増加し、2か月後には反応率が96%以上になった。

4. 溶出モノマーの同定と定量

Fig. 14は、FRの試料を浸漬した溶出液の典型的な高速液体クロマトグラフである。リテンションタイムが2.68分にTEGDMAモノマーの大きなピークが、3.03分にUDMAモノマーの大きなピークが見られた。これよりFRはUDMA(ベースモノマー)/TEGDMA(希釈モノマー)系であることがわかった。また、ピーク強度(ピーク面積)よりTEGDMAモノマーの多いレジンであることもわかった。

Fig. 15, 16は、それぞれFR, CRの照射時間とモノマー総溶出量との関係を示したものである。FRの場合、10秒間照射では総溶出量が24%であった。20秒間照射、40秒間照射では、それぞれ19%、6%であった。CRの場合、10秒間照射では、総溶出量が37%で、20秒間照射、40秒間照射では、それぞれ21%、12.5%であった。照射時間が多いほど、総溶出量は減少していた。また、モノマー総溶出量は、FRの方がCRより少なかった。

5. フィラーとモノマーの配合量の測定

Fig. 17, 18は、FR, CRの熱分析より得られたTG-DTA曲線のグラフである。FRのDTA曲線(示

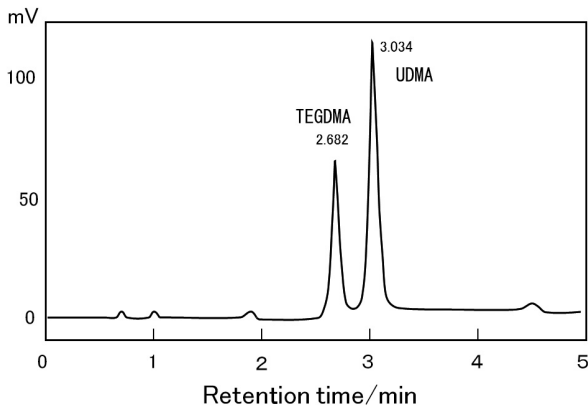


Fig. 14 Chromatogram obtained from the flowable resin

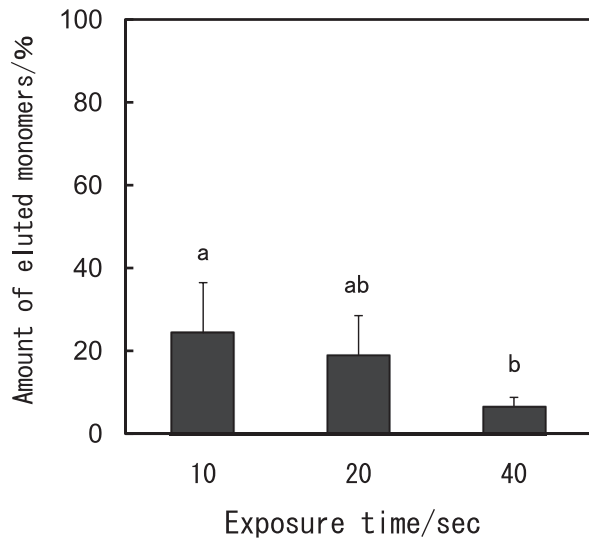


Fig. 15 Amount of eluted monomers from the flowable resin
Groups identified with different characters are significantly different ($p < 0.05$).

差熱曲線)では、400℃付近にポリマーの熱分解による大きな発熱ピークが見られた。ポリマーの熱分解は200℃付近から始まり、450℃付近で終了していた。一方、TG曲線(熱重量曲線)では、200℃付近から減量が始まり、その後急速に減量が起り、450℃付近で緩和した。その時の減量は、32.2wt%であった。その後、わずかであるが、減量傾向を示し、700℃で36.4wt%の値を示した。

一方、CRは480℃までの加熱で48.5wt%の減量を示したが、熱重量曲線上に、400℃付近で変曲点が見られた。この時点で約26wt%の減量を示した。示差熱曲線では320℃と400℃付近に発熱ピークが観察された。

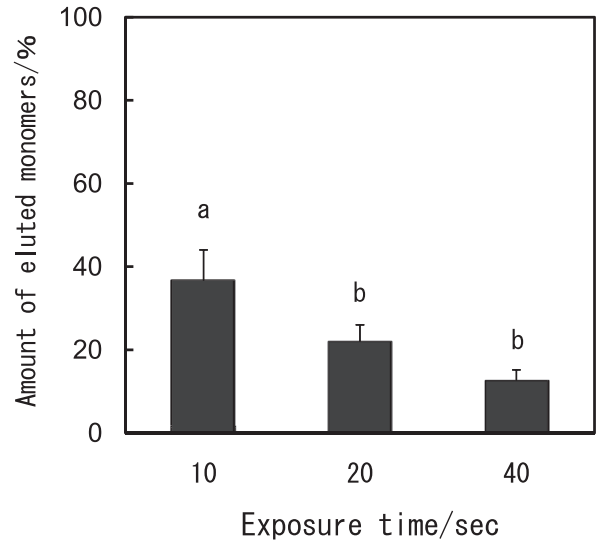


Fig. 16 Amount of eluted monomers from the light-cured composite resin
Groups identified with different characters are significantly different ($p < 0.05$).

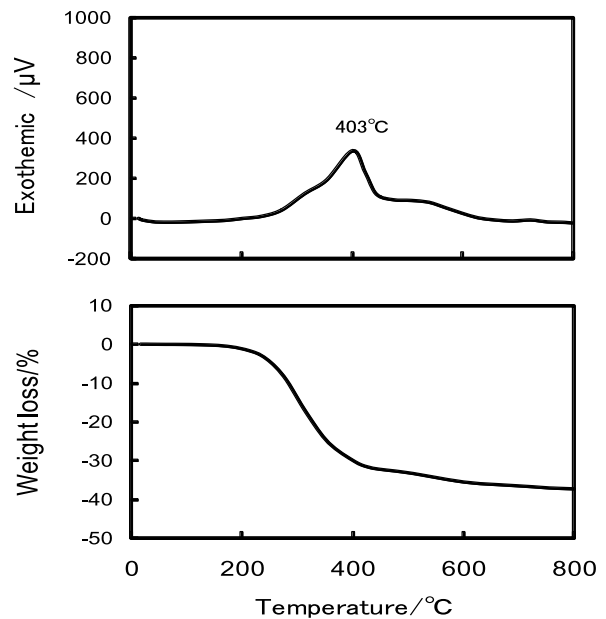


Fig. 17 TG and DTA curves of the flowable resin past

考 察

1. ポリマーラジカルの測定

1) 発生ラジカルの観察と同定

歯科用レジンは(床用アクリルレジンは、コンポジットレジンは、歯冠補綴用レジンは)に利用されているベースモノマー類は、官能基としてメタクリロイルオキシ基を有している。これらのレジンの硬化体中に発生するポリマーラジカルは、9本線のESRスペクトルとして観察される⁸⁾。コンポジットレジンに使用されてい

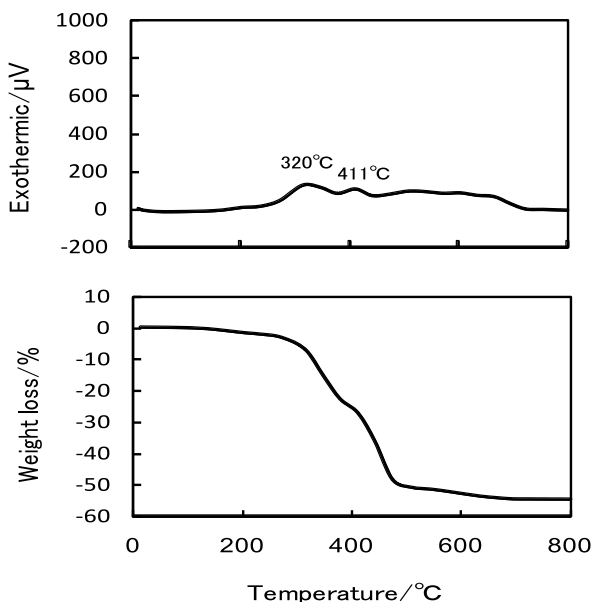


Fig. 18 TG and DTA curves of the composite resin past

るモノマーが2官能性であるのに対し、アクリルレジジン（床用レジンのラジカル）のメチルメタクリレートは単官能性である。しかしながら、両者から得られたESRスペクトルは、官能基の数に関係なく類似の9本線スペクトルを示す。ただし、アクリルレジジンの重合初期では、粘性が低いため、メチレン基の回転の束縛が緩いため、9本線の前に13本線のスペクトルが観察される^{9,10)}。

FR, CRとも成長するポリマーラジカルから得られたESRスペクトルは、同じであったが、これは同じラジカル種によって生じた結果である。Fig. 19は、今回発生したポリマーラジカル（成長ラジカル）とラジカル中心、さらにこのラジカルから得られるSRスペクトルの超微細構造を模式的に示した。液体のESRスペクトルでは、 β の位置にあるメチレン基とメチル基が自由に回転することで16本線を示すが、メチレン基の回転が束縛されると線幅が広がり、隣同士の吸収線と一体となって、異方性のある線形（9本線）を示す。今回得られたESRスペクトルの強度は非常に大きいことから、発生するラジカル量（濃度）は単官能性のアクリルレジジンの場合に比べて、2官能性のジメタクリレートの場合の方が多いたことが理解できる。また、ラジカル量が多くなるとラジカル（スピン）同士の相互作用やラジカル（スピン）と格子の相互作用、いわゆる緩和時間に影響が見られる。スペクトルの線幅で観察することができる⁷⁾。

2) 光照射中のラジカル量の変化

FRの最大ラジカル量が、CRに比べて多くなった

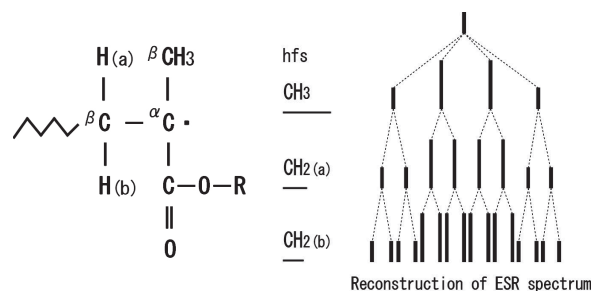


Fig. 19 Radical structure (propagating radical and allylic radical) and reconstruction of ESR spectrum

のは、ラジカル発生量が主にモノマー量に関係するためである。FRは、CRよりモノマー量が多く、また分子量の小さいTEGDMAモノマーを多く含んでいる。モノマー総量が、同じ重量%であっても、分子量の小さいモノマーを多く含んでいれば、モノマー濃度は高くなる。このため、モノマー濃度が高いほど、発生するラジカル量も多くなる。FRは、この二つの要因によってラジカル量が多くなったと考えられる。また、FRの場合、ESR測定で検出可能な最少ラジカル量（濃度： 10^9 spin/g）に達する時間が早いのも同様の原因による。TEGDMAモノマーは、分子量が小さく、運動性も高いため、重合速度やラジカル生成速度が速くなる。また、ラジカルの生成速度は次式¹¹⁾により求めることができる。

$$Va = -d[M/dt] = \phi I_0 (1 - 10^{-\epsilon dc})$$

Va ：ラジカル生成速度、 I_0 ：入射強度、

d ：光の通過距離、 c ：光開始剤濃度、

$[M]$ ：ラジカル濃度（量）、 ϵ ：分子吸光係数

よって、光照射強度、照射距離、光開始剤濃度、分子吸光係数とも関係し、この要因の中では、使用したFR, CRとも市販品であるため、特に、光開始剤濃度（光増感剤濃度）の違いによる影響もあるかと思われる。

開始反応には迅速開始系と緩慢開始系がある。前者は、モノマーと反応する開始種が一挙に供給されてモノマーラジカルがすべて最初に発生する。イオン重合などがその典型である。一方、後者は一定の光照射や開始剤の熱分解反応によって開始種が時間を追って徐々に供給され、それに伴ってモノマーラジカルが徐々に発生する系である。光重合反応では、後者にあたるため、ラジカル発生量は、モノマー濃度以外に光照射エネルギー（時間×光照射強度）や前述した開始剤濃度によって大きな影響を受ける。FRがCRに比べて、最大ラジカル量が多くなったのは、主にモノマー

の配合量に関係し、ラジカルの発生速度が速かったのは、モノマー配合量と開始剤の添加量に関係していると言える。

液体や気体中の環境では、ラジカルは短時間で消失するが、マトリックスレジン固相中では長期に残留する。このようなマトリックスレジン固相中では、発生したラジカルはそのまま蓄積されて増加していく。発生したラジカルは、最大量に達した後、周囲環境や保存温度によって異なるが、周囲のラジカル同士との反応や酸素、また水素の移動反応によって徐々に消失する。約1週間から2週間かけてポリマーラジカルが失活（消出）する⁶⁾。

FR、CRともベースモノマーと希釈モノマーはジメタクリレートである。これらには、官能基（メタクリロイルオキシ基）が二つ存在するが、この官能基が同時に重合に関わる場合とそうでない場合がある。すなわち、十分な照射条件でもあっても一方の官能基が未反応の状態がある（ペンダント二重結合の存在）。このため、未反応モノマーから算出する重合率より、未反応二重結合に主眼をおいた反応率について検討することが、二官能性モノマーを有したフロアブルレジンやコンポジットレジンの重合特性を理解するには適切であると言える。

2. 歯科用ハロゲン照射器による照射直後のポリマーラジカル量ならびに反応率の測定

実験1-2と実験2の照射方法は異なっており、実験1-2では、出力の大きく、長時間照射が可能なランプを使用している。ただし、照射距離（ランプから試料までの距離）が非常に長い（約60cm）ため、試料への光量は少なくなっている。そのため、ラジカルの発生速度が低下し、検出可能なラジカル量に達する時間が遅くなっていた。また、最大ラジカル量も照射15（FR）～20分間（CR）で最大値に達していた。実験2では、歯科用ハロゲンランプ照射器で照射を行ったが、キセノンランプの場合に比べて出力や光強度は小さいが、照射距離が非常に短いため（カバーガラスを介して照射）、照射エネルギーは大きくなっている。結果的にラジカルの発生速度は高く、検出可能なラジカル量に達する時間も早くなっている。また、最大ラジカル量も80秒間の照射で最大値に達している。光重合では、照射面から重合反応が起こるため、重合の不均一性が問題になる。特に照射初期ではこの現象が起こり易い。このため、比較的小さな試料を使用することで、不均一性の影響をできるだけ小さくすることが必要である。

FRはモノマー量が多いため、CRに比べて最大ラ

ジカル量は多くなっていたが、反応率に関して、FRとCRとの間では有意差が見られなかった。これは、配合量に差があるものの、両者とも同じUDMA/TEGDMA共重合系で、コポリマーの架橋構造やガラス転移点が類似しているからだと考える。反応率は、照射条件以外に主にモノマー種やモノマーの共重合、モノマーのガラス転移点¹²⁾等で決定される。モノマー種（UDMA、Bis-GMA、TEGDMA）による反応率の違いに関して、一般に単独で架橋重合する場合、反応率は低い。UDMAモノマーの反応率は、最も反応速度が速く、最終的には約70%に達する。同じベースモノマーであるBis-GMAの反応率は、30%に過ぎない¹³⁾。一方、TEGDMAモノマーの反応率は、最終的に約60%に達する。1分子内の2個の官能基（メタクリロイルオキシ基）間の距離（スペーサ）が長く、またスペーサの柔軟性が高いとそれによってできたポリマー網目構造の柔軟性も増す。また、モノマー拡散の抑制が弱くなって、モノマーの最終反応率が高くなる。同じベースモノマーであるBis-GMAの架橋構造は、水素を含むために強固になっており、Bis-GMAの最終反応率は非常に低くなる¹⁴⁾。

ベースモノマーの最終反応率を高めるためには、共重合が必要である。UDMA/TEGDMAの共重合系において、初期の低反応率下では類似の反応性を示すが、反応率が増加するとUDMAの反応性も増加の傾向を示す¹⁵⁾。また、共重合の最終反応率は、モノマー混合物のガラス転移点によって左右され、ガラス転移点が高いほど低くなる。これは、ガラス転移点が高いモノマー混合物から生じた架橋構造では、モノマーの拡散が悪くなるためである。モノマー反応性による反応率の変化は、TEGDMA共重合の相手モノマーがUDMAでもBis-GMAでも同様であることから、最終反応率は、架橋構造の特性（柔軟性）とモノマー混合物のガラス転移点（ T_g ）に依存すると考えられる。

3. 照射後の反応率の変化

1) 照射時間による影響

照射後10分の反応率が照射直後の反応率より高くなるのは、照射時に反応していないモノマーやペンダント二重結合がレジン中に多く存在しているためである。また、ポリマーラジカルが存在している環境では、必ず、ポリマーラジカルと近くにある未反応モノマーや未反応二重結合との反応が起こり、重合が促進されて反応率が高くなる。また、FR、CRとも十分な重合開始剤（光増感剤）を含有していることから、ポリマーラジカルからの電子移動によって重合開始剤ラジカルが新たに発生し、開始反応が始まる。その後

成長反応に移っていくことで反応率が高くなる。

実験結果では、FR、CRとも光照射直後の反応率に比べて、光照射後10分では、反応率が顕著に増加している。FRの場合、10秒間照射では、光照射直後の反応率38%に対して、光照射後10分で、76%に変化していた。このように10分間で反応率が38%増加したことは、照射後重合が短時間で急速に、しかも初期段階で起こっていることを意味する。20秒間照射では、光照射後の反応率は65%から83%に変化した。光照射後10分の反応率は、17%増加した。同様に、40秒間照射では、74%から96%に変化し、22%増加した。CRの場合、10秒間照射では、反応率は49%から81%に変化し、32%増加した。20秒間照射では58%から88%に、40秒間照射では、71%から93%に変化し、それぞれ30%、22%増加した。照射後重合（10秒間照射）における反応率の増加は、CRよりFRの方が大きかった。これは、光照射直後、FRの方が未反応二重結合、または未反応モノマーが多いことを示している。この現象は、特にFRに含まれるモノマー種と配合量の違いから来るもので、運動性の高い、かつ分子量の小さいモノマー（TEGDMAモノマー）が多いことに起因している。また、フィラー量が少ない、いわゆる低粘性コンポジットレジンであるため、CRに比べて、硬化初期でも開始剤ラジカルやモノマーラジカルの拡散が広範囲で活発的に行われており、照射後重合に関与するペンダント二重結合の発生を多くしていると考えられる。

二重結合量は、一般にFT-IR法で測定されているが、光照射時や光照射直後の未反応二重結合量の測定は困難である。この測定は、試料調整に時間がかかることと、一般に破壊的な測定方法であるため、光照射後に長時間（試料の調整時間）経過した条件で測定している。一方、ESR法は、同一試料を経時的に観察測定する方法として非常に簡単である。今回の研究のように光照射時あるいは光照射直後の反応率を測定した研究報告は始めてであり、ESR法の利用によって可能になった。このESR法による反応率の測定は、光重合反応の解析方法として非常に有益な方法であると考えられる。

2) 経時的変化（後重合）

反応率は、大気中、37℃水中とも経過時間とともに増加していた。FRの10秒間照射の場合、光照射直後の反応率は38%、10分後では76%、1週間後では88%、2か月後では97%に達した。10秒間照射でも、2か月後では100%近くになっており、照射後でも重合反応の進行が速いことがわかる。また、大気中室温

下と37℃水中保管の場合との間に有意差が見られなかった。光照射後の重合速度も温度の影響が見られると思われる。

CRもFRと同様な傾向を示し、2か月後の反応率も同じ値を示している。今回は、20秒間照射と40秒間照射の条件で照射後重合について検討しなかったが、照射時間が短い条件（10秒間照射）で得られた2か月後の反応率の高さからも、これらの2か月後の反応率も10秒間照射の条件下で得られた97%と同程度またはそれ以上になると考えられる。しかしながら、臨床的には、光照射時の反応率は、光照射条件が同じ場合でも、充填する窩洞の形態（大きさ、深さ、形）によって大きな影響を受ける。照射時間が短い場合では、どうしても初期の未反応モノマーが多くなり、溶出モノマーによるアレルギーや歯髄刺激の要因になるため、可能な限り照射時間を長くし、初期の未反応モノマーを少なくすることが生体安全性の観点からも重要である。

ESR法では、二重結合の存在を観察するために、残留している二重結合をラジカル化（常磁性化）する必要がある。ラジカル化の方法として、二次照射を行うことで、周囲に存在する光増感剤を活性化して、開始剤ラジカルの発生とそれに引き続くポリマーラジカルの発生を引き起こした。これは、周囲にある光増感剤が十分存在しており、開始剤ラジカルが未反応二重結合に反応してポリマーラジカルになることを前提とした方法である。光重合系のレジンでは、光増感剤が含まれるため、今回のように同じ歯科用照射器を使用した二次照射によってラジカル化が可能になった。MMA系の加熱重合レジンや常温重合レジンの場合、可視光領域（380～780nm）での光照射では、未反応二重結合や未反応モノマーをラジカル化できない。この場合、高エネルギーの紫外線やX線照射によってラジカル化が可能になるが、ただし生成したポリマー自体の酸化や分解も同時に起こす可能性があり、実際には、異なった方法を考える必要がある。

4. 溶出モノマーの同定と定量

溶出モノマーの定量結果からモノマー総溶出量は、FRの場合、10秒間照射では24%で、20秒間照射、40秒間照射では、それぞれ19%、6%であった。未反応モノマーがすべて溶出したとみなすと、10秒間照射、20秒間照射、40秒間照射での重合率（モノマーから算出した反応率）は、それぞれ約76%、81%、94%になる。この重合率は、実験3で得られた光照射後10分の反応率の値（10秒間照射：76%、20秒間照射：83%、40秒間照射：96%）と近似している。溶出モノマーの

定量実験では、照射後の試料は、直ちに溶出液の入った褐色瓶に投入することから、試料への溶出液の浸潤は非常に速い。溶出モノマー量から算定した重合率と照射後10分の反応率（実験3から得られた反応率）とがほぼ一致したが、ペンダント二重結合の存在を考慮に入れると、溶出液への投入による重合反応の停止が、照射から約10分以前であったことを示している。

CRの場合、モノマー溶出量は、10秒間照射では37%、20秒間照射、40秒間照射ではそれぞれ21%、13%であった。モノマー溶出量から算定した重合率は、10秒間照射、20秒間照射、40秒間照射で、それぞれ約63%、79%、87%になる。この重合率は、照射後10分の反応率の値（10秒間照射：81%、20秒間照射：89%、40秒間照射：93%）に比べて低かった。この要因には二つあり、一つはFRに比べて、CRの照射後重合における初期の反応速度が遅いため、もう一つは、ペンダント二重結合の生成が少なかったためである。実験結果から照射直後から照射後10分での反応率の増加は、FRの場合、38%（照射直後：38%、照射後10分：76%）に対して、CRの場合、32%（照射直後：49%、照射後10分：81%）を示すことから理解できる。

FRは、希釈モノマー量の多いレジジンであるため、モノマーの溶出量もTEGDMAが多いと思われる。しかしながら、照射後のモノマー溶出実験から、FRもCRと同様にUDMAモノマーの溶出量の方が多いことがわかった。前述しているようにTEGDMAモノマーは、UDMAモノマーに比べて小さく、構造的にも小さいため運動性が高い。この特性から、TEGDMAモノマーの共重合反応に関わる割合は高く、結果として溶出量が少なくなったと思われる。FRでは、TEGDMAモノマーが多いため、総じて反応率は高く、溶出量も少ない結果になっている。未反応モノマーは、照射時間が短い場合において、照射面からの深度が増大するにつれて増加する。また、フィラーとモノマーの種類やモノマーの組合せによっても影響を受ける。これらの因子を大別するとフィラーの粒子径因子とフィラーとモノマーの屈折率差因子の二因子として考えることができる^{16,17)}。

FRの方が、溶出モノマーが少ないことからペンダント二重結合¹⁸⁾も多いと思われる。この理由は、おそらくFRの方がモノマー総量が多く、特に運動性の高いTEGDMAモノマーの割合が高いためだと考えられる。このTEGDMAモノマーは、重合反応の初期段階では反応性が高く、反応速度も速い。TEGDMAが多いFRでは、線状に結合し易く、架橋反応が遅れ

て起こっていると思われる。このために、未反応二重結合、ペンダント二重結合が多くなったのではないかと推測する。

5. モノマー量とフィラー量の検討

FRの熱分析の結果、モノマーが450℃までに熱分解し、減量値が32.2wt%を示したことから、モノマー量を67.8wt% (=100-32.2)とした。メーカーの公表値²⁾などでも約67wt%となっており、熱分析から得られた値とほぼ一致していることがわかる。ユニフィルフローは、低粘性レジジンであるにもかかわらずフィラーが比較的緻密に充填されており、MFRハイブリッド型コンポジットレジジンに分類されている。このユニフィルフローのフィラー成分は、フルオロアルミノシリケートガラス、シリカ系球状フィラー、MFRフィラーである。一方、レジジン成分は、UDMAモノマー、TEGDMAモノマー等である。増感剤は、カンファーキノン（CQ）が使用され、重合促進材が添加されている。

一方、比較に用いた光重合型コンポジットレジジンのソラーレは、フィラーの配合構成が、有機質複合フィラー、無機質フィラー、MFRフィラーから成っている。ソラーレは、ユニフィルフロー同様にMFR型ハイブリッド型コンポジットレジジンに分類される。この光重合型コンポジットレジジンは、有機質複合フィラーを配合しているため、加熱によって有機質フィラーも熱分解して、480℃までに非常に大きい減量傾向を示した。マトリックスレジジンと有機質フィラーのレジジンを定量分析するため、熱重量曲線の変曲点や示差熱曲線の挙動から以下解析してみた。480℃までの加熱では48.5wt%減量しているが、熱重量曲線では、400℃付近に変曲点が見られた。この時点で約26wt%の減量を示している。この場合、フィラー量は約74wt%になる。示差熱曲線では320℃に発熱ピークが存在し、その後、吸熱ピークが観察される。発熱は、レジジンの加熱分解によって起こっており、主鎖の切断によるラジカルの生成とその後起こるラジカル再結合による環状構造（環化）の形成に起因している¹⁹⁾。一般に、MFR型ハイブリッド型コンポジットレジジンのフィラー含有量は73~85wt%であるが、ソラーレの無機フィラー量は、73wt%であると報告されている²⁰⁾。この値は、熱重量曲線の変曲点での減量値から得られたフィラー量とほぼ一致している。その後の熱分解による減量は、有機質複合フィラーに含まれる有機質部分の熱分解によるものであると言える。

熱可塑性樹脂であるポリメチルメタクリレートの熱分解は、気化生成型（主鎖切断型）で、結合の弱い部

分から主鎖の切断が起こり、モノマーが1つずつ分離脱離する。分離生成したモノマーは酸化して系外から除外される。減量そのままモノマー量として反映される。これに対して、熱硬化性樹脂からなるコンポジットレジンの熱分解は、炭化残留物型（主鎖非切断型）で、ある程度主鎖の切断が伴うが、側鎖の脱離・分解が優先し、架橋・環化などの反応が起こって分子全体が炭化・不溶化する^{19,21)}。このことから、熱分析に使用したFR, CRの含有モノマーは、加熱の初期に重合して高分子になってから、温度上昇とともに分解して炭化物になる。炭化物は、無機フィラーとともに残留する。加熱処理で得られたモノマー減量値は、実際の含有モノマー量の値より多少小さくなっている。

結 論

- FRは、CRと同様にMMA系レジンの同じESRスペクトルを示した。
- キセノンランプ照射時のFR中のラジカル量は増加し、約10分で最大値に達し、その後飽和した。
- FR中の最大ラジカル量は、CRのそれよりも多かった。
- 歯科用ハロゲン照射器による照射では、照射時間（10, 20, 40秒間）が長いほど、ラジカル量は多くなった。
- ラジカル量から得られた反応率を検討した結果、FR, CRとも照射直後の反応率は、かなり低かった。
- 照射後10分の反応率を検討した結果、FR, CRとも照射直後に比べてかなり増加した。
- 照射後重合は、長期的に起こっていることがわかった。
- 照射後のモノマーの総溶出量は、FRの方がCRより少なかった。

文 献

- 田上順次. フロアブルコンポジットレジンの誕生から現在. *DE*. 2009; 169: 1-4.
- 入江正郎. フロアブルコンポジットレジンの機械的強さおよび歯質との接着強さ. *DE*. 2009; 169: 5-8.
- 池島巖, 小林大二郎, 桃井保子. フロアブルコンポジットレジンの色 調安定性. *DE*. 2009; 169: 9-12.
- 石津和彦. 実用ESR入門—生命科学のアプローチ. 6版. 東京: 講談社; 1989: 17-18.
- 河野雅弘. 電子スピン共鳴法. 1版. 東京: オーム社; 2003: 42-47.
- 亀水秀男, 大元秀一, 飯島まゆみ, 若松宣一, 足立正徳, 土井豊. ESRによる光重合型コンポジットレジン

ン中のポリマーラジカル濃度に関する研究. 岐歯学誌. 2011; 37: 167-175.

- 大矢博昭, 山内淳. 電子スピン共鳴—素材のマイクロキャラクタリゼーション—. 1版. 東京: 講談社; 1989: 57-59.
- 鈴木一臣, 朝倉哲朗, 西山典宏, 堀江港三. ESRによる歯牙修復用レジンのフリーラジカルについて(その1). 歯科材料・器械. 1981; 38: 614-617.
- 安藤雅康, 山内六男, 川野襄二. 電子スピン共鳴法(ESR)によるリベース用常温重合レジンの研究. 歯科材料・器械. 1987; 6: 522-528.
- 伊藤公一, 桑田敬治. 電子スピン共鳴入門V. 化学の領域. 1967; 24: 56-68.
- 加藤清視. 紫外線硬化システム. 1版. 東京: 総合技術センター; 1989: 54-60.
- I Sideridou, V Tserki and G Papanastasiou. Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomater*. 2002; 23: 1818-1829.
- Lale G Lovell, Jeffrey W Stansbury, Demetrios C Syropes and Christopher N Bowman. Effects of Composition and Reactivity on the Reaction Kinetics of Dimethacrylate / Dimethacrylate Copolymerizations. *Macromolecules*. 1999; 32: 3913-3921.
- Wayne D Cook. Thermal aspects of the kinetics of dimethacrylate photo polymerization. *Polymer*. 1992; 33(10): 2152-2161.
- Jeffrey W Stansbury and Sabine H Dickens. Network formation and compositional drift during photo-initiated copolymerization of dimethacrylate monomers. *Polymer*. 2001; 42:6363-6369.
- 川口稔, 福島忠男, 宮崎光治. 光重合型UDMA系コンポジットレジンの溶出モノマーについて. 歯科材料・器械. 1994; 13: 416-420.
- 川口稔, 福島忠男, 宮崎光治, 井上勇介. Bis-GMA系光重合型コンポジットレジンの溶出モノマーについて. 歯科材料・器械. 1998; 17: 279-283.
- Rie NOMOTO and Tadashi HIRASAWA. Residual monomer and pendant methacryloyl group in light-cured composite resin. *Dent Mater J*. 1992; 11: 177-188.
- 本間精一. プラスチックの実用強さと耐久性. プラスチックス. 2004; 55: 143-152.
- Hiroshi MINAMI, Sayaka HORI, Hisanori KURASHIGE, Sadaaki MURAHARA, Koichi MURAGUCHI, Yoshito MINESAKI and Takuo TANAKA. Effects of Thermal Cycling on Surface Texture of Restorative Composite Resin Materials. *Dent mater J*. 2007; 26(3): 316-322.
- 向井淳二, 金城徳幸. 技術者のための実学高分子. 1版. 東京: 講談社; 1989: 220-242.