

原 著

ESRによる光重合型コンポジットレジン中の
ポリマーラジカル濃度に関する研究

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 Study on Concentration of Polymer Radical Generated
in Light-cured Composite Resin

KAMEMIZU HIDEO, OOMOTO SYUICHI, IJIMA MAYUMI,
WAKAMATSU NOBUKAZU, ADACHI MASANORI and DOI YUTAKA

この研究の目的は、電子スピン共鳴装置 (ESR) により、市販の光重合型コンポジットレジンに発生するポリマーラジカルを直接検出し、可視光照射時のラジカル濃度の変化について検討することである。コンポジットレジン市販のものを使用し、可視光照射はキセノンランプ (照射時間3時間) または歯科用ハロゲンランプ (照射時間5~120秒間) で行った。光重合型コンポジットレジン中に発生したポリマーラジカルはPMMAのポリマーラジカルに非常に類似していた。ラジカルは、キセノンランプによる光照射直後に発生し、その濃度は光照射中、急速に増加した。ESR測定時の温度とともにラジカル濃度も増加し、またその濃度の最大値も増加した。大気中、60℃では、ラジカル濃度は、照射開始から10分間に最大 (2.12×10^{20} spins/g) に達した。しかしながら、ラジカル濃度が飽和に達した後は、光照射中にもかかわらず減少した。歯科用ハロゲンランプの光照射によって得られたラジカル濃度は、80秒間照射で最大 (3.51×10^{20} spins/g) に達し、その後120秒間までは飽和状態であった。さらに、照射後のポリマーラジカルの残留量が多いほど、またコンポジットレジン試料の保管温度が低いほど、ラジカルは長く残留した。保管温度が20℃の場合、12日後で光照射終了時 (照射時間3時間) の濃度の約2/3残留することがわかった。光照射によって発生したラジカルは大気中、室温でも安定で長寿命であることから、ラジカル濃度のESR測定が非常に簡便であることがわかった。これらのことから、コンポジットレジンのラジカル濃度は重合率や反応率の指標として利用できる可能性が示唆された。

キーワード：ESR, 光重合型コンポジットレジン, ポリマーラジカル, 光照射, ラジカル濃度

The purpose of this study is to detect directly the polymer radicals generated in light-cured composite resin and investigate the change of radical concentration under visible light irradiation by electron spin resonance (ESR) spectroscopy. In the present study, a commercially available light-cured composite resin was used, and a xenon lamp (irradiation time of three hours) or dental halogen lamp (exposure times of 5-120 seconds) was used for visible light irradiation. The polymer radicals generated in light-cured composite resin were very similar to the 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 radical concentration increased with an increase in the temperature of ESR measurements during irradiation, and the maximum value also increased. It reached maximum value (2.12×10^{20} spins/g) 10 minutes after the beginning of irradiation at 60°C in air. However, after having been saturated, the radical concentration decreased even though the composite resin was still being irradiated. The radical concentration obtained by the irradiation

tion with the dental halogen lamp reached maximum value (3.51×10^{20} spins/g) after irradiation for 80 seconds, and remained saturated until 120 seconds. Moreover, the more the storage temperature of the composite resin sample was lowered, the longer the radicals remained. The radical concentration was about two-thirds of the concentration after 10^4 minutes irradiation 12 days later at a storage temperature of 20°C.

It was found that ESR analysis of radical concentration was very easy because the radicals generated in composite resins were long-lived at room temperature in air. Thus, these results suggest that the concentration of polymer radicals serves as an index of the polymerization (or reaction) rate of light-cured composite resins.

Key words: ESR, light-cured composite resin, polymer radical, light irradiation, radical concentration.

緒 言

光重合型コンポジットレジンは光照射操作によって照射表面から重合反応が開始し、深部へと及ぶ反応であることから、重合率の不均一性や残留モノマーの問題¹⁻⁴⁾などがある。

光重合型コンポジットレジンの重合反応は、フリーラジカルが担い手となるラジカル反応である。このため、直接反応過程に関与するフリーラジカルを観察、追跡することは、光重合型コンポジットレジンの重合反応や重合特性を解析するのに非常に有益である。

一般に、光重合型コンポジットレジンの重合反応や重合特性に関する報告では、硬さの測定⁵⁾や見かけの硬化深度の測定⁶⁾による物理的な手法、また、高速液体クロマトグラフ^{7,8)}、ラマン分光⁹⁾、赤外分光¹⁾などの機器分析法によって研究報告されている。しかしながら、これらの測定法は破壊的方法であり、また連続的に測定ができないため、経時的な変化を観察するには非常に時間と手間がかかる。電子スピン共鳴法 (ESR) は、非破壊的な測定が可能で、また上記の測定法に比べて非常に感度が優れている¹⁰⁾。このため、試料の経時的変化を非破壊的に観察することが容易で、なおかつ精度の高いデータが得られる利点がある。

この研究では、光重合型コンポジットレジンについて、電子スピン共鳴法 (ESR) により、光照射時の反応過程で発生するフリーラジカルを検出・観察し、得られた ESR スペクトルの情報から重合特性や重合反応について解析する。今回は、市販の光重合型コンポジットレジン中に光照射時によって発生・成長するポリマーラジカルを直接 ESR で観察し、照射時の条件 (測定温度、照射時間等) がラジカル濃度 (ラジカル量) に与える影響について検討した。

材料および方法

1. 発生・成長するポリマーラジカルの観察

現在、歯冠修復用レジンに利用されているモノマー種はメタクロイルオキシ基を有したものがほとんどである。メタクロイルオキシ基を有するモノマーから得

られる ESR スペクトルは、固相中の PMMA ラジカルのスペクトルと類似した 9 本線スペクトルを示すと考えられる^{11,12)}。今回、測定用材料として市販の光重合型コンポジットレジ (Clearfil AP-X, Kuraray) を、比較として MMA 系の超速硬性常温重合レジ (UNIFAST II, GC) を使用し、光照射時または硬化時 (練和30分後) の発生・成長ラジカルについて ESR スペクトルを測定した。測定用試料と測定方法は Fig. 1 と Fig. 2 に示す。光重合型コンポジットレジンをテフロンチューブ (外径 2 mmφ, 内径 1.5 mmφ, 高さ 3 mm) に充填し、カバーガラスで挟み、上面に歯科用可視光線照射器 (SuperAstral, DENTCRAFT) のチップ (標準 10 mmφ) を接触させて 60 秒間照射したものを使用した。常温重合レジンの場合、練和後に上記のテフロンチューブに充填し、30 分間経過した試料を測定に使用した。ポリマーラジカルの観察には、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 0.8 mW, 変調周波数 100 kHz, 変調幅 4 G, 中心磁場 331 mT, 掃引幅 10 mT の条件で測定した。なお、キャビティ内温度 (試料の温度) を温度可変装置により -80~60°C に設定して ESR を測定した。

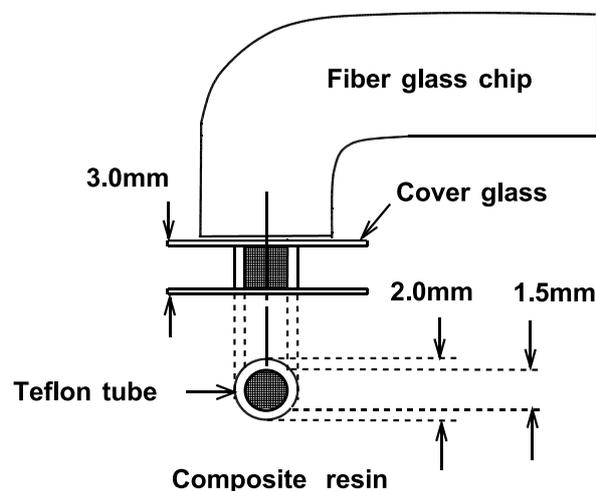


Fig. 1 Light-cured composite resin sample used and light exposure using dental halogen unit

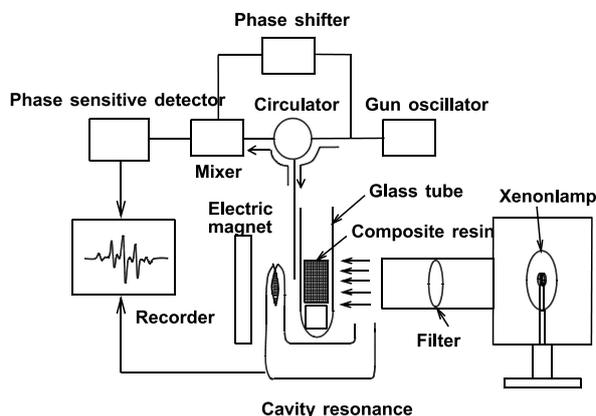


Fig. 2 ESR measurement and visible light irradiation in cavity using xenon lamp

2. 照射中と照射後のポリマーラジカル濃度（ラジカル量）の変化

照射中のラジカル濃度の変化と照射後のラジカル濃度の変化を検討するために、実験1と同様に光重合型コンポジットレジンをテフロンチューブに充填した試料をESRキャビティ内にセットして、キャビティの照射窓を通して照射を行った。試料からランプまでの距離を100cmとして、照射を60分間（3600秒間）行い（Fig. 2）、10秒間隔でESRスペクトルの中心シグナルの強度を記録した。なお、キャビティ内の照射は、キセノンランプ（ウシオ電機社製 XB-10201 AA）を使用し、シャープカットフィルター（HOYA L-42）により紫外光以下の低波長領域は取除いた。キャビティ内の温度は、温度可変装置により $-80\sim 60^\circ\text{C}$ の範囲で設定し、大気中または窒素中（ 60°C の場合のみ）で行った。照射後のラジカル濃度の変化については、照射時間60分間終了後にそのまま各種温度に試料を保管して、経時的にラジカル濃度を測定した。

比較として化学重合型コンポジットレジ（Clearfil F II, Kuraray）の練和後のラジカル濃度の変化についても検討した。

さらに、臨床時の照射条件を想定し、歯科用可視光線照射器（SuperAstral, DENTCRAFT）による5～120秒間照射した試料についてもポリマーラジカルの発生量を測定した。なお、測定用試片には実験1と同様にテフロンチューブ（外径2mmφ、内径1.5mmφ、高さ3mm）にコンポジットレジンを充填器で充填したものを使用した。ラジカル濃度（スピン量, spins/g）は、ESRの吸収ピーク面積に比例するが、測定で得られたESRスペクトルは微分形であるため、2回積分を行った後に面積を求めて、ラジカル濃度を算定した。標準物質にはTEMPOLベンゼン溶液を使用した。

結果

1. コンポジットレジンのポリマーラジカルの測定

Fig. 3は、コンポジットレジ（Clearfil AP-X, Kuraray）を大気中、室温で照射後、キャビティ内温度を 37°C と -80°C に設定して得られたESRスペクトル（Fig. 3a, b）と練和後の超速硬性常温重合レジ（UNIFAST II, GC）を 37°C に設定して得られたESRスペクトル（Fig. 3c）を示す。また、室温から 60°C までの場合、Fig. 3aに示したスペクトルが得られた。この温度範囲で得られるESRスペクトルは、メタクリル基由来のPMMAレジンのESRスペクトルと非常に類似し、9本線のシグナル（強度の大きい5本線とその間にある4本線）を示した。ただし、光重合型コンポジットレジンのスペクトル強度は常温重合レジンのそれに比べて約100倍大きかった。 -80°C の低温下で測定した光重合型コンポジットレジンのESRスペクトルは、固体のESRスペクトルを示した。

2. 照射中のポリマーラジカル濃度の変化

照射中、スペクトルのシグナル強度は増加した。照射中、発生したラジカルは非常に長寿命であるために蓄積が起り、ラジカル濃度（ESRスペクトル強度）の増加する現象が起っていた。一方、照射を停止するとラジカル濃度は増加せず、見かけ上新たなラジカルの発生は起らなかった。再び照射するとラジカル濃度は増加した。Fig. 4は、各種温度下で

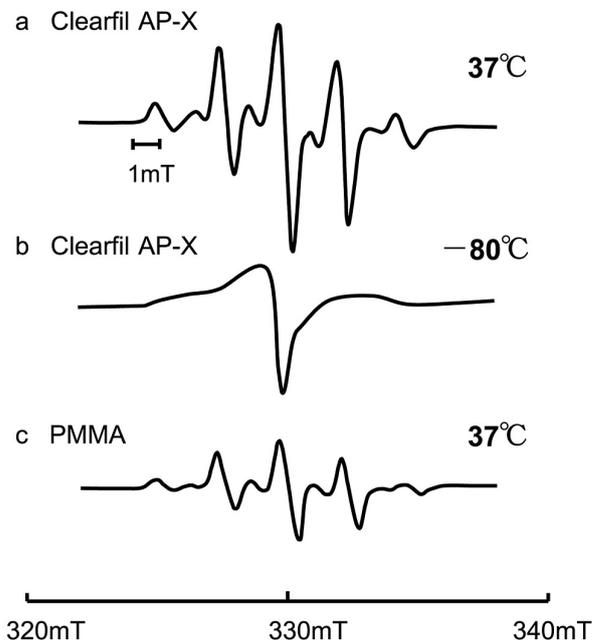


Fig. 3 ESR spectra of polymer radical in resin (a, b: composite resin c: PMMA resin)

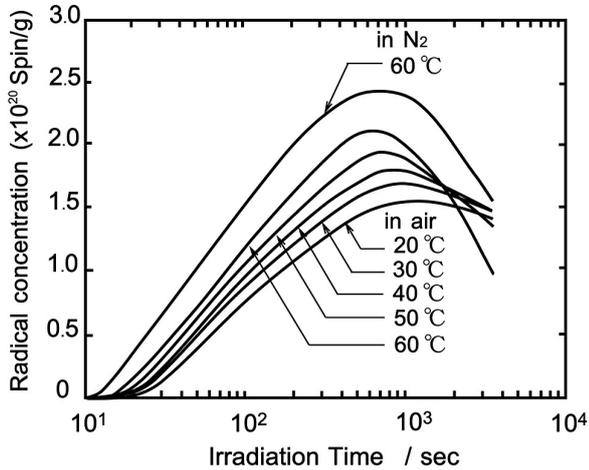


Fig. 4 Change of radical concentration during visible light irradiation using xenon lamp at various temperatures in cavity

のキセノンランプによる照射中のラジカル濃度の変化（ラジカル濃度曲線）を示す。光照射開始20秒後から非常に小さいがESRスペクトルが観察された。ラジカル濃度は、大気中、20℃では約1,200秒間（20分間）で最大（ 1.55×10^{20} spins/g）に達し、約1,800秒間（30分間）までは飽和状態（定常状態）を保持したが、その後は、光照射中にもかかわらず減少した。大気中、30℃の場合では、約900秒間（15分間）で最大値（ 1.70×10^{20} spins/g）に、40℃の場合では800秒間で最大値（ 1.81×10^{20} spins/g）に達し、しばらく飽和状態（約100秒間）を保ってから時間とともに減少した。50℃の場合では、約700秒間で最大値（ 1.96×10^{20} spins/g）、60℃の場合では、約600秒間で最大値（ 2.12×10^{20} spins/g）を示し、飽和状態（約30秒間）の後、急激に減少した。温度が高いほど、最大値に達する時間は早かったが、光照射中における減少量も大きかった。

窒素中での光照射におけるラジカル濃度の変化（ラジカル濃度曲線）は、大気中の場合に比べて、増加の割合が高く、ラジカル濃度が高くなった。また、測定可能なラジカル濃度に達する時間も顕著に速く、光照射10秒間からESRスペクトルが観察できた。また、大気中での光照射の場合（60℃）と比べて、ラジカル濃度曲線のパターンは類似しており、最大値に到達する時間はほぼ同じで、減少傾向もよく似た挙動を示していた。ただし、発生ラジカル量やラジカル濃度などの量的な値は高くなっていった。

Fig. 5に光重合型コンポジットレジン（60分間照射）のラジカル濃度の変化を示した。光照射後のラジカル残留濃度が高いほど（光照射時の温度が低いほど）、ラジカルの残留時間が長くなった。また、保存時の温度が高いほど、ラジカル濃度の低下が大き

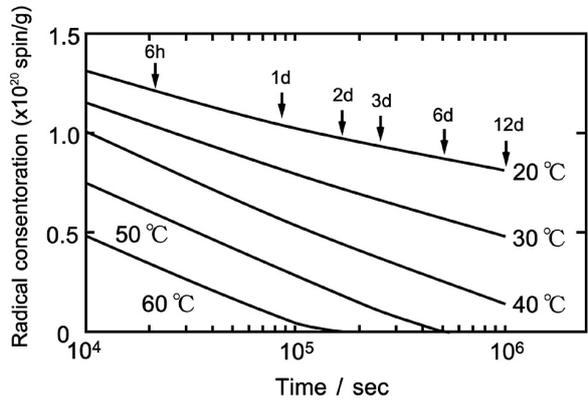


Fig. 5 Change of radical concentration after visible light irradiation using xenon lamp at various storage temperatures

くなくなった。反対に、20、30、40℃の保存温度では2週間経過後もかなりのラジカルが残留しており、特に20℃の場合、12日間後も光照射直後のラジカル濃度の約2/3も残留しており、非常に長期間存在していた。一方保存温度が高いと、50℃では約1週間、60℃では約2日間でラジカルは消失した。

Fig. 6は、室温での歯科用可視光線照射器（ハロゲンランプ）による照射時間とラジカル濃度との関係を示す。ラジカル濃度は照射時間が長いほど高くなった。照射時間が5秒間（ 0.32×10^{20} spins/g）から20秒間（ 1.85×10^{20} spins/g）、20秒間から80秒間（ 3.51×10^{20} spins/g）および80秒間から120秒間（ 3.45×10^{20} spins/g）のラジカル発生挙動（ラジカル濃度曲線）は異なっていた。5～20秒間では、ラジカル発生量が多く、曲線の立ち上がりが大きかった。20～80秒間では、ラジカル発生量は減少し、前者より曲線の勾配が小さくなっていった。約80秒間でラジカル濃度は最大値

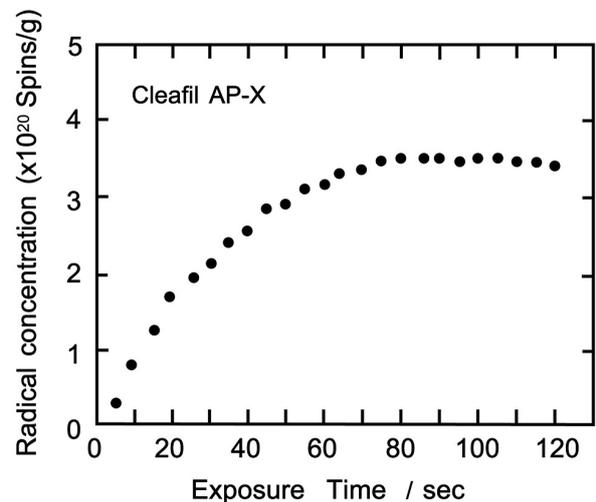


Fig. 6 Radical concentration of chemical-cured composite resin at various exposure times

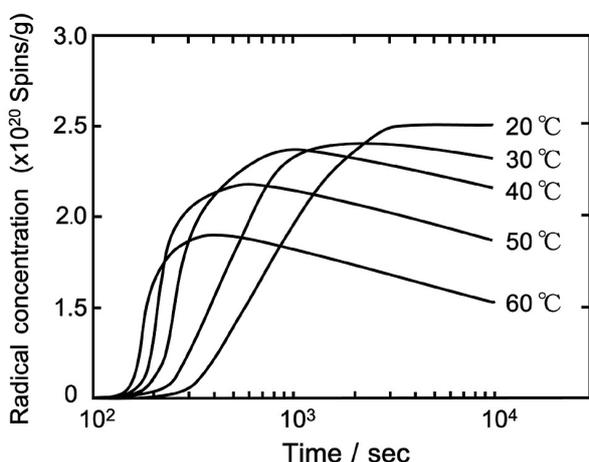


Fig. 7 Change of radical concentration of chemical-cured composite resin at various temperatures

に達した。80～120秒間では、ラジカルの発生は見かけ上ほとんどなく、飽和状態を示した。その後、ラジカル濃度は減少していった。

Fig. 7は、化学重合型コンポジットレジンの練和後の各種温度下でのラジカル濃度の経時的な変化を示す。化学重合型レジンは、光重合型に比べてラジカルの発生開始する時間が遅かった。しかしながら、ラジカルの発生開始とともに、急激にラジカル濃度は増加した。室温（20℃）では、200秒間後にラジカルが検出でき、約3,000秒間後（約50分後）でラジカル濃度が最大値（ 2.50×10^{20} spins/g）に達した。その後、ラジカル濃度は飽和状態（定常状態）が続いた。また、30℃では、約1800秒間後（約30分間後）に最大値（ 2.41×10^{20} spins/g）に達し、その後、飽和状態からゆっくりと減少した。口腔内温度に近い40℃では約1000秒間後（約17分間後）に最大値（ 2.37×10^{20} spins/g）に達し、その後減少した。50℃では約150秒、60℃では約120秒後にラジカルが発生し、それぞれ約500秒間後（約8分後）に最大値（ 2.18×10^{20} spins/g）、約300秒間後（約5分間後）に最大値（ 1.90×10^{20} spins/g）に達した。温度が高くなるほど、ラジカルの発生は早い、ラジカル濃度の最大値は低下し、また減少開始も早く、減少傾向も大きかった。

考 察

1 コンポジットレジンのポリマーラジカルについて
歯冠修復用レジんに利用されているベースモノマーは、一般にメタクリロイルオキシ基を2個有したジメタクリレート系モノマーであり、このメタクリロイルオキシ基を有するモノマーが重合した場合、重合過程で生成・成長するポリマーラジカルのESRスペクトルは、固相中のPMMAラジカルのスペクトルと非常

に類似した9本線スペクトルを示すことがわかっている¹³⁾。溶液中で得られるPMMAラジカルのスペクトルは16本線であるが¹⁴⁾、固相中のPMMAラジカルのスペクトルは9本線になる^{11,12)}。ジメタクリレート系モノマーの場合もMMAモノマーと同様に、溶液中で観察測定すると自由運動しているメチル基の3個の水素核により4本に分れ、さらにメチレン基の2個の水素が不対電子に対して互にすこし異なった傾きをとって振動するため、16本線の超微細構造（hfs）になる。硬化中や固相中の場合、メチレン基の振動の速さが2個の水素核の微細構造（hf）結合定数の違いを平均できない状態、つまり運動（併進、回転拡散）が部分的に束縛された状態であるときに、吸収線の線幅が増加し、異方性を有する9本線として観察される。歯冠修復用のBis-GMA,UDMAやMMA-PMMA系において発生するポリマーラジカルは、前述したようにマトリックスレジンの固相中にとじ込められた状態であるため、分子全体の自由運動を行うことができないし、また、振動運動と局所的な回転運動だけが許されるため、ラジカルのESRスペクトルは溶液中で観察されるシャープなものとは異なり、線幅の広い、異方性を有したものが得られる。また、室温（20℃）で光照射したコンポジットレジンを-80℃以下まで冷却させてESR測定すると、さらに分子の運動も束縛されて、スペクトルは9本線からg値のみに異方性を有する（電子の軌道運動による異方性）固相のスペクトルに変化する（Fig. 3）。-60℃以下の低温下で照射したコンポジットレジからはESRスペクトルは得られなかったのは、-60℃以下では、光照射しても開始剤ラジカルやモノマーラジカル、ポリマーラジカルが発生しておらず、光重合反応が起こらないことを意味している。

一方、練和後の化学重合型コンポジットレジから観察されたESRスペクトルも（大気中、20℃）、光重合型のものと一致したパターンを示しており、同じラジカル種であることがわかる。本来、コンポジットレジから発生するラジカル種は、ポリマーラジカルだけではなく、開始剤系のラジカルやモノマーラジカルもあるが、発生濃度や反応性から考えると寿命が短い、これらのラジカルの検出は大気中、室温では困難である。今回の測定条件下でも、開始剤系ラジカルとモノマーラジカルは観察できなかった。

溶液中のラジカルや開始剤系ラジカルなどは、酸素雰囲気中では、非常に短寿命であるのに対し、コンポジットレジ中のポリマーラジカルは非常に長寿命であり、大気中でも簡単にESRで測定できる。この長寿命のポリマーラジカルのESRスペクトルのパラ

メータ (g 値, 強度, 線形・線幅, 超微細結合定数等) を観察することでコンポジットレジン中の硬化中の状態や重合率 (反応率), 重合度などが検討できると考えられる。また, スピンラベル法やスピンプローブ法を利用すればシラン処理の効果¹⁶⁾やレジンの粘性や硬化時間¹⁷⁾などの諸性質なども検討できると考えられる。

現在使用されている光重合型コンポジットレジンでは, 光の照射により以下 1) ~ 5) の段階を経て重合が終了する。すなわち, 1) 増感剤 (カンファキノン) が励起, 2) 第 3 級アミンに作用してコンプレックス (励起錯体) を形成する。次にこれが分解されて 3) 開始剤系のラジカルが発生する。4) 開始ラジカルがベースモノマーに作用して, モノマーラジカルが発生し, ラジカル重合が開始する。5) ラジカルの成長, 停止へと続く。やはり, 大気中, 室温下での測定では, 1) ~ 3) の段階で発生するフリーラジカルの検出と観察は困難である。特に, 開始剤系のラジカルは, 発生とともに直ちにモノマーと反応するため, モノマー存在下では観測できない。このような短寿命のラジカルを観測するには, 開始剤系のみを反応系を調製し, 高速流通法で検出したり, スピントラップ法¹⁸⁾などで安定化させる方法をとらなければならない。

2. 光照射中と光照射後のポリマーラジカル濃度 (ラジカル量) の変化

光照射中, 環境温度が高いほど, 発生するポリマーラジカル濃度が多くなっているのは, 成長反応は温度依存性があることを示している。また, 温度が高い条件下ほど, ラジカルの発生開始時間 (成長反応の開始時間) は速く, また, ラジカル発生量も多くなり, 飽和時間 (成長反応の停止) が速くなる。また, 窒素中ではラジカルの発生開始が非常に速く, ラジカルの発生量も大気中での条件に比べて, 多くなっていることがわかった。これは, 周知の通り大気中では O_2 との反応によってラジカルが失活し, 開始反応や成長反応を阻害しているためである。すなわち, O_2 が開始剤ラジカルやポリマーラジカルと反応していることを示している。一方, 光照射下でのラジカル濃度の減少は, 停止反応が起こっていることを意味しており, $60^\circ C$ 窒素中, $60^\circ C$ 大気中とも同じような減少傾向を示していることから, 停止反応には O_2 の影響が少ないことがわかる。

光重合反応によるラジカルの生成量 (ラジカル濃度) は, 光照射の条件 (照射時間, 照射距離, 光強度等) によって影響を受ける。また, 光照射の開始によりラジカル生成は起こり, 濃度も増加するが, 光照射の停止により, ラジカル発生は起こらず, ラジカル濃度は変化しない。そして, 再照射するとラジカルの発生が

起こり, その結果ラジカル濃度も増加する。このように光照射開始と停止操作により, ラジカル発生 of オンオフがコントロールできることから, 光照射方法の工夫によって, ラジカル重合反応を解析したり, 重合率 (反応率) や残留モノマー量, 残留二重結合量を測定することも可能であると考えられる。

光照射中におけるコンポジットレジン中のポリマーラジカル濃度に関して, モノマー量と照射時間との関係について考える。

光重合反応における開始剤ラジカルの生成速度は一般に次式で表され¹⁹⁾,

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

Va : ラジカル生成速度, ϕ : 光化学プロセスの収率, Ia : 吸収光強度, I_0 : 入射光強度, d : 光の通過距離, c : 光開始剤濃度, $[M\cdot]$: ラジカル濃度, ϵ : 分子吸光係数である。

開始剤ラジカルの生成速度とポリマーラジカルの生成速度は比例すると仮定するとポリマーラジカル濃度 $[P\cdot]$ は,

$$[P\cdot] = \int Vadt = \int \phi I_0(1 - 10^{-\epsilon dc}) dt \quad (2)$$

となる。

また, $[M] \rightarrow [P\cdot]$ が一次反応によって進行すると仮定するとラジカル生成速度 ($-d[P\cdot]/dt$) は, 次の様になる。

$$-d[P\cdot]/dt = k([M] - [P\cdot]) \quad (3)$$

$[M]$: モノマー量 (濃度),
 k : ラジカル生成速度係数, t : 照射時間

この (3) 式からラジカル濃度 ($[P\cdot]$) を求めると (4) 式になる。

$$[P\cdot] = [M][1 - \exp(-k \cdot t)] \quad (4)$$

実験結果から得られた照射時間とラジカル濃度との関係曲線 (Fig. 4) を最小二乗法によって求めると (4) 式に相似または近似する。このことから, 照射中におけるコンポジットレジン中のラジカル濃度は, (4) 式で求められる。また, (2) 式より入射光強度, 光増感剤濃度, 分子吸光係数によってもラジカル濃度は変化する。

連続した光照射下ではラジカル濃度が最大値に達するとき, 重合率は 100% に近く, 光重合がほとんど完了したといえる。光強度を大きくしたり, 光照射を連続的に行うことで, 開始剤系ラジカルの濃度を高くして重合開始すると, 発生するポリマーラジカルは多くなるが, 初期にモノマーが大量に消費されて, ポリマー

自体の分子量が低下する懸念がある。また、ベースモノマーに使用されているジメタクリレートは反応基が2つあるため、成長反応後期では、反応に関与しない二重結合が残留しやすい。ペンダント二重結合と呼ばれるものである。これらは、ポリマーラジカルにぶら下がった形で存在しており、十分な重合条件下でも常に一定量存在している²⁰⁾。このペンダント二重結合も急激な重合反応では増加するのではないかと考えられる。我々は、この未反応二重結合量を測定する方法として、従来のFR-IR法でなく、ESR法を利用した新しい測定法についても検討している。この方法を利用すると光照射直後5～10分で重合率や反応率が測定可能で、後重合を検討するにも非常に有用な方法であることがわかっている²¹⁾。

光照射中にラジカル濃度が飽和に達したり、低下したりする現象は、重合の停止反応が起こっていることを示している。通常、重合反応の停止反応は、主にポリマーラジカル同士の反応で終了する再結合とポリマーラジカルに他のポリマーラジカルの水素が移動して停止する不均化反応がある。

今回の実験において、ラジカル濃度が最大値に到達した後の濃度低下について、最大ラジカル濃度が高いほど、減少速度が大きかった。このことについて以下考察してみる。もし、ポリマーラジカルが停止反応によってのみ消費されると過程すると、ポリマーラジカルの消費速度 (R_t) は、次にの式のようになり、

$$R_t = -1/2d[P\cdot]/dt = d[P]/dt = (k_{tc} + k_{td}) [P\cdot]^2$$

k_{tc} : 再結合反応速度定数, k_{td} : 不均化反応速度定数,
 $[P]$: ポリマー量, $[P\cdot]$: ポリマーラジカル濃度

ポリマーラジカルの消費速度は、その濃度の二乗に比例し、実験結果と一致する。光照射中でのラジカル濃度の飽和後の低下は、初期においては開始反応や成長反応(ラジカルの発生)も多少持続しながらも、停止反応の方が速く、見かけ上濃度低下が見られ、その後は停止反応のみが起こっていると考えられる。

ポリマーラジカルの消費は、ポリマーラジカルの活性が重合系に存在する未反応モノマー、開始剤、重合体(ポリマー)などの分子に移動して安定化するいわゆる連鎖移動反応によっても起こるが、これらの分子から発生したラジカルが多いと、他のポリマーラジカルに反応して、重合反応や重合速度を低下させる原因にもなる。これらの原因によって予測される重合度より低いもの、低い分子量の重合体になる。ただし、市販の光重合型コンポジットレジンは、開始剤や促進剤の配合量を調整しており、一般に重合率や重合度が高くなる条件になっている。

重合率を高めるためには、照射時間を長くするのが良いが、ただ後重合²²⁾を考慮に入れると、実際にはそれほど長い照射時間は必要でないと思われる。キセノンランプ光照射で得られた光重合の完了時間は、最大ラジカル濃度到達時間が10～20分間であった。これは照射光の波長、光強度、照射距離等によって変わる。特に、今回のようにキセノンランプ光源と試料との距離が非常に長かったことは、光強度の低下を招いており、光照射エネルギー(光強度×照射時間)が非常に小さくなっている。そのため、歯科用光照射器に比べて重合終了時間が長くなった。キセノンランプから発生した最大ラジカル濃度から照射エネルギーを推定すると歯科用可視光線照射器の照射エネルギー(照射時間20～40秒間)の1/10程度であることがわかる。

次に、温度とラジカル濃度との関係について考えてみる。実験の結果より、温度が高いほど発生ラジカル濃度が高く、重合の完了時間が速くなる結果が得られたが、これについて、一般に反応速度定数 k と温度依存性の関係は

$$A \text{ アレニウムの式: } k = A \exp(-E_a/RT)$$

A : 前指数因子, E_a : 活性化エネルギー,
 R : モル気体定数, T : 絶対温度

によって表される。このことから、温度が高いほど、光照射による開始剤ラジカルの発生速度ならびに開始反応速度が高くなることが理解できる。温度が低くなると光重合の反応速度は徐々に遅くなり、発生するラジカル量は減少する。キャビティ内を -60°C に設定した環境下の光照射では、光重合反応は起こらず、ポリマーラジカルは観測されなかった。成長反応に関与するモノマーラジカルの発生やポリマーラジカルの成長は起こらないことがわかる。

さらに、空気中に比べ窒素雰囲気中ではラジカル濃度が高くなる。これは周知のように空気中の O_2 による重合阻害がないためである(酸素禁止作用がない)。

一方、化学重合では温度による影響が大きく、温度の上昇に伴い、ラジカルの生成速度 $d[M\cdot]/dt$ は大きくなる。

ラジカルの最大発生量が温度上昇に伴い減少するのは、開始反応、成長反応および停止反応の速度が速く、初期に急激な開始剤の消費と開始剤系ラジカル同志の反応、開始剤ラジカルの失活、またポリマーラジカル同志の反応、ポリマーラジカルの失活等が原因であると思われる。コンポジットレジンのラジカルは、環境温度や保管温度が低いほど、またラジカル濃度が高いほど長期に渡って残留する。コンポジットレジンの固相中のポリマーラジカルは停止反応と律速拡散反応に

より消失するが、これらも温度依存性である。

歯科用照射器による光照射では、発生するラジカル濃度は、キセノンランプ光照射と同様に照射時間が長いほどラジカル濃度は高くなったが、照射時間60秒でキセノンランプ光照射の場合での最大ラジカル濃度と同程度であることがわかった。臨床の間では20~40秒間照射が一般に行われているが、このときのラジカル濃度は60秒間照射の場合と比べて約2/3~5/6のラジカル濃度を示し、80秒間照射での最大値と比べると約1/2~3/4を示した。今回使用したレジン試片の大きさでは、80秒間照射によりラジカル重合反応は100%近く完了することを意味しており、80秒間以下の照射時間でも後重合が起こることを考慮に入れるとそれ以下の照射時間でも時間経過とともに重合率が100%近くになると推測される。

化学重合型コンポジットレジンでは重合反応が均一に起こり、重合率が高い。温度による影響を調べた結果から、最大ラジカル濃度に達する時間には温度依存性があり、温度が高いほど速くなった。口腔内温度に近い40℃では約17分間で最大値に達していた。最大値に達した時間は、ラジカル重合の停止反応が始まった、つまり硬化反応が終了した時間と考えられる。一方、温度が高いとラジカルの最大発生量は少なくなるが、この理由はラジカルの失活速度も温度依存していることを示している。化学重合型は、重合が開始すると成長反応、停止反応までの一連の重合の過程を一定の時間で均一的に終了する。一方、光重合反応は、光照射中では重合が進行するが、光照射を途中で停止した場合、また重合が完了しない照射条件（短い照射時間、長い照射距離、低い光強度など）では、必ず未反応のモノマーや未反応二重結合が残残り、重合が停止する。光照射はレジペーストの上方から照射するため、不十分な照射条件では窩底部のレジペーストには未反応モノマーが多くなる。いわゆる重合の不均一性（硬化深度）が生じる。開始剤（光増感材+還元剤）が十分に残留している条件では、この重合が不完全な硬化体レジンに再び照射すると残留モノマーや残留未反応二重結合の重合や反応が起こる。この現象は、再照射によって確認でき、その重合率や反応率は、一回目の照射後の反応率から二回目の照射後の反応率の増加量を求めることで算定できる。このことから、光重合タイプのレジンでは、残留しているモノマーや二重結合の定量に、簡単な光照射によるラジカル化（常磁性化）で電子スピン共鳴法（ESR）が利用できると思われる。

結 論

1. 光重合型コンポジットレジン中に発生するポリマーラジカルは、PMMAラジカルと非常に類似していた。
2. ポリマーラジカルは光照射直後に発生し、ラジカル濃度は急激に増加した。光照射を止めるとラジカルの発生は停止し、再び光照射すると濃度の増加が見られた。
3. 測定時の温度が高いほど、ラジカルの発生量は多く、最大濃度の値も高くなった。大気中、60℃では10分間後に最大濃度（ 2.12×10^{20} spins/g）に達した。
4. ラジカル濃度が飽和に達した後は、光照射中にも関わらず減少した。
5. 照射終了後のポリマーラジカルは、残留ラジカル濃度が多いほど、また保管温度が低いほど長く残留し、20℃では12日間でも約2/3残留することがわかった。

文 献

- 1) 野本恵理, 原嶋郁郎, 平澤忠: 光重合型コンポジットレジンの重合率分布. 歯科材料・器械. 1991; 10: 161-170.
- 2) 平林茂, 平澤忠, 奈須郁代, 中西 敏: 可視光線重合型コンポジットレジンの組成およびそれら硬化体からの残留モノマーの溶出について. 歯科材料・器械. 1984; 3: 655-664.
- 3) 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.
- 4) 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からの溶出モノマーについて. 歯科材料・器械. 1998; 17: 279-283.
- 5) 三浦啓一: ジメタクリレートの硬化特性. 歯科材料・器械. 1996; 15: 494-499.
- 6) 平林茂, 平澤忠, 奈須郁代, 中西敏, 三宅裕昭: 可視光線重合型コンポジットレジンの重合の不均一性について. 歯科材料・器械. 1984; 3: 665-679.
- 7) 菊池寛, 辻 楠雄, 新谷英晴, 中村晃忠: コンポジットレジン中のメタクリレートモノマーに関する研究(第一報) 硬化レジンからのモノマーの各種溶媒への溶出について. 歯科材料・器械. 1987; 6: 621-626.
- 8) 今里聡, 横田若生, 樽味 寿, 鳥居光男, 土谷裕彦: コンポジットレジン修復物からのモノマー溶出性一特にボンディング層の透過性について一. 歯科材料・器械. 1991; 10: 601-605.
- 9) Hiroshi Shimomura: Photochemical Studies on Composite Resins Cured by Visible Light. *Dent Mater J.* 1987; 6: 9-27.

- 10) 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—. 東京: 講談社; 1989: 5-
7.
- 11) Akira Hasegawa, Toshihisa Hamano, Minoru Miwa
and Shinji Nagasaka: A Method of Predicting Color
Stability of Autopolymerizing Acrylic Resins Using
Electron Spin Resonance. *Dent Mater J.* 1999; 18: 207-
217.
- 12) 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.
- 13) 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.
- 14) 伊藤公一, 桑田敬治: 電子スピン共鳴入門V. 化学の
領域. 1967; 21: 56-68.
- 15) 樽味寿, 今里聡, 江原篤, 鳥居光男: Bis-GMA と TEG-
DMA の配合比が異なるコンポジットレジンの重合挙
動. 歯科材料・器械. 1995; 14: 238-239.
- 16) 西山典宏: シリカ/メタクリレート界面でのシラン
カップリング剤の吸着に関する研究. 歯科材料・器
械. 1986; 5: 519-528.
- 17) 奥村清和: 電子スピン共鳴法によるガラスアイオノ
マーセメントの硬化過程に関する研究. 歯科材料・器
械. 1991; 10: 518-528.
- 18) Wataru Teshima, Yuji Nomura, Nobuyuki Tanaka,
Hidenori Urabe, Masayuri Okazaki, Yukinori Nahara:
ESR study of camphorquinone/amine photoinitiator
system using blue light-emitting diodes. *Biomater.*
2003; 24: 2097-2103.
- 19) 加藤清視: 紫外線硬化システム. 総合技術センター.
1989; 54-60.
- 20) Rie Nomoto and Tadashi Hirasawa: Residual monomer
and pendant methacryloyl group in light-cured com-
posite resin. *Dent Mater J.* 1992; 11: 177-188.
- 21) 亀水秀男, 行徳智義, 飯島まゆみ, 若松宣一, 足立正
徳, 柴田俊一, 堀口敬司, 金昇孝, 後藤隆康, 土井豊,
森脇豊: 光重合型コンポジットレジンの ESR による
研究第三報 残留モノマー量の測定. 歯科材料・器
械. Special Issue. 1990; 9: 123.
- 22) Mohamad D, Young RJ, Mann AB, Watts DC: Post-
polymerization of dental resin composite evaluated
with nanoindentation and micro-Raman spectroscopy.
Arch Orolfac Sci. 2007; 2: 26-31.