

## 義歯床用レジンの接着性および物理，化学的性質に 及ぼすプラズマによる表面改質の影響

岡田 英俊 石田 喜紀 野口 博志  
及川 均 長山 克也

### Influence of Surface Treatment with Plasma on the Adhereness and Chemicophysical Properties of Denture Base Resin

Hidetoshi OKADA, Yoshinori ISHIDA, Hiroshi NOGUCHI  
Hitoshi OIKAWA and Katsuya NAGAYAMA

The plasma irradiation leads to the surface modulation, such as improvement of wettability of polymers. The purpose of this study was to examine the influence of plasma irradiation on the adhesion between denture base resin and repair or relining materials. In addition, the property of a denture base resin after plasma irradiation were examined. Materials used in this study included PMMA denture base resin (PM : heat curing resin), repair (self curing resin) and relining (self curing resin) materials. After plasma treatment was applied to the PM for 1-90 seconds, the surface roughness, contact angle, elasticity modulus and shear bond strength were examined. The condition without plasma irradiation was served as a control.

The results obtained were as follows.

1. Plasma-irradiated condition had greater surface roughness as compared with the control.
2. Plasma-irradiated condition had lower contact angle as compared with the control.
3. No significant difference was observed between the plasma-irradiated condition and the control concerning the elastic modulus of the examined PM.
4. No significant difference was observed between the plasma-irradiated condition and the control concerning the shear bond strength of the examined PM and relining materials. However, it was concluded that the 30-90 second plasma treatment was effective on the increase of shear bond strength between PM and repair materials.

Key words : plasma, PMMA denture base resin, repair materials, relining materials, shear bond strength

#### 緒 言

歯の実質的な欠損に対する修復方法は様々であ

り，その症例により選択される修復材料は異なる。しかし，多数歯欠損や無歯顎の場合にはポリメチルメタクリレート（PMMA）レジン床を用いた

修復方法が一般的である。レジン床義歯は長期間使用される症例が多いこともあり、人工歯の脱落や床自体の破折による修理は臨床において日常的に行われる作業である。また、義歯には口腔粘膜の疼痛や適合性の改善を目的としてティッシュコンディショナーおよびライニング材も使用される。これらに関連する問題点の一つに床とリペア、ライニング材料との接着強さの低さが挙げられる<sup>1-4)</sup>。接着強さはレジン床材料とリペア、ライニング材との接着性、弾性係数あるいは熱膨張係数の相違などによって左右されるものである。しかし、これらの材料の物理的性質を改善して、接着強さを向上させることには限界がある。したがって、レジン床とリペア、ライニング材料との接着強さを改善するには、現在のところ接着性を良好にすることが最も有効な方法の一つと考えられる。床用レジンの機械的性質には影響を及ぼさずに、リペアに用いられる常温重合レジンやライニング材料との接着性を改善する方法が提案できれば、歯科臨床的に有用となる。そこで本研究においては、高分子材料の表面改質に有効とされる<sup>5-6)</sup>プラズマを用いて、PMMAレジンに照射した後、PMMAレジンと常温重合レジンおよびライニング材との接着強さについて検討し、また、プラズマ照射されたPMMAレジンの物理、化学的性質についても実験を行ったので報告する。

## 材料と器械および方法

### 1. 材料と器械

実験で使用したポリメチルメタクリレートレジン（以下PMとする）、常温重合レジンおよびライニング材のメーカーとコードは表1に示す。今回の実験で用いたプラズマ装置はST7000（KEYENCE社製）である。

表1 実験材料

実験材料	主成分	メーカー	コード
床用レジン ACRON	PMMA MMA	GC	PM
常温重合レジン UNIFAST II	PMMA MMA	GC	MA
ライニング材 MILD REBERON	PEMA メタクリル酸エステル混合液	GC	RL

## 2. 方法

### 1) PM試料の作製

PM試料はST7000の照射部の大きさに合わせ長さ30mm、幅10mm、厚さ3mmの寸法で重合した後、スチールバーにて試料の余剰部分を取り除いた。試料の研磨はSiCペーパーを用いて#1000まで行い、さらにアルミナを用いたバフ研磨まで行った。

### 2) プラズマ照射

PM試料に対するプラズマ照射は、大気中で1cmの高さから1、30、60および90秒間行い、照射なしの条件をコントロール（以後CON）とした。

### 3) プラズマ照射後のPM試料の諸性質

全ての実験は23±2℃、湿度50±5%の環境下で行った。また、試料数は1条件につき10個とした。なお、全ての実験結果はone way ANOVA (p<0.05) により統計処理を行った。

#### (1) 表面粗さ試験

プラズマ照射条件およびコントロール条件のPM試料における表面粗さは表面粗さ測定器 (surfcom590A, 東京精密) にてトレース速度0.03mm/s、カットオフ値0.8mm、測定距離4mmの測定条件で試料表面のRa (算術平均高さ) およびRz (最大高さ) を測定した。

#### (2) ヌレ性の比較

各照射条件におけるヌレ性の比較はPM試料へ蒸留水10μlを滴下し、SURFACE TENSIO-METER (FACE, KYOWA KAIMENKAGAKU) を応用して写真撮影を行い、写真上で接触角を測定し、ヌレ性の比較を行った。

#### (3) 弾性係数

各照射条件におけるPM試料の弾性係数は小型万能試験機 (1310W, アイコーエンジニアリング) を用いて、2支点間距離20mmの条件で3点曲げ試験により測定した。

#### 4) 接着強さ試験

接着試料は長さ10mm、幅10mm、厚さ3mmのPM重合体を樹脂包埋して作製した。被着面は自動回転研磨機 (PHOENIX4000, ビューラー) とSiCペーパーを用いて#120~1000まで、さらにアルミナとバフを用いて順次研磨し、蒸留水にて超音波洗浄を行った。MA, RLの被着体に対する接着は、プラズマを照射した後、マスキングテープ

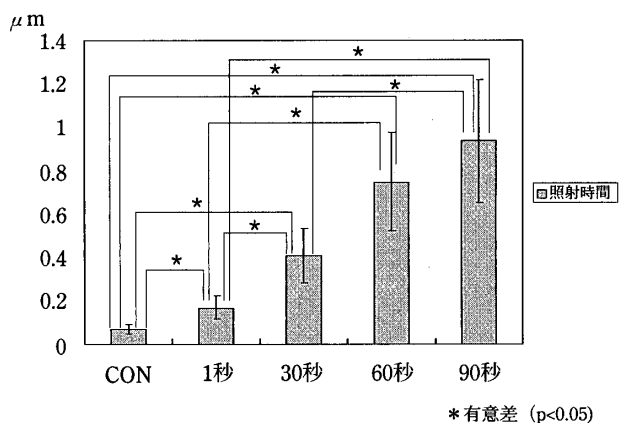


図1 表面粗さ (Ra)

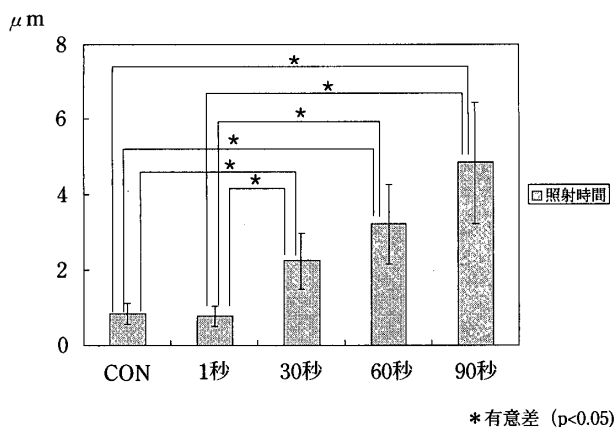


図2 表面粗さ (Rz)

にて接着面を直径6mmに規定し、内径6mmのコア用のプラスチックチューブを用いて、厚さが2mmとなるように材料を充填して行った。接着操作終了後は直ちに、37°C蒸留水中に浸漬し、24時間保管した後、小型万能試験機(1310W, アイコーエンジニアリング)に装着して各条件における圧縮剪断接着試験を行い、接着強さを算出した

## 結 果

### 1) 表面粗さ

PM試料の表面粗さRaの測定結果は図1に、Rzは図2に示す。Ra (μm)の平均はCONが0.07、1秒が0.17、30秒が0.41、60秒が0.75、90秒が0.94となった。30秒と60秒、60秒と90秒の条件間以外は全ての条件間で有意差が認められた。

Rz (μm)の平均はCONが0.85、1秒が0.78、30秒が2.23、60秒が3.21、90秒が4.82となった。

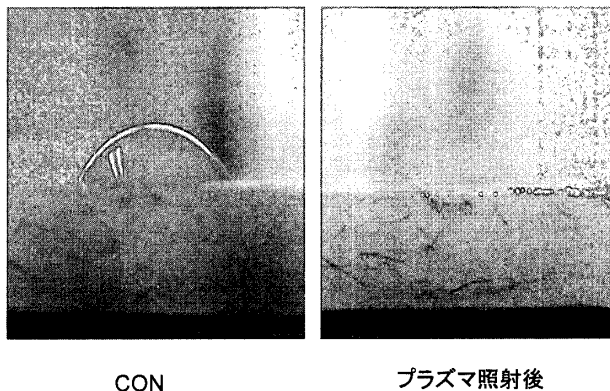


図3 PM表面のヌレ

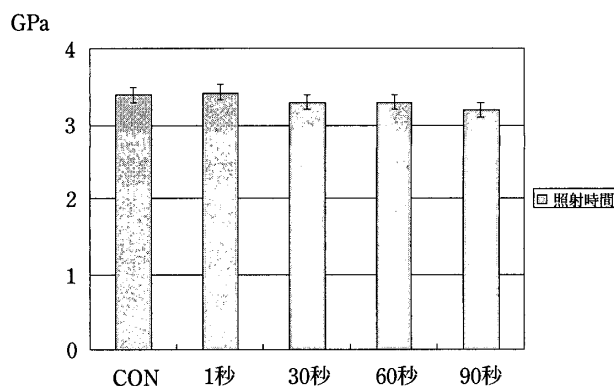


図4 弾性係数

CONと30秒、60秒および90秒の各条件の間には有意差が認められた。CONと1秒、および30秒、60秒、90秒の各条件間では有意差が認められなかった。

### 2) ヌレ性

今回応用した接触角の測定値の平均はCONが56°、1秒が5°、30秒が4°、60秒が3°、90秒が3°となり、図3に示すように、プラズマ照射後は接触角が小さくなり、ヌレが大きくなっていった。

### 3) 弾性係数

PM試料の弾性係数の測定結果は図4に示す。弾性係数 (GPa)の平均はCONが3.42、1秒が3.43、30秒が3.33、60秒が3.31、90秒が3.28となり、全ての条件間で有意差が認められなかった。

### 4) 接着強さ

PM試料に対するMA, RL各条件の接着強さの結果をMAは図5に、RLは図6に示す。MAの接着強さ (MPa)の平均はCONが3.52、1秒が3.31、30秒が10.16、60秒が11.34、90秒が11.75

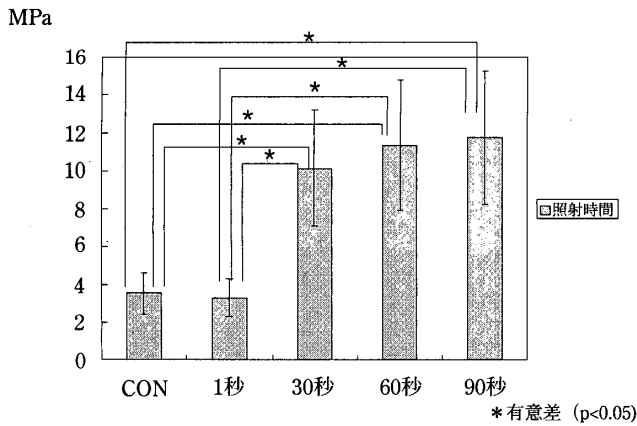


図5 PMに対する接着強さ(MA)

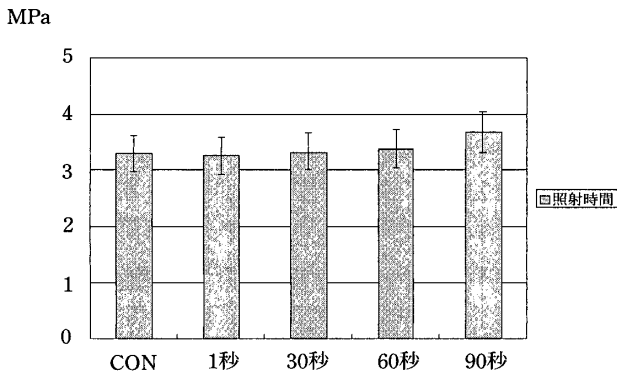


図6 PMに対する接着強さ(RL)

となった。CONと30秒、60秒および90秒の各条件との間には有意差が認められ、CONと1秒の条件間、および30秒、60秒、90秒の各条件間では有意差が認められなかった。

RLの接着強さ (MPa) の平均はCONが3.32、1秒が3.26、30秒が3.33、60秒が3.39、90秒が3.68となり、全ての条件間で有意差は認められなかった。

考 察

義歯の修理や粘膜面の調整は日常の歯科臨床で頻繁に行われるものである。これらの操作における問題点の一つに修理、調整後の床用レジンとリペア材料あるいは粘膜調整材料との剥離が挙げられ、両者の接着強さを大きくする必要のあること

が報告されている<sup>1-4)</sup>。一般に接着強さを大きくする方法として被着体と接着材料とのヌレを改善させることは有効な手段の一つと考えられている。そこで今回は両者の接着性を改善させるため、表面改質効果が期待できるプラズマに注目し、ポリメチルメタクリレートレジンに対するプラズマ照射後の物理・化学的性質とリペア材として用いられる常温重合レジンおよびリライニング材との接着強さについて比較検討した。

1. プラズマ照射後におけるPMの物理・化学的性質

工業界においては既に高分子材料の表面改質にプラズマを応用していることから、今回は床用PMの表面改質にプラズマ照射が有効か否かについて検討した。プラズマ照射後のPM被着面に対するヌレについて比較検討するため、照射後のPM表面における蒸留水との接触角について実験を行い、併せて照射によるPMの表面粗さの変化についても実験を行った。また、プラズマ照射が及ぼすPMの機械的性質への影響を、弾性係数によって検討した。プラズマ照射後のPM表面のヌレは図3に示すように、CONに比較し1秒以上の照射で大きく改善されていた。プラズマ照射による材料表面の改質は、空気中のガスラジカルによるエッチング効果と考えられている<sup>5,7)</sup>。今回用いたプラズマ発生装置は大気中においてコロナ放電することで材料の表面改質を行うタイプであり、酸素あるいは窒素ラジカルなどによりPM表面がエッチングされ、その結果、表面粗さが大きくなり、表面エネルギーが減少するため接触角も小さくなったと推察される。床用材料における弾性係数は義歯の安定性や破折、あるいは咬合力に大きく影響を及ぼす重要な因子である。そこで、プラズマ照射後のPMの弾性係数について照射時間ごとに実験を行った。その結果、弾性係数はプラズマ照射の有無、あるいは照射時間に関わらず有意差は認められなかった。プラズマ照射がレジン重合体に影響を及ぼす因子としては熱とガスのラジカルが挙げられる。ラジカルに関しては今回の表面粗さの実験結果からもわかるようにRzは大きい値でも3~5 μmであり、試料厚さが3 mmからすると作用を受けた層は約0.1%程度となり、表

層に限局してエッチングされていることとなる。このことから、90秒間までの照射であれば、ラジカルがレジン重合体の機械的性質に及ぼす影響は非常に小さかったのではないかと推察される。また、PMは熱膨張係数が大きく<sup>8)</sup>、プラズマ照射による熱が機械的性質に影響を及ぼすことの懸念もあるが、今回のプラズマ発生装置は大気中でコロナ放電をするタイプであり、熱が試料のみに集中することなく分散されること、また、加熱されたとしても最大で90秒間という短時間であり、さらにPMは熱伝導率<sup>9)</sup>が小さいため熱の影響は表層のみ限局している可能性が大きいことから、CONに比較しプラズマ照射群で有意差が認められなかったものと考えられる。

以上のことから、PMに対するプラズマ照射が重合体の機械的性質へ及ぼす影響は小さく、また、試料表面のヌレ性は大きく改善されていることが示唆された。

## 2. PMに対するプラズマ照射後のMA, RLとの接着強さ

破折後の義歯床と修復材料との接着強さはその後の耐用年数<sup>2,3)</sup>に大きく影響を及ぼすものである。また、床用材料とリライニング材の接着強さにおいても、剥離によって粘膜の炎症が生じるなどの弊害が危惧される<sup>3)</sup>ことから非常に重要である。そこで今回は床用レジンと各材料との接着性の改善を目的に、被着面に対するプラズマ照射を行い接着強さについて比較検討した。その結果、NISHIGAWAらの報告<sup>9)</sup>と同様、PMとMAの接着強さはプラズマを30秒以上照射することで無処理のものと比較し有意に大きくなっていった。これは高分子に対してプラズマ照射を行うと、被着面に官能基が生成することで、PMとMAが共有結合している可能性もあること<sup>5)</sup>、さらに親水基が表層に形成されることで水素結合が生じやすくなっている<sup>5)</sup>ことなども両者の接着強さが大きくなった要因と考えられる。また、エッチング効果によるヌレの向上も接着強さが大きくなる要因の一つと考えられる。30秒以上のプラズマ照射の条件では照射時間自体が長くなっているため、被着面のより深層までラジカルが作用し、1秒に比較して粗さがRa, Rzとも一様に大きくなることで、嵌合

効力も大きく働くようになり、さらには深層にまで官能基が生じていることも推察されることから接着強さも大きくなったものと考えられる。

PMとRLの接着強さに関しては、プラズマ照射の有無、照射時間の違いにより有意差は認められなかった。一般的に被着体とのヌレが向上し、表面粗さも大きくなっている場合には接着強さも大きくなる<sup>10)</sup>と考えられる。しかしながら、プラズマ照射条件におけるPMとRLの接着強さはこれらが改善されているにもかかわらず無処理条件との差がみられなかった。この理由としてはRLとPMを接着させると、PMの機械的強さ自体が低下<sup>11-13)</sup>するとされ、これはRL中に含まれる可塑剤あるいはアルコール成分がPMに移行し、PM自体の弾性係数あるいは引張強さが低下<sup>11,12)</sup>するためと考えられている。PMの主成分であるPMMAはRLの主成分であるPEMAよりも、可塑剤などの相溶性は低いと考えられるが<sup>3)</sup>、プラズマ処理条件群はヌレ性が向上していることと、被着面に官能基や親水基が生成していることから考えると、無処理条件よりも、PMへの可塑剤などの移行はより生じやすくなっているものと推察される。したがって、プラズマ照射条件群におけるPMとRLの接着強さは、ヌレが向上し、エッチング効果により機械的結合力が向上する反面、PM自体の機械的性質の劣化という接着強さを低下させる因子も同時に発生するため、結果として無処理条件との有意差が認められなかったものと考えられる。また、プラズマ照射後のPMに対するMAとRLの接着強さの傾向の相違は両者のモノマーの違いも関連すると考えられる。MAのモノマーはMMAであるのに対し、RLはメタクリル酸エステルであり、後者の方が分子量自体は大きい<sup>10)</sup>。レジン同士の接着において、モノマーの分子量は小さいほど被着体の構造中に浸透しやすく、接着性へ有利に働く因子とされている<sup>10)</sup>。このことからすると、プラズマ処理によってヌレ性が改善されている条件では、とくにその影響が顕著に表れ、MAとRLの接着強さの傾向に差異がみられたのではないかと推察される。

以上のことから、PMMAレジンに対してプラズマ処理を行うと、機械的性質に影響を及ぼさず、

被着面のヌレ性を改善できることが明らかとなった。さらに、PMMAレジンへ30秒以上のプラズマ照射することにより、とくにリペアー材として用いられる常温重合型レジンとの接着強さが大きくなることから、接着前のプラズマ処理は効果的な方法であることが示唆された。また、プラズマ処理後のPMMAレジンとリライニング材の接着強さは無処理条件と差が認められなかった。しかしながら、同じプラズマ装置を用いた殺菌性試験で、プラズマ照射により義歯性口内炎の起因菌となる*C. albicans*への殺菌性が認められている<sup>14)</sup>ことを考慮すると、接着強さに差がなければ、義歯床へプラズマを照射し、殺菌してからリライニング材を用いることも臨床的にみれば有用な方法であると提案する。

## 結 論

高分子の表面改質に有効とされるプラズマ処理に注目し、PMMAレジンに対するプラズマ照射後の諸性質と常温重合レジンおよびリライニング材料との接着強さについて実験を行った。

その結果、以下の結論が得られた。

1. PMMAレジンに対してプラズマ照射を行うと、無処理の条件と比較して、1秒間の照射で試料表面のヌレ性が大きく改善されていた。
2. PMMA試料の弾性係数はプラズマ照射の有無、あるいは照射時間に関わらず有意差は認められなかった。
3. PMMA試料に30秒以上プラズマを照射すると常温重合レジンとの接着強さは無処理条件と比較し有意に大きくなったが、リライニング材との接着強さはプラズマ照射の有無、あるいは照射時間に関わらず有意差は認められなかった。

## 謝 辞

プラズマ発生装置を試供して頂いたKEYENCE社に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 高橋英和, 中野文夫, 西村文夫: 義歯安定剤. DE **129**; 13-16 1999.
- 2) 川良美佐雄, 本木 統: 義歯床裏装材と臨床.

DE **130**; 26-29 1999.

- 3) 寺岡文雄, 中川正史, 高橋純造: ティッシュコンディショナのレジン床義歯に及ぼす影響. DE **139**; 29-32 2001.
- 4) Moritaki, M., Toyoda, M., Takagaki, M. and Ishida, M.: Distribution and compression fracture strength of denture bases. *Prosthodontic Research & Practice* **1**; 1-7 2002.
- 5) 長田義仁, 角田光雄, 中島 薫, 宮村雅隆ほか: プラズマ重合 (長田義仁編); 236-278 松岳社 東京 1986.
- 6) 黒坂のぶこ, 二瓶智太郎, 花岡孝治, 倉田茂昭ほか: プラズマ蒸着重合による床用レジンの表面改質. *神奈川歯学* **36**; 63-74 2001.
- 7) 谷本充司: 物質の生成と加工. プラズマ 第1版; 95-108 電気書院 東京 1990.
- 8) 根本君也, 西山典宏, 早川 徹: 第3章印象用材料. *スタンダード歯科理工学* (西山 寛, 根本君也, 長山克也編); 7-55 学建書院 東京 2002.
- 9) Nishigawa, G., Maruo, Y., Oka, M., Okamoto, M. *et al*: Plasma treatment increased shear bond strength between heat curing acrylic resin and self-curing acrylic resin. *The First International Congress on Adhesive Dentistry Abstracts*; 309 2002.
- 10) 南 弘之, 倉茂尚徳, 嶺崎良人, 木村孝広ほか: 床用レジンと常温重合レジンとの接着強さの改善に関する研究 第1報 床用レジンの水分含有状態が接着強さに及ぼす影響. *補綴誌* **42**; 625-632 1998.
- 11) 高橋 裕, 川口 稔, 中 四良, 清水博史ほか: 吸水が直接リライニング材で裏層した加熱重合型義歯床用レジンの曲げ強さに及ぼす影響. *補綴誌* **42**; 668-672 1998.
- 12) 森 宣昭, 高橋 裕, 清水博史, 羽生哲也: 低刺激性直接リライニング材で裏装した加熱重合型床用レジンの比例限における曲げ強さ. *補綴誌* **43**; 867-870 1999.
- 13) 洪 光, 村田比呂志, 浜田泰三: 加熱重合型アクリル系軟質義歯裏装材中の可塑性含有量が床用レジンとの接着強さに及ぼす影響. *歯材器* **22** 特別号2; 81 2003.
- 14) 岡田英俊, 石田喜紀, 野口博志, 及川 均ほか: プラズマによる滅菌が歯科材料に及ぼす影響—(1)印象体へのプラズマ照射が模型の表面性状へ及ぼす影響—. *奥羽大歯学誌* **30**; 227-232 2003.

著者への連絡先: 岡田英俊, (〒963-8611) 郡山市富田町字三角堂31-1 奥羽大学歯学部生体材料学講座

Reprint requests: Hidetoshi OKADA, Department of Biomaterials Science, Ohu University School of Dentistry

31-1 Misumido, Tomita, Koriyama, 963-8611, Japan