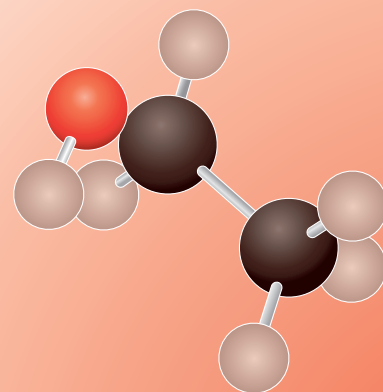




高分子技術レポート

Vol. 8

歯科用レジンの硬化における重合収縮

目 次

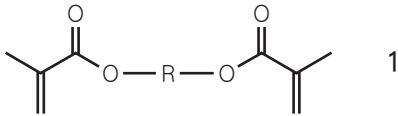
1. はじめに	2
2. 重合収縮の概要	2
3. 歯科材料用モノマー重合の収縮	4
4. 重合応力の発生	9
5. ソフト開始および段階開始	14
6. 粘弾性挙動	15
7. 低収縮率モノマー	16
8. おわりに	17

歯科用レジンの硬化における重合収縮

山本貴金属地金株式会社 顧問
工 学 博 士 山 田 文 一 郎

1. はじめに

歯科修復材としてのレジンは、マトリックス、フィラーおよびそれらの界面を主成分として構成される。モノマーを表面処理したフィラーと混合し、成型後の重合により硬化し不溶・不融として物性上の要求を満たす。モノマーにはジメタクリレート (1) などが選ばれ、重合性の二重結合は重合により炭素-炭素一重結合に変わり架橋ポリマーを生成する。このような重合は、線状(非架橋)ポリマーの生成と同様に体積変化(収縮)をとともうが、架橋構造がポリマー鎖の運動性を大きく制限するため、硬化の過程でレジン内部に応力の発生をとともう。さらに、修復の際には窩洞などの壁面にレジンを強力に接着するが、窩洞の大きさや形は変わらないから、重合収縮によりマージンギャップなどの望ましくない影響も生じる。適切な対応には正確な評価と解析が不可欠であることを前提に、今回は化学的見地から重合収縮に注目し重合 (収縮) 応力についても述べる。



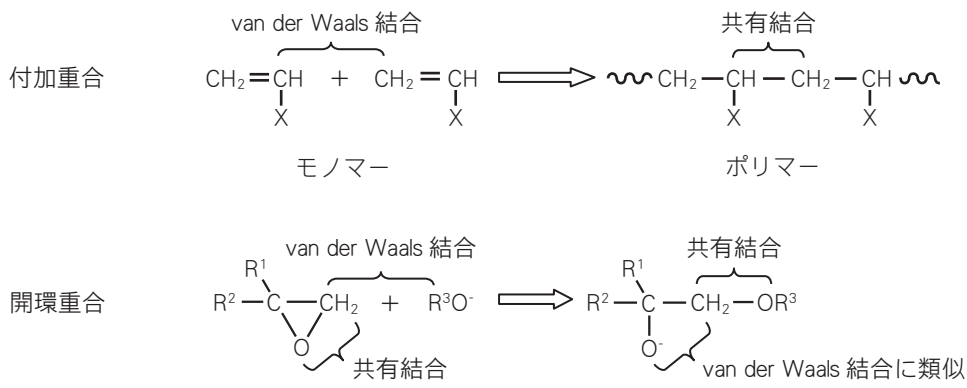
2. 重合収縮の概要

重合収縮については、すでに 1978 年に注目され解説が行われているのでまずそれを紹介する¹⁾。非架橋ポリマーを生じるビニルモノマーの付加重合では、van der Waals 結合距離 (約 4Å) を保って存在するモノマーが、成長ラジカルの二重結合へ付加を繰り返して線状ポリマーとなり、モノマー単位は C-C 共有結合距離 (約 1.53Å) まで近づき C=C 結合 (約 1.32Å) は C-C 結合へ変化する (スキーム 1)。重合による体積収縮は避けられないが、モノマー分子中の二重結合以外の部分が大きいほど収縮の程度は小さくなる。ビニルモノマーの重合に伴う重合率 100% における収縮率の例を表 1 に示すが、メタクリル酸アルキルではメチル (21.2%) > エチル (17.8%) > n-プロピル (15.0%) > n-ブチル (14.3%) の順にエステルアルキル基が小さいほど収縮率は大きくなる。

表1 付加重合にともなう重合率100%における収縮率¹⁾

モノマー ^{a)}	収縮率 (%)	モノマー ^{a)}	収縮率 (%)
エチレン (CH ₂ =CH ₂)	66.0	塩化ビニリデン (5)	28.7
アクリロニトリル (1)	31.0	メタクリル酸メチル (6)	21.2
塩化ビニル (2)	34.4	スチレン (7)	14.5
メタクリロニトリル (3)	27.0	メタクリル酸エチル (8)	17.8
酢酸ビニル (4)	20.9	メタクリル酸ブチル (10)	14.3

a) モノマー構造は番号に基づき参照



スキーム 1¹⁾

表 2 に示すように、開環重合における収縮 (重合率 100%) は比較的小さい。これは、van der Waals 結合から共有結合への変化とその逆の変化が同時に起こり、収縮と膨張が相殺しているためと考えられる (スキーム 1)。

表2 開環重合にともなう重合率100%における収縮¹⁾

モノマー ^{a)}	R ¹ , R ²	収縮率 (%)
エチレンオキシド (13)	H, H	23
プロピレンオキシド (14)	CH ₃ , H	17
スチレンオキシド (18)	C ₆ H ₅ , H	9
エピクロルヒドリン (17)	CH ₂ Cl, H	12
2,2-ジメチルエチレンオキシド (15)	CH ₃ , CH ₃	20
オクタメチルシクロテトラシロキサン ([Si(CH ₃) ₂ O] ₄)	—	2

a) モノマー構造は番号に基づき参照

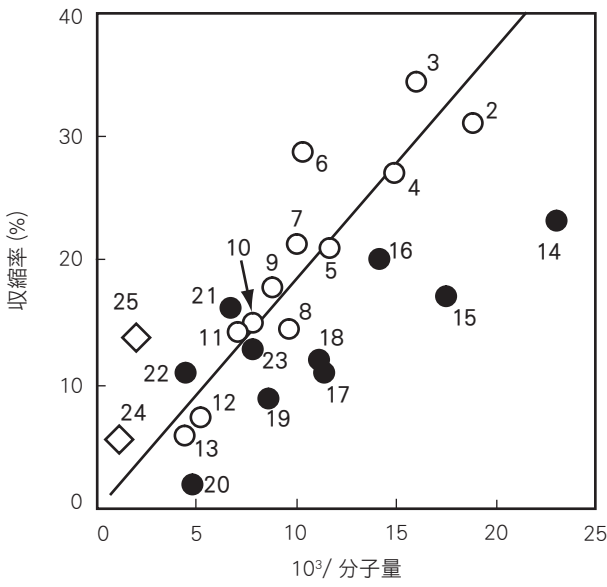
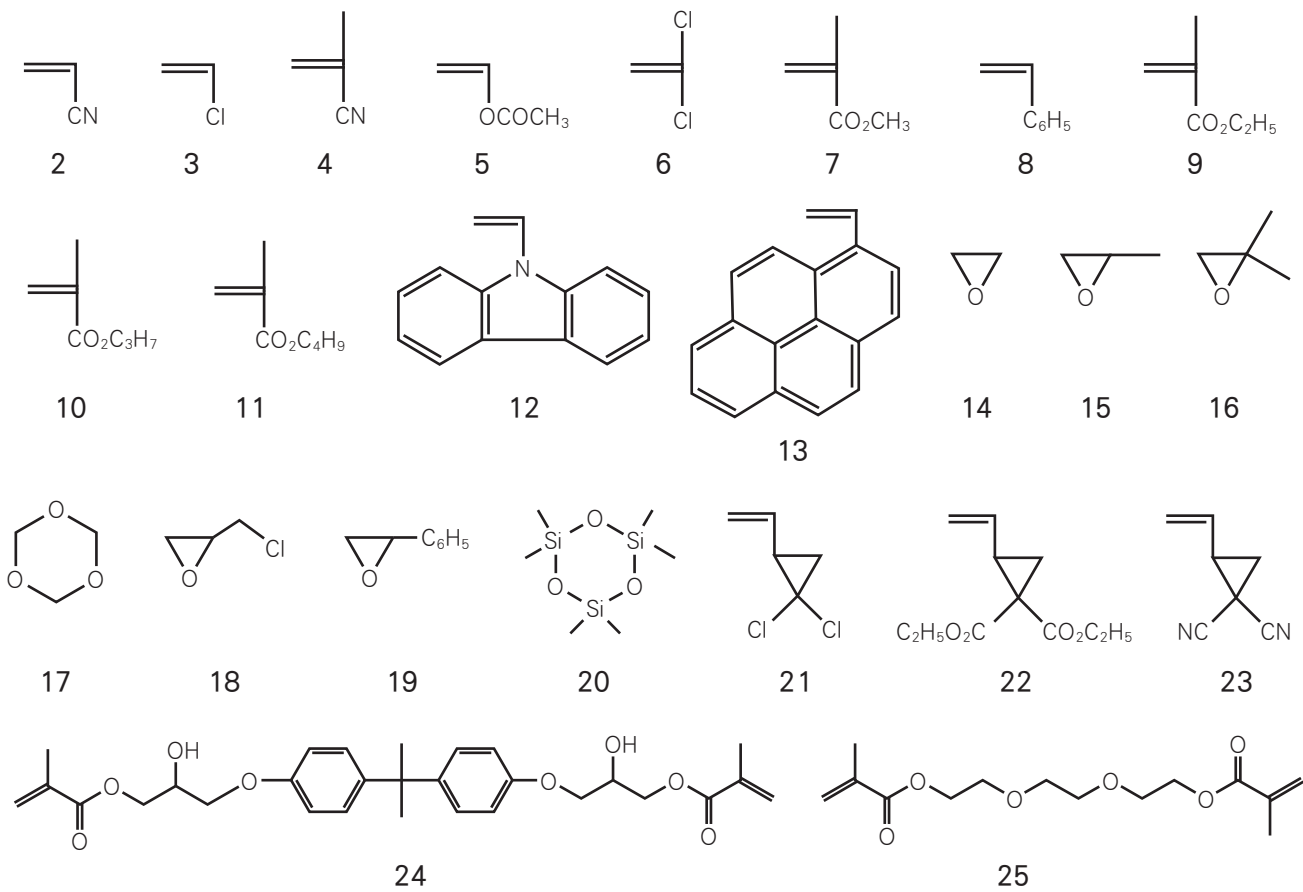


図1 ビニルモノマー(○)および開環重合モノマー(●)の重合 (重合率100%) にともなう体積収縮とモノマー分子量の逆数の関係。(2)アクリロニトリル, (3)塩化ビニル, (4)メタクリロニトリル, (5)酢酸ビニル, (6)塩化ビニリデン, (7)メタクリル酸メチル, (8)スチレン, (9)メタクリル酸エチル, (10)メタクリル酸プロピル, (11)メタクリル酸ブチル, (12)*N*-ビニルカルバゾール, (13)1-ビニルピレン, (14)エチレンオキシド, (15)プロピレンオキシド, (16) 2,2-ジメチルエチレンオキシド, (17) 1,3,5-トリオキサン, (18)エピクロルヒドリン, (19)スチレンオキシド, (20)ヘキサメチルシクロトリシロキサン, (21)*l*-ジシクロ-2-ビニルシクロプロパン, (22)*l*-ビス(エトキシカルボニル)-2-ビニルシクロプロパン, (23)*l*-ジシアノ-2-ビニルシクロプロパン, (24)bis-GMA, (25)TEGDMA. (American Chemical Societyの許可を得て, Sanda F, Takata T, Endo T: Radical polymerization behavior of 1,1-disubstituted 2-vinylcyclopropanes. *Macromolecules*, 1993;26:1818-24より作成).



付加重合と開環重合のモノマーについて、図 1 に示すように収縮率と分子量の逆数との関係が得られている²⁾。大きな置換基をもつ分子量の大きなモノマーでは、重合の収縮率が下がる傾向がより広い分子量範囲で認められる。これまでに述べた重合収縮は線状ポリマー生成の場合であり、応力の発生は架橋ポリマー生成の場合ほど問題とはならない。なお、ビスフェノール A ジメタクリ酸グリシジル (bis-GMA, 分子量 = 512.6, 収縮率 = 5.3%³⁾) とテトラエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA, 分子量 = 286.3, 収縮率 = 13.8% (後述の計算値)) の重合収縮は後で取り上げる。

3. 歯科材料用モノマー重合の収縮

歯科材料用モノマーには、主としてジメタクリレートが使われる。硬化の際に未反応二重結合の残存はレジン性能低下の原因となるから^{4,5)}、二重結合の反応率はできるだけ高いことが望まれるが、架橋ポリマー生成の際に二重結合の反応率が 100% に達することはない。過去の研究では、硬化が終了した状態を反応率が 1 (あるいは 100%) と仮定して収縮率を計算していることもあるため注意が必要である。後述するように架橋重合では後硬化で明らかに反応率が上昇するから、各モノマー組成での反応率測定ならびに密度測定は硬化終了直後ではなく、24 時間の後硬化を行ってから行われている。bis-GMA と TEGDMA の未重合混合物の比重と反応率で補正した重合後の比重との比較から、TEGDMA の反応率 1 での重合収縮が 13.8% と得られる。市販の bis-GMA および TEGDMA とも、化学的に単一組成ではないが所定の構造 (bis-GMA は C₂₉H₃₆O₈ であり TEGDMA では C₁₄H₂₂O₆) での分子量はいずれも MMA より大きく収縮率は MMA より小さい。分子量を考慮すれば、TEGDMA の C=C あたりの収縮は

20.39 cm³/mol である⁶⁾。モノマーのモル体積 (cm³/mol) は、分子量 (g/mol) と密度 (g/cm³) の比であるから、重合収縮の理論値は次式で表される。

$$\text{収縮率 (\%)} = \{(\text{分子量} / \text{密度}) \div 20.39\} \times 100$$

bis-GMA/TEGDMA 混合物では、モノマー組成により重合の進行にともなう収縮の程度が異なり、図 2 から予想されるように TEGDMA の混合により収縮は大きくなる⁷⁾。重合収縮以外による体積変化は、重合熱で生じる温度上昇による体積膨張と、その後室温に戻る際に体積収縮が起こる⁷⁾。コンポジットレジンでは、マトリックスとフィラーの膨張係数が異なることも考慮すべきである。図 2 に示すように、収縮は反応率の増加とともに増加するが比例はしていない。同じモノマー組成で光開始剤濃度を変えた場合も、収縮が反応率に比例することではなく、収縮率の反応率に対するプロットで得られる曲線の形は光強度によって異なる⁸⁾。

このような収縮は窩洞壁で均一に生じることはなく、コンポジットと歯の結合の強さも表面によって異なる。このため収縮力が接着力より強い箇所ではギャップが生じ、歯科修復におけるギャップは使用するコンポジットと技術で変わるが、全界面の 14-54% に達するとの見積もりもある⁹⁾。

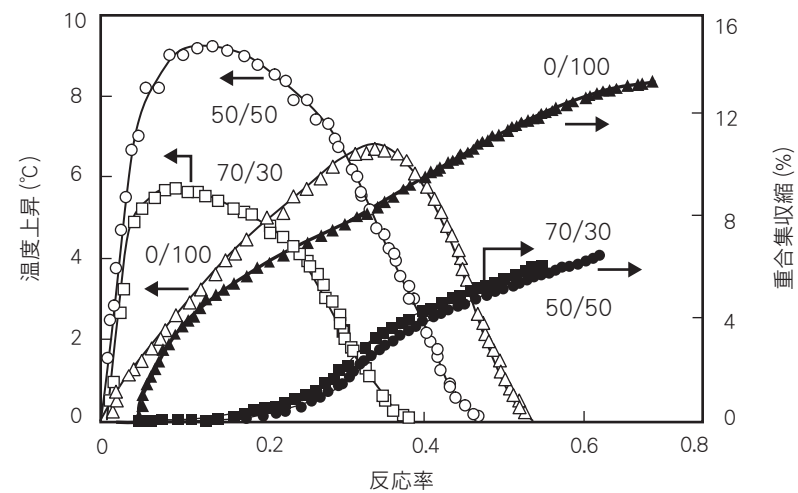


図2 TEGDMA 単独重合 (—), bis-GMA/TEGDMA共重合 (70/30 wt/wt) (- - - -)およびbis-GMA/TEGDMA共重合(50/50 wt/wt) (- · - · -)の進行に伴う温度上昇 (○, □, △) と体積収縮 (●, ■, ▲): ジメトキシアセトフェノン (DMPA, 0.2 wt%), 紫外線照射 (4 mW/cm²) (Elsevierの許可を得て, Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J: Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dent. Mater.*, 2005;21:56-67より作成)

重合が進み反応率がさらに上がると、架橋ポリマー生成のため二分子停止が抑制され重合系は高濃度の成長ラジカルを含むが重合の進行は止まり¹⁰⁾、光照射を止めた後にたとえば 24 時間放置すると後硬化によりさらに反応率が增加する。光照射下での非常に速い硬化と遅い後硬化は、歯科材料モノマーの重合硬化における特徴である。なお、硬化の反応率は示差走査熱量計による発熱量測定¹¹⁾、フーリエ変換赤外および近赤外分光法による HC=C 基の定量¹²⁾、ラマン分光法による C=C 基の定量¹³⁾あるいは光硬化試料の表面 (照射) と底面 (非照射) の硬度の比較¹⁴⁾などで求め、収縮率は、

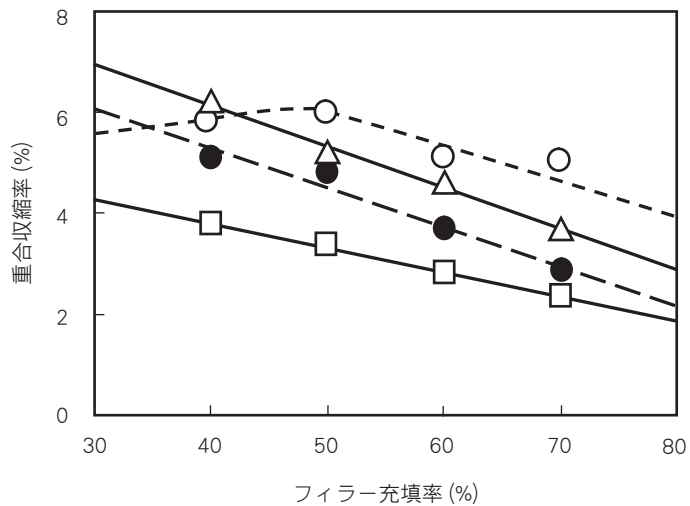


図3 無機フィラー充填率によるbis-GMA/TEGDMAの3:7 (○), 4:6 (△), 5:5 (●)および7:3 (モル比) (□)混合物をCQ/メタクリル酸ジメチルアミノエチル (各2 mol%) /可視光で開始した場合の重合収縮の変化 (Elsevierの許可を得て, Gonçalves F, Azevedo CLN, Ferracane JL, Braga RR: BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress. *Dent. Mater.*, 2011;27:520-526より作成)

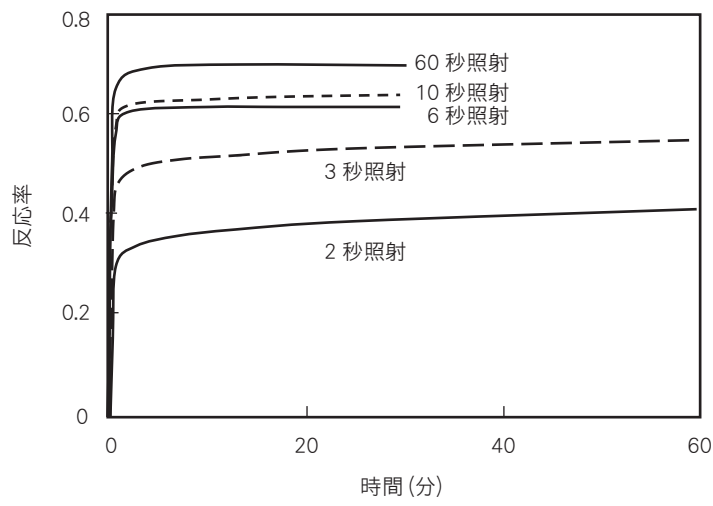


図4 シラン化バリウムガラスフィラーを含むbis-GMA/TEGDMA (70/30 wt/wt)をCQ /ジメチルアミノ安息香酸エチル(DMAEB)を開始系とし可視光照射 (2, 3, 10および60秒)で硬化した場合の反応率増加. 横軸は, 照射時間と暗黒下での時間の合計を示す (Elsevierの許可を得て, Lu H, Stansbury JW, Bowman CN: Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites. *Dent. Mater.*, 2004; 20:979-986 より作成)

”linometer”^{3,8)}, 光硬化前後のビデオ撮影¹⁵⁾, 膨張計¹⁶⁾, 気体ピクノメーター¹⁷⁾などで測定する. コンポジットレジンでは, フィラーを用いるから充填率が増せば重合収縮は減少する (図3)¹⁶⁾.

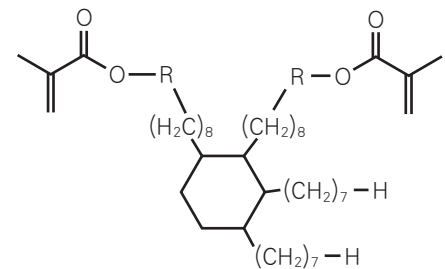
体積収縮は, 重合の進行にともなって発生し種々の因子の影響をうけるが, それらは組成に関する因子 (モノマーの反応性, モノマーの構造, モノマー組成, フィラー充填量, フィラーとマトリックスの相互作用, 添加物など) と硬化に関する因子 (硬化の方法, 重合速度, 外部からの束縛, 窩洞の形状, 固定の方法など) にわけることができる. これまでに多数の研究がこれらを取り上げているが, 複数の因子が相互作用する場合もあり非常に複雑である¹⁸⁾. 多くの因子がたがいに影響することは, 次の例で示される. まず, フィラー充填率の低いフロアブルコンポジットレジンを使用した場合の応力が, フィラー充填量が高い場合と変わらないことである. この結果は, フィラー充填量が少ないことによる弾性モジュラスの低下と, 収縮の増加による応力増加との均衡で説明される. また, 光硬化でコンポジットに照射する全光エネルギー (= $\text{mW}/\text{cm}^2 \times \text{時間} = \text{mW} \times \text{s}/\text{cm}^2 = \text{mJ}/\text{cm}^2$) が増すと, 反応率が増加し機械的性質は向上するが増加の程度には限度がある. しかし, 全エネルギーと後硬化後の収縮応力の間には直線関係が成立する. このため, 反応率, 機械的性質ならびに収縮応力のいずれについても最適のエネルギーレベルを決めるのはほとんど不可能である. 過度の照射は, 辺縁や界面での結合破壊と重合熱の蓄積の原因となることにも留意が必要である⁹⁾. さらに, 収縮応力と反応率の間に直線関係が成立することはないが, ポリマー網目構造が生じると粘性流動で応力を吸収する可能性は小さくなり運動性が低下するため, 反応率のわずかな増加が応力を大きく増加させると考えられる¹⁹⁾.

強度の異なる光源 (200 と $1800 \text{ mW}/\text{cm}^2$) を使用し, bis-GMA/TEGDMA (75/25 wt/wt) を硬化すると高強度光源の使用で反応率は高くなる. しかし, 重合中の温度上昇が著しく極大に達するから, 高反応率は高光強度ばかりでなく温度上昇も影響していることになる. 光強度にかかわらず, 50-80%の反応率と最終曲げ強さ (光照射の4日後) との間には直線関係が成立するが, 照射直後に測定した曲げ強さは得られた直線には合致しない. これらの結果から, 最終反応率が同じなら最終曲げ強さは光強度や硬化速度に影響されないといえる²⁰⁾. フィラーを充填した bis-GMA/TEGDMA 組成物で, 照射時間 2, 3, 6, 10 および 60 秒後に暗黒下に保った場合の反応率が求められている (図4と表3²¹⁾). 6秒照射では反応率は0.604に達し, 10秒照射の0.622と大きな差はない. しかし, 照射時間が2および3秒と短くなると, 照射時間の違いはわずかであるが到達する反応率には明らかな差が生じ, 照射時間が短いほど暗黒下での反応率増加が著しいことを示している. 照射時間が長いほど到達反応率は高くなる. このような結果は, 後述するように反応率増加による残存ラジカル濃度の上昇と後効果へのそれらのラジカルの関与で説明される.

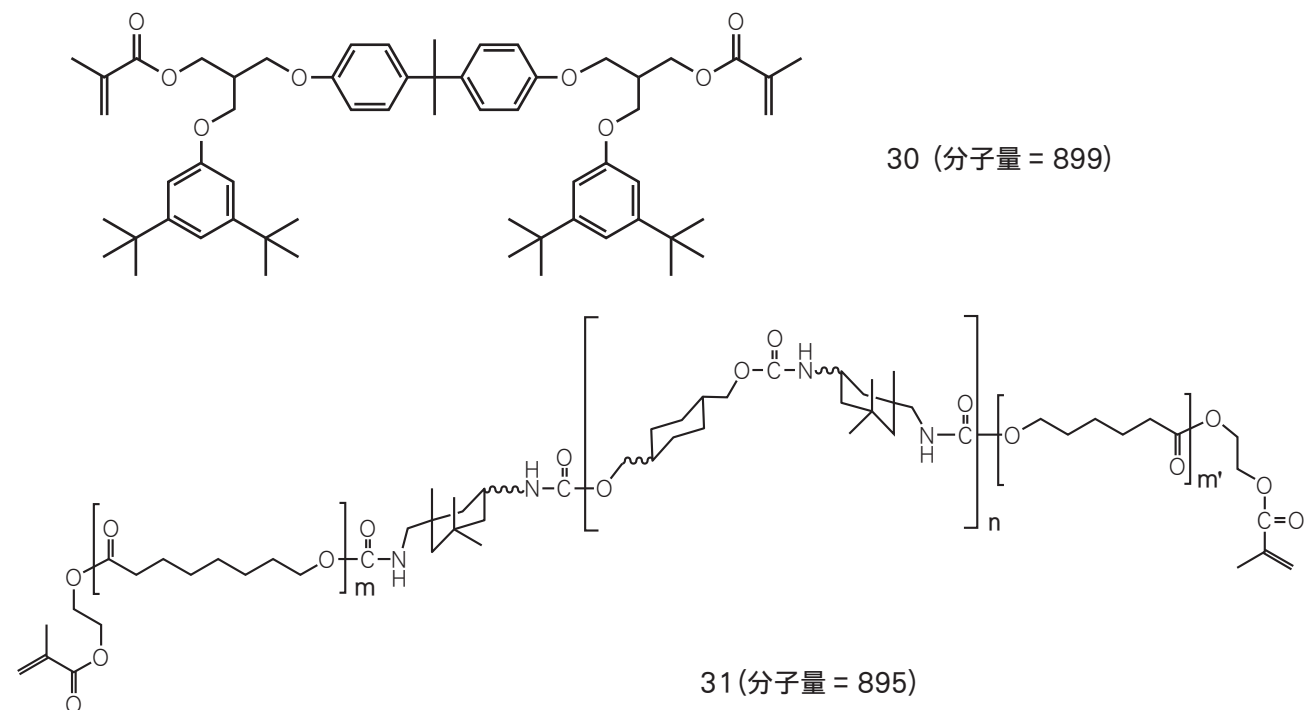
表3 bis-GMA/TEGDMA (70/30 wt/wt)の硬化 (CQ 0.3 wt%, EDAB 0.8 wt%, 可視光 $450 \text{ mW}/\text{cm}^2$) における収縮応力と反応率の同時測定の結果 (Elsevierの許可を得て, Lu H, Stansbury JW, Bowman CN: Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites. *Dent. Mater.*, 2004; 20:979-986より作成)

照射時間 (秒)	反応率 (%)		応力 (MPa)		最高温度上昇 (°C)
	光遮断時	最終	光遮断時	最終	
2	5.9	40.8	0	0.03	6.8
3	21.2	53.8	0.02	0.11	9.4
10	54.1	62.2	0.39	1.59	14.3
60	66.7	67.9	2.15	2.90	19.0

すでに述べたように, 重合にともなう収縮はモノマー分子量が増せば重合性二重結合濃度が低下するから, たとえば 26-29²²⁾, 30²³⁾, 31^{24, 25)}などが収縮率減少のために汎用のモノマーとの共重合で使用される. 収縮率の低下あるいは収縮応力低減のため, その他の多くのモノマーが提案されている²⁶⁾. しかし, モノマーの分子量増加は, 粘度上昇と硬化における反応率低下をとともなう傾向に注意が必要であり, 硬化後に物性の要求がみたされねばならない.



- 26 (R = CH₂, 分子量 = 673)
 27 (R = C(O)O, 分子量 = 786)
 28 (OC(O)NH, 分子量 = 843)
 29 (R = OC(O)CH₂CH(OH), 分子量 = 849)



bis-GMA との共重合で、相手モノマーに急速重合モノマーとして知られるメタクリル酸フェニル炭酸 (32) とメタクリル酸モルホリンカーバメート (33) を用いると、図 5 に示すように TEGDMA との共重合より著しく早しかも高重合率に達する。さらに、収縮率が低いことも注目される²⁷⁾。これらのモノマーはモノビニル化合物であり、bis-GMA との共重合体の架橋構造が TEGDMA との共重合体と同様であるか否かは明らかではない。

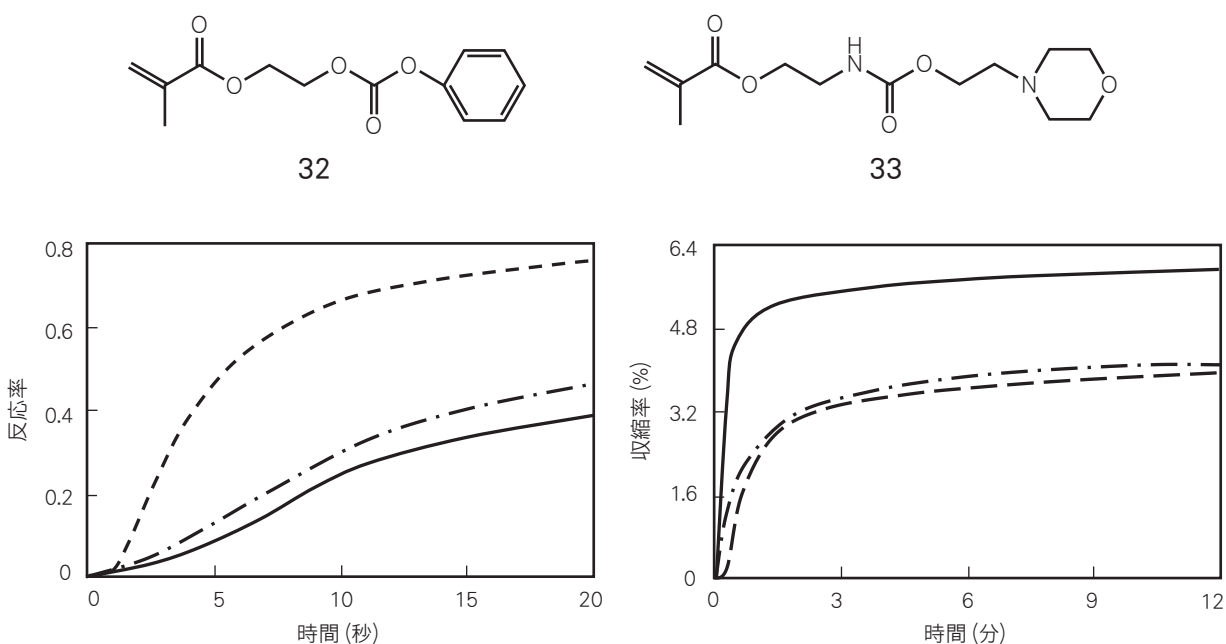


図5 TEGDMAと急速重合モノマーであるメタクリル酸フェニル炭酸 (32) (----)あるいはメタクリル酸モルホリンカーバメート (33) (----) (30 wt%)およびTEGDMAとbis-GMA (30 wt%) (—)との共重合の反応率—時間プロット(A)と収縮率—時間プロット (B), DMPA 0.1 wt% (5.0 mW/cm²), 10分, 37°C(Elsevierの許可を得て, Lu H, Stansbury JW, Nie J, Berchtold KA, Bowman CN: Development of highly reactive mono- (meth)acrylates as reactive diluents for dimethacrylate-based dental resin systems. *Biomaterials*, 2005;26: 1329-1336より作成)

4. 重合応力の発生

重合系がゴム状であるごく低反応率の場合を除いて、架橋で固定された構造の応力緩和はほとんど起こらない。したがって、低反応率(たとえば反応率 0.06)で光照射を中断しても応力緩和は遅く、重合を再開後には光照射を中断しなかった場合と同程度の収縮応力が生じる。ガラス化が起こった後、たとえば 60 秒重合後に光照射を止めても 8 時間後も応力の著しい低下は起こらない。なお、bis-GMA、TEGDMA、UDMA などの架橋重合体の熱膨張を測定すると、特にガラス転移点(T_g) (37 ~ 47°C) より高い温度では 1 回目の測定が 2 回目より低くなるが、2 回目と 3 回目の差はない。このことから、1 回目の加熱で残留応力が解消し 2 回目以降では差が生じないことがわかる²⁸⁾。

硬化の進行にともなう体積収縮は架橋構造に内部応力を生じるから、モノマーの反応率と応力の関係については以前から関心がもたれている。bis-GMA/TEGDMA 比 (30, 50 と 70 wt%) を変えると硬化速度は 50 wt% で極大を示し、ゲル化前の粘性流動は TEGDMA 濃度の増加である程度増すのみである。応力は架橋後の反応率増加による収縮で著しく増加するから、組成物の粘度と剛直さの低下で応力増加を相殺することはできないことがわかる。したがって、既に架橋したのちの後硬化による体積収縮が、コンポジットの収縮応力をもっとも顕著に増加させる²⁹⁾。

網目構造が成立する以前の、非常に速い反応の進行にともなう応力発生についての研究は比較的新しい。bis-GMA/TEGDMA (70/30 wt/wt) で、シラン化バリウムガラスフィラーを含む場合 (30 wt%) と含まない場合に、CQ/EDAB 開始系を使用し可視光を 60 秒照射し、反応率と応力の変化が同時に測定されている³⁰⁾。図 4 に示すように、反応率の急激な増加は 0.2 分以内に起こるが、その後の反応率増加はほとんどないにもかかわらず応力の増加は続く(図 6)。したがって、フィラーの充填あるいは非充填にかかわらず、応力発生は(おそらく低下も)反応の進行と比較してずっと遅いことがわかる。照射時間が長くなると反応率が上がり応力も増すが、照射時間が長いと光遮断後に応力はさらに増加する(表 3)²¹⁾。

光照射の終了後、後硬化をたとえば 24 時間行っても反応率に大きな増加はなく、後硬化の期間にラジカル濃度は低下する。しかし、 T_g は明らかに上昇して 55-80°C となり、室温ばかりでなく口腔内の温度よりも高くなるが収縮は進む。照射光を強くすると重合が加速され温度上昇が増し、熱膨張が増すため収縮歪も増大する³¹⁾。

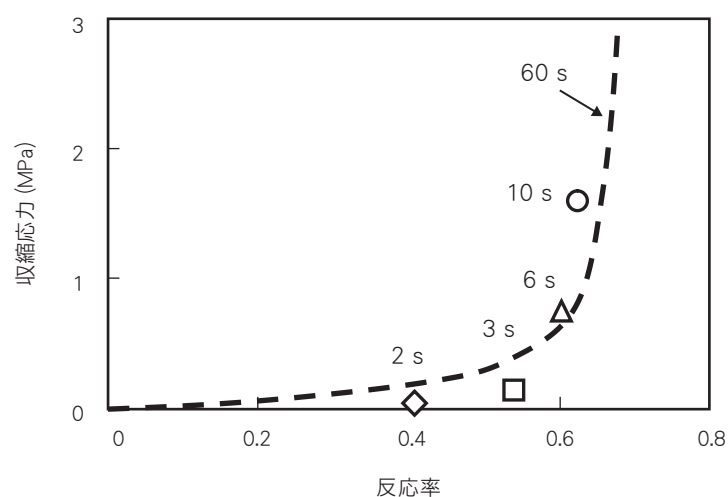
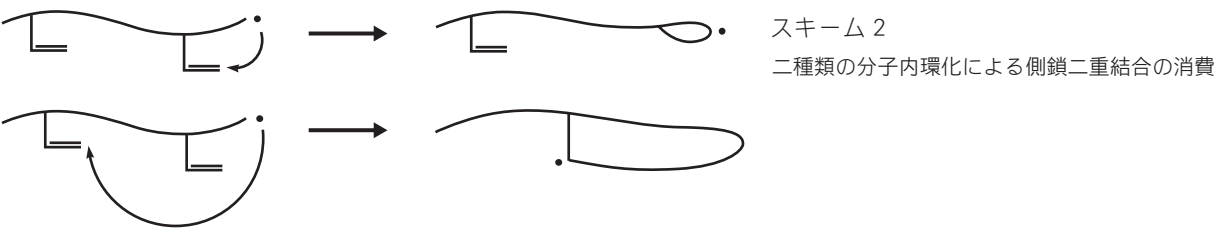


図6 シラン化バリウムガラスフィラー (30 wt%) を含むbis-GMA/ TEGDMA (70/30 wt/wt) (----)のCQ/DMAEB 開始系で光照射2 (◇), 3 (□), 6(△), 10(○)および60秒 (----) 後の暗黒下での収縮応力の増加 (Elsevierの許可を得て, Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J: Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dent. Mater.*, 2005;21:56-67より作成)

一般に、 T_g 以下の温度では分子ならびにセグメントの運動は制限されるから、 T_g より低い温度での後硬化の進行をセグメント運動で説明するのはむずかしい. 反応率の増加は顕著ではないが起こるから、後硬化で起こる現象は次のように考えられる. すなわち、光照射による硬化は急速に進むため、硬化後の試料には大量の自由体積が非平衡状態で含まれるが、網目構造の固体が平衡状態に達するには時間がかかる. このため、 T_g 以下の温度でも自由体積の減少は進み、ポリマー鎖が接近し後重合が可能になるのであろう. したがって、自由体積の減少の過程で後重合が誘起されるといえる³²⁾. 後硬化中のラジカル濃度の時間変化が、電子スピン共鳴 (ESR) で追跡されている. 室温では 24 時間の後硬化は自由体積の緩和で進行するからラジカル濃度は環境に影響されないが、さらに時間が長くなると水中や空気中では減衰が加速される³³⁾ (この報告における ESR スペクトルの説明は誤っており、正しくは別の報告を参照³⁴⁾). また、温度をあげると光硬化を行うと重合が加速され最終反応率も上昇し後硬化の程度が減少する³⁵⁾. 光強度を増した場合の効果は、コンポジット中の透過率で影響されるが、温度上昇は試料全体で均一に影響される.

60 秒照射し暗黒下に保った試料について、収縮応力を連続して測定すると反応率とともに増加を示す曲線が得られている (図 6)⁷⁾. 照射時間の長さにより応力は異なり、2 秒および 3 秒と照射時間が短い試料についての最終的な収縮応力の反応率に対するプロットは、60 秒照射の曲線より下となり応力緩和が起こったことがわかる. しかし、10 秒照射した試料の収縮応力は曲線とほぼ一致し、応力緩和がないことを示している. 2 秒および 3 秒照射した試料の応力緩和の主原因は、ゲル化前の粘性流動とポリマー網目がガラス化する前のポリマー鎖の緩和であろう. 60 秒照射では、収縮応力の約 80% は反応率の 0.60 から 0.679 への増加の過程で生じるから、収縮応力の大部分はガラス化の過程とガラス化後に生じていることになる⁷⁾. 応力の 80% 以上が硬化の最後の 15% で生じ、弾性モジュラスの増加も著しく、この傾向はフィラーの充填あるいは非充填にかかわらず認められるが、非充填では応力の急速な増加の開始が高反応率側にずれる^{30, 36)}. 応力緩和は遅く、しかも非常に限られた程度であり、照射時間のわずかな差で応力の大きさが異なることに注目される. 収縮応力の増加は反応率 0.04 付近から始まり、ジメタクリレートの重合におけるゲル化の起こる反応点が 0.1 以下であることと一致する.

硬化の初期では、重合によるポリマー鎖長の増加と一次 (分子内) 環化³⁷⁾ (スキーム 2) が架橋に優先して起こり、ポリマー鎖間の共有結合生成 (架橋) は少ない.



このような状態では、塑性変形が可能であり応力の発生は比較的遅く、コンポジットは粘稠であるが次第に弾性を示すようになる. 反応率 0.6 以下では応力が小さく、粘性流動が全収縮のかなりの部分に認められ、このような状況では収縮応力が反応率の関数で増加する. ある反応率範囲をこえると、ポリマー網目が剛直であるため架橋が優先し、反応率のわずかな増加で応力が著しく増加すると考えられる. このような説明は、架橋密度の指標としてのコンポジットの T_g が、高反応率で急激に上昇することとも一致する³⁸⁾.

bis-GMA と TEGDMA あるいは bis-EMA (エトキシ化ビスフェノール A グリシジルメタクリレート) から得られるコンポジットでも、重合応力は反応率、体積収縮、弾性モジュラスおよび最大重合速度と関係すると考えられる. bis-GMA 含有量の低下で、応力、反応率、収縮および弾性モジュラスが増加するが、重合速度は TEGDMA 含量が 66% の場合を除いてあまり変化しない³⁹⁾. フィラー充填の物性への影響はよく知られているが、重合収縮の結果生じる応力への効果についてはあまり研究されていない. bis-GMA : TEGDMA (1 : 1 モル比) にシラン表面処理したバリウムガラスフィラー (不規則形状、平均粒径 2 μm , 25-60 vol%) を使用した場合、フィラー充填量が増すと重合収縮の原因となるメタクリレート基の濃度が下がるため図 3 のように収縮率が下がる¹⁶⁾. さらに、不規則形状フィラーは球状フィラーよりマトリックスとの結合が強くモジュラスの増加に寄与する⁴⁰⁾. 表 4 に示すように、反応率に大きな差がない範囲内では収縮と曲げモジュラスがフィラーの含有量のみで決まることがわかる⁴¹⁾.

表4 反応率、体積収縮、重合応力ならびに曲げモジュラスへの不規則形状フィラー充填率の影響 (Elsevierの許可を得て、Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR: Contraction stress related to composite inorganic content. *Dent. Mater.*, 2010;26:704-709より作成)

フィラー充填率 (vol%)	重合応力 (MPa)	曲げモジュラス (GPa)	体積収縮 (%)	反応率
25	5.8	1.6	3.0	0.530
30	5.3	1.8	3.2	0.561
40	4.8	2.7	2.8	0.545
50	4.5	4.3	2.7	0.576
55	4.4	4.3	2.4	0.511
60	3.9	5.9	2.1	0.518

bis-GMA : TEGDMA 比およびフィラー充填率の、重合応力ならびに関連する変化 (反応率、重合速度、体積収縮、曲げ強さと損失正接) への影響が求められている¹⁶⁾. なお、損失正接は粘弾性体に振動法で正弦応力または正弦ひずみを与えた場合の 1 サイクルあたりのエネルギー消費の大きさを表し、完全弾性体では 0 であり粘性が高いほど大きくなる. フィラー充填率による反応率の変化は小さく、モノマー混合物中の TEGDMA が増すほど増加する. bis-GMA/TEGDMA モル比が増すと、反応率が下がるため体積収縮を低下する (図 2). 重合応力は、文献値¹⁶⁾ に基づいて作図した図 7 に示すようにフィラー充填率による影響 (各直線についての横軸方向の差) が bis-GMA : TEGDMA モル比の効果 (各充填率についての縦軸方向の差) より小さく、TEGDMA 含有量の増加により低下する. 充填率の増加で、反応率と最大重合速度はほとんどのモノマー組成で大きな変化はなく、重合収縮 (図 3)、重合応力 (図 7) と損失正接は低下する傾向があり弾性モジュラスは増加する. 弾性モジュラスは、フィラー充填率とともに増加するがモノマー組成による変化は小さい. 重合応力の充填率による変化は、弾性モジュラスに現れる“正”の効果 (充填率が増すと増加) と“負”の効果 (充填率が増加すると減少) となる反応率、最大重合速度、体積収縮および損失正接の変化が打ち消し合った結果であろう¹⁶⁾.

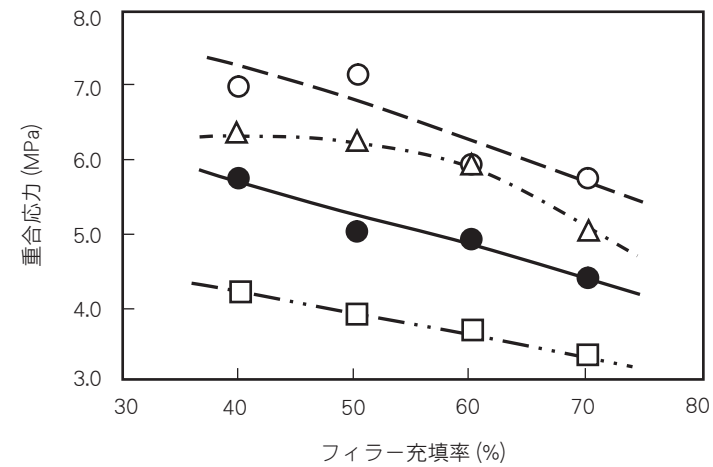


図7 無機フィラー充填率による bis-GMA/TEGDMAの3：7 (○), 4：6 (△), 5：5 (●)および7：3 (モル比) (□)混合物をCQ/メタクリル酸ジメチルアミノエチル/可視光で開始した場合の重合応力

bis-GMA/TEGDMA (1/1 mol/mol, 約 64/36 wt/t) にシラン化バリウムガラスの不規則形状フィラー (平均粒径 = 2 μ m) を加え (25-60 vol% あるいは 45-75 wt%), 光硬化した場合の結果が表 5 に示すように求められている^{41, 42)}。弾性モジュラスとフィラー充填率の関係は指数関数で得られるが, それ以外是一次関数であり x の係数が負であれば, y は x の増加とともに減少することを示し, いずれの場合も良好な相関が認められる ($R^2 > 0.965$)。したがって, 図 3 で示したように, 重合収縮はモノマー組成によって変化し重合応力も変わるが^{7, 39)}, フィラー充填率が高い範囲で変わっても収縮率と応力への影響は大きくない(x の係数は -0.053 と -0.04 あるいは -0.078132)⁴²⁾。

表5 重合応力, 重合収縮ならびに弾性モジュラスとフィラー充填率との相関

x	y	x と y の関係式	R^2	文献
フィラー充填率 ^{a)} (vol%)	重合応力 (MPa)	$y = 7.262 - 0.053x$	0.966	41
フィラー充填率 ^{a)} (vol%)	重合収縮 ^{b)} (%)	$y = 4.31 - 0.04x$	0.965	41
フィラー充填率 ^{b)} (vol%)	重合収縮 (%)	$y = 7.1654 - 7.8132x/100^c)$	0.9878	42
フィラー充填率 ^{b)} (vol%)	最大収縮速度 (%/s)	$y = 0.6297 - 0.6078x/100^c)$	0.9881	42
フィラー充填率 ^{a)} (vol%)	弾性モジュラス (GPa)	$y = 0.587\exp(x/26.835) + 0.078$	0.984	41
重合収縮 (%)	重合応力 (MPa)	$y = 1.02 + 1.38x$	0.982	41
弾性モジュラス (GPa)	重合応力 (MPa)	$y = 6.15 - 0.38x$	0.966	41

a) 25-60%. b) 0-57%. c) 原報では, フィラー充填率 (横軸) は%表示であり, ここに示すように係数を1/100しないとグラフの縦軸の数値と合致しない。

シラン処理した球状フィラー (粒径は 100-1000 nm) をほぼ一定量 (72.0-72.6 wt%) あるいは不規則形状のフィラー (粒径は 450-1500 nm) を一定量 (76.4 wt%) 使用し, bis-GMA, UDMA と TEGDMA との組成物に 40 秒光照射を行って硬化した場合の応力が 60 分間測定されている⁴³⁾。その結果, 最大の収縮応力は 450 nm の不規則形状フィラーで記録され, 最小の応力は球形フィラーの 500 nm で認められる。不規則フィラー使用で応力が増加する傾向があるが, 粒径と応力の関係に極小が現れるため説明は簡単ではない (図 8)。フィラーはマトリックスに束縛されるが, 並進ならびに回転運動で応力を緩和するから, フィラーが大きいほど束縛が増加し緩和の寄与は低下するであろう。フィラー粒子が小さくなると表面積の合計が増し, マトリックスによる束縛が増すため収縮による応力が増加する。不規則形状フィラーの表面積は, 同じサイズの球形フィラーより大きく応力増加の原因となるが, その値はフィラーの大きさで複雑な変化を示すと考えられる⁴³⁾。

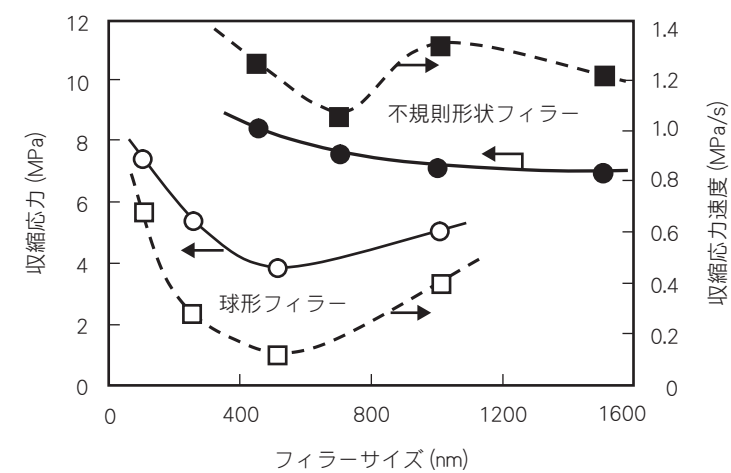


図8 球形 (○, □) ならびに不規則形状フィラー (●, ■)を用いた場合の収縮応力 (—) と収縮応力速度 (----) のフィラーサイズによる変化 (Elsevierの許可を得て, Satterthwaite JD, Maisuria A, Vogel K, Watts DC: Effect of resin-composite filler particle size and shape on shrinkage-stress *Dent. Mater.*, 2012;28:609-614より作成)

フィラー表面処理の収縮応力への影響が, 重合性カップリング剤である γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) あるいは非重合性カップリング剤である 3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) によるカップリングおよび非カップリング処理で比較されている⁴⁴⁾。フィラー充填率が 5, 7.5 および 10 vol% で比較すると, 低充填率では重合応力が小さく, シラン濃度にかかわらず重合性カップリング剤の使用で重合応力は非重合性カップリング剤を用いた場合より大きくなる。非カップリング処理フィラーの使用でマトリックスとフィラーの結合が弱いため, 重合応力が減少するが機械的強さは低下する。ナノフィラーでもハイブリッドフィラーでも, モノマー組成変化の重合応力への影響がフィラー充填率の影響より大きくなる傾向があり (この点については図 7 参照), コンポジットの応力増加で考えるべきパラメーターが体積収縮のみではないことがわかる。

5. ソフト開始および段階開始

光照射で硬化を開始すると反応が早いため、粘性流動が可能な期間は短く架橋したポリマーマトリックスは低反応率で剛直となり、時間とともに剛直さは増し応力が蓄積される。粘性流動が可能な時間が長くなることを期待し、重合速度を低下させるための連続的な高強度の光照射に代わる方法が提案されている。これらは、“ソフト開始 (soft start)”と呼ばれ初期は光強度を下げて照射した後、残りの時間は高強度の照射に切り替える。ソフト開始を行えば、流動で収縮応力が部分的に除かれ低減するといわれており⁴⁵⁾、短時間の照射と数分の待機の後に最終的な硬化を行う場合もある^{46, 47)}。重合応力を低下させギャップ生成を減らせるとされている⁴⁸⁻⁵⁰⁾。

体積収縮、反応率、最大重合速度および応力を種々の光強度で求めると、重合速度と収縮との相関はなく、光強度は重合速度と応力に影響するが反応率は応力と相関する⁵¹⁾。さらに、低光強度で硬化した試料の曲げ強さが劣ることも明らかになっている⁵²⁾。応力が、範囲によっては反応率に敏感なことはすでに図 6 で示した。光強度が低いと反応率が低下し応力が下がるから、ソフト開始における応力の考察は硬化が適切に行われる状況で行われるべきである⁴⁸⁾。

照射光強度の影響については、bis-GMA/TEGDMA (60/40 wt/wt) を用いて照射強度 (25-400 mW/cm²) と前照射時間 (10-40 秒) を変化させ、前照射後に 750 mW/cm² で 20 秒最終硬化し、反応率と Wallace 硬度 (37℃で 1 日保存後とさらに 100% エタノール浸漬 24 時間後) が測定されている⁵⁾。その結果、前照射の強度が高い場合 (たとえば、400 mW/cm²) と低い場合 (たとえば、25 mW/cm²) で、反応率にはほとんど差はないが中間の強度 (たとえば、100 あるいは 200 mW/cm²) では低下する。このような傾向は、中間強度の照射でのみ重合系の粘度増加が重合の促進に寄与するため、架橋密度が比較的低いポリマーの生成が先行し、最終反応率を抑制すると考えられている。しかし、これと異なる結論もある。照射方法による硬度の差はないが、中間強度の光による前照射で得た試料ではエタノール浸漬による軟化が認められ、反応率が低いことによる架橋密度の低下で説明されている。機械的性質は重合速度に敏感ではないが、反応率には強く依存するとの結論もある⁵³⁾。

耐エタノール性は、パルス遅延光活性化で得たポリマーでも低い。エタノール浸漬後の曲げ強さの低下は、硬化速度ばかりでなく光照射強度の変化にも関係すると思われる。市販のコンポジット (モノマーは bis-GMA, bis-EMA および UDMA と 60 vol% の無機フィラーの組成物) の硬化では、照射法 (高強度の光による連続照射、低強度の光による連続照射およびパルス遅延照射 (600 mW/cm² の 1 秒パルス照射後に 3 分の間隔をおき、最終照射を 600 mW/cm² で行う) と照射光量 (6, 12 および 24 J/cm²) を変えても、48 時間後の反応率には最小限の差しか見られない。しかし、パルス遅延照射と低強度の光による連続照射 (6 J/cm²) の試料では、エタノール中の浸漬後の曲げ強さは 600 mW/cm² の連続照射 (10 秒) では 149 MPa であるのに、200 mW/cm² の連続照射 (30 秒) と遅延パルス (9 秒) では 138 MPa と 139 MPa であり明らかな低下が認められる⁵⁴⁾。

硬化速度と収縮の関係を利用した収縮応力の低減が試みられているが、硬化速度を変えた場合にはポリマー網目の架橋密度が異なることに注意が必要である。強度の異なる光源 (200 と 1800 mW/cm²) を使用し、bis-GMA/TEGDMA (75/25 wt/wt) を硬化すると高強度光源の使用で反応率は高くなる。しかし、重合中の温度上昇が著しく極大に達するから、高反応率では高光強度ばかりでなく温度上昇も影響していることになる。光強度にかかわらず、50-80% の反応率と最終曲げ強さ (光照射 4 日後) との間には直線関係が成立するが、照射直後に測定した曲げ強さは得られた直線には合致しない。これらの結果か

ら、最終反応率が同じなら最終曲げ強さは光強度や硬化速度に影響されないといえる²⁰⁾。このような結論は、図 6 に示すように低反応率では応力の増加は少なく高反応率で急激に増加する特徴に基づく。

重合速度低下の応力への影響は、重合抑制剤であるブチルヒドロキシトルエン (BHT) (0.05-1.0%) を bis-GMA/TEGDMA 等重量混合物の硬化に加えて評価されている。BHT 濃度が増すほど反応速度の低下は認められるが、応力低下は一定濃度以上 (0.5 と 1.0%) でないと起こらない。BHT は濃度によっては、架橋が生じ分子運動が不可能になる以前の前ゲル状態の期間を長くするが、最終反応率は BHT 添加で影響されず⁵⁵⁾、BHT を使用した場合も収縮応力を重合速度の変化で低下させるのには限度があることがわかる。連続照射と二段階照射による硬化を比較すると、3 種の市販品で後者では応力の減少が 19-30% 認められるが⁵⁶⁾、反応率や重合収縮に大きな差はない。別の 5 種類の市販コンポジットレジンでは、応力低下が 3-7% と得られている⁵⁷⁾。

ラジカル生成速度の網目構造生成への影響は、光強度 (1000 と 0.1 mW/cm²) が大きく異なる条件下での結果について速度論モデルで環化³⁷⁾と架橋の程度で考察されている。モノマーの二重結合と側鎖となった二重結合との反応性が等しいとすれば、光強度は架橋密度に影響せず、40% 反応率では架橋点間のモノマー単位数は約 4 である (おそらく、架橋重合で側鎖二重結合はモノマーの二重結合より低反応性)。この反応率において高光強度と低光強度の照射で、側鎖二重結合の 11.4% と 11.0% が架橋で反応し、20.3% と 22.6% が分子内環化で反応すると見積もられている。環化の程度にわずかな差はあるが、光強度は架橋の割合に影響しないと結論できる。ただし、これらの結論は架橋構造に捕捉されたラジカルのない条件での考察であり、類似の架橋構造および物性は反応率にのみ影響され、光エネルギーの与え方や硬化速度には無関係とされている^{20, 53)}。反応率が高いのに耐溶媒性が低いことに関しては、架橋構造がミクロゲルを含み不均一で側鎖二重結合の 1% 以下しか分子間架橋に寄与しないとする見積もある⁵⁸⁾。

したがって、コンポジットレジンの硬化過程で応力を緩和で減少させるほどの時間を生じるには、重合速度の低下が実用的でないほど低い光照射強度でしか実現できないと考えられる。このため、反応率をある程度犠牲にしても応力低減が効果的に達成できる開始方法はないといえる。

6. 粘弾性挙動

コンポジットレジンとは複雑な粘弾性挙動を示す固体であり、弾性限界以下の負荷を急激にかけると弾性変形が起こり負荷を除くとただちに回復する。負荷をある程度長時間かけると、変形は弾性変形と粘性変形の組み合わせで表される。負荷に対する応答は少なくともフィラー充填率⁵⁹⁾ならびにマトリックスの化学的性質と反応率で変わる⁶⁰⁾。ハイブリッドあるいはミクロ充填コンポジットで体積収縮の範囲が比較的狭い場合には、初期と最終の値はコンポジットの無機含量に直接影響される⁶¹⁾。フロアブルコンポジットの収縮は、通常のコンポジットより大きい。ハイブリッドコンポジットの弾性モジュラスは、フロアブルコンポジットより大きく、ミクロ充填コンポジットではフロアブルコンポジットと比べて小さい。フロアブルコンポジットの収縮がハイブリッドコンポジットより大きいことは、界面での応力が大きくなる可能性を示しているが、フロアブルコンポジットの剛直性が低いことは反対の影響を及ぼす。ミクロ充填コンポジットは低収縮率で弾性モジュラスが小さく、マトリックスとフィラーの界面での損傷が少ないと考えられる¹⁵⁾。

以前に、線形弾性モデルを使って収縮応力の発生を説明する試みが行われている。ある時間間隔で求めた応力増加は、Hook の法則によれば体積収縮の増加と物質の弾性モジュラスの積に比例するであろう。しかし、この方法で計算した応力の値は機械的試験で求めた値よりはるかに大きく⁶²⁾、計算値と実測値の差は、かなりの弾性モジュラスに達するまでに起こる粘性流動で説明される。

低反応率におけるコンポジットの構造変化は、粘度と弾性モジュラスの増加が特徴となる。これらの2種類のパラメーターの比は” 応力緩和時間”といわれ、応力が初期値の 1/e (~37%)に低下するのに要する時間を示す⁶³⁾。試料が弾性モジュラスを示すようになると応力の増加は早いから、応力を軽減するにはもっと早い塑性変形が必要になり応力緩和時間は短くなる。したがって、既に述べたように硬化が速いと粘性流動できる十分な時間が生じず、弾性モジュラスが急速に増加するから、応力緩和に使える時間はさらに短縮される。硬化速度は、歯科コンポジットにおける収縮応力の発生の経過に影響する重要な因子であり、体積収縮および弾性モジュラスなどのその他の因子にも関連し応力に影響する。

7. 低収縮率モノマー

モノマーの分子量が増せば重合収縮が減少する傾向がみられるが(図 1)、モノマーの種類を変えた場合の収縮率低下には限界がある。重合様式を変えれば、付加重合での重合収縮に比べて開環重合の収縮が小さいから、たとえば次のようなモノマーの使用では収縮率が低下する⁶⁴⁾。

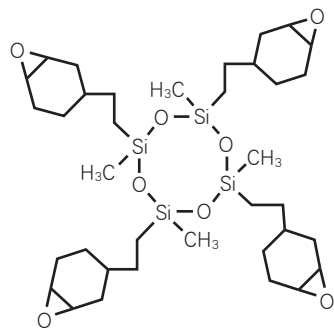
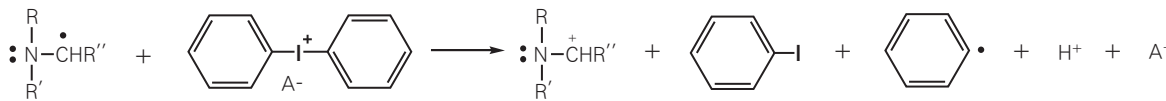
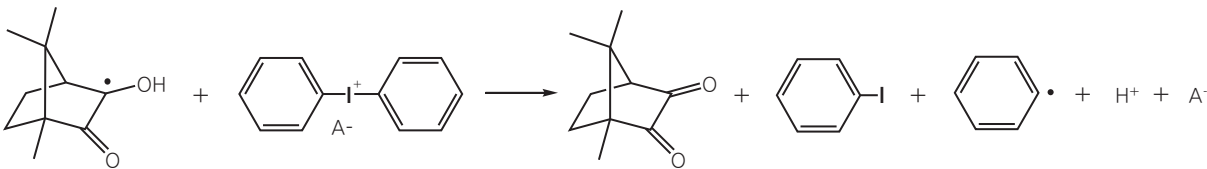


図9 Siloraneモノマーの構造

図 9 に構造を示すモノマーは、シロキサラン (siloxane) と オキシラン (oxirane) 構造をもつことから Silorane と名づけられ、オキシラン環のカチオン開環重合で架橋が生じ硬化する。開始剤にはカンファークイノン (CQ)、ヨードニウム塩と電子供与体からなる三元系が使われ、反応で生成するフェニルラジカルやヨウ化ベンゼンはカチオン重合の開始には関与しない。



この開始系の活性と光安定性は成分の組成比で大きく変わるが、DMAEB を電子供与体とし CQ：ヨードニウム塩：電子供与体の組成比が 2.1：0.85：0.05 では開始活性は高く散乱光に対して 10 分以上安定である。フィラーには、石英粒子 (D50 < 0.5 μm) をシランカップリンして用いる。カップリングには、オキシラン環をもつシランカップリング剤を使用してフィラーとマトリックスを結合する。図 10 にカップリングの模式図を示すが、フィラー表面に固定されたオキシラン環がマトリックスを形成するモノマーと共重合してコンポジットレジンとなる。ここで、シランカップリングはマトリックスとフィラーの結合に必要であるばかりでなく、酸性を示す Si-OH によるカチオン重合を防止する。

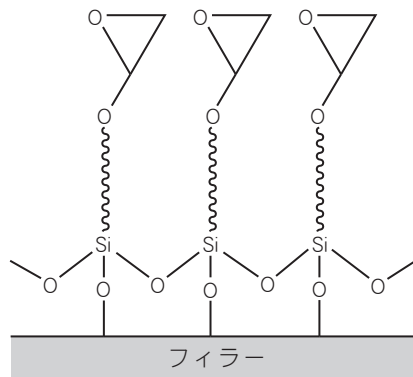


図10 オキシラン環をもつシラン化合物によるカップリングの模式図

重合収縮を比較すると、メタクリレートモノマーが硬化する市販のコンポジットレジンではたとえば 2.27% であるが Silorane では 0.94% と得られる。収縮の発生の最大速度は、メタクリレート型レジンでは 4 秒後の 3.1 vol%/s であるが、Silorane では 8 秒後に 0.09 vol%/s である。しかし、最終収縮率への到達は Silorane が早い。

8. おわりに

硬化の過程で体積収縮を生じ応力が発生するが、どちらもその他の因子と関連し複雑な挙動を示す。付加重合の範囲で重合収縮の大きな低減はできないから、収縮と応力について理解を深め対応を考え、影響を制御することが求められる。

《参考文献》

- 1) 遠藤剛: 重合時の体積収縮は不可避か. 高分子, 27; 108-112, 1978.
- 2) Sanda F, Takata T, Endo T: Radical polymerization behavior of 1, l-disubstituted 2-vinylcyclopropanes. *Macromolecules*, 26; 1818-1824, 1993.
- 3) de Gee AJ, Feilzer AJ, Davidson CL: True linear polymerization shrinkage of unfilled resins and composites determined with a linometer. *Dent. Mater.*, 9; 11-14, 1993.
- 4) Leprince JG, Palin WM, Hadis MA, Devaux J, Leloup G: Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency. *Dent. Mater.*, 29; 139-156, 2012.
- 5) Asmussen E, Peutzfeldt A: Two-step curing: influence on conversion and softening of a dental polymer. *Dent. Mater.*, 19; 466-470, 2003.
- 6) Dewaele M, Truffier-Boutry D, Devaux J, Leloup G: Volume contraction in photocured dental resins: The shrinkage-conversion relationship revisited. *Dent. Mater.*, 22; 359-365, 2006.
- 7) Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J: Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dent. Mater.*, 21; 56-67, 2005.
- 8) Stansbury JW: Dimethacrylate network formation and polymer property evolution as determined by the selection of monomers and curing conditions. *Dent. Mater.*, 28; 13-22, 2012.
- 9) Braga RR, Ferracane JL: Alternatives in polymerization contraction stress management. *Crit. Rev. Oral Biol. M.*, 15; 176-184, 2004.
- 10) Berchtold KA, Randolph TW, Bowman CN: Propagation and termination kinetics of cross-linking photopolymerizations studied using electron paramagnetic resonance spectroscopy in conjunction with near IR spectroscopy. *Macromolecules*, 38; 6954-6964, 2005.
- 11) Cook WD: Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using the camphorquinone/amine initiator system. *Polymer*, 33; 600-609, 1992.
- 12) Stansbury JW, Dickens SH: Determination of double bond conversion in dental resins by near infrared spectroscopy. *Dent. Mater.*, 17; 71-79, 2001.
- 13) De Santis A, Baldi M: Photo-polymerisation of composite resins measured by micro-Raman spectroscopy. *Polymer*, 45; 3797-3804, 2004.
- 14) Cohen ME, Leonard DL, Charlton DG, Roberts HW, Ragain Jr JC: Statistical estimation of resin composite polymerization sufficiency using microhardness. *Dent. Mater.*, 20 158-166, 2004.
- 15) Labella R, Lambrechts P, Van Meerbeek B, Vanherle G: Polymerization shrinkage and elasticity of flowable composites and filled adhesives. *Dent. Mater.*, 15; 128-137, 1999.
- 16) Gonçalves F, Azevedo CLN, Ferracane JL, Braga RR: BisGMA/TEGDMA ratio and filler content effects on shrinkage stress. *Dent. Mater.*, 27; 520-526, 2011.
- 17) Cook WD, Forrest M, Goodwin AA: A simple method for the measurement of polymerization shrinkage in dental composites. *Dent. Mater.*, 15; 447-449, 1999.
- 18) Braga RR, Ballester RY, Ferracane JL: Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: A systematic review. *Dent. Mater.*, 21; 962-970, 2005.
- 19) Ferracane JL: Developing a more complete understanding of stresses produced in dental composites during polymerization. *Dent. Mater.*, 21; 36-42, 2005.
- 20) Lovell LG, Newman SM, Donaldson MM, Bowman CN: The effect of light intensity on double bond conversion and flexural strength of a model, unfilled dental resin. *Dent. Mater.*, 19; 458-465, 2003.
- 21) Lu H, Stansbury JW, Bowman CN: Towards the elucidation of shrinkage stress development and relaxation in dental composites. *Dent. Mater.*, 20; 979-986, 2004.
- 22) Trujillo-Lemon M, Ge J, Lu H, Tanaka J, Stansbury JW: Dimethacrylate derivatives of dimer acid. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 44; 3921-3929, 2006.
- 23) Ge J, Trujillo M, Stansbury J: Synthesis and photopolymerization of low shrinkage methacrylate monomers containing bulky substituent groups. *Dent. Mater.*, 21; 1163-1169, 2005.
- 24) Yamasaki LC, Moraes AGD, Barros M, Lewis S, Francci C, Stansbury JW, Pfeifer CS: Polymerization development of "low-shrink" resin composites: Reaction kinetics, polymerization stress and quality of network. *Dent. Mater.*, 29 e169-e179, 2013.
- 25) Naoum SJ, Ellakwa A, Morgan L, White K, Martin FE, Lee IB: Polymerization profile analysis of resin composite dental restorative materials in real time. *J. Dent.*, 40; 64-70, 2012.
- 26) Moszner N, Hirt T: New Polymer-chemical developments in clinical dental polymer materials: enamel-dentin adhesives and restorative composites. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 50; 4369-4402, 2012.
- 27) Lu H, Stansbury JW, Nie J, Berchtold KA, Bowman CN: Development of highly reactive mono-(meth) acrylates as reactive diluents for dimethacrylate-based dental resin systems. *Biomaterials*, 26; 1329-1336, 2005.
- 28) Sideridou I, Achilias DS, Kyrikou E: Thermal expansion characteristics of light-cured dental resins and resin composites *Biomaterials*, 25 3087-3097, 2004.
- 29) Feilzer AJ, Dauvillier BS: Effect of TEGDMA/BisGMA ratio on stress development and viscoelastic properties of experimental two-paste composites. *J. Dent. Res.*, 82; 824-828, 2003.
- 30) Lu H, Stansbury JW, Dickens SH, Eichmiller FC, Bowman CN: Probing the origins and control of shrinkage stress in dental resin composites. II. Novel method of simultaneous measurement of polymerization shrinkage stress and conversion. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 71B; 206-213, 2004.
- 31) Alnazzawi A, Watts DC: Simultaneous determination of polymerization shrinkage, exotherm and thermal expansion coefficient for dental resin-composites *Dent. Mater.*, 28; 1240-1249, 2012.
- 32) Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Biebuyck J-J, Mestdagh M, Larbanois P, Leloup G: A physico-chemical explanation of the post-polymerization shrinkage in dental resins. *Dent. Mater.*, 22; 405-412, 2006.
- 33) Leprince J, Lamblin G, Truffier-Boutry D, Demoustier-Champagne S, Devaux J, Mestdagh M, Leloup G: Kinetic study of free radicals trapped in dental resins stored in different environments. *Acta Biomaterialia*, 5; 2518-2524, 2009.
- 34) Kamachi M: Search for highly resolved electron spin resonance spectra of the transient radical in radical polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 40; 269-285, 2002.
- 35) Trujillo M, Newman SM, Stansbury JW: Use of near-IR to monitor the influence of external heating on dental composite photopolymerization. *Dent. Mater.*, 20; 766-777, 2004.
- 36) Lu H, Stansbury JW, Dickens SH, Eichmiller FC, Bowman CN: Probing the origins and control of shrinkage stress in dental resin-composites: I. Shrinkage stress characterization technique. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 15; 1097-1103, 2004.
- 37) Elliott JE, Lovell LG, Bowman CN: Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins. *Dent. Mater.*, 17; 221-229, 2001.
- 38) Kannurpatti AR, Anderson KJ, Anseth JW, Bowman CN: Use of "living" radical polymerizations to study the structural evolution and properties of highly crosslinked polymer networks. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 35; 2297-2307, 1997.

39) Gonçalves F, Pfeifer CS, Ferracane JL, Braga RR: Contraction stress determinants in dimethacrylate composites. *J. Dent. Res.*, 87; 367-371, 2008.

40) Jones DW, Rizkalla AS: Characterization of experimental composite biomaterials. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 33; 89-100, 1996.

41) Gonçalves F, Kawano Y, Braga RR: Contraction stress related to composite inorganic content. *Dent. Mater.*, 26; 704-709, 2010.

42) Atai M, Watts DC: A new kinetic model for the photopolymerization shrinkage-strain of dental composites and resin-monomers. *Dent. Mater.*, 22; 785-791, 2006.

43) Satterthwaite JD, Maisuria A, Vogel K, Watts DC: Effect of resin-composite filler particle size and shape on shrinkage-stress. *Dent. Mater.*, 28; 609-614 2012.

44) Condon JR, Ferracane JL: Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials*, 23; 3807-3815, 2002.

45) Davidson CL, Feilzer AJ: Polymerization shrinkage and polymerization shrinkage stress in polymer-based restoratives. *J. Dent.*, 25; 435-440, 1997.

46) Kanca 3rd J, Suh B: Pulse activation: reducing resin-based composite contraction stresses at the enamel cavosurface margins. *Am. J. Dent.*, 12; 107-112, 1999.

47) Sahafi A, Peutzfeldt A, Asmussen E: Effect of pulse-delay curing on in vitro wall-to-wall contraction of composite in dentin cavity preparations. *Am. J. Dent.*, 14; 295-296, 2001.

48) Silikas N, Eliades G, Watts DC: Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain. *Dent. Mater.*, 16; 292-296, 2000.

49) Boschlicher MR, Rueggeberg FA, Boyer DB: Effect of stepped light intensity on polymerization force and conversion in a photoactivated composite. *J. Esthet. Restor. Dent.*, 12; 23-32, 2000.

50) Mehl A, Hickel R, Kunzelmann K-H: Physical properties and gap formation of light-cured composites with and without 'soft-polymerization' *J. Dent.*, 25; 321-330, 1997.

51) Feng L, Suh BI: The effect of curing modes on polymerization contraction stress of a dual cured composite. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 76B; 196-202, 2006.

52) Feng L, Suh BI: A mechanism on why slower polymerization of a dental composite produces lower contraction stress. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 78B; 63-69, 2006.

53) Lovell LG, Lu H, Elliott JE, Stansbury JW, Bowman CN: The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent. Mater.*, 17; 504-511, 2001.

54) Gonçalves F, Calheiros FC, Witzel MF, Kawano Y, Braga RR: Effect of photoactivation protocol and radiant exposure on monomer conversion and flexural strength of a resin composite after water and ethanol storage. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 82B; 89-92, 2007.

55) Braga RR, Ferracane JL: Contraction stress related to degree of conversion and reaction kinetics. *J. Dent. Res.*, 81; 114-118, 2002.

56) Lim B-S, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Condon JR: Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. *Dent. Mater.*, 18; 436-444, 2002.

57) Ernst C-P, Brand N, Frommator U, Rippin G, Willershausen B: Reduction of polymerization shrinkage stress and marginal microleakage using soft-start polymerization. *J. Esthet. Restor. Dent.*, 15; 93-103, 2003.

58) Funke W, Okay O, Joos-Müller B: Microgels-intramolecularly crosslinked macromolecules with a globular structure. *Adv. Polym. Sci.*, 136; 139-234 1998.

59) Ferracane JL: Current trends in dental composites. *Crit. Rev. Oral Biol. M.*, 6; 302-318, 1995.

60) Ferracane JL, Greener EH: The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. *J. Biomed.Mater. Res. Part A*, 20; 121-131, 1986.

61) Calheiros FC, Sadek FT, Braga RR, Cardoso PEC: Polymerization contraction stress of low-shrinkage composites and its correlation with microleakage in class V restorations. *J. Dent.*, 32 407-412, 2004.

62) Choi KK, Condon JR , Ferracane JL: The Effects of adhesive thickness on polymerization contraction stress of composite. *J. Dent. Res.*, 79; 812-817, 2000.

63) Dauvillier BS, Feilzer AJ, De-Gee AJ: Visco-elastic parameters of dental restorative materials during setting. *J. Dent. Res.*, 79; 818-823, 2000.

64) Weinmann W, Thalacker C, Guggenberger R: Siloranes in dental composites. *Dent. Mater.*, 21; 68-74, 2005.

《著者主な研究業績》

1. Yamada B, Zetterlund PB, “General chemistry of radical polymerization”. In *Handbook of Radical Polymerization*, Matyjasewski K, Davis TP, eds, Wiley-Interscience, New York, pp.117-186, 2002.

2. Yamada B, Zetterlund PB, Sato E, Utility of propenyl groups in free radical polymerization: Effects of steric hindrance on formation and reaction behavior as versatile intermediates. *Prog. Polym. Sci.*, 31:835-877, 2006.

3. Kubota B, Kajiwara A, Zetterlund PB, Kamachi M, Treurnicht J, Tonge MP, Gilbert RG, Yamada B: Determination of the propagating radical concentration. *Macromol. Chem. Phys.*, 208: 2403-2411, 2007.

4. McHale R, Carroll WM, Aldabbagh F, Yamada B, A Study of efficient synthesis and copolymerization of polyacrylic acid and polyacrylic ester macromonomers: Manipulation by steric factor. *Macromol. Chem. Phys.*, 206: 2054-2066, 2005.

《著者職歴》

昭和40年 4月 大阪市立大学工学部応用化学科助手, 講師, 助教授を経て
平成 6 年 4月 大阪市立大学工学部教授
平成13年 4月 組織替えにより大阪市立大学大学院工学研究科教授
平成13年 4月 大阪市立大学大学院工学研究科科長
平成16年 3月 定年退職 大阪市立大学名誉教授
平成16年 7月～平成17年 6月 アイルランド国立大学ゴールウェイ校化学科教授（アイルランド国立科学財団）
平成19年 3月 山本貴金属地金株式会社 歯科材料開発部理事
平成23年10月 山本貴金属地金株式会社 歯科材料開発部顧問
ラジカル重合による高分子生成過程の研究, 新規アクリルモノマーの合成と重合挙動に関する研究などに従事

《高分子技術レポート 既刊》

Vol.1 歯科材料モノマーの重合ーラジカル重合の基礎 (1) (2009年10月)
Vol.2 歯科材料モノマーの重合ーラジカル重合の基礎 (2) (2010年2月)
Vol.3 歯科材料モノマーの重合ー修復材モノマー (1) (2010年3月)
Vol.4 歯科材料モノマーの重合ー修復材モノマー (2) (2010年7月)
Vol.5 歯科材料モノマーの重合ー酸素の影響 (2011年8月)
Vol.6 歯科材料モノマーの重合ー開始剤と開始 (2012年10月)
Vol.7 重合性シランカップリング剤ーメタクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシラン (2013年6月)
Vol.8 歯科用レジン の硬化における重合収縮 (2014年11月)

編集者 安楽 照男
発行者 山本 隆彦
発行年月日 2014年11月4日

YAMAKIN株式会社

本社：〒543-0015 大阪市天王寺区真田山町3番7号 TEL.(06)6761-4739(代) FAX.(06)6761-4743
生体科学安全研究室：〒783-8505 高知県南国市岡豊町小蓮 高知大学医学部 歯科口腔外科学講座研究室内
東京・大阪・名古屋・福岡・仙台・高知・生体科学安全研究室
<http://www.yamakin-gold.co.jp>

ISO 9001/13485 ISO 14001 認証取得



認証範囲
本社及び実験工場



QA/CJP/0455
認証範囲：高知工場

営本20141104
20170707W