

10. 重付加型シリコンゴム印象材のゲル化機構に関する化学レオロジー的検討(東日本学園大学歯学会第4回学術大会(昭和60年度総会))

著者名(日)	荒本 吉馬, 山根 由朗, 川島 功, 相良 昌宏, 大野 弘機
雑誌名	東日本歯学雑誌
巻	5
号	1
ページ	104-105
発行年	1986-06
URL	http://id.nii.ac.jp/1145/00007219/

方 法：組織の0.25Mショ糖ホジネートを酵素標本とした。酵素反応は5mM P-ニトロフェニルリン酸を含むグリシン-NaOH buffer (pH10.0) 中で行った。電気泳動は7.5% SDS ポリアクリルアミドゲルを用い、AlPaseの活性バンドをアゾ色素法によりゲル上に染色した。

結 果：種々の濃度のEDTAを含む反応液で、AlPase活性を測定した(30分間反応)。歯髄、腎臓、顎下腺では0.01mMまでのEDTAで全く影響されなかった。0.05mMでは対照の30%まで活性が低下したが、さらにEDTA濃度を増しても抑制率は変化しなかった。一方、小腸AlPaseは濃度依存的に活性が低下し、1mMEDTAでは対照の10%であった。次に、0.1mMEDTA中で30分間インキュベーション後、Ca、MgあるいはZnイオンを添加し、3時間後の活性値を測定した。歯髄、腎臓、顎下腺AlPaseはいずれのイオンによっても対照(イオン付加なし)の4倍以下の活性であった。それに対し、小腸AlPaseはZnの添加により6倍、ZnとMgの同時

添加では14倍まで活性が上昇した。SDS電気泳動では歯髄、腎臓、顎下腺AlPaseはよく似た泳動パターンを示したが、小腸AlPaseのパターンはかなり異っていた。

結 論：歯髄、腎臓、顎下腺AlPaseと小腸AlPaseとではEDTAや二価陽イオンによる効果に明らかな差がみられた。これは、これらのAlPase間での分子構造上の違いに基づいているように思われる。

質 問 賀来 亨(口腔病理)

①EDTAにより阻害されるAl-Pase活性が、2価イオンにより再活性化されるメカニズムについて。

②歯髄、顎下腺はAl-Paseのどのtypeに属するものか。

回 答 東城庸介(歯科薬理)

①EDTAによる失活は酵素からZnやMgが除去されたためである。過剰なイオンを加えれば再び酵素にイオンが結合し、活性が回復したと考えられる。

②歯髄、顎下腺、腎臓のアルカリフォスファターゼはいずれもユニバーサルタイプであると思われる。

10. 重付加型シリコンゴム印象材のゲル化機構に関する 化学レオロジー的検討

荒木吉馬, 山根由朗, 川島 功,
相良昌宏, 大野弘機 (歯科理工)

重付加型シリコンゴム印象材のゲル化の機構を明らかにするため、市販材料(而至歯科工業製Exaflex, レギュラータイプ)について、赤外分光分析、核磁気共鳴分析、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィ等によって、成分ポリマーの化学構造(官能基数)、分子量分布等を調べるとともに、ゲル化過程における重合反応熱の測定と動的粘弾性変化の測定を同一条件下で行い、反応の進行と粘弾性的性質の変化との関係を調べた。

その結果、本印象材の成分ポリマーの構成は、ベースペースト中に水素化シリコンポリマーとビニルシリコンポリマーが含まれ、キャタリストペースト中にはビニルシリコンポリマーのみであった。両ペースト中のポリマーとも、分子量分布に2つの大きな分散ピークがあり、平均分子量が異なる2種類のポリマーが配合されている。このように分子量分布が単一の分散でないこと等から、ポリマー中の官能基数を正確に算出することはできないが、概ね、ビニル基の数は1分子当り2~3個、-SiH基の数は6~7個以上であると思われる。

ベースペースト1g当りの重合反応熱は、キャタリストの増加とともに大きくなる。つまりビニルシリコン

が多くなるにつれて、それだけ水素化シリコンの官能基はより多く消費されることになる。しかし、このようにビニルシリコン鎖が多くなると、ゴム網目が緩くなるとともに、遊離末端鎖が多くなり、ゴム弾性を低下させる。一方、ビニルシリコンが少ない場合には、水素化シリコンの官能基の一部が未反応のまま、緩いゴム網目を形成していることが明らかである。

以上のように、成分ポリマーの分子構造に由来する本材料のゴム網目形成機構を明らかにした。

質 問 田中 収(補綴・II)

重付加型シリコンゴムは精度は高いが、臨床的には、温度による硬化時間の影響が大きく必ずしも扱いやすい印象材ではない。この点に関しての改良の可能性についてお聞きしたい。

回 答 荒木吉馬(歯科理工)

本印象材のゲル化の特徴は、ベースペースト中の水素化シリコンポリマーの官能基数によるところが大きく、今回示しました材料は、その官能基数がかなり多いために、反応が20~30%程度進んだところでゴム網目ができてしまいます。このことは、临床上、操作時間が短かく

て使いづらくなることとなります。

操作性をよくするとともに、硬化体の弾性率をもう少し低くし、弾性ひずみの大きい印象材へと改良するため

に、官能基数についてももう少し考慮する必要があると考えております。

11. 合金の表面構造と接着性レジンの接着性

相良昌宏, 荒木吉馬, 川島 功,
山根由朗, 大野弘機 (歯科理工)

70 mass % Co-30 mass % Cr 合金の3つの異なる表面状態 (研磨したまま, 研磨後大気中で300℃または500℃で酸化) に対する接着性レジン (4-META添加) の接着性について, 液体窒素を用いた thermal cycle 法を導入し, 検討した。合金の表面構造は主に ESCA で解析し, 接着性と表面構造の関係について接着 model を仮定して論じた。

接着性は, 研磨したままの合金表面の方が300℃または500℃に加熱した合金表面よりも優れていた。この表面状態の異なる表面に対するレジンの接着性の違いは, 液体窒素の thermal cycle を施すことにより見いだされた。300℃と500℃の酸化膜に対する接着性には優劣がない。

研磨したままの合金表面構造は, 20~30 Å の非晶質の不動態被膜で, その中で-OHやH-O-HがCr³⁺やCo²⁺と結合していると考えられた。また, 300℃で酸化した

場合, 約120 Åの酸化被膜が形成され, 表層部ではCo₃O₄に富み, 50~60 Å内部でCr₂O₃が富んでいた。その酸化被膜の表面にH₂Oの5~6分子層が吸着していることが明らかになった。酸化層表面と4-META側鎖の間に, このH₂Oの多分子吸着層を介した結合の存在が推定され, このことが研磨したままの試料よりも接着性が劣る原因と結論づけられた。

この仮説を検証する目的で, 大気中で500℃に加熱した後, さらに, 10⁻⁶Torrの真空中で700℃15分間加熱し, 酸化層表面の吸着水を除去した試料について, 純アルゴンガス中で接着試験を行なった。その結果, 接着性は, 真空中で加熱し, 吸着水を除去した方が, 500℃で加熱したままの場合よりも優れていた。これにより, 吸着水分子層の存在が, 酸化膜表面に対する接着性を低下させる原因であることが検証された。

12. コンポジットレジンの細胞毒性について

池田浩之, 山本一臣, 川端琢磨,
川上智史, 須田正文, 吉本壮平,
岡田泰紀 (保存・II)

臨床で用いられる代表的なコンポジットレジンの化学重合型 Clearfil F II と可視光線重合型 Silux の2種を用いてヒト正常線維芽細胞に対する細胞為害性について検索を試みました。

(方法) 2種のコンポジットレジンが高圧滅菌済の(上面×下面×高さ:4.5×5×2mm)金型に填入, 加圧, 重合をクリーンベンチ内で無菌的に行いました。(光重合の場合は両面から20秒間ずつ照射を行いました。)この重合塊をD-MEM 50ml当り2ヶを浸漬し, 1, 3, 6日の各期間37℃ incubatorにてモノマーの抽出を行いました。一方細胞は, Gin-1 fibroblast を使用し, 初め細胞は1×10⁵ Cells/60×15 mm dish にH-MEMを用い, 37℃,

5% CO₂+95% Air 条件下で1日培養後, medium をD-MEMに交換し2日培養を続け, さらに先に調整した各期間の浸漬mediumに変えて3日間の計6日間培養を行いました。その後通法に従い各条件による細胞数を算定しました。

また6日間の正常な細胞成長とコンポジットレジンに配合されているTriethylene glycol dimethacrylate (3G) を2~0.002 μMにD-MEMで希釈したmediumで細胞成長を観察しました。

(結果と考察) Gin-1の正常な成長は6日目で45.3×10⁴ CellsでSiluxの1日浸漬mediumの20.5×10⁴ Cellsと比し約50%の阻害が認められ, さらにClearfilの同日