

# 学 位 論 文 要 旨

論文題名 金属強化型 4-META/MMA-TBB レジンプレートの比較検討について  
著 者 三 田 拓 也  
専 攻 帝京大学大学院医学研究科博士課程 第二臨床医学専攻 形成・口腔顎顔面外科学  
所 属 形成・口腔顎顔面外科学学講座  
掲載雑誌名 帝京医学雑誌  
掲載巻号数 第39巻4号「掲載予定」  
掲 載 年 2016年

## はじめに

4-META/MMA-TBB レジンプレートの臨床応用を私たちは試みているが、大きな応力がかかる部位への応用では4-META/MMA-TBB レジンプレートの破断が見受けられることがあり、4-META/MMA-TBB レジンプレート内に金属片を芯として入れ、機械的強度を高めることを目的に、強化材料としてどのような金属が適しているのか金属強化型4-META/MMA-TBB レジンプレートの臨床応用について検討した。

## 方法

レジンには4-META/MMA-TBB レジン、金属にはチタン、ステンレス鋼、銀合金を使用して金属芯入りレジンプレートを作製した。強度試験は4-META/MMA-TBB レジン硬化1日後、1ヶ月後に行った。強度試験として、万能試験機を用いて引っ張り接着強度試験、曲げ試験を行い強度測定を行った。曲げ試験後に試験片の屈曲面をマイクロスコープで観察し、さらに非生体材料の銀合金から作製した試験片については無機成分溶出試験を行った。

## 結果

引っ張り接着強度試験では、各金属芯と4-META/MMA-TBB レジンは9.0~18.9MPaで接着力が得られていた。曲げ試験では4-META/MMA-TBB レジンプレートと比較し各金属片で強化した試験片は高い強度が得られた。曲げ試験後の屈曲面の観察では、硬化1日後の試験片の多くはレジン部の著明な破断は認めなかったが、1ヶ月後では全てにレジン部の破断を認めた。無機成分溶出試験では、屈曲面の観察にてレジン部分の破断のなかったプレートは銀の溶出量は軽減したが、レジンが破断していたものでは銀が溶出していた。

## 考察

引っ張り接着強度試験では各金属芯と4-META レジンは9.0~18.9Mpaの接着強さを得ることができ、4-META レジンプレートの強化材料として使用できると考えられた。

曲げ試験の測定では4-META レジンプレート単体と比較して、金属芯を入れた4-META レジンプレートは機械的性質の向上が認められ、各金属共に強化材として利用可能であると考えられた。

曲げ試験後の屈曲面の観察では、レジン硬化1日後の曲げ試験でステンレス鋼は屈曲角度90°以内、銀合金は屈曲角度60°以内ではレジン部の破断による金属の露出を認めず屈曲できる可能性があったが、純チタンやレジン硬化1ヶ月後の曲げ試験ではレジン部の破断による金属の露出を多く認めた。レジン部の破断は、金属芯とレジンが共に破壊される場合とレジン部表層のみ破壊される場合が考えられた。共に破壊される場合はレジン表層から内面に向かって破断が起こる場合、金属芯の破折により、その部分を中心として内面より破断が起こる場合が考

えられた。金属芯が破折した場合、レジンの伸展の範囲であればレジンの破断は起こらず金属芯の露出は認めなかった。

無機成分溶出試験では、純チタン、ステンレス鋼単体は無機成分の溶出は測定限界値以下であった。銀合金単体では無機成分の溶出を認めたが、レジンに覆われることにより銀の溶出を軽減することができた。曲げ応力がかかった際にレジン部の破断が起こった場合には金属の溶出を防ぐことはできなかった。しかし、屈曲試験後の屈曲面の観察にてレジン部の破断による金属露出が認められたにもかかわらず、銀合金からの溶出試験では銀の溶出が測定限界値以下の試験片も認めた。0.1ppm以上の銀の溶出があった試験片は測定限界値以下の試験片に比べて肉眼的に著明な破断を認めていた。これは金属面の露出面積が大きいほど銀の溶出が多くなると考えられた。肉眼的に金属の露出を観察できなかった試験片において銀の溶出は認めなかった。本実験結果においても吸水による内部応力の緩和、界面剥離の効果が減少したことにより、銀の溶出が軽減できたことが想定されるが、長期留置での吸水による接着面の劣化の進行も否定できない。安価で加工のしやすい銀合金の使用は臨床上有意義と考えられたが、予期せぬ外力によりプレートが変形したり、長期留置によりレジンが剥奪したりすることにより無機成分の流出が起こることが予想され、生体適合性、アレルギー反応の観点からは現段階での骨接合材料としての銀合金の使用は不適であると考ええる。

以上より、4-META レジンプレートに使用する金属芯は生体材料を使用し、強度を必要とする部位にはステンレス鋼芯、加わる応力が軽度または長期的留置が必要な部位はチタン芯が望ましい。また、金属強化型4-META レジンプレートは術時のベンディング操作を考慮すると、4-META レジンが硬脆くなり破断し易くなる直前の手術前日に作製することが望ましいと考えられる。

## 結論

4-META レジンプレートの臨床応用を考え、強度を付加するため金属芯入り4-META レジンプレートを作製した。ステンレス鋼芯、チタン芯を用いることで実用の可能性が高まったと考えられる。

論文タイトル:

金属強化型 4-META/MMA-TBB レジンプレートの比較検討について

著者名・所属:

三田 拓也

5 帝京大学医学部形成・口腔顎顔面外科学講座

キーワード:

4-META/MMA-TBB レジン, 接着, 骨接合用プレート, 金属強化

10

15

和文抄録:

背景・目的:

4-META/MMA-TBB レジンプレートの臨床応用を私たちは試みているが、大きな応力がかかる部位への応用では4-META/MMA-TBB レジンプレートの破断が見受けられることがあり、4-META/MMA-TBB レジンプレート内に金属片を芯として入れ、機械的強度を高めることを目的に、強化材料としてどのような金属が適しているのか金属強化型 4-META/MMA-TBB レジンプレートの臨床応用について検討した。

材料・方法:

10 レジンには 4-META/MMA-TBB レジン, 金属にはチタン, ステンレス鋼, 銀合金を使用して金属芯入りレジンプレートを作製した. 強度試験は 4-META/MMA-TBB レジン硬化 1 日後, 1 ヶ月後に行った. 強度試験として, 万能試験機を用いて引っ張り接着強度試験, 曲げ試験を行い強度測定を行った. 曲げ試験後に試験片の屈曲面をマイクロスコープで観察し, さらに非生体材料の銀合金から作製した試験片については無機成分溶出試験を行った.

結果:

引っ張り接着強度試験では, 各金属芯と 4-META/MMA-TBB レジンは 9.0~18.9MPa で接着力が得られていた. 曲げ試験では4-META/MMA-TBB レジンプレート

と比較し各金属片で強化した試験片は高い強度が得られた。曲げ試験後の屈曲面の観察では、硬化1日後の試験片の多くはレジンの著明な破断は認めなかったが、1ヶ月後では全てにレジンの破断を認めた。無機成分溶出試験では、屈曲面の観察にてレジン部分の破断のなかったプレートの銀の溶出量は軽減したが、レジンが破断していたものでは銀が溶出していた。

結論：

4-META/MMA-TBB レジンプレートの強化にはチタン芯やステンレス鋼などの使用が望ましい。

10

15

はじめに:

歯科用接着材料である 4-META/MMA-TBB レジン (以下, 4-META レジンと省略する.) は, 歯のエナメル質, 象牙質, セメント質に良好な接着性<sup>1~5)</sup> があること, 5 硬化レジンに細胞毒性がきわめて低いなど生体親和性<sup>6)</sup> を有することが報告されている. 歯科領域では歯根端切除や再植時の root-end sealing<sup>7~10)</sup>, 垂直歯根破折の接着治療<sup>11~14)</sup>などに臨床応用され, 適応拡大の可能性が示唆されている. 森田ら<sup>15)</sup>は, 4-META レジンが骨と炎症なく接着し, 生体内組織での生体為害性が低いと報告している.

10 顎顔面領域などの骨接合において, 菲薄な骨片, 小さな骨片の接合や, 接合すべき骨片直下に大血管や神経が存在するなど, 従来のドリリングを必要とする固定法が困難な場合がある. 兼古ら<sup>16)</sup>は 4-META レジンによる骨接合システムを考案し, 顎顔面領域の骨接合においては 4-META レジンプレート骨接合システムは金属製プレートを用いる従来法の代替になり得る可能性があるとして報告している.

15 る.

目的:

4-META レジンプレート単体での骨接合は, 大きな応力のかかる部位では

4-META レジンプレート破折が見受けられることがあり, 金属プレートと比較すると力学的特性に劣っていた. この点を改良すべく, 4-META レジンプレート内に金属芯を入れることにより, ①4-META レジンプレート単体と比較し高い強度が得られるか (有効性), ②金属の溶出がどの程度か (安全性) について検討した.

5

材料および方法:

材料

#### 1) 金属

以下の3種類の金属で幅4mm×長さ30mm×厚さ1mmの金属芯を作製した.

10 i) 純チタン(Ti) (JIS 第4種) (ハイチタン-H<sup>®</sup>, ハイデンタル・ジャパン株式会社)

ii) ステンレス鋼(Fe, Ni, Cr) SUS316 L (辰巳屋金属株式会社)

iii) 銀合金(Ag, In, Pd) (歯科鑄造用銀合金第2種) (アサヒキャストシルバーβ<sup>®</sup>, アサヒプリテック株式会社)

#### 15 2) レジン

4-META レジン (4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride in methyl methacrylate initiated by tri-n-butyl borane resin) (スーパーボンド C & Bセット<sup>®</sup>, サンメディカル株式会社). モノマーはMMA+4META, キヤタリスト

は TBB, ポリマーは PMMA (polymethyl methacrylate) である. 使用説明書に従いモノマー液 4 滴, キヤタリスト 1 滴, ポリマー粉末クリアを計量スプーン 1 杯の割合で混和液を調製して使用した.

### 3) 試験用試料の作製

#### 5 i) 引っ張り接着強度試験用試料

4-META レジンと各金属芯の引っ張り接着強度を測定するため, 3 種類の各金属芯 (n=5) を研磨紙 600 番 (WATERPROOF ABRASIVE PAPER TYPE DCC®, 三共理化学株式会社) にて研磨処理後, 超音波洗浄 (SINE SONIC 100®, 神明台工業株式会社) を 10 分間行い, 直径 3 mm の規定膜 (厚さ 150 $\mu$ m) を貼付し, 4-META レジン混和液を

10 塗布後, ステンレス棒を接着し, 37°C で 1 日静置した. “図 1”

#### ii) 曲げ試験用試料

幅 4mm × 長さ 30mm × 厚さ 1mm のテフロン型枠に金属芯を設置し, 混和した 4-META レジン混和液を流し込んだ後, 両面をセロハンフィルムとガラス板にて圧着させ, クリップで固定, 約 15N で均等に圧接硬化させ, 試験片を作製した. レ

15 ジンの厚さは 120~200 $\mu$ m である. 試験片は 3 種類の金属 (純チタン, ステンレス鋼, 銀合金) について臨床で使用することを想定し, プレートベンディングを行った際の 4-META レジンの破断状態を比較検討するため, 硬化時間別に 4-META レジン硬化 1 日後, 1 ヶ月後の計 6 種類作製した. “図 2”

方法:

1) 引っ張り接着強度試験

測定には万能試験機 (AG - I, SHIMADZU 社製) を用いた. 上記のように作製した  
5 試験片 “図 1” を万能試験機の “図 3” に示す位置にワッシャーを試験片と万  
能試験機の間に入して設置し, ステンレス棒を治具で固定して, クロスヘッ  
ドスピードを 2mm/min とし, 上下双方より垂直的引っ張り荷重を加えた. 加え  
た荷重にともなう XY レコーダー上の波形のピーク値を最大引っ張り接着強度と  
した. 試験は硬化 1 日後の 3 種類の試験片 (n=5) (純チタン, ステンレス鋼, 銀合  
10 金) について行った.

2) 曲げ試験

測定には万能試験機 (AG - I, SHIMADZU 社製) を用い, 支点間距離 10mm, クロス  
ヘッドスピードは 1mm/min で, 曲げ試験を行い, XY レコーダー上の波形の最大ピ  
ーク値を破壊点とした. 試験は 4-META レジンプレート単体, レジン硬化 1 日後  
15 の 3 種類の試験片 (純チタン, ステンレス鋼, 銀合金) について行った. “図 4”

3) 曲げ試験後の屈曲面の観察

測定には万能試験機 (AG-I, SHIMADZU 社製) を用い, 支点間距離 10mm, 臨床で  
の術者のベンディング速度を想定し 100mm/min で, 曲げ試験を行った. レジン硬

化1日後と1ヶ月後の試験片（純チタン, ステンレス鋼, 銀合金）について, 各5枚ずつ, 0°, 30°, 60°, 90° の角度まで屈曲させ, 屈曲部表面をマイクロ스코プ（DIGITAL MICROSCOPE VHX - 900, KEYENCE 社製）で屈曲面の観察を行った.

#### 4) 各金属からの無機成分溶出試験

- 5 純チタン, ステンレス鋼, 銀合金単体を各1枚ずつ, 試料以外からの目的元素の汚染を最小限にするため滅菌精製水(滅菌精製水「ヨシダ」, 吉田製薬株式会社)5ml に浸漬し, 密封後 37°Cで1週間静置したものを試験液とした. その水溶液を用いて無機成分溶出量を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICAP 6300 DUO VIEW, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)で測定した. 測定条件は
- 10 以下の通りである.

高周波出力 1150W

ネブライザー流量 0.60 L/min

補助ガス 0.5 L/min

最大積分時間 30 秒 (繰り返し3回)

- 15 波長 (分析線)

チタン 3349nm

鉄 2599nm ニッケル 2316nm クロム 2677nm

銀 3280nm インジウム 2306nm パラジウム 3404nm

測定基準値 0.1ppm 以下は測定限界値以下とした。

5) 銀合金からの無機成分溶出試験

銀合金単体, レジン硬化1日後, 1ヶ月後に, 0°, 30°, 60°, 90° の角度で曲げ試験を行った試験片を各 1 枚ずつ滅菌精製水(滅菌精製水「ヨシダ」, 吉田製薬

- 5 株式会社)15ml に浸漬し, 密封後 37°Cで1ヶ月静置したものを試験液とした. その試験液を用いて無機成分溶出量(銀, インジウム, パラジウム)を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICAP 6300 DUO VIEW, サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)で測定した<sup>17)</sup>. 測定条件は以下の通りである.

高周波出力 1150W

- 10 ネブライザー流量 0.60L/min

補助ガス 0.5 L/min

最大積分時間 30 秒 (繰り返し3回)

波長 (分析線)

銀 3280nm インジウム 2306nm パラジウム 3404nm

- 15 測定基準値 0.1ppm 以下は測定限界値以下とした。

結果:

1) 引っ張り接着強度試験

最大強度（平均値±S.D.）は純チタン(n=5)では  $18.9 \pm 5.1$ MPa, ステンレス鋼(n=5)は  $13.6 \pm 2.7$ MPa, 銀合金(n=5)は  $9.0 \pm 2.4$ MPaであった。また、マイクロスコ  
ープによる試験後の破壊表面観察の結果, 被着体によらず全て平均的に 60%  
4-META レジン凝集破壊と 40%界面破壊の混合破壊が認められた。“図5”“図6”

## 5 2) 曲げ試験

4-META レジンプレート単体 (n=5) での最大曲げ強度（平均値±S.D.）は  $74.7 \pm 11$ MPa であった。純チタン(n=5)では  $729.6 \pm 78.5$ MPa, ステンレス鋼(n=5)は  $514.8 \pm 46.1$ MPa, 銀合金(n=5)は  $404.8$ MPa±80 であった。“図7”

## 3) 曲げ試験後の屈曲面の観察

### 10 i) レジン硬化1日後の屈曲面の観察

純チタン

屈曲角度 30° 5 枚中 2 枚が屈曲部のレジン表層に割れが生じていたが, 金属芯の露出は認めなかった。3 枚に金属芯に達するレジン部の割れを認めた。

屈曲角度 60° 2 枚の試験片に金属芯に達するレジン部の割れを生じた試験片, 3

15 枚の試験片に金属芯の破折, レジン部の破断が生じた試験片を認めた。

屈曲角度 90° 全ての試験片に金属芯の破折, レジン部の破断が生じた試験片を認めた。

ステンレス鋼

全ての試験片においてレジン部の著明な破断, 金属芯の露出はほぼ認められなかった.

銀合金

屈曲角度 30° レジン部の割れを認められなかった.

- 5 屈曲角度 60° レジン部の著明な破断, 金属芯の露出はほぼ認められなかった.

屈曲角度 90° 屈曲部のレジン部の割れが生じ, 一部金属芯の露出が生じた試験片を認めた.

ii) レジン硬化1ヶ月後の屈曲面の観察

純チタン, ステンレス鋼, 銀合金

- 10 屈曲角度 30°, 60°, 90° 全ての試験片でレジン部の破断, 金属芯の露出を認めた. “図8” “表1”

4) 各金属からの無機成分溶出試験

チタン, ステンレス鋼からの無機成分溶出はすべて測定限界値以下であった.

銀合金は, 銀のみ 0.1ppm 以上の溶出を検出した. インジウム, パラジウムは全て

- 15 の試験片で測定限界値以下であった. “表2”

5) 銀合金からの無機成分溶出試験

銀合金単体からは銀のみ 0.1ppm 以上の銀の溶出を認めた. インジウム, パラジウムは全ての試験片で測定限界値以下であった.

レジン硬化 1 日後の試験片では, 屈曲角度 30° , 60° いずれも測定限界値以下であった。 屈曲角度 90° では 1 試験片のみ 0. 1ppm 以上の銀の溶出を認めた。

レジン硬化 1 ヶ月後の試験片では 1 試験片のみ 0. 1ppm 以上の銀の溶出を認めた。 屈曲角度 60° , 90° の試験片ではいずれも 0. 1ppm 以上の銀の溶出を認めた。

- 5 インジウム, パラジウムは全ての試験片で測定限界値以下であった。 “表 3”

考察:

- 骨接合材料の具備すべき性質には操作性, 長期安定性, 生体親和性などいくつかの条件が求められる。 骨接合材料への接着による生体への応用は, 1950 年弓削<sup>18)</sup>によって Biogelatin による組織接着及び組織癒合促進法が試みられている。 1958 年には Bloch<sup>19)</sup>が骨折部に接着材を使用した報告があり, 以後接着での生体接合の実験報告は多くみられるようになった。 2009 年には, Russell<sup>20)</sup>らが骨折部を接着にて固定する実験を行い, 良好な結果が得られたことを報告した。

- 生体材料の中で骨接合材料として現在主に応用されているのは骨形成がおこる生体不活性材料であるチタン, 介在性骨形成を示し, 骨との界面に線維性被膜を形成する生体許容性材料であるステンレス鋼, コバルトクロム合金<sup>21)</sup>である。 本実験で使用した各金属芯の特徴は以下である。 チタンは生体適合性, 親和性に優れ, 金属アレルギーに対するの抑制効果, 耐食性・耐熱性に優れ, 軽くて高強度

であるが、加工が困難である。ステンレス鋼はチタンと比較し、曲げ加工がしやすいが、生体における耐防食性が劣り、長期間体内に埋入すると隙間腐食や擦過腐食を起こすことがあり、またニッケルを含むため、生体への発癌性ならびにアレルギー反応が懸念される。銀合金は歯科用金属として主に用いられ、機械的性質に優れ、安価であるが、耐腐食性に劣り、アレルギー反応が懸念される。チタンは、線維組織を介在せずに直接材料に骨が接触するため、コバルトクロム合金やステンレス鋼に比べて生体適合性、親和性が優れていることから臨床上最も用いられている。

10 引っ張り接着強度試験では各金属芯と 4-META レジンは 9.0~18.9Mpa の接着強さを得ることができ、4-META レジンプレートの強化材料として使用できると考えられた。

曲げ試験の測定では 4-META レジンプレート単体と比較して、金属芯を入れた 4-META レジンプレートは機械的性質の向上が認められ、各金属共に強化材として利用可能であると考えられた。

15 4-META レジンは空気との界面や水分との接触面からゆっくり経時的に重合が進み、弾性が失われるため、硬化時間による重合、弾性変化については術者の操作方法や環境により大きく左右されることになり、詳細な比較検討は困難である。本実験でレジン硬化 1 日後、1 か月後に屈曲試験を行った目的は、臨床で使用

することを想定し、プレートベンディング を行った際の 4-META レジンの破断状態を比較検討するためである。

曲げ試験後の屈曲面の観察では、レジン硬化 1 日後の曲げ試験でステンレス鋼は屈曲角度  $90^\circ$  以内、銀合金は屈曲角度  $60^\circ$  以内ではレジン部の破断による金属の露出を認めず屈曲できる可能性があったが、純チタンやレジン硬化 1 ヶ月後の曲げ試験ではレジン部の破断による金属の露出を多く認めた。

レジン部の破断は、金属芯とレジンが共に破壊される場合とレジン部表層のみ破壊される場合が考えられた。共に破壊される場合はレジン表層から内面に向かって破断が起こる場合、金属芯の破折により、その部分を中心として内面より破断が起こる場合が考えられた。金属芯が破折した場合、レジンの伸展の範囲であればレジンの破断は起こらず金属芯の露出は認めなかった。

両者を区別することは困難であるが、本実験における金属露出の原因は、レジン硬化 1 日後の純チタンの曲げ試験では、金属芯の破折による内面からの破断、レジン硬化 1 ヶ月後のステンレス鋼と銀合金の曲げ試験では、経時的な重合度や粘弾性の変化などによるレジン表層から内面に向かって破断が起きた可能性がある。

接着面の破壊要因は機械的な物性の変化（弾性率、粘弾性の変化、割裂の成長など）と化学的な性状変化（重合度、組成変化など）の 2 種類に大別されている。

レジン硬化 1 日後の曲げ試験では屈曲角度が大きくなるにつれ、金属露出が多くなる傾向があり、硬化 1 ヶ月後の曲げ試験では全ての試験片において金属露出があったことは、レジン硬化の初期には金属芯の微細な破折から金属芯とレジンの接着強度は失われ、後期にはレジンの経時的な機械的・化学的物性の変化により

5 接着面の破壊が起こると考えられた。

無機成分溶出試験では、純チタン、ステンレス鋼単体は無機成分の溶出は測定限界値以下であった。銀合金単体では無機成分の溶出を認めたが、レジンに覆われることにより銀の溶出を軽減することができた。曲げ応力がかかった際にレジン部の破断が起こった場合には金属の溶出を防ぐことはできなかった。しか

- 10 し、屈曲試験後の屈曲面の観察にてレジン部の破断による金属露出が認められたにもかかわらず、銀合金からの溶出試験では銀の溶出が測定限界値以下の試験片も認めた。0.1ppm 以上の銀の溶出があった試験片は測定限界値以下の試験片に比べて肉眼的に著明な破断を認めていた。これは金属面の露出面積が大きいほど銀の溶出が多くなると考えられた。肉眼的に金属の露出を観察できな
- 15 った試験片において銀の溶出は認めなかった。また、レジンと金属の接着界面は長期水中留置により破壊される可能性がある」と大野らは報告している<sup>22)</sup>。金属と 4-META レジンとの接着は、金属表面に形成された酸化膜に水分が吸着し、その水分を介して接着性モノマーに含まれている親水基が結合することによって生

じるとされている。レジン重合後、水に浸漬するとレジンの吸水によって膨張し、重合収縮を補うことが報告されている<sup>23)</sup>。また、加熱重合レジンの熱収縮と重合硬化時間からなる硬化収縮率は、重合直後では 0.25～0.46%であるが、吸水によって 15～45%が補償されると報告されている<sup>24)</sup>。本実験結果においても吸水による内部応力の緩和、界面剥離の効果が減少したことにより、銀の溶出が軽減できたことが想定されるが、長期留置での吸水による接着面の劣化の進行も否定できない。安価で加工のしやすい銀合金の使用は臨床上有意義と考えられたが、予期せぬ外力によりプレートが変形したり、長期留置によりレジンを剥奪したりすることにより無機成分の流出が起こることが予想される。銀イオンに関する生体内での長期的残留、蓄積による毒性に関する報告はない。米国環境保護庁（EPA）の飲料水規則によれば、飲料水中の銀の規制値は 0.1ppm となっており、銀化合物による発癌性、急性暴露、慢性暴露による影響を否定している。銀を摂取したことによる病害としては、銀沈着症が挙げられるが、銀沈着症は皮膚の色素沈殿であり、有害作用・機能障害の報告はない。しかし、生体適合性、アレルギー反応の観点からは現段階での骨接合材料としての銀合金の使用は不適である  
と考える。

以上より、4-META レジンプレートに使用する金属芯は生体材料を使用し、強度を必要とする部位にはステンレス鋼芯、加わる応力が軽度または長期的留置が

必要な部位はチタン芯が望ましい。また、金属強化型 4-META レジンプレートは術時のベンディング操作を考慮すると、4-META レジンが硬脆くなり破断し易くなる直前の手術前日に作製することが望ましいと考えられる。一方、4-META レジンの生体内での安定性については、兼古がウサギ下顎骨に 4-META レジンプレートを適用した結果、1 2 週後においても 4-META レジン上に骨増生を認めるとともに組織学的観察においても異常な炎症所見は見られなかったと報告しており<sup>16)</sup>、他にも同様の観察結果が報告されている<sup>25)26)</sup>。しかし、金属芯と 4-META レジンとの界面との接着安定性、4-META レジンおよび金属芯の破断による影響については動物実験などによりさらに詳細に検討することが望まれる。

10

まとめ：

4-META レジンプレートの臨床応用を考え、強度を付加するため金属芯入り 4-META レジンプレートを作製した。ステンレス鋼芯、チタン芯を用いることで実用の可能性が高まったと考えられる。

15

謝辞：本稿を終えるにあたり，ご指導・ご校閲を頂きました帝京大学医学部形成・口腔顎顔面外科学講座 小室裕造主任教授，平林慎一名誉教授，直接ご指導  
5 頂きました市ノ川義美准教授，兼古晃輔博士，さらに本研究にご助言頂きましたサンメディカル株式会社 宮越照一博士，竹端知子氏，ならびに福島県ハイテクプラザ 内田達也氏に深く感謝申し上げます。最後に帝京大学医学部形成・口腔顎顔面外科学教室員をはじめとする諸兄に心から御礼申し上げます。

10

15

文献:

- 5 1) 中林宣男, 竹山守男, 小島克則, 他: 歯科用即効性レジンに関する研究(第19報)  
—4-META-MMA-TBB系レジンの前処理象牙質への接着. 歯理工誌, 1982;23, 29-33
- 2) 阿部義人, 中林宣男: モノマー浸透性歯質への接着の関係. 歯材器, 1985;4, 106-111
- 3) 阿部義人: 象牙質への接着性モノマーの浸透性と接着強さの関係—  
4-META, Phenyl-P, HNPMの比較—. 歯材器, 1986;5, 839-851
- 10 4) 水沼 徹, 中林宣男: 象牙質コラーゲンの構造と接着強さの関係—  
4-META/MMA-TBB系レジンの象牙質への接着—. 歯材器, 1986;5, 471-474
- 5) 秋元隆宏: MMA-TBB0系レジンの象牙質への接着に関する研究. 歯材器, 1991;10, 42-54
- 15 6) 諸星祐夫, 井上 孝, 下野正基, 他: 歯髄保存療法に有効な 4-META・MMA-TBB系  
接着性レジン—その2 細胞反応に関する実験的検索—. 接着歯学, 1992;10, 235-239
- 7) 野口祐史, 菅谷 勉, 山本俊樹, 他: スーパーボンドによる逆根充直後の血液が

- 接触した場合の封鎖性への影響. 日歯保存誌 42(秋季特別号), 1999;181, B-83
- 8) 野口祐史, 菅谷 勉, 田中佐織, 他: スーパーボンド逆根充直後に血液が接した場合の表面性状. 日歯保存誌 43(春季特別号), B-31, 2000; 97, B-31
- 9) 菅谷 勉, 野口祐史, 長谷川有紀子, 他: 歯根端切除時に 4-META/MMA-TBB レジン
- 5 を root-end sealant として用いた場合の臨床成績. 日歯保存誌, 2002;45, 62-67
- 10) Sugaya T, Noguchi, Miyaji H, etc: Prognosis of periradicular surgery using 4-META/MMA-TBB resin as root-end sealant. J Dent Res, 2003; 82(special issue), 117, Abstr, NO, 0836
- 11) 野口祐史, 菅谷 勉, 加藤 熙: 縦破折した歯根の接着による治療法 第1報
- 10 培養歯根膜細胞を用いた接着性レジンセメントの毒性の検討. 日歯保存誌, 1997;40, 1453-1460
- 12) 野口祐史, 菅谷 勉, 加藤 熙. 縦破折した歯根の接着による治療法 第2報 接着性レジンセメントで接着・再植した場合の組織学的検討. 日歯保存誌, 1997;40, 1453-1460
- 15 13) Sugaya T, Kawanami M, Noguchi H, etc: Periodontal healing after bonding treatment of vertical root fracture. Dent traumatol, 2001; 17, 174-179
- 14) 富田真仁, 菅谷 勉, 川浪雅光: 垂直的歯根破折に口腔内接着法と口腔外接着・再植法を行った場合の歯周組織の治癒. 日歯保存誌, 2002; 45, 787-796

- 15) 森田定雄, 元島謙司, 古屋光郎, 他. 接着性骨セメント (4-META/MMA-TBB) に対する生体骨の反応. 日臨バイオメカニクス誌, 1993;14, 437-441
- 16) 兼古晃輔: 4-MEATA/MMA-TBB レジンプレート骨接合システムの下顎骨骨折への応用. 帝京医学雑誌, 2013;36(1), 1-22
- 5 17) 佐藤穂子. ポリプロピレン製ポイントの安全性に関する研究—ガッタパーチャポイントとの比較—. 奥羽大学歯学誌, 2009;36(4) 129-138
- 18) 弓削則之: 創縁の接着剤に関する研究第1報. 日外会誌, 1950;51, 372-374
- 19) Bloch, B: Bonding of fractures by plastic adhesives. J. Bone&Joint Surgery, 1958;40B, 804-812
- 10 20) Hui Shao, Kent N. Bachus, Russell J. Stewart: A Water-Borne Adhesive Modeled after the Sandcastle Glue of *P. californica*<sup>a</sup>. MacromolBiosci, 2009;9(5) 464-471
- 21) 山室隆夫, 大西啓靖: 整形外科医用材料マニュアル. 金原出版, 東京, 1992;81-83
- 15 22) 大野弘機, 遠藤一彦: 接着界面 (金属/レジン) の破壊因子. 日本歯科理工学会誌, 2014; Vol. 33 No. 3, 205-217.
- 23) Skinner EW, Cooper: Physical properties of denture res-ins Part I. Curing shrinkage and water sorption. J Dent Res 1979;58:1522-1532.

24) 立野治雄:義歯床用加熱重合レジンの寸法精度に関する基礎的研究. 鶴見歯学. 1985;11:89-107.

25) 中塚 愛, 川村直人, 菅谷 勉, 他. 4-META/MMA-TBB レジンと骨との接着の長期安定性, 歯材器 2008 ; 27(6) : 455-65.

5 26) John W. Werning, Anthony J. Maniglia, James M. Anderson. Biomechanical Assessment of a New Adhesive Bone Cement for Otologic Surgery. American Journal of Otology 1995 ; 16 : 269-76.

10

15

英文タイトル:

5 About comparative examination of the metallic reinforcement type  
4-META/MMA-TBB resin plate.

英文著者名・所属:

Takuya Mita

Department of Plastic, Oral and Maxillofacial Surgery, Teikyo University

10 School of Medicine

英文抄録:

Background:

We were trying the applicability of 4-META/MMA-TBB resin plate to the bone  
joint by adhering method. But, 4-META/MMA-TBB resin plate was sometimes  
15 broken by a strong stress. Therefore, in order to improve the mechanical  
strength of 4-META/MMA-TBB resin plate, metal fragment was placed in the  
4-META/MMA-TBB resin plate as a core material, and their effects were  
examined.

Methods:

4-META/MMA-TBB resin was used for a resin, and titanium, a stainless steel and silver base alloy were used for metal respectively. Testing specimens  
5 were prepared by immersing metal fragments in polymerizing liquid of 4-META/MMA-TBB resin.

Bond strength test, bending test and effusion test of 4-META/MMA-TBB resin plate containing metal core were carried out at 1 day after and 1 month after indurating, respectively.

10

Result:

#### 1. Adhesive strength

The tensile bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to each metal were sufficient for application use.

#### 15 2. Observation by a microscope

1 day after indurating of 4-META/MMA-TBB resin with metal core, many of test pieces didn't admit fracture of a resin. But 1 month after indurating, fractures were found in 4-META/MMA-TBB resin part of all the

specimens.

### 3. ICP-MS

The amount of Metal elution to water from the non-fractured specimens was reduced definitely.

### 5 Conclusions:

Use of biomaterial is desirable in reinforcement of 4-META/MMA-TBB resin plate.

keyword:

4-META/MMA-TBB resin, bond, PLATE FOR OSTEOSYNTHESIS, metal reinforcement

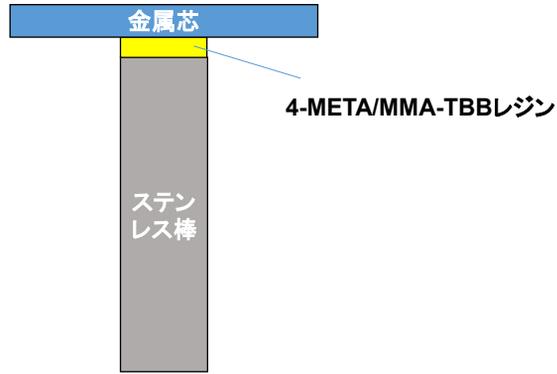


図1

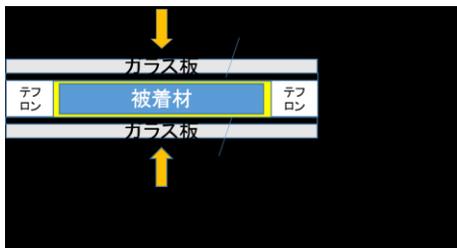


図2

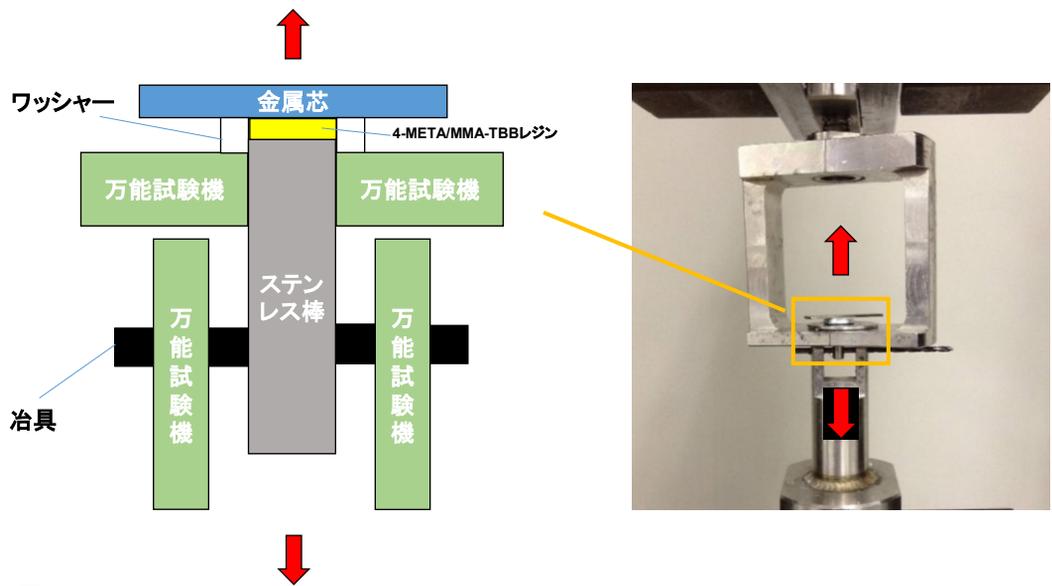


図3

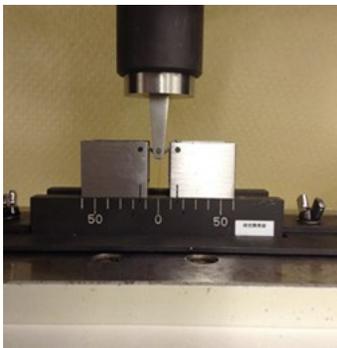


図4

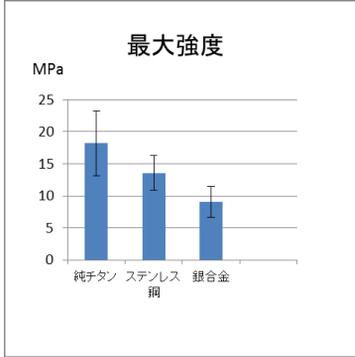


図5

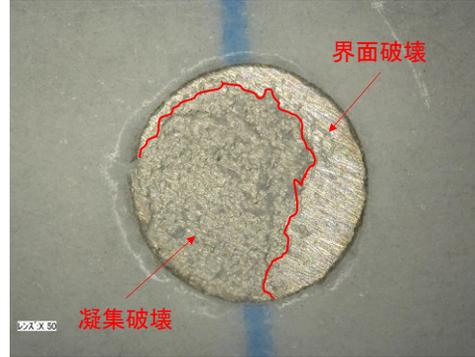


図6

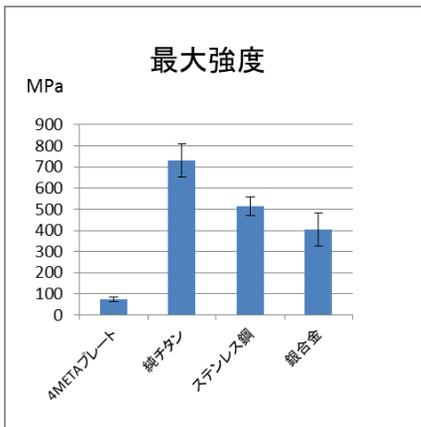


図7

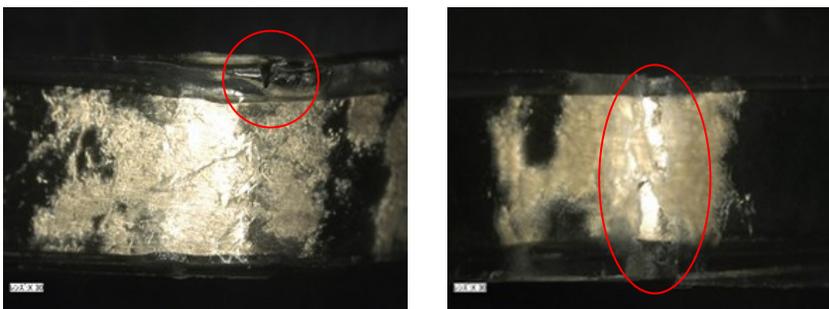


図8

硬化1日後(各5枚)

金属種類 \ 屈曲角度	30°	60°	90°
純チタン	3	5	5
ステンレス鋼	0	1	0
銀合金	0	2	3

硬化1ヶ月後(各5枚)

金属種類 \ 屈曲角度	30°	60°	90°
純チタン	5	5	5
ステンレス鋼	5	5	5
銀合金	5	5	5

表1

純チタン	Ti	—
ステンレス鋼	Fe	—
	Ni	—
	Cr	—
銀合金	Ag	4.289ppm
	In	—
	Pd	—

表2

	Ag	In	Pd
金属プレート (n=1)	0.2155ppm	—	—
屈曲試験片 硬化1日後			
0° (n=5)	—	—	—
30° (n=5)	—	—	—
60° (n=5)	—	—	—
90° (n=5)	1/5 >0.1ppm	—	—
屈曲試験片 硬化1ヶ月後			
0° (n=5)	—	—	—
30° (n=5)	1/5 >0.1ppm	—	—
60° (n=5)	5/5 >0.1ppm	—	—
90° (n=5)	5/5 >0.1ppm	—	—

表3

図1 引っ張り接着強度試験用試料

図2 試験片の作製 左:試験片作製時の横断面図 右:完成した試験片

図3 引っ張り接着強度試験 左 設置した試験片の縦横断面図 右 設置場所と引っ張り荷重方向

図4 万能試験機による曲げ試験 左:万能試験機による試験片の曲げ 右:応力を加えた部位

図5 引っ張り接着強度試験

図6 銀合金の引っ張り接着強度試験後のステンレス棒接着面

図7 曲げ試験 曲げ試験による各試験片の最大強度の比較

図8 マイクロスコープによる屈曲面の観察 左:金属露出の生じていない試験片と右;金属露出の生じた試験片の比較 ○はレジンの破断部分

表1 硬化1日後,1ヶ月後の屈曲面の観察 硬化1日,1か月後の各試験片における金属芯露出枚数の比較

表2 各金属からの無機成分溶出試験 各金属の主な無機成分溶出の比較

表3 銀合金からの無機成分溶出試験 硬化期間、屈曲度別の無機成分溶出を比較