



Title	ビニルモノマーのヒト象牙質に対するグラフト重合に関する基礎的研究
Author(s)	井谷, 秀朗
Citation	北海道大学. 博士(歯学) 甲第3022号
Issue Date	1992-03-25
DOI	10.11501/3088395
Doc URL	<a href="http://hdl.handle.net/2115/49796">http://hdl.handle.net/2115/49796</a>
Type	theses (doctoral)
File Information	000000249572.pdf



[Instructions for use](#)



ビニルモノマーのヒト象牙質に対する  
グラフト重合に関する基礎的研究

Fundamental Study on Graft Polymerization of Vinyl Monomer onto Human Dentin

1991年

北海道大学大学院歯学研究科  
歯学基礎系歯科理工学専攻

井谷秀朗



①

目次

ビニルモノマーのヒト象牙質に対する

グラフト重合に関する基礎的研究

Fundamental Study on Graft Polymerization of Vinyl Monomer onto Human Dentin

1991年

北海道大学大学院歯学研究科  
歯学基礎系歯科理工学専攻

井谷 秀朗



# 目次

1. 序論	1
2. 方法	
2.1. ヒト象牙質粉末の作成	9
2.2. モノマーの精製	9
2.3. 開始剤	10
2.4. 酸およびソルビライザー	11
2.5. 重合操作	
1) 種々の開始剤によるグラフト重合	11
2) 過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤を用いる重合	12
3) 硝酸セリウムアンモニウム-酸を開始剤とする系	12
4) 硝酸セリウムアンモニウムを開始剤とし可視光線を照射する系	12
2.6. 重合後の処理	
1) 重合停止	13
2) 濾過	13
3) 抽出	14
2.7. 重合率, グラフト率, グラフト効率の算出	14
2.8. 赤外吸収スペクトル分析	15
2.9. グラフト化した象牙質のアセトン懸濁液の安定性	15
3. 結果	



3.1.	コラーゲンに対してグラフト重合が確認されている 開始剤によるメタクリル酸メチルのヒト象牙質への グラフト重合性 . . . . .	16
3.2.	過硫酸カリウム単独開始剤および過硫酸カリウム- チオウレア・レドックス開始剤がメタクリル酸メチルの 象牙質へのグラフト重合に及ぼす諸要因	
1)	開始剤の濃度の影響 . . . . .	17
2)	重合温度および雰囲気の影響 . . . . .	17
3.3.	各種の酸存在下における硝酸セリウムアンモニウム によるメタクリル酸メチルの象牙質へのグラフト重合に 及ぼす諸要因	
1)	酸および重合容器の種類の影響 . . . . .	18
2)	重合時間の影響 . . . . .	18
3)	重合温度の影響 . . . . .	19
4)	硝酸の濃度の影響 . . . . .	19
3.4.	酸を共存させないで硝酸セリウムアンモニウムを開始剤 として可視光線を照射する場合のメタクリル酸メチルの 象牙質へのグラフト重合に及ぼす諸要因	
1)	可視光線の照射と重合時間の影響 . . . . .	20
2)	硝酸セリウムアンモニウム濃度の影響 . . . . .	20
3)	ソルビライザーと硝酸との相互関係 . . . . .	20
3.5.	グラフト化した象牙質のアセトン懸濁液の安定性 . . . . .	21

#### 4. 考察

4.1.	象牙質粉末表面にグラフト重合能を有する開始剤 . . . . .	22
4.2.	過硫酸カリウム単独および過硫酸カリウム- チオウレア・レドックス系開始剤が象牙質への メタクリル酸メチルのグラフト重合に及ぼす諸要因と グラフト重合機構 . . . . .	25



4.3. 各種の酸水溶液における硝酸セリウムアンモニウムが  
 ヒト象牙質へのメタクリル酸メチルのグラフト重合に  
 及ぼす諸要因とグラフト重合機構 . . . . . 29

4.4. 硝酸セリウムアンモニウム-可視光線照射による  
 メタクリル酸メチルのヒト象牙質へのグラフト重合に  
 及ぼす諸要因とグラフト重合機構 . . . . . 31

4.5. ポリメタクリル酸メチルグラフト化象牙質の有機溶媒  
 への分散性およびその安定性 . . . . . 35

5. 結論 . . . . . 37

文献 . . . . . 40

図表 . . . . . 47

謝辞 . . . . . 80



# 1 . 序 論

修復処置における修復物と歯質との接着性は、(1)長期間にわたる臨床研究によって解明され、修復法による差異を明らかにするためには通常3～5年にわたる臨床研究が必要である、しかし、(2)接着性のある程度の目安は接着強さの測定によって得ることができると報告されている<sup>1)</sup>。

ここに、過去4年間の内外の著名歯科雑誌<sup>2)</sup>における高分子系修復物とエナメル質および象牙質との接着強さの推移を挙げた。エナメル質との引張接着強さの平均値は、1988年 17.7MPa (文献数10)、1989年 16.9MPa (文献数8)、1990年 14.4MPa (文献数3)、1991年 16.6MPa (文献数3)である。これに対して象牙質との引張接着強さの平均値は、1988年 13.6MPa (文献数11)、1989年 11.7MPa (文献数22)、1990年 12.0MPa (文献数12)、1991年 11.2MPa (文献数15)であり、(1)4年前から今日までのエナメル質に対する接着強さは高く、17～18MPa程度であること、(2)象牙質に対する接着強さは4年を経過してもなお低く、11～12MPa程度であることがはっきりと示された。すなわち、象牙質と高分子系修復物との接着強さはエナメル質と比較して未だに低い接着強さしか得られていないことが指摘される。

修復用レジンと象牙質との接着強さおよび接着耐久性の向上に対する端緒を拓いた研究がBowenらによって行われた。1965年、Bowen<sup>3)</sup>は歯質の無機成分であるヒドロキシapatiteと化学的な結合をする *n*-phenylglycine



glycidyl methacrylate (NPG-GMA) を合成し, 象牙質との接着強さが 4.5MPaであることを報告した. この NPG-GMA をボンディング剤とする Cosmic bond (De Trey社) が商品化された. また, Bowenら<sup>4)</sup> はこれに類似した n-(p-toltyl)glycine glycidyl methacrylate (NTG-GMA) を合成し, 象牙質との接着強さが 13.1MPaであることを報告した. この研究に基づいて, NTG-GMAと pyromellic acid dianhydride-2-hydroxyethyl methacrylate (PMDM) とをボンディング剤とする Tenure system (Den Mat社) が商品化された. 一方, 増原, 中林ら<sup>5)</sup> は 2-hydroxy-3- $\beta$ -naphthoxypropyl methacrylate (HNPM)<sup>6)</sup>, 4-methacryloxyethyl trimellitic acid anhydride (4-META)<sup>7)</sup> および 2-methacryloyloxyethyl phenyl phosphate (Phenyl P)<sup>8)</sup> などの接着機能性モノマーの合成およびその基礎的研究から, 分子中に疎水性基と親水性基とを合わせ持つモノマーが象牙質との接着に有効であることを見出した. この Phenyl Pは 40%リン酸でエッチングした牛象牙質に対し, 8.5MPaの引張接着強さを有することを報告した<sup>9)</sup>. この研究に基づき, Phenyl P 関連物質をボンディング剤とするクリアフィル (クラレ社) が商品化されている.

しかし, このようなボンディング剤だけの使用では, 歯牙硬組織, 特に象牙質との接着強さおよび接着耐久性が不十分であることが判明した. 1970年代中頃から, 歯牙硬組織との接着性を有する機能性モノマーの開発研究とともに, 象牙質の表面を改質する前処理剤についての研究が活発に行なわれた. Fusayamaら<sup>10, 11)</sup> は, エナメル質と同様に象牙質をリン酸でエッチングしてスメア層を除去するとともに象牙細管を露出させ, その中に resin tag を形成することによって接着性を改善するト



ータルエッチング法を提唱した。1980年、Bowen<sup>1,2)</sup>はクエン酸でスマア層を除去した象牙質に塩化第二鉄を作用させて象牙質表面を改質するという研究を行った。また、1982年、同じくBowenら<sup>4)</sup>は6.8%シュウ酸第二鉄で象牙質表面を改質し、NTG-GMAとPMDMをボンディング剤として使用した場合の引張接着強さは13.1MPaであると報告した。同年、中林ら<sup>1,3)</sup>は10%クエン酸-3%塩化第二鉄溶液(10-3処理液)で象牙質表面を改質すると接着力が向上することを見出した。すなわち、ヒト象牙質に対する4-METAを含有するmethyl methacrylate(MMA)の引張接着強さが未処理象牙質では2.4MPaであるのに対し、10-3処理した象牙質では17.5MPaに向上することを報告した。

修復用レジンと象牙質とのより一層の接着性向上のため、ボンディング剤と前処理剤とに加えて新たにプライマーの使用が考案された。プライマーは前処理剤によってスマア層を除去した後に塗布し、それによってボンディング剤の効果をさらに高めるものである。1984年、Munksgaardら<sup>1,4)</sup>はヒト象牙質を0.5M ethylenediamine-tetraacetic acid(EDTA)で前処理した後、5% Glutaraldehydeと35% hydroxyethyl methacrylate(HEMA)を塗布することにより24時間後の引張接着強さ17.8MPaを得た。

前述したBowenらの研究は象牙質のヒドロキシアパタイトへの化学結合の形成、増原・中林らの研究は清掃・改質法、象牙質への接着機能的モノマーの拡散・含浸という物理的現象の発現をめざしていると言える。

一方、増原ら<sup>1,5-2,2)</sup>は1960年代初頭から象牙質中の有機成分であるコラーゲンと化学的に結合するレジンについての研究を開始していた。すなわち、tri-n-butyl



borane (TBB) を用いると① MMA とヒト象牙質との引張接着強さが24時間後で18.6~39.2MPa であること<sup>16)</sup> ② 接着耐久性が37℃の水中に10日間浸漬後の引張接着強さで9.8~29.4MPa であること<sup>16)</sup> を報告した。このような象牙質に対する MMA-TBB系レジンの接着性の向上の主要因は、この開始剤による MMAの象牙質へのグラフト重合であることを見い出した。藤沢<sup>23, 24)</sup> はグラフト重合の開始点がコラーゲン線維のポリペプチドの主鎖の $\alpha$ 位の炭素であると推定した。これらの一連の研究の成果から、1970年、世界で最初に象牙質に対して接着性を有する修復用レジンとしてパラカーフ (Kulzer社) が商品化された。現在ではこのパラカーフに加え、さらに発展させた形でオルソマイトスーパーボンド、スーパーボンドC&B、スーパーボンドDライナーが発売されている。しかし、パラカーフは象牙質に対して化学的に接着するという優れた性質を持つ反面、マトリックスレジンはPMMAおよびMMAであったために強度と耐磨耗性に劣っており、しかも吸水性による変色が起こりやすいという欠点があったことから、現在ではほとんど使用されていない。

ヒト象牙質のコラーゲンの化学構造に類似するものとして皮革、羊毛、絹などがある。これらのコラーゲン類似物質に対するビニルモノマーのグラフト重合が各種の開始剤で起こることが報告されている。

1967年、Imaiら<sup>25)</sup> はセリウム塩の硝酸水溶液によるMMAとアクリルアミドの卵白アルブミンへのグラフト重合に関する研究で、MMAのグラフト率が重合温度30℃で1590%であることを報告した。1968年、Imaiら<sup>26)</sup> はセリウム塩の硝酸水溶液によるMMAの牛血清アルブミンへのグラフト重合に関する研究で、重合温度30℃でグラフト率92%であることを報告した。1969年、Raoら<sup>27)</sup> は



セリウム塩の硝酸水溶液による MMAの水牛皮革から調製したコラーゲンへのグラフト重合に関して研究しており、未処理コラーゲンで室温下でのグラフト率が159.60%であるということ、およびそのグラフト開始点について報告している。1971年、Raoら<sup>28)</sup>はセリウム塩の硝酸水溶液による MMA, methyl acrylate, acrylamideの水牛皮革から調製したコラーゲンへのグラフト重合に関して研究しており、室温での重合で得られたグラフトポリマーのキャラクタリゼーションについて報告している。1971年、岡本ら<sup>29)</sup>はセリウム塩による MMAの牛皮粉末へのグラフト重合について研究しており、重合温度85℃でグラフト率100%と高い値を得ている。1972年、岡本ら<sup>30)</sup>はセリウム塩の硫酸水溶液による MMAの牛皮粉末へのグラフト重合について研究し、開始剤濃度、重合時間、pHがグラフト重合性に及ぼす影響を調べており、開始剤濃度がある濃度以下ではグラフト重合は進行しない、グラフト重合が重合温度40℃で円滑に進行する、グラフト重合速度が比較的速い、グラフト重合は硫酸の濃度に依存する、と報告している。1973年、Brauerら<sup>31)</sup>はセリウム塩による種々のモノマーの牛皮から調製したコラーゲン粉末とコラーゲンシートに対するグラフト重合において、重合温度23℃での MMAのグラフト率が21%であると報告している。1980年、Misraら<sup>32)</sup>はセリウム塩の硝酸水溶液による MMA, acrylic acid, ethylacrylate, vinyl acetate, methyl acrylateの羊毛へのグラフト重合について比較しており、重合温度55℃で MMAのグラフト率が40.40%であると報告している。1986年、Amudeswariら<sup>33)</sup>はセリウム塩による HEMAと MMAの水牛皮革から調製したコラーゲンへのグラフト重合について研究しており、MMAとHEMAの比率がグラフト重合性に及



ぼす影響を詳細に調べて、重合温度28℃において MMAと HEMAの比率（モル比）が2：3の場合グラフト率124%が得られることを報告している。

1965年、Araiら<sup>34)</sup>は過硫酸カリウム-ハロゲン化リチウムによるMMAの羊毛へのグラフト重合について報告しており、その中でハロゲン化リチウムとしてLiCl, LiBr, LiIを用いて比較しており、重合温度30℃においてグラフト率が65.2%であるLiBrが最もグラフト重合に有効であることを報告している。1968年、Araiら<sup>35)</sup>は過硫酸カリウムおよび過硫酸カリウム-LiBrによるMMAの羊毛、絹へのグラフト重合について報告しており、グラフト重合物の赤外スペクトル法による解析を報告している。1971年、Araiら<sup>36)</sup>は過硫酸カリウム、過硫酸カリウム-LiBrおよび $Co^{60}\gamma$ 線によるMMAの羊毛、絹へのグラフト重合について報告しており、過硫酸カリウム-LiBrを開始剤とした場合に重合温度55℃でグラフト率173.6%を得たことを報告している。1980年、Nayakら<sup>37)</sup>はperoxydiphosphateによるMMAの羊毛へのグラフト重合について報告しており、重合温度55℃でグラフト率約300%を得たことを報告している。1984年、Shukla<sup>38)</sup>らは過硫酸カリウム-チオリンゴ酸によるMMAの羊毛へのグラフト重合について研究しており、開始剤濃度、モノマー濃度、重合時間、重合温度などがグラフト重合性に与える影響について報告しており、重合温度45℃でグラフト率が約70%であると報告している。1987年、Shuklaら<sup>39)</sup>は酸素存在下で過硫酸カリウム-チオウレアによるMMAの羊毛へのグラフト重合について研究しており、開始剤濃度、モノマー濃度、重合時間、重合温度などがグラフト重合性に与える影響について報告している。ここでは重合温度45℃におけるグラフト率が102.62



%であると報告している。

今日、エナメル質と高分子系修復物との接着強さは臨床的に受け入れられる値に到達しており、エナメル質への接着修復あるいは接着治療は、歯冠修復におけるエナメルエッチング法あるいは歯列矯正におけるダイレクトボンディング法（DBS）として確立している。

一方、近年、前歯部は勿論のこと臼歯部に対しても審美性の要求が高まるという時代的背景に応えるために、象牙質と修復物との接着修復に関する基礎的あるいは臨床的研究が大規模に行われてきた。ここ数年の内外における象牙質の接着に関する研究報告は膨大な量であるし、新製品や改良品が続々と発表されている。しかし、冒頭で述べたように象牙質と修復物との接着強さは11~12 MPa程度であり、FDIのガイドラインの値（20 MPa）<sup>1)</sup>の半分程でしかない。

現時点で象牙質の接着に関する臨床上の諸問題として、象牙質に対する接着耐久性、辺縁漏洩、術後過敏症、咬合痛などに対して、臨床効果を発揮できる視点から、正しく象牙質接着剤の基礎研究ならびに臨床研究を行っているのだろうかという危惧の念を抱かざるを得ない。

ヒト象牙質コラーゲンと類似した一次構造は皮革、羊毛、絹なども有している。前述した各種の開始剤による皮革、羊毛、絹などのコラーゲン類似物質に対するビニルモノマーのグラフト重合には、次のような特徴がある。

- (1) 体温37℃近傍の比較的低温でグラフト重合が進行する。
- (2) グラフト重合が空気中の酸素の影響を受けない場合が多い。
- (3) 歯科材料として安全性が確保されている MMAモノマーが使用されている。



- (4) 低温かつ短時間でグラフト重合が進行する。
- (5) 開始剤の水溶液反応系でグラフト重合が進行する。

それ故に、このいずれの開始剤からなる接着性材料であっても、象牙質表面の改質、ボンディング剤あるいはプライマーとして口腔内で成形修復あるいは接着修復することができる基礎的要件を満たしているといえる。

本研究の目的は、皮革、羊毛、絹などへのビニルモノマーのグラフト重合において有効性がある開始剤をヒト象牙質、特にコラーゲンへのグラフト重合に適用して、ヒト象牙質と修復物との接着強さ、ならびにその耐久性の向上を得るための基礎的研究をすることにある。



## 2. 方法

### 2.1. ヒト象牙質粉末の作成

4℃の水中に保管しておいたヒト抜去歯牙（大白歯）を使用し，表面に付着した歯石等の汚染物質，歯肉等の軟組織をエバンス彫刻刀で除去した後，歯科用切削器具（ダイヤモンドポイント，カーボランダムポイント，手用リーマー，手用ファイル等）を使用してエナメル質，セメント質，歯髄を除去した．なお，齲蝕罹患歯は極力使用を避けたが，やむを得ず使用した場合には齲蝕検知液（クラレ社）を用いて染色しなくなるまで軟化象牙質を除去した．象牙質のみとなった歯牙を，ダイヤモンドディスクでほぼ3mm×3mm×3mm以下となるように細かくした．細片化した象牙質を，メノウ製の粉碎容器（アルフレッドフリッシュ社，容積250cc）に入れ，遠心式ボールミル（Pulverisette 6，アルフレッドフリッシュ社）にて粉碎した．得られた粉末を200メッシュの篩でふるい分け，通過した粉末を実験に使用し，未通過分は再度粉碎した．このようにして得られた粉末を油回転式真空ポンプ（PVD-180K，日本真空技術株式会社）にて室温（23℃±1℃），760mmHgで減圧乾燥したものをを用いた．

### 2.2. モノマーの精製

メタクリル酸メチルモノマー（MMA，商品名アクリエ



ステル M, ロットナンバー 0500548, 三菱レイヨン社) 500 ml に 5% 水酸化ナトリウム 50 ml を混ぜて振盪し, 水酸化ナトリウム層を捨てる. この操作を 2~3 回繰り返す. 次に 20% 塩化ナトリウムを混ぜて振盪し, 塩化ナトリウム層を捨てる. この操作を 2~3 回繰り返す. 以上のような手順で重合禁止剤を取り除いた MMA を褐色ビンに移し, あらかじめ 110℃ で 3 時間乾燥しておいた無水硫酸ナトリウム (1 級, 関東化学社) 200 g を入れ, 室温冷暗所に約 12 時間保管した後, 減圧蒸留した. その中間留分, 55~57℃ / 155 mmHg を供試した (文献値 50℃ / 125 mmHg<sup>40)</sup> ).

### 2.3. 開始剤

コラーゲン類似物質に対してビニルモノマーのグラフト重合が確認されており, ヒト象牙質に対してもグラフト重合する可能性があると思われる開始剤およびその関連物質として以下のものを使用した. なお, これらは精製操作は行わず, そのまま使用した.

過硫酸カリウム (分析級, ロットナンバー 709A127792, Merck 社)

チオウレア (特級, ロットナンバー 210C1422, 関東化学社)

硝酸セリウム (IV) アンモニウム (分析級, ロットナンバー 735B855776, Merck 社).

以下 CAN と略す

過酸化ベンゾイル (鹿 1 級, ロットナンバー 303D1789, 関東化学社). 以下 BPO と略す

ジメチルパーラートルイジン (特級, ロットナンバー



AG01, 東京化成工業社)。以下 DMPT と略す  
アソビスイソブチロニトリル (ロットナンバー不明,  
キシダ化学社)。以下 AIBN と略す

#### 2.4. 酸およびソルビライザー

CAN を開始剤とする重合で, 以下の酸を使用した。

硝酸 (特級, ロットナンバー SAL6603, 和光純薬工業社)

硫酸 (特級, ロットナンバー 211C1231, 関東化学社)

クエン酸 (鹿 1 級, ロットナンバー 011R3009, 関東化学社)

また, CAN を開始剤とする重合で, 以下のソルビライザーを使用した。

ジエチレングリコールモノ- $n$ -ブチルエーテル

(特級, ロットナンバー 305B4049, 関東化学社)

#### 2.5. 重合操作

##### 1) 種々の開始剤によるグラフト重合

象牙質に対してビニルモノマーをグラフト重合させる可能性があるとと思われる種々の開始剤を使用し, グラフト重合性の違いを調べた。Table 1 で示す象牙質粉末, 開始剤, 水などを秤量して, 肉厚 1.6mm, 外径 15mm, 長さ 100mm の耐熱ガラス製のアンプルに入れた。窒素置換した後に封管し, ウォーターバス (アイラシェーカー SS



-8形，東京理化学器械) 中で重合した。重合中はアンプルの長軸方向に往復運動(毎分95往復)する攪拌を行った(実験(1))。

## 2) 過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤を用いる重合

過硫酸カリウムを開始剤とする系によるグラフト重合性については，過硫酸カリウム単独の場合とチオウレアとのレドックス系の場合を比較した。

まず，グラフト重合に及ぼす開始剤濃度の影響を調べるため，Table 3の実験番号(2)の項目について実験した(実験(2))。

次に，重合温度と重合容器内の雰囲気グラフト重合に及ぼす影響を調べるため，Table 3の実験番号(3)，(4)の項目について実験した(実験(3)，(4))。

## 3) 硝酸セリウムアンモニウム-酸を開始剤とする系

CANの酸の種類がグラフト重合に及ぼす影響を調べるために，酸の種類として硝酸，硫酸，クエン酸を用いてTable 5の実験番号(5)に示す組成，重合条件で実験した。また，封管したアンプルとセパラブルの反応容器がグラフト重合に及ぼす影響性についても調べた(実験(5))。

次に，CANと硝酸を使いTable 5の実験番号(6)に示す組成，重合条件で時間，温度，pHを変えてそのグラフト重合に与える影響について調べた(実験(6))。

## 4) 硝酸セリウムアンモニウムを開始剤とし可視光線を照射する系



CAN を開始剤とし，酸を併用することなくグラフト重合させることを検討するために，ソルビライザーを添加した上で可視光線を照射する実験を行った。

可視光線の光源としてスライドプロジェクターのハロゲンランプ（25V、150W）を使用し，集光レンズと重合容器間の距離 150mm の条件で照射した。照射しない場合は暗所に静置した。

まず，可視光線照射と非照射がグラフト重合に及ぼす影響を調べるために，Table 7, 9 にそれぞれ示す組成および重合条件にて実験した（実験(7), (8)）。

次に，開始剤濃度がグラフト重合に及ぼす影響を，Table 11 の実験番号(9)に示す組成，重合条件で調べた。

CAN - 可視光線系においてソルビライザーおよび硝酸がグラフト重合に及ぼす影響についても調べた。Table 11 の実験番号(10)に示す組成，重合条件で実験を行った。

1) ~ 4) の条件でグラフト重合を行った反応物は，2.6. 以下の同じ操作をした。

## 2.6. 重合後の処理

### 1) 重合停止

重合反応後，直ちに 150ml 程度の冷エタノールに重合容器の全内容物を投入して室温 23℃ ± 1℃ で静置してグラフトポリマーおよびホモポリマーを沈澱させた。

### 2) 濾過



標準最大孔径0.04-0.10mmの円筒形ガラスフィルターで沈殿物を濾別し、真空下で減圧乾燥(23℃±1℃, 760 mmHg, 3時間)を行った後、秤量した。この質量から円筒形ガラスフィルターと象牙質の質量を差し引いた値を生成ポリマー量とした。

### 3) 抽出

前項の円筒形ガラスフィルター中の試料は、アセトンによるソックスレー抽出を12時間行い、ホモポリマーを溶解、分離した。その円筒形ガラスフィルターを秤量し、その値から円筒形ガラスフィルターと象牙質粉末の質量を差し引いた値を象牙質にグラフトしたポリマー量とした。

### 2.7. 重合率, グラフト率, グラフト効率の算出

前述の濾過・乾燥後およびアセトン抽出・乾燥後の質量の測定から、次式により重合率, グラフト率, グラフト効率を算出した<sup>41)</sup>。

$$\text{重合率 (\%)} = \frac{\text{生成したポリマー (g)}}{\text{反応前のMMA (g)}} \times 100$$

$$\text{グラフト率 (\%)} = \frac{\text{象牙質にグラフトしたポリマー (g)}}{\text{象牙質の重量 (g)}} \times 100$$

$$\text{グラフト効率 (\%)} = \frac{\text{象牙質にグラフトしたポリマー (g)}}{\text{反応前のMMA (g)}} \times 100$$



なお，重合に際して酸を使用する場合は，象牙質の無機成分が脱灰流出し，重量を減ずるため，あらかじめ同一条件で象牙質の減量を測定しておき，それで補正して重合率，グラフト率，グラフト効率を求めた。

## 2.8. 赤外吸収スペクトル分析

IRスペクトル分析には赤外分光光度計（215形，日立社）を使用し，KBr法を用いて，スキャンスピードFAST 3，感度2で測定した。

KBr（スペクトル分析用，ロットナンバー802B844707，Merck社製）は110℃の乾燥機中で6時間乾燥した後，真空デシケータ中に保管した。使用前に，真空下で減圧乾燥を行った。KBr 200mgと試料 1mgをメノウ製の乳鉢で粉碎混和した後，分光光度計付属のKBr錠剤成形器で直径約13mm，厚さ約1mmの錠剤を成形した。この際，真空ポンプにて成形器内を減圧し（760 mmHg，1分間），加圧器にて全圧7tで1分間加圧した。

## 2.9. グラフト化した象牙質のアセトン懸濁液の安定性

グラフト重合の結果得られた試料をアセトン溶媒中に分散し，ダブルビーム分光光度計（200-10形，日立社）を用いて波長400nmにおけるその懸濁液の透過率の変化から分散安定性を評価した。

グラフト化した象牙質0.1g，アセトン3.0mlを石英ガラス製のセルに入れ，十分に攪拌した後，その懸濁液の透過率の変化を経時的に測定した。



## 3 . 結 果

### 3.1. コラーゲンに対してグラフト重合が確認されている開始剤によるメタクリル酸メチルのヒト象牙質へのグラフト重合性

種々の開始剤による象牙質粉末に対するグラフト重合の結果を Table 2 に示す。また、赤外分光光度計からグラフトポリマーが確認された過硫酸カリウム、CAN - 硝酸、BPO、AIBNの IR スペクトルを Fig. 1 に示す。

Tube No. 3, 4, 5, 6 の CAN - 硝酸は、酸による無機成分の脱灰流出により正確な重合率、グラフト率、グラフト効率を算出できなかった、また、11 の象牙質を入れない CAN では、重合率のみが算出される。

Table 2 に示す Tube No. 1 および Tube No. 2 の結果から、① 過硫酸カリウム - チオウレアのレドックス系開始剤よりも過硫酸カリウム単独の一元系開始剤のほうが重合率、グラフト率、グラフト効率のいずれも著しく大きくなること、② レドックス系開始剤では赤外分光光度計によるカルボニル基の存在が認められないことが見いだされた。

Tube No. 3, 4, 5, 6, 7, 11 の結果から、① CAN 単独では象牙質への MMA のグラフト重合が認められず、硝酸の共存がグラフト重合には必要であること、② CAN 単独の場合、象牙質が共存すると開始反応速度が著しく小さくなり、象牙質の共存によって重合速度が遅延されることが判明した。



Tube No. 8 および No. 9 の結果から，重合温度 70℃ の BPO 単独の場合には高重合率を示し，グラフト重合が確認できたが，重合温度 30℃ の BPO-DMPT・レドックス系開始剤では重合反応は進行するがグラフト重合は進行しなかった。

Tube No. 10 の結果から，重合温度 70℃ の AIBN では，重合反応は進行するがグラフトポリマーは得られないことが判明した。

これらの結果から，比較的低い重合温度でグラフト重合が赤外分光光度計で確認された CAN および過硫酸カリウムについてグラフト重合に及ぼす諸要因を調べた。

### 3.2. 過硫酸カリウム単独開始剤および過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス開始剤がメタクリル酸メチルの象牙質へのグラフト重合に及ぼす諸要因

#### 1) 開始剤の濃度の影響

過硫酸カリウム単独によるグラフト重合および過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤の濃度の違いによるグラフト重合性の変化を調べた結果を Table 4 実験番号 (2) と Fig. 2 および Fig. 3 に示す。

過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤の方が過硫酸カリウム単独開始剤よりも重合率，グラフト率，グラフト効率とともにやや上回る結果を得たが，過硫酸カリウム単独とレドックス系開始剤のいずれの場合でも、濃度が増加するとともに重合率，グラフト率，グラフト効率が増加する傾向が認められた。

#### 2) 重合温度および雰囲気の影響



過硫酸カリウム単独および過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤による重合温度，重合雰囲気，グラフト重合に及ぼす影響をTable 4 実験番号(3)，(4)およびFig. 4, 5, 6, 7に示す。

過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤では，空气中あるいは窒素中のいずれの場合も各重合温度に対する重合率，グラフト率，グラフト効率はいずれも一定値を示した。これに対して，過硫酸カリウム単独では，空气中および窒素中のいずれの場合でも37℃の重合温度で最小の重合率，グラフト率，グラフト効率を得られ、55℃で最大の値が得られた。

### 3.3. 各種の酸存在下における硝酸セリウム

アンモニウムによるメタクリル酸メチルの象牙質へのグラフト重合に及ぼす諸要因

#### 1) 酸および重合容器の種類の影響

pH1.5 に調製した硝酸，硫酸，クエン酸共存下におけるCANによるMMAのグラフト重合の結果をTable 6 実験番号(5)に，IRスペクトルをFig. 8 および Fig. 9に示す。

セパラブルの重合容器では，どの酸を用いたグラフト重合においても象牙質にはIRスペクトルによるグラフト重合が確認されなかった。

N<sub>2</sub>ガス置換して封管重合した場合には，酸として硝酸を用いた場合にのみIRスペクトルによるグラフト重合が確認された。

#### 2) 重合時間の影響



pH1.5 に調製した硝酸共存下における CANによる MMA のグラフト重合の結果を Table 6 実験番号(6) および Fig. 10に示す。

これらの結果から、重合率、グラフト率、グラフト効率はいずれも重合時間の経過とともに概ね指数関数的に増加した。

### 3) 重合温度の影響

pH1.5 に調製した硝酸共存下における CANによる MMA のグラフト重合の結果を Table 6 実験番号(6) および Fig. 11に示す。

これらの結果から、重合率、グラフト率、グラフト効率はいずれも重合温度の上昇とともに概ね直線的に増加した。

### 4) 硝酸の濃度の影響

pH1.0, 1.5, 2.0 に調製した硝酸共存下における CANによる MMAのグラフト重合の結果を Table 6 実験番号(6) および Fig.12に示す。

これらの結果から、pHが低いほど、特に pH1.0 において重合率、グラフト率、グラフト効率のいずれもが著しく増加した。

3.4. 酸を共存させないで硝酸セリウムアンモニウムを開始剤として可視光線を照射する場合のメタクリル酸メチルの象牙質へのグラフト重合に及ぼす諸要因



### 1) 可視光線の照射と重合時間の影響

CAN を開始剤として，可視光線照射下および非照射下での重合時間によるグラフト重合への影響を Table 8, 10 および Fig. 13, Fig. 14 に示す。

可視光線を照射すると，重合率は40分間から60分間で一定値に近づくのに対し，非照射の系では，それが増加し続けた。また，グラフト率，グラフト効率も可視光線を照射した場合増加し続けるのに対して，非照射では60分程度で一定値に達した。

また，それらのIRスペクトルの重合時間による推移を Fig. 15 および Fig. 16 に示す。

可視光線照射ではカルボニル基のスペクトルが重合時間の経過とともに分離・増加したが，それに対して，非照射の系では明確にはそのスペクトルが分離しなかった。

### 2) 硝酸セリウムアンモニウム濃度の影響

可視光線照射下における CAN がグラフト重合に及ぼす影響を Table 12 実験番号 (9) および Fig. 17 に示す。

開始剤の濃度が増加するとともに重合率は上昇するが，グラフト率，グラフト効率は MMA モノマー 5.0 ml に対して 0.10 g で最大値が得られた。

### 3) ソルビライザーと硝酸との相互関係

可視光線照射下における CAN によるグラフト重合に対するソルビライザーおよび硝酸の影響を Table 12 実験番号 (10) および Table 13 に，IR スペクトルを Fig. 17 に示す。



ソルビライザーか硝酸のいずれかの共存あるいは両者が共存した場合に，IRスペクトルによりグラフト重合が確認された。また，ソルビライザーと硝酸の両者が共存してもグラフト重合性の向上がみられず，グラフト重合性に相乗効果は認められなかった。

### 3.5. グラフト化した象牙質のアセトン懸濁液の安定性

Tube No. 47で得られたグラフト率5.30%の象牙質粉末およびTube No. 55で得られたグラフト率28.60%の象牙質粉末の5%アセトン懸濁液の透過率の経時変化をFig. 19に示す。

グラフト率5.30%の象牙質では8時間後に100%近い透過率を示すのに対し，グラフト率28.60%の象牙質では70%程度の透過率を示すにすぎなかった。ただし，未処理象牙質では，微粉末が多いために浮遊分が多く，透過率は低いままであった。



## 4 . 考 察

### 4.1. 象牙質粉末表面にグラフト重合能を有する開始剤

Table 2 および Fig.1 に示すように, CAN - 硝酸および過硫酸カリウムを開始剤とする MMAのヒト象牙質へのグラフト重合が重量法および赤外分光光度計の両方から確認された.

CAN の硝酸酸性水溶液によるアルブミン<sup>25, 26)</sup>, 牛皮コラーゲン<sup>27, 28, 30, 31, 33)</sup>, 羊毛<sup>32)</sup>へのビニルモノマーのグラフト重合性については報告されている.

Table 14に示すようにヒト象牙質コラーゲンのアミノ酸組成はアルブミン, 牛皮コラーゲン, 羊毛, 絹のそれと次のような類似点と相違点がある.

#### < 類似点 >

ヒト象牙質コラーゲンと牛皮コラーゲンにはかなりの類似点がみられ, そのアミノ酸組成はほとんど同じである. ヒト象牙質コラーゲンと絹とは, アラニン, グリシンが多いこととシステインやシスチンをほとんど含まない点で類似している.

#### < 相違点 >

牛皮コラーゲン以外のタンパク質でヒト象牙質と大きく異なるのはヒドロキシプロリンが存在しないということである. ヒドロキシプロリンは普通の球状タンパク質には存在しないと言われている<sup>42)</sup>. 絹ではプロリンが非常に少ない. 羊毛ではロイシ



ン、シスチン、グルタミン酸などが多い。また、血清アルブミンではロイシン、グルタミン酸などが多く、卵白アルブミンではシステイン、シスチン、メチオニンなどのイオウ元素を含むアミノ酸が多いほか、グルタミン酸、アスパラギン酸が非常に多い。

さらに、ヒト象牙質はコラーゲンとヒドロキシアパタイトなどとの複合構造を形成している。

このようにヒト象牙質のコラーゲンは羊毛などと一次構造が異なること、およびヒト象牙質は有機物と無機物との複合構造を有するなど幾多の差異があるにも拘らず、CAN-硝酸および過硫酸カリウムがヒト象牙質へのMMAのグラフト重合に適用できることが確認された。

一方、CANが水酸基、アミノ基、メルカプト基などの還元性基を有する化合物と容易に結合してコンプレックスを形成することによりラジカルを生成することが知られている<sup>43)</sup>。

ヒト象牙質コラーゲンのアミノ酸組成中では、第4位に多く含まれるヒドロキシプロリン（アミノ酸残基1000中99残基）および第5位のグルタミン酸（アミノ酸残基1000中74残基）などのアミノ基あるいはヒドロキシアパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ の水酸基と硝酸を共存させない条件下でのCANとのコンプレックスの形成とラジカルの発生によるMMAのヒト象牙質へのグラフト重合は認められなかった。

過硫酸カリウムおよび過硫酸カリウム-LiBrレドックス系開始剤による羊毛へのビニルモノマーのグラフト重合がAraiらによって詳細に調べられており、特に過硫酸カリウム-LiBrレドックス系開始剤を用いた場合、(1)過硫酸カリウム一元系開始剤に比べて高グラフト率である、



(2) 羊毛，絹繊維へのビニルモノマーのグラフト重合がホモポリマーの生成を伴わないで選択的に起こることを見い出している<sup>34, 35)</sup>。

また，Shuklaら<sup>39)</sup>は過硫酸カリウム-チオウレアレドックス系を開始剤としたMMAの羊毛へのグラフト重合について報告しているが，重合温度45℃でグラフト率102.62%を得ており，Araiらによって報告された過硫酸カリウム一元開始剤による羊毛へのMMAのグラフト率の26.1%（重合温度30℃，重合時間80分）よりも好成績であった。

しかし，本研究では，Araiら，Shuklaらの羊毛へのグラフト重合の場合と大きく異なり，過硫酸カリウム一元開始剤の場合にはグラフト重合が確認されたが，過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤ではIRスペクトルによるグラフト重合が確認されなかった。この結果から，ヒト象牙質のMMAへのグラフト重合の開始剤として過硫酸カリウムは適用できるが，過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤は適用できないことが判明した。

通常開始剤に分類され，汎用されている過酸化ベンゾイル（BPO）<sup>44)</sup>およびアゾビスイソブチロニトリル（AIBN）<sup>44)</sup>の一次ラジカルの生成の活性化エネルギーはいずれも125 kJ/mol程度である。しかし，前者は酸化性を有しレドックス開始剤として使用できるが，後者には酸化性がなくレドックス開始剤として使用できない。また，前者は連鎖移動反応性を有するので，グラフト重合の開始剤として有効であるが，後者にはその反応性はほとんどないことが知られている<sup>44)</sup>。

過酸化ベンゾイルおよびアゾビスイソブチロニトリルを開始剤とする牛皮コラーゲン線維へのビニルモノマー



のグラフト重合が岡本ら<sup>29)</sup>によって調べられており、重合温度80℃、重合時間2時間でグラフト効率がそれぞれ39.9%、19.9%であることが報告されている。

本研究における過酸化ベンゾイルおよびアゾビスイソブチロニトリルを用いたヒト象牙質へのMMAのグラフト重合は岡本らの報告と同様、IRスペクトルによるグラフト重合が確認できたが、アゾビスイソブチロニトリルの場合は重量法によるグラフト重合の確認はできなかった。

過酸化ベンゾイル一元開始剤を用いた場合、(1)酸化性を有する過酸化ベンゾイルが象牙質コラーゲンのアミノ酸残基の水酸基、アミノ基などの還元性基とレドックス系を形成する、(2)過酸化ベンゾイルの一次ラジカルの連鎖移動反応による象牙質コラーゲンのアミド結合、水酸基、アミノ基などの水素引抜きが起こることによって、グラフト重合反応の開始点が発生する可能性が考えられる。しかし、その一次ラジカルの生成の活性化エネルギーが比較的高く、体温に比べてかなり高い70℃程度の重合温度で重合を行わなければならない、ヒト硬組織への接着成形修復を目指す本研究の主旨から、過酸化ベンゾイル一元開始剤は除外した。

また、過酸化ベンゾイル—ジメチルパラトルイジン・レドックス系系開始剤を用いた場合、グラフトポリマーよりもホモポリマーの生成が優勢であり、ヒト象牙質へのグラフト重合性に乏しいことが判明した。

#### 4.2. 過硫酸カリウム単独および過硫酸カリウム—

チオウレア・レドックス系開始剤が象牙質への

メタクリル酸メチルのグラフト重合に及ぼす

諸要因とグラフト重合機構



過硫酸カリウム単独および過硫酸カリウム—チオウレア・レドックス系開始剤を用いたグラフト重合は Table 3 と Fig. 2 および Fig. 3 に示したように，過硫酸カリウムあるいは過硫酸カリウムとチオウレアの濃度が増加すると共に，重合率，グラフト率，グラフト効率が概ね直線的に増加したことから，三者が式 (1) に示す開始剤の濃度の  $1/2$  乗に比例していることであり，本グラフト重合がラジカル機構であることを証明している。

$$R_p = K[I]^{1/2}[M] \quad \dots \dots \dots (1)$$

$R_p$  : 重合速度

$K$  : 定数

$[I]$  : 開始剤濃度

$[M]$  : モノマーの濃度

また，グラフト効率の開始剤の濃度に対する依存性が大きいこと，過硫酸カリウム一元開始剤および過硫酸カリウム—チオウレア・レドックス系開始剤を用いたグラフト重合には著明な差異が認められないことが特筆される。

重合温度  $22^\circ\text{C}$ ， $37^\circ\text{C}$  および  $52^\circ\text{C}$  における過硫酸カリウム—チオウレア・レドックス系開始剤によるグラフト重合の重合率，グラフト率およびグラフト効率は概ね一定値であるのに対して，過硫酸カリウム単独によるグラフト重合のそれらは  $37^\circ\text{C}$  で極小値を示す逆放物線型の挙動が得られた。

過硫酸カリウム一元開始剤およびそのレドックス系開始剤によるグラフト重合はいずれも式 (2) に示すアレニウスプロットに従わないことが判明した。



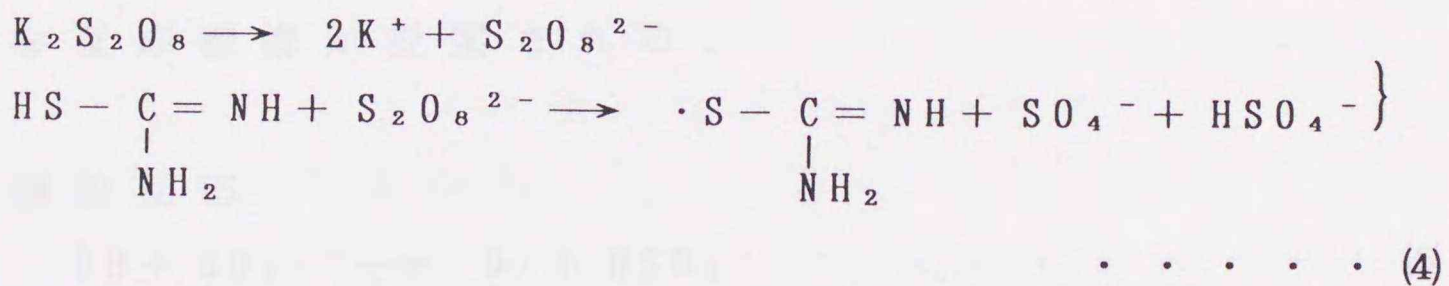
$$k = Ae^{-E/RT} \quad \dots \dots \dots (2)$$

- k : 反応速度定数
- A : 定数
- e : 自然対数の底
- E : 活性化エネルギー
- R : 気体定数 (8.31J/mol·K)
- T : 絶対温度 (K)

過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤によるグラフト重合の挙動は温度依存性がほとんどなく、過硫酸カリウム単独によるグラフト重合では37℃の上下温度で異なった反応機構であることを示唆する。

Table 3 と Fig. 4, 5, 6, 7 に示すように、両方の開始剤によるグラフト重合における重合時の雰囲気は影響せず、実用時に有利な条件となる。

過硫酸カリウムおよび過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤の分解反応はそれぞれ式(3)<sup>41)</sup> および式(4)<sup>39)</sup> で示される。

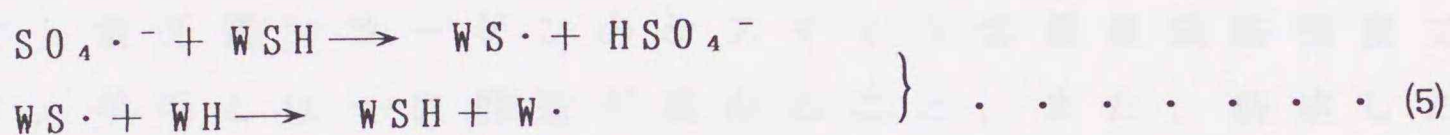


Araiら<sup>36)</sup> は過硫酸カリウム-LiBrレドックス系開始剤を用いた羊毛に対するMMAのグラフト重合のグラフト開始点としてそれらのメルカプト基(-SH)であると推定している。しかし、Table 14に示すようにヒト象牙質



コラーゲンのアミノ酸組成では，システインは痕跡程度しか存在しないので，羊毛の場合とは異なると考えられる。

Shuklaら<sup>38)</sup>は過硫酸カリウム-チオリンゴ酸・レドックス系開始剤による羊毛へのMMAのグラフト重合において，式(5)に示すようなグラフト重合の開始点を推定している。羊毛に対するグラフト重合の開始点として，システインの-SHあるいはコラーゲンの一次構造の主鎖の水素原子のSO<sub>4</sub><sup>-</sup>あるいはRS<sup>·</sup>による引抜き反応によりコラーゲン上にラジカルが生成することを提示している。

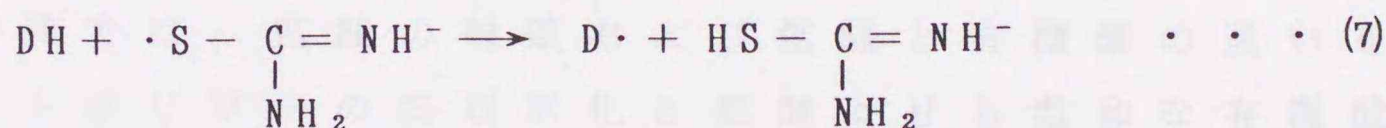


WSHとWHは羊毛の反応性基

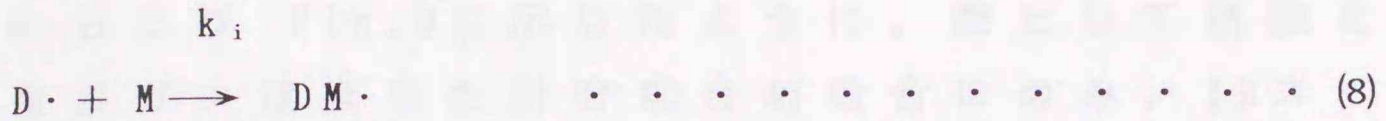
しかし，Shuklaら<sup>39)</sup>は過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤による羊毛に対するMMAのグラフト重合に対するグラフト開始点に関しては言及していない。

これらの事実から，ヒト象牙質に対する過硫酸カリウムあるいは過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤によるMMAのグラフト重合の素反応として次式のような反応機構が提案される。

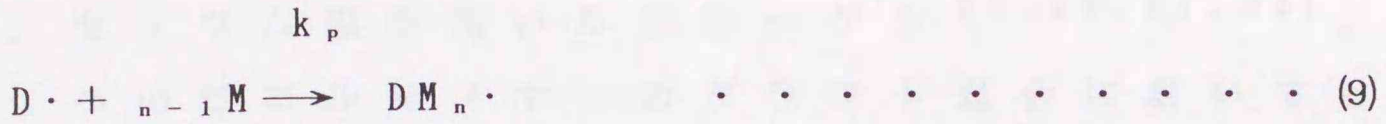
開始反応



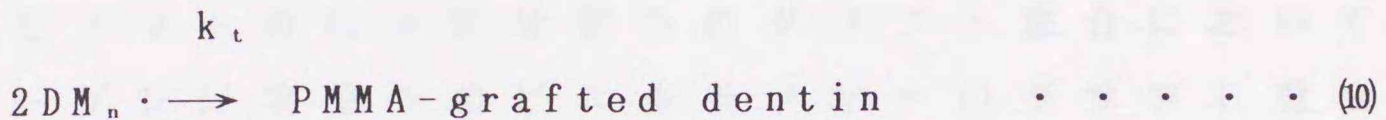




生長反応



停止反応



(DH: ヒト象牙質)

ヒト象牙質コラーゲンのシステイン含量は痕跡程度であり，羊毛とは一次構造が異なること，また，前述したように Arai<sup>36)</sup> および Shukla<sup>38)</sup> の羊毛などへのグラフト重合から，過硫酸カリウム単独によるグラフト重合では式(6)，過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤では式(7)の開始反応によって象牙質コラーゲン主鎖にグラフト開始点(D・)が生成し，開始反応(8)，生長反応(9)，停止反応(10)を経てグラフトポリマーが生成すると推察される。

#### 4.3. 各種の酸水溶液における硝酸セリウム

アンモニウムがヒト象牙質へのメタクリル酸メチルのグラフト重合に及ぼす諸要因と  
グラフト重合機構

本研究では，鉍酸の種類および鉍酸と有機酸の違いをグラフトポリマーの高収率化と鉍酸よりも温和な有機酸への代替をめざす視点から，酸の種類によるグラフト重合への影響を調べた。



Fig. 8 および Fig. 9に示したように，酸として硝酸を用いて窒素ガス置換した封管重合の場合にのみ，IRスペクトルでグラフト重合が進行することが判明した。

従来，セリウム塩を用いるコラーゲン<sup>27, 28, 31, 33</sup>，羊毛<sup>32</sup>へのビニルモノマーのグラフト重合においてはほとんどがその硝酸酸性水溶液の形で使用されている。

MMAモノマーのヒト象牙質へのグラフト重合においてもコラーゲン，羊毛へのビニルモノマーのグラフト重合と近い挙動を示し，セリウム塩の硝酸酸性水溶液の重合系においてのみグラフト重合性のあることが判明した。

セリウム塩の硝酸酸性水溶液（pH 1.5）を用いたヒト象牙質へのMMAのグラフト重合に及ぼす重合時間の影響はTable 5とTable 6ならびにFig. 10に示したように，重合率，グラフト率，グラフト効率ともに指数関数的な増加の挙動を示し，3時間程度で極限值に近づく傾向が得られた。セリウム塩の硝酸酸性水溶液によるグラフト重合では，重合時間3時間程度でセリウム塩の失活ならびに生長反応よりも停止反応が優勢となったためであると推察される。

セリウム塩の硝酸酸性水溶液（pH 1.5）を用いたヒト象牙質へのMMAのグラフト重合に及ぼす重合温度の影響はTable 5とTable 6ならびにFig. 11に示したように，重合率，グラフト率，グラフト効率ともに重合温度の上昇とともに直線的に増加した。

セリウム塩を用いたグラフト重合は過硫酸カリウムおよび過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤による場合と異なり，重合率，グラフト率，グラフト効率ともにアレニウスプロットに従い，それらに重合温度の依存性のあることが認められた。

ヒト象牙質への接着修復の適用を考える場合，脱灰量



および歯髄為害性の軽減の見地からセリウム塩の硝酸水溶液のpHがヒト象牙質へのMMAのグラフト重合に及ぼす影響を調べた。

Table 5 と Table 6 および Fig. 12 に示したように、セリウム塩を開始剤とするMMAのヒト象牙質へのグラフト重合では、重合温度、重合時間と同様に硝酸の濃度が大きく影響しており、硝酸水溶液のpHが1.0でないとき高い重合率、グラフト率およびグラフト効率が得られないことが判明した。

岡本ら<sup>30)</sup>は硫酸セリウムの硫酸酸性水溶液による硫酸の濃度がMMAの牛皮コラーゲン線維へのグラフト重合に及ぼす影響を調べ、pH 1.5付近では高重合率と高グラフト率であるが、pH 3.0付近ではほとんど重合しないことを報告している。

MMAのヒト象牙質に対するグラフト重合においても、岡本らのセリウム塩の硫酸の濃度がグラフト重合に及ぼす影響ときわめて近い挙動を示すことが確かめられた。

硝酸水溶液中の4価のセリウム塩( $Ce^{4+}$ )は硝酸イオン、水酸イオンおよび水分子と配位結合を形成し、式(11)に示すコンプレックスが溶液中の硝酸イオンと水素イオン濃度によって変化すること<sup>45)</sup>から、セリウム塩を開始剤とする場合、硝酸の濃度が開始反応におけるコンプレックスの生成速度に大きく影響していると考えられる。

#### 4.4. 硝酸セリウムアンモニウム-可視光線照射によるメタクリル酸メチルのヒト象牙質へのグラフト重合に及ぼす諸要因とグラフト重合機構

前項でのべたように、セリウム塩によるMMAのヒト象



牙質へのグラフト重合においては(1)硝酸以外の酸では重合がほとんど進行しないこと、(2)高濃度の硝酸水溶液(pH 1.0)でないと高重合速度が得られないことが明らかにされた。セリウム塩を用いるビニルモノマーのヒト象牙質へのグラフト重合が硝酸酸性水溶液かつ高濃度の硝酸水溶液下でのみ進行する事実は、口腔内における成形修復時の接着剤として応用する場合には前述のような幾多の問題点を惹起する。

酸を用いないでセリウム塩を開始剤とし、ソルビライザー(ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル)を共存させて可視光線照射下でグラフト重合した場合、Table 8とFig. 13およびFig. 14に示したように、(1)低温(23℃)でグラフト重合が容易に進行する、(2)短時間(20分程度)で一定重合率に近づく、(3)非照射に比べてグラフト率、グラフト効率が重合時間の経過と共に急増加する、という特筆すべき結果を得た。

酸を用いないでセリウム塩を開始剤とし、ソルビライザーを共存させて、可視光線照射下のグラフト重合に及ぼす開始剤の濃度の影響はTable 11およびFig. 17に示したように、重合率は開始剤の濃度と共に概ね直線的に増加するが、グラフト率およびグラフト効率に対しては硝酸セリウムアンモニウムの臨界濃度(CAN 0.1g/MMA 5.0 ml)が存在する結果を得た。これは、硝酸セリウムアンモニウムの濃度を高めると重合率は増加するが、(1)ホモポリマーの生成量が増加すること、(2)グラフトした象牙質の量あるいはグラフトしたPMMA分子鎖長が減少するためと考えられる。

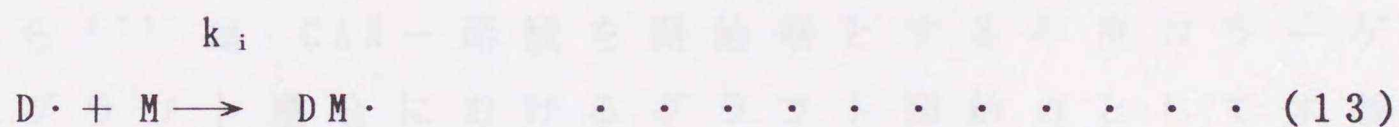
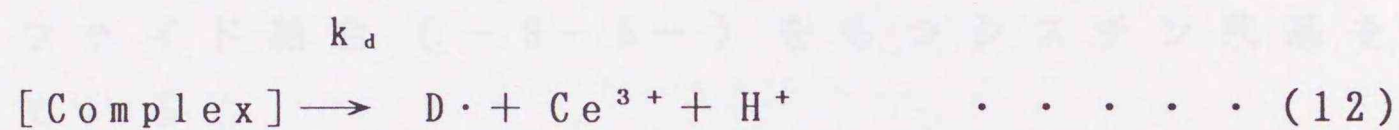
セリウム塩を開始剤として、可視光線を照射する場合の硝酸およびソルビライザーの有無がグラフト重合に及ぼす影響はTable 11およびTable 13に示したように、(1)



硝酸が共存しなくてもソルビライザーが共存すればグラフト重合が進行する，(2)ソルビライザーと硝酸の両者の共存によるグラフト重合に対する相乗作用はないという知見を得た。

これらの事実から酸を用いないでセリウム塩を開始剤として，ソルビライザーを共存させて可視光線を照射した場合のヒト象牙質に対するグラフト重合は次のような機構であると推定される。

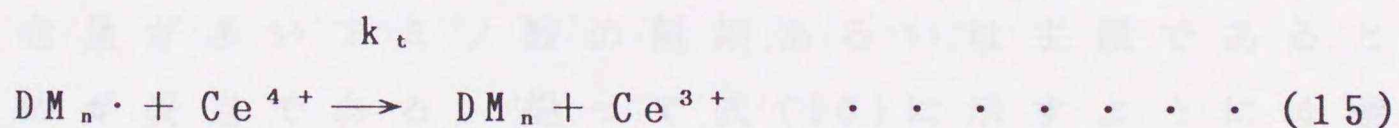
開始反応



生長反応



停止反応





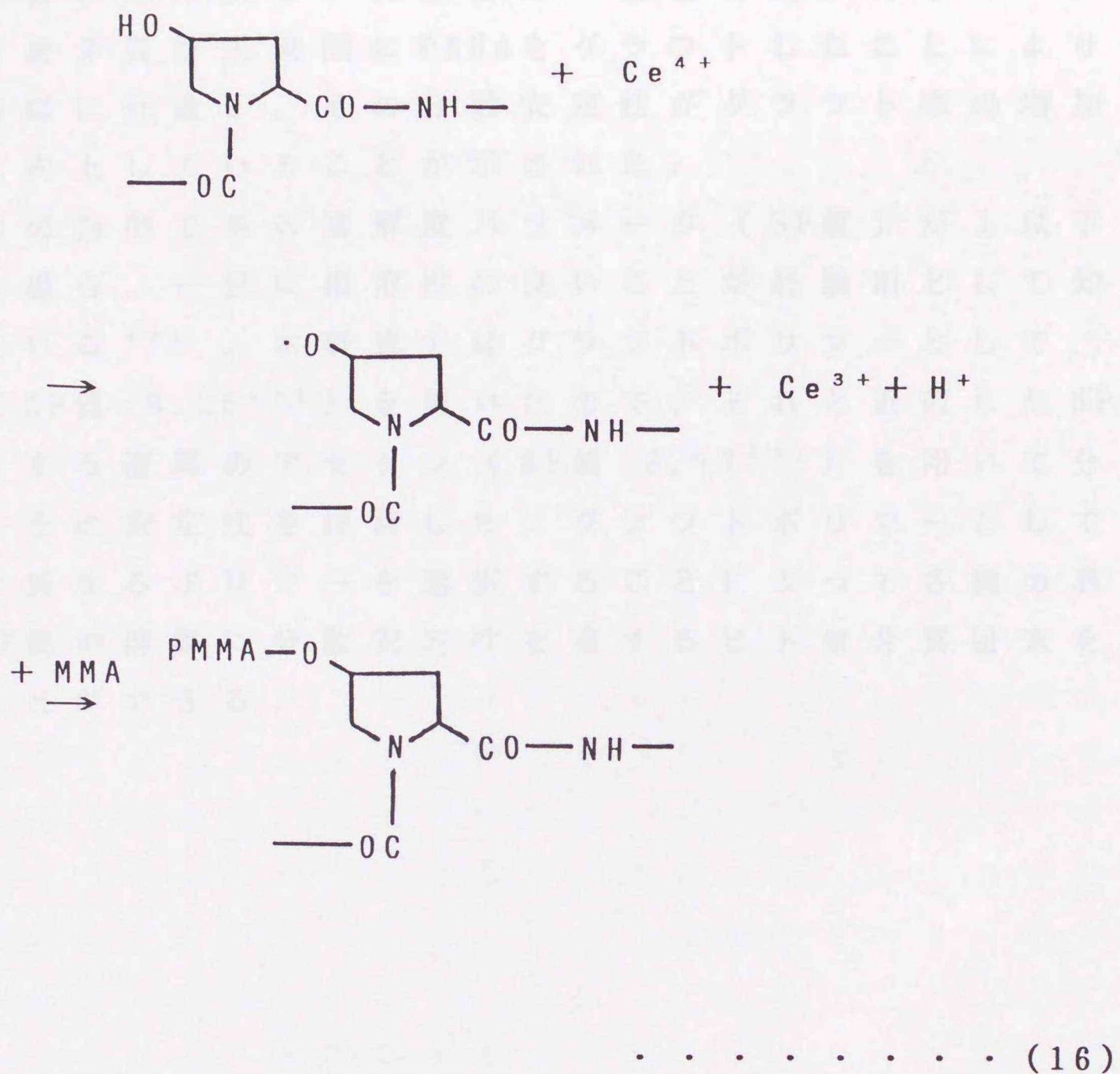
ただし, DH : ヒト象牙質  
 $Ce^{4+}$  : 硝酸セリウムアンモニウム  
 M : MMA モノマー  
 $k_d$  : コンプレックスの分離速度定数  
 $k_i$  : 開始反応速度定数  
 $k_p$  : 生長反応速度定数  
 $k_t$  : 停止反応速度定数

Imaiら<sup>25)</sup>はCAN-硝酸を開始剤とする卵白アルブミンへのMMA, アクリルアミドのグラフト重合における開始点としてアミノ糖残基を, 同じくImaiら<sup>26)</sup>は牛血清アルブミンに対するMMAモノマーのグラフト重合の開始点としてメルカプト基(-SH)をもつシステイン残基とジサルファイド結合(-S-S-)をもつシスチン残基を推定している。

Raoら<sup>27)</sup>はCAN-硝酸を開始剤とする牛皮コラーゲンへのグラフト重合におけるグラフト開始点として水酸基, アミノ基およびペプチド骨核を推定している。

Imaiら<sup>25, 26)</sup>およびRaoら<sup>27)</sup>の報告から, ヒト象牙質コラーゲンのグラフト開始点として, システイン, シスチンおよびアミノ糖はその存在量が極めて少ないことから除外される。Table 14に示すように, グラフト開始点としてヒト象牙質コラーゲンのアミノ酸組成において比較的含有が多いアミノ酸の側鎖あるいは主鎖であると考えるのが妥当である。従って式(16)に示すように4番目に含有の多いヒドロキシプロリンの水素引抜きによってヒドロキシプロリンの側鎖にラジカルが発生して, そこを開始点としてMMAがグラフト重合すると推定される。





4.5. ポリメタクリル酸メチルグラフト化象牙質の有機溶媒への分散性およびその安定性

PMMAグラフト化象牙質のアセトン溶媒中における分散安定性はグラフト率5.30%に比べてグラフト率28.60%が向上している結果を得た。すなわち、グラフト率が増加すると分散安定性も向上するということがわかった。一般に、無機微粒子表面へポリマーをグラフトすると、



無機質のもつ特性とそのグラフトポリマーのもつ特性とを組み合わせた新しい機能をもつ複合材料が得られる。

ヒト象牙質粉末表面にPMMAをグラフトしたことにより有機溶媒に分散し、その分散安定性がグラフト率の増加と共に向上していることが示された。

溶解の指標である溶解度パラメータ (SP値) が1以下である場合、一般に相溶性の良いことが経験則として知られている<sup>46)</sup>。本研究ではグラフトポリマーとしてPMMA (SP値 9.25<sup>47)</sup>) を用いたので、それと近似したSP値を有する溶媒のアセトン (SP値 9.77<sup>47)</sup>) を用いて分散性とその安定性を検討した。グラフトポリマーとしてSP値の異なるポリマーを選択することによって各種の異なるSP値の溶媒に分散安定性を有するヒト象牙質粉末を得ることができる。



## 5 . 結 論

グラフト重合という化学操作を固体表面に適用する場合，高分子による表面改質として意義があり，新しい機能や物性を有する表面をつくり出すことができる。グラフト重合は使用するモノマー種を選択することによって各種の新しい機能や物性を付与する適応性が高いこと，重合条件を制御することによってグラフト鎖長を可変できることから広範囲にわたる諸性質を得ることができるなどの利点がある。

本研究では，グラフト重合による表面改質，接着機能の付与を目指してヒト象牙質コラーゲンと類似した一次構造を有する皮革，羊毛，絹などのビニルモノマーのラジカル重合に有効性がある開始剤を用いて，ヒト象牙質粉末成分中のコラーゲンを対象とする MMA モノマーのグラフト重合を行った。

得られた結論は次のとおりである。

- (1) MMA の羊毛へのグラフト重合が確認されている過硫酸カリウム単独および過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤によるヒト象牙質へのグラフト重合性が認められた。
  - ① 両者の開始剤に対して，重合率，グラフト率およびグラフト効率 は開始剤の  $1/2$  乗に従うことから，ラジカル重合であると推察される。
  - ② 両者の開始剤に関して，重合率，グラフト率およびグラフト効率は温度に対する依存性がない。



- (2) ビニルモノマーの卵白アルブミン，ウシ血清アルブミン，水牛皮革，牛皮粉末へのグラフト重合が確認されているセリウム塩を開始剤とした酸性水溶液によるヒト象牙質へのグラフト重合性が認められた。
- ① セリウム塩の酸性水溶液として硝酸水溶液でかつ硝酸の濃度が高い場合（pH 1.0）にのみグラフト重合が円滑に進行した。
  - ② グラフト重合は温度依存性が認められ，概ねアレニウスプロットに従った。
- (3) 酸を共存させないでセリウム塩を開始剤として，可視光線を照射した場合，グラフト重合が認められた。
- ① 非照射の場合に比べてグラフト重合速度が大きく，短時間で高い重合率，グラフト率およびグラフト効率を得た。
  - ② グラフト率およびグラフト効率にグラフト重合の最適濃度が存在した。
  - ③ ソルビライザーの添加がグラフト重合には効果的であるが，グラフト重合に対するソルビライザーと硝酸との相乗作用はなかった。
- (4) PMMAがグラフトされた象牙質粉末のアセトン懸濁液はグラフト率が増加すると共に，分散安定性が向上した。
- (5) これらの研究成果をもとに歯科用接着修復への応用について展望すれば，次のような可能性と問題点を指摘することができる。
- ① MMAのヒト象牙質へのグラフト重合が認められた過硫酸カリウム，過硫酸カリウム-チオウレア・レドックス系開始剤およびセリウム塩-可視光線照射系を用いる室温硬化性の歯面の改質，成形修復用および接着修復用の歯科材料をつくり出すことができる。
  - ② グラフト重合するポリマーのモノマー種を選択する



ことによって広範囲にわたる機能（接着性，フッ素  
徐放性など）の付与と物性（耐水性など）の改良に  
利用できる。

- ③ 前述の3つの開始剤系による重合率，グラフト効率  
およびグラフト効率をさらに高める重合条件を検索  
する必要がある。



## 文 献

- 1) FDI Technical Report No. 35: Dentine bonding, Int Dent J, 40(2), 127-128, 1990
- 2) J Dent Res, 67(1-12)1988, 68(1-12)1989, 69(1-12)1990, 70(1-4)1991  
Dent Mater, 4(1-6)1988, 5(1-6)1989, 6(1-4)1990, 7(1-3)1991  
歯材器, 7(1-6)1988, 8(1-6)1989, 9(1-6)1990, 10(1-5)1991  
日歯保誌, 31(1-6)1988, 32(1-6)1989, 33(1-6)1990, 34(1-3)1991
- 3) Bowen, R. L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. II. Bonding to dentin promoted by a surface-active comonomer, J Dent Res, 44(5), 895-902, 1965
- 4) Bowen, R. L., Cobb, E. N., Rapson, J. E.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues: Improvement in bond strength to dentin, J Dent Res, 61(9), 1070-1076, 1982
- 5) 増原 英一, 中林 宣男, 樽見 二郎, 馬場 正博, 田中 晋介: 歯科用即硬性レジンに関する研究(第13報) 3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの歯質に対する接着効果, 歯理工誌, 16(36), 179-184, 1975
- 6) 増原 英一, 中林 宣男, 樽見 二郎, 田中 晋介, 辻 秀



- 隆：歯科用即硬性レジンに関する研究（第14報）2-ヒドロキシ-3-β-ナフトキシプロピルメタクリレート の歯質に対する接着効果，歯理工誌，16(36)，185-188，1975
- 7) 竹山 守男，榎 潤 信郎，増原 英一，中林 宣男：歯科用即硬性レジンに関する研究（第17報）歯質および歯科用金属に接着するレジン，歯理工誌，19(47)，179-185，1978
- 8) 中林 宣男，山下 修蔵，小島 克則，増原 英一：歯科用即硬性レジンに関する研究（第21報）種々のモノマーの機能について，医器材研報，15，37-43，1981
- 9) 山内 淳一：リン酸エステル系メタクリルモノマーを含有する歯科用接着性レジンの研究，歯材器，5(1)，144-154，1986
- 10) Fusayama, T., Nakamura, M., Kurosaki, N., Iwaku, M.: Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin, *J Dent Res*, 58(4), 1364-1370, 1979
- 11) Fusayama, T.: New concepts in operative dentistry, Quintessence Pub. Co. 1980, 74-75
- 12) Bowen, R. L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. XXII. The Effects of a cleanser, mordant, and polySAC on adhesion between a composite resin and dentin, *J Dent Res*, 59, 809-814, 1980
- 13) 中林 宣男，竹山 守男，小島 克則，増原 英一：歯科用即硬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，23(61)，29-33，1982



- 14) Munksgaard, E. C., Asmussen, E.: Bond strength between dentin and restorative resins mediated by mixtures of HEMA and glutaraldehyde, *J Dent Res*, 63(8), 1087-1089, 1984
- 15) 増原 英一, 小嶋 邦晴, 平沢 忠, 樽見 二郎, 木村 正: 歯科用即硬性レジンの研究(第3報)アルキルボロン触媒を用いたときの象牙および歯質への接着性, *歯材研報*, 2(5), 457-465, 1963
- 16) 増原 英一, 小嶋 邦晴, 樽見 二郎, 平沢 忠, 三条 大助: 歯科用即硬性レジンの研究(第4報)アルキルボロンを重合開始剤とする即硬性レジンと歯質との接着性, *歯材研報*, 2(6), 511-521, 1964
- 17) 増原 英一, 樽見 二郎, 中林 宣男: 歯科用即硬性レジンの研究(第5報)各種アルキルボロンの重合開始剤としての性能の比較, *歯材研報*, 2(7), 622-628, 1965
- 18) 増原 英一, 樽見 二郎, 三条 大助, 岩井 正明: 歯科用即硬性レジンの研究(第6報)DEGALANを基材とし, Tri-n-Butyl Boron を重合開始剤とする歯科用充てん接着材の性質について, *歯材研報*, 2(8), 745-751, 1965
- 19) 増原 英一, 小嶋 邦晴, 樽見 二郎, 中林 宣男: 歯科用即硬性レジンの研究(第7報)高分子リガンドによる歯質とレジンの接着性の改善について, *歯材研報*, 2(9), 782-787, 1966
- 20) 増原 英一, 小嶋 邦晴, 樽見 二郎, 樋口 右子: 歯科用即硬性レジンの研究(第8報)アルキルボロンを重合開始剤としたメタクリル酸メチルの象牙粉へのグラフト重合, *歯材研報*, 2(9), 788-792, 1966



- 21) 増原 英一, 小嶋 邦晴, 樽見 二郎, 中林 宣男, 堀田 宏子: 歯科用即硬性レジンの研究(第9報)モノマーリガンドによる歯質とレジンの接着性向上について, 医器材研報, 1, 29-33, 1967
- 22) 小嶋 邦晴, 樽見 二郎, 堀田 宏子, 中川 一彦, 増原 英一: 歯科用即硬性レジンの研究(第10報)反応性高分子が歯質とレジンの接着性に及ぼす影響について, 医器材研報, 2, 44-54, 1968
- 23) 藤沢 盛一郎: アルキルボランを触媒とする歯科用即硬性レジンと歯質の接着機構について, 歯理工誌, 9(17), 167-173, 1968
- 24) 藤沢 盛一郎: アルキルボランを触媒とする歯科用即硬性レジンと歯質の接着機構について(I), 歯理工誌, 10(18), 47-51, 1969
- 25) Imai, Y., Iwakura, Y.: Graft copolymerization onto protein by the ceric ion method. Studies on grafting site, J Appl Polym Sci, 11, 1529-1538, 1967
- 26) Iwakura, Y., Imai, Y.: Graft copolymerization onto protein by the ceric ion method. II. Grafting onto bovine serum albumin, J Polym Sci, C23, 461-467, 1968
- 27) Rao, K. P., Joseph, K. T., Nayudamma, Y.: Grafting of vinyl monomers on to modified collagen by ceric ion-sStudies on grafting site, Leath Sci, 16, 401-408, 1969
- 28) Rao, K. P., Joseph, K. T., Nayudamma, Y.: Characterization of the collagen-vinyl graft copolymers prepared by the ceric ion method. I. Solution properties, J Polym Sci, A-1, 9, 3199



-3212, 1971

- 29) 岡本 和吉, 山本 忠弘: コラーゲン繊維中におけるメタクリル酸メチルの重合, 工化, 74(3), 527-528, 1971
- 30) 岡本 和吉, 山本 忠弘: セリウム塩を開始剤とするメタクリル酸メチルのコラーゲン繊維へのグラフト重合, 織学誌, 28(8), 297-301, 1972
- 31) Brauer, G. M., Termini, D. J.: Grafting of acrylates and vinyl chains onto collagen with ceric initiator, J Appl Polym Sci, 17, 2557-2568, 1973
- 32) Misra, B. N., Mehta, I. K., Dogra, R.: Grafting onto wool. VII. Ceric ion-initiated graft copolymerization of vinyl monomers. Comparison of monomer reactivities, J Appl Polym Sci, 25, 235-241, 1980
- 33) Amudeswari, S., Reddy, C. R., Joseph, T.: Influence of monomer and initiator concentrations on the simultaneous grafting of several monomers onto insoluble collagen, J Macromol Sci-Chem, A23(6), 805-810, 1986
- 34) Negishi, M., Arai, K.: New method for graft polymerization of vinyl monomers in wool fibers, J Appl Polym Sci, 9, 3465-3470, 1965
- 35) Arai, K., Negishi, M., Okabe, T.: Infrared spectroscopy of graft polymers separated from graft copolymers of wool and silk with methyl methacrylate, J Appl Polym Sci, 12, 2585-2596, 1968
- 36) Arai, K., Negishi, M., Komine, S., Takeda, K.: Graft



- copolymerization onto wool fibers by free radical initiators Appl Polym Symposium, 18, 545-557, 1971
- 37) Nayak, P. L., Lenka, S., Mishra, M. K.: Grafting vinyl monomers onto wool fibers. V. Graft copolymerization of methyl methacrylate onto wool using peroxidiphosphate as initiator, J Appl Polym Sci, 25, 63-75, 1980
- 38) Shukla, J. S., Sharma, G. K., Tewari, R. K., Shukla, S. K.: Graft copolymerization of poly(methyl methacrylate) onto wool by the potassium persulfate-thiomalic acid redox couple in the presence of atmospheric oxygen. Part I, J Macromol Sci-Chem, A21(2), 225-234, 1984
- 39) Shukla, J. S., Tewari, R. K., Sharma, G. K.: Graft copolymerization of poly(methyl methacrylate) onto wool by the potassium persulfate-thiourea redox couple in the presence of Air. V, J Appl Polym Sci, 34, 191-201, 1987
- 40) 大津 隆行, 木下 雅悦: 高分子合成の実験法, 初版, 1988, 401
- 41) 井手 文雄: グラフト重合とその応用, 初版, 高分子刊行会, 1977, 3, 73
- 42) 久保木 芳徳, 畑 隆一郎, 吉里 勝利: 次世代タンパクコラーゲン, 初版, 1986, 95-96
- 43) Mino, G., Kaizerman, S.: A new method for the preparation of graft copolymers. Polymerization initiated by ceric ion redox systems, J Polym Sci, 31, 242-243, 1958
- 44) 日本化学会: 新実験化学講座 19, 初版, 1978, 46-48



- 45) Duke, F. R., Forist, A. A.: The theory and kinetics of oxidation. III. The cerate-2,3-butanediol reaction in nitric acid solution, J Amer Chem Soc, 71, 2790-2792, 1949
- 46) 山口 章三郎: 接着, 初版, 朝倉書店, 1981, 110
- 47) 日本接着協会: 接着ハンドブック, 第2版, 1985, 108-110
- 48) 三代幸彦: 歯科生化学概論, 第2版, 医歯薬出版社, 1968, 207
- 49) 小竹 無二郎: 大有機化学第21巻, 第5版, 朝倉書店, 1965, 341, 391, 420, 513, 543



# 図表

Table 1

Reaction composition and polymerization condition using various initiators

Exp. No.	Tube No.	Dentin (g)	Water (ml)	Initiator (g)	Temp. (°C)	Time (h)	Atmosphere	Agitation	Vessel
(1)	1	0.5	5.0	Potassium Persulfate 0.1116	30	3	N <sub>2</sub>	R	A
	2	0.5	5.0	Potassium Persulfate 0.1116 Thiourea 0.0314	45	3	N <sub>2</sub>	R	A
	3	0.5	/	0.05M Ceric Ammonium Nitrate in 1N HNO <sub>3</sub> 1.0ml	55	1	N <sub>2</sub>	R	A
	4	0.5	/	0.05M Ceric Ammonium Nitrate in 1N HNO <sub>3</sub> 1.0ml	55	2	N <sub>2</sub>	R	A
	5	0.5	/	0.05M Ceric Ammonium Nitrate in 1N HNO <sub>3</sub> 1.0ml	55	3	N <sub>2</sub>	R	A
	6	0.5	/	0.05M Ceric Ammonium Nitrate in 1N HNO <sub>3</sub> 1.0ml	55	4	N <sub>2</sub>	R	A
	7	0.5	5.0	Ceric Ammonium Nitrate 0.2264	55	3	N <sub>2</sub>	R	A
	8	0.5	5.0	BPO 0.1	70	3	N <sub>2</sub>	R	A
	9	0.5	5.0	BPO 0.1 Dimethyl-p-toluidine 0.0558	30	3	N <sub>2</sub>	R	A
	10	0.5	5.0	AIBN 0.0562	70	3	N <sub>2</sub>	R	A
	11	0	5.0	Ceric Ammonium Nitrate 0.2264	55	3	N <sub>2</sub>	R	A

Atmosphere: Air or N<sub>2</sub>

Agitation : Reciprocation(R), Magnetic Stirrer(M) or No Agitation(No)

Vessel : Ampoule(A), Separable Vessel(S) or Vial(V)



Table 2

Graft polymerization by various initiators

Exp. No.	Tube No.	Homopolymer (g)	Grafted polymer (g)	Conversion (%)	Grafting (%)	Efficiency (%)	>C=O
(1)	1	0.2362	0.5061	79.31	54.08	101.30	+
	2	0.0040	0.1035	11.54	11.11	20.76	-
	3	0.0310	/	/	/	/	+
	4	0.0394	/	/	/	/	+
	5	0.0004	/	/	/	/	-
	6	0.0058	/	/	/	/	-
	7	0.0503	0.0027	5.66	0.29	0.54	-
	8	1.0386	0.1217	123.98	13.00	24.29	+
	9	0.5694	-0.0270	57.95	-2.88	-5.40	-
	10	0.9015	-0.0383	92.23	-4.09	-7.65	+
	11	0.6240	/	66.77	/	/	/



Table 3

Reaction composition and polymerization condition  
using potassium persulfate and/or thiourea

Exp. No.	Tube No.	Dentin (g)	Potassium Persulfate(g)	Thiourea (g)	Water (g)	MMA (ml)	Vessel	Agitation	Atmosphere	Temp. (°C)	Time (h)	
(2)	12	0.5	0.05	0	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	37	4	
	13	0.5	0.10	0	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	37	4	
	14	0.5	0.20	0	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	37	4	
	15	0.5	0.05	0.0141	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	37	4	
	16	0.5	0.10	0.0282	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	37	4	
	17	0.5	0.20	0.0564	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	37	4	
	(3)	18	0.5	0.20	0	5.0	1.0	A	R	Air	22	4
		19	0.5	0.20	0	5.0	1.0	A	R	Air	37	4
		20	0.5	0.20	0	5.0	1.0	A	R	Air	52	4
21		0.5	0.20	0.0564	5.0	1.0	A	R	Air	22	4	
22		0.5	0.20	0.0564	5.0	1.0	A	R	Air	37	4	
23		0.5	0.20	0.0564	5.0	1.0	A	R	Air	52	4	
(4)	24	0.5	0.20	0	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	22	4	
	25	0.5	0.20	0	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	37	4	
	26	0.5	0.20	0	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	52	4	
	27	0.5	0.20	0.0564	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	22	4	
	28	0.5	0.20	0.0564	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	37	4	
	29	0.5	0.20	0.0564	5.0	1.0	A	R	N <sub>2</sub>	52	4	

Vessel :Ampoule(A), Separable Vessel(S) or Vial(V)

Agitation :Reciprocation(R), Magnetic Stirrer(M) or No Agitation(No)

Atmosphere:Air or N<sub>2</sub>



Table 4

Graft polymerization by potassium persulfate and/or thiourea

Exp. No.	Tube No.	Homopolymer (g)	Grafted polymer (g)	Conversion (%)	Grafting (%)	Efficiency (%)
(2)	12	0.0040	0.0277	3.37	5.54	2.95
	13	0.0148	0.0758	9.64	15.16	8.06
	14	0.0112	0.1753	19.84	35.06	18.65
	15	0.0074	0.0354	4.55	7.08	3.77
	16	0.0059	0.0768	8.80	15.36	8.17
	17	0.0056	0.1982	21.68	39.64	21.08
(3)	18	0.0139	0.1898	21.67	37.96	20.19
	19	0.0127	0.1734	19.80	34.68	18.45
	20	0.4252	0.4202	89.94	84.04	44.70
	21	0.0103	0.1886	21.16	37.72	20.06
	22	0.0018	0.1802	19.36	36.04	19.17
	23	0.0085	0.1825	20.32	36.50	19.41
(4)	24	0.0264	0.2293	27.20	45.86	24.39
	25	0.0129	0.1577	18.15	31.54	16.78
	26	0.4716	0.2498	76.74	49.96	26.57
	27	0.0131	0.2014	22.82	40.28	21.43
	28	0.0001	0.1976	21.03	39.52	21.02
	29	0.0089	0.1776	19.84	35.52	18.89



Table 5

Reaction composition and polymerization condition using CAN with various acids

Exp. No.	Tube No.	Dentin (g)	CAN aq. (ml)	MMA (ml)	Acid/pH	Vessel	Agitation	Atmosphere	Temp. (°C)	Time (h)
(5)	30	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	HNO <sub>3</sub> /1.5	S	M	N <sub>2</sub>	55	2
	31	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1.5	S	M	N <sub>2</sub>	55	2
	32	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	Citric acid/1.5	S	M	N <sub>2</sub>	55	2
	33	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	HNO <sub>3</sub> /1.5	A	R	N <sub>2</sub>	55	2
	34	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /1.5	A	R	N <sub>2</sub>	55	2
	35	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	Citric acid/1.5	A	R	N <sub>2</sub>	55	2
	36	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	HNO <sub>3</sub> /1.5	A	R	N <sub>2</sub>	55	1
	37	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	HNO <sub>3</sub> /1.5	A	R	N <sub>2</sub>	55	2
	38	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	HNO <sub>3</sub> /1.5	A	R	N <sub>2</sub>	55	3
39	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	HNO <sub>3</sub> /1.5	A	R	N <sub>2</sub>	37	2	
40	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	HNO <sub>3</sub> /1.5	A	R	N <sub>2</sub>	72	2	
41	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	HNO <sub>3</sub> /1.0	A	R	N <sub>2</sub>	55	2	
42	0.5	0.1M CAN 5.0	1.0	HNO <sub>3</sub> /2.0	A	R	N <sub>2</sub>	55	2	

Vessel : Ampoule(A), Separable Vessel(S) or Vial(V)

Agitation : Reciprocation(R), Magnetic stirrer(M) or No Agitation(No)

Atmosphere: Air or N<sub>2</sub>



Table 6

Graft polymerization by CAN with various acids

Exp. No.	Tube No.	Homopolymer (g)	Grafted polymer (g)	Conversion (%)	Grafting (%)	Efficiency (%)	>C=0	
(5)	30	0.0004	/	/	/	/	-	
	31	0	/	/	/	/	-	
	32	0.0081	/	/	/	/	-	
	33	0.0415	/	/	/	/	+	
	34	0.0115	/	/	/	/	-	
	35	0.0805	/	/	/	/	-	
	(6)	36	0.0082	0.0075	1.67	1.50	0.80	
		37	0.0096	0.0142	2.53	2.84	1.51	
		38	0.0089	0.0160	2.68	3.20	1.70	
39		0.0076	0.0094	1.81	1.88	1.00		
40		0.0082	0.0211	3.12	4.22	2.24		
41		0.0794	0.0390	12.60	7.80	4.15		
42		0.0078	0.0127	2.18	2.54	1.35		



Table 7

Reaction composition and polymerization condition  
using CAN with/without visible light irradiation

Exp. No.	Tube No.	Dentin (g)	CAN (g)	Solubilizer (ml)	HNO <sub>3</sub> (ml)	Water (ml)	MMA (ml)	Visible light irradiation	Vessel	Agitation	Atmosphere	Temp. (°C)	Time (min)
(7)	43	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	5
	44	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	5
	45	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	5
	46	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	20
	47	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	20
	48	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	20
	49	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	40
	50	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	40
	51	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	40
	52	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	53	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	54	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	55	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	120
	56	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	120
	57	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	120
	58	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	5
	59	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	5
	60	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	5
	61	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	20
	62	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	20
	63	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	20
	64	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	40
	65	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	40
	66	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	40
	67	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	60
	68	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	60
	69	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	60
	70	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	120
	71	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	120
	72	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	120

Vessel : Ampoule(A), Separable Vessel(S), or Vial(V)

Agitation : Reciprocation(R), Magnetic Stirrer(M) or No Agitation(No)

Atmosphere: Air or N<sub>2</sub>



Table 8

Graft polymerization by CAN with/without visible light irradiation

Exp. No.	Tube No.	Homopolymer (g)	Grafted polymer (g)	Conversion (%)	Grafting (%)	Efficiency (%)	>C=O
(7)	43	0.2673	0	5.60	0	0	—
	44	0.1470	0.0048	3.23	2.40	0.10	—
	45	0.1873	0	3.88	0	0	—
	46	0.2863	0	6.05	0	0	+
	47	0.2701	0.0106	5.97	5.30	0.23	—
	48	0.3020	0.0081	6.60	4.05	0.17	+
	49	0.3339	0.0175	7.48	8.75	0.37	+
	50	0.3204	0.0163	7.16	8.15	0.35	+
	51	0.3724	0.0200	8.35	10.00	0.43	+
	52	0.3182	0.0156	7.10	7.80	0.33	+
	53	0.2936	0.0258	6.80	12.90	0.55	+
	54	0.3080	0.0266	7.12	13.30	0.57	+
	55	0.3867	0.0572	9.44	28.60	1.22	+
	56	0.3362	0.0440	8.09	22.00	0.94	+
	57	0.3778	0.0218	8.50	10.90	0.46	+
	58	0.0162	0	0.27	0	0	—
	59	0.0109	0	0.15	0	0	—
	60	0.0036	0.0093	0.27	4.65	0.20	—
	61	0.0817	0	1.65	0	0	—
	62	0.0344	0.0038	0.81	1.90	0.08	—
	63	0.0575	0.0065	1.36	3.25	0.14	—
	64	0.2037	0.0051	4.44	2.55	0.11	—
	65	0.1735	0	3.58	0	0	—
	66	0.1480	0.0119	3.40	5.95	0.25	—
	67	0.2858	0.0063	6.21	3.15	0.13	—
	68	0.5434	0	11.49	0	0	—
	69	0.2249	0.0145	5.09	7.25	0.31	—
	70	0.4500	0.0001	9.58	0.05	0.00	+
	71	0.8991	0	19.01	0	0	+
	72	0.3591	0.0056	7.76	2.80	0.12	+



Table 9

Reaction composition and polymerization condition  
using CAN with/without visible light irradiation

Exp. No.	Tube No.	Dentin (g)	CAN (g)	Solubilizer (ml)	HNO <sub>3</sub> (ml)	Water (ml)	MMA (ml)	Visible light irradiation	Vessel	Agitation	Atmosphere	Temp. (°C)	Time (min)
(8)	73	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	5
	74	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	5
	75	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	5
	76	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	20
	77	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	20
	78	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	20
	79	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	40
	80	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	40
	81	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	40
	82	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	83	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	84	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
85	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	120	
86	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	120	
87	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	120	
88	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	5	
89	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	5	
90	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	5	
91	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	20	
92	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	20	
93	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	20	
94	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	40	
95	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	40	
96	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	40	
97	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	60	
98	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	60	
99	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	60	
100	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	120	
101	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	120	
102	0	0.05	2.0	0	0.5	5.0	—	V	No	Air	23	120	

Vessel : Ampoule(A), Separable Vessel(S) or Vial(V)  
 Agitation : Reciprocation(R), Magnetic Stirrer(M) or No Agitation(No)  
 Atmosphere: Air or N<sub>2</sub>



Table 10

Polymerization by CAN with/without visible light irradiation

Exp. No.	Tube No.	Homopolymer (g)	Grafted polymer (g)	Conversion (%)	Grafting (%)	Efficiency (%)
(8)	73	0.2272	/	4.83	/	/
	74	0.2266	/	4.82	/	/
	75	0.2492	/	5.30	/	/
	76	0.3969	/	8.44	/	/
	77	0.3681	/	7.83	/	/
	78	0.3545	/	7.54	/	/
	79	0.4561	/	9.70	/	/
	80	0.3342	/	7.11	/	/
	81	0.3966	/	8.44	/	/
	82	0.3277	/	6.97	/	/
	83	0.3727	/	7.93	/	/
	84	0.3827	/	8.14	/	/
	85	0.4297	/	9.14	/	/
	86	0.4004	/	8.52	/	/
	87	0.4406	/	9.37	/	/
	88	0	/	0	/	/
	89	0	/	0	/	/
	90	0	/	0	/	/
	91	0.0475	/	1.01	/	/
	92	0.0841	/	1.79	/	/
	93	0.0819	/	1.74	/	/
	94	0.1722	/	3.66	/	/
	95	0.2358	/	5.02	/	/
	96	0.2401	/	5.11	/	/
	97	0.3199	/	6.81	/	/
	98	0.3548	/	7.55	/	/
	99	0.3647	/	7.76	/	/
	100	0.5981	/	12.73	/	/
	101	0.5998	/	12.76	/	/
	102	0.6321	/	13.45	/	/



Table 11

Reaction composition and polymerization condition using CAN-visible light  
with/without solubilizer and nitric acid

Exp. No.	Tube No.	Dentin (g)	CAN (g)	Solubilizer (ml)	HNO <sub>3</sub> (ml)	Water (ml)	MMA (ml)	Visible light irradiation	Vessel	Agitation	Atmosphere	Temp. (°C)	Time (min)
(9)	103	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	104	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	105	0.2	0.05	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	106	0.2	0.10	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	107	0.2	0.10	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	108	0.2	0.10	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	109	0.2	0.20	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	110	0.2	0.20	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	111	0.2	0.20	2.0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
(10)	112	0.2	0.05	2.0	0.03	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	113	0.2	0.05	2.0	0.03	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	114	0.2	0.05	2.0	0.03	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	115	0.2	0.05	0	0.03	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	116	0.2	0.05	0	0.03	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	117	0.2	0.05	0	0.03	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	118	0.2	0.05	0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	119	0.2	0.05	0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60
	120	0.2	0.05	0	0	0.5	5.0	+	V	No	Air	23	60

Vessel : Ampoule(A), Separable Vessel(S) or Vial(V)

Agitation : Reciprocation(R), Magnetic Stirrer(M) or No Agitation(No)

Atmosphere: Air or N<sub>2</sub>



Table 12

Graft polymerization by CAN-visible light with/without solubilizer and nitric acid

Exp. No.	Tube No.	Homopolymer (g)	Grafted polymer (g)	Conversion (%)	Grafting (%)	Efficiency (%)	>C=O	
(9)	103	0.0837	0.0071	1.93	3.55	0.15	+	
	104	0.1577	0.0118	3.61	5.90	0.25	+	
	105	0.1019	0.0093	2.37	4.65	0.20	+	
	106	0.5906	0.0359	13.33	17.95	0.76	+	
	107	0.6350	0.0184	13.90	9.20	0.39	+	
	108	0.5967	0.0286	13.30	14.30	0.61	+	
	109	0.9230	0.0099	19.85	4.95	0.21	+	
	110	0.8977	0.0350	19.84	17.50	0.74	+	
	111	0.9731	0.0230	21.19	11.50	0.49	+	
	(10)	112	0.0933	0	1.91	0	0	+
		113	0.0822	0.0094	1.95	4.70	0.20	-
114		0.1062	0.0092	2.46	4.60	0.20	+	
115		0.0230	0.0175	0.86	8.75	0.37	+	
116		0.0202	0.0117	0.68	5.85	0.25	+	
117		0.0220	0.0111	0.70	5.55	0.24	+	
118		0.0018	0.0072	0.19	3.60	0.15	-	
119		0.0196	0.0022	0.46	1.10	0.05	-	
120		0.0216	0.0110	0.69	5.50	0.23	-	



Table 13

Graft polymerization by CAN-visible light with/without solubilizer and nitric acid

Amino acid	Residue weight in 100g protein	Solubilizer				Average molecular weight of grafted polymer	Grafting efficiency (%)
		+	+	-	-		
		HNO <sub>3</sub>					
		+	-	+	-		
Alanine	117	2.11	2.64	0.75	0.45	30	2.37
Aspartic acid	57	3.10	4.70	6.72	3.40	12	2.87
Glutamic acid	75	0.13	0.20	0.29	0.14	18	2.95
Proline	115	+	+	+	-	27	2.74
Phenylalanine	75	+	+	+	-	26	2.51
Threonine	65	+	+	+	-	18	2.32
Tryptophan	5	13.7	7.8	8.34	3.34	2	2.92
Serine	33	1.26	5.1	1.02	1.02	33	2.81
Asparagine	17	0	0	0	0	1	0.43
Cysteine	0	0.15	11.2	-	-	21	1.13
Hydroxyproline	5.3	0.7	1.06	-	-	1	4.5
Arginine	52	0.84	0.5	0.37	0.37	27	5.15
Glutamine	4.3	0.27	0.6	0.22	0.22	13	2.02
Lysine	22	0.49	2.9	2.47	2.47	12	5.64
Aspartic acid	48	2.02	6.3	9.0	9.0	10	4.85
Glutamic acid	74	1.51	14.9	9.75	9.75	75	13.24
Hydroxyproline	5.9	-	-	11.47	11.47	-	-
Hydroxyisoleucine	0.5	-	0.2	1.07	1.07	-	-

\* Residue weight in 100g protein  
 \*\* Average molecular weight of grafted polymer  
 \*\*\* Grafting efficiency (%)



Table 14

Amino acid composition of various proteins

	Dentin <sup>*48)</sup>	Silk <sup>**49)</sup>	Wool <sup>**49)</sup>	Skin collagen <sup>**49)</sup>	Albumin <sup>49)</sup>	
	(Human)			(Bovine)	Bovine serum <sup>***</sup>	Hen's egg <sup>**</sup>
Alanine	112	27.4	3.5	8.23	46	5.37
Glycine	329	32.3	4.9	20.2	17	2.32
Valine	25	2.64	4.7	2.08	33	5.97
Leucine	24	0.70	10.0	3.22	61	7.95
Isoleucine	9.3	0.78		1.62	13	6.05
Proline	116	0.50	6.1	12.16	27	3.04
Phenylalanine	16	1.18	3.6	1.95	26	6.81
Tyrosine	6.4	11.1	5.5	0.89	18	3.32
Tryptophan	—	0.46	1.6	—	2	1.09
Serine	33	13.2	7.9	3.54	26	6.74
Threonine	17	1.26	5.1	1.92	32	3.81
Cysteine	0	0	—	—	1	0.43
Cystine	0	0.15	11.2	—	34	1.15
Methionine	5.3	—	0.7	0.85	4	4.6
Arginine	52	0.88	9.3	7.37	22	5.13
Histidine	4.7	0.27	0.6	0.62	17	2.08
Lysine	22	0.49	2.9	3.47	55	5.54
Aspartic acid	46	2.02	6.2	6.01	50	8.06
Glutamic acid	74	1.52	14.0	9.75	75	13.24
Hydroxyproline	99	—	—	11.07	—	—
Hydroxylysine	9.6	—	0.2	1.02	—	—

- \* Amino acid residue number in 1000 residues  
 \*\* Amino acid residue weight(g) in 100g-protein  
 \*\*\* Amino acid residue mol number in 65000g-protein



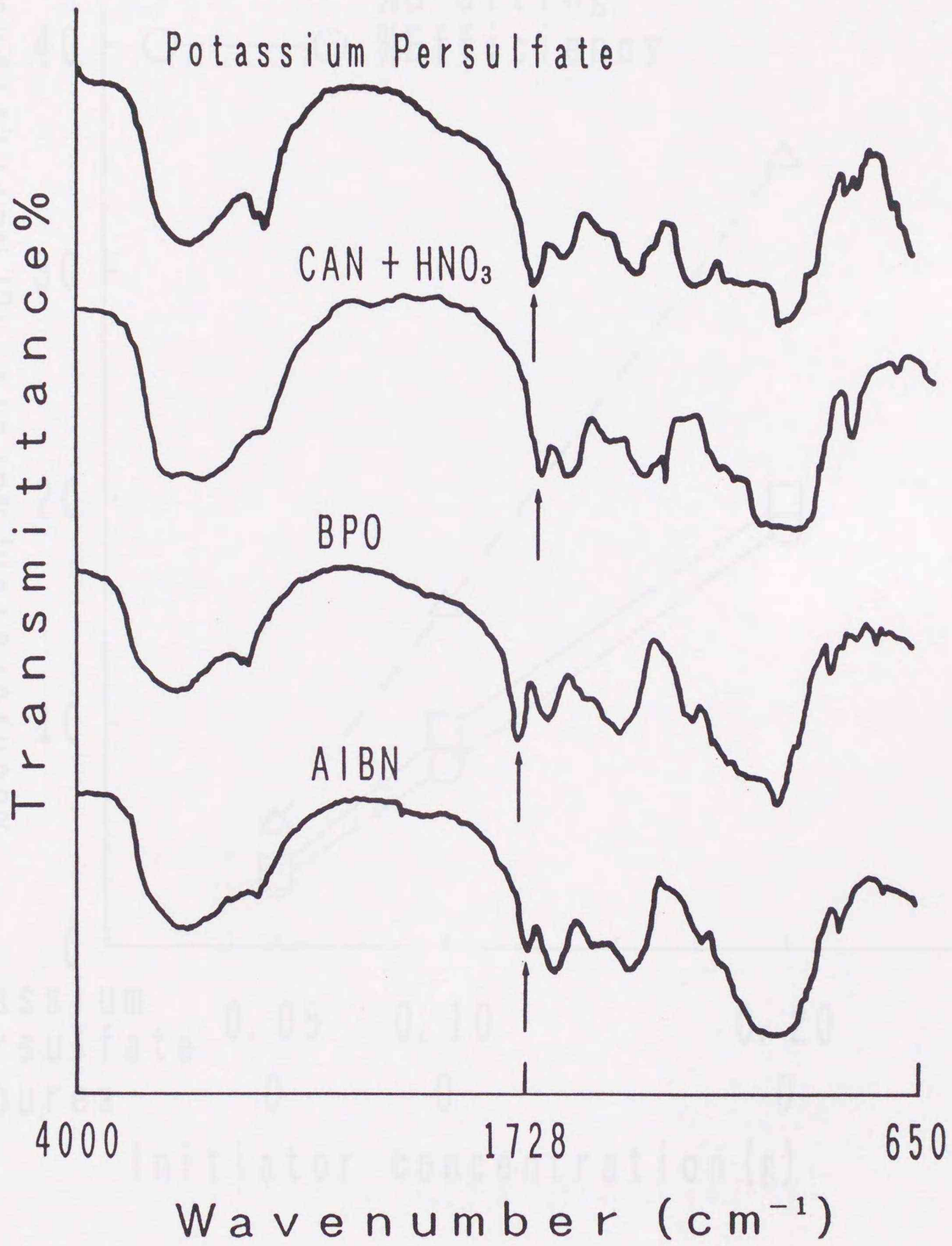


Fig.1

Infrared spectra of grafted dentin by various initiators



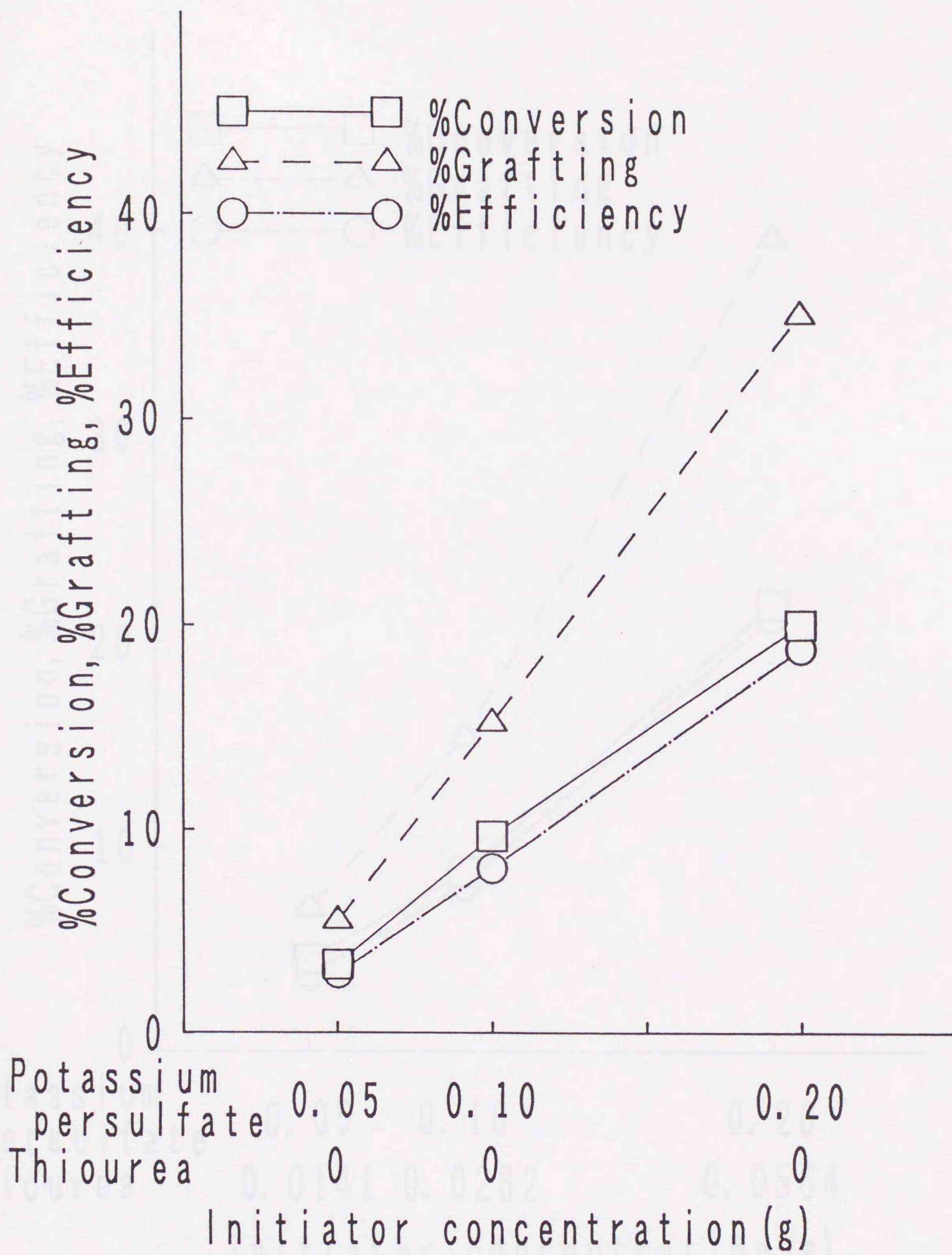


Fig. 2

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.5g, MMA:1.0ml, Temperature:37°C, Time:4h, Atmosphere:Air)



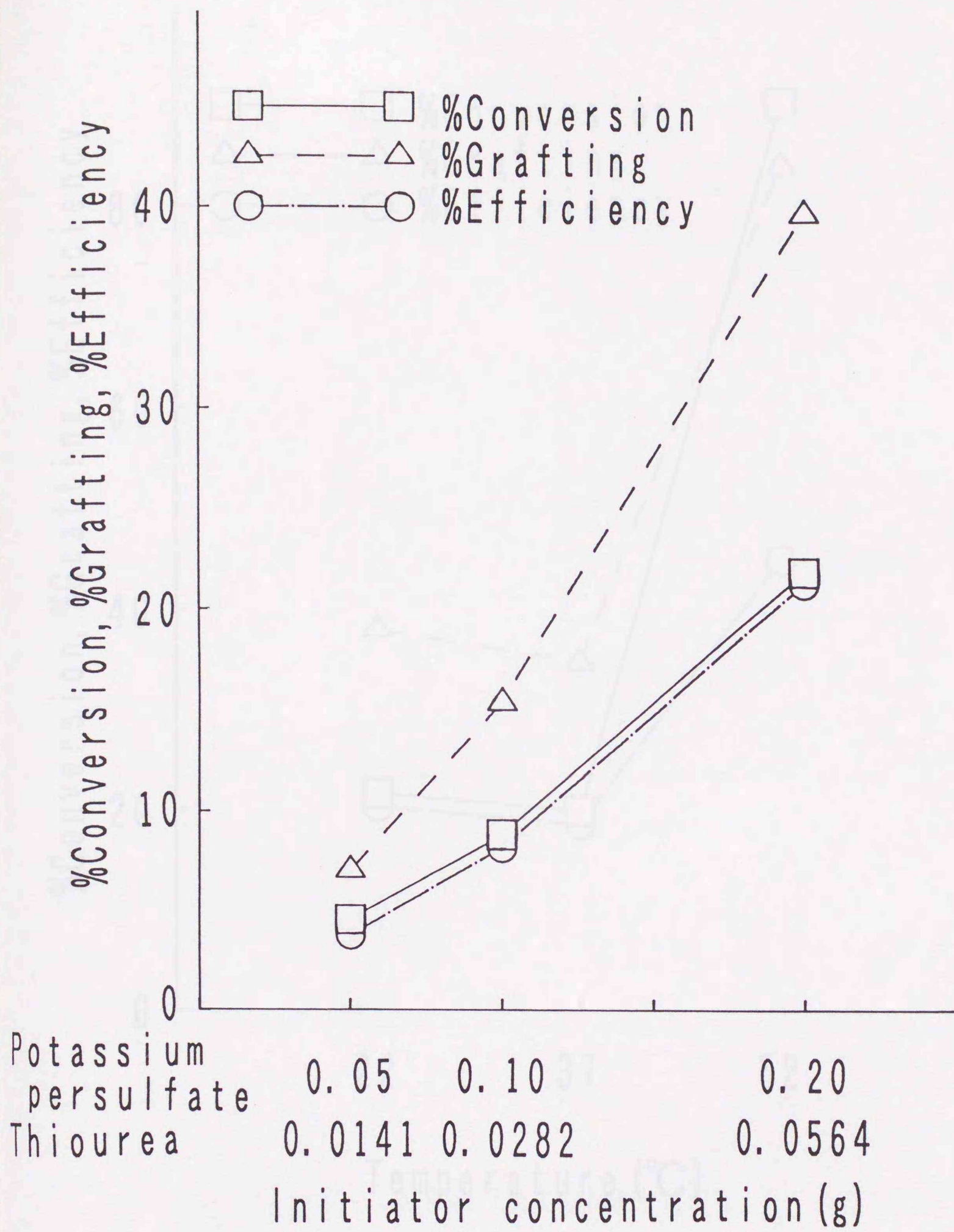


Fig.3

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.5g, MMA:1.0ml, Temperature:37°C, Time:4h, Atmosphere:Air)



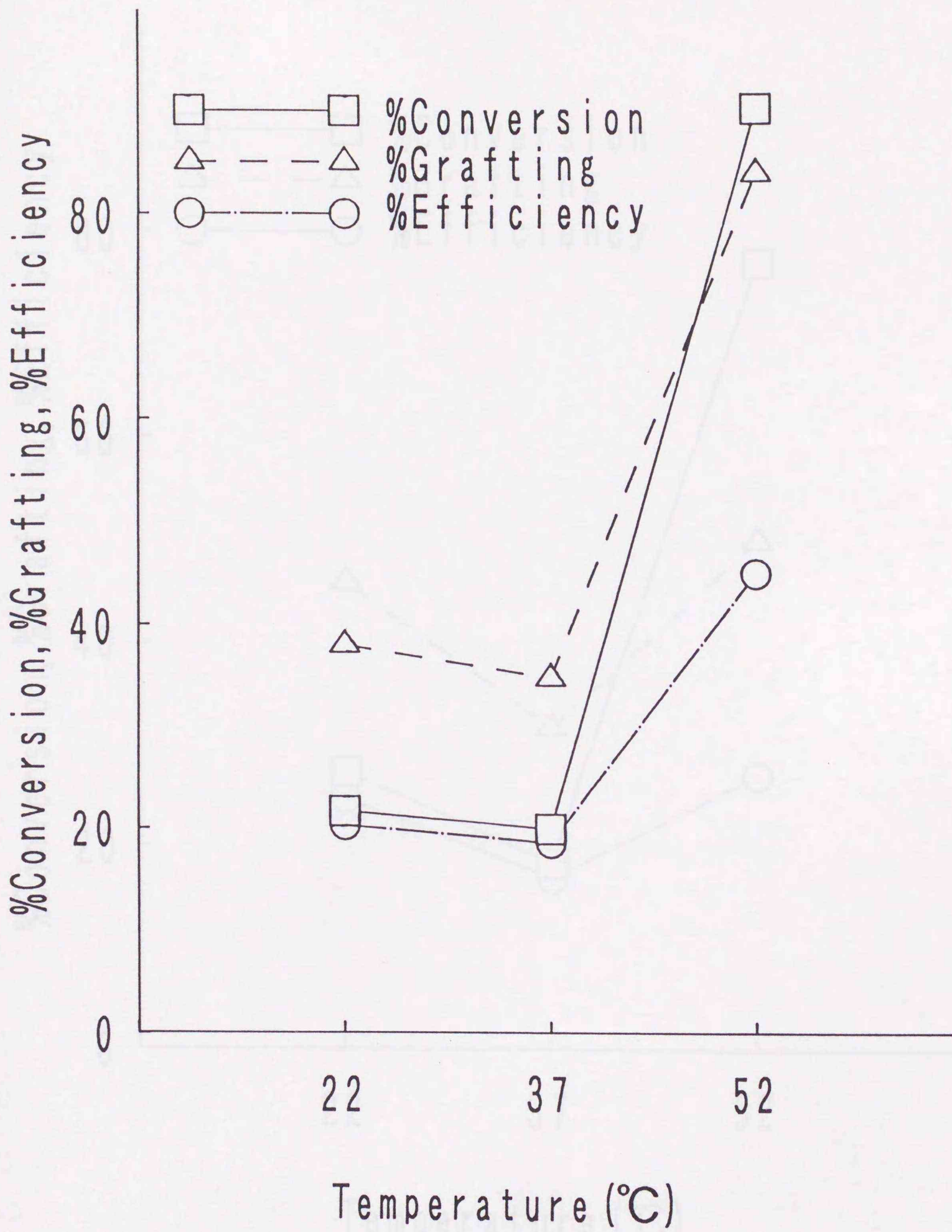


Fig. 4

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.5g, MMA:1.0ml, Atmosphere:Air, Time:4h)



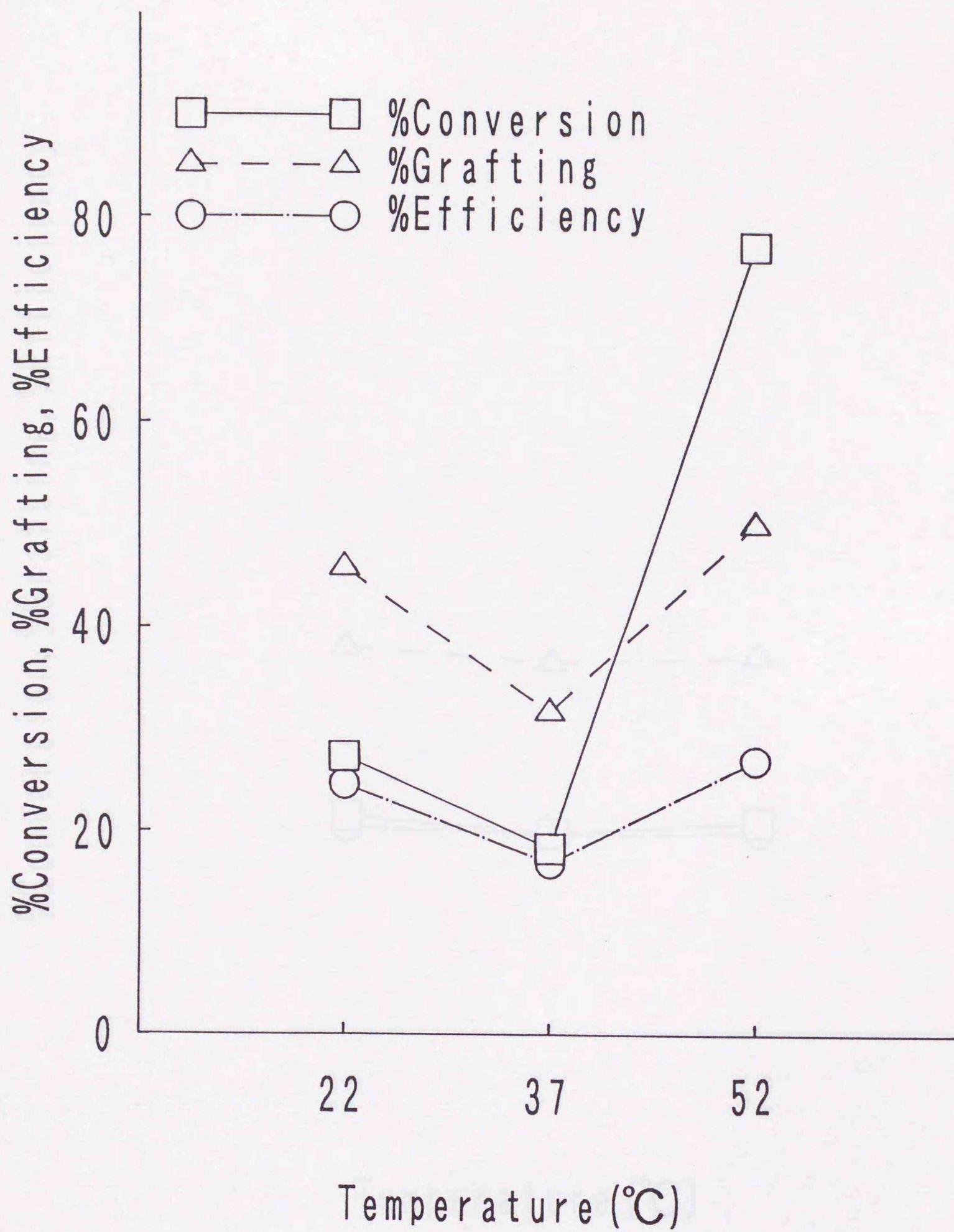


Fig. 5

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.5g, MMA:1.0ml, Atmosphere:N<sub>2</sub>, Time:4h)



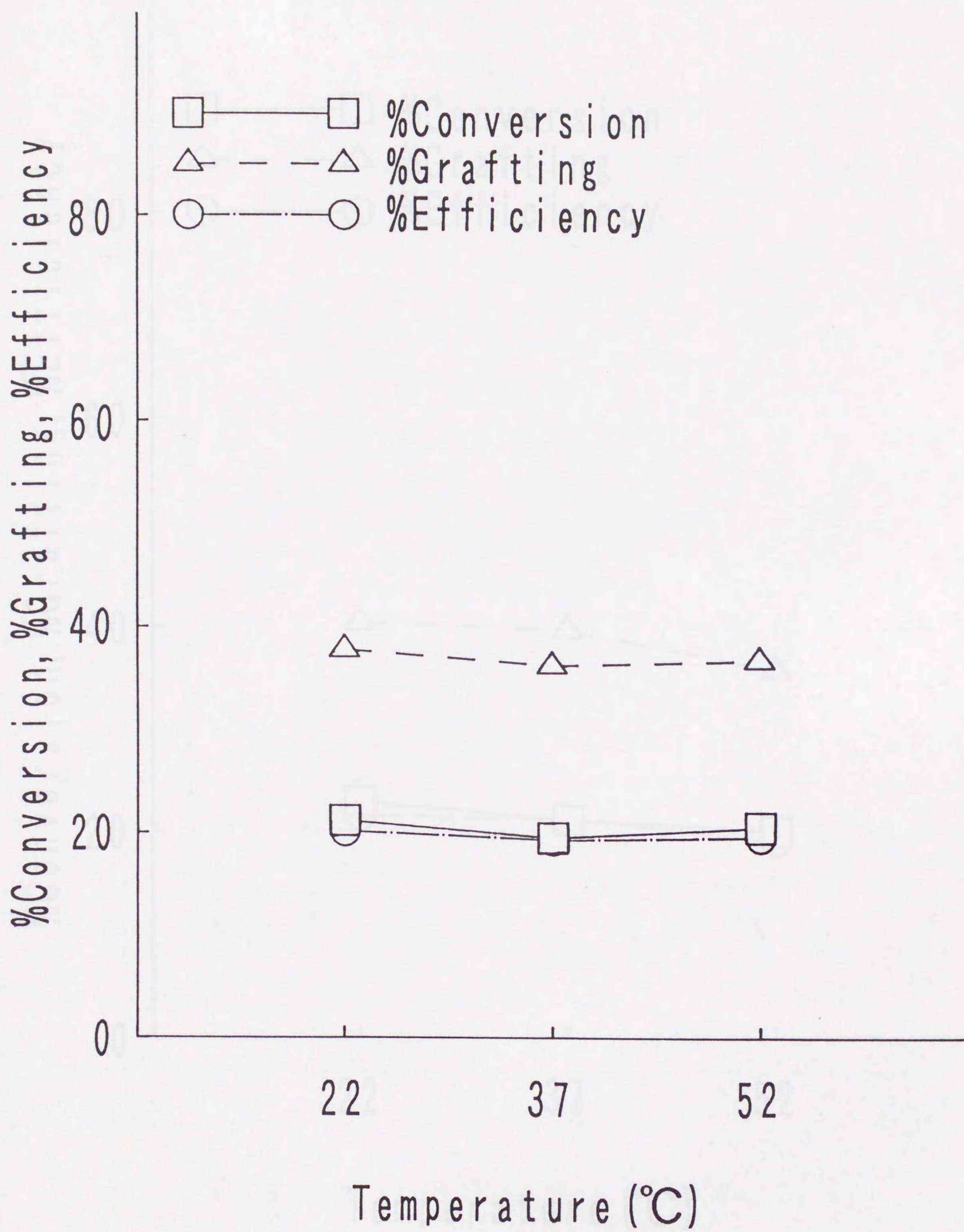


Fig. 6

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.5g, MMA:1.0ml, Atmosphere:Air, Time:4h)



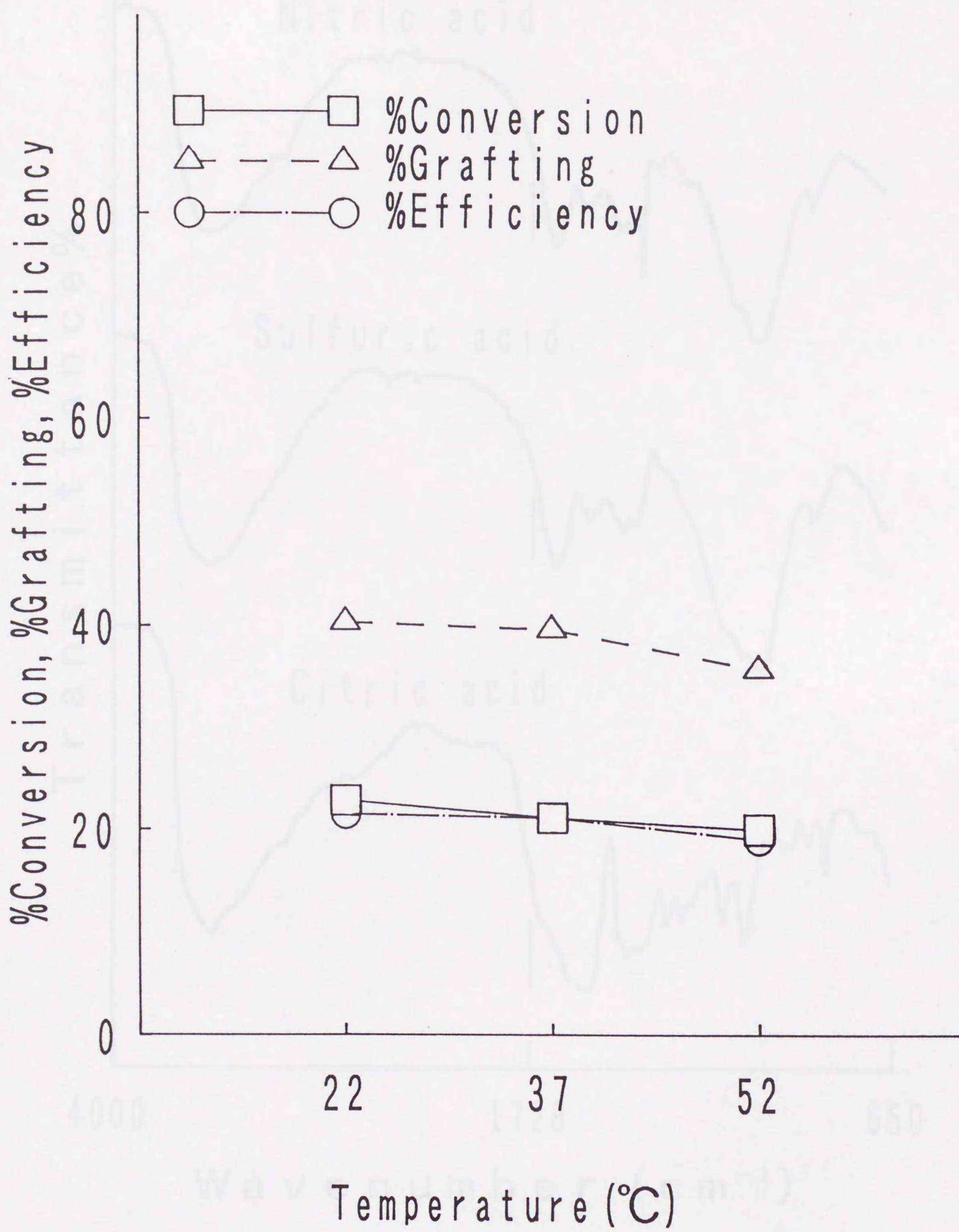


Fig.7

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.5g, MMA:1.0ml, Atmosphere:N<sub>2</sub>, Time:4h)



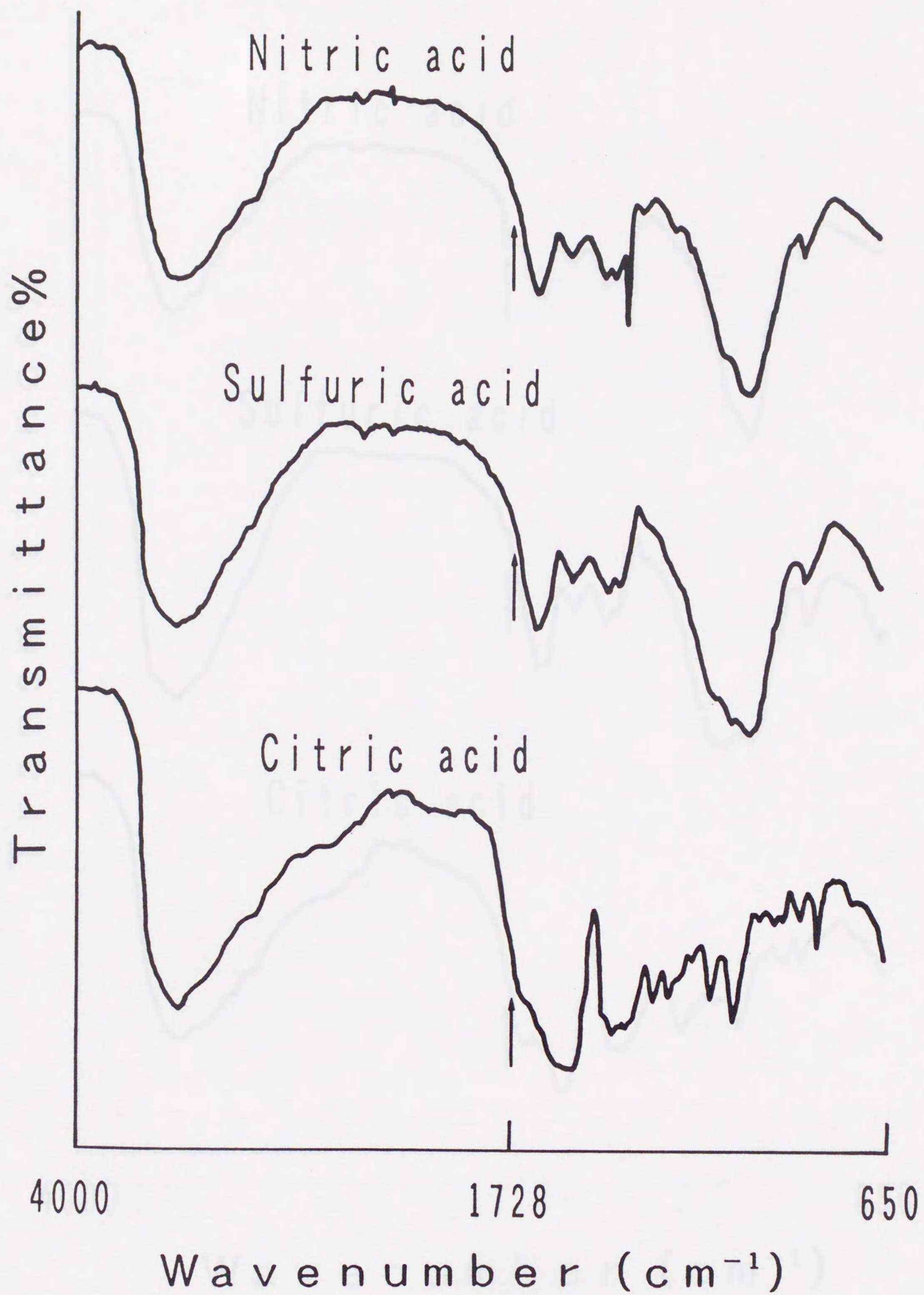


Fig.8

Infrared spectra of grafted dentin by CAN with various acids  
(Vessel:Separable Vessel)



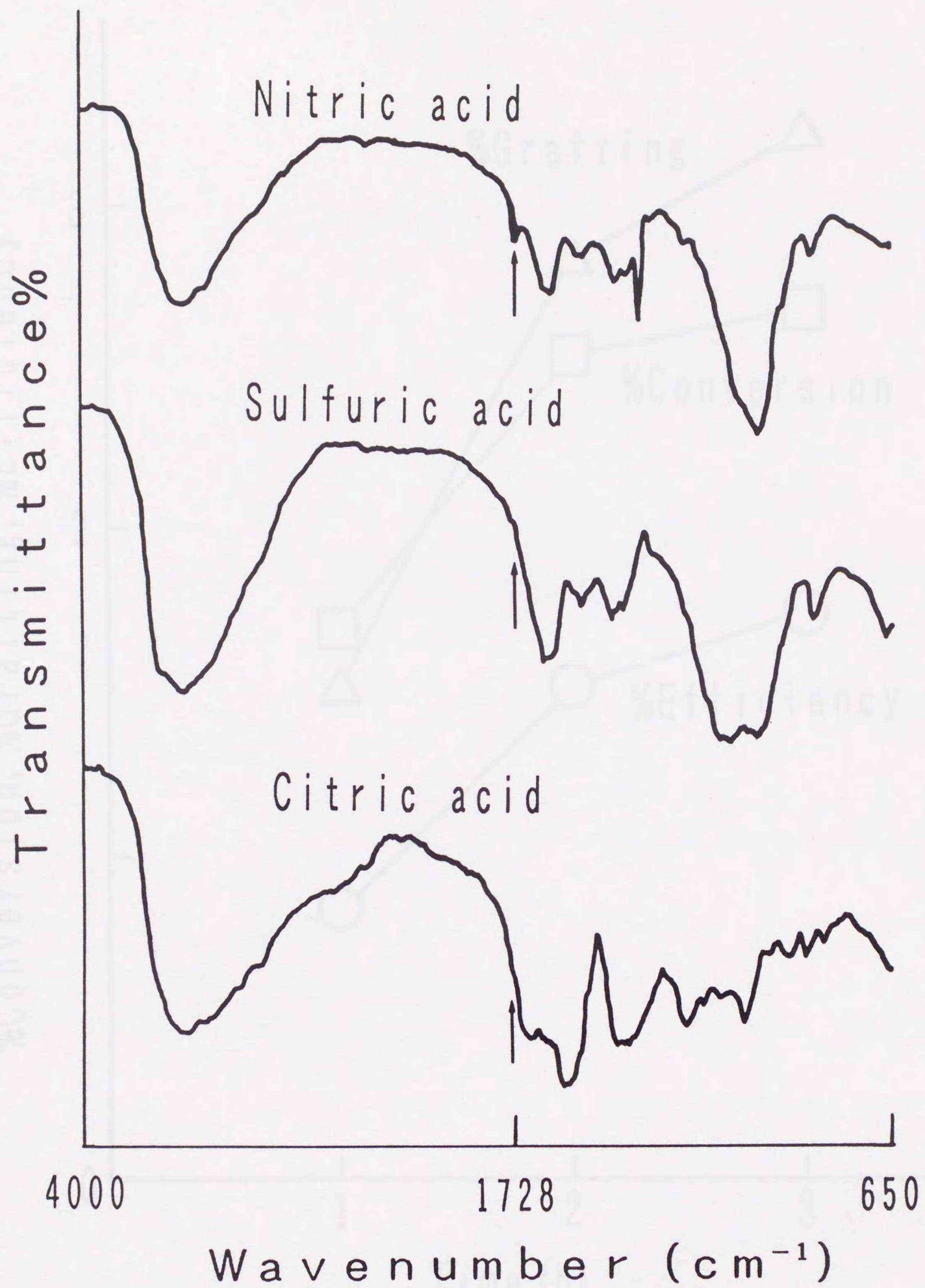


Fig. 9

Infrared spectra of grafted dentin by CAN with various acids

(Vessel: Ampoule)



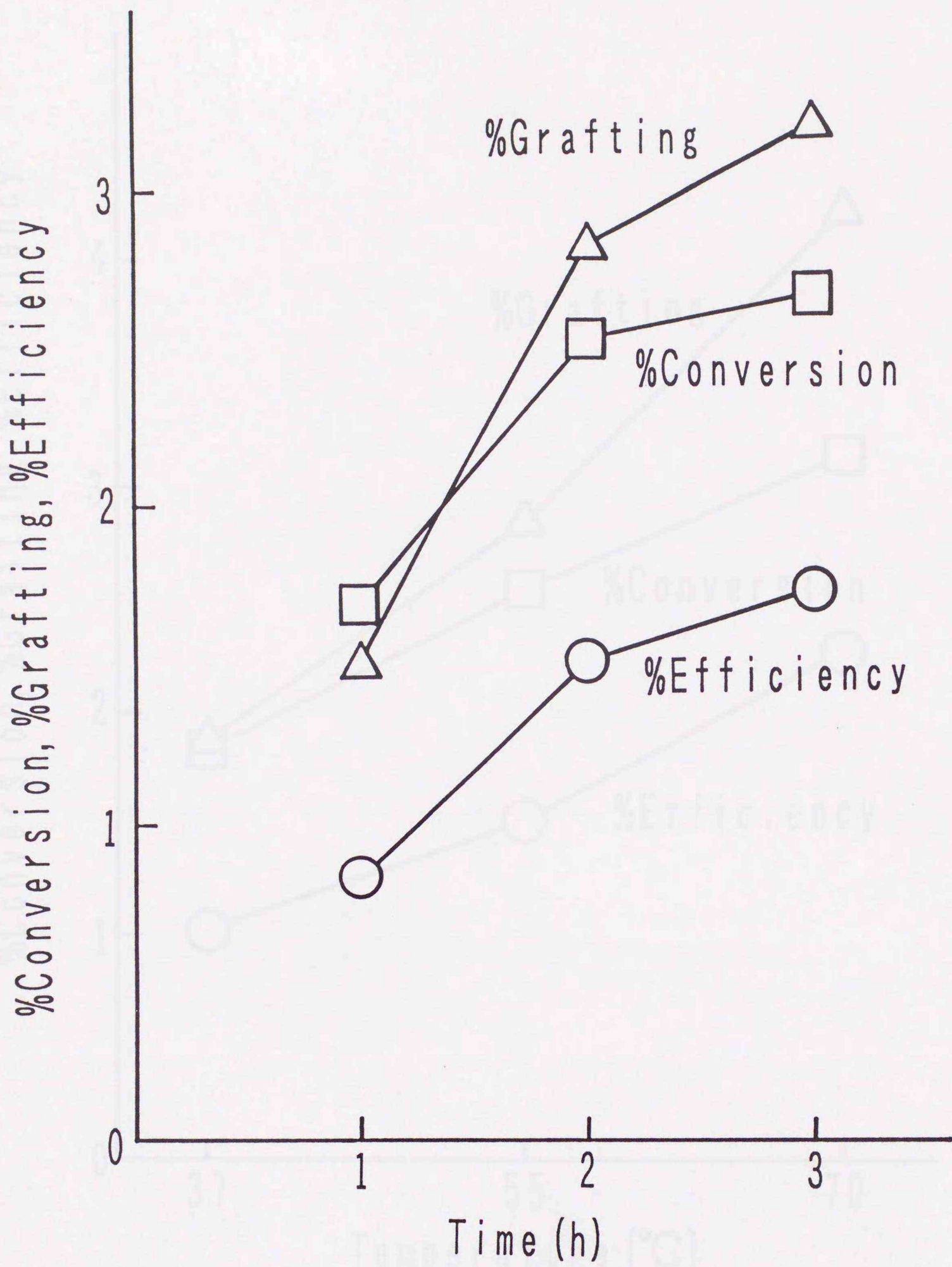


Fig. 10

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.5g, MMA:1.0ml, Temperature:55°C, pH:1.5, Vessel:Ampoule, Atmosphere:N<sub>2</sub>)



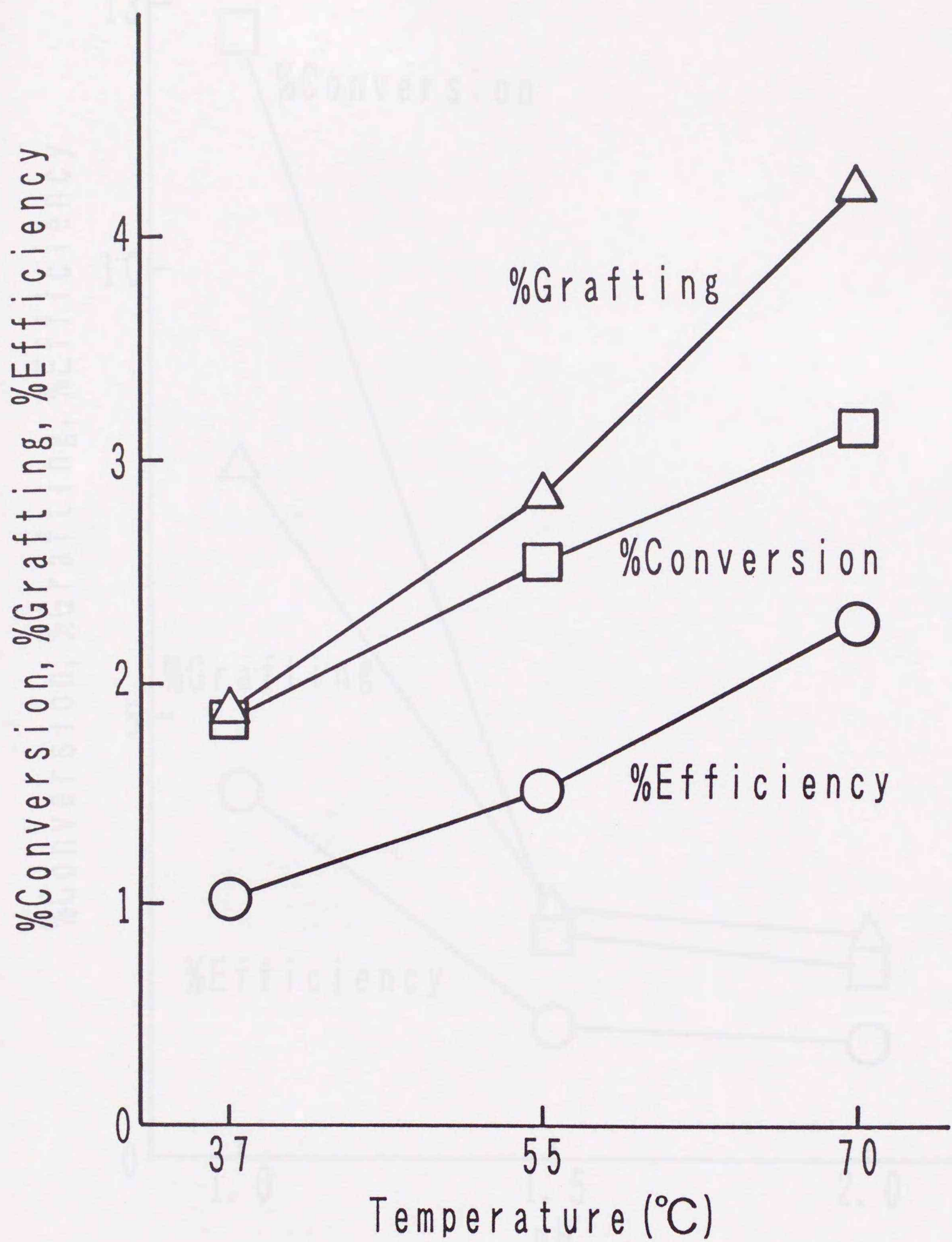


Fig. 11

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.5g, MMA:1.0ml, Time:2h, pH:1.5, Vessel:Ampoule, Atmosphere:N<sub>2</sub>)



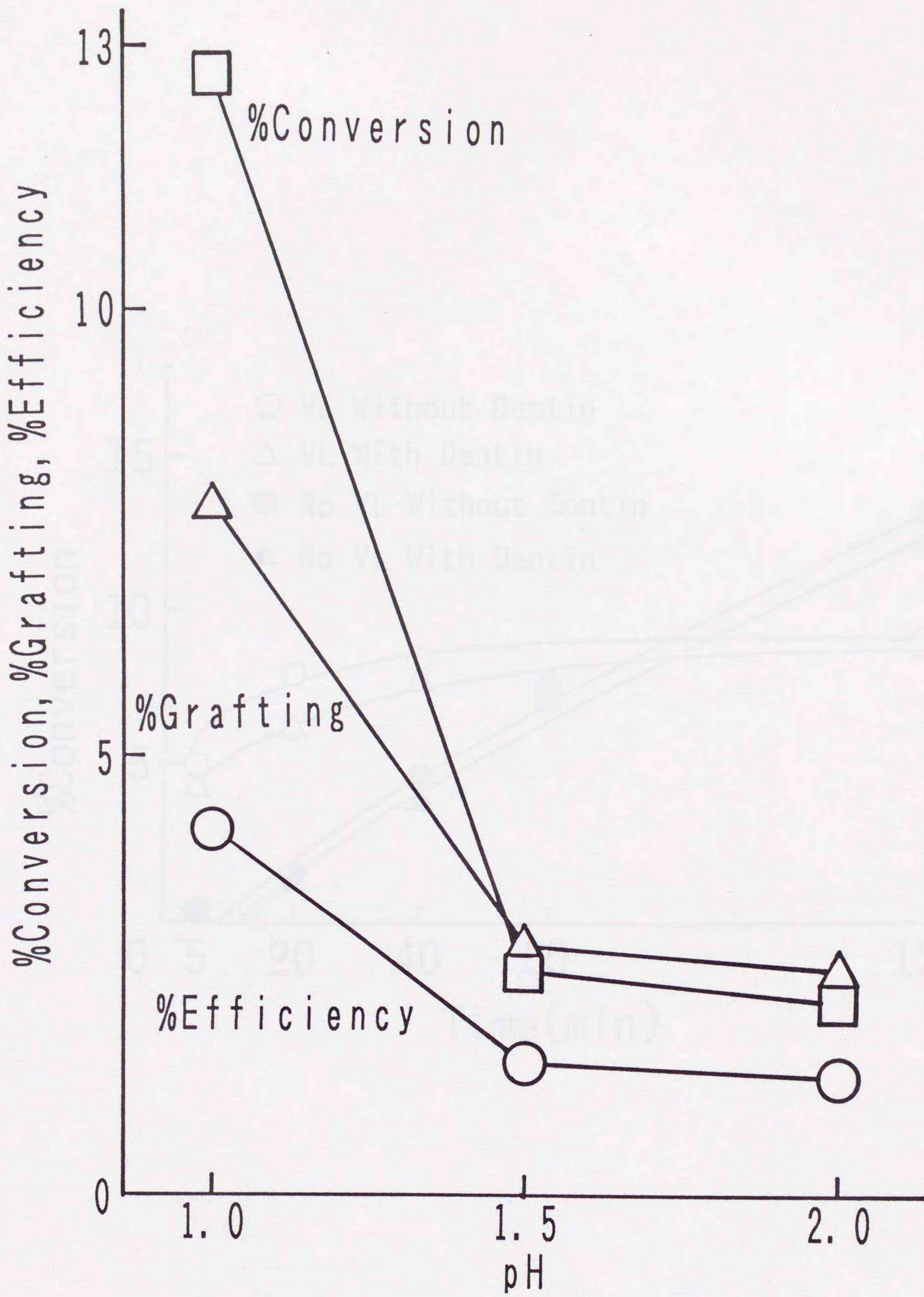


Fig. 12

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.5g, MMA:1.0ml, Time:2h, Temperature:55°C, Vessel:Ampoule, Atmosphere:N<sub>2</sub>)



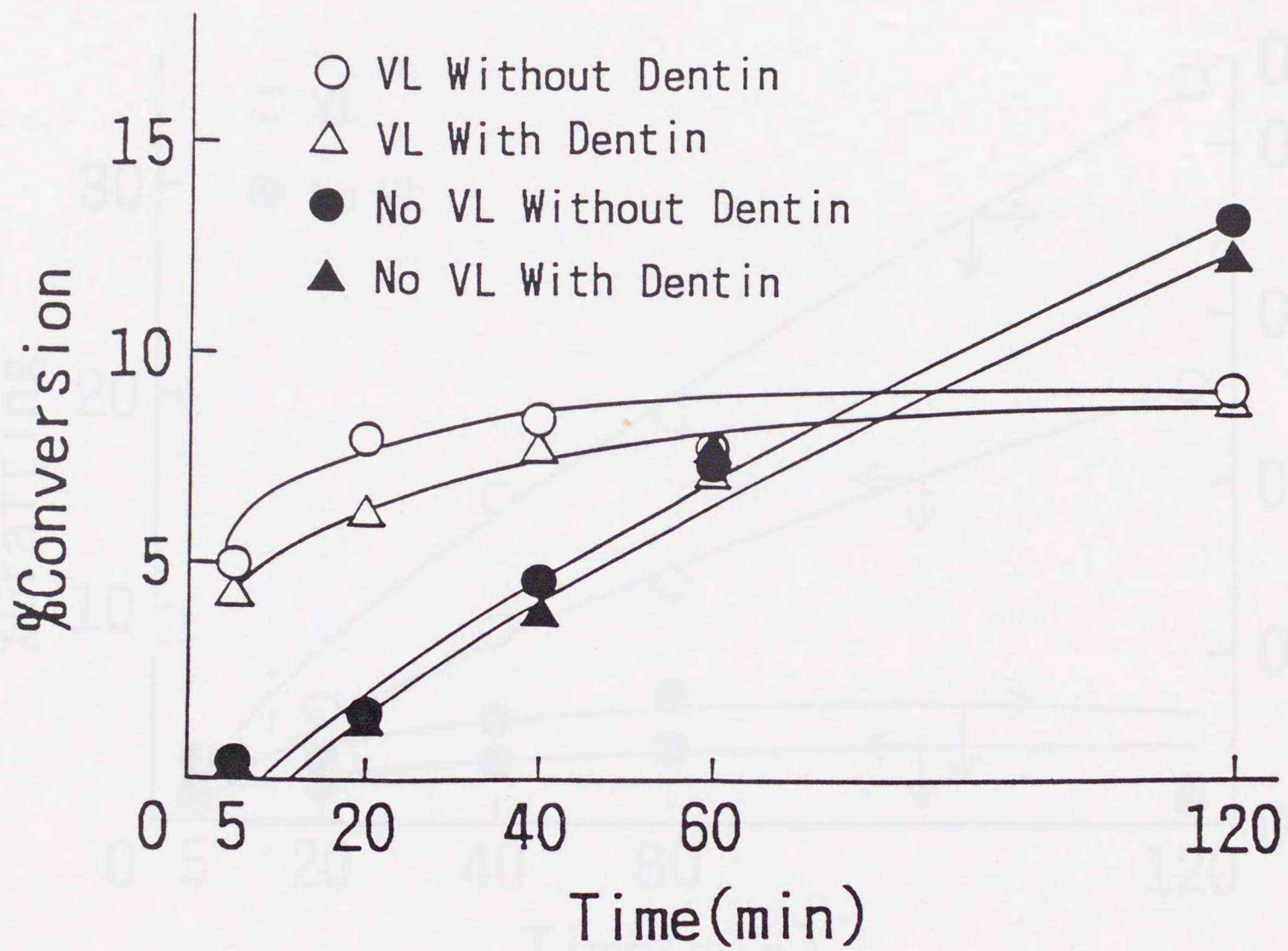


Fig. 13

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.2g, MMA:5.0ml, Temperature:23°C)



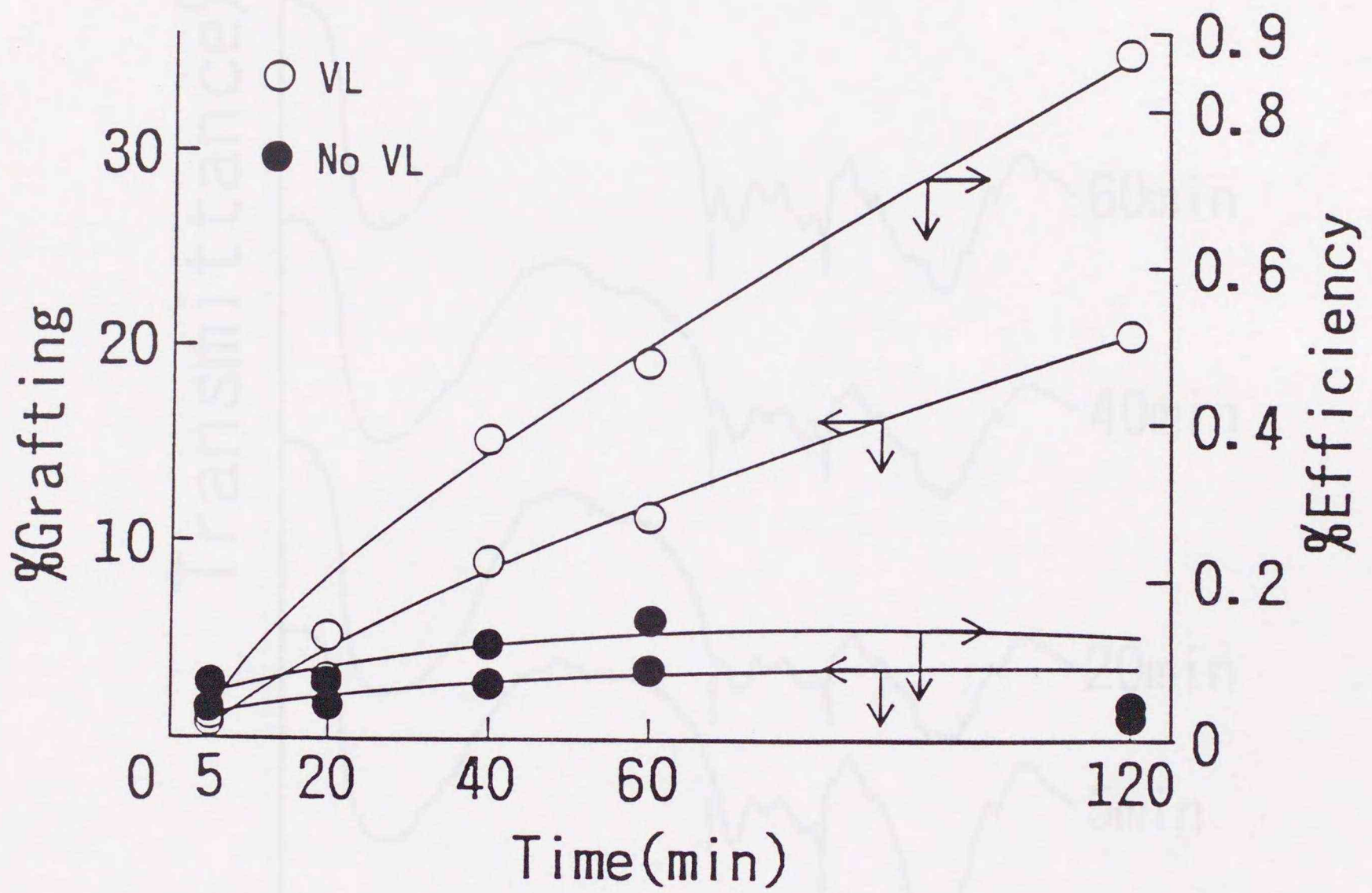


Fig. 14

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.2g, MMA:5.0ml, Temperature:23°C)



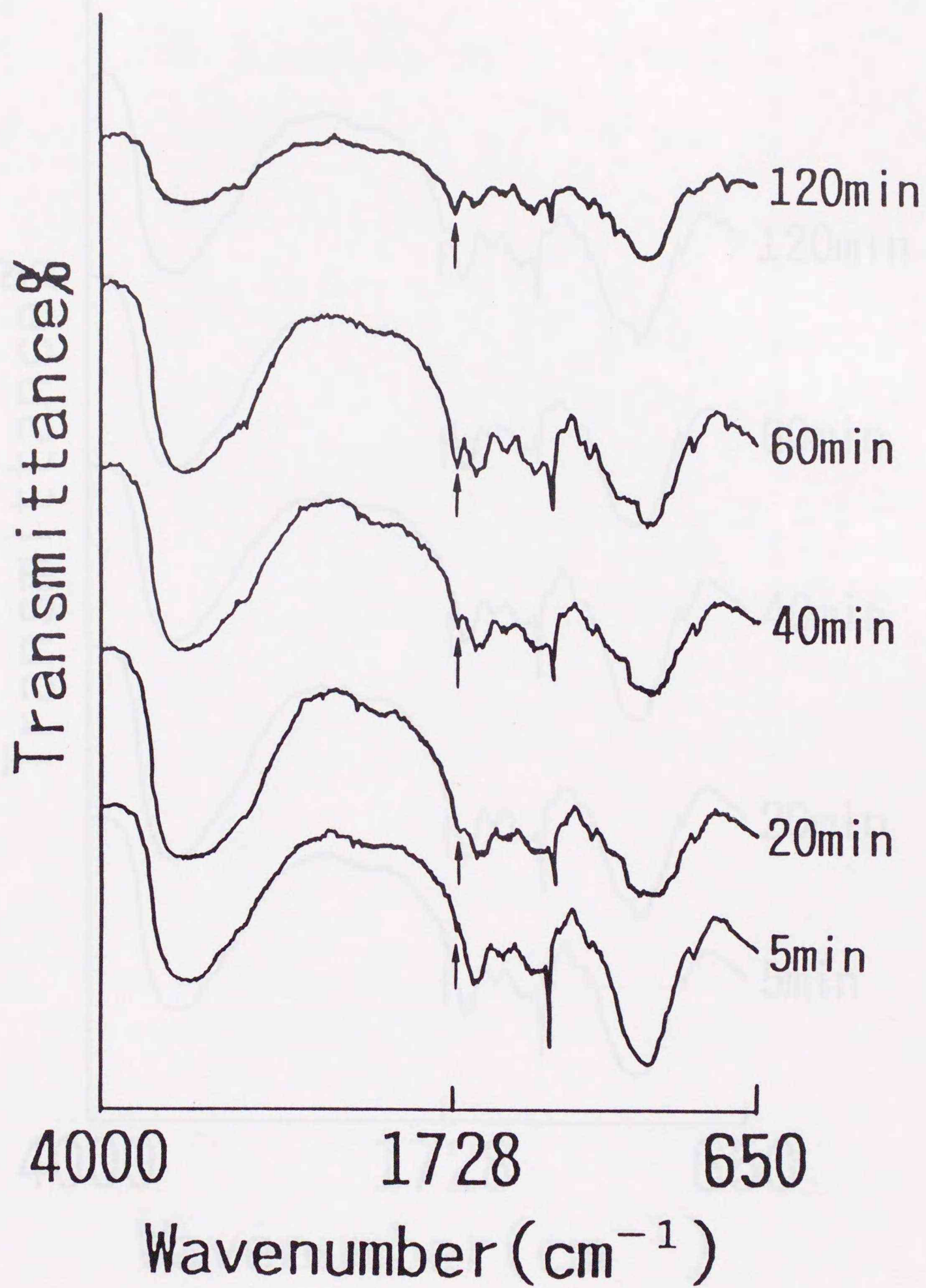


Fig. 15

Infrared spectra of grafted dentin by CAN with visible light irradiation



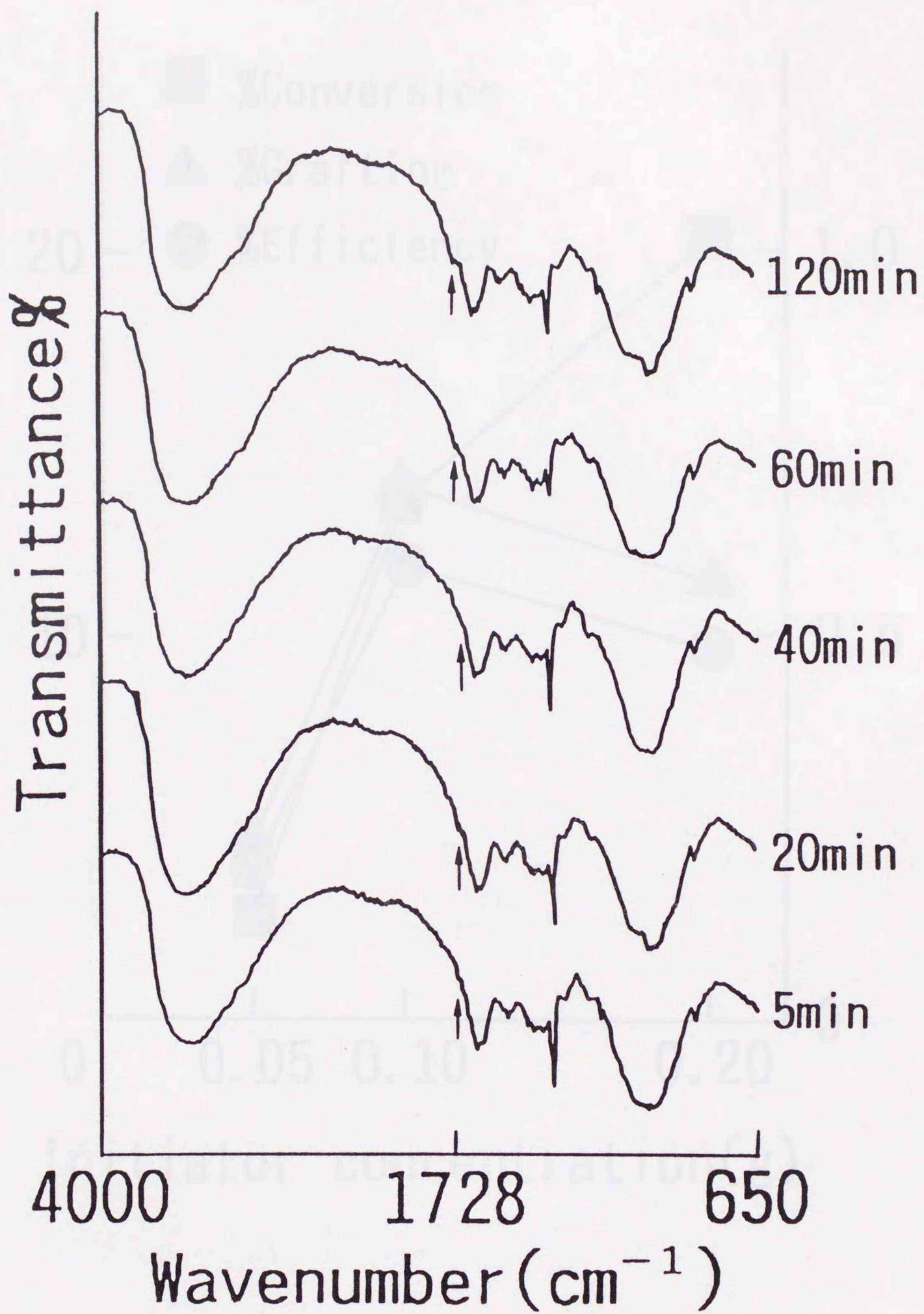


Fig. 16

Infrared spectra of grafted dentin by CAN without visible light irradiation



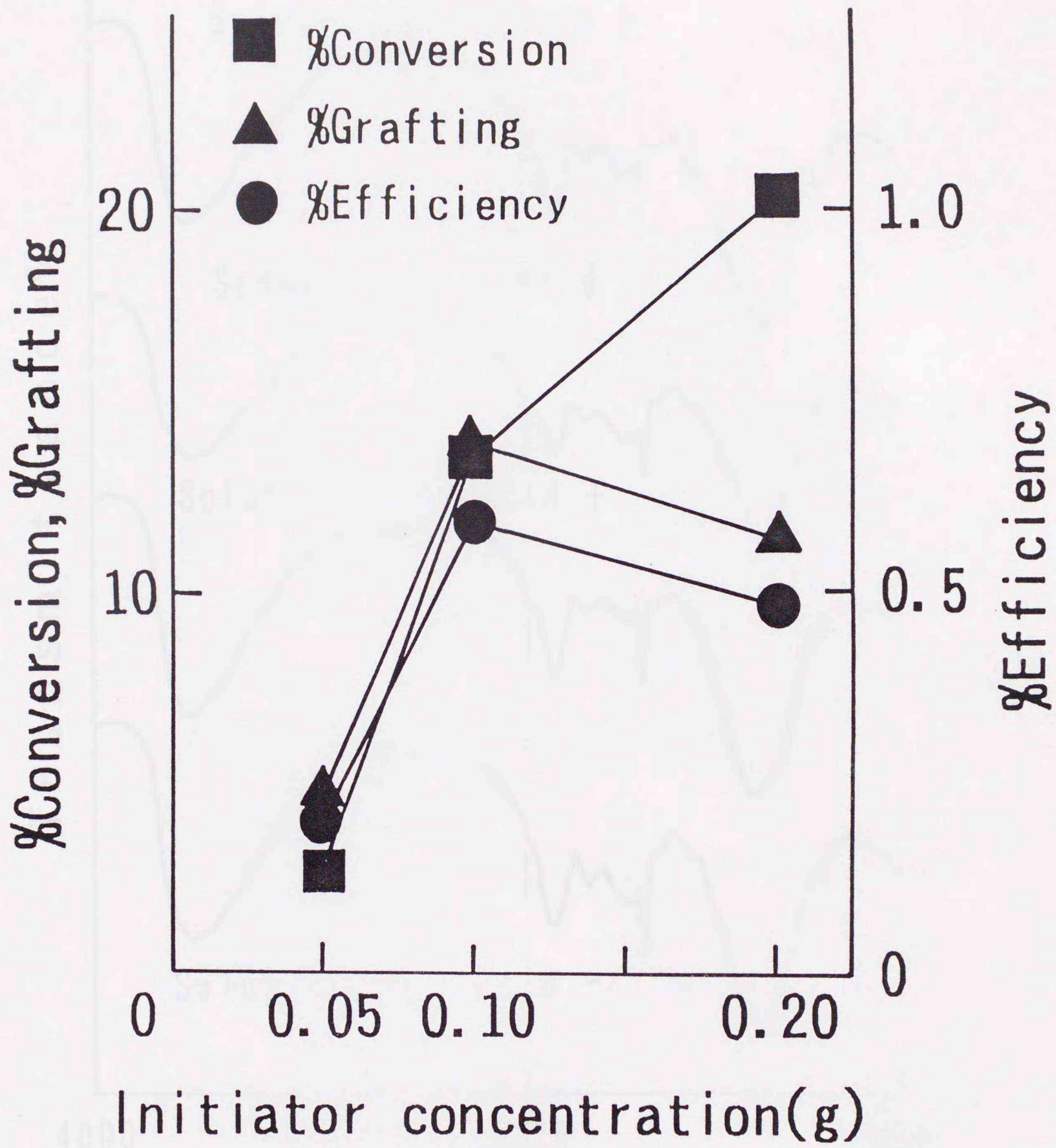


Fig.17

Graft polymerization of MMA

(Dentin powder:0.2g, MMA:5.0ml, Temperature:23°C, Time:60min)



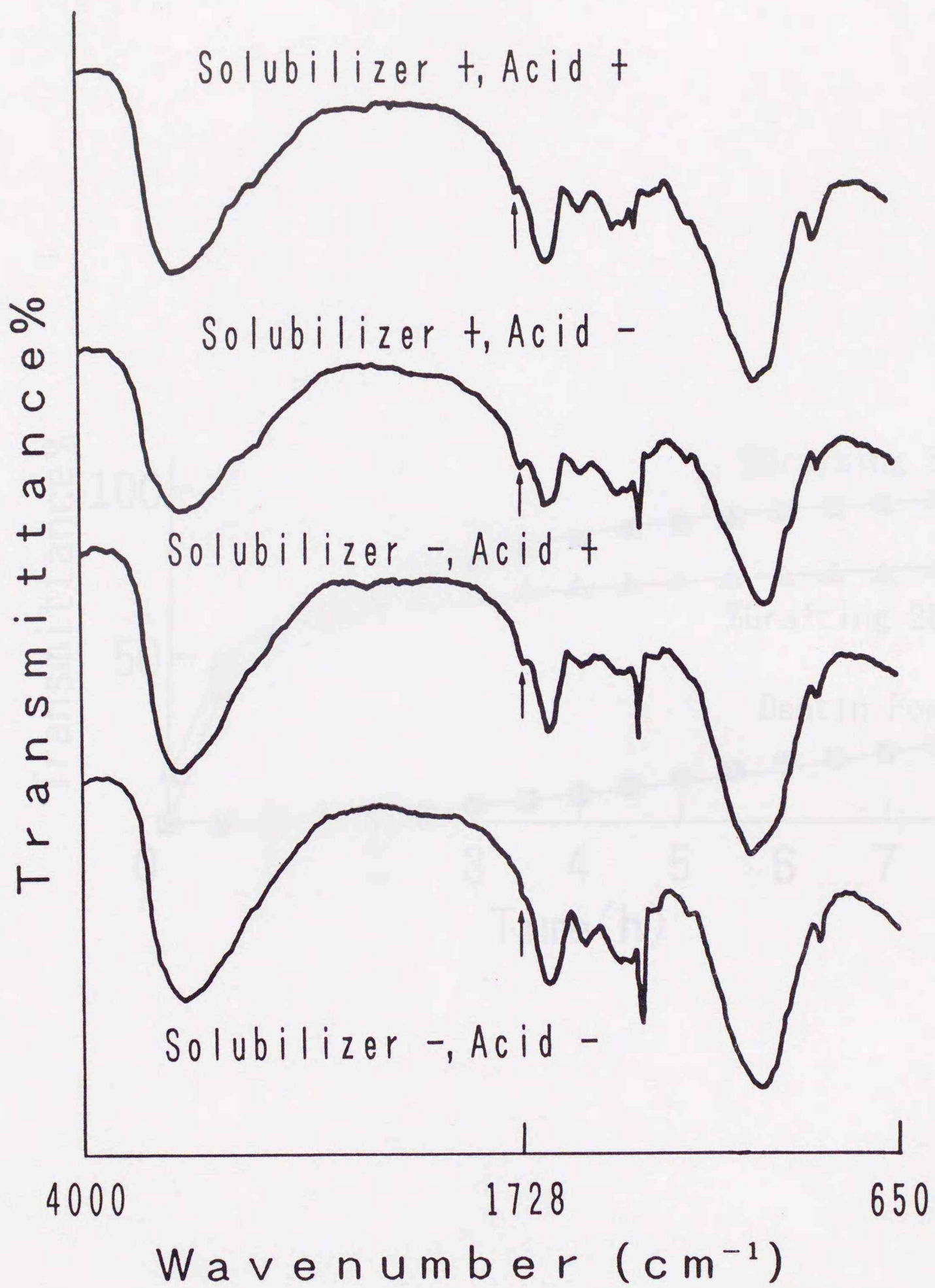


Fig. 18

Infrared spectra of grafted dentin by CAN with/without solubilizer and nitric acid



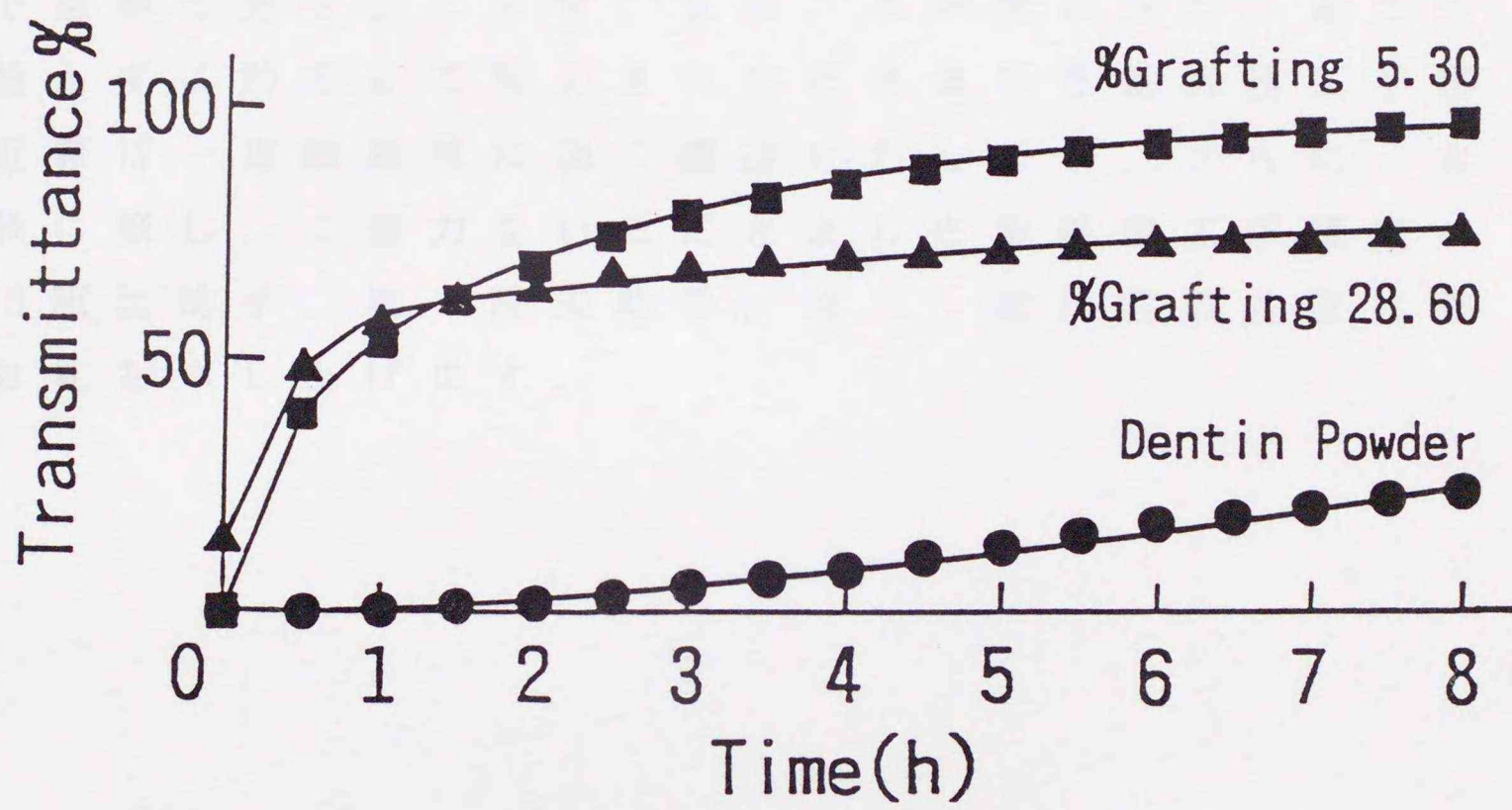


Fig. 19

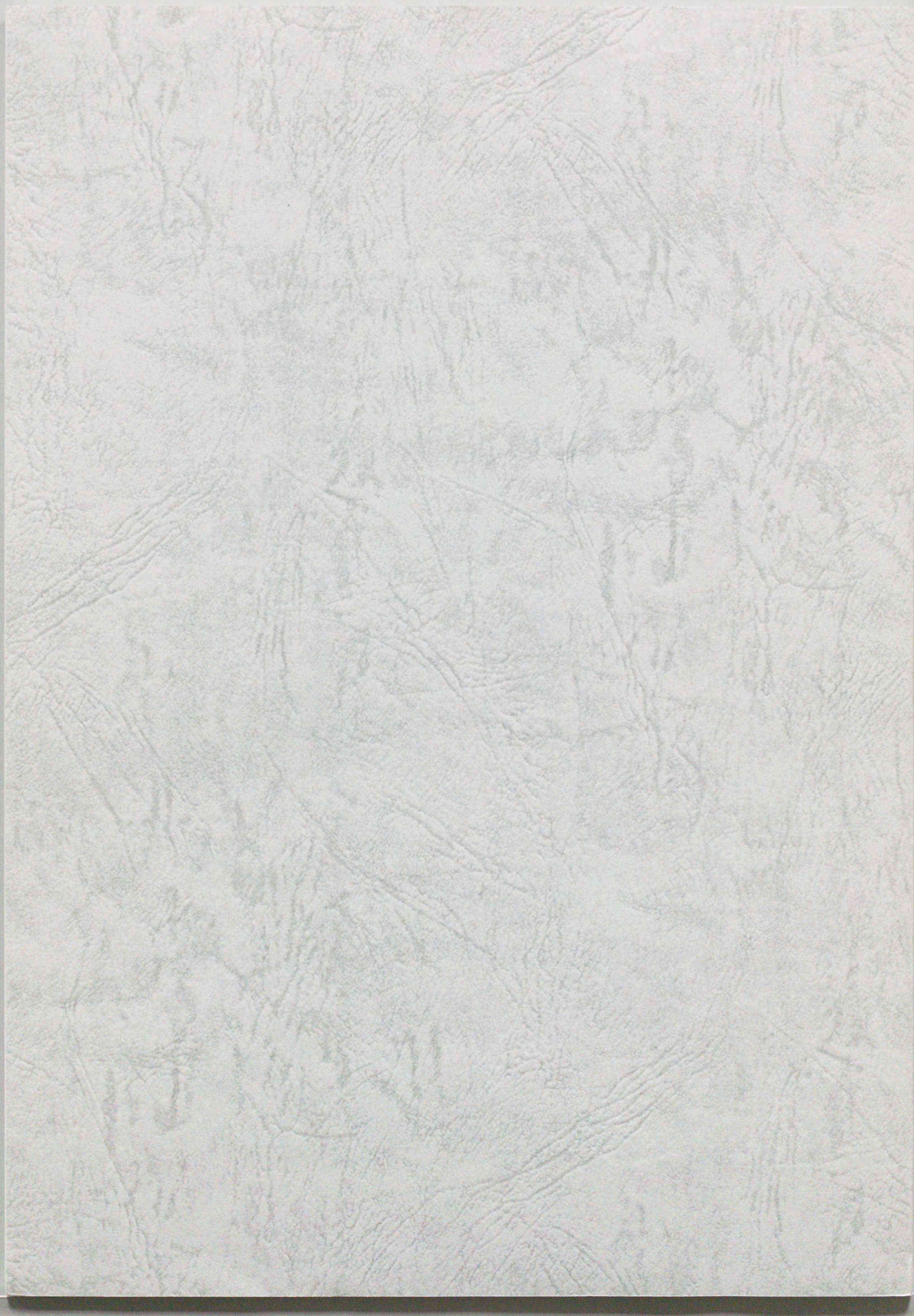
Stability of suspension with grafted dentin



## 謝 辞

稿を終えるに臨み，終始ご懇篤なご指導とご校閲を賜った北海道大学歯学部歯科理工学講座太田 守教授に謹んで感謝の意を表します。また，本研究の遂行にあたって絶えずご助言とご協力をいただきました歯科理工学講座近藤清一郎助教授に深く感謝いたします。さらに，本実験に際し，ご協力をいただきました歯科理工学講座の大川昭治助手，塙 隆夫助手，菅原 敏技官の各位に厚くお礼を申し上げます。





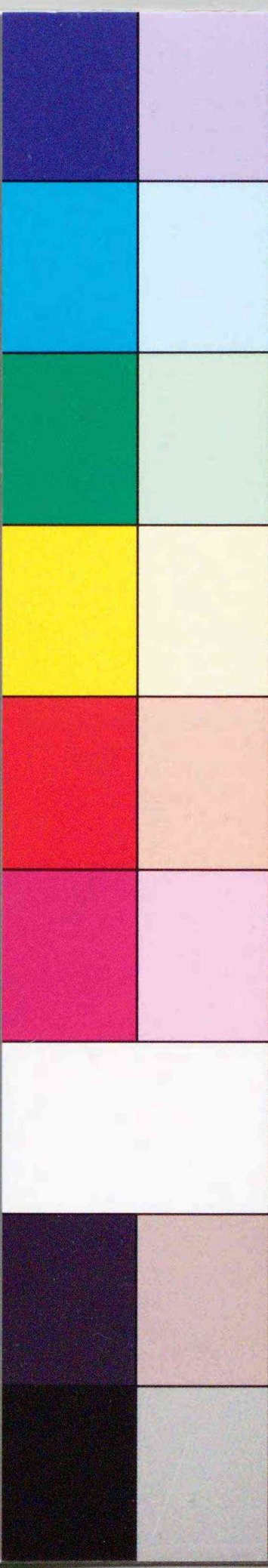


inches 1 2 3 4 5 6 7 8  
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

# Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



# Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

