

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2005～2008

課題番号：17592031

研究課題名（和文） 傾斜機能を持つ光重合型義歯床用軟質裏装材の創製と臨床応用に関する研究

研究課題名（英文） The study on invention and clinical application of light-curing soft lining material with the functional graduated property.

研究代表者

蟹江 隆人 (KANIE TAKAHITO)

鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・助教

70152791

研究成果の概要：

口腔粘膜に接する部位を軟らかくし、その弾性を利用して大きな咬合力を分散させ、装着感と咀嚼能に優れた義歯を提供するために、本研究では義歯製作過程で軟質材料を義歯表面に装着するための軟質裏装材の開発を目的とした。軟質裏装材は、ウレタンオリゴマーを主成分とした光重合型とし、その物理的性質の改良研究と生体安全性を確認する臨床試験を行った。その結果、光重合型軟質裏装材として、使用可能な組成と成分が明らかとなった。

交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2005年度	1,200,000	0	1,200,000
2006年度	900,000	0	900,000
2007年度	600,000	180,000	780,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,300,000	360,000	3,660,000

研究分野:歯学

科研費の分科・細目:補綴系歯学

キーワード:軟質裏装材、光重合、ウレタンアクリレートオリゴマー、機械的性質、細胞生存率

## 1. 研究開始当初の背景

現在、軟質裏装材としては、シリコン系、アクリル系、フルオロ系、オレフィン系材料が使われていて、そのなかではシリコン系、アクリル系が主流となっている。シリコン系軟質裏装材は、通常ディスペンサーによって自動練和が行なわれるため、手練和のように気泡の混入が少なく、均質な材料が得られる。しかし、アクリル系義歯床用レジンは化学的な接着が行われないため、接着剤の使用が必要となるが、この接着剤は使用中に義歯床との界面で剥離が生じるといった問題が指摘されている。

一方、アクリル系軟質裏装材は、義歯床用レジンと同系統の材質であるため、義歯床用レジンと化学的に接着するばかりでなく、新たに材料を追加する場合でも強固に接着することが特徴となっ

ている。しかし、気泡の混入や可塑剤の溶出など材質的な劣化が見られ、耐久性に劣ると言われている。これら両材料の欠点を解決するための研究はほとんど進んでいないのが実状である。

## 2. 研究の目的

一般に、高齢者の義歯を支持する粘膜は、加齢が進むに従って顎堤粘膜が菲薄になり、咬合時に疼痛や炎症を生じやすくなる。そこで、義歯床の咬合圧が局部的に集中することをさけ、できるだけ広い面積に分散して加わるように義歯床粘膜面に軟質裏装材を貼り付けて利用する方法が用いられている。本研究の目的は、この従来法に代って、義歯を製作する時に義歯床の口腔粘膜面には硬さが傾斜した軟質プラスチック(軟質裏装材)の薄層を、それ以外の部分に義

歯床用レジン(ポリメチルメタクリレート)を使用することによって、咬合圧をできるだけ広い面積に分散させる義歯の製作方法を確立することである。そこで、この研究の目標は、始めの2年間に、軟質ウレタンオリゴマーを主成分とする光重合型軟質裏装材を創製し、軟質裏装材を積層化して使うための基礎的研究を行い、後半の2年間に、その軟質裏装材の臨床的評価と改良を行い、臨床的に積層化して利用できる光重合型軟質裏装材の使用方法を確立することである。

### 3. 研究の方法

#### (1)ウレタンオリゴマーの粘度測定とその重合体の物性測定

創製する光重合型軟質裏装材は、模型上で筆を使って塗布するために適度の流動性が必要であり、また塗布後は光照射までその状態を保つ粘性が必要である。そのために粘度調節が非常に重要な因子となる。市販されている軟質ウレタンオリゴマーの中から、適度の粘性と流動性を持つ材料を選択するとともに、粘度の調整を行ったウレタンオリゴマーを試作する。この原料に光増感剤と還元剤を添加したものを光重合させ、圧縮弾性率、引張り強さ、表面硬さなどの物性試験を行う。

圧縮弾性率の試験片形状は、 $\phi 5 \times 10\text{mm}$ とし、 $37^\circ\text{C}$ 大気中で、引張圧縮試験機により、試験速度  $2\text{mm}/\text{min}$  で圧縮試験を行い、弾性率を求めた。また、引張り強さの試験片形状は、ダンベル状 6 号型(JIS K6251 -1993)に準じ、試験速度  $254\text{mm}/\text{min}$  で測定した。硬さ試験片形状は、 $\phi 20 \times 12\text{mm}$  とし、デュロメータを使い、 $37^\circ\text{C}$ 大気中でショアA硬さを測定した。

#### (2)ウレタンオリゴマー/メタクリル酸エステル混合物の粘度測定とその重合体の物性測定

選択したウレタンオリゴマーに、メタクリル酸エステルを加えて粘度調整を行い、その粘度を測定する。同時に、その材料に光増感剤と還元剤を添加したものを光重合させ、圧縮強さ、圧縮弾性率、引張り強さ、表面硬さなどの物性試験を行う。

圧縮弾性率の試験片形状は、 $\phi 5 \times 10\text{mm}$ とし、 $37^\circ\text{C}$ 大気中で、引張圧縮試験機により、試験速度  $2\text{mm}/\text{min}$  で圧縮試験を行い、弾性率を求めた。また、引張り強さの試験片形状は、ダンベル状 6 号型(JIS K6251 -1993)に準じ、試験速度  $254\text{mm}/\text{min}$  で測定した。硬さ試験片形状は、 $\phi 20 \times 12\text{mm}$  とし、デュロメータを使い、 $37^\circ\text{C}$ 大気中でショアA硬さを測定した。

#### (3)重合体中の残留モノマーの測定

(1)および(2)の重合体をテトラヒドロフランに浸

漬して、残留するオリゴマー(モノマー)を溶出させ、残留オリゴマーとして液体クロマトグラフィで測定する。

#### (4)市販軟質裏層材の物性測定

市販された軟質裏装材の重合体または硬化物を使って、圧縮強さ、圧縮弾性率、引張り強さ、表面硬さなどの物性試験を行う。

#### (5)アクリルレジンと試作軟質裏装材の接着強さの測定

予め重合した光重合型軟質裏装材ディスクを加熱重合型または常温重合型義歯床用レジンで挟み、重合させ、引っ張り接着強さを測定する。

#### (6)積層重合体の圧縮強さと硬さの測定

市販軟質裏装材を積層重合させた試験片の圧縮強さと硬さを測定する。弾性率測定用試験片の寸法は、直径 $5\text{mm}$ 、高さ $6\text{mm}$ とし、上部から1、2、3mmを異なった材料で充填した(図1)。

表面硬さ測定用試験片の寸法は直径 $20\text{mm}$ 、高さ $12\text{mm}$ とし、弾性率測定用試験片に準じて上部から1、2、3、4mmを異なった材料で充填した。

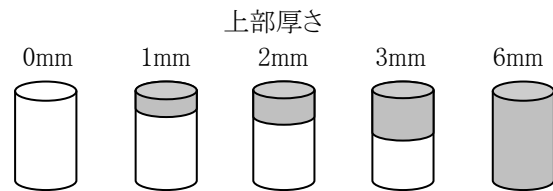


図1 弾性率と相対応力測定用試験片の形状

#### (7)試作軟質裏装材と市販軟質裏層材の耐久性の評価

試作軟質裏装材および市販軟質裏層材を $4^\circ\text{C}$ 、 $37^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 水中に1ヶ月、3ヶ月、6ヶ月間浸漬して、弾性率と硬さの変化を測定する。さらに、義歯洗浄剤を使って1週、1ヶ月、2ヶ月洗浄した場合の試作軟質裏装材の弾性率、硬さ、表面状態の変化を観察する。

#### (8)試作軟質裏装材およびウレタンオリゴマーの細胞毒性試験

試作軟質裏装材の重合体と原料のウレタンオリゴマーをエチレンガス滅菌後、組織培養液に1週間浸漬して、その抽出液中でHeLa S3とCa9-22細胞を培養して、MTTアッセイ法により細胞生存率を測定した。

### 4. 研究成果

#### (1)ウレタンオリゴマーの粘度測定とその重合体の物性測定

実験に使用した 19 種類の原料オリゴマーについて、コードと製造会社を表1に、粘度と各物

性値の測定結果を表2と表3に示した。

粘度は、0.6~8803.4 Pa·s at 25°Cの値を示し、幅広い粘度を持つことが示された。弾性率は、0.28~31.4MPa、硬さは、0.9~87.2 の範囲を示し、色々な硬さの軟質裏装材が作製できることがわかった。これらの値は、現在市販されている軟質裏装材と近似した値となった。

表1 原料オリゴマーのコードと製造会社

製品名	Code	製造元
U-108A	10	新中村
UA-160TM	16	新中村
UA-340P	34	新中村
UA-2235PE	22	新中村
U-200AX	AX	新中村
UA-4400	44	新中村
UA-6100	61	新中村
UF-8100	81	共栄
200PA	PA	共栄
3002A	3A	共栄
AT-600	T6	共栄
SH-9832	98	根上
UN-9200A	92	根上
502H	52	荒川
504H	54	荒川
UV2000B	20	日合
UV3000B	30	日合
UV3200B	32	日合
UV3700B	37	日合

表2 ウレタンアクリレートオリゴマーの重合前の粘度

Code	粘度(Pa·s at 25°C)
10	185.3
16	144
34	26.8
22	20.6
AX	280.2
44	3.2
61	334.1
81	8803.4
PA	0.6
3A	50.5
T6	643.6
98	1.9
92	1279.7
52	127.7
54	315.7
20	706.1
30	480.1
32	1079.7
35	10.5
37	328.8

表3 ウレタンアクリレート重合後の物性値

Code	弾性率(MPa)	硬さ	応力緩和率
10	6.6	57.3	92.8
16	10.6	69.9	88.4
34	0.28	0.9	99.4
22	3.6	46.9	96
AX	2.6	47.5	97.4
44	12.7	72.5	98.7
61	7.2	75.4	64.5
81	13.9	87.2	43.7
PA	31.4	84.7	97
3A	11.2	79.1	83.6
T6	3.8	54.2	56.8
98	20.6	69.3	95.6
92	1.8	10.8	80.7
52	2.4	42.6	94.2
54	2.8	55.3	91.6
20	0.57	10.1	95.1
30	1.6	36	97.5
32	5.2	64.2	95.3
35	2.7	43.8	95.4
37	0.81	11.8	95.6

(2)ウレタンオリゴマー/メタクリル酸エステル混合物の粘度測定とその重合体の物性測定

コード16、22、34、98のウレタンアクリレートオリゴマーとエチルメタクリレートモノマー、n-ブチルメタクリレートモノマーを使って実験を行った。

測定結果を図2-5に示す。測定結果、メタクリレートモノマーをウレタンオリゴマーに添加することによって、粘度は大幅に低下して、この時機械的性質はほとんど変わらないことが示された。

このことから、メタクリレートモノマーを添加することにより、いろいろな粘度特性と機械的性質を持った軟質裏装材を作り出せる可能性が明らかとなった。

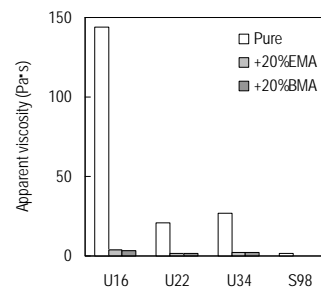


図2 粘度変化

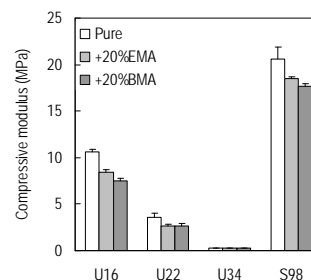


図3 圧縮弾性率

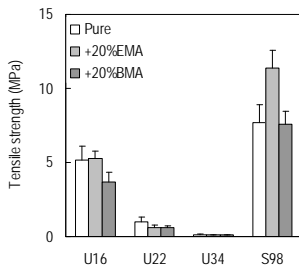


図4 引張り強さ

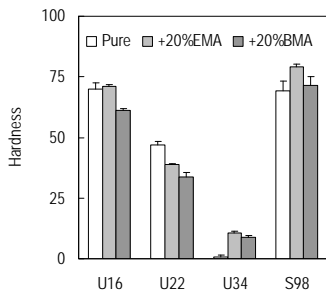


図5 硬さ

(3)重合体中の残留モノマーの測定

ウレタンアクリレートを光重合して、その重合体の残留オリゴマー量を測定した。結果を表4に示した。T6、20は残留物が半分近く残っているので、この重合方法では適切でないことがわかった。3Aを除いて、残りは重合体は、15%以下となり、軟質裏装材としての応用の可能性が示唆された。

表4 残留オリゴマー量

Code	残留モノマー(%)
10	1.9
16	1.4
34	6.9
22	2.8
AX	10.9
44	1.6
61	5.9
81	11.3
PA	0.2
3A	19.7
T6	53.2
98	0.7
92	4.5
52	8.1
54	8.1
20	45.4
30	10.7
32	3.8
35	7.4
37	1.8

(4)市販軟質裏層材の物性測定

試作軟質裏装材との物性比較のために、現在市販されているアクリル系とシリコン系軟質裏装材の硬さ(図6)と圧縮弾性率(図7)を3ヶ月

にわたって測定した。

アクリル系のTCは保存途中で、変形して、測定が続けられなかった。残りのアクリル系(FRとBL)は経時的な変化はみられなかった。シリコン系(ES、RS、RU)は時間の経過に伴って、弾性率、硬さともに増加した。

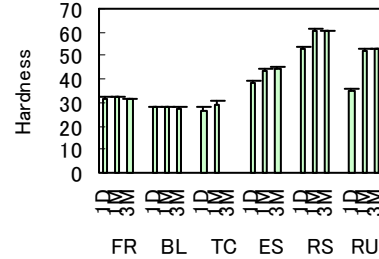


図6 市販軟質裏層材の硬さ

(FR:フィジソフトリベース、BL:バイオライナー、TC:ティッシュコンディショナーII、ES:エヴァタッチスーパ、RS:リラインソフト、RU:リラインウルトラソフト)

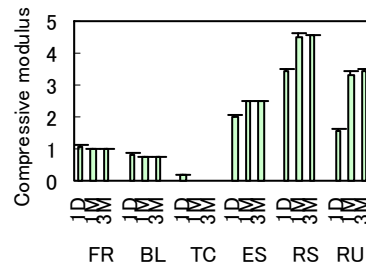


図7 市販軟質裏層材の圧縮弾性率

(FR:フィジソフトリベース、BL:バイオライナー、TC:ティッシュコンディショナーII、ES:エヴァタッチスーパ、RS:リラインソフト、RU:リラインウルトラソフト)

(5)アクリルレジジンと試作軟質裏装材の接着強さの測定

コード10、16、AX、81、98、52、54、20、30、32、35、37について接着1日後、6ヶ月後、12ヶ月後の接着強さを測定した(図8)。

コード16、81、98、32、35では、12ヶ月後も1MPa以上の接着強さを示し、すべて凝集破壊を示した。コード37は、軟質のため、初期接着強さが低かったが、12ヶ月後も値は変化しなかった。接着耐久性に優れていることがわかった。

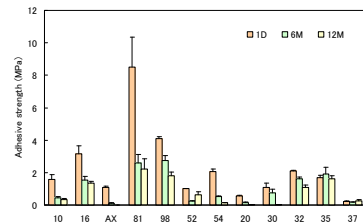


図8 各コードの接着強さ

(6)積層重合体の圧縮強さと硬さの測定

市販のシリコン系軟質裏装材(A:リライソフ、B:ゼスティーライナーSS、C:ゼスティーライナーS)を使い、積層体の圧縮弾性率と硬さを測定し、結果を図9と図10に示した。

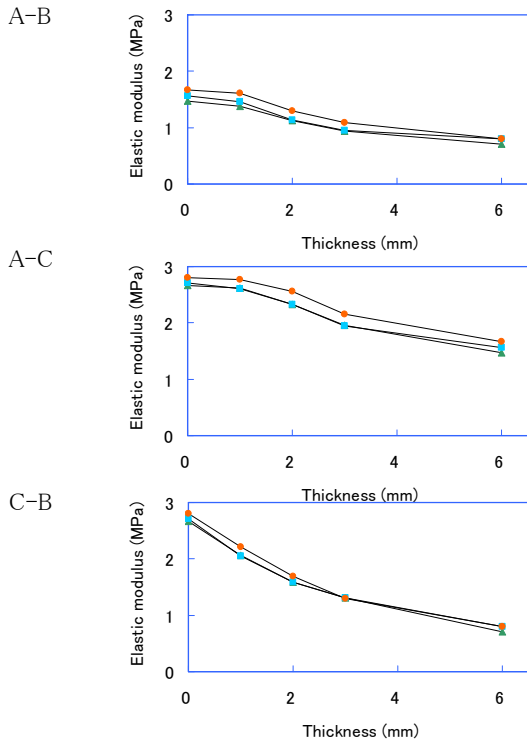


図9 厚さと弾性率の変化  
 (▲ 37°C、■ 51°C)23°C、

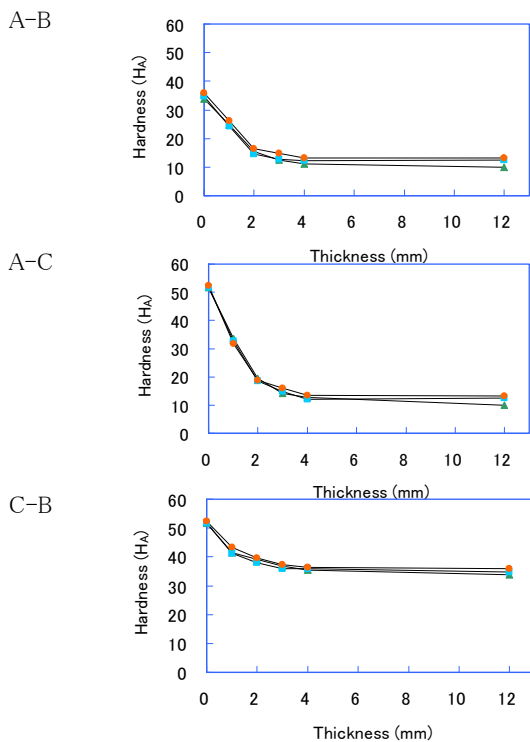


図10 厚さと硬さの変化  
 (▲ 23°C、■ 37°C、● 51°C)

弾性率と相対応力は上部の材料厚さの増加とともに比較的直線的に変化しているが、表面硬さは、下部の材料の影響を受け、大きく変化することが明らかとなった。口腔内で二層構造として使用することを考えた場合、内部より軟質の薄い材料を表面に置くことにより、粘膜と接する部分に柔らかい性質を与えられることが示唆された。

(7)試作軟質裏装材と市販軟質裏層材の耐久性の評価

市販軟質裏層材の耐久性は、(4)項で行ったので、ここでは省略する。

試作軟質裏装材の3ヶ月間の耐久性を圧縮弾性率(図11)と硬さ(図12)で評価した。

実験を行った試料の中では、32が最も変化が少なかった。

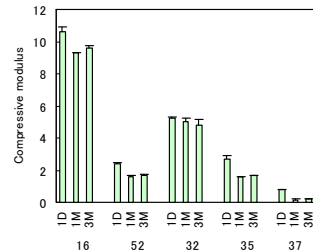


図11 圧縮弾性率の経時変化

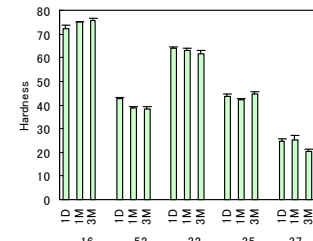


図12 硬さの経時変化

(8)試作軟質裏装材およびウレタンオリゴマーの細胞毒性試験

HeLaとCa9-22細胞を使って、ウレタンアクリレート重合体の細胞生存率を求めた(図13)。

一般的に、細胞生存率80%以上で毒性が無いと言われて

おり、コード 10、16、34、98、52、54、20、30、32、35、37で安全性が確認された。

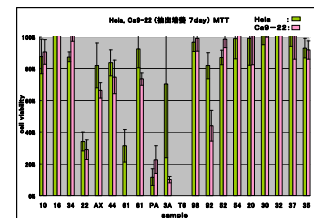


図13 HeLaとCa9-22細胞による細胞生存率

さらに、重合前のウレタンアクリレートオリゴマー

について、細胞生存率の観察を行った。結果を図 14 と図 15 に示す。

コード 10 と 16 のウレタンアクリレートオリゴマーの細胞生存率が低かった。このことは、残留オリゴマーが多い場合には、注意が必要である。それ以外のオリゴマーは、安全性が確認でき、未重合物が存在しても、安全であることが明らかになった。

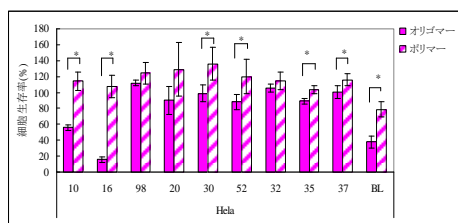


図 14 HeLa 細胞によるウレタンアクリレートオリゴマーの細胞生存率

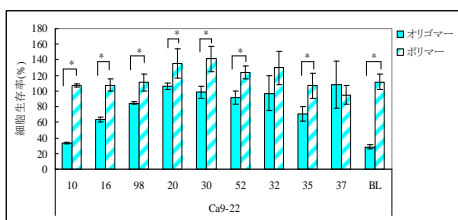


図 15 Ca9-22 細胞によるウレタンアクリレートオリゴマーの細胞生存率

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

① Takahito KANIE, Akihiko KADOKAWA, Hiroyuki ARIKAWA, Koichi FUJII and Seiji BAN, Mechanical Properties of An Experimental Soft Lining Material Based on Urethane Oligomer, Dental Materials Journal, 24, 433-439, 2005, 査読有

② Takahito KANIE, Akihiko KADOKAWA, Hiroyuki ARIKAWA, Koichi FUJII and Seiji BAN, Effects of adding methacrylate monomers on viscosity and mechanical properties of experimental light-curing soft lining materials based on urethane (meth)acrylate oligomers. Dental Materials Journal, 27, 856-861, 2008, 査読有

[学会発表](計 9 件)

① 蟹江隆人、有川裕之、藤井孝一、伴清治、ウレタンオリゴマーを利用した光重合型軟質裏装材の機械的性質、日本歯科理工学会学術講演会、2005.4.16、タワーホール船堀

② 蟹江隆人、有川裕之、藤井孝一、伴清治、二層化したシリコン系軟質裏装材の弾性特性、

日本歯科理工学会学術講演会、2006.10.28、愛知学院大学歯学部楠元学舎

③ 蟹江隆人、川浦 明浩、桂 成基、有川裕之、藤井孝一、伴清治、ウレタンモノマー/ポリマー混合物の機械的性質、日本歯科理工学会学術講演会、2007.5.12、札幌コンベンションセンター

④ Tomita K, Tabuti S, Takenaka A, Tokuda M, Torii M, Kanie T, Ban S, Cytotoxicity of a soft liner made of urethane polymers. International Dental Materials Congress 2007, 2007.10.24、

The Imperial Queen's Park Hotel, Thai, Bangkok

⑤ Kanie T, Kadokawa A, Arikawa H, Fujii K, Ban S, Mechanical properties of a soft liner made of methacrylate monomers and urethane oligomers. International Dental Materials Congress 2007, 2007.10.23、The Imperial Queen's Park Hotel, Thai, Bangkok

⑥ 蟹江 隆人、秋田 恵、桂 成基、有川 裕之、藤井 孝一、伴 清治、ウレタン系軟質レジンのアクリルレジンに対する接着強さ、日本歯科理工学会学術講演会、2008.4.27、鶴見大学記念会館

⑦ 蟹江隆人、富田浩一、有川裕之、藤井孝一、伴清治、ウレタンアクリレートオリゴマーを利用した試作光重合型軟質裏装材、日本歯科理工学会学術講演会、2008.9.21、千里ライフサイエンスセンター

⑧ 富田浩一、徳田雅行、鳥居光男、蟹江隆人、ウレタンアクリレート重合体の細胞毒性と機械的性質、日本歯科保存学会学術講演会、2008.6.6、朱鷺メッセ

⑨ 富田浩一、徳田雅行、梶原武弘、鳥居光男、蟹江隆人、ウレタンアクリレートポリマーの細胞毒性と口腔粘膜刺激性、日本歯科保存学会学術講演会、2008.11.6、富山国際会議場

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

蟹江 隆人 (KANIE TAKAHITO)  
鹿兒島大学・大学院医歯学総合研究科・助教  
70152791

### (2)研究分担者

伴 清治 (BAN SEIJI)  
鹿兒島大学・大学院医歯学総合研究科・教授  
10159105  
藤井 孝一 (FUJII KOICHI)  
鹿兒島大学・大学院医歯学総合研究科・准教授  
60156817  
門川 明彦 (KADOKAWA AKIHIKO)  
鹿兒島大学・大学院医歯学総合研究科・助教  
00169533