

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月23日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2012

課題番号：21592461

研究課題名（和文） ポリマーブレンドを応用したウレタン系義歯床用材料の開発研究

研究課題名（英文） A research and development of a denture base polymer applied a polymer blend method to urethane

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

研究者番号：70152791

研究成果の概要（和文）：ウレタン系モノマーSH-500Bを飽和溶解したメチルメタクリレートモノマーにポリマーブレンド法により混合すると、コントロールと比較して曲げ強さにも衝撃強さにも優れた結果が得られた。さらに、衝撃強さを優先する場合は、ウレタン系モノマーUV-7000Bとの混合を行うと良いことがわかった。また、これらのウレタン系モノマーとPMMAとの混合率を変えると特性が変化するが、その変化量は小さいことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：PMMA powders were fully dissolved in methyl methacrylate (MMA) and then the PMMA-MMA mixtures were mixed with UDMA. Light-curing poly-methyl methacrylate (PMMA)-UDMA resins were prepared by a polymer blend method. The flexural strength and fracture toughness of cured PMMA-UDMA (SH-500B) polymers showed no significant difference compared with those of commercially available heat- and chemical-curing acrylic resins (control). The fracture toughness of cured PMMA-UDMA (UV-7000B) polymers was superior to that of cured PMMA-UDMA (SH-500B) polymers. Mixing ratios of PMMA-UDMA was small affected to the flexural properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：歯学

科研費の分科・細目：補綴系歯学

キーワード：義歯床 ウレタン ポリマーブレンド 機械的性質 メチルメタクリレート

1. 研究開始当初の背景

ポリマーブレンド法は、ポリマーをクラスター状に分散させて均一相にする技術であ

り、複数のポリマーを混合することで、新しい特性を持たせた高分子(ポリマーアロイ)を作る一方法である。本研究では、この技術

を応用している。

アクリル系義歯の補強方法として、義歯床用レジンの中に補強材を装入して、レジンを補強する方法が多く研究されている。研究代表者らは、シラン処理したガラスクロスにウレタンアクリレートオリゴマーを浸透させ、成形可能な性状を持つ義歯床用レジン補強材を開発するとともに、

義歯床の製作過程で義歯床用レジンの引張り力の働く位置に簡便に装入する方法を確立【研究業績15, 16】して特許を申請【特願 2003-82266】した。さ

らに、このウレタンアクリレートオリゴマーを応用して、義歯を製作する過程で義歯床の粘膜面側に軟質薄層を裏装して、義歯床用レジン(PMMA)に加わる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研究【研究業績1, 6, 13】を行い、特許を申請【特願 2004-211503、特願 2006-077404】した。また、これらのウレタンアクリレート重合体の細胞毒性試験から、重合体が生体安全性を示すことも明らかにした【研究業績7】。研究代表者らは、この研究の過程で、ポリメチルメタクリレートとメチルメタクリレートに完全に溶解した溶液とウレタンアクリレートオリゴマーとを混合して数日間静置すると、二層に分離することを見だし(図1)、特許を申請【特願 2008-025636】した。この下部に分離した餅状物は、ポリメチルメタクリレート鎖とオリゴマーとが物理的絡み合いまたは二次結合で凝集したものと推測され、ウレタンアクリレートオリゴマーとポリメチルメタクリレ

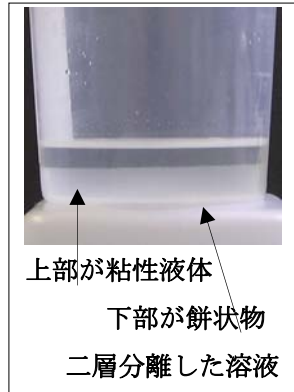


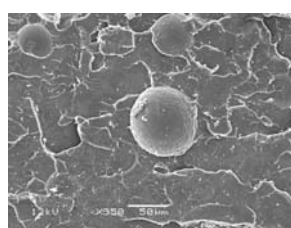
図1

ートがリッチな層となっている。この重合体の破断面(図2)には粉液重合法のようなシェル状の破断が見られない。この餅状物

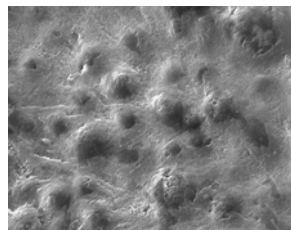
は、自由に成形加工でき、重合体は均質に分散したポリマーアロイとなっている。これを、義歯床用レジンに応用することにより、均質な重合体からなる義歯を作製できることが着想に至った経緯である。

2. 研究の目的

義歯の主流を占めるアクリル系義歯は、審美性や操作性の良さから広く使用されているが、いくつかの問題点も持っている。その一つは、材質的な強度不足から、長期にわたり繰り返される咀嚼力や落下など不測の事故によりひび割れや破折を生じることである。この理由の一つに、アクリル系義歯が粉

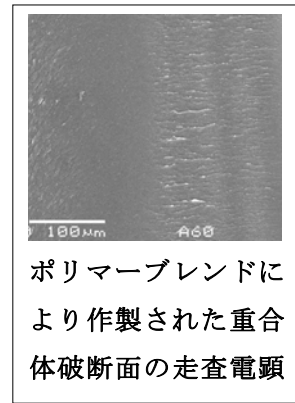


アクリル系義歯曲げ破断面の走査電顕像



アクリル系義歯使用1年後の表面の走査電顕像

図3



ポリマーブレンドにより作製された重合体破断面の走査電顕

図2

液重合法により作製され、重合後もモノマーが重合したマトリックス部分と粉末粒子部分とが存在し、その両者の重合率や分子量が異なるために、界面に応力集中が起こり、界面破折(図3上)や疲労破壊が発生する。さらに、口腔内で1

年間使用した義歯の口蓋面を電子顕微鏡で観察すると、モノマーが重合したマトリックス部分の摩耗が粉末粒子部分の摩耗より多いことがわかる(図3下)。このように表面が荒れると、歯垢や歯石発生の原因ともなる。これらの現象は、粉液重合法が原因で起こるため、ポリマーがマトリックス部分に均一に分散することによって回避できると考えられる。本研究では、ポリマーブレンド法を応用して、ポリマーをマトリックス中に均一に分散させる方法を確立して、重合収縮が少なく、割れにくく、耐磨耗性に優れた義歯床用材料を開発するのが目的である。

3. 研究の方法

2009年度

1. 試作ウレタン系義歯床用材料の調整

1-1 多官能性ウレタンアクリレートオリゴマー(以下オリゴマー)を調達する。

1-2 自転・公転式ミキサーを使って、オリゴマーと重合開始剤(BPO)を混合して加熱重合可能な試料を作る。

1-3 メタクリル酸エステル重合体または共重合体を調達する。

1-4 メタクリル酸エステル重合体または共重合体とメタクリル酸エステルモノマーとを、混合比を変えて混合し、完全に溶解するまで静置する。

1-4 完全溶解した重合体とモノマーの混合物(以下混合溶液)を、多官能性ウレタンアクリレートオリゴマーと混合比を変えて混合し、二層分離するまで静置する。得られた餅状物を使って、試験片を作製する。

1-5 得られた餅状物について、MTT法による細胞毒性試験を行い、安全性を確認する。

2. 操作性、流動性の測定

2-1 コーンプレート型回転粘度計(現有)を使用して、回転速度を経時的に変化させて、

餅状物の粘度を測定して、チキソトロピー性を含めた流動特性を明らかにする。

3. 衝撃強さの測定

3-1 落下型衝撃試験機に、餅状物を加熱重合して作製した試験片をセットして、衝撃強さを測定する。同時に、アクリル系義歯床材料についても測定を行い、比較検討する。

4. 3点曲げ強さの測定

4-1 引張圧縮試験器に、餅状物を加熱重合して作製した試験片をセットして、3点曲げ強さを測定する。同時に、アクリル系義歯床材料についても測定を行い、比較検討する。

5. 研究のまとめ及び総括

5-1 細胞毒性試験で、安全性の確認された材料で2-3項の試験を行い、義歯床用材料として強度的に優れたウレタンアクリレートオリゴマーの種類、分子量、混合溶液との混合比、およびメタクリル酸エステル重合体/共重合体の種類と分子量を特定する。

2010年度

1. 重合収縮量の測定

1-1 餅状物を蓋付きテフロン製モールドに入れ、さらに上下をネジ止め可能な金属製モールドに入れて、歯科的方法で加圧後、ネジ止めする。この時、餅状物の逃げ道のために、ピンホールをテフロン製フタに開けておく。その後加熱重合し、硬化物の高さ寸法とテフロン製モールドの寸法とを比較し、重合収縮量を求める。

2. 重合率の測定

2-1 赤外分光光度計の反射法を使い、重合前後の餅状物の 1600cm^{-1} 付近のビニル結合(C=C結合)のピーク高さを計測して、各組成の重合率を求める。

3. 未重合オリゴマー量の測定

3-1 重合前後の餅状物をテトラヒドロフランに48時間浸漬して、溶出した未重合オリゴマー量を高速液体クロマトグラフィで測

定する。

4. 研究のまとめ及び総括

4-1 1-3 項の試験を行い、義歯床用材料として重合収縮および残留オリゴマー量の少ないウレタンアクリレートオリゴマーの種類、分子量、混合溶液との混合比、およびメタクリル酸エステル重合体/共重合体の種類と分子量を特定する。

2011 年度

1. 繰り返し荷重による疲労試験

1-1 引張圧縮試験機に、恒温水槽と試料治具を設置して、水中で繰り返し定荷重を試料に与える試験機として準備する。

1-2 餅状物を金型に入れ、加熱重合して試験片を作製して、5-30kg の範囲で繰り返し定荷重を加える。試験後、3 点曲げ試験を行い、曲げ強さを評価する。

2. 義歯模型による適合性の評価

2-1 義歯模型金型上で、ワックスで義歯模型を作り、通法により餅状物を重合して、重合体を模型金型上に設置して適合性(隙間量)をマイクロスコープで計測する。

3. 研究のまとめ及び総括

3-1 1-2 項の試験を行い、義歯床用材料として耐久性および適合性に優れたウレタンアクリレートオリゴマーの種類、分子量、混合溶液との混合比、およびメタクリル酸エステル重合体の種類と分子量を特定する。

2012 年度

1. 義歯模型による適合性の評価

1-1 義歯模型金型上で、ワックスで義歯模型を作り、通法により餅状物を重合する。その後、冷熱サイクル試験を行い、模型金型との適合性をマイクロスコープで計測する。

2. 歯ブラシ摩耗試験による評価

2-1 餅状物を金型に入れ、加熱重合して試験片を作製して、義歯用歯ブラシを装着した摩耗試験器により、繰り返し摩耗を与える。

2-2 試験後、表面の性状を走査型電子顕微鏡およびレーザー表面粗さ計で測定する。

3. 研究のまとめ及び総括

3-1 1-2 項の試験を行い、義歯床用材料として熱耐久性と耐磨耗性に優れたウレタンアクリレートオリゴマーの種類、分子量、混合溶液との混合比およびメタクリル酸エステル重合体/共重合体の種類と分子量を特定する。

3-2 4 年間の成績の結果をまとめて、義歯床用材料として最も優れた組成を決定する。

4. 研究成果

2009 年度

多官能性ウレタンアクリレートオリゴマー(以下オリゴマー)を調達して、メタクリル酸エステル重合体とメタクリル酸エステルモノマーとの混合溶解物と混合して、光重合した後、曲げ強さと弾性率を測定した。市販アクリル系レジンの PourResin と Acron の曲げ強さと弾性率が 109.4MPa と 3.0GPa、115.4MPa と 3.3GPa となったのに対して、メタクリル酸エステル重合体とメタクリル酸エステルモノマーとして、ポリメタクリル酸メチル(以下 PMMA)とメタクリル酸メチル(以下 MMA)の混合物と、オリゴマーとして UV-1700B を組み合わせたものでは、83.2MPa と 2.9GPa、UV-6300B では、93.2MPa と 3.0GPa、UV-7000B では、91.5MPa と 2.4GPa、UV-7640B では、90.0MPa と 3.3GPa、SH-500B では、118.2MPa と 3.0GPa となった。この結果、SH-500B の組

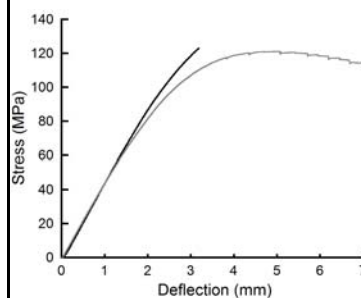


図 4

み合わせが、市販アクリル系レジンと変わらない曲げ特性を持つことが示された。さらに、この組み合わせ

の重合体は、試験速度 2cm/min では、破折しないことがわかり、Fracture Toughness に優れた材料であることが明らかとなった (図 4)。PMMA/MMA 混合物とオリゴマーSH-500B とを組み合わせたものについて、混合の比率を変えて曲げ特性を測定した。その結果、SH-500B の混合率が高くなると、曲げ特性は低下した。また、PMMA と MMA の混合率を変えて、オリゴマーSH-500B と混合すると、その影響は見られず、優れた曲げ特性を示した。

PMMA/MMA は従来歯科用レジンとして多用され、安全性は優れている。一方、今回使用したオリゴマーSH-500B は、Hela 細胞と Ca9-22 細胞による Cell Viability 測定の結果、95.4%を示し、高い生存率を示した (図 5)。80%以上が安全性の指標であるので、この材料は安全であるといえる。

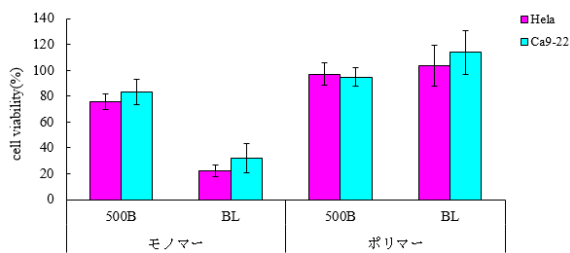


図 5

2010 年度

前年度に引き続き、ウレタン系オリゴマー 500B に添加するモノマー/ポリマーの種類を変えて混合し、その重合体の曲げ試験を行い、さらに残留モノマーの測定をおこなった。モノマー/ポリマーは、(1)モノマーMMA に対して、PMMA 系が、M-4003(分子量 65-100 万)、M-4005(分子量 35 万)、M-4006(3-6 万)を使ったもの、(2)M-4005 に対しては、MMA/PMMA 比を、10:2, 10:3, 10:4, 10:5 で試験片を作製したもの、(3)モノマーEMA に対して、ポリマーを M-5000(分子量 65-100 万)と M-5001(分子量 30-40 万)、モノマーi-BMA に対して、Pi-BMA ポリマーM-0605(分子量 13 万)、モノ

マーn-BMA に対して、Pn-BMA 系ポリマー M-6003(分子量 25-35 万)の組み合わせで試験片を作製したものをについて実験を行った。その結果、(1)では、M-4005 の強さと弾性率が、それぞれ 103.4MPa と 2.60GPa となり、従来型のアクリル系義歯床用レジンと同等の強さを示し、さらに、破折が見られなかった。(2)では、10:4 と 10:5 の条件で、強さと弾性率が、それぞれ 118.1、118.5MPa と 2.97、3.01GPa となり、従来型のアクリル系義歯床用レジンと同等の強さを示し、さらに、破折が見られなかった。(3)では、M-5000 と M-5001 が強さと弾性率が、それぞれ 105.5、102.7MPa と 2.53、2.60GPa となり、曲げ強さは従来型のアクリル系義歯床用レジンと同等の値を示した (図 6)。このことから、モノマー/ポリマー種の影響は、MMA 系が最も優れた機械的性質を示し、破折も見られないことが分かった。さらに、モノマー/ポリマー比では、可能な限りポリマー含有量を上げるにより、強度的に優れた特性を示すことが明らかとなった。

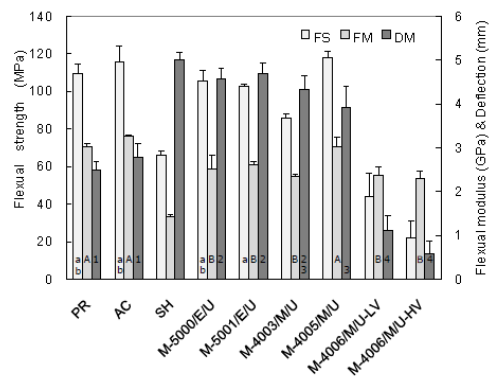


図 6

2011 年度

ウレタン系オリゴマーSH-500B に加えて、UV-7000B、UV-7640B、UV-1700B、UV-6300B を使用して、ウレタン系オリゴマーに添加するモノマー/ポリマーの種類と混合量を変えて重合体を作製して、その重合体の曲げ試験を行った。しかし、曲げ強さにおいては、新た

に加えた4種類のウレタン系オリゴマーは、モノマー/ポリマーの種類と混合量を変えて重合体を作製しても、SH-500Bの72%以下となり、SH-500Bを超える特性を示す重合体を得ることができなかった。前年度の結果から、従来型のアクリル系義歯床用レジンと同等の強さを示した、SH-500Bに対してMMA/アクリル系ポリマーM-4005比を、10:4、10:5で混合したもので試験片を作製して、衝撃試験を行った。その結果、従来型のアクリル系義歯床用レジンは、45.5(3.8)MPa、試作試験片は、それぞれ46.8(5.6)、44.2(2.8)を示し、従来型のアクリル系義歯床用レジンとの間に有意差は認められなかった。この組み合わせを用いることにより、従来型アクリル系レジンと同等の機械的性質を持ち、かつ、割れにくい義歯を作製できることが示された。

2012年度

今年度は、ウレタン系オリゴマー(コード)SH-500Bに加えて、UV-7000B、UV-7640B、UV-1700B、UV-6300Bさらに8100と9832を使用して、ウレタン系オリゴマーに添加するモノマー/ポリマーの種類と混合量を変えて重合体を作製して、その重合体の曲げ試験と衝撃試験(200cm/sec)を行った。コントロールとして、市販の加熱重合型と化学重合型をそれぞれ使用した。加熱重合型と化学重合型の曲げ強さ(MPa)と衝撃強さ(MPa)はそれぞれ103.2、8.2と109.4、6.0を示した。PMMAのみ分散させたポリマーの曲げ強さと衝撃強さは、118.5と4.5を示した。SH500Bを混合すると、118.1と10.9、UV7000Bを添加すると、88.8と18.4を示した。そのほかのオリゴマーを添加すると、曲げ強さは、15.1~87.3、衝撃強さは0.3~3.8を示した。重合収縮量は、どの材料も1.2~2.1の間を示し、大きな差は見られなかった。本研究の結果、SH-500Bを混合することにより、コントロー

ルと比較して曲げ強さにも衝撃強さにも優れた結果が得られた。さらに、衝撃強さを優先する場合は、UV-7000Bとの混合を行うと良いことがわかった。また、これらのオリゴマーとPMMAとの混合率を変えると特性が変化するが、その変化量は小さいことが明らかとなった。

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1件)

Takahito KANIE, Akihiko KADOKAWA,
Hiroyuki ARIKAWA1, Koichi FUJII, Seiji BAN,
Flexural properties of ethyl or methyl
methacrylate-UDMA blend polymers.
Dent Mater J 2010; 29(5): 575-581, 査読有
doi:10.4012/dmj.2010-045

[学会発表] (計1件)

蟹江隆人、有川裕之、藤井孝一、伴清治、ポ
リマーブレンドを応用したメタクリル酸エ
ステル/ウレタン重合体の機械的性質、H22；
日本歯科理工学会学術講演会

6. 研究組織

(1) 研究代表者

蟹江 隆人 (KANIE TAKAHITO)
鹿児島大学・歯学総合研究科・助教
研究者番号：70152791

(2) 研究分担者

伴 清治 (BAN SEIJI)
鹿児島大学・歯学総合研究科・教授
研究者番号：10159105
門川 明彦 (KADOKAWA AKIHIKO)
鹿児島大学・歯学総合研究科・助教
研究者番号：00169533

(3) 連携研究者

富田 浩一 (TOMOTA KOICHI)
鹿児島大学・歯学総合研究科・助教
研究者番号：20315427

(4) 研究協力者

橋口 真紀子 (HASHIGUCHI MAKIKO)
鹿児島大学・歯学総合研究科・大学院