

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：17301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25861856

研究課題名(和文) 高い耐久性を有する硬質リライン材の開発

研究課題名(英文) Development of hard relines resins with high durability

研究代表者

吉田 和弘 (YOSHIDA, Kazuhiro)

長崎大学・医歯薬学総合研究科(歯学系)・助教

研究者番号：70530418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は義歯床用材料へのフッ素系モノマーである2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA)添加の効果を評価した。動力学的性質の経時的変化、ぬれ、吸水量および溶解量について測定を行った。結果はTFEMAを添加することにより、義歯床用材料の吸水量および溶解量の減少、接触角の増加を認め、その結果として動力学的性質の変化が減少した。これよりTFEMAを添加することにより、義歯床用材料の耐久性が向上することが示唆された。

研究成果の概要(英文)：This study evaluated the effects of the fluorinated monomer of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA) on the denture base materials. Dynamic mechanical properties over time, wettability, water absorption and solubility were measured. Water absorption and solubility tended to be reduced and contact angle increased. As a result, changes of dynamic mechanical properties of denture base materials reduced with the addition of TFEMA. The results of this study suggest that TFEMA improves mechanical properties and durability of denture base materials over time.

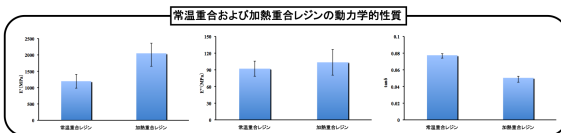
研究分野：義歯用材料

キーワード：フッ素系モノマー 動力学的性質

1. 研究開始当初の背景

日本は超高齢社会を迎えており、今後も義歯使用者は増加すると予想される。適合に問題ない義歯であっても長期間の使用により、生理的な顎堤吸収を伴った義歯と床下粘膜の適合性が低下する。このような場合にはリラインが必要となる。

当講座では、リライン材だけでなく、床用レジン、ティッシュコンディショナーや義歯安定材などのさまざまな義歯用材料の動力的性質の評価を行ってきた。その過程において、下のグラフに示すように常温重合型硬質リライン材と加熱重合型床用レジンの動力的性質を比較した場合に大きな差異が認められ、常温重合レジンであるリライン材は粘性傾向が強いことが明らかになった。口腔内で使用される材料は、咀嚼運動など常に動的な条件下で使用されるため、動的条件における物性、すなわち動力的性質の評価は重要であると考えられる。



義歯床用レジンとリライン材の動力的性質が異なると、咀嚼時などの動的な状態での挙動の違いにより義歯床用レジンとリライン材の界面にダメージを与え、劣化につながるものが推察される。また常温重合型硬質リライン材は加熱重合レジンに比べて吸水量および溶解量が大きいことも義歯の変形を起し、材料の劣化に結びつくとも報告されている。よってリライン材の劣化には、リライン材と義歯床用レジンとの動力的性質の違いおよび吸水や溶解による劣化が深く関与しているものと考えられる。

本研究では、これらを改善するためにフッ素系モノマーに着目した。フッ素原子は電気陰性度が全ての原子中で最も高く、炭素と極めて強い結合を作る。その炭素-フッ素結合エネルギーは極めて高く、電気的に安定している。そのため、炭素-フッ素結合を有する高分子は撥水性、撥油性、非粘着性、耐熱性、耐候性、耐薬品性などの特徴を有するため、さまざまな分野で応用されている。本研究ではこの撥水性に着目した。高分子材料が撥水性を示すことで、吸水および溶解を軽減することができる考えた。

国内外において、フッ素を含有したリライン材に関する研究はいくつか存在しており、フッ素を添加することで吸水量および溶解量の減少や耐汚染性の向上が報告されている。しかし、まだ理想的な材料の開発には至っておらず、特にリライン材の耐久性に及ぼす影響はほとんど明らかになっていない。よって、リライン材へのフッ素添加が耐久性に及ぼす影響について検討し、高い耐久性を有

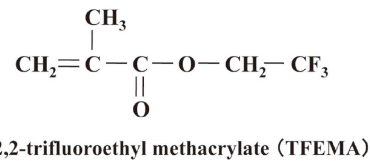
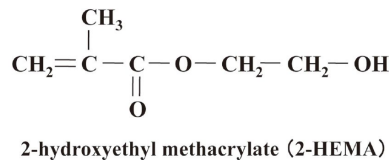
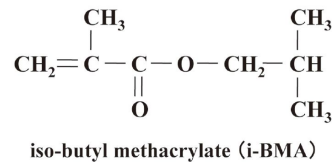
するリライン材を開発出来れば、臨床上さらには有用な材料となると考えた。

2. 研究の目的

そこで本研究では、リライン材へのフッ素添加が耐久性に及ぼす影響について検討し、口腔内環境で長期に優れた耐久性を有するリライン材の開発を目的とする。本材の開発により、リライン後も義歯を長期に安定して使用することができ、義歯使用者に対する治療および高齢者のQOL向上に大きく寄与できるものとする。

3. 研究の方法

試料は、粉末に Poly(ethyl methacrylate)、液に親水性の異なる 2 種類のモノマー (iso-butyl methacrylate、2-hydroxyethyl methacrylate) を用いて作製した (それぞれ i-BMA および HEMA とする)。これにフッ素系モノマーである 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA) をモノマーに重量比で 30wt% 添加し、その物性に及ぼす影響について検討した。測定項目は、硬化挙動、親水性評価のため接触角、吸水量および溶解量、耐久性として動力的性質の経時的変化を評価した。

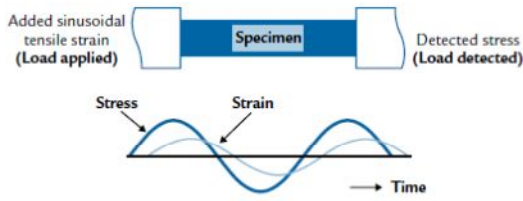


硬化挙動はオシレーティングレオメーター(セイキ社製)を使用し、口腔内の環境を考慮して 37 °C の条件下で測定を行った。

吸水量および溶解量は ISO1567 に準じて行い、吸水量および溶解量を測定し、得られたデータは ISO 基準値と比較して評価した。

接触角は FACE 接触計(協和界面科学社製)を用いて、液滴法にて接触角を測定した。

動力的性質の測定は動的粘弾性自動測定器(エー・アンド・ディー社製)を使用した。本装置は、高分子材料の試験片の片方に強制的な振動ひずみを加えて、試験片のもう一方に生じた応力を検出し、粘弾性係数を求めるものである。



粘弾性係数とは、材料の弾性成分を表す貯蔵弾性率 (E')、粘性成分を表す損失弾性率 (E'')、 E''/E' で表される $\tan \delta$ が存在し、この係数を用いて材料の動力的性質の評価を行う。測定は吸水および溶解が材料の動力的性質に及ぼす影響について検討するため、試料は水中保管し経時的に1年間測定を行った。本実験では、各粘弾性係数の安定が材料の耐久性向上を意味するとした。

得られたデータは t 検定および一元配置分散分析による統計処置を行った。

4. 研究成果

硬化挙動から算出される硬化時間の結果では、どちらの試料も TFEMA を添加することにより硬化時間が有意に低下した(図 1)。これは使用したモノマー (i-BMA、HEMA および TFEMA) の分子量が影響を与えたものと思われる。

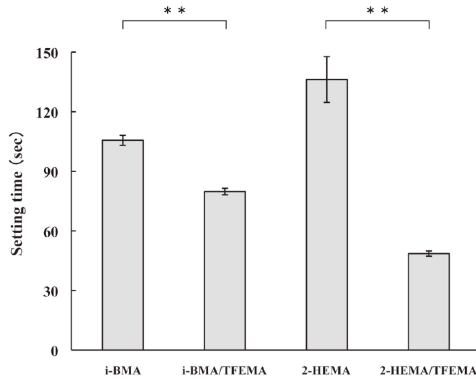


図 1. 各材料の硬化挙動

吸水量および溶解量の結果では、HEMA では TFEMA を添加することにより有意に低下した。iBMA では減少傾向は認められたが、有意差はなかった(図 2)。

Materials	Water absorption ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)	Solubility ($\mu\text{g}/\text{mm}^3$)
i-BMA	8.16 (0.88)	2.60 (0.25)
i-BMA/TFEMA	7.30 (0.78)	2.02 (0.49)
2-HEMA	163.47 (8.14)	28.29 (1.22)
2-HEMA/TFEMA	78.84 (2.59)	11.93 (1.14)

図 2. 各材料の吸水量および溶解量

接触角においても同様に HEMA では TFEMA の添加により接触角が有意に大きくなり、疎水性を示す結果となった(図 3)。これは iso-butyl methacrylate が疎水性であるのに対して 2-hydroxyethyl methacrylate は親水性であるため、HEMA に大きく影響が認められたと思われる。また TFEMA の -CF 結合の低い表面エネルギーの一因と推察される。

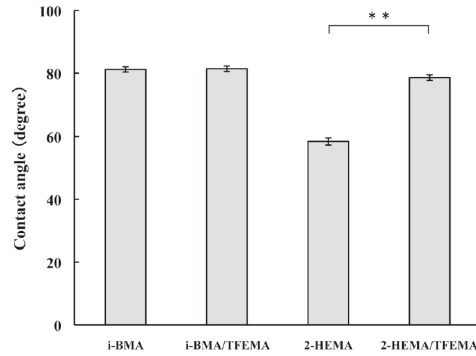


図 3. 各材料の接触角

動力的性質の経時変化の結果では、iBMA および TFEMA を添加した試料ともに E' 、 E'' および $\tan \delta$ のすべての粘弾性係数値の増減は少なかった。変化量としては、TFEMA を添加した試料が少ない傾向であったが、有意差は認めなかった。

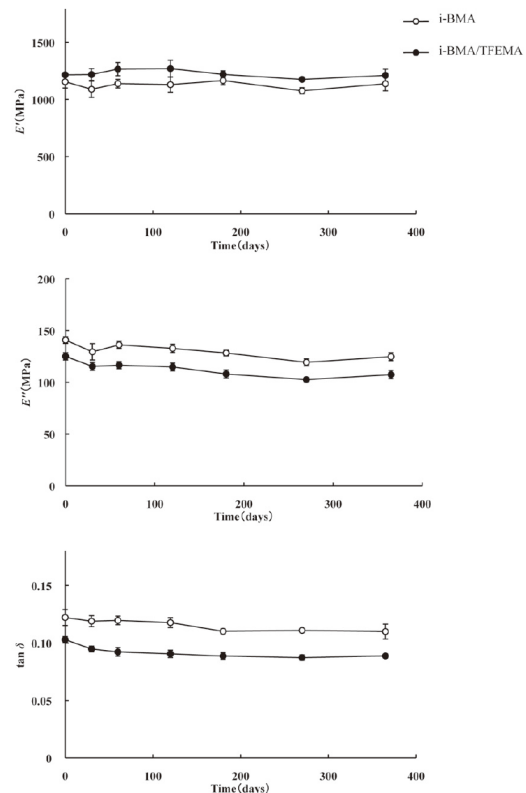


図 4. iBMA の粘弾性係数値の経時変化

HEAM では、iBMA の試料と比較して各粘弾性係数値の増減が大きいことが認められたが、TFEMA を添加することによりその変化量は有意に低くなった(図5)。これは TFEMA の添加により、吸水量および溶解量が低下し、物性が安定したためと推察される。

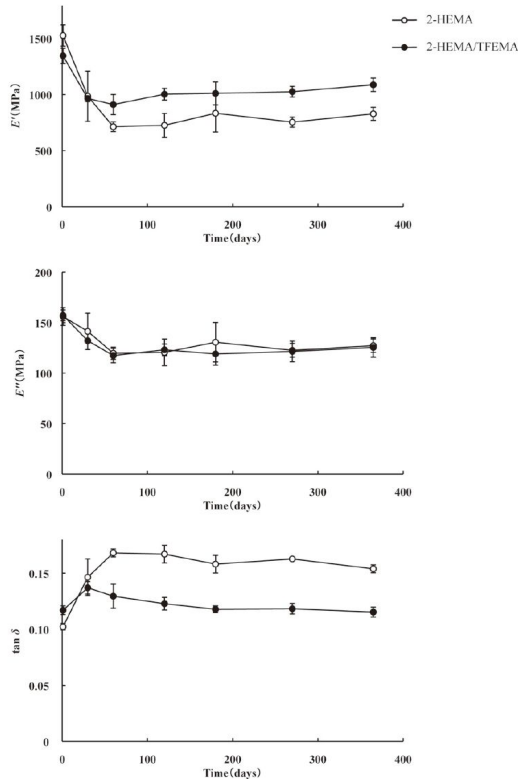


図5. iBMA の粘弾性係数値の経時的変化

以上の結果からフッ素系モノマーである 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate の硬質リライン材への添加は、その高い疎水性および低い表面エネルギーにより材料の親水性を低下させた。その結果、吸水量および溶解量が減少し、経時的な粘弾性係数値の変化も少なくなり、物性が安定した。

このことから、フッ素系モノマーの添加により高い耐久性を有する硬質リライン材の開発が可能であることが示唆された。

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2件)

Kazuhiro YOSHIDA, Tadafumi KUROGI, Tetsuyou TORISU, Ikuya WATANABE and Hiroshi MURATA.: Effects of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate on properties of autopolymerized hard direct denture reline resins. Dent Mater J(査読有) 32; 744-752: 2013.

Yoshikazu OKUYAMA, Takanobu SHIRAISHI, Kazuhiro YOSHIDA, Tadafumi KURIGI, Ikuya WATANABE and Hiroshi MURATA.: Influence of composition and powder/liquid ratio on setting characteristics and mechanical properties of autopolymerized hard direct denture reline resins based on methyl methacrylate and ethylene glycol dimethacrylate. Dent Mater J(査読有) 33; 522-529: 2014.

[学会発表](計5件)

廣沢恵介, 高瀬一馬, 吉田和弘, 黒木唯文, 村田比呂司: 新規開発された速硬性常温重合レジンの動力学的性質について. 日本歯科理工学会学術講演会, 2015.4.11-12(宮城県・仙台市).

船木雅子, 北川幸郎, 吉田和弘, 村田比呂司: 各種コンパウンドの動力学的性質の温度依存性. 日本歯科理工学会学術講演会, 2015.10.3-4(東京都・江戸川区).

廣沢恵介, 高瀬一馬, 田中利佳, 吉田和弘, 黒木唯文, 村田比呂司: 新規開発された速硬性常温重合レジン of 磨耗性および表面性状の検討. 日本歯科理工学会学術講演会, 2015.10.3-4(東京都・江戸川区).

森智康, 高瀬一馬, 吉田和弘, 黒木唯文, 村田比呂司: 市販ダイナミック印象併用型リライン材のレオロジー的性質. 日本歯科理工学会学術講演会, 2016.4.16-17(福岡県・福岡市).

岡崎ひとみ, 吉田和弘, 高瀬一馬, 黒木唯文, 村田比呂司: 義歯安定剤の粘弾性特性の温度依存性. 日本歯科理工学会学術講演会, 2016.4.16-17(福岡県・福岡市).

[図書](計2件)

村田比呂司, 吉田和弘: 今選りたいティッシュコンディショナー・リライン材 + 関連器材 75; QDT Art & Practice.24-56; クインテッセンス出版; 2013.

村田比呂司, 吉田和弘: 今、選りたいワックス + 関連材料 72 種.; QDT Art & Practice.3-35; クインテッセンス出版; 2015.

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田和弘

長崎大学・医歯薬学総合研究科(歯学系)・助教

研究者番号: 70530418