

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 20 日現在

機関番号：37114

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25861875

研究課題名(和文) デンドリマーによって機械的強度を向上させた義歯床用レジンの開発

研究課題名(英文) Development of high-strength denture base resin cross-linked with methacrylated dendrimer.

研究代表者

川口 智弘 (KAWAGUCHI, Tomohiro)

福岡歯科大学・歯学部・講師

研究者番号：50631701

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：12個もしくは24個のメタクリロイルオキシ基を持つデンドリマーを開発し、そのデンドリマーを架橋剤として義歯床用レジン材料に使用した場合の曲げ特性を検討した。その結果、12個の官能基を保有するデンドリマーを使用した場合、従来型架橋剤と比較して約1.1倍の曲げ強度を認めた。さらに、重合前のPMMA粉末に対して加熱処理を行うことで、さらに曲げ強度を向上させることが出来た。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to investigate the flexural properties of denture base resin cross-linked with methacrylated dendrimer including 12 or 24 methacrylate groups. The results of this study suggest that by adding cross-linking agents the flexural strength were influenced. Dendrimer with 12 methacrylate groups may be an alternative as a crosslinker of conventional denture base resin, and the flexural strength using PMMA powder after heat treatment at 130 °C were significantly increased.

研究分野：医歯薬学

キーワード：デンドリマー 有床義歯補綴学 義歯床用レジン

1. 研究開始当初の背景

PMMA(Polymethylmethacrylate) は義歯床用レジンとして現在広く使用されている。この材料は良好な操作性や審美性など多くの利点を持っている。しかし、義歯は落下などによって破折することがあり、繰り返し義歯の修理が必要とされ、通院回数の増加や修理による義歯不適合の発生など、快適な生活を営む上で患者に大きな問題を生じさせている。高い強度を保つためには義歯床を厚めに作製しなくてはならず、未だ義歯床の破折は臨床において頻繁に見られ、義歯床用レジン自体のさらに高い強度が望まれる。そのため義歯床用レジンの機械的強度を高めるためレジンに新しい架橋剤を添加することで解決を図ることを考えた。

現在市販されている義歯床用レジンに含まれている架橋剤は、その分子中にモノマーと化学反応する基を2~4個程度持っている。そこでさらに多くの反応基をもつ dendrimer を用いれば、床用レジンのポリマーの分子構造が、立体的に複雑で密な構造をとるようになり、その結果義歯床の強度が増加し重合体の性質改善が期待できる。Dendrimer とは中心から規則的に分岐した構造を持つ樹状高分子である。私はフィンランドのトゥルク大学と共同して dendrimer を架橋剤として用いる方法に関する研究を行ってきた。

最初に用いたのは、過去にコンポジットレジンなどの研究で用いられてきた12個の反応基をもつ dendrimer である。これまでの共同研究の結果から常温重合型床用レジンの曲げ強さを向上させるには、dendrimer 濃度が2.3%程度であり、PMMA 粉末分子量が22万から35万程度であれば、従来の常温重合型床用レジンと比較すると15%程度機械的強度が向上することがわかった。Dendrimer は分岐の世代数を調整できる特徴を持つため、さらに分岐数を多くすれば表面により多くの反応基をもつ dendrimer を合成することができる。そこで12個以上の反応基をもつ dendrimer を用いれば、さらに床用レジンの機械的強度を向上することが期待できると考えた。今回12個以上の反応基をもつ dendrimer を架橋剤として用いて床用レジンの機械的強度の増強を目指した。これまで我々の研究以外に dendrimer を用いた義歯床用レジンの研究はほとんど見られない。

本研究で得られる成果によって、総義歯および部分床義歯の破折を減少することができ、これにより長期的使用においても義歯を良好な状態に保つことができると考えられる。さらに義歯の機能を高めることが可能となり残存組織の保護、歯科医療費の抑制ならびに高齢者の健康長寿にもつながる。またこの技術はレジンを用いた歯科および医科医療材料にも応用が可能となると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、義歯の破折を減少させるためにレジンの反応基を多数有する dendrimer を義歯床用レジンの架橋剤として用いることで、レジンの機械的強度を向上させた義歯床用レジンを開発することである。

3. 研究の方法

本実験は、ISO20795-1 に基づいた義歯床用レジンの試料を作製し、曲げ試験を行い評価した。各種 dendrimer を配合した試料と従来型の架橋剤 EGDMA との比較を行った。また、その中で効果的であった dendrimer を使用し、レジン試料に使用するレジン粉末の残留モノマーを減少させる方法として重合前の PMMA 粉末に対して加熱処理を行い、さらに曲げ特性を向上させる研究も行った。

(1) 2種の dendrimer と従来型架橋剤

各試料は、レジンの粉成分と液成分を粉液比10g/7ml で混和した後、鋳型(3x10x65mm)に流し込み、55℃、0.4MPa の加圧下で20分間加温して重合させた後、SiC 耐水研磨紙 #800 で研磨し試料とした。今回、dendrimer 架橋剤として12個もしくは24個のメタクリロイルオキシ基を持つ dendrimer (D12 もしくは D24, Dynea Chemicals) を2.4%添加したレジン液を用いた。レジン粉末には BPO を2.0wt%添加した。また従来型架橋剤として EGDMA を添加した試料も同様に作製した。試料数は同一条件ごとに8個とした。37℃で24時間保管後、万能試験機(AGS-J、島津製作所)を用いて三点曲げ試験を行い、曲げ強さと曲げ弾性係数を計測した。クロスヘッドスピードは5mm/min とした。統計処理は、一元配置分散分析後、多重比較検定(Newman-Keuls 法、有意水準5%)を行った。

(2) レジン粉末への加熱処理

レジン粉末には PMMA (分子量=350,000) に対し100℃もしくは130℃の加熱処理を2時間行なったものを用いた。加熱処理を行っていないものを control として用いた。各試料は、レジンの粉成分と液成分を粉液比10g/7ml で混和した後、鋳型(3.3x10x65mm)に流し込み、55℃、0.4MPa の加圧下で20分間加温して重合させた後、SiC 耐水研磨紙 #800 で研磨し試料とした。液成分は、架橋剤として12個のメタクリロイルオキシ基を持つ D12 を2.3%添加したものを用いた。36℃の水中に24時間浸漬後、試料の半分は、万能試験機(AGS-J、島津製作所)を用いて三点曲げ試験を行った。残りの半分は36℃の水中に6ヶ月間浸漬後、同様に三点曲げ試験を行った。計算式により曲げ強さと曲げ弾性係数を求めた。試料数は同一条件ごとに10個とした。統計処理は、水中浸漬時間と熱処理を要因とし2元配置分散分析を行った。有意水準は5%とした。その後 Newman-Keuls 法を用いて、有意水準5%で多重比較検定を行った。また、本研究の実験方法は、以下の文献を参考に行った。

Kawaguchi T, Lassila LV, Vallittu PK, Takahashi Y. Mechanical properties of denture base resin cross-linked with methacrylated dendrimer. *Dental Materials*. 2011;27(8):755-61.

Kawaguchi T, Lassila LV, Tokue A, Takahashi Y, Vallittu PK. Influence of molecular weight of polymethyl (methacrylate) beads on the properties and structure of cross-linked denture base polymer. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2011;4(8):1846-51.

4. 研究成果

(1) 2種のデンドリマーと従来型架橋剤の比較

曲げ強さでは、D12がEGDMAよりも有意に高い値を示したが、これに対してD24はEGDMAと有意差を認めなかった。また、曲げ弾性係数においては、3種の架橋剤(D12、D24、EGDMA)間では有意差を認めなかった。D12を使用した試料ではEGDMAを使用したものと比較して約1.1倍の曲げ強さの向上を認めた。12個の官能基を含有するデンドリマーを使用することでレジンの曲げ特性に影響が認められた。デンドリマーによって架橋密度が上昇し、曲げ強さが向上したものと考えられる。しかし、24個の官能基を含有するデンドリマーは曲げ強さに影響を与えられなかった。これはデンドリマーの官能基が十分に反応できなかったことと、官能基の増加によって未反応の官能基が増えた可能性がある。この結果から、架橋剤として用いたデンドリマーD12は、義歯床用レジンへの有用性が示唆された。

(2) レジン粉末への加熱処理の効果

6ヶ月水中浸漬後の曲げ強さは、24時間後水中浸漬後の曲げ強さから有意に低下した。Controlと100℃加熱処理グループの曲げ強さに有意差は見られなかったが、130℃加熱処理グループは曲げ強さを有意に向上させた。MMAの沸点以上(100℃)で加熱したことにより、100℃および130℃の加熱処理はPMMA粒子に含まれる残留モノマー量を減少させたと思われる。130℃の加熱処理によってPMMA粒子の大きさは小さくなり、PMMA粒子の表面硬さは増加したと考えられる。PMMA粒子が小さくなることで、粉成分と液成分が触れる総表面積が大きくなり、速く重合が進み、マトリックスの重合も向上し、全体のレジンの曲げ強さが向上したと考えられる。臨床においては床用レジンが長期間吸水することでレジン重合体の機械的性質に変化が現れる。今回、6ヶ月水中浸漬によって、曲げ強さは有意に低下した。しかしながら、130℃で加熱処理したPMMA粉末を用いたレジン重合体の方が他よりも高い強度を保持できた。130℃で加熱処理したPMMA粒子を用いることによって、レジン全体の未反応モノマーが少なくなり吸水量が他よりも小さくなったためと考えら

れる。この結果から、PMMA粉末に対する130℃の加熱処理は、長期水中浸漬したデンドリマーD12配合義歯床用レジンの曲げ強さを有意に向上させた。

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)

Kawaguchi T, Lassila L, Sasaki H, Takahashi Y, Vallittu P.: Effect of heat treatment of polymethyl methacrylate powder on mechanical properties of denture base resin. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 査読有 2014; 39: 73-78 PMID: 25105239 doi:10.1016/j.jmbbm.2014.07.012

[学会発表](計6件)

今村奈津子, 川口智弘, Lippo V.J. Lassila, Pekka K. Vallittu, 中四良, 小柳進祐, 高橋 裕: 水中浸漬した義歯床用レジンの機械的性質に及ぼすPMMA粉末に対する加熱処理の効果. 平成25年度日本補綴歯科学会九州支部学術大会(佐賀県アバンセ)2013年8月25日 佐賀市

稲生理久, 川口智弘, 高橋裕. 長期水中浸漬した義歯床用レジンの機械的性質に及ぼすPMMA粉末に対する加熱処理の効果. 第40回福岡歯科大学学会総会(福岡歯科大学), 2013年12月15日、福岡市

Kawaguchi T, Lassila L, Sasaki H, Takahashi Y, Vallittu P.: Effect of heat treatment of PMMA powder on mechanical properties. 38th Annual Conference of the European Prosthodontic Association & 21st Scientific Congress of the Turkish Prosthodontic and Implantology Association, 2014年9月26日、イスタンブール、トルコ

Sasaki H, Kawaguchi T, Lassila L, Takahashi T, Vallittu P.: Effect of Heat Treatment of Polymethyl Methacrylate Powder on Mechanical Properties of Denture Base Resin. Indonesian prosthodontic society and japan prosthodontic society joint meeting, 2014年10月31日、バリ、インドネシア

Sasaki H, Hamanaka I, Kawaguchi T, Takahashi Y.: Effect of fiber reinforced composite reinforcement on the mechanical properties of injection-molded thermoplastic denture base resins. 2nd Asia Symposium on Fibre Reinforced

Composite Materials in Dentistry(日本歯科大学), 2014年11月26日 東京都

今村奈津子, 川口智弘, 濱中一平, 清水博史, 高橋裕: セルロースナノファイバーに対する常温重合レジンの接着強さ. 第33回日本接着歯学会学術大会(ニチイ学館神戸ポートアイランドセンター), 2014年12月14日 神戸市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川口智弘 (KAWAGUCHI TOMOHIRO)
福岡歯科大学・口腔歯学部・講師
研究者番号: 50631701