

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：12602

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25893068

研究課題名(和文)超高压重合による高靱性義歯用レジンのCAD/CAMへの応用

研究課題名(英文)The application of high-pressure polymerization of denture base resin to CAD/CAM denture

研究代表者

村上 奈津子(Murakami, Natsuko)

東京医科歯科大学・医歯(薬)学総合研究科・助教

研究者番号：80706995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,900,000円

研究成果の概要(和文)：PMMA系レジンの強度は十分ではなく、特に部分床義歯においては応力集中の起こりやすい部分で破折する頻度が高い。本研究では、義歯床用レジンの破折強度の向上を目的として、高压下での重合を試み、機械的特性への影響を検討した。最大980MPaの高压重合を行った試料より機械的特性を計測し、分子量測定を行い、レジンプロックとしての応用を試みた。高压重合による分子量の増加、および延性的性質の獲得をみとめた。重合条件の最適化により、さらなる物性の改善を図ることが可能と考えられる。汎用の歯科用PMMA系レジンの高靱性化が可能であることから、歯科領域における多様な臨床応用に高压重合が役立つことが示唆された。

研究成果の概要(英文)：This research aimed to evaluate the application of high-pressure polymerization to CAD/CAM denture. This study objectives were especially focused on the mechanical properties of denture base polymerized under high-pressure. A heat-curing denture base resin and auto-curing denture base were polymerized under high-pressure up to 980 MPa by means of an isostatic pressurization machine to make specimens, and the specimens were subjected to a three-point bending test. The molecular weight of the PMMA was analyzed using the high-speed liquid chromatography system. Increased ductility without fracture was shown in the specimens subjected to high pressure, while most of the control specimens fractured. There were certain amounts of higher molecular weight polymers in the high pressure specimens than were present in the controls. The result suggests a potential application of the high-pressure polymerization to the development of PMMA-based denture resin with improved fracture resistance.

研究分野：有床義歯

キーワード：義歯床用レジン 機械的性質 超高压重合 補綴 CAD/CAM

### 1. 研究開始当初の背景

義歯床用レジンとして一般的な PMMA 系レジンとは、臨床的には操作性の良さ、研磨性、口腔環境での安定性、優れた審美性などが広く認められている。しかしながら、PMMA 系床用レジンの物理的性質は、重合度や製作技術など加工時の条件に左右されやすく、さらに口腔環境にも依存する。また、特に部分床義歯においては、応力集中の起きやすい部分よりレジン床の破折が始まる事が多く認められるため、咀嚼力にさらされる過酷な口腔環境の中で望まれる機械的性質を満たすには義歯床用レジンの破折強度の改善が求められている。

超高压重合は、100MPa を越える超高压下で行う重合の事であり、非常に高い分子量の高分子合成を可能にする技術の一つとして発達してきた(Arita et al., Polymer. 2008)。我々は、歯科床用レジンの重合に初めて超高压重合を行い、高靱性の特性を得られる事を発見した。しかしながら、超高压重合が機械的特性に及ぼす機序に関しては明らかになっておらず、またそのメカニズムおよび、圧力条件、組成などの最適化が必要とされている。

### 2. 研究の目的

超高压重合条件の最適化と CAD/CAM 用ブロックとしての機械加工性を明らかにし、超高压重合による高靱性レジンを CAD/CAM に応用するための基盤的な検討を行うことが本課題の目的である。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試験片の作製

材料には市販の義歯床用レジンとして加熱重合レジン(アクリル, GC)およびこれと同等の機械的性質をもつように、PMMA 粒子と MMA モノマー溶液と重合開始剤 benzoyl peroxide (BPO) を調整した試作レジン、と常温重合レジン(プロキャスト DSP, GC)を用いた。それぞれ指定の粉液比にて混和し、餅状化したレジンをつらねた型に満たし、ポリエチレン袋に入れ密閉し、さらに水を入れたポリエチレン袋にいれ重合用試料とした。耐圧シリンダーを有する高静水圧印加処理装置に重合用試料を入れ、最大 980MPa で重合を行った。

#### (2) 荷重試験

重合後の試料は耐水研磨にて長さ 30mm、厚み 2mm、幅 2mm の寸法に仕上げ、水中保存し、万能試験機を用い三点曲げ試験に供した。試験は、支点間距離 20mm、クロスヘッドスピード 1mm/min、最大変位量 8mm まで荷重して行い、0.2% 耐力、曲げ強さ、曲げ弾性係数、最大応力時の歪み値、タフネスを算出した。

#### (3) 表面観察(走査型電子顕微鏡)

荷重試験後の破断面は走査型顕微鏡を用いて観察し、亀裂の起点および進展を観察した。

#### (4) 表面観察(THF 処理)

PMMA 粒子とマトリクスとの境界を観察するため、試料表面をさらに鏡面研磨し、Tetrahydrofuran (THF) 溶液に 30 秒間浸漬した後、光学顕微鏡で表面観察を行った。この方法を用いると、処理前には認められない PMMA 粒子とマトリックス、さらには、PMMA 粒子が溶解・膨潤し、モノマーが浸入してできる、相互貫入ネットワーク層である Interpenetrating network (IPN) 層の観察が可能であり、この層の観察を行った。

#### (5) 分子量測定

荷重試験の試料より分子量測定が困難であったため、MMA モノマー溶液に BPO、促進剤 N,N dimethyl-p-toluidine (DMPT) を加え、液体成分のみでの重合を行った試作レジンで分子量測定に用いた。重合した試料をクロロホルム溶媒にて溶解し、ゲルパーミネーションクロマトグラフィー(GPC)にて分子量の測定を行った。

(6) CAD/CAM 用レジンブロックの作製  
レジンブロックの作製を行う。ブロック幅 15.5mm、厚み 19.0mm、長さ 39.0mm の寸法に仕上げ、片側遊離端義歯の外冠を想定した試験切削を行った。



図 1. 試験切削に用いたレジンブロック

### 4. 研究成果

#### (1) 高压重合レジンにおける荷重試験結果

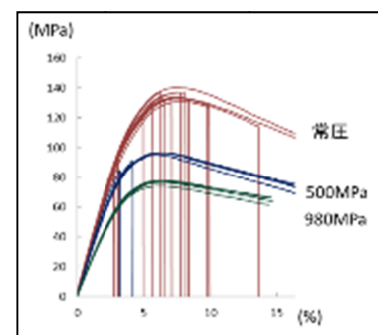


図 2. 高压重合における加熱重合レジンの応力ひずみ曲線

高圧群においても正常に重合され、外観においてコントロール群と大きな変化は認められなかった。荷重試験において、高圧群では、一部の試験片を除きアクリンでは塑性変形を示し破断しなかった。一方、コントロール群においては、一部を除く全ての試験片が最大応力の後すぐに破断した。0.2%ひずみ、曲げ強さ、曲げ弾性係数はいずれも、高圧群が常圧下で重合を行ったコントロール群よりも有意に低い値を示した。タフネスにおいても、高圧群で高い傾向を認めた。また、常温重合レジンの場合も、加熱重合レジンと同様の結果を認めた。

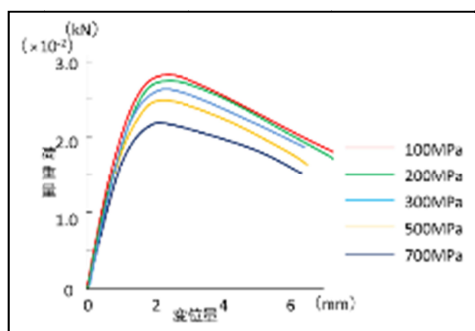


図3 .高圧重合における常温重合レジンの典型的な荷重変位曲線

表1 .高圧重合における常温重合レジンの機械的特性

	Stress at Yield (MPa)	Modulus (Aut young) (MPa)	0.2%ひずみ (MPa)
0.2MPa 60m	94.11	2485.83	61.41
SD	4.33	136.26	3.34
100MPa 60m	92.13	2513.95	62.68
SD	4.84	51.71	1.24
300MPa 60m	86.98	2393.56	57.31
SD	1.74	45.86	1.46
500MPa 60m	87.52	2372.48	57.64
SD	1.28	21.58	1.82
700MPa 60m	79.67	2230.41	52.33
SD	1.24	29.85	0.92

(2) 表面観察 (走査型電子顕微鏡)

破断面のSEM 観察では、高圧群の断面において、レジンマトリックスとPMMA粒子との境界において、常圧群では観察されない境界線が確認された。

(3) 表面観察 (THF 処理)

PMMA 粒子とマトリックスとの関係を観察するためにTHF 処理を行ったところ、高圧群においては、マトリックスとPMMA 粒子との境界が明瞭であったのに対して、コントロール群においては明瞭なPMMA 粒子が観察されず、PMMA 粒子とマトリックスとの境界を認めなかった。

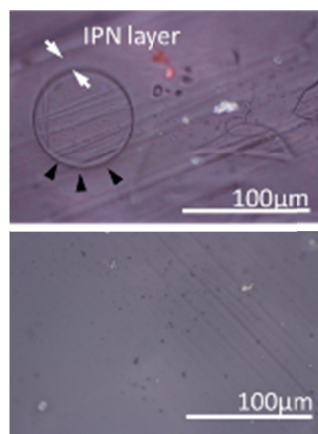


図4 . THF 処理を行った加熱重合レジンの高圧重合試料(上)、コントロール(下)。

(5) 分子量測定

GPC の分子量分布の結果より、高圧群の試料において、分子量分布が二相性に分かれて示され、一層性の幅広い分布を示すコントロール群と比較して、より分子量の高い分子量分布を持つPMMA が検出された。

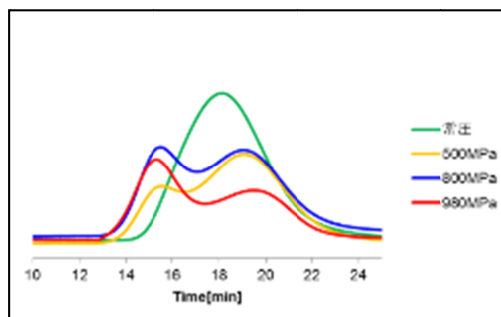


図5 . GPC 溶出時間と分子量分布

表2 . 平均分子量

	重合率	$M_n$	$M_w$	$M_w/M_n$
常圧	72.7±5.4	$8.4 \times 10^4$	$2.7 \times 10^5$	3.24
500MPa	71.8±1.9	$1.0 \times 10^6$	$1.2 \times 10^6$	1.10
		$7.1 \times 10^4$	$1.5 \times 10^5$	2.20
800MPa	70.9±1.5	$8.3 \times 10^5$	$1.0 \times 10^6$	1.24
		$7.4 \times 10^4$	$1.4 \times 10^5$	1.84
980MPa	70.6	$8.5 \times 10^5$	$1.1 \times 10^6$	1.32
		$1.4 \times 10^5$	$1.5 \times 10^5$	1.10

(6) CAD/CAM 用レジブロック試験切削

PMMA ブロックの被削試験を行ったところ、内側性の切削において課題を残す結果となりさらなる検討の余地がある事が明確となった。

## 考察と結論

荷重試験の結果より、高圧下での重合により常圧下で重合を行ったコントロール群と比較してより延性的性質を示し、破断しにくい性質が示された。高圧重合においてタフネスが上昇する最も可能性が高い理由として、高圧重合により分子量が増加した事が原因と考えられる。床用レジンにおいて、GPCによる分子量の測定が困難であった事より、分子量測定のために作製した試料の高圧重合の結果より、常圧と比較して、高い分子量を示すポリマーの存在が明らかとなった。

荷重試験の結果より、高圧群において0.2%耐力、曲げ強さ、弾性係数の低下が確認され、また、破断面のSEM観察では、高圧群の破断面において、レジンマトリックスとPMMA粒子との境界において、常圧群では観察されない境界線が確認された。高圧条件および常圧への変化において、PMMA粒子とマトリックスとの界面で多数の亀裂の発生が引き起こされ弾性係数などの物性の低下を引き起こした可能性がある。

高圧条件に見合う組成をさらに検討し、最適化することにより高強度の高分子を見出す研究が必要である。本研究の結果より、高圧重合によるPMMA系レジンの破折リスクへの抵抗性の改善の可能性が示唆された。高圧下重合によるPMMAは、従来の義歯床製作方法とは異なる製作手段への応用が有効であると考えられ、CAD/CAMによる義歯製作のレジンブロックや、人工歯や修理用の常温重合レジンに混入する補強成分の製作への応用など、PMMAの有利な特性を生かしたまま高靱性の義歯床加工を行う有効な手段となることが期待される。

## 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 3 件)

Sekinishi T, Inukai, Murakami N, Wakabayashi N. Influence of denture tooth thickness on fracture mode of thin acrylic resin bases: An experimental and finite element analysis. Journal of Prosthetic Dentistry (査読有) 2014 (Accepted) (DOI: 10.1016/j.prosdent.2014.11.011)

Murakami N, Wakabayashi N. Finite element contact analysis as a critical technique in dental biomechanics: A review. Journal of Prosthodontic Research (査読有) 58(2):92-101, 2014. (DOI: 10.1016/j.jpor.2014.03.001.)

Murakami N, Wakabayashi N, Matsushima R, Kishida A, Igarashi Y. Effect of high-pressure polymerization on

mechanical properties of PMMA denture base resin. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials (査読有) 20:98-104, 2013. (DOI: 10.1016/j.jmbbm.2012.12.011.)

### 〔学会発表〕(計 2 件)

Murakami N, Sekinishi T, Inukai S, Wakabayashi N. Denture tooth thickness influences the fracture mode of denture base. 2015 IADR/AADR/CADR General Session & Exhibition, Boston USA, 2015.3.13.

Sekinishi T, Inukai S, Murakami N, Wakabayashi N. Influence of Artificial Tooth Thickness on Fracture Resistance of Acrylic Denture Base. The 3rd Tri-University Consortium on Oral Science and Education, Session 7-P4, Tokyo Medical and Dental University Faculty Lounge, Tokyo, Japan 2013.11.06.

### 〔図書〕(計 1 件)

村上奈津子, 若林則幸. 医歯薬出版. 義歯破折の原因と対策 補強線の効果. 村田比呂司, 馬場一美(編). 補綴臨床別冊 Denture Repair 34-37, 2015.

### 〔その他〕

ホームページ等

[http://reins.tmd.ac.jp/html/100007816\\_ja.html](http://reins.tmd.ac.jp/html/100007816_ja.html)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

村上 奈津子 (MURAKAMINATSUKO)  
東京医科歯科大学・医歯(薬)学総合研究科・助教  
研究者番号: 8070699