

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 5 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K09673

研究課題名(和文)形状記憶ゲルとバルーン技術を利用した3次元口腔・鼻咽腔印象採得方法の開発

研究課題名(英文) Development of 3D oral and nasopharyngeal impression taking method using shape memory gel and balloon technology

研究代表者

小山 重人 (Koyama, Shigeto)

東北大学・大学病院・准教授

研究者番号：10225089

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：形状記憶ゲル(SMG)の顎顔面補綴治療における印象用新規材料としての実現可能性を検討した。SMGは親水性モノマー、結晶性疎水モノマーのSA、LAによって合成され、加熱することで変形し、冷却すると結晶化、形状が維持され、再加熱で結晶が溶解し、重合時の形状に戻る特性を発現する。試験体は光重合開始材であるカンファークイノンの配合と、各比率のLAの配合量を変化させ9通りを作製した。引張り試験と形状記憶特性の評価(固定率、回復率)を用いて物性評価した。結果、光重合が可能となり、SAとLAの配合率を変更することで引張り強さを調整することができた。この時、SMG元来の特徴である形状記憶特性は保持された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

顎顔面欠損患者の印象採得は、難条件下にも対応する適切な方法がないのが現状である。本研究成果から、形状記憶ゲル(SMG)を顎顔面補綴治療に適用することによって、顎欠損組織(アンダーカット、手術創面、易出血性腫瘍、筋皮弁)など複雑で脆弱な形態に対応する、ソフトでウェットな生体に優しい有効な印象材料として利用できる可能性が示唆された。さらにSMGの適用は、早期の経口栄養、治癒をも促進する新しい顎顔面補綴治療を確立できる可能性を有する。

研究成果の概要(英文)：The aim was to evaluate the physical properties of shape memory hydrogel (SMG) for application of dental impression material in the use of maxillofacial prosthodontics. The SMG has the unique properties that it softens when heated, can maintain its shape when cooled, and returns to its original shape when reheated. Specimens were prepared by changing the polymerization initiator and the mixing ratio of the two monomers (SA, LA) of SMG. Physical properties were evaluated using a tensile test and evaluation of shape memory characteristics (fixation rate, recovery rate). The switching of the polymerization initiator of SMG to CQ enabled polymerization with the dental photopolymerization devices. It was confirmed that the shape memory property, an original characteristic of SMG.

研究分野：顎顔面補綴

キーワード：形状記憶ゲル バルーン技術 顎顔面補綴 3次元印象採得

## 1. 研究開始当初の背景

顎顔面補綴治療は、腫瘍や外傷、炎症および先天奇形により顎骨とその周囲組織の欠損および機能的障害が生じた患者に対して、顎顔面補綴装置を用いることで、咀嚼・嚥下・発音の機能改善、延いては患者の QOL の向上や早期社会復帰に寄与してきた。また、術後拘縮に伴う開口制限を認める症例では、顎義歯製作のための印象採得においても非常に苦慮する。効果的な顎顔面補綴治療法を確立させるためには、開口制限といった難条件下においても患者負担を可及的に少なくした手技で顎顔面補綴治療が可能な新規材料の開発が望まれる。前述した問題点を解決すべく、本研究では山形大学工学部の古川らによって新規開発された「形状記憶ゲル(以下、SMG)」に着目した。SMG は、アクリルアミド系親水性モノマーである N,N-ジメチルアクリルアミド(DMAAm)、およびアクリル系疎水性モノマーの、ステアリル酸アクリレート(SA)および、アクリル酸ラウリル(LA)を、架橋剤である N,N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAA)、重合開始剤であるベンゾフェノン(BZP)から構成され、UV を用いた光ラジカルパルク共重合することによって得られる。疎水性モノマーが豊富な結晶領域は、転移温度以上に温めると融解し、急激なヤング率の低下を示し柔らかくなる。そこで SMG を転移温度以上に加熱してから引っ張ると容易に変形できる。このとき結晶豊富な液晶構造には変化が起こるが、結晶配列は維持される。変形させた後に冷却すると、疎水性モノマーが再び結晶化し、変形した形を維持することができる。さらに、SMG を再び 転移温度以上に温めると結晶領域が溶解しゲルは元の位置に戻る。これを再び冷やすと疎水性モノマーが再び結晶化し液晶構造が回復することによりゲルは修復される。すなわち、低温ではゲルの秩序構造により硬く、加熱するにつれ結晶融解が起こり、ゲルのヤング率が急激に低下すると同時に、素早く元の形に戻る可逆的形状記憶特性を持つ。加えて、形状記憶活性表示に關与する結晶転移温度の違う 2 種類の疎水性モノマー、SA および LA の混合比率を変化させることで、機械的性質や変形温度を調整することができる。

顎欠損や開口制限がある環境の印象採得は、撤去時において印象材が撤去できるよう高い軟性あるいは、形状変化が求められることが想定される。そこで、SMG を印象材として用いることで、口腔内形状を記憶した後、撤去しやすい形状へ変化させ、再度形状回復できるため、SMG を顎顔面補綴治療における、印象採得へ転用できないかと着想を得た。

## 2. 研究の目的

そこで今回、歯科で多く用いられる重合開始剤のカンファキノン(CQ)と LA に着目し、重合開始剤の置換がゲルの硬化に及ぼす影響と、LA の混合比がもたらす物性変化および、印象材に近似した組成の検討することを目的とした。また、ゲルは温度変化によって機械的強度が変化し、引張り強さが高いほど高強度であるが、同時に熱可塑性によって軟性を示すなど基準の設定が複雑となる。そこで今回は、室温下での切断時伸び率を伸長率として測定し、比較・検討を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) 材料

従来の SMG を参考に、疎水性モノマーである LA と SA のモノマー比を 3 通り(LA:SA=1:4, LA:SA=1:1, LA:SA=4:1)の割合で DMAAm 中に溶かし、DMAAm に対する LA および SA の合計の比率を DMAAm:LA+SA=75:25 とし、架橋剤である MBAA をモノマーに対して 5mol 配合した。重合開始剤は、基本配合量 10mol として添加した。歯科応用を想定し、重合には光重合

開始材であるカンファーキノン(CQ)を用いた。試験体は CQ (10mol) の配合を 1/2 倍・1 倍・10 倍に変化させ(表 1), さらに LA の変化に対する影響を観察するために, 各比率の LA の配合量を 1/2 倍・1 倍・2 倍とした 9 通り(WHD 5×5×1 mm)を作製し(表 2), ダンベル形状(K6251-8)に成形した。

表 1 CQ 量検討のための配合表

SA:LA	CQ 5mol	CQ 10mol	CQ 100mol
1:4	DMAAm75-SA05-LA20-CQ5-MBAA10	DMAAm75-SA05-LA20-CQ10-MBAA10	DMAAm75-SA05-LA20-CQ100-MBAA10
1:1	DMAAm75-SA12.5-LA12.5-CQ5-MBAA10	DMAAm75-SA12.5-LA12.5-CQ10-MBAA10	DMAAm75-SA12.5-LA12.5-CQ100-MBAA10
4:1	DMAAm75-SA20-LA05-CQ5-MBAA10	DMAAm75-SA20-LA05-CQ10-MBAA10	DMAAm75-SA20-LA05-CQ100-MBAA10

表 2 LA 量検討のための配合表

SA:LA	LA× 1/2	LA× 1	LA× 2
1:4	DMAAm75-SA05-LA10-CQ10-MBAA10	DMAAm75-SA05-LA20-CQ10-MBAA10	DMAAm75-SA05-LA40-CQ10-MBAA10
1:1	DMAAm75-SA12.5-LA6.25-CQ10-MBAA10	DMAAm75-SA12.5-LA12.5-CQ10-MBAA10	DMAAm75-SA12.5-LA25-CQ10-MBAA10
4:1	DMAAm75-SA20-LA2.5-CQ10-MBAA10	DMAAm75-SA20-LA05-CQ10-MBAA10	DMAAm75-SA20-LA010-CQ10-MBAA10

## (2) 方法

CQ 配合量を変化させた 9 種類の試験体(表 1)および LA 配合量を変化させた 9 種類の試験体(表 2)を各配合に対し 7 個製作し, 小型卓上試験機 EZ-SX(島津製作所)を使用し, クロスヘッドスピード 100mm/min で試験片を試験機に挟み破断するまで伸長させ, その時の伸長率を測定した。

疎水性モノマーである SA および LA のうち, 結晶転移温度が低く, 軟化温度と軟性に関与する LA の配合量を変化させることで, 印象用材料に適応可能な歯科用 SMG の物性の検討を行った。印象材に近似した特性を有し SA と LA のモノマー比 1:4 である SA20-LA2.5-CQ10, SA20-LA5-CQ10, SA20-LA10-CQ10 の群, および SA:LA=1:1 である SA12.5-LA6.25-CQ10, SA12.5-LA12.5-CQ10, SA12.5-LA25-CQ10 の群の各群と印象材との伸長率を比較検討した。

### 形状記憶特性の評価

歯科用 SMG が形状記憶特性を有するか, 変形した状態を留めことのできる固定率と, 変形した状態から重合時の形状へと回復する回復率を評価した。

$$\text{回復率: } R_r = (\epsilon_m - \epsilon_0) - (\epsilon_p - \epsilon_0) / (\epsilon_m - \epsilon_0) \quad \text{固定率: } R_f = \epsilon_p / \epsilon_m$$

評価方法として, 初めに, ひずみを付与する前を( $\epsilon_0$ )とし, SMG を 60 で 30 秒間加熱し, ひずみ 100%( $\epsilon_m$ )まで変形させた。次に, 変形させた状態のまま 20 で 30 秒間冷却し, 徐荷した後, ひずみを測定( $\epsilon_p$ )した。最後に 60 で 30 秒間加熱し, ひずみの測定( $\epsilon_p$ )を行った。

## 4. 研究成果

### (1) CQ 配合量を変化させた時の伸長率

SA と LA のモノマー比が 1:1, 4:1 の配合において, CQ の配合量を 100mol としたものが, 10mol および 5mol より有意に伸長率が低かった( $p < 0.01$ ,  $p < 0.05$ )。モノマー比が 1:4 の配合において, CQ の配合量を 100mol としたものが, CQ5mol のみ有意に伸長率が低かった( $p < 0.05$ )(図 1)。

### (2) LA 配合量を変化させた時の伸長率

SA と LA のモノマー比が 1:1, 1:4 の配合において, LA の配合量が 2 倍・1 倍・LA1/2 倍と減るにしたがって有意に伸長率が低かった( $p < 0.05$ )。モノマー比が 4:1 の配合において, LA の配合量 10mol のみ有意に高い伸長率を示した( $p < 0.05$ )(図 2)。

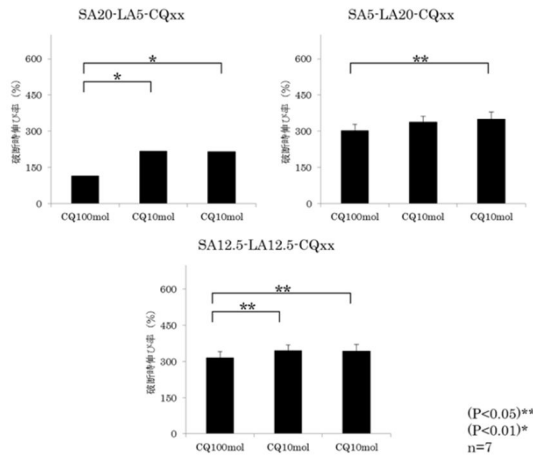


図 1 CQ の配合量を変化させた時の伸長率

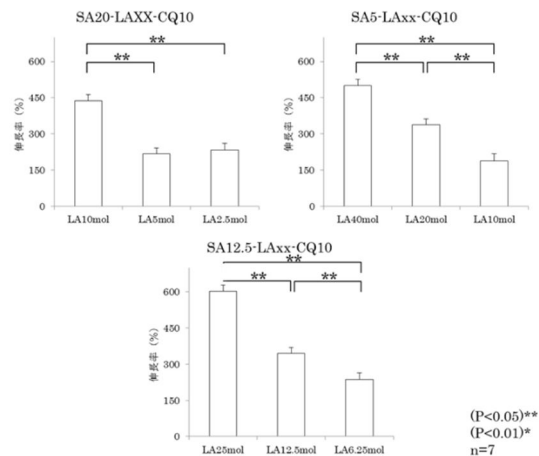


図 2 LA の配合量を変化させた時の伸長率

### (3) 歯科用形状記憶ゲルと印象材の比較

SA20-LA5-CQ10, SA20-LA2.5-CQ10, SA12.5-LA6.25-CQ10 の配合が, 印象材に近い値を示した.

### (4) 形状記憶特性の評価

#### 形状回復率

SA と LA のモノマー比が 1 : 1 の配合において, 有意差は認められなかった. 一方で, 1 : 4 の配合では, 全ての配合間に有意さが認められた ( $p < 0.05$ ). 4 : 1 では, LA2.5mol が他と比べ有意に回復率が低かった ( $p < 0.05$ ) (図 3).

#### 形状固定率

SA と LA のモノマー比, 4 : 1, 1 : 4 の配合において, 全ての配合間に有意差が認められた ( $p < 0.05$ ). 1 : 1 の配合では, LA12.5mol のみ固定率が低い値を示した ( $p < 0.01$ ,  $p < 0.05$ ) (図 4).

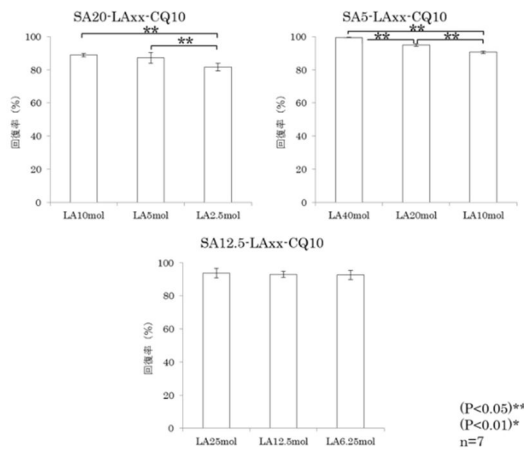


図 3 歯科用形状記憶ゲルの回復率

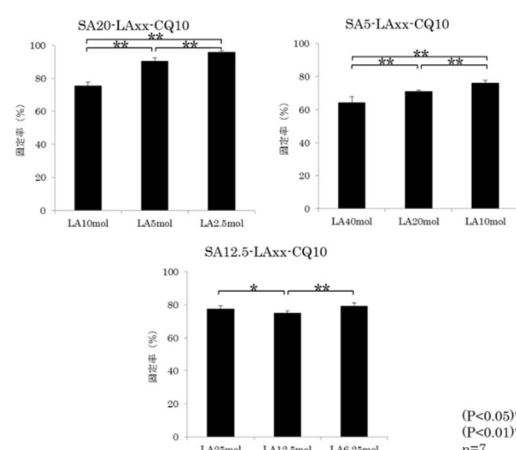


図 4 歯科用形状記憶ゲルの固定率

以上より, 形状記憶ゲルの重合開始剤を CQ に変更したことで, 歯科用重合器でも重合が可能となり, SA および LA の配合量を変更することで引張り強さを調整することができた. この時, 形状記憶ゲル元来の特徴である形状記憶特性は保持され, 現在使用されている歯科材料である印象材に近似した物性が得られることが確認された. 本研究の成果は形状記憶ゲルの歯科応用へのフィージビリティの可能性を示唆した.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 原田貴之
2. 発表標題 形状記憶ゲルの歯科臨床応用に向けた物性の評価
3. 学会等名 日本顎顔面補綴学会第38回学術大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐々木 啓一  (Sasaki Keiichi)  (30178644)	東北大学・歯学研究科・教授    (11301)	
研究分担者	古川 英光  (Hurukawa Hidemitsu)  (50282827)	山形大学・大学院理工学研究科・教授    (11501)	
研究分担者	金高 弘恭  (Kanetaka Hiroyasu)  (50292222)	東北大学・歯学研究科・教授    (11301)	
研究分担者	川上 勝  (Kawakami Masaru)  (70452117)	山形大学・有機材料システム研究推進本部・准教授    (11501)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐藤 奈央子  (Sato Naoko)  (80510015)	東北大学・大学病院・助教    (11301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関