

高瀬 一馬 論文内容の要旨

主 論 文

Evaluation of glass transition temperature and dynamic mechanical properties of autopolymerized hard direct denture reline resins

(常温重合型硬質リライン材のガラス転移温度および動力的性質の評価法)

高瀬一馬, 渡邊郁哉, 黒木唯文, 村田比呂司

Dental Materials Journal (in press)

長崎大学大学院医歯薬学総合研究科医療科学専攻

(主任指導教員：村田比呂司教授)

緒 言

常温重合型硬質リライン材は、義歯床粘膜面と顎堤粘膜との適合性向上の目的で歯科臨床において頻繁に行われる治療法である。リライン法は、技工室での操作が必要となる間接法よりも、チェアサイドで行う直接法の方が頻用されている。これまでの報告より材料における成分の違いは、機械的特性、操作性、耐久性、吸水性、成分の溶出量および義歯床に対する接着強さなどに大きく影響すると考えられている。このうち機械的特性の試験方法として、3点曲げ試験、ヌープ硬度試験、動力的試験などがあげられる。特に動力的試験において計測されるガラス転移温度(T_g)に関するリライン材の研究はほとんど報告されていない。そこで本研究では、測定方法がガラス転移温度の算出に影響するという仮説のもと、動力的試験 (DMA) および示差走査熱量測定 (DSC) を用い、硬質リライン材のガラス転移温度の評価法について検討した。

対象と方法

硬質リライン材として、液の主成分が異なる Kurarebase (Fluorinated monomer), New Truliner (Iso-butyl methacrylate), Rebaron (Methyl methacrylate)の3種類を使用した。

各リライン材のガラス転移温度の測定は、DMA および DSC により行った。DMA では動的粘弾性自動測定装置(レオバイブロン DDV-25FP-W, エー・アンド・デイ)を用い、測定温度 25~200°C, 昇温速度 1°C/min, 周波数 0.1, 0.2, 1, 5, 10Hz, ひずみ量 0.05%とした。試料は 25.0×7.0×2.0mm の長方形ブロックとした。DSC では示差走査熱量計 (DSC-60, 島津製作所) を用い、窒素流量 50mL/min, 昇温速度 2°C/min, 測定温度 25~200°Cとした。6×1.5mm の円柱状の試料を規定されたモールド内で作製し、試料作製 2 時間後に T_g の測定を行った。それぞれ 5 回測定した。

DMA では貯蔵弾性率(E'), 損失弾性率(E''), 損失正接($\tan \delta$)をそれぞれ算出した。 T_g 値は $\tan \delta$ が最大値を示す温度とした。DSC では JIS 規格(K7121:1987)により, T_g 値を算出した。

統計処理は一元配置分散分析後, 有意水準 $p < 0.05$ で Tukey's test による多重比較を

行った。

結 果

Kurarebase は約 50°C, New Truliner は約 60°C, Rebaron は約 40°C でそれぞれ E' の値が急激に減少した。また Kurarebase は 60~70°C, New Truliner は 70~80°C, Rebaron は 90~100°C において E'' の値が減少した。 E' および E'' の値はすべての材料において高い周波数ほど高い値を示す傾向となり、曲線は右方にシフトする傾向となった。さらに、 $\tan \delta$ の値は温度上昇とともに増加し、明確なピーク値 (T_g) を示したのち減少した。 $\tan \delta$ 曲線も周波数の上昇に伴い右方にシフトする傾向を示した。

DMA による T_g 値は測定周波数が高くなるほど高い値を示す結果となった。Kurarebase では、0.1Hz で 70°C であったものが、10Hz では 79°C となり、New Truliner では、0.1Hz で約 61°C から、10Hz では約 83°C, Rebaron においては 0.1Hz で約 85°C であったものが、10Hz では約 101°C という結果となった。また、DMA による T_g は DSC よりも高くなる傾向であった。

考 察

本研究により DMA において周波数の違いが T_g 値に影響を及ぼすことが示唆された。これはポリマーは急速に与えられた力、つまり周波数の高い場合にはより弾性傾向を示し、緩徐的な力が加わった場合、つまり周波数の低い場合にはより粘性を示すため、このような傾向を示したものと推察される。

1Hz において、各リライン材の動的粘弾性値に有意差があることがわかった。もっとも高い E' と低い $\tan \delta$ および高い T_g を有する Rebaron は、より硬度が高い材料といえる。一方で高い $\tan \delta$ を有する New Truliner は、他の材料と比べたわみやすく、変形しやすいと考えられる。これは本材に可塑剤である dibutyl phthalate が含有されていることと polymethyl methacrylate よりも低いガラス転移温度を有する polyethyl methacrylate が粉末の主成分として使用されているためと推察される。さらにモノマーのタイプおよび残留モノマーの量なども影響しているものと考えられる。

DMA による T_g は、0.1Hz および 1Hz で、DSC よりも 2~11°C および 8~18°C 高くなる傾向にあった。これは DMA は機械的性質により、DSC は熱流から算出されるという検出方法の違いによるものであると考えられる。高分子材料の $\tan \delta$ のピーク値は膨張率測定や熱量計により算出される T_g より高くなるという報告もあり、これらの所見と同様の傾向であった。さらに本研究から、DSC により算出される T_g 値の標準偏差、つまりばらつきは DMA よりも大きかった。これらのことから、DMA は DSC と比較して安定した T_g 値を得られることがわかった。さらに DMA はガラス転移温度のみならず、機械的性質も同時に測定することができる。以上のことより、硬質リライン材の材料学的キャラクターゼーションには、DSC よりも DMA が適していることが示唆された。