

吉田 和弘 論文内容の要旨

主 論 文

Effects of 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate on properties of autopolymerized hard direct denture reline resins

(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate が常温重合型硬質リライン材の物性に及ぼす効果)

吉田和弘, 黒木唯文, 鳥巢哲朗, 渡邊郁哉, 村田比呂司

掲載雑誌名・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】

適合に問題のない義歯でも長期間使用すると、生理的な骨吸収により適合性は低下する。常温重合型硬質リライン材による直接法によるリラインは、不適合となった義歯床粘膜面の適合性を改善させる目的で広く用いられている。しかしながら本材は加熱重合型床用レジンと比較して耐久性に劣り、劣化しやすい。このことを改善するため本研究ではフッ素系モノマーに着目した。フッ素含有高分子は、撥水撥油性、耐汚染性および化学的安定性などの特徴を有し、さまざまな分野で導入されている。フッ素系モノマーの硬質リライン材への添加は、吸水量および成分の溶解量を減少させ、材料の耐久性向上に効果を及ぼすと推察される。そこで本研究ではフッ素系モノマーの効果を検討するため、動力学的性質を経時的に測定し、耐久性の評価を行った。また硬化挙動、吸水量、溶解量および接触角に及ぼす影響についても検討した。

【対象と方法】

本研究では poly (ethyl methacrylate) と iso-butyl methacrylate (i-BMA) および poly (ethyl methacrylate) と 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA) からなるコントロール試料と、フッ素系モノマーである 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA) を上記のモノマーに 30 wt% 添加したフッ素系モノマー含有試料を作製した。

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、37 °C の条件下において硬化速度を測定した。

動力学的性質の評価には、動的粘弾性自動測定器 (レオバイブロン DDV-25FP-W, エー・アンド・ディ社製) を用いた。測定は周波数特性および温度特性の 2 条件で行っ

た. 周波数特性は測定温度 37 °C, 周波数 0.01~100 Hzの条件下で行い, 貯蔵弾性率 (E'), 損失弾性率 (E''), 損失正接 ($\tan \delta$) を算出した. 測定は 1 年間経時的に行い, 試料は 37 °C の蒸留水中に浸漬保管した. 温度特性の測定では, 測定温度 -150~200°C, 周波数 1.0 Hz の条件下で, ガラス転移温度 (T_g) を算出した.

接触角の測定は FACE 接触角計 (CA-DT 型, 協和界面科学社製) を, また吸水量および溶解量の測定は ISO 規格に準じて行った.

統計処理は t 検定を行った.

【結 果】

硬化速度は, i-BMA および 2-HEMA 試料ともに, TFEMA の添加により有意に短くなった.

動力学的性質は, 1.0 Hz において, i-BMA 試料は TFEMA を添加することにより有意に低い損失弾性率 (E'') と損失正接 ($\tan \delta$) を示し, 弾性傾向が強くなった. 一方, 2-HEMA 試料では TFEMA の添加により有意に低い貯蔵弾性率 (E') と有意に高い損失正接 ($\tan \delta$) を示し, 粘性傾向が強くなった. 蒸留水中に浸漬した結果, すべての試料において粘弾性係数の増減が認められたが, その変化量は TFEMA を添加することにより減少した. 温度特性より算出されるガラス転移温度は, i-BMA 試料では TFEMA を添加することによりわずかな上昇が認められ, 2-HEMA 試料では有意に低下した.

接触角, 吸水量および溶解量の測定結果より, TFEMA を添加することにより疎水性を示すことが認められたが, その影響は 2-HEMA 試料で顕著であった.

【考 察】

硬化挙動はどちらの試料も TFEMA により硬化速度が有意に上昇したが, これは分子量の大きい TFEMA を i-BMA および 2-HEMA に添加したためと推察される.

動力学的性質の測定は, 口腔内の環境を考慮し 37°C, 1.0Hz の条件を用いた. TFEMA を添加することにより i-BMA 試料は弾性傾向を, 2-HEMA 試料は粘性傾向を示すようになったが, これは添加したフッ素系モノマーとベースモノマーの側鎖となる部分の長さや, 重合後の高分子の分子間力の違いが影響していると推察される. 蒸留水中に浸漬した結果, 吸水および溶解の影響によりすべての試料で各粘弾性値が変動した. しかし, TFEMA を添加した試料では, コントロールと比較してその変動が減少した. これは TFEMA の添加により, 試料の吸水量および溶解量が減少し, 機械的性質が安定したためと推察される. 温度特性の結果より算出されるガラス転移温度は, 高分子のミクロブラウン運動によるものであり, モノマー間の分子間力や側鎖の大きさの違いに影響されたものと考えられる.

また, TFEMA の添加により吸水量および溶解量の低下, 接触角の上昇が認められた. これは TFEMA を添加したことで, 試料の表面エネルギーが低下し, 撥水性を得たためと考えられるが, その影響は特に 2-HEMA 試料に顕著であった. これはベースモノマーの疎水性, すなわち i-BMA は疎水性の強いモノマーであるのに対して, 2-HEMA は親水性のモノマーであることが影響したと推察される.

本実験で使用したフッ素系モノマーである TFEMA の添加は, 硬質リライン材の吸水量および溶解量を低下させ, 耐久性を向上させることが示唆された.