

氏名 橋本俊明

授与した学位 博士

専攻分野の名称 歯学

学位授与の番号 博 甲 第 2972 号

学位授与の日付 平成 17 年 3 月 25 日

学位授与の要件 医歯学総合研究科機能再生・再建科学専攻(学位規則第4条第1項該当)

学位論文題名 齶蝕抑制機能を有するレジン系修復材料の分子設計

—ウレタンジメタクリレート/メタクリル酸レジンをマトリックスとするフッ素徐放修復材料の開発—

論文審査委員 教授 吉山 昌宏 教授 窪木拓男 教授 鈴木 一臣

## 学位論文内容の要旨

### 【 緒言 】

審美的要求からコンポジットレジンに代表されるレジン系修復材料が多用されるようになってきたが、その成功には、辺縁漏洩と 2 次齶蝕の問題を解決する必要がある。辺縁漏洩に関しては、近年の接着歯学のめざましい発展に伴って大幅に改善されてきたが、2 次齶蝕抑制には未解決の問題が多く残されている。齶蝕抑制の観点からフッ素徐放に着目され、ガラスイオノマーやコンポマーが注目されているが、機械的性質およびフッ素徐放性ともに満足出来るものではない。著者は優れた機械的性質と良好な長期フッ素徐放性を併せ持つレジン系修復材料の開発を目指して、従来のレジン材料の概念では両立しなかった優れた機械的性質と高い飽和吸水率を兼備するウレタンジメタクリレート(UDMA)/酸性モノマー系レジンを合成し、無処理フルオロアルミノシリケートガラスをフィラーとするフッ素徐放修復材料を開発した。

### 【 材料および方法 】

実験 1 UDMA/酸性モノマー系マトリックスレジンの物性:UDMA(共栄社)と酸性モノマーを所定の割合で混合後、光重合開始材としてカンファーキノン(0.2mass%)と *o*-ジメチルアミノ安息香酸(0.8mass%)または 4-ジメチルアミノ安息香酸(0.8mass%)を加え練和した。レジンモノマーを両側が開放したテフロン型(2x2x25mm)に流し込み、ポリエチレンフィルムとスライドガラスで封鎖し、Triad2000(Dentsply)中で、一方より 5min づつ照射した。機械的性質と見かけ吸水量は 37°Cの蒸留水中に所定期間浸漬した試験体の重量変化と万能試験機(Instron 1122)を用いた三点曲げ試験(支点間距離:10mm/min, クロスヘッドスピード:1.0mm/min)により求めた。

実験 2 UDMA/MAA レジンをマトリックスとするフッ素徐放修復材料の機械的性質:フルオロアルミノシリケートガラス(G018-117, Schott)とUDMA/MAA レジンモノマーを重量比 2:1 で練和した。練和物を一方が開放したテフロン型(2x2x25mm)に充填し、Triad2000 を用いて一方より 10min 照射した。機械的性質は 37°Cの大気中に放置した試験体を万能試験機(Instron 5544)を用いた三点曲げ試験(支点間距離:20mm/min, クロスヘッドスピード:0.5mm/min)にから求めた。

実験 3 UDMA/MAA レジンをマトリックスとするフッ素徐放修復材料からのフッ素

放出：フッ素徐放性特性測定用試験体は、一方が開放したテフロン型(内径 20mm, 厚さ 0.5mm)に練和泥を充填し, Triad2000 中で, 一方より 10min 照射して作製した。修復材料の吸水量とフッ素徐放量は試験体 1 枚を蒸留水 25ml に浸漬し, 37°C に保ち, 所定時間毎に試験体の重量を秤量し, 同時にフッ化物イオン電極(6561-10C, Horiba)を用いて浸漬液のフッ素イオン濃度を測定することにより求めた。全ての実験結果は一元分散配置とシェフェの多重比較検定( $p=0.05$ )によって評価した。

## 【 結果および考察 】

1. UDMA/酸性モノマー系マトリックスレジンの創製と物性：修復材料からのフッ素放出を考えると、マトリックスレジンには優れた機械的性質と同時に高い吸水率を有する必要があると考えられた。しかしながら、従来の歯科用マトリックスレジンには耐水性向上を目指し、レジンに疎水性を増大させるように分子設計されてきた。したがって、フッ素徐放性の観点から従来のレジンには好ましくない。著者は、マトリックスレジンに高い吸水性を賦与させるために、親水性基に着目し、それらの間で形成される双極子間相互作用の一種である水素結合などの二次結合を利用することを考案した。具体的には、塩基性基であるイミノ基を持つ UDMA と酸性基であるカルボキシル基を有する低粘度酸性モノマーとから構成される UDMA/酸性モノマー系レジンを開発した。

UDMA/酸性モノマーレジンに用いた最良の組成は UDMA のイミノ基と酸性モノマーのカルボキシル基が 1:1 で対応する 0.67 であった。UDMA/酸性モノマー(0.67)系レジンには初期機械的性質に優れて、かつ高い飽和吸水率を示したが、殆どの UDMA/酸性モノマー系レジンが長期耐水性に関して従来のレジンに劣った。唯一、酸性モノマーとしてメタクリル酸(MAA)を選択した UDMA/MAA(0.67)レジンのみが 1 年間の長期水中浸漬後も優れた曲げ強さ( $172 \pm 6.5$ MPa)と従来のレジンに 2 倍近い飽和吸水率( $6.5 \pm 0.1\%$ )を示した。優れた機械的性質と高い飽和吸水率の兼備は、水の存在下でも容易に切断されない強固な水素結合が形成された結果と考えている。

2. UDMA/MAA レジンに用いたマトリックスとするフッ素徐放性修復材料の機械的性質：試作フッ素徐放修復材料の機械的性質はマトリックスレジン組成に依存し、MAA モル分率 0.67 近傍で最も大きな曲げ強さ( $114 \pm 4$ MPa)を発現した。その曲げ強さは市販コンポマー Dyract AP と同等であった。また、練和泥を 6 ヶ月保存後に硬化させた場合には、最良 MAA 組成が 0.67 から 0.70 へとシフトし、かつ、曲げ強さが  $130 \pm 5$ MPa と向上したことより、MAA とフィラーとの反応が推察された。

3. UDMA/MAA レジンに用いたマトリックスとするフッ素徐放性修復材料からのフッ素徐放性：水中浸漬初期には極めて多量のフッ素を放出し、浸漬時間の経過とともに徐放量が減少する傾向は従来のフッ素徐放修復材料と同様であったが、長期フッ素徐放量は  $0.28 \sim 0.52 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{day}$  であり、Dyract AP の 2.5~6.5 倍のフッ素を徐放し続けた。以上の結果は、良好な長期フッ素徐放特性を備えた修復材料の開発には、フィラー表面からのフッ素イオン放出を妨げない材料設計が重要であることを示唆した。

## 【 結論 】

優れた機械的性質と高い吸水率を兼備する UDMA/MAA レジンに用いたマトリックスとし、無処理フルオロアルミノシリケートガラスをフィラーとする新規フッ素徐放修復材料は、従来のコンポマーと同等以上の機械的性質を維持しつつ、2 次齲蝕抑制に有効である長期フッ素徐放特性を獲得出来た。

## 論文審査結果の要旨

審美的要求からコンポジットレジンに代表されるレジン系修復材料が多用されるようになってきたが、その予知性を高めるためには、辺縁漏洩と2次齲蝕の問題を解決する必要がある。辺縁漏洩に関しては、近年の接着歯学のめざましい発展によって大幅に改善されてきたが、2次齲蝕抑制には未解決の問題が多く残されている。齲蝕抑制の観点からフッ素徐放が目され、ガラスアイオノマーやコンポマーが目されているが、機械的性質およびフッ素徐放性ともに満足出来るものではない。上記の点に着目して優れた機械的性質と良好な長期フッ素徐放性を併せ持つレジン系修復材料を目指して、従来のレジン材料の概念では両立しなかった優れた機械的性質と大きな飽和吸水率を兼備する新規マトリックスレジンと無処理フルオロアルミノシリケートガラスをフィラーとするフッ素徐放修復材料を開発し、その機械的性質及び長期フッ素徐放性に関して検討したものである。

その結果、1)ウレタンジメタクリレート(UDMA)と酸性モノマーとから構成されるレジンが一次結合と二次結合を併用した極めて高い架橋密度構造を有し、優れた機械的性質と同時に高い飽和吸水率を有すること、特に、酸性モノマーとしてメタクリル酸(MAA)が優れていること、2)UDMA/MAA レジンをマトリックスとし無処理フルオロアルミノシリケートガラスをフィラーとする試作フッ素徐放修復材料の機械的性質は市販コンポマーと同等以上であること、3)同試作フッ素徐放修復材料は長期間に亘って良好なフッ素徐放が可能であること、4)初期フッ素徐放はマトリックスレジン中の拡散が律速であり、長期フッ素徐放はフィラーからマトリックスレジンへの拡散が律速であることを明らかにした。

これらの知見は、フッ素徐放を考慮して高い飽和吸水率と優れた機械的性質を両立させるべく分子設計されたUDMA/MAA レジンをマトリックスレジンとし、無処理フルオロアルミノシリケートガラスをフィラーとするフッ素徐放修復材料に関する基礎的研究の結果であり、今後のフッ素徐放修復材料開発の一つの方向を示唆した有用性の高いものである。

したがって、本申請論文は博士(歯学)の学位授与に値するものと判断した。