

ポリ(アルキル- α -フルオロアクリレート) の歯科床用レジンへの応用

Application of Poly(alkyl- α -fluoroacrylate)s to
Denture-base materials

倉田 茂昭, 藤原 努, 根岸 秀幸
山崎 升, 奥山 典生

Shigeaki Kurata, Tsutomu Fujihara, Hideyuki Negishi,
Noboru Yamazaki, Tsuneo Okuyama

緒言

ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)は、床用レジンとして広く使われている。しかしながら、その機械的性質は必ずしも十分ではなく、より一層の改善が求められている。さらにこのレジンの吸水量は高く、吸水により機械的強さの低下を招くだけでなく、義歯床などでは細菌叢となり臭気の原因となるなどの問題も指摘されている。これらの問題を改良するために、各種のタイプのアクリル系モノマーが研究されている。中でもフッ素のもつ撥水性に着目し、歯科用レジンの吸水性を減少させた研究がある。歯科用レジン材料のモノマーとして広く用いられているメタクリル酸エステル位のエステル位にフッ素を導入したものである。オクタフルオロペンチルメタクリレートを填充用コンポジットレジンのベースモノマーとして添加した研究¹⁾、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレートを床用レジンに応用した研究²⁾では、いずれもレジンの吸水量を減少させることができるものの、その機械的性質が低下してしまう。この機械的強さの低下の原因は、それらモノマーのエステル位に導入された比較的大きなフルオロアルキル基が重合後ポリマーの側鎖となり、その側鎖がポリマー分子間の相互作用を減少させるためと考えられる。エステル位の炭素数が最も少ない1,1,1-トリフルオロメチルメタクリレートは、良好な物性を示すと推定されるが、この化合物は安定でなく、そのポリマーは得られない。

この研究では、これまでの研究のようにポリマーの側鎖となる部位にフルオロ基を導入するのではなく、アクリル酸の α 位にフルオロ基をもつモノマーを用い、主鎖にフルオロ基をもつ新しいポリマー、ポリ(メチル- α -フルオロアクリレート)(PMFA)およびポリ(2,2,2-トリフルオロエチル- α -フルオロアクリレート)(P3FFA)を調製し、その機械的性質や吸水性を現在歯科で広く用いられているPMMAや上述のポリ(2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート)(P3FMA)と比較し、歯科用レジンとしての可能性について検討した。

材料および方法

1. ポリマーの調製

実験に用いたモノマーの化学式と名称(略号)を図1に示す。図中の下記3種、メチル- α -フル



Fig. 1 Chemical formulas and abbreviation of monomers used

オロアクリレート(MFA)、2,2,2-トリフルオロエチル- α -フルオロアクリレート(3F

FA) および 2, 2, 2-トリフルオロエチル- α -メタクリレート (3 FMA) がフルオロ基をもつモノマーである。メチルメタクリレート (MMA) は、床用レジンモノマーとして現在広く使われている。メチルアクリレート (MA) は、上述のモノマーの分子構造とそれらモノマーの重合により得られるポリマーの機械的性質との関係を検討するために比較材料として用いた。ポリマーの調製は、重合開始剤であるベンゾイルパーオキサイドを各モノマーに対し 0.5 wt % 溶解し、内径 4, 6 および 10 mm のガラス管に封管後、55°C, 12 時間に続き 100°C, 15 時間加熱し重合した。各種試験に用いた試験片は、得られたポリマーから切削し調製した。

2. 試験および試験条件

圧縮および間接引張り試験は、圧縮用 4 ϕ \times 8 mm ならびに間接引張り用 6 ϕ \times 6 mm の試験片とし、オートグラフ I S-500 (島津社製) を用い、クロスヘッドスピード 2.5 mm/min で行った。強度は、得られた応力-ひずみ曲線の比例限の値から算出した。なお、圧縮試験は JIS K7208 に準じた³⁾。

曲げ試験は、4 ϕ \times 25 mm の試験片とし、支点間距離 20 mm, 3 点曲げ試験法で行った⁴⁾。

マイクロビッカース硬さ試験は、10 ϕ \times 1 mm の試験片とし、マイクロハードネステスター (Model DMH-2, 松沢精機社製) を用い、荷重 25 g, 荷重保持時間 5 秒で行った。各試験に先立ち試験片は、37°C, 50 \pm 2 時間水中保存された。

摩耗試験は、歯ブラシ摩耗試験機 (Model K172, 東京技研社製) を用い、試験片 (10 ϕ \times 2 mm) は、歯磨剤で覆われたナイロン製歯ブラシ上を 120 g / 個の荷重下、5 cm / ストロークで移動し摩耗された。摩耗試験前後の試験片の重量差から、摩耗体積として算出した。なお、各試験片の試験前後の重さの測定は、試験片をデシケーター中に入れ乾燥し、経日で重さを測定し、重さの差が 0.1 mg 以内となるまで乾燥と重量測定を繰り返した。

吸水量の試験は、10 ϕ \times 1 mm の試験片を用い、American Dental Association Specification No. 27 に準じ行った。上述の各試験における試験片数は 5 個で、それらの平均値として各試験値を算出した。

ポリマーのガラス転移点 (Tg) および分解温度の測定は、TG-DTA (Model Thermoflex TG-DTA, 理学電気社製) を用い、昇温速度 5°C/min で行った。X線回折の測定は、広角 X 線回折装置 (Model 2181, 理学電気社製) を用い、常法により行った。

結果および考察

1. ホモポリマーの物性

床用レジンの機械的性質の改善や吸水量を減少させるために、エチレングリコールジメタクリレートなど種々の多官能性モノマーが架橋剤として加えられる。得られるレジンには、硬くなるものの脆くなり、その吸水量は必ずしも減少しない。床用レジンとしては、硬さだけでなく靱性が必要である。また、レジンの吸水量を減少させるためには、テフロンで見られるようにポリマーの分子骨格中にフルオロ基を導入すれば、その吸水性を大幅に減少させることができる。本研究では、新しいフッ素置換ポリマーを調製し、低吸水性でしかも機械的性質に優れた床用レジンの可能性について検討した⁵⁾。

この研究で得られたすべてのフッ素置換ポリマー (PMFA, P3FFA, P3FMA) は、無色透明であった。これらポリマーを歯科用レジンとして応用したとき、審美的にも優位な材料となる。これらフッ素置換ホモポリマーの機械的性質と吸水量の結果を、現在床用レジンとして多用されているポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) と比較し、図 2 および 3 に示す。ポリ (メチルアクリレート) (PMA) は、ゴム状ポリマーとして得られ、本試験条件ではその物性を測定できなかった。PMFA の圧縮、間接引張りおよび曲げ強さ、ならびに曲げ弾性は、PMMA に比べ改善され、硬さや耐摩耗性も優れていた。しかしながら、エステル位の炭素にフルオロ基を導入した P3FFA および P3FMA の機械的性質は、PMMA に比べ劣る。PMFA で見られるようにアクリル酸の α 位にフルオロ基を置換すると、機械的性質は改善されるものの、ポリマーの吸水量は逆に増加し、フルオロ基を導入した低吸水性の効果は認められない。一方、エステル位の炭素にフルオロ基を置換した P3FFA および P3FMA の吸水量は、ほとんどゼロとなる。

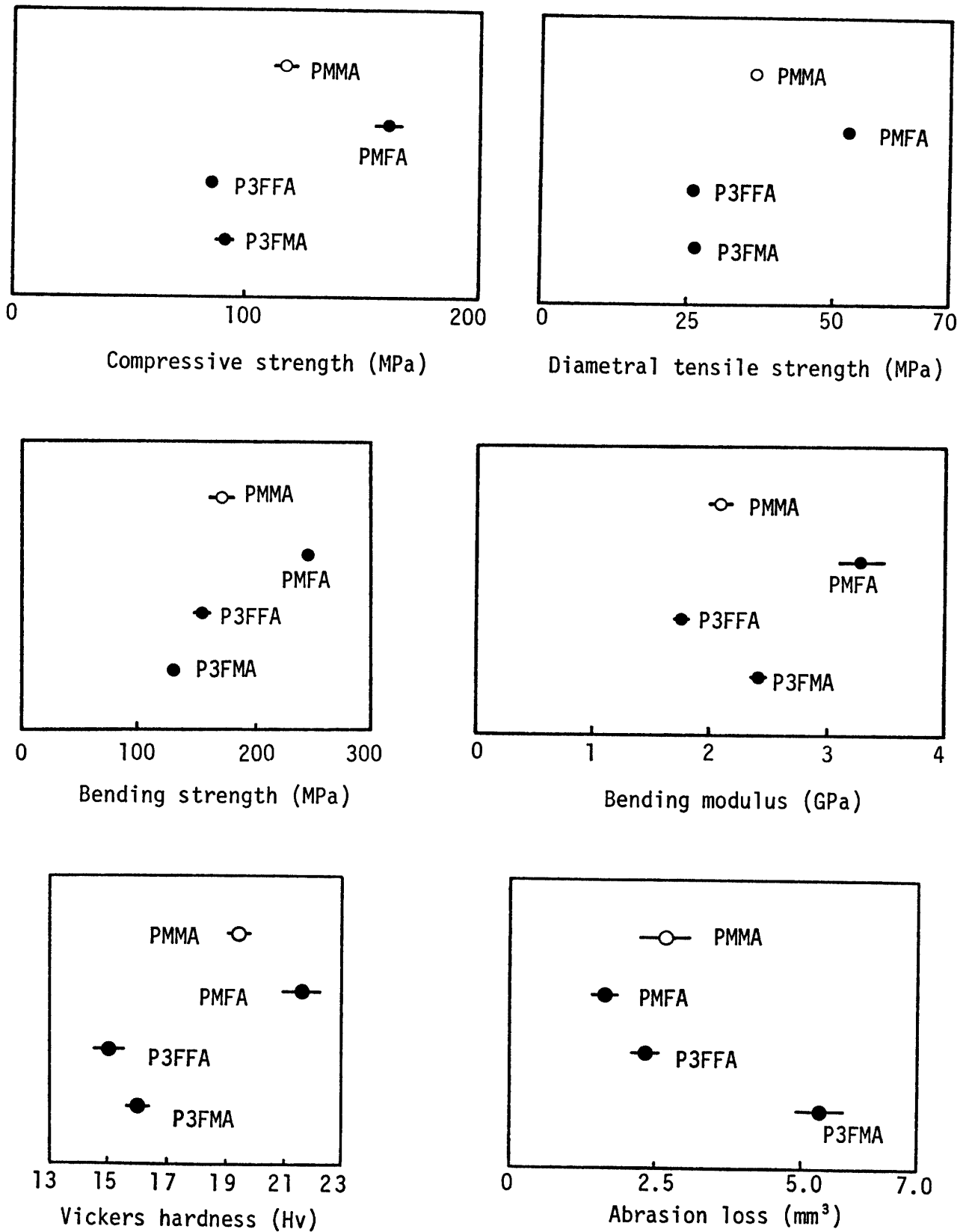


Fig. 2 Mechanical properties of fluoro-substituted polymers

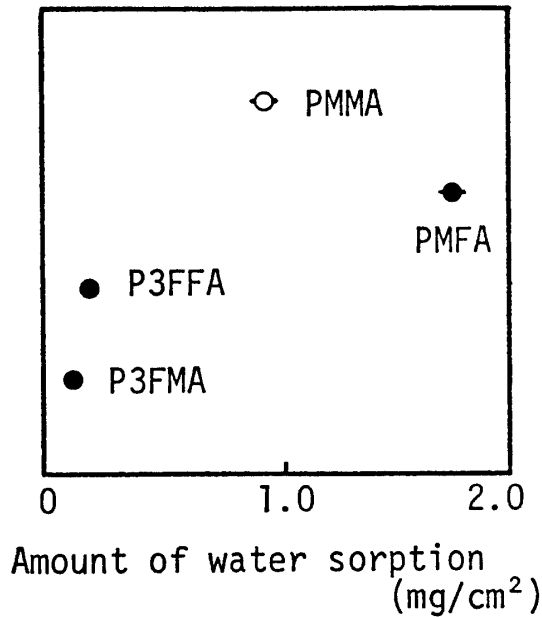


Fig. 3 Amount of water sorption fluoro-substituted polymers

フッ素置換ポリマーのガラス転移点 (Tg) や分解温度の結果を表1に示す。 α -フルオロアクリレート

Table 1 Tg and decomposition temperature of fluoro-substituted polymers.

Polymer	Tg (°K)	Decomposition temp. (°K)
PMMA	397	513
PMFA	406	600
P3FMA	354	518
P3FFA	392	572

リレート (PMFA および P3FFA) の Tg と分解温度は、相当するメタクリレートより高い値を示した。図4に示した PMFA および P3FFA の X線回折プロファイルにおいて、そのピークが広角側にシフトしていることから、 α -フルオロアクリレートポリマーの分子間距離がメタクリレートに比べ小さいことが分かる⁶⁾。それゆえ、PMFA および P3FFA の機械的性質の改善は、ポリマー分子に沿ったフルオロ基とカルボキシル基の双方の極性により導かれた分子間力によるものと推察される。各フッ素置換ポリマーの比較から、それらの機械的性質や Tg は、ポリマー分子鎖を取巻くフルオロ置換基の大きさと位置に影響されることが分かった。

α 位にフッ素を置換したポリマー (PMFA) により導かれた吸水量の増加も、上述した2つの極性基が原因と考えられる。そして、エステル位の

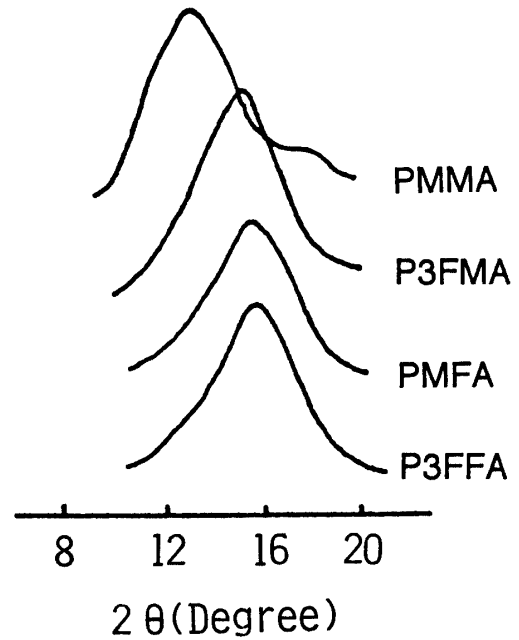


Fig. 4 Wide-angle x-ray scattering profiles of fluoro-substituted polymers

炭素に置換したポリマー (P3FFA および P3FMA) の吸水量の減少は、そのフルオロアルキル基の高い疎水性によるものと考えられる。

2. コポリマーの物性

優れた機械的性質と低い吸水性を合わせもつポリマーを得るために、MFA と 3FFA との共重合により、5種のコポリマーを調製した。それらそれらコポリマーの機械的性質の結果を図5に示す。調製したすべてのコポリマーの機械的性質は、3FFA の増加と共に減少するものの、3FFA を 50wt % 添加した場合においても、PMMA に比べ床用レジンとして優れた機械的性質を示した。特に、摩耗量は 3FFA の割合が 50% までほとんど変化なく良好な結果を得た。これらコポリマーの吸水量の結果を図6に示す。吸水量は 3FFA の増加と共に減少し、3FFA を約 30wt % を含むとき、PMMA の値とほぼ同じになった。3FFA を 40wt % 含むコポリマーは、PMMA と比べ、圧縮、間接引張りそして曲げ強さに優れ、特に、曲げ弾性および吸水量は、それぞれ約 4割および 2割の改善が認められ、このコポリマーは、新しい歯科レジン材料として有用であることが分かった。

まとめ

新しいフッ素置換ポリマー、ポリ(メチル- α -フルオロアクリレート) (PMFA) およびポリ

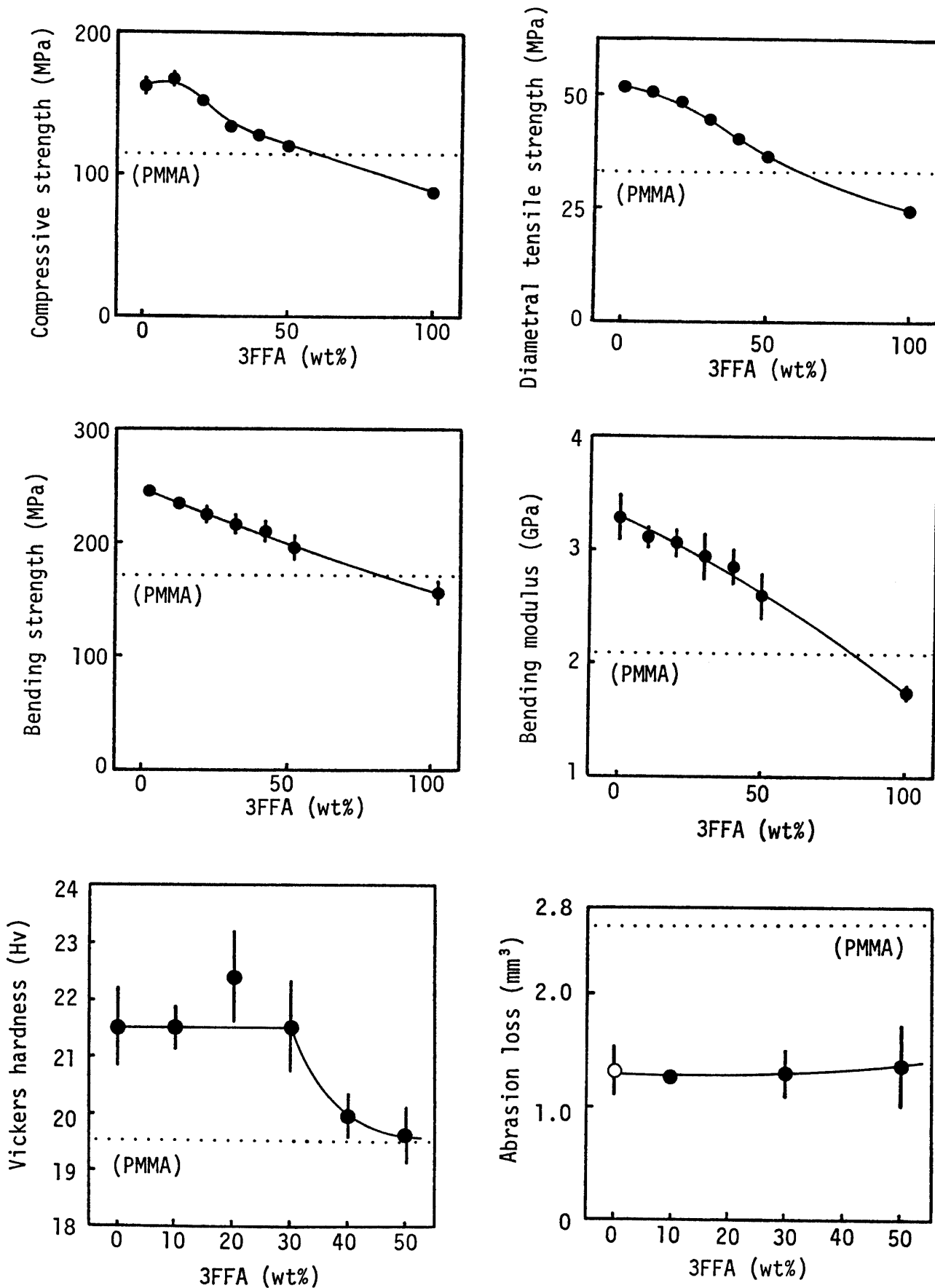


Fig. 5 Effect of content of 3FFA on mechanical properties of PMMA-3FFA

文 献

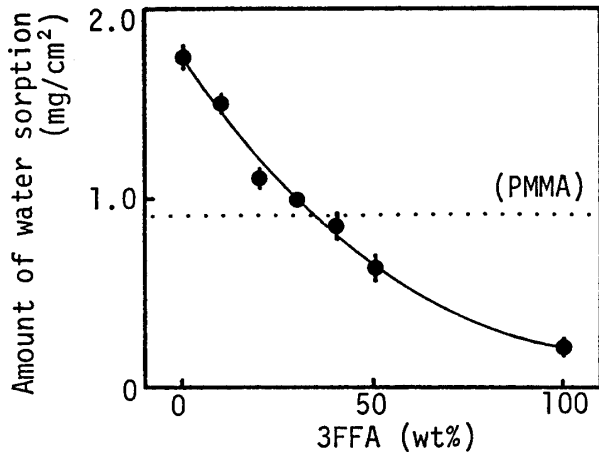


Fig. 6 Effect of content of 3FFA on amount of water sorption of PMFA-3FFA copolymer

(2, 2, 2-トリフルオロエチル- α -フルオロアクリレート) (P3FFA) の床用レジンの可能性について検討した。

ポリマーの主鎖にフルオロ基をもつ PMFA は、優れた機械的性質を示した。たとえば、圧縮、間接引張りおよび曲げ強さ、ならびに曲げ弾性は、現在用いられているレジンの PMMA に比べ50%向上した。アクリル酸のエステル位の炭素に、さらにフルオロ基を置換した P3FFA の機械的性質は、改善されなかった。一方、吸水量は、PMFA の場合、PMMA の約2倍となり、逆に P3FFA ではほとんどゼロであった。優れた機械的性質と低い吸水量を合わせもつレジンを得るために、MFA と 3FFA とのコポリマーを調製した。3FFA を40wt%含むコポリマーは、PMMA に比べ、優れた機械的性質と低い吸水量を示し、新しい床用レジン材料として有用であることが分かった。

- 1) CRAIG R. G. and DOUGLAS, W. H. : Properties of a new biomaterial composite of bis-phenol A bisethylene glycol dimethacrylate, octafluoropentyl methacrylate, and silanated quartz, IUPAC Macro '82, Amherst, July 12-16, 1982.
- 2) KUO, Y., YOKOYAMA, Y., KOJIMA, K., KOJIMA, M., KODAMA, Y. and MASUHARA, E : Studies on dental acrylic resins containing 2, 2, 2-trifluoroethyl methacrylate, J Jpn Soc Dent Appar Mater 2, 50-57, 1983.
- 3) JIS ハンドブック プラスチック 11. 367頁, 日本規格協会, 1983年
- 4) 倉田茂昭: 分子複合材を用いる歯科用レジンに関する研究. ラダー構造を有するシロキサンポリマーの分子複合による PMMA レジンの強化, 歯科材料・機械, 6 (4), 529-540, 1987.
- 5) KURATA, S. and YAMAZAKI, N. : Mechanical properties of poly(alkyl α -fluoroacrylate)s as denture-base materials, J Dent Res, 68(3), 481-483, 1989.
- 6) ISHIWARI, K., OHMORI, A. and KOIZUMI, S. : Physical properties of poly(fluoroalkyl methacrylate)s and poly(fluoroalkyl α -fluoroacrylate)s, Chem Soc Jpn, 1924-1928, 1985.