

## 低エネルギー電子線照射がポリメチルメタクリレートレジンの吸水性と表面硬さに及ぼす影響

伊藤圭一<sup>1</sup>, 金谷 貢<sup>2</sup>, 野村章子<sup>1</sup>

<sup>1</sup>明倫短期大学 歯科技工士学科, <sup>2</sup>新潟大学大学院 医歯学総合研究科 生体組織再生工学分野

### Effect on Water Absorption Rate and Surface Hardness of Poly Methyl Methacrylate Resin for Denture Base by Low-Energy Electron Beam Irradiation

Keiichi Ito<sup>1</sup>, Mitsugu Kanatani<sup>2</sup>, Akiko Nomura<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Dental Technology, Meirin College

<sup>2</sup>Division of Biomimetics, Niigata University Graduate School of Medical and Dental Sciences

歯科用のポリメチルメタクリレートレジン（以下、PMMAレジン）の欠点である、メチルメタクリレート（MMA）モノマーの溶出が、低エネルギー電子線（以下、LEB）照射によって減少することが報告されている。しかし、LEB照射がPMMAレジンの物性に及ぼす影響を検討した報告は少なく、工業的に作製されたPMMAレジンに対する研究が見られる程度である。工業的に作製されたPMMAレジンと歯科用のそれは原材料の精製度が違うと考えられ、LEB照射が及ぼす影響は異なる可能性がある。そこで、本研究ではLEBを歯科用PMMAレジンに照射した場合の吸水性と表面硬さに及ぼす影響について検討した。

試験材料は、加熱重合レジン（アクロンクリア、ジーシー、以下AC）および常温重合レジン2種（ユニファストIIクリア、ジーシー、以下UIIおよびリベースH、デンツプライ三金、以下RH）とした。LEB照射装置（LIGHTBEAM-L EC110/15/70L, 岩崎電気）を用いてLEB照射した試験片と未照射試験片について飽和吸水率とロックウェル硬さを求めた。

飽和吸水率は、AC：未照射；1.56%，270kGy；1.36%，UII：未照射；1.50%，270kGy；1.58%，RH：未照射；1.70%，270kGy；1.79%であった。ロックウェル硬さは、AC：未照射；106.6，135kGy；106.4，270kGy；106.2，UII：未照射；91.1，135kGy；92.3，270kGy；92.8，RH：未照射；78.7，135kGy；82.0，270kGy；80.3であった。

飽和吸水率をLEB未照射と照射した条件で比較すると、有意差は認められなかった。ロックウェル硬さをLEB未照射と照射した条件で比較すると、有意差を認めた照射条件の組み合わせもあったが、実験結果の全体の傾向からLEB照射によるPMMAレジンの表面硬さへの影響はほとんど見られなかった。以上より、LEB照射が歯科用PMMAレジンの吸水性と表面硬さに及ぼす影響は非常に小さいことが示唆された。

キーワード：低エネルギー電子線, PMMAレジン, 吸水性, 表面硬さ

Keywords: Low-Energy Electron Beam, Poly Methyl Methacrylate Resin, Water Absorption, Surface Hardness

#### I. 緒言

義歯床用レジンには、義歯本体に最も多く使用される加熱重合型と主に義歯修理・補修用に使用される常温重合型がある<sup>1)</sup>。重合したレジンには未反応のモノマーが加熱重合レジンで0.2~0.5%、常温重

合レジンの場合は、2~5%程度残留する<sup>1)</sup>。この残留モノマーが、アレルギー性の義歯性口内炎を生じさせるなど、生体に対する為害作用を引き起こすことがある<sup>1)</sup>。

ところで、「8020運動」の成果により高齢者でも残存歯数は増えたが<sup>2)</sup>、加齢により歯の喪失は起こ

ることと、高齢者が増えることから、有床義歯を必要とする患者は将来推計においても増加すると予測されている<sup>3,4)</sup>。

このように、生体為害性のある義歯床用レジンはあるが、将来も多用されると予測されることから、その為害性を低減することは重要と考えられる。

このような観点から、低エネルギー電子線（以下、LEB）を歯科用のポリメチルメタクリレート（以下、PMMAレジン）である義歯床用加熱重合レジンや義歯の修理・補修用常温重合レジンに照射、応用する研究が行われており、メチルメタクリレート（MMA）モノマーの溶出量が減少することが報告されている<sup>5,6)</sup>。しかし、LEB照射によってPMMAレジンへの物性がどのような影響を受けるかについて検討した研究は少なく、工業的に作製されたPMMAレジンにLEBを照射して、吸水量とぬれ性および衝撃値を評価した、佐藤らの研究が見られる程度である<sup>7,8)</sup>。

一般に、高分子に電子線を照射すると、架橋または主鎖切断による分解が起こる。前者の反応の場合には、高分子の分子量は増大し、後者の反応の場合には、高分子の分子量は減少するが、PMMAレジンには主鎖切断の反応が優先する高分子材料であると言われている<sup>9)</sup>。

しかし、同じPMMAレジンでも、工業的に作製されたレジンと歯科用のそれでは重合体の作製方法が大きく異なる。工業的には、目的のポリマーを得るためにモノマーから重合禁止剤や水分などを除去し、定量した重合開始剤を添加して、重合の温度や時間も正確に制御している<sup>10)</sup>。一方、歯科用PMMAレジンの場合、重合体作製法上の都合から、重合禁止剤を添加したままのモノマーを用いており、また、ポリマー粉末には水分や未重合モノマー、重合開始剤などが残留している<sup>10)</sup>。そのため、LEBを照射した場合に工業的に作製されたPMMAレジンと歯科用PMMAレジンとは異なる影響を受ける可能性がある。

そこで本研究では、研究対象材料として、歯科用PMMAレジンを選択し、LEB照射がその吸水性と表面硬さに及ぼす影響について検討した。

## II. 材料および方法

### 1. 試験片

試験材料には、加熱重合レジン1種類（アクロンクリア、ジーシー、以下、AC）および常温重合レ

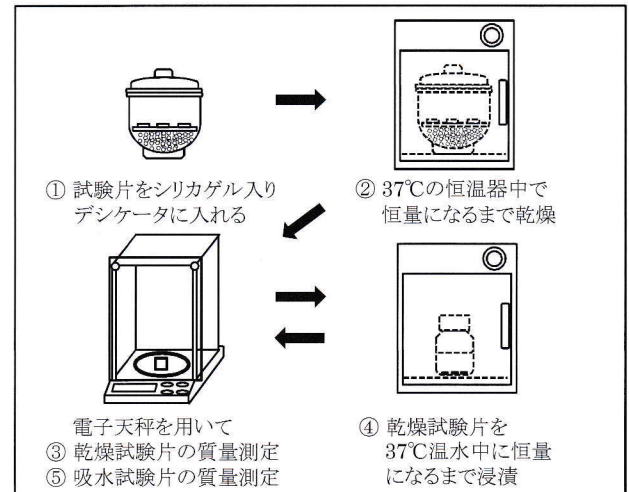


図1 吸水試験の手順

ジン2種類（ユニファストIIクリア、ジーシー、以下、UIIおよびリベースH、デンツプライ三金、以下、RH）を用いた。

試験片の形状は、吸水試験では20×20×4（mm）とし、ロックウェル硬さ試験では20×20×8（mm）とした。試験片の数は、LEB照射条件毎に吸水試験用は5個、硬さ試験用は3個とした。

試験片の作製では、上記の寸法の金型を使用し、3種のレジンの混和物をそれぞれ填入した。レジン混和物はメーカー指示の粉液比に従い質量比で、ACは1:0.41、UIIは1:0.49、RHは1:0.66とした。

各レジンの重合操作は次のように行った。ACはメーカー指示に従い、常温수에 フラスコを入れ、昇温速度2.7°C/minで加熱し、沸騰後30～40分係留した。一方、常温重合レジンUIIとRHは試験片内部の気泡をなくすため、加圧重合器を用い、0.2MPaの加圧下で重合を行った。

### 2. LEB照射

LEB照射装置（LIGHTBEAM-L EC110/15/70L、岩崎電気）を用い、窒素ガス雰囲気中にて、加速電圧110kVで試験片両面に照射した。吸水試験片の照射面については佐藤らの研究<sup>7)</sup>を参考にした。吸収線量は、吸水試験については270kGy、硬さ試験については135kGyおよび270kGyとした。

本研究で用いた照射条件は、これまで石川らが実施してきた照射条件<sup>5,6)</sup>を参考に、LEB照射の効果をわかりやすくするために、吸収線量の振幅を大きく設定した。

### 3. 吸水試験およびロックウェル硬さ試験

吸水試験は図1に示すように、各試験片をシリカゲル入りデシケータに入れ、このデシケータを37°C



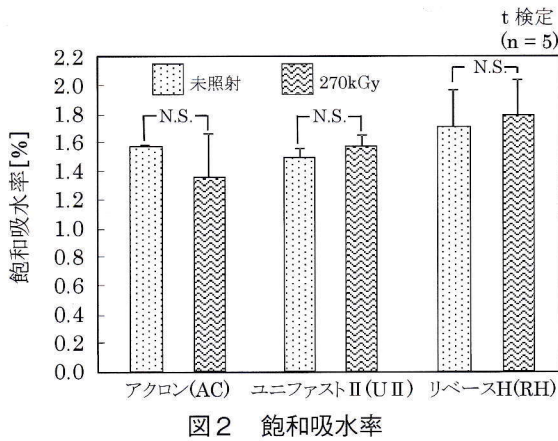


図2 飽和吸水率

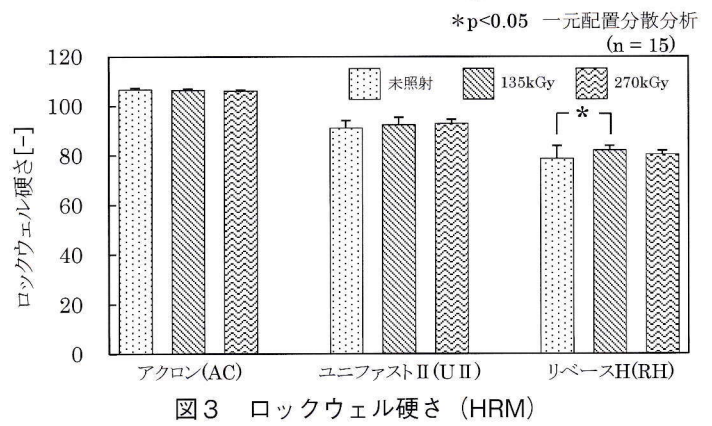


図3 ロックウェル硬さ (HRM)

に設定した恒温器に入れて恒量になるまで乾燥させ、質量測定した。次に試験片を37℃温水中に同じく恒量になるまで浸漬して、質量測定した。質量測定には電子天秤 (HR-120, A&D) を用い、LEB未照射と照射した場合の試験片質量をそれぞれ測定した。測定データから、式 (1) を用いて飽和吸水率を算出した。

$$Q = (m_a - m_b) / m_b \times 100 \quad (1)$$

ここに、Q: 飽和吸水率 (mass%),  $m_a$ : 水中浸漬し恒量となった試験片質量 (g),  $m_b$ : 水中浸漬前の試験片質量 (g) である。

ロックウェル硬さ試験は、ロックウェル硬度計 (AGS-10kND, 明石製作所) によりMスケールにて行った。計測点は1試験片につき5カ所として、計15個のデータを得た。

飽和吸水率およびロックウェル硬さとも各条件での平均値と標準偏差を算出した。

#### 4. 統計処理

吸水試験結果についてはt検定、ロックウェル硬さ試験結果については一元配置分散分析とScheffeの多重比較を行った。

### III. 結果

#### 1. 飽和吸水率

吸水試験の結果を図2に示す。飽和吸水率は、ACでは、未照射:1.56%, 270kGy:1.36%であった。U IIでは、未照射:1.50%, 270kGy:1.58%であった。RHでは、未照射:1.70%, 270kGy:1.79%であった。今回の試験では、ACでは僅かに減少、U IIとRHでは僅かに増加する傾向がみられたが、各条件間で有意差は認められなかった。

#### 2. ロックウェル硬さ

ロックウェル硬さ試験の結果を図3に示す。AC

では、未照射:106.6, 135kGy:106.4, 270kGy:106.2であった。U IIでは、未照射:91.1, 135kGy:92.3, 270kGy:92.8であった。RHでは、未照射:78.7, 135kGy:82.0, 270kGy:80.3であった。

一元配置分散分析で有意差が認められ、Scheffeの多重比較において、RHの未照射と135kGy照射の条件間で有意差が認められた ( $p < 0.05$ )。

### IV. 考察

#### 1. 飽和吸水率

一般的に、義歯床用PMMAレジンには吸水性を有しているため、真菌や細菌がレジン表面に付着し、さらに内部へ侵入して、着色・不快臭・材料劣化の原因となる<sup>11)</sup>ので吸水性は低いことが望ましい。

吸水試験の結果、加熱重合レジンのACは僅かな減少、常温重合レジンのU II, RHでは僅かな増加の傾向が見られたものの、有意な差が認められなかったことから、LEB照射がAC, U IIおよびRHの吸水率を大幅に増加させることはないと考えられる。

佐藤らは電子線照射によってPMMAレジンの吸水量が増加し、ぬれ性が向上すると報告している。その要因としては、長時間の吸水による分子間の空間の拡大が未照射の場合よりも大きくなって水分子が入りやすくなるのが原因である可能性があること、ダングリングボンド (未結合手) が形成され、表面がチャージされたこと、などを挙げている<sup>7)</sup>。なお、佐藤らは「低エネルギー電子線 (LEB)」を使用したとは記述していないが、使用された照射装置および実験に用いられた電子線エネルギーからLEBと見なせるので、以下、佐藤らが用いた電子線もLEBと表記する。

本研究と佐藤らの吸水処理温度を比較すると、本研究が37℃、佐藤らの研究では80℃である<sup>7)</sup>。



SweeneyらはPMMAレジンの吸水率として37℃で1.5%を報告しており<sup>12)</sup>、佐藤らのそれは2.0%である<sup>7)</sup>。よって、吸水率は37℃から80℃になると1.3倍になる。このように、佐藤らの吸水処理温度の80℃の場合、吸水率が高くなっていることにより、LEB照射の有無に伴う吸水率の差が増幅されて顕著にあらわれたことが考えられる。ただし、LEB照射の有無による吸水率の差は0.06%以下であり<sup>7)</sup>、非常に小さい。つまり、80℃においてもLEB照射による吸水量の増加はごくわずかである。

一方、本研究の場合は、吸水処理温度が37℃と低かったことにより、吸水率に大きな変化があらわれなかったと思われる。より厳密な測定を行った場合、有意な差があらわれるかもしれない。しかし、義歯の中でもPMMAレジンの量が多いと考えられる、全部床義歯の床部分の質量を予備実験的に測定したところ、1床あたり18g程度であり、また、LEB照射の有無による吸水率の差が37℃の時も80℃の場合と同じ0.06%程度と大きめに仮定して、吸水量の差を算出してみても10.8mgとなり、体積では10.8 $\mu$ L (mm<sup>3</sup>)となる。これは無視しうるくらいの違いでしかないと考えられる。

吸水処理温度のほかの因子として、本研究と佐藤らの研究の吸収線量を比較すると、それぞれ270kGyと216kGyである。佐藤らの方の値が少し小さいにもかかわらず、LEB照射によってわずかながらも吸水量が増加する結果となっているので、吸収線量はある一定量までは、吸水量を変化させるような表面改質が進行していくものと考えられる。しかしながら、本研究結果では吸水量に及ぼす影響がほとんど見られなかったことから、吸収線量の吸水量への影響の程度は低いと推察される。

このほかの因子として次のことも考えられる。上述のように、本研究で用いた歯科用PMMAレジンには残留モノマーが0.2~0.5%もしくは2~5%含まれる。一方、佐藤らの研究で用いられた、工業的に作製されたPMMAレジンには残留モノマーがほとんどないと考えられる。このため、上述のようにLEB照射によって生じると言われているダングリングボンドには、本研究の場合は試験片内部から拡散してきた残留モノマーが吸水試験までの間に結合し、佐藤らの研究の場合は水分子が結合することが考えられる。この違いが本研究と佐藤らの研究における、LEB照射の有無に伴う吸水率の差に影響したことも類推される。

以上のように、原材料の精製度が低いと考えられる、歯科用PMMAレジンにおいても、工業的に作製されたPMMAレジンの場合と同様、LEB照射による吸水率の大きな変化は見られなかった。

また、今回はぬれ性の検討は行っていない。しかしながら、ぬれ性には材料の極々薄い表層部の状態が反映される<sup>13)</sup>。本研究と佐藤らのLEBの吸収線量には大きな差はないため、試料のごく表層は佐藤らの研究と同様の状態に改質されている可能性がある。その場合、佐藤らの報告と同様にぬれ性が向上する可能性は高いので、親水性の向上から義歯を口腔内に装着した際の馴染みを良くするものと考えられるとともに<sup>14)</sup>、義歯修理時にLEB照射を行えば、接着効果を高める利点となると考えられる<sup>15)</sup>。

本研究において、佐藤らの研究<sup>7)</sup>を参考にして、吸水率測定用試験片の20×20 (mm)の2面にのみLEB照射を行ったのは、以下の理由による。

佐藤らは工業的に作製された15×15×2 (mm)の試験片の15×15 (mm)の2面にLEBを照射し、15×2 (mm)の4面(側面)には照射せずに吸水率を求めている<sup>7)</sup>。その結果、上記したように、わずかであるもののLEB照射によって吸水率の増加が見られたこと、また、その理由として、上述のように表面改質層において、長時間の吸水により分子間の空間の拡大が未照射の場合よりも大きくなっていることが原因である可能性を指摘している<sup>7)</sup>。このことから、LEB照射による改質層の保水量増加が吸水率を上昇させたと考えられる。したがって、LEB照射面積を十分に確保すれば、LEB照射の有無に伴う、吸水率の差を評価できると考え、本研究ではLEB照射面積を佐藤らの15×15 (mm)の2面より広い、20×20 (mm)の2面として、試験を行った。

## 2. ロックウェル硬さ

ロックウェル硬さ試験は、測定が直示式で簡便なこととスケールを適当に選ぶことにより測定範囲が広いことなどの理由でもっとも多く用いられている硬さ試験法である<sup>16)</sup>。また、本試験で用いたMスケールはプラスチック等の測定に適したスケールの一つであることから、本試験法ならびに本スケールを硬さ試験に用いた。

図3に示したように、RHの未照射と135kGy照射の条件間で有意差が認められた。しかし、図3のロックウェル硬さ全体の傾向からLEB照射はPMMAレジンの表面硬さにはあまり影響を及ぼさないことが



示唆された。

以下、この結果について検討する。LEB照射によって改質された表層の厚さに比べて、ロックウェル硬さ測定時の圧痕の深さが非常に深い場合、硬さの測定値には改質されていない下地部分の硬さが大きく反映されると考えられる。言い換えれば、LEB照射によって改質されて硬さの変化した表層が存在している場合でも、その硬さは測定値に反映されないことになる。図3についても同様のことが想定され、LEB照射は実際に表面硬さに影響を及ぼしているにもかかわらず、図3には変化があらわれていない可能性がある。そこで、図3に関して、圧痕の深さとLEBによる改質層の厚さについて吟味する。

図3の結果から、ロックウェル硬さ測定時の圧痕の深さを算出すると、ACで $50\mu\text{m}$ 、UⅡで $80\mu\text{m}$ 、RHで $100\mu\text{m}$ 程度である。一方、LEB照射によって改質されるのは、MMAレジンの表面から深さ $100\mu\text{m}$ あたりまでと考えられる<sup>17)</sup>。すなわち、圧痕の深さはLEB照射で改質された深さの1/2から同程度となっている。この比率からみて、もし、LEB照射によって改質層の硬さに変化していれば、測定値として図3にかなり反映されると推察される。ところが、図3にはLEB照射による変化はほとんど見られないので、LEB照射はPMMAレジンの表面硬さに実際に影響を与えていないと判断される。

## V. 結 論

歯科用PMMAレジんにLEBを照射し、吸水性と表面硬さに及ぼす影響を検討した結果、以下の結論を得た。

1. 飽和吸水率をLEB未照射と照射した条件で比較すると、有意差は認められなかった。
2. 原材料の精製度が低いと考えられる、歯科用PMMAレジンのにおいても、工業的に作製されたPMMAレジンの場合と同様、LEB照射による飽和吸水率の大きな変化は見られなかった。
3. ロックウェル硬さをLEB未照射と照射した条件で比較すると、有意差を認めた照射条件の組み合わせもあったが、実験結果の全体の傾向からLEB照射によるPMMAレジンの表面硬さへの影響はほとんど見られなかった。

以上のように、LEB照射が歯科用PMMAレジンの吸水性と表面硬さに及ぼす影響は非常に小さいことが示唆された。

研究の遂行にあたり、ご助言とご支援いただきました東伸洋行株式会社の馬場勝也氏、根岸政明氏、石川俊一氏に感謝いたします。また、実験結果の統計解析にご協力いただいた同学科の植木一範講師に感謝いたします。

本論文の要旨の一部は第31回日本歯科技工学会学術大会（平成21年11月22-23日、福岡）および88th General Session & Exhibition of the IADR（平成22年7月14-17日、バルセロナ）において発表した。

本研究は、JSPS科研費20791456,25463045の助成を受けたものである。

## 文 献

- 1) 佐藤温重 編：歯科材料の副作用と安全性. 97-103, 学建書院, 東京, 1997
- 2) 守屋信吾, 安藤雄一, 三浦宏子：日本人の口腔状態の推移～「8020」達成度の推移と見通し. 保健医療科学, 60 (5) 379-386, 2011
- 3) 金谷 貢, 渡辺孝一, 宮川 修：高齢者および要援護高齢者にかかわるブリッジ数と有床義歯数の将来推計の試み. 日本補綴歯科学会雑誌, 45 (2), 227-237, 2001
- 4) Kanatani M, Miyakawa O, Hotta N：Prospective Demand for Fixed and Removable Dentures for Elderly and Dependent Elderly People in Japan. Dentistry in Japan, 39：63-66, 2003
- 5) 石川俊一, 野村章子, 伊藤圭一ほか：電子線によるメタクリレート系材料の表面改質：残留モノマーの溶出試験と表面分析. 歯科材料・器械, 26 (2), 166, 2007
- 6) 石川俊一, 野村章子, 佐野裕子ほか：電子線照射がメタクリレート系材料の残留モノマー溶出量低減に及ぼす効果. 日本歯科技工学会雑誌, 27 (2), 194, 2006
- 7) 佐藤浩則, 岩田圭祐, 神田昌枝ほか：アクリル樹脂の吸水量に及ぼす電子線照射の影響. 日本金属学会誌, 72 (5) 366-370, 2008
- 8) 佐藤浩則, 井上祐大, 岩田圭祐ほか：電子線照射によるアクリル樹脂の衝撃値への影響. 日本金属学会誌, 72 (7) 520-525, 2008
- 9) 城田靖彦, 三川禮：電子線・X線に感じる高分子, 高分子, 28 (3) 181-186, 1979

- 10) 寺岡文雄：変形しない義歯づくりのための徹底検証レジン床のすべて. 82, 医歯薬出版株式会社, 東京, 1999
- 11) 澤田智史：光触媒技術を応用したセルフクリーニングデンチャーの開発. 日本補綴歯科学会雑誌, 5 (2), 130-134, 2013
- 12) Sweeney W T, Brauer G M, Schoonover I C :  
Crazing of acrylic resin. J. Dent. Res., 34 (3) :  
306-312, 1955
- 13) Anusavice K J : Phillips' Science of Dental  
Materials 10th ed. 27-29, W. B. Saunders,  
Philadelphia, 1996
- 14) 小松世幸, 万代倫嗣, 瀧澤秀樹ほか：義歯床の  
維持力に関する研究 第3報義歯床のぬれ. 昭和  
歯学会雑誌, 11 (1), 89-99, 1991
- 15) 杉田和之：高分子表面のぬれと接着. 日本ゴム  
協会誌, 60 (5) 256-263, 1987
- 16) 成沢郁夫, 小川敬之：高分子材料のかたさ試験  
に関する研究(第1報, ポリメチルメタクリレー  
トおよびポリカーボネイト樹脂のロックウェル  
かたさ). 日本機械学会論文集 (A編), 48 (432)  
981-989, 1982
- 17) 野村章子, 伊藤圭一, 金谷 貢ほか：歯科用小  
型低エネルギー電子線照射装置の開発：  
PMMA樹脂表面改質と殺菌の可能性. 日本歯  
科技工学会雑誌, 33 (特別号), 102, 2012