

機関番号：12602

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20592296

研究課題名（和文） ナノ分子凝集構造制御による軟質レジン接着システムの開発

研究課題名（英文） Development of soft resin-based adhesion systems with nanomolecular aggregation

研究代表者

門磨 義則（KADOMA YOSHINORI）

東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・准教授

研究者番号：00092403

研究成果の概要（和文）：

本研究は、ナノ分子凝集構造を制御することにより、レジンと被着体の接着界面において長期的に耐水性のある軟質レジン接着システムの開発を目的としている。軟質接着性レジン成分としての嵩高い側鎖を有するメタクリル酸エステルモノマーやレジン組成物のフッ素化について検討した。その結果、フッ素系モノマー、フッ素系ポリマー、重合開始剤を最適化することで、軟質レジン接着システムを実現できることが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：

The aim of the present investigation was to develop new soft resin-based adhesion systems, where the long-term water durability of resin bond at an adhesion interface is established by nanomolecular aggregation technology. Methacrylic acid ester monomers with a bulky side chain, as a component of soft resin based-adhesion systems, and fluorination of resin formulations were examined. Based on the results, it became clear that soft resin based-adhesion systems could be realized by the optimization of fluorinated monomers, a fluorinated polymer and a polymerization initiator.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・歯科医用工学・再生歯学

キーワード：軟質レジン，金属接着性，含フッ素モノマー

1. 研究開始当初の背景

我が国は超高齢化社会を迎えつつある中、高齢者に対する福祉向上に役立つ歯科材料が注目されている。これまで、自家重合型のレジン材料は、硬質レジンを主体として発展・展開しており、現在ではほぼ満足できる硬質レジンシステム体系が確立されたといつて

も過言ではない。一方、高齢者に対しては顎提粘膜に優しいレジン素材として軟質レジンが期待されているものの、軟質レジンはまだ開発途上にあり、硬質レジン体系に比してその完成度は極めて低いと言わざるを得ない。軟質レジンはその性質から明らかなように、他の素材との複合化が不可欠であるもの

の肝心の接着性レジンシステムが全く研究されておらず、口腔内で耐久性のある安定な軟質レジンの複合化が実現できないのが現状である。硬質レジンには有効な硬質レジン接着システムが確立されているが、この接着システムは軟質レジンには殆ど役立たないことが示されている。つまり、硬質レジンで培われてきた接着技法が軟質レジンには全く通用しないことから、新たな軟質レジン接着機構を構築し、その実現に必要な素材や技法を一から検討しなければならない。本研究においては、軟質レジンに必要とされる歯科用貴金属に対する軟質レジン接着システムを他に先駆けて本格的に研究しようとするものであり、超高齢化時代の中で、軟質レジンに対するニーズが今後ますます高まってくることを考慮すると、極めて時宜にかなったものである。

2. 研究の目的

本研究は、歯科用レジン材料としてかなり満足できる水準まで発展を遂げた硬質レジンシステム体系とは対照的に、超高齢化に伴って今後のニーズが高まると考えられているものの開発途上の段階である軟質レジンに有効な軟質レジン接着システムを世に先駆けて確立し、軟質レジンの応用研究に役立つ接着の概念や技法を提供することを目的としている。

3. 研究の方法

(1) 2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA)とシクロヘキシルメタクリレート(CHMA)の共重合体の合成

攪拌機を付けた三口フラスコ中に各モノマー、界面活性剤、分散剤、重合開始剤、水を加えて、窒素ガスを導入しつつ、75 にて攪拌しながら重合を開始させた。90 分後に温度を 90 に昇温して、さらに 30 分間重合させた。内容物をピーカーに移し、硝酸を加えて中和し、微粒状の生成物を分別後、十分に水洗して、真空下に乾燥させた。

CHMA(80mol%) -EHMA(20mol%)の共重合体の収率 96.5%。

(2) 2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(TFEMA) および 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート(HFIPMA)の懸濁重合

前述と同様にして、フラスコ中に試薬を秤取りし、70 で6時間重合後、さらに 90 にて1時間重合させた。同様に中和・水洗・乾燥後、微粒状の重合体を得た。ポリ(2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート)(PTFEMA)の収率 94.1%、ポリ(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート)(PHFIPMA)の収率 65.2%。

(3) 試作軟質レジンによる貴金属被着体同士の接着

貴金属表面上でナノ分子凝集構造を形成して、軟質レジンの接着耐水性を向上させる貴金属接着性モノマーとして、チイラン系の 2,3-エピチオプロピルメタクリレート(EP1MA)、4,5-エピチオベンチルメタクリレート(EP3MA)、9,10-エピチオデシルメタクリレート(EP8MA)、10,11-エピチオウンデシルメタクリレート(EP9MA)を用いた。エタノールにこれらのモノマーを 1.0mol%の濃度に溶解させてプライマー液とした。被着体の表面を鏡面状態に研磨後、5 μ Lの貴金属接着性プライマーを塗布し、1日放置した。被着体表面をアセトンで洗浄後、被着体金属同士を軟質接着性レジンで突き合わせ接着させ、室温で90分間硬化させた。4と60の水中に1分間ずつ交互に浸漬する熱サイクルを加えた後、各々5組の接着体に対してクロスヘッド速度 2mm/min にて引張試験を行ない、引張接着強さの平均値と標準偏差を算出した。

(4) 試作軟質レジンの硬化時間および吸水挙動の測定

内径 7mm のポリエチレンチューブ中にモノマー液、ポリマー粉末、重合開始剤を加えて混和した際の重合熱による温度上昇を熱電対で測定し、発熱ピークに達する時間を硬化時間とした。軟質レジンの吸水挙動は、テフロン型中で硬化させた 5mm x 1mm の円板状硬化レジン を 37 の水中に浸漬し、吸水による重量変化を経時的に測定することにより評価した。

(5) 示差走査熱量計(DSC)によるモノマーの重合反応性の測定

重合開始剤の過酸化ベンゾイル(BPO, 1mol%)を溶解させた約 10 μ Lのモノマー液をアルミニウム製の試料容器中に秤取りし、70 に保った DSC 装置中に装着した。重合に基づく発熱量を記録して、Time-exotherm 曲線を作成し、さらに曲線下の面積を求めることで、Time-conversion 曲線を作成した。後者の曲線は、重合反応における時間 - 重合率曲線に相当する。

4. 研究成果

(1) EHMA をモノマー液、CHMA-EHMA 共重合体をポリマー粉末とした TBB0 系軟質接着性レジン

試作軟質粉液タイプレジンの粉成分となる微粒子状のポリマーとして、メタクリル酸エステル系の EHMA の共重合体を検討した。メチルメタクリレート(MMA)との共重合体では Tg が低くなるために微粒子が凝集しやすくなることから、Tg を高めるために 20mol%EHMA

と 80mol%CHMA の共重合体を合成した。この共重合体粉末を粉成分として、EHMA モノマー液および重合開始剤のトリ-*n*-ブチルポラン部分酸化物(TBBO)と組み合わせ、軟質粉液タイプレジンを試作した。試作レジンの硬化性は緩やかではあるが確実に重合し、硬化時の発熱も低く抑えることができた。貴金属接着性モノマーとして EP1MA, EP3MA, EP8MA を用いて純金被着体の表面をプライマー処理し、表面処理した純金同士を EHMA-copoly(CHMA-EHMA)/TBBO レジンで突き合わせ接着させ、2000 回の熱サイクル(4 と 60 の水中各 1 分間)後、各々5 組の接着体に対して引張接着強さを測定した。熱サイクル 0 回における純金に対する接着強さを基準とした熱サイクル 2000 回後の接着強さの維持率は、67.2~81.5%であった(表 1-1)。また、無処理の純金に対する維持率は 81.5%に達し、このような無処理の高い維持率は MMA-PMMA 系レジんでも全く認められなかったものである。以上の結果から、純金に対する軟質レジンの接着耐水性には、接着性レジン自体の疎水性などの因子が深く関わっていることが明らかとなり、さらに疎水性を向上させるためにフッ素原子を導入することにした。

表 1-1 熱サイクル後の接着強さの維持率(%)

貴金属接着性プライマー			
無処理	EP1MA	EP3MA	EP8MA
81.5	73.8	74.4	67.2

(2) フッ素原子を導入した TFEMA-PTFEMA/TBBO 軟質接着性レジ

湿潤環境下では、水分子がレジン中やレジン-貴金属界面に浸透して、貴金属接着性モノマーによる接着(吸着)を破壊することにより、接着強さが低下すると考えられる。従って、接着耐水性を向上させるためには、貴金属接着性モノマーの性能だけでなく、接着性レジン自体の耐水性も重要な因子となる。これまで、MMA-PMMA 系の粉液タイプレジンが主に接着性レジンとして用いられてきたが、このレジン自体ある程度の吸水性を有することから、吸水性の低い接着性レジンを用いることでさらなる接着耐水性の改善が期待できる。そこで、従来の MMA-PMMA/TBBO レジンにフッ素原子を導入した撥水性の粉液タイプレジンである TFEMA-PTFEMA/TBBO 軟質接着性レジンを試作した。粉成分の PTFEMA の吸水量は PMMA の 1/10 以下に低下するが MMA に比して、TFEMA は重合反応性や PTFEMA の溶解性に劣るために、MMA-PMMA/TBBO レジンと比べて TFEMA-PTFEMA/TBBO 軟質接着性レジンの硬化時間は長くなった。また、顕著なる吸水性の改善も認められなかった。EP1MA, EP3MA, EP8MA, EP9MA でプライマー処理した貴金属合金に対する熱サイクル 2000 回後の

TFEMA-PTFEMA/TBBO 軟質レジンの接着強さは、全体的に見ると、従来の MMA-PMMA/TBBO レジンに比して顕著なる改善傾向は認められなかった(図 2-1)。これらの結果は、重合開始剤の TBBO が親水性を有することから、疎水性の TFEMA との相性が悪いことに起因していると考えられた。

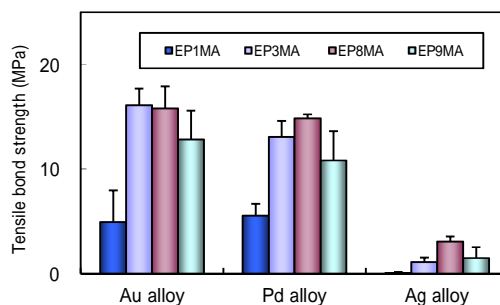


図2-1 表面処理した貴金属合金に対する熱サイクル2000回後のTFEMA-PTFEMA/TBBOレジンの引張接着強さ

(3) フッ素含有率の高い HFIPMA-PHFIPMA/BPO-DMPT 軟質接着性レジ

これまで耐水性に優れた軟質接着性レジンの主要成分として、フッ素原子を3つ有するTFEMAを検討してきた。メタクリル酸エステル系モノマーの側鎖が大きくなり、含有フッ素原子数が多くなると、さらなる軟質化と疎水性化が期待できることから、分子内にフッ素原子を6つ有するHFIPMAに注目して、HFIPMA-PHFIPMA系の粉液タイプの軟質接着性レジンを検討した。HFIPMAのフッ素含有率(48.3%)は、TFEMAのフッ素含有率(33.9%)よりも大きく、疎水性の改善により、HFIPMA-PHFIPMAレジンの接着耐水性の向上が期待できる。一方、HFIPMAの重合反応性はTFEMAよりも劣っており、重合開始剤としてTBBOよりもBPO-*N,N*-ジメチル-*p*-トルイジン(DMPT)の方が有効であったことからHFIPMA-PHFIPMA/BPO(2wt%)-DMPT(1wt%)軟質レジンを試作した(図3-1)。EP8MAでプライマー処理した純金同士を試作レジンで接着させ、熱サイクルに伴う引張接着強さの変化を測定した。硬化物自体の強度が低いために、接着強さの値は小さくなるものの、熱サイクル中の剥離例はなく良好な接着耐水性を示した。図3-2に熱サイクル前の接着強さを100%とした場合の接着強さの維持率の変化を示す。熱サイクル初期において接着強さの低下は顕著であるが、1000~4000回においては、安定した接着強さが維持された。しかしながら、HFIPMA-PHFIPMA/BPO-DMPT軟質レジンは長期間に涉って徐々に吸水し、水中浸漬50日後には見かけの吸水率が4.8wt%に達した(図3-3)。従って、フッ素系の軟質接着性レジンの重合硬化性を改善すれば、さらに吸水性が

低下すると考えられた。

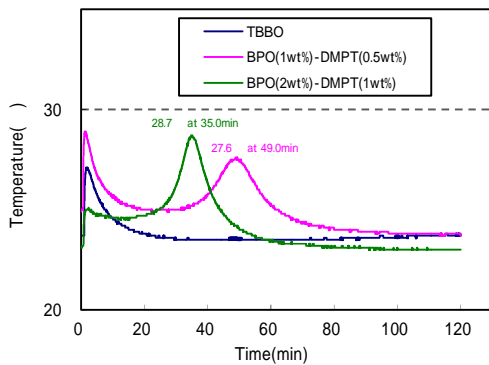


図3-1 HFIPMA-PHFIPMAレジンの重合開始剤と硬化時間

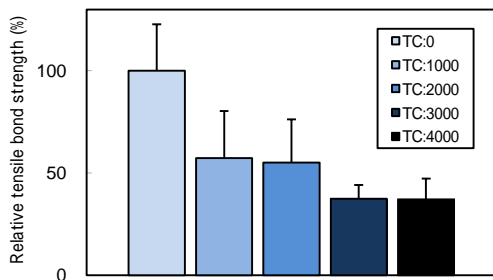


図3-2 HFIPMA-PHFIPMA/BPO-DMPTレジンの熱サイクルに伴う接着強度維持率の変化

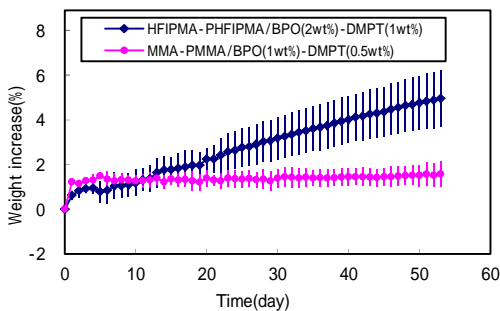


図3-3 HFIPMA-PHFIPMA/BPO-DMPTレジンの吸水挙動

(4) 重合硬化性が改善された TFEMA-PTFEMA/BPO-DMPT 軟質接着性レジン

TFEMA-PTFEMA 系粉液タイプレジンは重合開始剤として TBBO を用いた場合は重合開始剤とフッ素系レジンの相溶性が悪く、重合硬化性が低下する傾向があった。BPO-DMPT 重合開始剤がフッ素系の HFIPMA-PHFIPMA/TBBO 軟質レジンの重合硬化性を著しく改善したことから、TFEMA-PTFEMA/BPO-DMPT 軟質接着性レジンを検討した。TFEMA-PTFEMA レジンと BPO-DMPT 重合開始剤の相溶性は良好であり、TBBO を用いた場合に観察された硬化物の相分離現象は認められず、長期間に涉って水中に浸漬しても白濁することはなかった。コントロールの MMA-PMMA/TBBO レジンと比較して、TFEMA-PTFEMA/BPO-DMPT 軟質レジンの吸水量

は著しく低下しており、レジンのフッ素化の効果が顕著に発揮された(図 4-1)。EP8MA でプライマー処理した純金同土を TFEMA-PTFEMA/BPO-DMPT 軟質レジんで接着させ、熱サイクルを負荷した後の引張接着強さの変化を図 4-2 に示す。熱サイクル中の剥離例はなく良好な接着耐水性を示した。熱サイクル 0 回と 1000 回の間で接着強さは若干低下したが、1000 ~ 4000 回においては、極めて安定した接着強さを維持した。このように、フッ素系の TFEMA-PTFEMA 軟質レジンと組み合わせる重合開始剤として BPO-DMPT を用いることで長期耐水性の優れた軟質接着性レジンが実現できることが明らかとなった。

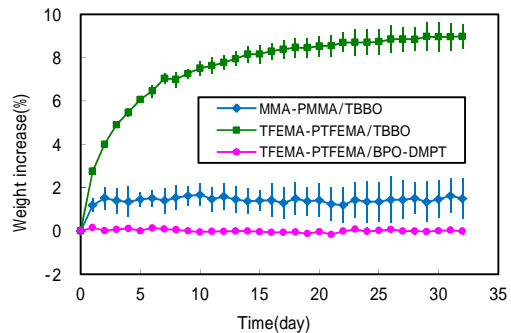


図4-1 TFEMA-PTFEMA/BPO-DMPTレジンの吸水挙動

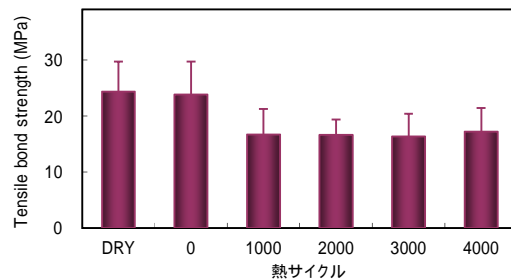


図4-2 TFEMA-PTFEMA/BPO-DMPTレジンのEP8MA処理した純金に対する接着強さの熱サイクルに伴う変化

(5) 各種フッ素系モノマーの重合反応性、疎水性

これまで主としてフッ素系のメタクリル酸エステルモノマーを検討してきたが、フッ素系のアクリル酸エステルモノマーも粉液タイプの軟質接着性レジンシステムの成分として利用可能である。TFEMA や HFIPMA と同一のアルコール残基を有するアクリル酸誘導体として、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート (TFEA) および 1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレートを取り上げ、TFEMA, HFIPMA, TFEA, HFIPA の重合反応性、疎水性などを MMA と比較し検討した。これらの単独重合体の T_g は、PMMA (126 °C), PTFEMA (69 °C), PHFIPMA (56 °C), PTFEA (-10 °C), PHFIPA (-23 °C) であり、PTFEA や PHFIPA の微

粒子粉末は室温使用には適さないことから、TFEAやHFIPAは粉液タイプレジン液成分としての応用が期待される。各モノマーに1mol%のBPOを溶解させて70のDSC中で重合させた場合のTime-exotherm曲線を図5-1に示す。同一アルコール残基ではアクリル酸エステルの方がメタクリル酸エステルよりも重合活性が高いことが明示されている。未重合モノマー量をHPLCで定量し、得られた総発熱量からTime-conversion曲線を求めた(図5-2)。この結果、HFIPMA<TFEMA<HFIPA<MMA<TFEAの順に重合反応性が高くなることが明らかとなった。また、逆相系の固定相カラムを用いたHPLCの保持時間からMMA<TFEA<TFEMA<HFIPA<HFIPMAの順にモノマーの疎水性が向上することが示唆された。これらのことから、TFEMA-PTFEMA系軟質レジンの重合硬化性をさらに高めるためには、モノマー液成分中にTFEAを添加することが有効であると結論された。

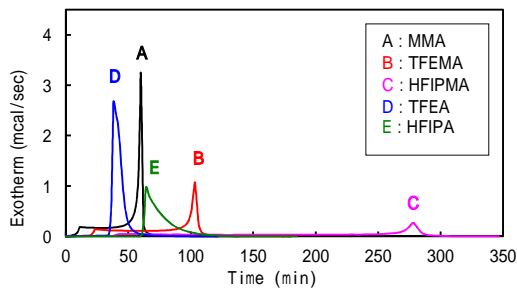


図5-1 各種モノマーの Time-exotherm 曲線

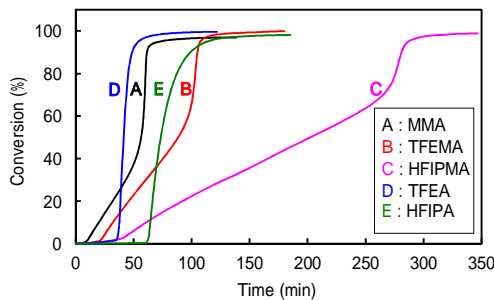


図5-2 各種モノマーの Time-conversion 曲線

(6) フッ素系アクリル酸エステルモノマーを配合した (TFEMA+TFEA)-PTFEMA/TBBO 軟質接着性レジン

重合開始剤のTBBOは歯質に対するレジン接着に有効であることが知られており、独特の接着機構に基づいてレジン接着の耐久性に寄与すると考えられている。従って、軟質接着性レジンシステムの広範な応用を考えた場合、TBBOを重合開始剤としたフッ素系軟質接着性レジンも魅力あるものとなる。しかしながら、TFEMA-PTFEMA/TBBO軟質接着性レジンではフッ素系レジン組成物とTBBOの相性が悪く、重合硬化性の低下が認められた。そ

こで、粉液タイプレジンの液成分に重合反応性の高いTFEAを配合した(TFEMA+TFEA)-PTFEMA/TBBO軟質接着性レジンの可能性を検討した。モノマー液成分中に0,10,20,30mol%のTFEAを添加した場合の試作軟質レジンの重合硬化挙動を図6-1に示す。粉成分であるPTFEMAの溶解速度も重合硬化挙動に関与することから、(TFEMA+TFEA)-PTFEMA/TBBO系軟質接着性レジンの重合硬化挙動は、TFEA含有率の増大とともに複雑に変化した。重合硬化中の発熱ピークに達する時間を比較した結果、20mol%のTFEAを添加した場合に重合硬化性が最大になることが判明した。そこで、[TFEMA(80)+TFEA(20)]-PTFEMA/TBBO軟質接着性レジンを用いて、EP8MAによるプライマー処理した純金同士を接着させた場合の熱サイクルに伴う引張接着強さの維持率の変化を求めた(図6-2)。TFEMA-PTFEMA/TBBOレジンと比べて、試作レジンが軟らかくなるために初期の引張接着強さの維持率は低下したものの、熱サイクル2000回後の接着強さの維持率はかなり安定化する傾向を示し、とくに、TFEAを添加することにより、長期的な接着密封性が向上することが示唆された。このように、TFEMA-PTFEMA系軟質接着性レジンにはナノ分子凝集構造制御に基づく接着システムとして、重合開始剤のBPO-DMPTやTFEAと組み合わせたTBBOを用いることで、広範な軟質レジン接着システムに応用できることが明らかとなった。

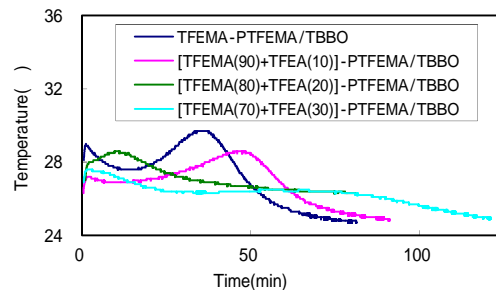


図6-1 TFEAの添加が硬化時間に及ぼす影響

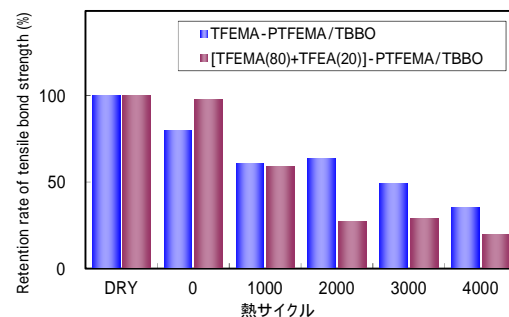


図6-2 TFEAの添加が接着強さ維持率に及ぼす影響

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

研究者番号：

[雑誌論文](計2件)

Yoshinori Kadoma, Kinetic polymerization behavior of fluorinated monomers for dental use, Dental Materials Journal, 査読有, Vol.29, No.5, 2010, pp.602-608

Yoshinori Kadoma, Yoh Tamaki, Bonding durability against water of a fluorine-containing resin for precious metal alloys, Dental Materials Journal, 査読有, Vol.28, No.5, 2009, pp.642-648

[学会発表](計5件)

門磨義則, フッ素系のモノマーとフッ素系のポリマーを用いた接着性レジンの接着耐水性, 第56回日本歯科理工学会学術講演会, 2010年10月10日, 岐阜県岐阜市

門磨義則, レドックス系重合開始剤を用いたフッ素系接着性レジンの接着耐水性, 第55回日本歯科理工学会学術講演会, 2010年4月18日, 東京都江戸川区

門磨義則, フッ素系の接着性レジンによる純金の接着, 第54回日本歯科理工学会学術講演会, 2009年10月1日, 鹿児島県鹿児島市

門磨義則, フッ素系ポリマーを用いた試作接着性レジンによる純金の接着, 第53回日本歯科理工学会学術講演会, 2009年4月12日, 東京都江戸川区

門磨義則, 貴金属合金に対するフッ素系接着性レジンの長期的耐水安定性, 第52回日本歯科理工学会学術講演会, 2008年9月20日, 大阪府豊中市

6. 研究組織

(1)研究代表者

門磨 義則 (KADOMA YOSHINORI)
東京医科歯科大学・生体材料工学研究所・准教授
研究者番号：00092403

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

()