

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 22日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21592496

研究課題名（和文） 剛直さと粘り強さを併せ持つ歯科用超高密度架橋構造マトリックスレジンの開発

研究課題名（英文） Development of high strength - high modulus dental matrix resin with super-high cross-linked network structure

研究代表者

田仲 持郎（TANAKA JIRO）

岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教

研究者番号：40171764

研究成果の概要（和文）：

ウレタンジメタクリレート（UDMA）とメタクリル酸（MAA）とから構成されるレジンには共有結合と水素結合とで構成される特異な高密度架橋構造を有し、既存歯科用マトリックスレジンと比べて優れた機械的特性を発現した。また、多官能性脂肪族ビニルエステル（MFVE）とポリメタクリル酸メチル（PMMA）で構成される可塑性を有する混和物の重合体は市販アクリル系義歯床用レジンよりも機械的特性が改善された。更に、メタクリル酸ビニル（VMA）/PMMA系レジンの飽和吸水量は VMA の親水性・疎水性バランスから期待される値よりも低く、MMA/PMMA レジンよりも有意に低かった。この特異的な特性は極めて高い架橋密度構造に由来すると推察された。

研究成果の概要（英文）：

The urethane dimethacrylate (UDMA)/methacrylic acid (MAA) resin with the characteristic high cross-linked network structure consist of covalent and hydrogen bonds was improved the mechanical properties (MP) than the conventional dental matrix resins. And the polymerized elastic pastes of multi-functional aliphatic vinyl esters (MFVE) and poly methyl methacrylate (PMMA) were also improved the MP than the commercial acrylic denture base resin. Moreover, the saturated water uptake of vinyl methacrylate (VMA)/PMMA resin was low than that of expectation based on the hydrophilic-lipophilic balance of VMA, and was significantly low than that of MMA/PMMA resin. The characteristic properties of VMA/PMMA resin were anticipated based on the extremely high density cross-linked network structure of poly-VMA.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |
| 2010年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 2011年度 | 800,000 | 240,000 | 1,040,000 |
| 総計 | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

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：マトリックスレジン、架橋構造、水素結合、ポリマーアロイ、海島構造、内分泌攪乱作用、吸水特性、コンポマー

1. 研究開始当初の背景

現在、審美的および経済的な観点から、コンポジットレジジンに代表されるマトリックスレジジンと無機フィラーから構成されるレジジン系複合材料が広範囲に応用されている。歯科用マトリックスレジジンとしては、優れた機械的特性などの要件から芳香環を有するビスフェノール A グリシジルメタクリレート (Bis-GMA) をベースとしている。しかしながら、Bis-GMA は合成原料または加水分解を由来とするビスフェノール A を含むことより内分泌攪乱作用が懸念されている。そこで、同様の機械的特性を有し内分泌攪乱作用が懸念されない Bis-GMA に代わるベースモノマー或いはベースモノマー系の出現が望まれているが、未だに出現していない。

2. 研究の目的

優れた機械的特性の発現を望む時、Bis-GMA におけるビスフェノールのような芳香環を含む環状構造が好適であると言う固定観念が、Bis-GMA から脱却出来ない理由であると考えた。

そこで、我々は環状構造を持たない脂肪族モノマーを用いて、重合体に環状構造を賦与する手法の開発を試みた。

同時に、従来の概念では、“剛直なレジジン” = “脆いレジジン” と言う関係が成り立つが、従来の概念では両立しない剛直さと粘り強さを兼ね備えることも目的とした。

具体的には、以下に示す二通りの手法を開発した。

- (1) 一般に、歯科用ポリマーに限らず、ポリマー鎖は共有結合で繋がっており、それが上述の“剛直なレジジン” = “脆いレジジン” に繋がっていると考えた。そこで、二次結合の中では最も強く且つ距離によってその強さが変わる柔軟な水素結合を形成する官能基を持つ 2 種類の脂肪族モノマーを組み合わせることで共有結合と水素結合で構成される超高架橋密度構造を有する剛直さと粘り強さを併せ持つマトリックスレジジンの創製を目指した。
- (2) 剛直さと粘り強さを兼ね備えつつ、重合収縮が改善された歯科用マトリックスレジジンを目指した試みであり、ビニルエステルモノマー (VE) が、エステル基を有するポリマーを膨潤溶解して餅状混和物 (特許 4517148 号) となることを応用した新規高強度・高靱性レジジンの創製法である。

3. 研究の方法

(1) 共有結合と水素結合で構成される超高密度架橋構造を有する高強度・高靱性レジジン

- ①マトリックスレジジンの調製：ベースモノマーと希釈モノマーとを所定の割合で混合させた後、光増感剤であるカンファーキノン (0.2 mass%) と助触媒である p-ジメチルアミノ安息香酸エチル (0.8 mass%) を加えて均質に練和して調製した。
 - ②機械的性質の測定：大気中に 24hrs 放置した試験体を Instron 5565 (Instron) を用いて三点曲げ試験 (支点間距離 20mm, クロスヘッドスピード 1mm/min) をすることにより求めた。
 - ③電荷移動錯体の確認：組成変化させた重合系の炭素-炭素二重結合の末端メチレン基の近赤外および中赤外領域における吸収位置のシフト量を Spectrum 2000 (Perkin Elmer) を用いて測定した。
 - ④被膜厚さの測定：JIS T6602 および T6667 に準じ、正方形のガラス板 (面積 2cm² x 厚さ 1.2mm) の間に複合材料を置き、多用途型定荷重試験機 (A-001, セイキ) にて 150N の荷重を 10min 加えた後、リニアゲージ (LG-01100, ミットヨ) を用いて測定した。
- (2) ビニルエステル類/ポリメタクリル酸エステル系ポリマーアロイ
- ①ポリマーアロイの調製：懸濁重合で調製された PMMA 粉材と MFVE 液材を粉液比=2.4 で混和し、可塑性のある餅状態時に賦形し、加熱重合 (65°C/60min + 100°C/90min) した。
 - ②吸水特性の評価：試験体の重量変化を経時的に追跡することにより、評価した。

4. 研究成果

- (1) 共有結合と水素結合で構成される超高密度架橋構造を有する高強度・高靱性レジジン
 - ① 近赤外領域における末端メチレン基の吸収ピーク位置のシフト量より、UDMA 分子内のイミノ基と MAA 分子のカルボキシル基との間で 1:1 の電荷移動錯体が形成されることが明らかとなった。
 - ② UDMA は分子内に 2 つのイミノ基を有する故、UDMA:MAA=1:2 でシフト量は最大となった。
 - ③ UDMA/MAA(1/2)レジジンは、従来の典型的なマトリックスレジジンである Bis-GMA 系レジジンや UDMA 系レジジンと比べ、高強度・高弾性であるばかりでなく、粘り強さの尺

度である靱性も優れていることを明らかに出来た。

- ④ 低粘度であることを活かして、ナノサイズフィラーと組み合わせることにより合着材として好ましい粘弾性特性を賦与させることが可能となり、可及的に薄い被膜厚さを可能とした。
- (2) ビニルエステル類/ポリメタクリル酸エステル系ポリマーアロイ
- ① とポリメタクリル酸エステル粉材とそれを膨潤溶解出来る多官能ビニルエステル (MFVE) 液材とから構成される混和物重合体は、ベースとなるポリメタクリル酸の機械的強度を向上させるだけでなく、相反する特性である靱性をも向上させることを明らかにした。
 - ② 強度と靱性と言う相反する機械的特性を同時に向上させた要因は、混和物重合体の組織が海島構造であることを明らかとした。
 - ③ 通常のポリマーアロイは、熱可塑性レジンを加熱熔融し、それを混練することによって得られるが、我々が開発したポリマー粉材とポリマー粉材を膨潤溶解することが出来るモノマー液材の粉液混和物を重合する手法は、加熱熔融操作が不要であり、室温で調製出来ると言う特徴を持っており、熱に不安定な化合物を含む医療用ポリマー材料を調製出来るなど、その応用範囲は極めて広いと考えられる。

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)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 江崎光恵, 入江正郎, 田仲持郎, 長岡紀幸, 森田学, ウレタンジメタクリレート系レジンをマトリックスとしたフィッシャーシーラント材料の試作と物性, 日本歯科理工学会誌, 査読有, Vol. 30, No. 1, 2011, 63-73
- ② 田仲持郎, 宝力道, 鈴木一臣, 歯牙硬組織に対するレジンの接着性を促進するN, N'-ジメタクリロイルシスチンによる歯面処理, 岡山歯学会誌, 査読有, Vol. 28, No. 2, 2009, 157-162

[学会発表] (計20件)

① Irie Masao, Effect of Primers on Bonding of Resin Cements to Ceramics, The AADR Annual Meeting, 24年3月23日, Tampa Convention Center (USA)

② Hara Tetsuya, Adaptation of PMMA/divinyl adipate resin for denture base, The AADR Annual Meeting, 24年3月22日, Tampa Convention Center (USA)

③ 入江正郎, フロアブルコンポジット: 曲げ特性と歯質接着強さとの関係, 第30回日本接着歯学会学術大会, 24年1月22日, 函館市民会館

④ 田仲持郎, 多様な特性を簡単に創造出来る医療用ポリマー素材, 知恵の見本市2011, 23年11月2日, 岡山大学創立五十周年記念館

⑤ 田仲持郎, 動的粘弾性挙動制御に基づく歯科インプラント上部構造体浮き上がり量の抑制, 第58回日本歯科理工学会学術講演会, 23年10月23日, 奥羽大学歯学部

⑥ 田仲持郎, 簡単な操作で多様な特性を創造出来る医療用ポリマー素材, 平成23年度日本歯科理工学会近畿・中四国支部夏期セミナー, 23年8月29日, 南淡路休暇村

⑦ Tanaka Jiro, Flexural properties of thermo-polymerized PMMA/ethylene glycol dimethacrylates pastes, International Dental Materials Congress 2011, 23年5月28日, Yonsei University (Korea)

⑧ 原哲也, PMMA/アジピン酸ジビニル系レジンの義歯床への応用, 第120回日本補綴歯科学会学術大会, 23年5月21日, 広島国際会議場

⑨ 田仲持郎, 簡単な操作で多様な特性を創造出来る医療用ポリマーアロイ, 知恵の見本市2010, 22年11月5日, 岡山大学創立五十周年記念館

⑩ 宝力道, 試作レジンセメントの粘弾性特性に及ぼすフィラーの影響, 第56回日本歯科理工学会学術講演会, 22年10月10日, 長良川国際会議場

⑪ 田仲持郎, ビニルエステル/ポリマー系軟性樹脂組成物 (第10報) — VE/PEMA系混和物の理論的硬化時間に及ぼすVEの分子構造の影響 —, 第56回日本歯科理工学会学術講演会, 22年10月10日, 長良川国際会議場

⑫田仲持郎, 簡単な操作で多様な特性を創り出せる医療用レジンマトリックス素材, Bio Japan 2010 - World Business Forum -, 2012年9月29日~10月1日, 横浜パシフィコ

⑬田仲持郎, 機能再生・再建への応用を目指した医療用ポリマーアロイの創製, 機能再生・再建科学専攻シンポジウム, 2012年8月24日, 岡山大学

⑭田仲持郎, 操作性に優れる医療用ポリマーアロイ, 中国地域さんさんコンソ新技術説明会, 2012年8月20日, JST ホール

⑮Tanaka Jiro, Characteristic Flexural Properties of Thermo-Polymerized Divinyl Adipate/PMMA Pastes, 88th General Session & Exhibition of the IADR, 2012年7月16日, Centre Convencions Internacional Barcelona (Spain)

⑯田仲持郎, ビニルエステル/ポリマー系軟性樹脂組成物(第9報) - ジビニルエステル/PMMA系混和物重合体の曲げ特性に及ぼす重合性基間距離の影響 -, 第55回日本歯科理工学会学術講演会, 2012年4月18日, タワーホール船堀

⑰田仲持郎, ジビニルエステル/PMMA系分子複合レジンを用いる義歯床用レジン素材の開発, 平成21年度日本補綴歯科学会関西支部・中四国支部総会ならびに合同学術大会, 2011年11月15日, 淡路夢舞台国際会議場

⑱田仲持郎, ビニルエステル/ポリマー系軟性樹脂組成物(第8報) - 義歯床用レジンとしての可能性 -, 第54回日本歯科理工学会学術講演会, 2011年10月2日, かごしま県民交流センター

⑲田仲持郎, ビニルエステル/ポリマー系軟性樹脂組成物(第7報) - 樹脂組成物重合体の機械的性質に及ぼすポリマーの影響 -, 第53回日本歯科理工学会学術講演会, 2011年4月12日, タワーホール船堀

⑳Tanaka Jiro, Characteristic Viscoelasticity of Denture Liner Using Vinyl Ester/PEMA Paste, 87th General Session & Exhibition of the IADR, 2011年4月2日, Miami Beach Convention Centre (USA)

[産業財産権]

○出願状況(計4件)

名称: 組成物及びその製造方法
発明者: 田仲持郎
権利者: 国立大学法人岡山大学
種類: 特許
番号: 特願 2012-61041
出願年月日: 2012年3月16日
国内外の別: 国内

名称: Process for Producing Resin Composition and Process for Producing Molded Article
発明者: Tanaka Jiro, Kazuomi Suzuki
権利者: National University Corporation Okayama University
種類: 特許
番号: US Patent Application No.13/208884
出願年月日: 2013年8月12日
国内外の別:

名称: 医療用樹脂組成物及び製造方法並びに医療用キット
発明者: 田仲持郎
権利者: 国立大学法人岡山大学
種類: 特許
番号: PCT/JP2011/50880
出願年月日: 2013年1月19日
国内外の別: 国外

名称: 医療用樹脂組成物及びその製造方法並びに医療用キット
発明者: 田仲持郎
権利者: 国立大学法人岡山大学
種類: 特許
番号: 特願 2010-10216
出願年月日: 2012年1月20日
国内外の別: 国内

○取得状況(計1件)

名称: 歯科・整形外科用樹脂組成物, その製造方法及び歯科・整形外科用成型品の製造方法
発明者: 田仲持郎, 鈴木一臣
権利者: 国立大学法人岡山大学
種類: 特許
番号: 特許第 4517148 号
取得年月日: 2012年4月16日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等
<http://www.dent.okayama-u.ac.jp/rikou/Welcom.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田仲 持郎 (TANAKA JIRO)
岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教
研究者番号：40171764

(2) 研究分担者

入江 正郎 (IRIE MASAO)
岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教
研究者番号：90105594

橋本 典也 (HASHIMOTO YOSHIYA)
大阪歯科大学・歯学部・講師
研究者番号：20228430

(3) 連携研究者