

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25462996

研究課題名(和文) 非共有結合で強化された極高密度架橋構造を有する歯科用レジンの創製

研究課題名(英文) Development of dental resin materials consisted of extremely high cross-linked density network structure strengthened without covalent bond

研究代表者

田仲 持郎 (TANAKA, JIRO)

岡山大学・医歯(薬)学総合研究科・助教

研究者番号：40171764

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：ポリメタクリル酸メチル(PMMA)粉材とPMMA粉材を膨潤溶解出来、且つ、極高密度架橋構造を構築出来る多官能性モノマーを含む共重合系液材とを混和することによって、可塑性を有し自由に成形出来る樹脂組成物を開発した。その樹脂組成物を重合させることにより海島構造を有する新規な粉液混和型PMMA系ポリマーアロイを創製した。その機械的特性は強度・弾性のみならず靱性をも改善され、その強度は市販歯科用コンポジットレジンと同等であった。

研究成果の概要(英文)：The powder-liquid type poly(methyl methacrylate) (PMMA) based resin materials using the elastic paste prepared by mixing PMMA powder and monomer liquid containing of multi-functional monomer with the ability to swell PMMA powder and to form the extremely high cross-linked density network structure. The novel powder-liquid mixed type PMMA based polymer alloys with sea-island structure were developed by the polymerizing the elastic paste. As for the flexural mechanical properties, not only strength/modulus but toughness has improved, and the flexural strength was equivalent to that of commercial dental composite resin.

研究分野：医歯薬学

キーワード：ポリマーアロイ 海島構造 架橋密度 傾斜材料 マトリックスレジン 機械的特性 飽和吸水率 多官能性モノマー

### 1. 研究開始当初の背景

レジン材料は、加工時の操作性の高さ、審美的高さや経済的に優れるなどの理由から、我々の身の回りに広く普及しているが、金属材料やセラミックス材料に較べて、機械的特性に劣る欠点を持っている。その欠点を補う手段として、ガラス繊維などの異種材料との複合化が広く知られており、応用されて来た。

しかしながら、異種材料との複合化による機械的特性の改善法は、操作性の煩雑さやレジン材料の経済的な利点が損なわれるなど用途が限定されることとなる。したがって、更なるレジン材料の普及を図るためには、レジン材料そのものの物性改善が求められている。特に、従来の技術では困難であった“強さ(強度と弾性)”と“粘り強さ(靱性)”を両立させる機械的物性改善の手法を確立させることが重要である。研究代表者は、従来の概念では相容れない“強度・弾性”と“靱性”を同時に改善する手段としてレジン材料を構成する化学結合を強固な共有結合と柔軟な水素結合の2種類を組み合わせた共重合系を構築することによって可能とした。しかしながら、水素結合を用いる故に、歯科用レジンが使用される水中又は高湿度環境に長期間晒された時、その優れた機械的特性の優位性が低下する宿命を持っていた。

### 2. 研究の目的

本研究では、歯科用レジン材料の使用環境で、“強さ・剛直さ”と“粘り強さ”を同時に改善することを目指した。その手段として、海島構造を有するポリマーアロイの優れた機械的特性に着目した。工業的に調製されるポリマーアロイの海島構造は、大掛かりな装置を用いて複数の非相溶性ポリマーを高温下で熔融混練することによって調製されるが、この手法をチェアサイドで用いる歯科用レジンとして応用することは出来ない。

(1) そこで、歯科用レジン素材として用いることが可能な海島構造を持ったポリマーアロイの調製手段の確立

(2) 海島構造が機械的特性と物理的特性に及ぼす影響の解明を目指した。

### 3. 研究の方法

(1) 熔融混練法に替わる海島構造を有するポリマーアロイの調製法と海構造部位の高架橋密度構造構築の確立：ここでは、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)粉材とメタクリル酸メチル(MMA)液材とから調製される粉液混和型歯科義歯床アクリルレジンと同様の操作方法で海島構造を有するポリマーアロイを調製すべく、MMA液材に替わるPMMA粉材を膨潤溶解出来る液状モノマーを探索し、カルボン酸ビニルエステル構造を有する液状モノマー(VE)がPMMAに代表されるエステル基を有するポリマー粉材を

膨潤溶解させることを見出し、膨潤溶解した粉液混和物中のVEを重合させることによってPMMA粉材を島構造としVE重合体を海構造とするポリマーアロイを創製出来ることを明らかにした。そこで、“高強度・高弾性”と“高靱性”の両立を目指して、海構造部位の架橋密度を極限まで高める為に、カルボニル基を共有してビニルエステル基とメタクリロイル基を一分子内に持つメタクリル酸ビニル(VMA)と、更に、重合性基間距離が近い1,4-ペンタジエン-3-オール(14PD3OH)を液成分モノマーとする粉液混和型PMMA系ポリマーアロイを創製し、その機械的特性と吸水特性を明らかにした。

(2) 海島構造における海構造部位の極高架橋密度構造構築手段の確立：汎用性を考慮してVMAに替えてMMAを用い、MMA-14PD3OH系を液成分モノマーとする粉液混和型PMMA系ポリマーアロイを創製し、その機械的特性と吸水特性を明らかにした。

(3) 重合性基の多官能化による海構造部位の極高架橋密度構造構築手段の確立：14PD3OHの重合性基であるアリルアルコール基はメタクリロイル基と比較して重合反応性が低く、その使用が制限される。そこで、重合反応性に優れたメタクリロイル基を有するモノマーを用いて極高架橋密度構造を獲得することを目指して、重合性基の多官能化に着目し、トリメチロールプロパントリメタクリレート(TMPTMA)を含むMMA-TMPTMA系を液成分モノマーとする粉液混和型PMMA系ポリマーアロイを創製し、その機械的特性を明らかにした。

### 4. 研究成果

(1)粉液混和型PMMA/VMA-14PD3OH系樹脂組成物重合体の曲げ特性と特異な吸水特性：ポリマーアロイのマクロ構造における海島構造構築と海構造における極高架橋密度構造構築を目的として、液成分モノマーとして重合性基間距離が可及的に短い架橋性モノマーの選択を行った。即ち、カルボニル基を共有してメタクリロイル基とビニルエステル基と云う異なる2つの重合性基を分子内に持つ架橋性モノマーであるVMA(C=C間元素数2)と重合性基としてアリルアルコール基を2つ持つ架橋性モノマー14PD3OH(C=C間元素数1)とから構成される共重合系を液材モノマーとする粉液混和型PMMA/VMA-14PD3OH系を構築し、その粉液混和物重合体の曲げ特性を評価した。液成分モノマーとして14PD3OHを含まないVMA単独では、市販歯科義歯床用アクリルレジン(粉液混和型PMMA/MMA系レジン)と比較して、靱性の尺度である最大撓み量と破断エネルギーを同等に保ちつつ強度・弾性の尺度である曲げ強さと曲げ弾性係数を向

上させた。液成分中への 14PD3OH の添加は、曲げ強さと曲げ弾性係数を低下させる傾向があるものの、最大撓み量と破断エネルギーを 2~3 倍へと大きく向上させた。特に、14PD3OH 分率が 2 質量% で曲げ試験時に破断しない試験片が出現し、14PD3OH 分率の増大につれて破断しない試験体が増大し、9 質量% では全ての試験体が破断しなかった。(図 1)

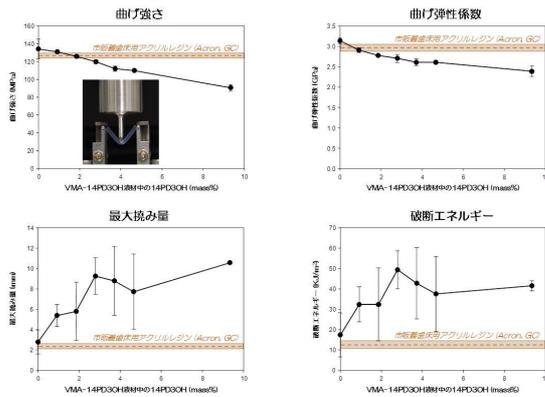


図 1 粉液混和型 PMMA/VMA-14PD3OH 系樹脂組成物重合体 (P/L=2.0) の曲げ特性

曲げ特性改善の要因を明らかにすることを目的として、粉液混和型 PMMA/VMA-14PD3OH 系樹脂組成物重合体のマクロ構造を探った。粉液混和物重合体薄切片の光学顕微鏡で明らかなように、そのマクロ構造は、PMMA 粉材を島構造、VMA-14PD3OH 重合部位を海構造とし、その界面である PMMA 粉材粒子表層に VMA-14PD3OH が含浸して形成するセミ相互侵入網目構造(セミ-IPN)を有する海島構造を有していた。(図 2)

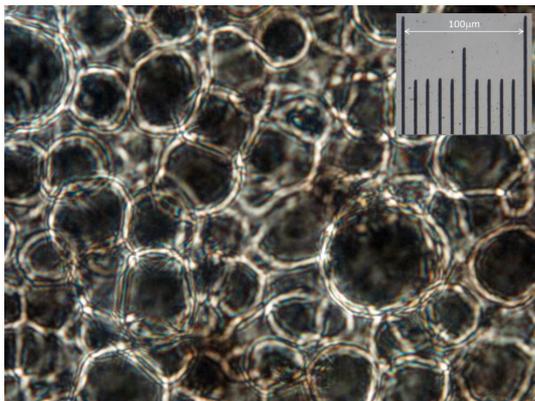


図 2 粉液混和型 PMMA/VMA-14PD3OH 系重合体の海島構造

また、吸水特性に関しても特異な挙動を示し、14PD3OH 分率が增大する程に見掛け飽和吸水率が減少し、14PD3OH 分率が 10 質量%において約 0.9 質量%と市販歯科義歯床用アクリルレジンに比べて半減させることを可能とした。(図 3)

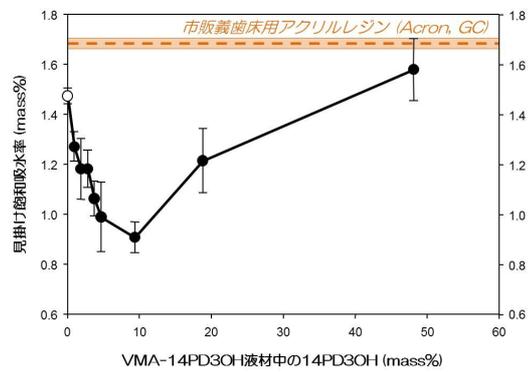


図 3 粉液混和型 PMMA/VMA-14PD3OH 系樹脂組成物重合体 (P/L=2.0) の見掛け飽和吸水率

その要因は、PMMA 線状ポリマーと高架橋密度構造が期待される VMA-14PD3OH 共重合系の重合体で構成される極めて剛直なセミ-IPN 構造層が PMMA 粉材表層に形成された結果、吸水膨張が抑制されたことによって吸水量が抑制されたと推察された。(図 4)

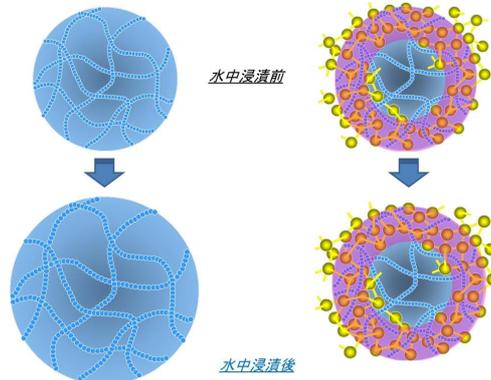


図 4 粉液混和型 PMMA/VMA-14PD3OH 系樹脂組成物重合体の吸水率抑制機構

(2) 上述の検討で、歯科用レジンとして重要な特性である吸水性の抑制に、液材モノマーの成分として 14PD3OH が有効であることが明らかとなった。そこで、VMA に替えてあらゆる分野において広く用いられている汎用性の高い MMA を用いた粉液混和型 PMMA/MMA-14PD3OH 系重合体の曲げ特性と吸水特性を検討した。

曲げ特性に関しては、図 1 に前述した VMA-14PD3OH の場合、14PD3OH の添加と同時に添加量が増大に比例して、強さと剛直さの尺度である曲げ強さと曲げ弾性係数が低下したのに対して、MMA-14PD3OH の場合、液材モノマー中の 14PD3OH 分率が 3 質量%までは曲げ強さ、曲げ弾性係数が低下せず、それ以上の添加で 14PD3OH 分率の増大に比例して低下した。一方、最大撓み量と破断エネルギーは 14PD3OH 添加と同時に増大して、3 質量%添加では破断しない試験体が出現し、5 質量%以上では全ての試験体が破断しない程に、靱性を改善することが出来た。(図 5)

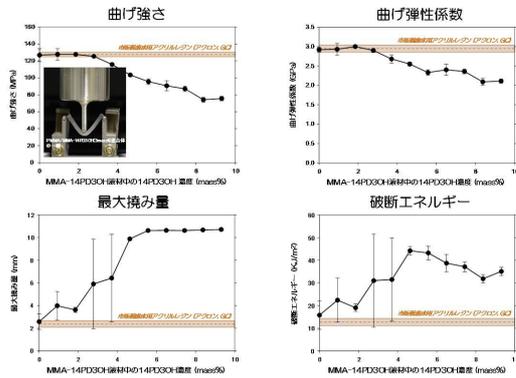


図5 粉液混和型 PMMA/MMA-14PD3OH 系樹脂組成物重合体 (P/L=2.0) の曲げ特性

また、PMMA/MMA-14PD3OH 系樹脂組成物重合体では、見掛け飽和吸水率の抑制にも効果があり、14PD3OH の含有量が 1~6 体積%で見掛け飽和給水率は約 1.3 質量%と、義歯床用アクリルレジンに比較して約 24% 抑制された。(図6) 7vol%以上添加した系では、水中浸漬時に質量減少が観測され、未重合 14PD3OH の存在が推察された。

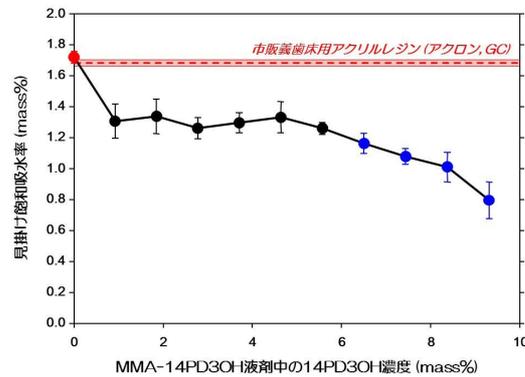


図6 粉液混和型 PMMA/MMA-14PD3OH 系樹脂組成物重合体の見掛け飽和吸水率

14PD3OH 添加は、重合体の機械的強さと剛直さを損なうことなく、粘り強さを賦与出来る手段であった。しかしながら、14PD3OH の重合性基であるアリルアルコールの低重合性故に大量に添加することが出来ないことも明らかとなり、更なる物性改善には、高架橋密度構造を得る手段として重合性基間距離を短縮する以外の手法を求められた。

(3)メタクリロイル基を重合性基とする多官能性モノマーによる極高密度架橋構造の構築：ここでは、前述のカルボン酸ビニルエステル基やアリルアルコール基に替えて、重合反応性を考慮して歯科領域で広く用いられているメタクリロイル基を重合性基とし、メタクリロイル基を3つ以上持つ多官能性モノマーを用いて海構造の極高密度構造構築を可能とし、粉液混和型 PMMA 系樹脂組成物重合体の機械的特性向上を目指した。そこで、多官能性モノマーとして分子内にメタクリロイル基を3つ持ち、且つ、その距離が近い

TMPTMA を選択した。(図7)

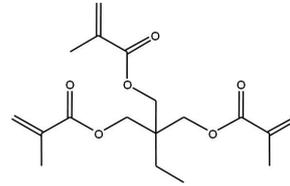


図7 TMPTMA の分子構造

粉液混和型 PMMA 系樹脂組成物重合体の調製に際しては、PMMA 粉材を液材モノマーが膨潤溶解出来ることが必須であるが、TMPTMA のみでは PMMA 粉材を膨潤溶解することが出来ない。そこで、液材モノマーは PMMA 粉材を膨潤溶解出来る MMA に TMPTMA を添加した共重合系とした。

MMA 液材への TMPTMA の添加は、重合体の機械的物性の向上に効果があった。曲げ強さは、5~55 体積%の広い濃度範囲で向上した。特に、TMPTMA が 40 体積% (18 モル%) では、曲げ強さは 147MPa に達し、TMPTMA 未添加 (127MPa) に対して約 20MPa 向上した。(図8) その曲げ強さは、代表的な市販義歯床用レジンであるアクロン (127MPa) を凌ぎ、市販コンジットレジンである AP-X (154MPa) に近づいた。(図9) また、曲げ弾性係数は TMPTMA が増加するにつれて増大したが、35 体積%以上では略 3.2GPa と一定であった。(図8)

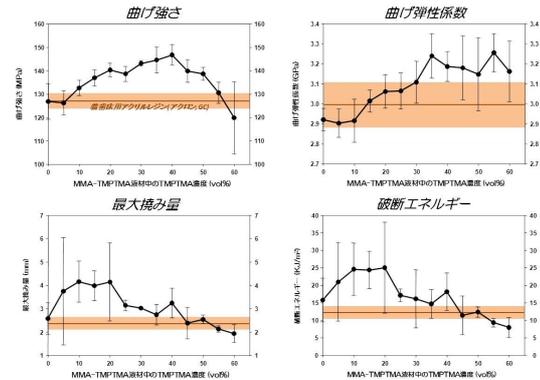


図8 粉液混和型 PMMA/MMA-TMPTMA 系樹脂組成物重合体 (P/L=2.0) の曲げ特性

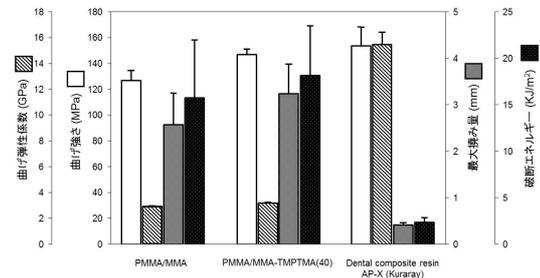


図9 歯科用コンジットレジンとの比較

即ち、MMA 液材に多官能性モノマーである TMPTMA を添加することによって、ベースとなる粉液混和型 PMMA/MMA 樹脂組成物

重合体の機械的強さと剛直さを大きく向上させ、且つ、粘り強さの尺度である靱性も同時に改善させることを可能とした。その要因は、海島構造に於ける海構造部位と島構造部位の境界域である PMMA 粉材粒子表面に形成されたセミ-IPN 構造層において、MMA と TMPTMA との分子サイズに基づく濃度勾配が形成されたと推察された。即ち、分子サイズの大きな TMPTMA は、PMMA 粉材粒子表面から MMA が浸潤して PMMA 鎖が解かれて膨潤し、PMMA 鎖間に入り込める空隙が出来る部位にしか存在出来ない。したがって、MMA の浸潤程度が低い粉材粒子深部に向かって TMPTMA 濃度が希薄となる。その結果、島構造部位と海構造部位の界面層に架橋密度構造に関する連続的な傾斜構造が形成され、傾斜機能が発現されたと推察された。(図 10)

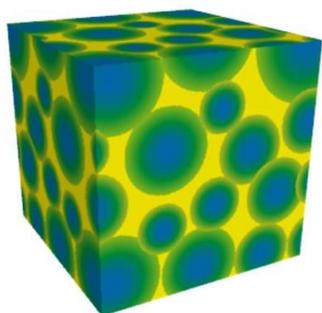


図 10 海島構造界面の構造制御 (傾斜構造)

本研究の結果は、化学結合に基づかないマクロ構造を制御することによって、従来の概念にないレジン材料の機械的特性や物理的特性の改善が可能であることを明らかにした。特に、レジン材料のマクロ構造を制御することによって、従来の概念を超えて“強さ・剛直さ”と“粘り強さ”を同時に改善することが可能であることを明らかにした。

#### <引用文献>

Jiro TANAKA, Toshiaki HASHIMOTO, Jeffrey W. STANSBURY, Joseph M. ANTONUCCI, and Kazuomi SUZUKI, Polymer Properties on Resins composed of UDMA and Methacrylates with Carboxyl Group, Dental Materials Journal, Vol.20, No.3, 2002, pp.206-215

田仲持郎、鈴木一臣、特許第 4517148 号、歯科・整形外科用樹脂組成物、その製造方法及び歯科・整形外科用成形品の製造方法

Jiro TANAKA and Kazuomi SUZUKI, US Patent No. 9,216,140 B2, PROCESS FOR PRODUCING RESIN COMPOSITION AND PROCESS FOR PRODUCING MOLDED ARTICLE

#### 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 4 件)

入江正郎、田仲持郎、松本卓也、丸尾幸憲、西川悟郎、吉山昌宏、合着用レジン添加型ガラスイオノマーセメントの種々の被着体への接着性と曲げ特性：サーマルサイクルの影響、接着歯学、査読有、Vol.31、No.2、2013、pp.45-52

入江正郎、田仲持郎、松本卓也、丸尾幸憲、西川悟郎、吉山昌宏、コンポジットレジン修復の歯質接着強さの経時的推移、接着歯学、査読有、Vol.32、No.1、2014、pp.8-13

Masao Irie, Jiro Tanaka, Yukihiro Maruo, Goro Nishigawa, Vertical and horizontal polymerization shrinkage in composite restorations, Dental Materials, 査読有、Vol.30、2014、pp.189-198

入江正郎、田仲持郎、松本卓也、丸尾幸憲、西川悟郎、西川悟郎、皆木省吾、吉原久美子、レジンセメントの CAD/CAM 用レジブロックに対する接着強さに及ぼすサンドブラスト処理の影響、接着歯学、査読有、Vol.33、No.4、2015、pp.181-186

#### [学会発表](計 16 件)

田仲持郎、入江正郎、橋本典也、武田昭二、松本卓也、ビニルエステル/ポリマー系軟性樹脂組成物(第 13 報)-粉液混和型生分解性樹脂組成物の創製-、平成 25 年度第 61 回春期日本歯科理工学会学術講演会、東京(タワーホール船堀) 2013 年 4 月 13 日~2013 年 4 月 14 日

J. TANAKA, M. IRIE, J.W. STANSBURY, Y. HASHIMOTO, S. TAKEDA, T. MATSUMOTO, Preparation of novel photo-curable polylactic acid based biodegradable resin, 2nd Meeting of IADR Asia Pacific Region 2013, Bangkok (Thailand), 2013 年 8 月 21 日~2013 年 8 月 23 日

田仲持郎、入江正郎、橋本典也、武田昭二、松本卓也、ビニルエステル/ポリマー系軟性樹脂組成物(第 14 報)-粉液混和型低吸水性 PMMA 系レジンの創製-、平成 25 年度第 62 回春期日本歯科理工学会学術講演会、新潟(日本歯科大学新潟生命歯学部) 2013 年 10 月 19 日~2013 年 10 月 20 日

田仲持郎、PMMA 系レジン成形品の物性制御、岡山大学新技術説明会、東京(JST 東京本部別館 1F ホール) 2013 年 12 月 17 日

田仲持郎、入江正郎、橋本典也、武田昭二、松本卓也、粉液混和型低吸水性 PMMA/MMA 系レジンの開発、平成 26

年度第 63 回春期日本歯科理工学会学術講演会、東京(タワーホール船堀)、2014 年 4 月 12 日~2014 年 4 月 13 日

田仲持郎、入江正郎、橋本典也、松本卓也、粉液混和型 PMMA/MMA 系レジンの吸水特性制御、第 8 回ナノバイオメディカル学会大会、和歌山(ホテルグランピア和歌山)、2014 年 5 月 2 日

田仲持郎、入江正郎、橋本典也、松本卓也、粉液混和型低吸水性 PMMA/MMA 系レジンの開発(その 2) - 添加触媒の効果 -、平成 26 年度第 64 回秋期日本歯科理工学会学術講演会、広島、2014 年 10 月 4 日~2014 年 10 月 5 日

田仲持郎、多様な特性、任意の形状を可能とするポリマー素材、岡山大学知恵の見本市 2014、岡山(岡山大学創立五十周年記念館)、2014 年 11 月 14 日

田仲持郎、PMMA 系レジン成形品の吸水特性制御法、A-STEP 発新技術説明会、東京(JST 東京本部別館 1 階ホール)、2014 年 11 月 20 日

田仲持郎、多様な特性、任意の形状を持つ成形品の製造を可能にするポリマー素材、医療展示会 中央西日本メディカルイノベーション 2015、岡山(Junko Fukutake Hall)、2015 年 2 月 17 日~2015 年 2 月 18 日

Tanaka Jiro, Irie Masao, Matsumoto Takuya、Novel Powder-liquid Type Low Water Absorption PMMA Based Resin、The 93th IADR、Boston (USA)、2015 年 3 月 11 日~2015 年 3 月 14 日

田仲持郎、入江正郎、原哲也、松本卓也、粉液混和型高性能 PMMA/MMA 系レジンの開発、平成 27 年度第 65 回春期日本歯科理工学会学術講演会、仙台(仙台市情報・産業プラザ)、2015 年 4 月 11 日~2015 年 4 月 12 日

田仲持郎、粉液混和型アクリル系レジンの物性改善、平成 27 年度日本歯科理工学会 近畿・中四国支部地方会セミナー、大阪(大阪歯科大学 創立百周年記念館)、2015 年 8 月 22 日

田仲持郎、入江正郎、原哲也、松本卓也、粉液混和型 PMMA/MMA-TMPTMA 系レジンにおける TMPTMA の重合反応性、平成 27 年度第 66 回秋期日本歯科理工学会学術講演会、東京(タワーホール船堀)、2015 年 10 月 3 日~2015 年 10 月 4 日

Jiro TANAKA, Masao IRIE, Jeffery W. STANSBURY、Novel Powder-liquid Type High-performance PMMA/MMA Based Resin、ADM Annual Meeting 2015、Maui, Hawaii (USA)、2015 年 10 月 7 日~2015 年 10 月 10 日

田仲持郎、多様な特性、任意の形状付与を可能にするポリマー素材、岡山大学知恵の見本市 2015、岡山(岡山大学 創立五十周年記念館)、2015 年 12 月 4 日

〔図書〕(計 1 件)

田仲持郎、株式会社 技術情報協会、「体内埋め込み医療材料の開発とその理想的な性能・デザインの要件」第 2 章 医療用ポリマーの開発とその高機能化 第 1 節 医療用ポリマーの強度・靱性・弾性の向上技術、2013、249-253

〔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 2013-197510  
出願年月日：平成 25 年 9 月 24 日  
国内外の別：国内

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 2014-60281  
出願年月日：平成 26 年 3 月 24 日  
国内外の別：国内

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：PCT/JP2014/75000  
出願年月日：平成 26 年 9 月 22 日  
国内外の別：国外

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 2015-059676  
出願年月日：平成 27 年 3 月 23 日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田仲 持郎 (TANAKA, Jiro)  
岡山大学・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・医歯(薬)学総合研究科・助教  
研究者番号：90105594

松本 卓也 (MATSUMOTO, Takuya)  
岡山大学・医歯(薬)学総合研究科・教授  
研究者番号：40324793