HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of new diacrylate monomers as substitutes for Bis-GMA and UDMA [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	吉永, 一彦
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(歯学)
Dissertation Number	甲第13870号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/78221
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Kazuhiko_Yoshinaga_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称　　博士（歯学）　　氏　名　吉　永　一　彦

学　位　論　文　題　名

Development of new diacrylate monomers
as substitutes for Bis-GMA and UDMA
(Bis-GMA 及び UDMA 代替新規ジアクリレートモノマーの開発)

キーワード（５つ）高強度歯科材料，ジアクリレートモノマー　，
ウレタンアクリレート　，コンポジットレジン　，光硬化性樹脂

歯科材料の代表例であるコンポジットレジンは、典型的には、重合性モノマー組成物、フィラー、重合開始剤、重合禁止剤、及び色素等を含有している。コンポジットレジン中の各成分の重量の比率をみると、通常、フィラーの重量が最も多く、重合性モノマー組成物の重量がそれに次ぎ、これら２成分がコンポジットレジンの重量の大半を占めている。重合性モノマー組成物は、フィラーに対するバインダーとして働き、モノマー状態での物性及びその硬化物の物性は、それを含有するコンポジットレジン及びその硬化物の物性及び性能に大きな影響を及ぼす。

歯科材料用の重合性モノマー組成物としては、その生体内における安全性、及び硬化物の機械的強度や耐磨耗性などの観点から、多くの場合においてラジカル重合性の多官能性メタクリレートの組成物が用いられている。多官能性メタクリレートの典型例は、ビスフェノールＡジグリシジルメタクリレート（以下Ｂｉｓ－ＧＭＡと称する）やジメタクリロキシエチル－２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジウレタン（以下ＵＤＭＡと称する）である。これらのモノマーは重合性モノマー組成物における主成分（主モノマー）であることが多く、それを含有するコンポジットレジン及びその硬化物の物性及び性能への寄与が大きい。また粘度を調整するために低粘度のモノマー、例えばトリエチレングリコールジメタクリレート（以下ＴＥＧＤＭＡと称する）が配合されていることが多い。

歯科治療の臨床現場において、コンポジットレジンを用いた歯牙欠損の修復の歴史は古く、またその使用範囲も拡大してきている。しかしながら、コンポジットレジン硬化物の機械的物性は未だ十分とは言えず、特に強度の不足のため、高い応力がかかる部位、

例えば大臼歯の歯冠材料等への適用には制限があるのが実情である。近年、臨床現場より、このような高い応力のかかる部位へのコンポジットレジンの適用拡大が強く求められており、より高い機械的物性を持つコンポジットレジンの開発は急務である。

Ｂｉｓ－GMAは、１９６２年にＢｏｗｅｎより歯科材料への応用が報告されて以来、コンポジットレジンに配合されるモノマーとして幅広く用いられているが、内分泌かく乱物質であるビスフェノールＡの溶出可能性が指摘されている。その代替としてＵＤＭＡが使用される例もあるが、その機械的物性には未だ向上の余地がある。重合性モノマー組成物の主成分として広く用いられているＢｉｓ－GMA及びＵＤMAを代替するモノマーを使用して、コンポジットレジンの硬化物の機械的強度を向上させようとする試みについてはすでに報告例があるものの、両モノマーを代替するに至っていない。そこで本研究では、より機械物性の高いコンポジットレジン材料の作成を目指して、剛直構造を分子内に有するジイソシアネートを原料として、各種ウレタンアクリレートモノマーを設計し、その合成及び評価を行った。

分子構造中に剛直構造である芳香環を含むイソシアネートして、１，３－ビス（イソシアナトメチル）ベンゼン（ＸＤＩ）及び１，３－ビス（２－-イソシアナト－２－プロピル）ベンゼン（ＴMXＤＩ）、もしくは脂肪環を含むジイソシアネートとしてノルボルナンジイソシアネート（ＮＢＤＩ）を選択し、触媒量のジブチル錫ジラウレート存在下、水酸基含有アクリル酸エステルと反応させると、イソシアネート基とヒドロキシル基の縮合反応が進行してカルバモイル基が生成し、原料のジイソシアネートに由来する剛直構造を含む新規ウレタンアクリレート類を得ることができた。以下、ジイソシアネートに由来する部分はウレタンアクリレートモノマーの中央部にあるためコア部と呼び、水酸基含有アクリル酸エステルに由来するエステル基とカルバモイル基の間の脂肪鎖部分をアーム部と呼ぶ。これらの新規ウレタンアクリレートモノマーを歯科材料で汎用されるＴＥＧDMAで希釈して適度な粘度に調整した後、光重合開始材を配合して、可視光重合性のモデル歯科材料を作製した。さらにモデル歯科材料を、光重合装置を用いて重合することにより試験片を作製し、ＪＩＳ　Ｔ　６５１４準拠法で曲げ試験を実施した。その結果従来のＵＤMAベースの材料と比較して弾性率、曲げ強度が向上することがわかった。また、レジンの靭性を表す破断エネルギーに関しては、ＵＤMAベースレジンと同等の数字を示し、本研究で見いだされたモノマーを配合したレジンは、剛性のみならず靭性を両立させた良好な特性を持つことがわかった。

硬化物が靭性と剛性を兼ね備えた材料となるためには、その重合性モノマー分子中のハードセグメントとソフトセグメントのバランスが、適切にコントロールされている必要があると考えられる。例えば、従来よく用いられているＵＤMAの場合、コア部である２，２，４－トリメチルヘキサメチレン基は、メチル基を置換基として有する炭素数６の直鎖アルキレン基であるため、ソフトセグメントとみなすことができる。また、そのアーム部はエチレン基であるため、これもまたソフトセグメントとみなすことができ

る。したがってＵＤＭＡは、カルバモイル基を除いては、分子内にハードセグメントを有していないこととなり、分子全体として剛性に欠け、そのため、ＵＤＭＡを主成分とする歯科材料用重合性モノマー組成物の硬化物は剛性に欠ける材料となる。

これに対して、本研究におけるウレタンアクリレートモノマーは、アーム部は適度な柔軟性を有するエチレン鎖であり、ソフトセグメントとみなすことができ、かつ、コア部は剛直な構造とみなせる芳香環もしくは脂肪環がメチレン基を介してカルバモイル基に結合しており、適度な剛性を有するハードセグメントとみなせる。このソフトセグメントとハードセグメントの適度なバランスにより本研究におけるウレタンアクリレートモノマーは全体として適度な剛性を有するといえる。そのため、ＵＤＭＡと比較して高い機械物性を持つ硬化物が得られたものと推定している。今後は、本研究で得られた新規のウレタンアクリレートモノマーを配合した歯科材料の作製を進めていく予定である。