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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士（歯学）　氏　名　吉　永　一　彦

審査担当者　主査　教授　吉　田　靖　弘
副査　教授　井　上　哲
副査　教授　佐　野　英　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)

審査は，審査担当者全員の出席の下，はじめに申請者より提出論文の概要の説明が行われ，審査担当者が提出論文の内容および関連した学問分野について口頭により試問する形式で行われた．

歯科材料の代表例であるコンポジットレジン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．

多官能性メタクリレートの典型例は，Ｂｉｓ－ＧＭＡやＵＤＭＡ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．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，ＸＤＩ及びＴＭＸＤＩ，もしくは脂肪環を含むジイソシアネートとしてＮＢＤＩを選択し，水酸基含有アクリル酸エステルと反応させると，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，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，分子内にハードセグメントをほとんど有しておらず，分子全体として剛性に欠ける．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，コア部に剛直な構造でありハードセグメントとみなせる芳香環もしくは脂肪環を有しており, アーム部はソフトセグメントとみなせるＣ２脂肪鎖構造である. 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考えられる．

審査者から以下のような質問がなされた.

1. 臨床的には，レジンの強度はどの程度必要と考えるか.
2. 開発したモノマーに配合性するフィラーに関して，どのように考えればよいか.
3. ハイブリッド材料の強度を向上させるためには，どのような方策があるか.
4. 歯科業界におけるビスフェノールAの問題は，どのようになっているか.
5. 開発したモノマーは，ビスフェノールA溶出の原因物質は使用していないか.
6. 開発したモノマーの合成は，１００％反応しているのか.
7. 分子のソフト，ハードな構造とは，化学的にどのように説明できるのか.
8. アクリレート化合物であることが性能向上の理由ではないのか.
9. 新規モノマーの安全性に問題はないか.

これらの質問に対して，申請者は適切に，かつ論理的に回答したことから，本研究の内容を中心とした専門分野はもとより, 関連分野について十分な理解と知識を有していることが確認された．本研究の内容は，歯科医学の発展に十分貢献するものであり，審査担当者全員は学位申請者が博士（歯学）の学位を授与されるに値するものと認めた.