

# 高分子技術レポート

## Vol. 10

ナノゲルの歯科レジンならびに接着材への応用

## 目次

1. はじめに	2
2. ポリマー溶液	2
3. ナノゲル (NGel) あるいはマイクロゲルの合成	4
4. NGel 生成における諸因子の影響	6
5. NGel 充填による収縮の低減	9
6. NGel を含むコンポジットレジン	11
7. NGel 配合接着材 (1)	14
8. NGel 配合接着材 (2)	15
9. おわりに	18

# ナノゲルの歯科レジンならびに接着材への応用

YAMAKIN株式会社 顧問  
工学博士 山田 文一郎

## 1. はじめに

コンポジットレジンや接着材のような歯科修復材料では、フィラーを含む架橋ポリマーが主要な成分として含まれる。他の分野では多くの研究があるが、歯科材料への応用があまり見られないポリマー材料にナノゲル (NGel) がある<sup>1)</sup>。フィラーではナノサイズも使われ、銀粒やリン酸カルシウムのナノ粒子の配合の効果が研究されている<sup>2, 3)</sup>。ナノ粒子にして添加すると表面積が広いため架橋網目との相互作用が強く、ナノサイズによる特有の効果は歯科材料の分野でも注目されている。これらとは異なりNGelは、いくつかの条件をみたした特有の重合過程で生成するポリマー分子である。また、ナノサイズの架橋粒子であるNGelの溶液では、ポリマー鎖の絡み合いが少なく、溶液の高粘度化が大きく低減される。一般に、コンポジットレジンや接着材に添加物としてポリマーを加えることはむずかしいが、独立した粒子であるNGelであれば未硬化の組成へ添加が可能であり、その結果として硬化後の特性改善と重合収縮ならびに応力の低減が期待できることで注目される<sup>4)</sup>。

## 2. ポリマー溶液

線状ポリマーが溶媒に溶解し溶液になるには、溶媒とポリマーの相互作用がポリマー鎖間の相互作用に打ち勝たねばならない。ポリマー鎖は非常に長いから、一部では溶媒との相互作用が強く、一部はポリマー鎖間で隣接した状態では溶解したことにはならない。無限大個のモノマー単位がすべて溶媒分子に接しないと溶解しないから、ポリマーに「溶解度」はなくポリマーは溶媒に対して溶解するかしないかのいずれかであり、溶解しなくても膨潤はする。

高分子が溶媒に溶解する場合、溶解の自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) は(1) 式で表され(2) と (3) 式が成立する<sup>5)</sup>。  $\Delta H$ と $\Delta S$ は、溶解のエンタルピーとエントロピーの変化であり、 $\Delta G < 0$ でなければ溶解 (反応) は起こらない。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

$$\Delta S = -R[n_1 \ln \phi_s + n_2 \ln \phi_p] \quad (2)$$

$$\Delta H = V_m[(\Delta E_s/V_s)^{0.5} - (\Delta E_p/V_p)^{0.5}]^2 \phi_s \phi_p = V_m[\delta_s - \delta_p]^2 \phi_s \phi_p \quad (3)$$

$T$ は温度であり $R$ は気体定数である。添え字のsとpは、溶媒とポリマーを表す。 $\phi$ は体積分率、 $V_m$ は溶液の体積、 $V_s$ は溶媒のモル体積、 $V_p$ はポリマー構成単位の分子量/比重、 $\Delta E_s$ は溶媒のモル蒸発エネルギーであり、 $\Delta E_p$ は固体ポリマーの凝集エネルギーである。 $\delta$ は溶解パラメータといわれ溶媒については $\delta_s = (\Delta E_s/V_s)^{0.5}$ であり、ポリマーについては $\delta_p = (\Delta E_p/V_p)^{0.5}$ である。 $\delta$ は溶媒あるいはポリマーの溶解性を予測するパラメータとして知られており、単位は $\text{MPa}^{1/2}$ が使われる。多くの溶媒の $E_s$ は蒸

発熱から得られ、 $E_p$ はポリマーの構成単位の寄与についての加成性で得られ、 $\delta_p$ 値が求められている。 $\delta_p$ は、溶媒のパラメータが既知の条件での実験値としても得られ、非常に多くの値がまとめられている<sup>6, 7)</sup>。

(2)式で $\ln \phi_s < 0$ および $\ln \phi_p < 0$ であるから $\Delta S > 0$ であり、(3) 式より $|\delta_s - \delta_p|$ が大きすぎると $\Delta H > 0$ が大きくなり $\Delta G > 0$ となり溶解しない。 $|\delta_s - \delta_p| < 4.6$ 程度が溶解の限界とされている。表1にいくつかの溶媒とポリマーの溶解パラメータの値を示し、表2にはポリマーが溶解する場合の溶解パラメータ値の範囲を示す<sup>6, 8)</sup>。しかし、 $\delta$ 値は出典によって異なることがあり、溶媒と溶質の間に水素結合が生じる場合や極性相互作用が存在する場合には、それらの寄与が考慮される。たとえば、ポリ(メタクリル酸メチル) (ポリ(MMA)) では $\delta = 18.58 \text{ MPa}^{1/2}$ と見積もられており、 $\delta = 20.3 \text{ MPa}^{1/2}$ のアセトンは溶解する溶媒 (非極性) の $\delta$ 値の範囲に含まれ $|\delta_s - \delta_p| = 1.7 \text{ MPa}^{1/2}$ と小さい。メタノールは $\delta = 29.7 \text{ MPa}^{1/2}$ であるから、ポリ(MMA) の沈殿剤となり $|\delta_s - \delta_p| = 10.1 \text{ MPa}^{1/2}$ と大きな値となり溶媒 (極性) の $\delta$ 値の範囲には含まれない。

表1 溶媒の $\delta$ 値

溶媒	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	溶媒	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )
ヘプタン	15.1	アセトン	20.3
四塩化炭素	17.6	イソプロパノール (iPrOH)	23.5
トルエン	18.2	N,N-ジメチルホルミアミド (DMF)	24.8
テトラヒドロフラン	18.6	エタノール	26.0
クロロホルム	19.0	メタノール	29.7
メチルエチルケトン (MEK)	19.0	水	47.9

表2 ポリマーの溶解が可能な溶媒の $\delta$ 値

種類	ポリマー		溶媒の $\delta$ 値の範囲 (MPa <sup>1/2</sup> )	
	$\delta$ (実測) (MPa <sup>1/2</sup> )	$\delta$ (計算) (MPa <sup>1/2</sup> )	非極性	極性
ポリ(スチレン)	17.4 - 19.0	19.1	19.0 ± 2.6	18.4 ± 1.8
ポリ(MMA)	18.6 - 26.2	19.0	22.1 ± 2.5	22.3 ± 4.9
ポリ(酢酸ビニル)	19.1 - 22.6	19.6	22.1 ± 3.9	23.7 ± 6.3
ポリ(アクリル酸メチル)	19.9 - 21.3	19.9	—	—
ポリ(アクリロニトリル)	25.6 - 31.5	25.7	—	26.8 ± 2.9

ポリマー溶液では、一般にポリマー分子量 ( $M$ (g/mol)) と極限粘度数 ( $[\eta]$ ) の間にはMark-Hounwik-Sakurada 式といわれる (4) 式が成立する。

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (4)$$

$K$ と $\alpha$ は定数であり、ポリマー構造、溶媒、温度、分子量範囲などで変わる。溶質のポリマーが柔軟なコイル状であれば $\alpha = 0.7$ 程度であり屈曲性が小さいほど大きくなるから、 $\alpha$ 値から溶液中のポリマーのおおよその形状が予測できる。たとえば、ポリ(スチレン)では $K = 11.3 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 、 $\alpha = 0.73$  (ベンゼン溶液, 20°C)、ポリ(MMA)では $K = 5.5 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ 、 $\alpha = 0.76$  (ベンゼン溶液, 25°C) などである<sup>9)</sup>。後述するNGelの溶液では、 $\alpha < 0.5$ となり分子内架橋しポリマー鎖の分子間絡み合いの少ない形状で

あることがわかる。

(4)式は、「粘度式」ともいわれポリマー分子量の測定に使われていたが、現在では分子量測定はGPCで行われる。通常は、標準ポリマーで得られた分子量とGPCの溶出体積との関係を示す較正曲線を用いて試料の分子量を求め、この方法を、高度に分岐したポリマーに用いると分子量が過小評価され正しく求められないため、光散乱検出器による絶対分子量の測定が行われる。

### 3. ナノゲル (NGel) あるいはマイクロゲルの合成

モノビニルとジビニルあるいはそれ以上の多官能性モノマーの共重合では、三次元架橋が起こり不溶不融のポリマーが生成する。しかし、重合条件を選べば溶媒に可溶性分子内架橋ポリマーが得られ、重合系全体に広がる巨視的な架橋は起こらないことが知られていた<sup>10)</sup>。図1には分子内架橋した一分子ポリマーを模式図で示すが、このような粒子間に架橋がなければ、このポリマーは溶媒に溶解あるいは分散することができる。溶媒が良溶媒であればポリマー鎖と溶媒の親和性がまさりポリマー鎖の接近を抑制するから、図では良溶媒の溶液を想定して、重合ではポリマー鎖が粒子外の末端から粒子内へ伸びて架橋する傾向を強調して描いている。このような分子内架橋ポリマーは、粒子の大きさによってマイクロゲルあるいはNGelと呼ばれ、分野によっては強い関心をもたれているが<sup>11)</sup>、これまで歯科材料として興味をもたれることはあまりなかった。しかし、NGelについての知見の蓄積で本質的な理解が進み次第に注目が増している。



図1 3本のポリマー鎖(—)が3箇所架橋(⋯)したナノゲルの模式図。全体としては球状の一分子である。

高分子の微粒子は、乳化重合や懸濁重合などの不均一系重合でも生成する。しかし、架橋が重合の条件ではないから生成物が非架橋線状ポリマーであれば、溶媒に溶解すると微粒子ではなくなる。モノビニルモノマーとジビニルモノマーの架橋共重合で、条件設定が適切であれば不溶不融のゲルの生成はなく、マイクロゲルあるいはNGelと呼ばれる多数のポリマー鎖末端をもつ独立した架橋ポリマー分子が生成する。このような重合の進行については、溶媒ならびにモノマー濃度との関係が検証されている。

表3には、MMA/ジエチレングリコールジメタクリレート (DEGDMA) (95/5 wt%) の溶液重合について、 $\delta$  値とNGel生成の可否を示す<sup>12)</sup>。溶媒がジブチルケトンなら  $\delta = 16.9 \text{ MPa}^{1/2}$  で小さく、アセトン/水 (75/25 wt%) では  $\delta = 27.2 \text{ MPa}^{1/2}$  と大きく、どちらの場合もポリマーの  $\delta$  値との差が大きすぎるため巨視的なゲル化が起こる。しかし、アセトン/水 (95/5 wt%) になると、 $\delta$  値の差が減少しNGel生成が可能になる。その他の溶媒でもNGelが生成するが、いずれも反応率が高くNGel内では分

子内架橋は促進されるが、ポリマー分子間の反応は起こらず粒子は合体しない。その結果、NGel生成の条件を満たせばNGelは間違いなく生成する。既に述べたように、GPCで標準ポリマーの検量線を用いてNGelの分子量を測定すると、多分岐構造のため光散乱で求めた分子量の絶対値の1/5以下となることもあり、過小評価となり正しく求めることはできない。

図2には、モノマーについての臨界ゲル化濃度と溶媒の  $\delta$  との関係を示すが、曲線以下の濃度ではNGelが得られ、MMA/DEGDMA重合ではNGelを生成する  $\delta$  値は比較的狭い範囲である。メタクリル酸2-ヒドロキシエチル (HEMA)/DEGDMA重合では、水素結合を形成する溶媒が必要になり  $\delta$  値の範囲は広い。なお、NGelは個々のゲル粒子全体が架橋した一分子のポリマーであり、低濃度のためポリマー粒子の表面が接近することはない。ゲル粒子間に結合はないから、NGelとして溶媒に溶解あるいは分散が可能である。NGel生成条件では、モノマー濃度が増加すれば  $M_w$  と  $M_w/M_n$  はともに増加する (表4)<sup>12)</sup>。

表3 MMA/DEGDMA (95/5 wt%) の 80°C における過酸化ベンゾイル ([BPO] = 4%) を開始剤とする1週間の重合の結果

種類	溶媒		モノマーの反応率 (%)	巨視的ゲル化 <sup>a)</sup>
	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	[M] (%)		
ジブチルケトン	16.9	15, 10, 20	—	あり
ジエチルケトン	18.0	5	95.1	なし
ジエチルケトン	18.0	20	100	なし
MEK	19.0	5	92.9	なし
MEK	19.0	20	100	なし
アセトン/水 (95/5%)	21.7	5	94.7	なし
アセトン/水 (95/5%)	21.7	20	100	なし
アセトン/水 (75/25%)	27.2	5, 10, 20	—	あり
アセトン/水 (50/50%)	34.2	5, 10, 20	—	あり

a) 「なし」はNGel生成を意味する

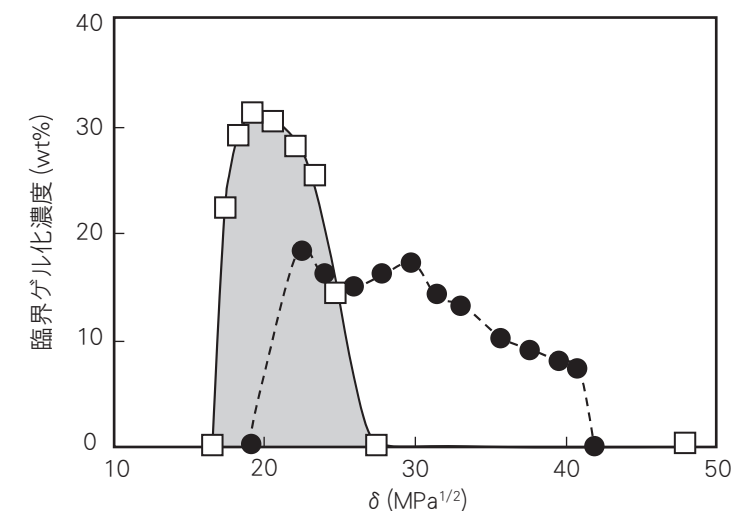


図2 MMA/DEGDMA (95/5 wt%, 80°C, □) および HEMA/DEGDMA (90/10 wt%, 60°C, ●) の重合における臨界ゲル化濃度の使用した溶媒の  $\delta$  に対するプロット



表4 MMA/DEGDME (95/5 wt%)から得たNGel と非架橋ポリ(MMA)の分子量, 分散度, 極限粘度数および溶液中のポリマー鎖密度 (MEK溶液, 80°C)

[M] (wt%)	$M_w$ (GPC)	$M_w/M_n$	$[\eta]$ (dl/g)	溶液中のポリマー鎖密度 (g/dl)
MMA/DEGDMA (NGel)				
2.99	10,938	1.76	0.085	29.58
6.87	10,909	1.76	0.094	26.60
9.99	13,335	2.43	0.097	25.91
12.96	17,922	2.46	0.101	24.75
19.86	44,266	4.89	0.148	16.89
25.24	208,081	24.40	0.237	10.55
ポリ(MMA) (非架橋, 線状)				
6.83	10,738	1.79	0.102	24.51
13.10	14,492	2.26	0.109	22.94
24.74	19,590	2.31	0.123	20.33

MMA/DEGDMA重合で得られるNGelの分子量は, モノマー濃度の増加で広い範囲で増加し,  $M_w/M_n$ も著しく増加し分岐と架橋生成の影響が認められるが, ポリマー鎖の絡み合いが少ないため $[\eta]$ の変化は比較的小さい. したがって,  $[\eta]$ の値を比較すると $M_n$ が同程度なら線状ポリ(MMA)で大きな値となる(表4). モノマー濃度の変化でNGelの分子量は数十万になるが, 高分子量NGelの高濃度溶液も流動性の液体であり, 粒子が非常に接近してもNGel生成条件下では巨視的なゲルの生成はない. なお, NGelはラジカル重合ばかりでなく他の重合方法でも同様の原理で得られるが, 歯科材料としての有用性を考えラジカル重合に限って述べる.

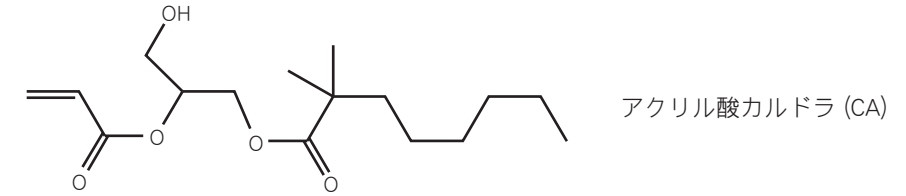
#### 4. NGel 生成における諸因子の影響

NGelは, モノマーと溶媒が溶解パラメータに基づく条件を満たした架橋重合で生成し, 分子内架橋はするが分子間架橋は抑制されて生成する. NGelの合成条件に関するくわしい研究があるので, 歯科材料ではないが紹介する<sup>13)</sup>. 表5には, この研究で使用されているモノマーの略称ならびにポリマーの $\delta$ 値を示す, CAは, 歯科材料では使われないが自動車用塗料で使われている.

表5 モノマーの略称と $\delta$ 値

モノマー	略称	$\delta^a$ (MPa <sup>1/2</sup> )	モノマー	略称	$\delta^a$ (MPa <sup>1/2</sup> )
アクリル酸エチル	EA	18.0	アクリル酸	AA	24.6
アクリル酸ラウリル	LA	17.0	アクリル酸ブチル	BA	17.8
アクリル酸カルドラ	CA	21.3	ヘキサジジオールジアクリレート	HDDA	19.6

a) ポリマーの $\delta$ 値 (文献13)



#### ・溶媒の効果<sup>13)</sup>

表6に, CA/BA/HDDA (20/75/5 mol%) ( $\delta = 18.6$  MPa<sup>1/2</sup>) 系において溶媒を変えたNGelの合成結果を示す. 貧溶媒のヘプタン ( $\delta = 15.1$  MPa<sup>1/2</sup>) 中では共重合体は凝固し, 連鎖移動剤としてドデシルメルカプタン (RSH, R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>) を加えてもNGelは得られない. 良溶媒のMEK ( $\delta = 19.0$  MPa<sup>1/2</sup>) 中の重合では巨視的なゲルが生成するが, RSHの添加でNGelが得られる. 可溶性NGelは, iPrOH ( $\delta = 23.5$  MPa<sup>1/2</sup>) あるいはヘプタン/iPrOH 混合溶媒 (50/50 vol%,  $\delta = 20.3$  MPa<sup>1/2</sup>) 中でも得られる.

表6 種々の溶媒中でのNGel (CA/BA/HDDA 20/75/5 mol%) 合成 (モノマー/溶媒: 25/75 wt%)

溶媒	$\delta$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$ \Delta\delta $ (MPa <sup>1/2</sup> )	外観	$M_w$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	$\alpha^a$
ヘプタン	15.1	3.5	凝固	—	—	—
ヘプタン + RSH (0.025 mol/L)	15.1	3.5	濁り	775	47	0.35
iPrOH	23.5	4.9	透明	14	—	0.40
ヘプタン/iPrOH (50/50 wt%)	20.3	1.7	透明	25	—	0.38
MEK	19.0	0.4	巨視的ゲル	—	—	—
MEK + RSH (0.025 mol/L)	19.0	0.4	透明	26.5	2.3	0.42

a) Mark-Hounwik-Sakurada式 ((4)式)の指数

図3には, ヘプタン/iPrOH 混合溶媒中で生成した共重合体の $M_w$ と $M_w/M_n$ の溶媒組成による変化を示す. ヘプタンは $\delta = 15.1$  MPa<sup>1/2</sup>でiPrOHは $\delta = 23.5$  MPa<sup>1/2</sup>であり, iPrOH中ではNGelが得られるが [iPrOH] が約20 wt%に低下すると $\delta$ 値が減少し $M_w$ と $M_w/M_n$ が急激に増加し, 巨視的なゲル生成に向かうことがわかる.

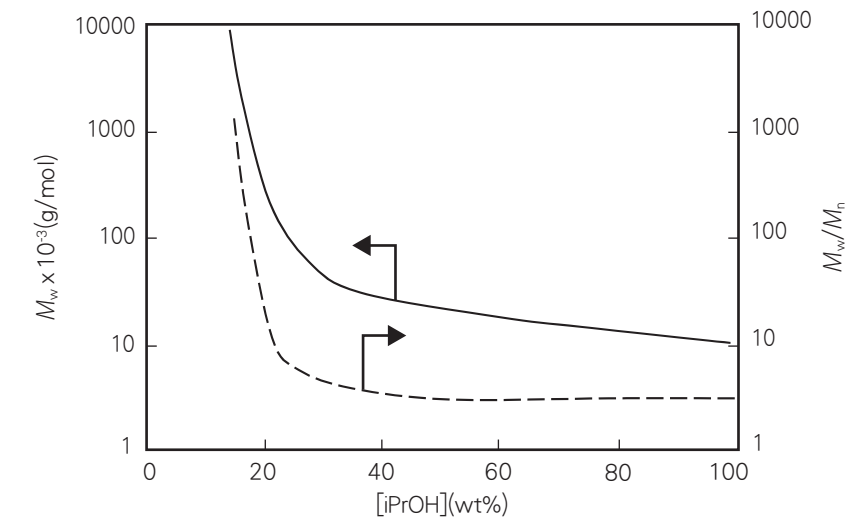


図3 ヘプタン/iPrOH混合溶媒中 (70°C) で合成した CA/BA/HDDA (20/75/5 mol%) ポリマーの $M_w$  (—)と $M_w/M_n$  (---)

ここまで述べたように、NGel生成には良溶媒中で分子間反応(架橋)の可能性を最小限にすべきであり、さらにポリマー鎖を短くして巨視的ゲル化を避ける。良溶媒中で条件がそろえば、ポリマー鎖間に反発力を生じ粒子は安定化し<sup>6, 12, 14)</sup>、ジビニルモノマーを含む成長の途中で架橋を生じても、ポリマー鎖間の反発力で安定化する。 $\delta$ 値に基づけば、MEK中では生成ポリマーとの $|\Delta\delta|$ は小さいがNGelは得られない。これは、CAのOH基による水素結合生成の影響のためであり、RSH添加でNGel生成が可能になる。貧溶媒であるヘプタン中では、溶媒によるポリマー鎖の安定化はないからNGel生成にはRSHによるポリマー鎖の短縮だけでは不十分である。溶媒とポリマーの $\delta$ 値の差は、たとえば、組成のBAの一部をLAで置き換えて小さくすることができる。LAの効果は粒子の表面の問題であり、これが架橋粒子の凝集防止の最重要観点であろう。この現象は、架橋によるポリマー鎖の部分的な脱膨潤であることが強調されるべきである。すなわち、良溶媒と接触していたポリマー鎖が架橋によって、たがいの接近を強いられて起こると考えられる。

#### ・連鎖移動と安定化<sup>13)</sup>

NGel生成における連鎖移動の重要性は既に示したが、LA/BA/CA/HDDA(20/55/20/5 mol%)系で、RSH濃度を変えてNGelが合成されている。NGelが得られる[RSH] > 0.20 mol/Lでは、[RSH]の増加で分子量は低下し $M_w/M_n$ および粒子半径も減少する。RSHは、巨視的ゲルと架橋を起こしやすい大きな粒子生成を防ぐのに必要であり、通常非架橋の共重合における連鎖移動の影響はずっと小さい。

一定組成でモノマー濃度が増加すると、ポリマー鎖が側鎖二重結合を含む可能性が増し、架橋を生じる分子間反応の割合が増す。さらに、RSHはLAと同様にラウリル(C<sub>12</sub>)切片をゲル粒子に導入するが、ポリマーの開始末端に限られる。モノマー濃度が25と50 wt% ([RSH] = 0.025および 0.1 mol/L)で比較すると、前者では1/7のC<sub>12</sub>鎖がRSHへの連鎖移動で導入されるが、[RSH]が高い条件ではこの割合は1/4に達する。RSHでRが長鎖アルキル基なら、連鎖移動で成長鎖の長さを制限するばかりでなくヘプタン中で粒子の安定化にも寄与する。

#### ・NGel 組成の効果<sup>13)</sup>

モノマーのBAをLAに換えても、HDDA不在で得られる線状ポリマーの平均分子量は変わらず、NGelにおける平均鎖長は一定に保たれる。AAのような極性モノマーでCAを置き換え、AAの多いLA/BA/AA/HDDA(10/65/20/5 mol%)系をヘプタン中、モノマー/溶媒 = 25/75 wt%、[RSH] = 0.025 mol/Lで重合すると、乳白色でTHF不溶のマクロ粒子を含む懸濁液が得られる。しかし、[AA]が5 mol%以下の場合、LA/BA/AA/HDDA (10/80/5/5 mol%)系では透明なNGel溶液が生成する。これら二種類の系のおもな違いは $\delta$ 値に見られ、AAの多い前者(20 mol%)は $\delta = 18.7 \text{ MPa}^{1/2}$ であるのに対し、AAが少ない後(5 mol%)は $\delta = 18.3 \text{ MPa}^{1/2}$ である。さらに、CAを含むLA/BA/CA/HDDA (10/65/20/5 mol%)系は、 $\delta = 18.45 \text{ MPa}^{1/2}$ であり可溶性NGelを生成する。このように、マクロゲル化を避けてNGelが得られる $\delta$ 値は狭い範囲に限られる場合がある。

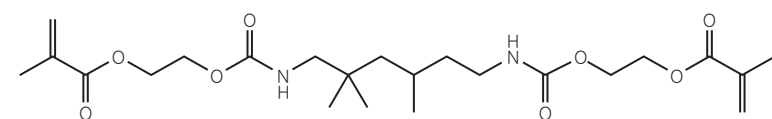
## 5. NGel充填による収縮の低減

う蝕の修復には、コンポジットレジンが使われることが多い。治療時間の短縮や審美性の観点から周囲の天然歯との色調合わせの容易さなどが、コンポジットレジンが普及する理由と思われる。コンポジットレジンには、表面処理したフィラーを架橋重合で固めた複合材料であり、モノマーの重合に伴う体積収縮と応力発生が避けられない。フィラーの使用は、レジンの強さや硬さの確保に必要であるばかりでなく、収縮率を下げる意味がある。一方で、高粘度のビスフェノールAジグリシジルメタクリレート (bis-GMA) を含む場合には、モノマー混合物の粘度低下と硬化におけるモノマーの反応率上昇のためTEGDMAが使われる。このモノマーの重合収縮はbis-GMAより大きい<sup>15)</sup>、総合的な見地から両モノマーを併用することが多い。重合性基のCH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>の構造が変わらなければ、重合収縮はモノマーの分子量が増すほど減少するから<sup>16)</sup>、分子量の大きなジメタクリレーが合成されている。分子量が増したモノマーでは<sup>17, 18, 19)</sup>、二重結合濃度は下がるが粘度増加を伴うから、他のモノマーとの共重合が必要であり収縮率低下の程度は限られる。

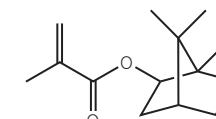
最終的な収縮率には差はないが、開始によって収縮応力の低減が望める方法としてソフトスタートが提案されている。この方法では、架橋モノマーを含む組成の光照射による重合の開始速度を下げ、架橋網目の自由体積の再配置による重合応力の緩和を期待する<sup>20)</sup>。しかし、架橋重合における応力増加は重合の最終段階で急速に起こり<sup>21)</sup>、このような状況では架橋ポリマー生成の反応速度に比べてポリマーセグメントの動きは遅く、緩和による応力の本質的低減は重合の時間尺度では望めない<sup>15)</sup>。

NGelをモノマーに加えれば、重合するモノマー量を減らせるから重合収縮が減少するはずである。線状ポリマー溶液は、ポリマー鎖の絡み合いのため高濃度では粘度が高くなる。たとえば、MMAの塊状重合では、重合率20% (重合系のポリマー濃度は20%) で重合混合物はガラス状固体であり、ここにポリマーを加えて溶解することは物理的に不可能である。NGelのモノマー溶液では、粘度式の $\alpha$ 値が小さいことから予想されるように、粘度増加は線状ポリマー溶液より小さく、NGelとしてのポリマーを含むモノマーの重合が可能である。

UDMAとメタクリル酸イソボルニル(IBMA)のモル比を変えてメルカプトエタノール(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH, ME, モノマーに対し15 mol%)を連鎖移動剤として、AIBNを開始剤としMEKあるいはトルエン中で共重合体が合成されている(表7)<sup>22)</sup>。分子量が同じなら架橋密度が増すと、粒子内部の密度が増加し粒子が小さくなる。したがって、NG-53はジメタクリレートであるUDMA濃度が高く高度に架橋し最も分子量は高いが、粒子半径は分子量の低いNG-51やNG-52より小さいことが説明できる。



ウレタンジメタクリレート(UDMA)



メタクリル酸イソボルニル(IBMA)

表7 ポリ(IBMA) およびNGel のモノマー組成と特性

ポリマー あるいはNGel	モノマー組成 (mol%)		NGel				
	UDMA	IBMA	残存 C=C (mol%)	$M_w \times 10^{-3}$ (g/mol)	$M_w/M_n$	粒子半径 (nm)	$T_g$ (°C)
ポリ (IBMA)	0	100	—	4.3	1.09	1.17	143.8
NG-51	10	90	2.5	170	2.43	4.14	121.5
NG-52	30	70	21	660	2.64	5.71	94.9
NG-53	50	50	33	1,200	2.62	4.00	74.7

光開始剤を加え、NGelあるいはポリマーが完全に溶解して消失するまでかきまぜ、光学的に透明なモノマー溶液を得て重合を行い、非充填のTEGDMAをコントロールとする。TEGDMAにNGel (50 wt%)を加えると、いずれのゲルでも同様の傾向を示し粘度は0.006 Pa・sから100 Pa・sに増加する。TEGDMAの重合でNGel無添加では10.1%体積収縮する条件では、10 wt%のNG-52あるいはNG-53を加えて硬化すると収縮が約10%減少する。添加量が50 wt%になると、NGel添加でモノマー濃度が低下するため重合収縮は40%以上低減する。

NGel存在ならびに不在での、TEGDMA重合の結果が表8と表9のように得られており<sup>22)</sup>、NGel添加で最終反応率が低下する傾向が認められる。しかし、50 wt%のNGelを含む重合混合物の最大重合速度 ( $R_p^{\max}$ )は、コントロールと同程度であることから、ポリマーであるNGel添加の特異性が再確認できる。NGelの充填率が比較的低い場合の重合系は、バルクのTEGDMAとTEGDMAモノマーの浸透したNGel相の二相となり、NGel内部と界面領域では粘度がより高くなる。NGelの50 wt%充填では、NGel領域が接触するか重なるためバルクのTEGDMAは存在しない。NGel無添加の重合でガラス状の架橋ポリマーが生成すると、収縮応力が急速に増加し応力は約5 MPaに達する。NGelあるいはポリ(IBMA)を加えると、コントロールと比べていずれも応力が低下する。応力は、ガラス化後に反応率の増加とともに急速に増加し、最終反応率に敏感である<sup>21)</sup>。充填率が50%では、収縮応力は使用したいずれの系でも1/2以下に低下する。

NGel生成のモノマー混合物中のUDMAが少ないNG-51とNG-52では、添加により得られたポリマーの曲げ強さが著しく低下する傾向が見られるが、NG-53の添加で曲げ強さはコントロールより増加する(表9)。UDMAを多く含むNG-53では、曲げ強さが増加するから、ゲルの側鎖二重結合とTEGDMAマトリックスとの共有結合形成が寄与していることがわかる。

表8 ポリマー (50 wt%) を添加したTEGDMA重合における応力、最終反応率ならびに $R_p^{\max}$

ポリマー	最終反応率 (%)	最終応力 (MPa)	$R_p^{\max}$ (%/s)	$R_p^{\max}$ での反応率 (%)
コントロール (ポリマー無添加)	82.1	4.98	15.6	46.4
ポリ (IBMA)	76.5	2.35	8.0	35.6
NG-51	75.6	2.36	13.4	35.3
NG-52	79.9	2.40	18.6	45.4
NG-53	78.9	2.02	22.7	40.1

表9 NG-51, NG-52 とNG-53 を50 wt%加えたTEGDMA重合で得たポリマーの特性

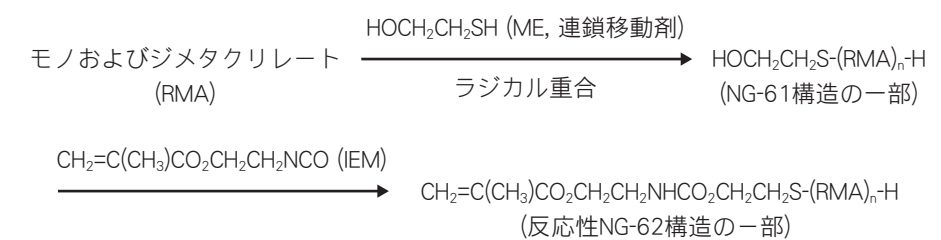
ポリマーあるいはNGel	曲げ強さ (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)
コントロール (ポリマー無添加)	76.8	1.95
ポリ (IBMA)	9.1	2.37
NG-51	10.9	2.96
NG-52	29.9	3.17
NG-53	81.1	2.41

弾性率はコントロールと同程度であるから、収縮応力の低下が主としてNG-52およびNG-53系の体積収縮の減少によるものであることがわかる。さらに、応力低減とともにコントロールと変わらぬ曲げ強さが得られる場合もあるから、反応性NGelの使用は収縮低減に適した選択であろう。

## 6. NGelを含むコンポジットレジ<sup>24)</sup>

重合性二重結合を積極的に導入した NG-62が、IBMA/UDMA(70/30 mol%)系で4倍量のトルエンを溶媒とするバッチ重合で合成されている。ホスフィンオキドを光開始剤に使用し、MEが連鎖移動剤としマクロゲル生成防止とポリマー末端にSCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH基導入 (NG-61) のため使用する。通常の重合では、ジメタクリレートの C=C二重結合についての反応率が100%になることはない<sup>23)</sup>。架橋でモノマーの運動性が強く制限され剛直なモノマー構造のため、bis-GMAの塊状重合では二重結合についての反応率は30%程度に過ぎず、未反応のメタクリロイル基は側鎖置換基となる。重合後のNGelにも側鎖メタクリロイル基が残るが、NGelでは2時間の照射後にIR測定で求めたモノマーの反応率は90%以上と高い。透明な重合混合物を過剰のヘキサンに滴下し、沈殿したNGelはろ過で分離し、減圧下で乾燥しNGel粉末が約85%収率で得られる<sup>24)</sup>。

ここで、NGel生成に高濃度のUDMA(30 mol%)を用いているが、この条件では巨視的なゲル生成防止のための連鎖移動剤は必須ではない。連鎖移動によりポリマー鎖末端に導入されるOH基は、メタクリル酸2-イソシアノエチル (CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NCO, IEM)との反応によるメタクリロイル基導入の反応点となる(スキーム1)。この反応で末端に導入されたメタクリロイル基は、UDMA単位の側鎖置換基としてのメタクリロイル基よりも周囲のポリマー鎖による立体障害が小さくラジカル共重合が可能である。図4に、反応性NGelの構造を模式図で示す。



スキーム 1





図4 NGelのポリマー末端にウレタン結合でメタクリロイル基を導入した反応性NGel構造の模式図。メタクリロイル基は架橋ポリマーの開始末端に共有結合している。

GPC（光散乱，粘度および示差屈折検出器）によるNGelの分析結果は， $M_w = 1.02 \times 10^6$  g/mol， $M_w/M_n = 5.8$ ，平均粒径は8.6 nmで上限が30-40 nmである。(4)式の $\alpha$ 値は0.37と通常の線状ポリマーの約0.7より著しく小さく，NGelが溶液中で絡み合いの少ない球状であることを示している。UDMA不在で，IBMAを溶液重合して得たポリマーでは $M_w = 5,600$  g/molで $M_w/M_n = 1.3$ である。TEGDMAをマトリックスモノマーとしてNGelを充填し，非充填のTEGDMAポリマーをコントロールとして比較する。

TEGDMAと40 wt%のNGelとの混合物では，NGelの周りの界面領域とTEGDMAとの組み合わせというよりも，マトリックスは連続した界面に近い。表10に示すように，モノマーにNGel添加すると粘度が増すが，末端にメタクリロイル基をもたないNG-61と末端官能性NG-62では粘度増加の程度に差はない。ここで，NGel充填量が40 wt%に達することが注目される。一般に，このような高濃度の高分子量ポリマー溶液の作成は不可能であることが強調されるべきである。さらに，TEGDMAを硬化した場合のNGel含有による体積収縮の低下は既に述べたが，末端メタクリロイル基も反応するため，NG-61よりNG-62添加による収縮が少し大きい。さらに，高NGel濃度でもシランカップリングした無機フィラー（バリウムガラス粒子，0.4  $\mu$ m）の最大充填量は，TEGDMAコントロール（81.7%）と比べて低下（NGel 40 wt%充填で75.8%）が少ないことが注目される。

表10 NGelを含むTEGDMAの粘度と硬化後の体積収縮

NGel 充填量 (wt%)	モノマー粘度 (Pa.s)*		最大無機フィラー 充填量 (wt%)	体積収縮 (%)		
	NG-61	NG-62		NG-61添加	NG-62添加	コンポジットレジン <sup>a)</sup>
0	0.0159		81.7			5.14
5	0.0164	0.0161	78.6	10.27	10.57	4.78
20	0.0497	0.0477	77.1	8.75	9.35	4.48
40	0.696	0.672	75.8	6.04	6.72	3.91

a) 無機フィラーの充填量は70 wt%で一定。

表8でも示したように，コントロールと比べて最終反応率はNGel添加でわずかに減少するが，NGel添加量の増加でわずかに増す。しかし，エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート (bis-EMA)/NGel重合系の低重合率では，NGel内部と周囲の重合がマトリックスのモノマーより遅く最終反応率が低下することが，ケイ光の発色団であるダンシル基を含むメタクリレートを標識モノマーに使用して明らかにされている<sup>1)</sup>。

NG-61あるいはNG-62のどちらを加えても，TEGDMA重合収縮の減少はNGel濃度増加とともに低下し(表10)，40 wt%の含有では重合収縮は43および37%減少する (10.66%から6.04と6.72%)。コンポジットレジンとして使うにはフィラーの充填が求められるが，すでに示したようにNGelを充填しさらに通常のフィラーの充填も行うことができる。二種類のフィラーを用いたコンポジット材料で，無機フィラーの充填量が70%でレジン相の40 wt%がNGelならば，全コンポジットの12 wt%あるいは約21 vol%に相当し，NGelにより体積収縮が24%減少する(5.14%から3.91%)。bis-EMA/UDMA/TEGDMA(50/30/20 wt%)系にNG-62の40 wt%を加えると，透明溶液となりこれを重合すると収縮は4.28%であり非変性の6.69%より明らかに小さい。

非反応性のNG-61をTEGDMAに10 wt%まで加えても，硬化後の曲げ強さと弾性率の変化はない。この濃度範囲では，NGelはマトリックス内で独立して存在しており，濃度が増すと曲げ強さは突然低下するが弾性率は変化しない(表11)。対照的に，反応性のNG-62では充填量が増しても曲げ強さの低下はわずかで弾性率の変化はなく，このNGelがモノマーとしてTEGDMAと共重合していることがわかる。さらに，NG-62を含む組成に無機フィラーを加えてもレジンの曲げ強さの低下は小さく弾性率に変化はなく，この場合もシランカップリングしたフィラーとNGelを含むマトリックスの共有結合生成が有効である。

表11 NGel含有TEGDMAレジンとコンポジットレジンの曲げ強さおよび曲げ弾性率

NGel 含量 (wt%)	TEGDMA レジン /NG-61		TEGDMA レジン /NG-62		コンポジットレジン /NG-62 <sup>a)</sup>	
	曲げ強さ (MPa)	弾性率 (GPa)	曲げ強さ (MPa)	弾性率 (GPa)	曲げ強さ (MPa)	弾性率 (GPa)
0 <sup>b)</sup>	111	2.0	111	2.0	124	6.4
5	120	2.0	113	1.8	141	6.3
20	89	2.0	109	2.0	115	6.6
40	43	2.2	104	2.0	117	6.8

a) TEGDMAにバリウムガラスフィラー(70 wt%)とNG-62を充填して得たコンポジットレジン。

b) モノマーが同じTEGDMAで表9の結果との相違は，硬化条件の違いによる。

TEGDMAにNGelを加えると，NGel含量が増すほどレジンの屈折率は増加する(表12)。外挿で求めたNG-61とNG-62の屈折率は，1.5101と1.5087であるから，NGelはマトリックスの屈折率をかなり変化させることは明らかである。TEGDMAモノマーあるいはポリマーにNGelを添加すると，透明性はある程度低下するが相分離は起こらない。実際に，20 wt%と40 wt%のNGel-61を充填した場合を比べると，添加量の増加でわずかな濁りを生じ透明性が低下するが，合成後の沈殿前のNGel懸濁液(約25 wt%のNGel含有)は，光透過率が99.0  $\pm$  0.3%とほぼ透明である。その後，沈殿し乾燥した25 wt%のNGel含有ポリマーを溶媒に再分散すると，溶媒のみと比べて光透過率は93.9%に達する。



表12 NGel 含有TEGDMAモノマーおよびポリマーの光学的透明性

NG-61 含量 (wt%)	屈折率 (23°C)	透明性	
		モノマー	ポリマー
0	1.460 <sup>a)</sup>	1.000	0.869
20	1.4711	0.874	0.770
40	1.4823	0.822	0.738

a) 文献25

## 7. NGel 配合接着材 (1)<sup>26)</sup>

歯科修復では、口腔内で咀嚼の条件に耐える接着が求められ、接着材の材質に関する改良も必要である。しかし、多成分系である接着材の組成を変えると多様な波及効果が避けられない、歯質表面で硬化した厚みが数ミクロンの接着材の強化はあまり問題にされず、接着強さに基づく接着材組成の最適化がまず行われる。また、水分量が多くコラーゲン線維を含む脱灰後の象牙質への浸透ならびに親和性を重視する結果、接着材組成の親水性モノマーあるいはイオン性モノマー濃度が増加する傾向がある<sup>27)</sup>。組成に含まれる親水性と疎水性モノマーとの相分離は避けねばならず、モノマーの反応率や重合速度ならびに長期の耐久性の向上を考慮すると、接着材の親水性をただちに高めることは避けるべきであるとされている。

水を含む象牙質に直接接着するには、脱灰した象牙質のコラーゲン網目構造の崩壊を避け、浸透して水と置き換わり重合する接着性モノマーの機能が問われる。接着材組成が比較的親水性でも、重合前あるいは重合途中で水と混ざると相分離が起こることがある<sup>28, 29)</sup>。相分離すると接着材相は不均一となり、硬化後の機械的性質の低下ばかりでなく硬化の反応率低下の原因となる<sup>28, 30, 31)</sup>。たとえば、接着材が疎水性のbis-GMAと親水性のHEMAの混合物を含むと、象牙質へ適用すると水との混合により相分離し、水に富むHEMA相のジメタクリレートおよび油溶性の開始剤濃度が低下し架橋密度は非常に低くなる<sup>32)</sup>。しかし、モノマー混合物ならびに硬化した接着材では、親水性と疎水性の均衡はモノマーの構造あるいは組成でしか調整することができないため、組成変化の範囲による調整には限界がある。NGelを加えれば相分離を起こすことなく、より広い範囲で接着材の親水性と疎水性の調整が行えるかもしれない。さらに、NGelとモノマーとの共重合ならびに二次的網目生成により接着強さが増す可能性があり、歯科接着材にNGelを配合し硬化した場合の化学的なならびに物理的特長に興味もたれる。

ここで使用されているNG-71とNG-72 (表13) は、モノメタクリレートであるIBMAと架橋剤のジメタクリレーの70/30 mol%混合物から合成されている。MEをモノマーに対して15 mol%加え、ホスフィンオキドが光開始剤である。メタクリロイル基が残存し疎水性を調整したNGelは、溶媒あるいはbis-GMAおよびHEMAのようなモノマーで膨潤し分散することができる。したがって、象牙質の接着では脱灰した象牙質内へナノ粒子も浸透し、象牙細管内とコラーゲン繊維間の空間に分散して硬化することができる<sup>24, 33)</sup>。

表13 NG-71とNG-72の合成におけるモノマー組成と生成ゲルの特性

記号	モノマー	NGel				
		$M_w$ (kg/mol)	$M_n$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	粒子半径 (nm)	$\alpha$
NG-71	IBMA/UDMA	3460	784	4.42	19.2	0.333
NG-72	IBMA/bis-EMA	1230	229	5.35	14.2	0.354

NGelを配合しても接着材のモノマー組成は変わらず、溶媒の蒸発も妨げない。さらに、NGel添加は重合中の酸素の拡散を妨害する。重合するとマトリックスレジンに収縮で、分離していたNGelは部分的あるいは完全に合体し、接着材レジンの網目構造を強化することになる。モノマーがbis-GMA/HEMA (60/40 mol%) の試作接着材に、アセトン(15 wt%)で溶媒和したNG-71あるいはNG-72 (0, 17あるいは23 wt%)を加えたモデル接着材では、NGel添加による硬化前の粘度上昇は小さく、NGelと溶媒の濃度は架橋構造の強化と接着相の厚みを考慮して決めることができる。重合の前後で、溶液は透明に保たれ溶解性に問題はない。この系のモノマーはbis-GMAおよびHEMAのみであり、最終的にはNGelと接着材ポリマーの混合物が生成するが、モノマーはNGel中に浸透し両者間には共有結合による架橋が生じ、モノマーの重合はNGelの外でも進む。しかし、NGelはモノマーで膨潤したほぼ球形であるため重合系の粘度上昇は少なく、NGelを添加しても重合速度とモノマーの最終反応率の大きな変化はない。

使用したNGelは吸水率をいくらか低下させるが、水溶性はコントロールとNG-71ならびにNG-72-変性でほとんど差がない。モノマーの反応率は変わらないが、どちらのNGel添加でもコントロールと比べて乾燥状態での曲げ強さと弾性率が増加する。NGelを添加したbis-GMA/HEMA共重合体では、蒸留水中に7日間保存後の水膨潤状態での曲げ強さと弾性率にも変化はなく、コントロールの乾燥状態と比べて水で膨潤した状態の曲げ強さと弾性率の低下が著しいのと大きな違いである。アセトンで溶媒和した接着材の、24時間水中保存後の微小引っ張り試験によれば低含有量を除いて、どのNGel含有の試作接着材もコントロールと比べてかなりの改善が見られる。

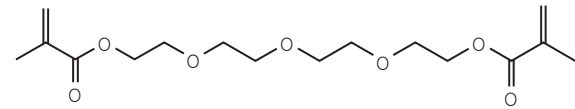
## 8. NGel 配合接着材 (2)

メタクリロイル末端基をもち架橋剤の異なる三種類のNGelを合成し、接着材組成に加えた効果が研究されている<sup>34)</sup>。使用されたNGelの特性を表14と表15に示す。 $T_g$ は、NG-81と比べてNG-82とNG-83では低い。これらのNGelを溶媒あるいはモノマーに分散し、二枚のガラス板にはさんで照射して硬化し、生成物の特性評価が行われている (表16)。

表14 NGel の成分と合成および分散の条件

記号	モノマー組成 (70 : 30 モル比)	重合		[IEM] (mol%) と反応溶媒	分散 <sup>a)</sup>		
		[ME] (mol%)	過剰 MEK		溶媒	HEMA	bis-GMA/HEMA (40 : 60 vol%)
NG-81	IBMA/UDMA	10	6倍	10, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	DMF, 50/50	48 : 52	40 : 60
NG-82	HEMA/bis-GMA	40	8倍	10, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	EtOH, 50/50	50 : 50	40 : 60
NG-83	HEMA/TEGDMA	15	7倍	15, アセトン	EtOH, 50/50	50 : 50	40 : 60

a) ナノゲル : 媒体 (重量比)



テトラエチレングリコールジメタクリレート (TEEGDMA)

表15 NGel のGPC測定の結果とガラス転移点

記号	$M_n$ (kg/mol)	$M_w$ (kg/mol)	$M_w/M_n$	粒子半径 (nm)	$\alpha$	$T_g$ (°C)
NG-81	15,460	42,760	2.76	4.76	0.360	96
NG-82	12,550	51,490	4.10	4.44	0.281	55
NG-83	3,580	18,870	5.28	3.12	0.299	40

乾燥状態の弾性率は、NGelに含まれるHEMA成分の水素結合で強化されるため著しく高い。いずれの乾燥試料も真空下で溶媒の留去を行われているが、蒸発が遅いため残留DMFがNG-81の弾性率を低下させる。NGel含有モノマーの重合はコントロールと同様に高反応率に達し、NGelは最終ポリマーに結合しており溶出の可能性はない。一方、EtOHを使用してNG-83から得たポリマーは、水中で保存すると弾性率が362.7 MPaから36.7 MPaへ大きく低下するが(表16)、吸水率と溶解度が高く(吸水率は166.5  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 、溶解度は93.1  $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ )、水の接触角(62.9°)は比較的小さいことから親水性が高いことがわかる。HEMAは親水性で水と混合するモノマーであり、水と共存すると重合の前後で機械的性質の低下を伴って急速に水を取り込む。さらに、NG-83では含まれるTEEGDMAが親水性の架橋剤であり、HEMAの親水性も寄与し短期間で可塑化し、膨潤により弾性率の低下を起こすのであろう。

表16 NGel の溶媒分散の粘度, 重合の反応率および生成ポリマーの曲げ弾性率

分散媒体	NGel		粘度 (MPa·s)	反応率 (%)	曲げ弾性率 (MPa)	
	種類	濃度 (wt%)			乾燥 <sup>a)</sup>	水膨潤 <sup>b)</sup>
DMF	NG-81	50	637.5	83.1	127.6	936.7
EtOH	NG-82	50	496.0	88.9	662.5	937.1
EtOH	NG-83	50	426.7	84.8	362.7	36.7

a) 37°Cで1週間乾燥. b) 37°Cで一夜乾燥後, 蒸留水に8日間浸漬

HEMA中にNGelを分散して硬化した生成物は、いずれも水膨潤で曲げ弾性率は大きく低下する(表17)。この重合では、架橋密度の低い網目が生じるため、水による膨潤に対する抵抗は小さいが水への親和性は大きい。しかし、ポリマーがかなりの水を取り込むため、多くのOH基が水素結合による強化に寄与せず、弾性率の低下が大きくなることが説明できる。NGelを含まないポリ(HEMA)のコントロールでは、水膨潤では最低の弾性率となる。

表17 NGel のHEMA分散の粘度, 重合の反応率および生成ポリマーの曲げ弾性率

種類	濃度 (wt%)	粘度 (MPa·s)	反応率 (%)	曲げ弾性率 (MPa)	
				乾燥 <sup>a)</sup>	水膨潤 <sup>b)</sup>
コントロール		6.0	86.3	2338.0	0.3
NG-81	48	5984.0	90.9	2485.1	512.9
NG-82	50	4043.7	89.3	2809.6	93.6
NG-83	50	3467.2	90.9	2228.1	17.9

a) 37°Cで1週間乾燥. b) 37°Cで一夜乾燥後, 蒸留水に8日間浸漬

NG-81(IBMA/UDMAから合成)はNG-81とNG-82より疎水性であり、架橋剤のUDMAによる水の吸収はbis-GMAやTEEGDMAより少ないため、NG-81を配合した接着材ポリマーの吸水率と溶解度がコントロールより低下する。さらに、ここで用いたNGelのなかでNG-81は最も $T_g$ が高くポリマー鎖の運動性が低いから、モノマーの反応率が低くなると思われるが反応率の低下はない。NGel変性レジンでは、わずかであるが反応率の増加が見られる。溶媒分散 NG-83の弾性率は水中保存後には、大きく低下する。さらに、HEMA/NG-81試料は他のHEMA含有組成より水膨潤曲げ弾性率が著しく高い。いずれのHEMA分散NGelから得られたポリマーの乾燥弾性率は、溶媒分散NGelのポリマーの乾燥弾性率より大きい。溶媒分散で重合したNG-81とNG-82ポリマーの水膨潤での弾性率は、HEMA分散系列より大きいことが注目される。

NGelをbis-GMA/HEMA (60/40 mol%) に分散した組成で硬化すると、HEMA分散の場合と同様にNG-81を反応性添加物とした場合に水膨潤で優れた強さが見られる(表18)。水中保存後に剛直さは損なわれるが、水で膨潤したNG-81変性レジンでは最高の曲げ弾性率(1465.3 MPa)を示す。すべてのbis-GMA/HEMAレジン組成は、乾燥と膨潤弾性率が他のグループと比べて高く、おそらく成分中のbis-GMAが、疎水性を強めて水膨潤への抵抗が増すためであろう。粘度が高く分子量の高いbis-GMAの添加で、重合は妨げられ反応率は少し下がるが物性を下げることはない。NGel配合レジンの反応率が高いのは、 $T_g$ の低いポリマー鎖の運動性が大きいことによる。NGelを含み硬化後は、乾燥弾性率はすべてよく似ておりNGel添加のないコントロールより小さい。水膨潤で弾性率が低下すると思われるが、水で膨潤するとNGelの親水性による機械的性質への影響が異なることが注目される。

表18 NGelのbis-GMA/HEMA (40/60 wt%) 分散のエタノールを含むモデル接着材の粘度, 重合の反応率および生成ポリマーの曲げ弾性率

種類	濃度 (wt%)	粘度 (MPa·s)	反応率 (%)	曲げ弾性率 (MPa)		微小接着強さ <sup>c)</sup> (MPa)	
				乾燥 <sup>a)</sup>	水膨潤 <sup>b)</sup>	24時間後	3ヶ月後
コントロール		291.8	82.9	3088.8	1062.6	22.5	20.4
NG-81	40	6822.0	84.1	2632.7	1465.3	15.4	16.3
NG-82	40	5757.5	91.4	2546.1	656.0	18.0	27.5
NG-83	40	4902.7	85.9	2399.9	481.3	15.4	16.4

a) 37°Cで1週間乾燥. b) 37°Cで一夜乾燥後, 蒸留水に8日間浸漬. c) 蒸留水中で保存後の値



ここで用いたNGelの充填の程度でも、NGelを加えたレジンの粘度はbis-GMA/HEMAコントロールよりは著しく高い。しかし、象牙質に用いた場合の操作性と塗布挙動は、コントロールと膨潤したゲルを含む組成の試作接着材はほぼ同様である。24時間後の微小引張強さでは、bis-GMA/HEMAコントロールとNG-82変性接着材が高い値を示す。NG-82のモノマーは、接着材レジンと同じモノマー組成のHEMA/bis-GMAであり、HEMAは良好な濡れ、拡散および浸透性が知られており、脱灰した象牙質で微小機械的性質の保持には不可欠である。コントロールとNG-82配合組成で得られる両親媒性は、基質との相互作用を促進する方向で影響するのであろう。さらに、NG-82を配合したグループの破断面の分析では、混合破断がコントロールの接着破断より多くなりNGel含有材料の接着が良好なことを示している。ただし、蒸留水中に3ヶ月あるいは24時間保存後には接着破断の割合が増す。bis-GMA/HEMAレジンとbis-GMA/HEMA/NGelレジンの強調すべき違いは、架橋したNGel構造内では水による相分離が誘起されないことである。

表18に示したように、24時間後の接着強さがコントロールと比べていずれのNGel配合でも明らかに低い。水との接触角が大きく疎水性のNG-81が、水を含む象牙質との相互作用に影響しているであろう。接着材レジンと歯の硬組織との強い相互作用（濡れ性）が、効果的な接着実現に重要な役割を果たす<sup>35)</sup>。構成モノマー単位のどちらもが親水性であるNG-83を使用すると、機械的性質がすぐれず水の存在で接着強さが低下する。親水性モノマー濃度が高いと相分離し、接着材モノマーの重合を妨害し、反応率を低下させるのと類似の挙動である<sup>30, 36)</sup>。

蒸留水中の3ヶ月保存後も、コントロールおよびNG-81あるいはNG-83配合で接着強さは変わらないが、NG-82を使用した場合には、水中保存後に象牙質への微小接着強さが18.0 MPaから27.5 MPaへ増加する(表18)。この結果には再現性があるが、完全には説明できていない。NGel含有のbis-GMA/HEMAから生成する高密度の網目構造が、NGel不在のレジンよりラジカルを多く捕捉し、ポリマー構造への水の浸透により後硬化が可能となり継続するのかもしれない。なお、水はポリマーラジカルに対して不活性である。

このように、加えたNGelの親水性により象牙質の接着強さは影響されるが、反応性NGelを含む接着材組成は、基質と強く相互作用し相分離を抑制し親水性モノマーの重合性が疎水性モノマーより劣ることはない。したがって、NGelの配合により従来の接着方法を変更することなく、接着の機械的性質の向上が期待できる。

## 9. おわりに

NGelとその合成についても簡単に述べ、NGelの歯科材料への応用についてJ.W. Stansbury (University of Colorado, Boulder) らの研究を中心に紹介した。溶媒の選択でポリマー鎖間の接近を抑制し巨視的な架橋を防止する一方で、ジビニルモノマーの重合で架橋を生じてNGel生成が可能になるから、素反応の速度論的な制御のみの結果ではない。連鎖移動による末端官能基の導入は、速度論による制御の結果であり巨視的なゲル化防止の役割もある。NGel溶液の粘度上昇の少なさが、コンポジットレジンではNGel配合による重合収縮の低減と、接着材では物理的性質を維持した親水性付与に関連して、これまでに蓄積された知見が活かされることを期待したい。

## 《参考文献》

- 1) Medel S, Bosch P, Grabchev I, Shah PK, Liu J, Aguirre-Soto A, Stansbury JW: Simultaneous measurement of fluorescence, conversion and physical/mechanical properties for monitoring bulk and localized photopolymerization reactions in heterogeneous systems. *RSC Adv.*, 2016, 6, 41275-41286.
- 2) Cheng L, Weir MD, Xu HHK, Antonucci JM, Kraigsley AM, Lin NJ, Lin-Gibson S, Zhou X: Antibacterial amorphous calcium phosphate nanocomposites with a quaternary ammonium dimethacrylate and silver nanoparticles. *Dent. Mater.*, 2012, 28, 561-572.
- 3) Melo MAS, Cheng L, Zhang K, Weir MD, Rodrigues LKA, Xu HHK: Novel dental adhesives containing nanoparticles of silver and amorphous calcium phosphate. *Dent. Mater.*, 2013, 29, 199-210.
- 4) Ferracane JL: Resin composite-State of the art. *Dent. Mater.*, 2011, 27, 29-38.
- 5) 高分子学会編: “高分子辞典”, 朝倉書店, 東京, 1988, p. 467.
- 6) van Krevelen DW, te Nijenhuis K, *Properties of polymers: their correlation with chemical structure: their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, Elsevier, Amsterdam, 2009, pp. 189-227.
- 7) Grulke EA: *Solubility parameter values*, ”Polymer Handbook, 4th Ed.”, J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, John Wiley & Sons, New York, 1999, pp. VII/675-VII/714.
- 8) Elias H-G: *An introduction to polymer science*, VCH, Weinheim, 1997, p. 220.
- 9) Kurata M, Tsunashima Y: *Viscosity-molecular weight relationship and unperturbed dimensions of linear chain molecules*, ”Polymer Handbook, 4th Ed.” J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, John Wiley & Sons, New York, 1999, p. VII-1.
- 10) Funke W: Reactive microgels-polymers intermediate in size between single molecules and particles. *Br. Polym. J.*, 1989, 21, 107-115.
- 11) 佐々木善浩, 秋吉一成: ナノゲルを基盤材料とするナノバイオエンジニアリング. 人工臓器, 2010, 39, 197-201.
- 12) Graham NB, Cameron A: Nanogels and microgels: The new polymeric materials playground. *Pure Appl. Chem.*, 1998, 70, 1271-1275.
- 13) Rouzeau S, Méchin F, Pascault J-P, Magny B: Criteria for the preparation of cross-linked poly-(meth)acrylate microparticles by solution free radical polymerization. *Eur. Polym. J.*, 2007, 43, 4398-4414.
- 14) Graham NB, Hayes CMG: Microgels 1: Solution polymerization using vinyl monomers. *Macromol. Symp.*, 1995, 93, 293-300.
- 15) Stansbury JW, Trujillo-Lemon M, Lu H, Ding X, Lin Y, Ge J: Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dent. Mater.*, 2005, 21, 56-67.
- 16) Sanda F, Takata T, Endo T: Radical polymerization behavior of 1,l-disubstituted 2-vinylcyclopropanes. *Macromolecules*, 1993, 26, 1818-1824.
- 17) Ge J, Trujillo M, Stansbury JW: Synthesis and photopolymerization of low shrinkage methacrylate monomers containing bulky substituent groups. *Dent. Mater.*, 2005, 21, 1163-1169.
- 18) Naoum SJ, Ellakwa A, Morgan L, White K, Martin FE, Lee IB: Polymerization profile analysis of resin composite dental restorative materials in real time. *J. Dent.*, 2012, 40, 64-70.
- 19) Yamasaki LC, Moaes AGV, Barros M, Lewis S, Francci C, Stansbury JW, Pfeifer C: Polymerization development of "low-shrink" resin composites: kinetics, polymerization stress and quality of network. *Dent. Mater.*, 2013, 29, e169-e179.



- 20) Lim B-S, Ferracane JL, Sakaguchi RL, Condon JR: Reduction of polymerization contraction stress for dental composites by two-step light-activation. *Dent. Mater.*, 2002, 18, 436-444.
- 21) Lu H, Stansbury JW, Dickens SH, Eichmiller FC, Bowman CN: Probing the origins and control of shrinkage stress in dental resin composites. II. Novel method of simultaneous measurement of polymerization shrinkage stress and conversion. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 2004, 71B, 206-213.
- 22) Liu JC, Howard GD, Lewis SH, Barros MD, Stansbury JW: A study of shrinkage stress reduction and mechanical properties of nanogel-modified resin systems. *Eur. Polym. J.*, 2012, 48, 1819-1828.
- 23) Sideridou I, Tserki V, Papanastasiou G: Effect of chemical structure on degree of conversion in light-cured dimethacrylate-based dental resins. *Biomaterials*, 2002, 23 1819-1829.
- 24) Moraes RR, Garcia JW, Barros MD, Lewis SH, Pfeifer CS, Liu J, Stansbury JW: Control of polymerization shrinkage and stress in nanogel modified monomer and composite materials. *Dent. Mater.*, 2011, 27, 509-519.
- 25) 加藤喬大, 西郷和彦, 恒石真里, 山田文一郎, 山本樹育: 審美性にすぐれた高強度歯科用複合レジンに関する研究. 高論集, 2012, 69, 113-121.
- 26) Morães RR, Garcia JW, Wilson ND, Lewis SH, Barros MD, Yang B, Pfeifer CS, Stansbury JW: Improved dental adhesive formulations based on reactive nanogel additives. *J. Dent. Res.*, 2012, 91, 179-184.
- 27) Tay FR, Pashley DH: Have dentin adhesives become too hydrophilic? *J. Can. Dent. Assoc.*, 2003, 69, 726-731.
- 28) Ye Q, Park JG, Topp E, Wang Y, Misra A, Spencer P: In vitro performance of nanoheterogeneous dentin adhesive. *J. Dent. Res.*, 2008, 87, 829-833.
- 29) Sauro S, Watson TF, Mannocci F, Miyake K, Huffman BP, Tay FR, Pashley DH: Two-photon laser confocal microscopy of micropermeability of resin-dentin bonds made with water or ethanol wet bonding. *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater.*, 2009, 90B, 327-337.
- 30) Spencer P, Wang Y: Adhesive phase separation at the dentin interface under wet bonding conditions. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 2002, 62, 447-456.
- 31) Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Coutinho E, Poitevin A, Yoshida Y, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B: Origin of interfacial droplets with one-step adhesives. *J. Dent. Res.*, 2007, 86, 739-744.
- 32) Abedin F, Ye Q, Good HJ, Parthasarathy R, Spencer P: Polymerization- and solvent-induced phase separation in hydrophilic-rich dentin adhesive mimic. *Acta Biomater.*, 2014, 10, 3038-3047.
- 33) Szaloki M, Skribanek R, Dudas Z, Hartmann JF, Hegedus C, Borbely J: Preparation of reactive polymeric nanoparticles (RPNPs). *Colloid Polym. Sci.*, 2008, 286, 435-444.
- 34) Gotti VB, Correr AB, Lewis SH, Feitosa VP, Correr-Sobrinho L, Stansbury JW: Influence of nanogel additive hydrophilicity on dental adhesive mechanical performance and dentin bonding. *Dent. Mater.*, 2016, 32, 1406-1413.
- 35) Toledano M, Mazzoni A: Electro bond application may improve wetting characteristics of etched dentine. *J. Dent.*, 2011, 39, 180-186.
- 36) Ye Q, Park J, Laurence JS, Parthasarathy R, Misra A, Spencer P: Ternary phase diagram of model dentin adhesive exposed to over-wet environments. *J. Dent. Res.*, 2011, 90, 1434-1438.

#### 《著者主な研究業績》

---

1. Yamada B, Zetterlund PB, "General chemistry of radical polymerization". *Handbook of Radical Polymerization*, Matyjaszewski K, Davis TP, eds, Wiley-Interscience, New York, pp.117-186, 2002.
2. Yamada B, Zetterlund PB, Sato E, Utility of propenyl groups in free radical polymerization: Effects of steric hindrance on formation and reaction behavior as versatile intermediates. *Prog. Polym. Sci.*, 31:835-877, 2006.
3. Kubota B, Kajiwara A, Zetterlund PB, Kamachi M, Treurnicht J, Tonge MP, Gilbert RG, Yamada B: Determination of the propagating radical concentration. *Macromol. Chem. Phys.*, 208: 2403-2411, 2007.
4. McHale R, Carroll WM, Aldabbagh F, Yamada B, A Study of efficient synthesis and copolymerization of polyacrylic acid and polyacrylic ester macromonomers: Manipulation by steric factor. *Macromol. Chem. Phys.*, 206: 2054-2066, 2005.

#### 《著者職歴》

---

昭和40年 4月 大阪市立大学工学部応用化学科助手, 講師, 助教授を経て  
 平成 6年 4月 大阪市立大学工学部教授  
 平成13年 4月 組織替えにより大阪市立大学大学院工学研究科教授  
 平成13年 4月 大阪市立大学大学院工学研究科科長  
 平成16年 3月 定年退職 大阪市立大学名誉教授  
 平成16年 7月～平成17年 6月 アイルランド国立大学ゴールウェイ校化学科教授 (アイルランド国立科学財団)  
 平成19年 3月 山本貴金属地金株式会社 歯科材料開発部理事  
 平成23年10月 山本貴金属地金株式会社 歯科材料開発部顧問  
 ラジカル重合による高分子生成過程の研究, 新規アクリルモノマーの合成と重合挙動に関する研究などに従事

ヤマキンでは、安全性に重点をおき、科学的な機能性と医学的な安全性の両者を融合した新しい研究開発を提案している。この活動の過程で得られた知見の数々は、レポートおよび書籍として公開されている。ご興味を持たれた方は是非ご一読いただきたい。

※各出版物は、歯科商店様または弊社WEBサイトからご購入いただけます。

## 《専門書 既刊》



### 歯科用貴金属合金の科学 基礎知識と铸造の実際

・発行年月日:2010年11月25日  
・238P  
・価格:本体8,000円+税  
・発行所:株式会社 学建書院



### 歯科有機材料の化学 基礎知識と応用

・発行年月日:2016年7月5日  
・176P  
・価格:本体4,000円+税  
・発行所:YAMAKIN株式会社



### 知っておきたい 歯科材料の安全性

・発行年月日:2017年2月21日  
・212P  
・価格:本体4,000円+税  
・発行所:YAMAKIN株式会社

## 《歯科用CAD/CAMハンドブック 既刊》



### 歯科用CAD/CAMハンドブック ～ CAD/CAMの基礎知識から材料特性まで ～

・発行年月日:2015年2月9日  
・86P  
・価格:本体1,000円+税  
・発行所:YAMAKIN株式会社



### 歯科用CAD/CAMハンドブックⅡ ～ デジタル技術を身近な技術にするために ～

・発行年月日:2015年11月16日  
・154P  
・価格:本体1,000円+税  
・発行所:YAMAKIN株式会社



### 歯科用CAD/CAMハンドブックⅢ ～ 歯科用ジルコニア編 ～

・発行年月日:2016年4月22日  
・128P  
・価格:本体1,000円+税  
・発行所:YAMAKIN株式会社



### 歯科用CAD/CAMハンドブックⅣ 2大特集 ・ハイブリッドレジン特集(グラデーションブロック登場) ・歯科デジタル技術の今後の展望

・発行年月日:2016年11月30日  
・212P  
・価格:本体1,000円+税  
・発行所:YAMAKIN株式会社



### 歯科用CAD/CAMハンドブックⅤ 2大特集 ・ナノジルコニアとは ・口腔内スキャナーの臨床応用の現状と課題

・発行年月日:2017年7月20日  
・164P  
・価格:本体1,000円+税  
・発行所:YAMAKIN株式会社



### 歯科用CAD/CAMハンドブックⅥ 2大特集 ・ついにCAD/CAM冠が大白歯適用に! 保険適用の概要と業界の動き ・大白歯適用「KZR-CAD HR ブロック3 ガンマシート」の全貌

・発行年月日:2018年1月9日  
・160P  
・価格:本体1,000円+税  
・発行所:YAMAKIN株式会社

## 《テクニカルレポート 既刊》

ゼオセライトテクニカルレポート(2002年8月)  
ルナウイングテクニカルレポート(2007年5月)  
ツイニーテクニカルレポート(2010年7月)

## 《安全性試験レポート 既刊》

Vol.1 国際水準の品質と安全を求めて(2004年12月)  
Vol.2 「ZEO METAL」シリーズ 溶出試験と*in vitro*による細胞毒性試験(2005年6月)  
Vol.3 メタルセラミック修復用貴金属合金及び金合金 溶出試験と*in vitro*による細胞毒性試験(2005年12月)  
Vol.4 「ルナウイング」の生物学的評価(2006年6月)  
Vol.5 高カラット金合金の物性・安全性レポート(2007年10月)  
Vol.6 歯科材料の物性から生物学的影響まで 硬質レジン、メタルセラミック修復用合金、金合金における検討(2008年5月)  
Vol.7 金合金「ネクシオキャスト」の物性・安全性レポート(2008年10月)  
Vol.8 ハイブリッド型硬質レジン「ツイニー」の生物学的評価(2010年6月)  
Vol.9 貴金属合金の化学的・生物学的特性 チタンとの組み合わせによる溶出特性(2011年2月)  
Vol.10 メタルセラミック修復用貴金属合金「プライティス」の物性と安全性(2011年10月)  
Vol.11 歯科用接着材料「マルチプライマー」の物性と安全性(2014年3月)  
Vol.12 歯科用覆髄材料「TMR-MTAセメント」の安全性(2018年1月)

## 《高分子技術レポート 既刊》

Vol.1 歯科材料モノマーの重合—ラジカル重合の基礎(1)(2009年10月)  
Vol.2 歯科材料モノマーの重合—ラジカル重合の基礎(2)(2010年2月)  
Vol.3 歯科材料モノマーの重合—修復材モノマー(1)(2010年3月)  
Vol.4 歯科材料モノマーの重合—修復材モノマー(2)(2010年7月)  
Vol.5 歯科材料モノマーの重合—酸素の影響(2011年8月)  
Vol.6 歯科材料モノマーの重合—開始剤と開始(2012年10月)  
Vol.7 重合性シランカップリング剤—メタクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシラン(2013年6月)  
Vol.8 歯科用レジンの硬化における重合収縮(2014年11月)  
Vol.9 歯科材料における開始剤成分としてのヨドニウム塩の利用(2017年3月)

## 《オーラルサイエンスレポート 既刊》

Vol.1 歯科口腔外科とビスフォスフォネート製剤(2010年8月)  
Vol.2 活性酸素—その生成、消去および作用—(2011年4月)  
Vol.3 低酸素の世界(2012年7月)  
Vol.4 歯の再生に関する最近の進歩(2014年2月)  
Vol.5 フッ化物応用とその影響(2016年10月)

## 《製品レポート 既刊》

ジルコニアの基礎知識と製品レポート(2014年2月)  
チタンの基礎知識と製品レポート(2014年6月)  
CAD/CAM用ハイブリッドレジンの基礎知識と製品レポート(2014年9月)  
歯科充填用コンポジットレジンの基礎知識と製品レポート(2015年9月)  
歯科用ボンディング材の基礎知識と製品レポート(2016年1月)  
TMR-MTAセメント製品レポート(2017年8月)  
マルチプライマーシリーズ製品レポート(2017年10月)  
KZR-CAD HR ブロック3 ガンマシート製品レポート(2018年1月)

タイムリーな情報は、  
メールマガジン「ヤマキンニュース」でお知らせします。



歯科材料の安全性や品質管理への取り組みはこちらから

ヤマキン 歯科  検索 

<http://www.yamakin-gold.co.jp>





## YAMAKIN株式会社

本社：〒543-0015 大阪市天王寺区真田山町3番7号 TEL.(06)6761-4739(代) FAX.(06)6761-4743  
生体科学安全研究室：〒783-8505 高知県南国市岡豊町小蓮 高知大学医学部 歯科口腔外科学講座研究室内  
東京・大阪・名古屋・福岡・仙台・高知・生体科学安全研究室・YAMAKINデジタル研究開発室  
<http://www.yamakin-gold.co.jp>