

[Mini Review]

熱分析の歯科用高分子材料への展開

廣瀬 知二

医療法人伊東会 伊東歯科口腔病院

Thermal analysis and the spread to dental polymeric materials

Tomoji HIROSE

Itoh Dento-Maxillofacial Hospital

Key words : Thermal analysis, Differential scanning calorimetry, Light-cured resin, Non-metal clasp denture

Abstract

Thermal analysis is defined as a group of methods for measuring the physical properties of materials under the controlled temperature scan. This has been used in various fields as a method to evaluate thermo-physical properties of the materials.

During research and development of dental materials, it is important to investigate thermal characteristics to find out any temperature-dependent functional change in the materials.

Typical thermal analysis methods include differential scanning calorimetry (DSC), differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry(TG), and thermomechanical analysis (TMA). Among them, DSC is most commonly applied to analysis of dental polymeric materials. Thus, the present study exemplifies analyses of polymerization process and reaction kinetics of light-cured resins by the isothermal DSC measurement, and thermal analysis of a non-metal clasp denture resin.

はじめに

熱分析は温度に対する材料の物性評価方法として、様々な分野で広く利用されている（中川ら 1994；辻井, 1998；西山ら, 2007；橋場ら 2016）。特に歯科材料の研究・開発分野においては、温度変化により材料の機能が変化することもあるため熱的特性を明らかにすることは重要である。

ICTAC (International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry：国際熱測定連合) の定義によれば、熱分析は「温度を一定のプログラムに従って変化させながら物質（反応生成物を含む）のある物理的性質を温度の関数として測定する技法」である（Hill, 1991）。なお、一定のプログラムとは定速での加熱、冷却や等温状態、周期的な温度変調などをいう。

代表的な熱分析技法

熱分析は試料のどのような物理的性質を検出するかによって、複数の技法に分類される。表1に代表的な技法と測定対象を示す。

DSC (Differential scanning calorimetry：示差走査熱量測定) は、試料および基準物質の温度を一定のプログラムによって変化させ、両物質に対する熱流の入力の差を温度の関数として測定する技法である（図1）。試料に

	技 法	測定対象	単位
DSC	示差走査熱量測定	熱流	mW
DTA	示差熱分析	温度差	°C
TG	熱重量分析	質量	mg
TMA	熱機械分析	寸法	μm

表1. 主な熱分析の技法と測定対象

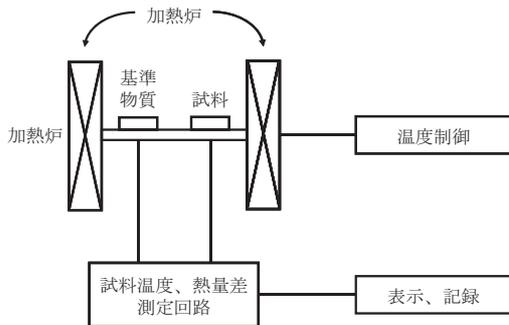


図1. DSCの模式図 (西本右子, 熱分析—実用プラスチック分析, オーム社 (2011), P. 85を参考に作成)

転移や重合などの変化が起これば吸発熱を伴うが、変化のない基準物質では熱の出入りがないため周囲温度に同調する。このとき、両物質に入力される熱流に差が生じるため、これを検出する。主な検出事象として、重合、ガラス転移、分解などがある。DSCでは吸発熱変化の発生温度を特定することと併せて、その熱量を求めることが可能である。

DTA (Differential thermal analysis : 示差熱分析) は、試料および基準物質の温度を一定のプログラムによって変化させ、両物質の温度差を測定する技法である (図2)。主な検出事象として、脱水、融解、ガラス転移、分解、酸化などがある。試料と基準物質の熱応答の差を測定する点ではDSCと共通しているが、DTAは試料と標準物質を加熱してゆき、両者の温度差を読み取るのに対し、DSCは試料と標準物質が等温となるように熱を与えて、両者に加えた熱量の差を測定する点で異なる。

TG (Thermogravimetry : 熱重量測定) は、試料の温度を一定のプログラムによって変化させ、試料の質量を温度または時間の関数として測定する技法である (図3)。熱天秤とよばれる装置で反応の進行に伴う微小な質量変化を測定する。検出事象は、脱水、蒸発、分解などである。DTAとTGは同時に測定が行われることが多い。

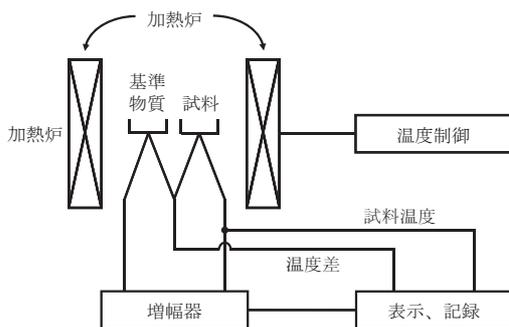


図2. DTAの模式図 (西本右子, 熱分析—実用プラスチック分析, オーム社 (2011), P. 85を参考に作成)

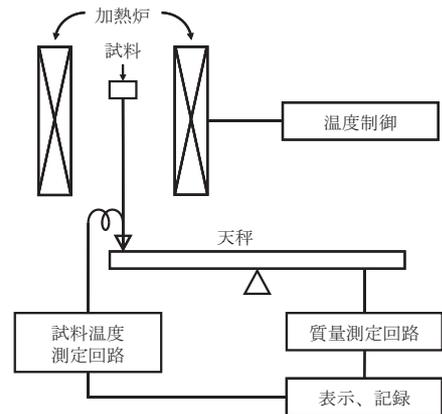


図3. TGの模式図 (西本右子, 熱分析—実用プラスチック分析, オーム社 (2011), P. 87を参考に作成)

TMA (Thermomechanical analysis : 熱機械分析) は、試料の温度を一定のプログラムによって変化させながら、圧縮や引張荷重を加え、試料の変形を温度の関数として測定する技法である (図4)。検出部のプローブを形態の異なるものに交換することにより、膨張・収縮の他、軟化、曲げ変形などの測定が可能である (図5)。

これらの中で歯科用高分子材料の分析に頻用されるのはDSCであることから (山木ら, 1986 ; Hirose et al., 1990 ; 若狭ら, 1991 ; Nomura et al., 2002 ; Miyazaki et al., 2010 ; Köroğlu et al. 2016), 本稿ではこの手法による歯科用高分子材料の分析例について述べる。

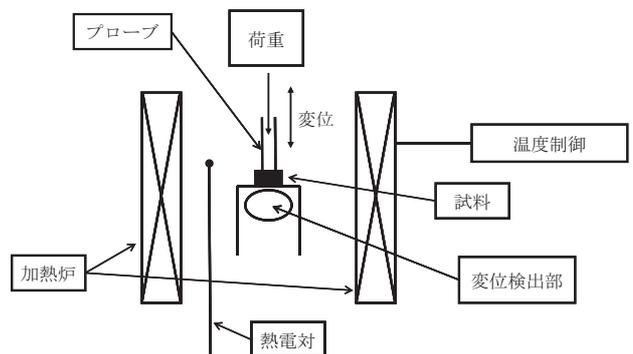


図4. TMAの模式図 (吉田博久, 熱膨張と熱機械測定—最新熱分析, 講談社 (2005), P. 24を参考に作成)

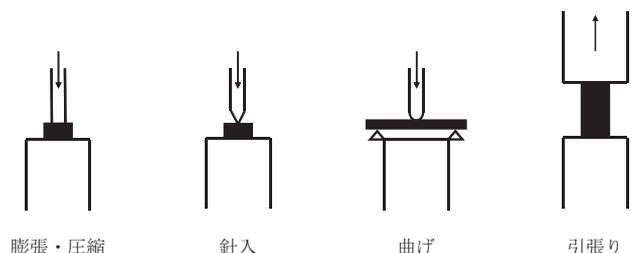


図5. TMAに使用される各種プローブの形状 (吉田博久, 熱膨張と熱機械測定—最新熱分析, 講談社 (2005), P. 24を参考に作成)

歯科用高分子材料の分析例

1) DSC等温法による光重合型コンポジットレジンの重合過程の解析

光重合型レジンは、光重合開始剤により重合が開始され、硬化が進行する樹脂である。その反応は化学重合型レジンに比べて、非常に短時間で効率よく進行する。これらの材料開発においては光重合特性を定量的に評価することが不可欠である。図6は5種類の市販光重合型コンポジットレジンを37℃の等温下で光重合させた時のDSC曲線である。これらの曲線からの重合発熱量を算出すると10.6~21.7 J/g、発熱のピークは照射後9.0~16.7 sと製品により異なることが明らかとなった(若狭ら, 1991)。この理由として、製品によりフィラー含有率(黒川ら, 2010)、モノマーや光増感剤・還元剤の種類や組成比が異なることが挙げられる(Shintani et al., 1985; Taira et al., 1986)。フィラー含有量が少ない製品では、相対的にレジンの成分量は多くなり、重合発熱量は大きくなると考えられる。また、コンポジットレジンのモノマーとして使用されることが多いベースモノマー Bis-GMA (2,2-bis [4(2-hydroxy-3-methacryloyloxy-propyloxy)-phenyl] propane)、と希釈モノマー TEGDMA (triethyleneglycol dimethacrylate) の重合発熱量は、Bis-GMAの方が小さい(若狭ら, 1991)、このことから Bis-GMAの量が多く(TEGDMAの量が少ない)製品では、重合発熱量が小さくなると推測される。光増感剤還・還元剤については、その種類、組み合わせや量比が重合発熱量に影響することがDSCを用いた研究により明らかにされている(門磨ら, 1986)。

2) 試作光重合型レジンの反応速度論的解析

光重合型コンポジットレジンは、製品によってフィラーの種類・形状を含めて、その含有率が異なるので、重合発熱や重合過程がそれらのフィラーの違いによってどの

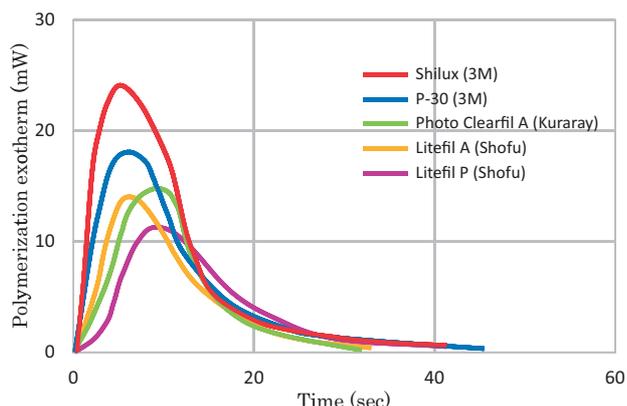


図6. 市販光重合型コンポジットレジンの重合時のDSC曲線(等温法)

ように変化するかわかりにくい。加えて、照射時にフィラーとレジンの界面における光の散乱が生じるのでフィラーの大きさや屈折率が光の散乱を支配していることになる。そこで、フィラーを含有しない光重合型レジンを試作して、正味の重合熱の解析を行った。

図7に Bis-GMA と TEGDMA を 6 : 4 の割合に調整したモノマーに、CQ (camphorquinone)、DMAEMA (dimethylamino ethyl methacrylate) をそれぞれ 0.5% 添加した試作光重合型レジンを等温下 (15, 37, 50℃) で光重合させた時のDSC曲線を示す。

曲線から得られた発熱のピークタイムの逆数が反応速度に関連した量であると仮定し、これを見かけの速度定数とみなして、その対数 ($\ln k_{app}$) と環境温度の逆数 ($1/T$) をプロットすると、明瞭な直線関係が認められる(図8)。重合反応がアレニウス法に従うと考えると直線の傾きから見かけの活性化エネルギーを算出できる(Hirose et al., 1990)。この方法により、ベースモノマー、光増感剤、還元剤の配合比の効果について定量的な比較検討が可能となる。

3) ノンメタルクラスプデンチャー材料の熱的特性解析

ノンメタルクラスプデンチャー材料はポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリプロピレン系樹脂が素材として用いられている(谷田部, 2010; 廣瀬, 2013; 笹木ら, 2013)。いずれも熱可塑性樹脂であり、加熱によって軟化した材料を高速度で石膏型内に充填する射出成形法により義歯を作製する。したがって、材料の熱的特性を把握することは、適切な射出成型温度、成型後残留応力を取り除くためのアニーリング(熱処理)温度の検討に有用である。ポリアミド系ノンメタルクラスプデンチャー材料のDSC曲線ならびにDDSC曲線(DSCを一次微分したもの)を図9に示す。DDSCは微分であるから、DSCの傾きが0(ゼロ)になったときに、値が0に

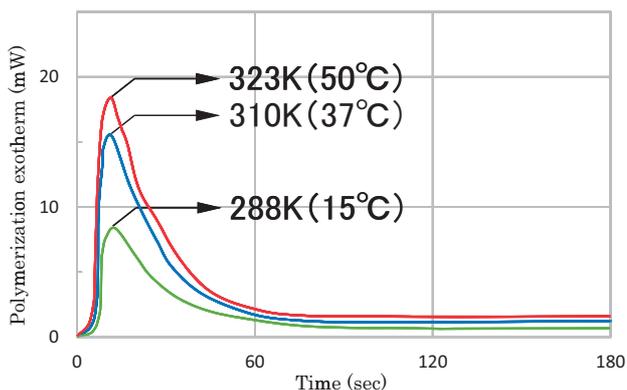


図7. 試作光重合型レジンの重合時のDSC曲線(等温法)

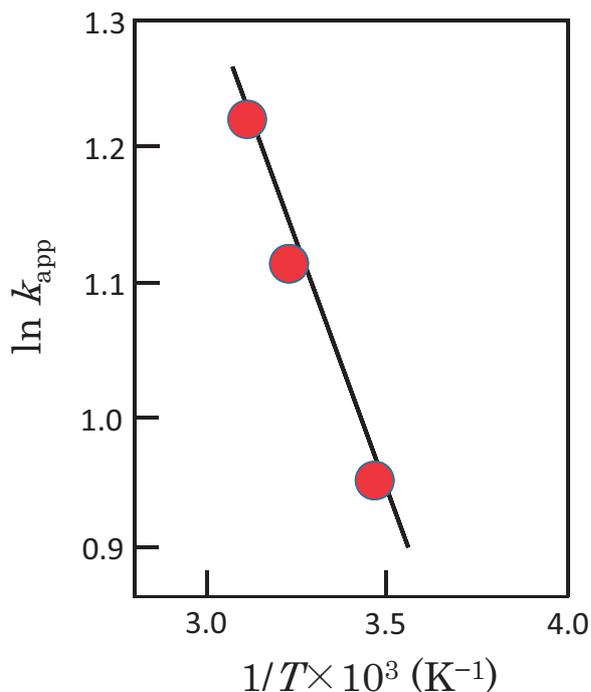


図8. 試作光重合型レジン重合反応のアレニウスプロット

なる。すなわち、ベースラインのように変移がないときは0であるので、ガラス転移温度のような変曲点ではDDSCが最大値を示す。この例ではDSC、DDSCとも複雑な曲線を呈し、複数のポリマーがブレンドされていることが推測できる。今後昇温速度、試料量等の条件を変

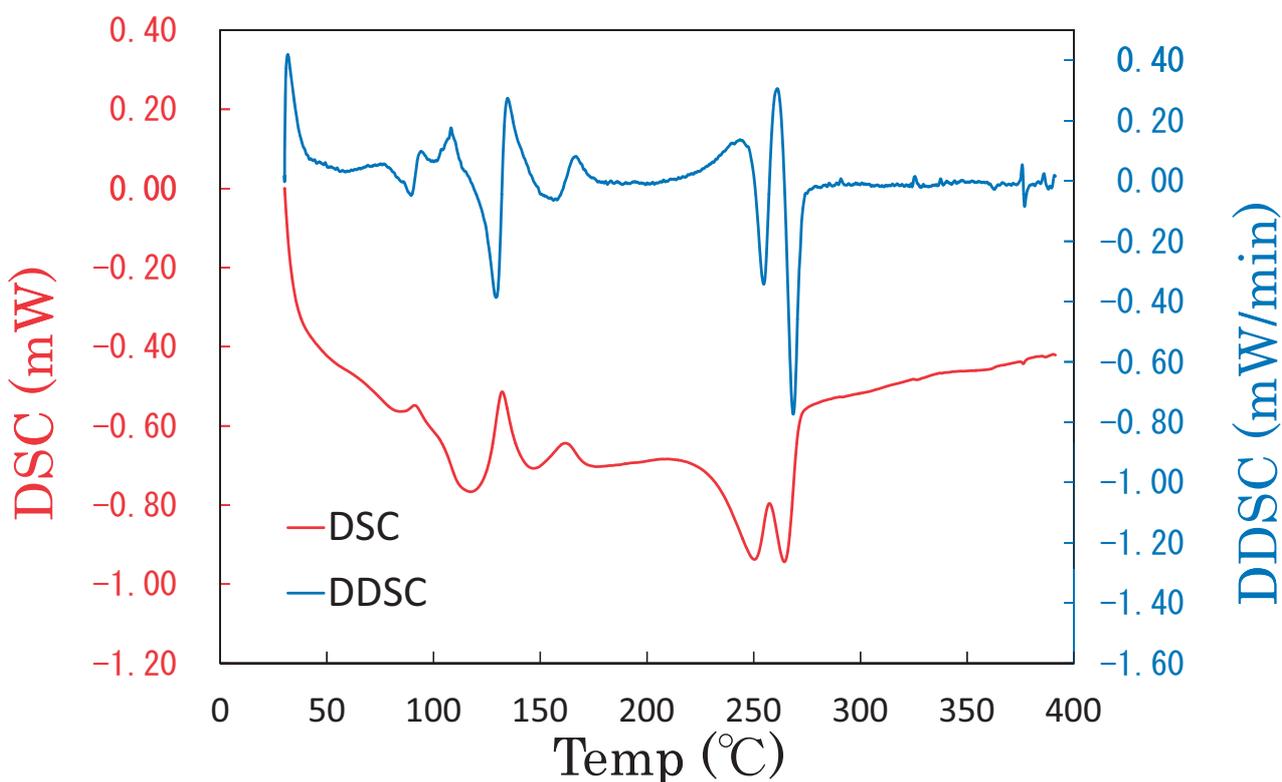


図9. ポリアミド系ノンメタルクラスデンチャー材料のDSC曲線とDDSC曲線（昇温法）

化させて、素材の種類ごとにガラス転移温度、融解温度を明らかにしていきたい。

おわりに

本稿では触れなかったが、オーラルアプライアンスに使用される熱可塑性レジンの適正軟化温度を、DSCによるガラス転移温度測定から検討する方法が報告されており興味深い。またレジン以外の材料についても、寒天印象材のDTA-TG測定結果と粘性との関連や（Taira et al., 2002）、ガッタパーチャポイントの熱的挙動についてDSC測定から研究が進められている（Roberts et al., 2017）。

今回、歯科用高分子材料の研究開発に多用される熱分析について関連文献ならびに筆者の研究データを基に概説させていただいた。今後、さらに熱分析を利用して、既存歯科材料の改良、新材料・新製品が開発されることを期待したい。

文 献

笛木賢治, 大久保力廣, 谷田部優, 荒川一郎, 有田正博, 井野智, 金森敏和, 河相安彦, 川良美佐雄, 小見山道, 鈴木哲也, 永田和裕, 細木真紀, 鱒見進一, 山内六男, 會田英紀, 小野高裕, 近藤尚知, 玉置勝司, 松香芳三, 塚崎弘明, 藤澤政紀, 馬場一美, 古谷野

- 潔. 熱可塑性樹脂を用いた部分床義歯（ノンメタルクラスプデンチャー）の臨床応用. 日補綴会誌 : 387-408, 2013.
- 橋場浩子, 吉田光一, 本間優理亜. 3種のジャガイモの熱的挙動. 東京聖栄大学紀要 8 : 1-5, 2016.
- Hill JO. Better Thermal Analysis and Calorimetry, 3rd ed. Portsmouth : CPC Reprographics ; 1991.
- Hirose T, Wakasa K & Yamaki M. Curing performance of visible-light-cured dental resins due to a selectively-filtered visible-light unit. J Mater Sci 25 (2B) : 1214-1218, 1990.
- 廣瀬知二. 各種市販ノンクラスプデンチャー材料の曲げ特性. 日補綴会誌 5 : 272-280, 2013.
- 門磨義則, 小島克則, 増原英一. DSCによる可視光線重合型レジン of 重合開始剤系に関する研究. 歯材器 5 : 341-348, 1986.
- Köroğlu A, Şahin O, Kürkçüoğlu I, Dede DÖ, Özdemir T & Hazer B. Silver nanoparticle incorporation effect on mechanical and thermal properties of denture base acrylic resins. J Appl Oral Sci 24(6) : 590-596, 2016.
- 黒川弘康, 天野紫乃, 瀧本正行, 村山良介, 浅野和正, 宮崎真至, 松崎辰男, 市石芳博. 光重合型レジンの衝突摩耗性に関する基礎的研究. 日歯保存誌 53 : 115-122, 2010.
- 町 博之, 前田芳信. 硬質熱可塑性レジンの圧接に関する研究 第1報—シート表面の適正温度について—. 日補綴会誌 2 (4), 252-259, 2010.
- Miyazaki C, Medeiros I, Matos J & Filho, LR. Thermal characterization of dental composites by TG/DTG and DSC. J Therm Anal Calorimetry 102 (1) : 361-367, 2010.
- 中川英昭, 市原祥次. 特集—高分子のキャラクタリゼーション熱分析 (DSC, TG). 高分子 43 (2) : 86-89, 1994.
- 西本右子, 熱分析—西岡利勝, 寶崎達也編, 実用プラスチック分析, 東京 : オーム社, 2011, p83-96.
- 西山佳利, 大柿真毅. 熱分析の無機材料への展開. J Soc Inorg Mater Jpn 14 : 483-488, 2007.
- Nomura Y, Teshima W, Tanaka N, Yoshida Y, Nahara Y & Okazaki M. Thermal analysis of dental resins cured with blue light-emitting diodes (LEDs). J Biomed Mater Res 63(2) : 209-213, 2002.
- Roberts HW, Kirkpatrick TC & Bergeron BE. Thermal analysis and stability of commercially available endodontic obturation materials. Clin Oral Investig, 2017, in press. DOI : 10.1007/s00784-017-2059-5
- Shintani H, Inoue T & Yamaki M. Analysis of camphorquinone in visible light-cured composite resins. Dent Mater 1 : 124-126, 1985.
- Taira M, Urabe H, Hirose T, Wakasa K & Yamaki M. Analysis of photo-initiators in visible-light-cured dental composite resins. J Dent Res 67 (1) : 24-28, 1988.
- Taira M & Araki Y. DTG thermal analyses and viscosity measurements of three commercial agar impression materials. J Oral Rehabil. 29 (7) : 697-701, 2002.
- 辻井哲也. 高分子系材料の熱分析. 映像情報メディア学会技術報告 22 (70) : 15-21, 1998.
- 若狭邦男, 廣瀬知二, 辻 武司, 鈴木 一, 野村雄二, 平 雅之, 山木昌雄. コンポジットレジンの重合性に関する研究 (第1報) 硬化反応に伴う重合熱について. 広大歯誌 23 (1) : 66-71, 1991.
- 山木昌雄, 若狭邦男, 平 雅之, 廣瀬知二, 占部秀徳. 光重合型歯科用充填レジンの重合挙動解析への熱分析の応用. 島津科学機械ニュース 27 (6) : 15-18, 1986.
- 谷田部 優. ノンクラスプデンチャーは臨床のどこで使えるか?. QE29 : 2083-2090, 2010.
- 吉田博久. 熱膨張と熱機械測定—小澤丈夫, 吉田博久編, 最新熱分析, 東京 : 講談社, 2005, p22-25.



廣瀬 知二
伊東歯科口腔病院

1960年生まれ, 大分県出身
1985年 東日本学園大学歯学部卒業
1989年 広島大学大学院歯学研究科
(歯科理工学専攻) 修了
1994年~2015年3月 (医) 康和会勤務
2015年4月~ 伊東歯科口腔病院訪問診療部長
現在に至る