

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K11158

研究課題名(和文) 分子制御技術を用いたCAD/CAM用ハイブリッドレジン接着システムの開発

研究課題名(英文) Study on adhesion system for composite CAD/CAM blocks using molecular control technology

研究代表者

長岡 紀幸 (Nagaoka, Noriyuki)

岡山大学・医歯薬学総合研究科・助教

研究者番号：70304326

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：CAD/CAMシステムを用いたハイブリッドレジンには、審美性に優れ、金属アレルギー問題が無いが、脱落、破折など、耐久性への不安が指摘されている。本研究は、ハイブリッドレジンのマクロ構造、ナノ構造を電子顕微鏡観察し、サンドブラストによる影響を評価し、最適な合着法を提案した。ハイブリッドレジンには、試適後の汚染層除去、接着面の粗造化のために、サンドブラスト処理が重要である。サンドブラストの圧力が高すぎると、切削が急速に早くなり、適合の悪化や破損が懸念される。サンドブラスト後は、エアブローで処理面を清浄にし、シランカップリング剤を含むプライマー処理し、レジンセメントで合着する。

研究成果の概要(英文)：Since composite CAD / CAM blocks are relatively new materials, laboratory and clinical data are highly needed. Therefore, the structure of composite CAD / CAM blocks was investigated, in particular to assess (1) the effect of sandblasting on their surface topography and (2) the effect of sandblasting and silanization on their bonding receptiveness. Sandblasting composite CAD / CAM blocks produced not only an irregular surface but also surface and sub-surface cracks. This was especially so for Shofu Block HC, the surface and sub-surface of which was severely damaged. Hence, composite CAD / CAM blocks should be sandblasted with reduced pressure. Silane treatment after sandblasting improved bond strength.

研究分野：生体材料学

キーワード：歯科補綴 接着歯学 CAD/CAMブロック 電子顕微鏡 サンドブラスト シランカップリング 合着 レジンセメント

1. 研究開始当初の背景

CAD/CAM 材料は、メタルフリーレステーションを実現する材料として注目されている。ナノフィラーをレジンでコンポジット化したハイブリッドレジンブロックが保険適用され、今後 CAD/CAM 材料の使用量が増えていくと予想できる。反面、臨床応用の歴史が浅く、接着耐久性など補綴治療に用いる上で多くの課題が残っている。特に補綴装置の脱落の問題は、早急に解決しなければならない。

ハイブリッドレジンの接着が難しいのは、構造に起因する。フィラーとレジンの体積比は 50%程度である。レジン部での接着は、化学的に困難である。このため、化学的結合はフィラー部でのカップリングのみとなる。ハイブリッドレジ接着システムを確立するには、材料のナノ構造を詳細に観察、分析し、機械的嵌合を得るための粗面化と、カップリング処理を最適化する必要がある。

2. 研究の目的

ハイブリッドレジブロックは、小臼歯部の歯冠補綴装置として保険適用され (2017 年 12 月 1 日に第一大臼歯へのハイブリッドレジ CAD/CAM 冠が保険収載;ただし、上下顎両側の第二大臼歯が全て残存し、左右の咬合支持がある患者に対し、過度な咬合圧が加わらない場合等において下顎第一大臼歯に使用する場合)、臨床応用が増えると予想される。しかしながら、臨床応用の歴史が浅く、ハイブリッドレジ補綴装置の脱落など、接着耐久性への不安が指摘されている。

本研究では、簡便な手法による、安全で高強度接着、高耐久性を実現できるハイブリッドレジ接着システムを開発する。

3. 研究の方法

ハイブリッドレジブロック (セラスマート (ジーシー)、カタナアベンシアブロック (クラレノリタケデンタル)、KZR-CAD HR (ヤマキン)、ラヴァアルティメットブルーマンドレル (スリーエムヘルスケア)、松風ブロック HC (松風)) を用いた。それぞれのレジブロック表面を、それぞれ 50 μm のアルミナサンドブラスト粉 (松風) を用い 0.2 MPa の圧でサンドブラストした。その表面を走査電子顕微鏡 (Scanning electron microscope; SEM) で観察した。

上術のサンドブラスト処理面を、プライマー処理なし、およびリン酸処理 (K エッチャント GEL (クラレノリタケデンタル)) 後、プライマー処理 (クリアフィル セラミックプライマー (クラレノリタケデンタル)) し、レジセメント (クリアフィル エステティックセメント (クラレノリタケデンタル)) 合着し、せん断試験片とした。クロスヘッドスピード 0.5mm/min でせん断試験した。

さらに、上述のサンドブラスト処理した面を、リン酸処理 (K エッチャント GEL) した

後、プライマー処理 (クリアフィル セラミックプライマー) し、レジセメント (クリアフィル エステティックセメント) 合着した界面を走査電子顕微鏡 (SEM) および、走査型透過電子顕微鏡 (Scanning transmission electron microscope STEM) 観察した。

4. 研究成果

(1) ハイブリッドレジブロックの合着強度試験と合着界面の観察

図 1 は、サンドブラストしたハイブリッドレジブロック表面の SEM 観察像である。表面が粗造になり、レジセメントとの機械的嵌合が期待できた。松風のハイブリッドレジブロックには、球状フィラーが脱落した痕跡が観察された。この部分は、滑らかであった。

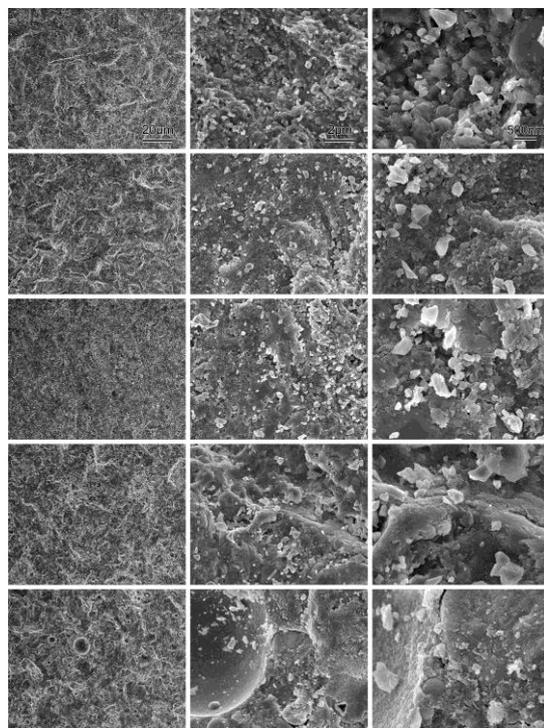


図 1 サンドブラストされた各ハイブリッドレジブロックの表面 SEM 観察像

上からジーシー、クラレノリタケ、ヤマキン、スリーエム、松風。左端が低倍率像、中央部の拡大を右に示した

図 2 は、サンドブラストしたハイブリッドレジブロックをレジセメント合着した試験片のせん断試験結果である。松風以外は、セラミックプライマー処理で合着強度が増加した

図 3 は、サンドブラストしたハイブリッドレジブロック表面にセラミックプライマーを塗布しレジセメント合着した界面の断面 SEM 観察像である。サンドブラスト処理で粗造化されたハイブリッドレジブロックの凹み部分までレジセメントが到達していることが観察された。2 次電子像から、サンドブラストされたハイブリッドレジ

せん断強度 [MPa]

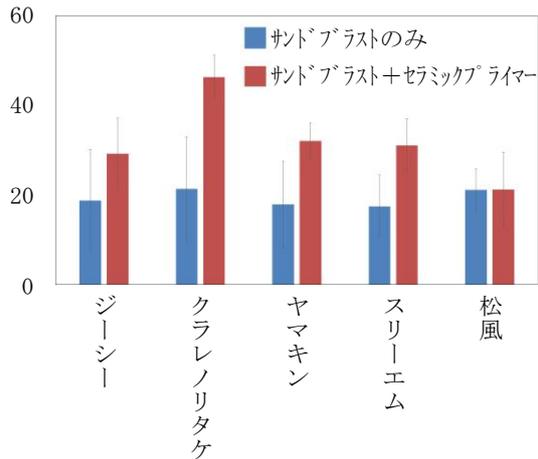


図 2 サンドブラストしたハイブリッドレジブロックの合着強度試験結果

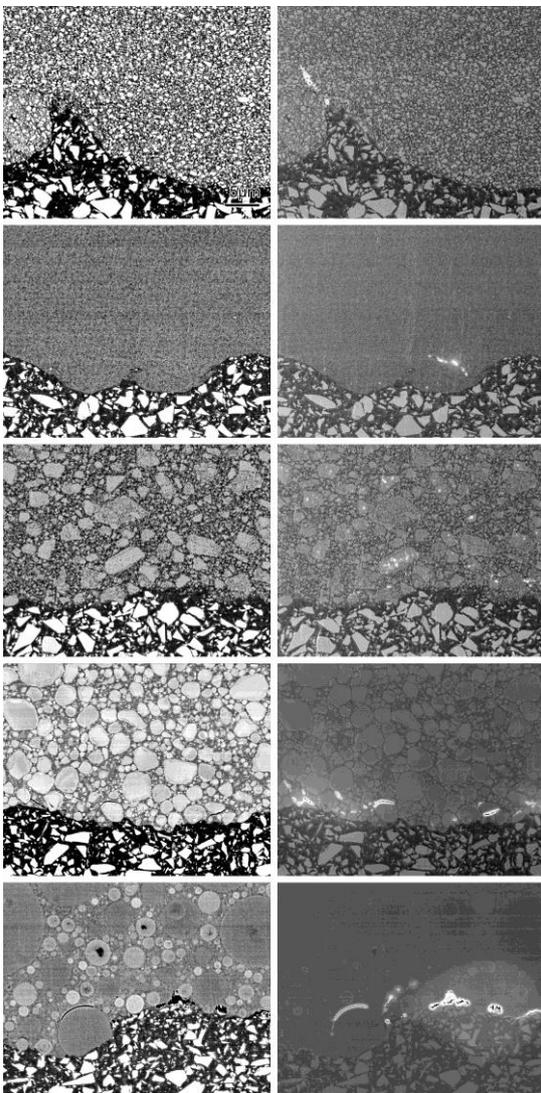


図 3 ハイブリッドレジブロック (上側) とレジンセメント合着界面の断面 SEM 観察像
上からジーシー, クラレノリタケ, ヤマキン, スリーエム, 松風。左は反射電子による組成像, 右は同じ観察領域の 2 次電子像。2 次電子像のハイブリッドレジブロック側の白いコントラストはクラックの隙間

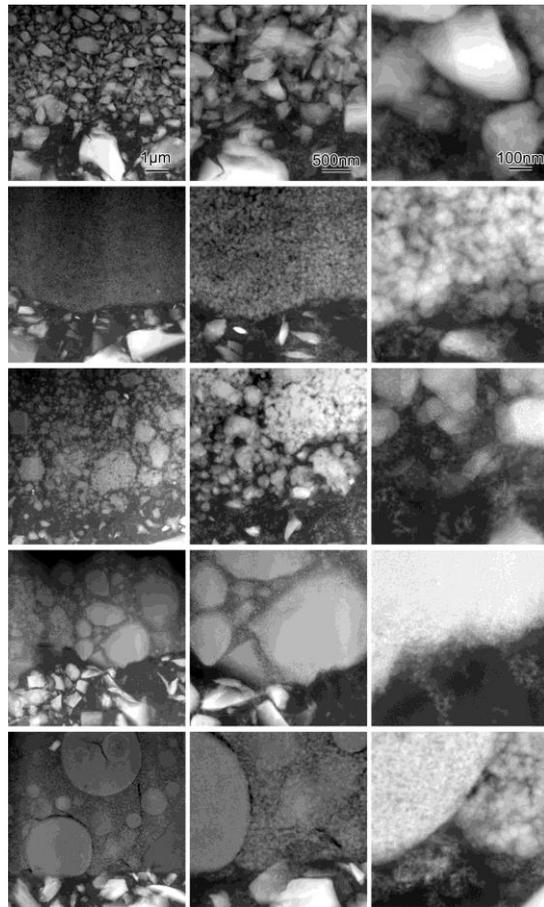


図 4 ハイブリッドレジブロック (上側) とレジンセメント合着界面の断面 STEM 観察像 (高角散乱環状暗視野, HAADF)

上からジーシー, クラレノリタケ, ヤマキン, スリーエム, 松風。左は反射電子による組成像, 上側がハイブリッドレジブロック, 下側がレジンセメント。左端が低倍率像, 界面の中央部拡大を右に示した

ブロック表面近傍にクラックが発生しており, クラック部にはレジンが浸透していないことが明らかになった。特に, 松風のハイブリッドレジブロックは球状フィラー周辺にクラックが発生しており, レジンの浸透がなかった。さらに, 球状フィラーが脱落した部分も観察された。球状フィラー脱落部分は, その表面がレジンであり, シランカップリングされない。さらに, 機械的嵌合もなく, 合着強度に悪影響がある。球状フィラーの脱落は, このフィラーのカップリングが不十分なためと思われる。ブロック自体の強度, 耐久性に悪影響があると思われる。このため, 合着強度試験 (図 2) で, 松風のハイブリッドレジブロックがセラミックプライマーの有無で強度に変化が無いと示唆された。

図 4 は, ハイブリッドレジブロックとレジンセメント合着界面の断面 STEM 観察像である。界面でのフィラーの様子を高倍率で詳細に観察できた。ハイブリッドレジブロック中の比較的大きなフィラーはサンドブラストによりフィラーが破断し新生面が露出

することで、合着のプライマー塗布時にシランカップリングされる。

最適なハイブリッドレジック合着法として、①支台歯形態に注意して形成する、②試適後に十分水洗洗浄し、エアブローで十分に乾燥させる、③メーカー指定の圧力でサンドブラスト処理する。ただし、研磨スピードが速いので、処理時間に十分注意すると共に、辺縁部にも注意する、④エアブローでサンドブラストの残存粉を除去し、直ちにシランカップリング剤を含むプライマーで処理する（プライマー処理前のリン酸処理はしない）（徳永英里，長岡紀幸ら，第36回日本接着歯学会学術大会）。歯質接着材をプライマーとして使用する場合は、歯質接着材にシランカップリング剤（たとえば，クリアフィルポーセレンボンド アクティベーター（クラレノリタケデンタル））を使用直前に混和して使用する。シランカップリング剤が添加された歯質接着材が市販されているが，シランカップリング剤の効果は無い（K. Yoshihara, N. Nagaoka et. al., *Dental Materials*, **32**, 2016），⑤レジックセメントで合着する。できれば，歯質プライマー併用型のレジックセメントを用いる。セルフアドヒーズタイプのレジックセメントの中には，接着力が弱いものがあるので注意。⑥余剰セメントの除去を考慮しつつ，クラウン咬合面および周辺から十分に照射し，レジックセメントを光重合させる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計15件）

1. Yoshihara K, Nagaoka N, Okihara T, Kuroboshi M, Hayakawa S, Maruo Y, Nishigawa G, De Munck J, Yoshida Y, Van Meerbeek B; Functional monomer impurity affects adhesive performance, *Dental Materials*, 査読有, **31**, 12, 2016, 1493-1501, DOI:10.1016/j.dental.2015.09.019
2. Inokoshi M, Yoshihara K, Nagaoka N, Nakanishi M, De Munck J, Minakuchi S, Vanmeensel K, Zhang F, Yoshida Y, Vleugels J, Naert I, Van Meerbeek B; Structural and Chemical Analysis of the Zirconia-Veneering Ceramic Interface, *Journal of Dental Research*, 査読有, **95**, 1, 2016, 102-109, DOI:10.1177/0022034515608825
3. Goro Nishigawa, Yukinori Maruo, Masao Irie, Naoto Maeda, Kumiko Yoshihara, Noriyuki Nagaoka, Takuya Matsumoto, Shogo Minagi; Various Effects of Sandblasting of Dental Restorative Materials, *PLOS ONE*, 査読有, **11**, 1, e0147077, 1-10, 2016, DOI:10.1371/journal.pone.0147077
4. Kumiko Yoshihara, Noriyuki Nagaoka, Akinari Sonoda, Yukinori Maruo, Yoji Makita, Takumi Okihara, Masao Irie, Yasuhiro Yoshida, Bart Van Meerbeek; Effectiveness and stability of silane coupling agent incorporated in 'universal' adhesives, *Dental Materials*, 査読有, **32**, 10, 2016, 1218-1225, DOI:10.1016/j.dental.2016.07.002
5. Kumiko Yoshihara, Noriyuki Nagaoka, Yukinori Maruo, Goro Nishigawa, Masao Irie, Yasuhiro Yoshida, Bart Van Meerbeek; Sandblasting may damage the surface of composite CAD-CAM blocks, *Dental Materials*, 査読有, **33**, 3, 2016, e124-e135, DOI:10.1016/j.dental.2016.12.003
6. Noriyuki Nagaoka, Kumiko Yoshihara, Victor Pinheiro Feitosa, Yoshiyuki Tamada, Masao Irie, Yasuhiro Yoshida, Bart Van Meerbeek, Satoshi Hayakawa; Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia, *Scientific Reports*, 査読有, **7**, 45563, 2017, 1-7, DOI:10.1038/srep45563
7. Kumiko Yoshihara, Noriyuki Nagaoka, Yukinori Maruo, Hidehiko Sano, Yasuhiro Yoshida, Bart Van Meerbeek; Bacterial adhesion not inhibited by ion-releasing bioactive glass filler, *Dental Materials*, 査読有, **33**, 6, 2017, 723-734, DOI:10.1016/j.dental.2017.04.002
8. Masanao Inokoshi, Haruki Shimizu, Kosuke Nozaki, Tomohiro Takagaki, Kumiko Yoshihara, Noriyuki Nagaoka, Fei Zhang, Jozef Vleugels, Bart Van Meerbeek, Shunsuke Minakuchi; Crystallographic and morphological analysis of sandblasted highly translucent dental zirconia, *Dental Materials*, 査読有, **34**, 3, 2017, 508-518, DOI: 10.1016/j.dental.2017.12.008
9. Diogo Pedrollo Lise, Annelies Van Ende, JanDe Munc, Kumiko Yoshihara, Noriyuki Nagaoka, Luiz Clovis Cardoso Vieira, Bart Van Meerbeek; Light irradiance through novel CAD-CAM block materials and degree of conversion of composite cements, *Dental Materials*, 査読有, **34**, 2, 2017, 296-305, DOI:10.1016/j.dental.2017.11.008
10. Masanao Inokoshi, Haruki Shimizu, Kosuke Nozaki, Tomohiro Takagaki, Kumiko Yoshihara, Noriyuki Nagaoka, Fei Zhang, Jozef Vleugels, Bart Van Meerbeek, Shunsuke Minakuchi; Crystallographic and morphological analysis of sandblasted highly translucent dental zirconia, *Dental Materials*, 査読有, **34**, 3, 2017,

508-518,

DOI:10.1016/j.dental.2017.12.008

11. K. Yoshihara, S. Hayakawa, N. Nagaoka, T. Okihara, Y. Yoshida, and B. Van Meerbeek; Etching Efficacy of Self-Etching Functional Monomers, *Journal of Dental Research*, 査読有, 2018, in press, DOI:10.1177/0022034518763606
12. Kumiko Yoshihara, Noriyuki Nagaoka, Satoshi Hayakawa, Takumi Okihara, Yasuhiro Yoshida, Bart Van Meerbeek; Chemical interaction of glycerophosphatedimethacrylate (GPDM) with hydroxyapatite and dentin, *Dental Materials*, 査読有, 2018, in press, DOI:10.1016/j.dental.2018.04.003
13. Noriyuki Nagaoka, Kumiko Yoshihara, Yoshiyuki Tamada, Yasuhiro Yoshida, Bart Van Meerbeek; Ultrastructure and bonding properties of tribochemical silica-coated zirconia, *Dental Materials Journal*, 査読有, 2018, in press
14. 吉原久美子, 長岡紀幸, 井上 哲, 吉田靖弘; リン酸系モノマーのアパタイト・象牙質への化学的相互作用, *日本接着歯学会誌*, 査読有, **33**, 4, 2015, 196-203, <http://www.adhesive-dent.com/publication/file/33-04.pdf>
15. 長岡紀幸, 吉原久美子, 吉田靖弘; う蝕治療に使用される歯質接着材の電子顕微鏡観察, *日本顕微鏡学会誌*, 査読有, **52**, 2, 2017, 104-107, http://microscopy.or.jp/jsm/wp-content/uploads/publication/kenbikyoku/52_2/52_2j11nn.html

[学会発表] (計29件)

1. 吉原久美子, 長岡紀幸, 入江正郎, 西川悟郎, 丸尾幸憲, 松本卓也, 皆木省吾, 吉田靖弘; 1液性ボンディング材中に含まれるシランカップリング材のカップリング効果の検討, 日本補綴歯科学会第124回学術大会, 2015/5/30-31, 大宮ソニックシティ (さいたま市)
2. 吉原久美子, 長岡紀幸, 入江正郎, 松本卓也, 吉田靖弘; CAD/CAM レジンブロックに対するサンドブラスト処理の影響, 平成27年度春季大会 (第142回), 2015/6/25-26, 北九州国際会議場/西日本総合展示場 (福岡県北九州市)
3. 吉原久美子, 長岡紀幸, 吉田靖弘; 長期持続可能な銀系抗菌剤の開発, 第66回日本歯科理工学会学術講演会, 2015/10/3-4, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
4. K. Yoshihara, N. Nagaoka, M. Irie, A. Sonoda, Y. Makita, Y. Yoshida, B.

Van Meerbeek; Effectiveness of silane coupling agent incorporated in universal adhesive, Academy of Dental Materials 2015 Annual Meeting, 2015/10/7-10, Hyatt Regency Maui Resort and Spa, (Maui, Hawaii, USA)

5. 吉原久美子, 長岡紀幸, 吉田靖弘; 10-MDP含有レジンセメントの象牙質接着界面の解析, 平成27年度秋季大会 (第143回), 2015/1/12-13, 文京シビックホール (東京都文京区)
6. 長岡紀幸, 吉原久美子, 吉田靖弘; ハイブリッドレジンの構造とサンドブラストの影響, 第34回日本接着歯学会学術大会, 2015/2/19-20, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
7. 吉原久美子, 長岡紀幸, 吉田靖弘; 新規リン酸モノマー含有ボンディング材の歯質接着性の評価, 第34回日本接着歯学会学術大会, 2015/2/19-20, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
8. 吉原久美子, 長岡紀幸, 吉田靖弘; アクリルアミド系モノマー含有レジン系接着性シーラーの検討, 第67回日本歯科理工学会学術講演会, 2016/4/16-17, 九州大学医学部百年講堂 (福岡県福岡市)
9. 長岡紀幸, 吉原久美子, 吉田靖弘; 従来型ガラスイオノマーセメントの電子顕微鏡観察, 平成28年度春季大会 (第144回), 2016/6/9-10, 栃木県総合文化センター (栃木県宇都宮市)
10. 吉原久美子, 長岡紀幸, 佐野英彦, 吉田靖弘; Bioactive glass フィラー含有コンポジットレジンの表面性状の検討, 平成28年度春季大会 (第144回), 2016/6/9-10, 栃木県総合文化センター (栃木県宇都宮市)
11. Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Yoshida Y, Van Meerbeek B; Competitive interaction of 10-MDP and 4-MET with hydroxyapatite, 2016 IADR GENERAL SESSION & EXHIBITION, 2016/6/22-25, Seoul, Republic of Korea
12. Yoshihara K, Watanabe S, Nagaoka N, Okihara T, Hayakawa S, Yoshida Y, Van Meerbeek B; Etching efficacy of self-etching functional monomers, 2016 IADR GENERAL SESSION & EXHIBITION, 2016/6/22-25, Seoul, Republic of Korea
13. 吉原久美子, 長岡紀幸, 吉田靖弘; リチウムシリケートセラミックの構造観察と分析, 日本補綴歯科学会第125回学術大会, 2016/7/09-10, 石川県立音楽堂/ANAクラウンプラザホテル金沢 (石川県金沢市)
14. 長岡紀幸, 吉原久美子, 丸尾幸憲; インプラント/骨界面の3次元観察, 第58回歯科基礎医学会学術大会・総会, 2016/8/24-26, 札幌コンベンションセン

- ンター (北海道札幌市)
15. 長岡紀幸, 吉原久美子, 吉田靖弘; パイオアクティブガラス含有歯質接着材の電子顕微鏡観察, 平成 28 年度秋季大会 (第 145 回), 2016/10/27-28, キッセイ文化ホール (長野県松本市)
 16. 吉原久美子, 長岡紀幸, 吉田靖弘; リン酸エッチングの有無がユニバーサルアドヒーズの象牙質接着耐久性に与える影響, 平成 28 年度秋季大会 (第 145 回), 2016/10/27-28, キッセイ文化ホール (長野県松本市)
 17. 長岡紀幸, 吉原久美子, 吉田靖弘; ジルコニアに対するカップリングモノマーの吸着特性, 第 35 回日本接着歯学会学術大会, 2016/2/3-4, 北海道大学 学術交流会館 (北海道札幌市)
 18. 吉原久美子, 長岡紀幸, 吉田靖弘; 2 ステップセルフエッチングボンディング材の長期臨床症例の接着界面観察, 第 35 回日本接着歯学会学術大会, 2016/2/3-4, 北海道大学 学術交流会館 (北海道札幌市)
 19. Kumiko Yoshihara, Noriyuki Nagaoka, Toru Hara, Akiko Nakamura, Yasuhiro Yoshida, Bart Van Meerbeek; EDS-(S) TEM Observation and Analysis of Dentin Caries Re-mineralization, The 95th General Session & Exhibition of the IADR, 2017/3/22-25, Moscone Center, (San Francisco, CA, USA)
 20. Kumiko Yoshihara, Satoshi Hayakawa, Noriyuki Nagaoka, Yasuhiro Yoshida, Bart Van Meerbeek; Chemical Interaction of a Novel Functional Monomer With Hydroxyapatite/Dentin, The 95th General Session & Exhibition of the IADR, 2017/3/22-25, Moscone Center, (San Francisco, CA, USA)
 21. 吉原久美子, 長岡紀幸, 吉田靖弘; アクリルアミド系モノマー含有レジン系覆髄材の検討, 第 69 回日本歯科理工学会学術講演会, 2017/4/15-16, 日本歯科大学 生命歯学部富士見ホール (新潟県新潟市)
 22. 吉原久美子, 小河達之, 長岡紀幸, 吉田靖弘; 異なる種類のフィラーが 1 液型ボンディング材の粘性, 耐久性に与える影響, 平成 28 年度春季大会 (第 146 回), 2017/6/8-9, リンクステーションホール 青森 (青森県青森市)
 23. 吉原久美子, 長岡紀幸, 丸尾幸憲, 吉田靖弘; 10-MDP プライマー処理前の洗浄がジルコニア接着に及ぼす影響, 日本補綴歯科学会第 126 回学術大会, 2017/7/1-2, パシフィコ横浜 (神奈川県横浜市)
 24. Kumiko YOSHIHARA, Shigeaki ABE, Noriyuki NAGAOKA, Yoji MAKITA, Hideki OBIGA, Bart VAN MEERBEEK, Yasuhiro YOSHIDA; Rechargeable anti-bacterial efficacy of montmorillonite modified with cetylpyridinium chloride for dental materials, Advances in Functional Materials Conference 2017, 2017/8/4-6, UCLA, (Los Angeles, CA, USA)
 25. Kumiko YOSHIHARA, Noriyuki NAGAOKA, Yasuhiro YOSHIDA, Bart VAN MEERBEEK; Development of self-adhesive pulp-capping agents containing a novel acrylamide monomer, CED-IADR/NOF 2017, 2017/9/21-23, Messe Wien Congress Center, (Wien, Austria)
 26. 吉原久美子, 長岡紀幸, 小河達之, 吉田靖弘; アルカリ環境が修復材料の耐久性に与える影響, 平成 29 年度秋季大会 (第 147 回), 2017/10/26-27, マリオス (盛岡地域交流センター) (岩手県盛岡市)
 27. 徳永英里, 長岡紀幸, 西川悟郎, 丸尾幸憲, 吉原久美子, 入江正郎, 皆木省吾; CAD/CAM レジンブロックに対するシランカップリング剤と加水分解・脱水縮合触媒の影響, 第 36 回日本接着歯学会学術大会, 2017/11/25-26, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
 28. 吉原久美子, 長岡紀幸, 入江正郎, 吉田靖弘; レジンセメントの曲げ強さに対する長期水中保管の影響, 第 36 回日本接着歯学会学術大会, 2017/11/25-26, タワーホール船堀 (東京都江戸川区)
 29. 吉原久美子, 長岡紀幸, 吉田靖弘; プライマー接触硬化型レジンセメント重合のリアルタイム測定, 第 71 回日本歯科理工学会学術講演会, 2018/4/14-15, 大阪歯科大学 楠葉学舎 (大阪府枚方市)
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
長岡 紀幸 (NAGAOKA Noriyuki)
岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教
研究者番号: 70304326
 - (2) 研究分担者
吉原久美子 (YOSHIHARA Kumiko)
岡山大学病院・新医療開発センター・助教
研究者番号: 90631581
 - (3) 研究分担者
滝川正春 (TAKIGAWA Masaharu)
岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・教授
研究者番号: 20112063