

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K10001

研究課題名(和文)多官能アクリレート結合型長鎖シランカップリング剤の創出と応用

研究課題名(英文)Application of multifunctional acrylate and long-chain silane coupling agent.

研究代表者

丸尾 幸憲 (Maruo, Yukinori)

岡山大学・大学病院・講師

研究者番号：60314697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：多官能アクリレートの添加は、重合体の曲げ特性を向上する可能性があり、多官能アクリレート添加レジンとCAD/CAM材料との接着強さは、種類や添加量による影響を受けた。CAD/CAM材料に対する長鎖シランカップリング剤と多官能アクリレートの接着効果は、それぞれ異なり、その相乗効果も材料特異性を示した。長石系ガラスでは、アクリレートの効果は少なく、添加量によってはシランカップリング剤の阻害因子として作用した。ニケイ酸リチウムでは、シランカップリング剤とアクリレートの種類や濃度によって異なる接着性を示した。ハイブリッドセラミックスでは、アクリレートの添加量によって接着強さは向上する傾向を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のシランカップリング剤よりも高い疎水性を有する長鎖シランカップリング剤とラジカル重合の反応性が高く、特に光照射に対する重合性に優れたアクリロイル基を用いた表面処理剤を使用した材料表面の改質は、メタルフリー修復に使用されるCAD/CAM材料の種類によってその効果は異なるものの、重合体の可とう性を向上することも招来され、メタルフリー修復の良好な長期的予後に寄与する可能性が示唆された。

研究成果の概要(英文)：The addition of multifunctional acrylate monomers could improve the flexural properties of PMMA, and the bond strength between the resin with the addition of the acrylate monomer and CAD/CAM ceramic blocks was affected by the type and/or amount of added monomers. The bonding effects of silane coupling agents and acrylate monomers on the CAD/CAM materials differed depending on their respective additional agents, and their synergistic effects on the material specificity were also noted. On feldspathic glass ceramic, acrylate monomers were less effective and acted as inhibiting factors depending on the amount of addition. On lithium disilicate glass ceramic, differences in adhesive properties were observed depending on the type and concentration of silane coupling agents and acrylate monomers. On hybrid glass ceramics, bond strength tended to increase with the amount of acrylate addition.

研究分野：補綴理工系

キーワード：接着 シランカップリング アクリレート セラミック メタクリレート

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

近年、患者の審美性に対する要求の高度化、金属アレルギーの問題や保険適用の拡大などに伴いメタルフリーによる治療の機会が増加している。メタルフリー材料は、機械的強度が劣るものの審美性に優れた高透光性ジルコニア、異なる透光性や色調をレイヤリングしたジルコニアやハイブリッドセラミック材料も市販されるようになり、様々な材料に対して、より強固な接着力を得るため接着材料や手技は一層複雑化している。また、メタルフリー修復についての長期予後についてのエビデンスが国の内外を通じて少なく、修復後に破損や脱離といったトラブルが生じているのが現状である。メタルフリー修復材料の接着には、機能性モノマー(Quaasら, 2007)、金属プライマー(Tsuoら, 2006)やシランカップリング剤(Hooshmandら, 2013)による化学的結合は有効である。しかし、長期安定性を得るためには酸処理(Derandら, 2005)もしくはサンドブラスト処理(Lüthyら, 2006)による機械的嵌合力が不可欠であるとされている。酸処理の中でもフッ化水素酸は、シリカを主成分とする材料の表面に微細凹凸構造を効果的に形成することが可能であるため、使用が推奨されている(Brentelら, 2007)。しかし、本邦では医薬用外毒物のために残念ながらその使用が制限されている。

一方、応力緩和機構を有するジルコニア(佐藤ら, 2006)やアルミナ(Ikuharaら, 1992)においても、サンドブラストの照射方法によっては、形成した微細凹凸構造が機能圧によってクラックを発生・伸展させる危険性があり、破壊靱性が低下するという報告(Trainiら, 2014)があり、高強度ジルコニアを用いた修復においても破損する症例が存在する。そこで、材料の機械的特性を失うことなく、接着耐久性に優れた化学的結合による被着面処理が必要である。

材料の無機成分に一般的に作用されるシランカップリング剤によって生じるシラン処理層には、材料表面のOH基と化学結合したシラン分子(化学吸着)と、付着のみのシラン分子(物理吸着)が存在し、物理吸着は化学吸着に比べ結合力が劣るためより少ないことが望まれる(Matiniinnaら, 2018)。長鎖シランカップリング剤は、歯科で一般的に使用されるMPSに比べてカルボニル基とSi間の距離が長いため、材料表面に平行な配列となる可能性が低く、また疎水性が高いため近傍の長鎖シランカップリング剤と疎水結合する可能性があり、材料表面により多くのシラン分子を化学吸着できると思われる。また、歯科で通常用いられるメタクリロイル基に比べて、ラジカル重合の反応性が高く、特に光照射に対する重合性に優れたアクリロイル基を有する多官能アクリレートモノマーを用いることによって、各種メタルフリー材料に対する最適かつ強固な化学的結合による新たな長期耐久性を得ることが可能な処理方法を創出できると思われる。

### 2. 研究の目的

本研究課題では多種多様なメタルフリー修復材料の特性を失うことなく、各種メタルフリー材料にユニバーサルに用いることができ、長期間の安定した予後を得ることが可能な表面処理方法を確立することを目的とした。まず、歯科で通常用いられるメタクリロイル基に比べて、ラジカル重合の反応性が高く、特に光照射に対する重合性に優れたアクリロイル基を有する多官能アクリレートモノマーの添加が硬化体の理工学的特性に与える影響について検討を行い、その後、従来のシランカップリング剤よりも高い疎水性を有する長鎖シランカップリング剤を使用し、多官能アクリレートモノマーの双方の使用による各種メタルフリー材料に対する接着強さについて検討を加えることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 多官能アクリレートモノマーの添加による理工学的性質への効果

多官能アクリレートモノマーとしてトリメチロールプロパントリアクリレートとジペンタエリトリールポリアクリレートアクリレートモノマーを用いた。また、多官能メタクリレートモノマーにはトリメチロールプロパントリメタアクリレートを用いた。メチルメタクリレートモノマーを基剤として、各モノマーを5wt%と10wt%から10wt%刻みで50wt%まで添加した液剤を調整した。なお、重合促進剤としてジメチルパラトイルイジンを0.2wt%添加した。調整した液剤とポリメチルメタクリレート粉末を混和し、テフロンモールド(2×2×25 mm)に混和泥を流し込み、その後0.4MPaの50℃の水中条件下で加圧重合させ試料を作製した。万能試験機(クロスヘッドスピード0.5mm/min)を用いて硬化体の曲げ弾性率と曲げ強さを支点間距離20 mmで計測した。また、上記調整した液剤を用い、CAD/CAM用材料との接着強さについて検討を行った。被着面は#2000の耐水研磨紙で鏡面研磨をおこない、テフロンモールドを被着面上に固定し、被着面上に直径3.6 mm高さ2 mmの重合体を築盛した。万能試験機(クロスヘッドスピード0.5mm/min)を用いてせん断接着強さを計測するとともに、破断後の断面観察も行った。各モノマーの添加割合における曲げ特性とせん断接着強さについて、一元配置分散分析とTukey法を用いて有意差検定(p<0.05)を行った。

#### (2) 長鎖シランカップリング剤のメタルフリー材料への接着力に対する効果

シランカップリング剤には、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランと8-メタクリロ

キシオクチルトリメトキシシランを用いた。長鎖シランカップリング剤の効果について、それぞれのシランカップリング剤を用いて 10wt%刻みで 40wt%までの濃度でエタノールに希釈したものをを用いた。なお、活性化には 2%の酢酸溶液を用いた。被着面材料には、長石系ガラスセラミックス、ニケイ酸リチウム系ガラスセラミックス、ハイブリッドセラミックスの 3 種類のメタルフリーCAD/CAM 用材料を使用した。被着面を #2000 の耐水研磨紙を用いて鏡面研磨を行った後、被着面上にテフロンモールドを固定し、パナビアベニア LC を直径 3.6mm 高さ 2 mm を築盛した。37 の蒸留水中で 24 時間浸漬後、万能試験機を用いてクロスヘッドスピード 0.5mm/min でせん断接着強さを測定するとともに、破断後の界面観察を行った。

(3) 長鎖シランカップリング剤と多官能アクリレートモノマーによるメタルフリー材料への接着力に対する効果

表面処理剤として、シランカップリング剤とアクリレートモノマーの混合溶液を使用した。シランカップリング剤には、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランと 8-メタクリロキシオクチルトリメトキシシランを用いた。シランカップリング剤は 10wt%刻みで 40wt%までの濃度でエタノールに希釈したものをを用いた。アクリレートモノマーとしてトリメチロールプロパントリアクリレートとジペンタエリトリールポリアクリレートアクリレートモノマーを用い、その濃度はそれぞれ 3.5 と 2.5wt%となるようにメチルメタクリレートとアセトン溶液に希釈して使用した。なお、光触媒としてカンファーキノンを追加した。調整した表面処理剤と 2%の酢酸溶液を混和した溶液を用いて被着面を 20 秒間処理し、強圧エア後には光照射を 20 秒間行った。その後テフロンモールドを用いてパナビアベニア LC を被着面上に築盛（直径 3.6 mm 高さ 2 mm）した 37 の蒸留水中で 24 時間浸漬後、万能試験機を用いてクロスヘッドスピード 0.5mm/min でせん断接着強さを測定するとともに、破断後の界面観察を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 多官能アクリレートモノマーの添加による工学的性質への効果

MMA への TMPTMA の添加による曲げ強さは、20wt%の添加までは無添加と有意差を示さないものの、増加傾向を示し、その後は添加量の増加に伴い曲げ強さは有意に低下した。しかし、曲げ弾性係数は TMPTMA の添加に伴い有意に増加した。CAD/CAM 用材料との接着強さは、TEPTMA の添加量によって 2 相性の増加を示し、30wt%において最も低い値を示した。また 20-40wt%の添加はいずれの試料も界面破壊を示した。TMPTMA の添加はいずれの添加量によっても無添加に比べて有意に増加し、20wt%の添加において他の添加量に比べて有意に高い曲げ強さを示した。曲げ弾性係数は TEPTMA の添加によっても変化を示さず、無添加と同様の値を維持した。CAD/CAM 用材料との接着強さは、5wt%の添加によって無添加に比べて有意に高い値を示し、それ以上の添加量においても高い値を維持した。また 30wt%と 40wt%の全ての試料と、50wt%の 1 試料で界面破壊を示した以外は、凝集破壊が混合破壊を示した。A-DPH の添加によって、曲げ強さは 30wt%添加において有意に高い値と、50wt%添加において有意に低い値を示した以外は無添加との間に有意差を示さなかった。曲げ弾性係数は 30wt%と 50wt%添加によって他の添加量との間に有意に高い値を示し、30wt%と 50wt%添加の間には有意差を示さなかった。CAD/CAM 用材料との接着強さは、添加量の増加によって 10wt%の添加に頂点を有する接着強さを示し、50wt%添加において無添加と有意差を示さなかった。破断面は 20wt%において全ての試料で界面破壊を示した以外は、混合破壊が凝集破壊を示した。FTIR 観察において、C=C の DC 値は重合によって減少したが、C=O の DC 値はモノマーの添加によっても変化しなかった。また、すべてのモノマーの DC 値は、いずれの場合も添加量の増加とともに減少した。

(2) 長鎖シランカップリング剤によるメタルフリー材料への接着力に対する効果

長石系ガラスセラミックスにおけるせん断接着強さは、MPS は 10wt%で対照群と比べて増加し、20wt%によって最も高い値を示した、30wt%と 40wt%では 20wt%に比べて減少するものの、対照群と 10wt%に比べて高い値を維持した。また、20wt%で半数がセラミックス内での凝集破壊を示した以外は、いずれも界面破壊であった。8MOTS では濃度依存的にせん断接着強さは増加し、40wt%で最も高い値を示すとともに、MPS の 20wt%と比較して高い値を示した。また 30wt%の半数と 40wt%のほとんどの試料でセラミックス内での凝集破壊を示した。

ニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスでは、MPS はいずれの濃度も同様の対照群に比べると高いものの低いせん断接着強さを示した。8MOTS では、長石系ガラスセラミックスと同様にせん断接着強さは増加したが、長石系ガラスセラミックスのせん断接着強さに比較して低い値であった。また、破断面はいずれのシランカップリング剤のいずれの濃度でも界面破壊であった。

ハイブリッドセラミックスでは、MPS はいずれの濃度でも対照群に比べて接着強さは増加した。8MOTS では、20wt%で最も高い値を示したが、MPS に比べると低いせん断接着強さであった。また、30wt%と 40wt%では対照群との間に有意差を示さない低い値であった。シランカップリング剤の種類や濃度によって差は認められるものの、いずれも長石系ガラスセラミックスやニケイ酸リチウム系ガラスセラミックスに比べると低い値であった。せん断接着強さ試験後の破断面はいずれも界面破壊であった。

(3) 長鎖シランカップリング剤と多官能アクリレートモノマーによるメタルフリー材料への接着力に対する効果

長石系ガラスセラミックスにおけるせん断接着強さは、MPS の 40wt%以外では、いずれのアクリレートモノマーもシランカップリング剤の効果を減弱させ、40wt%ではいずれのアクリレートモノ

ノマーもその効果はなく、シランカップリング剤単独のせん断接着強さと同様であった。8MOTSでは、TMPTAによってせん断接着強さは増加傾向を示すもののシランカップリング剤単独とほぼ同様の値であった。A-DPHでは、シランカップリング剤単独の効果を減弱した。

二ケイ酸リチウム系ガラスセラミックスの MPS では、20wt%と 30wt%において TMPTA によってせん断接着強さは増加したが、A-DPH では MPS の 40wt%において同様の値を示した以外、シランカップリング剤単独の効果を減弱させた。8MOTS では、20wt%において TMPTA によって有意に高いせん断接着強さを示した以外はいずれもアクリレートモノマーの添加によってせん断接着強さは低下する傾向を示した。

ハイブリッドセラミックスの MPS では、いずれのアクリレートモノマーもシランカップリング剤の効果を増強し、その効果は A-DPH の方が TEPTMA に比べて有意に高かった。また 8MOTS においても同様の傾向を示し、いずれのシランカップリング剤においても 30wt%の A-DPH がいずれのセラミックスのいずれの処理剤に比べて最も高い値を示した。

以上のように、多官能アクリレートモノマーの添加は、重合体の曲げ特性を向上する可能性があり、また、この多官能アクリレート添加レジンと CAD/CAM 用材料との接着強さは、材料や添加量による影響を受けた。メタルフリー材料の無機成分の含有量に伴い、長鎖シランカップリングと多官能アクリレートモノマーの効果はそれぞれ異なり、またそれらの相乗効果についても材料特異性を示した。

長石系ガラスセラミックスでは、多官能アクリレートモノマーによる効果は少なく、添加量によっては接着の阻害因子として作用する場合も認められた。二ケイ酸リチウム系ガラスセラミックスでは、長鎖シランカップリングと多官能アクリレートモノマーの種類、またそれらの添加濃度によって異なる接着性を示した。ハイブリッドセラミックスでは、多官能アクリレートモノマーの添加量によって接着強さは向上する傾向を示した。メタルフリー材料に対する長鎖シランカップリング剤と多官能アクリレートモノマーはいずれもその添加量によって材料の種類に関わらず効果を期待できる可能性が示唆された。また、従来のシランカップリング剤よりも高い疎水性を有する長鎖シランカップリング剤とラジカル重合の反応性が高く、特に光照射に対する重合性に優れたアクリロイル基を用いた表面処理剤を使用した材料表面の改質は、メタルフリー修復に使用される CAD/CAM 用材料の種類によってその効果は異なるものの、重合体の可とう性を向上することも招来され、メタルフリー修復の良好な長期的予後に寄与する可能性が示唆された。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Maruo Yukinori, Yoshihara Kumiko, Irie Masao, Nagaoka Noriyuki, Matsumoto Takuya, Minagi Shogo	4. 巻 15
2. 論文標題 Does Multifunctional Acrylate's Addition to Methacrylate Improve Its Flexural Properties and Bond Ability to CAD/CAM PMMA Block?	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 7564 ~ 7564
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15217564	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Irie Masao, Okada Masahiro, Maruo Yukinori, Nishigawa Goro, Matsumoto Takuya	4. 巻 15
2. 論文標題 Shear Bond Strength of Resin Luting Materials to Lithium Disilicate Ceramic: Correlation between Flexural Strength and Modulus of Elasticity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 1128 ~ 1128
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym15051128	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tsujiimoto Akimasa, Irie Masao, Teixeira Erica Cappelletto Nogueira, Jurado Carlos Alberto, Maruo Yukinori, Nishigawa Goro, Matsumoto Takuya, Garcia-Godoy Franklin	4. 巻 13
2. 論文標題 Relationships between Flexural and Bonding Properties, Marginal Adaptation, and Polymerization Shrinkage in Flowable Composite Restorations for Dental Application	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 2613 ~ 2613
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym13162613	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Yoshihara K., Nagaoka N., Benino Y., Nakamura A., Hara T., Maruo Y., Yoshida Y., Van Meerbeek B.	4. 巻 100
2. 論文標題 Touch-Cure Polymerization at the Composite Cement-Dentin Interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Dental Research	6. 最初と最後の頁 935-942
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1177/00220345211001020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yoshihara Kumiko, Nagaoka Noriyuki, Maruo Yukinori, Yoshida Yasuhiro
2. 発表標題 Effectiveness of silane coupling agent incorporated in universal adhesive.
3. 学会等名 IAD2022@Sapporo (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Irie Masao, Maruo Yukinori, Nishigawa Goro, Matsumoto Takuya
2. 発表標題 Shear bond strength to tooth structure of a new light-cured resin cement.
3. 学会等名 IAD2022@Sapporo (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 入江正郎, 丸尾幸憲, 西川悟郎, 皆木省吾, 松本卓也
2. 発表標題 前歯用CAD/CAM ブロックに対するレジンセメントの接着強さの検討: Self-cure vs. Dual-cure.
3. 学会等名 第40回日本接着歯学会学術大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉原 久美子  (Yoshihara Kumiko)  (90631581)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・生命工学領域・主任 研究員   (82626)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	長岡 紀幸  (Nagaoka Noriyuki)  (70304326)	岡山大学・医歯薬学域・助教    (15301)	
研究分担者	西谷 佳浩  (Nishitani Yoshihiro)  (60325123)	鹿児島大学・医歯学域歯学系・教授    (17701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関