

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：27102

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2021～2022

課題番号：21K21093

研究課題名（和文）エナメル質の硬さと象牙質の弾性をあわせもつ高接着性CAD/CAMブロックの創製

研究課題名（英文）Development of novel CAD/CAM composite block with highly bonding property and mechanical properties of human teeth

研究代表者

矢野 良佳 (Yano, Haruka)

九州歯科大学・その他部局等・特別研修員

研究者番号：10911050

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、歯質と同じ力学的性質と高い接着性を兼ね備えた次世代CAD/CAMブロック素材の開発を目的とした。シリカとポリヒドロキシメチルメタクリレート（PHEMA）からなるポリマー含浸セラミックスの作製を行ない、機械的性質と接着性について評価した。その結果、エナメル質と象牙質の中間の硬さと、象牙質に等しい弾性係数と、高接着性を有する新規SiO₂/PHEMAポリマー含浸セラミックスが作製できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた成果をもとに、将来新規CAD/CAMブロックが完成すれば、金銀パラジウム合金や保険用CAD/CAM用コンポジットレジンの代替材料として期待できる。新規複合材料は安価な原料しか用いないので、保険適用の金銀パラジウム合金の価格高騰により逼迫した我が国の歯科医療経済に多大な貢献ができる。歯冠色を任意に付与することができ、審美的にも圧倒的に有利である。また、既存の保険用CAD/CAM用コンポジットレジンが抱える脱離や破折に関する課題の解決にもつながると考えられる。このように、本研究の社会的意義も大きいと考えられる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to develop novel CAD/CAM composite block with mechanical compatibility to human teeth. The SiO₂/PHEMA based polymer-infiltrated ceramic was prepared and characterized by its mechanical and bonding properties. The prepared PICN composite had a hardness less than that of enamel and an elastic modulus similar to that of dentin. Further, the PICN was well bonded to conventional resin cement with silane coupling agent.

研究分野：歯科材料

キーワード：歯冠修復 CAD/CAM ポリマー含浸セラミックス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

実用的な歯科/医科生体材料は、毒性が低く優れた生物学的生体適合性をもつことが必要不可欠である。近年では、抗菌性や組織再生能などの能動的な生体機能を付与したバイオアクティブ材料の研究開発が盛んである。一方、生体組織の力学的性質を模倣した“力学的生体適合性”も注目されている。例えば、整形外科領域では、骨と同じ弾性係数をもつ人工骨の開発が進んでいる。しかし、力学的生体適合性をもつ歯科材料の研究開発は進んでおらず、エナメル質と同じ力学的性質をもつ材料は存在しない。歯冠修復物においては、材料の力学的生体適合性が低い場合、種々の臨床的問題を招く。例えば、材料と歯質の硬さが大きく違う場合、材料または残存歯の摩耗が大きくなり、破壊の原因となる。また、歯冠修復物と歯質の弾性係数が大きく違う場合、歯質/材料界面に応力集中が起こりやすく、歯質や材料の破壊の原因となる。咬合による歯冠修復物や歯質へのダメージは、徐々に材料/歯質界面に蓄積され、最後には材料および歯質の破壊に至る。特に歯冠修復物が支台歯に接着していない場合、この問題は顕著になる。つまり、歯冠修復物を支台歯に接着させることは脱離の防止だけでなく破折・破損の防止にも役に立つ。さらに、歯質と同じ力学的性質と高接着性を併せもつ歯冠修復物は、支台歯と一体化することで破損や脱離に強い構造体となることは原理的にわかっているが、これを実現する材料は未だ存在しない。

2. 研究の目的

既存の CAD/CAM 冠用コンポジットレジンでは従来型コンポジットレジンより優れた諸性質をもつものの、力学的性質と接着性の改善が必要と考えられる。そこで本研究では、歯質と同じ力学的性質と高い接着性を兼ね備えた次世代 CAD/CAM ブロック素材の開発を目的とした。本研究では、シリカ骨格からなる共連続構造をもつポリマー含浸セラミックスに着目し、新しい材料の作製に取り組んだ。

3. 研究の方法

シリカとポリヒドロキシメチルメタクリレート (PHEMA) からなるポリマー含浸セラミックスの作製を行なった¹⁾。フュームドシリカを蒸留水に所定の重量となるように加え、pH を 3 程度に調整することでシリカサスペンションを調整した。これに PVA 水溶液を添加することでスラリーを調整した。スラリーを所定の型に流し込み、30 分にて一週間乾燥させることで成形体を得た。成形体は、電気炉にて仮焼した後、続けて 950 °C で焼成することで多孔質シリカを得た。この多孔質シリカに対し、レジンの主成分である HEMA、架橋剤であるエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA)、重合開始剤の過酸化ベンゾイルを含むモノマー溶液を浸透・重合することでブロック状のポリマー含浸セラミックス (SiO₂/PHEMA) を得た。

作製した SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスは、SEM-EDX および FT-IR にて微細構造を評価した。また、機械的性質は、三点曲げ試験とビッカース硬さ試験にて評価した。SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスのレジンセメントに対する接着強さは、通法²⁾に従い剪断接着試験にて測定した。SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスの表面自由エネルギーは、蒸留水およびジヨードメタンに対する接触角を測定し、Owens-Wendt 理論を用いて解析した。

4. 研究成果

FT-IR 分析の結果より、SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスは、非晶質シリカと PHEMA-PEGDMA の共重合体から構成されていることが分かった。さらに SEM-EDX 観察の結果より、SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスは、シリカセラミックス骨格と PHEMA-PEGDMA ポリマー骨格が数十から数百ナノメートルのオーダーで複雑に絡み合った共連続構造をもつことが分かった。

機械的性質の評価結果より、SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスの曲げ強さ、曲げ弾性係数、ビッカース硬さは、それぞれ 112.5 ± 18.7 MPa、13.6 ± 3.4 GPa、168.2 ± 16.1 Hv であった。このことから、曲げ弾性係数は象牙質に近く、ビッカース硬さはエナメル質と象牙質の間であることが分かった。また、SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスは、市販の CAD/CAM 冠用コンポジットレジンより象牙質に近似した曲げ弾性係数であった。一方、SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスの曲げ強さは比較的小さく、歯冠修復物として使用する場合は小臼歯に限られることが分かった。

SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスのレジンセメント (レジセム、松風) に対する剪断接着強さは、シラン処理しなかった場合は 3.1 ± 2.7 MPa、シラン処理した場合は 9.2 ± 3.9 MPa を示した。このことから、SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスの接着前処理には、シラン処理が有効であることが分かった。この結果は表面自由エネルギー解析からも示唆された。SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスの表面自由エネルギーの極性成分は、市販の CAD/CAM 冠用コンポジットレジンより大きかった。このことは、SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスの表面に、シラノール基が比較的多く存在していることを示していると考えられる。これは、シラノール基とシランカップリング剤が反応することで化学的な結合による接着が得られることを示唆している。

以上の結果より、象牙質に等しい弾性係数と高接着性を有する新規 SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスが作製できた。一方、SiO₂/PHEMA ポリマー含浸セラミックスは曲げ強さとビッカース硬さが比較的小さいことが分かった。この課題を解決するため、ジルコニア骨格をもつポリマー含浸セラミックスの作製に取り組んだ。種々の作製方法を検討した結果、ジルコニアナノ粒子を懸濁させたスラリーを用いてジルコニア多孔体を作製し、細孔内にウレタンジメタクリレート (UDMA) とトリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA) の混合モノマーを含浸・重合させることでジルコニアと UDMA/TEGDMA の共連続構造をもつポリマー含浸セラミックス (ZrO₂/UDMA) が作製できた。作製した ZrO₂/UDMA は、300MPa を超える曲げ強さと、40GPa 以上の弾性係数、400Hv のビッカース硬さを示したことから、エナメル質に近い硬さと弾性係数かつ高強度であることが示された。一方、作製条件は定まっておらず、ブロック形状を作製することはできなかった。今後、ZrO₂/UDMA ポリマー含浸セラミックスの作製条件を詳細に検討することが必要と考えられる。

本研究にて新たに開発した SiO₂/PHEMA および ZrO₂/UDMA ポリマー含浸セラミックスは新規 CAD/CAM 材料として期待できると考えられる。

参考文献

- 1) Ikeda H, Kawajiri Y, Sodeyama MK, Yano HT, Nagamatsu Y, Masaki C, et al. A SiO₂/pHEMA-based polymer-Infiltrated ceramic network composite for dental restorative materials. Journal of Composites Science 2022; 6: 17.
- 2) Yano HT, Ikeda H, Nagamatsu Y, Masaki C, Hosokawa R, Shimizu H. Correlation between microstructure of CAD/CAM composites and the silanization effect on adhesive bonding. J Mech Behav Biomed Mater 2020; 101: 103441.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ikeda Hiroshi, Kawajiri Yohei, Sodeyama Minako Kibune, Yano Haruka Takesue, Nagamatsu Yuki, Masaki Chihiro, Hosokawa Ryuji, Shimizu Hiroshi	4. 巻 6
2. 論文標題 A SiO ₂ /pHEMA-Based Polymer-Infiltrated Ceramic Network Composite for Dental Restorative Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Composites Science	6. 最初と最後の頁 17~17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/jcs6010017	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0件

〔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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------