

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2013

課題番号：22592120

研究課題名(和文)機能性モノマーと光重合開始剤が歯質接着に及ぼす影響：分子レベルでの解析

研究課題名(英文)Effect of functional monomers and photo-initiators in dental adhesive: molecular level analysis

研究代表者

小河 達之(OGAWA, Tatsuyuki)

岡山大学・医歯(薬)学総合研究科・助手

研究者番号：10346421

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：修復材料と歯質接着メカニズムに関しては、未だ解明されていないことが多くある。本研究では、応募者のもつ界面の微細構造解析技術と分子挙動分析技術を用い、修復材料に含まれる機能性モノマーならびに光重合開始剤の違いが重合率など歯質接着に及ぼす影響をナノスケールで解析を行った。その結果は、機能性モノマーの種類、光重合開始剤が重合率など歯質接着性に大きく影響を及ぼすことがわかった。この知見は新しい機能性材料の設計・開発に寄与するものである。

研究成果の概要(英文)：Dental self-etch adhesives contain functional monomers and photoinitiator system for polymerization. Few studies have investigated the effect of the functional monomer and polymerization system on the polymerization efficiency of the adhesive. We tested the effect of different functional monomers and photo-initiator systems on the degree of conversion of different adhesive formulations. Our study showed the polymerization conversion of an adhesive can be affected by the functional monomer, but this depends on the photo-initiator system used. This results might be useful for developing new adhesives.

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・保存治療系歯学

キーワード：保存修復学

1. 研究開始当初の背景

歯質接着性材料は、コンポジットレジンやラミネートベニア、補綴物装着、矯正治療、動揺歯の固定など今日の歯科医療の大半に用いられている。残存歯質の保存や審美に対する意識向上も相まって、歯質接着性材料を応用する機会は今後ますます増えるのは確実である。機能性に優れた歯質接着性材料の開発は、歯科材料メーカーが最も力を注いでいる課題であり、各メーカーが独自の機能性モノマーを合成し、製品に用いている。歯質接着性材料には、様々な成分が含有されているが、中でも機能性モノマーと光重合開始剤は歯質への接着特性に大きく影響する重要な因子である。しかしながら、①機能性モノマーの分子構造と歯質接着性能との関連性についてはほとんど明らかになっていない。さらに、②光重合開始剤の違いが重合度ならびに歯質接着に及ぼす影響に至っては、全く検討されていないのが実情である。

2. 研究の目的

これまで機能性モノマーや酸などの分子がアパタイト表面に対しどのように作用するかを分子レベルで検討してきた。機能性モノマーの化学的結合能を分子レベルで分析する技術を用い、(1) 機能性モノマーのアパタイトに対する化学的相互作用を分析、(2) 光重合開始剤の違いが歯質接着システムの重合度に及ぼす影響を比較検討、(3) 歯質接着界面をナノスケールで解析し、接着強さや長期安定性との関連性を検討することにより、①機能性モノマーならびに②光重合開始剤の違いが歯質接着に及ぼす影響をナノスケールで解析する。

3. 研究の方法

(1) 機能性モノマーのアパタイトに対する化学的相互作用をX線回折(X-ray diffraction: XRD)で分析する。機能性モノマー-3D-SR(トクヤマデンタル)を、水、エタノール溶液に(モノマー：水：エタノール=15：40：45 w%)

をハイドロキシアパタイト粉末と反応させた粉末をXRDで測定した。更に、同じモノマー溶液をハイドロキシアパタイトプレート、牛歯のエナメル質、象牙質に塗布し、薄膜XRDで測定した。また溶液塗布後のサンプル表面を水で洗浄し、再度測定した。

(2) 光重合開始剤の違いが歯質接着システムの重合度に及ぼす影響を比較検討：機能性モノマー2種と光重合開始剤としてボレートとカンファーキノンを用いた。重合率はフーリエ変換型赤外分光FT-IRにより、残存二重結合量の経時変化にて評価する。吸光度の測定は、照射前および照射後の所定の時期に行い、残存二重結合量は照射前の二重結合量に対する百分率で表示することにより比較検討する。また、それぞれの機能性モノマーを含む接着材のアセトン、水といった溶媒を飛ばし、その粘度を測定した。

(3) 機能性モノマーの違いが接着強さや長期安定性に及ぼす影響の検討：

引っ張り試験

各種機能性モノマーを含有した試作接着システムを調整した。これらの試作接着システムと市販接着システムを、エナメル質および象牙質に接着させ、エナメル質および象牙質への接着強さについて、万能試験機を用いて引っ張り試験にて評価した。

SEM 観察

走査電子顕微鏡SEMにて接着試験を行ったサンプルの破断面の形態観察を行った。

TEM 観察

歯質に、それぞれの接着材料を塗布し、その歯質接着界面をダイヤモンドナイフを用いて切片を作製透過電子顕微鏡TEMにて超高倍率で界面の形態観察を行った。また、モノマーとハイドロキシアパタイト粉末を反応させたものも、TEMで観察した。

4. 研究成果

(1) 機能性モノマー-3D-SRとハイドロキシ

アパタイトを反応させたときには、その反応によってできたカルシウム塩の析出が検出された。エナメル質、象牙質、ハイドロキシアパタイトプレートにモノマー溶液を塗布した場合にも同じように、カルシウム塩の析出が観察された。このことから、新規モノマー3D-SRは、歯質に含まれるハイドロキシアパタイトを溶解させ、カルシウム塩を形成されることがわかった。この塩は、水で洗浄後も残っていた。以上から、新規モノマー3D-SRは、歯質との化学的接着能を持つことが示唆された。本研究結果は、雑誌論文で発表した。本論文は、日本理工学会論文賞を受賞した。

(2) 光重合開始剤の違いが歯質接着システムの重合度に及ぼす影響を比較検討：機能性モノマー2種と光重合開始剤としてボレートとカンファーキノンを用いた。ボレートは、機能性モノマーの種類によらず、高い重合率を示した。しかし、カンファーキノンでは機能性モノマーの種類によって重合率が異なった。この理由として、機能性モノマーの持つ酸性度が、カンファーキノン系の第三級アミンに影響を及ぼすために、重合率の低下を示す。しかし、アミンを用いないボレートではモノマーの酸性度の影響を受けにくい。また、モノマーの酸性度の影響を受けるカンファーキノンにおいても、粘度の高い接着材料では、高い重合率を示すことが示唆された。本結果は、雑誌論文で報告した。またさらなるデータは現在論文投稿準備中である。

(3) 機能性モノマーの違いが接着強さや長期安定性に及ぼす影響の検討：

引っ張り試験， SEM観察
機能性モノマーに加え、co-monomerと溶媒、カンファーキノン、第三級アミンからなる、1液性の試作ボンディング材を作製した。
#600研磨した象牙質に塗布し、コンボジット

レジンを含み、サンプルとした。接着試験に関しては、現在進行中である。

TEM観察

上記のと同じように作製したサンプルの接着界面をTEMで観察した。その結果、良好な接着が得られていることが示唆された。これらの結果の一部は、すでに学会で発表している。さらに論文投稿する予定である。

5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計13件)

Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Kamenoue S, Okihara T, Ogawa T, Nakamura M, Osaka A, Van Meerbeek B. Novel fluoro-carbon functional monomer for dental bonding. J Dent Res. 2014 Feb;93(2):189-94. doi: 10.1177/0022034513514447 査読有

Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Hayakawa S, Okihara T, De Munck J, Maruo Y, Nishigawa G, Minagi S, Osaka A, Van Meerbeek B. Adhesive interfacial interaction affected by different carbon-chain monomers. Dent Mater. 2013 Aug;29(8):888-97. doi: 10.1016/j.dental.2013.05.006. 査読有

Cardoso MV, Chaudhari A, Yoshida Y, Van Meerbeek B, Naert I, Duyck J. Bone tissue response to implant surfaces functionalized with phosphate-containing polymers. Clin Oral Implants Res. 2014 Jan;25(1):91-100. doi: 10.1111/clr.12053. 査読有

Yoshida Y, Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Okihara T, Matsumoto T, Minagi S, Osaka A, Van Landuyt K, Van Meerbeek B. HEMA inhibits interfacial nano-layering of the

functional monomer MDP. *J Dent Res.* 2012 Nov;91(11):1060-5. doi: 10.1177/0022034512460396 査読有
Yoshida Y, Yoshihara K, Nagaoka N, Hayakawa S, Torii Y, Ogawa T, Osaka A, Van Meerbeek B Self-assembled Nano-layering at the Adhesive interface..*J Dent Res.* 2012 Apr;91(4):376-81. doi: 10.1177/0022034512437375 査読有
Yoshida Y, Yoshihara K, Nagaoka N, Hanabusa M, Matsumoto T, Momoi Y. X-ray diffraction analysis of three-dimensional self-reinforcing monomer and its chemical interaction with tooth and hydroxyapatite. *Dent Mater J.* 2012;31(4):697-702. 査読有
Oguri M, Yoshida Y, Yoshihara K, Miyauchi T, Nakamura Y, Shimoda S, Hanabusa M, Momoi Y, Van Meerbeek B. Effects of functional monomers and photo-initiators on the degree of conversion of a dental adhesive. *Acta Biomater.* 2012 May;8(5):1928-34. doi: 10.1016/j.actbio.2012.01.013. 査読有
Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Irie M, Ogawa T, Van Landuyt KL, Osaka A, Suzuki K, Minagi S, Van Meerbeek B. Nanolayering of phosphoric acid ester monomer on enamel and dentin. *Acta Biomater.* 2011 Aug;7(8):3187-95. doi: 10.1016/j.actbio.2011.04.026. 査読有
Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Torii Y, Osaka A, Suzuki K, Minagi S, Van Meerbeek B, Van Landuyt KL. Self-etch monomer-calcium salt deposition on

dentin. *J Dent Res.* 2011 May;90(5):602-6. doi: 10.1177/0022034510397197. 査読有
Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater.* 2011 Jan;27(1):17-28. doi: 10.1016/j.dental.2010.10.023.
Mine A, De Munck J, Vivan Cardoso M, Van Landuyt KL, Poitevin A, Kuboki T, Yoshida Y, Suzuki K, Van Meerbeek B. Enamel-smear compromises bonding by mild self-etch adhesives. *J Dent Res.* 2010 Dec;89(12):1505-9. doi: 10.1177/0022034510384871 査読有
Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Fukegawa D, Hayakawa S, Mine A, Nakamura M, Minagi S, Osaka A, Suzuki K, Van Meerbeek B. Nano-controlled molecular interaction at adhesive interfaces for hard tissue reconstruction. *Acta Biomater.* 2010 Sep;6(9):3573-82. doi: 10.1016/j.actbio.2010.03.024. 査読有
Mine A, De Munck J, Van Ende A, Cardoso MV, Kuboki T, Yoshida Y, Van Meerbeek B. TEM characterization of a silorane composite bonded to enamel/dentin. *Dent Mater.* 2010 Jun;26(6):524-32. doi: 10.1016/j.dental.2010.01.010. 査読有
〔学会発表〕(計 7 件)
Yoshihara K, Yoshida Y, Harimoto K, Nagaoka N, Tagawa Y, Van Meerbeek B. Competition of osteoblasts and fibroblasts at early stages of

osseointegration. CED-IADR September 4-7 2013 Florence, Italy.

Hanabusa M, Yoshida Y, Yoshihara K, Okihara T, Momoi Y, Van Meerbeek B. Potential Interference of Functional Monomers with Polymerization Efficiency of Adhesives. IADR/AADR/CADR General Session and Exhibition, March 20-23, 2013, Seattle, USA.

Van Meerbeek B, Yoshihara K, Van Landuyt K, De Munck J, Yoshida Y. Modern Adhesive Approaches for Durable Bonding to Tooth Tissue. IADR/AADR/CADR General Session and Exhibition, March 20-23, 2013, Seattle, USA.

Yoshihara K, Nagaoka N, Van Landuyt K, Yoshida Y, Van Meerbeek B. Nano-layering of two Phosphoric-acid monomer containing self-etch adhesives bonded to dentin. AODES Meeting, May 2012 11, Leuven - Belgium

Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Van Landuyt KL, Osaka A, Suzuki K, Minagi S, Van Meerbeek B. Effect of HEMA on bonding efficiency of 10-MDP to hydroxyapatite. CED-IADR August31- September 4,2011 Budapest, Hungary.

Van Meerbeek B, Yoshihara K, De Munck J, Van Landuyt KL, Yoshida Y. The Basics of Adhesion to Enamel and Dentin According to the AD Concept. CED-IADR August31- September 4,2011 Budapest, Hungary.

Yoshihara K, Van Landuyt KL, Yoshida Y, Nagaoka N, Hayakawa S, Osaka A,

Suzuki K, Van Meerbeek, Minagi S. Chemical Interaction of Novel Functional Monomers with Hydroxyapatite and Dentin 88th General Session & Exhibition of the IADR July 14-17, 2010 Barcelona, Spain.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

小河 達之 (OGAWA TATSUYUKI)

岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・
助手

研究者番号：10346421

(2)研究分担者

吉田 靖弘 (YOSHIDA YASUHIRO)

岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・
准教授

研究者番号：90281162

(平成 22 年度まで研究分担者、平成 23 年度より連携研究者)

(3)連携研究者