

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：32710

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26462901

研究課題名(和文) 接着界面強化に関わるモノマーの解析および長期接着耐久性を有する歯質接着材料の開発

研究課題名(英文) Analysis of monomers for reinforcing the resin-dentin interface and development of dental adhesive materials having a long term durable bond to tooth

研究代表者

英 將生 (HANABUSA, MASAO)

鶴見大学・歯学部・講師

研究者番号：80329226

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)： 歯科接着材料の歯質接着メカニズムで、未だ不明な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おいて、接着界面強化、接着耐久性に関わるモノマー等成分を解析し、歯質接着材料への応用を検討した。機能性モノマーの種類により、粘性、重合率、硬さ及びハイドロキシアパタイトとの化学的相互作用は異なり、特定の機能性モノマーとその他の配合成分は、接着界面の強化、接着耐久性の向上に關与することが考えられた。

研究成果の概要(英文)： This study investigated the relation between molecular structures of functional monomers and their bonding ability to tooth and analyzed the components of monomers affecting the reinforcement and durability of resin-dentin adhesive interface for applying to dental adhesives. The kind of functional monomers significantly changed viscosity, degree of conversions, hardness and chemical interaction to hydroxyapatite of adhesives. Some functional monomers and the compounds were considered to be related with the interfacial reinforcement and improvement of the durability.

研究分野：保存修復学

キーワード：生体材料 ナノ材料 表面・界面物性 歯学 有機化学

### 1. 研究開始当初の背景

現在、歯質接着性材料は、コンポジットレジン充填、補綴物装着、矯正治療、動揺歯の固定など日常臨床の大半に用いられており、日々の診療で使用しない日は無い。MI (Minimal intervention) の概念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と思われる。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。

近年の歯質接着材料は、臨床成績の研究発表から良好な経過が示されているが、接着界面の劣化や接着耐久性には懸念があると報告されている。この劣化および接着耐久性への懸念には様々な要因が関与すると考えられているが、今回は、その一因として考えられる、材料に配合される成分、特に機能性モノマーに着目した。以前の報告から、接着耐久性には、接着材に配合される機能性モノマーの種類が影響を及ぼすことが示唆されている。研究代表者は、この機能性モノマーの種類の影響について、最近の実験から、その種類により、接着材の重合率や硬化後の物性が異なる結果を一部得た。しかしながら、接着耐久性に優れ、接着界面強化に優れるモノマーの分子構造等の詳細は、明らかにされておらず、既存のモノマーより接着耐久性に優れ、接着界面強化に働くモノマーに関しては検討されていない状況にあると考えられた。

### 2. 研究の目的

歯科接着材料の歯質に対する接着のメカニズムは、未だ不明な点が多い。なかでも、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されていない。それゆえ、接着界面強化、歯質浸透性および重合率に優れるモノマーの分子構造などは不明であり、接着界面強化に優れるモノマー含有の接着材の接着安定性および長期耐久性については、検討されていない。本研究では、樹脂含浸層の強化、耐久性に関する分析及び検討、ボンド層の強化、耐久性に関する分析及び検討、樹脂含浸層及びボンド層の劣化の検証、改善検討、及び、長期接着耐久性を有する接着材の検討。の項目に焦点を当て、接着界面強化に優れる機能性モノマー並びにその他のモノマーを解析し、そのモノマーの接着安定性および耐久性をナノスケールから臨床応用の範囲で検討する。

### 3. 研究の方法

以下の項目に焦点をあて、接着界面強化に関わるモノマーの解析および劣化の少ない長期接着耐久性を有する接着材を理論設計するための基礎的知見を集積した。

主な実験は、各種機能性モノマーを配合した試作1ステップ接着材を作製して行った。

#### (1) 樹脂含浸層の強化、耐久性に関する分析及び検討

樹脂含浸層形成に重要な高浸透性を検討するため、機能性モノマーの種類、配合を検討した試作接着システムの粘性を測定した。

機能性モノマーの異なる試作接着システムを使用し、各種機能性モノマーとハイドロキシアパタイトの化学的相互作用による重合率の変化を、フーリエ変換型赤外分光 FT-IR で、残存二重結合量の経時的変化にて評価した。吸光度の測定は、光照射前および光照射後の所定の時期に行い、残存二重結合量は光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した。

機能性モノマーの異なる試作接着材を使用し、各種機能性モノマーとハイドロキシアパタイトの化学的相互作用による物性の変化を、微小硬度測定機を使用して評価した。試作接着材を光照射後、硬化した試料で硬さを測定し、測定結果から比較、検討した。

#### (2) ボンド層の強化、耐久性に関する分析及び検討

試作機能性モノマーを含有する試作接着システムを使用し、接着試験、微小硬度測定、接着界面の TEM 観察からボンド層の強化、耐久性について検討した。

抜去ヒト大臼歯の歯冠中央部を歯軸に対し垂直方向に切断後、象牙質露出面を耐水研磨紙で研削し、被着面とした。作製した象牙質被着面に試作機能性モノマーを含有する試作1ステップ接着材で接着処理し、コンポジットレジン積層充填し照射した。試料を24時間37℃水中に浸漬後、接着界面と垂直に切断し微小引張り接着試験を行った。

抜去ヒト大臼歯の歯冠中央部を歯軸に対し垂直方向に切断後、象牙質露出面を耐水研磨紙で研削し、作製した象牙質被着面に試作機能性モノマーを含有する試作1ステップ接着材で接着処理した。この接着材の物性を超微小押し込み硬さ試験機にて測定した。

微小引張り接着試験の試料作製方法と同様に象牙質被着面を作製した。作製した象牙質被着面に試作機能性モノマーを含有する試作1ステップ接着材で接着処理した後、フロアブルコンポジットレジンを築盛し照射した。その試片から通法通り接着界面の超薄切片を作製し、透過電子顕微鏡で観察した。

#### (3) 樹脂含浸層及びボンド層の劣化、接着耐久性の分析及び検討

試作1ステップ接着材を歯質へ応用し、一定期間水中浸漬後、接着の劣化、耐久性を

討した。

ボンド層の強化，耐久性に関する分析及び検討の際に行った微小引張り接着試験と同様に試料を作製し，試料を 37℃ 水中に 1 年浸漬後，接着界面と垂直に切断し微小引張り接着試験を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 樹脂含浸層の強化，耐久性に関する分析及び検討

粘度の測定結果から，機能性モノマーの種類によるものの，各種の機能性モノマーの粘性はハイドロキシアパタイトを添加したグループと添加しないグループでは，添加したグループで粘度が増加した。また，機能性モノマーの種類によってその増加の割合は異なった。そのため，機能性モノマーによる樹脂含浸層での化学的相互作用の影響があると考えられた。

重合率の測定結果から，機能性モノマーの種類によって接着材の重合率に差があることが示された。また，各種機能性モノマーにハイドロキシアパタイトを添加したときの重合率も，機能性モノマーの種類によって重合率に差があることが示された。試作機能性モノマー含有の試作 1 ステップ接着材の重合率は高く，試作機能性モノマーは接着材の重合を阻害しないものと考えられた。ハイドロキシアパタイトを添加したときの重合率では，やや増加する結果が得られた。ハイドロキシアパタイトとの化学的相互作用により堅固な樹脂含浸層を形成するものと考えられた。

硬さの測定結果から，機能性モノマーの種類によって硬化後の接着材の硬さに差があることが示された。また，各種機能性モノマーにハイドロキシアパタイトを添加したときの硬さも，機能性モノマーの種類によって硬さに差があることが示された。この上昇の割合は機能性モノマーの種類によって異なった。ハイドロキシアパタイトと化学的相互作用の強いと考えられる機能性モノマーでこの上昇がみられたと考えられた。

また，粘度，重合率および硬さ試験から，接着材の溶媒の残留量が，粘度，重合率および硬さに影響を与えることが分かった。そのため，さらに樹脂含浸層の強化および耐久性への影響を知るために，今後の課題として，接着材の各種溶媒の蒸散が，粘度，重合率および硬さに及ぼす影響や，溶媒蒸散に影響を与える接着材への親水性モノマーの添加量が，粘度，重合率および硬さに及ぼす影響などを検討する必要があると考えられた。

##### (2) ボンド層の強化，耐久性に関する分析及び検討

微小引張り接着試験に使用する試作機能性モノマー含有の試作 1 ステップ接着材を作製するにあたって，ボンド層の強化，耐久性に関与すると考えられるフィラーの配合有りと無しの試料を使用した。微小引張り接着

試験の結果から，フィラーの配合無しの試作 1 ステップ接着材の接着強さは，既存の 1 ステップ接着材より有意に低く，フィラーの配合有りの試作 1 ステップ接着材の接着強さは既存の 1 ステップ接着材と同等の接着強さを示した。

超微小押し込み硬さ試験による弾性率の結果から，試作 1 ステップ接着材のフィラー配合有りの試料は，配合無しの試料より有意に高く，既存の 1 ステップ接着材よりも有意に高い弾性率を示した。配合無しの試料は，配合有りの試料及び既存の 1 ステップ接着材より有意に低い弾性率を示した。

透過電子顕微鏡観察の結果から，試作 1 ステップ接着材のフィラー配合有り及び無し試料共に，緊密な象牙質との接着界面が観察された。樹脂含浸層は，既存の 2 ステップ接着材と比較して薄く，象牙質表層に数百 nm の厚さで観察された。また，フィラー配合有り試料では，ボンド層にフィラーの散在が確認された。

##### (3) 樹脂含浸層及びボンド層の劣化，接着耐久性の分析及び検討

接着耐久性について，試作機能性モノマー含有試作 1 ステップ接着材の 1 年間の水中浸漬後の微小引張り接着強さの結果から，フィラーの配合無しの試作 1 ステップ接着材の接着強さは，既存の 1 ステップ接着材より有意に低かったが，24 時間後の接着強さと有意差は無かった。フィラーの配合有りの試作 1 ステップ接着材の接着強さは，既存の 1 ステップ接着材と有意差は無かったが，24 時間後の接着強さより有意に低い接着強さを示した。

接着耐久性に関しては，今後，構成成分及び配合量等さらなる検討が必要と考えられた。

以上の結果から，機能性モノマーの種類により，粘性，重合率，硬さ及びハイドロキシアパタイトとの化学的相互作用等は異なり，特定のモノマーとその他の配合成分は，接着界面の強化，接着耐久性の向上に関与することが考えられた。

#### 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 1 件)

Hanabusa M, Yoshihara K, Yoshida Y, Okihara T, Yamamoto T, Momoi Y, Van Meerbeek B.

Interference of functional monomers with polymerization efficiency of adhesives. Eur J Oral Sci. 査読有, 2016 Apr;124(2):204-9. doi: 10.1111/eos.12245.

[学会発表](計 1 件)

Masao Hanabusa, Takatsugu Yamamoto,  
Saori Kimura, Yasuko Momoi.  
Adhesion of Experimental One-bottle  
Adhesive Containing New Phosphoric  
Ester Monomer.  
95<sup>th</sup> General Session & Exhibition of the  
IADR. 2017年3月22日~25日.  
Moscone West, 800 Howard St at the corner  
of Fourth & Howard streets, San  
Francisco, CA 94103, USA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

英 將生 (HANABUSA Masao)  
鶴見大学・歯学部・講師  
研究者番号：80329226