

博 士 論 文

題 目

無機フィラーのナノ構造が歯科用コンポジットレジンの
材料特性に及ぼす影響

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

博士後期課程 基盤工学コース

学位区分：博士（工学）

学 籍 番 号：1226006

氏 名：溝渕 真吾

学位論文審査委員：

主指導教員 小廣 和哉 教授

副指導教員 西脇 永敏 教授

副指導教員 大谷 政孝 教授

審 査 委 員 林 正太郎 准教授

審 査 委 員 楠川 量啓 教授

2023年9月

要旨

無機フィラーのナノ構造が歯科用コンポジットレジンの 材料特性に及ぼす影響

歯の欠損部の治療には、強度や耐久性、加工性に優れる金属材料が長らく使用されてきた。日本では、物性・操作性・経済性が優れる歯科用金銀パラジウム合金の修復物が保険治療として広く普及している。しかし、貴金属材料に対しては、近年の貴金属価格の高騰、審美性が低い、金属アレルギー患者へ使用できないなどのネガティブな一面も有する。このような背景から、2014年に無機フィラーと歯科用樹脂を混合・重合硬化したコンポジットレジンのブロック（以下、レジブロック）を加工して作製した修復物を用いる治療が保険収載された。本治療法では、レジブロックをコンピュータ支援設計/コンピュータ支援製造（computer-aided design/computer-aided manufacturing（以下、CAD/CAM））システムを活用して切削法で加工した歯冠形状の修復物を用いる。そのため、このレジブロックから作製した修復物はCAD/CAM冠という名称で普及している。2014年の保険収載時の適用部位は小白歯のみであったが、2017年に下顎第一大臼歯、2020年に上顎第一大臼歯および前歯が保険収載されるなど適用範囲は拡大している。また、CAD/CAM冠のようにデジタル技術を用いた治療は少子高齢化による将来の人手不足が懸念される日本において重要となる。従来のコンポジットレジン製の修復物の作製は歯科技工士の手作業で行われてきた。そのため、歯科技工士の減少や熟練の歯科技工士から若手への技術継承などを課題として抱えていた。その課題に対し、デジタル技術を活用することで作業を効率化でき、また人手不足を補うことができる。さらに、修復物を機械による切削加工で作製するため、作業者の熟練度による品質の差が減少し、一定以上の品質の修復物を提供可能となる。このようにCAD/CAM冠が保険適用となった社会的意義は非常に大きい。新しい治療のためトラブルも発生している。それは

支台となる歯からの CAD/CAM 冠の脱離である。CAD/CAM 冠は、無機フィラー、歯科用樹脂、重合開始剤などを混合したコンポジットレジン材料であるレジンセメントと呼ばれる歯科用接着剤で支台歯に固定する。しかし、レジンセメントの接着力が弱い場合には、咀嚼などの咬合時に脱離が発生する。CAD/CAM 冠の場合、この支台歯からの脱離が他の材料で製作した修復物よりも起こりやすいことが課題とされている。

今回、この課題を解決するため、レジンセメントに配合する無機フィラーの種類と接着性の関連性を研究した。様々な材料、形状の無機フィラーを検討した結果、小廣らによって開発された ZrO₂ MARIMO sphere をレジンセメントに配合することでレジンプロックへの接着力が大幅に向上することを見出した。さらに、従来の ZrO₂ 粒子と比較して、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントは光透過性が高いことが認められた。これらの現象が ZrO₂ MARIMO sphere のユニークなナノ凹凸表面と非常に大きな表面積を持つマイクロ/メソポーラス構造に起因していることを明らかにした。また、本研究によって得られた知見を基に CAD/CAM 冠用レジンセメントとして「KZR-CAD マリモセメント LC」を実用化した。本論文ではこれらの内容を 5 章にまとめた。

第 1 章 序論

CAD/CAM 冠の背景や歯科用コンポジットレジン材料の構成や特徴をまとめた。さらに、本研究での主題となる ZrO₂ MARIMO sphere の詳細を述べた。

第 2 章 歯科用接着剤の物理特性に無機フィラーのナノ構造が及ぼす影響

ZrO₂ MARIMO sphere, non-porous spherical SiO₂ particle, porous spherical SiO₂ particle, irregularly shaped glass particle, または irregularly shaped ZrO₂ particle と、UDMA, TEGDMA, CQ, DMAEMA, SiO₂ ナノ粒子を混合したレジンセメントについて、硬化深度、レジンプロックに対する引張接着強さ・せん断接着強さ、曲げ強さ、弾性率を比較した。ZrO₂ MARIMO sphere

を配合したレジンセメントの硬化深度は, irregularly shaped ZrO₂ particle を除く従来の無機フィラーを配合したレジンセメントの硬化深度よりも低かった. しかし, ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントのレジンブロックに対する引張接着強さは, 他の無機フィラーを配合したレジンセメントよりも高い値を示した. レジンブロックに対するせん断接着強さについて, irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したレジンセメントを除く全ての試料でレジンブロックが破壊し, レジンセメントとしての正確な比較は行えなかった. そこで, ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントの引張接着強さが高いという結果より, その硬化体の曲げ強さや弾性率も高いと考えた. しかし, 予想外なことに, ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントの硬化体の曲げ強さと弾性率は, irregularly shaped ZrO₂ particle を除く従来の無機フィラーを配合したレジンセメントよりも著しく低かった. この結果は, レジンセメント中の ZrO₂ MARIMO sphere が光重合時に効果的に光を分散させ, レジンセメントとレジンブロックの間に適度に柔軟な接着層が形成されたことを示唆している. この柔軟な接着層が引張接着試験時の応力集中を緩和し, 高い引張接着強さに寄与したと結論付けた.

第3章 球体多孔質 ZrO₂ 粒子の細孔と歯科用コンポジットレジンの光透過性の関連性

ZrO₂ MARIMO sphere を空气中で 200, 300, および 400°C で 1 時間焼成し, 比表面積や細孔容積などが異なる粒子を作製した. 以降, それぞれ 200-ZrO₂ MARIMO, 300-ZrO₂ MARIMO, 400-ZrO₂ MARIMO と称する. ZrO₂ MARIMO, 200-ZrO₂ MARIMO, 300-ZrO₂ MARIMO, 400-ZrO₂ MARIMO, non-porous spherical SiO₂ particle, または irregularly shaped ZrO₂ particle と, UDMA, TEGDMA, CQ, DMAEMA の混合物へ光照射し, 円盤状のコンポジットレジ試験体を作製した. コンポジットレジンの光透過率, X 線造影性, および無機フィラーの粉末 X 線回折を測定した. 熱処理していない ZrO₂ MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンは, irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したコンポジットレジンよりも高い光透過率を示した. しかし, ZrO₂ MARIMO sphere の焼成温度の上昇に従い光透過率は低下した. さらに, 焼

成によって ZrO₂ MARIMO sphere の外観は変化しないが、マイクロ孔が崩壊し、比表面積が大幅に減少することを確認した。この事実から、焼成した ZrO₂ MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンの光透過性はマイクロ孔の特性の影響を受けると推察できる。また、ZrO₂ MARIMO sphere の X 線回折パターンのピーク幅が焼成温度の上昇と共に減少した。このことは、ZrO₂ MARIMO sphere の結晶子サイズが焼成とともに増大したことを示している。

さらに、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンの X 線造影性は、non-porous spherical SiO₂ particle を配合したコンポジットレジンの X 線造影性よりもはるかに高く、irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したコンポジットレジンの X 線造影性よりも僅かに低い程度であった。焼成後も ZrO₂ MARIMO sphere の X 線造影性はほとんど変化しなかった。このように、ZrO₂ MARIMO sphere を無機フィラーとして配合し、高い光透過性と X 線造影性を両立したコンポジットレジンを作製することに成功した。

第 4 章 研究成果の実用化

これまでの研究結果を基にして実用化に至った「KZR-CAD マリモセメント LC」の背景と材料特性を述べた。第 2 章の研究結果と同様に「KZR-CAD マリモセメント LC」はレジンプロックに対して高い接着性を有し、その硬化体は高い柔軟性を示した。

第 5 章 総括

第 1 章から第 4 章までの研究内容を総括としてまとめた。本研究では、支台歯からの脱離が起りやすいとされている CAD/CAM 冠に使用するレジンセメントの接着力向上に繋がる手法として、ZrO₂ MARIMO sphere の配合が効果的であることを明らかにした。そして、ZrO₂ MARIMO sphere を配合した歯科製品として「KZR-CAD マリモセメント LC」を実用化した。本研究で得られた研究成果は今後の歯科材料の開発にとって非常に重要であり、社会的意義は大きい。さらに、歯科関係に留まらず、様々な業界への展開が可能な研究であると言える。

目次

第1章 序論	10
1-1. はじめに	10
1-2. 歯科用 CAD/CAM の歴史	11
1-3. CAD/CAM 冠の保険収載	13
1-4. 歯科用コンポジットレジン材料	14
1-5. 無機フィラー	15
1-6. レジンセメント（歯科用接着材料）	16
1-7. 球状多孔質ジルコニア粒子	16
1-8. 参考文献	18
第2章 歯科用接着剤の物理特性に無機フィラーのナノ構造が及ぼす影響	20
2-1. 緒言	20
2-2. 実験方法	24
2-2-1. 実験材料	24
2-2-2. レジンセメントの作製	25
2-2-3. 引張接着強さ	26
2-2-4. 硬化深度	28
2-2-5. せん断接着強さ	28
2-2-6. 曲げ強さ，弾性率	29
2-2-7. 統計分析	30

2-3. 実験結果	31
2-3-1. 無機フィラーの物性	31
2-3-2. 引張接着強さ	33
2-3-3. せん断接着強さ	35
2-3-4. 曲げ強さ, 弾性率	35
2-4. 考察	36
2-5. 結論	41
2-6. 参考文献	42
第3章 球体多孔質 ZrO_2 粒子のマイクロ孔と歯科用コンポジットレジンの光透過性の関連性	45
3-1. 緒言	45
3-2. 実験方法	47
3-2-1. 実験材料	47
3-2-2. 焼成	48
3-2-3. コンポジットレジンの作製	48
3-2-4. 光透過率	48
3-2-5. 熱分析	49
3-2-6. 電界放出形走査電子顕微鏡 (FESEM)	49
3-2-7. 粒子サイズ, 比表面積, 外部表面積, 細孔面積, 細孔容積, 細孔径	49
3-2-8. X線回折	49
3-2-9. X線造影性	50

3-2-10. 統計分析	50
3-3. 実験結果	51
3-3-1. 光透過率	51
3-3-2. 熱分析	52
3-3-3. 無機フィラーの物性	53
3-3-4. X線回折	56
3-3-5. X線造影性	56
3-4. 考察	58
3-5. 結論	61
3-6. 参考文献	62
第4章 研究成果の実用化	65
4-1. 緒言	65
4-2. 実験方法	66
4-2-1. 引張接着強さ	66
4-2-2. 曲げ強さ	67
4-3. 実験結果	67
4-3-1. 引張接着強さ	67
4-3-2. 曲げ強さ	68
4-4. 考察	69
4-5. 結論	70
4-6. 参考文献	71

第 5 章 総括	72
研究実績	74
謝辞.....	79

第1章 序論

1-1. はじめに

歯科医療における欠損部の修復には、強度や耐久性、加工性に優れる金属材料が長らく使用されてきた。日本では、物性・操作性・経済性が優れる歯科用金銀パラジウム合金を用いた鋳造法で作製した修復物が多くの治療ケースで選択されてきた。しかし、貴金属の価格高騰や審美性の低さ、金属アレルギー患者に使用できないことが課題となっていた。そのような背景もあり、無機フィラーと歯科用樹脂などを混合・重合硬化したコンポジットレジン製のブロック（以下、レジンブロック）を加工して作製した修復物を用いる治療が2014年に日本で新たに保険適用となった。このレジンブロックで作製した修復物はコンピュータ支援設計/コンピュータ支援製造（computer-aided design/computer-aided manufacturing（以下、CAD/CAM））システムにより切削加工で作製されるため、CAD/CAM冠の名称で呼ばれている。

また、CAD/CAMシステムを用いたデジタル技術によって作製するCAD/CAM冠は従来の手作業で作製する歯科鋳造用金銀パラジウム合金製の修復物よりも作業効率が向上する。そのため、歯科技工士の高齢化と若年の歯科技工士の減少などによる人手不足が問題となっている日本において、CAD/CAM冠の普及は人手不足の改善に繋がると期待されている。少子高齢化によって、日本の人口は今後ますます減少することが予想されており、国立社会保障・人口問題研究所が2023年に公開した日本の将来人口の出生中位推計は、2070年の総人口を8,700万人としている¹⁾。このような背景を鑑みても、これまでの手作業（アナログ）で行っていた作業から、CAD/CAMなどの機械を用いたデジタル技術への転換は作業効率を向上するために不可欠と考えられる。

アナログからデジタル技術への移行は、歯科治療の質という点においても非常に重要な役割を果たす。歯科治療で使用する修復物の多くは歯科技工士によって作製される。手作業（アナログ）の場合には、歯科技工士の熟練度によって修復物の品質に差が生じてしまう。しか

し、デジタル技術を活用すれば、機械での作製が可能となるため、これまで問題となっていた歯科技工士の熟練度による品質の差は小さくなり、品質の高い歯科材料を患者に提供することが可能となる。

1-2. 歯科用 CAD/CAM の歴史

1950 年代初頭にアメリカのマサチューセッツ工科大学で開発された製造技術が CAD/CAM 技術の起源とされている²⁾。当時は超大型コンピュータを使用する必要があり、技術のコンセプトだけが先行していたが、1970 年代以降のコンピュータの飛躍的な発展により一気に CAD/CAM 技術の実用化が進んだ。

次に、歯科用 CAD/CAM の歴史を Table 1-1 に示す³⁾。1970 年代に、Duret と Mörmann によって、歯科医療への CAD/CAM 導入が検討された。Duret はクラウン・ブリッジの作製に光学印象を用いた製作システムを発案したが、口腔内スキャナーの精度やコンピュータソフトの限界で実用化に時間を要した⁴⁾。Mörmann らは治療対象などに制限はあるもののセラミックインレーでの実用化に成功した⁵⁾。1980 年代以降、コンピュータで設計し、クラウンやブリッジを作製することが世界中で目標となった³⁾。しかし、歯科における CAD/CAM システムの普及は容易ではなかった。工業分野では CAD/CAM システムを用いて同一品種を大量生産することによってコストダウンを図ることができたが、歯科の場合には個々の製作物の形状が異なるため、すぐにコストダウンに結び付かなかった²⁾。また、製作物の加工精度もロストワックス鋳造法に大きく劣っているなどの課題もあった。その後、コンピュータの価格が下がったことや技術進歩による加工精度の向上に伴って、CAD/CAM を用いたシステムは歯科分野でも普及が進んだ。そして、CAD/CAM を用いたシステムは、チタンやセラミックス、コンポジットレジンなど様々な材質の切削加工が可能となり、現在では世界中で利用されている。

Table 1-1 R&D history of the dental CAD/CAM system³⁾

1971年	Duret	CAD/CAM システムの考えを歯科に持ち込む
1979年	Mörmann (Zurich Univ)	CEREC system の元になるプロジェクトの立ち上げ
1983年	Duret (USC)	最初のプロトタイプを発表 →後に Sopa system として展開
1984年	神奈川歯科大学藤田ら	タッチプローブと NC 加工機で CAD/CAM の可能性示す
1987年	Rekow (Univ Minnesota)	Denti CAD system の発表 →後に BEGO 社システムのもとになる
1988年	Siemens Dental 社	CEREC system の発表
1988年	大阪大学歯学部木村	補綴物製作用 CAD/CAM システムの研究に着手
1989年	Anderson (Univ Michigan)	放電加工を使ったチタンの CAD/CAM システム開発 →後に Procera system として展開
1990年	DCS Dental AG 社	DCS Titan system の発表 →後に DCS PRECIDENT
1993年	昭和大学歯学部宮崎ら	デジタルプロセス (株) と協同で全自動 CAD/CAM を発表 →後に DECSY として発売
1993年	Nobel Biocare 社(Procera system)	焼結アルミナを用いたコーピング製作法の発表
1993年	北海道大学歯学部内山ら	(株) ニコン・(株) ジーシー・日立精工 (株) と通産省プロジェクト →後に GN-1 (GC) として発売
1998年	DeguDent 社	Cercon system を発表 (ジルコニアの倣い加工)
2002年	Nobel Biocare 社(Procera system)	焼結ジルコニアを用いたコーピング製作法の発表

1-3. CAD/CAM 冠の保険収載

2000 年に、北海道医療大学で歯科用 CAD/CAM システムが導入され、様々な材料に関して歯冠修復物の臨床応用の検討が開始された²⁾。さらに、2006 年に歯科用 CAD/CAM システムを使用した先進医療への申請が検討され始め、2009 年に歯科用 CAD/CAM 装置を用いてレジンブロックから切削加工により製作された歯冠補綴物（CAD/CAM 冠）が先進医療として導入された。そして、2014 年 4 月より CAD/CAM 冠が保険収載された。当時の保険適用部位は小白歯に限定されていたが、2017 年に下顎第一大臼歯、2020 年に上顎第一大臼歯および前歯が保険収載された。同様に保険診療で用いられてきた金銀パラジウム合金と比較すると、CAD/CAM 冠は、金属アレルギーが起きない、材料価格が安定している、審美性に優れるなどの点でメリットがある治療法である。

しかし、CAD/CAM 冠導入に伴い新たなトラブルも発生した。そのトラブルとは支台となる歯に接着した CAD/CAM 冠が脱離するという内容であった。既に、このトラブルについて、先進的な開業医や大学の研究者らによって詳細な調査が行われている。これまでの CAD/CAM 冠の臨床経過の情報が蓄積されたことにより、トラブルに関する分析が行われた。末瀬らの報告によれば、レジンブロックに関する調査⁶⁾において、1,178 装置の母集団のうち、6 ヶ月間の短期経過では、9.0%が脱離し、2.0%が破折していた。この調査結果は、レジンブロックの種類を問わず、10 例のうち、1 例以上がトラブルを抱え、そのトラブルの多くが脱離であるという考え方もできる。疋田らの報告⁷⁾では、発生したトラブルは全て脱離であった。末瀬らは、さらなる長期間の調査結果として、CAD/CAM 冠導入の 2 年後の臨床経過に関して報告している⁸⁾。1,874 名の歯科医師から得た回答によると、CAD/CAM 冠の脱離率は 8.0%であり、脱離までの期間は約半数が 2 週間以内であった。また破折率は 4.2%であり、破折の 48.7%が 2 週間～1 ヶ月以内に生じていた。また、山瀬らによる 2 年間の臨床経過観察⁹⁾においても、CAD/CAM 冠 397 症例のうち、脱離・破折に関するトラブルが 5%発生したと報告している。このような CAD/CAM 冠の支台歯からの脱離については、装着に用いる歯科用

接着剤（レジンセメント）の接着力の影響も大きいと考えられる。そこで私は CAD/CAM 冠の接着に関与しているレジンセメントの特性を研究することで歯科医療のさらなる発展に繋がると考え、レジンセメントを研究対象とした。

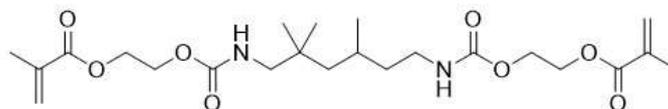
Table. 1-2 CAD/CAM 冠のトラブルの報告⁶⁻⁹⁾

経過観察期間（月）	脱離・破折の割合	備考
6	脱離 9.0%，破折 2.0%	1,178 装置（アンケート調査）
9.6	脱離 7.8%，破折なし	51 症例
24	脱離 8.0%，破折 4.2%	1,985 名の歯科医師により回答 脱離の約半数が 2 週間以内，破折の 48.7%が 2 週間～1 カ月以内に発生
24	脱離 4.0%，破折 1.0%	397 症例 発生までの期間：脱離平均 3.9 月， 破折平均 5.3 月

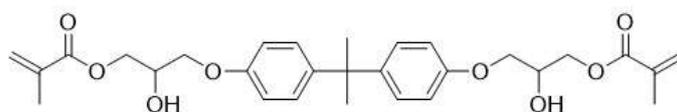
1-4. 歯科用コンポジットレジン材料

まずレジンセメントは無機フィラーと架橋性モノマーなどで構成された歯科用コンポジットレジン材料の 1 種である。架橋性モノマーは Fig. 1-1 に示す材料などが主に使用されている¹⁰⁾。歯科で用いられる架橋性モノマーの多くは分子の両端にメタクリロイルオキシ基を有しているジメタクリレートである。架橋性モノマーが重合すると三次元的な網目状の架橋高分子となる。架橋性モノマーは単独でも使用されるが、粘性調整などのために複数の種類を組み合わせ使用する場合が多い。この架橋性モノマーに重合開始剤を配合し、重合反応によって硬化体を得られる。口腔内は咀嚼による咬合負荷や飲食による温度変化などに常に晒されており、単純に架橋性モノマーを硬化させた材料では強度不足となり、咀嚼などによって咬合負荷がかかった場合に材料の破壊が起きてしまう。そこで、無機粒子をフィラーとし

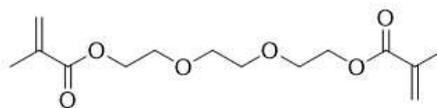
て充填することで咬合負荷や温度変化が起きる過酷な口腔内環境でも耐えることができるように材料強度の向上が図られている。



Urethane dimethacrylate



2, 2-Bis [4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy) phenyl] propane



Triethylene glycol dimethacrylate

Fig. 1-1 Molecular structures of dimethacrylate monomers

1-5. 無機フィラー

コンポジットレジンの物理的性質や機械的強度は、補強材として配合する無機フィラーの影響を大きく受ける。様々な種類、形状、粒度分布の無機フィラーがコンポジットレジンの補強材として使用されてきた¹⁰⁾。コンポジットレジンが開発された当初は無機フィラーとしてシリカ結晶やホウケイ酸ガラスが使用されていた。しかし、それらの材料は硬いため、粉砕が困難なことや対合する歯の摩耗が大きいことなどが問題となり、超微粒子シリカであるコロイダルシリカが使用されるようになった。さらに、X線造影性を付与するためにバリウ

ムやストロンチウム，アルミニウム，ジルコニアなどの酸化物で構成されたケイ酸塩ガラスも無機フィラーとして使用されている。

無機フィラーの形状は2種類に大別される。結晶やガラスを粉砕して製造する不定形の形状と，ゾル-ゲル法で合成する球形である。コンポジットレジンに求める特性などによって適した形状の無機フィラーが選択されている。

無機フィラーの大きさは10 nm程度の超微粒子から約100 μm程度の大きな粒子まであり，様々な大きさの粒子が幅広く使用されている。ゾル-ゲル法によって1 μm以下の無機フィラーの合成が可能となり，選択肢が広がった。コンポジットレジンでは，粒子径の近似した無機フィラーを単独で使用する場合もあるが，フィラーの配合率向上やペーストの粘性調整のために超微粒子フィラーと他の粒子径のフィラーを組み合わせて使用している。

1-6. レジンセメント（歯科用接着材料）

レジンセメントが開発された1952年ごろは，メタクリル酸系の即時重合レジンに炭酸カルシウムやシリカなどが添加されていた¹⁰⁾。1970年ごろから多官能メタクリレートに無機フィラーを配合したコンポジットレジン系のレジンセメントが出現した。コンポジットレジン系のレジンセメントは，ガラスアイオノマーセメントやリン酸亜鉛セメントに比べて機械的強度が非常に高いことが特徴である。コンポジットレジン系のレジンセメント重合硬化の方式は光重合型や化学重合型，両者を合わせたデュアルキュア型など様々である。レジンセメントは，支台となる歯と歯科修復物の接着に主に使用される。歯科修復物の材質としては，メタルやセラミックス，コンポジットレジンなどがある。

1-7. 球状多孔質ジルコニア粒子

小廣らによって開発されたマイクロ/メソポーラス構造の金属酸化物からなる球体多孔質

金属粒子 (MARIMO sphere)¹¹⁻¹⁷⁾は、微細な金属酸化物粒子が集合して構成された二次粒子である。ユニークなナノ凹凸表面と非常に大きな表面積を有しており、この MARIMO sphere をレジンセメントに配合することで、これまでの金属酸化物粒子とは異なる材料特性を発現する可能性があると考えた。また、その合成法が簡便なことも大きな特徴であり、産業用として大量合成も可能である。ジルコニア (以下 ZrO_2) を成分とする ZrO_2 MARIMO sphere が宇治電化学工業株式会社で製造・販売に至っている。

本研究では、この ZrO_2 MARIMO sphere の歯科材料への応用について研究を開始した。そして、研究を進める中で ZrO_2 MARIMO sphere を配合したレジンセメントが他の無機フィラーを配合したレジンセメントよりも高い接着力を示すことを見出した。さらに、従来の ZrO_2 を成分とする無機フィラーと比較して、 ZrO_2 MARIMO sphere を配合したレジンセメントは光透過性が大幅に向上することを発見した。

第2章では ZrO_2 MARIMO sphere を配合したレジンセメントのコンポジットレジンに対する接着特性を明らかにする。第3章では ZrO_2 MARIMO sphere のナノ構造がコンポジットレジンの光透過性に及ぼす影響を検討する。そして、第4章では ZrO_2 MARIMO sphere を配合することで製品化に至った歯科接着用レジンセメント「KZR-CAD マリモセメント LC」について述べる。

1-8. 参考文献

- 1) 日本の将来推計人口（令和5年推計）結果の概要, 国立社会保障・人口問題研究所, 2023.
- 2) Hikita, K., CAD/CAM crowns and current status of CAD/CAM technology in dentistry, *Adhes. Dent.* **2014**, *32*, 226–231.
- 3) Miyazaki, T., Current Status and Future Perspective of Digital Prosthodontics, *Ann. Jpn. Prosthodont. Soc.* **2012**, *4*, 123–131.
- 4) Duret, F., Toward a new symbolism in the fabrication of prosthetic design. *Cah. Prothese.* **1985**, *13*, 65–71.
- 5) Mormann, W. H., Brandestini, M., Lutz, F., Barbakow, F., Chair side computer-aided direct ceramic inlays, *Quintessence Int.* **1989**, *20*, 329–339.
- 6) 末瀬一彦, 保険診療に導入された「CAD/CAM 冠」の初期経過に関する調査研究, *日本デジタル歯科学会誌*, **2015**, *5*, 85–93.
- 7) 疋田一洋, 舞田健夫, 川上智史, 池田和博, 斎藤正人, 田村誠, 小西ゆみ子, 神成克映, 内山洋一, 平井俊博, CAD/CAM 用ハイブリッドレジンブロックにより製作したクラウンの臨床評価, *日本補綴学会誌*. **2009**, *1*, 64–70.
- 8) 末瀬一彦, 橘高又八郎, 辻功, 澤村直明, 小白歯 CAD/CAM 冠導2年後の臨床経過に関する調査研究, *日本補綴歯科学会誌*. **2019**, *11*, 45–55.
- 9) 山瀬勝, 曾布川裕介, 石田鉄光, 岡田智雄, CAD/CAM レジンクラウンの2年間の臨床経過観察, *Ann. Jpn. Prosthodont.* **2017**, *9*, 137–144.
- 10) 西山實 監修, スタンダード歯科理工学 —生体材料と歯科材料— 第4版, *学研書院*, **1995**.
- 11) Pradeep, E. K. C., Habu, T., Tooriyama, H., Ohtani, M., Kobiro, K., Ultra-simple synthetic approach to the fabrication of CeO₂-ZrO₂ mixed nanoparticles into homogeneous, domain, and core-shell structures in mesoporous spherical morphologies using supercritical alcohols, *J. Supercrit. Fluids.* **2015**, *97*, 217–223.

- 12) Kan, K., Moritoh, D., Matsumoto, Y., Masuda, K., Ohtani, M., Kobihiro, K., Nanoscale Effect of Zirconia Filler Surface on Mechanical Tensile Strength of Polymer Composites, *Nanoscale Res. Lett.* **2020**, *15*, 51.
- 13) Wang, P., Kobihiro, K., Ultimately Simple One-pot Synthesis of Spherical Mesoporous TiO₂ Nanoparticles in Supercritical methanol, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 264–266.
- 14) Wang, P., Kobihiro, K., Synthetic versatility of nanoparticles: A new, rapid, one-pot, single-step synthetic approach to spherical mesoporous (metal) oxide nanoparticles using supercritical alcohols, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 785–800.
- 15) Wang, P., Ueno, K., Takigawa, H., Kobihiro, K., Versatility of one-pot, single-step synthetic approach for spherical porous (metal) oxide nanoparticles using supercritical alcohols, *J. Supercrit. Fluids.* **2013**, *78*, 124–131.
- 16) Kan, K., Yamamoto, E., Ohtani, M., Kobihiro, K., Solvothermal Synthesis of Monodisperse Porous Zirconia Spheres with Large Surface Area, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *47*, 4435–4441.
- 17) Meiliefiana, M., Nakayashiki, T., Yamamoto, E., Hayashi, K., Ohtani, M., Kobihiro, K., One-Step Solvothermal Synthesis of Ni Nanoparticle Catalysts Embedded in ZrO₂ Porous Spheres to Suppress Carbon Deposition in Low-Temperature Dry Reforming of Methane, *Nanoscale Res. Lett.* **2022**, *17*, 47.

第2章 歯科用接着剤の物理特性に無機フィラーのナノ構造が及ぼす影響

2-1. 緒言

CAD/CAM システムを用いてレジンブロック (Fig. 2-1) を切削加工して作製した歯科用補綴物 (CAD/CAM 冠, Fig. 2-2) が 2014 年に日本で小臼歯の治療において保険適用となり, 保険治療の 1 つの選択肢として急速に普及している. この CAD/CAM 冠を支台となる歯に接着するための接着剤にはレジンセメントが用いられる¹⁻⁷⁾. 様々なレジンセメントが既に開発され, 市場に流通している. しかし, 従来の歯科技工士が手技で築盛して作製する樹脂製の補綴物に比べて CAD/CAM 冠は接着が難しい材料であるため, レジンセメントの CAD/CAM 冠への接着性についてはさらなる向上が求められている. レジンブロックはメタクリレート系モノマーを含んでおり, 高温・高圧化でのラジカル重合によって製造される^{8,9)}. そのため, 歯科技工士が手作業で築盛して作製する樹脂製の補綴物よりもレジンブロックの重合度は高く, 機械的強度に優れている¹⁰⁾. しかし, 結果的に未反応の C=C 結合の数が少なくなるため, レジンブロック表面とレジンセメント間の接着が妨げられてしまう^{11,12)}. レジンセメントは C=C 結合を持つモノマーのラジカル重合によって硬化するが, 接着対象であるレジンブロック中に残存している未反応の C=C 結合とも反応するため, 未反応の C=C 結合の数が減少すると接着力が低下する. したがって, 重合度が高いレジンブロックへのレジンセメントの接着性は低いとされている.

CAD/CAM 冠を支台となる歯に接着する一般的なレジンセメントには, SiO₂ やガラスなどの各種無機フィラーが配合されている. これらの無機フィラーは, 接着強度の向上, 重合時のコンポジットレジンの収縮抑制, 補綴物と支台歯間の封鎖性向上などの目的で配合されている^{13,14)}. レジンセメントの接着強度に及ぼす無機フィラーの影響に関する研究はあるが¹⁵⁾, レジンセメントの界面結合に関するナノスケールでの研究は限られている¹⁶⁾.

SiO₂ 以外にも ZrO₂ がコンポジットレジン材料の無機フィラーとして配合されている^{17,18)}. ZrO₂ は人工骨などに使用されるように, 生体への親和性が高い材料である. しかし, 歯科用

レジンと ZrO_2 との屈折率差が大きいため、 ZrO_2 を配合したコンポジットレジンの透明性は低い。そのため、光重合型レジンセメントのメインフィラーとして ZrO_2 が用いられることは無かった。

近年、ユニークなナノ凹凸表面と非常に大きな表面積を持つマイクロ/メソポーラス構造の金属酸化物からなる球体多孔質 ZrO_2 粒子 (ZrO_2 MARIMO sphere) が開発されている¹⁹⁻²⁵⁾。従来の市販の ZrO_2 ナノ粒子の比表面積は低いが ($20 \text{ m}^2/\text{g}$)、 ZrO_2 MARIMO sphere は比表面積が大きく ($250\text{--}350 \text{ m}^2/\text{g}$)、一次粒子が非常に小さい (5 nm)²⁰⁾。その結果、 ZrO_2 MARIMO sphere は、ハイドロゲルのフィラーとして使用された場合、アンカー効果により、モノマー分子とポリマー鎖を細孔内およびナノ凹凸表面にトラップできる (Fig. 2-3)²⁰⁾。しかし、これまで ZrO_2 MARIMO sphere が歯科用レジンセメントの無機フィラーとして使用されたことはなかった。

私は ZrO_2 MARIMO sphere の大きな比表面積および/または表面ナノ凹凸構造が、レジンセメントのポリマー鎖との優位な相互作用をもたらし、強い接着につながる可能性があるという仮説を立てた。まず、電界放射型走査型電子顕微鏡 (FESEM) を使用して無機フィラーの表面観察を行うことで表面形状を確認した。そして、機械的強度を評価するために、さまざまな無機フィラーを含むレジンセメントの引張接着強さ、硬化深度、せん断接着強さ、曲げ強さおよび弾性率を測定した。本章での目的は、 ZrO_2 MARIMO sphere が光重合型レジンセメントのレジンブロックに対する接着性に及ぼす影響を解明することである。



Fig. 2-1 Resin block



Fig. 2-2 CAD/CAM crown

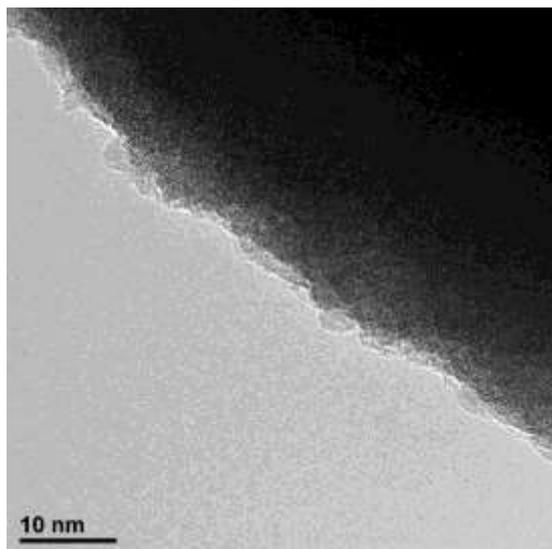


Fig. 2-3 Transmission Electron Microscope (TEM) image of the ZrO_2 micro/mesoporously architected, roundly integrated metal oxide (MARIMO).

2-2. 実験方法

2-2-1. 実験材料

本章で使用した材料とそれらを参照するために使用した略語を Table 2-1 に示す. 次に, 本章で使用した試薬の化学構造を Fig. 2-4 に示す.

Table 2-1 Materials used in the present research

Material	Product name	Manufacturer	Information
SiO ₂ nanoparticles dispersed in methyl ethyl ketone	MEK-ST	Nissan Chemical Corporation, Tokyo, Japan	SiO ₂ nanoparticles (diameter: 10–15 nm)
Non-porous spherical SiO ₂ particles	1-FX	Tatsunori Ltd., Tokyo, Japan	–
Porous spherical SiO ₂ particles	Goddball E-2C	Suzukiyushi Industrial Corporation, Osaka, Japan	–
Irregularly-shaped glass particles	G018-093 UF1.0	Schott Japan Corporation, Shiga, Japan	SiO ₂ :50 wt%, SrO:20 wt%, B ₂ O ₃ :15 wt%, Al ₂ O ₃ :15 wt%, F:2 wt%, BaO:1 wt%
Irregularly-shaped ZrO ₂ particles	SPZ	Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., Osaka, Japan	–
ZrO ₂ MARIMO	ZGM	Ujiden Chemical Industry Co., Ltd., Kochi, Japan	–
1,6-bis(methacryloyloxy-2-ethoxycarbonylamino)-2,4,4-trimethylhexane (UDMA)	NF-501	Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo, Japan	–
Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)	3G	Shin-nakamura Chemical Co., Ltd., Wakayama, Japan	–
3-Methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTS)	TSL8370	Momentive Performance Materials Japan, Tokyo, Japan	–
Camphorquinone (CQ)	Camphorquinone	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan	–
2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA)	2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)ethyl methacrylate	Fujifilm Wako Pure Chemical Corporation, Osaka, Japan	–
CAD/CAM resin block	KZR-CAD HR Block2	YAMAKIN Co., Ltd., Kochi, Japan	Polymerization of UDMA and diethylene glycol dimethacrylate, ceramics cluster filler (SiO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃), spherical nano-filler, fluoride sustained release filler, MPTS, benzoyl peroxide, and inorganic pigment
Surface treatment agent	Multi Primer LIQUID	YAMAKIN Co., Ltd., Kochi, Japan	MPTS, ethanol, etc
Cleaning solution	Solmix AP-7	Japan Alcohol Trading Co., Ltd, Tokyo, Japan	Ethanol (85.5%), 2-propanol (<5.0%), and 1-propanol (9.6%)

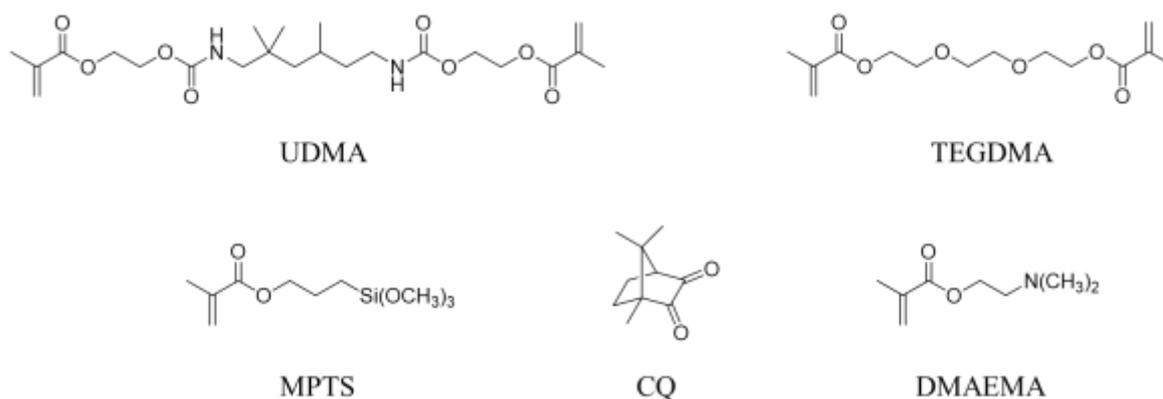


Fig. 2-4 Chemical structures of the polymerizable monomers and the initiator used in the resin cements.

2-2-2. レジンセメントの作製

ウレタンジメタクリレート (UDMA; 主モノマー; 83.1 wt%), トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA; 2.0 wt%), 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランで処理された SiO_2 ナノ粒子 (MPTS; 12.3 wt%), カンファークイノン (CQ; 1.7 wt%) および 2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート (DMAEMA ; 0.9wt%) を混合してベースペーストを作製した。TEGDMA と MPTS で処理された SiO_2 ナノ粒子は粘度を調整のために配合した。CQ と DMAEMA は光重合のために配合した。次に、ベースペースト (70 wt%) に各フィラー (non-porous spherical SiO_2 particle, porous spherical SiO_2 particle, irregularly shaped glass particle, irregularly shaped ZrO_2 particle, ZrO_2 MARIMO sphere (30 wt%)) を混合することにより、5 種類のレジンセメントを作製した。また、 ZrO_2 MARIMO sphere とベースペーストのさまざまな配合比 (10/90, 20/80, 40/60, 50/50, および 60/40 wt/wt) のレジンセメントも作製した。

2-2-3. 引張接着強さ

接着対象となるレジンブロックを板状 (14.5mm×14.5mm×3mm) に切り出した。その表面をサンドブラスト (アルミナ粒子サイズ: 50 μm, 圧力: 0.2 MPa) し、洗浄液 (Solmix AP-7) で 10 分間超音波洗浄した。その後、レジンブロックをエアー乾燥し、MPTS を含む表面処理剤 (Multi Primer LIQUID) 100 μL で表面処理を行った^{26,27)}。比較のため、表面処理剤で処理を行わない試験体も作製した。接着面積を規定するために、直径 3 mm の穴を開けた厚さ 0.1 mm の粘着テープをレジンブロックの表面にスペーサーとして貼り付け、テープの穴にレジンセメントを充填した。次に、充填したレジンセメントに歯科用ライト (照射波長: 385-490 nm, Penguin α, Pierce Co. Ltd., Tokyo, Japan) を用いて 1.2 W/cm² で 20 秒間光を照射した。続いて、硬化したレジンセメントの表面にステンレス製の棒 (直径 5 mm) を別のデュアルキュア型接着剤を使用して取り付け、10 N の圧力を加えた状態で棒を固定した (Fig. 2-5)。無機フィラーを含まないレジンセメントを対照試料とした。作製した各試験体を蒸留水中に 37°C で 24 時間保管した後、万能試験機 (EZ-Graph, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japan) を使用してクロスヘッドスピード 0.5 mm/min で引張接着強さを測定した (Fig. 2-6)。日本工業規格 (JIS) T 6611²⁸⁾ プロトコルに従って、実験グループごとに 5 つの試験体を測定した。

試験体の破壊パターンを次のとおりに分類した。

Adhesive: failure occurred at the resin cement-CAD/CAM resin block interface.

Cohesive within the resin cement: failure occurred within the resin cement.

Mixed: failure occurred at the resin cement and resin cement-CAD/CAM resin block interface.

Substrate: failure occurred in the CAD/CAM resin block.

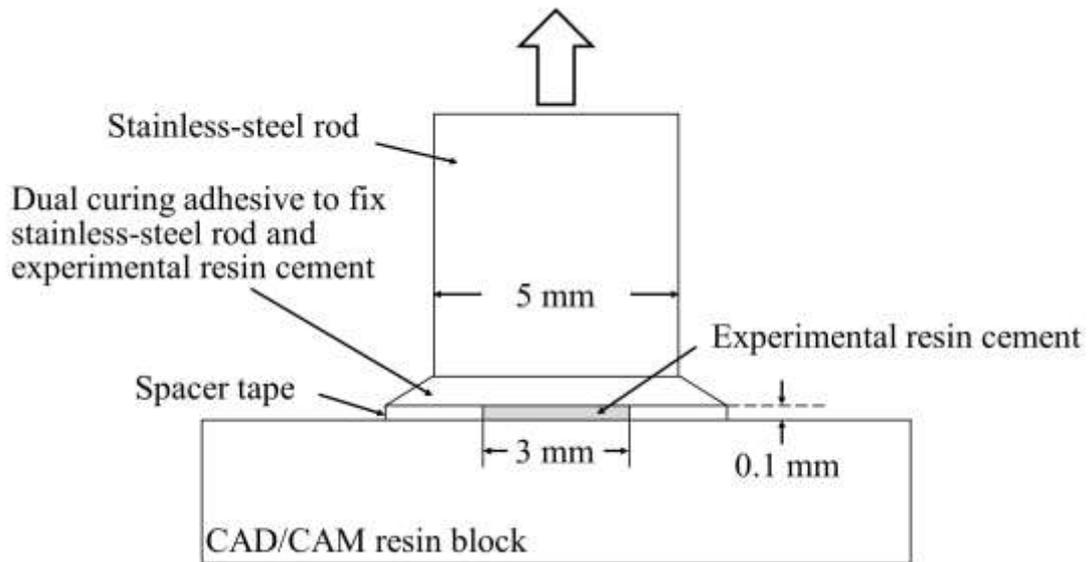


Fig. 2-5 Experimental setup for the measurement of the tensile bond strength of each experimental resin cement and the computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) resin blocks.

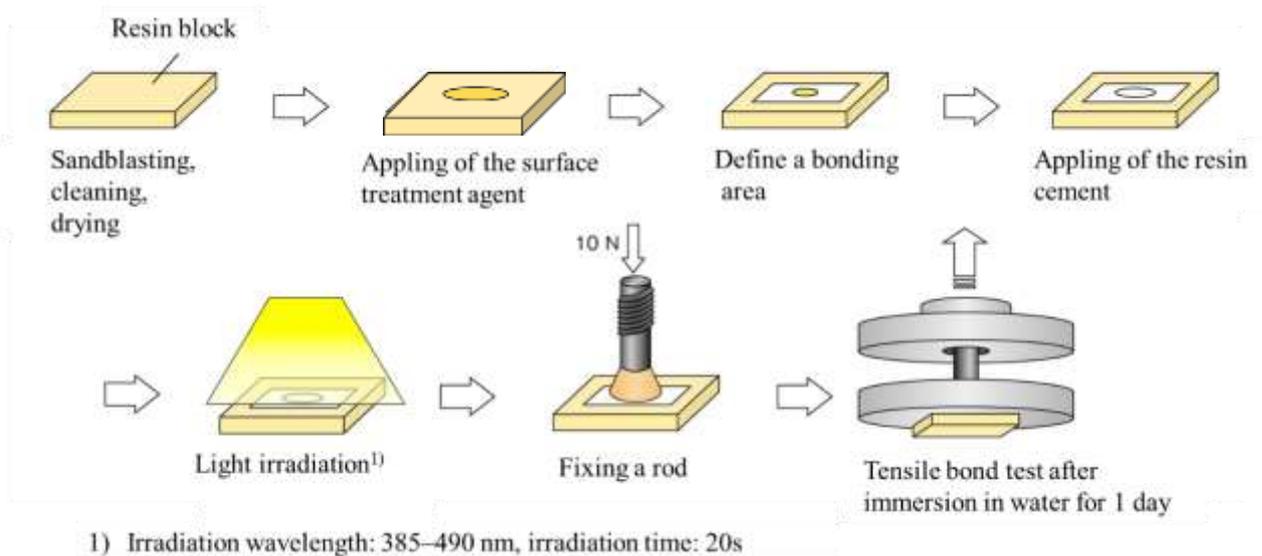


Fig. 2-6 Experimental method for the measurement of the tensile bond strength.

2-2-4. 硬化深度

国際標準化機構 (ISO) 4049²⁹⁾ プロトコルに従って硬化深さを測定し、歯科用ライトの浸透深度を評価した。まずレジンセメントを円筒形金型（高さ 6 mm，直径 4 mm）に充填した。ガラス板で挟んだ透明なフィルムの中で金型を押してサンプルの高さを固定し，サンプルを白い濾紙の上に置いた。上部ガラス板を取り除いた後，レジンセメントに歯科用ライトを用いて上部から 1.2 W/cm² で 20 秒間光照射した。各試験体を型から外し，底部の未硬化のレジンセメントをヘラで取り除いた。硬化したレジンセメントの高さを測定し，ISO 4049 プロトコルに従ってこの値を 2 で除し，硬化深度とした (Fig. 2-7)。ISO 4049 プロトコルに従って，実験グループごとに 3 つの試験体を測定した。

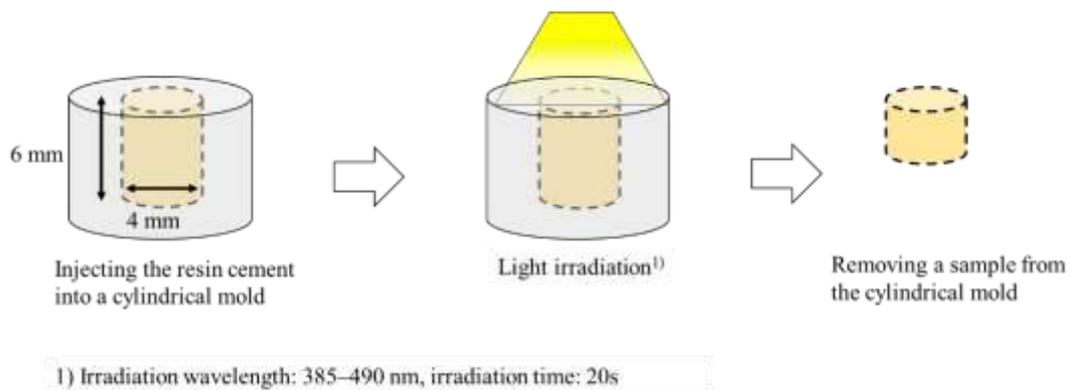


Fig. 2-7 Experimental method for the measurement of the cure depth.

2-2-5. せん断接着強さ

歯科材料の分野では，レジンブロックとレジンセメント間の接着強度を評価する引張接着強さの代替手段としてせん断接着強さの測定が用いられる。引張接着試験 (Fig. 2-5) とせん断接着試験 (Fig. 2-8) では，接着面にかかる荷重の方向が異なる。

レジンブロックの切断，サンドブラスト，洗浄，および表面処理は，前述した引張接着試験と同じ方法で行った。試験体の図を Fig. 2-8 に示す。直径 5 mm の穴を開けた両面粘着テー

プをレジンブロックの表面に貼り付けて、接着面積を規定した。その上に内径 5 mm、高さ 2 mm の円筒形の金型を載せた。レジンセメントを円筒形金型の 1/3 の高さまで充填し、歯科用ライトを用いて 1.2 W/cm² で 20 秒間光照射した。照射後、レジンセメントを再び円筒形の金型の高さの 2/3 まで充填し、歯科用ライトを用いて 1.2 W/cm² で 20 秒間光照射した。最後に、レジンセメントを円筒形金型の上部に充填し、歯科用ライトを用いて 1.2 W/cm² で 20 秒間光照射した。無機フィラーを含まないレジンセメントを同様の手法で調製し、対照試料とした。得られたせん断接着強さ測定用サンプルを蒸留水中 37°C で 24 時間保管した後、万能試験機を使用してクロスヘッドスピード 0.75 mm/min でせん断接着強度を測定した。JIS T 6611²⁸⁾ プロトコルに従って、各実験グループに対して 5 つの試験体を測定した。破断パターンは、前述した引張接着試験と同じ方法で分類した。

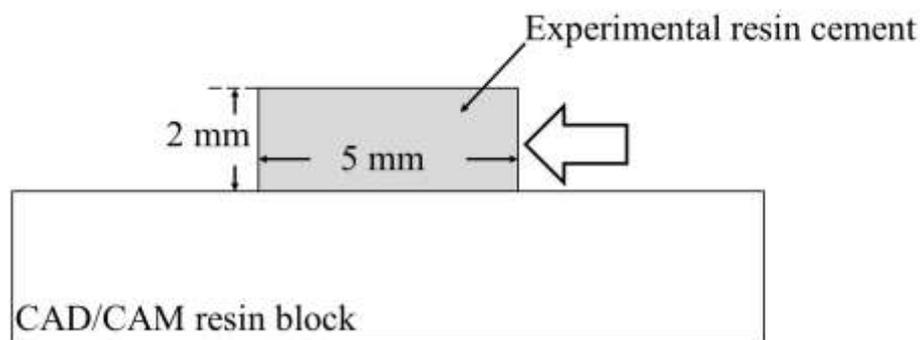


Fig. 2-8 Experimental setup for the measurement of the shear bond strength of each experimental resin cement and the computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) resin blocks.

2-2-6. 曲げ強さ，弾性率

硬化後のレジンセメントの曲げ強さと弾性率を測定して、その剛性を評価した。曲げ強さおよび弾性率測定用の試験体は、ISO 4049²⁹⁾ プロトコルに従って作製した。ステンレス鋼の金型 (2 mm×2 mm×25 mm) を使用して、試験体を作製した。レジンセメントを金型に流し込

み、両側から 1.2 W/cm^2 の光を 9 箇所にて 20 秒間照射した。試験体の図を Fig. 2-9 に示す。試験体を 37°C の蒸留水中に 24 時間保管した。各試験体を支点間距離 20 mm の 3 点曲げ強さ測定治具に配置した。万能試験機を使用して、クロスヘッドスピード 1.0 mm/min で曲げ強さと弾性率を測定した (Fig. 2-10)。ISO 4049 プロトコルに従って、実験グループごとに 5 つの試験体を試験した。

曲げ強さ (σ ; MPa) は、次の式を使用して計算した。

$$\sigma = 3FL / (2BH^2), \quad (1)$$

F, L, B, および H はそれぞれ最大荷重 (N), 支点間の距離 (mm, 今回の実験では $L=20 \text{ mm}$), 試験体の幅 (mm, 今回の実験では $B=2 \text{ mm}$), および高さ (mm, 今回の実験では $H=2 \text{ mm}$) を示す。

弾性率 (E; GPa) は、次の式を使用して計算した。

$$E = FL^3 / 4BH^3d, \quad (2)$$

d (in mm) は変位を示す。

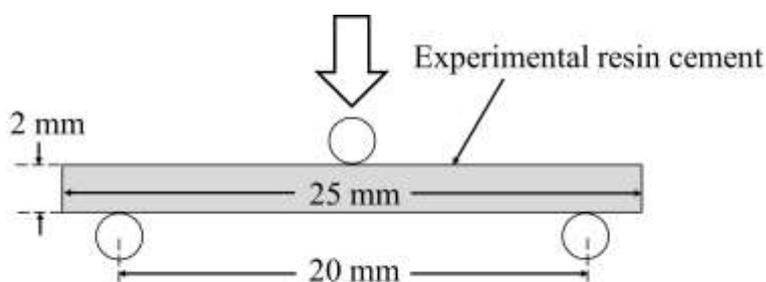


Fig. 2-9 Experimental setup for the measurement of the flexural strength and elastic modulus of each experimental resin cement.

2-2-7. 統計分析

引張接着強さ、せん断接着強さ、曲げ強さ、および弾性率のデータは、一元配置分散分析およびテューキー検定を行った。有意水準は、 $\alpha=0.05$ に設定した。

2-3. 実験結果

2-3-1. 無機フィラーの物性

無機フィラー表面の SEM 画像を Fig. 2-10 に示す. また, Table 2-2 に無機フィラーの粒子サイズと比表面積を示す.

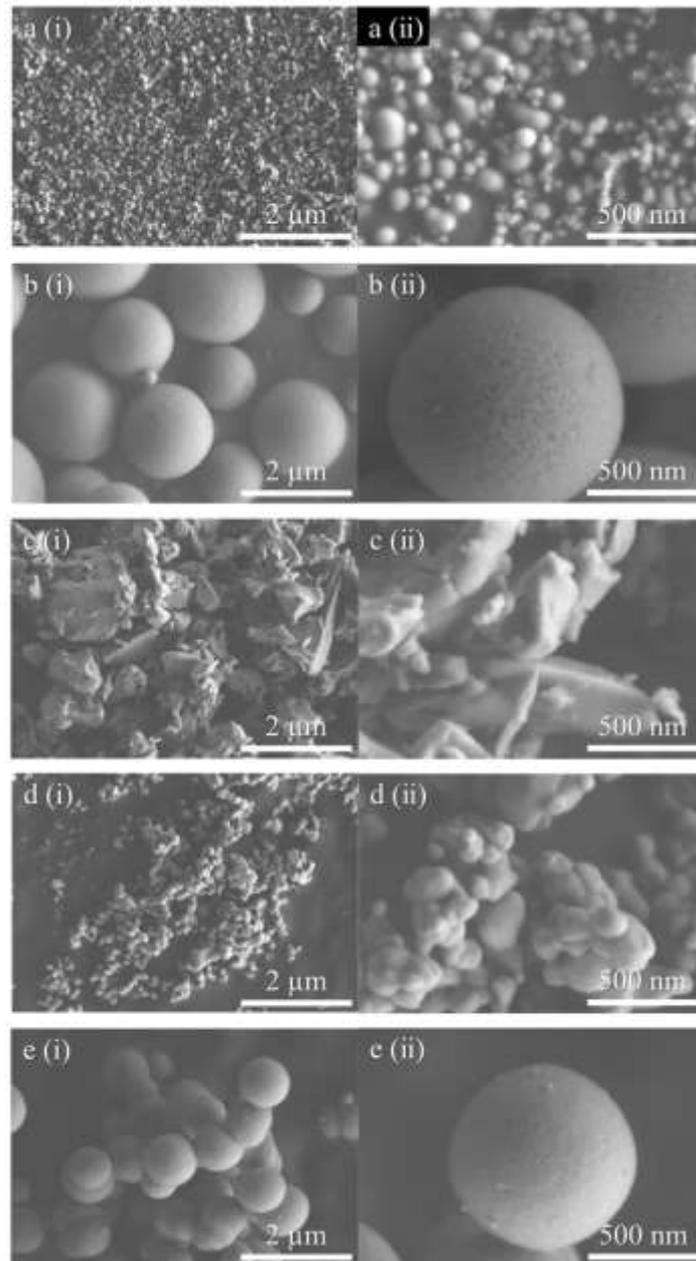


Fig. 2-10 Field-emission scanning electron microscope (FESEM) images of the inorganic fillers (i) $\times 20,000$ and (ii) $\times 80,000$. (a) non-porous spherical SiO_2 particles, (b) porous spherical SiO_2 particles, (c) irregularly shaped glass particles, (d) irregularly shaped ZrO_2 particles, and (e) ZrO_2 micro/mesoporously architected, roundly integrated metal oxide (MARIMO) spheres.

Table 2-2 Physical properties of the fillers; cure depths, tensile bond strengths, and failure patterns resulting from the mechanical tests carried out on the cured resin cements and computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) resin block

Filler of resin cement	Filler			Cure depth ^{a)} (mm)	Tensile bond strength ^{a,b)} (MPa)	Failure patterns / 5 samples			
	Particle size (μm)	Specific surface area (m^2/g)	area			Adhesive	Cohesive in resin cement	Mixed	Substrate
None (control)	–	–		3 ^{c)}	7.6 (0.9) A	5	0	0	0
Spherical non-porous SiO ₂ particles	<0.15 (0.23) ^{d)}	30–35 ^{d)}		3 ^{c)}	15.9 (3.4) B	4	1	0	0
Spherical porous SiO ₂ particles	1-2 (1.4–3.0) ^{d)}	425 ^{e)}		3 ^{c)}	10.5 (4.1) A, B	5	0	0	0
Irregularly-shaped glass particles	0.8–1.2 ^{d)}	8 ^{d)}		3 ^{c)}	11.7 (4.4) A, B	5	0	0	0
Irregularly-shaped ZrO ₂ particles	0.1-0.5 (1.5–2.5) ^{d)}	4–9 ^{d)}		0.36 (0.01)	13.0 (1.6) A, B	0	0	5	0
ZrO ₂ MARIMO	0.5-1 (0.7) ^{d)}	250–350 ^{d)}		0.88 (0.01)	26.4 (3.6) C	4	0	1	0

^{a)} Standard deviation was given in parentheses.

^{b)} Values denoted with same letters are not significantly different ($p > 0.05$).

^{c)} 3 mm is the maximum value of cure depth in this measurement.

^{d)} Manufacturer's data.

^{e)} Nitrogen adsorption–desorption isotherms were obtained using BELSorp-mini II (BEL Japan Inc., Japan).

2-3-2. 引張接着強さ

さまざまな無機フィラーを配合した 5 種類のレジンセメントを作製し、レジンブロックに対する引張接着強さを万能試験機によって測定した (Table 2-2)。ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントは、5 種類のサンプルの中で最も高い引張接着強さを示した。ZrO₂ MARIMO sphere とベースペーストの配合比率を変化させ、最も効果的な配合比率を決定した。Fig. 2-11 に ZrO₂ MARIMO sphere の配合比率が異なるレジンセメントの引張接着強さを示す。

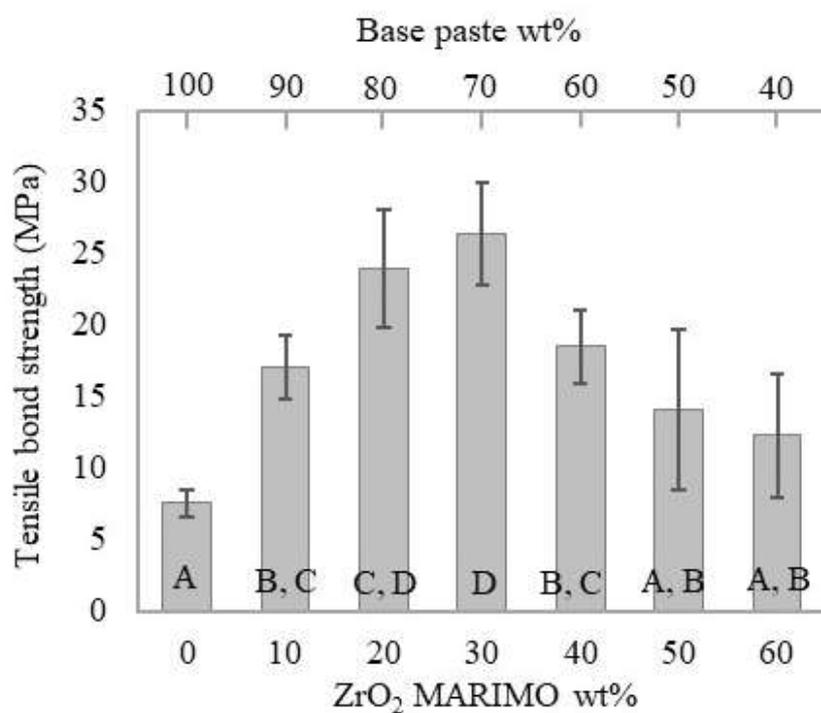


Fig. 2-11 Tensile bond strengths of experimental resin cements consisting of various concentrations of base paste and ZrO₂ micro/mesoporously architected, roundly integrated metal oxide (MARIMO) spheres. Values denoted with the same letter are not significantly different ($p>0.05$).

レジンブロックの表面の Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) も接着強さに大きな影響を与える。レジンブロックの表面が疎水性である場合、有機モノマーおよびポリマーが効果的に相互作用する。レジンブロック表面の HLB は、シランカップリング剤で処理することによ

り容易に調整できる。接着強さへのシランカップリング剤による表面処理の影響を判断するために、表面処理を行ったレジンブロックまたは表面処理を行わなかったレジンブロックに対する porous spherical SiO₂ particle または ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントの引張接着強さを測定した (Fig. 2-12)。

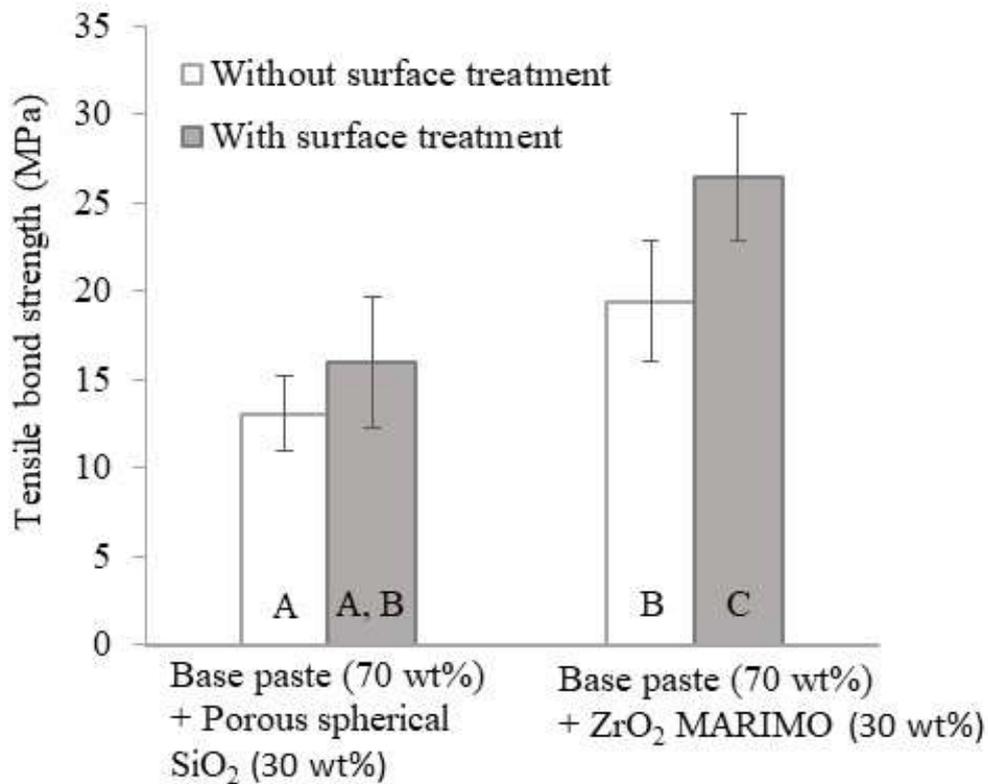


Fig. 2-12 Tensile bond strengths of experimental resin cements composed of the base paste (70 wt%) and the filler (30 wt%) with (■) and without (□) surface treatment of the computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) resin blocks using 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane (MPTS, the silane coupling agent). Values denoted with same letter are not significantly different ($p>0.05$).

2-3-3. せん断接着強さ

せん断接着強度は、レジンブロックとレジンセメント間の接着強度を評価する代替手段として用いられる。そのため、さまざまな無機フィラーを配合した5種類のレジンセメントのレジンブロックへのせん断接着強度を測定した。測定結果を Table 2-3 に示す。

Table 2-3 Shear bond strengths between the cured resin cements with various fillers and the computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) resin blocks

Filler of resin cement	Shear bond strength (MPa) ^{a)}	Failure patterns / 5 samples			
		Adhesive	Cohesive in resin cement	Mixed	Substrate
None (control)	14.7 (7.0) A	0	0	0	5
Non-porous spherical SiO ₂ particles	15.6 (3.8) A	0	0	0	5
Porous spherical SiO ₂ particles	9.7 (1.7) A, B	0	0	0	5
Irregularly-shaped glass particles	12.6 (2.7) A	0	0	0	5
Irregularly-shaped ZrO ₂ particles	5.3 (1.5) B	4	0	1	0
ZrO ₂ MARIMO	16.6 (1.7) A	0	0	0	5

^{a)} Standard deviations are given in parentheses. Values denoted with the same letter are not significantly different ($p>0.05$).

2-3-4. 曲げ強さ, 弾性率

さまざまな無機フィラーを配合した5種類のレジンセメント硬化体の曲げ強さと弾性率の測定結果を Table 2-4 に示す。

Table 2-4 Flexural strengths and elastic moduli of the cured resin cements

Filler of resin cement	Flexural strength (MPa) ^{a)}	Elastic modulus (GPa) ^{a)}
None (control)	128.1 (3.5) A	2.67 (0.09) a
Non-porous spherical SiO ₂ particles	121.3 (4.6) A, B	3.59 (0.28) b
Porous spherical SiO ₂ particles	92.3 (10.9) C	4.45 (0.22) c
Irregularly-shaped glass particles	110.0 (10.6) B	4.47 (0.07) c
Irregularly-shaped ZrO ₂ particles	— ^{b)}	— ^{b)}
ZrO ₂ MARIMO	59.4 (5.0) D	1.03 (0.20) d

a) Standard deviations are given in parentheses. Values denoted with the same letter are not significantly different ($p>0.05$)

b) Not solidified completely.

2-4. 考察

SEM 画像によって、各無機フィラーの詳細な表面構造、形態、および粒子サイズが判明した (Fig. 2-11). porous spherical SiO₂ particle と ZrO₂ MARIMO sphere の粒子サイズは、それぞれ 1–2 μm と 0.5–1 μm であった (Fig. 2-11b, e). non-porous spherical SiO₂ particle の粒子サイズは非常に小さく (<0.15 μm), さらに興味深いことに、個々の粒子が凝集せずに分散していた (Fig. 2-11a). irregularly shaped glass particle は角張った構造であった (Fig. 2-11c). irregularly shaped ZrO₂ particle は 0.1–0.5 μm の小さな一次粒子の集合体であった (Fig. 2-11d). この粒子サイズの範囲は、製造業者が公表している範囲 (1.5–2.5 μm) よりも小さかった. 製造業者は一次粒子のサイズではなく、その凝集体のサイズを評価していたと推測される. したがって、porous spherical SiO₂ particle と ZrO₂ MARIMO sphere は、他の無機フィラー粒子よりも大きく、5 種類の無機フィラーの形状は著しく異なっていた. porous spherical SiO₂ particle と ZrO₂ MARIMO sphere のもう 1 つの特徴は、巨大な比表面積 (250–425 m^2/g) であった (Table 2-2).

比表面積が大きいことは、レジンセメントのポリマー鎖との相互作用に有利であると考えられる。

支台となる歯からの歯科補綴物の脱離は、深刻なアクシデントの 1 つである。脱離を避けるために、レジンセメントは高い接着強さを備えていなければならない。今回、レジンセメントの接着強度を評価するために引張接着強さ試験を選択した。porous spherical SiO₂ particle や ZrO₂ MARIMO sphere のように巨大な比表面積を有する無機粒子の場合、その内部および外部構造とレジンセメント内のポリマー鎖が相互作用し、強力な接着をもたらすと考えられる (Table 2-2)。しかし、最大の比表面積を持つ porous spherical SiO₂ particle (425 m²/g) を配合したレジンセメントは、今回試験した無機フィラーの中で最も低い引張接着強さ (10.5 MPa) を示した (Table 2-2)。porous spherical SiO₂ particle とは対照的に、2 番目に大きな比表面積 (250–350 m²/g) を持つ ZrO₂ MARIMO spheres を配合したレジンセメントは、試験したレジンセメントの中で最も高い引張接着強さ (26.4 MPa) を示した。他の無機フィラーを配合したレジンセメントは ZrO₂ MARIMO spheres を配合したレジンセメントよりも接着強さが低かった (10.5–15.9 MPa)。また、irregularly shaped ZrO₂ particle と ZrO₂ MARIMO sphere は同じ ZrO₂ で構成されているにもかかわらず、irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したレジンセメント (13.0 MPa) と ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメント (26.4 MPa) の間には大きな接着力の差があった。以上より、大きな比表面積をもつ無機粒子の内部および外部構造がレジンセメントのポリマー鎖と優意な相互作用を引き起こし、強力な接着をもたらすという仮説は反証された。今回の実験結果より、フィラーの化学組成、つまり SiO₂ または ZrO₂ は、引張接着強さを決定する重要な要因ではなく、ZrO₂ フィラーの表面特性を含む構造と形態が主な要因である可能性があるという結論付けることができる。

架橋性モノマーの高い重合度は、接着力に影響を与える重要な要因の 1 つである。フーリエ変換赤外 (FT-IR) 分析は重合度の決定に適しており、有用である。そこで、透過 IR スペクトルの測定を試みた。しかし、レジンセメントの重合前後の C=C 二重結合に起因する吸収変

化は非常に小さかった。これは、光の透過を妨げる無機フィラーがレジンセメント中に大量に含まれていることが影響している可能性がある。透過 IR スペクトルの代わりに、レジンセメントの硬化深度を測定した。硬化深度を測定することによって重合の程度を検証できるためである (Table 2-2)。無機フィラーを配合していないレジンセメント (対照試料) と、 non-porous spherical SiO₂ particle, spherical porous SiO₂ particle または irregularly shaped glass particle を配合したレジンセメントの硬化深度は 3 mm であったが、 irregularly shaped ZrO₂ particle または ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントの硬化深度は低かった (それぞれ 0.36 および 0.88 mm)。non-porous spherical SiO₂ particle, spherical porous SiO₂ particle または irregularly shaped glass particle を配合しているレジンセメントと比較して、ZrO₂ を配合しているレジンセメントの硬化深度が低い要因は、レジンセメント中の UDMA (1.48, 製造業者のデータ) および TEGDMA (1.46, 製造メーカーデータ) と ZrO₂ (2.2)³⁰⁾ の屈折率が大きく異なることが考えられる。また、同じ ZrO₂ で構成されているが、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントは irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したレジンセメントよりも硬化深度が高かった。ZrO₂ MARIMO spheres 中の一次粒子の粒子サイズ (約 5 nm) が、ラジカル重合に使用した光の波長よりも小さく、光の散乱が少なく、レジンセメントへの光の浸透が増加した可能性がある。しかし irregularly shaped ZrO₂ particle 場合には、粒子サイズ (約 100–500 nm, Fig. 2-11 6d) が ZrO₂ MARIMO sphere の一次粒子の粒子サイズよりもはるかに大きいため、より多くの光の散乱が起き、光透過性が低下したと考えられる。

ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントは、non-porous spherical SiO₂ particle, spherical porous SiO₂ particle または irregularly shaped glass particle を配合したレジンセメントよりも硬化深度は低かったが、驚くべきことに引張接着強さは今回のサンプルの中で最も高かった。この実験結果より、レジンセメント中のモノマーの重合度がレジンブロックへ接着力に大きく影響しているという新たな仮説を立てた。

そこで、レジンセメントに配合する ZrO₂ MARIMO sphere の配合比率を検討した。ZrO₂

MARIMO sphere の配合比率が高いほど、フィラー表面とレジンセメントのポリマー鎖との間の相互作用が大きくなる。また、レジンセメントの光透過性はフィラー濃度に依存し、配合比率が高くなるほど光透過性が低下した。ZrO₂ MARIMO sphere を配合した全てのレジンセメントは対照サンプル（無機フィラー 0 wt%）よりも高い引張接着強さを示した。そして、ZrO₂ MARIMO sphere は 10 wt%以上の配合比率で引張接着強さが向上するものの、30 wt%を超えると引張接着強さは低下する傾向が見られた（Fig. 2-12）。ZrO₂ MARIMO sphere を 30 wt%配合したレジンセメントが最も高い引張接着強さを示した。

次に、レジンブロック表面の疎水性が接着強度へ及ぼす影響を検証するため、各レジンブロック表面の HLB をシランカップリング剤で調整した。レジンブロック表面をシランカップリング剤で処理すると、porous spherical SiO₂ particle を配合したレジンセメントと ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントの引張接着強さはいずれも向上した（Fig. 2-12）。したがって、レジンブロック表面の疎水性が接着強度に大きな影響を与えると結論付けた。ただし、レジンブロックの表面処理を行わない場合においても、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントは、レジンブロックの表面処理を行った場合の porous spherical SiO₂ particle を配合したレジンセメントよりも高い引張接着強さを示したことは注目すべき結果である。

引張接着強さ測定以外の接着性評価の代替手段として、レジンブロックと硬化した各レジンセメント間のせん断接着強さを測定した（Table 2-3）。最も低いせん断接着強さ（5.3 MPa）を示した irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したレジンセメントを除くと、レジンセメント中の無機フィラーの有無に関係なく、今回のサンプルのせん断接着強さは近い値を示した（9.7–16.6 MPa）。irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したレジンセメントは、前述したとおり硬化深度が非常に低いため、モノマーの重合が効果的に進行せず、その影響によりせん断接着強さは 5.3 MPa と低い値を示したと推察される。無機フィラーを含有しないレジンセメント（コントロール）と、non-porous spherical SiO₂ particles, porous spherical SiO₂ particles,

irregularly shaped glass particles, ZrO₂ MARIMO spheres を配合したレジンセメントの破壊パターンは、「Adhesive」または「Cohesive」ではなく、「Substrate」であった。これは、接着対象であるレジンブロックが測定中に破壊したことを表している。したがって、接着力としての正確な値が得られず、せん断接着強さが過小評価されている。これらの「Substrate」のケースでは、実際のせん断接着強さは今回測定したせん断接着強さよりも高い値となるため、各無機フィラー間のせん断接着強さの比較はできない。

一般的にレジンセメントは硬化体の剛性が高いほど接着力が強いと考えられる。各レジンセメントの硬化体の曲げ強さと弾性率を測定し、剛性を評価した (Table 2-4)。non-porous spherical SiO₂ particle, porous spherical SiO₂ particle および irregularly shaped glass particle を配合したレジンセメントの硬化体の曲げ強さは、無機フィラーを含まないレジンセメント (コントロール) の曲げ強さとほぼ同じかわずかに低かった (95.3–121.3 MPa)。最も高い引張接着強さを示した ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントの硬化体の曲げ強さは他のサンプルよりも高いと考えられる。しかし、予想外なことに、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントの硬化体の曲げ強さは 59.4 MPa と低く、irregularly shaped ZrO₂ particle を除く他の無機フィラーを配合したレジンセメントよりも低い曲げ強さであった。non-porous spherical SiO₂ particle, porous spherical SiO₂ particle および irregularly shaped glass particle を配合したレジンセメントの硬化体は、予想どおり、無機フィラーを含まないレジンセメント (コントロール) よりも高い弾性率を示した。対照的に、ZrO₂ MARIMO sphere を配合することでレジンセメントの硬化体の弾性率は大幅に低下した。硬化体の剛性が高いレジンセメントは接着強さが高いという一般的な考えに反して、本研究では、硬化体の剛性が低いレジンセメントがレジンブロックに強く接着することを確認した。

2-5. 結論

本章では、独自のナノ凹凸表面と高比表面積を有する ZrO_2 MARIMO sphere と従来の無機フィラーである non-porous spherical SiO_2 particle, porous spherical SiO_2 particle, irregularly shaped glass particle または irregularly shaped ZrO_2 particle をレジンセメントに配合して比較した。 ZrO_2 MARIMO sphere を配合したレジンセメントの硬化深度は、 irregularly shaped ZrO_2 particle を除く従来の無機フィラーを配合したレジンセメントの硬化深度よりも低かった。 さらに、 ZrO_2 MARIMO sphere を配合したレジンセメントの曲げ強さと弾性率は、 irregularly shaped ZrO_2 particle を除く従来の無機フィラーを配合したレジンセメントよりも著しく低かった。 しかし、 ZrO_2 MARIMO sphere を配合したレジンセメントのレジンブロックに対する引張接着強さは他の無機フィラーを配合したレジンセメントよりも高い値を示した。 これらの結果は、レジンセメント中の ZrO_2 MARIMO sphere が光重合時に効果的に光を分散させ、レジンセメントとレジンブロックの間に適度に柔軟な接着層が形成されたことを示唆している。 そして、この柔軟な接着層が引張接着試験時の応力集中を緩和し、高い引張接着強さに寄与したと結論付けた。

2-6. 参考文献

- 1) Lambert, H., Durand, J.C., Jacquot, B., Fages, M., Dental biomaterials for chairside CAD/CAM: State of the art, *J. Adv. Prosthodont.* **2017**, *9*, 486–495.
- 2) Okada, K., Kameya, T., Ishino, H., Hayakawa T. A novel technique for preparing dental CAD/CAM composite resin blocks using the filler press and monomer infiltration method, *Dent. Mater. J.* **2014**, *33*, 203–209.
- 3) Miyazaki, T., Hotta, Y., CAD/CAM systems available for the fabrication of crown and bridge restorations, *Aust. Dent. J.* **2011**, *56*, 97–106.
- 4) Noort, R.V., The future of dental devices is digital, *Dent. Mater.* **2012**, *28*, 3–12.
- 5) Miyazaki, T., Hotta, Y., Kunii, J., Kuriyama, S., Tamaki, Y., A review of dental CAD/CAM: Current status and future perspectives from 20 years of experience, *Dent. Mater. J.* **2009**, *28*, 44–56.
- 6) Awad, D., Stawarczyk, B., Liebermann, A., Ilie, N., Translucency of esthetic dental restorative CAD/CAM materials and composite resins with respect to thickness and surface roughness, *J. Prosthet. Dent.* **2015**, *113*, 534–540.
- 7) Lauvahutanon, S., Takahashi, H., Shinozawa, M., Iwasaki, N., Asakawa, Y., Oki, M., *et al.*, Mechanical properties of composite resin blocks for CAD/CAM, *Dent. Mater. J.* **2014**, *33*, 705–710.
- 8) Nguyen, J.F., Migonney, V., Ruse, N.D., Sadoun, M., Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization, *Dent. Mater.* **2012**, *28*, 529–534.
- 9) Nguyen, J.F., Migonney, V., Ruse, N.D., Sadoun, M., Properties of experimental urethane dimethacrylate-based dental resin composite blocks obtained via thermos-polymerization under high pressure, *Dent. Mater.* **2013**, *29*, 535–541.
- 10) Hibino, Y., Nagasawa, Y., Eda, Y., Shigeta, H., Nakajima, H., Effect of storage conditions on mechanical properties of resin composite blanks for CAD/CAM crowns, *Dent. Mater. J.* **2020**, *39*, 742–751.

- 11) El, Zohairy, AA., De, Gee, AJ., Mohsen, MM., Feilzer, AJ., Microtensile bond strength testing of luting cements to prefabricated CAD/CAM ceramic and composite blocks, *Dent. Mater.* **2003**, *19*, 575–583.
- 12) Bähr, N., Keul, C., Edelhoff, D., Eichberger, M., Roos, M., Gernet, W., *et al.*, Effect of different adhesives combined with two resin composite cements on shear bond strength to polymeric CAD/CAM materials, *Dent. Mater. J.* **2013**, *32*, 492–501.
- 13) Takahashi, N., Kurokawa, H., Wakamatsu, K., Hirokane, E., Takamizawa, T., Miyazaki, M., *et al.*, Bonding ability of resin cements to different types of CAD/CAM composite blocks, *Dent. Mater. J.* **2022**, *41*, 134–141.
- 14) Nagasawa, Y., Hibino, Y., Eda, Y., Nakajima, H., Effect of surface treatment of CAD/CAM resin composites on the shear bond strength of self-adhesive resin cement, *Dent. Mater. J.* **2021**, *40*, 364–378.
- 15) Barbon, FJ., Moraes, RR., Isolan, CP., Spazzin, AO., Boscato, N., Influence of inorganic filler content of resin luting agents and use of adhesive on the performance of bonded ceramic, *J. Prosthet. Dent.* **2019**, *122*, 566.e1–566.e11.
- 16) Song, FV., Yang, B., Tommaso, DD., Donnan, RS., Chass, GA., Yada, RY., *et al.*, Resolving nanoscopic structuring and interfacial THz dynamics in setting cements, *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 4982–4990.
- 17) Provenzi, C., Collares, FM., Cuppini, M., Samuel, SMW., Alves, AK., Bergmann, CP., *et al.*, Effect of nanostructured zirconium dioxide incorporation in an experimental adhesive resin, *Clin. Oral Investig.* **2018**, *22*, 2209–2218.
- 18) Lohbauer, U., Wagner, A., Belli, R., Stoetzel, C., Hilpert, A., Kurland, HD., *et al.*, Zirconia nanoparticles prepared by laser vaporization as fillers for dental adhesives, *Acta. Biomater.* **2010**, *6*, 4539–4546.
- 19) Pradeep, EKC., Habu, T., Tooriyama, H., Ohtani, M., Kobiro, K., Ultra-simple synthetic approach to the fabrication of CeO₂-ZrO₂ mixed nanoparticles into homogeneous, domain, and core-shell structures in mesoporous spherical morphologies using supercritical alcohols, *J. Supercrit. Fluids.* **2015**, *97*, 217–223.

- 20) Kan, K., Moritoh, D., Matsumoto, Y., Masuda, K., Ohtani, M., Kobiros, K., Nanoscale Effect of Zirconia Filler Surface on Mechanical Tensile Strength of Polymer Composites, *Nanoscale Res. Lett.* **2020**, *15*, 51.
- 21) Wang, P., Kobiros, K., Ultimately Simple One-pot Synthesis of Spherical Mesoporous TiO₂ Nanoparticles in Supercritical methanol, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 264–266.
- 22) Wang, P., Kobiros, K., Synthetic versatility of nanoparticles: A new, rapid, one-pot, single-step synthetic approach to spherical mesoporous (metal) oxide nanoparticles using supercritical alcohols, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 785–800.
- 23) Wang, P., Ueno, K., Takigawa, H., Kobiros, K., Versatility of one-pot, single-step synthetic approach for spherical porous (metal) oxide nanoparticles using supercritical alcohols, *J. Supercrit. Fluids.* **2013**, *78*, 124–131.
- 24) Kan, K., Yamamoto, E., Ohtani, M., Kobiros, K., Solvothermal Synthesis of Monodisperse Porous Zirconia Spheres with Large Surface Area, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *47*, 4435–4441.
- 25) Meiliefiana, M., Nakayashiki, T., Yamamoto, E., Hayashi, K., Ohtani, M., Kobiros, K., One-Step Solvothermal Synthesis of Ni Nanoparticle Catalysts Embedded in ZrO₂ Porous Spheres to Suppress Carbon Deposition in Low-Temperature Dry Reforming of Methane, *Nanoscale Res. Lett.* **2022**, *17*, 47.
- 26) Kato, T., Kimura, H., Saigo, K., Yamada, B., Yamauchi, J., Anraku, T., Effects of a silane coupling agent on the tensile adhesive strength between resin and titanium, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129*, 2922–2930.
- 27) Kimura, H., Sakamoto, T., Yamada, B., Novel primer composed of a silane coupling agent and multi - thiol for adhesion of versatile dental materials, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46763.
- 28) JIS T 6611: 2009. Dental resin cement.
- 29) International Standard ISO 4049. Dentistry–polymer-based restorative materials. Fifth ed, 2019.
- 30) Shahmiri, R., Standard, OC., Hart, JN., Sorrell, CC., Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: A systematic review, *J. Prosthet. Dent.* **2018**, *119*, 36–46.

第3章 球体多孔質 ZrO₂ 粒子のマイクロ孔と歯科用コンポジットレジンの光透過性の関連性

3-1. 緒言

歯科用コンポジットレジンは、機械的強度を向上させるために SiO₂ からなるガラス粒子などの無機フィラーが配合されている¹⁾。SiO₂ 以外の材料では、機械的強度や靱性に優れ、生体適合性が高い ZrO₂ も歯科材料として頻繁に使用されてきた²⁻⁵⁾。さらに、ZrO₂ は X 線撮影に不可欠な X 線造影性が高いという特徴があり、ZrO₂ 粒子を配合したコンポジットレジンの X 線造影性に関する研究が報告されている^{6,7)}。しかし、ZrO₂ 粒子と歯科用モノマーまたはポリマーを組み合わせると、ZrO₂ (2.2)⁸⁾ とモノマーまたはポリマー (1.4–1.6)⁹⁾ の屈折率の差が大きいため、光散乱が発生し、コンポジットレジンの光透過性が低下する。特に光重合型コンポジットレジンの場合、モノマーの重合が不十分だと歯科用コンポジットレジンの機械的強度が低下するため、光透過性の低下は重大な欠点となる¹⁰⁾。この欠点を克服するために、無機フィラーの粒子サイズをナノスケールまで微細化することでコンポジットレジンの光透過率を向上させることが考えられる。近年、ナノフィラーを含むコンポジットレジンに関する研究がいくつか報告されている^{11,12)}。しかし、ナノフィラーは凝集する傾向があり、一度凝集すると再分散するのが困難である¹³⁾。さらに、無機フィラーがナノスケールのように微小な場合、無機フィラーと歯科用モノマーを混合して作製したレジンコンポジットの粘度が大幅に上昇する傾向がある。一般的に、SiO₂ とモノマーまたはポリマーで構成されるコンポジットレジンの透明性は、SiO₂ の屈折率 (1.46)¹⁴⁾ がモノマーまたはポリマーの屈折率 (1.4–1.6) に近いため、光硬化には十分であるが、SiO₂ の X 線不透過性は歯科用途としては低すぎる¹⁵⁾。

近年、非常に大きな比表面積とユニークなナノ凹凸表面を持ち、マイクロ/メソポーラス構造である球体多孔質 ZrO₂ 粒子 (ZrO₂ MARIMO sphere) が開発されている¹⁶⁻²²⁾。従来の市販の ZrO₂ ナノ粒子の比表面積 (20 m²/g) と比較して、ZrO₂ MARIMO sphere の比表面積は非常に大きい (250–350 m²/g)。そして、ZrO₂ MARIMO は、ハイドロゲルのフィラーとして使用された場合、アンカー効果により、モノマー分子とポリマー鎖を細孔内およびナノ凹凸表面にト

ラップできることが報告されている (Fig. 3-1) ¹⁷⁾. 第2章で述べたように, これまでに ZrO_2 MARIMO sphere を配合した光重合型レジンセメントが一般的な ZrO_2 粒子を配合したレジンセメントよりも高い光透過性を有し, さらにレジンプロックに対して高い接着力を示すことを見出した ²³⁾. 今回, ZrO_2 MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンの光透過性が高い点に着目した. そして, ZrO_2 MARIMO sphere の多孔質構造がコンポジットレジンの透明性に大きく影響しているという仮説を立て, ZrO_2 MARIMO sphere のナノ構造とコンポジットレジンの透明性との関連性を研究した.

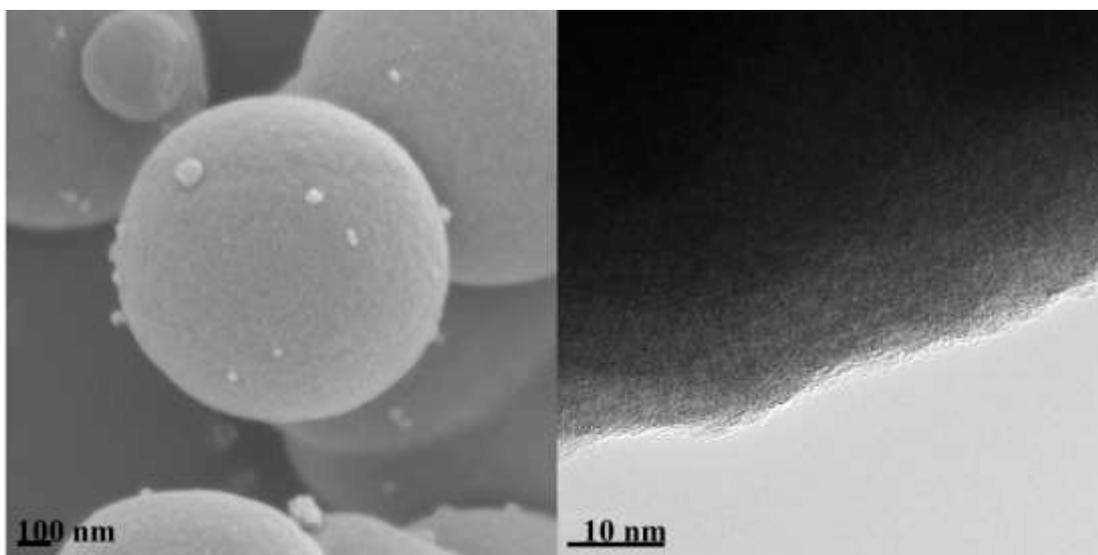


Fig. 3-1 Scanning electron microscope (SEM, left) and transmission electron microscope (TEM, right) images of the ZrO_2 MARIMO spheres.

3-2. 実験方法

3-2-1. 実験材料

本章で使用した材料とそれらを参照するために使用される略語を Table3-1 に示す。本章で試薬の化学構造を Fig. 3-2 に示す。

Table 3-1 Materials used in the present research

Material	Product name	Manufacturer
ZrO ₂ MARIMO spheres	ZGM	Ujiden Chemical Industry Co., Ltd., Kochi, Japan
Irregularly-shaped ZrO ₂ particles	SPZ	Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., Osaka, Japan
Non-porous spherical SiO ₂ particles	1-FX	Tatsumori Ltd., Tokyo, Japan
1,6-Bis (methacryloyloxy-2-ethoxycarbonylamino) -2,4,4-trimethylhexane (UDMA)	NF-501	Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo, Japan
2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino) ethyl methacrylate (DMAEMA)	2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino) ethyl methacrylate	Fujifilm Wako Pure Chemical Corporation, Osaka, Japan
Camphorquinone (CQ)	Camphorquinone	Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., Tokyo, Japan

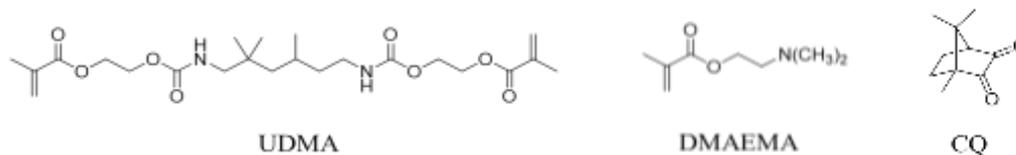


Fig. 3-2 Molecular structures of the polymerizable monomer (UDMA) and initiators (DMAEMA, CQ) used in the resin composites.

3-2-2. 焼成

ZrO₂ MARIMO sphere の内部構造を変化させるために、ZrO₂ MARIMO sphere を焼成した。焼成温度によって、内部構造の変化の度合いを調整した。ZrO₂ MARIMO sphere を電気炉 (ROP-001, AS ONE Co., Osaka, Japan) を用いて、大気圧の空气中で 200, 300, および 400°C で 1 時間焼成した。以降、それぞれ 200-ZrO₂ MARIMO, 300-ZrO₂ MARIMO, 400-ZrO₂ MARIMO と記載する。

3-2-3. コンポジットレジンの作製

ウレタンジメタクリレート (UDMA; 98 wt%), 2- (N,N-ジメチルアミノ) エチルメタクリレート (DMAEMA; 1 wt%), およびカンファークイノン (CQ; 1 wt%) を混合してベースモノマーを作製した。無機フィラー/ベースペーストの様々な配合比 (10/90, 20/80 および 30/70 wt/wt) のコンポジットレジンを作製した。無機フィラーとして、non-porous spherical SiO₂ particles, irregularly shaped ZrO₂, non-porous spherical SiO₂ particles と irregularly shaped ZrO₂ の 1/1 (wt/wt) 混合物, ZrO₂ MARIMO sphere, 200-ZrO₂ MARIMO, 300-ZrO₂ MARIMO, 400-ZrO₂ MARIMO を用いた。

3-2-4. 光透過率

コンポジットレジンを円形金型 (高さ 0.3 mm, 直径 15 mm) に充填した。コンポジットレジンを充填した円形金型を、2 枚の透明フィルムの上に挟み、ガラス板を用いて加圧しサンプルの高さを調整した。その状態のままサンプルを濾紙の上に置き、両面に 1 回ずつ 60 秒間照射した (照射波長: 375–495 nm, 160VA, LED CURE Master, Denken-Highdental Co., Ltd., Kyoto, Japan)。重合した硬化体を金型から取り外し、研磨して、薄いコンポジットレジンドィスク (厚さ 0.30±0.01 mm, 直径 15 mm) を作製した。コンポジットレジンドィスクの光透過率をヘイズ

メーター (NDH4000, Nippon Denshoku Industries Co., Ltd., Tokyo, Japan) によって測定した。
グループごとに 3 サンプル用意し、サンプルごとに 5 回測定した。

3-2-5. 熱分析

無機フィラーの表面や内包する物質の比率を調べるために熱分析を行った。ZrO₂ MARIMO spheres および irregularly shaped ZrO₂ particles の熱重分析は、示差熱重量同時測定装置 (STA7200RV, Hitachi High-Tech Corp., Tokyo, Japan) を使用して、200 mL/min の空気流下、室温～500°C までの条件で行った。昇温速度は 5°C/min とした。

3-2-6. 電界放出形走査電子顕微鏡 (FESEM)

無機フィラーの表面構造を調べるために、Hitachi SU8020 microscope (Hitachi Ltd., Tokyo, Japan) を用いて、無機フィラーの SEM 画像を撮影した。FESEM の加速電圧は 2 kV、作動距離は 8.8 mm で測定した。サンプルはカーボンテープに固定した。

3-2-7 粒子サイズ, 比表面積, 外部表面積, 細孔面積, 細孔容積, 細孔径

無機フィラーの粒子サイズ, 比表面積, 外部表面積, 細孔面積, 細孔容積および細孔径を比表面積・細孔分布測定装置 (BELSorp-mini X, MicrotracBEL Corp., Osaka, Japan) を用いて 77 K での脱着等温線によって測定した。

3-2-8. X 線回折

焼成によって、内部構造が変化すれば、結晶サイズも変化するはずである。そのため、ZrO₂

MARIMO spheres の焼成前後の結晶サイズを検証するために X 線回折を測定した。無機フィルターの結晶相と結晶子サイズを全自動多目的 X 線回折装置 (SmartLab, Rigaku Corp., Tokyo, Japan) を用い、ニッケルフィルター処理した Cu-K α (X 線波長: 1.5418 Å) を使用した X-ray Diffraction (XRD) によって同定した。2 θ を 10–90° の範囲で測定した。

3-2-9. X 線造影性

光透過率測定 (3-2-4 項) と同様の手順でコンポジットレジンディスクを作製した。コンポジットレジンディスクの X 線透過画像を X 線透過検査装置 (μ Ray8000, Matsusada Precision Inc., Shiga, Japan) によって撮影した。

X 線造影性は、ISO 4049²⁴⁾ プロトコルに従って推定した。コンポジットレジンを入筒型 (高さ 1.0 mm, 直径 15 mm) に注入した。光透過率のサンプルと同様の手順により、高さ 1.00 ± 0.01 mm, 直径 15 mm の薄いコンポジットレジンディスクを作製した。コンポジットレジンディスクの X 線透過画像は、放射線撮影装置 (MRAD-A80S RADREX, Canon Medical Systems Corp., Tochigi, Japan) を使用して、65 kV, 360 ms, 距離 400 mm で撮影した。X 線フィルムを現像後、Clamshell 濃度計 (Nuclear Associates 07-443, Fluke Corp., Washington, USA) を使用して、試料とアルミニウム ステップウェッジの画像の光学濃度を測定した。アルミニウム ステップウェッジの光学密度を各厚さに対してプロットして、アルミニウム ステップウェッジの厚さと光学密度の関係性を求めた。次に、コンポジットレジンディスクの光学濃度に対応するアルミニウムの厚さを求めた。各実験グループについて 3 つの標本をテストした。サンプルごとに 3 回測定した。

3-2-10. 統計分析

X 線造影性のデータについて一元配置分散分析およびテューキー検定を行った。有意水準を $\alpha=0.05$ に設定した。

3-3. 実験結果

3-3-1. 光透過率

異なる無機フィラーを配合した 7 種類のコンポジットレジンドディスクを作製し、光透過率を測定した (Fig. 3-3). 無機フィラー量は 0, 10, 20, 30 wt% のそれぞれで測定した. non-porous spherical SiO₂ particle を配合したコンポジットレジンドディスクは、7 種類のコンポジットレジンドディスクの中で最も高い光透過率を示した (Fig. 3-3a). ZrO₂ MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンドディスクは、irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したコンポジットレジンドディスク (Fig. 3-3g) よりもはるかに高い光透過率 (Fig. 3-3b) を示した. ZrO₂ MARIMO spheres を配合したコンポジットレジンドディスクの光透過率は、ZrO₂ MARIMO sphere の焼成温度が上昇するに従い減少した (Fig. 3-3c-e). さらに、non-porous spherical SiO₂ particle / irregularly shaped ZrO₂ particle (1/1 wt/wt) を配合したコンポジットレジンドディスクは、irregularly shaped ZrO₂ particle のみを配合したコンポジットレジンドディスク (Fig. 3-3g) と比較して、光透過率がわずかに向上した (Fig. 3-3f).

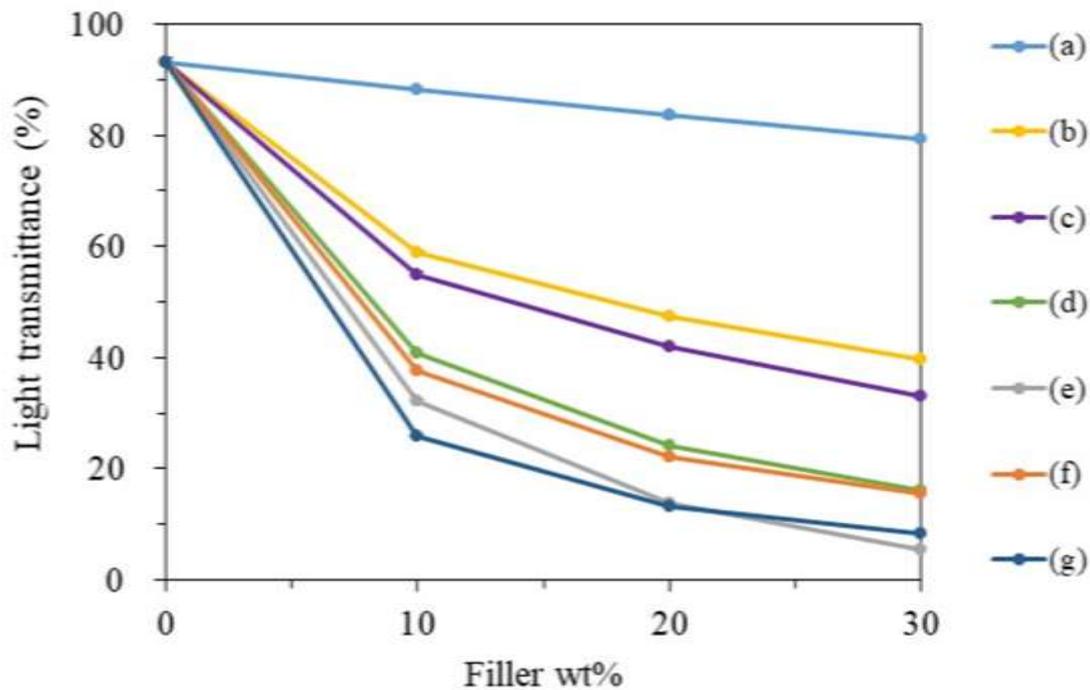


Fig. 3-3 Light transmittance of the seven resin composite disks containing different inorganic fillers: (a) non-porous spherical SiO_2 particles, (b) ZrO_2 MARIMO, (c) 200- ZrO_2 MARIMO, (d) 300- ZrO_2 MARIMO, (e) 400- ZrO_2 MARIMO, (f) non-porous spherical SiO_2 particles/irregularly shaped ZrO_2 particles (1/1 wt/wt), and (g) irregularly shaped ZrO_2 particles. The light transmittance of the resin without filler was 93%. Measurements were performed five times, but error bars were omitted because the standard deviations were sufficiently small, within 0.6%.

3-3-2. 熱分析

ZrO_2 MARIMO と irregularly shaped ZrO_2 particles の熱分析結果を Fig. 3-3 に示す. irregularly shaped ZrO_2 particles は 500°C まで加熱しても重量がほとんど変化しない. ZrO_2 MARIMO は 100°C までは急激に重量が減少し, それ以降は緩やかに重量が減少した.

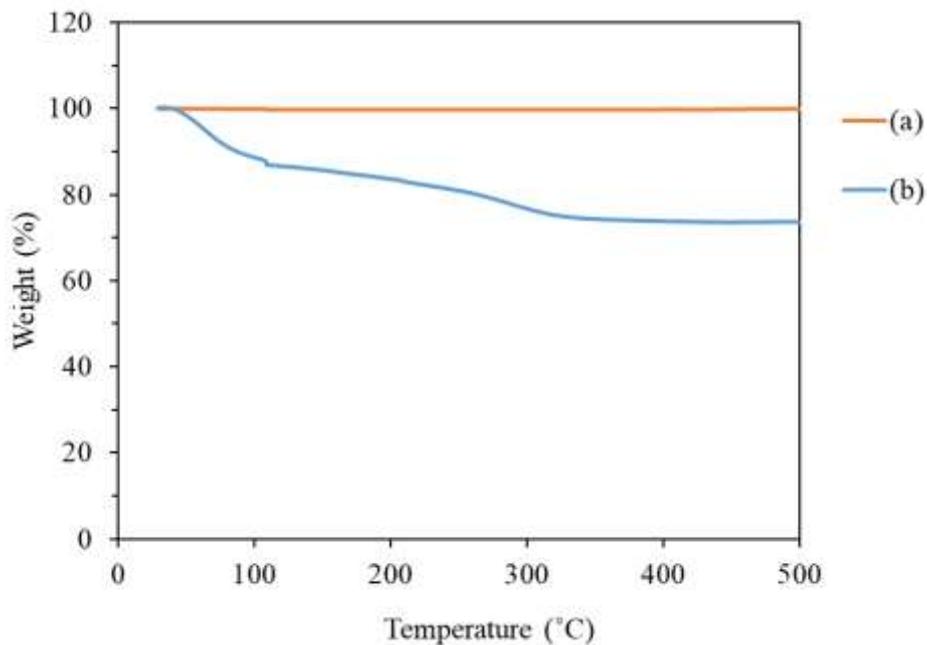


Fig. 3-4 Thermogravimetric analysis of inorganic fillers: (a) irregularly shaped ZrO_2 particles and (b) ZrO_2 MARIMO spheres.

3-3-3. 無機フィラーの物性

無機フィラーの FESEM 画像を Fig. 3-4 に示す。 ZrO_2 MARIMO, 200- ZrO_2 MARIMO, 300- ZrO_2 MARIMO および 400- ZrO_2 MARIMO の形状は球形であり, 粒子サイズは $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$ であった (Fig. 3-5a-d)。 また, 焼成前後の ZrO_2 MARIMO spheres 表面の外観にはほとんど変化が見られなかった。 irregularly shaped ZrO_2 particle は, $0.1\text{--}0.5\ \mu\text{m}$ の小さな一次粒子の集合体であった (Fig. 3-5e)。 無機フィラーの粒子サイズ, 比表面積, 外部表面積細孔面積, 細孔容積および細孔径を Table 3-2 に示す。 ZrO_2 MARIMO sphere の焼成温度が上昇するにしたがい, ZrO_2 MARIMO sphere の比表面積と細孔面積は大幅に減少した。

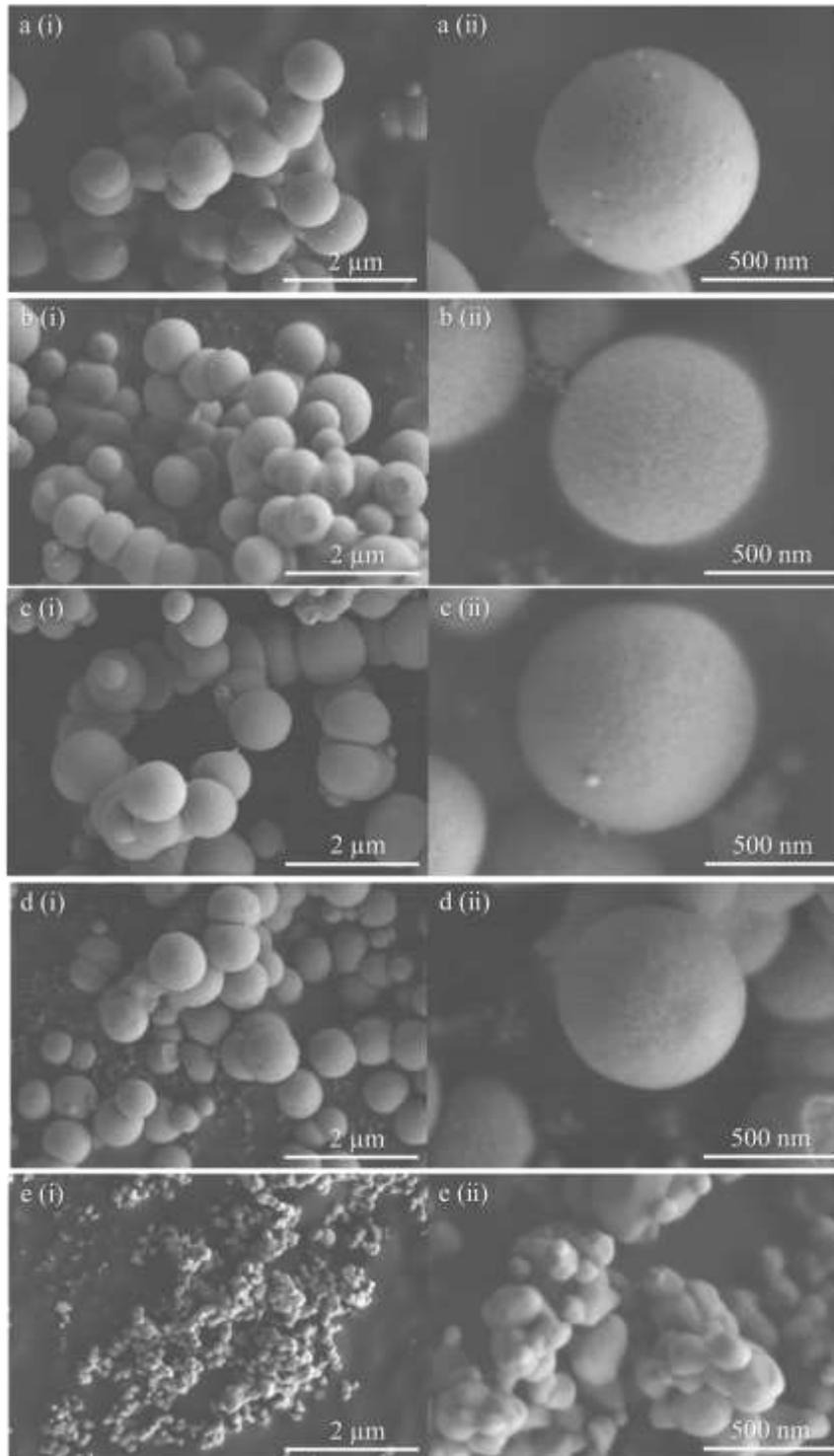


Fig. 3-5 FESEM images of the inorganic fillers at (i) 20,000 \times and (ii) 80,000 \times magnification: (a) ZrO_2 MARIMO, (b) 200- ZrO_2 MARIMO, (c) 300- ZrO_2 MARIMO, (d) 400- ZrO_2 MARIMO, and (e) irregularly shaped ZrO_2 particles.

Table. 3-2 Particle sizes, specific surface areas, external surface areas, areas of micropores, volumes of micropores, and pore sizes

Materials ^{a)}	Particle size (μm)	Specific surface area ^{b)} (m ² /g)	External surface area ^{c)} (m ² /g)	Area of micropore ^{c)} (m ² /g)	Volume of micropore ^{c)} (cm ³ /g)	Pore size ^{c)} (nm)
ZrO ₂ MARIMO	0.5–1	359	9	349	0.152	0.82
200-ZrO ₂ MARIMO	0.5–1	291	5	290	0.121	0.83
300-ZrO ₂ MARIMO	0.5–1	112	3	102	0.046	0.85
400-ZrO ₂ MARIMO	0.5–1	19	2	16	0.008	0.98
Irregularly-shaped ZrO ₂ particles	0.1–0.5	3	–	–	–	–

^{a)} Materials were used after calcination in air at 110°C for 1 h.

^{b)} Brunauer–Emmett–Teller method.

^{c)} T–plot method.

3-3-4. X線回折

XRD を用いて ZrO_2 MARIMO sphere の結晶相を測定した。焼成前後の ZrO_2 MARIMO sphere の XRD パターンを Fig. 3-6 に示す。焼成温度が上昇するにつれてピーク幅が狭くなっていることから、焼成によって結晶子サイズが増大し、結晶性が高まったことを確認できる。

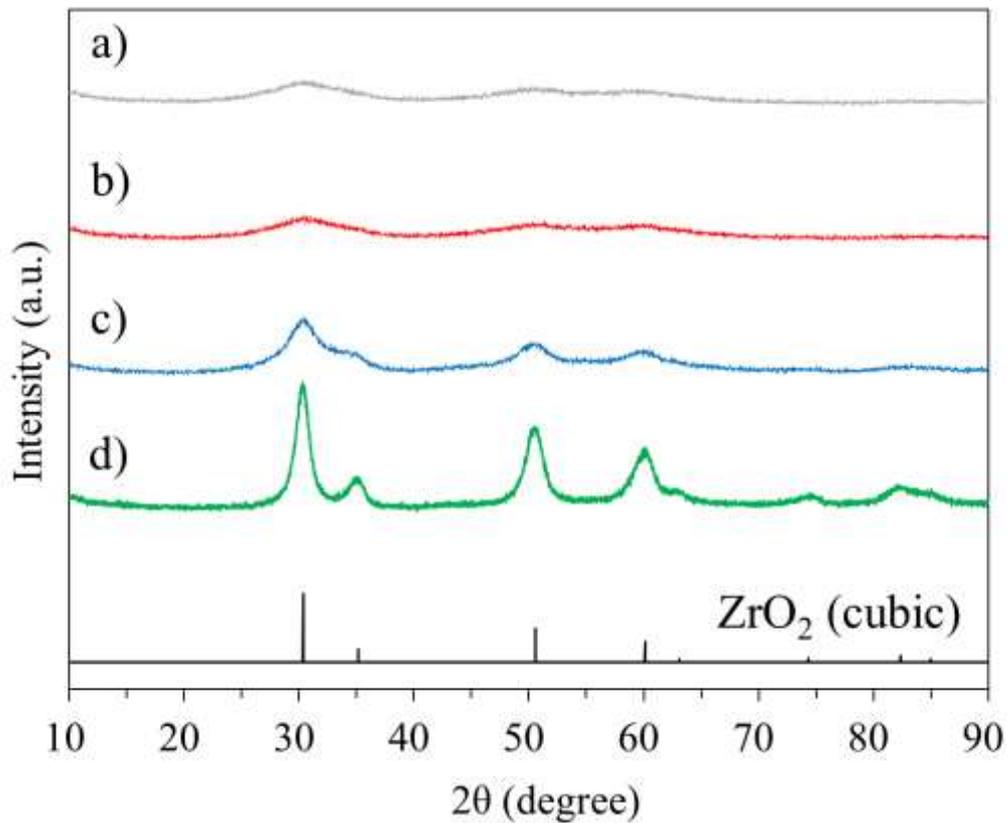


Fig. 3-6 XRD patterns of the ZrO_2 spheres: (a) ZrO_2 MARIMO, (b) 200- ZrO_2 MARIMO, (c) 300- ZrO_2 MARIMO, and (d) 400- ZrO_2 MARIMO.

3-3-5. X線造影性

無機フィラーを含まないコンポジットレジンドディスクと、異なる無機フィラーを配合した7種類のコンポジットレジンドディスクのX線画像を Fig. 3-7 に示す。無機フィラーを含まないコンポジットレジンドディスクと、異なる無機フィラーを配合した7種類のコンポジットレジンドディスクのX線造影性を Table. 3-3 に示す。 ZrO_2 MARIMO を配合したコンポジットレジンドディスクの

X線造影性は、non-porous spherical SiO_2 particles を配合したコンポジットレジンディスクよりも高く、irregularly shaped ZrO_2 particles を配合したコンポジットレジンディスクよりも低かった。焼成した MARIMO を配合したコンポジットレジンディスクの X 線造影性は、焼成温度が上昇するにつれて増加した。

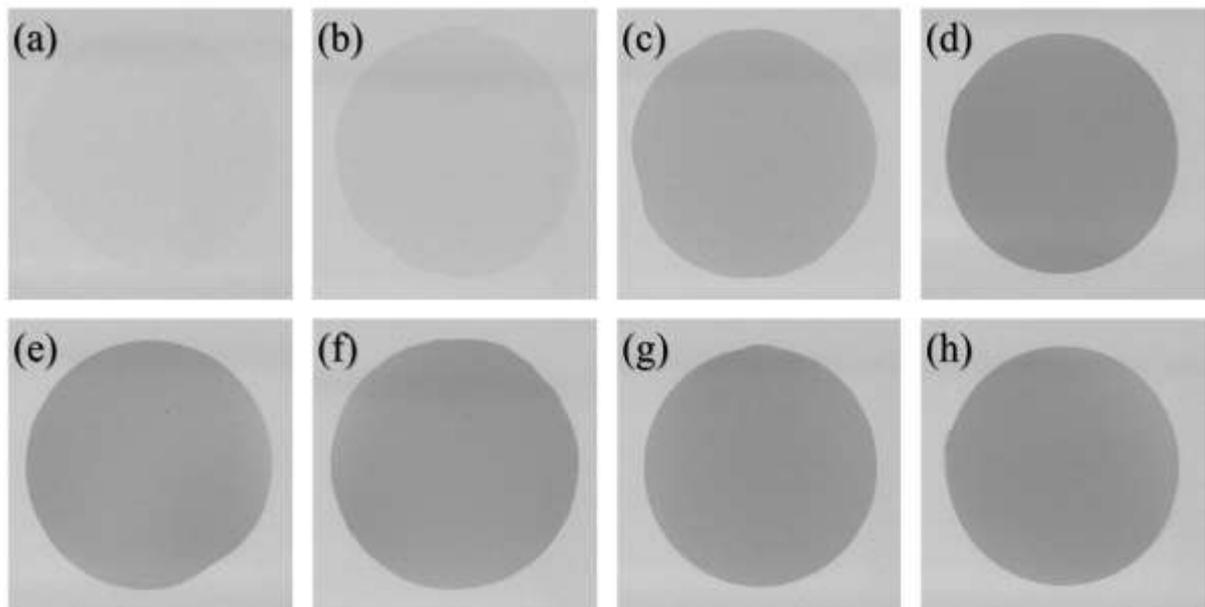


Fig. 3-7 X-ray images of the resin composite disks containing various ZrO_2 fillers (3/7 wt/wt): (a) No filler (only resin), (b) non-porous spherical SiO_2 particles, (c) non-porous spherical SiO_2 particles/irregularly shaped ZrO_2 particles (1/1 wt/wt), (d) irregularly shaped ZrO_2 particles, (e) ZrO_2 MARIMO, (f) 200- ZrO_2 MARIMO, (g) 300- ZrO_2 MARIMO, and (h) 400- ZrO_2 MARIMO. The darker contrast represents higher radiopacity.

Table. 3-3 Radiopacities of resin composite disks

Material	Equivalent thickness of Al (mm)
(a) No filler (only resin)	0.09 (0.07) A
(b) Non-porous spherical SiO ₂ particles	0.09 (0.04) A
(c) Non-porous spherical SiO ₂ particles/irregularly shaped ZrO ₂ particles (1/1 wt/wt)	1.37 (0.04) B
(d) Irregularly shaped ZrO ₂ particles	2.92 (0.07) C
(e) ZrO ₂ MARIMO	2.33 (0.01) D
(f) 200-ZrO ₂ MARIMO	2.30 (0.07) D
(g) 300-ZrO ₂ MARIMO	2.59 (0.17) E
(h) 400-ZrO ₂ MARIMO	2.90 (0.11) C

Standard deviations are given in parentheses. Values denoted with the same letter are not significantly different ($p>0.05$).

3-4. 考察

各無機フィラーを配合した光重合型コンポジットレジンディスクを作製し、その光透過率を測定した。予想通り、non-porous spherical SiO₂ particle を配合したコンポジットレジンディスクは、その中で最も高い光透過率を示し (Fig. 3-3a), 無機フィラーを含まない試料 (93%, Fig. 3-3) とほぼ同等であった。これは、SiO₂ (1.46)¹⁴⁾と UDMA (1.5)⁹⁾の屈折率が近いこと、屈折率差による光の散乱が抑制されていることが要因であると考えられる。ZrO₂ MARIMO を配合したコンポジットレジンディスクは irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したコンポジットレジンディスクに比べて高い光透過率を示した (Fig. 3-3b,g)。したがって、ZrO₂ の形態によって、コンポジットレジンディスクの光透過性をコントロールできる。混合するモノ

マーとフィラーの屈折率の差が大きくなると、コンポジットレジン²⁵⁾の透明性が低下する。一般に、 ZrO_2 とUDMAを混合すると、両者の屈折率の差(ZrO_2 : 2.2⁸⁾, UDMA: 1.5⁹⁾)によって光散乱が起き、光透過率が低下するため、 ZrO_2 MARIMO sphereを配合したコンポジットレジンディスク (Fig. 3-3b) は、non-porous spherical SiO_2 particle と irregularly shaped ZrO_2 particle の 1/1 (wt/wt) 混合物を含むコンポジットレジンディスク (Fig. 3-3f) よりも高い光透過率を示した。本実験結果より、 ZrO_2 MARIMO sphere は non-porous spherical SiO_2 particle と irregularly shaped ZrO_2 particle を混合することよりもコンポジットレジンの光透過率を改善するための手段として効果的であることを示している。

ZrO_2 MARIMO spheres は独特のナノ凹凸表面を有し¹⁴⁻²⁰⁾, Table 3-2 に示すようにその比表面積は大きい (359 m^2/g)。対照的に irregularly shaped ZrO_2 particles の比表面積は小さい (3 m^2/g) ため、 ZrO_2 MARIMO sphere と irregularly shaped ZrO_2 particle のナノ構造の違いが光透過率に影響を与えている可能性がある^{と仮説を立てた}。この仮説を検証するために、 ZrO_2 MARIMO spheres を 200, 300 および 400°C で焼成して一次粒子を焼結し、細孔容積と細孔サイズを小さくした。Table 3-2 に示すように、 ZrO_2 MARIMO sphere の比表面積は焼成温度の上昇とともに減少した。同様に、 ZrO_2 MARIMO sphere の細孔面積も焼成温度の上昇とともに減少した。焼成温度が高くなると、細孔面積が小さくなり、同時に細孔容積が 0.152 cm^3/g から 0.008 cm^3/g に減少した。しかし、 ZrO_2 MARIMO sphere の外部表面積は焼成前の状態でも小さく、焼成温度が変化してもほとんど変化を示さなかった (2-9 m^2/g)。したがって、焼成による ZrO_2 MARIMO sphere の比表面積の減少は、 ZrO_2 MARIMO sphere 内部のマイクロ孔の崩壊に起因すると考えられる。

ZrO_2 MARIMO sphere および irregularly shaped ZrO_2 particles の熱特性を解明するために、熱重量分析を行った。Fig. 3-4 に示すように、 ZrO_2 MARIMO sphere は 100°C 付近まで徐々に重量が減少した (11%)。これは、水や溶媒などの物質が失われたためと考えられる。その後、330°C まではさらに緩やかな重量減少 (25%) が見られた。より高温領域では、細孔の深部

からの水などの脱離が起きたと考えられる。しかし、irregularly shaped ZrO₂ particles の場合には加熱による重量減少は全く観察されなかった。したがって ZrO₂ MARIMO sphere の場合の熱重量分析で観察された重量減少は、多量のマイクロ孔が存在することの間接的な証拠となりなる。

焼成前後の ZrO₂ MARIMO sphere の形態変化を検証するために FESEM 画像を撮影した (Fig. 3-5)。ZrO₂ MARIMO は球状の形態であり、その粒子サイズは約 0.5–1 μm であり (Fig. 3-5a)、焼成後も球状の形態と約 0.5–1 μm の粒子サイズを維持していた (Fig. 3-5b-d)。

さらに、ZrO₂ MARIMO sphere の結晶サイズの変化を調べるために、ZrO₂ MARIMO sphere の XRD パターンを測定した。Fig. 3-6 に示すように、ZrO₂ MARIMO sphere の幅広い XRD 回折ピークは、焼成温度の上昇とともにシャープに変化しており、結晶子サイズが焼成とともに大きくなったことを示している。400-ZrO₂ MARIMO の結晶子サイズは、Scherrer の式を用いて推定すると 6.5 nm であった。

その結果、200-ZrO₂ MARIMO を配合したコンポジットレジンドィスクは、未処理の ZrO₂ MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンドィスクよりもわずかに低い光透過率を示したが (Fig. 3-3b, c)、焼成温度の上昇とともに比表面積や細孔面積が減少し、焼成温度を上げるとさらに光透過率は減少した (Fig. 3-3d, e)。

コンポジットレジンの X 線造影性は 2 次う蝕を確認するために重要な特性である。一般に、ZrO₂ フィラーは高い X 線造影性を示す。ただし、ZrO₂ 粒子をモノマーまたはポリマーと混合すると、両者の屈折率の差によってコンポジットレジンの光透過率が低下する。したがって、コンポジットレジンの光透過性と X 線造影性という 2 種類の特性のバランスをとり、最適化する必要がある。例えば、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンドィスクの X 線造影性は、irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したコンポジットレジンドィスクよりも低いものの、non-porous spherical SiO₂ particle を配合したコンポジットレジンドィスクの X 線造影性よりはるかに高かった。ZrO₂ MARIMO sphere の焼成温度が上昇するにつれて、焼成され

た ZrO_2 MARIMO sphere を配合してコンポジットレジンディスクの X 線造影性はわずかに増加する傾向があった。この現象は、焼成によるマリモの内部構造の変化が影響している可能性がある。したがって、未処理の ZrO_2 MARIMO を配合したコンポジットレジンディスクでは、光透過性と X 線造影性が両立できている。

さらに、 ZrO_2 MARIMO sphere の粒子サイズは $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$ であり、ナノ粒子よりも大幅に大きかった。したがって、 ZrO_2 MARIMO sphere は、ナノ粒子を配合したときに生じるコンポジットレジンの粘度上昇という現象を抑制することも期待できる。

3-5. 結論

本研究において、 ZrO_2 MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンでは、irregularly shaped ZrO_2 particle を配合したコンポジットレジンよりも高い光透過率を示した。 ZrO_2 MARIMO sphere は多数のマイクロ孔と高い比表面積を有していた。そして、 ZrO_2 MARIMO sphere を焼成すると、マイクロ孔が崩壊し、比表面積が大幅に減少した。FESEM 画像では ZrO_2 MARIMO sphere の外観の変化はほとんど観察されなかった。焼成した ZrO_2 MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンの光透過率は未処理の ZrO_2 MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンに比べて大幅に低下した。したがって、コンポジットレジンの光透過率はマイクロ孔の特性に依存する可能性があるとして結論付けた。さらに、 ZrO_2 MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンの X 線造影性は、non-porous spherical SiO_2 particle を配合したコンポジットレジンの X 線造影性よりもはるかに高かった。このように、 ZrO_2 MARIMO sphere をフィラーとして配合し、高い光透過性と X 線造影性を両立したコンポジットレジンを作製することに成功した。

3-6. 参考文献

- 1) Sekiya, K., Okamoto, A., Fukushima, M., Iwaku, M., In vivo Wear Pattern of Experimental Composite Resins Containing Different Filler Components, *Dent. Mater. J.* **1994**, *13*, 36–46.
- 2) Rizkalla, AS., Jones, DW., Mechanical properties of commercial high strength ceramic core materials, *Dent. Mater.* **2004**, *20*, 207–212.
- 3) Yilmaz, H., Aydin, C., Gul, BE., Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics, *J. Prosthet. Dent.* **2007**, *98*, 120–128.
- 4) Manicone, PF., Iommetti, PR., Raffaelli, L., An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications, *J Dent.* **2007**, *35*, 819–826.
- 5) Kokubo, Y., Tsumita, M., Kano, T., Fukushima, S., The influence of zirconia coping designs on the fracture load of all-ceramic molar crowns, *Dent. Mater. J.* **2011**, *30*, 281–285.
- 6) Aoyagi, Y., Takahashi, H., Iwasaki, N., Honda, E., Kurabayashi, T., Radiopacity of Experimental Composite Resins Containing Radiopaque Materials, *Dent. Mater. J.* **2005**, *24*, 315–320.
- 7) Furtos, G., Baldea, B., Silaghi-Dumitrescu, L., Moldovan, M., Prejmerean, C., Nica, L., Influence of inorganic filler content on the radiopacity of dental resin cements, *Dent. Mater. J.* **2012**, *31*, 266–272.
- 8) Shahmiri, R., Standard, OC., Hart, JN., Sorrell, CC., Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: A systematic review, *J. Prosthet. Dent.* **2018**, *119*, 36–46.
- 9) Fujita, K., Nishiyama, N., Nemoto, K., Okada, T., Ikemi, T., Effect of Base Monomer's Refractive Index on Curing Depth and Polymerization Conversion of Photo-cured Resin Composites, *Dent. Mater. J.* **2005**, *24*, 403–408.
- 10) Arikawa, H., Kanie, T., Fujii, K., Fukui, K., Homma, T., Mechanical Properties of Light-cured Composite Resins Cured through Filters that Simulate Enamel, *Dent. Mater. J.* **2002**, *21*, 147–155.
- 11) Karabela, MM., Sideridou, ID., Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particle size, *Dent. Mater.* **2011**, *27*, 825-835.
- 12) Endo, T., Finger, WJ., Kanehira, M., Utterodt, A., Komatsu, M., Surface texture and roughness of polished nanofill and nanohybrid resin composites, *Dent. Mater. J.* **2010**, *29*, 213–223.

- 13) Arikawa, H., Kanie, T., Fujii, K., Fukui, K., Homma, T., Mechanical Properties of Light-cured Composite Resins Cured through Filters that Simulate Enamel, *Dent. Mater. J.* **2002**, *21*, 147–155.
- 14) Hirabayashi, S., Hirasawa, T., Improvements to Light Transmittance in Light-cured Composite Resins by the Utilisation of Low Refractive Index Dimethacrylates, *Dent. Mater. J.* **1990**, *9*, 203–214.
- 15) Imperiano, MT., Khoury, HJ., Pontual, MLA., Montes, MAJR., Silveira, MMF., Comparative radiopacity of four low-viscosity composites, *Braz. J. Oral Sci.* **2007**, *6*, 1278–1282.
- 16) Pradeep, EKC., Habu, T., Tooriyama, H., Ohtani, M., Kobiuro, K., Ultra-simple synthetic approach to the fabrication of CeO₂-ZrO₂ mixed nanoparticles into homogeneous, domain, and core-shell structures in mesoporous spherical morphologies using supercritical alcohols, *J. Supercrit. Fluids.* **2015**, *97*, 217–223.
- 17) Kan, K., Moritoh, D., Matsumoto, Y., Masuda, K., Ohtani, M., Kobiuro, K., Nanoscale Effect of Zirconia Filler Surface on Mechanical Tensile Strength of Polymer Composites, *Nanoscale Res. Lett.* **2020**, *15*, 51.
- 18) Wang, P., Kobiuro, K., Ultimately Simple One-pot Synthesis of Spherical Mesoporous TiO₂ Nanoparticles in Supercritical methanol, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 264–266.
- 19) Wang, P., Kobiuro, K., Synthetic versatility of nanoparticles: A new, rapid, one-pot, single-step synthetic approach to spherical mesoporous (metal) oxide nanoparticles using supercritical alcohols, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 785–800.
- 20) Wang, P., Ueno, K., Takigawa, H., Kobiuro, K., Versatility of one-pot, single-step synthetic approach for spherical porous (metal) oxide nanoparticles using supercritical alcohols, *J. Supercrit. Fluids.* **2013**, *78*, 124–131.
- 21) Kan, K., Yamamoto, E., Ohtani, M., Kobiuro, K., Solvothermal Synthesis of Monodisperse Porous Zirconia Spheres with Large Surface Area, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *47*, 4435-4441.
- 22) Meiliefiana, M., Nakayashiki, T., Yamamoto, E., Hayashi, K., Ohtani, M., Kobiuro, K., One-Step Solvothermal Synthesis of Ni Nanoparticle Catalysts Embedded in ZrO₂ Porous Spheres to

Suppress Carbon Deposition in Low-Temperature Dry Reforming of Methane, *Nanoscale Res. Lett.* **2022**, *17*, 47.

- 23) Mizobuchi, S., Kato, T., Yamada, B., Kan, K., Ohtani, M., Kobiuro, K., Influence of the nanostructural characteristics of inorganic fillers on the physical properties of resin cements, *Dent. Mater. J.* **2023**, *42*, 291–299.
- 24) International Standard ISO 4049. Dentistry–polymer-based restorative materials. Fifth ed, **2019**.
- 25) Shortall, AC., Palin, WM., Burtscher, P., Refractive Index Mismatch and Monomer Reactivity Influence Composite Curing Depth, *J. Dent. Res.* **2008**, *87*, 84-88.

第4章 研究成果の実用化

4-1. 緒言

本章では第2章および第3章の研究成果に基づき実用化した歯科接着用レジンセメントである「KZR-CAD マリモセメント LC」(Fig. 4-1, 以下, マリモセメント)について述べる。マリモセメントは宇治電化学工業株式会社より販売されている ZrO_2 MARIMO sphere を無機フィラーとして配合した歯科接着用レジンセメントである。第2章および第3章で述べたように, レジンセメントに ZrO_2 MARIMO sphere を配合することでレジンプロックに対する接着性や高い光透過性を実現した製品である。



Fig. 4-1 「KZR-CAD マリモセメント LC」

マリモセメントの開発に至る背景は次の通りである。2014年にレジンプロックからCAD/CAMシステムによる切削加工で作製したコンポジットレジン製の補綴物(CAD/CAM冠)の治療が小臼歯において日本で保険適用となり, 金属製の補綴物に代わる新たな治療手段として急速に普及している。金属製の補綴物に使用される貴金属の相場高騰による医療費の圧迫への対策として貴金属代替材料が求められていることや保険治療で天然歯に近い外観へのニーズなども普及の後押しになっていると考えられる。

CAD/CAM 冠のトラブルについては第 1 章で述べたとおり、その多くが脱離に関する内容であり、本研究の成果の賜物であるマリモセメントがその改善の一助になれば、本研究の社会的意義は大きいと考えられる。本章では、マリモセメントの材料特性に関する研究成果を述べる。

4-2. 実験方法

4-2-1. 引張接着強さ

レジンブロックを板状に切り出した (14.5mm×14.5mm×3mm)。切り出したレジンブロックの表面をサンドブラスト (アルミナ粒子サイズ: 50 μm, 圧力: 0.2 MPa) し、洗浄液 (Solmix AP-7) で 10 分間超音波洗浄した。その後、レジンブロックをエアー乾燥し、MPTS を含む表面処理剤 (Multi Primer LIQUID) 100 μL で表面処理を行った。接着面積を規定するために、レジンブロックの表面に直径 3 mm の穴を開けた厚さ 0.1 mm の粘着テープをスペーサーとして貼り付け、テープの穴にレジンセメントを充填した。次に、充填されたレジンセメントにレジンブロックの裏面より歯科用ライト (照射波長: 385~490 nm, Penguin α, Pierce Co. Ltd., Tokyo, Japan) を用いて 1.2 W/cm² で 20 秒間光を照射した。続いて、硬化したレジンセメントの表面にステンレス製の棒 (直径 5 mm) を別のデュアルキュア型接着剤を使用して取り付け、10 N の圧力を加えた状態で棒を固定した。各試験体を蒸留水中に 37°C で 24 時間保管した後、万能試験機を使用してクロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件で測定した (Fig. 4-1)。比較のために、マリモセメントに近いペースト性状である歯科充填用コンポジットレジン「TMR-ゼットフィル 10. (YAMAKIN Co., Ltd, Kochi, Japan)」(以下, Z フィル) のフロー A3 と歯冠用硬質レジン「ルナウイング (YAMAKIN Co., Ltd, Kochi, Japan)」(以下, ルナウイング) のインビジブルオペークの引張接着強さも同様の手順で測定した。いずれも光重合型のコンポジットレジンである。日本工業規格 (JIS) プロトコル T 6611¹⁾ に従って、実験グループごとに 5 つの標本をテストした。

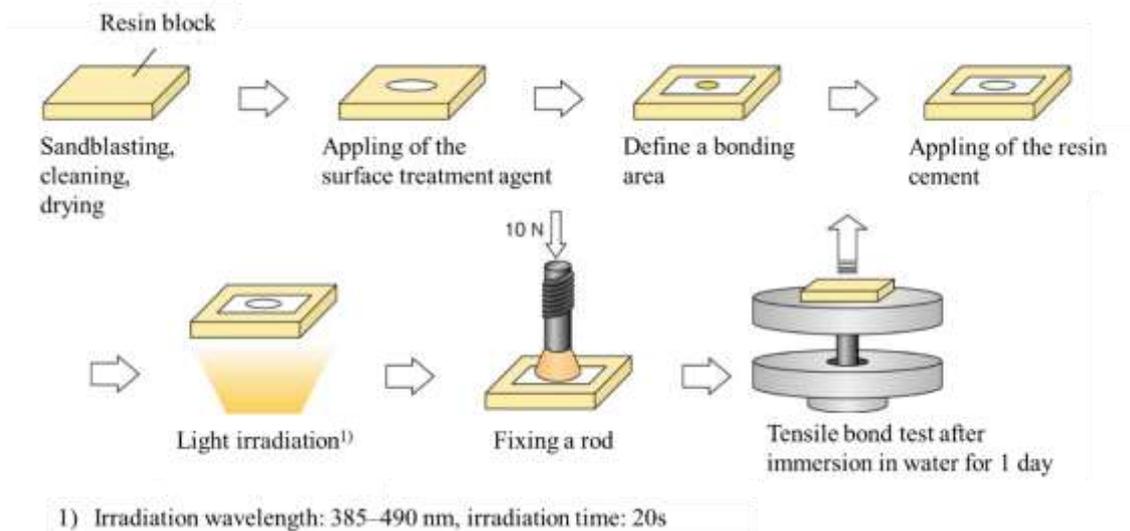


Fig. 4-1 Experimental method for the measurement of the tensile bond strength.

4-2-2. 曲げ強さ

硬化後のマリモセメントの曲げ強さを測定し、その剛性を評価した。比較のために、Z フィルとルナウィングの曲げ強さも測定した。試験体は ISO 4049²⁾ プロトコルに従って作製した。試料をステンレス鋼の金型 (2 mm×2 mm×25 mm) に流し込み、両面に 1 回ずつ 180 秒間照射した (照射波長 : 375–495 nm, LED CURE Master, Denken-Highdental Co., Ltd., Kyoto, Japan)。試験体は 37°C の蒸留水中に 24 時間保管した。各試験体を支点間距離 20 mm の 3 点曲げ強さ測定治具に配置した。万能試験機を使用して、クロスヘッドスピード 1.0 mm/min で測定した。ISO 4049 プロトコルに従って、実験グループごとに 5 つの試験体を測定した。

4-3. 実験結果

4-3-1. 引張接着強さ

Fig. 4-2 に引張接着強さの測定結果を示す。マリモセメントは 3 種類の試料の中でレジンプロックに対して最も高い引張接着強さを示した。その次がルナウィングであり、Z フィルの引張接着強さが最も低かった。

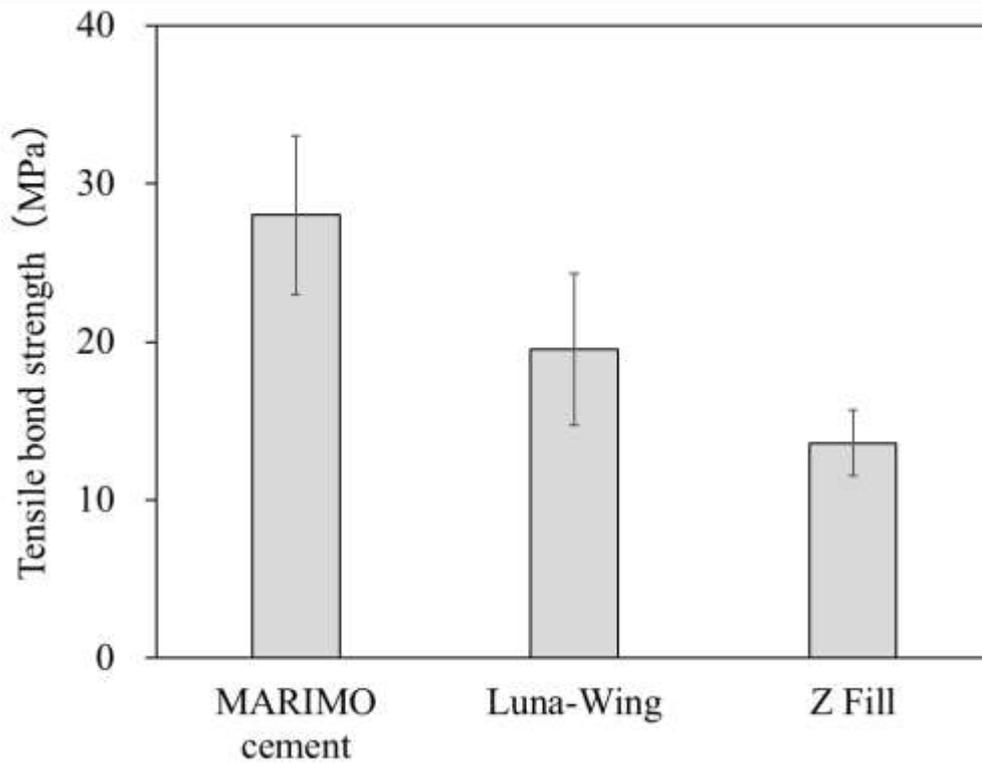


Fig. 4-2 Tensile bond strengths

4-3-2. 曲げ強さ

Fig. 4-3 に曲げ強さの測定結果を示す. Zフィルが最も高い曲げ強さであったのに対し, マリモセメントの曲げ強さは最も低かった. また, マリモセメントの破壊までのストロークは3種の使用の中で最も長く, 柔軟性の高い材料であることが示された.

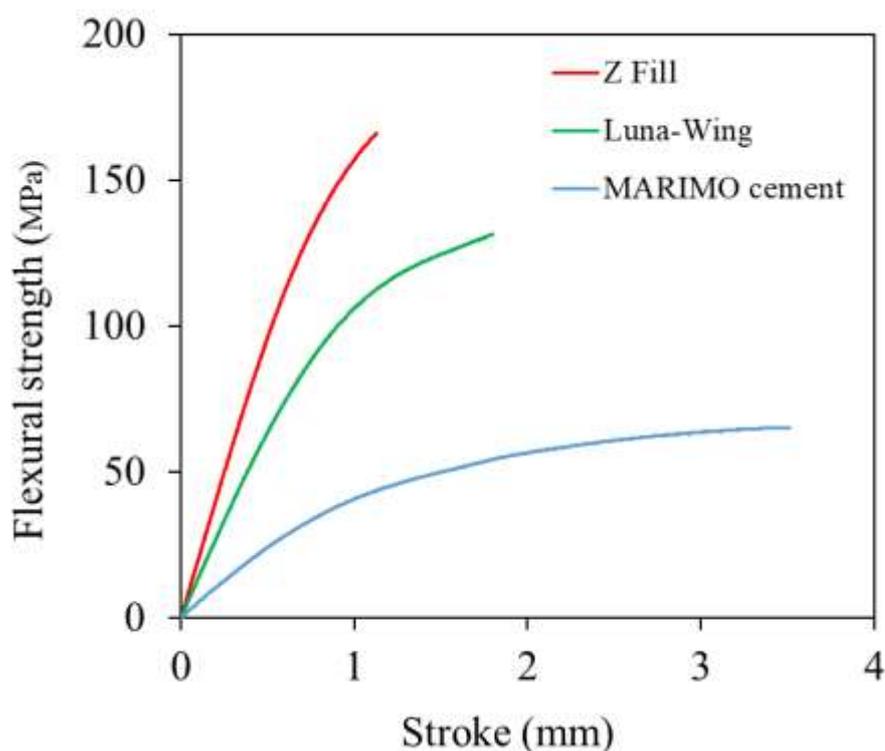


Fig. 4-3 Flexural strengths

4-4. 考察

Fig. 4-2 のとおり，マリモセメントは他のレジン材料よりもレジブロックに対して高い接着力を示した．マリモセメントは無機フィラーとして ZrO_2 MARIMO sphere を配合しており，第 2 章で述べたようにこの ZrO_2 MARIMO sphere がレジセメントの接着力向上に寄与したものと考えられる．また，マリモセメントの硬化体の曲げ強さは他のコンポジットレジン材料よりも低かったが，破壊までのストロークは長く，柔軟な材料であることが示された (Fig. 4-3)．この結果は第 2 章で述べた ZrO_2 MARIMO sphere を配合したレジセメントと同様の特徴を示すものである．このことから，接着層の強度（曲げ強さ）よりも柔軟性が接着強さに影響することが示唆された．接着層の柔軟性を高めることは，CAD/CAM 冠（レジブロック）への接着強さを高め，脱離・破折のリスクを低減させるだけでなく，咬合時にかかる衝撃を緩和する効果も期待できる．

4-5. 結論

ZrO₂ MARIMO sphere に関する研究成果を基に開発された製品であるマリモセメントは、レジンプロックに対して高い引張接着強さを示した。さらに、その硬化体は高い柔軟性を示し、咬合時の衝撃を緩和する特性も期待できる。よって、CAD/CAM 冠が支台となる歯から脱離するというこれまでの課題に対して、マリモセメントは ZrO₂ MARIMO sphere の配合による課題解決を図った製品である。

4-6. 参考文献

- 1) JIS T 6611: 2009. Dental resin cement.
- 2) International Standard ISO 4049. Dentistry—polymer-based restorative materials. Fifth ed, 2019.

第5章 総括

第1章では、まずCAD/CAMシステムを用いた歯科修復物の普及の背景や臨床現場での課題を述べた。次に、歯科用コンポジットレジン材料の構成材料とその特徴をまとめた。無機フィラーの種類によって、コンポジットレジンの機械的特性は大きく変化するため、コンポジットレジンに求める特性によって、配合する無機フィラーの種類や形状、粒子サイズを適切に選択することが非常に重要であることを示した。

第2章では、独自のナノ凹凸表面と高比表面積を有する ZrO_2 MARIMO sphere を配合したレジンセメントが non-porous spherical SiO_2 particle, porous spherical SiO_2 particle, irregularly shaped glass particle または ZrO_2 MARIMO sphere を配合したレジンセメントよりもレジンブロックに対して高い引張接着強さを示すことを報告した。また、non-porous spherical SiO_2 particle, porous spherical SiO_2 particle または irregularly shaped glass particle を配合したレジンセメントの硬化体の弾性率が無機フィラーを含まないレジンセメント（コントロール）の硬化体の弾性率よりもが高かった。対照的に、 ZrO_2 MARIMO sphere を配合したレジンセメントの硬化体の弾性率は無機フィラーを含まないレジンセメント（コントロール）の硬化体の弾性率に比べて大幅に低下した。本研究では、硬化体の剛性が高いレジンセメントは接着強さが高いという一般的な考えに反して、硬化体の剛性が低いレジンセメントがレジンブロックに強く接着することを明らかにした。

第3章では、 ZrO_2 MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンが、同じ ZrO_2 である irregularly shaped ZrO_2 particle を配合したコンポジットレジンよりも高い光透過率を示した現象について検証した。 ZrO_2 MARIMO sphere は多数のマイクロ孔と高い比表面積を有しているが、 ZrO_2 MARIMO sphere を焼成すると、そのマイクロ孔が崩壊し、比表面積が大幅に減少した。FESEM 画像では ZrO_2 MARIMO sphere の外観の変化はほとんど観察されなかったが、焼成した ZrO_2 MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンの光透過率は大幅に低下した。このことから、コンポジットレジンの光透過率はマイクロ孔の特性に依存する可能性がある

と結論付けた。さらに、 ZrO_2 MARIMO spheres を配合したコンポジットレジンの X 線造影性は、non-porous spherical SiO_2 particles を配合したコンポジットレジンの X 線造影性よりもはるかに高かった。つまり、 ZrO_2 MARIMO spheres をフィラーとして配合し、高い光透過性と X 線造影性を両立したコンポジットレジンを作製することに成功した。

第 4 章では、 ZrO_2 MARIMO sphere を配合することによって、レジンブロックへの接着性を高めた歯科接着用レジンセメントの実用化を報告した。本研究の成果として、「KZR-CAD マリモセメント LC」の製品名で 2020 年 6 月に上市した。

研究実績

論文

- 1) Mizobuchi, S., Kato, T., Yamada, B., Kan, K., Ohtani, M., Kobihiro, K., Influence of the nanostructural characteristics of inorganic fillers on the physical properties of resin cements, *Dent. Mater. J.* **2023**, *42*, 291-299.
- 2) Mizobuchi, S., Ohtani, M., Kobihiro, K., Contribution of micropores in porous ZrO₂ spheres to high optical transparency of dental resin composites, *Dent. Mater. J.* (投稿済み審査中).

学会発表

- 1) 溝渕真吾, 竹川知宏, 中野貴文, 加藤喬大, 山添正稔, 安楽照男, 鬮凱, 大谷政孝, 小廣和哉, 「球状多孔質ジルコニア粒子を用いた光重合型レジンセメントの開発」, 第73回日本歯科理工学会学術講演会, 東京, 2019/4/20, ポスター
- 2) 溝渕真吾, 加藤喬大, 山添正稔, 「KZR-CAD マリモセメント LC のレジングブロックに対する接着性」, 日本補綴歯科学会第129回学術大会, Web開催, 2020/6/26, ポスター
- 3) 溝渕真吾, 「レジンセメントの材料特性が引張接着強さに及ぼす影響」, 第39回日本接着歯学会学術大会, 東京, 2020/10/3, ポスター

特許

- 1) 特許 6533332, 「歯科用接着剤」, 溝渕真吾, 加藤喬大, 竹川知宏, 中野貴文, 小廣和哉, 大谷政孝, 鬮凱, 登録日 令和1年5月31日

実用化

- 1) 2020年6月発売, 歯科接着用レジンセメント「KZR-CAD マリモセメント LC」

受賞

- 1) 令和 3 年度四国地方発明表彰 四国経済産業局長賞, デジタル歯科治療で用いる接着材
(特許第 6533332 号), 2021/10
- 2) 第 36 回高知県地場産業大賞 地場産業大賞, 産学官連携で生み出した接着材「KZR-CAD
マリモセメント LC」, 2021/12
- 3) 2021 四国産業技術大賞 最優秀革新技術賞, 「接着強さ」と「操作性」に優れた歯科用
接着材 KZR-CAD マリモセメント LC」の開発, 2022/2
- 4) 第 34 回 中小企業優秀新技術・新製品賞 優良賞, 歯科用接着材「KZR-CAD マリモセメ
ント LC」, 2022/4

本研究以外の研究実績

論文

- 1) 「大臼歯対応ハイブリッドレジンブロック「KZR-CADHR ブロック3 ガンマシート」, 溝渕真吾, 松浦理太郎, 加藤喬大, 山添正稔, *接着歯学誌*, **2018**, 36, 42-44.

学会発表

- 1) 松浦理太郎, 溝渕真吾, 加藤喬大, 安楽照男, 山本哲也, 「CAD/CAM ハイブリッドレジンの抗菌性および細胞毒性の評価」, 日本歯科理工学会 第66回秋期学術講演会, 東京, 2015. 10. 3, 口頭
- 2) 溝渕真吾, 加藤喬大, 山田文一郎, 安楽照男, 「切削加工用レジンの開発 (第4報) 接着性」, 日本歯科理工学会 第66回秋期学術講演会, 東京, 2015/10/3, ポスター
- 3) 溝渕真吾, 加藤喬大, 山添正稔, 安楽照男, 「切削加工用レジンの開発 (第5報) ブロック構成成分ごとの接着性」, 日本歯科理工学会 第67回春期学術講演会, 福岡, 2016/4/16, ポスター
- 4) 溝渕真吾, 加藤喬大, 松浦理太郎, 山添正稔, 「グラデーション構造のハイブリッドレジンブロックの開発」, 日本補綴歯科学会第126回学術大会, 神奈川, 2017/7/1, ポスター
- 5) 溝渕真吾, 加藤喬大, 「新規 CAD/CAM 用高強度レジンブロックの開発 (ブロック3)」, 平成29年度日本歯科補綴歯科学会 中国・四国支部学術大会, 山口, 2017/8.26, ポスター
- 6) 溝渕真吾, 加藤喬大, 山添正稔, 安楽照男, 「切削加工用レジンの開発 (第6報) フィラーの高充填化・高強度化」, 日本歯科理工学会 第70回春期学術講演会, 新潟, 2017/10/14, ポスター
- 7) 松浦理太郎, 溝渕真吾, 加藤喬大, 山添正稔, 安楽照男, 山本哲也, 「大臼歯用高強度レジンブロックの開発 (第2報) : *Streptococcus mutans* に対する抗菌性」, 日本歯科理工学会 第71回春期学術講演会, 大阪 2018/4/14, ポスター

- 8) 溝渕真吾, 前田直紀, 加藤喬大, 山添正稔, 「大臼歯適応ハイブリッドレジンブロックのクラウン厚みごとの破壊強度」, 平成 30 年度日本補綴歯科学会 中四国支部学術大会, 徳島, 2018/9/1, ポスター
- 9) 中野貴文, 溝渕真吾, 松浦理太郎, 加藤喬大, 安楽照男, 「ケイ酸カルシウム系セメントとコンポジットレジンの引張接着強さ (第 2 報: 硬化条件が及ぼす影響)」, 日本歯科理工学会第 72 回秋季学術大会, 北海道, 2018/10/6, ポスター
- 10) 加藤喬大, 中野貴文, 溝渕真吾, 松浦理太郎, 山添正稔, 安楽照男, 「新規ケイ酸カルシウム系セメントの開発 -第 3 報-X 線造影性を高めた MTA セメント」, 日本歯科理工学会 第 73 回春期学術講演会, 東京, 2019/4/20, ポスター
- 11) 溝渕真吾, 山添正稔, 「暫間用補綴物への応用を目的とした切削加工用ポリカーボネートの評価」, 日本デジタル歯科学会 第 10 回学術大会, 奈良, 2019/10/5, ポスター
- 12) 加藤喬大, 竹川知宏, 溝渕真吾, 松浦理太郎, 山添正稔, 安楽照男, 「ポリカーボネートの暫間用補綴物材料に対する適用性の評価」, 日本歯科理工学会 第 74 回秋期学術講演会, 長崎, 2019/10/5, ポスター
- 13) 溝渕真吾, 山添正稔, 「前歯部における CAD/CAM 用グラデーショナルブロックの色調評価」, 日本デジタル歯科学会 第 11 回学術大会, 愛知, 2020/4/25, ポスター
- 14) 溝渕真吾, 加藤喬大, 山添正稔, 「KZR-CAD HR ブロック 4 イーバ」の積層界面の方向ごとの曲げ強さ」, 日本歯科理工学会 第 78 回秋季学術講演会 WEB 開催, 2021/10/16, e ポスター
- 15) Shingo MIZOBUCHI, Takahiro KATO, Masatoshi YAMAZOE. Development of CAD/CAM resin composite block for second molar. International Dental Materials Congress 2022, 2022/11/4

特許

- 1) 特許第 6617205, 「歯科切削加工用複合レジン材料及びその製造方法」, 溝渕真吾, 加藤喬大, 隅田昌司, 佐藤雄司, 平林正貴, 大久保匡浩, 笹川淳, 登録日 令和 1 年 11 月 15 日
- 2) 特許第 6739809, 加藤喬大, 溝渕真吾, 松浦理太郎, 隅田昌司, 佐藤雄司, 「歯科用組成物, 及び該歯科用組成物を用いた歯科切削加工用複合レジン材料」, 登録日 令和 2 年 7 月 28 日

受賞

- 1) 経済産業省第 7 回「ものづくり日本大賞」経済産業大臣 優秀賞, 「世界初, フッ素徐放性を付与した CAD/CAM 用高性能歯科材料の開発」, 加藤喬大, 松浦理太郎, 溝渕真吾, 隅田昌志, 佐藤雄司, 2018/1
- 2) 2019 年度色材協会賞(技術賞) 自然で美しい歯の色調を再現するグラデーションカラー歯科材料の開発 「KZR-CAD HR ブロック 2 GR」, 「KZR-CAD ジルコニア グラデーション」, 加藤喬大, 田中秀和, 成清久純, 溝渕真吾, 水田悠介 2019/10

謝辞

本研究の遂行および本論文の執筆にあたり、終始熱心なご指導、ご鞭撻を賜りました高知工科大学環境理工学群 小廣和哉教授に心より感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、貴重なご指導、ご助言を多く賜りました高知工科大学環境理工学群 大谷政孝教授に深く感謝いたします。

本研究を遂行するにあたり、多くのご助言、ご協力を賜りました北陸先端科学技術大学院大学ナノマテリアルテクノロジーセンター 鬮凱氏に御礼申し上げます。

博士課程への進学のを快く与えて下さいました YAMAKIN 株式会社 代表取締役会長 山本裕久氏、代表取締役社長 山本樹育氏に深く感謝いたします。

また、本研究を進める上で有益なご助言と多大なるご指導を賜りました YAMAKIN 株式会社 技術顧問 安楽照男氏、顧問 山田文一郎氏、取締役 加藤喬大氏に心より感謝いたします。

既に卒業・修了された方々、研究室の同輩、後輩、の皆様のご助力が本研究を進めるにあたり、大きな力添えとなっていたことを記すとともに、心より感謝いたします。

溝渕 真吾