

### 第3研究班 歯科先進材料・技術の開発と応用研究班

#### CAD/CAMシステムによるラミネートベニアの開発

／○豊嶋 朗子, 若見 昌信, 高橋 徹也  
渡辺 官, 後藤 治彦, 大村 祐史, 會田 雅啓  
(松戸歯学部 第II補綴学講座)

【目的】セラミックラミネートベニア作製は、熟練した技術と複雑な製作過程が要求され、さらに陶材の焼成に伴う収縮から適合性に問題がある。そこで、品質レベルの一定化および省力化を目的としたCAD/CAM(Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing)システムによるベニアの作製を試み、適合性について従来の作製方法と比較検討を行った。

【方法】エポキシ顎模型の上顎右側中切歯に、各5個の支台歯形成を行った。エナメル質量が多い歯冠辺縁部は削除量を大きくした。支台歯を印象採得、作業模型を作製し、これらからベニアを作製した。

CAD/CAMシステムとしてはGN-1システムを用い、材質はGN-1セラミックブロック、従来法はラミネート用の陶材にて作製した。それぞれ作製されたベニアを瞬間接着剤にてエポキシ支台歯に固定し、即時重合レジンにて包埋、歯冠近遠心中心部で長軸方向に切断した。切断面を研磨した後、切

端部(A点)、中央部(B点)、歯頸部(C点)で間隙を測定した。

【結果】GN-1値はA点で平均 $136\mu\text{m}$ 、B点で $218\mu\text{m}$ 、C点で $180\mu\text{m}$ であった。従来法は、A点で平均 $46\mu\text{m}$ 、B点で $22\mu\text{m}$ 、C点で $38\mu\text{m}$ であった。

【結論】GN-1用セラミックブロックは物質的には安定しているため、支台歯との適合性は良好であるはずであるが従来法よりも間隙が大きい。本システムは、レーザー光によってワックスアップおよび形成面を読み取るが、形成面の凹凸やアンダーカット部にはレーザー光が正確に到達できないため、CADによる計測時に誤差が生じてしまうと考えられる。今回は十分な審美性を得るため、支台歯の切端部及び両隣接面部で切削量を多くしたため溝となり、その部分に計測誤差が生じたと思われる。今後は、CAD/CAMに適したラミネート形成法と専用ソフトの開発が必要であると考えられる。

## 放電プラズマ法による快削チタン材料の開発

### 第1報 焼結条件と機械的性質

○根本君也, 奥野 攻, 西山典宏, 鹿島宗幹  
日大・松戸歯・理工, 東北大院・歯・歯科生体材料

Machinable titanium developed spark plasma sintering technique

Part 1 Condition of spark plasma sintering and mechanical properties

K.NEMOTO, OKUNO, N.NISHIYAMA, M.KASHIMA

Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Department of Oral Rehabilitation and Materials Science, Graduate school of Dentistry, Tohoku University

[目的]

チタンは耐食性や生体安全性の高い金属であることから、医用材料としても応用されつつあり、歯科においてはインプラント埋入体、クラウンブリッジや床用材料として用いられている。

しかし、酸化し易く湯流れが悪いため、鋳造が困難であり、最近普及しつつある歯科用CAD/CAM装置でも切削性が悪いため加工時間や精度などの面に難点があり、加工性に問題がある。

そこで放電プラズマによる焼結法を用いて合金化し、快削性のチタン材料の開発を試みた。

放電プラズマ焼結法 (SPS) は、金属粉末を型に填入して加圧し、真空中で通電してプラズマを発生させ、粒子表面が清浄になった状態で温度で焼結を行う。

[材料および実験方法]

材料は表1に示すチタン、銀、アルミニウム、銅の粒子を用い、試作合金の組成はチタン粒子に各種金属粒子をそれぞれの重量で混合した。

焼結は金属粉末を内径15mmのカーボン製ダイスに充填した後、放電プラズマ焼結装置に設置して真空中で加圧通電し、焼結をおこなった。温度はプログラムによって制御し、室温から700°Cまで7分・3分係留・800°C5分係留を基準とした。実験中の温度・変位 (試験体の厚さ)・圧力・電流・真空度の電圧をPCに取込み、経時的に監視した。

試験体は焼結した合金を注水下の低速ダイヤモンドカッターを用いて厚さ2mm、幅4mm、長さ20mmに切断した。

測定は硬さがマイクロピッカース硬さ計 (島津) を300g・15秒間、曲げ試験が万能試験機 (シンコー, TCM-500CB) を3点曲げ2mm/分、摩擦摩耗試験がフリ

クションプレーヤー (レスカ, FPR-2000) を37°C水中で用い、直径5mmのジルコニア球状圧子に負荷10N・摩擦速度1cm/秒の条件で用いた。

[結果および考察]

理論密度はおおよそ97%であった。

SPS焼結した合金の機械的性質を表2に示す。

硬さはチタン成形板と粉末焼結したTiが約460Hkでほぼ同じく、TiにAg20%の添加で約30%高くなり、Al5%の添加で16%低くなり、Cu5%では相によって最大値とほぼ最小値を示した。

曲げ試験の結果はPCに取込んだ値から応力を算出し、たわみ曲線を求めた。

最大曲強さはチタン成形板より粉末焼結した100%Tiが8%ほど高く、Alの添加が30%、Cuの添加が18%高くなった。

たわみはチタン100%が3mm以上、AgとCuの添加が0.8mmと減少し、Al添加が約0.6mmで最小値であった。曲げ弾性率は粉末焼結すると高くなり、100%Tiが40%、Agの添加が78%、Al添加が100%、Cuの添加が16%高くなった。

摩擦摩耗は粉末焼結すると全て低くなり、100%Tiが15%、Agの添加が5%、Al、Cuの添加が約15%低くなった。

すなわち、焼結によって多少硬さ、弾性率が高くなり、摩擦摩耗が減少した。曲げ強さはAgの添加で低くなり、Alの添加で高くなった。たわみは金属の添加によって大きく減少することがわかった。

表1 金属粒子

	記号	直径 $\mu\text{m}$	製造
チタン	Ti	90~150	高純度化学
銀	Ag	105~150	石福金属
アルミニウム	Al	90~120	高純度化学
銅	Cu	35~80	高純度化学

表2 SPS焼結合金の機械的性質

		Ti板	100%Ti	20%Ag	5%Al	5%Cu
硬さ	Hv	450	465	578	375	481
曲強さ	Mpa	1253	1356	1003	1653	1481
たわみ	mm	3.45	3.15	0.83	0.57	0.82
曲げ弾性率	GPa	25	36	45	51	41
摩擦摩耗		0.30	0.25	0.29	0.26	0.26

## Ankylos®-Implant-System におけ

### るボーンコンデンサーの使用経験

○加藤仁夫, 中台麻美, 臼井弘明, 中田浩史,  
岡本 茂, 矢崎貴啓, 遠藤弘康, 飯島守雄,  
田中孝明, 中野裕理, 石井達郎, 浅賀 寛,  
小林喜平, 大竹繁雄

日本大学松戸歯学部 インプラント診療科

#### I 目的

上顎骨に対するインプラント埋入は骨質や解剖学的特性から, その適応に制限があった. そのため上顎洞底挙上術やGBRテクニックが行われ適応範囲が飛躍的に拡大したが, 術式が難しい上に患者に侵襲を強いることになる. 一方上顎の骨構造を考慮したオステオトームテクニックはエンジンをを用いずに骨掘削する方法で安全かつ操作が簡単で骨質が緻密でない場合, 骨幅が狭い場合, ソケットリフトやサイナスリフトに応用できる. 今回我々はAnkylos®-Implant-Systemボーンコンデンサーを用いたオステオトームテクニックでフィクスチャー埋入手術を行なった症例を経験したので報告する.

#### II 方法

骨窩洞は手術用ステントに合わせて最初にポジショニングマーカー, 次いでパイロットコンデンサーを用いた. ボーンコンデンサーにはフィクスチャーの長さに合わせて目盛りが付記してあり, 径に合わせて3タイプを使い分けた. ボーンコンデンサーの使用状態, 術前・術後の頬舌側径と初期固定の状態を測定した.

#### III 結果

エンジンバーを使用せずにインプラント骨窩を形成できた. ボーンコンデンサーを用いて歯槽部を押し広げることにより裂開・穿孔を防げた. 骨を緻密に出来るためフィクスチャーの初期安定性に優れていた.

#### IV 考察および結論

ボーンコンデンサーは上顎インプラント埋入手術に欠くことの出来ないインスルメントである.

生体用新チタン合金の開発

—マイクロCTによる骨梁観察—

○諏訪武利<sup>1)</sup>、町田 健<sup>1)</sup>、寒河江登志朗<sup>2)</sup>、中田浩史<sup>1),3)</sup>、岡崎義光<sup>4)</sup>、小林喜平<sup>1)</sup>

日本大学松戸歯学部第I補綴学講座<sup>1)</sup>、第II解剖学講座<sup>2)</sup>、インプラント診療科<sup>3)</sup>、産業技術総合研究所つくば東事業所人間福祉医工学研究部門<sup>4)</sup>

Development of New Titanium Alloy for Living Body: Analysis of Bone Trabeculae Structure with a Micro CT

○SUWA T<sup>1)</sup>, MACHIDA T<sup>1)</sup>, SAKAE T<sup>2)</sup>, NAKADA H<sup>1),3)</sup>, OKAZAKI Y<sup>4)</sup>, KOBAYASHI K<sup>1)</sup>

Department of Complete Denture Prosthodontics<sup>1)</sup>, Anatomy II<sup>2)</sup>, Clinic of Implantology<sup>3)</sup>, Nihon University School of Dentistry at Matsudo (Chiba), National Institute of AIST.(Ibaraki)<sup>4)</sup>

I 目的：著者らのグループでは、細胞毒性が指摘されていない合金元素 (Zr, Nb, Ta) を Ti に添加し、生物学的安定性および耐食性が高く、しかも高強度、高延性を有する Ti-15Zr-4Nb-4Ta 合金 (以下 15-4-4) の開発を行っている。15-4-4 は今日までに溶出試験、耐食性試験、細胞適合性評価試験、ラットを用いた埋入試験等を行い生体適合性に優れた合金であることを報告してきた。本研究は、引張り試験後にマイクロCTを用いて15-4-4周囲の骨梁形成について解析を行い若干の知見を得たので報告する。

II 材料ならびに方法：試験片は、直径 3.1 mm、長さ 30 mm の円柱状とした。材料表面にはプラスト処理を施した。実験動物は体重約 3.0 kg の New Zealand White Rabbit を用い、試験片は全身麻酔下にて大腿骨近心端より埋入した。実験動物は 4, 8, 16, 24 週間後に屠殺し、骨梁構造の解析を行なった。骨梁構造解

析は、東芝社製 TOSCANER-31300uhd を用いて行った。III 結果：マイクロCTを用いて15-4-4周囲の骨梁構造について解析した結果、15-4-4周囲には、緻密な骨梁構造が観察された。さらに、経時的な新生骨梁においては構造変化が確認できた。

IV 考察および結論：マイクロCTを用いた骨梁構造解析は15-4-4において緻密な新生骨梁構造が観察され、生体応用への可能性が示唆された。さらに、高分解能を有するマイクロCTは非侵襲的に皮質骨あるいは海綿骨等の構造を鋭敏に測定できる有用な方法のひとつであると考えられた。

(E-mail : suwa@mascat.nihon-u.ac.jp)

## Preparation of Polyfluoroalkyl acrylate beads for Dental Materials

Yukimitsu WAKASUGI, Katsumichi ONO, Junichi MEGA\*, Ryouusuke HAYASHI\*, and Toshio KUBOTA

Department of Materials Science, Ibaraki University, 4-12-1 Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan

\*Nihon University School of Dentistry at Matsudo, 2-870-1 Sakae-cho-nishi, Matsudo, Chiba 271-8587, Japan

The preparation of the “bacteria-proof” surface was tried by using of perfluoroalkyl acrylate (1) and/or its polymer (2) as additives in the making procedure of artificial teeth with denture. Generally, the denture is made by polymerization in temperature-programmed water bath of methyl methacrylate (MMA) in the presence of its polymer (PMMA)-beads as filler.

At first, elemental analysis by ESCA, water contact angle and cell adsorption of bacteria (*S. mutans*) of the surface of samples that made by simple annexing of 1 to MMA-PMMA system were investigated. Although the difference between the water contact angle of the fluorine-containing samples and the control sample (MMA-PMMA) was not observed, the cell adsorption of bacteria was suppressed in some of the fluorine-containing samples (Fig. 1). The concentration of fluorine of the surface was found to be relatively low and not to be uniform by ESCA.

The use of fluorine-containing polymer filler instead of PMMA filler was expected as effective method for the uniformity and the enrichment of the concentration of fluorine on the denture surface. The dispersion polymerization in methanol was adopted for the purpose of controlling the particle size of the fluorine-containing polymer beads. Such co-polymerization of perfluorooctylethyl acrylate (1c) and perfluorobutylethyl acrylate (1d) with MMA afforded the desired polymer beads. When the ratio of 1 to MMA was 15:85 (w/w), the average diameter of the particles was 5 $\mu$ m (Fig. 2). In the case of 1c, the homo-polymer type beads were obtained. It was found that the particle size could be controlled in the range of 0.5-20 $\mu$ m by the ratio of 1 to MMA.

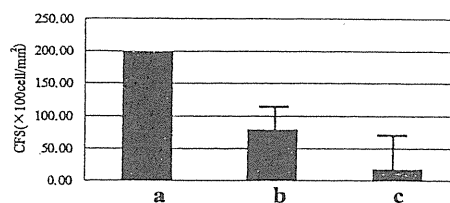


Fig. 1 Suppression of cell adsorption of *S. mutans* on fluorine-containing sample (a; MMA, b; 1/total monomer = 0.10 (w/w), c; 1/total monomer = 0.10 (w/w) polished sample surface)

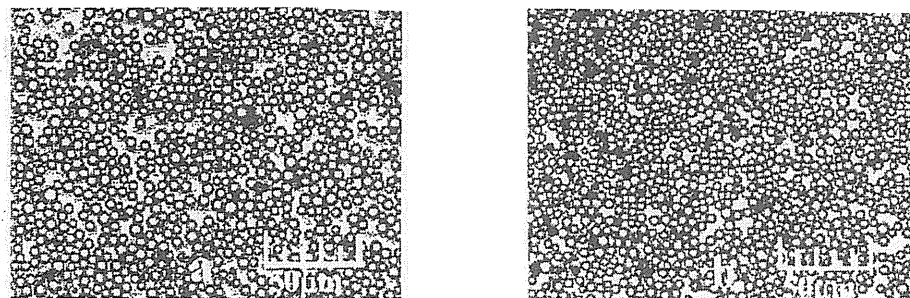


Fig. 2 Microscope photographic views of polymer particles (1/total monomer = 0.15 (w/w)). a; 1c, b; 1d

# 歯科材料を指向するポリフルオロアルキルアクリレート類 ポリマービーズの創製

若杉 幸満\*1, 林 龍介\*2, 妻鹿 純一\*3, 久保田 俊夫\*4

要旨：本研究では，防汚特性が期待できるペルフルオロアクリレートポリマーを添加剤として使用し，細菌排除性義歯床表面の創製の検討をした．含フッ素ポリマーセグメントを表出させる方法として含フッ素ポリマービーズ型フィラーに着目し，メタノール中で安定剤存在下の分散重合法の採用により平均粒径5ミクロンの単分散粒径ビーズの調製を達成した．

キーワード：表面局在化，分散重合，含フッ素ポリマービーズ型フィラー

## 1. 緒言

近年，医療水準の向上等により日本では高齢者の人口が急激に増加した．これに伴い，有床義歯患者数も増加する傾向にある．特に，介護を必要とする寝たきり高齢者の義歯の管理は，本人の衛生面だけでなく，介護者への負担の面から見ても今後その重要性が増すことは確実視されている．

現在でも不満が多いとされる義歯床の問題を解決するためには，単なる適合性向上だけではなく，防汚特性の向上が不可欠である．特にデンチャープラークに対する防汚特性の向上は，高齢者の誤嚥性疾患の防止に効果が大きいと予想される．この問題に対処すべく，現在までに学界・歯科業界等では，主に義歯床への抗菌剤の添加により疾患原因菌の排除を模索してきた．しかしながら，高齢者に対する抗菌剤の使用は必ずしもポジティブな効果を及ぼさない．また，新たな床用材料の開発も盛んに行われているが，現在実施されている義歯作成行程から大きく逸脱することになり，歯科医師・歯科技工士は新

たな技術習得が必要となるため高齢者への適用が遅延することになる．

本研究では，高い防汚特性が期待できる含フッ素アルキルエステル構造を持つモノマーあるいはポリマーを，一般的な義歯床作成過程で添加剤として用いることにより，新たな技術を習得することなしに細菌排除性義歯床表面の創製を検討した．研究初期段階で，義歯床作製過程で含フッ素モノマーの単純添加した場合の効果を検討したが，共重合した試料表面への含フッ素ポリマーセグメントの効果的局在化が実現できず，安定した結果を得ることができなかった．そこで，含フッ素ポリマーセグメントを表出させる方法として含フッ素ポリマービーズ型のフィラーに着目し，その調製を試みた．

## 2. 結果と考察

### 2.1 含フッ素アルキルアクリレートモノマーの単純添加に対する検討

フッ素原子は，すべての原子の中でもっとも強い電気陰性度を持つため，含フッ素化合物で

\*1 茨城大学大学院理工学研究科物質工学専攻 2年

\*2 日本大学松戸歯学部歯科学研究科障害者歯科学専攻 3年

\*3 日本大学松戸歯学部 教授

\*4 SVBL A-II グループ 茨城大学工学部物質工学科 助教授

Table.1 表面の元素組成及び水<sup>a</sup>に対する接触角

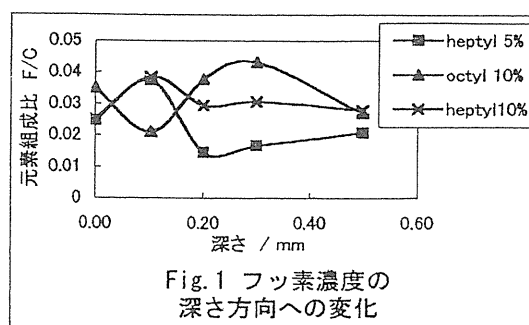
sample	ESCA					contact angle
	F1s	O1s	C1s	F/C	O/C	
control	1.12	14.87	83.99	1.33E-02	1.77E-01	66.9
PFOA 5wt%	1.11	21.93	74.94	1.39E-02	2.93E-01	68.3
PFOA 10wt%	1.08	19.20	79.71	1.35E-02	2.41E-01	59.3
DFHA 5wt%	1.74	15.58	82.67	2.10E-02	1.88E-01	64.8
DFHA 10wt%	1.68	19.63	78.68	2.14E-02	2.49E-01	64.6

<sup>a</sup>2回蒸留水を使用した

は結合の分極率が小さくなる。その結果ポリフルオロ化合物では、分子間の相互作用が弱められ、表面張力の低下が起こり撥水・撥油性を示す<sup>1)</sup>。ペルフルオロアルキル鎖 $-(CF_2)_n-CF_3$ を有する化合物では、C-F結合距離が小さいために、フッ素原子が炭素鎖の周囲を隙間なく埋めつくした棒状の構造をもっている<sup>2)</sup>。そのため分子鎖では、フッ素原子同士の強い反発により曲がりにくく、ペルフルオロアルキル鎖の末端基 $-(CF_3)$ が表面に整然と配置され<sup>3)</sup>、表面エネルギーの小さい面を形成する。本研究ではこれらの特性を利用して、含フッ素モノマーを加熱重合用レジンキットに添加・重合し、その表面元素組成、水に対する接触角、細菌付着性を検討した。一般的に使用される義歯床用加熱重合レジンキットにはメチルメタクリレート(MMA)、ポリメチルメタクリレート(PMMA)が用いられており、これらとの反応性を考慮して含フッ素モノマーとして1H,1H-perfluorooctylacrylate (PFOA), 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Dodecafluoroheptyl acrylate(DFHA)を添加した。表面の元素組成測定にはX線光電子分光装置(島津製作所製, ESCA750)を用い、菌付着試験には, *C.albicans* ATCC90029株を使用し顕微鏡計測した。表面の元素組成及び水に対する接触角の測定結果をTable 1にまとめたが, MMA/PMMA系レジンの水に対する接触角(約 $67^\circ$ )に対して, 含フッ素モノマーを添加した試料では, いずれの場合も有意差は認められず期待した特性を得ることができなかった。表面のフッ素濃度が約1%ほど

であることから最表面へのフルオロアルキル基の局在化は起こっていないと考えるのが妥当である。

そこで、フッ素濃度の深さ方向への変化を0.1mm単位で調べた。(Fig.1)グラフが示す通り含フッ素モノマーの種類やその添加量によってフッ素濃度分布がばらばらであり、表面近傍でのフルオロアルキル基の局在化が起こっていないことが確認された。



一般にペルフルオロアルキル鎖 $-(CF_2)_n-CF_3$ を持つモノマーは表面エネルギーが著しく低いいため表面張力の低い物質との界面(例えば空気やポリエチレンとの界面)では、フルオロアルキル基が表面に配列して重合が進む。本実験では恒温水槽で水と接触した状態で塊状重合を行っているため、表面張力の高い水との界面では含フッ素モノマーの局在化は起こりにくいと考えられる。

これらの試料表面の菌付着試験の結果をFig.2に示したが、グラフが示す通り含フッ素モノマーを添加したものでは、標準試料と比較し

て菌付着性にほとんど変化は見られなかった。表面がポリフルオロアルキル基(-CF<sub>3</sub> など)で覆われた表面エネルギーの低い材料表面には、プラークが付着しにくいことは多数の報告例から明らかである<sup>4)</sup>。従って、口腔内での汚染を考えた場合には、ポリフルオロアルキル鎖の導入はかなり効果的であると考えられるが、今回の方法論では、表面含フッ素ポリマー層が効果的に生成していないために菌付着性が抑制されなかったことは妥当である。

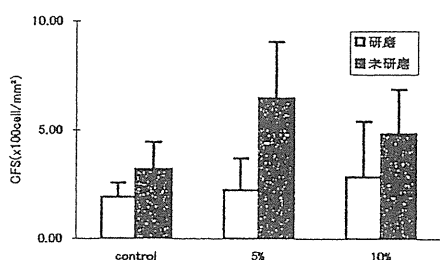


Fig. 2 菌付着抑制グラフ

## 2.2 含フッ素ポリマービーズの創製

前節の結果を踏まえて、義歯床材料表面に含フッ素ポリマー層を創り出すことに重点を置いて研究を進めることとした。義歯床材料用に使用される加熱重合レジンキットは、ごく微量の重合開始剤(benzoyl peroxide : BPO)を含む球状のPMMA フィラーと、約1%の架橋剤(ethylene dimethacrylate : EDMA)を含む MMA モノマー液から構成されている。PMMA フィラーは、約100 μm, 50 μm, 10 μm の3種類の異なる大きさの粒子がある (Fig.3)。これにより細密充填された大粒径ビーズの間にさらに細かなポリマービーズが入り込むことにより高い強度の義歯床が作成できる。

そこで、義歯床作成過程と同様に含フッ素ポリマービーズと含フッ素モノマー液の混合物を重合するという手法に着目した。この方法を用いるためには、含フッ素ポリマービーズの作成が不可欠であり、その生成を試みた。

ポリマービーズを合成する方法として通常用

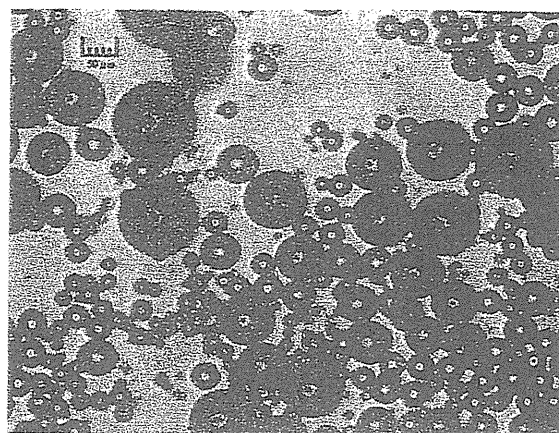


Fig. 3 PMMA フィラー (×100)

いられているのは懸濁重合法である<sup>5)</sup>。しかしながらこの方法を用いた場合、ポリマービーズの粒径コントロールはきわめて困難である。一方、J.W.Kim らは、均一粒径ポリマービーズの作成方法として PMMA の分散重合法を採用して、優秀な結果を報告している<sup>6)</sup>。本研究でもこの方法を利用し、含フッ素モノマーとのコポリマービーズの創製を試みた。典型的な重合仕込み比率を Table2 に示した。なるべくフッ素濃度の高いポリマービーズを作成すべく含フッ素モノマーの MMA に対する添加量を変化させて重合を検討した。

Table. 2 分散重合の仕込み比

Ingredient	Weight(g)
monomer	1.000
polyvinylpyrrolidone	0.400
Aerosol-OT	0.045
AIBN	0.010
Methanol	8.545

Polymerization condition: Temperature: 55°C ,  
Rotation rate: 40rpm , Reaction time: 24h

まず、添加モノマーとして、ペルフルオロアルキル鎖の末端が-CF<sub>3</sub>であるPFOAを用いてビーズの作成を行った。PFOA添加量が10wt%を超えた試料では粒子の凝集が起こり大きな塊状のみポリマーが得られた。分散重合において球状にポリマーが得られるかどうかは添加する



Table 3 ポリマービーズの得られた場合の仕込み比及び粒径・分子量

monomer <sup>a</sup>	添加濃度 (wt%) <sup>b</sup>	粒径(μ m)	数平均分子量 (Mn)	重量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)
MMA のみ	—		3.759E+04	1.451E+05	3.860
PFOA	10		2.370E+04	7.173E+04	3.027
C4FA	10	2.5	5.141E+04	1.758E+05	3.420
	15	5	6.299E+04	1.581E+05	2.510
	20	10	5.171E+04	1.227E+05	2.373
	50	10	4.701E+04	6.472E+04	1.377
C8FA	10	2.5	4.635E+04	1.140E+05	2.460
	15	5	5.358E+04	1.292E+05	2.411
	20	5	5.000E+04	1.205E+05	2.410
	25	7.5	4.777E+04	1.072E+05	2.244
	50	2.5	2.139E+04	3.877E+04	1.813
	100	<1 μ	溶媒に溶けず	溶媒に溶けず	—
C6FMA	10	—	35410	102200	2.886
	15	—	32200	136700	4.245
	20	—	33430	98570	2.949

安定剤とモノマーおよび/あるいはポリマーとの相互作用が効果をもつと考えられる。そこで、新たに 2-(perfluorohexyl)ethylmethacrylate (C6FMA), perfluorooctylethylacrylate(C8FA), perfluorobutylethylacrylate(C4FA)の3種類の含フッ素アクリレート系モノマーを用い分散重合を行った。ポリマービーズが得られた場合のモノマー仕込み比及び粒径中央値, 分子量などを Table3 に示した。いずれのモノマーを用いた場合も PFOA よりも高濃度の含フッ素ポリマービーズの合成が可能となった。ポリマーが球状になるかどうかは, 添加した安定剤との相互作用の他にも様々な因子が考えられるが, 今回の実験結果からペルフルオロアクリレート類の構造の違いが要因のひとつであることが確認できた。PFOA は, エステル酸素とペルフルオロアルキル鎖の間に CH<sub>2</sub> が 1 つ挿入された構造である。新たに用いた 3 種類のペルフルオロアクリレート類は, エステル酸素とペルフルオロアルキル鎖の間に CH<sub>2</sub> が 2 個挿入された構造である。後

者の構造をもつペルフルオロアクリレート類の方が, ペルフルオロアルキル鎖の電気吸引性のビニル部位への効果は 2 個の CH<sub>2</sub> の存在により低下するため, MMA との共重合性は向上すると考えられる。また, エステル酸素とアルキル基炭素との結合は PFOA と比較して安定で加水分解を受けにくくなる。しかし, 安定剤との相互作用などについてはデータがないため PFOA と 3 種のアクリレートの重合性の差がどのように粒子化と関連するかは議論できない。生成したポリマービーズを偏光顕微鏡で観察したところ, 多くの場合にシャープな粒径分布のポリマービーズが得られたことが確認できた。(Fig.4) ポリマービーズの粒径は, 25wt%までは含フッ素モノマーの添加量により増加した。高機械強度の歯科材料を作成するためには, 粒径の異なる数種類のポリマービーズが必要となる。実験結果から, 含フッ素モノマー仕込み比によりある程度の粒径コントロールが可能であることを見出した。分散重合による粒径コントロールに

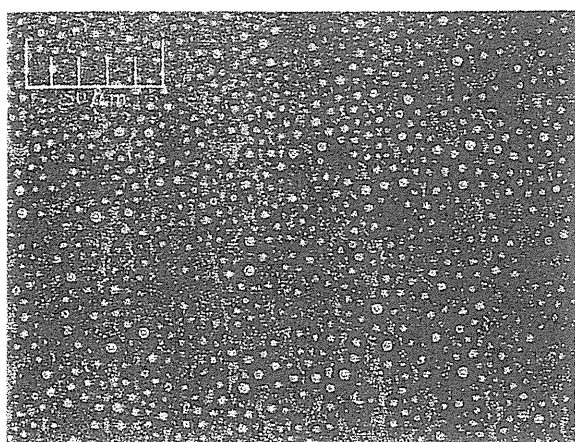


Fig. 4 C8FA15wt%(×400)

は、添加する安定剤や界面活性剤の種類と添加量、重合時の攪拌速度など様々な因子が考えられる。今後含フッ素モノマー添加比率を固定してほかの因子を変化させれば、粒径コントロールの因子を絞り込めると考えている。

さらに、生成したポリマービーズの平均分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー(JASCO : Gulliver900, Column: PLgel 5  $\mu$  MIXED-C, Eluent: THF)で測定したところ、含フッ素モノマー添加量 15wt%で最大値をとり、その前後でなだらかな減少が認められた。種々の含フッ素モノマーの分子量は、MMA の分子量(100.)に対し約 3~5 倍であるため添加量の増加とともに分子量も増加すると考えられるが、含フッ素モノマーを 15wt%添加したときに最大分子量を示すという結果は、コポリマー中にある程度の数の含フッ素アルキルアクリレートセグメントが導入されると重合が停止する確率が高くなることを示唆している。

ここで問題となるのは、MMA モノマーと含フッ素モノマーとの重合性である。GPC により得られたクロマトグラムが狭い単一ピークであったことから、分散重合により得られたポリマービーズが交互性を持つコポリマーかブロックコポリマーかあるいはランダムコポリマーであることは判断できるが、重合の交互性を考察することはできない。重合の交互性の考察にはモ

ノマー反応性比を求める方法が一般的である<sup>7)</sup>。モノマー反応性比は、共重合におけるモノマーの反応しやすさを表しているため、共重合体中のモノマーの交互性はこの値によって決定できる。MMA と各含フッ素モノマーの反応性比は、モノマー中の含フッ素モノマーモル分率と共重合体中の含フッ素モノマーモル分率の関係を示す共重合曲線から考察できる<sup>8)</sup>。この重合曲線作成には、NMR を用いる方法が知られており<sup>9)</sup>今後検討する予定である。また、含フッ素モノマー添加量の増加とともに分子量分布幅が小さくなった。通常の付加重合系高分子では、分子量分布が 1.5~2.0 の値をとることが知られている<sup>10)</sup>。高反応率のビニル系高分子では、その値が 2~5 の値をとる<sup>10)</sup>。今回行った分散重合で合成した MMA ビーズでは、分子量分布が 3.860 という高い値を示し、含フッ素モノマーを添加することによりその値が減少していったことから、含フッ素セグメントがラジカル末端になった場合の反応率は MMA セグメントがラジカル末端になった場合よりも低いことが示唆される。

### 3. 問題点と今後の予定

長鎖のペルフルオロアルキル基を持つモノマーを用いると、低表面エネルギーの表面を形成できるという利点はある<sup>3)</sup>が、生成したポリマーのガラス転移温度を低くする<sup>11)</sup>という欠点もあるため、室温では床用材料には適さない。ガラス転移温度の高い MMA(105℃)と共重合させることにより、この欠点の改善が可能と考えられるが、共重合体のモノマー交互性の良否によりガラス転移温度が変化するため<sup>12)</sup>、ポリマービーズのガラス転移温度についてさらに詳しく検討していく必要がある。

今回、含フッ素ポリマービーズの作成に成功したが、これを用いて義歯床作成用レジンキットと同様に含フッ素ポリマービーズと含フッ素モノマー液を用いて重合組成物を作製し表面特性、生化学的特性を検討する。

#### 参考文献

- 1)中岡章吾：修士学位論文，pp.1，1999
- 2)里川孝臣：機能性含フッ素高分子，日刊工業新聞社，pp. 6
- 3)里川孝臣：機能性含フッ素高分子，日刊工業新聞社，pp. 6
- 4)Quiryen M., et al : The influence of surface free-energy on planimetric plaque growth in men, J Dent Res, pp.796-799, 1989, 68(5)
- 5)大津隆行：高分子合成の化学，化学同人，pp.41
- 6)J.W.Kim, K.D.Suh : Highly monodisperse cross-linked polymethylmethacrylate micro-particles by dispersion polymerization, Colloid Polym Sci, pp.66-72, 1999
- 7)大澤善次郎：入門高分子科学，裳華房，pp.64-65
- 8)大澤善次郎：入門高分子科学，裳華房，pp.64-65
- 9) B.Ameduri, B.Boutevin : Copolymerization of fluorinated monomers:recent developments and future trends, Journal of Fluorine Chemistry, pp.53-62, 2000, 104
- 10)大澤善次郎：入門高分子科学，裳華房，pp.183
- 11)小野木重治：高分子材料科学，誠文堂新光社，pp.78
- 12)Fred.W.ビルマイヤー 著，田島守隆 訳：高分子化学教科書，東京電機大学出版局，pp.232

## フッ素系モノマーを用いた床用レジンの改質に関する研究

○林 龍介<sup>1)</sup>・妻鹿 純一<sup>1)</sup>・梅澤 幸司<sup>1)</sup>・久保田 俊夫<sup>2)</sup>・若杉 幸満<sup>2)</sup>

日本大学松戸歯学部障害者歯科学教室<sup>1)</sup>，茨城大学工学部物質工学科<sup>2)</sup>

目的：要介護高齢者及び肢体不自由者自身がブラシで義歯を清掃することは困難なことが多く，介護者に頼らざるを得ない場合がある．この問題を解決する方法の一つとして，防汚性あるいは付着物除去の容易な表面性状を持った新しい床用材料の開発が考えられる．本研究では，広汎に用いられている床用加熱重合レジンにフッ化炭素鎖を持つアクリル酸モノマーを添加し，物性及び細菌等の付着性について検討を行った．

方法：フッ素系モノマーとしてDodecafluoroheptyl acrylateを義歯床用加熱重合レジン（松風バイオレジン & reg ;）に液量比10%添加し，通法に従い重合し，試料片とした．物性評価にはESCAを用いたフッ素濃度の分布および試料表面の水に対する接触角の測定，ならびに位相差顕微鏡による試料表面の観察を行った．細菌の付着性については，試料片を菌（*Candida albicans*）液に1時間振蕩培養した後，単位面積あたりに付着した菌数を培養法により測定した．さらに比色計を用いコーヒ色素による着色実験を行った．

結果：試料表面のフッ素濃度は低く，表面直下ではフッ素鎖の表面方向への配向は観察されたが，分布はほぼ均等であった．また試料表面に表出する面積の大半をPMMAが占めており，フッ素鎖が存在する介在部は極めて少なかった．対照試料およびフッ素添加試料における接触角はそれぞれ65.3°，64.9°であり，菌付着量，着色量においても両者に差は認められなかった．

結論：フッ素原子が表出した表面は非極性であるため，その導入により材料に耐水性および防汚性を与えることができる．しかし今回の実験から床用レジンを改質するためには，モノマーの改質のみならず，充填用ポリマーの改質の必要性が示唆された．現在，フッ化アルキルアクリレートを含むMMA共重合体ポリマーの作製に成功し，これを用いた表面の改質において良好な結果（接触角90°）を得ている．このポリマーを用いた結果も併せて報告する予定である．

## DEVELOPMENT OF DENTURE BASE MATERIAL BY PREPARING POLYFLUOROALKYL ACRYLATE BEADS.

Ryosuke Hayashi\*, Koji Umezawa, Yukimitu Wakasugi, Toshio Kubota, Junichi Mega

Nihon University School of Dentistry at Matsudo Department of Dentistry for the Disabled.

*Scientific Research Paper*

**Purpose:** The purpose of this study was to prepare a new resin copolymer containing fluoroacrylic monomer to inhibit bacterial adhesion and to make easy to remove, if any, adhered substances to denture base.

**Introduction:** Previous study showed that  $10^{11}$  bacteria inhabit in 1g of denture plaque, which is almost same level with dental plaque. However, it is difficult for dependent elderly or physically handicapped people to clean their artificial dentures by themselves. In this study, we tried to develop a new denture base material by using a fluorinated acrylic polymer, since fluorine-containing polymers have been proved to be extremely low energies.

**Material and Method:** Copolymer beads composed of 75% of methyl methacrylate (MMA) and 25% of perfluorooctylethyl acrylate or perfluorobuthylethyl acrylate were prepared by dispersion polymerization method as described by Kim & Suh (Colloid Polym Sci, 1999). Test specimens were obtained by heat polymerization, which was same with ordinary laboratory procedure in the processing of dentures. The distribution of fluorine concentration in specimens was measured by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA), and polymerization characteristics was also measured by differential scanning calorimetry (DSC). Bacterial adherence to test specimens was examined by using *Candida albicans* (*C. albicans*) as described by Otake et al. (Caries Res, 1992).

**Results and Conclusions:** As for the depth profile of fluorine concentration, ESCA indicated the maximum value of F/C atomic ratio at 0.2 mm in depth from the surface of the trial specimens. DSC showed two glass transition temperatures in the low temperature region and high temperature region. This result indicates that C8F and MMA did not compete alternately. The adherence of *C.albicans* to new acrylic resin containing fluoroacrylate was significantly lower than control specimens without fluoroacrylate.

This study was partially supported by Grant from the Ministry of Education, Culture, Sports Science and Technology to promote 2001-Multidisciplinary Research Projects.

# 細菌排除性義歯床材料を指向する含フッ素ポリマービーズの創製

(茨城大工・日大松戸歯<sup>a)</sup>) ○杉澤育美, 若杉幸満, 林 龍介<sup>a</sup>,  
妻鹿純一<sup>a</sup>, 久保田俊夫

## Preparation of fluorine-containing polymer beads for the denture base material

Ikumi Sugisawa, Yukimitsu Wakasugi, Ryosuke Hayashi, Jun-ichi Mega, Toshio Kubota  
Department of Materials Science, Ibaraki University, Nakanarusawa, Hitachi, Ibaraki 316-8511, Japan  
School of Dentistry at Matsudo, Nihon University, Matsudo, Chiba, Japan  
t.kubota@mx.ibaraki.ac.jp

The dispersion co-polymerization between MMA and polyfluoroalkyl methacrylates provided polymerbeads suitable for denture base material. The cell adsorption test of the test pieces using the fluorine-containing beads as filler indicated the suppression of *C. albicans*.

### 1. 緒言

我々のグループでは、高齢者、特に寝たきり高齢者の義歯の管理不備に起因する疾病の予防及び介護負担の軽減を目指して、防汚表面の形成に期待できる含フッ素アクリレートあるいはそのポリマーを添加剤として使用し、細菌排除性義歯床表面の創製を検討している。

前回の討論会では、1) 義歯床作成キット(MMA + PMMAbeads)への含フッ素アルキルアクリレートの単純添加法、2) 含フッ素アクリレート(1)とMMAとの分散共重合によるコポリマービーズの調製について報告した。具体的には、含フッ素アルキルアクリレートを主モノマーであるMMAに単純添加した試料と一般的なMMA / PMMA系レジン義歯床との間に表面物性の有意差は認められなかったが、一部の試料で *S. mutans* の菌付着抑制効果が認められたことから、均一な高濃度フッ素表面を生成できれば安定した菌付着抑制効果が得られると判断し、義歯床作成レジンキットのPMMAビーズの代わりに含フッ素ポリマービーズを用いる方法を検討した。含フッ素モノマーとして3種類の含フッ素アクリレート perfluorooctylethyl acrylate(1a), perfluorohexylethyl acrylate(1b), perfluorobuthylethyl acrylate(1c)を選び、メタノール中での分散重合法による含フッ素ポリマービーズの調製を試みた結果、1a-1cいずれの場合にも、1の仕込み比15wt%で平均粒径5 μmの単分散粒径ビーズが得られた。また、モノマー仕込み比率、安定剤の添加量による粒径コントロールが可能であることを見いだした。

本報告では、本分散重合の共重合状態の検討と共重合体の物性評価および菌付着試験を中心に報告し、分散重合における第三のモノマーとしての trifluoroethyl methacrylate の添加効果についても報告する。

### 2. 結果と考察

#### 2-1 ポリマービーズの物性及び共重合組成曲線

1b から調製したコポリマービーズの DSC 測定から、1b の仕込み比が低い部分で高温側(約120℃)と低温側(約10℃)の2箇所 Tg が存在する

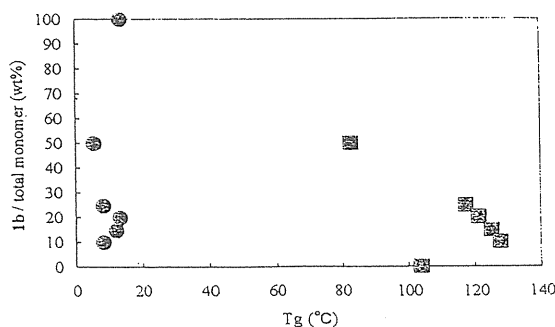


Figure 1 Plots of Tg vs. 1b / total monomer

こと、1bの仕込み量増加に伴って低温側の熱量変化が増大することが判明した(Fig. 1)。また、GPC測定から、分子量分布を表すピークは単一で比較的狭い値( $M_w/M_n=1.8-2.5$ )をとった。

重合時間2.5時間で重合を停止して得た共重合体を、THFに溶解して $^{19}F$ -NMRで共重合体中の1の含有量を決定し、重合前の1のモル分率に対して共重合体に含まれる1のモル分率をプロットした共重合組成曲線を作成した(Fig. 2)。その結果、 $r_1=0$ ,  $r_2=4.73$ が得られ、フッ素モノマー末端ラジカル $F\cdot$ がフッ素モノマーFに付加するよりも、MMA(M)に付加する確率が著しく高いこと、 $M\cdot$ もFよりもMに付加する確率が5倍近く高いことが判明した。反応初期ではMMA同士の反応が優先しておこりF付加量の少ない( $\cdots M-M-M-F-M\cdots$ )

セグメントが生成し、重合の進行につれて溶液中のFのMに対する相対濃度が高くなるためにFが多く付加した( $\cdots F-M-M-F-M-F-M\cdots$ )セグメントが生成するため共重合体は( $\cdots M-M-M-F-M\cdots$ )と( $\cdots F-M-M-F-M-F-M\cdots$ )のブロック共重合体であると考えられ、Tg測定の結果とほぼ一致した。

## 2-2 試料表面の菌付着性

1a25wt%ビーズ, 1b25wt%ビーズをフィラーとして使用し、常法によって作成した試料の*C. albicans*による菌付着試験を行った結果、いずれの試料も有意な菌付着抑制効果を示し、1a系の方がより効果が高いことが判明した。

また、コポリマービーズフィラーを用いた試料の表面層のフッ素濃度、および水の接触角は含フッ素モノマーの単純添加法を用いた試料よりも向上した。

## 2-3 分散重合における trifluoroethyl methacrylate の添加効果

ここで1b系の試料は1a系に比較して菌付着抑制効果が低いことが問題となったが、1b系のフッ素モノマー濃度は25wt%が上限で、高い撥水効果を得るためにはさらに高いフッ素濃度が必要であると判断できた。MMA, 1bの双方と共重合しやすい新たなモノマーを添加すれば、フッ素濃度の向上が実現でき、菌付着抑制効果を期待できると考え、第三のモノマーとして trifluoroethyl methacrylate (TFEMA)を採用し、分散重合を検討した。

MMA, 1b, TFEMAの仕込み比率をそれぞれ70-30%, 20-60%, 1.0-20%の範囲で変化させ分散重合を行った結果、1bの仕込み濃度をモノマー全体の40%にまで上昇させても目的のポリマービーズを調製できることがわかった。Fig. 4に最も大粒径のビーズ(20  $\mu m$ )が得られた重合例(MMA : 1b : TFEMA = 57 : 40 : 3)を示した。

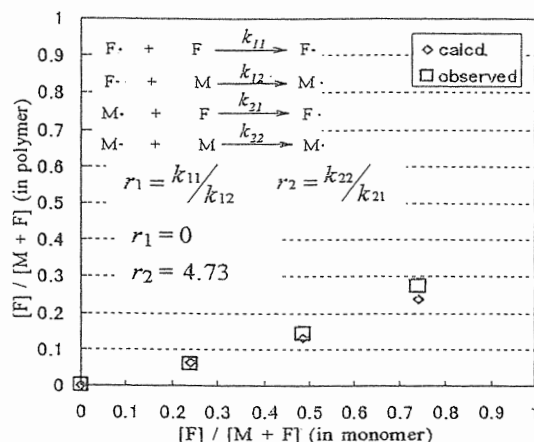


Figure 2 Copolymer composition curve of poly(MMA-co-1b)

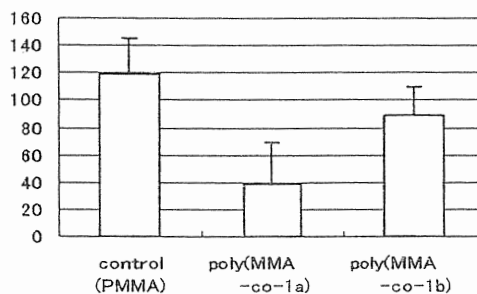


Figure 3 Cell adsorption of *C. albicans* to the samples using poly(MMA-co-1) as filler

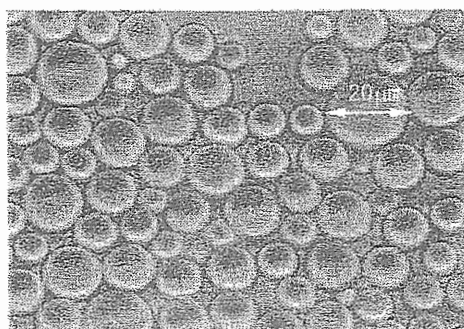


Figure 4 poly(MMA-co-1b-co-TFEMA) beads

## フッ素系モノマーを用いた床用材料の改質に関する研究

○林龍介 小林 雅人 久保田 俊夫\* 妻鹿 純一

日本大学松戸歯学部障害者歯科学講座, \*茨城大学工学部物質工学科

Application of fluoroalkyl acrylate monomer for denture base material

Ryosuke Hayashi, Masato Kobayashi, Toshio Kubota\*, and Junichi Mega

Department of Dentistry for the Disabled, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

\* Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Ibaraki University

### I. 目的

現在、デンチャープラークの除去にはブラシおよび義歯洗浄剤を用いる方法が一般的であるが、高齢の肢体不自由者自身がブラシで義歯の汚れを除去することは困難であり、介護者に頼らざるを得ない。このような問題を解決する手段の一つとして、細菌付着を抑制する表面性状を持った新しい歯科材料を開発することが挙げられる。本研究ではフルオロアルキル基を持つアクリル酸モノマーを Methyl methacrylate (MMA) に導入し、試作した床用レジンの物性ならびに細菌の付着性について比較検討を行った。

### II. 方法

MMA に Perfluorooctylethyl acrylate (C8F) を液重量比 25% で添加し、懸濁重合により球形ビーズを創製した。液部も同比率で C8F を添加し、通法に準じて加熱重合を行い試料片を作製した。

物性については、接触角、フッ素の深さ方向への分布、ガラス転移温度、ヌーブ硬さ、および引っ張り強さについて検討した。さらに *C.albicans* を用い細菌の付着性について検討を行った。

### III. 結果考察

コントロール (MMA) と比較して C8F 添加試料は表面硬さおよび引っ張り強度は若干の低下したが、水に対する接触角は顕著に増加し、C8F をフィラー用ポリマーに導入することによって試作レジン表面を疎水性に変化させることができた。また C8F 添加試料表面では *C.albicans* の付着量は減少した。以上のことから C8F の導入によって床用レジンへの細菌付着を抑制できることが示唆された。



# 細菌排除性義歯床材料を指向する含フッ素ポリマービーズの創製

○杉澤 育美<sup>1)</sup>, 林 龍介<sup>2)</sup>, 妻鹿 純一<sup>2)</sup>, 久保田 俊夫<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>茨城大学工学部, <sup>2)</sup>日本大学松戸歯学部

## Preparation of fluorine-containing polymer beads for denture base material

Ikumi Sugisawa<sup>1)</sup>, Ryo-suke Hayashi<sup>2)</sup>, Jun-ichi Mega<sup>2)</sup>, Toshio Kubota<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Materials Science, Ibaraki University

<sup>2)</sup> School of Dentistry at Matsudo, Nippon University

**要 旨** : MMA と perfluorooctylethyl acrylate, および perfluorohexylethyl acrylate との分散共重合により含フッ素ポリマービーズを調製し, これらをフィラーとして用いて作製した試料の物性評価と細菌付着試験を行った。また, フッ素濃度の向上を目的として分散重合系への 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate の添加効果を検討した。

### 1. 緒 言

我々のグループでは, 高齢者, 特に寝たきり高齢者の義歯の管理不備に起因する疾病の予防及び介護負担の軽減を目指して, 防汚表面の形成に期待できる含フッ素アクリレート・メタクリレートあるいはそのポリマーを添加剤として使用し, 細菌排除性義歯床表面の創製を検討している。

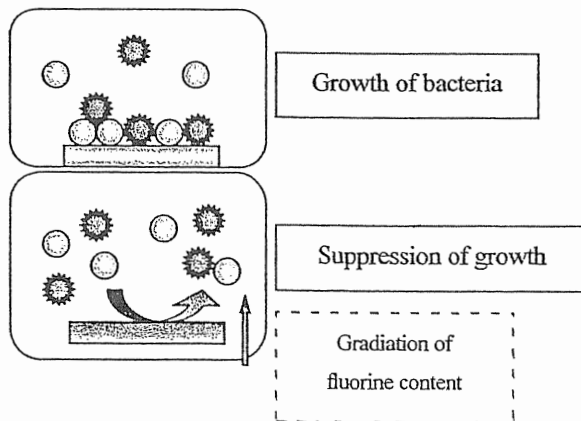


Fig. 1 Concept of this work

昨年度は, 1) 義歯床作成キット(MMA+PMMA beads)への含フッ素アルキルアクリレートの単純添加法, 2) 含フッ素アクリレート (1) と MMA との分散共重合によるコポリマービーズの作製を検討

した。

1) に関しては, 一般的な義歯床作成過程において含フッ素アルキルアクリレートモノマー(1H,1H-perfluorooctyl acrylate (1a), 1H,1H,7H-perfluoroheptyl acrylate (1b))を添加した試料を作成し, 各種の物性評価を行ったところ, MMA / PMMA 系レジンと含フッ素モノマーを添加した試料の間に有意差は認められなかった。しかし, *Streptococcus mutans* の菌付着抑制効果の検討では, 含フッ素モノマー添加系のいくつかの試料で菌付着抑制効果が認められた。

2) の検討は, 1) の結果から均一な高濃度フッ素表面を生成できれば安定した菌付着抑制効果が得られると判断できたため, 一般的な粉-液混合型義歯床作成レジンキットのPMMA ビーズの代わりに含フッ素ポリマービーズを用いる方法を考案し, メタノール中での分散重合法による含フッ素ポリマービーズの作製を検討した。

含フッ素モノマーとして 1a の他に 3 種類の含フッ素モノマー(C<sub>n</sub>FA)

[perfluorooctylethyl acrylate(C8FA),

perfluorohexylethyl acrylate(C6FA),

perfluorobuthylethyl acrylate(C4FA)]

を選び, Aerosol-OT (界面活性剤),

Polyvinylpyrrolidone (PVP : 安定剤) を共存させメタ

ノール中でのラジカル開始分散共重合を検討した。

いずれの場合にも, C<sub>n</sub>FA の仕込み比 15wt% で平均

粒径 5µm の単分散粒径ビーズが得られた。また, モ

ノマーの種類やモノマー仕込み比率による粒径コントロールが可能であることを見いだした。

本報告では、本年度のまとめとして分散重合の共重合曲線と共重合体の物性評価および菌付着試験、分散重合における第三のモノマーとしての trifluoroethyl methacrylate の添加効果、表面プラズモン共鳴による各種高分子材料表面の食品由来化合物との相互作用の評価について報告する。

## 2. 結果と考察

### 2-1 ポリマービーズの物性および共重合曲線

C8FA から調製したポリマービーズの DSC による Tg 測定から、C8FA の仕込み比が低い部分で高温側 (約 105°C) と低温側 (約 30°C) の 2 箇所が存在していた Tg が C8FA の仕込み量増加によって低温側のみとなることが判明した (Fig. 2)。

また、GPC 測定では、分子量分布を表すピークは単一で比較的狭い値をとった。

2.5 時間重合した共重合体を、THF に溶解して <sup>19</sup>F-NMR で共重合体中の 1 の含有量を決定し、重合前の 1 のモル分率に対して共重合体に含まれる 1 の

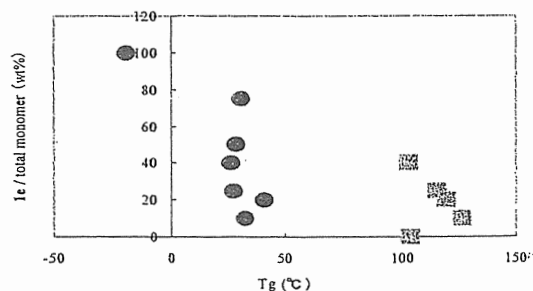


Fig. 2 Plots of Tg vs. 1c / total monomer

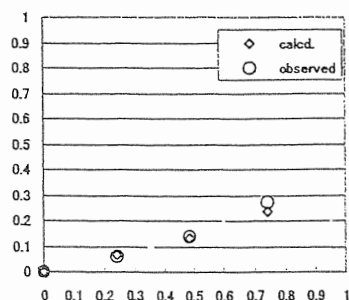
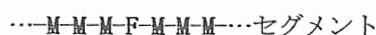


Fig. 3 Copolymerization curve MMA- C8FA

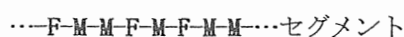
モル分率をプロットした共重合曲線を作成し、グラフのフィッティングを行った (Fig. 3)。この共重合曲線は、あくまでも CnFA と MMA との分散重合系での結果であり、溶液重合系とは大きく異なるが、 $r_1 = 0$ ,  $r_2 = 4.73$  が得られた。

この指標から、フッ素モノマー (CnFA) 末端ラジカル F $\cdot$  がフッ素モノマー F に付加するよりも、MMA (M) に付加する確率が著しく高いこと、M $\cdot$  も F よりも M に優先的に付加する確率が高いことが判明した。

すなわち、反応初期段階では、MMA 同士の反応が優先しておこるため F 付加量の少ない



が生成し、重合が進行するにつれて重合溶液中の F の M に対する相対濃度が高くなるために E が多く付加した



が生成すると考えられる。

結果として、得られた共重合体ビーズは、 $\cdots\text{M-M-M-F-M-M-M}\cdots$ と $\cdots\text{F-M-M-F-M-F-M-M}\cdots$ のブロック共重合体であると考えられ、この推測と DSC による Tg 測定で得られた結果とはほぼ一致した。

### 2-2 試料表面の菌付着性

C8FA 25wt% ビーズ、C6FA 25wt% ビーズをフィルターとして使用し、常法によって作成した試料の *Candida albicans* による菌付着試験を行った結果、いずれの試料も有意な菌付着抑制効果を示し、C8FA 系の方がより効果が高いことが判明した (Fig. 4)。実際に、生成したコポリマービーズをフィルターとして用いた試料を作成したところ、CnFA を単純添加する手法を用いたときよりも、表面層のフッ素濃度が向上した。しかし、C8FA の原料アルコールは人体に対する蓄積性が疑われており、C8FA の生体材料としての適応性には問題が残るため、C6FA を主体とする材料の検討を進めるべきと判断した。

### 2-3 分散重合における trifluoroethyl methacrylate の添加効果

ここで C6FA 系の試料は C8FA 系に比較して菌付着抑制効果が低いことが問題となったが、C6FA 系の仕込み時におけるフッ素モノマー C6FA の濃度は 25wt% が上限で、高い撥水効果を得るためには、さ

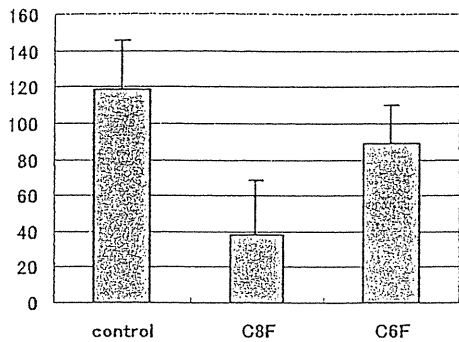


Fig. 4 Cell adsorption test using *Candida albicans*

らに高いフッ素濃度が必要であると判断できた。MMA, C6FA の双方と共重合しやすい新たなモノマーを添加すれば、フッ素濃度の向上が実現でき、安全性を確保しつつ菌付着抑制効果を期待できると判断し、第三のモノマーとして trifluoroethyl methacrylate (TFEMA) を採用し、分散重合を検討した。

MMA, C6FA, TFEMA の仕込み比率をそれぞれ 70-30%, 20-60%, 3-20% の範囲で変化させ分散重合を行った結果、C6FA の仕込み濃度をモノマー全体の 40% にまで上昇させても目的のポリマービーズを調製できることがわかった (Table 1)。Fig. 5 に最も大粒径のビーズ (19  $\mu\text{m}$ ) が得られた重合例 (MMA: TFEMA = 57: 40: 3) を示した。

Table 1 Dispersion-type polymerization of TFEMA

Monomer (MMA-C6FA-TFEMA)	Average diameter ( $\mu\text{m}$ )	Yield (%)	Rang of diameter( $\mu\text{m}$ )	
			MIN	MAX
70-20-10	5.34	—	2	11
60-20-20	6.32	—	2	12
60-30-10	6.93	71.3	4	14
50-30-20	5.00	85.1	2	13
50-40-10	6.61	89.8	2	15
40-40-20	3.75	64.7	2	6
45-45-10	—	72.8	—	—
40-50-10	2.58	50.5	2	5
52-40-8	4.04	51.5	2	8
55-40-5	6.37	53.5	4	10
50-42-8	3.37	52.4	1	8
50-45-5	—	49.5	—	—
35-55-10	—	84.0	—	—
30-60-10	<3	—	—	—
40-55-5	2.91	—	1	5
C6F50%TFE50%	約2 $\mu\text{m}$	62.0	?	~3
57-40-3	9.47	60.4	4	21
47-50-3	—	69.6	—	—
59-40-1	—	50.0	—	—
TFEMA100%	—	—	?	70

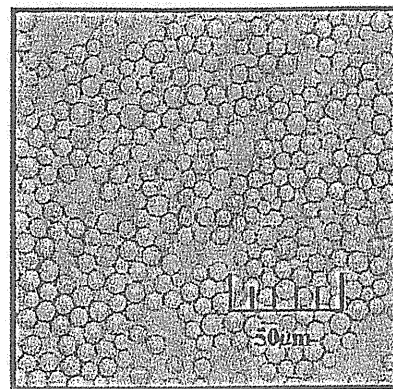


Fig. 5 Poly(MMA-co-C6FA-co-TFEMA)[57:40:3]

#### 2-4 trifluoroethyl methacrylate の単独分散重合による大粒径ポリマービーズの合成

一般的な粉液混合型義歯床作成キットの粉体組成物は、100 $\mu\text{m}$  以上の大粒径のビーズと 50 $\mu\text{m}$ , 10 $\mu\text{m}$  程度のビーズから成っている。これは大粒径ビーズの空隙に中小のビーズが充填され、より高い機械的強度を実現するためである。

2-3 までの検討では、最大でも約 20 $\mu\text{m}$  程度のビーズしかえられなかったため、TFEMA の分散単独重合を検討した。

その結果、共重合系とはまったく異なり、300 $\mu\text{m}$  を越える大粒径のビーズが得られた。(Fig. 6)

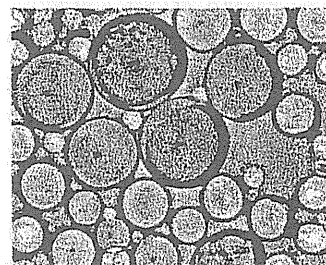


Fig. 6 PolyTFEMA beads with large diameter (formed from dispersion polymerization)

#### 2-5 表面プラズモン共鳴 (SPR) 装置による食品由来化合物と各種高分子材料表面との相互作用の評価

義歯床材料には *Candida albicans* 等をはじめとする各種口内細菌が付着しにくく、かつ繁殖しにくいという効果を保有していることも重要であるが、その細菌類が繁殖する元となる口腔内の食品性の汚れに対しても、防汚性効果をもつことが重要である。口腔疾患の予防には、機械的洗浄と義歯洗浄剤等を

用いたデンチャープラークの除去が指導されてきたが、特に障害者や高齢者のうち肢体不自由者にとっては自身での徹底した義歯の清掃が困難であり、口腔保健の観点からデンチャープラークの除去は重要な課題である。つまり汚れが付着しづらい、また付着しても容易に脱離する義歯床材料であることが望ましい。前述したとおり、フッ素を含んだ義歯床材料は高い撥水・撥油性を示すと考えられることから、食品性の汚れに対しても有効であると期待できる。そこで表面プラズモン共鳴 (SPR) 原理を利用した測定装置(Biacore X)を用いて、含フッ素ポリマーの防汚性に対する検討を行った。

具体的には、義歯床材料として一般的に使用されている PMMA、およびプラスチック材料として広範囲に利用されている Polystyrene(PS)、またこれまで作成した試料として Poly(MMA-co-C6FA20wt%)、Poly(MMA-co-C6FA40wt%-co-TFEMA3wt%)、そして Poly-C6FA に対して、ショ糖、ペプトン、アルギン酸ナトリウムの吸着・脱離性の測定を行った。試料ポリマーをガラスチップ上の金蒸着膜に各種のポリマーをスピコート法で修飾しセンサーチップを作製した。SPR 法を用いると、センサーチップ上で純水に溶解した基質化合物がどのような速度で吸着し、純水による洗浄でどの程度脱着するかを定量評価できる。測定結果は、Fig. 7 に PMMA を基準 (100) とした相対平衡吸着量を図示した。三種類の基質いずれについても、PMMA 及び含フッ素コポリマーのあいだに吸着性の有意差は認められず、PS、PolyC6FA は用いた基質を吸着し易いことが判明した。これは当初考えていたフッ素含有量が増加するにつれて撥水・撥油性が増し、防汚効果の高い表面になるという予測に反するものであった。特に、PolyC6FA の場合は基質と疎水性相互作用による吸着性が顕著に現れた結果と判断でき、細菌付着抑制のためにはいたずらに高フッ素濃度表面を追求しても望む結果は期待できないことが判明した。

また、親水性が高く、希薄水溶液にした場合には粘度も比較的低いサッカロース (ショ糖) も PolyC6FA との相互作用が PMMA より大きいという結果が得られた。今後、この結果と細菌付着抑制効果との関係についてより詳細な検討が必要であると判断している。

また、poly(MMA-co-TFEMA)についても、モノマー比率を 30wt%-70wt%、50wt%-50wt%、70wt%-30wt%、TFEMA100wt%とし、塊状重合を行って得

た共重合体のポリマー膜に対する、牛血清アルブミン(BSA : 水溶性蛋白質の一種)の吸着試験を行った。その結果、TFEMA 仕込みが 50wt%までの系では、BSA の吸着量に有意差は認められなかったが、70wt%および 100wt%の系においてはその吸着量は大きく抑制され、Poly-TFEMA (100wt%系)に至っては BSA 吸着量が 50wt%時のおよそ半分となった (Fig. 8)。

### 3. 今後の展望

以上の検討のように、高フッ素濃度の義歯床表面の創製が実現できることが判明したこと、用いるすべての材料はコンタクトレンズ等の医療器具の材料に利用されていることから、今後、生化学的評価、安全評価を実施した後、臨床試験に進みたいと考えている。

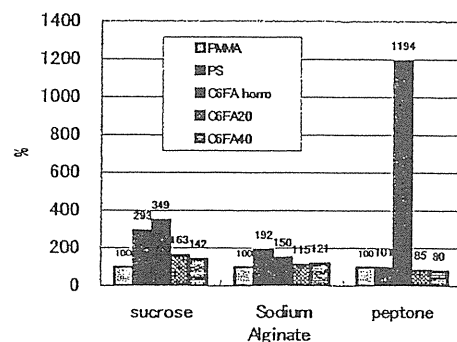


Fig. 7 Measurement of interaction between organic molecules and polymer surface by using of SPR

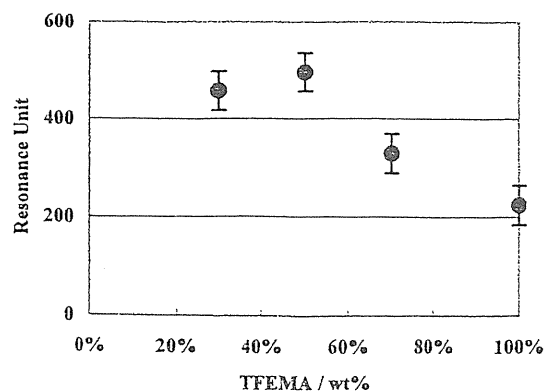


Fig. 8 Adsorption of BSA on the poly- and copoly(TFEMA-MMA)

## 細菌排除性義歯床材料を指向する 含フッ素ポリマービーズの創製

(茨城大工<sup>1</sup>・日大松戸歯<sup>2</sup>) 杉澤 育美<sup>1</sup>・○久保田 俊夫<sup>1</sup>・林 龍介<sup>2</sup>・妻鹿 純一<sup>2</sup>  
Preparation of fluorine-containing polymer beads for the denture base material (Ibaraki Univ.,  
Nihon Univ.) SUGISAWA, Ikumi; KUBOTA, Toshio; HAYASHI, Ryo-suke; MEGA, Jun-ichi

1. 緒言 演者らは、高齢者、特に寝たきり高齢者の義歯の管理不備に起因する疾病の予防及び介護負担の軽減を目指して、防汚表面の形成に期待できる含フッ素アクリレートあるいはそのポリマーを添加剤として使用し、細菌排除性義歯床表面の創製を検討した。
2. 結果と考察

粉液混合型義歯床作成キット(MMA + PMMAbeads)への含フッ素アルキルアクリレートモノマーの単純添加法では、均一な高濃度フッ素表面を生成できず安定した菌付着抑制効果は得られなかった。そこで、義歯床レジンキットのPMMAビーズの代わりに含フッ素ポリマービーズを用いる方法を検討した。含フッ素モノマーとして3種類の含フッ素アクリレート(**CnFA**) [perfluorooctylethyl, perfluorohexylethyl, および perfluorobutylethyl acrylate (**C8FA**, **C6FA**, **C4FA**)]を選び、メタノール中での分散重合法による含フッ素ポリマービーズの調製を試みた。いずれの場合にも、**CnFA**の仕込み比15wt%で平均粒径5 μmの単分散粒径ビーズが得られた。また、モノマー仕込み比率、安定剤の添加量による粒径コントロールが可能であること、第三のモノマーとして trifluoroethyl methacrylate を1-3%添加すると **CnFA**の仕込み比増加および大粒径化が可能であることを見いだした。

得られたビーズとMMA-**CnFA**混合モノマー系を用いて作製した試料の *C. albicans* による菌付着試験の結果、フルオロアルキル鎖が長い方がより有意な菌付着抑制効果を示すことが判明した。また、これらのコポリマーと糖類、タンパク質との相互作用を表面プラズモン共鳴を用いて評価したところ、フッ素原子含量が高い方が基質との疎水性相互作用が大きく、防汚効果の観点からは必ずしも好ましくないことが明らかとなった。

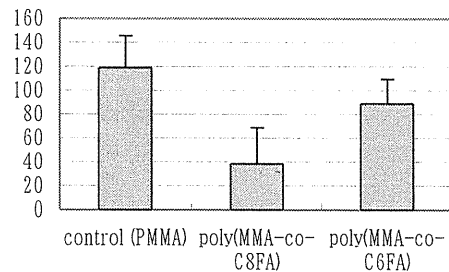


Figure 1 Cell adsorption of *C. albicans* to the samples using poly(MMA-co-**CnFA**) as filler

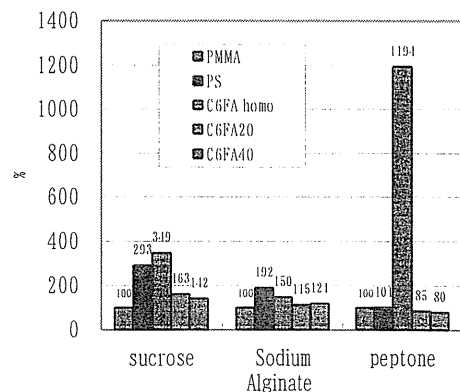


Figure 2 Measurement of adsorption of saccharides and protein on the polymer surface by SPR

## Development of a new material to suppress bacterial adhesion to the denture base.

\*M. KOBAYASHI<sup>1</sup>, R. HAYASHI<sup>1</sup>, K. UMEZAWA<sup>1</sup>, K. NAKAZATO<sup>1</sup>, M. HIRASAWA<sup>1</sup>, T. KUBOTA<sup>2</sup>, J. MEGA<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Japan, <sup>2</sup>Faculty of Engineering, Ibaraki University, Japan)

The purpose of this study was to prepare a new copolymer containing fluoroacrylic monomer and assess its ability to prevent bacterial adhesion. The physical properties and surface characteristics of synthesized resins were analyzed. We also examined the adherence of *Candida albicans* (*C. albicans*) and *Streptococcus mutans* (*S. mutans*) to the resin composed of perfluoro-hexylethyl methacrylate (C6F) and methylmethacrylate (MMA). Copolymer beads composed of 75% MMA and 25% C6F were prepared by dispersion polymerization. Test specimens (C6FA) were obtained by heat polymerization. The distribution of fluorine concentration in specimens was measured by electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA), and polymerization characteristics were also measured by differential scanning calorimetry (DSC). Knoop hardness and tensile strength were measured to analyze the physical properties of test samples. Bacterial adherence was examined by using *C. albicans* and *S. mutans* as described by Otake et al. (*Caries Research*, 1991). ESCA indicated the maximum value of F/C atomic ratio at 0.3 mm in depth from the surface of the C6FA. DSC showed two glass transition temperatures in the low and high temperature region. This result indicated that C6F and MMA did not compete alternately. Knoop hardness and tensile strength of C6FA were slightly lower than those of PMMA. The numbers of adhered *C. albicans* and *S. mutans* to C6FA were significantly lower than those of PMMA. These results indicated that the adherence of both *C. albicans* and *S. mutans* to C6FA was significantly suppressed when compared to that of PMMA, although the physical properties of C6FA failed slightly.

*Abstracts*

## 細菌付着を抑制できる義歯床用レジンの開発 —フッ素系モノマーC6FおよびC4Fを用いた検討—

○小林 雅人<sup>1)</sup>・林 龍介<sup>2)</sup>・梅澤 幸司<sup>2)</sup>・  
平澤 正知<sup>3)</sup>・茂原 健介<sup>4)</sup>・久保田俊夫<sup>4)</sup>・  
妻鹿 純一<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>日本大学大学院松戸歯学研究科(障害者歯科学専攻)

<sup>2)</sup>日本大学松戸歯学部障害者歯科学講座

<sup>3)</sup>日本大学松戸歯学部総合口腔医学講座

<sup>4)</sup>茨城大学工学部物質工学科

### 緒 言

近年、義歯に付着したデンチャープラークが誤嚥性肺炎の発症をはじめとして、いくつかの有害作用を及ぼすことが危惧されている。これらの疾患を予防する方法として、まず第一にプラークコントロールが挙げられる。しかし、義歯を装着している要介護高齢者や高齢障害者自らが義歯を清掃することは困難なことが多く、不潔な義歯をそのまま装着し続けている人も少なくない。

こうした問題を解決する一つの方法として、義歯に対する細菌付着を抑制あるいは付着しても容易に除去できる表面性状を持った新しい床用材料を開発が考えられる。そこでポリマーとして耐水性・耐汚染性および化学的安定性という優れた性質あることが知られているフッ素系モノマーのうち Perfluoroalkyl 基が6および4のものを応用したレジンの細菌付着抑制効果について検討を行ったので報告する。

### 材料および方法

フッ素系モノマーとして 2-(Perfluorohexyl)ethyl acrylate (C6F) および 2-(Perfluorobutyl)ethyl acrylate (C4F) を用いた。さらに、フッ素系モノマーを添加する基材として Methyl methacrylate (MMA) を用い、これらを減圧下で蒸留し、重合禁止剤を除去した後、使用した。

MMAに各フッ素系モノマーを液重量比25%で添加し、懸濁重合を行い、ポリマービーズを創製した。液部にも、同比率でフッ素系モノマーを添加し、通法に準じて粉液を混和し、加熱重合を行い、試験片を作製した。なお、コントロールとしてMMAのみからなるポリマービーズを創製し、通法に従って加熱重合した試験片を作製した。作製した試料片を用いて、接触角

の測定・表面のフッ素濃度および内部分布・ガラス転移温度の測定・ヌーブ硬さおよび引っ張り強さ試験によって物性に関する検討を行い、さらに細菌付着実験として、*C.albicans* および *S.mutans* を用い、細菌の付着抑制効果を検討した。

### 結 果

フッ素系モノマーを応用した試験片はコントロールと比較して、ヌーブ硬さや引っ張り強さといった物性に関しては若干低下したが、表面の接触角は高い値を示し、表面のフッ素濃度および内部分布ではいずれの深さにおいても高い値を示した。一方、Fig.1 および Fig.2 に示す通り、*C.albicans* および *S.mutans* を用いた付着実験では約 1/3 程度まで付着を抑制するという結果を得た。

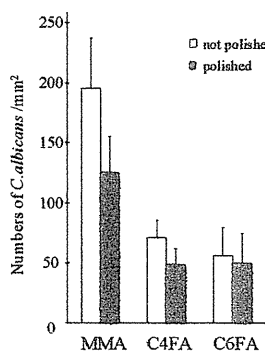


Fig.1 Adherence of *C. albicans* to specimen surface

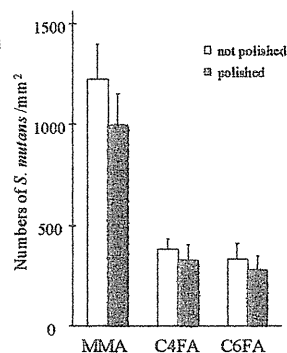


Fig.2 Adherence of *S. mutans* to specimen surface

### 考 察

フッ素系モノマーを応用することにより、レジンの表面性状が疎水性に改質され、表面エネルギーも低下し、その結果、水に対する接触角も高くなり、*C.albicans* および *S.mutans* に対する付着抑制効果を発揮したと推察される。

### 結 論

義歯床用レジんにフッ素系モノマーを応用することにより、*C.albicans* および *S.mutans* のレジンに対する付着抑制効果を発揮することがわかった。

### 文 献

1) Hayashi R, Kubota T, Mega J: Application of fluoroalkyl acrylate monomer for a denture base material, *Int J Oral-Med Sci*, 1:124-129, 2003

## THE PREVALENCE OF MAJOR OPPORTUNISTIC PATHOGENS IN ORAL CAVITY OF NURSING HOME RESIDENTS

Koji Umezawa\*, Kazuko Takada, Masatomo Hirasawa, Junichi Mega  
Nihon University School of Dentistry at Matsudo, JAPAN

### *Clinical Presentation*

**Purpose:** The purpose of this study was to compare the prevalence of opportunistic microorganisms such as genera *Staphylococcus* and *Candida* between the nursing home residents and control group.

**Introduction:** Recent studies have shown that age-related microbial changes in oral cavity can be registered after the age of 70 years. However, in terms of the influence of oral microorganisms to general health, there is still limited information on the occurrence of these opportunistic microorganisms in the oral cavity of elderly.

**Material and Method:** 49 nursing home residents (experimental group) were compared with 28 free-living elderly (control group). After the collection of samples by oral swabbing, samples were dispersed, diluted, and cultured. Colony-forming units of genera *Staphylococcus* or *Candida* were enumerated. To confirm the identification of *Staphylococcus aureus* and *Staphylococcus epidermidis*, biochemical tests were examined. Furthermore, isolates of *S. aureus* were evaluated to their phenotypes, such as coagulase, TSST-1 and enterotoxin typings and to susceptibility of cloxacillin, dicloxacillin and oxacillin. Identification of genus *Candida* was performed by CANDIDA CHECK (IATRON). *Candida* acid proteinase was assayed.

### **Results and Conclusions:**

1. The detection ratios of genera *Staphylococcus* and *Candida* were 0.03% and 0.10% in experimental group, and 0.0109% and 0.0017% in control group, respectively.
2. *S. aureus* was detected in 57.1% and 21.4% of experimental group and control group, respectively. MRSA was found in 57.1% of *S. aureus* isolated from experimental group ( N.D. in control group). All the strains of MRSA were identified with coagulase type II, TSST-1 positive and enterotoxin C type.
3. Genus *Candida* was detected in 79.6% and 42.9% of experimental group and control group, respectively. The proportion of *Candida albicans* to total *Candida* isolated from experimental group and control group was 92.3% and 35.7%, respectively. The production of *Candida* acid proteinase was no significant difference between two groups.



## **New Bone Formation on Surface-Modified Implants.**

H. Nakada<sup>1)</sup>, T. Sakae<sup>2)</sup>, R. LeGeros<sup>3)</sup>, P. M<sup>3)</sup>, T. Manabe<sup>1)</sup>, K. Machida<sup>1)</sup>, K. Kobayashi<sup>1)</sup>.

Nihon University School of Dentistry at Matsudo Dept. of Complete Denture Prosthodontics.<sup>1)</sup>

Nihon University School of Dentistry at Matsudo Dept. of Anatomy II.<sup>2)</sup>

New York University College of Dentistry<sup>3)</sup>

Implant surface characteristics (topography) affect osseointegration. Grit-blasting with abrasives is one method of surface modification. Earlier studies showed that surfaces grit-blasted with apatitic abrasive are free of impurities and are more reactive than those grit-blasted with alumina. The aim of the present study was to investigate new bone formation on Ti alloy implants grit blasted with apatitic abrasive (AA) or alumina (Al).

**Methods:** Ti alloy rods grit-blasted with alumina (Group 1), with apatitic abrasive (G2) and grit-blasted with Al and plasma-sprayed using HA source (G3) were implanted in surgically created holes (2.8 mm) in rabbit (New Zealand, 2.5 kg white rabbits) tibias and the holes without implant served as controls. The rabbits were sacrificed under anaesthesia after 1, 2 and 4 weeks after implantation. Non-decalcified histological sections were obtained from the implant sections in the trabecular bone areas. Stained with Villanueva and observed with polarization microscope. **Results:** New bone formation was observed in the cortical but not in trabecular bone areas in control. Larger areas of new bone in the trabecular bone area were observed around the G2 implants compared to those around G1 and G3 after 2 weeks. For the implant sections located in the trabecular bone area, the pattern of new bone formation was observed to originate from the cortical bone towards the implant for G1 and G3 and from the trabecular bone in G2. **Conclusion:** Results of this preliminary study showed that Ti alloy implant grit-blasted with apatitic abrasive was associated with greater new bone formation at an early stage and with different bone growth pattern compared to implants grit blasted with alumina or plasma-sprayed. Further studies will attempt to quantify the difference. [This study was supported by a Frontier Science Project from MEXT, Japan and the L. Linkow Professorship in Implant Dentistry].

# インプラント周囲における新生骨の形成パターンを偏光顕微鏡により観察した基礎的研究

○中田浩史<sup>1,2)</sup>, 寒河江登志朗<sup>3)</sup>,  
LeGeros R.Z.<sup>4)</sup>, LeGeros J.P.<sup>4)</sup>, 真辺剛史<sup>2)</sup>  
町田 健<sup>2)</sup>, 矢崎貴啓<sup>1,2)</sup>, 田中孝明<sup>1,5)</sup>,  
石井智浩<sup>1,6)</sup>, 加藤仁夫<sup>1,7)</sup>, 小林喜平<sup>1,2)</sup>

日本大学松戸歯学部インプラント診療科<sup>1)</sup>  
日本大学松戸歯学部補綴学第 I 講座<sup>2)</sup>  
第 II 解剖学講座<sup>3)</sup>  
New York University College of Dentistry<sup>4)</sup>  
補綴学第 II 講座<sup>5)</sup>, 補綴学第 III 講座<sup>6)</sup>  
総合歯科診療学講座<sup>7)</sup>

## I. 目的

骨結合はインプラント表面の特徴に影響を受けることが報告されており, 研磨剤によるブラッシングは表面を改築する方法の 1 つである. しかし, インプラント周囲に形成される新生骨の形成パターンについて詳細に分析している報告は少ない. そこで新生骨の成熟度や石灰化の程度および骨線維の方向性や配置による特異性について報告する.

## II. 方法

材料はアルミナ(G1), アパタイト (G2), アルミナおよびハイドロキシアパタイトの(G3)ブラッシングを New York University College of Dentistry の Prof. LeGeros R.Z., Prof. LeGeros J.P. らにより提供されたものを使用した. 実験動物には兔 6 羽を用いて, 全身麻酔下にて脛骨に 2.8mm の孔を形成し埋入を行った. 埋入後 1,2,4 週間後に屠殺を行い, 観察は Villanueva 染色による非脱灰標本を作製し, 偏光顕微鏡および走査電子顕微鏡による反射電子像の観察を行った.

## III. 結果

G1 および G3 における新生骨形成のパターンは隣接する皮質骨部分からインプラント表面に連続するように観察された. しかし, G2 は G1 および G3 と比較して骨髓細胞のある骨円柱部分から発生する骨成長パターンがみられた. また, G2 において膜様骨形成を思わせる新たな骨形成のパターンを観察できた.

## IV. 考察および結論

新生骨の形成パターンは偏光顕微鏡において成熟した骨と未成熟な部位を識別可能であった. しかも, 新生骨の形成は G2 において特徴的なパターンが観察された. 更なる研究として, 新生骨の形成量の違いについて検討を考えている.

# Observation of the regeneration stage of an implant surrounding bone by polarizing microscopy.

○Hiroshi Nakada, Toshiro Sakae, Racquel Z. LeGeros\*, Takao Kato, Kihei Kobayashi  
 Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Japan  
 \*New York University College of Dentistry, N.Y., USA

## I. Introduction

Many reports on evaluation of implant-bone tissue interface have used scanning electron microscopy (SEM). Few reports used polarizing microscopy for similar evaluations. Early study demonstrated that polarizing microscopy can be useful in observing the processes involved in new bone formation during wound healing: fibrous bone, felting-bone, minimal lamellar system, and Haversian lamellar bone<sup>1)</sup>. Using polarizing microscope, the implant-surrounding tissue, calcified and non-calcified, can be observed without sample treatments. In this study, bone induction and formation after implantation was observed using polarizing microscope.

## II. Materials and methods

### Animal

The research protocol was approved by the animal experiment ethics committee of NUSDM (ECA-02-0019). Six rabbits (13 weeks old 2.5 Kg New Zealand White Rabbits) were used as experimental animals.

The rabbits were sacrificed 1, 2, and 4 weeks after implantation. Tibia was extracted, immersed in fixation solution (ethanol); non-calcified sections stained with Villanueva staining and observed using a polarizing microscope (POL).



Fig.1 Implant insertion holes in depth were drilled perpendicularly to the long axis of compact bone in the tibia 20 mm peripheral from the knee joint in according to the method by Okazaki et al.<sup>2)</sup>.

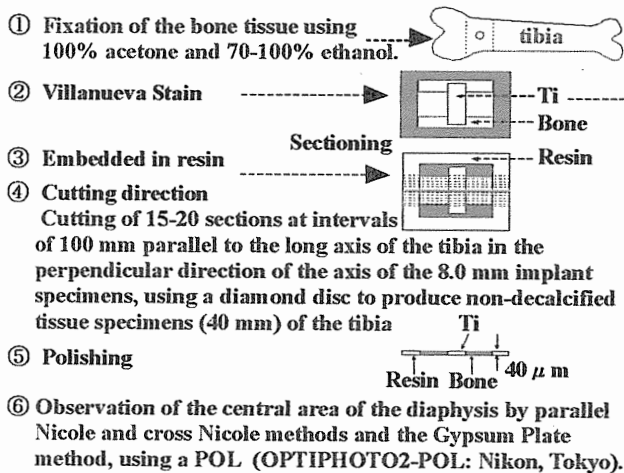


Fig.2 Schematic diagram for undecalcified sections.

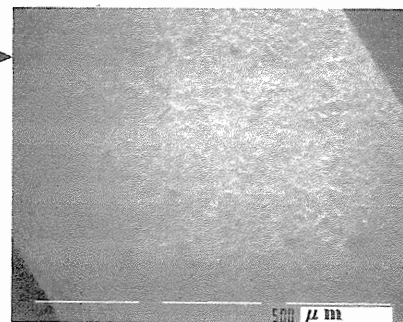


Fig.3 Scanning electron microscope of surface textures evaluated. Test implants consisted of titanium (Ti) alloy cylinders (diameter, 2.8 mm; height 8.0 mm) grit-blasted with alumina powder abrasive.

## III. Results

In the first week, the existing bone around implants showed previously known polarization properties<sup>1)</sup>. Newly generated bone adjacent to implants was composed of fibrous bone, immature woven bone, showing funicular arrangement and the polarization properties of the new bone differed from those of the existing cortical bone (Fig. 4).

In the second week, funicular trabeculae became reticulated and tubular structure was noted in the area occupied by fibrous bone without dark and bright concentric lamellae structure.

In the fourth week, several layers of orbicular lamellae were observed adjacent to the implant with color differing from that of the surrounding cortical bone and the primary Haversian lamella were added to the cortical bone. Using birefringence of polarization, bone around implants and that between the existing bone and implants can be differentiated (Fig. 5).

Although many primary Haversian lamellae were observed in the cortical bone with time, their proper lamellar system was immature, and the number of lamellae composing the lamellar system was small, and the regularity of the running course of collagen fibers in each lamella was insufficient.

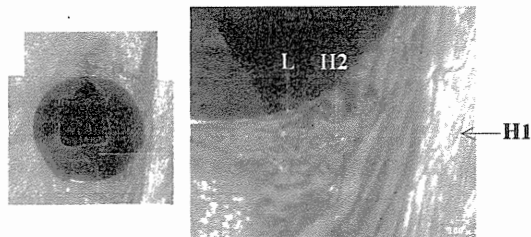


Fig.4 Polarizing microscopic image with the Gypsum plate of Villanueva stained of the first week specimen. (Left: Whole view of the implanted bone section. Right: Enlarged picture of the indicated area in the Left figure. )

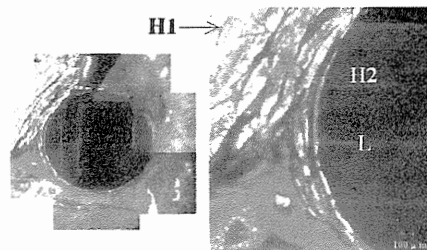


Fig.5 Polarizing microscopic image with the Gypsum plate of Villanueva stained of the fourth week specimen. (Left: Whole view of the implanted bone section. Right: Enlarged picture of the indicated area in the Left figure.)

H1: Haversian system of cortical bone H2: Haversian system of new bone L: New lamella bone surrounding the implant

#### IV. Discussion

It has been reported that trabeculae perpendicular to the implant long axis were noted on the implant lateral side in the cancellous trabeculae, and trabeculae radially spread in the implant apical area, showing a trabecular arrangement parallel to the direction of applied load. In this study, New bone formed around implants was differentiated into 2 types based on differences in birefringence resulting from fiber direction and bone tissue structure. Furthermore, by observing the birefringence of specimens using polarizing microscopy, direction and arrangement of bone collagen fibers can be detected. Our results revealed the direction and arrangement of collagen - features that have not been detected by the conventional SEM, back scattering image (BSI), and light microscopy. Growth pattern of bone formed around implants can be evaluated by adding polarizing microscopy to commonly used methods for observing implant-bone interface. The result that looked like was able also to observe Back scattering Image (BSI)(Fig. 6,7)<sup>3)</sup>.

Therefore, it was possible to clarify the osteogenetic process around implants using a POL, and we will analyze the factors of the implants influencing bone formation, performing further detailed observation.

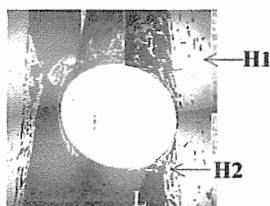


Fig.6 The implant surrounding bone formation pattern in Fig.4 was observed with Back Scattering image. The formation of new bone was able to be observed.



Fig.7 The implant surrounding bone formation pattern in Fig.5 was observed with Back Scattering image. The formation of new bone was able to be observed.

H1: Haversian system of cortical bone H2: Haversian system of new bone L: New lamella bone surrounding the implant

#### V. References

- 1) Schmidt W.J., Keil A.: Polarizing Microscopy of Dental Tissue, 12-16, Pergamon Press, Sydney Braunschweig, Oxford, New York, 1971.
- 2) Okazaki Y., Nishimura Y., Nakada H. et al.: Surface analysis of Ti-15Zr-4Nb-4Ta alloy after implantation in rat tibia, *Biomaterials*, 22, 599-607, 2001.
- 3) Nakada H., Sakae T., Machida T. et al.: New Bone Formation Pattern of Surface Blasted Implants -Back-Scattering Image Observation of the Rabbit Tibia Case-, *Journal of Japanese Society of Oral Implantology*, 16, 477-484, 2003.

VI Acknowledgements: This study was financially supported by Suzuki Memorial Grant of Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Research Grant for Assistants (No 03-2010), Nihon University Research Grant for General Individual Joint Research Grant (No 02-016), Japan Society for the Promotion of Science, Grant-in-Aid for Scientific Research (C)(2)(15592072) and by the Frontier Science Project (TS), MEXT, Japan

## 生体用新チタン合金の開発

—表面性状の違いが骨結合性に及ぼす影響について—

○町田 健<sup>1)</sup>、中田浩史<sup>1),2)</sup>、真辺剛史<sup>1)</sup>、諏訪武利<sup>1)</sup>、岡崎義光<sup>3)</sup>、小林喜平<sup>1)</sup>

日本大学松戸歯学部補綴学第一講座<sup>1)</sup>、日本大学松戸歯学部インプラント診療科<sup>2)</sup>、産業技術総合研究所つくば東事業所人間福祉医工学研究部門<sup>3)</sup>

Development of New Titanium Alloy for Living Body : The Influence of Surface Quality to Bone Unity  
○MACHIDA T<sup>1)</sup>, NAKADA H<sup>1)</sup>, MANABE T<sup>1)</sup>, SUWA T<sup>1)</sup>, OKAZAKI Y<sup>2)</sup>, KOBAYASHI K<sup>1)</sup>  
Department of Complete Denture Prosthodontics, Nihon University School of Dentistry at Matsudo (Chiba)<sup>1)</sup>, Clinic of Implantology, Nihon University School of Dentistry at Matsudo (Chiba)<sup>2)</sup>, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (Ibaraki)<sup>3)</sup>

I 目的: 著者らのグループでは、細胞毒性が指摘されていない合金元素 (Zr, Nb, Ta) を Ti に添加し、生物学的安定性および耐食性が高く、しかも高強度、高延性を有する Ti-15Zr-4Nb-4Ta 合金 (以下 15-4-4) の開発を行っている。本研究では、Ti 合金インプラントの表面性状の違いが骨結合性に及ぼす影響を力学的に解明すること、および、生体用新 Ti 合金として期待される 15-4-4 と従来より臨床で広く使用されている Ti-6Al-4V 合金 (以下 6-4) との骨結合性を比較検討することを目的とした。

II 材料ならびに方法: 試験片は、直径 3.1 mm、長さ 30 mm の円柱状とし、その上端に引き抜き試験用の小孔を付与した。材料表面には機械加工処理およびプラスト処理を施した。実験動物は体重約 3.0 kg の New Zealand White Rabbit を用い、試験片は全身麻酔下にて大腿骨近心端より埋入した。4, 8, 16, 24 週間後に

屠殺し、引き抜き試験を行なった。引き抜き試験は、SHIMADZU 社製 EZTest を用いて行い、骨-材料間の引抜き剪断荷重値を求め、各週ともそれぞれ 4~5 羽ずつ施行し、その平均値を骨固着強度として定めた。III 結果: 表面性状の違いが骨結合性に及ぼす影響を力学的に検討した結果、各週において、プラスト処理した Ti 合金の骨固着強度は機械加工処理したものに比べ高い値を示した。また、15-4-4 と 6-4 との骨結合性を比較検討した結果、両合金はほぼ同等となった。IV 考察および結論: プラスト処理した Ti 合金は早期より高い骨結合性を示し、生体内で高い効果を示すことが示唆された。また、15-4-4 の生体応用への可能性が示唆された。

(E-mail : tmachida@mascap.nihon-u.ac.jp)

### Characteristics of Newly Generated Bone Around Dental Ti Implants.

\*Hiroshi Nakada<sup>1,2,3</sup>, Toshiro Sakae<sup>3,4</sup>, Racquel Z. LeGeros<sup>5</sup>, Takao Kato<sup>2,3,6</sup>, Takeshi Machida<sup>1</sup>, Taketoshi Suwa<sup>1</sup>, and Kihei Kobayashi<sup>1,3</sup>. Departments of <sup>1</sup>Complete Denture Prosthodontics, <sup>2</sup>Clinic of Implantology, <sup>3</sup>Research Institute of Oral Science, <sup>4</sup>Anatomy II, <sup>6</sup>Comprehensive Clinical, Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Chiba, Japan, <sup>5</sup>Department of Biomaterials and Biomimetics, New York University College of Dentistry, N.Y., USA.

**Introduction:** The long-term stability of implants depends on their integration (osteointegration) with the bone tissue and the quality of the newly generated bone at the implant-host bone interface. **Purpose:** The purpose of this study was to characterize the newly generated bone tissue at the implant-host-bone interface. **Approaches:** Nine 16-week-old New Zealand White Rabbits (body weight, approximately 3 Kg) were used in this study. The Nihon University School of Dentistry at Matsudo Experimental animal Ethics Committee (ECA-03-0003) approved the experimental protocol for the use of the animals. The grit-blasted Ti alloy test implants (dia, 2.8 mm; height, 8.0 mm) were inserted in surgically created holes (2.8 mm) in the tibia under general anesthesia (Okazaki et al., *Biomaterials*, 22: 599-607, 2001). The animals were sacrificed after 1, 2 and 4 weeks after implantation. Non-decalcified sections were stained with Villanueva staining. The newly generated bone around the implants and the existing bone were analyzed using polarizing microscopy (POL); back scattering image (BSI), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), X-ray analytical microscope (Horiba: Japan) (XAM) and X-ray diffraction (PSPC-XRD). **Results:** (1) POL analysis showed a difference in polarization properties between the newly generated bone (NGB) and the pre-existing bone (p-EB). (2) BSI showed different types of newly generated bone: (a) formed from the existing cortical bone, (b) formed around the implants and (c) formed from the bone marrow cavity. (Nakada et al., *J. Jpn. Soc. Oral Implant*, 16: 477-484, 2003). (3) FT-IR spectra showed marked differences in the organic/inorganic ratios of the bone and crystallinity of bone apatite between the NGB and the p-EB. (4) XAM showed that the relative Ca/P ratio differed between NGB and p-EB. (5) PSPC-XRD showed that bone apatite from NGB had lower crystallinity than from p-EB. **Conclusion:** The newly generated bone around implants differed from the pre-existing bone histologically and structurally. A difference at the crystal level of the respective bone apatite was also observed. Supported by A Grant from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology to promote 2001-multidisciplinary research projects in 2001.

# Observation of Newly Formed Bone Around Dental Implants Using Parametric X-ray

Hiroshi Nakada<sup>1, a</sup>, Toshiro Sakae<sup>2, b</sup>, Taketoshi Suwa<sup>3, c</sup>, Racquel Z. LeGeros<sup>5, d</sup>,  
Atsuko Gunji<sup>1, e</sup>, Takao Kato<sup>4, f</sup>, and Kihei Kobayashi<sup>1, g</sup>

Department of Gnatho-Oral Prosthetic Rehabilitation<sup>1</sup>, Histology, Cytology and Development<sup>2</sup>,  
Oral and Maxillofacial Implantology<sup>4</sup>, Nihon University School of Dentistry at Matsudo, 2-870-1  
Sakaecho-Nishi, Matsudo, Chiba, 271-8587, Japan.

Nihon University Graduate School of Dentistry at Matsudo, Complete Denture Prosthodontics<sup>3</sup>,  
2-870-1 Sakaecho-Nishi, Matsudo, Chiba, 271-8587, Japan.

Department of Biomaterials & Biomimetics, New York University College of Dentistry<sup>5</sup>, 345 East  
24<sup>th</sup> Street, New York, New York, 10010, U.S.A.

<sup>a</sup>[hnakada@mascad.nihon-u.ac.jp](mailto:hnakada@mascad.nihon-u.ac.jp) <sup>b</sup>[sakae@mascad.nihon-u.ac.jp](mailto:sakae@mascad.nihon-u.ac.jp) <sup>c</sup>[suwa@mascad.nihon-u.ac.jp](mailto:suwa@mascad.nihon-u.ac.jp) <sup>d</sup>  
[rzl1@nyu.edu](mailto:rzl1@nyu.edu) <sup>e</sup>[agunji@mascad.nihon-u.ac.jp](mailto:agunji@mascad.nihon-u.ac.jp)  
<sup>f</sup>[katotaka@mascad.nihon-u.ac.jp](mailto:katotaka@mascad.nihon-u.ac.jp) <sup>g</sup>[kkihei@mascad.nihon-u.ac.jp](mailto:kkihei@mascad.nihon-u.ac.jp)

Keywords: parametric X-ray, bone, dental implant, rabbit, titanium alloy

## Abstract

The purpose of this study is to determine the potential of the LEBRA-PXR imaging in investigating the details of newly formed bone around the dental implants. Transmission image observation of the undecalcified specimen at the wavelength of 1.771 Å showed clearly the formation of immaturely calcified new bone around the dental implants which could not be observed in the usual CMR nor conventional X-ray imaging apparatus.

## Introduction

Successful dental implantation requires high osseointegration of the dental implants with the bone tissue for many years after implantation [1, 2]. The osteogenic processes in forming bone proceed in the order: fibrous bone → felt-like bone → minimum lamellar system → Haversian lamellar bone [3]. However, the processes of bone formation around or associated with the titanium or titanium alloy implant is not well known. We previously reported that there were different structure types in newly formed bone around dental implants [4, 5].

Parametric X-ray radiation (PXR) equipment newly developed at the Laboratory for Electron Beam Research and Application (LEBRA) Institute of Quantum Science, Nihon University, is the first readily available PXR generation equipment in the world [6], featuring arbitrary wavelength selection. The LEBRA-PXR is dedicated to a wide-range studies using the PXR. X-ray of the PXR is generated by irradiating crystals with high-speed electron beams released from these accelerators, and the LEBRA-PXR generation apparatus contains a 125 MeV linear electron accelerator for the basic and applied studies in accelerator science, in which the PXR is generated by driving super-short pulses of electron beam accelerated by a linear accelerator (LINAC) into crystals (Si). The PXR is generated in a constant direction parallel to the electron beam direction by arranging 2 crystals, and the X-ray generated has excellent characteristics such as high brightness, ultra-super short pulses, and variable wavelength. The PXR is generated by using electron and crystal interaction resulting in the production of very bright and intense radiation. This allows non-destructive and rapid analysis using this PXR. Image resolution is improved by the ability to select optimum wavelength. The purpose of this study is to determine the potential of the LEBRA-PXR imaging in investigating the details of newly formed bone around the dental implants.

## Materials and Methods

The materials were titanium alloy implants (2.8 mm in diameter and 8 mm in height) grit-blasted with apatitic abrasive (MCD, HiMed, Bethpage, Long Island). Experimental animals were 13-week-old (2.5 kg weight) New Zealand White Rabbits (Sankyo Lab Service Co., Japan) The Nihon University School of Dentistry at Matsudo Experimental animal Ethics Committee (ECA 02-0019) approved the experimental protocol for the use of the animals. The Ti alloy rods were implanted in surgically created holes (2.8 mm) in rabbit tibias and the holes without implant served as controls. The rabbits were sacrificed under anesthesia after 2 weeks after implantation (n=3). Non-decalcified histological sections (50  $\mu\text{m}$ ) were obtained from the implant sections in the trabecular bone areas. Implantation methods and preparation of specimens for analysis are described in the references [4, 5].

Observation of X-ray transmission images by LEBRA-PXR: Observation of X-ray transmission images were made using the PXR equipment installed in the LEBRA, Nihon University.

Non-decalcified specimens were investigated using the PXR generation equipment, which has a continuous wavelength variable monochrome X-ray beam source developed in the LEBRA. Observations were performed under the following measurement conditions: electron linear accelerator parameters: electron energy, 100 MeV; macro-pulse width, 20  $\mu\text{m}$ ; macro-pulse current, 90 mA; repetition frequency, 2 Hz, and mean beam current, 3.6 mA. Target (used as a PXR generation source): silicon single crystal (111) surface, X-ray energy, 7KeV (1.771  $\text{\AA}$ ) and 13 KeV (0.954  $\text{\AA}$ ), exposure duration, 900 s (20  $\mu\text{s}$ ×1,800 shots and actual irradiation time 36 ms), distance between the beam source and irradiation site: approximately 7.5 m, apparatus used for imaging: imaging plate (IP), and IP reading apparatus: YCR-21XG<sup>®</sup> (Yoshida Factory Co.) (reading resolution 29  $\mu\text{m}$ ×29  $\mu\text{m}$ ). Details of LEBRA-PXR are described in the references [6].

## Results

Observation using polarizing microscope showed that new bone formed around the implants and around the compact bone (Fig. 1). Photographs obtained using the LEBRA-PXR are shown in Fig. 2 and Fig. 3. High-contrast transmission images were obtained at wavelengths set at 7 KeV, 1.771  $\text{\AA}$  (Fig. 2) and 13 KeV, 0.954  $\text{\AA}$  (Fig. 3) ( $E \text{ keV} = 12.40 / \lambda \text{ \AA}$ ). At the wavelength of 0.954  $\text{\AA}$  (13 KeV), although substance transmission was detected at this short PXR wavelength, the contrast was poor and the transmission images around the implants were unclear. At the wavelength of 1.771  $\text{\AA}$ , since it is longer than 0.954  $\text{\AA}$  (Fig. 3), substance transmission should become weak; however, the specimens in this study showed a better contrast, and the degree of calcification of new bone formed around implants was clearly defined.



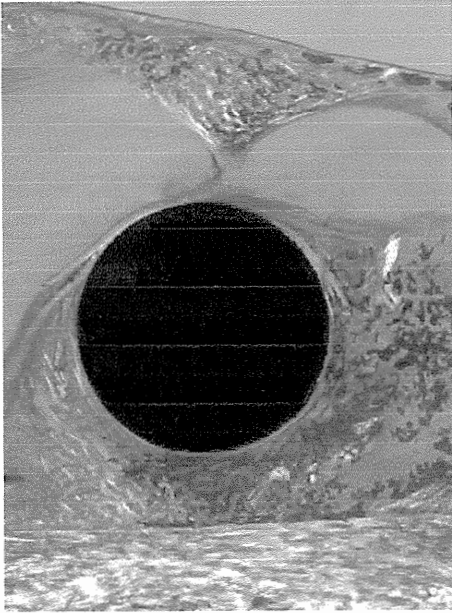


Fig. 1: Polarizing image of undecalcified bone section with the implant. Extensive new bone formation covering the implant surface grit-blasted with apatitic abrasive is shown newly formed bone are shown around the implant and the cortical bone.

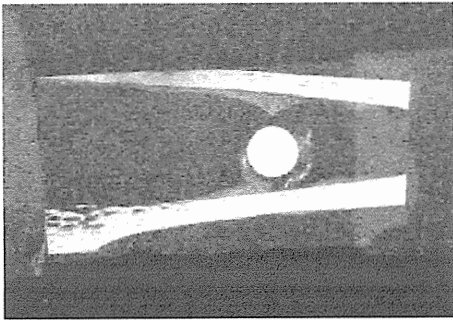


Fig. 2: Image of newly formed bone around the implant (opaque, diameter, 2.8mm) obtained using the LEBRA-PXR imaging at 7 keV, (1.771 Å).

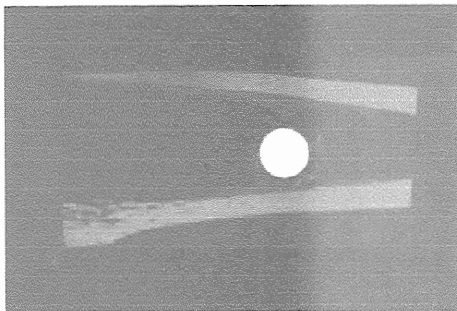


Fig. 3: Image of the newly formed bone around the implant obtained using the LEBRA-PXR imaging at 13 keV, (0.954 Å). The cortical bone surrounding the implant (opaque, diameter, 2.8 mm) can be observed but the newly formed bone cannot be distinguished

## Discussion

Observations using X-ray transmission image have been applied to medical diagnoses to obtain basic information regarding pathologic disease conditions [7, 8]. In particular, by changing the X-ray wavelengths, transmission images related to substance composition are obtained and measurements of bone density and degrees of bone calcification are useful for medical diagnosis [9, 10].

In this study, using LEBRA-PXR, transmission image observation of the undecalcified specimen at the wavelength of 1.771 Å showed clearly the formation of immaturely calcified new bone around the implants.

However, when the wavelength was set at 0.954 Å, the clarity of the images decreased. The difference in the clarity of the images obtained from the two wavelengths (1.771 Å vs 0.954 Å) could be due to the difference in the transmission energy of the specimen between the two wavelengths. Results of this study demonstrated the potential use of the LEBRA-PXR with variable X-ray wavelength for obtaining high resolution X-ray transmission image of bone formation around the implants.

Although the theory and application of the PXR have been studied for many years, there are a few institutions performing experimental studies in the world [11-13], and no institution provides the use of PXR for actual studies. The LEBRA-PXR with the capability of selecting appropriate wavelengths using a small LINAC can be very useful in the analyses of hard tissue structure analyses and may allow the elucidation of the mechanism of bone formation around dental implants or biomaterials.

### Acknowledgements

The Parametric X-ray generation equipment used in this study belong to the Laboratory for Electron Beam Research and Application (LEBRA), Institute of Quantum Science, Nihon University. The authors thanks Prof. I. Sato, Prof. K. Hayakawa, Prof. T. Tanaka, Dr. Y Hayakawa and the staff at LEBRA for their helpful discussion.

This study was supported by Research for the Frontier Science (The Ministry of Education, Science, Sports and Culture) in 2001 [Representation: Kihei Kobayashi (Joint Research)], Interdisciplinary General Joint Research Grant for Nihon University, [Representation: 04-019 Toshiro Sakae (Joint Research)] and Frontier Science Project at LEBRA, 2001-2005, Nihon University, [Representation: Katsue Kojima (Joint Research)].

### References

- [1] T. Albrektsson and U. Lekholm: *Dent Clin North Am* Vol.33 (1989) p.537
- [2] B. Friberg, A. Ekstubb, D. Mellstrom and L. Sennerby: *Clin Implant Dent Relat Res* Vol.3 (2001) p.50
- [3] D.W. Fawcett: *Bloom and Fawcett A Textbook of Histology 12th*, (Chapman & Hall, U.S.A., 1993).
- [4] H. Nakada, T. Sakae, T. Machida, T. Kato and K. Kobayashi: *J. Jpn Soc Oral Implant* Vol.16 (2003) p.477
- [5] H. Nakada, T. Sakae, T. Manabe, A. Gunji, T. Machida, T. Suwa, T. Kato and K. Kobayashi: *Nihon Univ J Oral Sci* Vol.29 (2003) p.160
- [6] Y. Hayakawa, K. Sato, K. Hayakawa and T. Tanaka: *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B* Vol.227 (2005) p.32
- [7] R. Eastell: *N Engl J Med* Vol.338 (1998) p.736
- [8] S.R. Cummings, D.M. Black, M.C. Nevitt, W. Browner, J. Cauley, K. Ensrud, H.K. Genant, L. Palermo, J. Scott and T.M. Vogt: *Lancet* Vol.341 (1993) p.72
- [9] D. Marshall, O. Johnell and H. Wedel: *Br Med J* Vol.312 (1996) p.1254
- [10] A.V. Shchagin, V.I. Pristupa and N.A. Khizhnyak: *Phys Rev Lett* Vol.148 (2000) p.485
- [11] J. Freudenberger, H. Genz, V.V. Morokhovskiy, A. Richter and J.P.F. Sellschop: *Phys Rev Lett* Vol.84 (2000) p.270
- [12] I.D. Feranchuk and A. Ulyanenkoy: *Acta Crystallogr A* Vol.55 (1999) p.466
- [13] Y. Hayakawa, I. Sato, K. Hayakawa, T. Tanaka, K. Yokoyama, T. Kuwada, A. Mori, K. Nogami, T. Sakai, K. Kanno, K. Ishiwaka and K. Nakao: *Proceedings of the 29th Linear Accelerator Meeting in Japan*, (2004) p.60

# CAD/CAMシステムにおけるセメントスペースの違いによるクラウンの適合精度

○ 渡辺 官, 後藤治彦, 若見昌信, 桜田俊彦, 増田美樹子, 豊嶋朗子, 村守樹理, 會田雅啓

日本大学松戸歯学部第2 歯科補綴学教室, 日本大学松戸歯学部口腔科学研究所

Conformity Accuracy of the Crown by the Difference in the Cement Space in a CAD/CAM System

Watanabe T, Goto H, Wakami M, Sakurada T, Masuda M, Toyoshima A, Muramori J, Aida M  
Department of Crown and Bridge Prosthodontics, Nihon University School of Dentistry at Matsudo,  
Research Institute of Oral Science, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

## I. 目的

CAD/CAM システムによる加工法が歯科領域においても普及しつつある<sup>1)</sup>. そのことにより審美性や生体安定性に優れているオールセラミッククラウンの欠点であった脆弱性が解消され利用価値の向上が期待される. 実際にクラウンを装着する際に接着材が介在するため, セメントスペースが必要とされる. そこで本実験は歯科用 CAD/CAM システムである GN-I (GC 社) を用い, セメントスペースの幅がクラウンの適合精度に及ぼす影響について検討を行ったので報告する.

## II. 方法

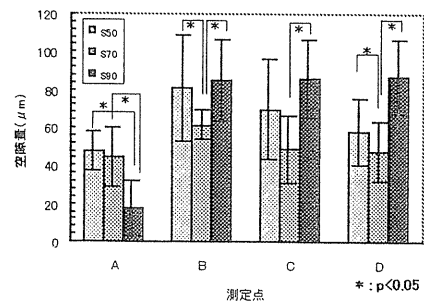
大白歯のオールセラミッククラウンを想定した支台歯の金型原型模型 (辺縁形態: シャンファ, 曲率半径 2mm) を, 18-8 ステンレス鋼 (SUS-303) にて作製し, シリコン印象材にて印象採得後, CAD/CAM 用超硬石膏で石膏模型を作製した. 計測機 (GN-I メジャーリングマシン, GC) を用い 5 軸計測 (計測ピッチ 0.1 mm) により計測し, 設計デザインソフト (GN-I ソフトウェア, GC) を用いてコーピングの設計を行った. 設定条件は外形モデル Type I, オフセット値 1.0 mm, セメントスペース開始点高さ 1 mm, 制御点を歯冠側隅角部, セメントスペースを 50  $\mu\text{m}$  (以下, S50), 70  $\mu\text{m}$  (以下, S70) および 90  $\mu\text{m}$  (以下, S90) とした. コンポジットブロック (GN-I コンポジットブロック, GC) の切削加工を行った. コーピングは石膏模型へ手指にて適合させ, シアノアクリレートで固定した. 即時重合レジンにて包埋を行った後, 正中方向から縦断し, デジタル顕微鏡 (デジタル HR マイクロスコープ VH8000, KEYENCE) を用いて倍率 200 倍にて辺縁から 0.5 mm 間隔で 6mm までの 14 点 (測定点 A~N) の測定を行った. これらの測定値の平均値を算出し, 一元配置分散分析にて平均値の差を検定後, Fisher の PLSD 検定を行い危険率 5% で有意差を判定した.

## III. 結果と考察

本実験では, 測定点 A から C まではセメント

スペースは無く, D からセメントスペースが発生し制御点でセメントスペース設定の間隙となるように設定している. また測定点 A から C までは辺縁形態における曲線部位でありそれ以降は軸面に相当する. 軸面におけるセメントスペースの再現性は S70 において良好な結果を示した. 辺縁部における空隙量の測定結果を図に示す. 測定点 A では S90 が有意に小さかったが, B および C では S70 が有意に小さい値を示した. またすべての設定条件で辺縁の加工は曲率半径が大きく加工あるいは直線的に加工されていたと考えられる. GN I における計測精度は約  $\pm 20 \mu\text{m}$ <sup>2)</sup> であり, 加工誤差も考慮すると約 50  $\mu\text{m}$  の誤差範囲があることが影響しているものと考えられる.

結果として, 本実験における設定条件ではセメントスペース 70  $\mu\text{m}$  が適切であると示唆された.



辺縁部における空隙量

## IV. 文献

- 1) 内山洋一. 歯科医療にとって必須の CAD/CAM システム—開発の経緯と現状および将来の展望—. 補綴誌 45: 381-396, 2001.
- 2) 内山洋一, 疋田一洋, 飯山賢一. 実用化された歯科用 CAD/CAM—ジーシー・システムの特徴—QDT25: 1664-1672, 2000.

繊維強化セラミックスに関する研究  
(第1報) - 繊維強化による効果 -

○谷本安浩, 西山典宏, 根本君也  
日大・松戸歯・理工

Study on fiber reinforced ceramics  
(First report) - Effect of fiber reinforcement -  
Y. TANIMOTO, N. NISHIYAMA, K. NEMOTO  
Nihon University at Matsudo

[ 緒言 ]

歯科用セラミックスは、審美性に優れ、金属焼付用陶材冠など臨床に多く用いられているが、非常に脆性的であるという欠点を有する。一般にセラミックス基の複合材料は、高比強度、高靱性など既存の歯科用セラミックスでは実現困難な要求性能を満足し得る材料と考えられている。そこで本研究では、繊維強化セラミックス (Fiber reinforced ceramics : FRC) を作製した。さらに、曲げ試験を行い、繊維補強の効果を検討した。

[ 材料および方法 ]

本研究で作製した FRC の強化材には、Si-Ti-C-O 繊維 (チラノ繊維, 宇部興産), マトリックスには  $Al_2O_3$  を用いた。本研究で用いた Si-Ti-C-O 繊維は、密度  $2.37g/cm^3$ , 繊維径  $8.5\mu m$  であり,  $Al_2O_3$  は純度 99.5% 以上, 密度  $1.99g/cm^3$ , 平均粒径  $1.1\mu m$  の粉砕  $\alpha$ -アルミナ (AL45-1, 昭和電工) である。作製方法としては、まず  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2-B_2O_3$  系ガラス, 焼結助剤, 蒸留水および分散剤をボールミル中にて, 18 時間混合分散した。次にグリーンシートに成形性とハンドリング性を付与するため, 初期分散剤にバインダおよび可塑剤を加えて 3 時間混合し, 均一に分散させた。Fig.1 に示すドクターブレード装置<sup>1)</sup>により粘度調整したスラリーを, 平行に並べられた繊維に含浸させた後にキャリアフィルム上に流延して繊維複合グリーンシート (プリプレグ) を作製した。なお, ブレード A とブレード B のギャップおよびキャリアフィルムの移動速度を微調整することにより, 一定厚さのグリーンシートを得ることができる。本研究では, 成形した厚さ 0.5mm の一方向繊維複合グリーンシートを 6 枚積層した後に常圧成形し, 一方向繊維複合材を成形した。また比較対象として, 繊維強化されていない  $Al_2O_3$  (マトリックス) 単体の試供体も同様に作製した。

また作製した FRC の機械的性質を調べるため, 三点曲げ試験を行った。三点曲げ試験では, インストロン万能試験 (4206 型, インストロン社) を用いて試験片 (長さ 40mm × 幅 4mm × 板厚 3mm) を三点曲げ治具 (支点間距離 30mm) に設置し, 負荷速度 0.5mm/min で曲げ荷重を与えることにより試験を行った。

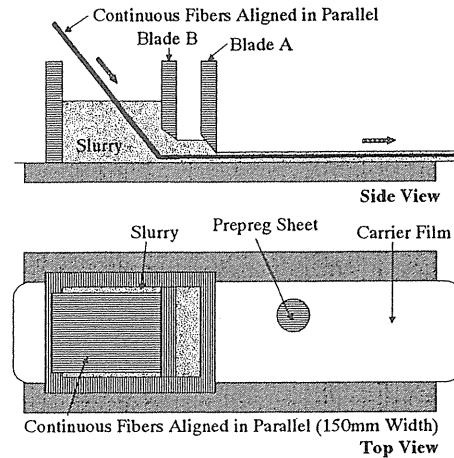


Fig.1 Doctor blade process for prepreg green sheet fabrication.

[ 結果および考察 ]

表 1 に曲げ試験により得られた  $Al_2O_3$  単体ならびに FRC の曲げ特性の結果を示す。FRC の強度は  $Al_2O_3$  単体のそれに比べ 2 倍以上の値が得られた。Fig.2 にそれぞれの荷重-たわみ線図を示すが,  $Al_2O_3$  単体は脆性的な破壊であったが, FRC は負荷中期よりその挙動は非線形的性質を示し, 破壊エネルギーが約 9 倍以上に増加したことから, FRC にかかる負荷を繊維が担うことにより強度が向上したものと考えられる。以上のことから, 作製した繊維強化されたセラミックスは  $Al_2O_3$  単体と比べて, 優れた曲げ特性を示し, またその作製方法はプリプレグを積層するものであり, 新しい歯科用セラミックスとしての応用が期待される。

Table 1 Bending properties.

Materials	Failure strength	Bending modulus
	MPa	GPa
$Al_2O_3$	72.9 (5.0)	43.6 (1.8)
FRC	178.1 (4.4)	45.5 (2.2)

N = 3, ( ) : SD \* : p < 0.05

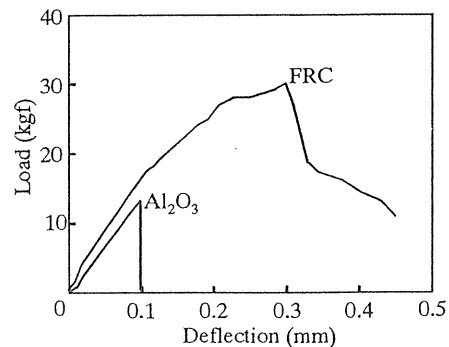


Fig.2 Bending load - deflection curves.

1) 日本セラミックス協会：セラミックス実験技術講座, 40, 1999

繊維強化セラミックスに関する研究  
(第2報) - 機械的性質について -

○谷本安浩, 長塚明久, 根本君也  
日大・松戸歯・理工・口科研

Study on fiber reinforced ceramics  
(Second report) - Mechanical properties -  
Y. TANIMOTO, A. NAGATSUKA, K. NEMOTO  
Nihon University at Matsudo

[ 緒言 ]

歯科用セラミックスは、オールセラミッククラウン、ポーセレンインレーなど臨床に多く用いられている。しかしながら非常に脆いという欠点を有する。セラミックス基複合材料は、既存の歯科用セラミックスの欠点を改善しうる高比強度、高靱性材料として期待される。そこで本報では、プリプレグを積層することにより繊維強化セラミックス (Fiber reinforced ceramics : FRC) を作製した。さらに FRC 成形体の収縮率を測定するとともに、引張、曲げ、破壊靱性試験を行い、作製した FRC の機械的性質について検討した。

[ 材料および方法 ]

本研究で作製した FRC の強化材には、SiC 繊維 (ハイニカロン繊維, 日本カーボン), マトリックスには SiC (A-1, 昭和電工) を用いた。本研究では、ドクターブレード法により SiC スラリーに SiC 繊維を含浸させ、プリプレグシートを作製する方法を用いた (図1)。成形した厚さ 0.5mm の一方向繊維プリプレグを 6 枚積層した後に常圧成形し、一方向繊維強化セラミックスを成形した。また比較対象として、繊維強化されていない SiC (マトリックス) 単体の試供体も同様に作製した。成形体の評価法として得られた成形体に関して、X 方向 (長手) および Y 方向 (幅) の収縮率を測定し焼結度合いの検討を行った。引張試験では、インストロン万能試験 (4206 型, インストロン社) により、長さ 60mm × 幅 10mm × 厚さ 1mm の試験片を用いて、ゲージ部長さ 30mm, 負荷速度 0.5mm/min の条件下において引張試験を行った。三点曲げ試験では、長さ 40mm × 幅 4mm × 厚さ 3mm の試験片を三点曲げ治具 (支点

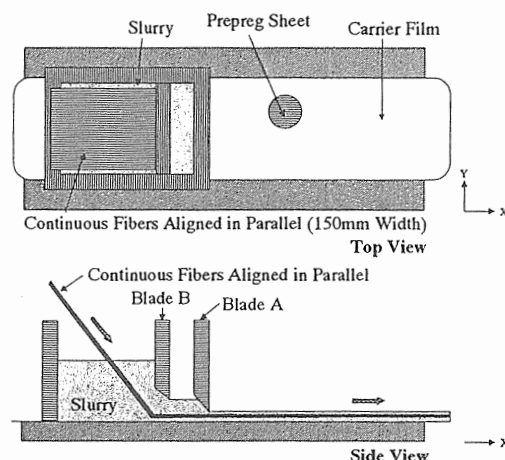


Fig.1 Doctor blade process for prepreg green sheet fabrication.

間距離 30mm) に設置し、インストロン万能試験を用いて負荷速度 0.5mm/min で曲げ荷重を与えることにより三点曲げ試験を行った。破壊靱性試験は、曲げ試験と同様寸法の試験片を用いて行い、0.6mm のダイヤモンドカッターで試験片下面の中央部に予き裂を導入した。曲げ試験と同様にインストロン万能試験を用いて負荷速度 0.5mm/min, 支点間距離 30mm で破壊靱性試験を行った。

[ 結果および考察 ]

表1に SiC 単体と FRC の収縮率および機械的性質の結果を示す。FRC の収縮率は X 方向と Y 方向において異方向が見られた。繊維軸方向である X 方向の収縮率は極端に小さく、このことはマトリックスの収縮が繊維によって制御されたためと考えられる。また機械的性質に関して、FRC は SiC 単体と比べて、引張特性、曲げ特性、破壊靱性のすべてにおいて優れた値が得られた。特に破壊靱性値に関しては、約 5.7 倍増加し、繊維補強効果が顕著に見られた。

以上の結果から FRC のマトリックスにかかる負荷を強化繊維が担うことにより強度が向上し、またマトリックスに発生した亀裂の拡大が繊維により阻止され靱性が向上したものと考えられる。

本研究で作製した FRC はプリプレグを積層する方法であるため、操作性にも非常に優れており、新しい歯科用セラミックスとしての応用が期待できる。

Table.1 Mechanical properties.

Materials	Shrinkage		Tensile		Bending		Fracture toughness MPa·m <sup>1/2</sup>
	X-direction	Y-direction	Strength	Modulus	Strength	Modulus	
	%	%	MPa	GPa	MPa	GPa	
SiC	4.54	4.22	55.8	107.0	201.0	88.0	2.32
FRC	0.33	4.08	177.5	150.3	396.0	92.6	13.13

## ガラス繊維強化義歯床用レジンの曲げ特性

### Bending properties of glass fiber reinforced denture base resin

○谷本安浩, 西山典宏, 根本君也 (日本大学), 西脇剛史 (株アシックス)

ガラス繊維・義歯床用レジン・曲げ特性・有限要素法

#### Abstract

The bending properties of glass fiber reinforced denture base resin were investigated. The glass fiber reinforced denture base resin used in this work was made of glass fiber cloths (Reinforcement) and Polymethyl Methacrylate (Matrix). The bending test has been performed to obtain the mechanical properties of glass fiber cloth reinforced denture base resins. Moreover, finite element analysis was used to analyze the bending properties of glass fiber cloth reinforced denture base resins. The effect of glass fiber cloth reinforcement on bending properties was discussed from both experimental and analytical points of view.

#### 1. はじめに

義歯床用材料として使用されている PMMA は、成形・加工の操作性、色調・機械的性質の良さなどから、50 年以上の永きにわたって不動の位置を占めている。しかしながら、長期間の使用に伴い、疲労劣化して破折することが報告されている。また使用感の改善のために、PMMA の特質を維持したまま、床の厚さを薄くすることが望まれる。

そこで本研究では、義歯床用材料として汎用的に使用されている PMMA にガラス繊維クロスを挿入したガラス繊維強化義歯床用レジンを試作した。またガラス繊維強化義歯床用レジンの曲げ試験および有限要素法を用いた数値解析を行い、実験および解析結果を比較・検討した。

#### 2. 実験方法

マトリックスは、polymethyl methacrylate と methylmetacrylate (Quick resin, 松風) を 2 : 1 の粉液比で混合し、即時重合させることによって作製した。強化材には厚さ 0.15mm のガラス繊維クロス (WF110D, 日東紡績) を用い、試験体の中立軸に三枚挿入することによってガラス繊維強化義歯床用レジン (以下, GF-PM) を作製した。さらに比較対象として、マトリックス単体 (以下, PM) およびガラス繊維クロスを六枚積層し、エポキシ樹脂により硬化させたガラス繊維強化積層板 (以下, GF) も作製した。表 1 に今回作製した試験体の種類を示す。試験片寸法は板厚 2mm, 幅 5mm, 長さ 40mm, 支点間距離は 30mm であり、試験速度 2mm/min の速度で曲げ荷重を与え、曲げ試験を行った。

---

代表者：谷本安浩                      所属：日本大学松戸歯学部 歯科理工学教室 口腔科学研究所  
連絡先：〒271-8587 千葉県松戸市栄町西 2-870-1      TEL:047-360-9349 FAX:047-360-9350

### 3. 有限要素解析

GF-PM の曲げ特性を検討するため、GF と最外層の PM を薄板要素で、PM を梁要素で数値モデル化した。三点曲げ損傷進展解析は、荷重増分法を用いて 20 ステップに分けて荷重を与え、梁要素と薄板要素の損傷判定には、それぞれ Von-Mises 則と Tsai-Hill 則を適用した。

### 4. 結果および考察

図 1 に各試験材より得られた曲げ応力-たわみ線図を示す。GF-PM は PM と比べて、曲げ弾性率は約 1.7 倍、曲げ強度は約 2.3 倍、さらに応力-たわみ線図の面積から算出した破壊エネルギーは 2.9 倍増加した。図 2 に GF-PM における三点曲げ損傷進展解析の結果を示す。始めは最外層の PM 薄板要素が破壊し(a)、次に GF 内部の層間破壊が起こり(b)、その後、PM 薄板要素が破壊した(c)。図 3 に GF-PM の破壊後の写真を示すが、解析結果と同様、最外層の PM の面外破壊および GF 内部の層間破壊が見受けられた。以上から GF-PM は実験的・解析的にも優れた曲げ特性を示し、明らかな繊維補強効果が得られた。

Table 1 Material used.

Samples	Section*	Code
Glass fiber cloth reinforced denture base resin		GF-PM
Glass fiber cloth (firmed epoxy resin)		GF
Denture base resin		PM

\* □ Denture base resin    ▨ Glass fiber cloth

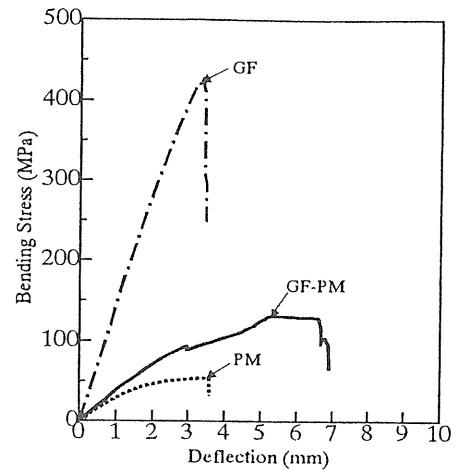


Fig.1 Typical bending stress-deflection curves of three type specimens

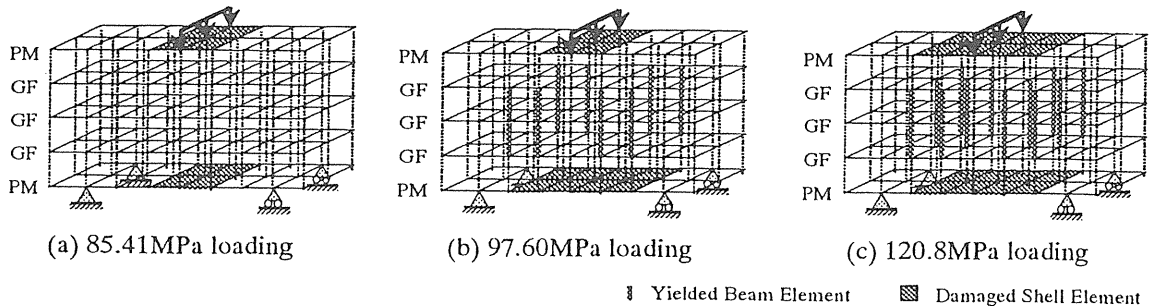


Fig.2 Damage propagation processes under three point flexural loading for GF-PM

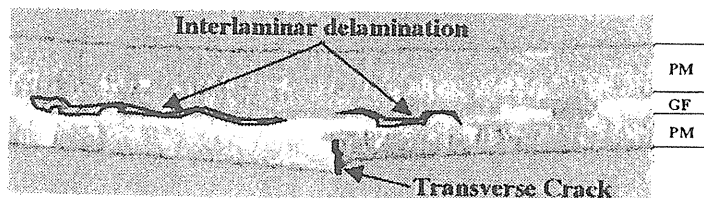


Fig.3 Fracture photograph in edge-wise direction of the GF-PM

本研究は、日本学術振興会 科学研究費補助金奨励研究 A (No.11771248) および文部科学省 平成 13 年度学術フロンティア推進事業によって行った。

ガラス繊維強化レジンの損傷進展解析

○谷本安浩, 西脇剛史<sup>1</sup>, 根本君也  
日大・松戸歯・理工・口科研, <sup>1</sup>㈱アシックス

The failure progression analysis of glass fiber reinforced resin

Y. TANIMOTO, T. NISHIWAKI, K. NEMOTO  
Nihon University at Matsudo, <sup>1</sup>Asics Corporation

[ 緒言 ]

歯冠用硬質レジン<sup>1</sup>は審美歯冠修復材料として歯科臨床に広く使用されているが、機械的強度を補うために金属で裏装して使用されるのがほとんどである。そのため金属アレルギーなどの観点からもメタルフリーを目指したガラス繊維によるレジンの補強が考えられる。しかしガラス繊維で補強したレジンの破壊様式や最適なガラス繊維の挿入位置などを明らかにする必要がある。そこで本研究では、ガラス繊維強化レジン (以下、GFRR) の力学的特性を予測するための数値モデルを提案した。さらに三点曲げ損傷進展解析を行い、得られた解析値と実験値を比較・検討して本数値モデルの妥当性を確認した。

[ 材料および方法 ]

本数値モデルは、解析対象である GFRR をガラス繊維クロス部、フィラー部、マトリックスレジン部に分割して、それぞれを独立させてモデル化した。すなわち、ガラス繊維クロスおよびフィラーを薄板要素で、マトリックス部を梁要素で表現し、これらを組み合わせることによって、GFRR 全体をモデル化した。三点曲げ損傷進展解析は荷重増分法を用いて数十ステップに分けて荷重を与え、ステップ毎にガラス繊維クロス (薄板要素)、フィラー (薄板要素)、マトリックスレジン (梁要素) に発生する応力値を、垂直応力成分とせん断応力成分に分けて算出した。薄板要素と梁要素の損傷判定には、それぞれ Tsai-Hill 則と Von-Mises 則を用いた。本数値モデルおよび解析手法の妥当性を確認するために GFRR を試作して三点曲げ試験を行った。試作した GFRR のマトリックスレジンモノマーは、UDMA (根上) と TEGDMA (新中村化学) を 60 : 40 mol% の割合で混合し、光増感剤として CQ (アルドリッチ) および助触媒として DMAEMA (和光純薬) をそれぞれ 0.5wt%, 1.0wt% 添加して調製した。2wt% シランカップリング剤  $\gamma$ -MPTS (信越化学) で処理した不定形フィラー (平均粒径 7  $\mu$ m, 龍森) をマトリックスレジンに 70wt% の割合で混入して硬質レジン (HR) とした。さらに試作した HR の中立軸 (GN)、上部 (GU)、下部 (GB) の位置に厚さ 0.15mm のガラス繊維クロス (ニ

ットーポー) を一枚挿入することによって GFRR を作製した。三点曲げ試験では、長さ 40mm × 幅 4mm × 厚さ 2.1mm の試験片を三点曲げ治具 (支点間距離 30mm) に設置し、インストロン万能試験を用いて負荷速度 2mm/min で曲げ荷重を与えることにより三点曲げ試験を行った。

[ 結果および考察 ]

Table 1 に解析および実験より得られた曲げ特性を示す。いずれの場合も精度の良い一致が見られ、本数値モデルの妥当性が確認できた。また Fig. 1 によればいずれの場合においても解析から得られた応力-たわみ線図と実験から得られたそれとの間に良い対応が見られた。これらのことから本研究で提案した数値モデルを用いることにより、ガラス繊維強化レジン<sup>1</sup>の曲げ強度および損傷進展過程の予測が可能であることが示された。

Table 1 Comparison of bending properties in analytical and experimental results.

Type	Bending strength			Bending modulus		
	Analysis (MPa)	Experiment (MPa)	Error (%)	Analysis (GPa)	Experiment (GPa)	Error (%)
HR	137.5	127.1(11.3)	8.2	13.0	13.2(0.6)	-1.6
GN	149.3	129.1(5.5)	15.6	14.2	14.1(1.3)	0.7
GU	165.5	156.5(8.9)	5.8	15.1	14.62(0.5)	3.3
GB	184.5	183.0(2.7)	0.8	15.1	15.19(0.2)	-0.6

n = 5, ( ) : SD.

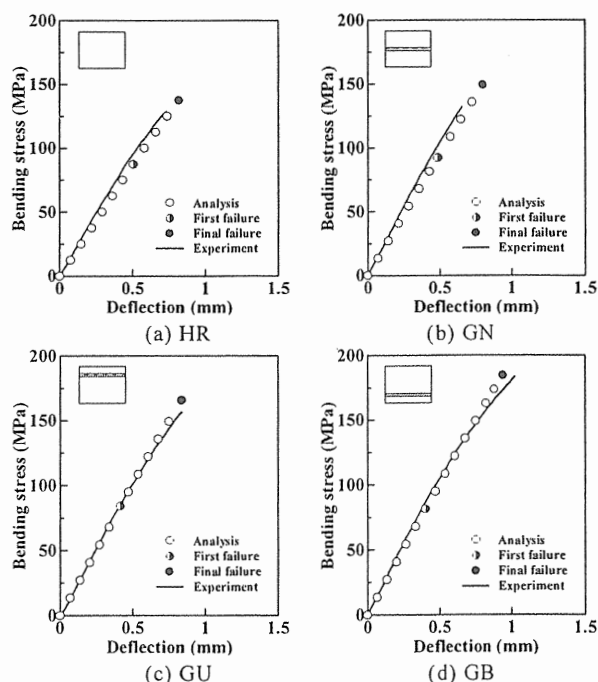


Fig. 1 Stress-deflection curves obtained from analytical and experimental results.

本研究の一部は、文部科学省 平成 13 年度学術フロンティア推進事業によって行った。



**Study on Mechanical Properties of Fiber Reinforced Ceramics. Y. TANIMOTO, A. NAGATSUKA, AND K. NEMOTO. (Nihon University, Matsudo, Chiba, JAPAN)**

**Objectives**

Dental ceramics have been extensively used in the applications to the dental treatment, such as all-ceramic crown, porcelain jacket crown, porcelain inlay. One of the most important keys of future dental ceramics is to improve an inherent low fracture toughness of this material. Fiber reinforced ceramics (FRC) are expected to overcome this problem. In this study we investigated the mechanical properties of FRC which had been fabricated by lay-up, such as tensile strength, bending strength and fracture toughness.

**Materials and methods**

The matrix used was SiC (A-1, Showa Denko K. K., Tokyo, Japan), and the reinforcement which was chosen for this study was SiC fibre (Hi-nicalon, Nihon Carbon Co. Ltd., Tokyo, Japan). For the purpose of lowering the sintering temperature to avoid the degradation of fibres during sintering of the fibre contained prepreg sheet, the SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based glass powder was added to SiC matrix at 30wt%. The prepreg sheets in which the uniaxial aligned fibres are infiltrated with SiC matrix were fabricated continuously by doctor blade method. Then, the FRC was fabricated by lay-up and sintering of preimpregnated prepreg sheets. On the other hand, the unreinforced SiC matrix specimen was prepared as control to investigate the effect of fibre reinforcement. Tensile tests were performed at a constant loading speed of 0.5 mm / min at a gage length of 30mm using a computer controlled Instron testing machine. Three point bending tests on the smooth flat specimen and single edge cracked specimen were performed at a constant loading speed of 0.5 mm/min at a span length of 30mm, in order to evaluate the bending strength and fracture toughness.

**Results and discussion**

The tensile stress-deflection curve obtained from unreinforced SiC straightly increased with the approximately constant modulus, and then reached final fracture. On the other hand, the tensile stress-deflection curve of the FRC proportionally increased at the early stage, and showed a non-linear behavior and reached final fracture. The tensile strength of the FRC was 3.2 times higher than that of unreinforced SiC. Also, the tensile modulus of the FRC was 1.4 times higher than that of unreinforced SiC. The SEM observation of fractured FRC showed that a small amount of relief at fibre / matrix interfaces had pull-out. Such an adequate fibre / matrix interfacial characteristic is considered to be most important for the improvements in tensile test. The bending strength and the fracture toughness of the FRC were more excellent than unreinforced SiC, and the clear effect of the fiber reinforcement had been observed. Especially, the fracture toughness of FRC was 5.7 times higher than that of unreinforced SiC. From the above-mentioned results obtained in the present work, the FRC material produced in this work is expected as a new dental ceramics, because of superior producibility, wide applicability and excellent mechanical properties.

This research was supported in part by a Grant-in-Aid for Encouragement of Young Scientists (No. 13771189) from the Japan Society for the Promotion of Science, and by a Grant from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to promote 2001-Multidisciplinary Research Projects (in 2001-2005).

繊維強化セラミックスに関する研究  
(第3報) - 織物繊維による強化 -

○谷本安浩, 高橋健一, 根本君也  
日大・松戸歯・理工・口科研

Study on fiber reinforced ceramics  
(Third report) - Application of fabric fiber reinforcement -  
Y. TANIMOTO, K. TAKAHASHI, K. NEMOTO  
Nihon University at Matsudo

[ 緒言 ]

歯科用セラミックスには、金属焼き付けポーセレン、キャストブルセラミックス、CAD/CAM 用セラミックスなどがあり、臨床に多く用いられている。演者らは、新しい歯科用セラミックスを開発することを目的として、セラミックスを一方方向繊維で強化した繊維強化セラミックス (Fiber reinforced ceramics : FRC) を作製し、その機械的性質などについて検討してきた<sup>1)</sup>。

本報告では、織物繊維を強化材としたグリーンシート (未焼成シート) を試作するとともに、グリーンシートを積層、焼成することによって成形された FRC の焼成収縮率を測定し、FRC の評価を行った。

[ 材料および方法 ]

本研究で作製した FRC の強化材には、炭化ケイ素系繊維 (チラノ繊維, 宇部興産), マトリックスにはアルミナ (AL-45, 昭和電工) を用いた。本研究で用いた炭化ケイ素繊維は平織タイプの繊維であり、繊維径 11 $\mu$ m, フィラメント数 800, 密度 2.46g/cm<sup>3</sup> である。

作製方法としては、まずアルミナ、ホウケイ酸ガラス、エタノール、蒸留水、分散剤をアルミナ容器に配合し、 $\phi$  10mm と  $\phi$  5mm のアルミナボールを加えて、遊星型ボールミル (P-5/2, フリッジジャパン) にて、18 時間混合分散した (一次分散)。次にグリーンシートに成形性とハンドリング性を付与させるために一次分散したスラリーにバインダおよび可塑剤を加えて 2 時間混合し、均一に分散させた (二次分散)。二次分散後のスラリーからアルミナボールを取り除いた後、気泡の除去とスラリーの粘度調整を目的として攪拌脱泡を行った。粘度調整したスラリーをドクターブレード法によりキャリアフィルム上に一定速度で流延することでグリーンシートを作製した。グリーンシートは常温で安定するまで乾燥させた後、グリーンシートを三枚積層し、卓上型高速昇温電気炉 (MSFT-1520-P 型, ニッカト) を用いて、1000 $^{\circ}$ C で焼成することで FRC を作製した。

比較対象として、一方方向繊維で強化された FRC および繊維強化されていないマトリックス単体の試供体も同様に作製した。

また得られた焼結体の焼成収縮率を測定した。その際、グリーンシート作製時の送り方向を X 方向、幅方向を Y 方向、厚さ方向を Z 方向として、それぞれ収縮率を求めた。なお一方方向繊維強化材の繊維軸方向は X 方向である。

[ 結果および考察 ]

表 1 にドクターブレード法で作製されたそれぞれのグリーンシート厚さを示す。前報の一方方向繊維強化材の場合と同様、強化材に織物繊維を用いた場合についてもドクターブレード法によりグリーンシートを成形することができた。図 1 に各試料における X, Y, Z 方向の焼成収縮率の結果を示す。織物および一方方向繊維を用いた場合の FRC の収縮率は、マトリックス単体に比べて小さかった。これはマトリックスの収縮が繊維によって抑制されたためと考えられる。また一方方向繊維を強化材とした場合は、X (繊維) 方向と Y, Z 方向の収縮率に強い異方性が見られたが、織物繊維はすべての方向に対して収縮率を抑制することができた。

以上の結果から、織物繊維を複合化したグリーンシートを得ることができた。さらにはその FRC 成形体は、焼成収縮率を効率良く抑えることが判明した。しかし二次元構造である一方方向繊維と比べ、今回使用した織物繊維は三次元構造をとるため、繊維/マトリックス界面の制御方法やグリーンシートの薄膜化など更なる検討が必要である。

表 1 各グリーンシートの厚さ

使用した強化繊維	グリーンシート厚さ (mm)
織物繊維	0.69
一方方向繊維	0.42
マトリックス (繊維なし)	0.23

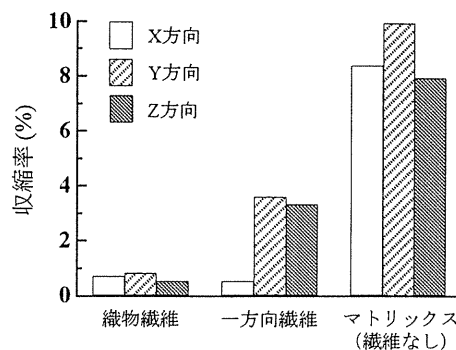


図 1 各試料の焼成収縮率

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費補助金 若手研究 B (No.15791143) および文部科学省 平成 13 年度学術フロンティア推進事業によって行った。

[ 参考文献 ]

1) Tanimoto Y, Nagatsuka A, Nemoto K : Fourth International Congress on Dental Materials, 320, 2002.

# Effect of Particle Size on Wear of Dental Composites

Yasuhiro Tanimoto<sup>1</sup>, Norihiro Nishiyama<sup>1</sup> and Kimiya Nemoto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> : Nihon University School of Dentistry at Matsudo  
2-870-1, Sakaecho Nishi, Matsudo, Chiba 271-8587, JAPAN  
E-mail : tanimoto@mascad.nihon-u.ac.jp

## Abstract

The effect of the filler size on the frictional wear properties of dental composites has been investigated. Five kinds of silica fillers with mean particle sizes of 0.5, 3.3, 4.3, 7.9, and 15.5  $\mu\text{m}$  are used in this study. The filler volume is kept constant at 70 wt%. The coefficient of friction between the abrasive and the specimen was determined by a frictional wear device employing a rotating wheel. After the test, the wear depth is measured by a surface profilometer and the wear surface is observed by FE-SEM. The results demonstrate that the coefficient of friction and the wear depth increase with an increase in the particle size of the filler of dental composites. In addition, a linear correlation between the coefficient of friction and wear depth was found.

**Key Words:** Dental composites; Particle size; Frictional wear test

## Introduction

Dental composite resins have been commonly used as a restorative material for a dental treatment [1]. Dental composite resin is a dispersion-strengthened composite material composed of silica glass and dimethacrylate. In order to enhance the bonding between the silica and matrix resin, the silica glass is treated with a silane coupling agent, which has a methacryloyl

group at the terminal end [2]. The filler content in the composite resin is generally 70-80 mass%. The filler size ranges from 0.04 to 85  $\mu\text{m}$ , because the properties of composite resins are effected by the filler size and the filler content. Therefore, the properties of composite resin, such as compressive strength, water sorption, wear, and shrinkage stress, were studied in relation to the particle size of the filler.

In dentistry, frictional wear are an especially fundamental problem because they directly affect clinical performance. There are lots of reports concerning the wear test method in order to understand the wear behavior of dental materials inside of oral.

In the present study, we examined the influence of the filler size on the frictional wear of composite resins by a two-body frictional wear device. The effect of the coefficient of friction on the wear depth of the composite resin was then discussed.

## Materials and methods

### Materials

A mixed monomer, consisting of 40 mass% urethane dimethacrylate (UDMA, Negami Chem. Ind.) and 60 mass% triethyleneglycol dimethacrylate (TEGDMA, Shin-Nakamura Chem.), was used as a base monomer. We designed a light-cured resin after dissolving 1mass% of camphorquinone (CQ, Aldrich) and 0.5 % mass% of dimethylamino ethyl methacrylate (DMAEMA, Wako Pure

Chem.) to the base monomer. The spherical silica, whose mean diameters were 0.5, 3.3, 4.3, 7.9 and 15.5  $\mu\text{m}$  as listed in Table 1, were provided by Tatsumori. The silica filler was treated with 2 mass% of  $\gamma$ -MPS solution, by using 70 mass% ethanol aqueous solution. To fabricate the composite resin, silanized silica was mixed with base monomer by 70 mass%.

### Preparation of specimens

The composite resin paste was placed into a silicone rubber mold (6 mm diameter, 1 mm thick). The surface of the composite resin was then covered with glass. The visible light was irradiated to both surfaces by using  $\alpha$ -Light II (Kuraray) for 90 s. After the polymerization, the composite was carefully removed from the mold. The both surfaces of the composite resin were polished using #800 and #1000 SiC papers. Five kinds of composite specimens with different filler sizes were prepared and the codes for five kinds of composite resins are listed in the Table. In addition, the base monomer was only polymerized by the above method. The specimen of matrix resin was used as control.

### Frictional wear test

The frictional wear test was performed by the ball-on-flat tribometer method using a friction player (FPR-2000, Rhesca), as shown in Fig. 1 [3]. The ball, as an antagonist, has a linear cyclic motion on a flat specimen surface in 37°C distilled water. The conditions of the frictional wear test are a rotation speed of 95.5 rpm, the applied load of 9.8 N, and the rotation diameter of 2.0 mm. The antagonist was a 5.0-mm diameter  $\text{ZrO}_2$  ball. The coefficient of friction ( $\mu$ ) was calculated with friction force (F), which was determined from the load cell, and the vertical load (P), which was applied to the specimen.

$$\mu = F / (k P) \quad (1)$$

Here, k is the stress ratio determined from the friction player. The measurement time of the coefficient of friction was 30 min. The

Table Silica fillers used in this study.

Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Code
0.5	S-0.5
3.3	S-3.3
4.3	S-4.3
7.9	S-7.9
15.5	S-15.5

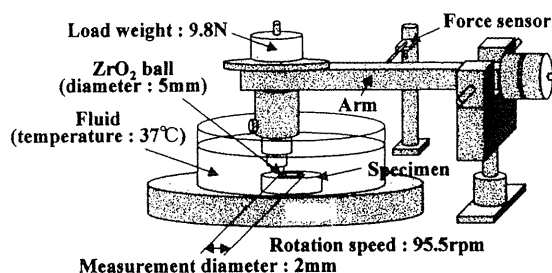


Fig.1 Schematic diagram of frictional player.

definition of the coefficient of friction after 30 min of frictional wear test was the average for last 10 sec of the measurement time.

### Measurement of wear depth

The averaged wear depth was determined by using a surface profilometer (VF-7500, Keyence), operated at a magnification of 500 times. The vertical depth of the wear surface was measured with different four optional positions.

### FE-SEM observation

The wear surface of each specimen was dried and was sputtered with platinum. The field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-6340F, JEOL) observation of the wear surface was performed, operated at an acceleration voltage of 5 kV after vacuum drying and platinum sputtering on the specimen surface.

## Results and discussion

The diagram of the wear of the composite was shown in Fig. 2 by changing the filler sizes. The coefficient of friction dramatically

increased, and then became leveled off. This dramatic increase in the coefficient of friction indicated that the progress of the composite's wear occurred at the initial stage. Wassell et al. reported that a plot of wear depth against cycles is in fact parabolic and that rapid wear occurs over early cycles while the stress is very high [4]. Our experimental results nearly agree with this explanation.

Figure 3 shows the effect of the filler size on the coefficient of friction. The coefficient of friction increased by an increase in the filler size in the composites. In contrast, the coefficient of friction of the matrix resin was 0.1568. This value was significantly less than that of the composites. The wear depth of the composites also increased with an increase in the filler size as shown in Fig. 4. These results indicate that the coefficient of friction and the wear rate of the composites strongly depend upon the particle size of filler. Suzuki et al. and Condon et al. reported that the smaller size spherical filler exhibited substantially higher wear resistance [5,6]. The data presented in this study supports these results. However, contrary to our prediction, the wear depth of the composites was larger than that of the matrix resin, 2.66 $\mu\text{m}$ . As is well known, the filler particle has a much higher modulus than the matrix resin, and a brittle property. Therefore, it was estimated that the wear behaviors of the fillers are catastrophically fractured. In contrast, it was thought that the matrix resin would show little wear compared with the composites because the surface of the matrix resin is plastically deformed. To support the results of this research, there are many books that reported about the inverse relationships between hardness and wear resistance [7, 8].

Additional FE-SEMs revealed significant differences in the wear surfaces (Fig. 5). There was a smoother surface for S-0.5 (Fig. 5a). Conversely, surface loss was noted for S-15.5 (Fig. 5b). The wear of composites that contain large filler particles, such as S-15.5, is affected by the filler because the

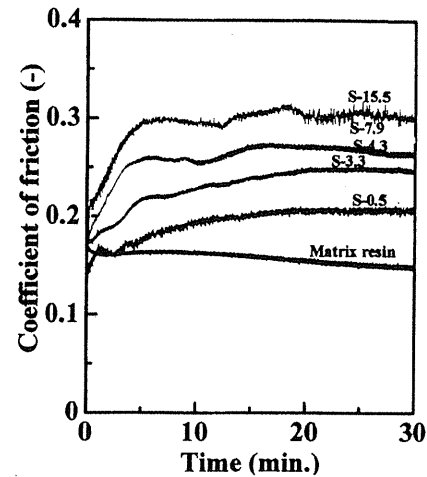


Fig. 2 Changes in coefficient of friction over time.

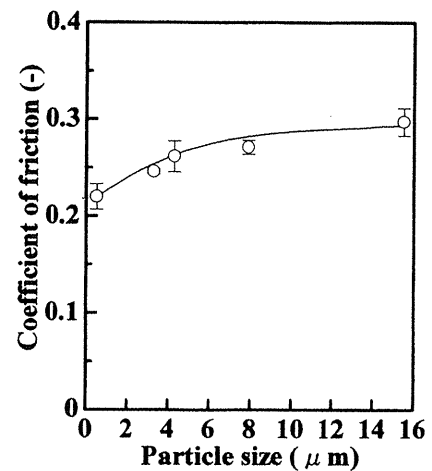


Fig. 3 Relationship between particle size of filler and coefficient of friction.

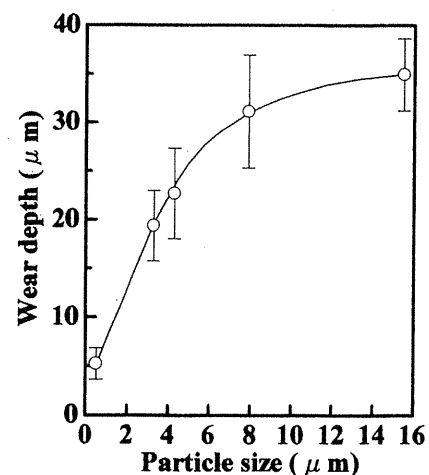
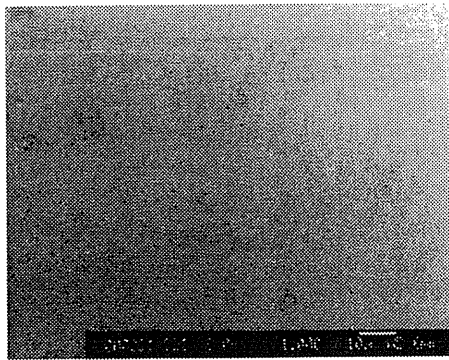
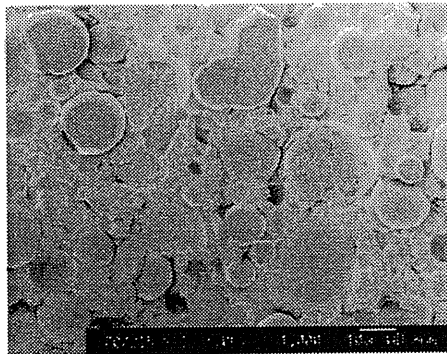


Fig. 4 Relationship between particle size of filler and wear depth.



(a) S-0.5



(b) S-15.5

Fig. 5 FE-SEMs of S-0.5 and S-15.5 after frictional wear test ( $\times 1,000$ ).

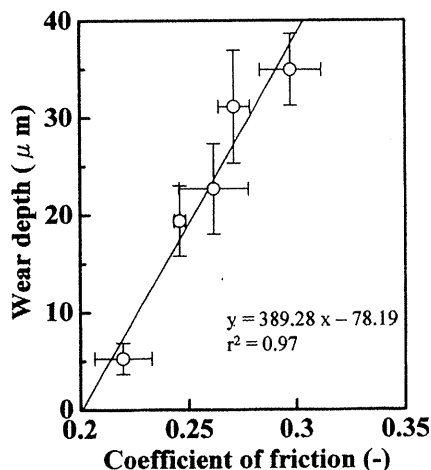


Fig. 6 Relationship between coefficient of friction and wear depth.

surface of the filler is worn without omitting fillers. These results may be attributed to differences in the interfacial stresses between the individual filler and the matrix resin interface, which is caused by differences in the particle size of the filler.

The present study was conducted to determine if there is a correlation between

the coefficient of friction and the wear rate of dental composites. As a result, the coefficient of friction of the composite showed a direct correlation with the wear depth ( $y=389.28x-78.19$ ,  $r^2=0.97$ ) as shown in Figure 6. Therefore it was confirmed that the wear rate of dental composites could be evaluated using the coefficient of friction obtained from frictional wear test.

### Concluding remarks

A summary of our interpretation of the results is given below.

1. The coefficient of friction and wear depth increases with increases in the particle size of the fillers of dental composites.
2. It was clear that there is a high correlation between the coefficient of friction and wear depth.

### Acknowledgments

This work was supported in part by a grant from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to promote 2001-Multidisciplinary Research Projects (in 2001-2005), and by a Suzuki Memorial Grant of Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Research Grant for Assistants (03-2006).

### References

1. R. W. Phillips, in "Skinner's Science of Dental Materials" 7th ed., p. 232. W. B. Saunders Co., Philadelphia (1973).
2. N. Nishiyama, H. Katsuki, and K. Horie, *J Biomed Mater Res* 21, 1029(1987).
3. K. Komatsu, Y. Tanimoto, K. Takahashi, K. Yamamoto, and K. Nemoto, *J Dent Mater* 19 3, 326(2000).
4. W. Wassell, J. F. McCabe, and A. W. G. Walls, *J Dent Res* 73, 1546(1994).
5. Suzuki, K. F. Leinfelder, K. Kawai, and Y. Tsuchitani, *Am J Dent* 8, 173(1995).
6. R. Condon and J. L. Ferracane, *Dent Mater* 12, 218(1996).
7. T. Nishino, T. Asao, H. Nagamatsu, T. Kojo, H. Kakigawa, Y. Kozono, and Y. Uchida, *Dent Mater J* 20 3, 216(2001).
8. A. U. Yap, S. H. Teoh, G. W. Hastings, and C. S. Lu, *J Oral Rehabil* 24, 574(1997).

## Dynamic Analysis of IMZ Implant System

Yasuhiro Tanimoto<sup>1</sup>, Tohru Hayakawa<sup>1</sup> and Kimiya Nemoto<sup>1</sup>

1 : Nihon University School of Dentistry at Matsudo  
2-870-1, Sakaecho Nishi, Matsudo, Chiba 271-8587, JAPAN  
E-mail : tanimoto@mascat.nihon-u.ac.jp

### Abstract

The purpose of this study was to analyze the dynamic behaviors of a dental implant with and without a stress-absorbing element, using the mode superposition transient dynamic finite element method (FEM) of analysis. Two model types were proposed to simulate the mechanical behaviors of a dental implant. One type (the stress-absorbing model) was a resilient stress absorber made of a polyoxymethylene model. The other type (the non-stress-absorbing model) was a rigid titanium model. All calculations for dynamic analyses were performed using the FEM. As a result, the stress-absorbing model had a lower natural frequency in the vibration mode than did that of the non-stress-absorbing model. In addition, the stress-absorbing model had a higher logarithmic decrement than did that of the non-stress-absorbing model. The proposed method of mode superposition transient dynamic analysis could better simulate the "stress-absorbing effect" of a dental implant system under load. It was concluded that mode superposition transient dynamic analysis is a useful technique for determining dynamic behaviors around the dental implant material.

**Key Words:** Dental implant; Dynamic analysis; Stress-absorbing element

### Introduction

In the dental field, the finite element method (FEM) is employed to evaluate dental prostheses such as crowns [1] or bridges [2] and dental implants [3]. In particular, stress analyses of dental implants using the FEM have been widely accepted and have been reported by many researchers.

Generally, dental implants embedded in bone sometimes suffer from unacceptably high impact forces by functional occlusion, which might cause loosening of the dental implants. To overcome this problem, IMZ implant system (Intra Mobile Zylinder, Friadent, Germany) with the internal stress-absorbing element has already been commercially introduced and is being used in dental clinics [4]. Many researchers have attempted to analyze stress distribution around the implants with the internal stress-absorbing element by using the static FEM, but conflicting opinions continue regarding the efficacy of the internal stress-absorbing element in a titanium dental implant system. Dynamic analysis under impact force is necessary for the accurate prediction of implant stability in oral functional conditions.

In the present study, we sought to evaluate the efficacy of the internal stress-absorbing element using mode superposition transient dynamic analysis by comparing the model with and without use of the element.

## Materials and methods

### Three-dimensional models

In the present study, two types of dental implant models were proposed, those with or without stress-adsorbing elements. As the dental implant model with a stress-adsorbing element, the IMZ implant system was used. The unique feature of the IMZ implant system is the planned imitation of the stress-distributing function of the structural unit of the tooth, the periodontium, and alveolar bone through the use of stress-absorbing elements called "intramobile connectors" (IMC), which are made of polyoxymethylene. The stress-absorbing model consists of a titanium implant fixture, an IMC insert, an IMC, a superstructure, and a titanium retaining screw (Fig. 1a). The other dental implant model, without the internal stress-absorbing element, consists of a titanium implant fixture, a rigid titanium element, a superstructure, and a titanium retaining screw (Fig. 1b). In both model types, the diameter of the implants was 4.0 mm and the length was 13.0 mm. The basic shapes of implant-bone models were illustrated using computer-aided design (CAD). The implant was embedded in the lower first molar. The bone model consisted of a cancellous bone core surrounded by a 2.0-mm thick cortical layer. The CAD software used for visualization of the design and manufacturing processes was SolidWorks 2001PLUS. The CAD software enabled the visualization of precise three-dimensional models. The CAD files were saved in Parasolid format, which enables file transfer to FEM software platforms. The CAD model was imported into the FEM software, where it was meshed and the loads and constraints applied. All FEM calculations were performed with ANSYS ver 6.1.

### Mode superposition transient dynamic analysis

Mode superposition transient dynamic

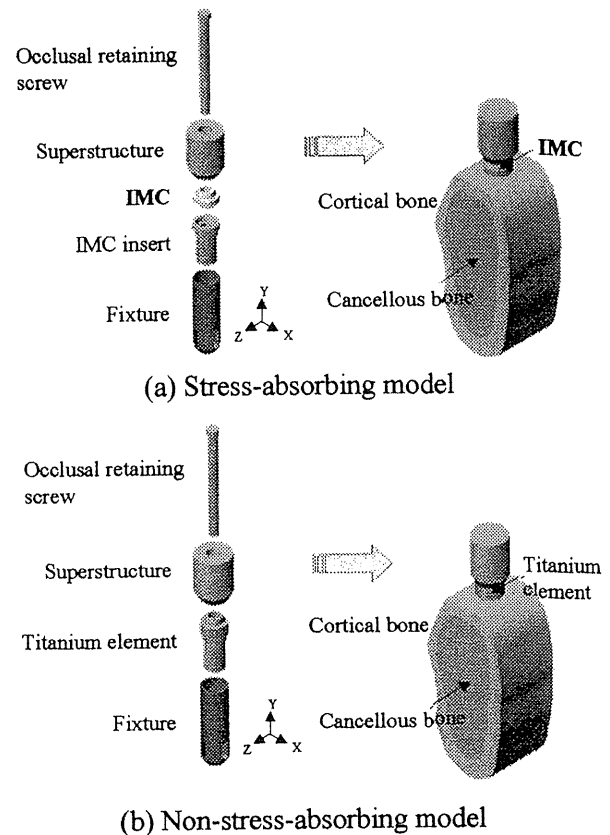
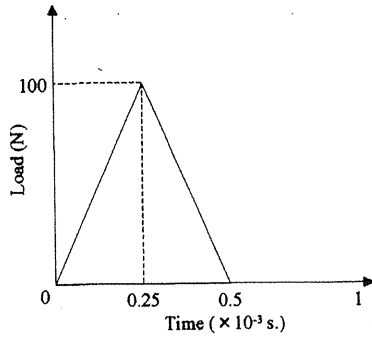


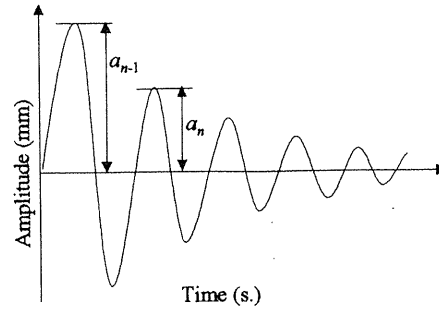
Fig. 1 Two types of dental implant system embedded in the lower first molar region.

analysis is a method of using the natural frequencies and mode shapes from modal analysis to characterize the dynamic response of a structure in terms of transient excitations. First, a modal analysis was performed on the vibration mode. Generally, modal analysis is performed to determine the vibration characteristics such as natural frequencies and mode shapes. The parameters of the natural frequencies and mode shapes are necessary in the design of a structure for dynamic loading conditions. Here, we focused on the vibration mode with deformation in the longitudinal direction because, when an impact force is loaded longitudinally at the implant, the longitudinal direction encounters the largest displacement. At the same time, the model was constrained in the X, Y, and Z directions surrounding the cortical bone. In the next step, the natural frequency and mode shape extracted by the modal solution were used to calculate transient response. The center of the occlusal





(a) Application of impulsive loading as input



(b) Example of damping curves as output

Fig. 2 Input and output in transient dynamic analysis.

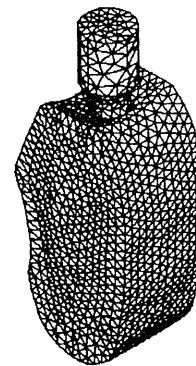
surface at the top of the implant was impacted by an impulsive load of 100N, as shown in Fig. 2 (a). The damping property was calculated from the output at the bottom of the implant body in the natural frequency band of the vibration mode with deformation in the longitudinal direction. Fig. 2 (b) is an example of the output recorded over time after an impulsive load. The measured damping property, usually called a logarithmic decrement,  $\delta$ , is calculated by the following equation.

$$\delta = (1/n) \ln(a_m / a_{m+n}) \quad (1)$$

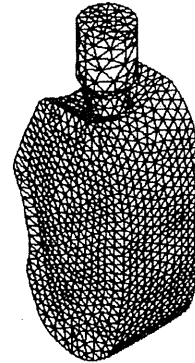
where  $a_{m+n}$  indicates the  $n$ -th maximum amplitude.

### Results

Fig. 3 shows the vibration modes of the models with and without the stress-absorbing element obtained by mode superposition transient dynamic analysis. In both models, the deformed shape of distortion appeared at the cortical bone where the implant was attached. Fig. 4 shows the damping curves on the vibration modes of each model obtained by mode superposition transient dynamic analysis. In both models, the damping curves obtained were found to decrease over time. The stress-absorbing model showed a lower amplitude in the damping curves caused by the impact force than did that of the non-stress-absorbing model. The vibration properties such as natural frequency and logarithmic decrement,



(a) Stress-absorbing model



(b) Non-stress-absorbing model

Fig.3 Mode shapes of vibration mode.

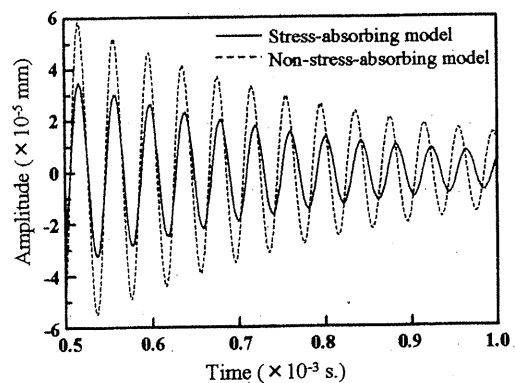


Fig.4 Damping curves obtained by mode superposition transient dynamic analysis.

Table Vibration properties obtained by mode superposition transient dynamic analysis.

Vibration properties	Stress-absorbing model	Non stress-absorbing model
Natural frequency (kHz)	24.75	25.24
Logarithmic decrement (-)	0.1343	0.1133

which were calculated according to equation (1), are listed in Table. In comparing the natural frequency on the vibration mode of the model with and without the presence of the stress-absorbing element, it was found that the stress-absorbing model had a lower natural frequency and a higher logarithmic decrement than did the non-stress-absorbing model.

### Discussion

In the present study, we analyzed the effect of stress-absorbing elements of dental implants by using the mode superposition transient dynamic FEM of analysis.

A difference existed in the natural frequency between the stress-absorbing model and the non-stress-absorbing model, as shown in Table. This result is based on the difference between the mechanical properties of the rigid titanium connector and the resilient IMC. Generally, natural frequency is an important parameter in the structure and is related to the rigidity and density of the vibrating object. This indicates that the natural frequency of the non-stress-absorbing model with the IMC. A difference in the logarithmic decrement caused by the stress-absorbing element was also observed. This was because the stress-absorbing model dispersed more vibration energy than did the non-stress-absorbing model. It seems clear that the internal IMC connector in the stress-absorbing model was more effective in stress distribution than was the titanium connector in the non-stress-absorbing model. The mode superposition transient dynamic analysis method proposed in this study is an effective tool for predicting the damping

behavior of dental prostheses under an impact load, and has the potential for predicting the degree of stability of dental prostheses such as dental implants, crowns, bridges, etc. In other words, optimizing dental implants according to a variety of design needs requires accurate simulation of the natural frequency and logarithmic decrement of the dental implant involved.

In conclusion, the present study clearly showed that the dynamic behavior of dental implant systems is influenced by the stress-absorbing elements. Mode superposition transient dynamic analysis is a useful technique for determining dynamic behavior related the dental implant material. The application of mode superposition transient dynamic analysis for other dental prostheses such as crowns and bridges will be the subject of future investigation.

### Acknowledgments

This work was supported in part by a Nihon University Research Grant for Assistants and Young Researchers (2002); by a grant from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to promote 2001-Multidisciplinary Research Projects (in 2001-2005); and by a Grant-in-Aid for Scientific Research (C) (2) (15592073) from the Japan Society for the Promotion of Science.

### References

1. Sakaguchi RL, Cross M, Douglas WH, Dent Mater 8, 131(1992).
2. Young FA, Williams KR, Draughn R, Strohaber R, Dent Mater 14, 37(1998).
3. Sakaguchi RL, Borgersen SE, Int J Oral Maxillofac Implants 10, 295(1995).
4. Kirsch A, Mentag PJ, J Oral Implantol 12, 576(1986).

## ドクターブレード法を用いた $\beta$ -TCP シートの作製

○谷本安浩, 早川 徹, 根本君也  
日大・松戸歯・理工・口科研

### Preparation of $\beta$ -TCP sheet using doctor blade method

Y. TANIMOTO, T. HAYAKAWA, K. NEMOTO  
Nihon University at Matsudo

#### [ 緒言 ]

現在、骨補填として HAP や  $\beta$ -TCP などのリン酸カルシウム系材料が用いられている。一般的には、これらのリン酸カルシウムは、粉末状やそれを焼結させた多孔質体で使用されている。また、ポリ乳酸等と複合化させてシート状にして使用する研究も幾つか行われているが、通常の方法では均一な厚さのシートを作製することは困難である。演者らは、セラミックスシートを均一な厚さで成形できるドクターブレード法に着目した。

本研究では、ドクターブレード法を用いた  $\beta$ -TCP シートの新しい作製法を考案した。さらには作製した  $\beta$ -TCP シートの特性について検討したので報告する。

#### [ 材料および方法 ]

シートの作製：まず、 $\beta$ -TCP 粉末 ( $\beta$ -TCP-100, 太平化学), エタノール, 蒸留水, 水系分散剤からなるスラリーを遊星型ボールミル (P-5/2, フリッジジャパン) にて、18 時間混合分散した (一次分散)。これは粒子表面の電荷を調整することにより、二次凝集粒子を解粒するためである。次に  $\beta$ -TCP シートに成形性と操作性を付与させるために一次分散したスラリーにバインダ、可塑剤、エタノールを加えて 2 時間混合分散した (二次分散)。その後、気泡の除去とスラリーの粘度調整を目的として攪拌脱泡を行った。粘度調整したスラリーをドクターブレード法によりキャリアフィルム上に一定速度で流延することで  $\beta$ -TCP シートを作製した (Fig. 1)。なおブレード A とブレード B のギャップおよびキャリアフィルムの移動速度を微調整することにより、一定厚さの  $\beta$ -TCP シートを得ることができる。今回の実験ではブレード A とブレード B のギャップはそれぞれ 0.5mm と 0.75mm とし、キャリアフィルムの移動速度は 60cm/min. とした。

シートのキャラクター化：作製した  $\beta$ -TCP シートの特性について、X 線回折 (XRD), フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR), 電界放射走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察および引張試験を行った。

#### [ 結果および考察 ]

本研究で得られた  $\beta$ -TCP シートの厚みは約 210  $\mu$ m

であった。XRD パターンでは、 $2\theta = 25.75^\circ, 27.80^\circ, 31.00^\circ, 32.45^\circ, 34.30^\circ, 46.86^\circ, 52.90^\circ$  にピークが見られ、 $\beta$ -TCP の主要なピークと一致した (Fig. 2)。同様に FT-IR スペクトルからも  $\beta$ -TCP の特徴を示す  $550 \sim 620 \text{cm}^{-1}$  と  $1000 \sim 1150 \text{cm}^{-1}$  の範囲に P-O 結合由来のピークが見られた。また FE-SEM 観察からは、長時間のボールミルにより微細化された  $\beta$ -TCP 粒子同士がバインダによって結合している様子が確認できた。Fig. 3 に引張試験から得られた引張応力-ひずみ線図を示す。図より  $\beta$ -TCP シートは非線形挙動を示し、弾性的な性質を有していることが分かった。以上の結果から、本研究で作製された  $\beta$ -TCP は均一な厚みを持つシート状の形態を有しており、さらには柔軟性があり、操作性に優れていると期待できる。今後、骨補填材としての有用性を検討する予定である。

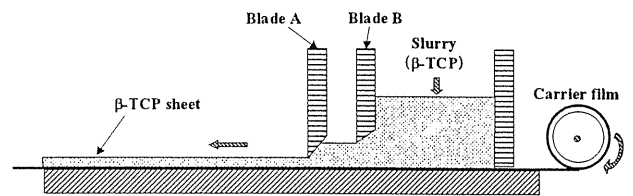


Fig. 1 Doctor blade process

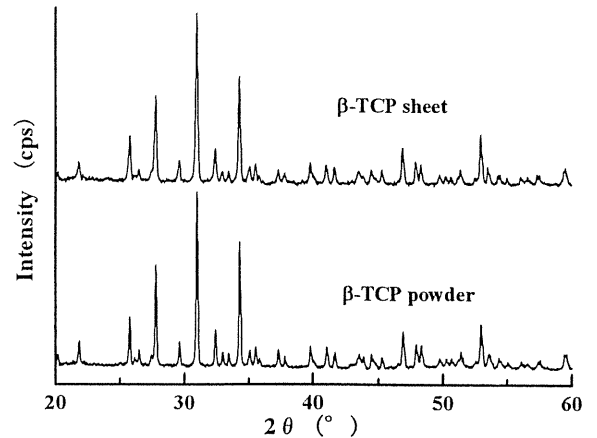


Fig. 2 XRD patterns of  $\beta$ -TCP

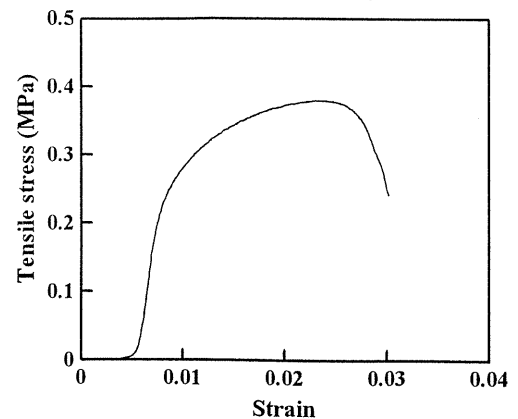


Fig. 3 Tensile stress - strain curves of  $\beta$ -TCP sheet

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費補助金若手研究 B (No.15791143) および文部科学省 平成 13 年度学術フロンティア推進事業によって行った。

○谷本安浩, 根本君也  
日大・松戸歯・理工・口科研

Study on fiber reinforced ceramics  
(Fifth report) -Effect of sintering temperature-  
Y. TANIMOTO, K. NEMOTO  
Nihon University at Matsudo

[ 緒言 ]

現在, 審美性の優れた歯科用セラミックスの機械的性質を改善したオールセラミックスの研究・開発が進み, 注目されている。演者らは, アルミナセラミックスをアルミナ繊維で強化したアルミナ繊維強化アルミナ複合体を作製した<sup>1)</sup>。作製したアルミナ繊維強化アルミナ複合体は, 繊維強化されていないアルミナ単体と比べて焼成収縮率および曲げ特性が優れ, 顕著な繊維補強効果を得ることができた。しかしながら, 焼成温度がアルミナ繊維強化アルミナ複合体の物性に及ぼす影響について十分に明らかではない。そこで本研究では, 焼成温度がアルミナ繊維強化アルミナ複合体の機械的性質に与える影響を検討するため, 焼成温度の異なるアルミナ繊維強化アルミナ複合体を試作し, その曲げ特性について検討した。

[ 材料および方法 ]

1. アルミナ繊維強化アルミナ複合体の作製

アルミナ繊維強化アルミナ複合体のマトリックスは, アルミナ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )とホウケイ酸ガラス( $\text{SiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ )を混合したアルミナセラミックスを用いた。また強化繊維は, アルミナ繊維( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を用いた。アルミナ繊維強化アルミナ複合体は, 過去の報告に準じ<sup>1)</sup>, ドクターブレード法によるテープキャスト技術により, アルミナ繊維強化アルミナ複合体のグリーンシート(未焼成シート)を作製した。グリーンシートは, 常温で安定するまで乾燥させた。その後, グリーンシートを5層積層し, 100°C, 21MPaで30分圧縮成形を行った。焼成は, 卓上型高速昇温電気炉(ニッカトー)を用い, 大気中において, 最高温度900, 1000, 1100, 1200°Cの4パターンでそれぞれ4時間行った。

2. 電界放射走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察

FE-SEMにより, 焼成後のアルミナ繊維強化アルミナ複合体の表面観察を行った。

3. 曲げ強さの測定

繊維長軸方向を長さとした長さ20mm, 幅4.5mm, 厚さ1.2mmの試験体について, インストロン型万能試験機(ミネベア)を用い, 支点間距離16mm, 負荷速度0.5mm/minにて三点曲げ試験を行い, 曲げ強

さおよび曲げ弾性係数を算出した。試験体数はそれぞれ12とした。

4. X線回折(XRD)

XRDにより, 焼成後のアルミナ繊維の結晶の同定を行った。

[ 結果および考察 ]

焼成後のアルミナ繊維強化アルミナ複合体表面のFE-SEM観察からは, すべての焼成温度において, 面性状が均質であり, 緻密に焼結できていることが確認できた。Table 1に三点曲げ試験から得られたアルミナ繊維強化アルミナ複合体の曲げ特性を示す。アルミナ繊維強化アルミナ複合体の曲げ強さは, 焼成温度が高くなるにつれて減少する傾向を示した。また曲げ弾性係数は1000°Cが最も高い値を示した。焼成後のアルミナ繊維のXRDパターンは, 焼成温度が900~1100°Cの場合,  $\gamma$ -アルミナのピークが確認できた。一方, 1200°Cではムライトの結晶の生成が見られた。

以上, 作製したアルミナ繊維強化アルミナ複合体の曲げ特性は, 焼成温度に大きく依存し, その理由として, アルミナ繊維の劣化が考えられた。

本研究の一部は, 日本学術振興会 科学研究費補助金若手研究B(No.15791143)および文部科学省平成13年度学術フロンティア推進事業によって行った。

Table 1 Flexural properties of alumina fiber-reinforced alumina composite

Sintering temperature (°C)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)
900	205.0 (26.1) <sup>a,b</sup>	110.6 (6.1)
1000	184.3 (25.5) <sup>a,b</sup>	118.2 (10.9) <sup>c,d</sup>
1100	130.2 (18.5) <sup>a</sup>	102.5 (9.5) <sup>c</sup>
1200	128.0 (17.6) <sup>b</sup>	101.6 (14.8) <sup>d</sup>

( ) : standard deviation

Mean values with the same superscript are significantly different from each other ( $p < 0.05$ ).

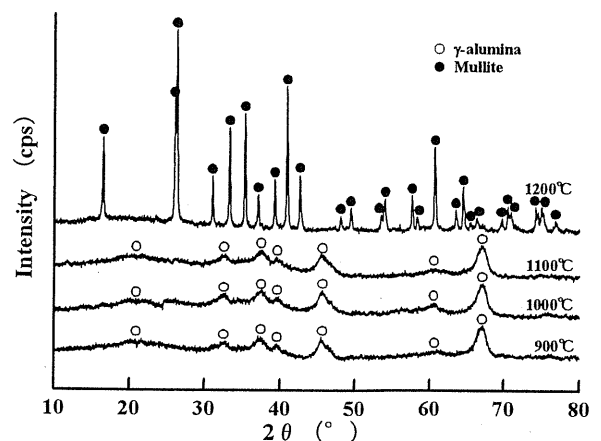


Fig. 1 XRD patterns of alumina-fiber after sintering

参考文献

1) Tanimoto Y, Nemoto K. Development of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Fiber-reinforced  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based Ceramics. Dent Mater J 2004;23:297-304.

# Stress Analysis of Hydroxyapatite-Coated Implant by Finite Element Method -Influences of Thickness and Young's Modulus of Hydroxyapatite Layer-

Tanimoto, Y, Hayakawa, T, Takahashi, K, Nemoto, K  
Nihon University, Matsudo, Chiba, Japan

**Objective:** It is widely known that hydroxyapatite-coated implants show better bone response than titanium implants. However, some shortcomings of hydroxyapatite-coated implants, which was produced by plasma spraying, were reported. Thin physical vapour deposition technique was introduced to overcome such shortcomings. It was reported that thin hydroxyapatite-coated implants showed good biological behaviours by animal experiments or cell culture experiments. But there are only a few reports related with the mechanical behaviour, like stress distribution, of thin hydroxyapatite-coated implants under oral functioning conditions. The finite element method (FEM) is a powerful tool to analyse the stress distribution on implant. The purpose of this study is to investigate the influence of thickness and Young's modulus of a thin hydroxyapatite layer on the stress distribution around the implant by the FEM.

**Materials and Methods:** In the present study, two finite element models were proposed to simulate the mechanical behaviour of a dental implant, i. e. macro-model and micro-model. The macro-model is composed of the titanium implant, hydroxyapatite-coated layer, cortical bone and cancellous bone. The diameter of titanium implant was 4.0mm and length was 12.0mm. The thickness of hydroxyapatite layer was 100 $\mu$ m. The implant was embedded in the lower first molar. As a load condition, vertical load of 100 N was applied on the top of the implants. The goal of the calculation of the macro-model is to simulate the whole stress distribution of overall hydroxyapatite coated implant including the surrounding bone. Next, we calculated the stress distribution using micro-model. The micro-model is calculated in order to obtain the details of the stress distribution on the implant. Therefore, we focused on cortical bone around implant where it was predicted that the large stress occurs. Using the micro-model, the influences of thickness and Young's modulus of hydroxyapatite layer on stress distribution around implant were investigated. The thickness of hydroxyapatite layer employed in the micro-model was 100 or 5 $\mu$ m, and the young's modulus of hydroxyapatite layer was 110, 35 or 10GPa. All FEM calculations were performed with ANSYS ver 5.6 (Cybernet Systems Co., Ltd., Tokyo, Japan). The FEM analysis was calculated by the use of a two-dimensional finite element analysis utilizing 4-node two-dimensional plane strain elements. Table 1 shows the material properties used in this study. All materials were assumed to be homogeneous, isotropic, and having linear elasticity. The interfaces between the materials were assumed continuous.

**Results:** Fig. 1 shows the von Mises equivalent stress in bone around implant obtained from macro-model. Stress analysis of macro-model showed that the maximum stress existed in the cortical bone near the implant. Moreover, it was clear that vertical load corresponded to three-point bending force to the surrounded cortical bone. Fig. 2 shows the relationship between thickness of hydroxyapatite layer and von Mises equivalent stress, obtained from micro-model. The micro-model showed

that the stress level in the bone surrounding a 5 $\mu$ m coating is greater than that of 100 $\mu$ m coating. On the other hand, the stress level in the hydroxyapatite layer of 5 $\mu$ m coating is less than that of 100 $\mu$ m coating. Fig. 3 shows the relationship between Young's modulus of hydroxyapatite layer and von Mises equivalent stress obtained from micro-model. Greater Young's modulus of hydroxyapatite layer gave higher stress level in the surrounded cortical bone.

**Conclusion:** The results presented in this paper demonstrated that functionally graded hydroxyapatite-coating layer would be suitable for the optimal design of the hydroxyapatite-coated implants.

Table 1 Material properties used.

Materials	Young's modulus(GPa)	Poisson's ratio
Cortical bone	13.7	0.3
Cancellous bone	0.69	0.3
Hydroxyapatite	35	0.28
Titanium	107	0.34

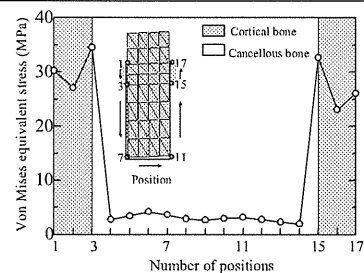


Fig. 1 Von Mises equivalent stress in bone around implant.

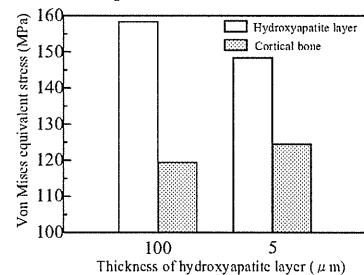


Fig. 2 Influence of hydroxyapatite thickness on von Mises equivalent stress of hydroxyapatite layer and cortical bone.

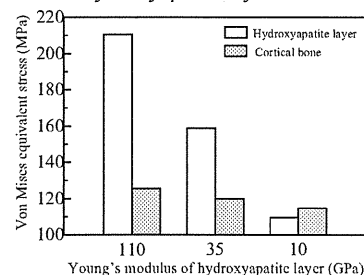


Fig. 3 Influence of Young's modulus of hydroxyapatite on von Mises equivalent stress of hydroxyapatite layer and cortical bone.

This work was supported in part by a Nihon University Research Grant for Assistants and Young Researchers (2002); and by a grant from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to promote 2001-Multidisciplinary Research Projects (in 2001-2005).

○谷本安浩, 根本君也  
日大・松戸歯・理工・口科研

Study on fiber reinforced ceramics  
(Fourth report) —Development of alumina fiber reinforced alumina based ceramics—  
Y. TANIMOTO, K. NEMOTO  
Nihon University at Matsudo

[ 緒言 ]

現在, 歯科用セラミックスの優れた審美性を維持しつつ, また金属アレルギーの観点からもメタルフリーを目指すために, 機械的性質を改善したオールセラミックスの研究・開発が進み, 注目されている。

本研究では従来の歯科用セラミックスに替わりうる新しい歯科用セラミックスを開発するため, アルミナセラミックスをアルミナ繊維で強化したアルミナ繊維強化アルミナセラミックス (Fiber-reinforced ceramics, FRC) を作製し, 理工学的性質の評価を行った。

[ 材料および方法 ]

1. FRCの作製

マトリックスは, アルミナ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) とホウケイ酸ガラス ( $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ ) を 60wt% : 40wt% の割合で混合したアルミナセラミックスを用いた。また強化繊維は, アルミナ繊維 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) を用いた。FRCの作製方法は, アルミナ粉末, ホウケイ酸ガラス粉末, 蒸留水, エタノールおよび分散剤に, アルミナボールを加えて, 遊星型ボールミルにて, 18時間混合分散した。次に一次分散したスラリーにバインダー, 可塑剤, 消泡剤, 25%アンモニア水, エタノールを加えて2時間混合し, 均一に分散させた。次にドクターブレード法を用いたテープキャストにより, アルミナ繊維に粘度調整したアルミナセラミックススラリーを含浸させ, FRCのグリーンシート (未焼成シート) を作製した。作製したグリーンシートは, 常温で安定するまで乾燥させた。その後, グリーンシートを5層積層し, 100°C, 21MPaで30分圧縮成形を行った。焼成は, 卓上型高速昇温電気炉を用い, 大気中において1000°C, 4時間行った。また繊維強化されていないアルミナセラミックス単体の試供体も同様に作製した。

2. 観察および分析

電界放射走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による表面観察と X線回折 (XRD) による結晶の同定を行った。

3. 焼成収縮率の測定

繊維長軸方向を長さとした長さ 25mm, 幅 15mm, 厚さ 2mm の試験体について, デジタルノギスを用い, 焼成後の試験体の長さ (X) 方向, 幅 (Y) 方向, 厚さ (Z)

方向のそれぞれの線収縮率および体積収縮率を測定した。試験体数は5とした。

4. 曲げ強さの測定

繊維長軸方向を長さとした長さ 18mm, 幅 4mm, 厚さ 3mm の試験体について, インストロン型万能試験機を用い, 支点間距離 16mm, 負荷速度 0.5mm/min にて3点曲げ試験を行い, 曲げ強さおよび曲げ弾性係数を算出した。試験体数は12とした。

[ 結果および考察 ]

1000°Cで焼成した後のFRC焼結体の表面をFE-SEM観察したところ, 空隙は見られず, ほぼ平滑な面性状を示しており, 密に焼結している様子が確認できた。またFRC焼結体のXRDパターンからは, アルミナのピークに加えて, ムライトとクリストバライトのピークが観察された。これは, アルミナに添加したホウケイ酸ガラスが結晶化し, ムライトとクリストバライトが生成したものと考えられる。Table 1に1000°C焼成後のFRCおよびアルミナ単体の線収縮率および体積収縮率を示す。FRCの線収縮率は, アルミナ単体と比較してX方向で0.21, Z方向で0.32に減少した。またY方向の線収縮率に関して有意差は見られなかった。これはY方向においては繊維の影響が少ないため, 線収縮率がアルミナ単体と同程度であったと考えられる。さらにはFRCの体積収縮率は, アルミナ単体と比較して0.45に減少した。Table 2に3点曲げ試験から得られたFRCおよびアルミナ単体の曲げ特性を示す。FRCの曲げ強さおよび曲げ弾性係数は, アルミナ単体と比べてそれぞれ1.2倍および1.6倍向上し, 優れた曲げ特性を示した。

Table 1 Sintering shrinkage

Materials	Linear shrinkage			Volume shrinkage (%)
	X-axis (%)	Y-axis (%)	Z-axis (%)	
Alumina	7.21 ± 1.04	7.02 ± 1.53	16.19 ± 3.59	27.68 ± 3.65
FRC	1.52 ± 0.63	6.21 ± 0.80	5.12 ± 3.51	12.34 ± 4.04

Values connected by bars are significantly different from each other (p<0.05).

Table 2 Bending properties

Materials	Bending strength (MPa)	Bending modulus (GPa)
Alumina	145.3 ± 24.5	19.8 ± 2.6
FRC	179.6 ± 13.0	31.4 ± 4.1

Values connected by bars are significantly different from each other (p<0.05).

以上, 作製したアルミナ繊維強化アルミナセラミックスは, 焼成収縮率および曲げ特性にも優れ, 明らかな繊維補強効果が確認できた。

本研究の一部は, 日本学術振興会 科学研究費補助金若手研究B (No.15791143) および文部科学省 平成13年度学術フロンティア推進事業によって行った。

# ドクターブレード法により作製したリン酸カルシウム シートのキャラクタリゼーション

○谷本安浩, 早川 徹, 根本君也

(日本大学松戸歯学部理工学教室・口腔科学研究所)

## 1. 緒言

一般的に、骨補填材として使用されているハイドロキシアパタイト (HAP) や第三リン酸カルシウム ( $\beta$ -TCP) などの形態は粉末状やそれを焼結させた多孔質体が主である。またこれらのリン酸カルシウム系材料を高分子系材料等と複合化してシート状にする研究も幾つか行われているが、シート厚を制御することが困難である。そこで本研究では、均一な厚さのセラミックシートが成形可能であるドクターブレード法を用いたテープキャスト技術により、 $\beta$ -TCP シートを作製した。また作製した $\beta$ -TCP シートのキャラクタリゼーションを行った。

## 2. 実験

Fig.1 に $\beta$ -TCP シートの作製方法を示す。まず $\beta$ -TCP 粉末 (b-TCP-100, 太平化学), 水系分散剤, エタノール, 蒸留水からなるスラリーを遊星型ボールミル (P-5/2, フリッジジャパン) にて, 18 時間混合分散した (一次分散)。次に一次分散したスラリーにバインダ, 可塑剤, エタノールを加えて2時間混合分散した (二次分散)。その後, 気泡の除去とスラリーの粘度調整を目的として真空中にて攪拌脱泡を行った。粘度調整したスラリーは, ドクターブレード法を用いたテープキャストによりキャリアフィルム上に一定速度で流延することで $\beta$ -TCP シートを作製した。

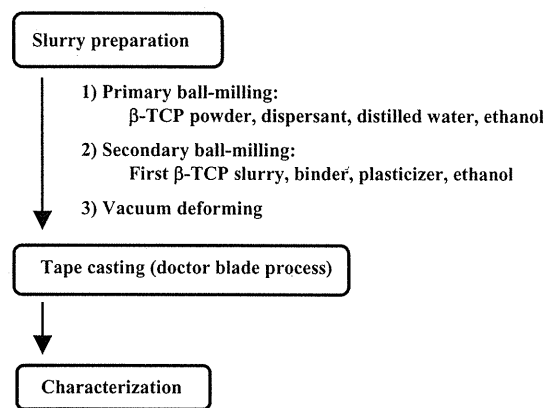


Fig. 1 Procedure for preparing  $\beta$ -TCP sheet.

また作製した $\beta$ -TCP シートについて, 電界放射走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 観察, X 線回折 (XRD), フーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR), 引張試験により評価を行った。

## 3. 結果と考察

作製した $\beta$ -TCP シートは表面にクラックは見られず, 均一なシート厚 (約  $210\mu\text{m}$ ) を有していた。またシート表面を FE-SEM 観察したところ,  $\beta$ -TCP 粒子がボールミルによって微細化され (平均粒子径  $1.47\mu\text{m}$ ), それらがバインダによって結合していた。また $\beta$ -TCP シートの XRD から得られたピークは,  $\beta$ -TCP 粉末のピークと一致した。同様に FT-IR スペクトルからも $\beta$ -TCP の特徴を示す  $550\sim 620\text{cm}^{-1}$  と  $1000\sim 1150\text{cm}^{-1}$  の範囲に P-O 結合由来のピークが見られた。引張試験から得られた引張応力-ひずみ線図は非線形挙動を示し, 弾性的な性質を有していることが確認できた。

これらの結果から, ドクターブレード法により作製した $\beta$ -TCP シートは柔軟性があり, また均一な厚みを持つことから, 骨補填材として有用であると考えられる。

本研究の一部は, 平成 16 年度日本大学学術研究助成金 奨励研究, 日本学術振興会 科学研究費補助金若手研究 B (No.15791143) および文部科学省 平成 13 年度学術フロンティア推進事業によって行った。

Characterization of calcium phosphate sheet prepared by doctor blade method.

○Yasuhiro Tanimoto, Tohru Hayakawa, Kimiya Nemoto, Nihon University School of Dentistry at Matsudo, e-mail:tanimoto@mascat.nihon-u.ac.jp

ABSTRACT: 2005 IADR/AADR/CADR 83rd General Session & Exhibition

### **Preparation of $\beta$ -tricalcium phosphate sheet by tape casting technique**

*Y. TANIMOTO\*, T. HAYAKAWA, and K. NEMOTO, Nihon University, Matsudo, Chiba, Japan*

**Objectives:** The aim of this study was to introduce a tape casting technique, which is a new fabrication technology, for preparing  $\beta$ -tricalcium phosphate ( $\beta$ -TCP) sheets as bone substitutes. **Methods:** The green sheets of  $\beta$ -TCP were fabricated from  $\beta$ -TCP slurry containing binder and plasticizer by a tape casting technique with doctor blade system. Then, the green sheets of  $\beta$ -TCP were sintered at five different sintering temperature of 900, 1000, 1100, 1150 and 1200 °C under an atmospheric pressure for 2 hours in a furnace, respectively. The sintered  $\beta$ -TCP sheet was characterized by field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) observation, X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer. The apparent water sorption of sintered  $\beta$ -TCP sheet in phosphate buffered saline (PBS) solution with pH 7.4 was monitored during 14 days at 37 °C, and the apatite precipitation on the sintered  $\beta$ -TCP sheet surface in Hanks' balanced salt (HBS) solution with pH 7.4 was examined during 14 days at 37 °C. **Results:** A  $\beta$ -TCP sheet with uniform thickness could be prepared using a tape casting technique. FE-SEM observation showed that the grain size of  $\beta$ -TCP increased according to the increase of sintering temperature. XRD and FT-IR measurement revealed that  $\alpha$ -TCP phase was observed at sintering temperature above 1200 °C in addition to  $\beta$ -TCP phase. After the immersion of sintered  $\beta$ -TCP sheet in PBS solution, there was no change of the apparent water sorption (Scheffe's test,  $p > 0.05$ ). After the immersion of sintered  $\beta$ -TCP sheet in HBS solution, more amount of apatite precipitation was observed on the sheet with higher sintering temperature. **Conclusion:** It was concluded that a flat  $\beta$ -TCP sheet prepared by a tape casting technique is a promising material for bone substitute. (Supported by a grant from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to promote 2001-Multidisciplinary Research Projects in 2001-2005)

Seq #119 - Dental Materials, Glass Ionomers, and Vital Bleaching

2:00 PM-4:00 PM, Thursday, 10 March 2005

Baltimore Convention Center Exhibit Hall E-F

[Back to the Mineralized Tissue Program](#)

[Back to the IADR/AADR/CADR 83rd General Session \(March 9-12, 2005\)](#)



焼成温度がテープキャスト TCP シートの骨適合性に及ぼす影響

○谷本安浩, 早川 徹, 根本君也  
日大・松戸歯・理工・口科研

Influence of sintering temperature on bone response to tape-cast TCP sheet

Y. TANIMOTO, T. HAYAKAWA, K. NEMOTO  
Nihon University at Matsudo

[ 緒言 ]

演者らは、今までにテープキャスト技術を用いて、均一な厚さを有し、柔軟性に優れたトリリン酸カルシウム (TCP) シートを作製した<sup>1)</sup>しかしながら、焼成した後のテープキャスト TCP シートの特性については未だ明らかではない。そこで本研究では、焼成温度がテープキャスト TCP シートの骨適合性に及ぼす影響について検討した。

[ 材料および方法 ]

1. 焼成 TCP シートの作製

TCP シートの作製は、過去の報告<sup>1)</sup>に準じて行った。すなわち、β-TCP 粉末、エタノール、蒸留水、バインダ、可塑剤をボールミルにて混合して、TCP スラリーを調製した後、ドクターブレード法によるテープキャスト技術により、TCP グリーンシート (未焼成) を作製した。その後、焼成温度が TCP シートの骨適合性に及ぼす影響について検討するため、900, 1000, 1100, 1150, 1200°C の各焼成温度でそれぞれ2時間、TCP シートの焼成を行った。

2. TCP シートのキャラクタリゼーション

焼成後の TCP シートについて、X 線回折 (XRD) およびフーリエ変換赤外分光分析 (FT-IR) による分析を行った。

3. 疑似体液浸漬試験

疑似体液中でのアパタイトの生成状態を調べるため、焼成した TCP シートをハンクス溶液中 (pH=7.4, 37°C) に1週間浸漬した。

4. 動物埋入試験

TCP シート埋入実験は、日本大学松戸歯学部動物実験倫理委員会の指針 (ECA-04-0033) に従って行った。麻酔下にてウサギ (日本白色種, 2 ヶ月齢) の頸骨に埋入窩を形成し、TCP シートを埋入した。4週間後にウサギを屠殺し、TCP シートを骨ごと取り出した。摘出した骨は通法に従い、ホルマリン固定、脱水、MMA 包埋、切断・研磨した後、非脱灰研磨標本を作製した。染色後、TCP シート周囲の骨組織反応を病理組織学的に観察した。また TCP シート/骨界面の骨接触率の測定も行った。

[ 結果および考察 ]

XRD パターン (Fig.1) および FT-IR スペクトルから、焼成温度 900~1150°C の場合には β-TCP のピークが見られたが、1200°C では β-TCP のピークに加え、α-TCP のピークが確認できた。また TCP シートを疑似体液中に1週間浸漬した結果、すべての焼成温度において TCP シート表面にアパタイト結晶の生成が確認できた。さらに動物埋入試験の結果、埋入4週間後の TCP シート/骨界面には新生骨の生成が見られ、焼成 TCP シートは骨適合性に富むことが確認できた (Fig.2)。また Table 1 に骨接触率の測定結果を示す。1200°C で焼成した TCP シートは 900°C に比べ、有意に高い骨接触率を示した (p<0.05)。これにより TCP シートの骨適合性は焼成温度に依存することが判明した。

以上の結果から、本研究で作製したテープキャスト TCP シートは、骨補填材として有効であることが示唆された。

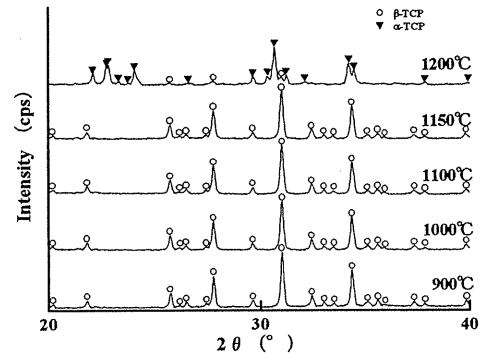


Fig.1 XRD spectra of sintered TCP sheet.

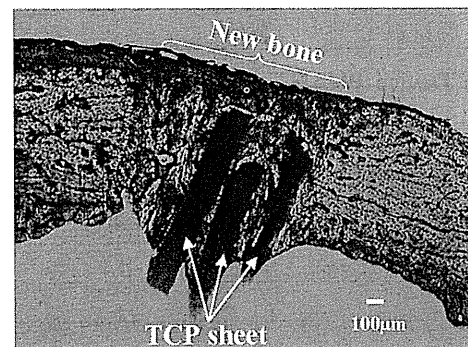


Fig.2 Histological appearance of TCP sheet sintered at 1150°C after 4 weeks' implantation.

Table 1 Measured contact between bone and sintered TCP sheet after 4 weeks' implantation.

	Sintering temperature (°C)		
	900	1150	1200
Bone contact (%)	70.1±15.4 <sup>a</sup>	76.8±14.2 <sup>a,b</sup>	92.5±6.8 <sup>b</sup>

The experimental values (mean ± standard deviation) with different superscripts are significantly different from each other (p<0.05).

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費補助金若手研究 B (No.17791414) および文部科学省 平成 13 年度学術フロンティア推進事業によって行った。

参考文献

1) Tanimoto Y et al. J Biomed Mater Res 2005;73B:157-163.

# CAD/CAMシステムにおけるテーパー角の違いによるクラウンの適合精度

○後藤治彦, 渡辺 官, 若見昌信, 桜田俊彦, 増田美樹子, 村守樹理, 新井邦行, 會田雅啓

日本大学松戸歯学部補綴学第2講座, 日本大学松戸歯学部口腔科学研究所  
Conformity Accuracy of the Crown by the Difference in the Taper Angle in a CAD/CAM System

Goto H, Watanabe T, Wakami M, Sakurada T, Masuda M, Muramori J, Arai K, Aida M  
Department of Crown and Bridge Prosthodontics, Nihon University School of Dentistry at Matsudo,  
Research Institute of Oral Science, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

## I. 目的

CAD/CAM システムは計測誤差や加工誤差が発生するため従来の鋳造法より適合性が低いのが現状である。当教室ではGC社製GN-Iを用い、セメントスペースを変化させ適合精度の向上を検討してきた<sup>1)</sup>。CAD/CAMはその特性から、計測誤差と加工誤差が発生する。また、非接触式レーザー変位計はレーザー光軸と歯軸角度が垂直に近いと計測誤差が生じやすい<sup>2)</sup>。

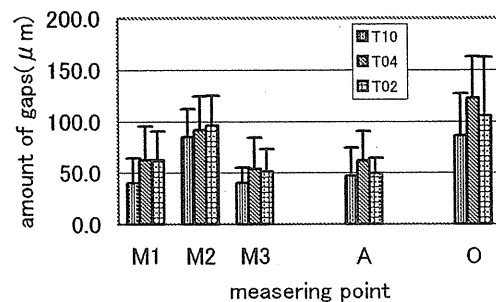
そこで本実験は支台歯のテーパー角を変化させて、適合精度に与える影響を検討したので報告する。

## II. 方法

テーパー角の異なる5種類の支台歯の金型原型模型(辺縁形態:シャンファー, 曲率半径2mm)を、18-8ステンレス鋼(SUS-303)にて作製した。テーパー角はそれぞれ片側2°, 4°および10°(以下T2, T4, T10)とした。印象採得後、石膏模型を作製し、計測機(GN-Iメジャーリングマシン, GC)で計測し、設計デザインソフト(GN-Iソフトウェア, GC)を用いてコーピングの設計を行った。設定条件は外形モデルType I, オフセット値1.0mm, セメントスペース開始点高さ1mm, 制御点を歯冠側隅角部, セメントスペース70μmとした。コンポジットブロック(GN-Iコンポジットブロック, GC)を切削加工し、コーピングを石膏模型へ手指にて適合させ、シアノアクリレートで固定した。包埋を行った後、正中方向から縦断し、デジタル顕微鏡(デジタルHRマイクロスコープVH8000, KEYENCE)を用いて倍率200倍にて測定を行った。測定点は、辺縁から0.5mm間隔で3点(M1, M2およびM3), 軸面中間点(A)および咬合面中央(O)とした。これらの測定値の平均値を算出し、一元配置分散分析にて平均値の差を検定後、FisherのPLSD検定を行い危険率5%で有意差を判定した。

## III. 結果と考察

各測定点の空隙量の結果(図)から各テーパー角による有意差は認められなかった。これは、GN-Iの機能であるセメントスペースの設定とアンダーカットの自動補正により誤差が吸収されたものと考えられる。このことからGN-Iにおいて、テーパー角が小さい支台歯形成でも十分に臨床応用が可能であることが示唆された。



各測定点における空隙量

本研究の一部は文部科学省平成13年度学術フロンティア推進事業および日本大学松戸歯学部鈴木研究費(03-2011)にて行った。

## IV. 文献

- 1) 渡辺 官, 後藤治彦, 増田美樹子ほか. CAD/CAMシステムにおけるセメントスペースの違いによるコーピングの適合精度. 日大口腔科学 29:142-149, 2003.
- 2) 白井将樹, 新谷明喜, 横塚繁雄. CAD/CAMによるチタンクラウンの加工精度. 補綴誌 43:160-170, 1999.

## Carisolv™のフリーラジカルの解析

日本大学松戸歯学部<sup>1</sup>保存学Ⅲ教室,<sup>2</sup>保存学Ⅰ教室

○辻本恭久<sup>1</sup>, 小塚昌宏<sup>1</sup>, 川本幸司<sup>1</sup>, 三浦孝司<sup>1</sup>, 池見宅司<sup>2</sup>, 山崎宗与<sup>1</sup>

### Free Radical Analysis of Carisolv™

Departments of Endodontics<sup>1</sup> and Operative Dentistry<sup>2</sup>,

Nihon University School of Dentistry at Matsudo.

○Y. Tsujimoto<sup>1</sup>, M. Kozuka<sup>1</sup>, T. Kawamoto<sup>1</sup>, K. Miura<sup>1</sup>, T. Ikemi<sup>2</sup> and M. Yamazaki<sup>1</sup>

化学-機械的う蝕除去システム Carisolv™ は、1998 年にスウェーデンの研究者らによって開発された。Carisolv™ は 0.5%NaClO 溶液と電荷の異なる三種類のアミノ酸（グルタミン酸、ロイシン、リジン）を主成分とするゲルからなっており、それらを混和し、そのゲルを、う蝕象牙質部に作用させた後、エキスカベーションを行い、う蝕象牙質を除去する方法である。これまでに、数多くの研究がなされ報告されており、一部では 3 種のアミノ酸が異なった電位を持っているため、う蝕部の変性したコラーゲンと相互作用し塩素化して分裂させるといわれているが、詳細な作用機序については明確にされていない。われわれは、NaClO が各種アミノ酸に対する影響を検討するために、磁気共鳴装置（ESR）を用いた ESR spin-trapping 法によって得られた結果を、これまでに報告してきた。今回、Carisolv™ をフリーラジカルの見地から分析し、興味ある結果が得られたので報告する。

#### （材料ならびに方法）

Carisolv™ は株式会社デニックスより提供された。Spin trap 剤は同仁製の 5, 5-dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO) を用いた。グルタミン酸、ロイシン、リジンは和光純薬より入手した。フリーラジカルの測定は Carisolv™ および各種サンプル 200 μl に DMPO 20 μl を添加し DMPO adduct として測定した。測定には日本電子製 JES FR-80 radical biosensor を用いた。測定条件は、microwave power 5mW, magnetic field 335.4±5mT, sweep time 2min, modulation frequency 100kHz, receiver gain は随時変更で行った。

#### （結果ならびに考察）

Carisolv™ の 0.5%NaClO と DMPO の反応において代表的な DMPO-X が検出された。ゲルと DMPO においては極微量のヒドロキシラジカル（・OH）が検出された。両者を混和させるとアミノ酸ラジカルと思われるシグナルが検出されたが、37℃でインキュベーションして経時的に測定を行うとアミノ酸ラジカルから・OH へとシグナルが変化した。1%のロイシン、リジン、グルタミン酸各種に同量の 0.5%NaClO を反応させた場合、グルタミン酸とロイシンでは DMPO-X が検出されたが、リジンにおいてはアミノ酸ラジカルと・OH とと思われるシグナルが検出された。

Carisolv™ を使用する場合、う蝕象牙質に塗布してから 30 秒位待つて、体温に近い温度にしたほうが効果があるとされているが、Carisolv™ から検出されるのは、・OH が主となる。これまで、Carisolv™ の効果をフリーラジカルの検討した報告はないが、フリーラジカル、活性酸素は有機質を分裂することは知られており、Carisolv™ の効果もフリーラジカルによると推測される。今回の実験において、アミノ酸ラジカルと・OH が Carisolv™ から発生するラジカルであることが解明された。しかし、どの種のフリーラジカルが、どの位の量が効果的なのかについては不明なため、今後詳細にしていく予定である。

## 粉末噴射式装置による軟化象牙質の選択的除去

日本大学松戸歯学部保存修復学教室

○ 熱田 瓦、内山 敏一、渡邊 康夫、塩 秀明  
鈴木 英明、並木 泰次、池見 宅司

A Study on the Selective Abrading Effect of Airbrasive Apparatus on Softened Dentin

Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

○ Wataru ATSUTA, Toshikazu UCHIYAMA, Yasuo WATANABE, Hideaki SHIO  
Hideaki SUZUKI, Yasuji NAMIKI, Takuji IKEMI

### 【目的】

近年、歯質接着性材料の改良にともなって、歯質削除の最小限化という観点から粉末噴射式装置が見直され始めている。粉末噴射式装置は、従来の回転研削器具と比較して、歯の削除時に発生する高音や振動も少なく、無痛修復が可能であると報告されており、患者が持つ歯科治療の不安感を払拭することができるものと考えられる。そこで、本装置のこれらの特色を生かした利用方法としては、軟化象牙質選択的除去の可能性が重要視されており、幾つかの粉末の応用が試みられている。本実験では、飛散した粉末が人体や周辺機器に与える影響を考慮して、それらの影響が少ないと考えられるキトサン粉末に着目し、その軟化象牙質選択的除去の可能性を調べることを目的として研究を行った。

### 【材料および方法】

冷凍保存したウシ前歯を解凍後、唇側エナメル質除去して平坦な象牙質面を露出させ、レジン包埋し、底面と露出した象牙質表面が平行となるように No.1000 の耐水研磨紙で最終研磨した。近心側半面と遠心隅角部エナメル質にバーニッシュを塗布後、10%ギ酸中に30分、60分、120分浸漬して、遠心側半面の象牙質に脱灰程度の異なる人工軟化象牙質を作製したものを試料とした。ネイルバーニッシュ除去後、試料を自動ステージ上に設置して、粉末噴射装置と試料表面との噴射距離は 2.0mm とし、粉末が試料表面に 90° の角度で噴射されるように固定した。粉末は、アルミナ粉末、キトサン粉末および桃種粉末を使用した。自動ステージを 1.0mm/sec の速度で脱灰象牙質から健全象牙質方向に移動させながら研削を行った。研削後、直ちにシリコーン印象材で試験試料表面の印象採得を行い、硬化した印象材を自動ステージ上に設置し、送りスピード 1.0mm/sec で形状測定変位形 (LE-4000、キーエンス) にて研削深さを測定した。

### 【結果および考察】

本実験条件において、アルミナ粉末は健全および軟化象牙質の両者に対する研削能に優れていたが、脱灰時間が長い試料ほど研削深さは浅くなった。特に、アルミナ粉末は健全象牙質の研削能に優れており、軟化象牙質を除去して健全象牙質が露出すると急激に研削される可能性が示された。一方、キトサン粉末と桃種粉末は脱灰時間が長い試料ほど研削深さは深くなる傾向を示し、健全象牙質はほとんど研削しなかった。桃種粉末にて研削した面には、着色が認められた。

以上のことから、本実験で使用したキトサン粉末の軟化象牙質選択的除去の有用性が示唆され、さらに人体に対する影響も無いものと考えられ、粉末噴射式装置の無痛的修復処置という長所を生かした治療に役立つものと考えられた。

Simple evaluative method for acid resistance of enamel surface

T. UCHIYAMA\*, S. HIRAYAMA, Y. KONO, T. IKEMI (Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Chiba, Japan)

The aim of this study was to establish a simple method to measure the acid resistance of enamel surface using a glossmeter to ensure appropriate and prompt treatment for prevention of caries. Our previous study found a good correlation between the quantity of calcium dissolution by the concentration of lactic acid and the  $\Delta Y$  value, the difference of the diffuse reflectance, of a colorimeter. In this study, we developed a new glossmeter that could measure the specular component of reflected light so as to obtain the differences in reflected light more accurately. The reflected light from bovine enamel sample was measured immediately after polishing and cleaning ( $R_0$ ) and then again after an acid resistance test (ART,  $R_{1,2..n}$ ). Surface irregularity of the specimen was determined by the calculation  $\Delta R_n = R_n - R_0$ , where  $\Delta R_n$  indicates the change in surface irregularity. The fresh bovine enamel was polished and an area of 3 mm in diameter was flattened with imperial wrapping film (3M). The enamel surface was cleaned by 0.2% EDTA and  $R_0$  of each sample was measured. The fluoride solutions of 2% NaF, APF,  $\text{NH}_4\text{F}$  or  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{F}_4$  were applied on the enamel for 4 min, and measured  $R_1$  except the control which was without fluoride application. The samples were then immersed in the 0.01M lactic acid for 60 sec for ART. After being rinsed with DW,  $R_2$  each specimen was checked ( $R_1$  for the control). ART and the measurement repeated 3 times. With respect to the control, this glossmeter was useful for evaluating the acid resistance of enamel surface.  $\text{NH}_4\text{F}$  applied sample showed the greatest  $\Delta R_1$  value in these fluoride solutions. However, the samples just after fluorides applied could not compare the acquired acid resistance with each other with this glossmeter because of different quantity of  $\text{CaF}_2$  like precipitation on the enamel. Supported by a grant (11307046) from the Scientific Research Fund of the Japanese Ministry of Education.

## A Study of Tooth Structure Irradiated with IR-FEL

H. Iida, M. Kimura, N. Yamamoto, S. Hirayama, T. Ikemi, K. Irokawa\* & H. Kuroda\*

Nihon University School of Dentistry at Matsudo

2-870-1 Sakaecho Nishi, Matsudo, Chiba 271-8587, Japan

\*IR FEL Research Center of Science University of Tokyo

Yamazaki 2641, Noda, Chiba, 278-8510, Japan

The aim of this study was to examine the effect of wavelength of an Infrared Free Electron Laser (IR-FEL) on the structure of teeth. Lasers are increasingly used in the dental clinic, and are reported to ablate and/or fortify the tooth structure when applied to hard tissue. The carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) laser has been applied for soft tissue management, fortification of teeth and bleaching of vital teeth. We had previously studied the effect of the CO<sub>2</sub> laser for preventing dental caries and reported that acid resistance of enamel was increased by fluoride simultaneous use of this laser. We have attempted for the first time here to determine an effective and safe wavelength for fortifying tooth structure using wavelengths of the IR-FEL. The infrared absorbance of enamel was initially determined by Fourier Transform Infrared spectroscopy (FT-IR). The wavelengths selected were: 8.5 μm, which showed little absorbance by enamel; 9.4 μm, which is reported to be absorbed by the phosphoric radical; and 10.6 μm, which is the same wavelength as the CO<sub>2</sub> laser. These wavelengths were applied to sound or artificial softened enamel and dentin in extracted human teeth. FEL was irradiated through a convex lens from a beam port at 3PPS. Each specimen was placed at the outer focus point of the lens. The energy densities were 33.7 J/mm<sup>2</sup>, 29.3 J/mm<sup>2</sup> and 15.4 J/mm<sup>2</sup> for the 8.5 μm, 9.4 μm and 10.6 μm wavelengths, respectively. The irradiated area was observed visually and by scanning electron microscopy (SEM), and the depth of cavity was measured with an apparatus for measuring surface roughness (LE 4041 Keyence). Visual observation revealed black discoloration in all specimens, except sound enamel irradiated with 8.5 μm. Discoloration was more obvious in softened dentin. SEM images showed the ablated cavity surrounded by dissolved apatite that resembled lava in all specimens. The enamel cavity was the deepest for 9.4 μm, followed by 10.6 and 8.5 μm. The 9.5 μm laser selectively ablated enamel and dentin surfaces, even if it was softened. These results indicate that the 8.5 μm wavelength will cause only mild damage to the enamel structure. Due to its thermal effects, the 8.5 μm wavelength IR-FEL may be suitable for increasing the acid resistance of enamel, alongside the simultaneous application of fluoride. (A Grant from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to promote 2001-multidisciplinary research projects (in 2001~2005), Grant-in-Aid for Scientific Research (A) 11307046 and (C) (2) 11671909)

## 炭酸ガスレーザーとフッ化物併用による生活歯漂白後のエナメル質耐酸性

日本大学松戸歯学部 保存修復学講座

○内山 敏一, 木村 大, 飯田 浩雅, 藤田 光  
森 俊幸, 池見 宅司

【目的】近年、審美歯科についての関心が高まり、35%の過酸化水素水を漂白の主剤とした生活歯の漂白が行われている。しかし、漂白に用いられる35%過酸化水素水は、その強い酸化作用によって有機質を溶解するとともに、エナメル質の表面性状をも変化させ、表面が粗造になると報告されている。そこで、漂白後のエナメル質表面にフッ化物とレーザー照射の併用を試みて、エナメル質表面と表層の性状変化を調べ、耐酸性の向上を図る目的で実験を行った。

【方法】ウシ抜去歯を最終#2,000のラッピングフィルム(3M)にて鏡面研磨を行い、15分間超音波洗浄を行い試料とした。試料は以下の処理を施した。C:無処理, F:フッ化物塗布, B:漂白, B/F:漂白後, フッ化物塗布, B/F/L:漂白後, フッ化物塗布, レーザー照射耐酸性獲得の評価としては色彩色差計のY値を使用した。そして、漂白ならびに各処理を行った後のエナメル質表面のY1値と、それらに乳酸を作用した後のY2値との差を求めて耐酸性の評価を行い、エナメル質表面の形状変化を走査型電子顕微鏡で観察した。さらに、縦断面からみたエナメル質表層の耐酸性を調べるために、コンタクトマイクロラジオグラムを作製して比較検討を行った。

【結果】色彩色差計による耐酸性試験において、Bが本実験中で最も高い $\Delta Y$ 値を示し、B/F/Lが最も低い $\Delta Y$ 値を示した。SEMにおける乳酸処理前と後のエナメル質表面の形態変化は、B/F/Lが最も少なく、色彩色差計の結果に準じていた。乳酸処理後のCMR観察において、エナメル質表層の溶解を含む脱灰深度はB/F/Lが最も浅く、F, B/F, C, Bの順に深くなった。以上より、漂白はエナメル質表層の耐酸性を低下させるが、漂白後にフッ化物を塗布してレーザー照射したものは、漂白をせず単にフッ化物を塗布しただけのものよりもエナメル質表層の耐酸性が向上したことが示唆された。

光あるいはレーザー照射することでH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>から発生する  
ヒドロキシラジカル量について

○川本 幸司, 辻本 恭久, 木村 大\*, 飯田 浩雅\*,  
池見 宅司\*, 山崎 宗与  
日本大学松戸歯学部歯内療法学講座, 保存修復学講座\*

〔緒言〕近年審美性を重視した歯科医療の一つの方法として歯の漂白, 特に生活歯の漂白が行われるようになり, それに伴いさまざまな薬剤・方法が紹介されてきたが, その主体となるのは古くから使用されてきた過酸化水素 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) である. 一般的に, 光照射やレーザー照射を行うことによって H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液から発生するフリーラジカルが有機質に作用し, 漂白効果を増強するといわれているがその詳細なメカニズムについては明らかにされていない. そこで今回の実験は, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液から発生する・OH 量を基礎的に調べることを目的とし, アルゴンレーザー, 炭酸ガスレーザー, ハロゲンランプそしてキセノンランプを照射してヒドロキシラジカル (・OH) 量の変化を検討した.

〔材料と方法〕H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> は和光純薬工業より入手し, スピントラップ剤は同仁化学社の 5, 5, Dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO) を用いた. レーザーはアルゴンレーザー (CureStar, Lares), 炭酸ガスレーザー (Panalas C10, パナヘラウス), 光照射器はハロゲンランプ (XL 3000, 3M), キセノンランプ (APOLLO 95E, Dental/Medical Diagnostic Systems) を用いた.

・OH の検出は electron spin resonance (ESR) spin-trapping 法を用い, 様々な濃度の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液に DMPO 添加後, 光照射あるいはレーザー照射を 15 ならびに 30 秒間行い, DMPO 添加 60 ならびに 90 秒後に ESR で測定を行った. コントロールとして無照射の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液の測定を行った.

〔結果と考察〕1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液から・OH が発生することを ESR spin-trapping 法にて確認することができた. 2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液から発生する・OH 量は H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度に依存していた. 3) ハロゲン照射, キセノン照射, アルゴンレーザー照射, 炭酸ガスレーザー照射を行うことで, ・OH の発生量は増加したが, ハロゲン照射, キセノン照射, アルゴンレーザー照射の三者の間には大きな差はなかったが, キセノン照射においては増加率が高かった. 以上のことから, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液から・OH をより多く発生させるためには, キセノン照射が有効であることが示唆された.

本研究の一部は日本学術振興会 平成 11~13 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (A) 課題番号 11307046, 基盤研究 (C) (2) 課題番号 11671909), 平成 12~13 年度科学研究費補助金 (基盤研究 (C) (2) 課題番号 12671863) によって, 行われた.



## 生活歯漂白後のフッ化物・レーザー併用による歯質耐酸性効果

○ 内山敏一, 深澤正幹, 杉山貴則, 藤田 光, 石崎 勉\*, 池見宅司

日本大学松戸歯学部保存学 I 講座(保存修復学), \*株式会社サンギ 商品開発部

### The Effect of Acid Resistance in Enamel Surface by Simultaneous Use of Carbon Dioxide Laser and Fluoride after Vital Bleaching

○ Toshikazu Uchiyama, Masataka Fukazawa, Takanori Sugiyama, Kou Fujita, Tsutomu Ishizaki, Takuji Ikemi

Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

\*Central Research Center, Sangi Co.Ltd.

[目的] う蝕予防法の一つとして、歯質の強化が挙げられ、フッ化物塗布や最近ではフッ化物とレーザー照射の併用が効果的であるとされている。歯質にフッ化物を効果的に取り込ませる試みとして、臨床では局所塗布法やイオン導入法などが行われているが、作用の持続性がないことや疫学的調査でその効果が明確にされていないことなどから、フッ化物の効果的な作用方法が望まれてきた。最近、歯科治療において審美的な要求の高まりから、生活歯の漂白が行われるようになってきた。漂白直後はエナメル質表面が浄化されていると考えられ、フッ化物をエナメル質に取り込ませる好機と考えて、本実験を行った。

[材料および方法] ウシ抜去歯を最終#2,000 で鏡面研磨を行い、15 分間超音波洗浄を行い試料とした。試料は以下の処理を施した。C: 無処理, F: フッ化物塗布, B: 漂白, B/F: 漂白後、フッ化物塗布, B/F/L: 漂白後、フッ化物塗布, レーザー照射。フッ化物は、2%NaF 溶液(ネオ)を使用した。これをウインドウ内の歯面に 4 分間作用後、十分に水洗して F の試料とした。漂白は松風ハイライト(松風)を使用した。レーザーに関しては、炭酸ガスレーザー(Panalas C10, 松下)を使用し、スーパーパルスモードにてレーザー照射を行った。エナメル質表面の耐酸性獲得を評価するために色彩色差計の差を使用し、エナメル質表面の形態変化は走査型電子顕微鏡で観察した。さらに、縦断面からみたエナメル質表層の耐酸性を調べるために、コンタクトマイクログラフを作製して比較検討を行った。

[結果および考察] 色彩色差計による耐酸性試験において、Bが本実験中で最も高い $\Delta Y$ 値を示し、B/F/Lが最も低い $\Delta Y$ 値を示した。SEMにおける乳酸処理前後のエナメル質表面の形態変化は、B/F/Lが最も少なく、色彩色差計の結果に準じていた。CMR観察において、Bではエナメル質表面から約 $50\mu\text{m}$ が溶解しており、エナメル質表層の溶解を含む脱灰深度はB/F/Lが最も浅く、F、B/F、無処置の試料(C)、Bの順に深くなった。以上より、漂白はエナメル質表層の耐酸性を低下させる。しかし、漂白後にフッ化物を塗布してレーザー照射した試料は、単にフッ化物を塗布した試料よりもエナメル質表層の耐酸性が向上することが示唆された。

## 赤外自由電子レーザーによる波長の違いが歯質に与える影響

日本大学松戸歯学部保存学 I 講座 ○飯田浩雅 木村大 森俊幸

山本憲廣 平山聡司 池見宅司

Effect of wavelength of an Infrared Free Electron Laser (IR-FEL) on the structure of teeth.

Department of Operative Dentistry ○Hiromasa IIDA, Masaru KIMURA

Nihon University School of Dentistry Toshiyuki MORI, Norihiro YAMAMOTO

at Matsudo

Satoshi HIRAYAMA, Takuji IKEMI

### 【緒言】

歯科用レーザーの硬組織への応用に関しては、歯質の削除を目的とした破壊的方法と歯質の強化を目的とした非破壊的方法が考えられる。そして、炭酸ガスレーザーの用途としては、フッ化物と併用することによりエナメル質の耐酸性を向上させることが報告されている。その際の炭酸ガスレーザーの効果としては、本レーザーの波長が  $10.6\mu\text{m}$  で赤外領域にあることから、熱作用が主であろうと考えられる。したがって、留意すべきこととして、被照射歯質の表面構造を熱により変化させて変色や亀裂などの障害を生じさせないようにしなければならない。そこで、演者らは FT-IR にて歯質の赤外線吸収波長をまず調べ、炭酸ガスレーザーに近似した波長で、歯質に対してより安全な波長を検討する目的で本実験を行った。そして、エナメル質および象牙質に吸収の少ない  $8.5\mu\text{m}$ 、および  $9.4\mu\text{m}$ 、 $10.6\mu\text{m}$  の各波長を研究対象とし、破壊的、非破壊的照射条件について検討した。また、歯質の表面性状に関してはエナメル質や象牙質の初期う蝕治療をも想定して、各々の波長の違いが健全歯質ならびに脱灰歯質に与える影響について調べた。実験項目は肉眼的観察、SEM による形状変化の観察、照射により生じた蒸散部の深さについて比較、検討を行った。

### 【材料及び方法】

ヒト抜去歯のエナメル質と象牙質を使用し、健全ならびに脱灰試料を作成した。FEL の照射条件は、レンズを介して波長  $8.5$ 、 $9.4$ 、 $10.6\mu\text{m}$  でそれぞれ  $19.0$ 、 $20.0$ 、 $15.0\text{mJ}$ (破壊的)、 $15.0$ 、 $8.4$ 、 $9.8\text{mJ}$  (非破壊的) の照射エネルギーで 3PPS、照射時間 10 秒の条件で行った。非破壊的実験試料に対する各々の照射エネルギー密度は被照射体までの照射距離を変化させて算出した。照射した試料を肉眼および SEM (S2150 HITACHI) により観察を行い、また照射した試料を KEYENCE (LE4000) にて蒸散部の深さを測定し、最深部を蒸散深さとした。

### 【結果および考察】

破壊的実験では、いずれの波長においても全ての歯質表面性状において肉眼的に性状変化が観察され、蒸散深さは  $8.5$ 、 $10.6$ 、 $9.4\mu\text{m}$  の順に深くなっていた。SEM 観察において、 $9.4\mu\text{m}$  では選択的な蒸散が生じている像が観察された。非破壊的実験の肉眼的観察では、健全エナメル質に関して、いずれの波長でも照射痕等の性状変化は観察されなかったが、SEM の観察では全試料の照射野の周囲に溶岩状に溶けた歯質の状態が観察された。健全象牙質ではいずれの波長においても照射痕が観察され、脱灰エナメル質と象牙質に関しては、性状変化が観察されたものとされなかったものが混在していた。

以上の結果から、波長  $8.5\mu\text{m}$  では歯質に障害を与えにくいものと考えられるが、肉眼的に変化の見られない場合でも、本実験条件では歯質に障害が及んでいたことが判明した。

## Acid Resistance in Tooth Enamel by Simultaneous Use of Carbon Dioxide Laser and Fluoride after Bleaching

○ Toshikazu UCHIYAMA, Satoshi HIRAYAMA, Hideaki SUZUKI,  
Yoshiharu KOHNO, Takuji IKEMI

Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo. 2-870-1  
Sakaecho-Nishi, Matsudo, Chiba 271-8587, Japan

### Abstract

Office bleaching containing a 35% hydrogen peroxide solution is commercially available. However, some studies have reported that this solution changed the characteristics of enamel surfaces and made them rough. On the other hand, Fukazawa has reported that the simultaneous use of fluorides and CO<sub>2</sub>-laser can improve the acid resistance of enamel surface. The authors ascertained changes in the properties of enamel leading to improved acid resistance by the simultaneous use of fluoride and CO<sub>2</sub>-laser after bleaching.

Five types of specimens were studied: (C) without treatment; (B) bleaching; (F) fluoride application; (B/F) F after bleaching; and (B/F/L) CO<sub>2</sub>-laser irradiation after B/F.

A differential colorimeter was used to assess the acquisition of the acid resistance of enamel surfaces. Morphological changes in enamel surfaces were examined by SEM. Contact microradiogram were prepared to assess the acid resistance of enamel on longitudinal sections after acid resistant test (ART).

The results of a differential colorimeter revealed that the  $\Delta Y$  value was the lowest for the B/F/L. SEM images before and after the lactic acid treatment demonstrated that the degree of demineralization of enamel surfaces was the smallest for the B/F/L. CMR observations following ART demonstrated that the depth of demineralization involving the dissolution was the shallowest for the B/F/L.

## 二酸化チタン配合漂白剤と松風ハイライトのエナメル質耐酸性

○木村 大<sup>1</sup>、 内山敏一<sup>1</sup>、 飯田浩雅<sup>1</sup>、 川本幸司<sup>2</sup>、 辻本恭久<sup>2</sup>、  
山崎宗与<sup>2</sup>、 野浪 亨<sup>3</sup>、 池見宅司<sup>1</sup>、

1. 日本大学松戸歯学部保存学Ⅰ講座(保存修復学)
2. 日本大学松戸歯学部保存学Ⅲ講座(歯内療法学)
3. 独立行政法人産業技術総合研究所中部センターセラミックス研究部門

### 【緒言】

生活歯の色調を改善する方法として、現在、過酸化水素水を用いる方法が主流となっている。そして、市販の松風ハイライトでは、高濃度(35%)の過酸化水素水を使用していることは周知のことである。最近、野浪により、二酸化チタン配合の低濃度の過酸化水素水を漂白剤として使用する方法が提唱され、光照射を行うことにより、エナメル質の漂白効果が得られたと報告されている。エナメル質表面の性状変化あるいは軟組織に対する安全性を考慮すると、低濃度の過酸化水素水で漂白が可能であることは、非常に大きな利点を有している。そこで、本実験では松風ハイライトと二酸化チタン配合漂白剤のエナメル質表面に与える影響を調べるために、両者を作用した後のエナメル質表面形状変化と耐酸性試験を行い比較検討した。

### 【材料及び方法】

ウシ抜去歯を最終#2000で鏡面研磨後、20分間超音波洗浄を行い、エナメルブロック(4×3×3mm)を作成して試料とした。二酸化チタン配合漂白剤と松風ハイライトを塗布後、光照射(XL3000,GC)を4分間行った。同様の操作を3回繰り返して試験試料とした。色彩色差計にて $\Delta Y$ 値を求め、さらに試作光沢計にて表面形状の変化を予測した。エナメル質表面の形態はSEMにて観察した。そして、エナメル質表層の耐酸性を調べる為に、0.1M乳酸に16時間浸漬後、コンタクトマイクロラジオグラムを作製して比較検討した。

### 【結果及び考察】

色彩色差計による表面形状変化では、二酸化チタンの方が変化は少なかったが、試作光沢計では両者に有意差が認められず、今後の検討課題として残された。また、SEM観察では、ハイライトにおいて研磨屑様のものがエナメル質表面に存在していたが、二酸化チタンでは研磨屑様のものが存在している部分と除去された部分が混在していた。コンタクトマイクロラジオグラムによる耐酸性試験では、二酸化チタン配合漂白剤の方が松風ハイライトより耐酸性は良好であることが示唆された。

**Study on Interaction Between Self-etching Primer and Tooth. Part 1  
Clearfil MEGA Primer and Enamel. K. FUJITA, T. SUGUYAMA, N.  
YAMAMOTO, T. IKEMI , N. NISHIYAMA\*, AND K. NEMOTO\*.  
(Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Matsudo, Chiba, JAPAN)**

**Objective**

It is well understood that the application of a self-etching primer to the tooth enhances the bonding the resin-tooth interface.

In this study, in order to understand the adhesion mechanisms of a self-etching primer to the enamel, the reactivity of the acidic monomer that contains in the self-etching primer to the hydroxyapatite in the enamel was examined by using the SEM and the NMR techniques.

**Materials and Method**

SEM observation: The bovine tooth was grounded with #1000 silicone carbide paper under a stream of water, to obtain the fresh enamel. After Clearfil MEGA primer (Kuraray) was applied to the enamel surface for 30 seconds, the enamel surface was then air-blown for 5 seconds. After the enamel surface was repeatedly rinsed with excess amounts of ethanol or water, the specimens were air-dried at 20 °C. The SEM observations of these specimens were then performed.

NMR measurement: The hydroxyapatite (HA, Taihei Chemicals, HAP 200) was used as a model for the enamel. Deuterium oxide of 1 g was added to Clearfil MEGA primer of 5 g. The hydroxyapatite of 0.400 g was dispersed in 5 g of the diluted MEGA primer solution. After the suspension was stirred for 30 minutes, the suspension was centrifuged at 3,000 rpm for 10 minutes. The liquid state <sup>13</sup>C NMR measurement of the supernatant MEGA primer solution were examined. Furthermore, the residue obtained by a centrifuge was rinsed with ethanol repeatedly, in order to remove any un-reacted MEGA primer components. The residue was then air-dried at 20 °C. After this, the solid-state <sup>13</sup>C NMR measurement of the residue was performed. The NMR observations were conducted by using EX 270 spectroscopy (JEOL).

**Results and Discussion**

The aspect of the enamel surface treated with the MEGA primer was examined by using SEM technique, after the treated-enamel surface was rinsed with ethanol or water. When the treated-enamel surface was rinsed with ethanol, the precipitates that had been scattered on the enamel surface were observed. However, when the treated-enamel surface was rinsed with water, the precipitates were not observed on the enamel surface. This result suggests the interaction that exists between the precipitate and the enamel surface is very weak. In order to identify what kinds of reactions had occurred between the MEGA primer and the enamel, the NMR observations of the MEGA primer were performed before and after reacting with HA. From the results of the NMR analysis, the addition of the HA to the MEGA primer resulted in the decrease in the NMR peak intensity of the carbons attributed to the MDP, indicating the MDP had formed the insoluble calcium salt. These results clearly demonstrate that the precipitates on the enamel surface are the MDP-calcium salts.

From these data, it is concluded that the NMR technique is useful to evaluate the reactivity of the acidic monomer with the enamel.

Part of this work was supported by a grant-in-aid for Developmental Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture in Japan (#13470421).

## ワンステップ接着法によるコンポジットレジン修復に関する研究

日本大学松戸歯学部保存学 I 講座

○杉山貴則、山本憲廣、平山聡司、須原秀宜、池見宅司

A study on one step adhesion method of resin composite restoration

Department of Operative Dentistry Nihon University School of Dentistry at Matsudo

○ SUGIYAMA Takanori, YAMAMOTO Norihiro, HIRAYAMA Satoshi, SURARA Hideki  
and IKEMI Takuji

### 【緒言】

近年、操作を簡略化し、術者によって生じるテクニックセンシティブの少ないワンステップ歯面処理で行うコンポジットレジン接着システムが開発され、臨床で使用されるようになってきた。この接着システムの利点は、複雑な操作を必要とせず、口腔内の湿潤した特殊環境下において短時間で充填操作が可能である。しかし、ワンステップで行うことによる接着強度の低下が懸念されている。そこで今回、試作ワンステップボンディング材の接着強度および歯質との接着界面の状態SEM観察を行い、その有用性を調べる目的で実験を行った。

### 【材料および方法】

材料：接着システムはAQ Bond (サンメディカル)および試作ボンディング材SZ-I(サンメディカル)を使用した。コンポジットレジンそれぞれメタフィルC(サンメディカル)を使用した。

接着試験：冷凍保存したウシ下顎前歯を使用直前に解凍して用いた。唇面のエナメル質および象牙質を耐水研磨紙(#600)にて平坦に研磨した。接着面積は直径3mmに規定して、各ボンディング材およびレジン充填を行った。その後、24時間、36°Cで水中保管後、インスロン万能試験機(TCM 500, シンコー)を用い、クロスヘッドスピード2mm/minで引張り接着強さを測定した。

SEM：ウシ下顎前歯の唇面に窩洞を形成し、各ボンディング材塗布後、レジン充填を行った。それらの試料をアイソメット(Buehler)にて切断し、接着界面のSEM観察を行った。

### 【結果および考察】

引張り接着試験の結果、エナメル質ではAQ Bondが8.91(2.56)MPa, SZ-Iが14.44(1.58)MPa, 象牙質ではAQ Bondが7.70(3.53)MPa 試作のSZ-Iが11.06(2.46)MPaと試作ボンディング材のSZ-Iが高い接着強さを示した。また、接着界面の観察では皮膜厚さの薄いボンディング材と歯質が良好に接合されていた。以上の二つより、アセトン含有したAQ Bond に続いて開発された試作ボンディング材のSZ-Iは優れた接善性を有しており、その臨床応用への有用性が示唆された。

セルフエッチングプライマーに関する研究  
第1報 メガボンドプライマーと歯質成分との相互作用  
日本大学松戸歯学部保存学 I 講座(保存修復学)

\*日本大学松戸歯学部理工学講座, \*\*株式会社 サンギ

○ 藤田 光 杉山貴則 内山敏一 山本憲廣 池見宅司 西山典宏\* 根本君也\* 石崎 勉\*\*

Studies on Self-Etching Primer—Part 1 Interaction between MEGA BOND PRIMER and Tooth—  
Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo,  
\*Department of Dental Materials, Nihon University School of Dentistry at Matsudo,\*\*Sangi Co. Ltd  
○ FUJITA Kou, SUGIYAMA Takanori, UCHIYAMA Toshikazu, YAMAMOTO Norihiro, IKEMI Takuji,  
NISHIYAMA Norihiro\*, NEMOTO Kimiya\*, ISHIZAKI Tsutomu\*\*

**[目的]** セルフエッチングプライマーで処理した歯質に対するレジン<sup>1</sup>の接着機構を解明するため、分析機器を用いた処理面の解析が行われている。

本研究では、セルフエッチングプライマー中に含まれる酸性モノマーと歯質との相互作用の詳細について検討することを目的とし、クリアフィルメガボンドプライマーとヒドロキシアパタイトまたは象牙質とを反応させた後、溶液または固体の NMR 装置を用いて上澄み液および反応生成物の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定し、酸性モノマーと歯質成分との相互作用について検討した。

**[材料および方法]** メガボンドプライマー (クラレ) 4 g に重水 1 g を加えて調製したプライマー水溶液にヒドロキシアパタイトまたは象牙質を 400 mg 分散し、30 分間振盪・攪拌した。その後、懸濁液を遠心分離し、上澄み液の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを溶液の NMR 装置を用いて測定した。さらに、遠心分離して得られた反応生成物をエチルアルコールで繰り返し洗浄した後、反応性生物の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを固体の NMR 装置を用いて測定した。なお、NMR の測定には EX 270 スペクトロメーター (日本電子) を用いた。

**[結果および考察]** メガボンドプライマーの <sup>13</sup>C NMR スペクトル (溶液) を測定した結果、<sup>13</sup>C NMR ピークは HEMA と MDP を構成しているカーボン核に帰属され、メガボンドプライマーの主成分は HEMA と MDP であることがわかった。

メガボンドプライマー水溶液中にヒドロキシアパタイトまたは象牙質を共存させ、反応させた後、上澄み液の <sup>13</sup>C NMR スペクトル (溶液) を測定した結果、MDP に帰属されるすべてのカーボン核のピーク強度は大きく減少した。これは、MDP 分子内リン酸基が歯質成分であるカルシウムと酸-塩基の反応を起こし、MDP のカルシウム塩がプライマー水溶液から析出したためと考えられる。つぎに、メガボンドプライマーとヒドロキシアパタイトまたは象牙質との反応生成物の <sup>13</sup>C NMR スペクトル (固体) を測定した結果、検出された <sup>13</sup>C NMR ピークは MDP を構成しているカーボン核に帰属され、MDP は不溶性のカルシウム塩を生成することが確認された。しかし、リン酸基が結合しているα-メチレンカーボンの化学シフトはヒドロキシアパタイト生成物と象牙質生成物との間で異なることから、反応生成物の化学構造式が両者の間で異なることが示唆された。

以上の結果から、メガボンドプライマーに含まれる MDP は歯質を脱灰し、生成された MDP のカルシウム塩がエナメル質および象牙質表面に析出されることがわかった。

この本研究は、文部科学賞科学研究費補助金 (平成 13-15 年度基盤研究, 13470421) によって行った。

# TiO<sub>2</sub>を歯の漂白に応用するための基礎的研究

日本大学松戸歯学部保存学I講座 (保存修復学)<sup>1</sup>

日本大学松戸歯学部保存学III講座 (歯内療法学)<sup>3</sup>

独立行政法人産業技術総合研究所中部センター セラミックス研究部門<sup>2</sup>

○木村 大<sup>1</sup> 池見宅司<sup>1</sup> 野浪 亨<sup>2</sup> 川本幸司<sup>3</sup> 辻本恭久<sup>3</sup> 山崎宗与<sup>3</sup>

A Basic Study on Dental Bleaching for using Titanium Dioxide

Department of Operative Dentistry<sup>1</sup> and Endodontics<sup>3</sup>, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST Chubu)<sup>2</sup>

○ Masaru Kimura<sup>1</sup> Takuji Ikemi<sup>1</sup> Toru Nonami<sup>2</sup> Kouji Kawamoto<sup>3</sup>

Yasuhisa Tsujimoto<sup>3</sup> Muneyoshi Yamazaki<sup>3</sup>

## 【緒言】

生活歯の色調を改善する方法の一つとして、オフィスブリーチングが行われており、このオフィスブリーチング剤には高濃度の過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が用いられている。最近、野浪らは二酸化チタンと低濃度のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による漂白剤を考案し、本剤に光照射することでエナメル質の漂白効果が得られたと報告している。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は熱や光によって分解し、ヒドロキシラジカル( $\cdot$ OH)等を発生するといわれている。この活性の高い( $\cdot$ OH)等のラジカルが着色の原因である高分子の有機性着色物に化学的に作用し、着色高分子を酸化することで低分子化して漂白すると報告されている。したがって、漂白効果を調べるためには、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>から発生するラジカルの種類や発生量を求めることが基本となるものと考えられる。本研究では、レーザーを含めた光照射によって発生するラジカルを調べるために、3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に二酸化チタン(Ti)あるいは松風ハイライト(Hi)を混和した試料を用いて実験を行った。光照射は炭酸ガスレーザー、ハロゲンランプ、キセノンランプにて行い、発生するラジカルの種類との発生量を調べた。

## 【材料と方法】

フリーラジカル測定のためのスピントラッピング剤は5,5-Dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO, 同仁化学製)を用いた。光照射器はハロゲンランプ(XL-3000, 3M), キセノンランプ (APPOLO95E, Dental/Medical Diagnostic System), レーザーは炭酸ガスレーザー(Panalas C10, パナヘラウス)を用いた。 $\cdot$ OHの検出にelectron spin resonance (ESR) spin-trapping法を用いた。3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に(Ti)および(Hi)を混和し、DMPO添加後、光照射およびレーザー照射を15ならびに30秒間行い、DMPO添加75ならびに90秒後にESRで測定を開始した。DMPO-OH( $\cdot$ OH)とDMPO-OOH(O<sub>2</sub> $\cdot$ )アダクトの発生量の量的変化は、装置内臓のMn認識マーカー(基準アダクトに対するDMPO-OH, DMPO-OOHアダクト波高の比 Relative Intensity (RI) = OH signal/Mn marker intensity と RI = O<sub>2</sub> $\cdot$  signal/Mn marker intensity を相対強度として求めた。コントロールとして無照射の3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の測定をおこなった。

## 【結果と考察】

- ① 3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>から $\cdot$ OHが発生することをESR spin-trapping法にて確認することができた。
- ② 3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Tiにハロゲン照射した時にO<sub>2</sub> $\cdot$ と $\cdot$ OHが発生したが、他の照射器をでは $\cdot$ OHの発生のみであった。
- ③ 15秒照射より30秒照射の方が(Hi), (Ti)ともに $\cdot$ OHの発生量は増加した。
- ④ 今回使用したキセノン照射, ハロゲン照射, レーザー照射のうちで $\cdot$ OHをより多く発生させるためには、キセノン照射が有効である事が示唆された。



# 新規薄膜ボンディング材の光重合特性

サンメディカル (株) 研究部

○小里達也, 大槻晴夏, 荒田正三, 細美靖和

<sup>1</sup> 日本大学松戸歯学部保存学 I 講座 (保存修復学)

杉山貴則<sup>1</sup>, 山本憲廣<sup>1</sup>, 平山聡司<sup>1</sup>, 池見宅司<sup>1</sup>

## Photopolymerization of New Thin Bonding Agent

Research of Department, SUN MEDICAL Co., LTD.

○ORI Tatsuya, OTSUKI Haruka, ARATA Masami and SAIMI Yasukazu

Department of Operative Dentistry Nihon University School of Dentistry at Matsudo

SUGIYAMA Takanori<sup>1</sup>, YAMAMOTO Norihiro<sup>1</sup>, HIRAYAMA Satoshi<sup>1</sup> and IKEMI Takuji<sup>1</sup>

### 【緒言】

近年、高出力の可視光線によって短時間の照射で重合硬化を可能とするキセノンランプを光源としたキセノン系照射器や、軽量、且つ光源の寿命が長いことを特徴とする LED (青色ダイオード) を光源とした LED 系照射器が開発、臨床応用されている。しかしながら、これらの光照射器は従来のハロゲン系光照射器の波長特性と比較して吸収波長が短い等の原因からカンファーキノン (CQ) 以外の光重合開始剤を用いたボンディング材によっては見かけ上、重合硬化しても接着強さがハロゲン系照射器のそれと比較して半分以下まで低下してしまうことが報告されている<sup>1), 2)</sup>。一方、薄膜ボンディング材である AQ ボンド (サンメディカル) はワンボトル・セルフエッチングボンディング材であるが、CQ を用いていないため上述の問題が生じる<sup>3)</sup>。そこで AQ ボンドの光重合開始剤系等を改良し、各種光照射器への対応を可能にした新規薄膜ボンディング材 SZ-I (AQ ボンドプラス) について、各種光照射器に対する歯質接着性について検討したので報告する。

### 【材料および方法】

新規薄膜ボンディング材として AQ ボンドプラス (サンメディカル)、コンポジットレジンとしてメタフィル C (サンメディカル) を使用した (コントロールには AQ ボンドを使用)。また、ハロゲン系照射器にはキャンデラックス (モリタ)、キセノン系照射器にはアポロ 95E (DMD)、LED 系照射器にはルクソーマックス (パナソニックヘルウスデンタル) を用いた。引張り接着試験には、冷凍保管した抜去ウシ前歯唇面を用いた。使用直前に解凍し注水下にて耐水エメリー紙 (#600) で研削して平滑なエナメル質および象牙質を得た。接着面積は  $\phi 3\text{mm}$  に規定し、AQ ボンドプラスの取扱説明書通りに適用した後、各種光照射器を用いて指定時間照射した。引き続き、コンポジットレジン (メタフィル C) を充填し、ボンディング材を重合硬化させた同じ光照射器にて照射した (キセノン系照射器では 10 秒間、ハロゲン系並びに LED 系照射器では 20 秒間)。この上にスーパーボンド C&B にてアクリルロッドを植立させ 37°C の水中に一晩浸漬した後、クロスヘッドスピード 2mm/min で引張り接着強さを測定した。

### 【結果および考察】

コントロールである AQ ボンドの接着強さは、ハロゲン系照射器ではエナメル質で  $9.1 \pm 2.3\text{MPa}$ 、象牙質で  $7.4 \pm 2.4\text{MPa}$  であったが、キセノン系および LED 系照射器を用いた場合には象牙質への接着強さが約 3MPa で著しく低下する結果となった。これに対して、AQ ボンドプラスはいずれの光照射器を用いた場合でもエナメル質、象牙質共に 11MPa 前後の接着強さで統計学的有違差は認められなかった。

### 【結論】

AQ ボンドプラスは、各種光照射器に対して優れた歯質接着性を有することが示唆された。

### 【引用文献】

- 1) M. Otsuki et al., The Journal of Dental Engineering, 142, 33, 2002.
- 2) T. Hamakawa et al., The First International Congress on Adhesive Dentistry, 425, 2002.
- 3) 荒田正三ら, 接着性能に及ぼす可視光照射器の波長特性第 39 回日本歯科理工学会学術講演会講演集

## 0858 Adhesion Mechanism of Self-etching

### Primer Adhesives

K. FUJITA<sup>1</sup>, S. SUGIYAMA<sup>1</sup>, N. YAMAMOTO<sup>1</sup>, T. IKEMI<sup>1</sup>, N. NISHIYAMA<sup>1</sup>, K. NEMOTO<sup>1</sup>, and T. ISHIZAKI<sup>2</sup>, <sup>1</sup> Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Chiba, Japan, <sup>2</sup> Sangi Co, Ltd, saitama, Japan

**Objective:** In this study, the adhesion mechanisms of resin to the tooth primed with a self-etching primer was examined by the NMR technique. **Methods:** Deuterium oxide of 1 g was added to 5 g of Clearfil MEGA Bond Primer (MB) or Unifil Bond Primer (UB). After 400 mg of hydroxyapatite (HAP 200) or dentin particle was suspended in 5 g of the diluted above primer solutions, the suspensions were centrifuged. The liquid-state carbon-13 NMR observations of the supernatant primer solutions were performed by EX 270 spectroscopy (resolution: 0.009 ppm). Furthermore, after the centrifuged residue obtained from the hydroxyapatite or dentin was repeatedly rinsed with ethanol, the solid-state carbon-13 NMR observations were conducted. **Results:** The addition of hydroxyapatite or dentin to the MB solution resulted in the dramatic decrease in the NMR peak intensity of the carbons assigned to the MDP (Scheffe's test,  $p < 0.005$ ). On the other hand, when the hydroxyapatite or dentin was added to the UB solution, the carbonyl carbon peak attributed to the carboxylic acid in the 4-META shifted to the lower field ( $p < 0.005$ ) by 0.37 ppm or 0.65 ppm, respectively. The decrease in the NMR peak intensity of the MDP and the shift of the carbonyl carbon peak of the carboxylic acid in the 4-META to the lower field were due to the phosphoric acid or the carboxylic acid in these acidic monomers forming an acid-base interaction with the calcium cation in the tooth. Further, the solid-state NMR spectra of the residues showed that the reactivity of the phosphoric acid in the MDP with the tooth component was higher than the carboxylic acid in the 4-META. **Conclusions:** The NMR technique is useful technique for investigating the adhesion mechanisms. Part of this work was supported by Suzuki Memorial Grant of Nihon University School of Dentistry at Matsudo (02-2006).

Seq #98 - Self-etching Adhesive Systems 2

3:45 PM-5:00 PM, Thursday, 26 June 2003 Svenska Massan Exhibition Hall B

Back to the Dental Materials: I - Adhesion-Composite Bond Strength Program

Back to the 81st General Session of the International Association for Dental Research (June 25-28, 2003)

## **0521 Two New Methods for Evaluation of Subsurface Enamel Lesions**

**K. FUJITA**<sup>1</sup>, H. KAWAMATA<sup>1</sup>, T. ISHIZAKI<sup>1</sup>, R.E. HAYMAN<sup>1</sup>, T. UCHIYAMA<sup>2</sup>, M. KIMURA<sup>2</sup>, H. KIBA<sup>2</sup>, and T. IKEMI<sup>2</sup>, <sup>1</sup> SANGI Co., Ltd, Saitama, Japan, <sup>2</sup> Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Chiba, Japan

**Objective:** In evaluating enamel remineralization, it is important to clarify the junction between sound enamel and the initial subsurface demineralized lesion. Contact microradiography, commonly used to evaluate remineralization, does not show this subsurface junction clearly. We applied a dye-permeation technique and an Argon-etching technique to cross-sectioned demineralized enamel, and examined the ability of these two methods to identify the subsurface lesion. **Method:** Samples were prepared by immersing extracted human molars in a lactic acid buffer solution (3.0mM-Ca, 1.8mM-P, pH 4.5) to create a subsurface demineralized lesion. (1) Dye method: For stereomicroscopy, samples were dehydrated in ethanol, embedded in resin (Rigolac™), cross-sectioned perpendicular to the tooth axis using a diamond disk under a stream of water, and polished to a width of 90 µm. The samples were then dipped in acid red dye for one minute and rinsed in water before observation of the enamel surface. (2) Argon-etching method: For SEM observation, a sample sliced to a width of 300 µm was fine-polished using a Imperial™ Lapping Film (3M) under a stream of water, then dehydrated in ethanol and freeze-dried using t-butylalcohol. The surface of the sample was then etched by Argon beam and SEM observation of the enamel surface conducted. **Results:** Both the dye-permeation and Argon-etching techniques allowed for clarification of the subsurface junction. This was due to the difference in permeation of the dye between the subsurface demineralized enamel and sound enamel and to removal of the smear layer by the Argon beam. **Conclusion:** In contrast to CMR, both the dye-permeation and Argon-etching techniques appear useful in clearly identifying the subsurface junction.

Seq #63 - Mineralization: Morphological/Structural & Physical Composition.1  
11:00 AM-12:15 PM, Thursday, 26 June 2003 Svenska Massan Exhibition Hall B

[Back to the Mineralized Tissue Program](#)  
[Back to the 81st General Session of the International Association for Dental Research \(June 25-28, 2003\)](#)

## 人工脱灰エナメル質の脱灰深さについて

日本大学松戸歯学部保存学 I (保存修復学)、\*病理学教室、\*\*株式会社サンギ  
○飯田浩雅、木村 大、岩井啓寿、河野善治、\*\*藤田恵二郎、\*\*川又寛之、\*\*石崎 勉、  
\*木場秀夫、池見宅司

### A study on the depth of demineralized enamel

Department of Operative Dentistry and Oral Pathology\*, Nihon University School of Dentistry at  
Matsudo, and Sangi Co. Ltd\*\*.

○IIDA Masahiro, KIMURA Masaru, IWAI Hiroto, KONO Yoshiharu,\*\*FUJITA Keijirou, \*\*KAWAMATA  
Hiroyuki, \*\*ISHIZAKI Tsutomu, \*KIBA Hideo and IKEMI Takuji

#### 【緒言】

歯質耐酸性の獲得や耐酸性の評価に関して、エナメル質の表層の変化については、これまでコンタクトマイクロラジオグラム (CMR) を作成して顕微鏡により観察されていた。そして、脱灰部の深さの測定は、CMR で得られたフィルムからデンシトメーターで濃度差を計測したり、コンピュータ画像解析などで行われており、その深さは参考程度の域を出ることはなかった。しかも、CMR 法では、試料作製が煩雑で観察するまでに長期間を有すること、高価な軟エックス線照射装置が必要であること、CMR 用のフィルムが必要であること、放射状にエックス線が照射されるのでエッジ部分のシャープな映像が得られないことなどの問題を有していた。そこで、本実験ではこれらの欠点を改善するために、染色剤およびアルゴンイオンエッチングを使用して、より速く簡便で正確な脱灰深さを測定し、エナメル質の構造変化を観察する方法について検討を行った。

#### 【材料および方法】

牛前歯唇側エナメル質のエナメルブロック 4 x 3 x 3mm を作成後、エナメル質表面を平坦にし、1 $\mu$ m のインペリアルラッピングフィルム (3M) にて最終研磨を行った。エナメルブロックの両端にはネイルバーニッシュを約 0.5mm の幅で塗布し、健全エナメル質のレベルを確保するようにした。エナメル質表面だけが露出するようにワックスで周囲を覆い、pH4 に調整した 0.01M の乳酸に 16 時間浸漬して人工脱灰エナメル質を作成した。それらをリゴラック (日新 EM) にて包埋後、薄切切片を作成し、1 $\mu$ m のフィルムで研磨して試料とした。無処理の試料の顕微鏡 (島津) 画像と CMR の顕微鏡画像をコンピュータに取り込み、同一試料を齶蝕検知液 (クラレ) に 5 分間浸漬した染色試料の顕微鏡画像、さらにアルゴンイオンシャワー装置 (エリオニクス) にて処理した試料の FE-SEM (日立) 画像と比較検討を行った。

#### 【結果ならびに考察】

無処理ならびに CMR の試料の顕微鏡画像では脱灰エナメル質と健全エナメル質の境界が不明瞭で、脱灰深さを測定することが困難であった。一方、染色試料の顕微鏡画像では境界が明瞭な像が得られ、脱灰深さの測定に適しているものと思われた。また、アルゴンイオンエッチングした試料の SEM 画像からは、エナメル小柱のアパタイト結晶レベルで脱灰と健全エナメル質の状態が観察された。これらの方法は、歯質耐酸性の評価法として十分応用可能なものと考えられた。

## TiO<sub>2</sub>を歯の漂白に応用するための基礎的研究

日本大学松戸歯学部保存学I講座 (保存修復学)<sup>1</sup>

日本大学松戸歯学部保存学III講座 (歯内療法学)<sup>3</sup>

独立行政法人産業技術総合研究所中部センター セラミックス研究部門<sup>2</sup>

○木村 大<sup>1</sup> 池見宅司<sup>1</sup> 野浪 亨<sup>2</sup> 川本幸司<sup>3</sup> 辻本恭久<sup>3</sup> 山崎宗与<sup>3</sup>

A Basic Study on Dental Bleaching for using Titanium Dioxide

Department of Operative Dentistry<sup>1</sup> and Endodontics<sup>3</sup>, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST Chubu)<sup>2</sup>

○ Masaru Kimura<sup>1</sup> Takuji Ikemi<sup>1</sup> Toru Nonami<sup>2</sup> Kouji Kawamoto<sup>3</sup>

Yasuhisa Tsujimoto<sup>3</sup> Muneyoshi Yamazaki<sup>3</sup>

### 【緒言】

生活歯の色調を改善する方法の一つとして、オフィスブリーチングが行われており、このオフィスブリーチング剤には高濃度の過酸化水素水(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が用いられている。最近、野浪らは二酸化チタンと低濃度のH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>による漂白剤を考案し、本剤に光照射することでエナメル質の漂白効果が得られたと報告している。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>は熱や光によって分解し、ヒドロキシラジカル( $\cdot$ OH)等を発生するといわれている。この活性の高い( $\cdot$ OH)等のラジカルが着色の原因である高分子の有機性着色物に化学的に作用し、着色高分子を酸化することで低分子化して漂白すると報告されている。したがって、漂白効果を調べるためには、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>から発生するラジカルの種類や発生量を求めることが基本となるものと考えられる。本研究では、レーザーを含めた光照射によって発生するラジカルを調べるために、3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に二酸化チタン(Ti)あるいは松風ハイライト(Hi)を混和した試料を用いて実験を行った。光照射は炭酸ガスレーザー、ハロゲンランプ、キセノンランプにて行い、発生するラジカルの種類との発生量を調べた。

### 【材料と方法】

フリーラジカル測定のためのスピントラッピング剤は5,5-Dimethyl-1-pyrroline-*N*-oxide (DMPO, 同仁化学製)を用いた。光照射器はハロゲンランプ(XL-3000, 3M), キセノンランプ (APPOLO95E, Dental/Medical Diagnostic System), レーザーは炭酸ガスレーザー(Panalas C10, パナヘラウス)を用いた。 $\cdot$ OHの検出にelectron spin resonance (ESR) spin-trapping法を用いた。3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>に(Ti)および(Hi)を混和し、DMPO添加後、光照射およびレーザー照射を15ならびに30秒間行い、DMPO添加75ならびに90秒後にESRで測定を開始した。DMPO-OH( $\cdot$ OH)とDMPO-OOH(O<sub>2</sub> $\cdot$ )アダクトの発生量の量的変化は、装置内臓のMn認識マーカー(基準アダクトに対するDMPO-OH, DMPO-OOHアダクト波高の比 Relative Intensity (RI) = OH signal/Mn marker intensity と RI = O<sub>2</sub> $\cdot$  signal/Mn marker intensity を相対強度として求めた。コントロールとして無照射の3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の測定をおこなった。

### 【結果と考察】

- ① 3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>から $\cdot$ OHが発生することをESR spin-trapping法にて確認することができた。
- ② 3.5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+Tiにハロゲン照射した時にO<sub>2</sub> $\cdot$ と $\cdot$ OHが発生したが、他の照射器をでは $\cdot$ OHの発生のみであった。
- ③ 15秒照射より30秒照射の方が(Hi), (Ti)ともに $\cdot$ OHの発生量は増加した。
- ④ 今回使用したキセノン照射, ハロゲン照射, レーザー照射のうちで $\cdot$ OHをより多く発生させるためには、キセノン照射が有効である事が示唆された。

## 市販ワンステップボンディング材の重合性について

日本大学松戸歯学部 保存学 I 講座 (保存修復学)

日本大学松戸歯学部 歯科理工学講座\*

○ 平山聡司、山本憲廣、神谷直孝、杉山貴則、谷本安浩\*、根本君也\*、池見宅司

### Polymerization of Commercial One-step Bonding Systems

Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

Department of Dental Materials\*, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

○ HIRAYAMA Satoshi, YAMAMOTO Norihiro, KAMIYA Naotaka, SUGIYAMA Takanori, TANIMOTO Yasuhiro\*, NEMOTO Kimiya\* and IKEMI Takuji

【研究目的】近年、コンポジットレジン修復に用いられる接着システムの中でも、臨床操作の簡便性からワンステップシステムの製品が開発・市販され臨床応用されるようになった。このようなワンステップシステムのボンディング材は十分な歯質脱灰性、レジンモノマーの浸透・拡散性および高い重合性を兼備することが求められる。本研究はその中でも、ボンディング材の重合性に着目し、市販ワンステップシステムボンディング材の重合性を明らかにすることを目的に、示差走査熱量計(DSC)を用いて重合発熱ピーク時間と重合発熱量の測定を行い、さらに各ボンディング材処理後の象牙質表面のヌープ硬さを測定することによって検討を行った。

【材料および方法】材料：市販ワンステップシステムとしては、AQ Bond Plus (AQ、サンメディカル)、XENO CF II Bond (XE、デンツプライ三金)、One Up Bond (OU、トクヤマ)を、対照としてセルフエッチングシステム UniFil Bond (UF、GC) 付属のボンディング材とプライミングアドヒーズシステムの Single Bond (SB、3M) を用いた。

重合ピーク時間および重合発熱量の測定：汎用 DSC 装置 (DSC8230、リガク) を改良し、活性化光源としてハロゲン照射器 (Curing Light XL 3000、3M) を付加した。測定試料は各ボンディング材を開放型アルミパン (直径 4.5×2.0 mm) に秤量し、DSC 装置内にセット後、試料室内を窒素置換した。光照射は 100 秒間行い、照射中の熱量を連続的に測定した。重合発熱量はサンプリング時間 0.2 秒毎における 1 g 当たりの発熱から換算した。

ヌープ硬さの測定：ヌープ硬さ試験には、冷凍保存したウシ下顎前歯を使用直前に解凍し、耐水研磨紙 (#1000) にて平坦に研磨した唇面象牙質を用いた。この象牙質面にメーカー指示通りに各ボンディング材を塗布・光照射し、1 時間後にヌープ硬さを測定した。測定条件は、微小硬度計 (HMV-2000、島津) を用い 5 g の荷重を 15 秒間加え、試料の圧痕からヌープ硬さを求めた。

【結果および考察】表に結果を示す。本実験に供したボンディング材は、各製品とも 10 秒間の光照射が指示されている。重合ピーク時間の結果から、XE を除く各試料において光照射後 6.2~13.3 秒で重合発熱ピークを示したが、XE は約 2 倍の 25.5 秒を示し、10 秒間照射では十分な重合性が得られない可能性が示唆された。重合発熱量は AQ を除く各試料で 192.5~208.6 J/g を示したが、AQ では 92.9 J/g であった。重合発熱量はボンディング材中のモノマー量に依存するため、アセトンと水を含む AQ は低い値を示したと考えられる。一方で各ボンディング材処理後の象牙質表面のヌープ硬さは、対照に比べてワンステップシステムは低下する傾向が認められた。

	重合ピーク時間 (秒)	重合発熱量 (J/g)	ヌープ硬さ
AQ	6.2±0.4	92.9±25.0	22.2±1.7
XE	25.2±7.0	192.5±42.1	13.6±2.0
OU	10.9±0.2	208.6±7.8	8.2±1.1
UF	8.6±0.5	190.1±5.3	39.0±1.8
SB	13.3±1.7	205.1±19.2	25.1±5.0

# エナメル質改質剤について

## —ブリーチング処理歯面への応用—

株式会社サンギ、\*日本大学松戸歯学部保存学 I 講座（保存修復学）

○川又寛之、西尾真耶、藤田恵二郎、石崎 勉、森 俊幸\*、若松尚吾\*、池見宅司\*

A New Enamel Restoring Agent -Effect of Application on Bleached Enamel-

SANGI Co., Ltd., \* Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

○Kawamata Hiroyuki, Nishio Maya, Fujita keijiro, Ishizaki Tsutomu, \*Mori Toshiyuki, \*Wakamatsu Shogo,

\*Ikemi Takuji

### 【緒言】

オフィスブリーチングは歯質に対する侵襲が少なく、効果的に歯質の審美性を獲得できることから、急速に普及しつつあるが、色の後戻り、知覚過敏などの問題が危惧されており、処置後の継続的な観察を通して有効性の検証が行われている。そこで本研究では、色の後戻り、知覚過敏などが、ブリーチング処置によるエナメル質の微細構造の変化に由来するものと推察し、ブリーチング後のエナメル質を改質することを目的とした製剤を開発し、その効果について検討を行った。

### 【材料および方法】

被験歯は、齲蝕や白斑の無いヒト抜去前歯を用いた。ブリーチング剤は、Hi-Lite（松風）を用い、説明書に従いブリーチングを行った。ブリーチング後、ハイドロキシアパタイトを主剤としたエナメル質改質剤 PRTC Super Fine（サンギ）を用い、プロファイナカップ#1800（ヤング）で、20 秒間ブリーチング歯面のポリッシングを行った。ブリーチングの前後、ならびに改質剤処理後のエナメル質の微細構造変化を走査型プローブ顕微鏡（SPM）SPI4000（セイコーインスツルメンツ）、ならびに走査型電子顕微鏡（SEM）S-4500（HITACHI）を用いて観察を行った。SPM 観察は、ダイナミックフォースモードを用い、同一抜去歯を用いて、未処理、ブリーチング処理、改質処理の順序でエナメル質の微細構造について経時的に観察を行った。なお、SPM で測定した観察面の中心線平均粗さについて、3次元に拡張した式を用いて平均表面粗さ(Ra)として算出した。また、SEM 観察では、各々の処理毎に試料を作成し、通法に従い昇順脱水、フリーズドライ、Pt-Pd コーティング処理後に観察を行った。

### 【結果および考察】

SPM で未処理の健全エナメル質表面を観察したところ、目視では光沢感があり、なおかつ平滑に観察されるエナメル質表面も、ブラッシングなどによる創傷が観察された。なお、未処理エナメル質表面の平均表面粗さは、Ra=約 20~30nm であった。また、ブリーチング後のエナメル質表面を SEM で観察したところ、健全エナメル質の表面状態と比較し、処理面で荒れている状態が観察された。SPM での観察 (Fig.1) では、平均表面粗さが Ra=約 35~45nm であった。さらに、エナメル質改質処理後の SEM 観察結果では、健全エナメル質表面と同様の形状を示し、SPM の観察でも Ra=約 20~30nm であることから、同改質剤による処理によって、健全エナメル質と同程度の表面粗さに改質されたことがわかった。このようにエナメル質表面を平滑に改質することによって、ブリーチング後の色の後戻り、知覚過敏が緩和されると考えた。

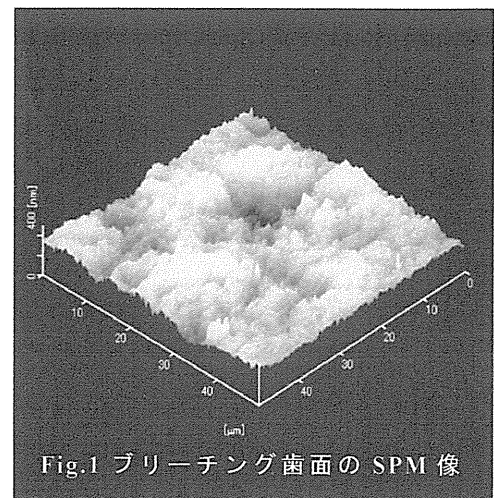


Fig.1 ブリーチング歯面の SPM 像

## Tooth Adhesion of New All in One Bonding Agent

○ N.YAMAMOTO <sup>1</sup>, T.ORI <sup>2</sup>, K.TASHIRO <sup>2</sup>, T.YAMAMOTO <sup>2</sup>, S.HIRAYAMA <sup>1</sup> and T. IKEMI <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Operative Dentistry Nihon University School of Dentistry at Matsudo

<sup>2</sup>Research of Department, SUN MEDICAL Co., LTD.

**Objectives :** All in one bonding agent has been introduced to simplify the procedures of resin restoration by combining etching agent, dentin primer and bonding agent. It was suggested that thinner bonding layer indicated stronger adhesion to tooth and better aesthetic. AQ Bond <sup>TM</sup>, one of the commercial all in one bonding agent, formed thin layer. However, it was reported when the AQ Bond <sup>TM</sup> was cured with Xenon or LED light curing machine, the bond strength was decreased, because this was not contained CQ (Camphor quinine). **Methods :** We investigated the tensile bond strength(TBS) to tooth of AQ Bond <sup>TM</sup> and improved AQ Bond Plus <sup>TM</sup>. The bovine teeth were used in this experiment. These were polished with wet grinding paper with #600, and treated with each bonding agent. Three types of light curing machines were studied : Apollo-95E <sup>TM</sup> (DMD) of Xenon ; Candelux <sup>TM</sup> (Morita) of Halogen ; and Loksormax <sup>TM</sup> (Panasonic health dental) of LED. Light cured time was 3 s, 5 s and 10 s, respectively. Metafile-C<sup>TM</sup> (Sun Medical) was used for resin composite. Each specimen was immersed in water at 37°C for 24hr, after cured the composite. TBS were measured using a Universal Testing Machine (TCM-500CR, Shinko) at a cross head speed of 2mm/min. Significant differences were determined by Two-way ANOVA (p=0.05). **Results :** TBS values ( mean (s.d.), n=7 )of enamel treated with AQ bond after Xenon, Halogen and LED irradiation were 5.8 (1.7), 9.3 (1.1) and 5.4 (2.3) MPa, respectively. Dentin were 3.8 (1.6), 7.9 (2.1) and 2.5 (1.8) MPa. TBS values of enamel treated with AQ bond plus after Xenon, Halogen and LED were 10.6 (1.2), 11.8 (1.7) and 12.4 (3.1) MPa, respectively. Dentin were 11.4 (1.2), 12.1 (1.7) and 8.8 (2.6) MPa. **Conclusions :** These results indicated that the AQ bond plus showed significantly higher bond strength than AQ Bond.



# **1919 A New Enamel Restoring Agent for Use after Bleaching**

H. KAWAMATA<sup>1</sup>, K. FUJITA<sup>1</sup>, T. ISHIZAKI<sup>1</sup>, R. HAYMAN<sup>1</sup>, and T. IKEMI<sup>2, 1</sup>  
Sangi Co., Ltd, Tokyo, Japan, <sup>2</sup> Nihon University at Matsudo, Japan

**Objective:** In-office bleaching is widely practised and appears to have little adverse effect on the teeth. But hypersensitivity and relapse of discoloration often occur, requiring regular follow-up to ensure patient well-being. We postulated that sensitivity and relapsed discoloration result from microstructural changes to the enamel surface during the bleaching process, and developed a new enamel restoring agent and examined its effect on the post-bleach enamel surface. **Method:** Specimens of extracted human anterior teeth without previous restorative treatment, caries or white-spot lesions were subjected to bleaching with Hi-Lite (Shofu), according to the maker's instructions. After bleaching, the teeth were polished with a newly developed hydroxyapatite-based agent designed to restore the enamel surface (PRTC Super Fine, SANGI). The microstructure of the enamel surface was observed before bleaching, after bleaching, then after post-bleach polishing with the enamel restoring agent, using a scanning probe microscope (SPM) (SPI4000, Seiko Instruments) and a scanning electron microscope (SEM) (S-4500, HITACHI). SPM observation allowed both qualitative (three dimensional) and quantitative (computed) evaluation of the enamel surface at each stage of processing. **Result:** SPM observation showed some coarseness in the enamel surface prior to bleaching, believed to result from toothbrushing and other normal abrasion. In comparison, the enamel surface after bleaching was much coarser, suggesting that damage to the microstructure had occurred. After post-bleach polishing with the enamel restoring agent, the surface resembled that of the original enamel surface prior to bleaching, suggesting that restoration of the microstructure had occurred. SEM observation also showed that the enamel surface was rougher after bleaching than before, and that after post-bleach polishing with the enamel restoring agent, the surface resembled that of pre-bleach enamel. **Conclusion:** We concluded that treatment of bleached enamel with the hydroxyapatite-based agent PRTC Super Fine restored the enamel surface to a condition similar to that of pre-bleach enamel.

Seq #211 - Bleaching Materials - Properties

10:15 AM-11:30 AM, Friday, 12 March 2004 Hawaii Convention Center Exhibit Hall 1-2

Back to the Dental Materials: VIII - Others-Non-metallic Program  
Back to the IADR/AADR/CADR 82nd General Session (March 10-13, 2004)

# 3948 Hydrolysis Stability of One Bottle Self-Etching Primer

K. FUJITA, N. NISHIYAMA, K. NEMOTO, and T. IKEMI, Nihon University, School of Dentistry at Matsudo, Matsudo, Chiba, Japan

**Objectives:** It is well understood that the bond strength of resin to tooth decreased when the storage temperature and the storage duration of the one bottle self-etching primer was increased. In this study, in order to obtain an insight on why the bond strength decreased, the hydrolysis stability of the one bottle self-etching primer was examined by using  $^{13}\text{C}$  NMR technique. **Methods:** Deuterium oxide of 1 g was added to Mega Bond Primer of 5 g. This primer solution was then stored at 37 °C for 0, 1, 3, 5, 7 and 10 weeks. After storage, the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the Mega Bond Primer was measured as a function of storage time. **Results:** From the NMR analysis, the methacrylates, constituted the Mega Bond Primer, were 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA) and Methacryloxy decyl phosphoric acid (MDP). When the storage duration of the Mega Bond Primer was prolonged, the ester portion in the HEMA was hydrolyzed. As a result, the methacrylic acid and the ethylene glychol were produced as a sub-product. This was due to the fact that the protonated proton, which came from the dissociation of the phosphoric acid in the MDP, promoted the hydrolysis of the ester portion in the HEMA. Furthermore, the peak intensities in the  $^{13}\text{C}$  NMR peaks attributed to the sub-products significantly increased with prolonging the storage duration (Scheffe's test,  $p < 0.005$ ). One third of HEMA in the primer was hydrolyzed with 10 weeks. **Conclusions:** The methacrylates in a self-etching primer will be altered upon use and resulted in the decrease in the bond strength of resin to tooth. Part of this work was supported by the technology to promote 2001-multidisciplinary research projects (in 2001-2005).

Seq #400 - Aging Effects on Bonding Durability

12:30 PM-2:30 PM, Saturday, 13 March 2004 Hawaii Convention Center 311

Back to the Dental Materials: I - Adhesion-Composite Bond Strength Program

Back to the IADR/AADR/CADR 82nd General Session (March 10-13, 2004)

## 新規応用された粉末による粉末噴射式装置の歯質削除能

日本大学松戸歯学部保存学 I 講座 (保存修復学)

○ 田川剛士、山本憲廣、池見宅司

### **Abrading ability of newly applied powder with airbrasive apparatus**

Department of Operative Dentistry Nihon University School of Dentistry at Matsudo

○ Tagawa T, Yamamoto N, and Ikemi T

#### 【緒言】

歯の切削法は従来の回転切削器具、手用切削器具に加え、最近では、レーザーや薬液を応用したものあるいは粉末噴射式装置によるものが臨床で用いられるようになった。その中でもアルミナを用いた粉末噴射式装置による切削法は、歯質研削能に優れており、修復治療への応用の可能性が報告されている。しかしながら、優れた歯質除去能を有する半面、健全歯質の過剰な除去をはじめとして、粉塵による影響やその対策の必要性などの問題点も有している。それらを改善するためには、生体に対して無害で罹患歯質を選択的に除去できる粉末の選択が重要な課題となる。そこで、本実験ではこれらの要求に合致すると考えられる粉末を選択し、その歯質研削能について検討を行った。

#### 【材料および方法】

**試料：**ウシ下顎前歯の唇側象牙質を露出させ、耐水研磨紙 No.1,000 で最終研磨を行った。脱灰試料は研磨象牙質面のみを露出させ、10%蟻酸で 2 時間浸漬したものをを用いた。

**使用粉末：**新規応用粉末の S-01 とアルミナを噴射粉末として実験に用いた。

**研削試験：**粉末噴射式装置 (ペインレスジェット、ヨシダ) にてそれぞれの粉末を噴射した。噴射距離は 2mm とし、試料面に対して垂直方向から噴射圧 0.35MPa で 1 秒間の噴射と休止を繰り返し、1、3、5、10、20、30 そして 40 回の研削を行った。

**測定方法：**レーザー測定器 (形状測定器 LE-4000、キーエンス) にて研削深さを測定した。

#### 【結果および考察】

アルミナの方が S-01 よりも脱灰象牙質試料と未脱灰試料において深く研削された。脱灰試料に関して、アルミナは噴射回数が多くなるにつれて急激に深さが増したのに対して S-01 では急激な深さの増加は認められなかった。したがって、S-01 粉末の噴射は軟化象牙質とみためた脱灰象牙質を効果的に除去でき、健全象牙質の研削能力がアルミナよりも小さいことが判明し、軟化象牙質の選択的除去の可能性が示唆された。

## 染色法を応用した歯質の脱灰深さについて

日本大学松戸歯学部保存学 I 講座 (保存修復学)

○岩井啓寿、若松尚吾、飯田浩雅、木村 大、池見宅司

### **Determination for demineralized enamel depth by staining method**

Department of Operative Dentistry Nihon University School of Dentistry at Matsudo

○ Iwai H, Wakamatsu S, Iida M, Kimura M, Ikemi T

#### **【緒言】**

エナメル質初期う蝕に関する研究は、う蝕の発生機序や予防法あるいは予防剤の効果、診断器具、切削器具等の開発を検討する上で重要な基本的課題となる。特に、う蝕を想定した酸による脱灰深さを調べることはこれらの研究の基礎となるもので、これまでコンタクトマイクロラジオグラム (CMR) の濃淡でその脱灰深さ等を推測する方法が主に採用されてきた。しかし、CMR 観察までには煩雑な試料作製の過程が必要となるだけでなく、CMR 法は脱灰深さを測定するには不向きであると考えられた。そこで、演者らは薄切切片の染色法を採用して、エナメル質の脱灰深さの標準的な指標となる脱灰時間と脱灰深さについて検討することを目的として実験を行った。

#### **【材料および方法】**

**試料:** ウシ前歯唇側エナメル質を約  $500\mu\text{m}$  の深さまで研磨し、平坦な新鮮エナメル質を露出させ、 $3\times 4\times 5\text{mm}$  のエナメルブロックを作製した。最終研磨は  $1\mu\text{m}$  のインペリアルラッピングフィルム (3M) で行った。試料長径の両端にはネイルバーニッシュを塗布し、接着材にてガラス板に固定した。

**脱灰:** 試料を、カルボキシメチルセルロース配合  $0.01\text{M}$  乳酸バッファーを  $\text{pH}4.0$  に調整した溶液中に 16、24、48 時間浸漬した。

**脱灰深さ測定方法:** 脱灰後、十分に水洗して約  $100\mu\text{m}$  の薄切切片を作製した。切片の染色はエオジンと  $0.5\%$  アシッドレッドプロピレングリコール溶液で行い、透過型光学顕微鏡 (島津) と計測ソフト (Motic images、島津) で深さを測定した。脱灰部の確認は、同一試料のアルゴンイオンエッチング (エリオニクス) 後に得られた SEM (日立) 写真と比較して行った。

**【結果および考察】** 染色試料では黒変した層の下方に明るい層が観察され、さらにその下方には染色された層が認められた。明るい層と下方の染色層の境界は比較的明瞭で、ネイルバーニッシュで保護された未脱灰エナメル質表面からの距離測定が可能であった。同一試料のアルゴンイオンエッチング後の SEM 像において、その部位が脱灰の最前線であると考えられた。脱灰時間による深さの違いが明確に示され、エナメル質耐酸性等の評価法の一助となるものと考えられた。

## 噴射切削した歯質に対する接着性能

サンメディカル(株)・研究部 ○荒田正三、大槻晴夏、山本隆司

<sup>1</sup> 日本大学松戸歯学部保存学 I 講座(保存修復学) 田川剛士<sup>1</sup>、山本憲廣<sup>1</sup>、池見宅司<sup>1</sup>

Bonding Performances of Self-etching Adhesive to Air-abraded Tooth

Research Department, Sun Medical Co., Ltd.

○Masami Arata, Haruka Otsuki and Takashi Yamamoto

Department of Operative Dentistry Nihon University School of Dentistry at Matsudo

Tsuyosi Tagawa<sup>1</sup>, Norihiro Yamamoto<sup>1</sup> and Takuji Ikemi<sup>1</sup>

### 【緒言】

粉末噴射式装置を用いた歯質切削法は、患者にとって不快とされる高音を発することなく歯の切削ができるので無痛修復の可能性がある。本手法で切削された歯面は従来のハブによるものと大きく異なり、その切削面への接着性レジン<sup>1</sup>の性能がボンディングシステムによって変化し、大きく低下する場合がある(1-4)。そこで、ワンステップタイプのボンディングシステムである AQ ボンドプラスを使用して、噴射切削面への接着性能について検討を行ったので報告する。

### 【材料および方法】

噴射式歯質切削装置として Micro Prep (Sunrise Technologies 社) を用い、 $Al_2O_3$  粒子(平均粒径  $50 \mu m$ ) を使用した。噴射条件は噴出圧  $95 kg/cm^2$ 、粒子噴射量 Low、ノズルサイズ Medium、歯面間距離 2mm およびノズルチップと歯面の角度  $90^\circ$  とした。ワンステップタイプのボンディングシステム「AQ ボンドプラス」(AQP; サンメディカル) を使用し、可視光照射器は Visilux (3M) を用いた。ヒト抜去小臼歯を噴射切削し、乾燥後金蒸着を施して走査型電子顕微鏡 (JSM-5400, 日本電子; 以下 SEM と略記) を用いて加速電圧 5KV にて切削表面の観察を行った。引張り接着試験には冷凍保管した抜去小臼歯唇面を用いた。使用直前に解凍し注水下にて耐水エメリ紙 #180 まで研削し、更に噴射切削を施してできるだけ平坦な珪素質および象牙質表面を形成した。研削面を十分に水洗後、軽いエアブローにて乾燥したその表面を AQP 別売の表面処理材 (20%リン酸溶液: H3P04) にて 10 秒間処理後、十分に水洗・乾燥した。φ4.8mm 厚さ約  $50 \mu m$  の両面テープにて接着面積を規定し、AQP を取扱説明書通りに適用した。φ5mm 厚さ約 0.5 mm のモールドを規定面にあわせて保持し、コンポジットレジン Metafil C (サンメディカル) を充填して硬化させた。この上にスーパーボンド C&B にてアクリロート<sup>2</sup> を植立させ、室温で 30 分静置後、 $37^\circ C$  の水中に 1 晩浸漬した。引張り破壊強さをクロスヘッドスピード 2mm/min にて測定し、接着強度を算出した。

### 【結果と考察】

噴射切削した歯質表面の SEM 観察によって、噴射切削直後の歯質特に象牙質には噴射粒子が多数突き刺さっていたが、H3P04 で処理することで除去できることがわかった。噴射切削直後の珪素質および象牙質に対する接着強さは、 $10.4 \pm 3.6$  および  $8.5 \pm 1.7 MPa$  であり、ハブ切削表面に相当するエメリ紙 #180 研磨面に接着したコントロール (珪素質:  $14.4 \pm 3.1 MPa$ 、象牙質:  $13.8 \pm 2.6 MPa$ ) と比較して有意に低下した ( $P < 0.05$ )。一方、H3P04 処理した表面に対する接着強さはコントロールと比較して統計的有意差はなかった ( $P > 0.05$ )。接着界面の SEM 観察によって象牙質の接着界面に約  $3 \mu m$  の樹脂含浸象牙質が確認できた。

### 【結論】

噴射切削した歯質表面への AQP の接着性能はコントロールと比較して有意に低下した。この原因は接着表面に残った噴射粒子にあると推察され、H3P04 を約 10 秒適用後に十分に水洗後に AQP を適用することによって接着性能が回復できるとわかった。

### 【引用文献】

- 1) Los SA ら; Oper Dent 19, 169-175, 1994
- 2) Roeder LB ら; Oper Dent 20, 186-190, 1995
- 3) Nikaido T ら; Dent Mater 11, 258-264, 1995
- 4) 二階堂徹ら; 日歯保誌 38(1), 33-40, 1995

## 4-META/MMA-TBB レジンに関する研究 — 硬化挙動 —

○若松尚吾, 山本憲廣, 平山聡司, 神谷直孝, 塩秀明, 渡邊康夫, 池見宅司

日大・松戸歯・保存1

### A Study on 4-META/MMA-TBB Resin - Hardning Characteristics -

S.WAKAMATSU, N.YAMAMOTO, S.HIRAYAMA,  
N.KAMIYA, H.SHIO, Y.WATANABE, T.IKEMI

Nihon University at Matsudo

#### [ 緒言 ]

4-META/MMA-TBB レジンは歯質接着能、弾性能、重合性などに優れているため、臨床での適応は広く、歯冠補綴物合着をはじめとして歯周治療の暫間固定、矯正用ブラケットの合着、破折歯への応用などにも使用されている。その反面、硬化時間が長いために症例によっては適応ができない場合があった。そこで近年、モノマー液の成分に改良を加えたクイックモノマー液が開発され、硬化時間を短縮することにより適応が広範囲になった。

しかしながら、硬化時間や可使時間を自由に調整できる指標が報告されていない。

そこで我々は、モノマー液とクイック液の比率が4-META/MMA-TBB レジンの硬化時間、歯質接着性ならびに操作中の温度による影響について検討した。

#### [ 材料および方法 ]

##### 1. 硬化挙動の測定

4-META/MMA-TBB レジン (サンメディカル) を以下の条件で使用した。通常のモノマー液とクイック液の割合を 4:0, 3:1, 2:2, 1:3, 0:4 に設定し、カタリスト液を使用直前に滴下後、ポリマー粉末 0.75 g と混和した。混和時の温度条件を 24°C の室温と 10°C に冷却した場合の、昇温ならびに可使時間について検討した。

##### 2. 接着試験

使用直前に牛前歯を流水下で解凍し、被検歯として使用した。頬側面歯頸部に象牙質窩洞形成後、10-3 処理を施し、上記の条件でコンポジットレジンを 4-META/MMA-TBB レジンで象牙質に接着させ、厚さ 1 mm、幅 1 mm のダンベル型試験体を作製し、EZ-test (Shimadzu) でクロスヘッドスピード 1mm の条件で接着強さを測定した。得られた値は two-way ANOVA ( $p < 0.05$ ) を用いて統計処理を行った。

##### 3. 接合界面の SEM 観察

接着試験と同様にして作製した試験体表面を、

最終 0.25  $\mu\text{m}$  のダイヤモンドペースト (Staeus) で鏡面研磨を行い、小型 ECR イオンシャワー装置 (EIS-200ER, エリオニクス) を用いて 1 KeV, 15 mA の条件で 2 分間アルゴンイオンエッチング後、イオンコーターで金蒸着を施し、走査電子顕微鏡 (S-2150, HITACHI) で象牙質と 4-META/MMA-TBB レジン接合部の観察を行った。

#### [ 結果および考察 ]

##### 1. 硬化挙動の測定

全ての条件でカタリスト液を滴下したと同時に温度の上昇が観察された。そして混和時の温度を下げることにより、可使時間が延長した。さらにクイック液の混和比を少なくすることで可使時間を延長することができた。

##### 2. 接着強さの測定

混和時の温度の違いによる接着強さ有意差は認められなかった。一方、混和時の温度条件が同一の場合には、各モノマー比の間に有意差は認められなかったが、混和温度の違いでは 10°C の場合に有意に高い接着強さを示した。

##### 3. 接合界面の SEM 観察

各条件で接合部には厚さ 3  $\mu\text{m}$  の樹脂含浸層と思われる層が認められた。以上より、4-META/MMA-TBB レジンの硬化反応はカタリストを滴下したと同時に重合反応が開始されるものと思われた。また、混和時の温度の条件により硬化挙動に影響を与え、モノマーの浸透や拡散が異なるため歯質接着性に変化を与えたものと考えられた。

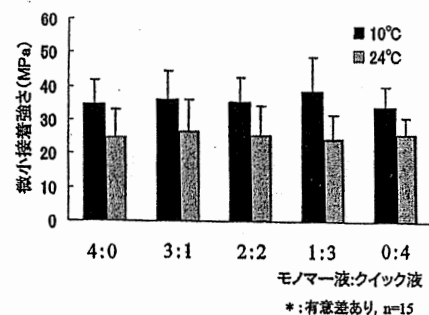


Fig.1 4-META/MMA-TBB レジンの混和温度と微小引張り接着強さ

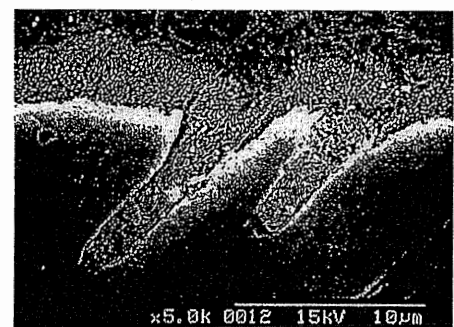


Fig.2 4-META/MMA/TBB レジンと象牙質の接合界面のSEM像 (モノマー液:クイック液=2:2)

## 加水分解によるセルフエッチングプライマーの劣化

○藤田 光<sup>1</sup>, 杉山道紀<sup>1</sup>, 岡田珠美<sup>1</sup>, 池見宅司<sup>1</sup>,  
西山典宏<sup>2</sup>, 根本君也<sup>2</sup>

<sup>1</sup>日大・松戸歯・保存1, <sup>2</sup>日大・松戸歯・理工

Degradation of self-etching primer by hydrolysis  
K. FUJITA<sup>1</sup>, M. SUGIYAMA<sup>1</sup>, T. OKADA<sup>1</sup>, T. IKEMI<sup>1</sup>,  
N. NISHIYAMA<sup>2</sup>, K. NEMOTO<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup> Nihon Univ. at Matsudo

### [ 緒言 ]

シングルボトルタイプセルフエッチングプライマー-接着システムは操作が簡便で、安定した接着強さが得られることから広く用いられている。しかし、セルフエッチングプライマーの保管時間が長くなると、また保管温度が高くなると、歯質に対するレジンの接着強さは大きく低下することが報告されている<sup>1)</sup>。

本研究では、シングルボトルタイプセルフエッチングプライマーで処理した歯質に対するレジンの接着強さが低下する原因を検討することを目的とし、クリアフィルムメガボンドプライマーおよびユニフィルボンドプライマーを37°C恒温槽に保管した場合の保管時間がシングルボトルタイプセルフエッチングプライマーを構成している機能性メタクリレートモノマーの変質に及ぼす影響を<sup>13</sup>C NMR法で検討した。

### [ 材料および方法 ]

クリアフィルムメガボンドプライマー(クラレメディカル)またはユニフィルボンドプライマー(ジーシー)5.1gに重水0.9gを加え、37°C恒温槽に保管した。なお、保管時間は0, 3週, および10週間とした。37°C恒温槽に所定時間保管した後、メガボンドプライマーおよびユニフィルボンドプライマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトルを測定した。NMRの測定にはEX 270スペクトロメーター(日本電子)を用いた。

### [ 結果および考察 ]

メガボンドプライマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトルを図1に示した。保管時間は上段が0, 中段が3週および下段が10週間である。

メガボンドプライマー水溶液を37°C恒温槽に保管すると、メタクリル酸のカルボキシル基カルボニルカーボン(ピークα)およびエチレングリコールのメチレンカーボン(ピークβ)に帰属されるNMRピークが観測され、それらのピーク強度

は保管時間が長くなるにつれて増大した。これは、HEMAのエステル基が加水分解し、その結果、メタクリル酸およびエチレングリコールが生成されたためと考えられる。

一方、ユニフィルボンドプライマーを保管した場合には、4-MET分子内*para*-または*meta*-カルボキシル基のエチルエステル化反応が起こり、その後、4-METとHEMAが加水分解し、メタクリル酸、エチレングリコール、トリメリット酸が生成されることがわかった。

以上の結果から、シングルボトルタイプセルフエッチングプライマーを構成している機能性メタクリレートモノマーは経時的に変質するため、歯質のエッチングおよびプライミング効果が低下し、その結果歯質に対するレジンの接着強さが低下することがわかった。また、シングルボトルタイプセルフエッチングプライマーは経時的に変質するため、出来るだけ早く使用した方が良いことがわかった。

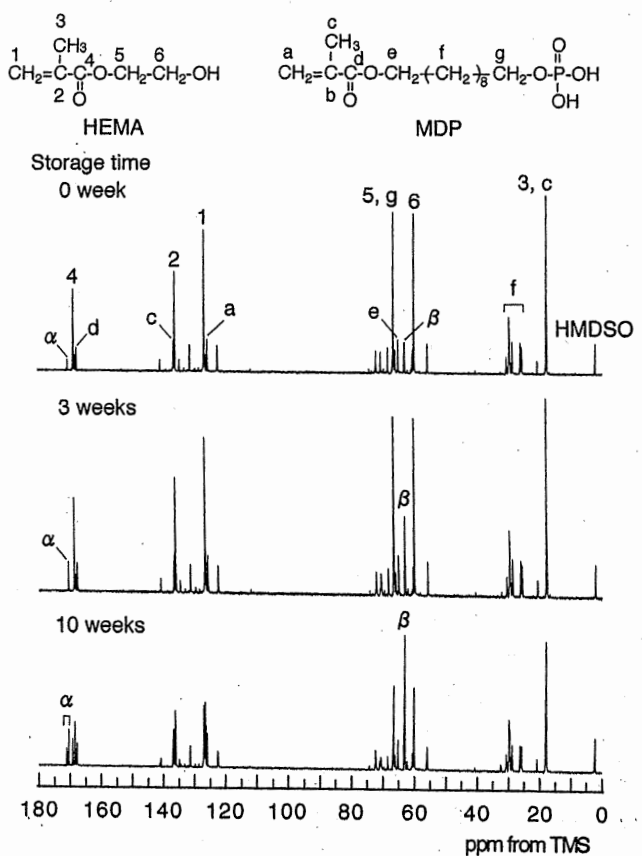


図1 メガボンドプライマーの<sup>13</sup>C NMRスペクトル

### [ 文献 ]

1) 岡崎恭子: 光重合型レジンに関する研究—とくに2ステップシステム製品の保管温度が象牙質接着強さにおよぼす影響—, 日歯保存誌, 43(6): 1187-1196, 2000

## 赤外自由電子レーザーの象牙質への影響

### Effects of Infrared Free Electron Laser (FEL) on Dentin

日本大学松戸歯学部保存学 I

○飯田浩雅、池見宅司

#### 【緒言】

実用化されたレーザーの中で波長を自由に選択できる自由電子レーザーがあり、この自由電子レーザーは米国のバンダービルト大学医学部において腫瘍や軟組織の外科手術に使用されている。レーザーを効果的に使用するためには、被照射体の吸収波長特性を調べることが重要である。著者らは、東京理科大学所有の赤外自由電子レーザーを使用する機会を得て、波長の違いが象牙質に与える影響について調べた。象牙質の赤外線吸収スペクトルから任意の波長を選択し、照射エネルギー密度を一定にして、各波長を健全象牙質あるいは人工的に作製した軟化象牙質に照射した際の蒸散深さと象牙質の構造変化に与える影響について調べた。

#### 【材料および方法】

牛前歯を研磨して健全（以下、SD）と脱灰（以下、DD）象牙質を試料とした。試料に6.4、9.4  $\mu\text{m}$  および10.6  $\mu\text{m}$  を選択し、出力は5mJ/pulse の条件で照射した。

#### 【結果】

波長9.4  $\mu\text{m}$  > 6.4  $\mu\text{m}$  > 10.6  $\mu\text{m}$  の順に深く削除されていた。SDでは9.4  $\mu\text{m}$  において6.4  $\mu\text{m}$  の2倍以上の削除深さが認められた。SEM所見では9.4  $\mu\text{m}$  において微細な凹凸が観察された。エネルギー分散法による元素分析によるCa/S比は、6.4  $\mu\text{m}$  照射後、SDで照射前と近似した値を示し、DDで上昇が認められた。波長9.4  $\mu\text{m}$  ではSD、DDともに上昇を示した。10.6  $\mu\text{m}$  では変化を確認することができなかった。



## Effects of in vivo SP-chitosan treatment against mutans streptococci.

Tamami Okada, Kou Fujita, Kazuo Fukushima, Takuji Ikemi.

### Objectives:

We have reported that *S. mutans* and *S. sobrinus* are more sensitive to the SP-chitosan from squid pens than other oral streptococci *in vitro*. The purpose of this study is to evaluate whether the SP-chitosan has antibacterial effect *in vivo* as well as *in vitro*.

### Materials:

Five healthy volunteers (A-E, age 28-39 years) were participated in this study. Subject E was infected by both *S. mutans* and *S. sobrinus*, and others have *S. mutans* only. After PMTC treatment, 2 days-short-term 0.2% CHX treatment using mouth-retainer was carried out for 5 min., 2 times/day. From the 3rd day, daily 0.5% chitosan treatment using mouth-retainer was carried out for 5 min., 2 times/day. Brushing plaque samples were collected regularly through out this experiment. The numbers of total streptococci (TS) and mutans streptococci (MS) in each sample were determined by culture method using MS and MSB media, and the fluctuations of the percentage (MS ratio) of MS in TS were assessed.

### Results:

The MS ratio of subjects A-D decreased to less than 1/10 after CHX treatment and recovered at 1-2 weeks later, then recovered more than 5 weeks later with CHX-chitosan treatment. The MS ratio of subject E decreased to about 1/3 after CHX treatment and recovered a week later, then recovered 3 weeks later with CHX-chitosan treatment. The fluctuation patterns of *S. sobrinus* were similar to those of *S. mutans*.

### Conclusion:

These results suggest that SP-chitosan may be useful as safety agent to eliminate of mutans streptococci.

## 1682 A Study on 4-META/MMA-TBB Resin

N. YAMAMOTO, S. WAKAMATSU, S. HIRAYAMA, N. KAMIYA,  
and T. IKEMI

Nihon University School of Dentistry at Matsudo.  
2-870-1 Sakaecho Nishi Matsudo, Chiba, Japan.

**Objectives:** 4-META/MMA-TBB resin is widely used for resin cement in dental clinics, because of excellent adhesion to tooth, higher elasticity and polymerization. Recently, newly developed fast set type of 4-META/MMA-TBB resin quick has commercialized. This resin also consists of polymer, monomer and catalyst. This study was done paying attention to both monomer liquid. **Method:** We investigated the setting time and the micro tensile bond strength ( $\mu$ TBS) to dentin. Conventional and quick monomer liquid were mixed in the ratios of 4:0, 3:1, 2:2, 1:3 and 0:4. For the measurement of setting time, these monomer were mixed with polymer and catalyst at 10 C, and made the exothermic temperature measured with differential scanning calorimeter into the time of the maximum polymerization.  $\mu$ TBS were measured with universal Testing Machine (EZ-Test, Shimadzu) at a cross head speed of 1 mm/min. Significant differences were determined by ANOVA ( $p=0.05$ ). **Results:** Setting time (mean(s.d.),  $n=5$ ) of 4:0, 3:1, 2:2, 1:3 and 0:4 were 592.8 (4.0), 559.1 (4.9), 464.9 (9.9), 432.6 (8.1) and 371.3 (4.6) sec in order.  $\mu$ TBS values (mean (s.d.),  $n=15$ ) were 34.6 (7.2), 36.1 (8.2), 34.6 (7.7), 38.5 (10.0) and 33.8 (8.0) MPa in order. **Conclusions:** These results indicated that lower ratio of quick monomer liquid showed significantly slow setting time, However, the various ratios of conventional and quick monomer liquid did not influence to the bond strength to dentin. It was considered that these were favorable characters for this type of luting cement.

## 0499 Micro-tensile bond strength of self-etching adhesives to air-abraded tooth

M. ARATA<sup>1</sup>, H. OHTSUKI<sup>1</sup>, T. YAMAMOTO<sup>1</sup>, T. TAGAWA<sup>2</sup>, N. YAMAMOTO<sup>2</sup>, and T. IKEMI<sup>2</sup>, <sup>1</sup>Sun Medical Company, Ltd, Moriyama Shiga, Japan, <sup>2</sup>Nihon University, Chiba, Japan

**Purpose:** To compare micro-tensile bond strengths (MTBS) of self-etching adhesives to air-abraded enamel and dentin with or without phosphoric acid treatment.

**Methods:** Two self-etching bonding systems were used: AQ Bond Plus (AQP: Sun Medical) and Brush&Bond (B&B: Parkell). Thirty-six extracted human teeth were ground flat to enamel or dentin with #180 SiC paper under water irrigation. Sixteen ground tooth surfaces were air-abraded with 50-micrometer alumina (Micro Prep: Sunrise Technologies). Half of these specimens were treated with phosphoric acid (PA: Red Activator; Parkell) for 5-10s followed by water rinse. Each bonding system was applied to ground or air-abraded surfaces with or without the PA treatment and photo polymerized for 10 seconds. Resin composite (Epic-TMPT, Parkell) was placed on the cured bonding layer and photo-polymerized. The specimens were then stored in 37°C water for 24 hours. In the MTBS tests, the resin-bonded teeth were sliced into 0.8 mm thick, and bonded surfaces were trimmed to obtain a bonded area of 1 mm<sup>2</sup>. Historically, it is common for a portion of MTBS samples to fail during preparation; however, 100% of these samples survived and were tested. The bond strengths were measured and statistically analyzed by ANOVA (p=0.05, n=6).

**Results:** Results (Table) showed that the air-abrasion to enamel inhibited the bonding of both self-etching systems and PA treatment after air-abrasion enhanced MTBS of both bonding system (p<0.05).

**Conclusion:** It was concluded that PA treatment should be used after air-abrasion when AQ Bond Plus or Brush&Bond was applied on the teeth.

Table MTBS of self-etching adhesives to air-abraded tooth

Evaluated Item / Materials	AQP		B&B	
	Enamel	Dentin	Enamel	Dentin
#180	19.3±2.1 <sup>a</sup>	41.8±8.1 <sup>d</sup>	19.1±3.3 <sup>f</sup>	42.4±8.1 <sup>i</sup>
Air-abrasion	13.1±2.8 <sup>b</sup>	35.0±12.0 <sup>e</sup>	10.9±3.1 <sup>g</sup>	36.1±8.8 <sup>j</sup>
Air-abrasion +PA	40.5±6.2 <sup>c</sup>	48.8±7.2 <sup>d</sup>	41.3±5.8 <sup>h</sup>	49.3±6.1 <sup>i</sup>

Values with same letters are not significantly different by Turkey's test.

Seq #82 - Caries-affected Dentin, Primers

2:00 PM-4:00 PM, Thursday, 10 March 2005 Baltimore Convention Center Exhibit Hall E-F

Back to the Dental Materials: II - Adhesion-Other Program

Back to the IADR/AADR/CADR 83rd General Session (March 9-12, 2005)

[Top Level Search](#)

## 0500 The effect of photo-polymerization on TBS of self-etch adhesive

T. ORI<sup>1</sup>, K. TASHIRO<sup>1</sup>, T. YAMAMOTO<sup>1</sup>, N. YAMAMOTO<sup>2</sup>, S. HIRAYAMA<sup>3</sup>, and T. IKEMI<sup>2</sup>, <sup>1</sup>Sun Medical Company, Ltd, Moriyama Shiga, Japan, <sup>2</sup>Nihon University, Chiba, Japan, <sup>3</sup>Nihon University, Matsudo Chiba, Japan

**Objectives:** To evaluate the effect of curing light distance on polymerization characteristics and the tensile bond strength (TBS) of an all-in-one adhesive.

**Methods:** FT-IR measurement: The photo-polymerization degree of AQ Bond Plus (AQP, Sun Medical) was measured by FT-IR. Infrared absorbance was measured before and after irradiation at various distances. Polymerization was calculated in percentage by comparing the ratio of C=C (1640 cm<sup>-1</sup>) and C=O (1710 cm<sup>-1</sup>). TBS testing: Bovine dentin samples were polished with SiC paper. AQP was applied to the dentin surface for 20 seconds. After a jig with different height was placed on this surface, all samples were photo-polymerized for 5 seconds in a precise irradiation distance. A mold (ø4.8mmx0.7mm) was filled with dual-curing resin (Absolute Dentin-Parkell), and then placed onto the bonded surface. Specimens were immersed in water at 37°C for 24 hours before TBS testing. TBS values were analyzed using one-way ANOVA (p=0.05).

**Results:** Polymerization of the 1mm group was not significantly different from that of the 5mm group. TBS values of the 1mm group were significantly different from those of the 10mm, 15mm and 20mm groups, but were not significantly different from that of 5mm group.

**Conclusion:** Polymerization of the 20mm group was significantly different from that of the 5mm group. However, TBS value between the 5mm and the 20mm group was not significantly different. It was indicated that irradiation distance did not affect the TBS of AQP. It was considered that this is due to AQP being capable of self-cured adhesive.

	Irradiation distance (mm)				
	1	5	10	15	20
Polymerization (%)	70 ± 2 <sup>a</sup>	67 ± 2 <sup>a</sup>	44 ± 10	26 ± 8	9 ± 5
TBS (MPa)	10.0 ± 1.9 <sup>b</sup>	7.6 ± 1.7 <sup>b, c</sup>	6.7 ± 2.2 <sup>c</sup>	5.9 ± 1.7 <sup>c</sup>	6.3 ± 1.8 <sup>c</sup>

Values with same letters are not significantly different (p>0.05).

Seq #82 - Caries-affected Dentin, Primers

2:00 PM-4:00 PM, Thursday, 10 March 2005 Baltimore Convention Center Exhibit Hall E-F

Back to the Dental Materials: II - Adhesion-Other Program

Back to the IADR/AADR/CADR 83rd General Session (March 9-12, 2005)

Top Level Search

## A study on the mixing temperature of 4-META/MMA-TBB resin

○ <sup>1</sup>N.YAMAMOTO, <sup>1</sup>S.WAKAMATSU, <sup>2</sup>T.ORI, <sup>2</sup>S.ARATA, <sup>2</sup>T.YAMAMOTO, <sup>1</sup>N.KAMIYA, <sup>1</sup>S.HIRAYAMA, <sup>1</sup>T.IKEMI

<sup>1</sup> Department of Operative Dentistry Nihon University School of Dentistry at Matsudo

<sup>2</sup> Research of Department, SUN MEDICAL Co., LTD.

**Objectives** : 4-META/MMA-TBB resin is widely used in dental clinic for a long time. This resin consists of polymer powder, monomer liquid, and catalyst liquid. However, many studies about this resin have been reported, the tooth adhesion of the difference in mixing temperature is not reported. Therefore, the aim of this research is to examine the setting time and the adhesion to dentin of 4 META/MMA-TBB resin paying attention to the difference in mixing temperature. **Methods** : Research were performed using a quick monomer liquid (Super Bond Quick Monomer Lliquid<sup>®</sup>, Sun Medical), improved in order to harden early, and conventional monomer liquid (Super Bond Monomer Liquid<sup>®</sup>, Sun Medical). 4 META-MMA-TBB resin (Super Bond<sup>®</sup>, Sun Medical) was mixed with four drops of monomer and one drop of quick monomer for a rate of 0.05g (PMMA) powder, and catalyst liquid (TBB). Mixing temperature were at 24 °C and 10 °C adjusted with the equipment for cooling (Mixing Station<sup>®</sup>, Sun Medical). **Measurement of Micro Tensile Bond Strength ( $\mu$  TBS, n=15)** ; The bond strength samples of 4 META/MMA-TBB, conditioning dentin with 10-3 solution, immersed in the tap water for 24 hours. These samples were cut to the Dumbel's type of 1mm in thickness and 1mm in width, and measured on condition that crosshead speed 1 mm/min. with a small universal testing machine (EZ-Test, Shimadzu). **Measurement of Setting time (n=5)**; It was measured with the Differential Scanning Calorimeter (DSC, SSC 5100, SEIKO). The maximum peak time was presumed the setting time. The statistical analyses were performed by Two-way ANOVA ( $\alpha$  =0.05). **Results** : For Monomer Liquid, mixing temperature at 10°C and 24°C showed 34.6 (7.2) and 24.8 (6.0) MPa, and for Quick Monomer Liquid were 33.7(6.2) and 25.7 (4.9) MPa, respectively. With respect to the setting time of Monomer Liquid were 592.8 (4.0) and 459.0 (7.3)sec, and Quick Monomer Liquid were 373.1 (4.6) and 298.9 (8.0)sec, in order of mixing temperature at 10°C and 24°C. **Conclusion**: These results were suggested that the lower mixing temperature of 4-META/MMA-TBB resin showed the stronger tooth adhesion.

## 赤外自由電子レーザーの象牙質への影響

○ 飯田浩雅 塚原 梢 木村 大 池見宅司

日本大学松戸歯学部保存学 I (保存修復学)

**Effects of Infrared Free Electron Laser (FEL) on Dentin** ○ H. Iida, K. Tsukahara, M. Kimura, T.

Ikemi Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

### 【緒言】

今日、歯科臨床では様々な種類のレーザーが使用されており、レーザーの特徴として、被照射体を構成する分子の吸収波長に合っているかどうかで、その被照射体に与える影響が異なる。レーザーを効果的に使用するためには、被照射体の吸収波長特性を調べるのが重要で、被照射体に吸収される波長のレーザーを選択して照射することにより、その組織が破壊あるいは蒸散される。本実験は、東京理科大学所有の赤外自由電子レーザー（以下、IR-FEL）を使用して、レーザーの波長の違いが象牙質に与える影響について調べることを目的に実験を行った。象牙質の赤外線吸収波長特性から得られた波長を選択し、健全象牙質あるいは脱灰象牙質に照射して、その削除深さを調べ、レーザー照射前後の構造変化については SEM で観察するとともにエネルギー分散法により元素分析を行ってその変化を検討した。

### 【材料及び方法】

ウシ前歯を研磨して象牙質を露出させた健康象牙質試料（以下、SD）と、pH4.0に調整した0.01Mの乳酸に24時間浸漬して人工脱灰象牙質を作成した脱灰象牙質試料（以下、DD）を作成し、それぞれの赤外吸収スペクトルの測定を行った。出力に関しては、5mJ/pulseとし、照射エネルギー密度を15mJ/mm<sup>2</sup>の照射条件で実験を行った。各々の試料を高精度形状測定変位計（LE4000、キーエンス）を用いて削除深さを計測した。レーザー照射した部位の構造変化は走査電子顕微鏡（S-2700、日立）にて観察し、エネルギー分散型X線分析装置（JED-2200F、JEOL）を用いて、照射した部位と非照射部位の元素（P, Ca, S）を測定した。

### 【結果および考察】

赤外吸収スペクトルに関しては、SD、DDともに6.0、6.4および9.4 $\mu$ m前後に吸収ピークが存在し、本実験では6.4、9.4 $\mu$ mの波長を選択し、さらに炭酸ガスレーザーの波長である10.6 $\mu$ mを選択した。削除深さに関しては、SD、DDの両者において波長9.4 $\mu$ mで最も深く削除されており、次いで6.4 $\mu$ mが深く、10.6 $\mu$ mでは削除された形跡が認められなかった。特に、6.4 $\mu$ mにおけるDDの削除深さがSDよりも深くなる傾向を示し、脱灰象牙質の削除に効果的であることが示唆された。そして、レーザー照射後の象牙質表面のSEM所見に関しては、波長6.4 $\mu$ mでは一部において、脱灰象牙質の表層が除去され、トームス線維の細胞膜様の構造物が顕在化する像が示された。波長9.4 $\mu$ mではSDにおいてDDよりも象牙質表面の凹凸が顕著に認められた。波長10.6 $\mu$ mでは健全、脱灰象牙質の両者において照射による形態変化は認められなかった。エネルギー分散法による元素分析の結果に関して、波長6.4 $\mu$ mを照射したものはSD、DDともにCa/Sの増加が認められた。波長9.4 $\mu$ mを照射したものはSD、DDともにCa/Pの増加が認められた。波長10.6 $\mu$ mの照射では変化が認められなかった。

以上のことから、波長6.4 $\mu$ mは軟化象牙質の選択的除去に有効と考えられ、波長9.4 $\mu$ mは象牙質を削除する能力を有しており、波長10.6 $\mu$ mでは象牙質に対して影響が少ないことから、フッ化物と併用した予防処置としての使用に適しているものと考えられた。

## 二酸化チタン配合漂白剤の生活歯漂白法

○木村 大<sup>1)</sup> 飯田浩雅<sup>1)</sup> 岡田珠美<sup>1)</sup> 野浪 亨<sup>2)</sup> 川本幸司<sup>3)</sup> 辻本恭久<sup>3)</sup> 池見宅司<sup>1)</sup>

日本大学松戸歯学部保存 I 講座<sup>1)</sup>

中京大学生命システム工学部<sup>2)</sup>

日本大学松戸歯学部保存 III 講座<sup>3)</sup>

Method of vital Tooth Bleaching Using a Bleaching Agent Blended with Titanium Dioxide

Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo 1)

Chukyou University Life System Science and Technology 2)

Department of Endodontics, Nihon University School of Dentistry at Matsudo 3)

OKIMURA Masaru<sup>1)</sup> IIDA Hiromasa<sup>1)</sup> OKADA Tamami<sup>1)</sup> NONAMI Toru<sup>1)</sup> KAWAMOTO Kohji<sup>3)</sup>

TSUJIMOTO Yasuhisa<sup>3)</sup> and IKEMI Takuji<sup>1)</sup>

### 【研究目的】

本邦で認可されているオフィスブリーチング剤は 35%の過酸化水素水が用いられており、このように高濃度の過酸化水素水は軟組織に対して傷害を与えることや、何度も繰り返して使用することにより、エナメル質表面の構造変化を起こすことも危惧されることから、軟組織や歯質に傷害を与えることのない安全な漂白剤の開発は、審美的な歯科治療を行う上で重要なことと考えられる。可視光に反応する二酸化チタンと 3.5%過酸化水素水を混和後、エナメル質表面に塗布して可視光を照射することにより漂白が可能であると野浪らは報告しており、G)ldstein らは、過酸化水素水が、金属イオンや光・熱などの存在で分解し、ヒドロキシラジカル(以下、 $\cdot\text{OH}$ )等を生じさせ、これらのフリーラジカルは極性が極めて強く不安定で、有機質の着色分子鎖を切断して、より低分子の無色に近い物質へ変化させると報告している。そこで、二酸化チタン光触媒効果と過酸化水素水から発生するフリーラジカルの漂白作用が期待できる二酸化チタン配合漂白剤について、漂白前と後の色差から効果的な漂白方法について検討することを目的として研究を行った。

### 【実験方法】

本実験では、コンポジットレジン<sup>1)</sup>の重合に使用される、ハロゲン(以下、Ha)、青色発光ダイオード(以下、LED)およびキセノン(以下、xe)照射器を用い、二酸化チタン配合漂白剤に照射してフリーラジカルの発生量を electron spin resonance (ESR) spin-trapping 法にて測定し、エナメル質に影響を与えると考えられる pH の変化を調べた。そして、最もフリーラジカルの発生量が多い照射器に着目して、その照射器を使用した際の二酸化チタン配合漂白剤の漂白効果について、ウシエナメル質への貼付ならびに光照射時間の影響を検討し、さらに、貼付回数を変化させて効果的な漂白が得られる方法を調べた。

### 【結果および考察】

1. 二酸化チタン配合漂白剤では、本実験に使用した照射器のうちキセノン照射器による光照射で最もヒドロキシラジカルの発生量が多いことが判明した。
2. 二酸化チタン配合漂白剤の pH を測定した結果、光照射前は pH6.2 の弱酸性を示した。光照射後の pH はキセノン照射器で最も低い約 5.3 を示し、ハロゲンと LED ではそれよりも高い pH を示した。
3. 漂白前と後の色差の違いに関しては、キセノン照射器による本実験条件の光照射において最も大きくなることが示された。
4. 二酸化チタン配合漂白剤の漂白法は、分割貼付を行うことで活性の高い漂白剤が補充されるために、より効果的に漂白することができるものと考えられた。その際、キセノン照射器が最も効果的で、1回の貼付時間および光照射時間は約 60 秒が適当であろうと考えられた。

【本研究の一部は文部科学省 平成 13 年度学術フロンティア推進事業の補助の下に行われた。】

# AQ ボンドプラスのキャタブラシに関する研究

日本大学松戸歯学部保存学 I 講座 (保存修復学)

○ 若松尚吾、山本憲廣、田川剛士、平山聡司、神谷直孝、池見宅司

## A Study on Catabrush of AQ Bond Plus

Department of Operative Dentistry Nihon University School of Dentistry at Matsudo

○ Wakamatsu. S, Yamamoto. N, Tagawa. T, Hirayama. S, Kamiya. N  
and Ikemi. T

### 【緒言】

AQ ボンドプラスは、簡便で優れた歯質接着性と、コンポジットレジンの色調を有効に発揮できる薄膜ボンディング材として臨床で広く用いられている。本システムは 4-META、MMA、水、アセトン、ジメタクリレートそして光重合開始材から成るボンディング液と重合触媒を含んだ専用のキャタブラシで構成されている。このキャタブラシは光重合触媒と還元剤の芳香族アミンを含有しており、本システムの特徴のひとつとされている。しかし、キャタブラシの有用性についての報告はみられない。そこで、キャタブラシにてボンディング材を攪拌して象牙質面に作用した試料と、キャタブラシを用いずにボンディング材を作用した試料の歯質接着性を比較検討し、さらに、重合性への影響について調べた。

### 【材料および方法】

**微小引張り接着試験：**ウシ下顎前歯を被着体とし、エアタービンにて象牙質に至る窩洞形成を行った。キャタブラシにて AQ ボンドプラス(サンメディカル)を攪拌し、塗布した試料(以下 AQP)と、通常のスポンジにて AQ ボンドプラスを塗布した試料(以下 n-AQP)を作製した。それぞれの試料について 20 秒間表面処理を行い、エアブロー後、ハロゲン照射器(XL-3000、3M)で 5 秒間光照射した。コンポジットレジンにメタフィル C (A3、サンメディカル)を用いた。37°C 蒸留水中に 24 時間浸漬後、被着面積 1mm×1mm としてダンベル状の試験体を作製した。試験体を専用ジグに固定し、卓上万能試験機 (EZ Test, Shimadzu)を用いてクロスヘッドスピード 1mm/min で微小引張り接着試験を行った(n=15)。得られた値は t 検定(p<0.05)を行い統計学的有意差を調べた。

**FT-IR による重合率の測定方法：**重合率の測定はフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR Spectrometer PARAGON 1000、PERKIN ELMER) を使用し、Attenuated Total Reflection (ATR 法) で得られた吸収波長より重合率を算出した(n=5)。

### 【結果および考察】

微小引張り試験の結果、AQP で 31.4±8.3MPa、n-AQP で 22.7±5.3MPa を示し、AQP が有意に高い接着強さを示した。重合率の測定では AQP で 72%、n-AQP で 70% となり、n-AQP よりも AQP において重合率は微小であるが上昇していた。キャタブラシ中の芳香族アミンが還元剤として作用し、ボンディング材のモノマーの重合を向上させるものと考えられたが、光照射直後の測定で重合率がやや向上した程度であった。この要因として、ジメタクリレートの重合は光照射によりほぼ飽和状態になることが考えられる。一方、24 時間後の微小接着強さでは、キャタブラシを用いたもので有意に高い値を示した。これはキャタブラシ中の芳香族アミンは、還元剤としての効果に加えて自己重合をするという特徴を有しているため、光照射後も徐々に硬化して、ボンディング層が強化され、高い接着強さを示したと考えられる。これらの結果から、キャタブラシ中の芳香族アミンの自己重合硬化機序が強固な象牙質接着に関与していることが示唆された。



## 新規粉末による金属研削面に対する 4-META/MMA-TBB レジンの接着に関する研究

日本大学松戸歯学部保存学 I 講座（保存修復学）

○田川剛士、山本憲廣、若松尚吾、神谷直孝、平山聡司、池見宅司

A study on adhesion of 4-META/MMA-TBB resin to metal surface air-abraded with newly employed powder

Department of Operative Dentistry Nihon University School of Dentistry at Matsudo

○ Tagawa T, Yamamoto N, Wakamatsu S, Kamiya N, Hirayama S and Ikemi T

### 【緒言】

口腔内で金属にレジン接着するには、酸化アルミナを粉末噴射により微小構造を付与したうえで金属系プライマーを塗布し、レジン接着させるのが有効とされている。しかし、酸化アルミナによる粉末噴射は研削能に優れている反面、粉塵による人体や周辺機器への影響が憂慮される。演者は第 120 回保存学会で粉末噴射用としての新規ポリマー S-01 粉末に関する報告を行った。この S-01 は水溶性であることから、粉塵に対する影響を危惧することなく使用でき、象牙質に対する研削能は酸化アルミナと同程度で臨床応用が可能であると考えられた。そこで、今回、粉末噴射式装置を使用して酸化アルミナ粉末あるいは新規 S-01 粉末にて金銀パラジウム合金の表面を研削し、金属研削面に対する各種表面処理の違いによる 4-META/MMA-TBB レジンの接着強さについて比較検討した。

### 【材料および方法】

**試料：**金銀パラジウム合金は 10×10×1mm のニューパラゴールド（日本徳力社）を用い、表面に酸化アルミナ粉末（アルファアルミナ・ヨシダ）あるいは S-01 粉末を粉末噴射装置（ペインレスジェット、ヨシダ）で噴射圧 0.85MPa で 1 秒間の噴射と休止を繰り返し、計 10 回金属面に噴射して実験に供した。

**引張り試験：**研削後、無処理の金属面（無処理）、60%リン酸エッチング後水洗した金属面（酸処理）、金属用プライマー（V-プライマー、サンメディカル）を塗布した金属面（プライマー）そして両者の処理を行った金属面（酸処理＋プライマー）に対して 4-META/MMA-TBB レジン接着させた。4-META/MMA-TBB レジンはスーパーボンドクイックモノマー 4 滴、キャタリスト 1 滴とクリアポリマーを使用して、筆積み法で充填した。接着面積はシリコンリングにて直径 3.1mm に規定した。硬化後、37°C 水中に 24 時間浸漬し、インストロン型万能試験機（シンコー）を用いてクロスヘッドスピード 2mm/min で引張り接着強さの測定を行った。得られた値は ANOVA 検定の後、Scheffe の多重比較検定（ $\alpha=0.05$ ）を行った。それぞれの条件で研削した金銀パラジウム合金表面はイオンコーター（IB-3、Eiko）にて金蒸着後、起電圧 5Kv で SEM 観察（S-2150、日立）を行った。

### 【結果および考察】

引張り接着強さの結果、酸化アルミナ粉末と S-01 粉末間ではいずれの処理においても有意差は認められなかった。一方、無処理、プライマー処理そして酸処理＋プライマー処理間では有意差は認められなかったが、酸処理では有意に低い接着強さを示した。研削後の金銀パラジウム合金表面の SEM 像は酸化アルミナ粉末において凹凸が鮮明であるのに対し、S-01 粉末では表面がコーティングされたような様相を示していた。これらの結果から、S-01 粉末の金銀パラジウム合金に対する噴射は 4-META/MMA-TBB の接着力において、酸化アルミナと遜色の無い接着力が得られた。その際、プライマー処理によって高い接着力が得られる傾向を示した。

## 異なる部位に形成した 4-META/MMA-TBB レジンの樹脂含浸象牙質の性質

サンメディカル㈱ ○坂本朝美、下園明里、大槻晴夏、小里達也

<sup>1</sup> 日本大学松戸歯学部保存学 I 講座(保存修復学)若松尚吾<sup>1</sup>、山本憲廣<sup>1</sup>、池見宅司<sup>1</sup>

Morphological Comparison of Hybrid Layer formed at coronal and deep dentin

Research Department, Sun Medical Co.,Ltd.

○Asami Sakamoto, Akari Shimozono, Haruka Otsuki and Tatsuya Ori

Department of Operative Dentistry Nihon University School of Dentistry at Matsudo

Shogo Wakamatsu<sup>1</sup>, Norihiro Yamamoto<sup>1</sup> and Takuji Ikemi<sup>1</sup>

### 【緒言】

4-META/MMA-TBB は化学重合で強固に象牙質に対して接着するばかりでなく、外来刺激を確実に遮断する優れた樹脂含浸層を形成することから幅広い臨床用途で「スーパーボンド」として使用されている。スーパーボンドには現在 2 種のモノマー液と 8 種のポリマー粉末があり、組み合わせの接着性能について検討されている。今回は、各組み合わせで形成される樹脂含浸層を形態学的に観察するとともに、象牙質の研削深さの異なる部位に接着させた場合の樹脂含浸象牙質の状態を走査電子顕微鏡 (SEM) にて観察し、外来刺激の遮断特性を比較検討した。

### 【材料および方法】

スーパーボンドのポリマー粉末 8 種類(クリア:CL, ティースカラー:TC, アイボリー:IV, オペークアイボリー:OI, オペークピンク:OP, ラジオオペーク:RO, L-タイプティースカラー:LTC, L-タイプラジオオペークティースカラー:LRO)と、モノマー液、クイックモノマー液、キャタリスト、表面処理材(グリーン)を使用した。

1) マイクロテンサイル接着試験 ヒト抜去歯(臼歯)の咬合面を注水下で耐水研磨紙にて #180 まで研磨してエナメル象牙境直下の象牙質を露出させ、表面処理材グリーン(10-3)で処理した面にスーパーボンド(2 種類のモノマーと各種ポリマー粉末の組み合わせ)を用いて、1辺が 10mm のアクリル製立方体を加圧下(1kg)で接着し、その後 37℃水中に一晩浸漬した。試験体を切断後、接着面積が 1mm<sup>2</sup> になるようにトリミングして、マイクロテンサイル接着試験(クロスヘッドスピード 1mm/min)を行い、微小引張接着強さ(MTBS)を算出した。

2) 接着界面の観察 ヒト抜去歯(臼歯)を注水下で耐水研磨紙にて #600 まで研磨して平滑な象牙質を露出させた。スーパーボンドの 2 種のモノマーと各種ポリマー粉末を組み合わせた組成物を通法どおり象牙質露出面の中央部に適用して透明アクリルブロック(10×10×10mm)を接着した。別にヒト抜去歯(臼歯)を注水下で耐水研磨紙にて象牙質を深く研削し、さらにダイヤモンドポイントのスーパーファインで髓角部の一部を露出させた。露髓部を含む深部象牙質をモノマー液・キャタリスト・ラジオオペークを用いて筆積み法にてコーティングした。いずれの試料もスーパーボンド適用後、室温で約 15 分間静置し 37℃水中に一晩浸漬、接着界面が中央にくるように低速回転ダイヤモンドカッター ISOMET (BUEHLER) にて切断した。切断面を注水下で耐水研磨紙 #2000 まで研磨、引き続きアルミナパフ研磨を行った後、6N 塩酸に 30 秒、1%次亜塩素酸ナトリウム水溶液に 12 分間順次浸漬した後、十分に水洗・乾燥した試料を SEM 観察に供した。

### 【結果と考察】

スーパーボンドの 2 種のモノマーと各種ポリマー粉末を組み合わせた場合の MTBS はいずれも 40MPa を超える高い接着強さを示した。SEM で接着界面を観察したところ、透明系粉末(CL,TC,IV,LTC)に比べてオペーク系粉末(OI,OP,RO,LRO)を使用した場合にレジンタガの形成が少ない傾向にあったが、いずれも 3~8 μm の良好な樹脂含浸層を形成していた。更に露髓部周辺の象牙質においても良好な樹脂含浸層が形成されていた。したがって、露髓した周辺の象牙質においても、エナメル象牙境直下の象牙質と同様な樹脂含浸層が形成されるため、外来刺激遮断性が保たれると期待できる。

### 【結論】

スーパーボンドはいずれの構成品の組み合わせにおいても、象牙質の研削深さに影響を受けずに高い接着強さと樹脂含浸層の形成ができると判断した。

口腔内レーザー溶接  
第1報 矯正用材料

○ 渋谷 功, 谷本安浩, 西山典宏, 根本君也  
日大・松戸歯・理工

Intraoral laser welding

Part 1 Orthodontic materials

I. SHIBUYA, Y. TANIMOTO, N. NISHIYAMA, K. NEMOTO  
Nihon University at Matsudo

〔 緒 言 〕

口腔内に装着されている金属材料に後から金属材料を接合したい症例がある。すなわち、矯正治療のために装着されている鑄造冠にブラケットを装着するとき、装着されている矯正用バンドに治療途中で矯正線を追加するとき、顎口腔外科領域の顎間固定用フックを治療中に装着するとき、その他傾斜歯やロングスパンのブリッジで冠を連結するとき、などの症例において口腔内で溶接が可能となれば、新しい効率の良い治療術式の創出が可能になると考える。著者らは歯科用レーザーを用いて口腔内での溶接を行ったところ、極めて良好な結果を得た。そこで、溶接後の性質をしらべるために鑄造冠とブラケットおよび矯正用バンドと線を溶接し、上昇温度、引張り試験ならびに溶接状態の観察を行った。

〔 材料および方法 〕

鑄造冠は内径6mm厚さ1mm高さ4.2mmのワックスパターンを作製し、通法にしたがって金銀パラジウム合金(GC, キャストウェル)で鑄造・研磨した。

溶接はNd:YAGレーザー(エス・エル・ティ・ジャパン, スタットレーズEPI, 1060nm)を用い、1箇所につき900mj・5PPSの条件で照射した。照射による上昇温度はウシ歯のエナメル質を介して熱伝対で検出した。

鑄造冠とブラケットは固定治具上で4箇所溶接を行った後、ブラケットに矯正線を結紮線で固定した。矯正用シームレスバンドと直径0.9mmの弾力線は固定治具上で4箇所溶接を行った後、バンド内に常温硬化レジンで引張り試験用の内径4mmの円筒を固定した。それぞれ図1に示す治具に固定し、毎分2mmの速度で引張り試験を行った。溶接個所の観察は断面をSEM(日立, 2380N)で観察し、組成はエネルギー分散X線マイクロアナライザー(堀場, EMAX-5770W, 20kv, 2mA)で特性X線の面分析を行った。

〔 結 果 〕

溶接部分は直径0.6mm位の円形のスポットを生じた。溶接直下のエナメル質下の上昇温度は数度であった。引張り強さは図2に示すように鑄造冠とブラケットが約0.3mmの変位で12kgfの最大値を示し、0.8kgfまで低下した後徐々に上昇して0.8mmの変位でブラケットが破切し、矯正用バンドと線が1mmの変位で微小破壊を生じ、2.2mm

の変位で22kgfに達しバンドの一端が破切した。

図3は断面のSEM写真および特性X線の面分析結果を示す。SEMの観察では被着材料が均一に接合していた。鑄造冠とブラケットの特性X線はCuK $\alpha$ とPdL $\alpha$ 1および矯正用バンドと線の特性X線はFeK $\alpha$ とCoK $\alpha$ を用い、面分析の結果はいずれも金属材料間の200 $\mu$ m位の層で元素の拡散していることが観察された。

〔 考 察 〕

歯科用レーザーを用いて金銀パラジウムの鑄造冠とブラケットおよび矯正用バンドと線を溶接した結果、エナメル質下の上昇温度は数度と低く、引張り強さは前者が12kgfで剥離することなくブラケットを破切し、後者は22kgfに達してバンドを破切し、前者は後者に比べて低いものの共に臨床で十分と考えられる値を示した。

溶接状態の断面観察では被着両金属の界面が融合しており、接着強さの高いことが裏付けられた。

溶接部位の面分析では鑄造体のCuとPd元素がブラケット部に拡散し、矯正線のFeとCo元素がバンド材料の境界に拡散し、合金化しているのが見られた。

口腔内で鑄造冠とブラケットおよび矯正用バンドと線を溶接した結果、操作性が良く、それぞれの材料は良好に結合した。

〔 結 論 〕

歯科用レーザーを用いて金銀パラジウムの鑄造冠とブラケットおよび矯正用バンドと線を溶接し、以下の結論を得た。

1. レーザ照射によるエナメル質直下の上昇温度は数度とわずかであった。
2. 溶接された金属の引張り強さは10kgf以上で、剥離せずブラケットおよび矯正用バンドの破切が生じた。
3. 口腔内でのレーザー溶接は操作性が良く、十分な固定ができた。

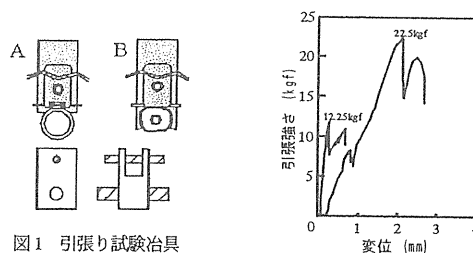


図1 引張り試験治具

Aは鑄造冠とブラケット, Bは矯正用バンドと線

図2 引張り強さ

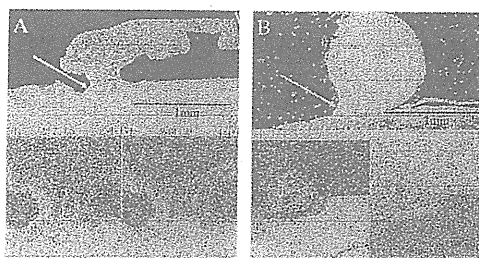


図3 Aは鑄造冠とブラケット, Bは矯正用バンドと線の溶接断面で、上段がSEM像、下段が特性X線の面分析

## 口腔内レーザー溶接

### 第2報 歯質の上昇温度の測定

○渋谷 功, 安田清次郎, 谷本安浩, 西山典宏, 根本君也  
日大・松戸歯・理工

Intraoral laser welding

Part 2 The measurement of rising temperature of tooth substance

I. SHIBUYA, S. YASUDA, Y. TANIMOTO, N. NISHIYAMA, K. NEMOTO

Nihon University at Matsudo

#### [ 緒 言 ]

レーザー光が小領域に短時間で高エネルギーを放出する特徴を生かし、著者らは歯に接した金属材料に口腔内で溶接を行い、第39回日本歯科理工学会で報告した。今回、矯正用材料の他により質量の大きい鑄造冠同士の溶接を行い、接触している歯質内側の象牙質部の上昇温度を測定し、また歯質削除時の上昇温度を測定した。

Nd:YAGレーザーは金属に対しては効率よくエネルギーを放出するが、エナメル質や水など可視光を透過する物質に対しては同様に透過する性質を有している。歯に対しては黒色のマークを付けるのが一般的であるが、照射によって削除された歯質第2層以降は白色になり、削除を続けることができない。そこで、粒子を分散させた溶液を使用し、レーザー光のエネルギー変換と光拡散効果とに着目し、効率よく歯質の削除を行うことを考えた。

#### [ 材料および方法 ]

矯正用材料の溶接はヒト下顎臼歯に矯正用バンドを装着し、低速ダイヤモンドカッターを用いてバンドの幅で切断し、断面象牙質の最外縁に直径0.4mm、深さ2mmの孔をあけ、熱電対を挿入した。矯正用バンドの上縁から2mm下に直径0.9mmの矯正線をNd:YAGレーザー(エス・エル・ティ・ジャパン, スタットレーズEPI, 1060nm)を500mj・5pps・1秒間の条件で照射して溶接し、そのときの上昇温度を測定した。

鑄造冠の溶接はヒト下顎臼歯を直径約6mmに形成し、通法にしたがってワックスアップ後金銀パラジウム合金(GC, キャストウエル)で鑄造・研磨し、4mmの幅に横断した後二つを接触させ、断面象牙質に熱電対を挿入した。

歯の削除に用いた光の分散溶液は、球状シリカ(直径1 $\mu$ m)および二酸化チタン(直径0.2~0.5 $\mu$ m)3gを純粋100gに分散させた。溶液中に浸漬したファイバー近傍の温度を熱電対で測定して光散乱の状況を観察し、また浸漬した両鑄造冠の間にレーザー光を3j・5pps・1秒間照射し、溶接時の上昇温度を測定した。さらに、ウシのエナメル質研磨面に照射した削除痕の断面形態を観察した。

#### [ 結果と考察 ]

レーザー光の照射によって約0.5mm内側部の象牙質の温度は矯正用バンドと線を空气中で溶接したとき0.3秒後から上昇をはじめて2.5秒後に最大値に達し、室温より5°C上昇した。鑄造冠の溶接の場合象牙質の温度は、空气中が約2秒後に11°Cの最大値に達し、水中が4°C、シリカ分散液が4.5°C、二酸化チタン分散液が6.5°Cの上昇を示した。

水中に浸漬したファイバー先端から0.5mmの水平位置で測定した熱電対の温度は中心位置が170°C、1mm外側では0°Cの上昇温度であり、シリカ分散液中に浸漬したときは0.5mm外側で35°Cの最高値を、チタン分散液中に浸漬したときは0.7mm外側で55°Cの最高値を示し、5mm外側でも5~10°Cの温度を示した。

ウシのエナメル質研磨面に照射した削除痕の断面形態は、空气中・水中ともに平滑面と変わらず、シリカ分散溶液中では中心部の深さが5 $\mu$ m、チタン分散液中では10 $\mu$ m削除されていた。

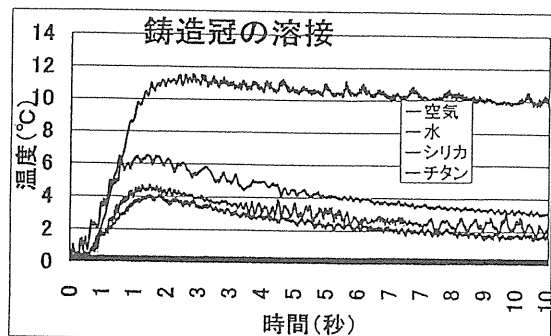
矯正装置はもとより鑄造冠のように質量が比較的大きい金属材料の溶接および歯質削除時の歯質の上昇温度を検討した。その結果、レーザー照射による歯質の上昇温度は約10°C以下であり、臨床問題がないことが判った。

光を散乱させることによって直進光が減少し、直交方向にレーザー光が放出してエネルギーに変換し、エナメル質を削除できた。

#### [ 結 論 ]

Nd:YAGレーザーを用いて金属およびエナメル質に照射し、以下の結論が得られた

1. 矯正装置や鑄造冠を口腔内で溶接することができ、歯の上昇温度は空气中で8~14°Cであった。
2. 粒子を分散させた溶液中でレーザー光は光散乱して効率よくエネルギーに変換し、溶接や歯質の削除ができた。
3. 溶液中における溶接時の歯質は4~6°C上昇した。
4. シリカおよびチタン分散溶液中でエナメル質に照射するとそれぞれ5 $\mu$ m、10 $\mu$ mの深さで削除された。



## **The Direct Laser Welding in the Mouth.**

**K. NEMOTO, I. SHIBUYA, Y. TANIMOTO, N. NISHIYAMA, AND T. IKEMI (Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Matsudo, Chiba, JAPAN)**

### **Objective**

If we can develop the novel technique to directly weld the metal materials to the cast crown that has existed in the mouth, this technique will be useful for the dental treatments as follows: 1) the bonding of bracket to the cast crown which has existed for the orthodontic treatment, 2) the bonding of the orthodontic wire to the orthodontic band in the middle of the orthodontic treatment, 3) the connection of the crown for making a bridge inside of mouth.

In this study, we welded the orthodontic bracket, orthodontic wire or the cast crown to the orthodontic band or the cast crown, the tensile welding strength, the rising temperature, and the characteristics of the welding part were then examined.

### **Materials and Methods**

The cast crown of Au-Ag-Pd alloy (GC), with an internal diameter of 6 mm, a thickness of 1 mm and a height of the crown of 6 mm, was prepared by using a lost wax technique. The orthodontic bracket (Unitec), the orthodontic wire with a diameter of 0.9 mm (Co-Cr, Sankin, O type) and the orthodontic band (Sankin) were used.

The Nd-YAG laser with 900-3000 mj (Contaclase, 1060 nm, S.L.T, Japan) was used for welding the orthodontic materials or the cast crown to the cast crown. After the orthodontic band or the cast crown was positioned on the attachment to prepare the specimen for an adhesion test, the laser with 5 PPS was applied. The welding points were four points. The rising temperature of the dentin vicinity at the enamel-dentin junction was measured by a thermo-couple, when the laser was applied to the enamel surface of the human tooth. The tensile welding strength of the bracket, the wire or the cast crown to the orthodontic band or the cast crown was measured under a crosshead speed of 2 mm/min. The cross-section of the laser-welding part, where the orthodontic wire was welded to the cast crown, was analyzed by using SEM and the energy dispersed X-ray micro-analyzer.

### **Results and Discussion**

The welding strength was above 10 kgf. The cohesive failure of the bracket or the orthodontic band was observed.

The rising temperature developed during a laser exposure was less than 5 °C.

From the element image mapping of the energy dispersed X-ray analysis of the laser-welding part where the orthodontic wire was welded to the crown, the elements assigned to both the orthodontic wire and the cast crown were uniformly detected in the welding part. The irradiation of the laser to the connection part of both metals resulted in the formation of the alloy comprised of the both metal's elements.

It is concluded that the laser welding technique is useful method to weld the orthodontic materials to the crown inside of mouth. Because we can obtain a high welding strength (above 10 kgf) without any rising temperature developed during laser exposure.

Part of this work was supported by a grant from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology to promote 2001-Multidisciplinary Research Projects (2001-2005).

アミド系モノマーからなるセルフエッチングプライマー

(第2報) —アミド系モノマーの加水分解安定性—

○吉田浩輝, 西山典宏, 根本君也  
日大・松戸歯・理工

Self-etching primer comprised of amide monomer

(Part 2) —Hydrolytic stability of amide monomer—

H. YOSHIDA, N. NISHIYAMA, K. NEMOTO

Nihon University at Matsudo

### [ 緒言 ]

演者らは、先に N-メタクリロイルグリシン (NMGly) をセルフエッチングプライマーの酸性モノマーとして歯質に作用させた場合のコンポジットレジンの接着強さおよび NMGly のカルボキシル基と歯質との相互作用の詳細について  $^{13}\text{C}$  NMR 法で検討してきた。

本報告では、酸性溶液中における NMGly の加水分解安定性を検討するとともに、セルフエッチングプライマーに多用されているメタクリル酸エステルモノマー (HEMA) の加水分解安定性を  $^{13}\text{C}$  NMR 法を用いて検討した。

### [ 材料および方法 ]

20%重水溶液 (pH=5.57) に塩酸を加え、pH が 0.94, 2.05 の水溶液を調製した。これらの水溶液を NMR 管に 600 mg 精秤し、 $6.8 \times 10^2$  mmol の HEMA または NMGly をそれぞれ加えた。これらの試料を、37°C の恒温槽に 1, 2, 4, 7 および 14 日間放置した後、HEMA および NMGly の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを測定した。外部標準物として、ヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) を用い、HMDSO のメチル基のピーク強度を基準にそれぞれのピークの相対強度を求めた。

### [ 結果および考察 ]

水溶液の pH が HEMA 分子内エステル基の加水分解に及ぼす影響を検討し、HEMA の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトルを図 1 に示した。上段に pH=5.57, 中段に pH=2.05, 下段に pH=0.94 の水溶液を用いた場合の HEMA の NMR スペクトルを示した。なお、37°C 恒温槽中への試料の放置時間は 4 日間である。

酸を添加していない水溶液中 (pH=5.57) で HEMA を 4 日間加水分解しても、HEMA のエステル基の加水分解に伴う副生成物の生成は認められなかった。しかし、酸を添加すると、加水分解により生成したメタクリル酸およびエチレングリコー

ルに帰属される  $^{13}\text{C}$  NMR ピークが検出され、水溶液の pH が 2.05 から 0.94 と低下すると、つまり水溶液中の水素プロトン濃度が高くなるにつれて、メタクリル酸およびエチレングリコールに帰属される NMR ピークのピーク強度が増大した。

さらに、pH=0.94 の水溶液で HEMA を 14 日間加水分解すると、HEMA の約 80 が加水分解し、メタクリル酸とエチレングリコールが生成された。しかし、NMGly の場合は、pH=0.94 の水溶液中で 14 日間加水分解させてもアミド基の加水分解に伴うメタクリル酸およびグリシンの生成は認められなかった。

以上のことから、セルフエッチングプライマー水溶液と同様な pH を示す酸性溶液中で、HEMA のエステル基は加水分解し、メタクリル酸とエチレングリコールが生成されることがわかった。

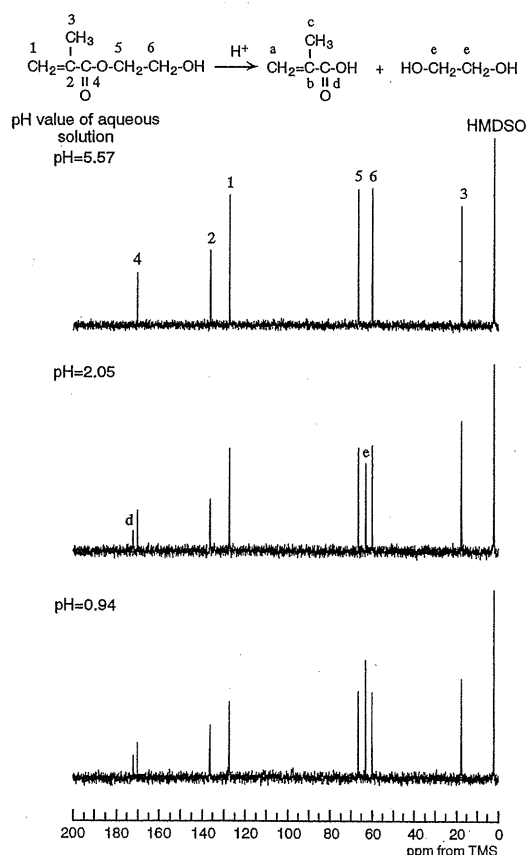


図 1 HEMA の  $^{13}\text{C}$  NMR スペクトル

本研究は、文部科学賞科学研究費補助金 (平成 13-15 年度基盤研究, 13470421) によって行った。

## Nd-YAGレーザーによる歯質の削除

### 二酸化チタン分散溶液の効果

日本大学松戸歯学部歯科理工学教室

\*日本大学松戸歯学部教室保存修復学教室

○渋谷 功 西山典宏 早川 徹 根本君也 池見宅司\*

Removal of enamel using Nd-YAG Laser

Effect of titanium oxide suspension

Department of Dental Materials, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

\*Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

○SHIBUYA Isao, NISHIYAMA Norihiro, HAYAKAWA Tooru, NEMOTO Kimiya, IKEMI Takuji\*

**【目的】** Nd-YAG レーザーは軟組織の切開や金属の溶接など広汎に用いられつつあるが、波長が1064nmで水やHAPに対する透過率が高いため、エナメル質ではエネルギーをほとんど放出しない。そのためエナメル質を削除するには黒色にするなどの工程を必要とすることが知られている。

一方Er-YAG レーザーは波長が2940nmで水やHAPに対する透過率が特異的に低く、エナメル質を効率よく削除することができる。しかし、照射光の侵入深さを制御することが困難であり、削除の幅は光線誘導ファイバー先端の直径420 $\mu$ mより狭いため、エナメル質削除に際して窩底を平滑にすることには難点がある。

二酸化チタン懸濁液中でレーザーを照射すると金属粒子は衝撃的に温度上昇してエネルギーを放出し、レーザー光線は散乱することが考えられる。この衝撃的エネルギーによってエナメル質の削除を試み、レーザー光の散乱状況をコンピュータでシミュレーションし、レーザー光の波長およびエナメル質の削除形態を測定した。

**【材料および方法】** レーザー光散乱のシミュレーションは水中および懸濁液中について既製ソフト(ライトツール, サイバネットシステム)を用い、波長はPC/AT Operating Electronics (tec5, Carl Zeiss) を用いて行なった。

エナメル質の削除はヒト上顎前歯のエナメル質を平滑に#1000まで研磨した面に、Nd-YAG レーザー (CONTACT LASE, S. L. T. Japan) には直径600 $\mu$ mのシリカファイバー(加工なし)を用い、ファイバー先端と象牙質表面との距離を接触状態とし、水、もしくは10%, 30%の二酸化チタン懸濁液中で5pps $\cdot$ 2Jまたは2.5Jの条件下で1, 3秒間照射を行った。またEr-YAG レーザー (HOYA) には直径430 $\mu$ mのシリカチップを用い、10pps $\cdot$ 0.4Jの条件下で9.4秒間照射を行なった。

レーザー照射後の削除形態はPROFILE MICROMETER (VF-7510, KEYENCE) を用いて幅および深さを測定した。

**【結果および考察】** 照射光線の拡散状態は水中では約7度の拡散を示し、二酸化チタン懸濁液中ではファイバー先端から全方向に拡散し、到達距離が約20mmのほぼ球状を示した。したがって幅が広く削除できる可能性を示した。

波長はレーザーの波長相当部に単ピークがみられ、分散液中では可視光線領域に広範なピークが出現し、特に327nmに出現した単ピークはHAPの吸収が大きく、エナメル質の削除にも効果が期待できた。

削除されたエナメル質の形態はNd-YAG レーザーの場合、幅が600~800 $\mu$ mで、深さが2J $\cdot$ 1秒間の照射ではほとんど0であり、2.5J $\cdot$ 1秒間(12.5W)水中ではほとんど0であったが、30%懸濁液中では60 $\mu$ mであり、2.5J $\cdot$ 3秒間(37.5W)では200 $\mu$ m以上であった。Er-YAG レーザーの場合、幅が約400 $\mu$ mで、深さが0.4J $\cdot$ 3秒間(12W)、9.4秒間(37.5W)のいずれの照射時間で、また水中、懸濁液中と全ての条件でほぼ同じ約300 $\mu$ mを示した。

以上から、Er-YAG レーザーを使用する場合は幅が狭く深い穿孔的な削除であるが、Nd-YAG レーザーを懸濁液中で使用すると窩底の平坦な幅広い削除ができることがわかった。

## Study on the mechanism of biostimulatory effect by low level laser irradiation

*Yoshimitsu Abiko, D.D.S., Ph.D*

*Department of Biochemistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo*

Number of reports have indicated that low-level-laser irradiation stimulated wound healing, fibroblast proliferation, collagen synthesis and bone regeneration. Among the many physiological effects of laser irradiation, anti-inflammatory effects have also been reported.

Movement of the tooth during orthodontic treatment usually caused pain. Prostaglandin E2 and IL-1b are significantly increased in periodontal ligament during tooth movement, and these are known as mediators of pain. Low-level laser irradiation has been clinically used for pain relief, *e.g.*, in rheumatoid arthritis, in post-therapeutic neuralgia. Furthermore, laser irradiation has been successfully used for pain relief due to tooth movement.

We demonstrated that laser irradiation significantly inhibited prostaglandin E2, interleukin-1b and plasminogen activator productions from periodontal ligament cells subjected to mechanical stress, with the resulting anti-inflammatory effect.

In bone metabolism, cell growth, DNA synthesis, calcification, and bone nodule formation were significantly stimulated by laser irradiation. We have reported that laser irradiation on osteoblasts significantly stimulated bone nodule formation in a laser dose-dependent manner. Osteoblast-like cells derived from rat fetal calvariae are known to differentiate from uncommitted precursors to mature osteoblasts, and to change their phenotypes during the culture period. To know responsible target cells for the action of laser irradiation and roles of irradiation on these cells during bone formation, we investigated the effects of pulsed laser irradiation of a series of differentiating cells derived from rat fetal calvariae on bone formation. Laser irradiation at early stages of the culture significantly stimulated cellular proliferation, alkaline phosphatase activity and osteocalcin gene expression thereafter. Furthermore, laser irradiation at earlier stages of culture significantly stimulated greater number and larger area of bone nodules. These results suggest that laser irradiation may principally play two roles in stimulating bone formation. One is stimulation of cellular proliferation, especially proliferation of nodule forming cells of osteoblast lineage and the other is stimulation of cellular differentiation, especially to committed precursors, resulting in the increase in the number of more differentiated osteoblastic cells and increase in bone formation.

However, the whole regulatory mechanisms leading to these observations are not yet understood. Therefore, it is necessary to establish a molecular biological approach to comprehensively study the effects of low-power laser irradiation on bone cells.



Now a half-century history of the discovery of the double helix structure of DNA has been documented by Watson and Crick. This finding made a clear evidence of the central dogma of molecular biology, DNA → RNA → Protein. Since then, molecular biology has been developed and continued "biological revolution. Experimental research utilizing functional genomics technologies with DNA/protein database will serve to identification of genes (including unknown genes) and their expression on the transcriptional level exemplify their utility for the understanding the life science.

To accomplish to know the bio-stimulatory mechanism of laser irradiation, we constructed the cDNA library of MC3T3-E1, a clonal osteoblast cell line, using a stepwise subtraction procedure between cells with and without laser irradiation. As a result, several cDNAs were isolated which exhibited high homology with mitochondrial protein-, signal transduction-, and DNA replication related-genes. Among these, we focused on one cDNA clones which exhibited high homology with rat mitochondrial FoF1-ATPase subunit-b which is involved in synthesis of high energy compound ATP, and licensing factor which is involved in the initiation of DNA replication of eukaryotic cells. These kinds of approaches in genome science technology will be a powerful tool to dissolve the biological events through the identification of genes including unknown genes.

- 1) Stimulatory effects of low-power laser irradiation on bone formation *in vitro*. SPIE1984, pp281- 288, 1995.
- 2) Inhibition of prostaglandin E2 and interleukin1b production by low-power laser irradiation in stretched human periodontal ligament cells. *J Dent. Res.* 74:1382-1388, 1995.
- 3) Low-energy diode laser irradiation reduced plasminogen activator activity in human periodontal ligament cells. *Lasers Surg Med.* 21: 456-463, 1997.
- 4) Construction of subtracted osteoblast cDNA library with laser-irradiation-enhanced transcription. *Laser Therapy*, 9:107-114, 1997.
- 5) Low-energy laser irradiation stimulated bone nodule formation at early stages of cell culture in rat calvarial cells. *Bone*, 22:347-354, 1998.
- 6) Enhancement of mouse CDC46 gene expression in osteoblast by laser irradiation. *Laser Therapy* , 10: 25-32, 1998.
- 7) Low level laser irradiation enhances expression of F0F1-ATPase subunit b gene in osteoblastic cells. *Laser Therapy*, 10:111-116, 1998.
- 8) Stimulatory effect of laser irradiation on calcified nodule formation in human dental pulp fibroblasts. *J Endodont.* 25:30-33, 1999.
- 9) Inhibitory effect of low-level laser irradiation on LPS-stimulated prostaglandin E2 production and cyclooxygenase-2 in human gingival fibroblasts. *Eur J Oral Sci*, 108(1):29-34, 2000 .
- 10) Reduction of plasminogen activator activity stimulated by lipopolysaccharide from periodontal pathogen in human gingival fibroblast by low-energy laser irradiation, *Laser Med Sci.*, 15:35-42, 2000.

## 「炎症の抑制」

日本大学松戸歯学部生化学講座教授 安孫子宜光

歯周病が細菌感染による炎症性疾患であることから、抗炎症剤、抗生剤などの薬物療法が試みられてきた。しかし、特効薬はなく急性に悪化した際に補助的に用いられているのが現状であろう。薬物療法で完治できない理由として、細菌叢の除去が困難であり、感染が繰り返し起こることが考えられる。また、有効濃度を維持させるためには大量投与を必要とし、長期投与によってそれなりの効果は期待できるであろうが、耐性菌の出現、副作用など安全性に問題がある。近年、局所に作用させる local drug delivery system も工夫されているが完治させるには至っていない。

近年、歯周病の病態解明が進み、種々の炎症性サイトカインのネットワークの実態が明らかにされつつあり、近未来的にはサイトカイン療法も期待される。しかし一方では、炎症は本来、生体防御系として存在し、強引にサイトカインネットワークを狂わせることは感染の遷延化を引き起こす可能性もあろう。

ヒトゲノム計画の終了が間近い。ゲノム、トランスクリプトーム、そしてプロテオームの情報データベースがさらに充実すればバイオインフォマティクスを応用した生命科学研究が飛躍的に進展するのは疑いがない。歯周病における分子レベルでの病態解明、歯周病の遺伝子リスク因子診断などに基づいて生活習慣の指導、ゲノム創薬、化学療法、遺伝子治療などによるカスタムメイド医療も近い将来というわけにはいかないが、実現するであろうと思われる。

歯周治療の困難さが改めて思い知らされるが、生活習慣病としての認識からも発想を転換して、薬剤の長期投与による危険性や不合理性を回避して、歯周病制御のために持続性のある口腔環境へ人為的に変換させるのはどうだろうか？つまり創物主が他の組織に比べて、不完全な自然治癒、再生力に創造してしまった歯周組織を認めて、歯周病の制御の観点から口腔環境を改造できたら？というわけである。

プラークは歯肉炎症を引き起こす。口腔常在菌を味方にしてプラーク形成を抑制できれば？*S. mutans* は、蔗糖から不溶性グルカンを合成することで歯垢形成を促進する。サイクロデキストランが *S. mutans* の不溶性グルカン合成酵素を低濃度で強力に阻害することが明らかになった。さらにサイクロデキストラン合成酵素を産生する土壌細菌 *Bacillus circulans* が発見され、遺伝子が単離された。そこで口腔常在菌の *S. gordonii* に遺伝子導入し、サイクロデキストラン合成酵素を細胞外に分泌する遺伝子組換え菌株を作成した。遺伝子組換え菌株のリプレイスメント療法によって持続的なプラーク抑制が期待される。また、歯周病原菌 *P. gingivalis* の赤血球凝集因子（上皮細胞定着因子）活性を抑制する ScFv 組換え抗体遺伝子をハイブリドーマからクローニングし、*Bacillus brevis* 宿主で ScFv を大量生産させることに成功しているが、ScFv 遺伝子を *S. gordonii* に導入することも興味もたれる。

唾液は、増殖因子や殺菌因子など多数の生理活性物質を分泌している。一方、唾液線は遺伝子治療の標的臓器として利点が多い。たとえば開口部から遺伝子導入が可能で外科的手術を必要としない。ウイルスベクターを用いないで遺伝子導入も可能であることから感染の耐性化がなく繰り返し治療できる。また、口腔内への有用産物の分泌だけでなく、全

身への供給も期待できる。事実、抗菌作用物質、唾液分泌促進タンパクなどの分泌を増大させたと報告されている。DNA チップ解析技術を応用して老化によって発現が変動する唾液腺遺伝子を探索している。将来、有用な遺伝子導入によって歯周病予防に役立つ唾液成分に改善できると期待している。

機器さえ安価に提供できるようになると、理化学療法は医師指導のもとに自宅での実施が可能と思われる。難治性の病態という意味で歯周病と類似している、帯状疱疹、関節リュウマチ、アトピー、皮膚潰瘍などにレーザー治療が試みられ、治癒促進効果がみられるという。当教室では、歯根膜細胞への過剰な周期的進展力の付加、歯肉細胞への歯周病原菌 LPS 刺激を行い、低出力レーザー照射を行ったところ、炎症性サイトカイン、プロスタグランジン E2、プラスミノゲン活性化因子の産生が抑制され、いずれも遺伝子の転写レベルで効いていることが判明した。また、レーザー照射の生物学的効果の解明の一助として、差分化遺伝子クローニング、マイクロアレイ解析を利用して、骨芽細胞への照射によって変動する遺伝子の探索を試みている。これらの研究は効果の高い副作用のないレーザー治療の開発に役立つと考えられる。

## 培養ヒト顎関節滑膜細胞の MCP-1 産生における TNF- $\alpha$ の影響

### Effect of TNF- $\alpha$ on MCP-1 production in cultured synovial cells from human temporomandibular joint

日本大学松戸歯学部口腔外科学第1講座

<sup>1)</sup>日本大学松戸歯学部生化学講座

<sup>2)</sup>総合病院国保旭中央病院

○戸邊真希子, 小倉 直美, 酒巻 裕之, 鶴見 徹<sup>2)</sup>,  
秋葉 正一<sup>2)</sup>, 安孫子宜光<sup>1)</sup>, 名倉 英明

MCP-1 は、単球の走化性亢進・活性化に関与する、ケモカインであり、慢性関節リウマチ患者の関節組織、滑液中で検出され、関節疾患との関連が示唆されているが、顎関節症における報告はない。一方、TNF- $\alpha$  は、顎関節症患者の滑液中において検出されること、痛みをもつ患者において高値を示すことが報告されている。そこで本研究では、培養ヒト顎関節滑膜細胞（以下、滑膜細胞と略す）を分離・培養し、TNF- $\alpha$  で作用したときの MCP-1 産生と遺伝子発現を検索した。

【方法】 顎関節症患者の関節鏡視下手術および、関節突起骨折患者の観血的手術施行時に、採取した滑膜から outgrowth 法にて得た滑膜細胞を培養し、免疫染色法にて各種細胞マーカーを検索した。また confluent stage の細胞に TNF- $\alpha$  を作用させ、培養上清中 MCP-1 量を ELISA 法にて測定した。さらに MCP-1 の遺伝子発現は RT-PCR 法にて検討した。

【結果および考察】 滑膜細胞は線維芽細胞マーカーとビメンチンで陽性を示した。また培養上清中の MCP-1 量は TNF- $\alpha$  作用時間および作用濃度に依存して増加した。免疫染色において TNF- $\alpha$  を作用させると MCP-1 強陽性と弱陽性の細胞が混在していた。さらに MCP-1 の mRNA 量は TNF- $\alpha$  作用により増加していた。以上の結果から、TNF- $\alpha$  は MCP-1 産生を上昇させること、またこの増加は MCP-1 の mRNA の増加によることが示唆された。今後、滑液サンプル等を用い、顎関節症患者と MCP-1 の関与について検討を加えていく予定である。

Chemokine Production in Synovial Fibroblasts from Human TMJ by IL-1 $\beta$   
N OGURA\*, M. TOBE, H. SAKAMAKI, H. NAGURA, Y. ABIKO, T. KONDO  
(Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Chiba, Japan)

Synovitis in temporomandibular joint (TMJ) disorders (TMD) has been characterized by increased infiltration of inflammatory cells. However, the mechanism by which these inflammatory cells are recruited into synovial tissues is not completely elucidated in TMD. Chemokines, a class of cytokines, associated with chemotaxis and leukocyte activation. In this study, we examined productions and gene expressions of chemokines (IL-8, GRO- $\alpha$ , SDF-1 $\alpha$ , MCP-1, MIP-1 $\alpha$ , $\beta$ , RANTES) in synovial fibroblasts treated with IL-1 $\beta$  detected in synovial fluids from TMD patients. Synovial fibroblasts were isolated by the outgrowth, and examined cell markers by the immunocytochemistry. The concentrations of chemokines were measured using ELISA kits. The gene expressions of chemokines were analyzed by real-time PCR method. Synovial fibroblasts were positive for prolyl 4-hydroxylase and vimentin which are fibroblast markers. In contrast, markers for macrophage, dendritic cells, and HLA class II antigen were negative. When the cells were treated with IL-1 $\beta$  for 24 hours, IL-8, GRO- $\alpha$ , MCP-1 and RANTES were increased by IL-1 $\beta$ . SDF-1 $\alpha$ , MIP-1 $\alpha$  and -1 $\beta$  were not detected in synovial fibroblasts treated with or without IL-1 $\beta$ . IL-8, GRO- $\alpha$  and MCP-1 were increased in synovial fibroblasts treated with IL-1 $\beta$  for 4 hours. RANTES was not detected after 4 hours, whereas increased after 8 hours by IL-1 $\beta$  stimulation. Furthermore, mRNA levels of IL-8, GRO- $\alpha$ , MCP-1 and RANTES were increased by IL-1 $\beta$ . These findings suggest that certain types of chemokines may associate with the recruitment of inflammatory cells into synovium with TMD. Supported by Grant-in-aids for Scientific Research (c) (11672017 and 14571915) from Japan Society for the Promotion of Science.

## 直線偏光近赤外線照射における精神性 発汗について

日本大学松戸歯学部歯科麻酔学教室  
○村田晃一・卯田昭夫・加來洋子  
向後博仁・山口秀紀・渋谷 勉

(緒言) 低出力レーザーや、直線偏光近赤外線の星状神経節近傍照射 (polarized infrared ray irradiation near the stellate ganglion : PIRISG) は、局所麻酔薬使用の星状神経節ブロックと同様な効果が得られ、照射により疼痛の軽減や皮膚温の上昇などが報告されている。今回、PIRISGが、手掌発汗に与える影響について検討した。

(方法) 同意の得られた健康成人 (本学部学生) を対象とした。直線偏光近赤外線照射装置 (スーパーライザー HA-550、東京医研社製) を使用し、星状神経節部位に照射装置を固定し左右それぞれ14分間ずつ計28分間照射した。出力1800mW 80%、1秒照射-4秒休止とした。局所発汗量測定は局所発汗量連続記録装置 (Kenz Perspiro OSS-100 : スズケン社製) を使用し左側拇指球部に装着した。発汗量測定は、5分間安静 (安静時) にし、5分間口答による暗算の精神的負荷 (精神的負荷時)、PIRISG照射時、再度5分間の精神的負荷時 (PIRISG後精神的負荷時) および5分間安静 (PIRISG後安静時) についてそれぞれ行った。

(結果および考察)

精神的負荷時およびPIRISG後精神的負荷時では、発汗量の増加が認められた。PIRISG後安静時の発汗量の抑制効果はみられなかった。

野中らは、1800mWの60%、2秒照射-4秒休止で左側星状神経節15分照射にて両側の拇指での精神性発汗の減少を認めている。暗算による精神性負荷は、個人差や再現性に劣ることや、負荷による慣れなどがあげられる。本研究では、対象が学生であり暗算負荷が不正解への不安を助長したことも考えられ、PIRISG後安静時の発汗量は抑制されなかったものと思われる。今後、スーパーライザーの照射条件の相異による検討とともに、他の精神的負荷を使用した場合の発汗量の変動におよぼす影響についても行われなければならない。

(文献) 野中明彦ら : 臨床麻酔, 25(1) : 33-36, 2001

**Study on self-etching primer comprised of amino acid derivatives. N. NISHIYAMA\*1,  
K. KOMATSU1, H. TESHIMA1, K. NEMOTO1, and K. SUZUKI2, 1 Nihon University**

**School of Dentistry at Matsudo, Japan, 2 Okayama University Graduate School, Japan**

Objective: In this study, we designed a series of three N-methacryloyl-w-amino acids with different methylene numbers (MN) for a self-etching primer. The bond strength of the resin to the dentin primed with the NMwA solution was examined. Methods: The self-etching primers were prepared after dissolving the 5 mol% of NMwA to water. After the surface of the fresh bovine tooth was grounded by silicon carbide paper under a stream of water, the dentin surface was primed with the NMwA solution for 30 sec and was then air-blown. A polyethylene ring was then mounted on to the dentin surface. Immediately thereafter, the Clearfil Mega Bond (Kuraray) was applied to the dentin surface inside the ring, the dentin surface was then air-blown. After the visible light was irradiated for 10 sec by using Quick light (VL-1, Morita), the Clearfil APX (Kuraray) was, immediately, filled into the inside of the ring and the visible light was then irradiated for 30 sec. The specimen was stored in water at 37 °C. After one day, the tensile bond strength of the resin to the dentin was measured by using the tensile testing machine (DCS-2000, Shimadzu). Results: When the composite resin was adhered to the dentin without the primer pre-treatment, the bond strength of the adhesive resin to the dentin was 2 MPa. However, when the NMwA primers were applied to the dentin, the noticeable higher bond strength was obtained, NMGly (MN=1): 23.6MPa; NMbAla (NM=2): 24.0 MPa; NMVa (MN=4): 21.2 MPa (Scheffe's test,  $p<0.01$ ). Conclusions: The application of the NMwA solution used as a self-etching primer resulted in the increase in the bonding at the adhesive resin and the dentin. Part of this work was supported by a grant-in-aid for Developmental Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture in Japan (#13470421).

アミド系モノマーからなるセルフエッチングプライマー

(第1報) - NMglyの濃度が接着強さにおよぼす影響 -

○西山典宏, 小松光一, 高橋邦暢, 根本君也,  
鈴木一臣<sup>1</sup>

日大・松戸歯・理工・口科研, <sup>1</sup>岡大・院・生体材料

Self-etching primer comprised of amide monomer (Part 1) - Effect of NMgly concentration in aqueous solution on bond strength of resin to dentin -, N.NISHIYAMA, K.KOMATSU, K.TAKAHASHI, K.NEMOTO, K.SUZUKI<sup>1</sup>, Nihon University at Matsudo, <sup>1</sup>Okayama University Graduate school

### [緒言]

演者らは、これまでN-メタクリロイル- $\omega$ -アミノ酸 (NM $\omega$ A) 水溶液を脱灰象牙質にプライマーとして作用させた場合の象牙質に対するレジンの接着強さおよびNM $\omega$ Aと象牙質コラーゲンとの相互作用の詳細について検討し、接着強さと相互作用の強さとの間には強い相関があることを報告してきた。

本報告では、N-メタクリロイルグリシン (NMgly) をセルフエッチングプライマーの酸性モノマーとして歯質に作用させた場合のレジンの接着強さを測定し、その有用性について検討した。

### [材料および方法]

#### 1. NMglyの合成

NMglyの合成は以下の方法に準じて行った。すなわち、攪拌器を備えた反応槽に水 26 ml, 水酸化ナトリウム 0.23 molを加え、これにグリシン 0.1 molを溶解した後、反応槽を氷冷しながらメタクリル酸クロリド 0.1 molを滴下し、グリシンのアミノ基にメタクリル酸クロリドを縮合させた。反応終了後、反応層に濃塩酸を加えて、反応層のpHを1以下とし、酢酸エチルを用いて反応層から合成物を抽出した。この抽出液に無水硫酸ナトリウムを加えて脱水した後、これを濾別し、溶媒を減圧下で留去した。残留物に酢酸エチルおよびn-ヘキサンを加え、NMglyの粗結晶を得た。得られた粗結晶を真空乾燥させた後、これをベンゼンに溶解し、NMglyを再結晶化させた。

#### 2. NMglyプライマー溶液の調整

NMglyを蒸留水に溶解し、濃度の異なる4種類のNMglyプライマー溶液を調製した。NMglyの濃度は1, 3, 5, 7 mol%とした。

#### 3. 歯質に対するコンポジットレジンの引張接着強さの測定

新鮮ウシ抜去前歯をシリコンカーバイトペーパー (#400および#600)を用いて注水下で平滑に研磨し、新鮮エナメル質を露出させた。このエナメル質研磨面にポリエチレンリング (内径: 3.8 mm, 高さ: 2.0 mm) を仮着し、その内面にNMglyプライマー溶液を30秒間作用させ、10秒間エアードライさせた。その表面にクリアフィルメガボンド (クラレ) を塗布

し、3秒間エアードライした後、10秒間光照射 (クイックライト, UL1, モリタ) した。その後ただちに、クリアフィルAP-X (クラレ) を充填し、30秒間光照射して試験体を作製した。試験体を室温に5分間放置した後、37°C水中に浸漬した。24時間後、コンポジットレジン上部に黄銅製アタッチメントをシアノアクリレート系接着剤で固定し、接着試験用アタッチメントを備えた万能試験機 (DCS-2000, 島津) を用い、引張速度 2 mm/minの条件でエナメル質に対するレジンの引張接着強さを測定した。なお、試験体はそれぞれの条件につき10個作製した。

また、上記方法に準じてNMglyプライマー溶液で処理した歯冠象牙質に対するレジンの接着強さを測定した。

### [結果および考察]

NMglyプライマー溶液で処理したエナメル質および象牙質に対するレジンの接着強さを図1に示した。

エナメル質に対するレジンの接着強さはプライマー溶液中のNMglyの濃度が高くなるにつれて上昇し、5 mol%のとき最大値16.0 MPaを示した。同様に象牙質においてもNMglyの濃度が5 mol%のとき、最大値23.6 MPaを示した。

以上の結果から、NMglyを用いたセルフエッチングプライマーは歯質へのレジンの接着強さを向上させる効果を有すること、その効果はエナメル質より象牙質の方が高いことがわかった。

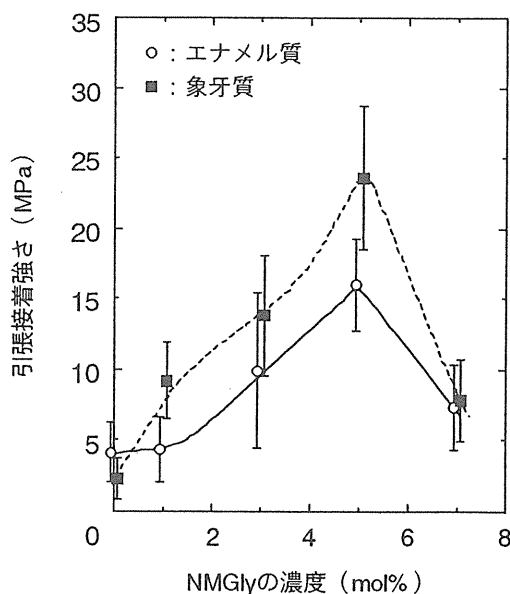


図1 プライマー溶液中のNMglyの濃度が接着強さにおよぼす影響

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 (平成13-15年度基盤研究, 13470421) によって行った。



### Effect of Collagen Function on Bonding of Resin to Dentin

N. NISHIYAMA<sup>1\*</sup>, Y. TANIMOTO<sup>1</sup>, K. KOMATSU<sup>1</sup>, K. NEMOTO<sup>1</sup>, K. SUZUKI<sup>2</sup> (<sup>1</sup>Dept. of Dental Materials, Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Chiba, Japan; <sup>2</sup>Dept. of Dental Materials, Okayama University, Okayama, Japan)

In this study, the effect of the degree in the dissociation of the carboxylic acid of the side chain in the dentinal collagen on the bond strength of resin to the acid-etched dentin were examined. This was conducted by varying the pH values of the HEMA primer's aqueous solution.

Preparation of HEMA primer solution: The HEMA primer solutions with different pH values were prepared by dissolving 30 % HEMA to aqueous solutions (pH=1.5, 2.0, 3.0, and 6.6). Measurement of bond strength: After the grounded dentin of the bovine tooth was etched with 40 % phosphoric acid for 30 s, the dentin surface was treated with HEMA primer solution. Clearfil New Bond was applied, and Clearfil SC-II was adhered to the dentin. After immersing the specimen into water at 37 °C, the bond strength of resin to the dentin was measured. NMR observation: The HEMA and the model compound for collagen, oligopeptide (HN-Pro-Hyp-Gly-Pro-Arg-Gly-Pro-Asp-Gly-COOH) were dissolved in 0.600 g of non-acidic or acidic aqueous solution. The <sup>13</sup>C NMR spin-lattice relaxation time,  $T_1$ , observation of the carbons attributed to the HEMA and the oligopeptide was conducted both alone and in the presence of them using an EX 270 spectrometer (JEOL).

When an aqueous solution with a pH value of 6.6 was used for the HEMA primer, the bond strength of resin to the dentin was 11.3 MPa. However, by decreasing the pH value of the primer's aqueous solution from 6.6 to 2.0, the bond strength increased gradually until a value of 15.5 MPa was achieved. In addition, when the pH value of the collagenous solution was decreased, the significant reduction in the  $T_1$  of the ester carbonyl carbon of the HEMA was observed. This result indicated the interaction the carbonyl group of the ester portion in the HEMA and the oligopeptide became stronger. The inhibition in the dissociation of the carboxylic acid of the side chain of the collagen increases the bond strength and the interaction strength.

本研究では、象牙質側鎖官能基であるカルボキシル基の解離の程度が接着強さにおよぼす影響を HEMA プライマー水溶液の pH を変化させることによって検討した。

HEMA プライマー水溶液の調整: 塩酸を加えて調製した pH の異なる水溶液 (pH=1.5, 2.0, 3.0, 6.6) に HEMA を 30 % 溶解して調製した。接着強さの測定: 研磨歯冠象牙質を 40 % リン酸水溶液で 30 秒間処理し、水洗、乾燥した。この脱灰象牙質に HEMA 水溶液を 30 秒間作用させ、乾燥した後、クリアフィルニューボンドを塗布し、クリアフィル SC-II を充填した。試験体を 37°C 水中に 24 時間浸漬した後、象牙質に対するレジンの接着強さを測定した。NMR の測定: HEMA とコラーゲンモデル化合物、オリゴペプチド (HN-Pro-Hyp-Gly-Pro-Arg-Gly-Pro-Asp-Gly-COOH) を 0.600 g の pH の異なる水溶液に溶解して試料とし、HEMA に帰属されるカーボンの縦緩和時間を測定した。NMR の測定には EX 270 (JEOL) を用いた。

HEMA プライマー水溶液を調製する際に pH が 6.6 の水を用いた場合、象牙質に対するレジンの接着強さは 11.3 MPa であった。しかし、HEMA プライマーの水溶液の pH が低下するにつれて、レジンの接着強さは上昇し、水溶液の pH が 2.0 で 15.5 MPa に達した。また、HEMA とオリゴペプチドとの相互作用の強さは、両者を共存させる水溶液の pH が低下するにつれて強くなり、HEMA エステルカルボニル基がオリゴペプチドと相互作用を起こすことがわかった。以上の結果から、コラーゲン側鎖カルボキシル基の解離を抑制すると、レジンの接着強さおよび相互作用の強さが増大することがわかった。

**Design of Self-Etching Primer for Tooth adhesion. Part 1 Effect of Additional Amounts of NMEP. N. NISHIYAMA, H. TESHIMA, M. NOMURA, N. NEMOTO, AND K. SUZUKI\*. (Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Matsudo, Chiba, \*Okayama Graduate University, Okayama, JAPAN)**

**Objective**

Previously, we designed a novel self-etching primer comprised of a series of three N-methacryloyl- $\omega$ -amino acids with different methylene chain lengths (NM $\omega$ A), and examined the effect of the methylene number in the NM $\omega$ A on the bond strength of the adhesive resin to the tooth. However, the bond strength of the resin to the enamel was below 16 MPa, even though we obtained the bond strength of above 20 MPa to the dentin. This result suggested that the demineralization of the crystallized hydroxyapatite in the enamel with the carboxylic acid in the NM $\omega$ A was limited.

In this study, we synthesized the N-methacryloyl amino ethyle phosphonic acid (NMEP). The effect of the additional amount of NMEP to the N-methacryloyl glycine (NMGly) aqueous solution on the bond strength of the resin to the tooth was examined.

**Materials and Methods**

Synthesis of NMGly and NMEP: The NMGly and the NMEP were synthesized by condensing the methacryloyl chloride to the amine in the Glycine and 2-Amino ethyl phosphonic acid in a sodium aqueous solution. Preparation of NMGly-NMEP solution used as a self-etching primer: The NMEP was dissolved in 1 g of the 5 mol% NMGly aqueous solution. The additional amounts of NMEP were 0, 0.35, 0.7 and 1.4 mmol. Adhesion test: The surface of the fresh bovine tooth was grounded by #600 silicon carbide paper under a stream of water, to obtain the fresh enamel surface. After the enamel surface was primed with the NMGly-NMEP solution for 30 seconds, the surface was air-blown. A polyethylene ring was then mounted on to the surface. Thereafter, the Clearfil Mega Bond (Kuraray) was applied to the enamel surface inside the ring, and the surface was then air-blown. After the visible light was irradiated for 10 seconds by using Quick light (VL-1, Morita), the Clearfil APX (Kuraray) was, immediately, filled into the inside of the ring and the visible light was then irradiated for 30 seconds. The specimen was stored in water at 37 °C. After one day, the tensile bond strength of the adhesive resin to the enamel was measured by using the tensile testing machine (DCS-2000, Shimadzu). We also measured the bond strength of the resin to the dentin according to same procedure with enamel.

**Results and Discussion**

The bond strength of the adhesive resin to the primed-enamel increased to 16 MPa to 23.8 MPa by increasing the additional amount of NMEP to the NMGly solution from 0 mmol to 1.4 mmol. However, the bond strength of the resin to the primed-dentin dropped down from 22.2 MPa to 14.4 MPa when the additional amount of the NMEP was increased from 0.7 mmol to 1.4 mmol.

From these results, it is concluded that we can obtain the bond strength of above 20 MPa to both enamel and dentin when the proper concentration of the NMEP to the NMGly solution was selected.

Part of this work was supported by a grant-in-aid for Developmental Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture in Japan (#13470421).

## セルフエッチングプライマーの加水分解安定性

日本大学松戸歯学部理工学講座

\*日本大学松戸歯学部保存学 I 講座(保存修復学)

○ 西山典宏 藤田 光\* 池見宅司\* 根本君也

### Hydrolytic Stability of Self-Etching Primer

Department of Dental Materials, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

\*Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry at Matsudo

○ NISHIYAMA Norihiro, FUJITA Kou\*, IKEMI Takuji\*, NEMOTO Kimiya

**[目的]** セルフエッチングプライマー接着システムは操作が簡便で、安定した接着強さが得られることから広く用いられている。しかし、セルフエッチングプライマーの保管温度が高くなると、また保管時間が長くなると、歯質に対するレジンの接着強さが大きく低下することが報告されている<sup>1)</sup>。

本研究では、セルフエッチングプライマーに含まれるメタクリル酸エステルの変質の様相を調べることを目的とし、クリアフィルメガボンドプライマーを 37°C 恒温槽に所定時間保管した後、セルフエッチングプライマーの <sup>13</sup>C NMR スペクトルを経時的に測定し、セルフエッチングプライマーに含まれるメタクリル酸エステルの加水分解安定性について検討した。

**[材料および方法]** メガボンドプライマー(クラレ) 3.4 g に重水 0.6 g を加え、37°C 恒温槽に 1, 3, 5, および 7 週間保管した後、メガボンドプライマー水溶液の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定した。また、重水 20 % 水溶液に塩酸を加えて調製した酸性水溶液 (pH=0.98 および 2.05) に HEMA を溶解し、37°C 恒温槽に保管した後、HEMA の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定した。NMR の測定には EX 270 スペクトロメーター (日本電子) を用いた。

**[結果および考察]** メガボンドプライマー水溶液の <sup>13</sup>C NMR スペクトルを測定した結果、<sup>13</sup>C NMR ピークは HEMA と MDP を構成しているカーボン核に帰属され、メガボンドプライマーの主成分は HEMA と MDP であることがわかった。

メガボンドプライマー水溶液を 37°C 恒温槽に保管すると、メタクリル酸およびエチレングリコールのカーボン核に帰属される NMR ピークが観測され、それらのピーク強度は保管時間が長くなるにつれて増大した。これは、HEMA のエステル基が加水分解し、副生成物としてメタクリル酸およびエチレングリコールが生成されたためと考えられる。メタクリル酸エステルのエステル基の加水分解速度はセルフエッチングプライマーを保管するときの温度に強く依存することから、セルフエッチングプライマーを使用しないときは出来るだけ冷蔵庫に保存することが肝要であると考えられる。

以上の結果から、セルフエッチングプライマーは経時的に変質するので、出来るだけ早く使い切ることが大切であると考えられる。

この本研究は、文部科学賞科学研究費補助金(平成 13-15 年度基盤研究, 13470421)によって行った。

文献 1) 岡崎恭子: 光重合型レジンに関する研究—とくに 2 ステップシステム製品の保管温度が象牙質接着強さにおよぼす影響—, 日歯保存誌, 43(6):

Bonding Mechanisms and Bond Strength a Gly-EP Self-etching Adhesive  
N. NSHIYAMA\*1, and NEMOTO 1, H. TESHIMA 1, and K SUZUKI 2,  
1 Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Matsudo, Chiba, Japan,  
Okayama University, Japan

**Objective:** In this Study, we synthesized the N-methacryloyl glycine (Gly) a N-methacryloyl ethyl phosphonic acid (EP) for a self-etching primer. The bonding mechanism and bond strength of resin to the tooth primed with the Gly-EP solution was examined.

**Methods:** 1. Reactivity of the phosphonic acid in the EP with tooth component: After 60 mg of the hydroxyapatite (HAP 200) or dentin particle was suspended in 600 mg of the Gly-EP solution, the carbon-13 NMR spectrum of the Gly-EP solution was observed with or without the teeth components by using an EX 270 spectrometer (resolution: 0.009ppm). 2. Bond strength of resin to tooth: The bond strength of resin measured after adhering Clearfil MEGA Bond and Clearfil AP-X to the grounded tooth that had been primed with Gly-EP solution.

**Results:** The adhesion of hydroxyapatite or dentin to the Gly-EP solution resulted in the shift of the NMR peak assigned to the methylene carbon bonded to the phosphonic acid in the EP to the lower field by 1.24 or 1.37 ppm, respectively (Scheffe's test,  $P < 0.005$ ). This shift was due to the hydroxy group, whose pKa value is 1.8, of the phosphonic acid in the EP preferentially forming an acid-base interaction with the calcium cation in the tooth component. This finding was due to the fact that the NMR peak of the discussed methylene carbon should shift to the lower field by approximately 2.5 ppm when both two hydroxy groups of the phosphonic acid reacted with the calcium cation.

**Conclusion:** The application of the Gly-EP solution promotes the bond strength of over 20 MPa to both enamel and dentin when proper concentrations of EP are utilized. Part of this work was supported by a grant-in-aid for Developmental Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture in Japan (#13470421).

アミド系モノマーからなるセルフエッチングプライマー

(第4報) メチレン鎖長の異なる NM $\omega$ P の合成

○西山典宏<sup>1,2</sup>, 野村 充<sup>1</sup>, 手島英貴<sup>1</sup>, 根本君也<sup>1,2</sup>, 鈴木一臣<sup>3</sup>

<sup>1</sup>日大・松戸歯・理工, <sup>2</sup>日大・口科研, <sup>3</sup>岡大・院・生体材料

Self-etching primer comprised of amide monomer

(Part 4) Synthesis of NM $\omega$ P with different methylene chain length

N. NISHIYAMA<sup>1</sup>, M. NOMURA<sup>1</sup>, H. TESHIMA<sup>1</sup>, K. NEMOTO<sup>1</sup>, K. SUZUKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nihon University at Matsudo, <sup>2</sup>Okayama University

[ 緒言 ]

演者らは、先にN-メタクリロイルグリシン(NMGly)をセルフエッチングプライマーの酸性モノマーとして歯質に作用させた場合のコンポジットレジンの接着強さおよびNMGlyのカルボキシル基と歯質との相互作用の詳細について<sup>13</sup>C NMR法で検討してきた。NMGly水溶液を歯質に作用させると、象牙質には20 MPa以上のレジンの接着強さが得られたが、エナメル質には16 MPaであった。

本報告では、エナメル質に対するレジンの接着強さを向上させることを目的として、メチレン鎖長の異なる3種のN-メタクリロイル- $\omega$ -ホスホン酸(NM $\omega$ P)を合成し、NM $\omega$ PをNMGly水溶液に添加したセルフエッチングプライマーを歯質に作用させ、NM $\omega$ Pのメチレン鎖長が歯質への接着強さにおよぼす影響について検討した。

[ 材料および方法 ]

#### 1. NM $\omega$ P の合成

攪拌器を備えた反応槽に水 26 ml, 水酸化ナトリウム 0.35 mol を加え、これにメチレン鎖長の異なる $\omega$ -アミノアルキルホスホン酸 0.1 mol を溶解した後、反応槽を氷冷しながらメタクリル酸クロリド 0.1 mol を滴下し、3種の $\omega$ -アミノアルキルホスホン酸のアミノ基にメタクリル酸クロリドを縮合させ、メチレン鎖が1のN-メタクリロイルアミノメチルホスホン酸(NMMP)、2のN-メタクリロイルアミノエチルホスホン酸(NMEP)および3のN-メタクリロイルアミノプロピルホスホン酸(NMPP)を合成した。

#### 2. NMGly-NM $\omega$ P プライマー水溶液の調整

NMGlyを蒸留水に溶解し、5mol%のNMGly水溶液を調製した。つぎにNMGly水溶液を1.00 g計量し、これに0.7 mmolのNM $\omega$ Pを溶解して、NMGly-NM $\omega$ Pプライマー水溶液を調製した。

#### 3. 歯質に対するコンポジットレジンの引張接着強さの測定

新鮮ウシ抜去前歯をシリコンカーバイトペーパー(＃

400 および＃600)を用いて注水下で平滑に研磨し、新鮮エナメル質を露出させた。このエナメル質研磨面にポリエチレンリング(内径:3.8 mm, 高さ:2.0 mm)を仮着し、被着面にNMGly-NM $\omega$ Pプライマー水溶液を30秒間作用させ、10秒間エアードライさせた。その表面にクリアフィルメガボンド(クラレ)を塗布し、3秒間エアードライした後、10秒間光照射(クイックライト, UL1, モリタ)した。その後ただちに、リング内にクリアフィル AP-X(クラレ)を充填し、30秒間光照射して試験体を作製した。試験体を室温に5分間放置した後、37℃水中に浸漬した。24時間後、接着試験用アタッチメントを備えた万能試験機(DCS-2000, 島津)に試験体をセットし、引張速度2 mm/minの条件でエナメル質に対するレジンの引張接着強さを測定した。なお、試験体はそれぞれの条件につき10個作製した。また、上記方法に準じてNMGly-NM $\omega$ Pプライマー水溶液で処理した歯冠象牙質に対するレジンの接着強さを測定した。

[ 結果および考察 ]

NM $\omega$ Pのメチレン鎖長が接着強さにおよぼす影響を図1に示した。

象牙質に対するレジンの接着強さはNM $\omega$ P分子内メチレン鎖長に関係なく、ほぼ一定であったが、エナメル質に対するレジンの接着強さはメチレン鎖長が長くなるにつれて上昇する傾向を示した。

以上の結果から、NM $\omega$ P分子内メチレン鎖長が長くなるとエナメル質に対するレジンの接着強さを向上させることがわかった。

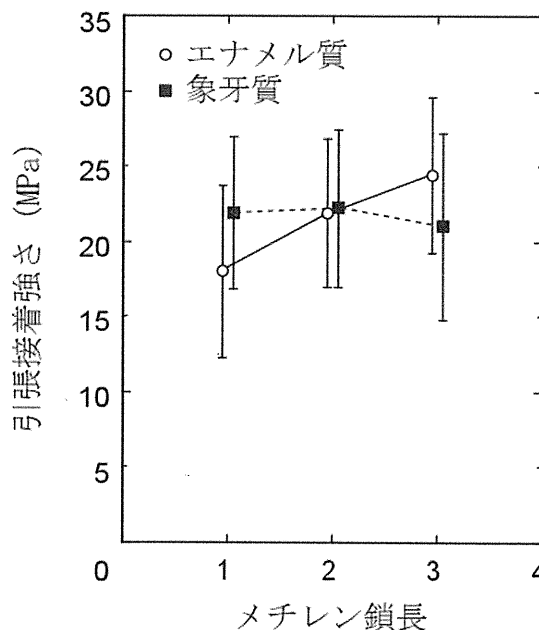


図1 NM $\omega$ P分子内メチレン鎖長が歯質に対するレジンの接着強さにおよぼす影響

本研究は、文部科学賞科学研究費補助金(平成13-15年度基盤研究, 13470421)フロンティア13(2001-2005)によって行った。

# The pKa Effects of Carboxylic Acid in N-Methacryloyl- $\omega$ -Amino Acid on the Bond Strength to the Teeth

Norihiro Nishiyama<sup>1</sup> Yasuhiro Tanimoto<sup>1</sup>, and Kimiya Nemoto<sup>1</sup>

1 : Nihon University School of Dentistry at Matsudo  
2-870-1, Sakaecho Nishi, Matsudo, Chiba 271-8587, JAPAN  
E-mail : norihiro@mascat.nihon-u.ac.jp

## Abstract

We designed a self-etching primer comprised of N-methacryloyl- $\omega$ -amino acid, NM $\omega$ A. The decalcification aspects of the teeth components by the carboxylic acid in the NM $\omega$ A and its effects on the bond strength of resin to tooth were examined. The amount of decalcification by the carboxylic acid in the NM $\omega$ A on the hydroxyapatite or dentin was strongly dependent on the pKa value of the carboxylic acid in the NM $\omega$ A. However, the bond strengths to both the enamel and dentin were not influenced by the amount of decalcification by the carboxylic acid in the NM $\omega$ A. The obtained greater bond strength to dentin than to the enamel was due to differences in the types of adhesion mechanisms, since the NM $\omega$ A not only exhibited an etching-efficacy but also had a priming-efficacy to the collagen exposed by the NM $\omega$ A conditioning.

**Key Words:** Self-etching primer, <sup>13</sup>C NMR, Interaction, Decalcification, N-methacryloyl- $\omega$ -amino acid

## Introduction

It is well understood that the application of a self-etching primer, comprised of acidic and hydrophilic methacrylate, enhances the bonding at the resin-tooth interface [1,2].

Previously, we designed a methacrylamide, N-methacryloyl glycine, NM Gly as a functional monomer for a self-etching primer. Its etching and priming efficacies for tooth bonding were examined [3]. The carboxylic acid in the NM Gly decalcified the enamel and dentin. The application of the NM Gly solution to both the enamel and dentin allowed for the bonding of resin to the tooth.

In this study, we examined the pKa effects of the carboxylic acid in the NM $\omega$ A on the decalcification of the tooth. The effects of the decalcification aspect on the bond strength of resin to the tooth were then discussed.

## Materials and methods

### 1. Materials

A series of NM $\omega$ As, with different methylene numbers, were synthesized by condensing methacrylic chloride to the amine of  $\omega$ -amino acids. The methylene number, as a spacer group, was 1: NM Gly; 2: N-methacryloyl- $\beta$ -alanine, NM $\beta$ Ala; 4: N-methacryloyl-4-amino valeric acid, NMVa.

The hydroxyapatite (HAP 200, Taihei Chemistry) and dentin particles were used. The dentin particles were prepared after a bovine crown dentin had been cut by an air-turbine and then air-dried at 20 °C for one day.

## 2. Determination of pKa value of the carboxylic acid in the NM $\omega$ A

1.5 mmol of NM $\omega$ A was dissolved in 2 ml of 20 mass % deuterium oxide aqueous solutions. Hydrochloric acid or sodium hydroxide was then added to the NM $\omega$ A solution. After the pH values of the NM $\omega$ A solution were measured, the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra for these NM $\omega$ A solutions were then observed by using a JEOL EX 270 spectrometer. The resolution in the chemical shift of the  $^{13}\text{C}$  NMR peak was 0.009 ppm. The hexamethyl-di-siloxane was used as an external reference. The pKa values for the carboxylic acids in the NM $\omega$ As were determined from a titration curve of the carbonyl carbon peak attributed to the carboxylic acid in the NM $\omega$ A.

## 3. Reactivity of the carboxylic acid in the NM $\omega$ A on the hydroxyapatite and dentin

5 mol% of NM $\omega$ A was dissolved into 20 % deuterium oxide aqueous solution. 60 mg of hydroxyapatite or dentin was then suspended in 600 mg of these NM $\omega$ A solutions. After the pH values of the suspensions were measured, the suspension's  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were observed, with or without teeth components. This experiment was done twice. The shift differential of the carbonyl carbon peak assigned to the carboxylic acid in the NM $\omega$ A was determined, before and after the addition of the teeth components. The amount of interacted carboxylic acid on the calcium in the hydroxyapatite or dentin was derived by dividing the shift differential of the above carbonyl carbon peak by the shift differential of the carbonyl carbon peak attributed to the completely undissociated and dissociated carboxylic acids in the NM $\omega$ A.

## 4. Measurement of bond strength

The bond strength of the resin to the tooth was measured as per our previous paper [3]. The bovine tooth was grounded by silicon carbide paper #600 under a stream of water to

obtain a fresh enamel or dentin surface. Next, a polyethylene ring, with an internal diameter of 3.8 mm and depth of 2 mm, was then mounted onto the enamel or dentin surface. The enamel or dentin surface inside the ring was conditioned with a NM $\omega$ A solution, which was prepared by dissolving 5 mol% of NM $\omega$ A in an aqueous solution, for 30 seconds and then air-blown. After Clearfil Photo Bond (Kuraray) was applied to the conditioned surface and after the surface was air-brown, visible light was then irradiated for 10 seconds by using Quick light (UL-1, Morita). Clearfil APX (Kuraray) was immediately filled into the inside of the ring and visible light was then irradiated for 30 seconds. The specimens were left to harden at room temperature for 5 minutes and then stored in water at 37 °C. After one day, the tensile bond strength of the resin to the enamel or dentin was measured under a crosshead speed of 2 mm/min by using a tensile testing machine. The number of specimens for each experiment was 10. Statistical analyses of bond strengths were performed by using Fisher's Protected LSD.

## Results and discussion

### *Reactivity of the carboxylic acid in the NM $\omega$ A on the hydroxyapatite and dentin*

Figure 1 shows the pH dependencies in the chemical shifts of the carbonyl carbon peaks attributed to the carboxylic acids in the NM $\omega$ As. The pKa values of the carboxylic acid in the NM $\omega$ A were determined as 3.5 for NMGLy, 4.5 for NM $\beta$ Ala, and 4.9 for NMVa. The shift differentials of the carbonyl carbon peaks of the undissociated and dissociated carboxylic acids were 3.20 ppm for NMGLy, 4.28 ppm for NM $\beta$ Ala, and 4.93 ppm for NMVa.

The NM $\omega$ A solution's pH values and the shift differentials in the carbonyl carbon peak of the carboxylic acid in the NM $\omega$ A, before and after the addition of teeth components, were summarized in Table 1. The amount of

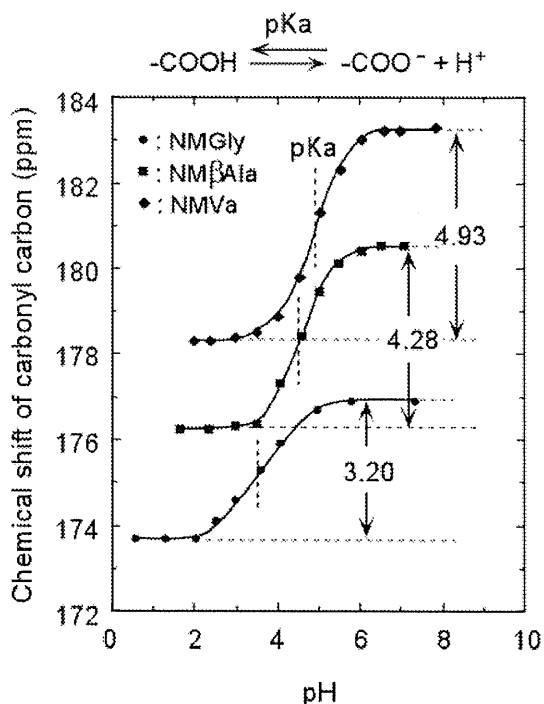


Fig. 1 The pH dependencies of the carbonyl carbon peaks of the carboxylic acid attributed to the NM $\omega$ As.

additional teeth components was 60 mg. The addition of teeth components to the NM $\omega$ A solutions resulted in an increase in the pH value, and allowed for the shift of the carbonyl carbon peak of the carboxylic acid to a lower field. This shift to the lower was due to the fact that the carboxylic acid in the NM $\omega$ A decalcified the calcium phosphate in the teeth components and formed an acid-base interaction. When the pKa value of the carboxylic acid in the NM $\omega$ A was

increased, the shift differential of the discussed carbonyl carbon peak decreased. The amount of interacted carboxylic acid in the NM $\omega$ A on the calcium in the tooth decreased with increasing the pKa value of the carboxylic acid in the NM $\omega$ A, as shown in Figure 2. A greater degree of decalcification of the dentin by the carboxylic acid in the NM $\omega$ A than with the hydroxyapatite was observed, as shown in Figure 2. This difference was probably due to the difference in the crystallinity of the calcium phosphate in the hydroxyapatite and dentin.

*Effect of the amount of interacted carboxylic acid in the NM $\omega$ A on the bond strength of resin to enamel and dentin*

Figure 3 shows the effects of the amount of interacted carboxylic acid in the NM $\omega$ A on the bond strength of the resin to both the enamel and dentin. With the exception of the bond strength to the enamel conditioned by the NM $\beta$ Ala solution, the bond strengths were 15-16 MPa for the enamel and 21-24 MPa for the dentin. The bond strength was not influenced by the amount of interacted carboxylic acid in the NM $\omega$ A on the calcium in the tooth. However, there was a significant difference in the bond strength between the enamel and dentin ( $p < 0.005$ ). The difference in the bond strengths to the enamel and dentin was probably due to the difference in the adhesion mechanisms of the resin. The

Table 1 The NM $\omega$ A solution's pH value and the shift differential in the chemical shifts of the carboxylic acid in the NM $\omega$ A, before and after, the addition of teeth components

	pH	Hydroxyapatite		Dentin	
		pH	Shift differential	pH	Shift differential
NMGLy	1.86	2.98	0.86	3.30	1.12
NM $\beta$ Ala	2.35	3.40	0.39	3.75	0.82
NMVa	2.61	3.63	0.16	4.16	0.68



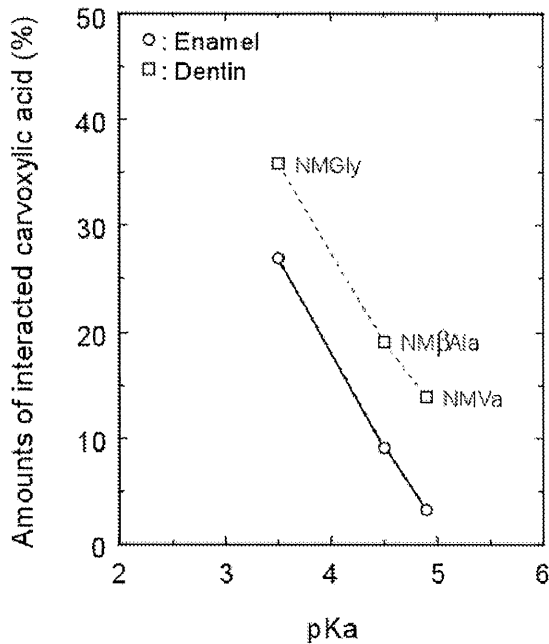


Fig. 2 Effect of the carboxylic acid's pKa value in the NM $\omega$ A on the amount of interacted carboxylic acid in the NM $\omega$ A.

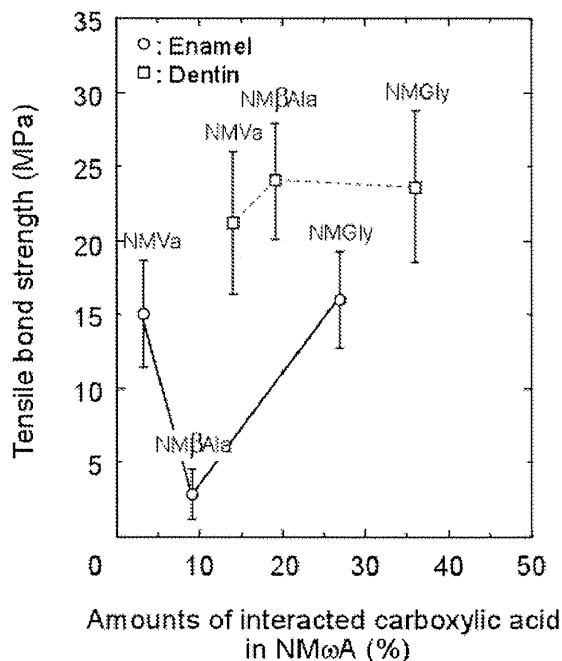


Fig. 3 Effect of the amount of interacted carboxylic acid in the NM $\omega$ A on the bond strength of the resin to both the enamel and dentin primed with NM $\omega$ A solutions.

greater bond strength observed with the dentin than with the enamel was probably due the NM $\omega$ A's priming efficacy to the collagen that was exposed by the NM $\omega$ A conditioning [4].

### Concluding remarks

The application of the NM $\omega$ A solution, which was used as a self-etching primer to the tooth bonding, resulted in an increase in the bond strength of resin to both the enamel and dentin. However, the maximum value of the bond strength to enamel was only 16 MPa. This limitation was due to the decalcification by the carboxylic acid in the NM $\omega$ A on the enamel being limited.

### Acknowledgments

Part of this work was supported by a grant-in-aid for Developmental Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture in Japan (#13470421), Suzuki Memorial Grant of Nihon University School of Dentistry at Matsudo (03-1007) and a Grant from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology to promote 2001-multidisciplinary research projects (in 2001-2005).

### References

1. Watanabe I, Nakabayashi N, Pashley DH. *J Dent Res* 73:1212-1220, 1994.
2. Yoshiyama M, Matsuo T, Ebis S, Pashley DH. *J Dent* 26:609-616, 1998.
3. Yoshida H, Nishiyama N. *Biomaterials* Printing, 2003.
4. Nishiyama N, Asakura T, Suzuki K, Sato T, Nemoto K. *J Biomed Mater Res* 40:458-463, 1998.

Bonding Mechanisms of a Gly-M $\omega$ P Self-Etching Adhesive

N.NISHIYAMA, H.TESHIMA, K.NEMOTO (Nihon University School of Dentistry at Matsudo, JAPAN), K.SUZUKI (Okayama University, School of Dentistry, JAPAN)

**Objective:** In this study, we designed the N-methacryloyl- $\omega$ -aminoalkyl phosphonic acid (M $\omega$ P) and N-methacryloyl glycine (Gly) as a functional monomer for a self-etching primer. The bonding mechanism and bond strength of resin to the tooth primed with the Gly-M $\omega$ P solution was examined.

**Methods:** A series of three M $\omega$ Ps, N-methacryloyl-aminomethyl phosphonic acid (MP), N-methacryloyl-aminoethyl phosphonic acid (EP), N-methacryloyl-aminopropyl phosphonic acid, was synthesized. The bond strength of resin was measured after adhering Clearfil MEGA Bond and Clearfil AP-X to the grounded tooth that had been primed with NMGly- NM $\omega$ P solution for 30 seconds. The Gly-M $\omega$ P solution was prepared after dissolving the 0.7 mmol of M $\omega$ P to 1 g of 5 mol% Gly aqueous solution. **Results:** The addition of M $\omega$ P to the Gly aqueous solution allowed for an increase in the bond strength to enamel from 16 MPa to above 20 MPa (Scheffe's test,  $p < 0.005$ ). This increase was due to the fact that the phosphonic acid in the M $\omega$ P demineralized the enamel. Furthermore, the bond strength to the enamel increased with increasing the number of methylene as a spacer group in the M $\omega$ P. In contrast, the bond strength to dentin was almost same and leveled off at 20 MPa. **Conclusion:** The application of the Gly-M $\omega$ P solution promotes the bond strengths of over 20 MPa to both enamel and dentin when proper concentrations of M $\omega$ P are utilized. Part of this work was supported by a grant-in-aid for Developmental Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture in Japan (#13470421).

## Demineralization Aspects of Tooth by a M $\omega$ P-Gly Self-Etching Primer

N.NISHIYAMA, H.TESHIMA, K.NEMOTO (Nihon University School of Dentistry at Matsudo, JAPAN), K.SUZUKI (Okayama University, School of Dentistry, JAPAN)

**Objective:** In this study, we designed the N-methacryloyl- $\omega$ -aminoalkyl phosphonic acid (M $\omega$ P) and N-methacryloyl glycine (Gly) as a functional monomer for a self-etching primer. The demineralization aspects of the dentin by the M $\omega$ P were examined by using the NMR technique.

**Methods:** A series of three M $\omega$ Ps, N-methacryloyl-aminomethyl phosphonic acid (MP), N-methacryloyl-aminoethyl phosphonic acid (EP), and N-methacryloyl-aminopropyl phosphonic acid (PP), were synthesized. The M $\omega$ P-Gly solution was prepared after dissolving 0.7 mmol of M $\omega$ P to 1 g of 5 mol% Gly aqueous solution. The cut dentin particles of 60 mg were dispersed into 600 mg of the M $\omega$ P-Gly solution. The dentin suspension's NMR spectra were measured by using an EX-270 spectrometer. The bond strength of resin to dentin was measured after adhering Clearfil MEGA Bond and Clearfil AP-X to the grounded dentin that had been primed with M $\omega$ P-Gly solution for 30 seconds.

**Results:** The addition of the dentin particles to the M $\omega$ P-Gly aqueous solution allowed for the lower-field shift of the NMR peak assigned to the  $\alpha$ -methylene carbon bonded to the phosphorus in the M $\omega$ P (Scheffe's test,  $p < 0.005$ ). This peak's shift to the lower field was due to the formation of an acid-base interaction between the hydroxy group in the M $\omega$ P and the calcium, a resultant of the M $\omega$ P demineralizing the dentin. By increasing the methylene chain length in the M $\omega$ P, the amount of the interacted hydroxy group decreased from 111% to 71% (Scheffe's test,  $p < 0.005$ ).

**Conclusion:** The mean value (20 MPa) of the bond strength to the dentin was nearly the same, even though the amounts of the interacted hydroxy group in the M $\omega$ P differed amongst the M $\omega$ P derivatives. Part of this work was supported by a grant-in-aid for Developmental Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture in Japan (#16390565).

# 4-META/MMA-TBBレジンのエナメル質への接着におけるセルフエッチングプライマーの効果—唾液汚染の影響—

○早川 徹, Somsak Sirirungrojyng\*, 葛西一貴\*, 根本君也

(日本大学松戸歯学部理工学教室・口腔科学研究所, \*日本大学松戸歯学部矯正学教室)

## The Effect of Self-etching Primer Treatment in the Adhesion of 4-META/MMA-TBB Resin to Enamel —Influence of Saliva Contamination—

○Hayakawa Tohru/Somsak Sirirungrojyng\*/Kasai Kazutaka\*/Nemoto Kimiyo

(Department of Dental Materials, Research Institute of Science, Nihon University School of Dentistry at Matsudo, \*Department of Orthodontics, Nihon University School of Dentistry at Matsudo)

キーワード：4-META/MMA-TBB レジン, セルフエッチングプライマー, 矯正用ブラケット

### 「研究目的」

4-META/MMA-TBB レジン (スーパーボンド C & B, サンメディカル) は補綴, 矯正領域で幅広く使用されているが, エナメル質への前処理としてはリン酸エッチングが指示されている。我々は, 4-META/MMA-TBB レジンとエナメル質との接着におけるセルフエッチングプライマーの有効性について検討してきた。その結果, リン酸エステル系モノマー含有セルフエッチングプライマーで処理するとエナメル質に対してリン酸エッチングと同等あるいは有意に高い接着強さが得られる事を見出した<sup>1-3)</sup>。しかしながらこれらのデータはいずれも研磨ウシエナメル質を用いたものであり, 表層エナメル質に対する効果やヒトエナメル質に対しての効果については明確にされていなかった。

本研究では, 4-META/MMA-TBB レジンを用いてヒトエナメル質に矯正用ブラケットを接着させる際の市販セルフエッチングプライマーの効果を確認するとともに, ヒトエナメル質表面が唾液で汚染された場合の接着強さについても検討したので以下に報告する。

### 「材料と方法」

矯正治療のために抜歯されたヒト小白歯をアクリル樹脂に包埋後, 頬側面を通常に従いポリッシングクリームで清掃した。その後, 以下に示す手順で矯正用メタルブラケットを接着させた。

1) リン酸エッチング群：ヒトエナメル質をメーカー指示に従い, 4-META/MMA-TBB レジン付属のリン酸エッチング剤で 30 秒間エッチングした。水洗, 乾燥後に, 4-META/MMA-TBB レジンを筆積み

法で用いてメタルブラケットを接着させた。

2) リン酸エッチング+唾液汚染群：ヒトエナメル質をリン酸エッチング剤で 30 秒間エッチングした。水洗, 乾燥後に, エッチング面にヒト唾液を塗布した。30 秒後に圧縮空気ですり唾液を除去した後に, 4-META/MMA-TBB レジンを筆積み法で用いてメタルブラケットを接着させた。

3) 再リン酸エッチング群：前記 2)と同様にしてエナメル質をリン酸エッチングし, 唾液で汚染させた。その後, リン酸で汚染エナメル質に再エッチングを施して, 4-META/MMA-TBB レジンを筆積み法で用いてメタルブラケットを接着させた。

4) セルフエッチングプライマー群：ヒトエナメル質を市販セルフエッチングプライマー (メガボンドプライマー, クラレ) にて 30 秒間処理した。圧縮空気にて乾燥後, 4-META/MMA-TBB レジンを筆積み法で用いてメタルブラケットを接着させた。

5) セルフエッチングプライマー+唾液汚染群：ヒトエナメル質をメガボンドセルフエッチングプライマーで 30 秒間処理した。乾燥後に, セルフエッチングプライマー処理面にヒト唾液を塗布した。30 秒後に圧縮空気ですり唾液を除去した後に, 4-META/MMA-TBB レジンを筆積み法で用いてメタルブラケットを接着させた。

6) 再セルフエッチングプライマー群：前記 5)と同様にしてエナメル質を, メガボンドセルフエッチングプライマーで処理し, 唾液で汚染させた。その後, セルフエッチングプライマーで再度汚染エナメル質を処理して, 乾燥後に 4-META/MMA-TBB レジンを筆積み法で用いてメタルブラケットを接着させた。

上記のいずれかの方法で矯正用メタルブラケットをヒトエナメル質に接着させた後、37℃の水中に1日浸漬した。その後、オートグラフを用いて引張速度 2mm/min で圧縮せん断接着強さを測定した。測定はそれぞれの条件につき、10-12本の試験体を作製して行い、Fisher分散分析を用いて、危険率5%にて統計処理を行った。

#### 「結果ならびに考察」

図1に圧縮せん断接着強さの測定結果を示す。リン酸エッチング処理の場合、唾液汚染なしで約20MPaの接着強さが得られたが、唾液中で汚染されると約15MPaと有意に接着強さは低下した。唾液汚染後に再エッチングすると約17MPaと接着強さは向上したが、唾液汚染なしの場合と比べるとやはり有意に低い値であった。

セルフエッチングプライマー処理の場合、唾液汚染なしで約18MPaとリン酸エッチング処理と有意差のない接着強さが得られた。唾液汚染後でも約17MPaと接着強さの低下はほとんど見られず、再セルフエッチングプライマー処理により約19MPaの接着強さが得られた。

この様にセルフエッチングプライマー処理の場合には、唾液汚染なし、唾液汚染有り、唾液汚染後再セルフエッチングプライマー処理の3条件で接着強さに統計学的な有意差が確認されず、セルフエッチングプライマー処理はリン酸エッチング処理と同等の接着強さが得られることが判明したのみならず、唾液汚染されたエナメル質に対しても接着強さの低下が起こらず有効であることが分かった。リン酸エッチング後およびメガボンドセルフエッチングプライマー処理後のヒトエナメル質表面のSEM観察では、リン酸エッチングではヒトエナメル質表面が脱灰によって粗造になっていたが、セルフエッチングプライマー処理では、ヒトエナメル質表面の脱灰は穏やかであるのが確認された。この表面状態の違いが唾液中の残存量に影響し、その結果接着強さに対する影響が異なったものと考えられるが、詳細については未だ不明である。

接着強さ測定後の破断面の様相を観察すると、リン酸エッチング処理の場合ではいずれの場合にも

エナメル質破壊が多く見られたが、セルフエッチングプライマー処理の場合、唾液汚染なしではエナメル質破壊が確認されたものの、唾液汚染有り、唾液汚染後再セルフエッチングプライマー処理の場合にはエナメル質破壊は見られなかった。

以上、本研究では4-META/MMA-TBBレジンを用いてヒトエナメル質と矯正用ブラケットとを接着させた場合の、市販メガボンドセルフエッチングプライマーの有効性を調べたところ、リン酸エッチングと同等の接着強さが得られたのみならず、唾液汚染により接着強さが低下しないことが判明した。

#### 参考文献

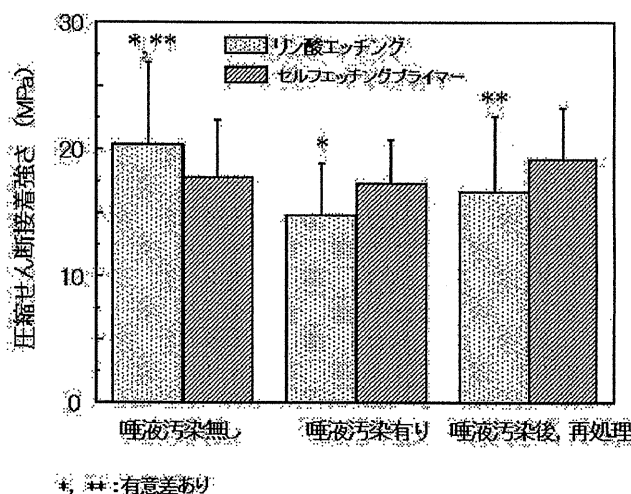


図1 ヒトエナメル質に対する4-META/MMA-TBBレジンの圧縮せん断接着強さ

- 1) 早川 徹 他: 接着歯学, 19(3):181-187, 2001.
- 2) Tohru Hayakawa et al: Journal of Adhesive Dentistry, 4(2), 105-113, 2002,
- 3) Tohru Hayakawa et al: Journal of Adhesive Dentistry, 5(2), 113-120, 2003,

本研究の一部は、文部科学省平成13年度学術フロンティア推進事業の援助を受けた。

## 培養ヒト顎関節滑膜細胞に低出力レーザー照射が及ぼす影響について

○多田 充裕<sup>1</sup>、小倉 直美<sup>2</sup>、戸邊 真希子<sup>2</sup>、酒卷 裕之<sup>2</sup>、内田 貴之<sup>1</sup>、齋藤 孝親<sup>1</sup>、笹原 廣重<sup>1</sup>、名倉 英明<sup>2</sup>、安孫子 宜光<sup>3</sup>

<sup>1</sup>日本大学 松戸歯学部 口腔診断学教室、<sup>2</sup>日本大学 松戸歯学部 第1口腔外科学教室、<sup>3</sup>日本大学 松戸歯学部 生化学教室

低出力レーザーは顎関節症の保存的治療で用いられており、筋障害や疼痛の緩和に有効であるとされているが、その作用機序については不明な点が多い。本研究では、顎関節症患者の関節滑液中で上昇している IL-1 $\beta$  を作用させた培養ヒト顎関節滑膜細胞に、2種類の低出力レーザーを照射し、その効果について検討を行った。

**【方法】** インフォームド・コンセントを行った顎関節突起骨折患者由来の顎関節滑膜細胞を継代培養し、コンフルエントになった細胞に IL-1 $\beta$  を作用させた後、低出力半導体レーザー（松下産業機器）照射群（L1 群）、近赤外線レーザー（東京医研）照射群（L2 群）およびレーザー未照射群（NL 群）に分け、3時間後の培養上清中の IL-6、IL-8 および MCP-1 量を ELISA 法にて測定した。

**【結果および考察】** L1 群では培養上清中の IL-6、IL-8 および MCP-1 は、NL 群と比較して有意に減少していた。また、L2 群では IL-8 は、NL 群と比較して有意に減少していたが、IL-6 は減少したものの有意差は認めず、MCP-1 はほとんど変わらなかった。以上の結果より、顎関節滑膜細胞に低出力レーザーを照射することによって、IL-1 $\beta$  刺激で増加した IL-6、IL-8 および MCP-1 の産生が抑制され、その効果は照射するレーザーの違いによって異なる可能性が示唆された。

## Effect of Low-Level Laser Irradiation on IL-8 Production in Synovial Cells from Human Temporomandibular Joint

M. Ohta<sup>1,4</sup>, N. Ogura<sup>2,4</sup>, M. Tobe<sup>2</sup>, H. Sakamaki<sup>2,4</sup>, K. Ide<sup>1,4</sup>, H. Sasahara<sup>1,4</sup>, Y. Abiko<sup>3,4</sup>,

Department of <sup>1</sup>Oral Diagnostics, <sup>2</sup>Oral Surgery, <sup>3</sup>Biochemistry, and <sup>4</sup>Research Institute of Oral Science, Nihon University School of Dentistry at Matsudo, Chiba, Japan

Biostimulatory effects of low-level laser irradiation (LLLI), such as anti-inflammation and relieving pain against temporomandibular joint (TMJ) disorders, have been reported. However, the molecular based mechanisms are not elucidated yet. Synovial cells are believed to play pathological roles in the development and continuation of inflammation through the release of proteases and oxidative products. Infiltrating cells recruited from blood are mediated by chemotactic factors released by activated synovial cells. IL-8, a member of a chemokine superfamily, has been found in synovial fluid as well as IL-1 $\beta$  from patients with TMJ synovitis.

The purpose of this study is examined the effect of LLLI on the IL-8 production stimulated by IL-1 $\beta$  in human synovial cells. The cells were isolated from TMJ synovial tissues and primary cultured using outgrowth method. The confluent-stage cells were treated with IL-1 $\beta$ , as the same time, LLLI (Linear polarized near infra-red laser; Super Lizer, Tokyo Iken; 645-1,050 nm range) was treated to the cells. The amounts of IL-8 in conditioned medium were measured by ELISA kit. IL-1 $\beta$  induced IL-8 production from synovial cells in a time- and dose-dependent manner. LLLI significantly reduced IL-8 production in early time. The LLLI did not destroy IL-1 $\beta$  and IL-8 directly in the experimental condition. These findings suggest that LLLI may have anti-inflammatory effect on TMJ disorder through the reduction of IL-8 production.

This study was supported in part by A Grants from the Ministry of Education, Culture, Sports, Science, and Technology of Japan to promote Multidisciplinary Research Projects.

## 培養ヒト顎関節滑膜細胞に低出力レーザー照射が及ぼす影響について

### Effects of low-power laser irradiation in cultured synovial cells from human TMJ

日本大学松戸歯学部口腔診断学教室

<sup>1)</sup>日本大学松戸歯学部第1口腔外科学教室

<sup>2)</sup>日本大学松戸歯学部生化学教室

○多田 充裕, 小倉 直美<sup>1)</sup>, 戸邊真希子<sup>1)</sup>, 酒巻 裕之<sup>1)</sup>,  
内田 貴之, 斉藤 孝親, 笹原 廣重, 名倉 英明<sup>1)</sup>,  
安孫子宜光<sup>2)</sup>

低出力レーザーは顎関節症の理学療法で用いられており、筋障害や疼痛の緩和に有効であるとされているが、その作用機序については不明な点が多い。本研究では、低出力レーザーが顎関節症症状改善に有効であるかどうかを検討することを目的とし、滑膜細胞に顎関節症患者の滑液中で高値に検出されているIL-1 $\beta$ を作用させた後に低出力半導体レーザーおよび近赤外線レーザーを照射し、サイトカイン産生に及ぼす影響を検討した。

【方法】 インフォームド・コンセントを行った顎関節突起骨折患者由来の顎関節滑膜細胞を継代培養し、コンフルエントになった細胞にIL-1 $\beta$ を作用させた後、低出力半導体レーザー照射群、近赤外線レーザー照射群およびレーザー未照射群に分け、3時間後の培養上清中のIL-6、IL-8およびMCP-1産生量をELISA法にて測定した。

【結果および考察】 滑膜細胞が産生するIL-6、IL-8およびMCP-1はIL-1 $\beta$ 刺激で増加し、低出力半導体レーザー照射によりIL-6、IL-8およびMCP-1の産生が有意に減少し、近赤外線レーザー照射ではIL-8の産生のみが有意に減少した。以上の結果から、低出力レーザーは滑膜細胞のサイトカイン産生抑制効果があること、レーザーの機種により効力に差があることが認められたが、生体ではレーザーの組織への浸透性の問題もあり、動物などを用いて*in vivo*での影響も検討する必要があると考えられる。



フッ素徐放性レジン系シーラント材とガラスアイオノマー系シーラント材の牛歯エナメル質表面への接着強さの検討

○松根健介, 黒瀬絵里奈, 五島博恵, 山崎道子, 早川徹\*, 根本君也\*, 前田隆秀  
(日大松戸歯・歯・小児歯・口科研, \*歯科理工・口科研)

### 【目的】

乳歯, 幼若永久歯の小窩裂溝におけるシーラント材のう蝕予防効果は数多く報告されている。一方, 未成熟エナメル質酸処理への警告も報告されている。本研究では, 市販レジン系シーラント材, グラスアイオノマー系シーラント材を使用し, エナメル質前処理材(リン酸エッチングおよびコンディショナー)の差異による接着強さの比較を行った。また, 接着界面の観察を電界放射走査電子顕微鏡にて行った。

### 【試料及び方法】

#### 1. 材料

レジン系シーラント材(Toothmate・F1, クラレ, 以下RS), グラスアイオノマー系シーラント材(Fuji III LC, GC, 以下GS)を使用した。

冷凍保存した牛前歯を使用直前に解凍し, 注水下でエナメル質を砥石(#800, 1000)で研磨し被着体とした。

#### 2. 接着試験

研磨エナメル質面にリン酸エッチングまたはコンディショナー処理後, 内径4mm, 厚さ約0.3mmのマスキングテープを貼り付け, 接着面積を規定し2種類のシーラント材をエナメル質に接着させた。レジン硬化後, 37°Cの水中に1日浸漬後, インストロン型万能試験機(TCM-500CR, シンコー)を使用し引張速度2mm/minで引張接着強さを測定した。エナメル質前処理材およびシーラント材の組み合わせは以下に示すとおりであり, 得られた測定値について二元配置分散分析およびシェフイーの多重比較(危険率5%)による統計処理を行った。

- (1) リン酸エッチング + RS
- (2) コンディショナー + GS
- (3) リン酸エッチング + GS
- (4) コンディショナー + RS

#### 3. SEM観察

##### (1)エナメル質処理面

乾燥させた研磨エナメル質面をリン酸エッチングまた

はコンディショナー処理後, アルコール脱水を行い, 酢酸イソアミルで置換後, 臨界点乾燥装置(HCP-1, 日立)にて乾燥を行い, イオンコーター(JFC-1600, 日本電子)により白金蒸着を施し, エナメル質表面を電界放射走査電子顕微鏡(JSM-6340F, 日本電子)にて観察した。

##### (2)シーラント材と研磨エナメル質の接着界面

研磨エナメル質面にリン酸エッチングまたはコンディショナー処理後, 内径3.2mm, 厚さ約2mmのシリコーンリングを仮着し, リング内に各シーラント材を填塞した。硬化後シリコーンリングを撤去し, 37°Cの水中に1日浸漬した。歯を歯軸と平行に切断後, 鏡面研磨を行った。乾燥後, 小型 ECR イオンシャワー装置(EIS-200ER, エリオニクス)を用いて, 1KV, 15mAの条件で30秒間のアルゴンイオンエッチングを行い, イオンコーターにより白金蒸着を施しエナメル接着界面の観察をFE-SEMにて行った。

### 【結果】

#### 1.接着試験

	RS	GS
リン酸エッチング	10.3±4.4 *	6.5±2.9
コンディショナー	4.1±2.1 **	7.6±3.4

単位:MPa

\*: p<0.05, \*\*: p<0.01

#### 2.SEM像

##### (1)エナメル質処理表面

コンディショナー処理の方がリン酸エッチング処理に比べエナメル質の脱灰が穏やかであった。

##### (2)接着界面像

リン酸エッチング処理の方がコンディショナー処理に比較してシーラント材がエナメル質と緊密に接合している様子が観察できた。

### 【まとめ】

エナメル質表面に対する侵襲は, リン酸エッチング処理の方が強かった。RSのエナメル質への接着力は前処理材によって影響を受けると考えられ, GSは前処理材に影響を受けず, GSの物性に影響されることが示唆された。以上の知見を基に, 接着性を損なうことなく, かつエナメル質に侵襲の少ない新しい前処理材を試作し, その結果について検討中である。

本研究の一部は, 文部科学省平成13年度学術フロンティア推進事業によって行った。

**Study on the shrinkage stress of low-viscosity resin during hardening.  
NAOTAKA KAMIYA\*, TOSHIKI MOTOYA, NEMOTO KIMIYA AND  
TAKUJI IKEMI. (Nihon University School of Dentistry at Matsudo,  
Matsudo, Chiba, JAPAN)**

**Objective**

It is considered that minimization of the shrinkage stress is an important factor in successful resin restoration. Because the shrinkage stress cause clinical problems such as micro leakage, displacement of tooth cusp, crack of enamel tissue surrounding restoration and postoperative sensitivity. Recently, various low-viscosity resins with excellent fluidity properties have been developed. By exhibiting a smaller filler-filling factor than conventional composite resins, low-viscosity resins have a larger shrinkage allowance, and so shrinkage stress is expected to be generated around the cavities. However, few researches on the shrinkage stress of low-viscosity resins have been performed because such resins are novel reparation materials. The main objective of the present study was to compare the conventional light cured composite resin and seven commercially available low-viscosity resins with respect to the shrinkage stress of during hardening, the contracted concave depth on the surface after hardening, and the viscosity of these materials.

**Materials and Method**

The low-viscosity resins are *ÆLITE FLO™* (AE, Bisco), *Filtek™ Flow* (FI, 3M), *FLOW line* (FL, Heraeus Kulzer), *Revolution™ Formula 2* (RE, Kerr), *Tetric® Flow* (TE, Ivoclar Vivadent), *WAVE* (WA, SDI), and *XENO FLOW PASTE* (XE, DENTSPLY-Sankin), and the composite resin is *CLEARFIL® AP-X*, (CL, KURALAY) for anterior and posterior teeth. Apparatus for measuring shrinkage stress has a cylindrical cavity mold mimicking a standard Class I cavity. The side wall and the floor of the cylindrical cavity were constituted by a brass cylinder and the brass rod, respectively, and the depth of cavity could be freely determined. The depth of this cylindrical cavity, which changes with polymerization shrinkage during hardening of the composite, was monitored with strain gauge transducer, and the contraction force generated while the depth is kept at a fixed level was measured with a tensile load cell. The size of the cavity was set at 6 mm in internal diameter and 2 mm in depth. After the bonding agent (*CLEARFIL® PHOTO BOND*, KURALAY) was applied to the cavity surface roughened by the carborundum paste (#400), the visible light was irradiated to this cavity surface for 10 sec by using the dental light unit (XL3000, 3M). Samples were then filled to the cavity, compressed for tight contact, and visible light irradiated for 40 sec. The contraction force generated was measured continuously for 60 min from the beginning of visible light irradiation. The shrinkage stress occurring in the cavity was calculated from the measured contraction force and the area of the cavity floor. Samples for the measurement of contracted concave depth were prepared using the same cavity and by the same method as measurement of the shrinkage stress. The observations were made using a high-performance geometric displacement gauge (LE-4000, Keyence).

**Results**

The conclusions were as follows.

1. The shrinkage stress of low-viscosity resins were significantly lower ( $P < 0.05$ ) than conventional light cured composite resin (CL).
2. The contracted concave depth on the surface of low-viscosity resins after hardening were significantly lower ( $P < 0.05$ ) than conventional light cured composite resin (CL).