

平成22年3月31日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2007～2009

課題番号：19791451

研究課題名 (和文) 歯科用合金と高分子材料の長期接着耐久性獲得

研究課題名 (英文) Improvement of bonding durability between dental casting alloys and polymer materials

研究代表者 柳田 廣明 (YANAGIDA HIROAKI)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教

研究者番号：20380925

研究成果の概要 (和文)：本研究は歯科用金属と歯科用高分子材料の接着耐久性に金属表面処理がおよぼす効果とその検討を行うことを目的とした。歯科用鑄造金属と高分子材料との長期接着耐久性は表面処理，材料，金属の組み合わせに大きな影響を受けることが明らかとなった。表面処理層の疎水性が今後の課題である。

研究成果の概要 (英文)：The purpose of this study was to determine bonding durability to dental casting alloys using surface preparations. Within limits of this study, the combination with surface preparations, polymer materials, and metals effect to bonding durability. It is room for improvement to hydrophobic region of bonding layer.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,000,000	0	1,000,000
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,200,000	360,000	2,560,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：補綴理工系歯学

キーワード：接着耐久性，金属表面処理，金属接着性モノマー，表面改質

1. 研究開始当初の背景

歯質がう蝕などにより崩壊または欠損となった場合，人工材料を使用して機能と審美性の回復が必要となる。補綴系歯科臨床においては強度，操作性，加工精度の点や化学的にも比較的安定なことから貴金属を主成分とする合金が選択されることが多い。

一方，歯科臨床において高分子材料は近年開発・進歩が進み，欠かせないものとなっている。補綴系歯科臨床においては可撤性義歯

における人工歯，人工歯肉部や固定式補綴物へ歯冠色を付与する前装用コンポジットレジン，陶材修理用や口腔内に補綴物を固定するための接着剤など多岐にわたり使用されている。

このため金属材料と高分子材料を強固に結合させることは臨床上重要であり，これまでも多くの報告がみられる。近年は金属接着性モノマーの開発とそれを含むプライマーの進歩により，比較的簡便な前処理で接着

させることが可能となってきた。また金属表面を結合性に富む金属やシリカ層に改質する方法も開発され臨床応用されている。

それぞれ初期から短期についての効果については過去に報告があり一定の評価を得ているものの(1)耐久性に乏しい、(2)金属の種類や高分子材料の種類、組み合わせによって効果が低いことが臨床的な問題とされており、エビデンス不足が指摘されてきた。またこれまで口腔内の状況が複雑なこともあり、影響を与える因子が何であるかは明らかにされていなかった。これについて報告者は(1)金属接着性モノマーの効果があるとされる金属においても結合に有利・不利な組成元素があるために差が生じるのではないかと(2)表面改質法の改質表面に対する処理法に問題があるのではないかと、の2つの仮説を立てた。

2. 研究の目的

本研究の目的は歯科用鑄造金属と高分子材料接着において接着前表面処理の長期接着耐久性におよぼす影響を検討することである。金属組成、高分子材料、接着界面の3項目について検討し影響因子を調べる。

金属組成については貴金属と非貴金属について、さらに合金についても合金組成の違いについての検討を行う。高分子材料は無機系フィラー含有コンポジットレジンとフィラー含有なしのレジンについての違いを検討する。接着界面については負荷試験後の破断面について表面解析を行い破断層の特定を行う。

3. 研究の方法

(1) 非貴金属とフィラー含有なし(ノンフィラー)レジンとの接着耐久性

鑄造金属: コバルトクロム合金(ヘレウスクルツアー)、純チタン(ジーシー)の2種を用いた。

表面処理: アルミナサンドブラスト(SAN)、サンドブラスト+アロイプライマー(ALP)、サンドブラスト+AZプライマー(AZP)、サンドブラスト+エステニアオパークプライマー(EOP)、サンドブラスト+MLプライマー(MLP)、ロカテックシステム(ROC)の6種。鑄造金属表面を#600研磨紙で研削した後、上記6種の表面処理を施した。接着面を規制しその周りに置いた真鍮リング中を義歯床用重合レジン(パラプレスバリオ、ヘレウスクルツアー)で満たし加圧重合したものを完成試料とした。³⁷ 水中に24時間浸漬後、半数は直後に半数は熱サイクル試験10,000回後にそれぞれせん断試験に供した(n=7)。得られた平均値と標準偏差に対して統計処理を行った。破断面は光学顕微鏡にて破壊様式を観察した。

(2) 金属の種類を選ばないとされる表面処理による接着耐久性への効果: 合金および純チタンとコンポジットレジンの接着

鑄造金属: 合金タイプ4(ジーシー)、純チタン(ジーシー)の2種を用いた。

表面処理: アルミナサンドブラスト(AIR)、サンドブラスト+アロイプライマー(ALP)、サンドブラスト+MLプライマー、ロカテックシステム(ROC)の4種。

鑄造金属表面に対して4種の表面処理を施した後接着面積を規定して光重合型歯冠修復用コンポジットレジン(セラマージュシステム、松風)をメーカー指示に従い接着させ完成試料とした。³⁷ 水中に24時間浸漬後、半数は直後に半数は熱サイクル試験20,000回後にそれぞれせん断試験に供した(n=8)。得られた平均値と標準偏差に対して統計処理を行った。破断面は光学顕微鏡にて破壊様式を観察した。

(3) 重合様式の異なるノンフィラー型接着剤と純チタンの接着耐久性

鑄造金属: 純チタン(ジーシー)

表面処理: アルミナサンドブラスト、サンドブラスト+アロイプライマー(ALP)、サンドブラスト+MLプライマー(MLP)、ロカテックシステム

接着剤: スーパーボンドC&B(サンメディカル)、マルチボンド(トクヤマデンタル)

鑄造金属表面に対して4種の表面処理を施した後接着面積を規定して規定面周囲に置いた真鍮リングを接着剤で満たし接着させ完成試料とした。³⁷ 水中に24時間浸漬後、半数は直後に半数は熱サイクル試験20,000回後にそれぞれせん断試験に供した(n=8)。得られた平均値と標準偏差に対して統計処理を行った。破断面は光学顕微鏡にて破壊様式を観察した。アルミナサンドブラストとロカテックシステム処理後の金属表面の算術平均粗さ(Ra)をレーザー顕微鏡観察により算出し、統計処理後に比較を行った。

4. 研究成果

(1) 非貴金属とフィラー含有なし(ノンフィラー)レジンとの接着耐久性

結果を図1, 2に示す。

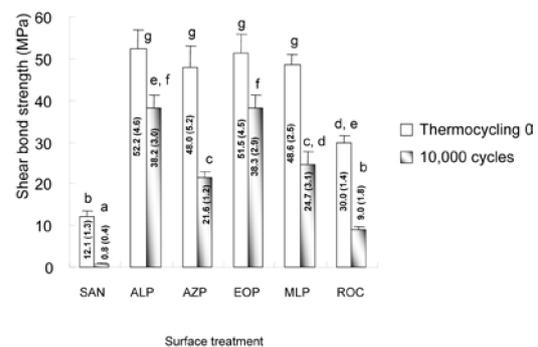


図 1. Co-Cr 合金のせん断試験結果. 同一文字は有意差なし ($p>0.05$).

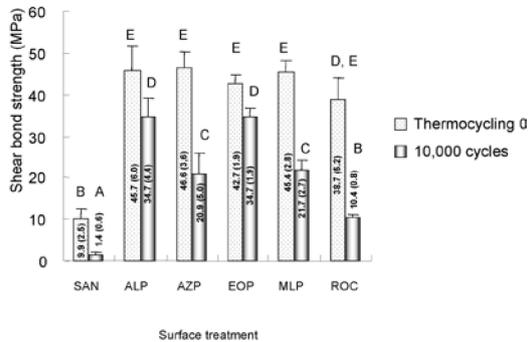


図 2. 純チタンのせん断試験結果. 同一文字は有意差なし ($p>0.05$).

すべての表面処理において熱サイクル試験による低下が認められた. 金属や材料の種類を問わず有効との報告が多い ROC は両金属においてプライマー処理群よりも有意に低い値となった. Co-Cr 合金は純チタンと比較すると酸性モノマーの効果が強く判定された. これは Cr に起因する酸化膜によるものと推測される. Co-Cr 合金は Cr の含有率が高く, これまでも Ni-Cr 合金と比較すると接着性レジンの接着力は高いとの報告がなされており, これに準じたものと思われる. 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate を含む 2 種のプライマーの有効性が顕著に認められたが耐久性には問題を残した. 義歯床用レジンのように流動性, 粘性が高い材料には金属表面酸化膜と結合すると考えられる酸性モノマーを応用した改質法が有効であることが示唆された.

(2) 金属の種類を選ばないとされる表面処理による接着耐久性への効果
貴金属, 非貴金属問わず有効とされる接着システムの効果について検討した. プライマーは含硫黄系モノマーと酸性モノマーを両方含む 2 種である. せん断試験の結果を図 3, 4 に示す.

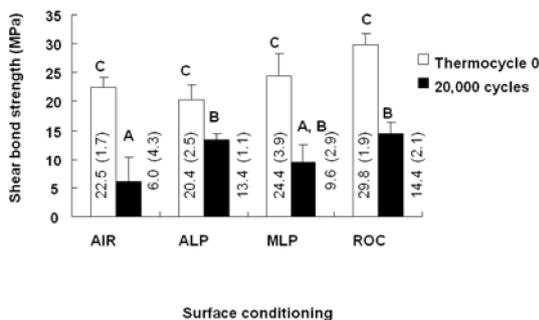


図 3. 金合金タイプ 4 のせん断試験結果. 同一文字は有意差なし ($p>0.05$).

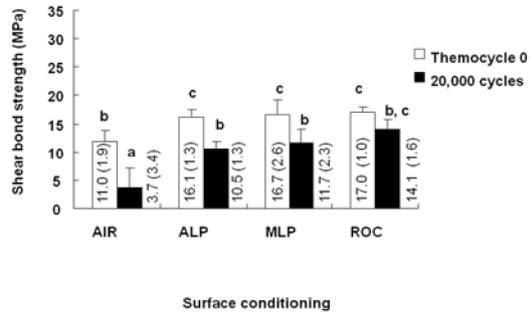


図 4. 純チタンのせん断試験結果. 同一文字は有意差なし ($p>0.05$).

すべての表面処理において熱サイクル試験によって有意に低下した. アルミナサンドブラスト処理のみではタイプ 4, 純チタンともに有意に低い値を示した. サンドブラストにより金属表面の汚染層の除去, 微細な機械的凹凸の付与, 接着面積の増大の効果が考えられるが, 今回の結果からは化学的処理併用の必要性が示された. ALP, MLP ともに含イオウ系モノマーと酸性モノマーを含む. 一般に含イオウ系モノマーは貴金属に, 酸性モノマーは非貴金属に有効とされ, それぞれへの効果を示す報告も多い. ALP は含イオウ系モノマーとして 6-(4-vinylbenzyl-*n*-propyl) amino-1, 3, 5-triazine-2, 4-dithiol, dithione tautomer (VTD) を, MLP は 10-methacryloyloxydecyl 6, 8-dithiooctanoate (MDDT) を含有する. チオン-チオール誘導体である VTD の効果については多くの報告があるが耐水性の問題が一方で指摘されており, 本実験においても耐久性の問題が伺えた. MDDT は末端基にジスルフィド結合を有し, これが還元されチオールとなることで結合すると考えられる. 結合様式としては過去の報告にある VTD 同様に貴金属成分の Au, Ag または Cu への共有結合に近い結合様式と考えられるが合金組成によっては効果が違うとの報告もあり今後の検討が必要である. ROC はシリカで覆われたアルミナ粒子でサンドブラスト処理によりシリカ層を形成する. そこへシランカップリング剤を応用することで化学的結合を得る手法であるが実験 (1) とは違い両方の金属に効果があった. これは高分子材料がコンポジット系であることや過去の報告で焼成陶材やアルミナセラミックスなどの比較的硬い材料についての効果が高いことから金属では

なく高分子材料の性質に左右される可能性が伺えた。

(3) 重合様式の異なるノンフィラー型接着剤と純チタンの接着耐久性
熱サイクル後の結果を表1. に示す。

表1. 熱サイクル後のせん断試験結果.

Preparation	Adhesive SB		MB	
	Mean (SD) (in MPa)		Mean(SD) (in MPa)	
AIR	7.5	D	0.8	A
ALP	20.7	E	2.5	C
MLP	17.1	E	1.2	B
ROC	10.0	D	4.4	C

すべての表面処理においてマルチボンドはスーパーボンドC&Bよりも有意に低い値を示した。スーパーボンドの重合様式はtri-*n*-butylboraneを重合開始材とするもので、マルチボンドはBPO-3級アミンレドックス重合開始剤によるものである。いずれの接着剤も酸性モノマーを含むがマルチボンドではアミンと酸性モノマーによる塩の形成も否定できず、結果として重合率への影響があったのではないかと推測された。表面処理ではプライマー処理群が有意に高い値を示した。ROCの効果は低かった。Raの比較では研磨面とアルミナ、ロカテックのサンドブラスト処理に有意差はなかった。これは金属へのサンドブラスト粒子の残存が考えられる。チタンだけではなく残存した粒子と機能性モノマーの反応が良好に生じたための結果ではないかと推測された。

以上の結果より仮説(1)接着性モノマーは有効とされる金属について元素の種類によってその効果には差があること、については合金組成により差を生じることから正しい可能性が示唆された。(2)表面改質法は改質表面処理に問題があるのではないかと、については高分子材料の種類によるもの、または処理層の問題が示唆され確定はできなかった。

海外では今回評価したシリカによる表面改質が主流であり、高い評価を受けているが今回の結果からは耐久性には問題があることが明らかとなった。また、日本国内で主流であるプライマー法についても合金構成によって効果に差が生じる可能性や耐久性の問題が明らかとなった。

臨床においては“簡便”“手技に左右され

ない”ことがヒューマンエラーを防ぎ安定した結果を生むと思われる。今回評価をおこなったのは比較的簡便なシステムであるが問題が明らかとなった。今後の検討課題として操作性は簡便にしながら接着層の疎水性の向上を獲得することが重要である。今回の研究により接着層の重合率の向上、合金組成に左右されない処理が考えられる。今後の展開として本研究の成果をもとに重合率の向上として界面での重合因子付与の検討、処理については一定の安定した表面層への改質を検討していく予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

①Yanagida H, Tanoue N, Ide T, Matsumura H. Evaluation of two dual-functional primers and a tribochemical surface modification system applied to the bonding of an indirect composite resin to metals. *Odontology* 2009, 103-108. 査読有。

②Matsuda Y, Yanagida H, Ide T, Matsumura H, Tanoue N. Bond strength of poly(methyl methacrylate) denture base material to titanium and cobalt-chromium alloy. *J Adhes Dent*, doi: 10.3290/j.jad.a17550, in press. 査読有。

[学会発表] (計 5件)

①Yanagida H, Tanoue N, Nagano K, Ide T, Atsuta M, Shiono H, Matsumura H. Effects of bonding systems on bond strength to gold alloy and titanium castings. The 2nd joint meeting of the japan prosthodontic society and the greater new york academy of prosthodontics, Tokyo, Japan, 2007 {Program #P-1-1, p.37, 2007}

②Yanagida H, Ide T, Tanoue N, Hisamatsu N, Koizumi H, Matsumura H, Murata H. Shear bond strength between four indirect composites and a monomer-impregnated glass fiber materials, The Third International Congress on Adhesive and Abstracts, p.83, 2008}

③田上直美, 柳田廣明, 澤瀬 隆, 新規PMMA粉末を用いたレジンセメントの評価, 平成21年度秋期第54回日本歯科理工学会学術後援会, 鹿児島, 11月, 2009. {歯科材料器械, 28巻5号, p.245, 2009}

④柳田廣明, 澤瀬 隆, 金属表面処理が歯冠修復用コンポジットレジンと合金の接着耐久性におよぼす効果, 平成21年度第54回日本歯科理工学会学術講演会, 鹿児島, 11月,

2009. {歯科材料器械, 28 卷 5 号, p. 331, 2009}
⑤松田安弘, 柳田廣明, 永野清司, 田上直美,
澤瀬 隆, 歯科用非貴金属と義歯床用および
義歯補修用レジンとの接着における酸性モ
ノマーの効果, 日本歯科技工学会第 31 回学
術大会, 福岡, 11 月, 2009. {プログラム抄
録集, p. 114, 2009}

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

柳田 廣明 (YANAGIDA HIROAKI)
長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教
研究者番号：20380925

(2) 研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし ()

研究者番号：