

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K19142

研究課題名（和文）歯科用合金の接着界面における機能性モノマーの接着機構と併用効果の解析

研究課題名（英文）Analysis of Adhesion Mechanism of Functional Monomers at the Adhesive Interface of Dental Alloys

研究代表者

平場 晴斗（HIRABA, Haruto）

日本大学・歯学部・助教

研究者番号：00800989

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,800,000円

研究成果の概要（和文）：歯科用貴金属合金に対して有機硫黄化合物による表面処理が接着強さの向上に有効である。多くの貴金属合金には、機械的性質の向上を目的として銅を含有している。その銅表面は処理によって変化することが知られているが、それが機能性モノマーの効果に与える影響については不明であった。本研究では、変化した銅表面と機能性モノマーの相互作用について比較検討を行った。本研究の結果から、酸化銅(Ⅰ)の状態であれば有機硫黄化合物が有効であるが、リン酸エステル系モノマーの効果を得られない一方で、酸化銅(Ⅱ)の状態であればリン酸エステル系モノマーが有効であるが、有機硫黄化合物の効果を得られないことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

8020運動により、患者から残存歯を可能な限り削らないで欲しいという要望は年々高まっている。近年、保険収載された接着ブリッジは、歯質の削合が非常に少なく少数歯欠損症例に対して、多くの歯質の保存が可能となる一方で、接着に対する専門的な知識や煩雑な操作を必要とする場面が多い。本研究の結果から、補綴装置のフレームワークに銅を含有する歯科用貴金属合金を用いた際に、強固な接着を得る術式として、洗浄と粗造化を目的としたアルミナブラスト処理によって酸化した銅の効果を得るために、酸性機能性モノマーを有機硫黄化合物と組み合わせて表面処理に用いることを推奨できることを示唆するものであった。

研究成果の概要（英文）：Surface treatment of dental precious metal alloys with organosulfur compounds is effective in improving the bond strength. Many noble-metal alloys contain copper to improve their mechanical properties. This study compared the interaction between the altered copper surface and the functional monomer. The copper oxide surface significantly increased the effectiveness of an acidic functional monomer to shear-bond strengths, while a sulfur-containing monomer was significantly reduced. The surface of the copper immersed as the oxide film eliminated, remarkably increasing and decreasing the effectiveness of a sulfur-containing monomer and an acidic functional monomer, respectively, to improve shear-bond strength. The present results could suggest that sulfur-containing and acidic functional monomers were better to combine after alumina-based airborne-particle abrasion when bonding copper-containing noble-metal alloys with an acrylic resin.

研究分野：歯科補綴学

キーワード：接着 機能性モノマー 表面処理 歯科用金属 歯学

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

歯科用貴金属合金は、優れた展延性や加工性を持つことから、歯科臨床において使用頻度の高い材料のひとつである。歯科用貴金属合金に対して優れた接着性を有する有機硫黄化合物は、プライマーやレジンセメントに含有され、幅広く応用されている機能性モノマーの一つである。また、その使用法に関して、他の機能性モノマーとの併用についても多くの研究がなされている。現在、非貴金属に有効なリン酸エステル系モノマーなどの酸性機能性モノマーとの併用によって、貴金属合金のみならず非貴金属合金の接着耐久性の向上をも図った 1 液性プライマーが臨床応用されている。近年では、歯冠修復物や補綴装置にその優れた審美性からセラミックスや酸化ジルコニウムなどが用いられている。それによる接着対象の多様性にともなって、接着操作の簡略化と強固な接着の獲得を期待し、多種の機能性モノマーを含んだ多目的プライマーが開発されている。しかしながら、複数の機能性モノマーを併用することによる接着機構には不明な点が残されている。

代表者は、歯科用貴金属合金の表面処理における有機硫黄化合物の接着メカニズムに着目し、基礎的な研究として、有機硫黄化合物である 6-(4-ビニルベンジル-*n*-プロピル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール(VBATDT)および 6-メタクリロイルオキシヘキシル 2-チオウラシル-5-カルボキシレート(MTU-6)を用いて、赤外線分光分析による分析を行った。その結果、表面処理前の VBATDT および MTU-6 は、チオン構造を有していたものの、金合金タイプ から破断後のアクリルレジンの接着界面では VBATDT はチオン-チオール構造あるいはチオール構造、MTU-6 はチオール構造に変化し、金合金との化学的接着の関与が示唆されたことを報告している(Hiraba et al., J Oral Sci 59, 511-7, 2017)。しかしながら、金属表面の性状の変化によって、機能性モノマーが受ける影響については不明な点が残されている。

これらの不明な点を解明することにより、歯科用貴金属合金に対して効果的な臨床術式の確立に資するものと考えた。

### 2. 研究の目的

本研究では、歯科用貴金属合金に含有される銅に着目した。銅は貴金属合金の機械的性質向上を目的として含有されている。銅は空气中で酸化銅の被膜を形成し、酸化銅( )を形成する。そして、加熱などの酸化処理によって酸化銅( )を形成する。これは合金に含まれていても生じる。近年、歯科用貴金属合金で製作された装着前の歯冠修復物に対して、表面の清掃と機械的維持の向上を目的として実施するアルミナブラスト処理によって、貴金属合金に含まれる銅が酸化しているとの報告がある。そこで、銅の酸化が機能性モノマーに与える影響を比較検討し、表面性状の分析から、その相互作用を明らかにすることによって、歯科用貴金属合金に対して簡便に強固な接着さを得られる臨床術式の確立を目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 接着試料の製作

本研究で使用する被着試験材料とする対象は、歯科臨床で使用されている歯科用貴金属合金である金合金タイプ IV および金銀パラジウム合金であり、それらに含有されている銅である。歯科用貴金属合金による補綴装置ならびに試料はロストワックス法で製作される。本研究で用いた銅(99.9%)は、直径 10 mm の円柱状の試料を厚さ 3 mm に機械加工にて切断することで円形平板試料にして使用した。なお切断に際しては、発熱に留意し低速精密切断を行い規格化された試料の製作に注力した。被着面は、機械的嵌合力による接着を極力排除するために耐水研磨紙 #1500 にて研削を行った後、アセトン溶液中にて超音波洗浄を行った。

#### (2) プライマーの選択

有機硫黄化合物(MTU-6)およびリン酸エステル系モノマー(MDP)の歯科用貴金属合金に対する有効性については、申請者が過去に先駆的な研究として報告している(Hiraba et al., J Oral Sci 59, 511-7, 2017; Hiraba et al., J Prosthodont Res 63, 95-99, 2019)。本研究では、歯科用貴金属合金を構成する銅に対し有効である MTU-6 を含有するプライマー、ならびに非貴金属に有効な MDP を含有するプライマーを用いた。

#### (3) 装着材料の選択

接着材料として、機能性モノマーを含有しないトリ-*n*-ブチルホウ素重合開始型メタクリルレジン(MMA-TBB レジン)を用いた。

#### (4) 表面処理

表面処理の状態によって 4 群に分けた。研削のみの群、研削後の試料に対して、400 の電気炉にて 4 分間加熱した群、加熱後に濃塩酸に 1 時間浸漬させた塩酸処理群、加熱および濃塩酸に浸漬後に再度 400 の電気炉にて 4 分間加熱した群である。それら 4 群それぞれに MTU-6 または

MDP を含むプライマーによる処理を行った。

#### (5) 接着試験

接着試験としてせん断接着試験を選択し、ISO/TR11405 に準じ、クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min の条件で行った。試験試料の製作は、表面処理後の試料に対して内径 5 mm の穴を開けたマスキングテープを用いて接着面積を規定し、ステンレス鋼製 (SUS303) リング (内径 6 mm, 高さ 2 mm, 厚さ 1 mm) を設置し、MMA-TBB レジン を筆積み法にて充填した。MMA-TBB レジンの硬化後、試験体を 37 精製水中に 24 時間保管し、せん断接着強さを測定した。またせん断接着試験後の試料に対し光学顕微鏡を用いて破壊形態の解析を行った。

#### (6) 表面分析

本研究での各群の表面性状の解析のため X 線光電子分光法 (XPS) による分析と表面粗さ (Ra) の測定を行った。XPS では X 線源として Mg の Ka 線を用いた。表面粗さの測定では、He-Ne レーザーを光源とする共焦点レーザー顕微鏡を用い、各試料の表面から 5 つの領域 (400  $\mu\text{m} \times 400 \mu\text{m}$ ) を無作為に選んだ。

### 4. 研究成果

(1) 銅表面の性状が有機硫黄化合物 (MTU-6) 含有プライマーの処理によるレジンとの接着強さに及ぼす影響

銅に対する接着において、MTU-6 の効果は塩酸処理群と加熱処理群および再加熱処理群したとの間に顕著な違いが認められた。塩酸処理群 (中央値 27.3 MPa) に対し、加熱処理群 (中央値 10.1 MPa) および再加熱処理群 (中央値 7.0 MPa) が有意に低い接着強さであった。破壊形態は、加熱処理群および再加熱処理群では界面破壊のみであり、他の群は凝集破壊と界面破壊の両方が認められた。加熱によって生じた酸化膜は有機硫黄化合物の効果をも有意に低下させることが示唆された。

(2) 銅表面の性状がリン酸エステル系モノマー (MDP) 含有プライマーの処理によるレジンとの接着強さに及ぼす影響

銅に対する接着において、MDP の効果は塩酸処理群と加熱処理群および再加熱処理群したとの間に顕著な違いが認められた。加熱処理群 (中央値 26.1 MPa) および再加熱処理群 (中央値 23.5 MPa) に対し、塩酸処理群 (中央値 3.5 MPa) が有意に低い接着強さであった。研削のみの群では、MTU-6 を用いた処理群 (中央値 27.6 MPa) と比較して MDP を用いた処理群 (中央値 25.8 MPa) が有意に低い状態であった。破壊形態は、塩酸処理群では界面破壊のみであり、他の群は凝集破壊と界面破壊の両方が認められた。加熱によって生じた酸化膜に対してリン酸エステル系モノマーは有効であった。加熱処理などで得られる酸化膜が表面にない状態では、接着強さを向上させる効果が得られないことが示唆された。

#### (3) 銅表面の分析

XPS の結果から、研磨後の銅は Cu ( $\text{Cu}^0$ ) もしくは  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}^+$ ) の状態であり、加熱処理によって酸化膜が生じ  $\text{CuO}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) となっていることが明らかになった。加熱を行い濃塩酸に浸漬後の銅表面は  $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}^+$ )、 $\text{CuCl}_2$  ( $\text{Cu}^+$ ) もしくは  $\text{Cu}$  ( $\text{Cu}^0$ ) で構成されていることが示された。その後、再加熱することで銅表面は再び酸化膜を生じ、 $\text{CuO}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ ) の状態となることが明らかとなった。

各処理による表面粗さの変化は 0.52  $\mu\text{m}$  から 0.62  $\mu\text{m}$  の範囲であり、処理の違いが試料の表面とレジンとの間の機械的嵌合力に影響を与えていないと考えられた。

本研究では、補綴装置の臨床成績に密接に関連していると考えられている接着における表面処理について、歯科用貴金属合金に含まれる銅に着目することで、機能性モノマーの併用についての知見が得られたものと思われる。これまで、歯科用貴金属合金に対して、有機硫黄化合物単体の使用よりもリン酸エステル系モノマーを併用することで有意な接着耐久性が得られることが報告されていたが、その接着機構については不明であった。今回の研究によって、アルミナブラスト処理による機械的嵌合力だけでなく、含有する銅が酸化することで得られる酸化膜によってリン酸エステル系モノマーの効果が得られることが示唆された。本研究の結果から、銅含有の貴金属合金をアクリルレジンにて接着する際には、アルミナブラスト処理後、有機硫黄化合物と酸性機能性系モノマーの併用による表面処理を行うことが推奨できることを示唆した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hiraba Haruto, Koizumi Hiroyasu, Kodaira Akihisa, Nogawa Hiroshi, Yoneyama Takayuki, Matsumura Hideo	4. 巻 13
2. 論文標題 Influence of Oxidation of Copper on Shear Bond Strength to an Acrylic Resin Using an Organic Sulfur Compound	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma13092092	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Hiraba Haruto, Koizumi Hiroyasu, Kodaira Akihisa, Takehana Kosuke, Yoneyama Takayuki, Matsumura Hideo	4. 巻 14
2. 論文標題 Effects of Copper Surface Oxidation and Reduction on Shear-Bond Strength Using Functional Monomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma14071753	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 平場晴斗, 小泉寛恭, 野川博史, 小平晃久, 竹鼻康輔, 松村英雄
2. 発表標題 銅の表面処理の違いがアクリルレジンの接着強さに及ぼす影響
3. 学会等名 第38回日本接着歯学会学術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平場晴斗, 小泉寛恭, 小平晃久, 小滝友一, 八木原建司, 米山隆之, 松村英雄
2. 発表標題 銅の酸化が有機硫黄化合物とアクリルレジンの接着強さに及ぼす影響
3. 学会等名 第75回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小平晃久、平場晴斗、竹鼻康輔、小泉寛恭、野川博史、中山大介、大島修一、橋口亜希子、松村英雄
2. 発表標題 有機硫黄化合物が貴金属とアクリルレジンとの接着に及ぼす影響
3. 学会等名 日本補綴歯科学会第129回学術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 竹鼻康輔、小平晃久、平場晴斗、野川博史、小泉寛恭、松村英雄
2. 発表標題 有機硫黄化合物が貴金属合金とMMA-TBBレジンとの接着に及ぼす影響
3. 学会等名 第72回日本大学歯学会学術大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

一般社団法人日本歯科理工学会 第75回学術講演会（2020）日本歯科理工学会 企業賞（和田精密歯研株式会社賞） 受賞
--

6. 研究組織		
氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------