

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月10日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21592474

研究課題名（和文） チタン合金の接着耐久性改善に関する研究

研究課題名（英文） Improvement in adhesive durability of titanium alloys

研究代表者

松村 英雄（MATSUMURA HIDEO）

日本大学・歯学部・教授

研究者番号：40199857

研究成果の概要（和文）：チタンは補綴装置に応用されているが、近年、Ti-6Al-7Nb 合金等の合金も臨床に導入されている。しかし、チタン合金の接着に関する報告は少なかった。そこで、申請者はチタン合金の接着耐久性を改善することを企図した。本研究の結果、チタン合金と構成成分の接着には疎水性リン酸エステルを含むプライマー、トリ-*n*-ブチルホウ素誘導体を重合開始剤とする接着材料等の有効性が示された。

研究成果の概要（英文）：Application of titanium and titanium alloys has been introduced into prosthodontic practice. Limited information, however, is available about adhesive bonding of titanium alloys. The aim of this project was improvement in adhesive durability of titanium alloys. The results of the current study demonstrated that use of hydrophobic phosphate monomer as well as tri-*n*-butylborane derivative initiator enhanced durability of bond to titanium alloys and their component metals.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	2,900,000	870,000	3,770,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴系歯学

キーワード：チタン，接着，補綴装置

## 1. 研究開始当初の背景

近年、金属材料と生体硬組織を接着材料で結合すると、非接着の場合に比して外力に対する抵抗性が向上し、二次う蝕の発生防止、支台歯の延命に寄与することが明らかにされている。チタンを補綴装置として応用するにあたっては、接着技法も検討された。接着技法は 1) 接着機能性モノマーによる化学的結合を主とするもの、2) 機械的維持を主とするもの、3) 表面改質を含み、両者を併用

するもの、などに分類される。機能性モノマーを用いた研究としては、芳香族カルボン酸無水物(4-META)をチタンの接着に応用できるとした初期の報告（末瀬他，1984；松村他，1984）がある。その後、シラン（Ekstrand et al., 1988），チタネート（Matsumura et al., 1990），疎水性リン酸エステル MDP（Taira et al., 1995）などが検討された。一方、表面改質については 1990 年（Hansson, 1990）以降、多くの報告がある。

これに対して、チタン合金は医用材料として開発されたものが多く、歯科材料としての導入はインプラント関係が主体である。その中で、Ti-6Al-7Nb合金は現在のチタン casting システムで casting 可能であることが明らかになり、歯冠補綴への応用 (Matsumura et al., 2002) が可能となった。これに対応して Ti-6Al-7Nb合金の接着技法も検討されたが、系統的なものは少ない (Yanagida et al., 2001; Suzuki et al., 2005)。

以上のように、今後チタンと並行して種々のチタン合金が歯科治療に応用される可能性が高いことから、合金の組成に応じた接着技法を確立する必要性が生じている。

## 2. 研究の目的

現在、歯科診療には種々の金属材料が用いられている。なかでもチタンは生体に対する安全性に優れることから、クラウン、ブリッジ、インプラント、可撤性有床義歯など、種々の補綴装置に応用されている。しかしながら、チタンは他の非貴金属合金に比して機械的性質に劣り、大型補綴装置への適用には限界があるとされている。近年、チタンの生体適合性を大きく損なうことなく、かつ機械的性質を改善すべく、種々のチタン合金が開発されてきた。その結果、現在では Ti-6Al-7Nb合金など、数種のチタン合金が臨床に導入されている。チタン合金は歯科治療に導入されてから日が浅いため、臨床的観点からの諸性質検討が急務である。現状においてはチタン合金の接合、接着技法については、萌芽的文献がある程度で、系統的な基礎研究はほとんど行われていない。そこで、本研究はチタン合金の接着耐久性を改善し、口腔内で長期間機能できる補綴装置接着システムを確立することを目的とした。

本研究においては研究期間内に以下のことを明らかにすることを目標とした。

- (1) チタン合金とその構成元素に対して、どのような機能性モノマーが有効であるかを検討した。
- (2) チタン合金に対して、チタンの接着挙動も合わせて研究し、比較対照とした。
- (3) 初期接着強さよりも、接着耐久性の評価を重視した。
- (4) 接着材料として、異なる重合開始剤系の材料を使用して、チタン合金への接着挙動を検討した。

## 3. 研究の方法

チタン合金の構成元素がレジンの接着強さに及ぼす影響

### (1) 被着体の調製

本研究で対象とするチタン合金は Ti-6Al-7Nb合金と、歯科材料への応用が検討されている Ti-Ni および Ti-Mo 系合金他であった。

接着の研究においては被着体構成成分の接着挙動を把握することが重要である。そこで、被着体試料として Ti-6Al-7Nb合金 (T-アロイタブ) の他に、アルミニウムとニオブを使用した。さらに、高純度チタンを比較対照として使用した。他の合金は casting 用合金として使用可能な範囲の組成を有するものを選択し、比較のためニッケルおよびモリブデンを使用した。チタン合金構成元素と接着強さの関係については、申請者ら (Matsumura et al., J Oral Rehabil 30: 653-658, 2003) が Ti-Ni合金を使用して研究を行ったことがあるが、合金の使用目的と使用する接着材料が異なるため、本研究との関連は少ない。

試料は各組成の金属試料を切断したものとした。なお、単体金属の中には研究室、製造業者のいずれにおいても接着試験試料作製経験のないものがあり、規格化された試料の作製に注力した。

### (2) プライマーの選択

高純度チタンに対しては、過去に機能性モノマーと接着耐久性の関係を検討した (Matsumura et al., J Dent Res 69: 1614-1616, 1990)。本研究においては、カルボン酸、ホスホン酸、リン酸エステルなど、酸性モノマーを主に使用した。

### (3) 接着材料の選択

接着材料として本体に機能性モノマーを含まないトリ-*n*-ブチルホウ素重合開始型アクリルレジン (MMA-TBB レジン) を標準材料として採用した。

### (4) 接着試験の実施と結果解析

被着体、プライマーを組み合わせる実験系を構築した。せん断接着強さの計測と破壊形態の解析を中心に研究を行った。チタン合金の構成元素がレジンの接着強さに及ぼす影響について検討した。

機能性モノマーの種類がチタン合金とチタンの接着耐久性に及ぼす影響

### (1) 被着体の調製

基本的には初年度と同じ材料を使用した。チタン合金、その構成元素、高純度チタンに加えて、機能性モノマーの金属接着への効果を判定するため、貴金属および貴金属合金も比較対照試料として使用した。

### (2) プライマーの選択

Ti-6Al-7Nb合金に関しては、過去に申請者らが機能性モノマーと接着耐久性の関係を報告した (Yanagida et al., Am J Dent 14: 291-294, 2001)。しかし、その後は詳細な検討は行われていない。本研究ではカルボン酸モノマーについて、芳香族と脂肪族の相違を

評価した。次に分子内にリンを含むモノマーを使用し、リン酸エステル、ホスホン酸エステルなど、化学種の相違を評価した。さらに、同一官能基を持つ化合物に対しては、重合性二重結合と接着性官能基の間に存在する中間部の疎水性についても検討を加えた。

その他、シラン、チオン、チオールなど、酸以外のモノマーについても評価を行い、官能基の種類と元素金属への接着の関係について研究を行った。

### (3) 接着材料の選択

接着材料として本体に機能性モノマーを含まないトリ-*n*-ブチルホウ素重合開始型アクリルレジン (MMA-TBB レジン) を使用した。このことにより、プライマーに含まれる機能性モノマーと接着耐久性の関係を鮮明に結論づけられる。比較のため、市販品である4-META/MMA-TBB レジンおよびコンポジット系装着材料も使用した。

### (4) 接着耐久試験の実施と結果解析

被着体、プライマーを組み合せ、実験系を構築した。短期水中浸漬後にせん断接着強さを測定し、比較対照値とした。この後、熱サイクル試験機を用いて試料に水中熱サイクルを負荷し、接着界面の剥離に対する抵抗性、すなわち接着耐久性を評価した。接着材料の重合および劣化の程度を判定するためには、接着試験以外の物性試験も有用と思われる、所定の保管期間を経た材料については硬さ試験、赤外線吸収スペクトルを用いた二重結合転化率の測定などを試みた。

## 4. 研究成果

### (1) チタン合金の構成元素がレジンとの接着強さに及ぼす影響

Ti-6Al-7Nb 合金 (T-アロイタフ) の接着において、疎水性リン酸エステル (MDP) を含むプライマーの処理効果が優れていた。ホスホン酸を含むプライマーも有効であった。構成元素である Ti, Al, Nb に対しては MDP を含む酸性化合物が有効であった。Ti-Ni および Ti-Mo 合金と構成元素の接着は現在も実験を継続中であるが、Ni と Mo は接着耐久性に劣る傾向が認められた。

本研究においては、プライマーとしてカルボン酸、ホスホン酸、リン酸エステルなど、酸性モノマーを含む材料を主に使用した。これらの中で、多くのカルボン酸は Ti に対する接着耐久性は認められなかった。芳香族カルボン酸 1 種と脂肪族カルボン酸 1 種の比較においては、前者の方が優れていた。

接着材料の選択では重合開始剤に着目した。トリ-*n*-ブチルホウ素 (TBB) は重合反応の際、還元剤 (アミン) を使用しないため、酸性機能性モノマーの接着性能評価に適して

いた。本研究においては TBB 重合開始型アクリルレジン (MMA-TBB レジン) を標準材料として採用した結果、機能性モノマーの接着挙動が明確に示された。

本研究では、被着体とプライマーを組み合わせて実験系を構築した。せん断接着強さの計測と破壊形態の解析を行った。本研究において、凝集破壊面積率と接着強さの関係を定量化することを試みた。

機能性モノマーの種類がチタン合金とチタンの接着耐久性に及ぼす影響

基本的には初年度と同じ材料を使用した。チタン合金、その構成元素、高純度チタン加えて、機能性モノマーの金属接着への効果を判定するため、貴金属および貴金属合金も比較対照試料として使用した。

Ti-6Al-7Nb 合金に関しては、カルボン酸モノマーについて、芳香族と脂肪族の相違を評価した。その結果、接着耐久性は芳香族 2 価、脂肪族、芳香族 1 価 2 官能の順であった。次に分子内にリンを含むモノマーを評価した。その結果、疎水性リン酸エステル (MDP) を含むプライマーの方がホスホン酸を含むプライマーよりも処理効果において優れていた。さらに、同一官能基を持つ化合物に対しては、重合性二重結合と接着性官能基の間に存在する中間部の疎水性についても検討を加えた。その結果、リン酸エステル系モノマーに疎水性部分が欠落している場合、接着耐久性は確保できなかった。

シラン、チオン、チオールなど、酸以外のモノマーについても評価を行ったが、Ti-6Al-7Nb 合金と構成元素に対して、これらのモノマーは有効性を示さなかった。

なお、アルミニウム、ジルコニウムの酸化物に対しては MDP が有効であり、貴金属合金と銅に対しては、チオンとチオールが有効であった。

接着材料の選択において、コンポジット系装着材料も使用した。酸性モノマーの評価において、BPO-アミン重合開始系材料は嫌気性硬化特性を示した。したがって、接着耐久性の評価は閉鎖系で行う必要があることが示唆された。

被着体、プライマーを組み合せ、実験系を構築した。短期水中浸漬後にせん断接着強さを測定し、比較対照値とした。機能性モノマーなしの場合、耐久試験の必要はなく、水中 1 日浸漬で評価が可能であった。機能性モノマーを応用した系に対して、熱サイクル試験機を用いて試料に水中熱サイクルを負荷し、接着界面の剥離に対する抵抗性、すなわち接着耐久性を評価した。接着試験以外の物性試験として硬さ試験を実施したが、コンポジット系装着材料の重合状態、すなわち酸素の影響の有無についての評価には硬さの計測が

有用であった。赤外線吸収スペクトルを用いた二重結合転化率の測定などを試み、現在、常温重合型レジンの重合状態の測定が進行している。

本実験では補綴装置の臨床成績と密接に関連するとされる接着耐久性の評価を目的としたが、比較的明確な結果が得られた。本研究はプライマーに含まれる機能性モノマーの効果を耐久性に主眼をおいて判定できる実験系で構成され、臨床的にも有用な知見を示している。

以上の成果を記載した文献8報を次の項目に列記した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計8件)

- ① Koizumi H, Naito K, Ishii T, Yoneyama T, Matsumura H. Adhesive bonding of Ti-6Al-7Nb alloy and component metals with acidic primers and a tri-*n*-butylborane initiated resin. Journal of Adhesive Dentistry 2012 Jan 11. doi: 10.3290/j.jad.a22712. [Epub ahead of print] 査読有
- ② Koizumi H, Nakayama D, Komine F, Blatz MB, Matsumura H. Bonding to zirconia of resin-based luting cements with and without the use of ceramic priming agents. Journal of Adhesive Dentistry 2012 Jan 11. doi: 10.3290/j.jad.a22711. [Epub ahead of print] 査読有
- ③ Furuchi M, Nishimaki M, Koizumi H, Okamura K, Matsumura H. Effect of thione and phosphate priming agents on the bonding to a gold alloy of three composite luting agents. Asian Pacific Journal of Dentistry 2011; 11(2): 55-60. 査読有
- ④ Koizumi H, Kochi M, Honda K, Ayano M, Nagano K, Matsumura H. Characteristics of light-polymerizable adhesives for bonding retentive beads to cut-back wax surfaces. Asian Pacific Journal of Dentistry 2011; 11(1): 15-18. 査読有
- ⑤ Koizumi H, Nakayama D, Naito K, Kochi M, Honda K, Matsumura H. Effect of two phosphate priming agents on bonding to alumina of two luting composites. Asian Pacific Journal of Dentistry 2011; 11(1): 9-13. 査読有
- ⑥ Matsumura H, Shimizu H, Tanoue N, Koizumi H. Current bonding systems for resin-bonded restorations and fixed partial dentures made of silver-palladium-copper-gold alloy. Japanese

Dental Science Review 2011; 47(1): 82-87. doi: 10.1016/j.jdsr.2010.04.001 査読有

- ⑦ Masuno T, Koizumi H, Ishikawa Y, Nakayama D, Yoneyama T, Matsumura H. Effect of acidic monomers on bonding to SUS XM27 stainless steel, iron, and chromium with a tri-*n*-butylborane initiated acrylic resin. Journal of Adhesive Dentistry 2011; 13(2): 163-169. doi: 10.3290/j.jad.a18392. 査読有
- ⑧ Yamashita M, Koizumi H, Ishii T, Furuchi M, Matsumura H. Evaluation of thiouracil-based adhesive systems for bonding cast silver-palladium-copper-gold alloy. Journal of Oral Science 2010; 52(3): 405-410. 査読有

[学会発表] (計7件)

- ① 松村英雄, 接着補綴歯科医療と日本接着歯学会の現在と未来. 第30回日本接着歯学会学術大会, 2012, 01, 22, 函館市民会館, 北海道
- ② 田上直美, 柳田廣明, 小泉寛恭, 松村英雄, 田中卓男, 非貴金属合金と義歯床用裏装材の接着に影響を及ぼす因子の検討. 第30回日本接着歯学会学術大会, 2012, 01, 21, 函館市民会館, 北海道
- ③ 山下美由紀, 小泉寛恭, 石井隆哉, 中山大介, 庄司喜則, 八木庸行, 橋口亜希子, 浅野澄明, 大島修一, 松村英雄, 金銀パラジウム合金および構成金属に対する一液型プライマーの接着促進効果. 平成23年度(社)日本補綴歯科学会東京支部総会・第15回学術大会 2011, 11, 26, 東京医科歯科大学湯島キャンパスM&Dタワー2F, 東京
- ④ 内藤浩司, 小泉寛恭, 山下美由紀, 石井隆哉, 堤光仁, 田中秀享, 庄司喜則, 鳥塚周孝, 行田克則, 松村英雄, フィラー含有トリブチルホウ素重合開始型メタクリルレジンの接着性と耐摩耗性について. 社団法人日本補綴歯科学会第120回記念学術大会, 2011, 5, 21-22, 広島国際会議場, 広島
- ⑤ Matsumura H. Message from Japan Society for Adhesive Dentistry. The 4th International Congress on Adhesive Dentistry, March 16, 2011, Seoul, Republic of Korea
- ⑥ 東風真美子, 小泉寛恭, 米山隆之, 菊地久二, 松村英雄, 歯科鑄造したTi-15Mo-5Zr-3Al合金の機械的性質について. 第24回歯科チタン学会学術講演会. 2011, 2, 20, 鶴見大学, 神奈川
- ⑦ 中山大介, 小泉寛恭, 小峰太, 大島修一, 塩野英昭, 牟田成, 小泉政幸, 村松透, 松村英雄, ジルコニアに対する各種接着システムの接着耐久性について. 平成22年度(社)日本補綴歯科学会東京支部総会・

第 14 回学術大会 2010, 10, 17, 昭和大学, 東京

[その他]

ホームページ等

[http://www.dent.nihon-u.ac.jp/staff/b09\\_01\\_matsumura.html](http://www.dent.nihon-u.ac.jp/staff/b09_01_matsumura.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松村 英雄 (MATSUMURA HIDEO)

日本大学・歯学部・教授

研究者番号：40199857

### (2) 研究分担者

古地 美佳 (FURUCHI MIKA)

日本大学・歯学部・講師

研究者番号：90386079

田上 直美 (TANOUE NAOMI)

長崎大学病院・講師

研究者番号：70231660

### (3) 連携研究者

小泉 寛恭 (KOIZUMI HIROYASU)

日本大学・歯学部・講師

研究者番号：20339229