

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K17075

研究課題名（和文）機能性モノマーによる表面処理が歯科用金属の表面性状から受ける影響の解析

研究課題名（英文）Analysis of the Influence of Surface Properties of Dental Metals on Surface Treatment with Functional Monomers

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） 2,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、接着面の清掃や粗増化を目的としたアルミナ粒子を用いたブラスト処理による接着面の表面性状を分析し、それが機能性モノマーを用いた接着に与える影響を解析した。本研究で用いた鑄造用チタン合金は、ブラスト処理後に親水性を付与するTiOHが認められた。ブラスト処理が清掃や粗造化だけでなく、プライマーを使用した接着の有効性を向上させる表面性状を付与するものであった。また、複数の機能性モノマーを含有する多目的プライマーの有効性や複数の歯科用合金に対しても検証した。本研究成果は、歯科用金属を接着する際、ブラスト処理と多目的プライマーなどのプライマーによる表面処理の併用を推奨するものであった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

歯を失った際に用いられる補綴装置の中でも接着ブリッジは支えとなる残存歯の削合を従来のブリッジと比較して非常に少なくできる利点がある。今後、金属アレルギーの問題からチタンの使用が増加することが考えられ、臨床現場で用いられる補綴装置の材料は多様化する。接着ブリッジは、接着に関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。本研究では補綴装置の多種多様な材料に対して、簡便で強固な接着を得るための術式を模索した。本研究成果は歯科の臨床現場において推奨できる接着方法の1つとして提唱できることが示されたものであったと考える。得られた成果は国内外に示すため英文学術雑誌や国際学会にて報告を行った。

研究成果の概要（英文）：Effective functional monomers for dental metals differ for noble and non-noble metals. In this study, the surface properties after the airborne-particle abrasion were analyzed to determine how these properties affect the binding with functional monomers. The results showed that airborne-particle abrasion with alumina changes the surface of cast titanium. Multi-purpose primers have a valuable simplifying effect, because they can be used to bond a variety of prosthetic materials without the need for an in-depth knowledge of bonding. The results of this study showed that, for both the cast titanium and gold alloy, the multi-purpose primer may be used without any problems in conjunction with airborne-particle abrasion. The combination of airborne-particle abrasion with alumina and priming with multi-purpose primers can be recommended for bonding prostheses made of cast titanium or gold alloy with an acrylic resin.

研究分野：医歯薬学

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

歯科用金属は、歯科臨床において使用頻度の高い材料のひとつである。特に貴金属合金は優れた展延性や加工性を持つことから、特に用いられてきた。近年、貴金属の高騰や金属アレルギーの問題から代替材料としてチタンが注目されている。本邦において鑄造用チタン合金を用いた全部金属冠やレジン前装冠などが保険収載されたことは、今まで以上に使用頻度の増加が見込まれる。また 8020 運動により、少数歯欠損が増えており、残存歯を可能な限り削らないで欲しいという患者からの要望は年々高まっている。本邦で保険収載されている接着ブリッジは、少数歯欠損症例に対して、歯質の削合が非常に少なくすることが可能な補綴装置である。この装置を長期的に口腔内で機能させるためには、強固な接着を得る必要があり、そのために専門的な知識や煩雑な操作を必要とする場面が多いのが現状である。

接着を向上させる方法として、機能性モノマーによる化学的な接着の有効性については多くの報告がなされてきている。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や非貴金属合金に対してリン酸エステル系モノマーは、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た。

また、接着の前処理として、接着面の清掃と粗造化による機械的嵌合力の向上を目的にアルミナ粒子を用いたブラスト処理が多用されている。またブラスト処理は、合金中の金属を酸化させることが報告されてきており、金属表面の酸化膜が接着に影響を及ぼすことは、代表者が報告してきた (Hiraba et al., Materials 14, 1753, 2021; Hiraba et al., Materials 13, 2092, 2020)。しかしながら、チタンは酸化しやすい金属のため、鑄造用チタン合金がブラスト処理によってどのように表面性状が変化するのか、接着にどのような影響が生じるか不明な点が残されていた。

### 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。加工性に優れる貴金属合金だけでなく、生体に対する安全性に優れるチタンは、種々の補綴装置に応用されている。そのチタンは鑄造冠の材料として保険収載されたことから、今後の使用頻度が増加することが考えられる。しかしながら、チタンを用いた補綴装置において、下記に示すような不明点があった。

#### (1) 多目的プライマーの有効性と作用機序

歯科臨床において使用されている多目的プライマーは、複数の機能性モノマーを含むことで使用されている材料を選ばないことが利点であるが、効果の無い機能性モノマーが含まれることでの接着耐久性に対する影響は不明な点が残されていた。

#### (2) アルミナ粒子を用いたブラスト処理

ブラスト処理は、合金中の金属を酸化させるなど、接着面の清掃と粗造化による機械的嵌合力の向上以外の効果があることが示唆されている。チタンクラウンの鑄造用チタン合金は、ロストワックス法による鑄造を用いて製作されるが、鑄造用チタン合金の表面性状がどのように変化するかは不明確であった。

#### (3) ブラスト処理と複数の機能性モノマーの併用による影響

ブラスト処理によって生じた表面性状に対して、多目的プライマーなどの複数の機能性モノマーによる表面処理の併用が、接着耐久性にどのような影響が出るか不明であった。

これらの不明な点に対して、本研究では複数の被着体や機能性モノマーを用いて比較検討することで、今後の使用頻度が増加するチタンをはじめとした臨床現場において用いられる歯科用金属合金を用いた補綴装置が口腔内で長期間機能できる簡便で強固な接着耐久性を得ることができる接着術式を確立することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究期間での研究では下記に示す方法を用いた。

#### (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、歯科用貴金属合金である金合金タイプ IV および鑄造用チタン合金などの歯科臨床で使用されている歯科用金属合金を用いた。研究で用いた歯科用金属合金は歯科臨床で用いる補綴装置と同じ工程であるロストワックス法で製作した。鑄造は金合金タイプ IV においては高周波誘導加熱式鑄造機、鑄造用チタン合金においては加圧鑄造機を用いた。また、合金を構成する金属元素である銅、チタン、モリブデン、ジルコニウム、

アルミニウムは、円柱状の試料を機械加工にて切断した。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。試料の形状は直径 10 mm の厚さ 3 mm の円形平板試料とした。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 #1,500 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) 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。この材料の使用により、機能性モノマーと接着耐久性の関係を鮮明に比較検討できる。

#### (3) プライマーの選択

本研究では現在の歯科臨床で多用されている貴金属に有効な有機硫黄化合物 (VBATDT) または非貴金属に有効なリン酸エステル系モノマー (MDP) を含有したプライマーを用いた。各機能性モノマーは、過去の同じ装着材料を用いて比較検討を行った結果を参考 (Hiraba et al., J Oral Sci 59, 511-7, 2017; Hiraba et al., J Prosthodont Res 63, 95-99, 2019) に選択した。

#### (4) プラスト処理

アルミナ粒子を用いたプラスト処理は、試料とノズルの距離 10 mm として、0.6 MPa, 20 秒間の条件にて行った。

#### (5) 加熱処理

研削後の銅の試料に対して、400 の電気炉にて 4 分間加熱し、銅表面に酸化膜を生成した。研磨後の銅は Cu (Cu<sup>0</sup>) もしくは Cu<sub>2</sub>O (Cu<sup>+</sup>) の状態であり、加熱処理によって酸化膜が生じ CuO (Cu<sup>2+</sup>) となっていることは、過去の研究 (Hiraba et al., Materials 14, 1753, 2021; Hiraba et al., Materials 13, 2092, 2020) で明らかとなっている。

#### (6) 接着試験と結果解析

被着体、プラスト処理、プライマーを組み合わせる実験系を構築した。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、接着耐久試験と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後にせん断接着強さを測定し、接着耐久性を評価した。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。

#### (7) 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) による分析を行った。XPS では X 線源として Mg の Ka 線を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) 多目的プライマーを用いた表面処理による接着耐久性

本研究では、VBATDT, MDP とセラミックスやコンポジットレジンに有効な 3-TMSPMA がそれぞれ含有する 2 ボトルを混合して用いる多目的プライマー、VBATDT と MDP を含有するプライマー、VBATDT のみを含有するプライマーを用いた。

金合金タイプ IV に対しては、有機硫黄化合物が異なる過去の研究 (Hiraba et al., J Prosthodont Res 63, 95-99, 2019) と同様に、プラスト処理を併用しても有効であることが示された。またプライマーの選択において、金合金タイプ IV に対しては、VBATDT のみを含有するプライマーよりも VBATDT, MDP の両方を含有するプライマーを使用する方が、有意に高い接着耐久性を示した。鋳造用チタン合金に対しても、プラスト処理後のプライマーとして、MDP を含有するプライマーが有効であることが示された。また、VBATDT や 3-TMSPMA が含有していても有効に作用することが示された。MMA-TBB レジンは重合反応の際、還元剤を使用しないため、酸性機能性モノマーである MDP の接着性能の評価に適していた。

#### (2) アルミナ粒子を用いたプラスト処理

鋳造用チタン合金に対して、アルミナ粒子を用いたプラスト処理後の表面性状について、XPS による表面分析を行った。XPS はプラスト処理の有無による明確な違いを認めた。得られたナローキャンスペクトルの結果を図 1 に示す。XPS の結果、プラスト処理後の鋳造用チタン合金表面で検出された 0 1s スペクトルが変化し、533.548eV に TiOH の水酸基に起因するピークを示した (図 1)。すなわち、アルミナ粒子を用いたプラスト処理は、鋳造用チタン表面

に親水性を与えることが示された。この親水性はプライマーを用いた表面処理やアクリルレジンに対して馴染みを向上させることから、接着に有効であることを示唆した。

### (3) プラスト処理と複数の機能性モノマーの併用による影響

(1)および(2)の結果から、金合金タイプ IV または鑄造用チタン合金に対してアクリルレジンで接着する際に、プラスト処理と多目的プライマーの併用は、推奨できるものであった。

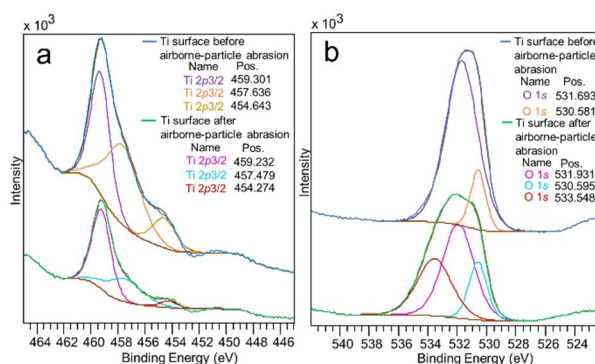


図1 Narrow-scan X-ray photoelectron spectra of the (a) Ti 2p<sub>3/2</sub>, and (b) O 1s regions of the Ti surfaces before and after airborne-particle abrasion.

### (4) 歯科用貴金属合金に対する有機硫黄化合物の接着機構

金合金タイプ IV、陶材焼付用金合金、金銀パラジウム合金に対する有機硫黄化合物の接着機構の解析を行った。XPSによる表面分析では、まず試料表面に存在する元素の種類を確認するためにワイドスキャンスペクトルを測定し、特定の元素の存在を確認するためにナローキャンスペクトルを測定した。有機硫黄化合物 (VBATDT または MDTHP) を含有したプライマーを塗布後にアセトン洗浄を行った試料と、未処理の試料を比較した。有機硫黄化合物含有のプライマーによる表面処理を行った試料の Au 4f<sub>7/2</sub>, Au 4f<sub>5/2</sub>, Ag 3d<sub>5/2</sub> および Ag 3d<sub>3/2</sub> のナローキャンスペクトルにおいて、Au-S 結合および Ag-S 結合に起因するピークが検出されたことから、合金中の金や銀に対して吸着することが示された。

### (5) 金属表面の酸化膜が機能性モノマーに与える影響

加熱処理を行った群と行っていない群に分けた銅の試料に対して、各機能性モノマーを含有するプライマーを組み合わせる比較検討を行った。加熱処理によって、銅表面に生じた酸化膜に対して、MDP 含有のプライマー処理が加熱処理を行っていない有効であり、多目的プライマーでも同様なことが示された。

### (6) チタン合金 (Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金) およびそれを構成する金属元素に対する接着耐久性

表面処理に用いるプライマーとして MDP を含有する 2 種のプライマーおよび MDP を含まない 2 種のプライマー、被着体として Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金およびそれを構成する金属元素 (純チタン, モリブデン, ジルコニウム, アルミニウム) を組み合わせ、接着耐久性への影響を比較検討した。その結果、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金およびチタン, アルミナ, ジルコニアに対して、MDP は接着耐久性の向上に有効であることが示された。その一方で、モリブデンの接着耐久性には MDP の効果が示されなかった。合金を構成する組成に影響を受ける可能性があることを示した。

以上から本研究において、MDP を含有するプライマーはチタン合金に対して有効であることや、アルミナ粒子を用いたプラスト処理が、汚染除去や機会的嵌合力の向上のみならず、チタン合金に対して親水性の付与という効果があることが示された。そのため、チタン合金や貴金属合金を用いた補綴装置の接着の際には、アルミナプラスト処理後に、MDP を含有する複数の機能性モノマーを含んだ多目的プライマーによる表面処理がトリ-*n*-ブチルホウ素重合開始型メタクリルレジンを用いた接着の際に有効な接着システムのひとつとして提唱できると考えた。これらの結果は、国内外において有益であると考え、日本補綴歯科学会や日本歯科理工学会の機関誌として、英文雑誌や国際学会などで報告を行った。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Hiraba Haruto, Koizumi Hiroyasu, Kodaira Akihisa, Takehana Kosuke, Yoneyama Takayuki, Matsumura Hideo	4. 巻 67
2. 論文標題 Effect of multi-purpose primer on bonding of acrylic resin to cast titanium and gold alloy after airborne-particle abrasion	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Prosthodontic Research	6. 最初と最後の頁 150 ~ 156
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2186/jpr.JPR_D_21_00308	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 WADA Takeshi, KOIZUMI Hiroyasu, HIRABA Haruto, HANAWA Takao, MATSUMURA Hideo, YONEYAMA Takayuki	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of luting system with acidic primers on the durability of bonds with Ti-15Mo-5Zr-3Al titanium alloy and its component metals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	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) 10.4012/dmj.2022-184	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 TAKEHANA Kosuke, KOIZUMI Hiroyasu, HIRABA Haruto, KODAIRA Akihisa, YONEYAMA Takayuki, MATSUMURA Hideo	4. 巻 41
2. 論文標題 Bonding performance of a thiohydantoin-methacrylate monomer on noble metal alloys	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 279 ~ 285
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4012/dmj.2021-181	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 Kodaira Akihisa, Koizumi Hiroyasu, Hiraba Haruto, Takeuchi Yoshimasa, Koike Mari, Shimoe Saiji	4. 巻 64
2. 論文標題 Bonding of resin luting materials to titanium and titanium alloy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Oral Science	6. 最初と最後の頁 181 ~ 184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2334/josnurd.22-0036	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 1件）

1. 発表者名 平場晴斗, 小泉寛恭, 小平晃久, 野川博史, 赤羽俊亮, 久津間亮平, 竹鼻康輔, 三神航, 松村英雄
2. 発表標題 銅の表面性状が機能性モノマーの 効果に及ぼす影響
3. 学会等名 第24回日本歯科医学会学術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平場晴斗, 小泉寛恭, 小平晃久, 野川博史, 赤羽俊亮, 久津間亮平, 竹鼻康輔, 三神航, 松村英雄
2. 発表標題 銅の表面性状が機能性モノマーの 効果に及ぼす影響
3. 学会等名 第40回日本接着歯学会学術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹鼻康輔, 小泉寛恭, 平場晴斗, 小平晃久, 田中秀享, 島田百子, 庄司 力, 津江明伸, 行田克則, 松村英雄
2. 発表標題 有機硫黄化合物が貴金属合金とアクリルレジンとの接着に及ぼす影響
3. 学会等名 令和3年度公益社団法人日本補綴歯科学会東京支部学術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiraba H , Koizumi H , Takehana K , Mikami W , Nogawa H , Matsumura H
2. 発表標題 Effect of the multi-purpose primer and airborne particle abrasion on bond durability for cast titanium and gold alloy
3. 学会等名 国際接着歯学会 ( IAD2022@Sapporo ) ( 国際学会 )
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------	---------