

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K11159

研究課題名(和文) セラミックスに対する新しい接着システムに関する研究

研究課題名(英文) New adhesive procedure on ceramic

研究代表者

丸尾 幸憲 (Maruo, Yukinori)

岡山大学・大学病院・講師

研究者番号：60314697

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：酸性溶液を用いたレーザーアシストエッチング法と新規合成したプライマーを用いたセラミックスに対する接着システムを確立することを目的とした。酸性溶液によるエッチング処理では深部に至る微細な気孔が形成された。サンドブラストでは表層浅層に微細凹凸構造が観察された。レジンセメントとの接着強さはフッ酸処理を行った場合が、大きなせん断接着強さを示した。リン酸処理とシランカップリング処理を併用した場合には、サンドブラスト処理に比べて有意に高い値接着強さを示したが、リン酸処理あるいはシランカップリング単独処理ではその効果は認められず、リン酸処理のみでは最も低い接着強さを示した。

研究成果の概要(英文)：This project aimed that development of laser assisted etching with acid solution and of new adhesive procedure on ceramics would achieve. Treatment with acid solution created deep porous surface on ceramic, whereas air abrasion formed shallow micro retentive structure on it. Concerning the adhesive strength between ceramic and resin luting material hydrofluoric acid etching achieved the highest strength value compared to the other groups. Both phosphoric acid etching and adhesive primer treatment also brought the higher adhesiveness compared to air abrasion, but either phosphoric acid etching alone or silane coupling treatment alone did not have higher bond strength to resin cement brought. Treating with phosphoric acid etching alone on ceramic detected the lowest strength value among all the test groups.

研究分野：歯科補綴学

キーワード：セラミック 接着 プライマー

### 1. 研究開始当初の背景

オールセラミック補綴材料は CAD/CAM 技術の発展により臨床応用されるようになり、その使用頻度は年々増加している。セラミックスの接着には、機能性モノマー、金属プライマーやシランカップリング剤による化学的結合は有効であるが、長期安定性を得るためには酸処理やサンドブラスト処理による機械的嵌合力が不可欠である。フッ化水素酸は、シリカを主成分とするセラミック材料表面に微細凹凸構造を効果的に形成することが可能であるため、使用が推奨されている。しかし、シリカを主成分としないセラミック材料では、酸処理による効果が期待できないためサンドブラスト処理が行われる。しかし、材料表面にサンドブラスト処理によって形成された微細凹凸構造が機能時生じる応力によってクラックを発生・伸展させる危険性があり、処理方法によってはセラミックスの靱性を低下させることが考えられる。ジルコニアの応力誘起相転移機構や、アルミナの応力遮蔽効果について報告が見られるが、二ケイ酸リチウムについての報告はなく、高い靱性を有するジルコニアにおいても装着後に破損する症例が報告されている。

セラミックス表面に CO<sub>2</sub> レーザー、5% フッ化水素酸や 36% リン酸溶液を用いて表面処理を行った結果、フッ化水素酸ではセラミックス表面に微細凹凸構造を、リン酸では軽微な構造変化をもたらすことが可能となった。しかし、これまでのところエッチングの程度を制御することが困難であり、また一般的な -MPS を用いたプライマーでは、この構造変化の程度に反してリン酸では接着力が增加するものの、フッ化水素酸では接着力が低下することが判明した。

### 2. 研究の目的

現在一般的に普及しているレーザー装置と、リン酸溶液あるいは低濃度のフッ化水素酸溶液を用いたレーザーアシストエッチング法を確立するとともに、これに対応したプライマーを新規に合成することで、セラミックスに対する新たな接着システムを創製することを目的とした。

### 3. 研究の方法

材料表面は#600SiC耐水ペーパーを用いて均一化したものを用いた。レーザーエッチング後の表面処理は、50μmアルミナによるサンドブラストを2.8MPaで10秒間行った場合、36%リン酸水溶液を用いて30秒間行った場合、5%フッ化水素酸による酸エッチングを20秒間行った場合とし、各表面処理後、蒸留水中で10分間の超音波洗浄を行った。表面にステンレスロッドを接着する前処理としてプライマー処理を各レジセメントの推奨方法で行う場合と、プライマー処理を行わない場合も設定した。

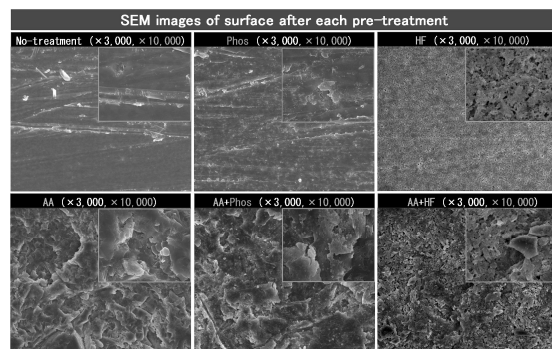
各表面処理後、被着面上にステンレスロ

ッド( 3.5 mm, 高さ 2 mm )をレジセメントを用いて接着させ、37 °C の蒸留水中に 1 日間浸漬後、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min でせん断接着強さを測定 ( Autograph AG-X, Shimadzu )した ( n=10 )。

シランカップリングの効果については、セラミックス表面を#2000SiC 耐水ペーパーを用いて鏡面研磨したものを対象として実験を行った。シランカップリング剤には、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ( γ-MPS ) と γ-メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン ( 8-MOS ) を用い、無水エタノールに 10 および 20wt% で希釈したものを使用した。被着面処理は、試作した各シランカップリング溶液とシランカップリング剤を活性化させる酢酸溶液を等量混和したものをを用いてセラミックス表面を 20 秒間処理した。エアーを用いて表面を乾燥させた後に、テフロンモールドを用いて規定した位置にステンレスロッド ( 3.5mm, 高さ 2mm ) をレジセメントを用いて圧接し、光照射を 40 秒間行った。作製した試料は 37 °C の蒸留水中に 1 日間浸漬後、クロスヘッドスピード 0.5mm/min でせん断接着強さを測定 ( Autograph AG-X, Shimadzu )した ( n=10 )。各実験群間の有意差検定を two-way ANOVA と Sheffé 法を用いて行った ( p<0.05 )。

### 4. 研究成果

リン酸水溶液とフッ化水素酸によるエッチング処理では、用いた酸によるエッチングの程度は異なるもののいずれもガラスマトリックスがエッチングされることで深部に至る微細な気孔が形成された。一方、サンドブラストを用いた場合には、表層の浅層に微細凹凸構造が生じており、酸性溶液によるエッチングとは異なる表面処理効果が観察された。

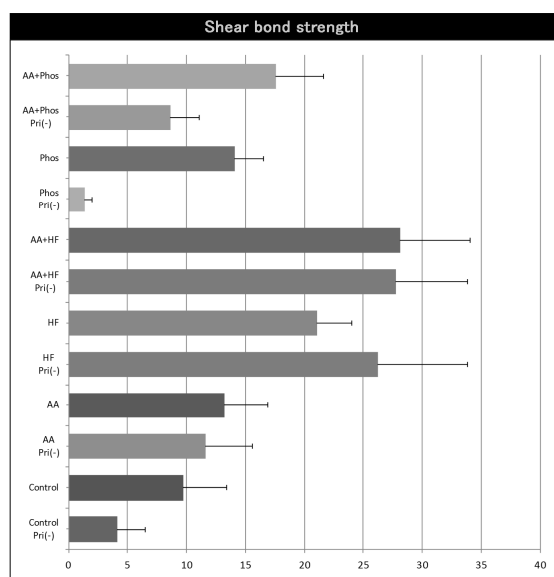


表面処理後のレジセメントとの接着強さはフッ酸処理を行った場合 ( サンドブラスト後にフッ酸処理とプライマー処理を行った場合 ( AA+HF )、サンドブラスト後にフッ酸処理を行った場合 ( AA+HF Pri(-) )、フッ酸処理とプライマー処理の場合 ( HF ) とフッ酸処理のみの場合 ( HF Pri(-) ) が、プライマーの有無に関わらず大きなせん断接着強さを示し、エッチングを行わなかった場合 ( プライマーのみの場合 ( control )、無処理 ( control )

Pri(-))に比べて有意に大きな値( $p < 0.05$ )を示した。またそのせん断接着後の界面は、フッ酸処理を行った場合では他の条件で認められたセラミックス表面とレジンセメントとの間の界面破壊は認められなかった。フッ酸処理を行った場合とシランカップリング処理を行った場合で、はほぼ同様の傾向を示したが、リン酸処理とサンドブラスト処理だけを行った場合ではこれらと異なる反応を示したがこの原因は解明できなかった。

	Shear bond strength		Failure mode		
	Mean (MPa)	SD	Adhesive	Mixed	Cohesive
AA+Phos	17.53 <sup>abc</sup>	4.08	4	0	6
AA+Phos Pri(-)	8.59 <sup>def</sup>	2.46	2	3	5
Phos	14.03 <sup>bcd</sup>	2.47	8	2	0
Phos Pri(-)	1.32 <sup>f</sup>	0.65	10	0	0
AA+HF	28.05 <sup>g</sup>	5.97	0	8	2
AA+HF Pri(-)	27.67 <sup>g</sup>	6.16	0	3	7
HF	21.00 <sup>gh</sup>	3.02	0	7	3
HF Pri(-)	26.21 <sup>gh</sup>	7.57	0	3	7
AA	13.16 <sup>bcd</sup>	3.73	8	2	0
AA Pri(-)	11.52 <sup>cde</sup>	4.02	0	2	8
Control	9.67 <sup>cdef</sup>	3.69	10	0	0
Control Pri(-)	4.06 <sup>ef</sup>	2.43	10	0	0

Identical letters (a,b,c,d,e,f,g) indicate statistically no significant difference between groups ( $p < 0.05$ ).



また、リン酸処理とシランカップリング処理を併用した場合は、サンドブラスト処理に比べて有意に高い値接着強さを示したが、リン酸処理あるいはシランカップリング単独処理ではその効果は認められず、リン酸処理のみでは最も低い接着強さを示すとともに無処理の表面と同様に被着面とレジンセメントとの間で界面破壊を生じた。酢酸溶液による加水分解を行ったシランカップリング剤は、その添加量による差や材料による差を示さず、コントロールに比べて高い値を示し、その濃度に関わらず、10wt%と20wt%添加はいずれもほぼ同様の値(9.1~13.7MPa)を示した。

##### 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 7件)

Nishigawa G, Maruo Y, Irie M, Maeda N, Yoshihara K, Nagaoka N, Matsumoto T, Minagi S. Various Effects of Sandblasting of Dental Restorative Materials. PLoS ONE 11(1): e0147077. doi:10.1371/journal.pone.0147077 査読有

Yoshihara K, Nagaoka N, Sonoda A, Maruo Y, Makita Y, Okihara T, Irie M, Yoshida Y, Van Meerbeek B. Effectiveness and stability of silane coupling agent incorporated in 'universal' adhesives. Dent Mater. 2016 Oct;32(10):1218-25. doi: 10.1016/j.dental.2016.07.002. 査読有

Maruo Y, Nishigawa G, Irie M, Yoshihara K, Matsumoto T, Minagi S. Does acid etching morphologically and chemically affect lithium disilicate glass ceramic surfaces? J Appl Biomater Funct Mater. 2017 Jan 26;15(1):e93-e100. doi: 10.5301/jabfm.5000303. 査読有

Maruo Y, Nishigawa G, Yoshihara K, Minagi S, Matsumoto T, Irie M. Does 8-methacryloxyoctyl trimethoxy silane (8-MOTS) improve initial bond strength on lithium disilicate glass ceramic? Dent Mater. Dent Mater. 2017 Mar;33(3):e95-e100. doi: 10.1016/j.dental.2016.11.004. 査読有

Yoshihara K, Nagaoka N, Maruo Y, Nishigawa G, Irie M, Yoshida Y, Van Meerbeek B. Sandblasting may damage the surface of composite CAD/CAM blocks. Dent Mater. Dent Mater. 2017 Mar;33(3):e124-e135. doi: 10.1016/j.dental.2016.12.003. 査読有

入江正郎, 田仲持郎, 松本卓也, 丸尾幸憲, 西川悟郎, 皆木省吾, 吉原久美子. レジンセメントのCAD/CAM用レジンブロックに対する歯質接着強さに及ぼすサンドブラスト処理の影響. 2015 接着歯学 33 巻 4 号 Page181-186. 査読有

⑦ 入江正郎, 飯田祥与, 丸尾幸憲, 西川悟郎, 皆木省吾, 長岡紀幸, 吉原久美子, 松本卓也. 最近の合着用セメント: 象牙質とCAD/CAM用レジンブロックに対する歯質接着強さ. 2016 接着歯学 34 巻 4 号 Page141-149. 査読有

〔学会発表〕(計 7件)

飯田祥与, 入江正郎, 西川悟郎, 丸尾幸憲, 吉原久美子, 前田直人, 荒木大介, 萬田陽介, 松本卓也, 皆木省吾: CAD/CAM レジンに対するサンドブラストの効果. 平成 27 年度日本補綴歯科学会中国・四国支部学術大会. 2015 年 9 月 5, 6 日. くにびきメッセ(島根県松江市)

丸尾幸憲, 入江正郎, 西川悟郎, 吉原久美子, 長岡紀幸, 皆木省吾, 松本卓也: 最近の

レジンセメントの歯質接着性と曲げ特性．第 34 回日本接着歯学会学術大会．2015 年 12 月 19 日，20 日．タワーホール船堀（東京都江戸川区）

吉原久美子，長岡紀幸，丸尾幸憲，西川悟郎，吉田靖弘：リチウムシリケートセラミックスの構造観察と分析．第 125 回日本補綴歯科学会学術大会．2016 年 7 月 9，10 日．石川県立音楽堂<石川県金沢市>

飯田祥与，入江正郎，西川悟郎，丸尾幸憲，吉原久美子，前田直人，荒木大介，萬田陽介，松本卓也，皆木省吾：セルフアドヒーズレジンセメントと歯質との接着強さ．平成 28 年度日本補綴歯科学会九州支部，中国・四国支部合同学術大会．2016 年 9 月 3，4 日．熊本県歯科医師会館（熊本県熊本市）

西川悟郎，飯田祥与，丸尾幸憲，入江正郎，吉原久美子，長岡紀幸，皆木省吾，松本卓也：プライマーの併用が可能な新規セルフアドヒーズ・レジンセメントの歯質接着性と曲げ特性．第 35 回日本接着歯学会学術大会．2016 年 12 月 3 日，4 日．北海道大学学術交流会館（北海道札幌市）

吉原久美子，長岡紀幸，丸尾幸憲，吉田靖弘：10-MDP プライマー処理前の洗浄がジルコニアの接着に及ぼす影響．第 126 回日本補綴歯科学会学術大会．2017 年 7 月 1，2 日．パシフィコ横浜（横浜市西区）

徳永英里，長岡紀幸，西川悟郎，丸尾幸憲，吉原久美子，入江正郎，皆木省吾：CAD/CAM レジンブロックに対するシランカップリング剤と加水分解・脱水縮合触媒の影響．第 36 回日本接着歯学会学術大会．2017 年 11 月 25 日，26 日．タワーホール船堀（東京都江戸川区）

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

丸尾 幸憲 (MARUO, Yukinori)

岡山大学・大学病院・講師

研究者番号：60314697

### (2)研究分担者

西川 悟郎 (NISHIGAWA, Goro)

岡山大学・大学病院・講師

研究者番号：00172635

吉原 久美子 (YOSHIHARA, Kumiko)

岡山大学・大学病院・助教

研究者番号：90631581

入江 正郎 (IRIE, Masao)

岡山大学・医歯薬学総合研究科・研究員

研究者番号：90105594

有馬 太郎 (ARIMA, Taro)

北海道大学・歯学研究院・准教授

研究者番号：80346452

皆木 省吾 (MINAGI, Shogo)

岡山大学・医歯薬学総合研究科・教授

研究者番号：80190693