

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24日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21592450

研究課題名（和文） ジルコニア-歯質接着における界面のナノスケール構造解析と新規接着システムの開発

研究課題名（英文） Nano-analysis of the bonding interface between zirconia and tooth, and development of the effective bonding method

研究代表者

長岡 紀幸 (NAGAOKA NORIYUKI)

岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科・助教

研究者番号：70304326

研究成果の概要(和文):歯の治療で詰め物やかぶせ物をするとき、これらを歯に接着する前に、予定通りに接合できるかチェックする。この際、これらはだ液や血液で汚染される。一端、汚染されると洗浄しても、ミクロのレベルではきれいにならない、きれいな歯の治療ができるジルコニアと歯を接着するには、接着剤を化学的に反応させることが重要である。しかし、汚染されたジルコニア表面は、接着剤が化学反応し難い。これを解決できる、新しい接着方法を開発した。

研究成果の概要(英文): The Dentist checks junction between the tooth and the crown or inlay. These are contaminated with saliva or blood at this time. Contamination is not lost even if it performs sufficient rinsing. Zirconia is the optimal material for the restoration of a beautiful tooth in dental treatment. It is important to carry out the chemical reaction between adhesives and zirconia in order to bond up zirconia and tooth. However, adhesives cannot carry out the chemical reaction of the contaminated zirconia surface easily. The new adhesion method which can solves these problems was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：接着歯学，生体材料学，材料科学，電子顕微鏡学

科研費の分科・細目：歯学・補綴系歯学

キーワード：ジルコニア，表面処理，歯質接着，界面，分析

1. 研究開始当初の背景

ジルコニアは、高強度、高靱性を兼ね備え、臼歯部やブリッジへのオールセラミックスストレスレーションをも可能にした非常に注目度の高い材料である。反面、臨床応用の歴史が浅く、接着耐久性など補綴治療に用いる上で多くの課題を残している。ジルコニアは、外力による相変態に伴う体積増加によりク

ラックの進展が妨げられ、従来のセラミックスとは一線を画する高い靱性を発揮する。しかし、この体積変化はジルコニアと歯質との接着界面にも影響を及ぼし、界面への応力集中、接着面の破壊へとつながる恐れがある。ジルコニアによる補綴修復をより確実なものにするためには、接着力低下を極力抑えたジルコニア接着法を確立する必要がある。

2. 研究の目的

ジルコニアは補綴領域でも非常に注目度が高く、審美性や金属アレルギーに対応できる先端材料として評価されている。しかしながら臨床応用の歴史は浅く、特に接着耐久性への不安が指摘されている。この問題を解決するためには、接着材料のみを検討するのではなく、外力によるジルコニアの構造変化を考慮し、表面処理を含めた最適な接着システムを開発する必要がある。本研究では、高強度接着と高耐久性を実現できる新規ジルコニア接着システムを開発する。

3. 研究の方法

実験に用いたジルコニア焼結体は東ソー製ジルコニア粉末 TZ-3YSB-E (3%Y₂O₃ 添加) を用い、冷間等方圧加圧法 (CIP; 成形圧力 2ton) による成形後、1500℃で 2 時間焼成された、準安定化ジルコニアである。

(1) ジルコニア表面の有機化による接着への影響—カップリングモノマーによる違い

ジルコニアの接着では、表面のカップリング処理が必須である。カップリングモノマーおよび、処理法の検討を行った。

接着強度は、せん断試験により評価した。10x10x3[mm]に切断加工されたジルコニアの評価面を 15[μm]のダイヤモンドラッピングフィルムで水研磨した。研磨後、蒸留水およびアセトンで超音波洗浄し、前処理済みの接着評価面とした。図 1 は接着評価面の走査電子顕微鏡 (SEM) 像である。

さらに、閉空間の大気雰囲気中でエキシマランプによる波長 193nm の紫外線照射を 30 分間行い、表面洗浄と親水化処理した。直ちに各種カップリング剤の処理溶液中に 30 分間浸漬した。各処理を表 1 に示す。

せん断用の試験片は図 2 のように、接着評価用ブロックに対して、直径 3.4[mm]長さ 3[mm]の円筒形ジルコニアブロックを歯科用

表 1 各カップリングモノマーによる処理法

No	表面処理法
1	無処理
2	1wt% 10-MDP アセトン溶液処理後、アセトン洗浄
3	1vol%メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン - 49vol%エタノール - 50vol%水溶液処理後、エタノール洗浄し、100℃で 5 分間熱処理
4	1wt%イソシアナトエチルメタクリレート・アセトン溶液処理後、アセトン洗浄

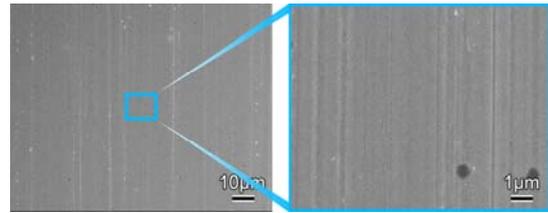


図 1 前処理された接着評価面の SEM 像

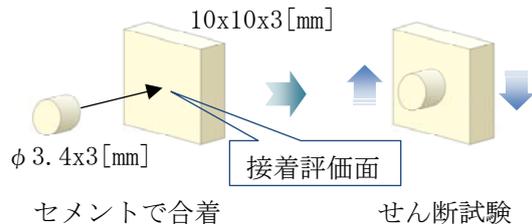


図 2 せん断試験片作製法

合着セメントで接着した。円筒形ブロックの接着面はアルミナでサンドブラスト処理し、0.2wt% 10-MDP アセトン溶液中で 30 分間超音波洗浄し、接着面をカップリング処理した。

表面処理済みの接着評価用ブロックと円筒形ブロックは、10-MDP 等の機能性モノマーを含まないセメント (クラレノリタケデンタル製クリアフィル エステティック セメント) で合着した。37℃の蒸留水中に 24 時間保管した後、せん断試験した。

(2) ジルコニア表面の状態分析

接着評価面と同じ研磨したジルコニアブロック (10x10x1[mm]) を蒸留水、アセトンで超音波洗浄した後、5%過酸化水素水に浸漬し、90~95℃で 1 時間保持し洗浄した。このジルコニアに表 2 の処理を施し、モノクロメータ X 線源を搭載した光電子 X 線分光装置 (XPS) で分析した。

(3) 臨床ジルコニア表面処理法の検討

臨床応用を想定しジルコニア表面が、だ液で汚染されている場合、汚染層を除去しながら、カップリング処理できる方法を検討した。

(1) の接着評価用ジルコニアブロックを、だ液に 5 分間浸漬し、流水洗浄後、エアフローで乾燥ものを、臨床時のジルコニア表面状態と仮定した。この表面に対し、表 3 の処理を行った。

処理後のブロックは、(1) で用いた表面処理済みの円筒形ジルコニアブロックを対として、No. 1~8 はクリアフィル エステティック セメント) で合着、No. 9 はクリアフィル SA セメント オートミックスで合着した。

表2 表面分析用サンプル作製法

No	処理 1	処理 2	処理 3	処理 4
1	40wt%正リン酸(超音波洗浄 10 分)	水洗	2wt% 10-MDP アセトン(超音波洗浄 30 分 + 浸漬 150 分)	アセトン洗浄(超音波洗浄 30 分)
2	40wt%正リン酸(超音波洗浄 10 分)	水洗(超音波洗浄 30 分)	—	—
3	2wt% 10-MDP アセトン(超音波洗浄 30 分 + 浸漬 150 分)	アセトン洗浄(超音波洗浄 30 分)	—	—
4	だ液浸漬 (5 分)	水洗(超音波洗浄 30 分)	—	—

4. 研究成果

(1) ジルコニア表面の有機化による接着への影響—カップリングモノマーによる違い

カップリングモノマーの違いによる、せん断強度の差を図3に示す。シランカップリング剤または 10-MDP によるカップリング処理が強い接着をもたらすことが示された。破断面を観察すると、シランカップリング剤とイソシアネート処理が、ジルコニア界面での破壊を示す界面破壊であるのに対し、10-MDP 処理は、界面破壊に加えて接着剤層での破壊である凝集破壊を含む混合破壊であった。このため、10-MDP による処理は十分なカップリング効果が得られていると示唆された。

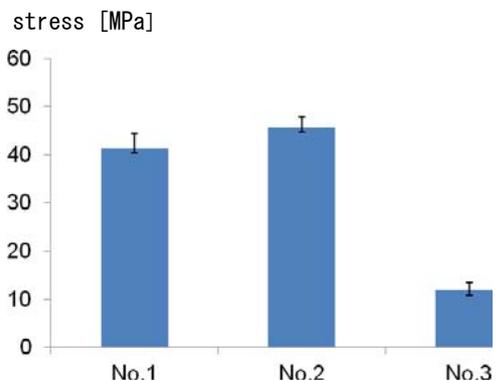


図3 せん断試験結果 (表1 参照) n=10

表3 ジルコニア表面の処理工程

No.	工程 1	工程 2	工程 3	工程 4
1	K エッチャント GEL (ケレ) 塗布	水洗→エア-乾燥	セラミックプライマー(ケレ)塗布	エア-乾燥
2	2wt%10-MDP アセトン溶液塗布	アセトン洗浄	エア-乾燥	—
3	2wt%10-MDP アセトン溶液塗布 (シカA 着き)	アセトン洗浄	エア-乾燥	—
4	2wt%10-MDP アセトン溶液塗布 (シカB 着き)	アセトン洗浄	エア-乾燥	—
5	2wt%10-MDP アセトン溶液塗布 (シカB 着き)	—	エア-乾燥	—
6	トリエソント塗布 (ケレ)	アセトン洗浄	エア-乾燥	—
7	トリエソント塗布 (ケレ)	エア-乾燥	光照射	—
8	G-ボンド プラス (GC)	エア-乾燥	光照射	—
9	SA セメントオトミックス塗布(ケレ)	光照射	—	—

*1 塗布は綿棒を使用

*2 綿棒にシリカをつけて接着面に塗布

- ・シリカ A : 堺化学工業 球状シリカ 1.0 μm
- ・シリカ B : 日本アエロジル AEROSIL R7200

シランカップリング、イソシアネート処理は、前処理で被着材の表面洗浄と水酸基の付与が重要であることが知られている。本実験では UV 照射とオゾンにより、ジルコニア表面洗浄と水酸基の付与がなされている。イソシアネート処理は、わずかな汚染にも敏感に強度低下すると示唆された。

(2) ジルコニア表面の状態分析

図4はジルコニア表面のXPS スペクトルを示す。だ液で汚染されたジルコニア表面は、だ液に含まれるタンパク由来の N ピークが検出され、30 分間の超音波洗浄を併用した十分な水洗でも除去しきれないことが示唆された。ジルコニア表面のカップリング処理では、清浄面へのカップリングモノマーの作用が重要である。しかし、臨床で表面汚染されたジルコニア表面の十分な洗浄は容易でない。

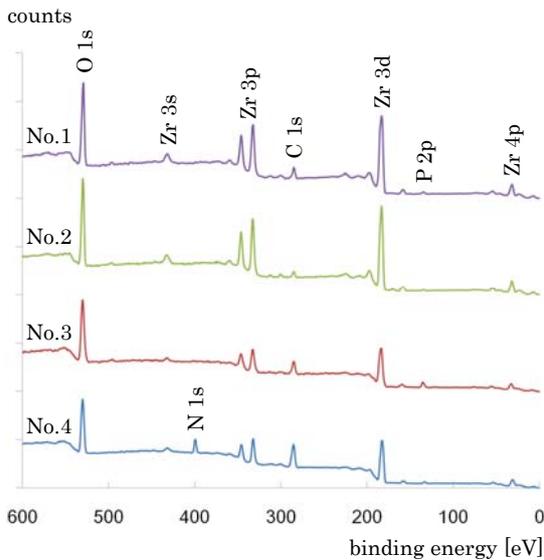


図4 ジルコニア表面のXPS スペクトル

10-MDP 溶液で処理したジルコニア表面は、P ピークが検出され、相対的に Zr ピークの低下が見られることから、表面に 10-MDP の吸着が見られた。

正リン酸処理は P ピークが検出され、リン酸水素イオンの吸着が示唆された。処理面は親水性であり、汚染されやすいために C ピークが検出されたと思われる。

正リン酸処理後に 10-MDP 処理すると、P ピークの増大が見られ、10-MDP の吸着が示唆された。

(3) 臨床ジルコニア表面処理法の検討

表3の処理に対応した、せん断試験結果を図5に示す。No.1はクラレノリタケデンタル社製のクリアフィル セラミックプライマーを処方に従って用いた結果である。同社製 K エッチャント GEL は正リン酸水溶液が主剤であり、本薬剤による処理でジルコニア表面にリン酸の吸着があるが、後処理のセラミックプライマーにより 10-MDP とシランカップリング剤が吸着すると示唆される。

No.2~5 は、2wt% 10-MDP アセトン溶液を塗布した結果である。No.2の強度が低いのは、だ液による汚染層が 10-MDP によるジルコニア接着面のカップリングを阻害しているためと示唆された。No.3~5 は塗布時にシリカ粉末を併用した場合であり、だ液による汚染層を効果的に除去しながら、10-MDP によるジルコニア接着面のカップリング処理がなされたためと示唆される。これらは、表2の結果が示す通り、No.2が界面破壊が主であるのに対し、No.3~5が混合破壊であることも理由として挙げられる。

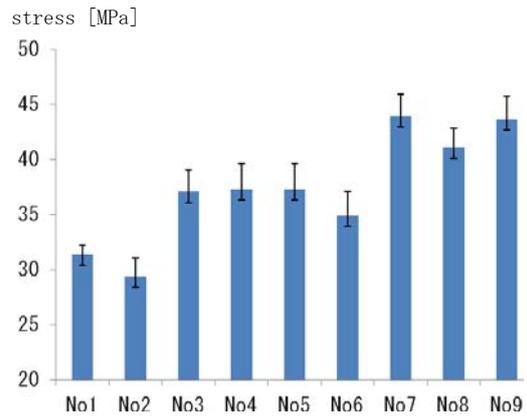
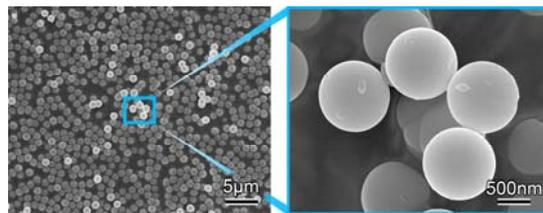


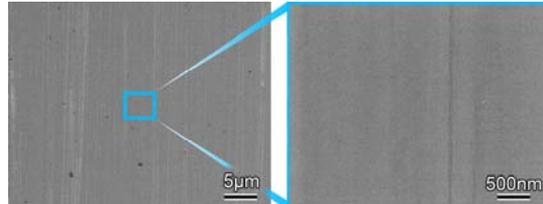
図5 せん断試験結果 (表3参照) n=10

表4 接着評価面に残存物が確認できる割合

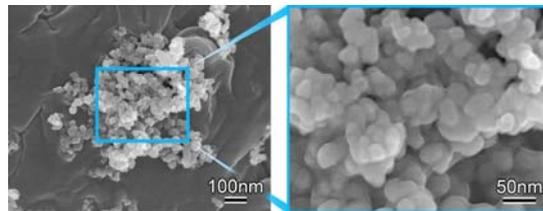
No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
0.11	0.30	0.75	0.82	0.82
No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	
0.95	0.94	0.69	0.30	



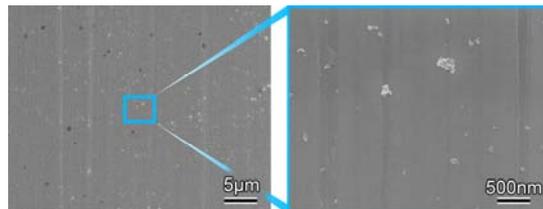
(a) 堺化学工業 球状シリカ 1.0µm



(b) aのシリカで処理したジルコニア表面



(c) 日本アエロジル AEROSIL R7200



(d) cのシリカで処理したジルコニア表面

図6 各シリカ粉末と処理面のSEM像

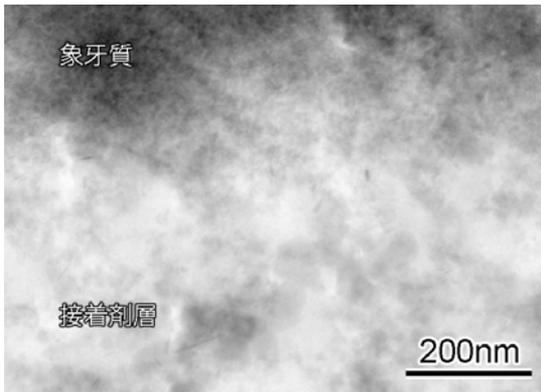


図7 トライエスボンドと象牙質の界面

図6はNo. 2~5の処理に併用したシリカのSEM像および、これらのシリカを併用してジルコニア表面を処理し、アセトン洗浄した後のジルコニア表面のSEM像である。10-MDP処理時のシリカ併用が効果的と示唆されるが、処理後のジルコニア接着面にシリカが残留すると接着強度と耐久性の低下があることは明らかである。図6(b)に示すように、堺化学工業 球状シリカ 1.0 μ mでの処理面にはシリカが残留しておらず、接着に悪影響を与えないと示唆される。図6(d)に示すように、日本アエロジル AEROSIL R7200での処理面には、わずかなシリカの残留が見られる。しかし、AEROSIL R7200表面はシランカップリング処理され、表面がメチルメタクリレート基で修飾されている。このため、接着への悪影響がほとんどないと示唆された。No. 5ではAEROSIL R7200を併用した10-MDP処理後にアセトン洗浄していないために、No. 4よりも大量のシリカが残留していると示唆されるが、接着強度への影響が認められない。

シリカでジルコニア表面を研磨しているが、これによる研磨痕が見られない。これは、シリカの硬度がジルコニアよりも低く、研磨時に大きな力をかけていないことが原因と考えられ、このためジルコニア表面は機械加工による相変態が無いと示唆される。

No. 6~8は歯質接着剤をジルコニア表面処理に応用した結果である。クラレノリタケデンタル社製のクリアフィル トライエスボンドは10-MDPを含む代表的な歯質接着材であり、ジーシー社製G-ボンド プラスにもリン酸エステルモノマーと4-METが含有されている。歯質接着剤には一般的にシリカ製のフィラーを含んでおり、フィラーによる研磨作用で汚染層の除去が期待できる。図7はトライエスボンドと象牙質との断面透過電子顕微鏡(TEM)像であり、シリカを確認できる。No. 6, 7はトライエスボンドを使用した結果である。No. 6は塗布後にアセトン洗浄, No. 7

は塗布後に光照射している。両者間に接着強度の差が認められる。表4の結果から、両者の破壊面は、ほとんど凝集破壊であり、その割合も等しい。このため、トライエスボンドによるジルコニア接着面のカップリング処理は十分と判断できる。歯質接着剤と合着セメントとの界面形成の違いが接着強度に影響した可能性が示唆された。

No. 9は10-MDPを含んだセルフアドヒーシブ型の合着セメントであるクラレノリタケデンタル社製のクリアフィル SA セメントオートミックスを用いた結果である。ジルコニアの接着面処理として、少量のSAセメントオートミックスを擦るように塗りつけ、余剰分を除去した後に光照射で重合させた後、同じセメントで合着した結果である。No. 7と同等の強い接着強度が得られた。しかし、破断面は混合破壊であった。歯質接着剤と比較して粘性が高いために、汚染層の除去とカップリング処理をし難い可能性があるものの、歯質接着剤層が存在しないことが接着強度に有利と示唆された。

接着では、一般的に強度試験時の破断面が凝集破壊であることが望ましいとされている。これは、被着材のカップリング処理が十分であることを示唆するものである。本実験から、ジルコニア表面処理剤として、接着強度が高く、凝集破壊である、10-MDPを用いた歯質接着剤の利用が推奨できる。十分量の歯質接着剤を、丁寧に擦りつけて塗り付けた後、余剰分をできるだけ除去し、光照射で重合することで、歯質接着剤層を薄くすることが高強度な接着に重要であると示唆された。

(4) 総括と新規ジルコニア接着法の提案

ジルコニアのカップリング処理には歯科用のリン酸エステルモノマーである10-MDPが優れていると示唆された。ジルコニアと10-MDPのリン酸基はイオン結合でカップリングしていると示唆された。

ジルコニアの機械加工による相変態の影響は、補綴装置辺縁部の薄い領域で相変態に伴う応力により、変形の可能性が示唆された。このため、相変態を起こす可能性があるサンドブラスト等の機械加工は避けるべきである。一般的に、材料の接着ではサンドブラスト処理による接着面の粗面化で、アンカー効果による接着強度の増大が行われてきた。以下に提案する方法では、粗面化の必要が無い。

臨床においては、高強度で耐久性のある接着が必須であることに加えて、簡便かつ迅速に行えること、低コストであること、が重要である。これらを踏まえて、ジルコニア-歯

質接着において以下の方法を提案した。

- ①サンドブラスト処理等の機械加工は禁止
- ②接着処理前にジルコニア接着面を十分に洗浄する。リン酸や次亜塩素酸などの薬剤を使用しない。また、超音波洗浄を行わない(辺縁部の薄い領域で欠損の可能性がある)。
- ③洗浄後は、十分に乾燥させる
- ④10-MDP を含む歯質接着剤や合着セメントを接着面に、擦るように塗りつける(歯質接着剤を推奨)。歯質接着剤を使用した場合は十分に乾燥させ、照射で重合させる
- ⑤合着セメントで歯質と接着する

以上の手法は、以下の点が優れている。

- ・10-MDP を含む歯質接着剤なら、ジルコニア接着面の処理に歯質接着と同じものを使用できる。10-MDP を含む合着セメントによる接着面処理でも、ジルコニア接着面の専用処理剤を使用する必要が無い

- ・ジルコニア表面の汚染層を除去しながら、10-MDP によるカップリング処理できる迅速、簡便、低コストかつ効果の高い手法である

- ・接着面の機械加工が不要で、これによるジルコニアの相変態を伴わない

耐久性においては、95℃の蒸留水に 10 日間保管するテストの結果、強度低下はあるものの、破断面は凝集破壊であり、材料表面のカップリングにダメージがほとんどない結果が得られ、口腔内環境では耐久性に問題が無いことが示唆された

本手法は、国内外において提案されておらず、我々の発表(日本歯科理工学会 2012 年 4 月)が最初である。歯と補綴装置の接着において、歯質接着剤は必須であり、それを用いて材料の表面処理を効率的かつ、従来法を上回る効果を発揮する方法である。さらに、従来の材料接着では表面の粗面化が重要といわれてきたが、本手法では粗面化なしに十分な接着強度と耐久性を得ている。以上から本接着システムは、新規性と優位性がある。

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 4 件)

①Y. Yoshida, K. Yoshihara, N. Nagaoka, S. Hayakawa, Y. Torii, T. Ogawa, A. Osaka and B. Van Meerbeek, Self-assembled Nano-layering at the Adhesive Interface, Journal of Dental Research, 査読有, vol. 91 no. 4, 2012, 376-381

②K. Yoshihara, Y. Yoshida, S. Hayakawa, N. Nagaoka, M. Irie, T. Ogawa, K. L. Van Landuyt, A. Osaka, K. Suzuki, S. Minagi,

B. Van Meerbeek, Nano-layering of phosphoric-acid ester monomer at enamel and dentin, Acta biomaterialia, 査読有, Volume 7, Issue 8, 2011, 3187-3195

③K. Yoshihara, Y. Yoshida, S. Hayakawa, N. Nagaoka, Y. Torii, A. Osaka, K. Suzuki, S. Minagi, B. Van Meerbeek, and K.L. Van Landuyt, Self-etch Monomer-Calcium Salt Deposition on Dentin, Journal of Dental Research, 査読有, vol. 90 no. 5, 2011, 602-606

④Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Fukegawa D, Hayakawa S, Mine A, Nakamura M, Minagi S, Osaka A, Suzuki K, Van Meerbeek B., Nano-controlled molecular interaction at adhesive interfaces for hard tissue reconstruction, Acta biomaterialia, 査読有, Volume 6, Issue 9, 2010, 3573-3582

[学会発表] (計 3 件)

①K. Yoshihara, Effect of HEMA on bonding efficiency of 10-MDP to hydroxyapatite, the Continental European Division (CED) of IADR, 2011/9/1, Budapest, Hungary

②K. Yoshihara, Chemical Interaction of Novel Functional Monomers with Hydroxyapatite and Dentin, IADR, 2010/7/15, Barcelona, Spain

③K. Yoshihara, The formation mechanism of adhesive interfaces by functional monomers, IADR Asia/Pacific Region, 2009/9/23, Wuhan, China

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長岡 紀幸 (NAGAOKA NORIYUKI)
岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科
・助教
研究者番号 : 70304326

(2) 研究分担者

鈴木 一臣 (SUZUKI KAZUOMI)
岡山大学・大学院医歯薬学総合研究科
・教授
研究者番号 : 30050058 (H21~H22)