

機関番号：17701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21791912

研究課題名(和文) ジルコニアナノ界面制御型接着システムの創製

研究課題名(英文) Development of new bonding system of dental zirconia ceramics under regulated nano-scale interface

研究代表者

佐藤 秀夫 (SATO HIDEO)

鹿児島大学・医歯学総合研究科・助教

研究者番号：40507125

研究成果の概要(和文)：オートクレーブによる水熱処理によりジルコニア表層に水酸基が吸着することが、X線光電子分光分析により判明した。ジルコニア表面にサンドブラスト処理を施し表面形状を凹凸化させることで、吸着量が増加することも判明した。この吸着した水酸基が接着性レジンセメントのモノマー成分と重合反応し、接着強度を向上させる。特に、リン酸基モノマーを多く含有する接着性レジンセメントとの強度が向上したことより水酸基とリン酸基モノマーによる特異的な重合反応が形成されたと考えられる。

研究成果の概要(英文)： The bonding strengths stored in the autoclave were higher compared with dried after autoclave treatment. XPS revealed that hydroxide or H₂O adsorbed on the outermost layer of the zirconia after autoclave treatment. It is extrapolated that adsorbed hydroxide enhanced the bonding reaction between zirconia and resin cement.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度			
2007年度			
2008年度			
2009年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

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：接着歯学，歯科用ジルコニア，表面改質，オートクレーブ処理，接着性レジンセメント

1. 研究開始当初の背景

近年、ジルコニア系セラミックスとレジン系セメントとの接着強度ならびに耐久性の向上に対する研究が行われているが、従来型歯科用セラミックスの概念に留まった内容が多く見受けられる。その代表的な例として、シランカップリング処理が挙げられる。従来

型歯科用セラミックスにはケイ素の含有量が多く、シラノール結合の形成が期待できたが、ジルコニア系セラミックスでは期待できない。また、現在歯科臨床で汎用されているジルコニア系セラミックスであるY-TZPはいずれも酸化イットリウムが安定化剤として約3モル%程度添加されているが、国内外のメーカー毎に成形方法、焼成温度が異なって

おり、機械的特性および結晶粒径の違いに特徴が現われている。また、アルミナ強化型ジルコニア (ATZ) の一種である Ce-TZP/ alumina nanocomposite は新規歯科用ジルコニア系セラミックスであり、医用材料として認可されている。上記のようにジルコニア系セラミックスは成形方法や組成が異なると、結晶相や機械的特性が異なるものであるが、文献展望において各種ジルコニアの特性を考慮した、表面処理方法や化学的結合システムに対する研究は数少ない。申請者はサンドブラスト粒子の違いによりジルコニアの機械的特性が変化し、粒径の違いによるレジ系セメントのせん断接着強さに差はないことをこれまでの研究で明らかにしてきた。

2. 研究の目的

(1) サンドブラスト法の違いによるレジ系セメントの接着強さの検証

サンドブラスト粒子、噴射圧力の違いによりジルコニア表層に形成される凹凸の形態、算術平均粗さならびに最大粗さが異なってくる。これらの処理方法の違いとレジ系セメントとの機械的嵌合力即ちせん断接着強さを調べる。

(2) サンドブラスト後の熱処理の有無による接着強さの検証

サンドブラストによりジルコニア表層に凹凸が形成されるばかりではなく、噴射圧力による相変態が体積膨張を引き起こし、ジルコニア表層のひずみとなって現れる。そのため、結晶相の回復およびレジ系セメントとの熱膨張係数の類似性を維持するため、焼結温度以下（一般的には 1000℃程度）で熱処理が施される。この熱処理の有無が接着強度にどのような影響を与えるのか検証する。

(3) 各種ジルコニア系セラミックス専用プライマーの開発

ジルコニア系セラミックスの主成分は ZrO₂ であるが、その他としては安定化剤として Y₂O₃, CeO₂ が含まれており、さらには Al₂O₃ が含まれている。これらの組成およびジルコニア表層の電気化学的ポテンシャルを考慮した専用プライマーの創製を行う。

3. 研究の方法

(1) ジルコニア表面の化学的活性剤の探索

ジルコニアはジルコニウムの酸化物であり、酸素と化学的に安定的である。この化学的に安定的な状態を活性化させるような、ジルコニウム含有の有機溶媒を探索する。探索方法としてはジルコニア表面のゼータ電位等の表面性状を参考にし、分子量、結合様式を考慮して加水分解もしくはその他表面活性化溶媒の探索を試みる。右図はこれらのイメージを図式化したものである。ジルコニウムと酸素の結合を一旦、切断し、他の活性化物質を触媒としてジルコニウムを水酸化処理することによりジルコニア表面の化学的活性度を向上させる。

(2) ジルコニア基板との接着強さ測定および化学的結合の解析

上記のジルコニア表面活性化溶媒の探索を行ったのち、実際の結合力の測定を行う。さらに接着に有効な表面処理としてのサンドブラスト方法および熱処理方法を検証する。接着強さはジルコニアとレジ系セメントの界面での結合強さを測定するためにせん断接着強さを測定する。また、フレームであるジルコニアとレジ系セメントを一体化した構造部材とみなして曲げ強度を評価する。評価方法は ISO-6872:1995 に規定されている二軸曲げ試験を行う。二軸曲げ試験は三点曲げ試験と比較して応力集中性の高い試験方法であり、より口腔内の環境を反映する試験方法であるといえる。

さらに、エネルギー分散型 X 線分析装置やフーリエ変換型赤外分光分析装置およびラマン分光分析装置を駆使して、化学的結合状態の解析を行う。

平成 21 年度の研究計画・方法

(1) ジルコニア表面改質条件の検討

ジルコニア表面のゼータ電位測定またはぬれ性状の測定により、ジルコニアに親和性の高い条件を検討する。また、サンドブラストおよび熱処理後の表面粗さ測定を行い、機械的結合条件についてもあらかじめ検討を行う。

(2) ジルコニアカップリング剤の探索

申請者が大学院時に所属していた、鹿児島大学歯科生体材料学分野は長年、歯科用レジンに関する研究が盛んであり、ジルコニア活性化有機溶媒の探索をこれまでのノウハウを活かして探索を行う。まず、各種市販のジ

ルコニアカップリング剤を購入し、各種材料とジルコニアとの親和性または化学的表面性状の解析を行う。解析には主にフーリエ変換型赤外分光分析装置を用いて結合状態等を調べる予定である。

平成 22 年度の研究計画・方法

(1) ジルコニアとレジ系セメントとのせん断接着試験

各種市販のレジ系セメントとジルコニア基板との物理化学的結合力を確認するために、接着せん断試験を行う。せん断試験治具および万能試験機は鹿児島大学歯科生体材料学分野が保有しており、申請者の大学院時代の所属先であり、現勤務先と同一敷地内に所在するため利用可能である。

(2) ジルコニア・レジ系セメント複合体の二軸曲げ試験

ジルコニアと陶材の結合力が十分であれば、構造材料としての強度も向上している可能性がある。そのため、接着後の材料の結合力を確認するために、二軸曲げ試験を実施し、従来の方法と比較して、曲げ強度が向上していることを確認する。

(3) ジルコニアとレジ系界面の元素分布分析および結合状態確認

実際の結合状態を確認するため、エネルギー分散型 X 線蛍光装置により、元素分布分析を行い化学的結合状態を確認する。さらに、ラマン分光分析装置、フーリエ変換型赤外分光分析装置および X 線回折装置により結合状態および結晶相の同定を行う。

4. 研究成果

歯科用ジルコニアは近年、高強度、高靱性化による物性の向上ならびに生体親和性の高さにより臨床応用の機会が増えている。臨床成績の向上のためにジルコニアと歯質および他の歯科材料との接着強度および長期耐久性が重要である。今年度の研究計画としてジルコニア表面をオートクレーブ処理することによる、表面改質および物性変化について調査した。ジルコニア表層にアルミナによるサンドブラスト処理後、陶材焼成炉にて熱処理を施し、ジルコニアの結晶構造の相変態を回復させた後、オートクレーブ処理を施した。オートクレーブによる水熱処理によりジルコニア表層に水酸基が吸着することが、X 線光電子分光分析により判明した。ジルコニア表面にサンドブラスト処理を施し表面

形状を凹凸化させることで、吸着量が増加することも判明した。この吸着した水酸基が接着性レジ系セメントのモノマー成分と重合反応し、接着強度を向上させる。特に、リン酸基モノマーを多く含有する接着性レジ系セメントとの強度が向上したことより水酸基とリン酸基モノマーによる特異的な重合反応が形成されたと考えられる。長期耐久性に関しては、冷熱サイクル試験によりジルコニアと接着性レジ系セメントの接着耐久性を確認した。

以上の結果より、ジルコニアに対する、オートクレーブ処理はサンドブラスト処理と併せて施すことにより、ジルコニアの接着耐久性の向上に寄与する有効な処理方法であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

①Yuji OKUDA, Makoto NODA, Hiroshi KONO, Motoharu MIYAMOTO, Hideo SATO and Seiji BAN, Radio-opacity of core materials for all-ceramic restorations, Dental Materials Journal, Vol. 29, No. 1, pp. 35-40 (2010). (査読有)

②Hideo SATO, Seiji BAN, Makiko HASHIGUCHI and Youichi YAMASAKI, Effect of autoclave treatment on bonding strength of dental zirconia ceramics to resin cements, Journal of the Ceramic Society of Japan, Vol. 118, No. 6, pp. 508-511 (2010). (査読有)

〔学会発表〕(計 7 件)

①北上真由美, 佐藤秀夫, 徳富順子, 齊藤一誠, 山崎要一, 当科における障害児・者の摂食嚥下機能障害の実態調査, 平成 22 年度一般社団法人日本小児歯科学会秋季大会, 2010 年 12 月 2 日(福島).

②新海みゆき, 稲田絵美, 齊藤一誠, 深水篤, 窪田直子, 武元嘉彦, 岩崎智憲, 長谷川大子, 徳富順子, 佐藤秀夫, 早崎治明, 山崎要一, 顎顔面表面形状の男女成長量に関する横断的研究, 第 28 回日本小児歯科学会九州地方大会, 2010 年 10 月 3 日(福岡).

③神之田理恵, 北上真由美, 福重雅美, 下田平貴子, 佐藤秀夫, 山崎要一, 障害児・者

における摂食嚥下機能障害の実態調査，日本歯科衛生学会，2010年9月18日（千葉）。

④奥猛志，井形紀子，禧久めぐみ，大内山晶子，弘野美紀，四元みか，佐藤秀夫，早崎治明，山崎要一，幼稚園児・保育園児の口呼吸に関する研究，第27回日本小児歯科学会九州地方会大会，2009年11月22日（福岡）。

⑤佐藤秀夫，岩崎智憲，早崎治明，山崎要一，動的咬合誘導終了時に上顎洞内に歯牙腫の発現を認めた一症例，第27回日本小児歯科学会九州地方会大会，2009年11月22日（福岡）。

⑥佐藤秀夫，伴清治，山崎要一，歯科用ジルコニアおよび接着性レジンセメントの表面処理法による接着強度評価，第53回日本歯科理工学会学術講演会，2009年10月1日（鹿児島）。

⑦橋口真紀子，佐藤秀夫，西恭宏，野田誠，奥田祐司，長岡英一，伴清治，ジルコニア用レジン系セメントの接着強さ 表面処理の影響，第52回日本歯科理工学会学術大会，2009年4月12日（神奈川）。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hal.kagoshima-u.ac.jp/dental/Pedo/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 秀夫 (SATO HIDEO)

鹿児島大学・医歯学総合研究科・助教

研究者番号：40507125