

令和 3 年 5 月 14 日現在

機関番号：15301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K09681

研究課題名(和文)メタルフリー修復に対する長鎖シランカップリングを用いた新しい接着システム

研究課題名(英文)New adhesive of long hydrocarbon chain silane coupling agent to metal free restoration

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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題ではメタルフリー修復材料の特性を失うことなく、長期間の安定した予後を得ることが可能な表面処理方法を創製できるかについて検討を加えた。材料表面は酸処理や機械的な処理によってそれぞれ異なる表面性状を呈し、材料自体の機械的強度にも変化を与えた。また長鎖シランカップリングの方が従来から使用されている短鎖のシランカップリング剤よりも接着力が向上する可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

審美性の高いメタルフリー修復の初期接着力は、主に機械的嵌合力によってもたらされてきたが、一方で付与された表面の微細凹凸構造が機能圧によって進展し、修復物の脱離や破折の原因の一つとして考えられてきた。長鎖シランカップリング剤を用いた化学結合による接着は、メタルフリー修復の良好な長期的予後に寄与できる可能性がある。

研究成果の概要(英文)：This research project investigated whether it is possible to develop a surface treatment procedure to metal-free restorations that can provide a long-term stability for adhesive strength without deteriorating mechanical properties of the materials. Each acid or mechanical treatment to adhesive surface produced different surface morphological changes in accordance with each treatment, and affected the mechanical properties of the materials. In addition, it was suggested that long carbon chain silane coupling agent could improve the adhesive strength between luting materials and metal-free materials compared to a conventionally used short carbon chain silane coupling agent.

研究分野：歯科補綴学

キーワード：メタルフリー シランカップリング 接着

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

メタルフリー修復材料の接着には、MDP、4-META、MAC10などの機能性モノマー（Quaasら、2007）、MEPSなどの金属プライマー（Tsuoら、2006）あるいはシランカップリング剤（Hooshmandら、2013）による化学的結合は有効であるものの、長期安定性を得るためには酸処理（Derandら、2005）やサンドブラスト処理（Lüthyら、2006）による機械的嵌合力が不可欠であるとの報告が見られる。しかし、機械的嵌合力を得るために形成した材料表面の微細凹凸構造は、機能時にクラックの発生や伸展させる危険性があり、材料の靱性を低下させるとの報告（Xiaopingら、2014）も見られる。酸処理の中でもフッ化水素酸処理は、シリカを主成分とする材料には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、その使用が推奨されている（Brentelら、2007）。しかし、本邦では医療外毒物のために残念ながらその使用が制限されている。一方、シリカを主成分としない材料では、酸処理による効果がないため、通常サンドブラスト処理やロカテック処理が行われる。しかし、応力緩和機構を有する部分安定化ジルコニア（佐藤ら、2006）やアルミナ（Ikuharaら、1992）においても、処理方法や条件によっては破壊靱性が低下するという報告（Trainiら、2014）があり、高い強度を有するとされるジルコニアを用いた修復においても装着後に破損する症例が存在する。工業会ではセラミックス材料に対するエッチング技術が発展しており、薬剤を用いたウエットエッチングとガスを用いたドライエッチングがあり、また水平方向と垂直方向にほぼ同じ速度で均一に行う等方性と、垂直方向のみに行う異方性の2種類エッチング方法が存在し、その用途により選択使用されている。なかでもNd:YAGレーザーと薬剤を併用したレーザーアシストエッチングは、ファインセラミックスに応用することが可能であることから注目を浴びている。

2. 研究の目的

本研究課題ではメタルフリー修復材料の機械的特性を失うことなく、長期間の安定した予後を得ることが可能な表面処理方法を創製できるか、また、その表面処理方法は各種メタルフリー材料にユニバーサルに用いることができるかについて検討を行うことを目的とした。そこで、従来のシランカップリング剤よりも高い疎水性を有する長鎖シランカップリングを含有する新規プライマーを作製し、歯科治療に用いられているレーザー装置によるアシストエッチング法と新規プライマーを併用した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

3 - 1 各種表面処理が材料に与える影響

CAD/CAM用のメタルフリー材料であるジルコニア、リチウムガラス、ハイブリッドセラミックスを対象として、酸処理、サンドブラスト処理とレーザー照射処理が材料に与える影響について実験を行った。酸処理には36%リン酸溶液と5%フッ化水素酸溶液を用いた。材料表面に処理溶液を塗布し、10秒後に水洗と乾燥を行った。サンドブラスト処理は、50 μ mの酸化アルミニウムを用いて、2.8MPaで10秒間照射処理した。レーザー処理にはCO₂レーザーを用いて、45、60と90秒間の照射条件を設定した。各表面処理後の材料表面の形態変化についてSEMを用いて観察した。また、表面処理後の材料の曲げ強さを2×2×25mmの材料を作製し、クロスヘッドスピード0.5mm/minで曲げ特性を測定した。

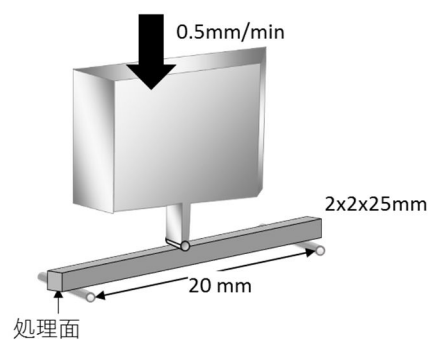
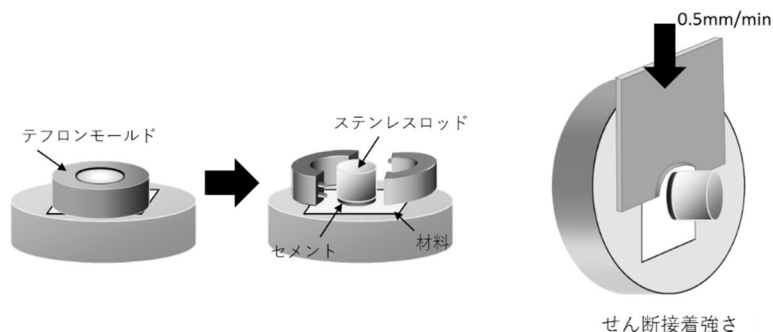


図 曲げ強さの測定

3 - 2 各種表面処理が接着強さに与える影響

接着強さについては、上述の表面処理方法に加え、シランカップリング剤による表面処理を用いて行った。各表面処理後にメーカー指定の前処理を行った後、接着面を規定するためのテフロンモールドを使用し、直径3.6mmのステンレスロッドをレジンセメントを用いて接着させた。レジンセメントの硬化処理後に蒸留水に浸漬保存し、クロスヘッドスピード0.5mm/minでせん断接着強さを測定した。また、接着試験後の破断面の

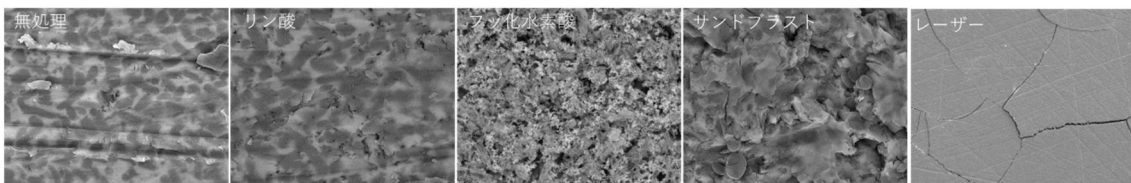
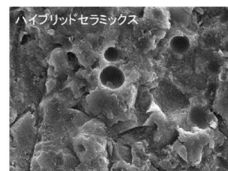


様相について光学顕微鏡を用いて観察した。

4. 研究成果

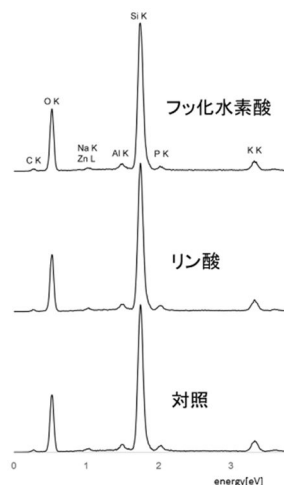
4-1 各種表面処理が材料に与える影響

酸処理, サンドブラスト処理, レーザー照射処理によって材料表面には異なる構造が生じた。酸処理のうちシリカを主成分とする材料への使用が推奨されているフッ化水素酸処理では, シリカ成分の溶解によって微細な凹凸構造が形成された。リン酸処理ではフッ化水素酸処理に比べると軽度ではあるが, 無処理と比較すると明らかに異なる凹凸構造が観察された。サンドブラスト処理では, フッ化水素酸処理に比べると粗造な表面であった。レーザー照射ではこれらと異なる特異なグループ形成が認められた。また, ハイブリッドセラミックスに対するサンドブラスト処理では, 添加されているセラミックス粒子の大きさによっては, セラミックス粒子の脱落する部位も観察された。



XRD を用いて観察した結果, リチウムガラスでは, フッ化水素酸とリン酸処理ではピーク値に差は認められなかった。ジルコニアでは対象の表面で認められた菱面体がサンドブラスト処理によって消失していた。ハイブリッドセラミックスに対する FTIR 観察では, 材料によってはリン酸基の吸着を示すピーク値の移動が観察された。

ジルコニアに対するサンドブラストは材料の曲げ強さを低下させるとともに, イットリアの添加量によってその低下の程度が異なり, 添加量の増大に伴ってサンドブラストによる低下の程度も増加を示した。

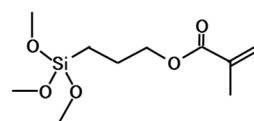


4-2 各種表面処理が接着強さに与える影響

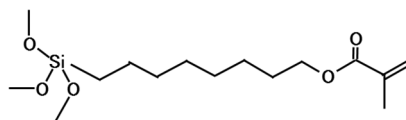
酸処理が効果的なシランを主成分とする材料では, フッ化水素酸処理が有効であり, サンドブラスト処理に比べてもその効果は大きかった。しかし, リン酸処理ではフッ化水素酸処理と比べて, 表面の凹凸構造の差と同様に接着強さに与える効果も少なかった。レーザー照射処理では, 照射強度や時間の条件によっては, サンドブラスト処理と同程度か有意差はないものの大きな接着強さが得られた。いずれの材料においても, せん断接着強さは材料表面の機械的嵌合力に応じて大きな値を示し, せん断接着強さの大きな条件では, 混合破壊あるいはレジンセメント内の凝集破壊が多く認められるようになった。また, ハイブリッドセラミックス材料では, 材料によってリン酸基の吸着に差が認められ, リン酸基を有する機能性モノマーの使用が効果的であった材料も認められた。

シランカップリング剤は, 活性化のステップが必要であり, 歯科では通常酸性溶液が使用される。酸性溶液に酢酸溶液と酸性の接着性モノマーである MDP 溶液を用い, 歯科で通常使用される MPTS を対照として長鎖シランカップリング剤 (MOTS) について, まず, 活性化の状態を FTIR を用いて観察した。いずれのシランカップリング剤においても活性化後は 2835cm^{-1} 付近にピークの出現を認め, 酢酸と MDP とともに同様の変化であった。酸処理による効果の認められないジルコニアに対するせん断接着強さは, イットリアの添加量による差は認められるものの, サンドブラスト処理が最も高い値を示した。レーザー照射処理では, 十分な接着強さを得ることはできず, 形成された表面の凹凸構造が原因と考えられた。リチウムガラスを対象としたシランカップリング剤処理では, 活性触媒を酢酸とした場合に比べて MDP を用いた場合の方が, 重合性基とシラノール基間の炭素数に関わらず有意に高い接着強さを示した。シランカップリング剤のスペーサーの長さには差は認めないものの, シランカップリング剤の 10% 添加に比べて 20% の方が大きな接着強さが得られた。また, 破断後の界面破壊の割合はいずれの場合でも低く, 中にはレジンセメント内の凝集破壊を示す試料も認められた。

γ -methacryloxypropyl trimethoxy silane (MPTS)



8-methacryloxyoctyl trimethoxy silane (MOTS)



材料表面に形成する微細凹凸構造は大きな接着強度を得ることが簡便ではあるが、処理後は材料自体の強度を低下させる可能性が示された。サンドブラスト処理やロカテック処理などの機械的な嵌合力による接着は、酸処理による機械的嵌合力の付与の期待できないシリカを主成分としないジルコニアに対する接着強さの向上に用いられるが、高い機械的強度を有するジルコニアであってもサンドブラスト処理によって材料の機械的強度が低下することが示されたことから、化学的結合を用いた方が長期的には有効であると考えられた。また、シランカップリング剤の活性触媒としてリン酸基を有する機能性モノマーを用いることは、材料によってはリン酸基の吸着性を有する材料も存在することから、シランカップリング剤の活性触媒としての優位性が示された。リン酸基を有する機能性モノマーと長鎖のシランカップリング剤の併用は、シランカップリング剤のスペーサーの長い方が疎水性が高いことを考慮すれば、通常使用されている短鎖のシランカップリング剤よりも接着安定が増す可能性が考えられた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Maruo Yukinori, Yoshihara Kumiko, Irie Masao, Nishigawa Goro, Nagaoka Noriyuki, Matsumoto Takuya, Minagi Shogo	4. 巻 18
2. 論文標題 Flexural properties, bond ability, and crystallographic phase of highly translucent multi-layered zirconia	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials	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) 10.1177/2280800020942717	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 TOKUNAGA Eri, NAGAOKA Noriyuki, MARUO Yukinori, YOSHIHARA Kumiko, NISHIGAWA Goro, MINAGI Shogo	4. 巻 40
2. 論文標題 Phosphate group adsorption capacity of inorganic elements affects bond strength between CAD/CAM composite block and luting agent	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 288 ~ 296
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4012/dmj.2020-029	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 Yoshihara Kumiko, Nagaoka Noriyuki, Maruo Yukinori, Nishigawa Goro, Yoshida Yasuhiro, Van Meerbeek Bart	4. 巻 36
2. 論文標題 Silane-coupling effect of a silane-containing self-adhesive composite cement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Dental Materials	6. 最初と最後の頁 914 ~ 926
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dental.2020.04.014	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 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Tokunaga E, Nagaoka N, Nishigawa G, Maruo Y, Yoshihara K, Irie M, Minagi S
2. 発表標題 Effects of surface treatment on bonding between CAD/CAM hybrid ceramic resin block and resin cement.
3. 学会等名 The 4th International Symposium of Medical and Dental Education in Okayama (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Irie M, Maruo Y, Nishigawa G, Minagi S, Yoshihara K, Matsumoto T, Watts DC
2. 発表標題 Are Shear-bond-strength to Modern Ceramics and Flexural-strengths of Resin-cements Correlated?
3. 学会等名 The 97th Annual Meeting of the IADR and The 48th Annual Meeting of the AADR (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西川悟郎, 丸尾幸憲, 長岡紀幸, 吉原久美子, 徳永英里, 入江正郎, 皆木省吾
2. 発表標題 蛍光タンパクを用いたカッ プリングモノマー可視化技術の開発: 接着強さと曲げ特性
3. 学会等名 平成31年度秋期 第74回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉原久美子, 長岡紀幸, 丸尾幸憲, 西川悟郎, 吉田靖弘
2. 発表標題 新規シランカップリング剤添加型レジンセメントのシランカップリング効果
3. 学会等名 第128回日本補綴歯科学会学術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西川悟郎, 丸尾幸憲, 長岡紀幸, 吉原久美子, 徳永英里, 前田直人, 入江正郎, 皆木省吾
2. 発表標題 大臼歯用CAD/CAMハイブリッドレジンのナノ構造とサンドブラスト処理による影響
3. 学会等名 第128回日本補綴歯科学会学術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 入江正郎, 徳永英里, 丸尾幸憲, 西川悟郎, 吉原久美子, 長岡紀幸, 皆木省吾, 松本卓也
2. 発表標題 大白歯用CAD/CAM ブロックに対するレジンセメントの接着強さの検討
3. 学会等名 第37回日本接着歯学会学術大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 徳永英里, 入江正郎, 西川悟郎, 丸尾幸憲, 吉原久美子, 長岡紀幸, 松本卓也, 皆木省吾
2. 発表標題 大白歯CAD/CAMハイブリッドレジンとレジンセメントの接着着耐久性
3. 学会等名 平成30年度日本補綴歯科学会中国・四国支部学術大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Masao Irie, Yukinori Maruo, Goro Nishigawa, Shogo Minagi, Takuya Matsumoto, David Watts
2. 発表標題 Shear-bond-strength to ceramics of self-adhesive resin-cements: effects of Cleaning Agents.
3. 学会等名 The 98th Annual Meeting of the IADR, The 49th Annual Meeting of the AADR and the 44th Annual Meeting of the CADR (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 萬田陽介, 入江正郎, 丸尾幸憲, 西川悟郎, 吉原久美子, 長岡紀幸, 松本卓也, 皆木省吾
2. 発表標題 唾液汚染除去材処理がセラミックスの接着強さに与える影響
3. 学会等名 第129回日本補綴歯科学会学術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西川悟郎, 丸尾幸憲, 長岡紀幸, 吉原久美子, 徳永英里, 入江正郎, 皆木省吾
2. 発表標題 蛍光ラベリングによるカップリングモノマー可視化技術の開発
3. 学会等名 第129回日本補綴歯科学会学術大会
4. 発表年 2020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
研究分担者	西川 悟郎 (Nishigawa Goro) (00172635)	岡山大学・歯学部・博士研究員 (15301)	
研究分担者	吉原 久美子 (Yoshihara Kumiko) (90631581)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・生命工学領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	入江 正郎 (Irie Masao) (90105594)	岡山大学・歯学部・博士研究員 (15301)	
研究分担者	西谷 佳浩 (Nishitani Yoshihiro) (60325123)	鹿児島大学・医歯学域歯学系・教授 (17701)	
研究分担者	皆木 省吾 (Minagi Shogo) (80190693)	岡山大学・医歯薬学総合研究科・教授 (15301)	

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