

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K19107

研究課題名（和文）CAD/CAM用ノンプレシャスメタルの新規接着システムの開発

研究課題名（英文）Development of adhesive system of non-precious metal for CAD/CAM

研究代表者

岩崎 太郎（IWASAKI, Taro）

日本大学・松戸歯学部・助教

研究者番号：60778281

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、チタンに対する新規接着システムの構築を目的としている。本研究の結果から、チタン表面に対する水酸基の導入のための過酸化水素水（H₂O₂）処理と、 γ -MPTSによるシラン処理の二つのステップからなる新規接着システムの最適条件が明らかとなった。過酸化水素水処理によってチタン表面に導入されたハイドロペルオキシ基（Ti-OOH）は γ -MPTSの物理吸着や化学吸着を促進し、密となった層の凝集力でレジンセメントとの接着強さが向上した。どちらの重合様式（光重合・化学重合）においても従来の金属接着システムに比較し高い接着強さ獲得に有効であった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、歯科臨床において歯科用CAD/CAM技術が補綴装置の製作に用いられている。使用可能な素材も金属材料や複合材料など多種類にわたり、チタンのその一つである。近年の社会情勢により歯科補綴治療に欠かせない貴金属（金やパラジウム等）の価格が高騰し問題になっている。チタンはその優れた物理的、生物学的性質だけでなく、貴金属に比較し安定した価格を示すことから、従来の歯科用金属材料に置き換わる材料として考えられており、チタン製補綴装置の装着等に有効な接着システムが求められる。本研究から得られた新規接着システムは、チタンの接着に効果的な一つの手法と考えられる。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to develop adhesive system of non-precious metal (Ti) for CAD/CAM. The results reveal the optimal condition for the Ti adhesive system, which consists of (1) Ti surface oxidation with hydrogen peroxide (H₂O₂) and (2) silane modification of the oxidized Ti surface with γ -MPTS. The hydroperoxyl group, Ti-OOH, which was introduced at the Ti surface by H₂O₂ oxidation, allowed for the formation of a tightly-packed adsorption layer of γ -MPTS on the Ti surface and enhanced the bonding performance of the dual-curable resin cement. The Ti adhesive system showed a better bonding performance than conventional metal primer adhesive systems, regardless of whether the dual-curable resin cement was light- or chemically cured.

研究分野：歯科補綴学

キーワード：チタン 接着 過酸化水素水処理 シラン処理 コンポジットレジン 機械的性質

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、歯科用 CAD/CAM (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing) システム (以下、CAD/CAM) の発展によって、非貴金属材料であるチタンの切削加工が可能になり臨床応用されている。従来、チタンは鋳造によって補綴装置等を製作していたが、精密鋳造は技術的に難易度が高い点や高融点金属であるため専用の鋳造設備が必要など、欠点も多かった。CAD/CAM によってこれらの欠点を補うことで今後はチタン製補綴装置の需要拡大が見込まれる。しかし、口腔内に装着し長期間機能させる、または歯冠色材料を前装し審美性の向上させるためには信頼性の高い接着操作が必要である。しかし、切削加工された金属材料の接着に関する報告は少ないのが現状である。

代表者はこれまで、チタンの新規接着システムの開発を目的に、過酸化水素水処理によるチタン表面の化学的な修飾を併用した接着技法を考案した。本研究では、コンポジットレジンとのより高い接着強さ獲得のため、過酸化水素水処理による表面の改質後、さらにシラン処理を応用した新規接着システムの構築を目指した。

2. 研究の目的

本研究は、チタン表面を過酸化水素水処理によって表面改質 (水酸基の導入) し、そこへシラン処理を応用した接着システムの構築・開発を目的とする。そのため、過酸化水素水処理やシラン処理の条件 (濃度や処理時間等) の最適化、従来の金属接着システムと比較した場合の優位性を明らかにする。さらには、装着や前装を想定し、市販のバルクフィルコンポジットレジンの材料学的特性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 新規チタン接着システムの開発

チタン被着体表面の調整

直径 8.0 mm、厚さ 6.0 mm のチタン (Grade 2) 表面を 1200 番の耐水研磨紙にて注水下で研磨したのち、純水およびアセトン中でそれぞれ 10 分間超音波洗浄した。その後、デシケータ中に 24 時間保管し乾燥させて表面を調整した。

2 液性試作シランプライマーの調製

A 液は 30 μ L の γ -MPTS をエタノール 1 mL に溶解し調製した。B 液は 0.1 N 塩酸水溶液をエタノールに溶解し調製した (50/50 vol%)。

新規チタン接着システム (以下、EX) による試験体の作製

チタンを H_2O_2 水溶液 (濃度 7 mass%) 中で 80°C、30 分間浸漬した後、純水中で 15 分間洗浄した。乾燥後、試作シランプライマー A・B 液を等量混和した溶液を H_2O_2 処理面に塗布しシラン処理を行った。その後、処理面に内径 3.2 mm、厚さ 1.0 mm のシリコンリングを仮着し (接着面の規定)、デュアルキュア型レジンセメント (パナビア V5、クラレノリタケデンタル) を充填した。

従来の接着システムによる試験体の作製

市販のメタルプライマー接着システムとして、クラレノリタケデンタル社製アロイプライマーとパナビア V5 を用いた以下 KN システム、ジーシー社製メタルプライマー Z とデュアルキュア型レジンセメントであるジーセムリンクフォースを用いた以下 GC システムを行った。それぞれ製造者指示に従いプライマーを塗布し、その後 EX システム同様にシリコンリング内にレジンセメントを充填した。

重合様式 (化学重合・光重合) の違いが接着強さに及ぼす影響を検討するため、化学重合の条件では暗室下で 10 分間重合させ、光重合の条件では 30 秒間の光照射を行った。その後、37°C の純水中に 24 時間保管し試験体とした。

せん断接着試験

試験体の接着強さは万能試験機 (TG-5kN、ミネベアミツミ) を用いて測定した (クロスヘッドスピード 1.0 mm/min)。測定結果は、一元配置分散分析および Scheffe 法による多重比較検定で統計学的検討を行った ($p < 0.05$)。試験後、実体顕微鏡にて破壊様式の観察を行った。

(2) ダイナミック超微小硬度計によるバルクフィルコンポジットレジンの機械的特性評価

本研究で使用したバルクフィルタイプコンポジットレジン (以下、CR) は、Beautiful Bulk Flowable (BB、松風)、Bulk Base Hard Low Flow (BH、サンメディカル)、Filtek Fill and Core Flowable Restorative (FF、3M)、Gracefil Bulk Flo (GB、GC) および SDR (SD、Dentsply Sirona) の計 5 種類とした。また比較対照として、従来の Clearfil Majesty ES Flow Low (CM、クラレノリタケデンタル) および Estelite Flow Quick (EF、トクヤマデンタル) の計 2 種類を使用した。

無機質フィラー含有率 (wt%) の測定

各 CR の質量を秤量後、電気炉にて 550°C まで昇温速度 5°C/分、2 時間の条件で加熱しマトリックスレジンのみを焼却した。焼却後、残留した無機質フィラーの質量を秤量し、それら

の値から無機質フィラー含有率を算出した。

試験体の作製

ガラス板上に仮着した円筒モールド（内径 6 mm、高さ 4 mm）内部に各 CR を充填し、ストリップスを介してガラス板で圧接した。圧接後、光照射器を用いて上面側から 10 秒間光照射した。その後、37°C 恒温室中に 24 時間遮光保管し試験体とした。

ダイナミック硬さおよび弾性係数の測定

ダイナミック超微小硬度計（DUH-211、島津）を用いて、負荷速度 13.32 mN/秒、負荷保持時間 15 秒、最大押し込み荷重 196.1 mN の条件で Berkovich 圧子を押し込み、負荷 - 除荷試験を行った。得られた荷重 - 押し込み深さ曲線からダイナミック硬さおよび弾性係数を算出した。なお、光照射面を上面、ガラス板面を下面とし、その高さは 4mm とした。

4. 研究成果

(1) 新規チタン接着システムの開発

接着強さは化学重合、光重合ともに EX が最も高い値を示した（化学重合： 12.8 ± 2.1 MPa、光重合： 17.2 ± 2.7 MPa）。また、各接着システムを重合様式の違いで比較した場合、GC と EX は光重合で有意に高い接着強さを示した。接着試験後に実体顕微鏡を用いて破壊様式を観察した結果、光重合時では EX の全ての試料が表面にレジンセメントの残留を示す混合破壊を示し、化学重合時においても EX の一部の試料で混合破壊を示した。以上から、新規接着システムは市販の金属接着システムに比較して、どちらの重合様式においても接着強さ向上に有効な処理方法であることが示唆された。

この新規接着システムの接着機構解明のため、エックス線光電子分光装置（XPS）を用いてチタン表面の分析を行った。分析した試料は、1200 番の耐水研磨紙で研磨を行った研磨面、 H_2O_2 で処理を行った酸化処理面、研磨面と酸化処理面に試作シランプライマーを塗布したシラン処理面、シラン処理後にテトラヒドロフラン（以下、THF）により洗浄を行い γ -MPTS の物理吸着層を除去した THF 洗浄面とした。

研磨面、酸化処理面、シラン処理面、THF 洗浄面それぞれの XPS サーベイスpekトルを図 1 に示す。研磨面にシラン処理を行うと Ti2p のピークが低下し、THF 洗浄後は再び Ti2p のピークが認められた。また、シラン処理を行うと Si2s、2p のピークを認め、THF 洗浄後はピークが低下した。酸化処理面でもpekトルに同じ傾向が認められた。このことから、シラン処理によって表面に γ -MPTS が吸着していることが推測でき、THF 洗浄で表面に物理吸着していた γ -MPTS の吸着層は除去されたと考えられる。

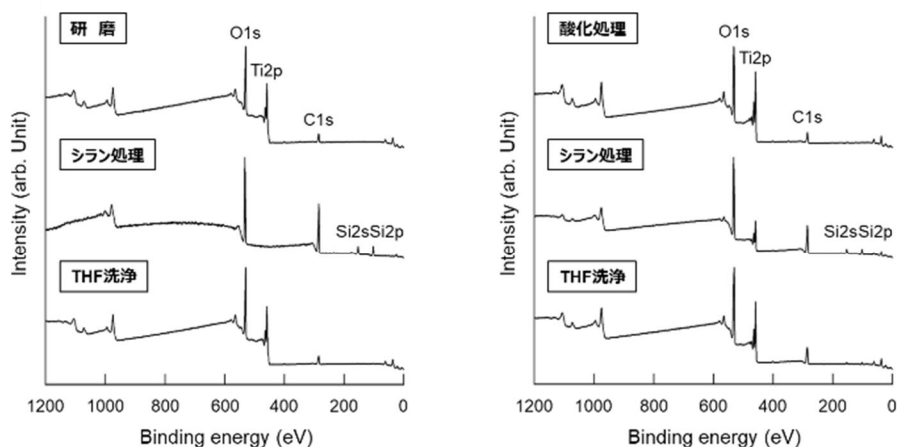


図 1 XPSによるチタン表面の分析①

図2にO1sのXPSスペクトルの詳細について示す。研磨面と比較すると、酸化処理面で高エネルギー側に-OOHのヒドロペルオキシ基に帰属できるピークを認めた。また、THF洗浄後、 γ -MPTS由来のC-OやC=Oのピークは酸化処理面の方が大きかったことが分かった。このことから、過酸化水素水処理によってヒドロペルオキシ基がチタン表面に導入されたことが考えられ、また、その後のシラン処理では、研磨面に比較して γ -MPTSの吸着量が増加したことが推測できた。

以上の結果から、過酸化水素水処理によってチタン表面に導入されたヒドロペルオキシ基は γ -MPTSの物理吸着や化学吸着を促進することが分かった。そして、吸着量の増加によって分子間の引力が増し、密となった層の凝集力で、どちらの重合様式もレジンセメントとの接着強さが向上したと考えられる。また、本新規接着システムは化学重合時、他のシステムに比較して有意に高い接着強さを示したことから、光が到達しない部位にデュアルキュア型レジンセメントを用いて接着させる場合であっても、接着強さ獲得に有効な手段であることが示された。

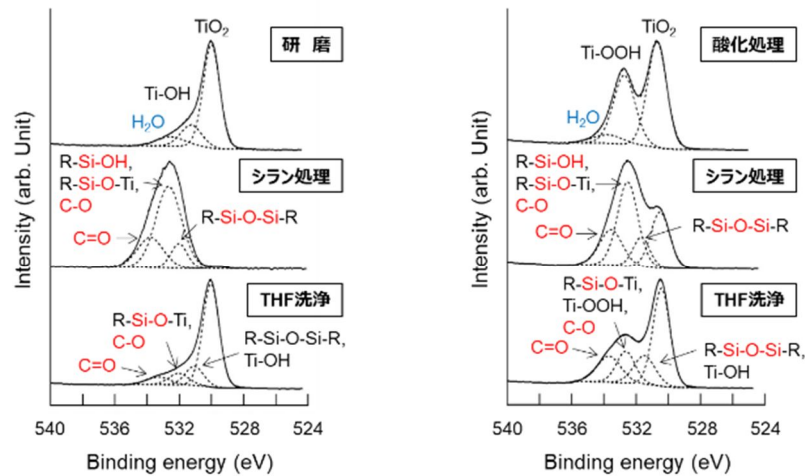


図2 XPSによるチタン表面の分析②

(2) ダイナミック超微小硬度計によるバルクフィルコンポジットレジンの機械的特性評価
無機質フィラー含有率が最も大きいBB (69.5 wt%) 上面のダイナミック硬さおよび弾性係数は、バルクフィルコンポジットレジンの中で有意に高い値を示した(図3)。

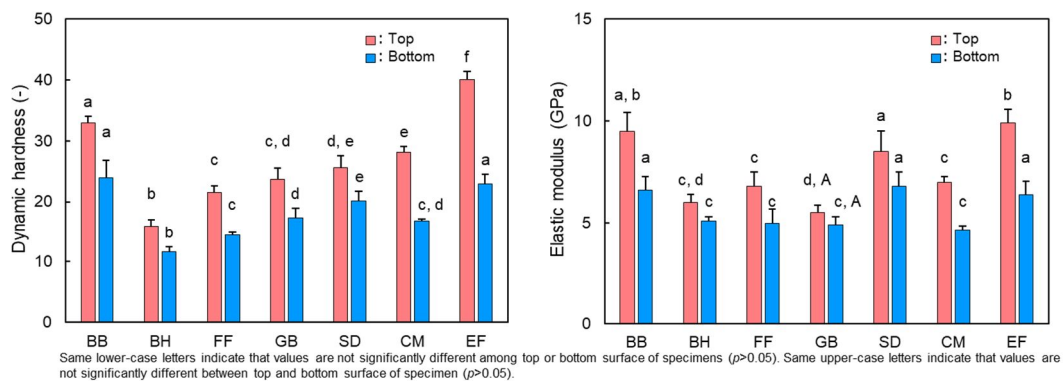


図3 ダイナミック硬さおよび弾性係数

しかし、同じく高いフィラー含有率である BH (68.7 wt%) は、有意に低い値を示した。また、従来のコンポジットレジンである CM および EF は、バルクフィルタイプに比べ、上面と下面のダイナミック硬さおよび弾性係数の変化の割合が大きかった。

代表的な荷重 - 押し込み深さ曲線を図 4 に示す。すべてのコンポジットレジンでいずれの荷重においても青色の点線で示す下面の方が、押し込み深さが大きいことから、上面に比較し下面はコンポジットレジンの重合が不十分であると考えられた。

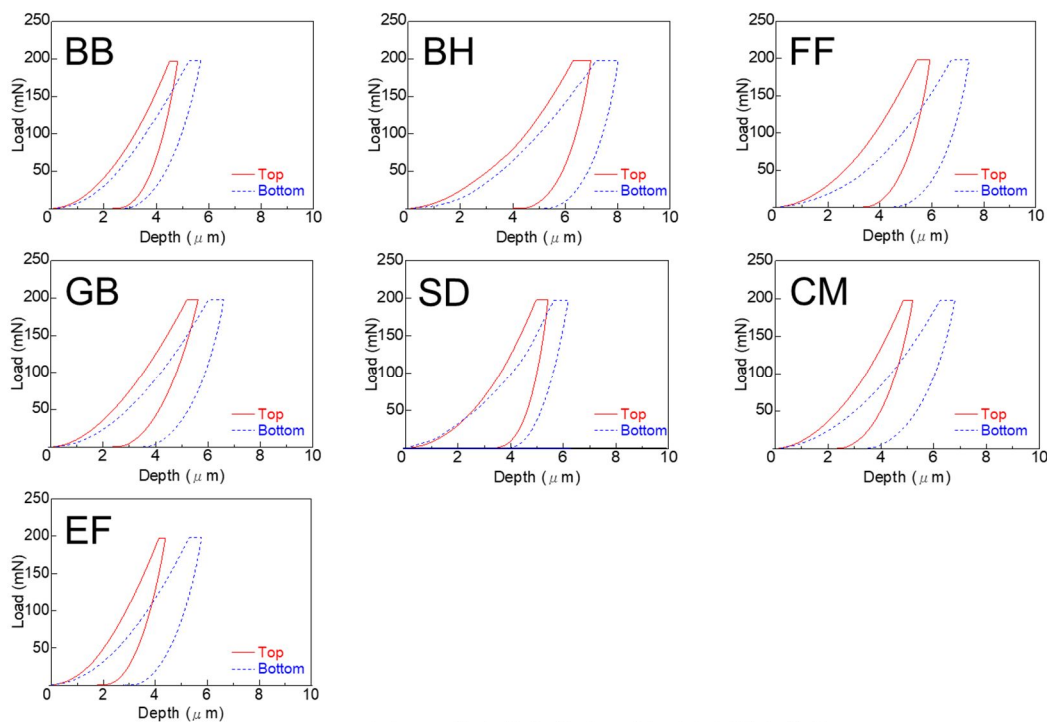


図 4 代表的な荷重 - 押し込み深さ曲線

得られた結果から、今回用いたコンポジットレジン (BH は除く) では、無機質フィラー含有率とダイナミック硬さおよび弾性係数に相関関係が認められた。また、ダイナミック硬さおよび弾性係数について、バルクフィルコンポジットレジンの上面と下面のその変化の割合は、従来のコンポジットレジンに比べて小さかった。このことから、試験片の厚さが 4 mm 場合、バルクフィルコンポジットレジンの重合深さは従来のコンポジットレジンと比較してより深いことが明らかとなった。

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 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Taro Iwasaki, Shinji Takemoto, Shinobu Yamauchi, Yasuhiro Tanimoto, Norihiro Nishiyama	4. 巻 18
2. 論文標題 Development of a novel fabrication system of titanium-based facing restorations.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Oral-Medical Sciences	6. 最初と最後の頁 265 ~ 276
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 岩崎太郎、西山典宏	4. 巻 37
2. 論文標題 金属接着性モノマーの接着性官能基がレジンセメントのチタン接着性に及ぼす影響	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 接着歯学	6. 最初と最後の頁 151 ~ 157
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 IWASAKI Taro, KAMIYA Naotaka, HIRAYAMA Satoshi, TANIMOTO Yasuhiro	4. 巻 41
2. 論文標題 Evaluation of the mechanical behavior of bulk-fill and conventional flowable resin composites using dynamic micro-indentation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 87 ~ 94
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4012/dmj.2021-116	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	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 0件）

1. 発表者名 岩崎太郎、矢口剛宏、高橋治好、平山聡司、谷本安浩
2. 発表標題 バルクフィルコンポジットレジンのダイアメトラル圧縮試験
3. 学会等名 第20回日本大学口腔科学会学術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩崎太郎, 山内しのぶ, 矢口剛宏, 高橋治好, 神谷直孝, 平山聡司, 谷本安浩
2. 発表標題 ダイナミック超微小硬度計によるバルクフィルコンポジットレジンの機械的特性評価
3. 学会等名 日本歯科理工学会令和2年度春期第75回学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岩崎太郎, 山内しのぶ, 武本真治, 谷本安浩
2. 発表標題 チタン接着システムの開発(その3) - 重合様式が接着強さに及ぼす影響 -
3. 学会等名 日本歯科理工学会令和元年度秋期第74回学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岩崎太郎, 山内しのぶ, 高橋治好, 谷本安浩
2. 発表標題 チタン表面への水酸基の導入がシランカップリング処理効果に及ぼす影響
3. 学会等名 第19回日本大学口腔科学会学術大会
4. 発表年 2019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
---------	---------