

機関番号：32665

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20592287

研究課題名（和文）

新規セラミックプライマーを用いたレジンセメント接着システムの構築

研究課題名（英文）

Development of resin adhesive system by novel ceramic primer

研究代表者

會田 雅啓 (AIDA MASAHIRO)

日本大学・松戸歯学部・教授

研究者番号：40147715

研究成果の概要（和文）：

3種類の市販2液性セラミックプライマーの接着性を評価し、これらの加水分解・劣化機構を解明するため、4-META, MDP, HClを用いたセラミックプライマーを試作し、酸性モノマーの代わりとして用いた場合の接着耐久性を検討した。その結果、接着耐久性を向上させるためにはHClのように解離度が大きく、分子量が小さい酸を併用し、 $\gamma$ -MPTSを効果的に加水分解することが重要であり、新規セラミックプライマーによるレジンセメント接着システムが構築できた。

研究成果の概要（英文）：

In order to understand the degradation mechanisms of commercially available ceramic primers, we designed novel ceramic primers, consisting of  $\gamma$ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane ( $\gamma$ -MPTS) and 4-META, MDP or hydrochloric acid (HCl). The ceramic bond durability of resin was examined by measuring the shear bond strength to the ceramic silanated by novel ceramic primers, before and after thermo-cycling. Application of HCl allowed for an increase in the ceramic bond durability more effectively than 4-META or MDP did, since HCl provided greater amounts of protonated proton than 4-META or MDP to accelerate a hydrolysis of the methoxy portion in the silicone-functional group of  $\gamma$ -MPTS. Use of HCl increases the ceramic bond durability of resin.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：医歯薬系

科研費の分科・細目：歯学・補綴系歯学

キーワード：セラミックプライマー，接着耐久性，酸性モノマー，塩酸

## 1. 研究開始当初の背景

クラウンブリッジによる治療において、金属材料は欠かすことのできない材料である。

しかし、近年、歯科治療に用いる金属材料が原因となる歯科金属アレルギーを発症する患者が増加している。金属アレルギーと診断

した場合、口腔内の金属を除去し、金属以外の材料を用いて補綴処置を行うことになる。しかし、金属を除去してからアレルギー症状が消失するまでには長い期間がかかることが多く、その間、患者は満足に咀嚼することができず、辛い思いを強いられることになる。また、現在では患者からの高い審美性の要求も強くなっている。このようなことから、金属に替わる材料の開発が盛んに行われており、現在ではクラウンやブリッジに用いることのできるセラミック材料が開発されている。

セラミックを用いたクラウンやブリッジの機能を十分に発揮させるためには支台歯と強固に接着させ、両者を一体化することが必要であることから、歯質に接着性を有するレジンセメントが使用される。その際、セラミックはプライマーで処理することによってレジンセメントと接着するが、経時的に接着強さが低下することが報告されており、接着耐久性を備えた新規セラミックプライマーを用いたレジンセメント接着システムの構築が急務となっている。

## 2. 研究の目的

(1) 本研究では、3種類の市販セラミックプライマーを用いて表面処理したセラミックに対するレジンの接着強さを調べ、その接着耐久性について検討した。さらに、シランカップリング剤として $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ( $\gamma$ -MPTS)、酸性モノマーの代わりに塩酸を用いた2液性セラミックプライマーを調製し、これを用いた場合の接着耐久性を調べるとともに、両者の結果を比較検討することによって市販セラミックプライマーの加水分解・劣化機構について検討した。

(2) 酸性モノマーとして、4-META、MDP、または酸性モノマーの代わりに塩酸を用い、シラ

ンカップリング剤として $\gamma$ -MPTSを用いた2液性のセラミックプライマーを試作し、酸の濃度がレジンセメントの接着耐久性に及ぼす影響を調べ、酸の種類がセラミックプライマーの加水分解・劣化に及ぼす影響を検討した。

(3) レジンセメントの接着耐久性を向上させることを目的とし、 $\gamma$ -MPTSに分子内に2個のシリコン官能基を有する1,2-ビス-トリメトキシシリルエタン (BTS) を添加した2液性のセラミックプライマーを試作し、 $\gamma$ -MPTSへのBTSの添加量がレジンの接着耐久性におよぼす影響について検討した。

## 3. 研究の方法

### (1) 被着体

被着体にはCAD/CAM用セラミックブロック (GN-I A3.5、GC) を用いた。ダイヤモンドソーを用いてCAD/CAM用セラミックブロックを厚さ2mm、幅8mm、高さ6mmに切断・分割した。分割したセラミックブロックを即時重合レジン (pour resin, 松風) にて包埋した後、その表面を#600、#800、#1000耐水研磨紙を用いて注水下で順次研磨し、被着面とした。

### (2) 試作セラミックプライマーの調製

本実験では2液性のセラミックプライマーを調製した。シランカップリング剤として $\gamma$ -MPTSを用い、これを無水エタノールに溶解し、 $\gamma$ -MPTSの濃度が50mg/mLになるように調製し、A-1液とした。さらに、 $\gamma$ -MPTSにBTSを混合し、セラミックプライマーを調製し、A-2液とした。なお、 $\gamma$ -MPTSに対するBTSの混合割合はモル比で9:1、8:2、7:3、6:4、5:5とし、混合シランの濃度は50mg/mLとした。

酸として酸性モノマーを用いた場合には、4-METAまたはMDPを50vol%エタノール水溶液に溶解し、0.1 mol/Lの濃度の4-META また

はMDP50vol%エタノール水溶液を調製した。これを50vol%エタノール水溶液用いて希釈し、4-META または MDP の濃度が 0.05、0.01、0.005mol/L の 4 種類 50vol%エタノール水溶液を調製し、B-1、および B-2 液とした。また、酸として塩酸を用いた場合には 0.1mol/L の塩酸 (和光純薬) を希釈し、0.005、0.01、0.05、0.1mol/L の塩酸水溶液を調製した後、無水エタノールと混合し、4 種類の塩酸濃度の異なる 50vol%エタノール水溶液を調製した。また、

### (3) 市販セラミックプライマー

市販セラミックプライマーとして、A 液と B 液から構成される 2 液性のジーシーセラミックプライマー (以下ジーシー、GC) および トクソーセラミックプライマー (以下トクソー、トクヤマ)、クリアフィルメガボンドプライマーおよびクリアフィルポーセレンボンドアクチベーターの 2 液を使用するクリアフィル R メガボンド R ポーセレンボンディングキット (以下クリアフィル、クラレ) を用いた。(表 1)

表 1 本実験に用いた市販セラミックプライマー

ポーセレンライナーM	
A液	MMA, 4-META, その他
B液	MMA, シラン化合物, その他
クリアフィル®メガボンド®ポーセレンボンディングキット	
クリアフィル®メガボンド®プライマー	モノマー(HEMA, MDP, その他) 精製水, 着色剤, その他
クリアフィル®ポーセレンボンドアクチベーター	モノマー(シランカップリング剤, メタクリル酸系モノマー) その他
ジーシーセラミックプライマー	
A液	エタノール, ビニルシラン
B液	メタクリル酸エステル, エタノール
トクソーセラミックプライマー	
A液	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン, エタノール
B液	リン酸モノマー, エタノール

### (4) セラミックプライマーによる被着面処理

市販および HCl セラミックプライマーの A 液と B 液をダッペンデッシュに 1 滴ずつ滴下し、30 秒間混合した。この混合液を付属のスポンジを用いてセラミック被着面に塗付した後、3 分間室温に放置し、1 分間エアブローして被着面の表面処理を行った。

### (5) 接着試験体の作製

セラミックプライマーで表面処理したセ

ラミック被着面に両面テープ (厚さ 80 ・ m) を用いて内径 3.2 mm, 高さ 1 mm のシリコーンリングを仮着し、そのリング内にデュアルキュアタイプのレジンセメント (リンクマックス, クリアー, GC) を填入した。ただちに、光照射器 (G-ライトプリマ, F3 モード, GC) を用いてレジンセメントに 3 回光照射を行い、レジンセメントを重合・硬化させた。その後、シリコーンリングを除去し、得られた試験体を 37°C の恒温槽水中に 24 時間浸漬した。

### (6) 圧縮せん断接着強さの測定

接着試験体を 37°C の恒温槽水中に 24 時間浸漬した後、サーマルサイクル負荷なしとサーマルサイクル負荷ありの 2 つのグループに分け、圧縮せん断接着強さの測定を行った。圧縮せん断接着強さの測定には万能試験機

(TG-5KN, ミネベア) を用いてクロスヘッドスピード 1.0mm/min の条件にて行った。サーマルサイクル負荷のグループは 5°C と 55°C の冷温水中に接着試験体をそれぞれ 1 分ずつ交互に浸漬した。この動作を 1 回として、サーマルサイクルを 5,000 回および 10,000 回行った。それぞれの実験群における接着試験体の数は 15 個とした。

圧縮せん断接着強さの平均値と標準偏差を求め、サーマルサイクル負荷なし、サーマルサイクル 5,000 回、10,000 回の値について二元配置分散分析後 (ANOVA)、多重比較検定 (Scheffe) を行い、危険率 5% で有意差検定を行った。

### (7) 破断面の破壊様式

圧縮せん断接着強さを測定した後、すべての試験体についてその破断面の観察を行い、3 つの破壊様式に分類した。破壊様式は、1) セラミックの凝集破壊、2) 混合破壊 (レジンの界面剥離とセラミックの凝集破壊)、3) レジンセメントのセラミック表面からの界

面剥離とした。

#### (8) 接触角の測定

市販あるいはHClセラミックプライマーで表面処理したセラミック表面に水を1滴滴下し、セラミック面に対する水の接触角をドロップマスター接触角計DM100（協和）にて測定した。

また、表面処理したセラミック表面をテトラヒドロフラン（THF、和光純薬）で繰り返し洗浄し、セラミック表面に付着あるいは物理吸着しているその他モノマーなどの添加物を除去した。その後、セラミック表面に対する水の接触角を測定した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 市販セラミックプライマーの接着耐久性

HClを添加した試作セラミックプライマー（HClプライマー）および市販セラミックプライマーを用い、シラン処理の効果をレジンの接着強さから評価した（図1）。サーマルサイクル負荷なしの条件では、HClプライマーのレジンの接着強さは23 MPaを示し、その破壊部位は全ての試験体においてセラミックスの凝集破壊であったのに対し、4-META, MDP, リン酸モノマーなどの酸性モノマーが $\gamma$ -MPTSのメトキシ基の加水分解促進剤として添加されている市販セラミックプライマーの場合には、レジンの接着強さは約10~15 MPaを示し、その破壊部位にはセラミックの凝集破壊以外に混合破壊やレジンの界面剥離が多く含まれていた。

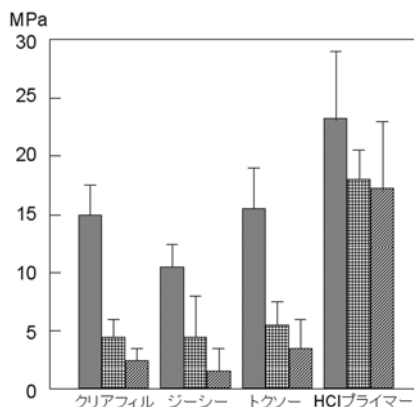


図1 市販セラミックプライマーおよびHClプライマーを用いた場合のセラミックとレジンセメントとの圧縮せん断接着強さ(T:SD) (サーマルサイクル ■:0回, ▨:5000回, ▩:10000回)

レジンの接着強さ、破壊様式が酸の種類により異なったのは、 $\gamma$ -MPTSのメトキシ基を加水分解させるために添加されている酸の電離度によってシラン処理の効果が異なるためと考えられた。これらの結果は、HClプライマーの塩酸の効果から明らかなように、 $\gamma$ -MPTSのメトキシ基を効率よく加水分解させ、 $\gamma$ -MPTSの活性化を図るためにはある程度の濃度の水素プロトンが必要であることを示唆している。それ以外の可能性として、市販セラミックプライマーを応用した場合にはHClプライマーと異なり、 $\gamma$ -MPTS以外に酸性モノマーやその他モノマーなどの添加物が同時にセラミック表面に付着あるいは物理吸着していることが考えられる。（表1）

市販セラミックプライマー処理面に対する水の接触角はHClプライマーの接触角よりも高い値を示した（表2）。これは、酸性モノマーやその他モノマーなどの添加物が $\gamma$ -MPTSと同時にセラミック表面に付着あるいは物理吸着したためと考えられ、親水性の高いHEMAが添加されているポーセレンライナーは他の製品より低い接触角を示し、表1に示したその他モノマーなどの添加物の性質を反映した接触角が得られているものと考えられる。

表2 市販セラミックプライマーまたは塩酸を用いたHClプライマーで処理したセラミック表面に対する水の接触角(°)

	クリアフィル	ジーシー	トクノー	HClプライマー
研磨面	21.3	20.2	20.9	20.8
セラミックプライマー処理後	34.2	46.5	34.0	14.1
THFでの洗浄後	48.2	58.4	53.3	65.2

しかし、セラミックプライマー処理セラミック表面をTHFで洗浄すると、セラミック表面に付着あるいは物理吸着している $\gamma$ -MPTSを含めたその他モノマーなどの添加物がセラミック表面から脱離するため、接触角は大きく向上した。この接触角はセラミック表面に化学的に結合した $\gamma$ -MPTS分子種が化学吸

着層を形成したときの接触角と考えられる。加水分解した $\gamma$ -MPTS だけがシロキサン結合を形成して、セラミック表面に化学吸着していると仮定すれば、ここで得られた接触角は $\gamma$ -MPTS の化学吸着量を反映した接触角と考えられる。市販セラミックプライマーはその他モノマーなどの添加物が含まれないHCl プライマーの接触角  $65^\circ$  より低い接触を示していることから、 $\gamma$ -MPTS のセラミック表面への化学吸着を阻害している恐れがあることが推測された。

サーマルサイクルを10,000回負荷すると、HCl セラミックプライマーでは圧縮せん断接着強さは17 MPa と低下したものの、大部分の試験体はセラミックの凝集破壊を示し、レジンの界面剥離は認められなかった。しかし、市販セラミックプライマーにおいては、サーマルサイクル負荷により圧縮せん断接着強さは2~4MPa へと大きく低下し、破壊部位もセラミックの凝集破壊から界面剥離へと推移した。これは、市販セラミックプライマーの場合には前述したように、セラミック表面に付着あるいは物理吸着している $\gamma$ -MPTS 以外の酸性モノマーやその他モノマーなどの添加物が $\gamma$ -MPTS 吸着層の凝集力を低下させたため、接着強さの低下を招き、ひいてはレジンの接着耐久性の低下を引き起こしたものと考えられた。

## (2) 酸性モノマーがセラミックプライマーの接着耐久性に及ぼす影響

市販セラミックプライマーに $\gamma$ -MPTS のメトキシ基の加水分解促進剤として添加されている酸性モノマー(4-META または MDP)を用い、4-META および MDP の濃度がセラミックプライマーの接着耐久性に及ぼす影響を検討した。サーマルサイクル負荷なしの場合、 $\gamma$ -MPTS に酸性モノマーを共存させると、レジンセメントの接着強さは大きく向上し、

4-META および MDP の濃度が 0.05 mol/L 以上の濃度で約 15 MPa を示した(図2)。しかし、

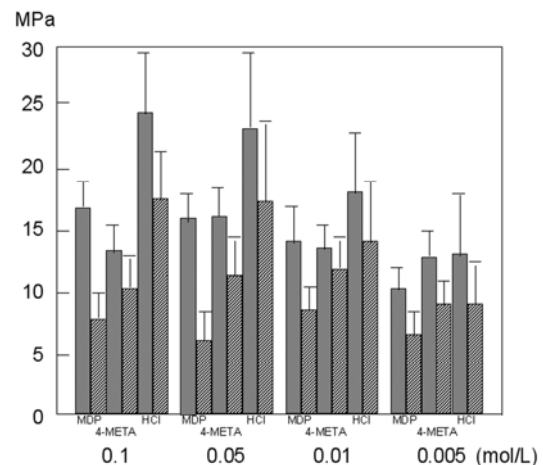


図2 酸性モノマーとしてMDP・4-META・HClを用いた場合の各濃度におけるセラミックとレジンセメントとの圧縮せん断接着強さ(T:SD) (サーマルサイクル ■:0回, ▨:10000回)

酸性モノマーの代わりに塩酸を用いた場合には塩酸の濃度が 0.05 mol/L 以上の濃度で接着強さは約 25 MPa に達した。これらの結果から、酸性モノマーの添加は上記のように $\gamma$ -MPTS 吸着層の凝集力を低下させるため、最大接着強さを低下させることが明らかとなった。

しかし、酸性モノマーまたは塩酸の濃度が 0.05 mol/L 以上であってもサーマルサイクルを施すことによりレジンの接着強さは大きく低下した。とくに、酸として 4-META を用いた場合には接着強さは約 10 MPa、MDP を用いた場合には約 7 MPa まで低下し、大部分の試験体はレジンの界面剥離を呈していた。しかし、 $\gamma$ -MPTS のメトキシ基の加水分解促進剤として塩酸を用いた場合には、接着強さは約 17 MPa 程度の値を示し、サーマルサイクルを施すことにより約 6 MPa の接着強さの低下が認められたが、大部分の試験体はセラミックの凝集破壊を呈していた。以上の結果から、酸性モノマーは $\gamma$ -MPTS 吸着層の凝集力を低下させるため、接着耐久性を低下させることが明らかとなった。

## (3) $\gamma$ -MPTS への BTS の添加量がレジンの接着

耐久性におよぼす影響

$\gamma$ -MPTS への BTS の添加量がレジンの接着耐久性におよぼす影響を検討した (表 3)。処理面へのレジンセメントの接着強さはサーマルサイクルを負荷することにより低下するものの、接着強さの低下の大きさは  $\gamma$ -MPTS への BTS の添加量が多くなるにつれて減少し、 $\gamma$ -MPTS に BTS を 30~40 mol%添加すると、サーマルサイクルによる接着強の低下は 2 MPa 以下となり、BTS の最適添加量は 30~40 mol%であることが判明した。これは、 $\gamma$ -MPTS 吸着層の凝集力を BTS が向上させるため、接着耐久性が向上したものと考えられた。

表3  $\gamma$ -MPTSにBTSを添加したプライマーを用いた場合のセラミックとレジンセメントとの圧縮せん断接着強さ(Mpa)

BTS濃度	サーマルサイクル		
	0回	5,000回	10,000回
0	19.5(3.7)	15.7(3.0)	14.6(3.0)
10	18.5(4.4)	18.3(4.1)	16.4(3.3)
20	19.0(6.4)	18.5(3.9)	16.2(2.6)
30	19.8(4.1)	18.4(4.5)	17.8(4.0)
40	18.6(3.9)	17.8(5.2)	17.5(3.8)
50	16.9(3.5)	14.6(3.5)	13.0(3.8)

( ):SD

## 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 0 件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

會田 雅啓 (AIDA MASAHIRO)  
日本大学・松戸歯学部・教授  
研究者番号：40147715

### (2) 研究分担者

西山 典宏 (NISHIYAMA NORIHIRO)  
日本大学・松戸歯学部・教授  
研究者番号：90112953

若見 昌信 (WAKAMI MASANOBU)  
日本大学・松戸歯学部・講師  
研究者番号：60297851

後藤 治彦 (GOTO HARUHIKO)  
日本大学・松戸歯学部・助手  
研究者番号：70307875

(3) 連携研究者  
なし ( )

研究者番号：