

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23592859

研究課題名(和文) レーザー焼結および切削加工されたメタルフレームへのハイブリッドレジンの接着強化

研究課題名(英文) Adhesive bonding between resin composites and laser-sintered or machine-milled metal frameworks

研究代表者

鎌田 幸治 (KAMADA, KOHJI)

長崎大学・医歯(薬)学総合研究科・助教

研究者番号：60264256

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円、(間接経費) 1,140,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は補綴装置を長期間口腔内で機能させるために、ミリング法やレーザー焼結法で製作されるチタンとCr-Cr合金に対する前装用コンポジットレジンの接着耐久性を高めることを目的とした。レーザー焼結Cr-Cr合金試料ではリン酸エステル系モノマー(MDP)が接着性向上に有効であった。また、維持装置を付与することにより鑄造試料よりも接着耐久性を高めることができた。一方、切削加工による純チタン製試料ではアルミナブラスティング後、酸エッチングを行うことで、接着耐久性を向上させることができた。このような表面処理は製作された補綴装置においてレジンの破折や剥離などの合併症を減らすことに貢献できることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to achieve strong and durable bonding between resin composites and titanium or cobalt-chromium alloy CAD/CAM frameworks in order veneered prostheses to withstand the severe environment in the oral cavity. Priming with 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) improved the bonding durability between veneering resin composite and a laser-sintered Co-Cr alloy the same as a cast Co-Cr alloy. Compared to cast Co-Cr alloy, laser-sintered Co-Cr alloy with retention devices provided better retention for resin composite-veneered prostheses. On the other hand titanium, the shear bond strengths were improved by additional etching with 45% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 15% HCl. These methods would be useful for reducing clinical complications, such as fracture or debonding of veneered resin composite from metal frameworks.

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：CAD/CAM レーザー焼結法 ミリング法 コンポジットレジン 接着

### 1. 研究開始当初の背景

インプラントを用いた歯科治療は予知性が高く、適応症は拡大し、広範囲に及ぶ欠損では大型の上部構造を製作する機会も増えている。インプラントは被圧変位がほとんどないためインプラント上部構造は歯牙支持によるクラウン・ブリッジに比べ高い適合精度が要求される。近年、Computer Numeric Controlled ミリングテクニックにより、純チタンやジルコニアブロックからワンピースのフレームを切削加工する CAD/CAM システムやパウダー状の金属材料を 1 層ごとに積層し、レーザー光の熱で溶解・形成するレーザー焼結により大型の補綴物や多数の補綴物を同時製作が可能な新しい CAD/CAM システムも市販されるようになった。これらの CAD/CAM 法により煩雑な技工操作と長時間の作業が軽減され、作業の能率化が可能になった。また、埋没や鑄造作業を必要としないため、特に大型補綴装置では従来法に比べて寸法精度が優れている。大型補綴装置の前装材としては様々な症例にフレキシブルに対応することが可能なハイブリッド系コンポジットレジンの使用頻度が増えている。しかしながら、フレームとハイブリッド系コンポジットレジンの接着強さは決して満足のいくものではなく、長期間にわたり口腔内で機能させることはできない。

これまでの研究で、金属への前装用コンポジットレジンの接着に対する表面処理法として材料表面を 50 $\mu$ m のアルミナサンドブラスト処理後、貴金属ではチオリン酸系化合物、トリアジンジチオン誘導体やチオウラシル誘導体含有プライマーを、チタンやコバルトクロム合金ではリン酸エステル系モノマー塗布することにより、接着耐久性を向上させることがわかっている。我々が行った研究でも金属の表面処理を行うことによって、レジンの接着耐久性が改善できることが示された。しかしながら、維持装置なしでは、プライマー法のみでフレームとコンポジットレジンとの間の十分な接着力を得るには至っていない。

そこで、われわれは金属用プライマーの使用や金属表面を改質してハイブリッドコンポジットレジンとの接着力を改善させることを計画した。

### 2. 研究の目的

切削加工を行う CAD/CAM 法やレーザー焼結を行う CAD/CAM 法で製作されるフレームにハイブリッド系コンポジットレジンを築盛する場合、フレームへのハイブリッド系コンポジットレジンの結合を向上させる必要がある。そこで CAD/CAM 法で製作されるチタンおよびコバルトクロム (Co-Cr) 合金に金属用プライマーと金属用表面改質材を応用し、また、金属表面にメカニカルリテンション付与を行い、ハイブリッド系コンポジットレジンとの耐久性を向上させるこ

とを目的とした。

### 3. 研究の方法

切削加工およびレーザー焼結によりチタン、Co-Cr 合金製の試料を製作し、表面処理を行うことにより、ハイブリッドコンポジットレジンとの接着耐久性の向上を試みる。接着耐久性を向上させるために被着面のプラスト処理などによる凹凸の付与、金属接着プライマー、表面改質材をそれぞれ使用する。非貴金属とレジンの接着に効果が認められたリン酸系化合物をアルミナ粒子に担持させ、表面改質材を試作する。チタンと Co-Cr 合金試料に微細凹凸の付与、金属接着用プライマーや表面改質材で表面処理を行い、前装用コンポジットレジンを築盛し、接着耐久性を試験し、評価検討を行う。表面処理した金属試料表面と接着界面の顕微鏡観察を行い、接着機構の確認と接着の問題点を検討する。

(1) レーザー焼結 Co-Cr 合金と前装用コンポジットレジンの接着

2 種類の前装用コンポジットレジン (エステル系; ES、セラマージュ; CE) を用いた。金属被着体としてレーザー焼結用 Co-Cr 合金パウダー (EOS CobaltChrome SP2) をレーザー焼結装置により 10 mm の円板状に積層造形したもの (Laser-N) とその表面にビーズ様の突起物を付与したもの (Laser-R) を製作した。また、比較検討のために鑄造用 Co-Cr 合金 (Cobaltan) を鑄造して同じ形状のもの (Cast-N) とリテンションビーズを付与したもの (Cast-R) を製作した。被着面を 50  $\mu$ m のアルミナでプラスト処理し、直径 5 mm の穴をあけたマスキングテープを貼付して接着面積を規定した。ES と CE のそれぞれに付属するプライマーとオパークレジン塗布し、光照射した後で内径 6 mm、高さ 2 mm のアクリル製の枠を置き、その中にボディ色コンポジットレジンを築盛し、光照射した。前装した全ての試料を 37 水中に 24 時間浸漬した。その後、半数の試料に 4 と 60 の水中熱サイクルを 20,000 回与えた。万能試験機を用いてクロスヘッドスピード 1.0 mm/min で引張り荷重を加え Laser-N と Cast-N では引張り接着強さ、Laser-R と Cast-R では維持強さを求めた。引張り試験後に 20 倍の実体顕微鏡を用いて破断面を観察し、破壊様式を確認した。

(2) 純チタンと前装用レジンの接着

ミリングにより 10 mm のディスク状純チタン試料を製作した。

リン酸エステル系の 10-メタクリロキシデシルヒドロジェンフォスフェート (MDP) をアルミナにコーティングした改質材を試作した。チタンの表面にアルミナでプラスティング処理した試料と MDP をコーティングし

た改質材を用いてブラスティング処理した試料に CE のオパークレジン塗布し、照射した後で内径 6 mm、高さ 2 mm のアクリル製の枠を置き、その中に CE ボディ色コンポジットレジン塗布し、照射した。前装した全ての試料を 37 水中に 24 時間浸漬した。万能試験機を用いてクロスヘッドスピード 0.5 mm/min でせん断荷重を加え接着強さを求めた。

2 種類の前装用コンポジットレジンとして ES と CE を用いた。チタン表面にアルミナブラスティング (Blasting/No etching) とアルミナブラスティング後、45wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 15wt% HCl 溶液でエッチング (Blasting/Etching) を行った。ES と CE をそれぞれ附属するプライマーとオパークレジン塗布し、照射した後で内径 6 mm、高さ 2 mm のアクリル製の枠を置き、その中にボディ色コンポジットレジン塗布し、照射した。前装した全ての試料を 37 水中に 24 時間浸漬した。その後、半数の試料に 4 と 60 の水中熱サイクルを 50,000 回与えた。万能試験機を用いてクロスヘッドスピード 0.5 mm/min でせん断荷重を加え接着強さを求めた。せん断試験後に 20 倍の実体顕微鏡を用いて破断面を観察し、破壊様式を分類した。

チタン表面にアルミナブラスティングした試料とアルミナブラスティング後、45wt% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 15wt% HCl 溶液でエッチングした試料の表面構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。

#### 4. 研究成果

(1) レーザーシンタリング Co-Cr 合金と前装用コンポジットレジンの接着

維持装置なし

引張り接着強さにおいて Laser-N/ES と Cast-N/ES はより熱サイクルの有無に関わらず Laser-N/CE と Cast-N/CE より有意に高い値であった。Cast-N/ES、Laser-N/CE と Cast-N/CE は熱サイクル後に有意に値が低下したが、Laser-N/ES に有意な低下は認めなかった。破壊様式の多くはレジンの凝集破壊と界面剥離の混ざった混合破壊であった。熱サイクル無しの場合 Laser-N/ES と Cast-N/ES ではレジンの完全な凝集破壊が一部の試料で認められた。また、熱サイクル後の Laser-N/CE と Cast-N/CE では一部の試料に界面破壊が観察された。

表 1 維持装置なしの引張り強さ

	熱サイクル	
	0 回	20,000 回
Laser-N/ES	24.0 MPa	21.7 MPa
Cast-N/ES	28.0 MPa	17.7 MPa
Laser-N/CE	12.5 MPa	6.1 MPa
Cast-N/CE	17.0 MPa	1.8 MPa

維持装置あり

熱サイクル無しの場合では Laser-R/ES、Laser-R/CE、Cast-R/ES、Cast-R/CE すべてにおいて維持強さに有意差はなかった。熱サイクル後では Cast-R/CE が Laser-R/ES、Laser-R/CE、Cast-R/ES より有意に低い値であった。維持装置を付与した試料の破壊様式はすべてレジンの凝集破壊と界面剥離の混ざった混合破壊であった。CE を使用した場合、レーザー焼結試料のビーズ様の突起物を適度な間隔で付与することでリテンションビーズを付与した鋳造試料よりも接着耐久性を高めることができた。

表 2 維持装置ありの引張り強さ

	熱サイクル	
	0 回	20,000 回
Laser-R/ES	31.2 MPa	20.9 MPa
Cast-R/ES	23.9 MPa	21.1 MPa
Laser-R/CE	25.6 MPa	21.2 MPa
Cast-R/CE	21.5 MPa	8.0 MPa

(2) ミリング法による純チタンと前装用コンポジットレジンの接着

チタン表面にアルミナでブラスティングを行ったものよりも MDP をコーティングした表面改質材を用いてブラスティング処理を行ったものの方がチタンと前装用コンポジットレジンの初期接着強さはやや高い傾向が認められた。

チタン表面にアルミナブラスティング処理のみを行った場合に比べて、アルミナブラスティングと H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - HCl の併用によりチタンへの前装用コンポジットレジンの接着耐久性を有意に向上させることができた。

表 3 熱サイクル後のせん断接着強さ

	ES	CE
Blasting/Etching	30.2MPa	26.0 MPa
Blasting/No etching	20.4MPa	0.8 MPa

SEM 像はアルミナブラスティングのみではナノスケールのキャビティーは認められなかった。アルミナブラスティングと H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - HCl エッチングを併用すると純チタン試料上に多くのマイクロキャビティーとナノキャビティーが観察された。これはメカニカルリテンションに貢献することが示唆された。

今後さらに研究が必要ではあるが、本研究の結果から期待できる臨床的事項としては次のようなことが考えられる。レーザー焼結による Co-Cr 合金フレームワークはビーズ様の維持装置の付与と MDP モノマーを併用する

こと、ミリング法によるチタンフレームワークではアルミナでブラスト処理後に H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HCl エッチングを行うことによりマイクロ・ナノスケールリテンションが生じ、前装用コンポジットレジンへの接着に有利に働き、レーザー焼結やミリング法の CAD/CAM システムで製作された Co-Cr 合金やチタン製のフレームワークと前装用コンポジットレジンで製作された補綴装置においてレジンの破折や剥離などの補綴的な合併症を減らすことに貢献できることが示唆された。

#### 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 2 件)

Taira Y, Egoshi T, Kamada K, Sawase T. Surface modification with alumina blasting and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HCl etching for bonding two resin composite veneers to titanium. European Journal of Oral Sciences. 122, 84-88, 2014.

Muratomi R, Kamada K, Taira Y, Higuchi S, Watanabe I, Sawase T. Comparative study between laser sintering and casting for retention resin composite veneer to cobalt-chromium alloy. Dent Mater J. 32(6), 939-945, 2013.

〔学会発表〕(計 1 件)

鎌田幸治、村富隆太、福井淳一、飯島俊一、澤瀬 隆：レーザーシンタリングとエレクトロフォーミングの併用によるインプラント上部構造の作製 2011 年度日本口腔インプラント学会第 29 回九州支部学術大会 2012 年 1 月 22 日宮崎

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

鎌田幸治 (KAMADA KOHJI)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科  
・助教

研究者番号：60264256

##### (2) 研究分担者

平 曜輔 (TAIRA YOHSUKE)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科  
・准教授

研究者番号：40226725