

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24592934

研究課題名(和文) 歯科用非貴金属合金および構成元素金属の接着挙動と接着機構の解析

研究課題名(英文) Analyses of adhesion behavior and mechanism of dental non-noble metal alloys and the component metals

研究代表者

松村 英雄 (MATSUMURA, Hideo)

日本大学・歯学部・教授

研究者番号：40199857

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：チタンは補綴装置に応用されているが、近年、Ti-6Al-7Nb合金やTi-15Mo-5Zr-3Al合金なども開発され、一部歯科臨床に導入されてきている。しかし、チタン合金の接着に関する系統的な報告は少ないのが現状であった。そこで申請者らは、チタン合金の接着耐久性を改善することを企図した。本研究の結果、チタン合金と構成成分の接着には、疎水性リン酸エステルあるいはホスホン酸を含むプライマー、トリ-n-ブチルホウ素誘導体を重合開始剤とする接着材料等の有効性が示された。

研究成果の概要(英文)：Application of pure titanium and titanium alloys has been introduced into prosthodontic practice. However, limited information is available about adhesive bonding of titanium alloys. The purpose of this study was improvement in adhesive durability of titanium alloys. The results of this study demonstrated that use of hydrophobic phosphate or phosphonic acid monomer as well as tri-n-butylborane derivative initiator enhanced durability of bond to titanium alloys and their components.

研究分野：医歯薬学

キーワード：歯学 チタン合金 歯冠補綴 表面処理

## 1. 研究開始当初の背景

近年、チタンの生体適合性を損なうことなく、かつ機械的性質を改善すべく、種々のチタン合金が開発されてきた。その結果、現在では Ti-6Al-7Nb、Ti-15Mo-5Zr-3Al など、数種のチタン合金が臨床に導入されている。これらの合金は生体に应用されてから日が浅いため、臨床的観点から諸性質の検討が急務である。現状においてはチタン合金の接着技法については 1) 接着機能性モノマーによる化学的結合を主とするもの、2) 機械的維持を主とするもの、3) 表面改質を含めた両者を併用するもの、などに分類される。先駆的な研究においては、芳香族カルボン酸無水物 (4-META) を応用した初期の報告 (末瀬他、1984; 松村他、1984) がある。その後、チタン表面を改質しシランを応用した報告 (Ekstrand et al., 1988)、チタネートカップリング剤を応用した報告 (Matsumura et al., 1990)、疎水性リン酸エステル MDP を応用した報告 (Taira et al., 1995) などがある。

チタン合金は、歯科においては生体インプラント用金属材料としての使用が主体である。なかでも Ti-6Al-7Nb 合金は、歯科鑄造が可能であることから、歯冠補綴装置への応用がなされている (Matsumura et al., 2002)。また Ti-6Al-7Nb 合金の接着技法について先駆的な研究がなされてきている (Yanagida et al., 2001; Suzuki et al., 2005; Ishii et al., 2008) が、系統的な基礎研究は少ない。また Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金は、医科において高強度バナジウムフリーチタン合金として人工膝関節に使用されており、歯科材料への応用が期待されている。

以上のように、チタン合金の歯科治療に应用される頻度が高くなることが予想されるため、合金の組成に応じた最適な接着技法を確立することが急務とされる。

## 2. 研究の目的

現在、歯科治療においては様々な金属材料が使用されている。なかでもチタンは生体に対する安全性が優れることから、クラウンやブリッジ、インプラントあるいは可撤性有床義歯などの補綴装置に应用されている。しかし純チタンは、他の金属と比して機械的性質に劣り、大型の補綴装置には適応の限界があると思われる。近年、チタンの優れた生体適合性を活かしつつ、機械的強度を改善したチタン合金が開発されてきている。生体インプラント用金属材料として優れた力学的強度を有する Ti-6Al-7Nb 合金および Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金について、構成成分と接着機能性モノマーの適合性について検討し、接着耐久性を改善することを目的としている。

## 3. 研究の方法

### チタン合金の構成元素がレジンのとの接着強

## さに及ぼす影響

### (1) 接着試料の作製条件

本研究で採用する被着試験材料は、Ti-6Al-7Nb 合金と歯科材料への応用が期待される Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金を使用した。接着の研究においては被着体構成成分の接着挙動を把握することが重要である。そこで、チタン合金の他に、アルミニウム (Al)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ジルコニウム (Zr) を使用した。さらに、高純度チタンを比較対照として使用した。試料は、各組成の金属試料を機械加工により切断したものとした。なお切断に際しては、低速精密切断を行い規格化された試料の製作に注力した。被着面の処理は、機械的嵌合力による接着を極力排除するため、耐水研磨紙 #1500 にて鏡面研磨を行った。

### (2) プライマーの選択

過去の報告において高純度チタンに対し、機能性モノマーと接着耐久性の関係を検討している (Matsumura et al., J Dent Res 69: 1614-16, 1990)。本研究においては、カルボン酸、ホスホン酸、リン酸エステルなどの酸性モノマーを軸とし、貴金属合金の接着に有効であるとされている有機硫黄化合物と酸性機能性モノマーの混合したプライマーも使用した。

### (3) 接着材料の選択

接着材料として本体に機能性モノマーを含有しないトリ-n-ブチルホウ素重合開始型アクリルレジン (MMA-TBB レジン) を使用した。

### (4) 接着試験の実施と結果解析

接着試験としてせん断接着試験を選択し、ISO/TR11405 に準じて行った。各種被着体およびプライマーを組み合わせて実験系を構築した。せん断接着強さの計測と破壊形態の解析を中心に行った。チタン合金の構成元素がレジンの接着強さに及ぼす影響について検討した。

## 機能性モノマーの種類がチタン合金とチタンの接着耐久性に及ぼす影響

### (1) 接着試料の作製条件

前年度と同様の材料を使用した。高純度チタン、チタン合金およびその構成元素に加えて、機能性モノマーの金属に対する接着効果を確認する目的として、貴金属および貴金属合金を比較対照群として使用した。

### (2) プライマーの選択

Ti-6Al-7Nb 合金に関しては、申請者が過去に先駆的な研究として、機能性モノマーと接着耐久性に関して報告している (Yanagida et al., Am J Dent 14: 291-4, 2001; Ishii et al., Dent Mater J 27: 56-60, 2008)。しかしながらその後、系統的な検討が行われてい

ないのが現状である。本研究では、カルボン酸、リン酸エステル、ホスホン酸などの酸性機能性モノマーを使用した。その他、シラン、チオン、チオールなど酸以外のモノマーについても評価を行い、官能基の種類と構成元素金属への接着について研究を行った。

#### (3) 接着材料

前年度と同様に本体に機能性モノマーを含まないトリ-*n*-ブチルホウ素重合開始型アクリルレジン(MMA-TBBレジン)を使用した。また比較のため、市販されている歯冠色前装材料の一つである間接修復用コンポジットを選択した。

#### (4) 接着耐久試験の実施と結果解析

前年度と同様に、ISO/TR11405 に準じた接着せん断試験を行った。比較対照群として、24時間水中に浸漬後にせん断接着強さを測定した。この後、熱衝撃試験装置を用いて試料に水中熱サイクルを負荷し、接着界面の剥離抵抗性すなわち接着耐久性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) チタン合金の構成元素がレジンとの接着強さに及ぼす影響

Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の接着において、疎水性リン酸エステル(MDP)を含むプライマーの処理効果が優れていた(平均値 30.8 MPa)。ホスホン酸を含む(6-MHPA)プライマーも有効であった(28.5 MPa)。構成元素である Ti、Mo、Zr、Al に対しては、MDP および 6-MHPA を含む酸性化合物が 25 MPa 以上の接着力を示し、有効であった。

Ti-6Al-7Nb 合金の接着において、Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金と同様に、6-MHPA を含んだプライマーが有効であった(25.6 MPa)。また MDP を含むプライマーも有効であった(24.5 MPa)。構成元素である Nb に対しては、MDP 含んだプライマー(25.0 MPa)と 6-MHPA を含んだプライマー(24.4 MPa)が同程度有効であった。

#### (2) 機能性モノマーの種類がチタン合金とチタンの接着耐久性に及ぼす影響

Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金の接着において、水中熱サイクル後、疎水性リン酸エステル(MDP)を含むプライマーの接着耐久効果が優れていた(平均値 18.2 MPa)。次に有効な群は、ホスホン酸を含む(6-MHPA)プライマーであった(4.4 MPa)。カルボン酸を含んだプライマーの接着耐久性に対する有効性は認められなかった(0.7 MPa)。構成元素である Ti、Zr、Al に対しては、MDP を含むプライマーの接着耐久性が認められた。Mo は、今回使用したプライマーに対して接着耐久性に劣る傾向が認められた。

貴金属合金である 12% 金銀パラジウム合金およびタイプ 4 金合金を比較対照試料として使用した。

Ti-15Mo-5Zr-3Al 合金、Ti-6Al-7Nb 合金およびその構成元素金属に対してシラン、チオン、チオールなど酸以外のモノマーの有効性は認められなかった。

しかし、12% 金銀パラジウム合金およびタイプ 4 金合金に対しては、チオンやチオールなどの有機硫黄化合物が接着耐久性を示した。特にチオン化合物である MTU-6 は、タイプ 4 金合金とコンポジット系装着材料の組み合わせに対しても接着耐久性が認められた。

本研究では、補綴装置の臨床成績と密接に関連していると考えられている接着耐久性の評価を目的としたが、比較的明確な結果が得られた。本研究では、プライマーに含まれる機能性モノマーの効果を耐久性に着目し評価することにより、より臨床成績と関連した知見が得られたものと思われる。

以上の成果の一部を記載した文献 9 報を次の項目に列記した。研究成果がまとめ次第、さらに総括的な評価を行い、公表する予定である。

### 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 9 件)

Nogawa H, Koizumi H, Saiki O, Hiraba H, Nakamura M, Matsumura H. Effect of a self-etching primer and phosphoric acid etching on the bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to human enamel. *Dental Materials Journal* 2015, 34, 219-226. (査読有)

doi: 10.4012/dmj.2014-227

Nogawa H, Koizumi H, Akazawa N, Hiraba H, Nakamura M, Matsumura H. Effect of sodium sulfite, carboxylic monomer, and phosphoric acid etching on bonding to human enamel of tri-*n*-butylborane initiated resin. *Journal of Oral Science* 2015, 57, 17-24. (査読有)

<http://jos.dent.nihon-u.ac.jp/journal/57/1/P17-P24.pdf>

Nakamura M, Matsumura H. Eleven-year clinical performance of a premolar restoration made of an indirect microfilled composite material: a case report. *Asian Pacific Journal of Dentistry* 2014, 14, 19-21. (査読有)

<http://www.kssfp.jp/pdf/APJD14-2Nakamura19-21.pdf>

Imai H, Koizumi H, Shimoe S, Hirata I, Matsumura H, Nikawa H. Effect of thione primers on adhesive bonding between an indirect composite material and Ag-Pd-Cu-Au alloy. *Dental Materials Journal* 2014, 33, 681-688. (査読有)

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/dmj/33/5/33\\_2014-187/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/dmj/33/5/33_2014-187/_article)  
Nakamura M, Matsumura H. The 24-year clinical performance of porcelain laminate veneer restorations bonded with a two-liquid silane primer and a tri-*n*-butylborane-initiated adhesive resin. Journal of Oral Science 2014, 56, 227-230. (査読有)

<http://jos.dent.nihon-u.ac.jp/journal/56/3/P227.pdf>

Oba Y, Koizumi H, Nakayama D, Ishii T, Akazawa N, Matsumura H. Effect of silane and phosphate primers on the adhesive performance of a tri-*n*-butylborane initiated luting agent bonded to zirconia. Dental Materials Journal 2014, 33, 226-232. (査読有)

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/dmj/33/2/33\\_2013-346/\\_article](https://www.jstage.jst.go.jp/article/dmj/33/2/33_2013-346/_article)  
Nakamura M, Matsumura H. Fifteen-year clinical performance of a resin-bonded fixed partial denture seated with a thione primer and a tri-*n*-butylborane-initiated luting agent. Journal of Oral Science 2013, 55, 263-266. (査読有)

<http://jos.dent.nihon-u.ac.jp/journal/55/3/263.pdf>

Nakamura M, Matsumura H, Okamura K, Oba Y. Ten-year clinical performance of a composite repair restoration bonded with a tri-*n*-butylborane initiated adhesive resin: a case report. Asian Pacific Journal of Dentistry 2013, 13, 37-39. (査読有)  
<http://www.kssfp.jp/pdf/APJD13-2Nakamura37-39.pdf>

Nakamura M, Koizumi H, Matsumura H. Repair of a resin-bonded fixed partial denture 16 years after seating: a case report. Asian Pacific Journal of Dentistry 2012, 12, 45-48. (査読有)  
<http://www.kssfp.jp/pdf/APJD12-2Nakamura45-48.pdf>

[学会発表](計 3件)

小泉寛恭、今井秀行、下江宰司、平田伊佐雄、二川浩樹、松村英雄、金銀パラジウム合金と前装材料の接着におけるチオン系プライマーの接着促進効果、日本歯科理工学会第 64 回秋期学術講演会、2014/10/05、アステールプラザ(広島県広島市)

今井秀行、小泉寛恭、下江宰司、二川浩樹、松村英雄、各種プライマーによる貴金属合金と間接修復用コンポジットの接着耐久性について、第 36 日本歯科技工学会学術大会、2014/09/21、北海道大学(北海道札幌市)

大場祐輔、中山大介、小泉寛恭、赤澤伸隆、平場晴斗、田中秀享、鳥塚周孝、藤井 宏、堤 光仁、松村英雄、シランおよびリン酸エステル系モノマー含有プライマーがジルコニアの接着に及ぼす効果、第 123 回日本補綴歯科学会学術大会、2014/05/24、仙台国際センター(宮城県仙台市)

[図書](計 0件)

[産業財産権]  
出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松村 英雄 (MATSUMURA, Hideo)  
日本大学・歯学部・教授  
研究者番号：40199857

### (2) 研究分担者

小泉 寛恭 (KOIZUMI, Hiroyasu)  
日本大学・歯学部・専任講師  
研究者番号：20339229