

平成 12 年度 高知工科大学卒業論文

メタル - レジン間接着による
プライマー成分の影響

高知工科大学

物質・環境システム工学科

小池宏典

目次

1. 緒言	2
2. 実験	4
3. 結果	9
4. 考察	11
5. 結論	14
6. 謝辞	14
7. 参考文献	15
8. 予備実験 1：メタルの表面状態について	16

1. 緒言

近年、日本の歯科業界における義歯の需要は高齢化と共に年々増加しており、使用される義歯材ではレジンが大部分を占めている。義歯を構成する材料は、土台となる歯科用合金(メタル)、天然歯を再現するレジン(オペーレジン)および両者の接着剤(プライマー)である。天然歯の咬合力は約 5 MPa と言われており、義歯がこれだけの応力に耐えるには、メタル-レジン間の強固な接着が必要とされる。

現在、メタル-レジン間接合は、構造上の工夫による機械的な維持力を利用した接合と、接着剤による化学的結合力を利用した接合の 2 種類、もしくはそれらの併用で行われている。義歯の作製においても同様で、全く違った化学的性質を持つメタルとレジンの接着は、プライマーの効果だけでは弱く、メタル表面に 100 ~ 200 μm の凹凸(リテンションビーズ処理)を作り、その機械維持力を併用している (Fig.1-1 参照)。しかし、プライマーによって十分な接着力が得られれば、機械維持力に頼る必要が無くなり、両者の接着操作は非常に簡便になる。

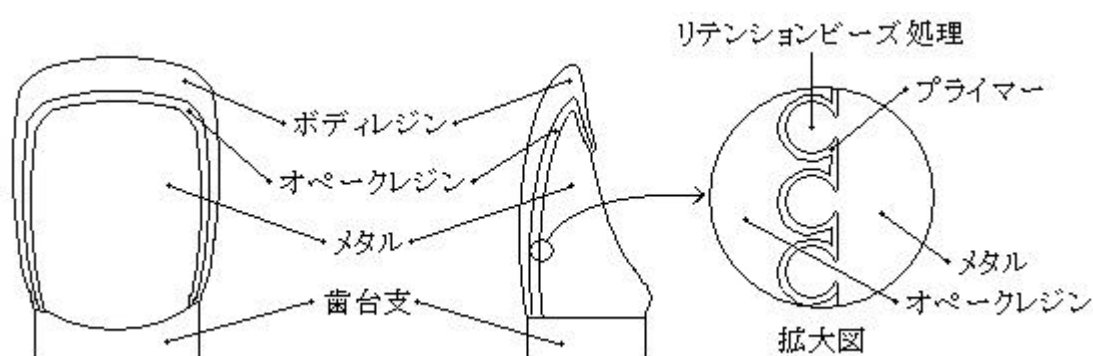


Fig.1-1 : レジンで製作した義歯の模式図

メタルとレジンの接着については、これまで様々な研究報告がなされている。大木ら⁽¹⁾は、カルボキシル系のプライマーを 18 カラット金合金に電着して

MMA系レジンのせん断試験を行った結果、溶液濃度20～30%、処理電流0.5～1mAの条件で11.5～13.3MPaであった事を報告している。また、小島⁽²⁾や門磨⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾は、イオウ系の接着成分を利用すると貴金属合金へ強い接着強度が得られる事を報告している。

本研究では、実際の義歯作製において使用されるメタル（保険適用の金銀パラジウム合金：Au12%、Ag50%、Pd20%、Cu16.5%、その他1.5%）とレジジン（メタアクリレート系レジジン）間の接着に、プライマ-の使用がどの程度有効であるか、極性基をもつ市販品について引っ張り試験によって評価した。ただし、メタル表面のリテンションビーズ処理は行わず、アルミナサンドブラスト処理のみ行った。

測定結果から、極性基の違いが接着強度に及ぼす影響について考察した。

2. 実験

2-1 プライマーの調製

接着成分は被着体の特徴から選定を行った。

メタルは、その表面に酸化層が存在している（予備実験より）ため、この層と親和性が高い極性基のヒドロキシル基、カルボキシル基、リン酸基を有し、また、末端にレジンと結合するメタアクリレート基を有する 6 種類を用いた（Table.2-1）。

Table.2-1：使用した接着成分の詳細

本文中の略称	銘柄	化学名	製造元	Lot No.
H-1	2-Hydroxyethyl methacrylate	2-Hydroxyethyl methacrylate	関東化学(株)	18375-02
H-2	ライトエステル G-101P	Glycerin dimethacrylate	共栄社化学(株)	9080697
C-1	ライトエステル HO-MS	2-Methacryloyloxyethyl succinate	共栄社化学(株)	9121319
C-2	ライトエステル HO-HH	2-Methacryloyloxyethyl hexahydrophthalate	共栄社化学(株)	9051293
P-1	ライトエステル P-1M	2-Methacryloyloxyethyl phosphate	共栄社化学(株)	9072978
P-2	ライトエステル P-2M	Di-(2-methacryloyloxyethyl)-phosphate	共栄社化学(株)	7022074

H-1 と H-2 は共にヒドロキシル基を持ち、H-1 がメタアクリレートを 1 つ持つのに対し、H-2 は 2 つ持っている。C-1 と C-2 は共にカルボキシル基を持ち、C-1 が直鎖であるのに対し、C-2 はシクロヘキシル環を含んでいる。P-1 と P-2 は共にリン酸基を持ち、P-1 がメタアクリレート基を 1 つ持つのに対し、P-2 は 2 つ持っている。（Fig.2-1）

Fig.2-1、Fig.2-2 に示したプライマーを、アセトン（試薬特級、Lot No. M9B4528 / ナカライテクス(株)）で 0.5wt% に希釈して用いた。

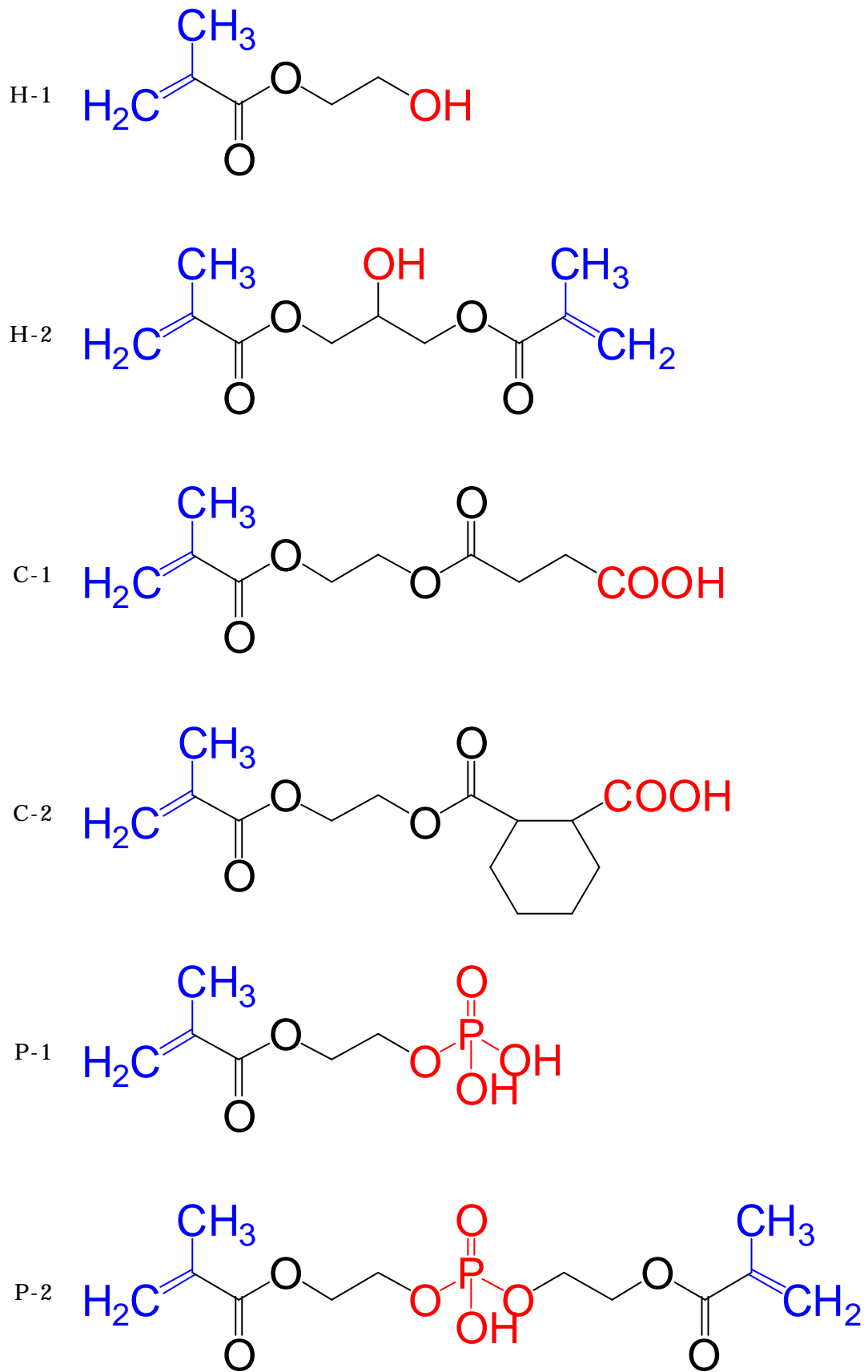


Fig.2-1 : プライマ - の化学構造

2-2 試験片の作製

本研究で行った接着強度の測定方法を Fig.2-2 に示した。

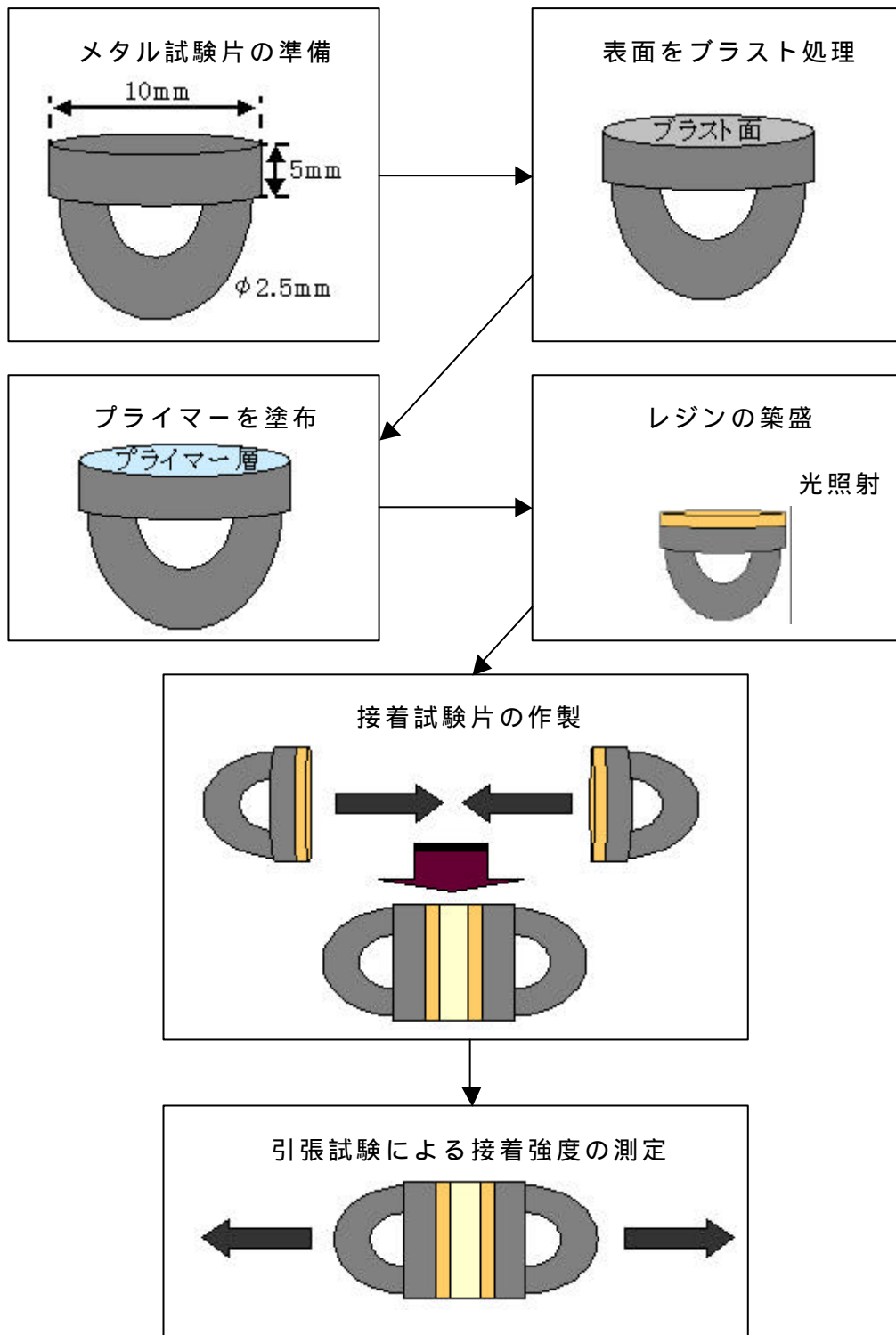


Fig.2-2 : 接着強度の測定方法

メタル試験片(パラ Z12 / 山本貴金属地金株)を用いた()。この試験片は、

山本貴金属地金(株)の提供によるものである。メタル試験片の円柱上表面をシリコンカーバイド耐水研磨紙#800(NIPPON COATED ABRASIVE/JAPAN)を用いて研磨し、その後ブラスト処理を行った。ブラスト処理は50 μ mのアルミナ粒子を用い、空気圧が0.5MPa、ノズルとメタルが距離は5mmで5秒間行った()。その後アセトン(試薬特級、Lot No. M9B4528/ナカライテクス(株))で超音波洗浄し、脱脂を行った。各プライマーをメタル表面に15 μ l満遍なく滴下し、10分間風乾した()。その後、接着に悪影響を及ぼす余剰モノマーを除くため、アセトンで注液洗浄し⁽⁶⁾、再び10分間風乾した。プライマーが乾燥した後、レジン(オペークレジン)()を1層築盛し、可視光型光重合機(water light/molten)を用いて3分間光照射して硬化させた。さらにメタル色が隠れるまでレジンを築盛し、再び3分間光照射して硬化させた()。以上の表面処理を行った2つのメタル試験片を、超速硬性常温重合レジン(GC)を用いて接着接合した()。

()レジンの組成

	成分	モノマーの混成比 (mol%)	モノマーとフィラーの混合割合 (wt%)
モノマー (40wt%)	ウレタンジメタアクリレート	70	40
	トリエステルジメタアクリレート	30	
フィラー (60wt%)	SiO ₂		60
その他	<ul style="list-style-type: none"> ・ 顔料 ・ 光重合開始剤 (カンファーキノン) 		

2-3 引張試験

接着強度測定には、各プライマーにつき 5 個の接着試験片を用いた。それらをオートグラフ (SHIMADZU) を用いて、クロスヘッドスピード 1mm/min で引張試験を行って、接着強度を測定した ()。

3 . 結果

各プライマーにつき 5 個の接着試験片の平均接着強度を Table.3-1 に示した。

Table.3-1：接着強度の測定結果

	プライマー 無し	ヒドロキシル系		カルボキシル系		リン酸系	
		H-1	H-2	C-1	C-2	P-1	P-2
平均 (MPa)	1.71	4.39	4.13	4.28	4.30	9.39	8.14
標準偏差	0.14	0.66	0.44	0.90	0.43	2.20	1.92

Table.3-2：目視した接着試験片の破壊状態

接着成分		破壊状態
プライマー無し		メタルとプライマーの接着界面破壊
ヒドロキシル系	H-1	
	H-2	
カルボキシル系	C-1	
	C-2	
リン酸系	P-1	メタルとプライマーの接着界面破壊 + レジンの凝集破壊
	P-2	

プライマーを塗布しなかったものは 1.71MPa で、塗布したものは 4.13MPa 以上の接着強度を示し、明らかに接着強度に有意差があった ($p < 0.05$)。接着成分による接着強度は、ヒドロキシル系とカルボキシル系が約 4MPa で有意差が無く、リン酸系は 8~9MPa を示し、リン酸系が強い接着強度を持つことが確認できた。

また、ヒドロキシル系の H-1 と H-2、リン酸系の P-1 と P-2 では、レジンと親和性のあるメタアクリレート基の数が各々 1 つと 2 つの成分であるが、H-1 と H-2、P-1 と P-2 の間では、接着強度に違いが見られないことから、メタアクリレート基の数が 1 つから 2 つに変化しても接着強度に影響は無いことが分かった。さらに、直鎖のみの骨格 (C-1) とシクロヘキシル環骨格を含んでいるもの (C-2) に接着強度の違いは無いことが、カルボキシル系の結果より分

かった。

Table.3-2 より、プライマー処理をしなかったものとヒドロキシル系、カルボキシル系は、メタルとプライマーの接着界面破壊を示したのに対し、リン酸系は、メタルとプライマーの接着界面破壊に加えて、レジンの凝集破壊も見られた。

4 . 考察

4-1 接着へのプライマー処理の効果について

本研究の結果から、プライマー処理をした場合の接着強度は、しなかった場合に比べて、約 2.5 ~ 5 倍増大した。本研究で用いたメタルの表面は、その組成中の銅による厚い酸化被膜で覆われていることが分かっている(予備実験より)。さらに、プラスト処理を行うことで、銅の厚い酸化皮膜を除去することはできたが、内部酸化層は存在していた。さらに、メタル表面には吸着水も存在している。したがって、プライマー処理は、表面の吸着水を介してメタルの内部酸化層と結合している。

Fig.4-1 にプライマー処理によるメタル - レジン間接着のモデルを示した。

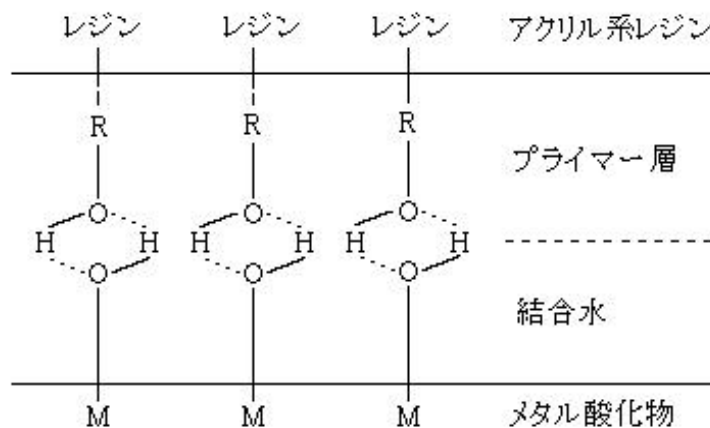


Fig.4-1 : プライマーによるメタル - レジン間接着のモデル

プライマー処理を行わない場合は、表面に存在する結合水とレジンが直接隣接する。この場合、レジン疎水性で、結合水は親水性なので、両者間に相互作用が生じない為、十分な接着強度が得られない。しかし、プライマー処理を行った場合は、プライマー中の接着成分が持つ極性基により、極性基と結合水が水素結合などの相互作用力を生じ、さらにその上に存在するレジンがプライマー中の接着成分のメタアクリレート基と結合するので、メタル - レジン間の強い接着ができる。すなわち、プライマー処理によって、相互に親和性のない

メタル - レジン間に親和性が生まれ、強い接着強度を得ることができた。

4-2 プライマ - の種類による接着強度の差について

以上の結果より、接着強度と極性基の種類の関係は、以下のようになった。

リン酸系 > カルボキシル系 ヒドロキシル系

この関係は、極性の大きさに依存していると思われる。ここでは、極性の大きさを、分子間力の指標となるモル引力定数を用いて評価した。モル引力定数を Table.4-1 に示した。

Table.4-1：各極性基のモル引力定数

	ヒドロキシル基	カルボキシル基	リン酸基
モル引力定数	395	373	536

接着ハンドブック / 日本接着学会編

リン酸系は、ヒドロキシル系やカルボキシル系と比較してモル引力定数が高い。すなわち、リン酸基の極性は、他のものに比べて大きいと言える。したがって、結合水で覆われたメタル表面との相互作用力（水素結合）が他の2つよりも大きいため、接着強度にこのような差が現れたと思われる。また、NAKAMAEら⁽⁸⁾⁽⁹⁾の、 Fe_2O_3 表面へのポリマーの吸着量の違いをポリマー構造に含まれる官能基と関連付けた報告では、強い極性基を持つポリマーほど、水との界面張力を低下させて、結合水を持つメタル表面により吸着したと結論している。本研究の結果は、彼らの結果と一致した。

ヒドロキシル系とリン酸系では、レジンと結合するメタアクリレート基を1つ持つものと2つ持つものの2種類を用いた。結果は、両者ともメタアクリレート基の数による接着強度の変化は見られなかった。メタアクリレート基はレジンと結合する部分なので、基数を変えてもメタル方向に結合する部分の数は

変化しなかったと考えられる。よって、接着強度には影響が出なかった。しかし、極性基の数を変えずにメタアクリレート基の数のみを変えると、単位体積中の極性基の数は少なくなる。しかし接着強度は同じであった。これらの事を考慮すると、以下の二つの推測が可能である。

1. 接着成分の立体配座に関らず、メタルと結合した極性基の数が同じ
2. メタルに結合した極性基の数による接着強度の変化は無視できる程度

しかし、本研究ではこれらを証明できなかったため、今後の研究課題とする。

カルボキシル系では、両末端に極性基とメタアクリレート基を持つが、直鎖の構造が異なるものを用いた。一つは直鎖であり、もう一つはシクロヘキシル環を含むものである。結果からわかるように、接着強度の違いは見られなかった。両基の金属-プライマ-間結合におよぼす影響は、無視できる程度のものである。

Table.3-2 より、リン酸系と他のものでは破壊状態に差があることが分かった。この結果からもリン酸系が良いプライマーであることが分かる。しかし、レジンの凝集破壊のみを示すものが理想的なプライマーであるので、さらなる改善が必要であることも分かった。

5. 結論

本研究は、レジン義歯作成時に用いるメタル-レジン接着プライマーの接着成分の影響について検討した。接着強度は、表面をプラスト処理したメタルに対し、プライマー、オペークレジンを塗布した状態で引張試験を行って評価した。その結果、以下の事が明らかになった。

1. プライマー処理は接着強度を約 2 倍以上向上させた。
2. 極性の高いリン酸系が約 8 ~ 9MPa の強い接着強度を示した。

6. 謝辞

卒業論文を終えるにあたり、始終懇篤なるご指導と共に、実験を進める上で必要となった試料・試薬をご提供して頂くなど、山本貴金属地金株式会社代表取締役・山本裕久様、常務取締役・安楽照男様、主任・西本由美子様には多大なご協力を頂き、深甚なる感謝の意を表します。

また、ご協力賜りました高知工科大学・知能機械システム工学科・竹内彰敏助教授には、この場を借りて御礼申し上げます。

7. 参考文献

(1) 大木裕玄ら / 歯科用金属とメタクリレート系レジンとの接着に関する研究 / 歯科材料・器械、**18**、No.6、405-411 (1999)

(2) 小島克則 / SH基を有する官能性モノマーの歯質および歯科用合金への接着に関する研究 / 歯科材料・器械、**5**、No.1、92-105 (1986)

- (3) 門磨義則 / チイラン系モノマーおよび 4-META で表面処理した歯科用合金へのレジンの接着 / 歯科材料・器械、**.19**、No.3、301-309 (2000)
- (4) 門磨義則 / スチレン系チイランモノマーを用いた貴金属合金へのレジンの接着 / 歯科材料・器械、**.18**、No.3、217-224 (1999)
- (5) 小島克則、門磨義則ら / トリアジンジチオン誘導体モノマーを利用した貴金属の接着 / 歯科材料・器械、**.6**、No.5、702-707 (1987)
- (6) Matsumura H, Taira Y, Atsuta M / Adhesive bonding of noble metal alloys with a triazine dithiol derivative primer and an adhesive resin / *J. Oral Rehabil*, **26**, 877-822 (1999)
- (7) 黄慶雲 / 接着の化学と実際 / 高分子刊行会
- (8) 接着ハンドブック第3版 / 日本接着学会編 / 日刊工業
- (9) K. Nakamae, K. Sumiya, T. Matsumoto / Studies on polymer adsorption and dispersion orientation of γ -Fe₂O₃ particles in magnetic coatings / *Progress in Organic Coatings*, No.12、**(1984)** 143-157 (1984)

追加実験　メタルの表面状態

1. 目的

メタル - レジン間の接着において、メタルの表面状態は、接着強度に影響を及ぼす要因の一つである。一般的に、メタル表面には、有機汚染層や多量の吸着水が存在していると言われている⁽¹⁾。また、メタル表面の酸化物が多すぎる場合は、破壊がその部分で起き、大きな接着強度が得られない。このような界面の弱い層は、接着にとって有害である為、接着前に処理を行ない、弱い層を除去する必要がある。実際の臨床ではメタルは鋳造後、表面にブラスト処理をして接着に悪影響を及ぼす有機物汚染層や過剰な酸化膜層の除去を行う。さらに、ブラスト処理には表面に凹凸をつくり、接着面積を向上させる働きもあると言われている⁽¹⁾。そこで、実際に行われているブラスト処理により、表面状態がどのように変化しているのか、特に酸化膜の状態と表面積について分析を行った。

2. 実験

2-1 SEM 観察およびエネルギー分散 X 線分析

メタル表面における断面の SEM 観察およびエネルギー分散 X 線分析は、Fig.2-1 に示したスキームに従って行った。

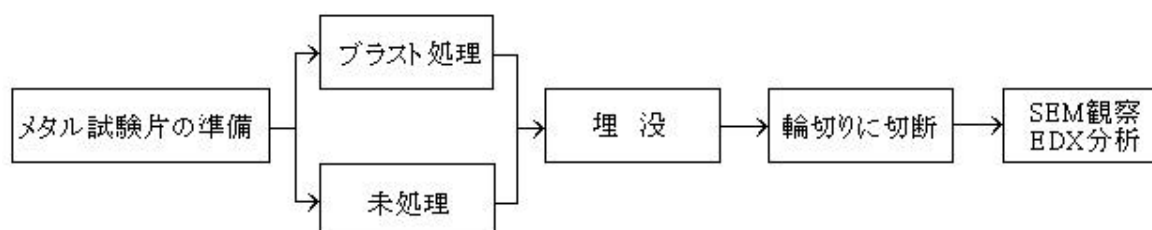


Fig.2-1 : SEM 観察およびエネルギー分散 X 線分析のプロセス。

10 × 20 × 1mm の寸法に鋳造されたメタル片 (パラ Z12 / 山本貴金属地金株)

を準備し、表面にシリコンカーバイト耐水研磨紙を用いて#320 - #800 の順で研磨した。その後 50 μm のアルミナ粒子で空気圧 0.5MPa、メタルとノズルの距離を 5mm 離して 5 秒間ブラスト処理をした後、アセトンで洗浄した。

ブラスト処理をしたメタル片と未処理のメタル片を円柱状の容器に入れ、埋没材を用いてメタル片を固定する。埋没材が硬化したら容器から外し、輪切りにした後、切断面にシリコンカーバイト耐水研磨紙を用いて#320 - #800 - #1000 - #1500 の順で研磨した。次にアクアダイヤ液（株マルトー）を用いて 3 μm 1 μm 0.5 μm の順で鏡面研磨を施し、アセトンで洗浄した。その後、メタル片と埋没材の界面を SEM 観察と EDX 分析した。さらに、SEM でブラスト処理表面の観察も行った。

2-2 比表面積の測定

AFM による比表面積の測定は、Fig.2-2 に示した手順で行った。

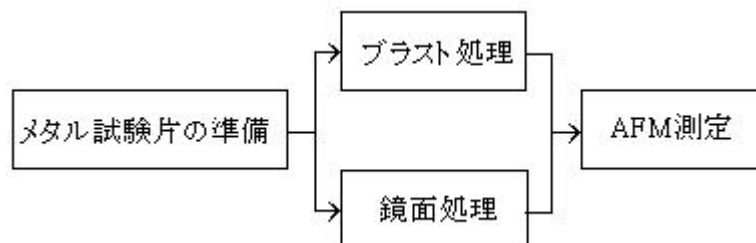


Fig.2-2 : AFM による比表面積測定プロセス。

10 × 20 × 1mm の寸法に鋳造されたメタル片を準備し、その表面にシリコンカーバイト耐水研磨紙を用いて#320 - #800 の順で研磨した。次に、50 μm のアルミナ粒子で空気圧 0.5MPa、メタルとノズルの距離を 5mm 離して 5 秒間ブラスト処理をした後、アセトンで洗浄したものをブラスト処理メタル片とした。

ブラスト処理メタル片と比較するために、表面にシリコンカーバイト耐水研

磨紙を用いて#320 - #800 - #1000 - #1500 の順で研磨し、次にアクアダイヤ液（株マルトー）を用いて $3\mu\text{m}$ $1\mu\text{m}$ $0.5\mu\text{m}$ の順で研磨し、アセトンで洗浄したものを鏡面処理メタル片とした。その後、両者を AFM(OLYMPUS NV2000 / OLYMPUS) で比表面積を測定した。

3 . 結果と考察

3-1 SEM 観察およびエネルギー分散 X 線分析の結果

SEM 観察及びエネルギー分散 X 線分析の結果を Fig.3-1、Fig.3-2、Fig.3-3 に示した。ただし、SEM 観察の倍率は 1000 倍で、エネルギー分散 X 線分析の倍率は 4000 倍である。また、エネルギー分散 X 線分析の写真は、右側がメタルで、左側が埋没材である。

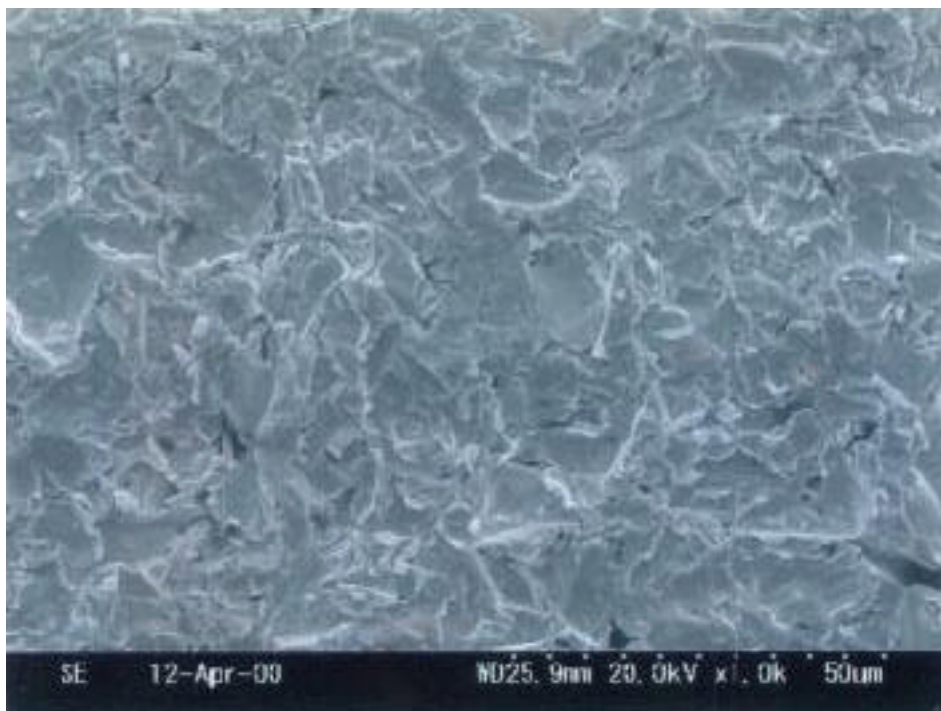


Fig.3-1 : プラスト処理表面の SEM 画像

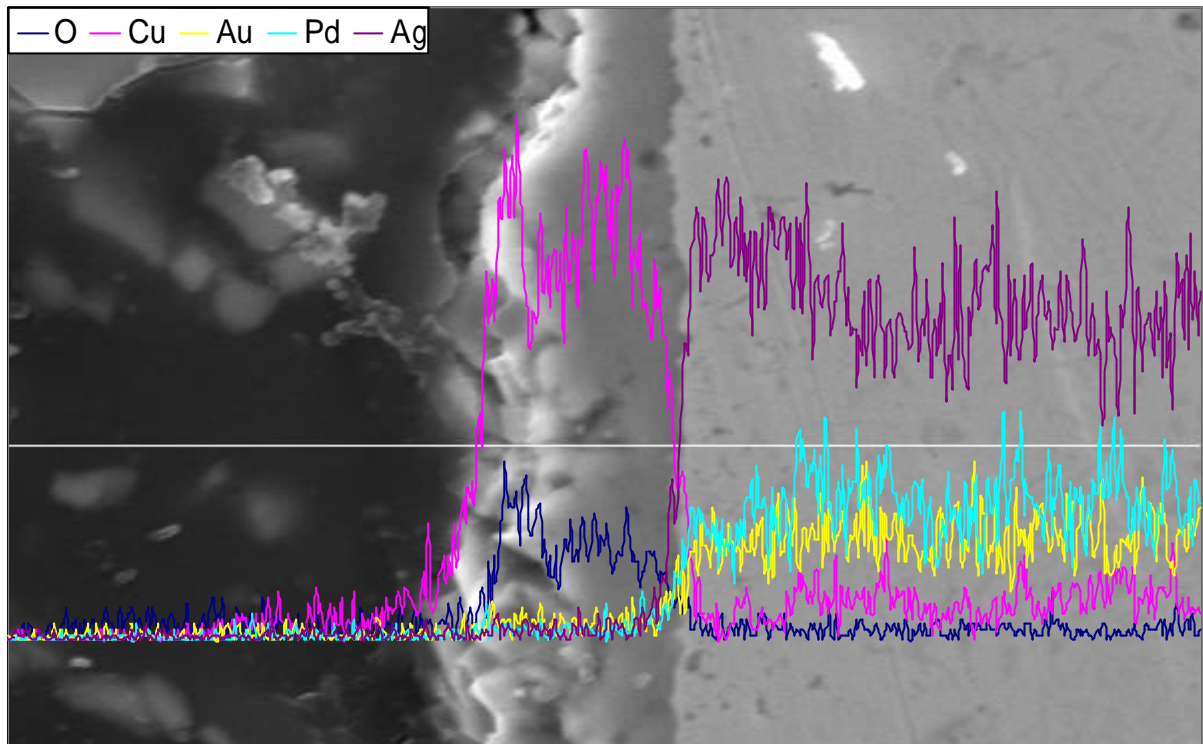


Fig.3-2 : 未処理メタル断面の SEM 画像および EDX 分析の結果
(4000 倍)

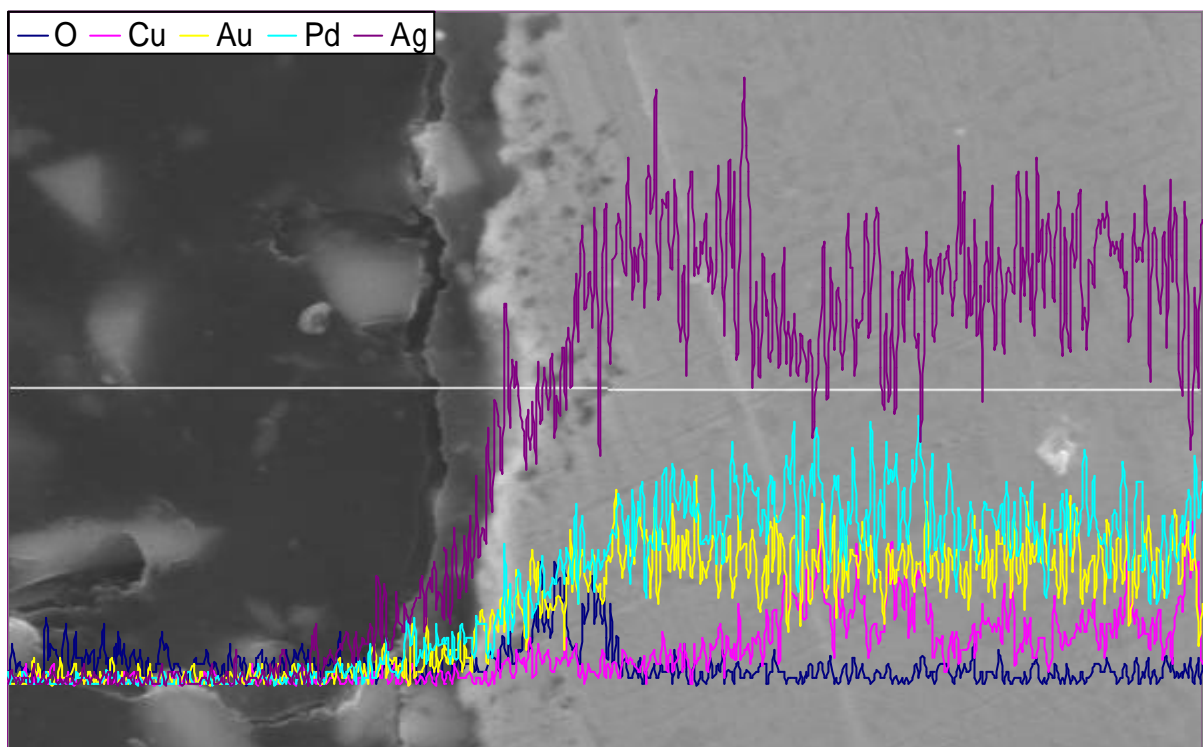


Fig.3-3 : ブラスト処理メタル断面の SEM 画像および EDX 分析の結果
(4000 倍)

Fig.3-1 より、ブラスト処理メタル表面に凹凸が生じていることが分かった。この凹凸による表面積の変化は、次の 3-2 で述べた。

Fig.3-2 より、メタル表面には厚さ 10 μ m 程度の酸化銅皮膜が存在していることが分かった。さらに Fig.3-3 より、ブラスト処理を施すと、表面に存在した酸化銅皮膜は除去されたが、その下に存在する内部酸化された層が、厚さ約 0.5 μ m 表面に現れていることも分かった。よって、実際の臨床においてプライマーが作用するメタル表面は、メタルの内部酸化が生じている部分であることが分かった。

3-2 AFM による比表面積の測定結果

AFM による比表面積の測定結果を、Table.3-1 に示した。

Table.1：鏡面とブラスト面の比表面積

	比表面積[%]	
	鏡面	サンドブラスト処理面
OLYMPUS NV2000	100	110

比表面積 = $100 \times (\text{測定面積} / \text{投影面積})$

鏡面においては比表面積が 100% となり、測定面積と投影面積が等しくなった。よって、鏡面では測定できるだけの凹凸が存在しないことが分かった。

ブラスト面においては比表面積が 110% となり、測定面積が投影面積よりも 10% 増加した事を示した。よって、ブラスト処理を施すと表面に凹凸が生じ、表面積が向上することが分かった。

平滑面に対して 3 μ m ピラミッド状の表面であると、剥離エネルギーは約 1.6 倍になる⁽²⁾という報告もあるので、ブラスト処理による表面積向上は、接着力向上にも繋がると考えられる。

4 . 結論

以上の実験より、以下のことが明らかになった。

- ・ 未処理のメタル表面には厚さ 10 μ m 程度の酸化銅皮膜が生じていた。
- ・ ブラスト処理は厚さ 10 μ m 程度の酸化銅皮膜を除去した。
- ・ ブラスト処理後のメタル表面には、0.5 μ m の内部酸化層が存在していた。
- ・ ブラスト処理はメタル表面の面積を 10% 向上させた。

5 . 参考文献

(1) 高分子大百科 / 日刊工業

(2) P.H. Hermans / Theoretical Organic Chemistry, p.179