

表面処理法とプライマー処理の併用によるジルコニアと ハイブリッドセラミックスの接着強さ

岡本 望

Effect of Surface Treatment with Primer Treatment on Adhesion between Indirect Composite Resins and Zirconia Ceramics

Nozomu OKAMOTO

The purpose of this study is to investigate the influence of various surface treatments with various primer treatments of zirconia ceramic on the bond strength of indirect composite resin to the ceramic.

As the experimental materials, zirconia ceramic (Aadva Zr, GC) and indirect composite resin (Gradia, GC) were used. The surface of the ceramic specimens were treated with two kinds of the following methods, that is, Rocatec system and silane coupling agent treatment (RS) and a combination of Itro treatment and silane coupling agent treatment (ITS). After surface treatments, specimens were treated with five kinds of the primer treatment, Porcelain Liner M (PLM), Clearfil photo bond (PB), Monobond Plus (MB), Ceramic primer (CP), Universal primer (U). After primer treatment, indirect composite resins were filled up and polymerized on the ceramic specimens. On half of the all specimens, shear bond strength between the composite resin and the ceramic was measured. In addition, the other half of the specimens were thermocycled 5000 times, then the shear bond strength was measured. After shear bond strength test, the surface of each specimen was observed by scanning electron microscope. As for the shear bond strength of the specimens prior to the thermocycling, the value of RS MB, ITS CP and ITS U showed significantly higher than those of the other three methods. Moreover, cohesive failures were partially observed in the fracture surface of RS MB, ITS CP and ITS U after the strength test. But as for the shear bond strength of the specimens after to the thermocycling, the value of ITS U showed significantly lower than prior to the thermocycling case. From mentioned above, it was suggested that RS MB, ITS CP and ITS U enhance the adhesion between the indirect composite resin and the zirconia ceramic.

Key words : zirconia, surface treatment, primer treatment

緒 言

近年、審美性ならびに生体親和性に機能性を併せ持つ歯科材料の需要に応え、より強力な機械強さを持つセラミックス材料の開発が進められている。特にCAD/CAMシステムによる加工が可能で、ブリッジのフレームワークの材料として適しているジルコニアの研究が多くみられる¹⁻³⁾。ジルコニアは粘膜反応を起こさず、高い咀嚼圧に耐えられる強度ならびに高靱性を有することが知られ、従来のポーセレンの曲げ強さが100MPa、破壊靱性値が $1\text{MPa}\cdot\text{m}^{3/2}$ 前後であるのに対し、ジルコニアは曲げ強さが1000MPa以上、破壊靱性値も $10\text{MPa}\cdot\text{m}^{3/2}$ 以上と高い強度を示している⁴⁻⁶⁾。強い機械的性質を持つ一方で易研削性であり、CAD/CAM加工によるフレーム作製に関する研究も多く見られる⁷⁻¹⁰⁾。

しかしジルコニアフレームに陶材を築盛する場合、コンポジットレジン築盛した修復物と比べ経年的変化が少なく、強度が強くなるといった利点があるものの、その機械的性質による破折やチッピング、更に高い耐摩耗性による対合歯の咬耗等が欠点として挙げられる^{11,12)}。一方でコンポジットレジンを用いる修復物では、対合歯への摩耗による為害性は少ないが、曲げ強さが56~100MPa、破壊靱性値が $0.6\sim 1.0\text{MPa}\cdot\text{m}^{3/2}$ 前後と陶材に比べ強度の不足が欠点として考えられる¹³⁾。そこで、築盛材料としてコンポジットレジンよりフィラーの配合量を増やし、フィラー粒子の形態、大きさを改良したハイブリッドセラミックスを用いる事を考えた。ハイブリッドセラミックスは天然歯と硬度が近似しており、対合歯の咬耗等の為害作用を軽減することができる¹⁴⁾。しかしその機械的性質は曲げ強さが124MPa、破壊靱性値が $1.5\text{MPa}\cdot\text{m}^{3/2}$ と従来のコンポジットレジンよりも改善されたものの、単独でブリッジとして使用するには強度が不足している^{15,17)}。そこでジルコニアをフレームとして用いる事で強度を保ちつつ、ハイブリッドセラミックスを築盛することで強靱かつ対合歯への為害作用を抑えられる補綴装置の製作が可能ではないかと考えた。しかし、ジルコニアフレームとハイブリッドセラミックスの接着に関し

ての研究は未だ数少なく、臨床への普及もほとんどされていないのが現状である。

これまでのジルコニアとハイブリッドセラミックスの接着に関する報告には、宮地¹⁸⁾によってロカテック処理もしくはイトロ処理とシランカップリング処理を併用した場合に有意に高い接着強さを発揮したとある。また、Komineら¹⁹⁾によって、プライマー使用時に接着強さの向上を認めたという報告があるが、ロカテックならびにイトロ処理とプライマー処理を併用した場合の詳細な報告はない。表面処理法とプライマー処理の併用によって接着強さの向上を認めれば、より確実な接着強さを得ることができると考えられる。

そこで本研究では、表面処理法と各種プライマー処理の併用の違いによるジルコニアとハイブリッドセラミックスとの接着強さについて比較検討することを目的とした。

材料と方法

1. 使用材料

本研究に用いた材料を表1に示す。被着体にはジルコニア (Aadvazr ディスク, ジーシー) を用い、築盛する材料にはハイブリッドセラミックス (グラディア, ジーシー) を用いた。

2. 表面処理法

ジルコニアの表面処理法については宮地の方法に準じてアルミナサンドブラスト処理 (平均粒径 $50\mu\text{m}$, 噴射圧力 0.4MPa , 10秒噴射) 後、精製水中で超音波洗浄を行った試料に、以下の2条件を施した (表2)。

1) ロカテックシステム (Rocatec[®]-Plus: 平均粒径 $110\mu\text{m}$, 0.28MPa , 10秒噴射) による処理を行った後、シランカップリング剤 (エスペジル, ESPE) を塗布したもの (RS)。

2) イトロ処理 (イトロ) を施した後、シランカップリング剤を塗布したもの (ITS)。

3. プライマー処理

ジルコニアの表面処理を行った後、以下の5種のプライマーをメーカーの指示に従い塗布した (表3)。

1) ポーセレンライナー M
(サンメディカル社製 PLM)

表1 使用材料

		製品名	主な成分
a	ジルコニア	Aadva Zr ディスク (ジーシー)	ZrO ₂ ≥ 90% Y ₂ O ₃ ≈ 5% HfO ₂ , Al ₂ O ₃ ≤ 5%
b	ハイブリッドセラミックス	グラディア ファンデンションオペーク (ジーシー) グラディア フォルテ デンチン (ジーシー)	UDMA シリカ微粉末 有機無機複合フィラー UDMA, シリカ微粉末 ガラス粉末

表2 表面処理法

表面処理法	製品名 (メーカー)	組成	略
アルミナサンドブラスト処理	ハイアルミナ (松風)	Al ₂ O ₃	
ロカテックシステム + シランカップリング処理	Rocatec®-Plus (ESPE) エスベジル (ESPE)	Si coated Al ₂ O ₃ シラン化合物, エタノール	RS
イトロ処理 + シランカップリング処理	シラノベン (日本歯科商社製) エスベジル (ESPE)	シラン化合物 シラン化合物, エタノール	ITS

表3 使用プライマー

プライマー名	メーカー	組成	ロットNo.	略
ポーセレンライナー M	サンメディカル	MMA, 4 META, シラン化合物	EW1	PLM
クリアフィルフォトボンド	クラレメディカル	Bis-GMA, HEMA, MDP	0551BA	PB
モノボンドプラス	イボクラル	シラン化合物	P59584	MB
セラミックプライマー	ジーシー	MMA, ビニルシラン	1201131	CP
ユニバーサルプライマー	トクヤマ	MTU-6, γ-メタクリロキシ プロピルトリメトキシシラン, Bis-GMA, TEGDMA, リン酸モノマー, MAC-10, UDMA	1062	U

- 2) クリアフィルフォトボンド
(クラレメディカル社製 PB)
- 3) モノボンドプラス
(イボクラル社製 MB)
- 4) セラミックプライマー
(ジーシー社製 CP)
- 5) ユニバーサルプライマー
(トクヤマ社製 U)

4. 表面性状の分析

表面処理ならびにプライマー処理後のジルコニア表層に存在する元素を調べるために、X線光電子分光装置 (QUANTUM2000) を用いて XPS 分析を行った。ジルコニアを5×5×3mmに加工し、耐水研磨紙 #2000まで研磨した後、精製水中にて超音波洗浄を施した。試料数は、RS, ITS の2種の表面処理法と PLM, PB, MB, CP, U

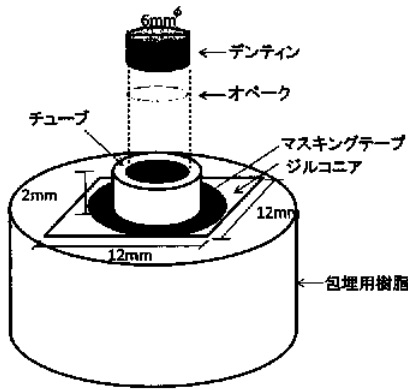


図1 剪断接着試験用試料の作製方法

の5種のプライマー処理を組み合わせた計10条件につき各1個ずつとした。

分析条件は、X線源：mono-Al，出力：45W，取り出し角：45度，パルスエネルギー：187.85eV，X線ビーム径：200 μ mで行った。また，より詳細な観察を行うために，約3nmのArイオンエッチングを行った後の分析を加えた。

5. 剪断接着試験

1) 試料片の作製

ジルコニアを12×12×3mmに加工後，冷間埋め込み用樹脂 (No105，丸山ストルアス) を用いて包埋した。その後，注水下にて耐水研磨紙 #2000まで研磨した。被着面は直径6mmの穴をあけたマスキングテープを貼り，被着面積を一定にした。

2) ハイブリッドセラミックスの築盛・重合

各被着面の表面処理・プライマー処理後，内径6mm，高さ2mmのプラスチックチューブを用いて，オバーク塗布後に歯科技工用光重合器 (アルファライト，モリタ) で，予備重合を1分間行った。その後，デンティンを築盛し，予備重合を30秒間行った後，3分間の光重合を行った (図1)。光重合後，歯科技工用加熱重合器 (プチオープン PO-I，ジーシー) を用いて，110℃で15分間加熱重合を行った。なお，試料数は2種類の表面処理法別に5種類のプライマー処理を行った試料片に対し各10個，サーマルサイクル負荷の有無により，合計で160個作製した。

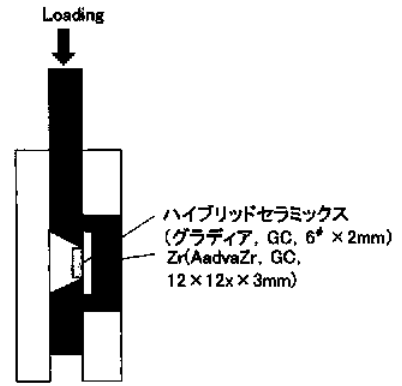


図2 剪断接着試験の方法

3) 剪断接着強さの測定

図2に示すように万能試験機 (1310DW，アイコーエンジニアリング) を用いてクロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で剪断試験を行い，剪断接着強さを求めた。得られた結果は，Kruskal Wallis H-test 後に，MannWhitney U-test with Bonferroni correction ($P<0.05$) で多重比較検定を行った。対照は表面処理別にRSに対してはRS単体で，ITSに対してはITS単体での剪断接着強さのデータを用いて比較を行った。

4) サーマルサイクル試験の条件設定

各試料は，重合終了後，37℃水中に24時間浸漬した。サーマルサイクル試験を行う試料は，1サイクル7℃と58℃の浴槽に各30秒間浸漬し，各層の移動時間を10秒とし，5000回のサーマルサイクル負荷を与えた。

6. 表面のSEM観察

剪断接着試験後の界面を走査型電子顕微鏡 (SEM, EDX TypeN, 日立) を用いて観察した。

結 果

1. XPS分析

各表面処理法におけるジルコニア表面のワイドスキャン測定の結果を図3に示す。各条件でほぼ共通してC, O, Siのピークが検出された。なお，RSMBのみZrとAlが検出された。

図4はSiについてのナローズキャン測定の結果を示す。ピーク強度は，RS (図4a) ではMB

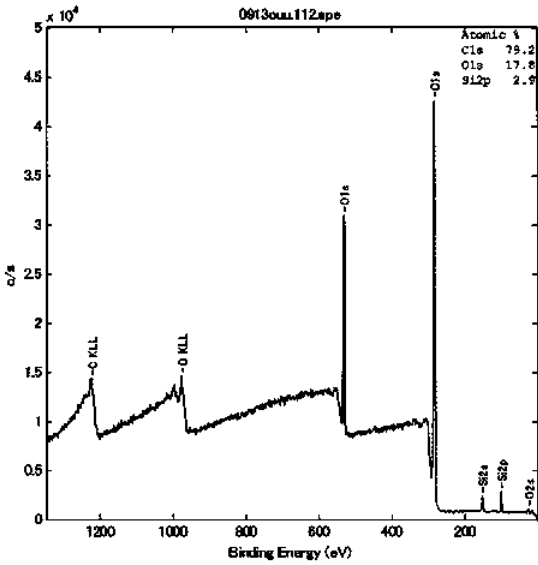


図3a 各表面処理後のXPSワイドスキャンスペクトル (RS PLM)

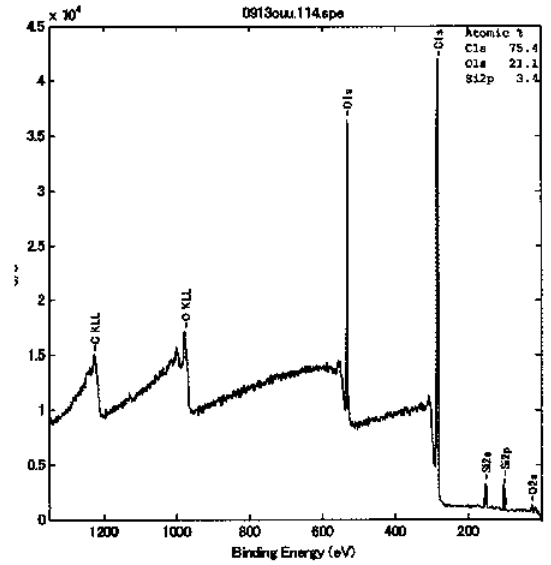


図3b 各表面処理後のXPSワイドスキャンスペクトル (RS PB)

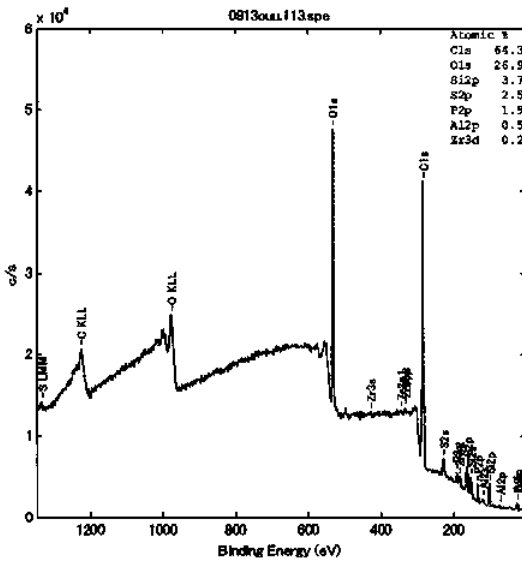


図3c 各表面処理後のXPSワイドスキャンスペクトル (RS MB)

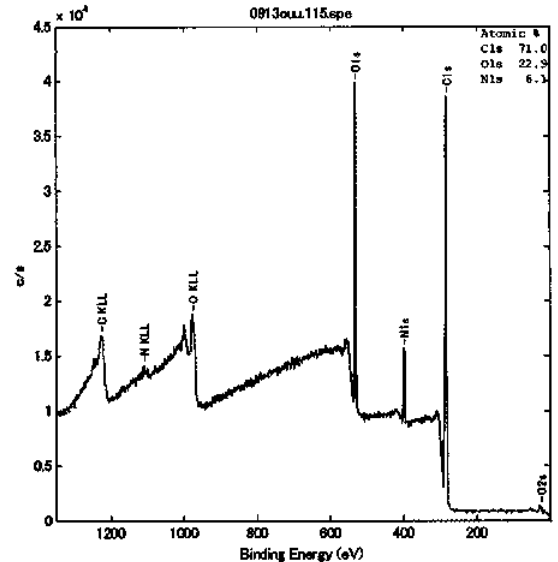


図3d 各表面処理後のXPSワイドスキャンスペクトル (RS CP)

が最も高く、次いでU, PB, PLM, CPの順となり、ピークはCPでは101.5~102eV付近に、U, PB, PLMでは100~100.5eV付近に、MBでは102~102.5eV付近に見られた。ITS (図4b) ではPLMが最も高く次いでU, MB, CP, PBの順となり、ピークはPLM, MB, CP, Uでは100.5~101eV付近に、PBでは100~100.5eV付近に見られた。

各試料の定量分析の結果を表4に示す。Siのatomic% (at%) はRS PLMで2.9at%, RS PBで3.4at%, RS MBで3.7at%, RS Uで1.6at%, ITS PLMで4.7at%, ITS PBで2.3at%, ITS MBで1.3at%, ITS CPで0.3at%, ITS Uで3.7at%を示した。なお、RS CPでは検出されなかった(表4a)。Arイオンエッチング後はRS PLMで1.1at%, RS PBで4.5at%, RS MBで12.9at%, RS

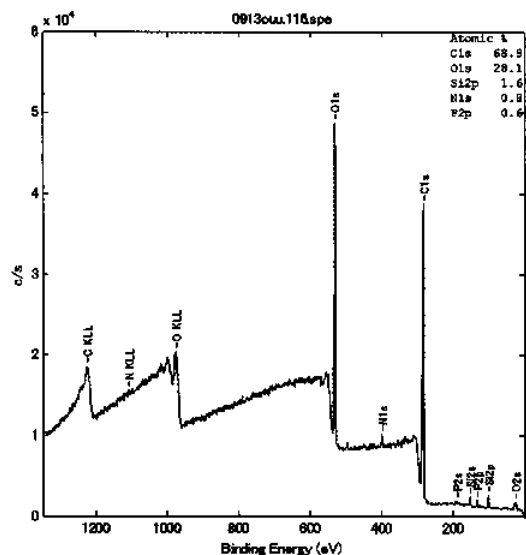


図3e 各表面処理後のXPSワイドスキャンスペクトル (RS U)

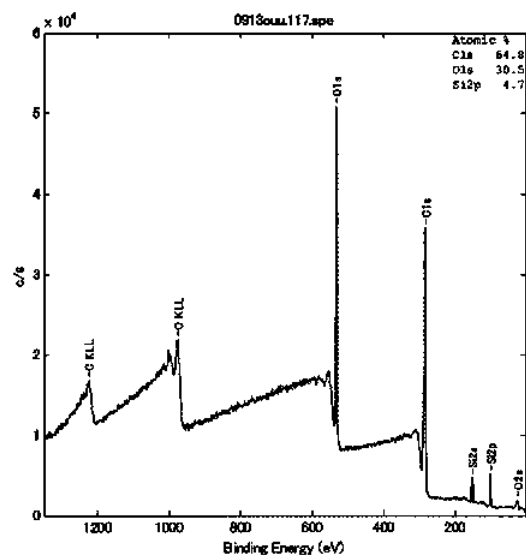


図3f 各表面処理後のXPSワイドスキャンスペクトル (ITS PLM)

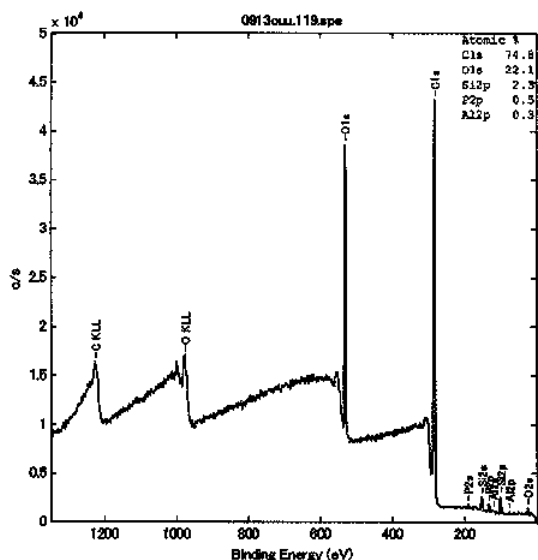


図3g 各表面処理後のXPSワイドスキャンスペクトル (ITS PB)

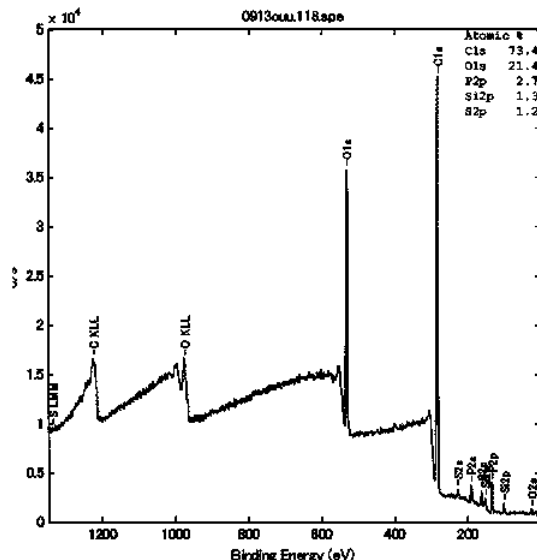


図3h 各表面処理後のXPSワイドスキャンスペクトル (ITS MB)

CP で0.8at%, RS U で4.9at%, ITS PLM で13.2at%, ITS PBで4.2at%, ITS MBで4.9at%, ITS CPで4.6at%, ITS Uで4.3at%を示した(表4b)。

図5は各条件の試料をArイオンエッチングを行った後の、ワイドスキャン測定の結果である。RS PLMを除く条件でSiのピーク強度が増加し

ている。また、RS MBを除く条件でCのピーク強度の上昇とOのピーク強度の低下が見られた。

2. 剪断接着強さ

剪断接着強さの結果を図6と表5に、剪断接着強さの統計分析結果を表6に示す。サーマルサイクル試験前は、RS PLMで 21.0 ± 6.3 MPa, RS PBで 17.8 ± 3.9 MPa, RS MBで 25.5 ± 7.9 MPa,

表4a XPS分析による定量分析の結果(通常)

表面処理法 \ 元素	C	O	Zr	Al	Si
RS PLM	79.2	17.8	—	—	2.9
RS PB	75.4	21.1	—	—	3.4
RS MB	64.3	26.9	0.2	0.5	3.7
RS CP	71.0	22.9	—	—	—
RS U	68.9	28.1	—	—	1.6
ITS PLM	64.8	30.5	—	—	4.7
ITS PB	74.8	22.1	—	—	2.3
ITS MB	73.4	21.4	—	—	1.3
ITS CP	70.7	23.4	—	—	0.3
ITS U	66.8	28.3	—	—	3.7

(atomic%)

表4b XPS分析による定量分析の結果(Arイオンエッチング後)

表面処理法 \ 元素	C	O	Zr	Al	Si
RS PLM	96.2	2.7	—	—	1.1
RS PB	88.0	6.5	—	—	4.5
RS MB	35.3	41.3	3.5	4.2	12.9
RS CP	83.2	8.0	—	1.4	0.8
RS U	81.7	10.3	—	0.9	4.9
ITS PLM	71.2	14.8	—	—	13.2
ITS PB	87.8	6.0	—	—	4.2
ITS MB	79.9	8.3	—	—	4.9
ITS CP	84.3	7.2	—	—	4.6
ITS U	83.3	9.0	—	—	4.3

(atomic%)

イクル負荷後に有意な接着力の低下が見られた。

3. 界面のSEM観察

サーマルサイクル前においてRS CPでは、ジルコニア表面にレジン残留を認めない界面破壊を示した(図7a)。しかしながら、ほとんどのケースでは部分的にオベーク、デンティンの層がジルコニア表面に残る凝集破壊や、界面破壊の混在した混合破壊を示した(図7b, c, d, e, f)。

また、サーマルサイクル試験後の破断面は、サーマルサイクル前と同様の傾向を示した。

考 察

1. 実験方法について

表面処理法の違いによるジルコニアとハイブリッドセラミックスとの接着強さへの影響を検討した宮地¹⁰⁾は、表面処理としてジルコニア面にサンドブラスト処理を行った上で、ロカテック処理

もしくはイトロ処理に加えシランカップリング処理を施した場合に、サンドブラスト処理単体の場合と比べ、ハイブリッドセラミックスとの接着強さが有意に上昇したと報告している。各表面処理の効果を見ていくと、まずジルコニア材料にサンドブラスト処理を行う事で表面への微細な凹凸を形成、粗造化による機械的結合が得られる。しかし、従来のセラミックス材料と異なりジルコニアはシリカを含有していないため、この状態でシランカップリング材等を作用させても接着耐久性の向上は期待できないとされている²⁰⁾。そこでジルコニア材料への化学的結合を得るためにロカテックシステムもしくはイトロ処理が行われる。ロカテックシステムはTribochemical coating(摩擦-科学的表面処理)とも呼ばれ、対象の表面へシリカコーティングされた酸化アルミニウム粉末をサンドブラストにて衝突させ、その際に発生す

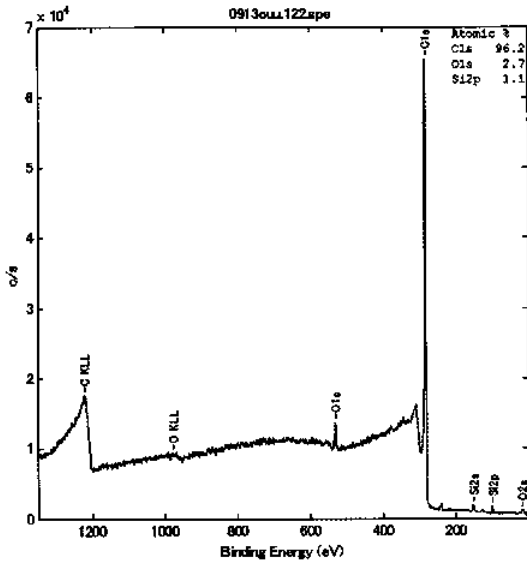


図5a Arイオンエッチング後のXPSワイドスキャンスペクトル(RS PLM)

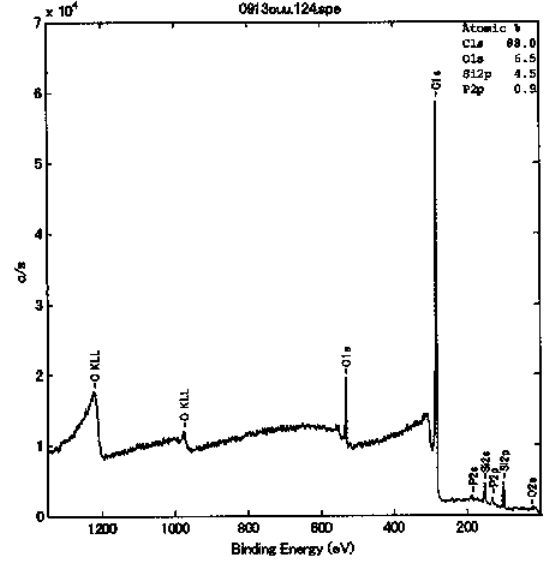


図5b Arイオンエッチング後のXPSワイドスキャンスペクトル(RS PB)

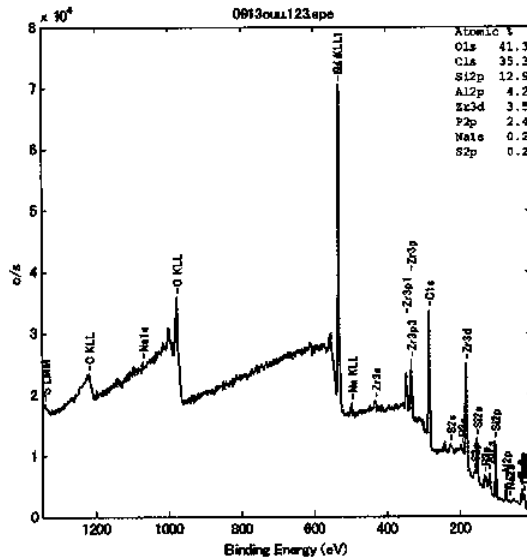


図5c Arイオンエッチング後のXPSワイドスキャンスペクトル(RS MB)

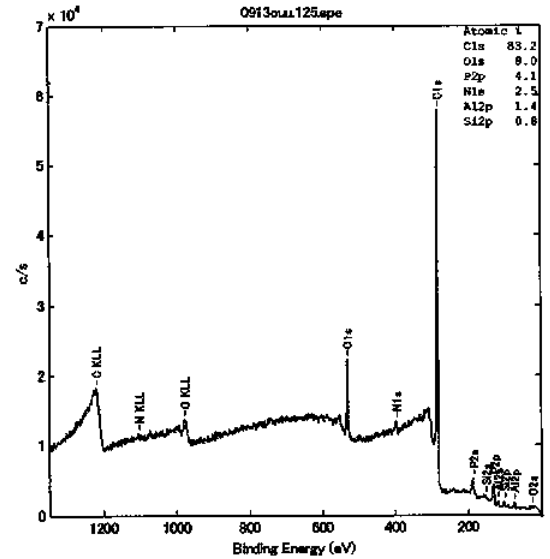


図5d Arイオンエッチング後のXPSワイドスキャンスペクトル(RS CP)

るエネルギーでシリカの溶着層を形成する手法である^{21~26}。一方、イトロ処理は燃焼気相蒸着(CCV D=Combustion Chemical Vapor Deposition)の一種で、バーナーによる火炎ガス中にシリ化合物を微量混入する事によって、酸化炎を介して対象の表面へ、ナノレベルの酸化ケイ素被膜を形成するものである^{27,28}(図8)。ロカ

テック処理もしくはイトロ処理によってジルコニア表面に形成されたシラン層に対して、シランカップリング材を使用する事でジルコニアに対する化学的接着性を発揮させる。シランカップリング材に含まれる γ -MPTS(γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)は二元反応性をもっている。分子一端のメトキシシラン基が脱水

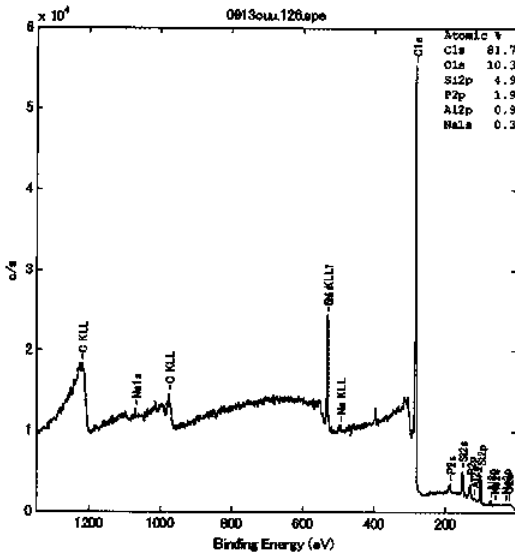


図5e Arイオンエッチング後のXPSワイドスキャンスペクトル(RS U)

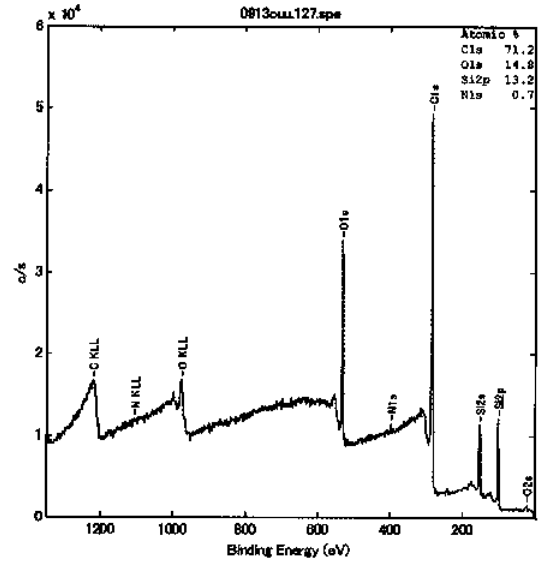


図5f Arイオンエッチング後のXPSワイドスキャンスペクトル(ITS PLM)

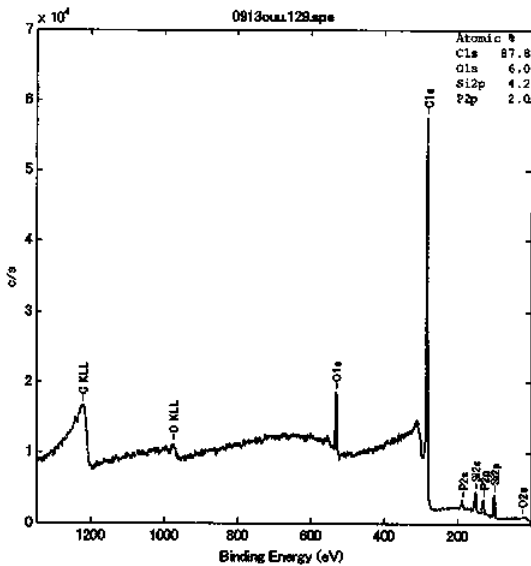


図5g Arイオンエッチング後のXPSワイドスキャンスペクトル(ITS PB)

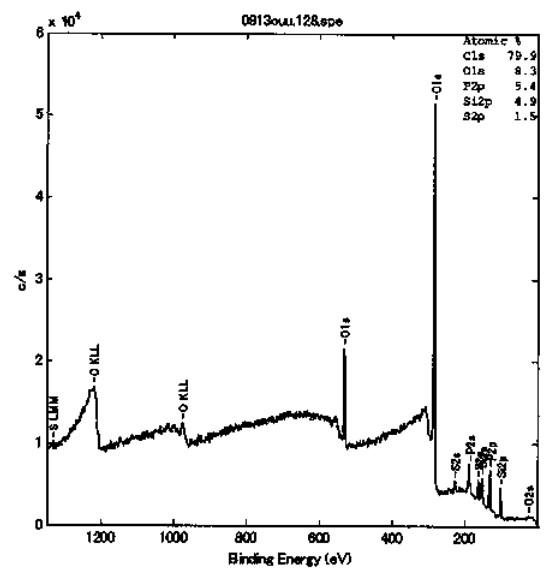


図5h Arイオンエッチング後のXPSワイドスキャンスペクトル(ITS MB)

されてシラノール基となり、ガラスやシリカ、ジルコニア表面に吸着したシラン層に対しシロキサン結合する。また、反対側のメタクリロイルオキシ基が重合時にハイブリッドレジン等に含まれるレジンモノマーと結合する。この二元反応によってジルコニアとハイブリッドセラミックスの化学的結合が成されるとされている^{29,30)}。また梶原ら²⁶⁾

は、シランカップリング剤とリン酸エステル系モノマーを含んだプライマーを使用した場合に、接着強さが向上すると報告している。そこでこれら表面処理とプライマー処理の両方を併用する事で、より強固な化学的接着を得ることができるのではないかと考えた。

本研究ではプライマー処理として、サンメディ

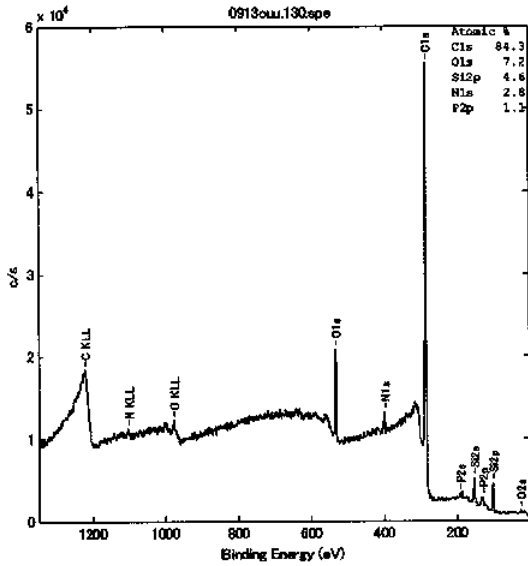


図5i Arイオンエッチング後のXPSワイドスキャンスペクトル(ITS CP)

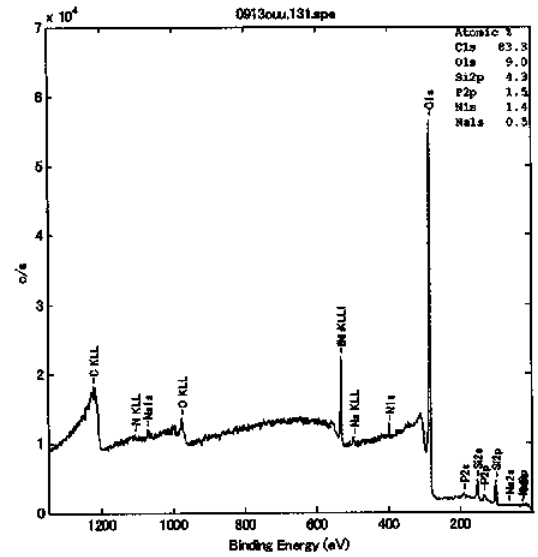


図5j Arイオンエッチング後のXPSワイドスキャンスペクトル(ITS U)

カル社製ポーセレンライナー M, クラレメディカル社製クリアフィルフォトボンド, イボクラル社製モノボンドプラス, ジーシー社製セラミックプライマー, トクヤマ社製ユニバーサルプライマーの5種類を用いた。

ポーセレンライナー M は MMA, 4-META, シラン化合物 (MTS, 3-TMSPMA) を含有し, 適応はガラスセラミックやジルコニアである³¹⁻³⁴。クリアフィルフォトボンドは MDP, HEMA, bis-GMA を含有し, 適応は単金属やガラスセラミックである^{31,39}。モノボンドプラスは γ -MPTS, phosphoric acid methacrylate, sulfide methacrylate 等を含有し, 適応は単金属や貴金属やガラスセラミックおよびジルコニアと多岐に渡り, ユニバーサルプライマーの一つであるともされている^{36,37}。セラミックプライマーは MMA, ビニルシラン等を含有し, 適応はガラスセラミックやジルコニアである³³。ユニバーサルプライマーは MTU-6, γ -MPTS, Bis-GMA, TEGDMA, リン酸モノマー, MAC-10, UDMA 等を含有し, 適応は金銀パラジウム合金やポーセレンや CR 系材料およびジルコニアである。

ポーセレンライナー M, クリアフィルフォトボンド, モノボンドプラスは過去論文よりジルコ

ニアとの接着強さを上昇させたとの報告があるため今回選択した。またセラミックプライマーはシラノペン操作説明書で使用を推奨されていたため選択した。トクヤマ社製ユニバーサルプライマーは新しく開発されたプライマーでジルコニアとの接着力が高い事から選択した。

2. XPS 分析の結果について

官地の XPS 分析結果から, 未処理のジルコニア表面には Si が存在せず, ロカテックもしくはイトロ処理とシランカップリング処理を併用 (RS, ITS) する事で Si の濃度の高い層が形成されると報告されている¹⁰。この Si 濃度の高い層は最表層ではなく Ar エッチング後に現れると報告されている。今回の XPS 分析ではプライマーを併用しない時と比べ RS MB, ITS CP 及び ITS U の三条件は, より強い C と O のピークと若干の Si 強度を示した。MB では Al が出現した事からプライマー成分中にこれらが含まれると考えられる。また, Ar エッチングを行った後も RS, ITS と比較して C, O ならびに Si のピーク強度の変化がほとんど無かった事より, シランカップリング材のメタクリロイルオキシ基と一体化したプライマーによる層が形成されているのではないかと考えられる。

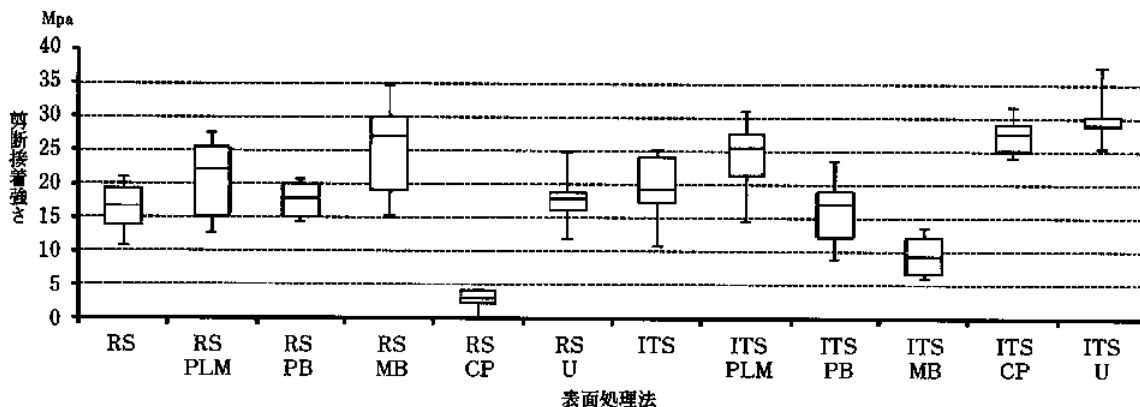


図6a 剪断接着強さの結果(サーマルサイクル前)

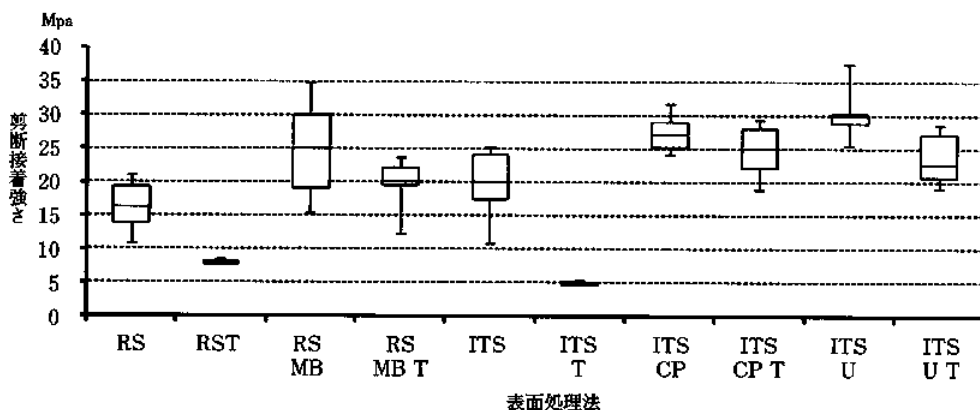


図6b 剪断接着強さの結果(サーマルサイクル後)

表5a 剪断接着強さの結果の値(サーマルサイクル有)

表面処理	RS	RS PLM	RS PB	RS MB	RS CP	RS U
中央値	16.7	22.2	17.8	27.2	3.1	17.8
平均値±標準偏差	16.4±4.1	21.0±6.3	17.8±3.9	25.5±7.9	2.8±1.7	18.6±6.1

表面処理	ITS	ITS PLM	ITS PB	ITS MB	ITS CP	ITS U
中央値	19.3	25.5	17.2	9.5	27.5	28.9
平均値±標準偏差	19.6±5.9	23.2±8.4	16.3±5.5	10.2±5.6	27.3±4.1	30.0±6.0

(MPa)

表5b 剪断接着強さの結果の値(サーマルサイクル後)

表面処理	RS	RS T	RS MB	RS MB T	ITS	ITS T	ITS CP	ITS CP T	ITS U	ITS U T
中央値	16.7	7.9	27.2	20.6	19.3	4.8	27.5	25.7	28.9	22.5
平均値±標準偏差	16.4±4.1	7.9±0.3	25.5±7.9	19.7±4.5	19.6±5.9	4.9±0.3	27.3±4.1	25.0±4.6	30.0±6.0	23.5±4.3

(MPa)

3. 各プライマー処理法と剪断接着強さについて
 実験結果より RS MB, ITS CP, ITS U はコントロールである RS, ITS ならびに他条件と比較して有意に高い接着強さを示した。剪断接着試験

後の破断面 SEM 像は、主として部分的にオペク、デンティンの層がジルコニア表面に残る凝集破壊を示した。これによりジルコニアとハイブリッドセラミックスの強固な結合が得られている

表6a 剪断接着強さの統計分析結果 (RS)

	RS	RS PLM	RS PB	RS MB	RS CP	RS U
RS		—	—	*	*	—
RS PLM			—	—	*	—
RS PB				—	*	—
RS MB					*	—
RS CP						*
RS U						

* : 有意差あり (P<0.05) — : 有意差なし

表6b 剪断接着強さの統計分析結果 (ITS)

	ITS	ITS PLM	ITS PB	ITS MB	ITS CP	ITS U
ITS		—	—	*	*	*
ITS PLM			—	*	—	—
ITS PB				—	*	*
ITS MB					*	*
ITS CP						—
ITS U						

* : 有意差あり (P<0.05) — : 有意差なし

表6c 剪断接着強さの統計分析結果 (RS) (サーマルサイクル後)

	RS	RST	RS MB	RS MB T
RS		*	*	—
RS T			*	*
RS MB				—
RS MB T				

* : 有意差あり (P<0.05) — : 有意差なし

表6d 剪断接着強さの統計分析結果 (ITS) (サーマルサイクル後)

	ITS	ITS T	ITS CP	ITS CP T	ITS U	ITS UT
ITS		*	*	—	*	—
ITS T			*	*	*	*
ITS CP				—	—	—
ITS CP T					—	—
ITS U						*
ITS UT						

* : 有意差あり (P<0.05) — : 有意差なし

と考えられる。

接着力上昇のファクターの一つとしてはプライマーを使用したことにより、成分に含まれる各種接着性モノマーの接着面への流れの改善により、ハイブリッドセラミックスに対する接着性が向上した事が考えられる。それに加えて各プライマー処理による化学的結合も考えられる。モノボンドプラスが接着力を発揮した要因としては、含有されている γ -MPTS、リン酸モノマーに加えて sulfide methacrylate が含まれているためと考えられる。Komine らは接着性モノマーに加えて硫黄系モノマーを含むプライマーを使用した場合に接着強さが上昇したと報告している¹⁹。セラミッ

クプライマーが接着力を発揮した要因としては、含有成分のビニルシランがイトロ処理とシランカップリング処理で形成されたシラノール基が強固に結合したためではないかと考えられる。トクヤマ社製ユニバーサルプライマーが接着力を発揮した要因としては γ -MPTSに加え Bis-GMA, TEGDMA, リン酸モノマー, MAC-10, UDMA と言ったユニバーサルプライマーとして含まれる各種接着性モノマーの複合効果によるものと考えられる。メーカーによる解説でモノボンドプラスもユニバーサルプライマーとされているが、トクヤマ社製ユニバーサルプライマーと比較すると、表面処理として行ったロカテック処理及びイトロ

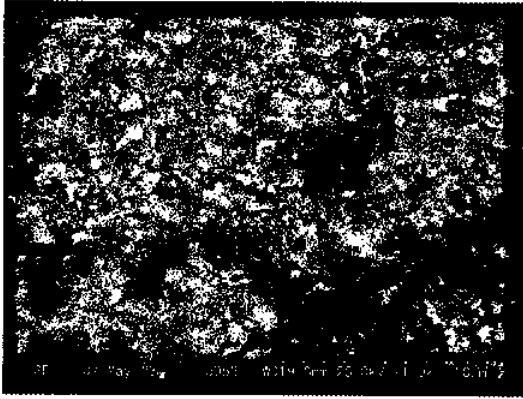


図7a 表面処理後のジルコニア表面のSEM像 (RS CP)



図7b 表面処理後のジルコニア表面のSEM像 (RS MB)

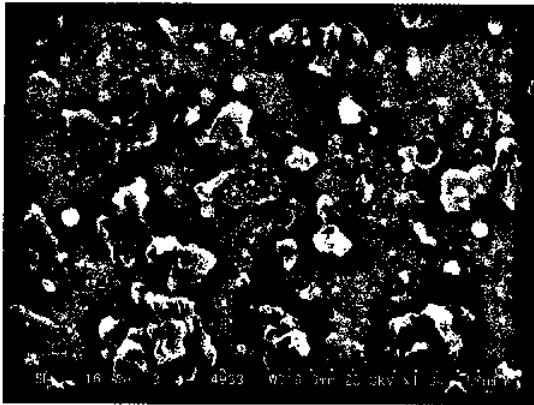


図7c 表面処理後のジルコニア表面のSEM像 (RS U)



図7d 表面処理後のジルコニア表面のSEM像 (ITS MB)

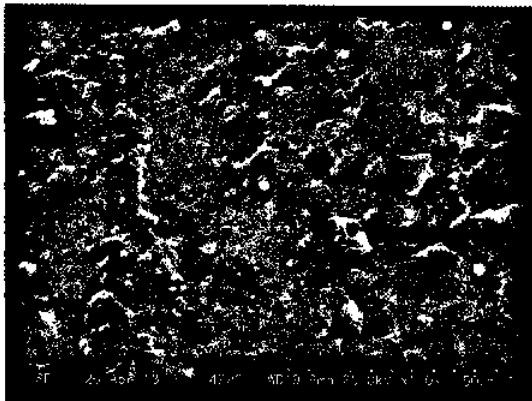


図7e 表面処理後のジルコニア表面のSEM像 (ITS CP)



図7f 表面処理後のジルコニア表面のSEM像 (ITS U)

処理において、その接着増強効果は正反対の結果であった。また、イトロ処理に対して有意な上昇を示したセラミックプライマーの場合でも、ロカテック処理時の場合は有意な接着強さの低下を示

している事より、各シラン処理によってプライマーに含まれる成分との相性が存在する事が考えられる。また予備実験にてシランカップリング処理を行わずにプライマー処理のみを行った場合、

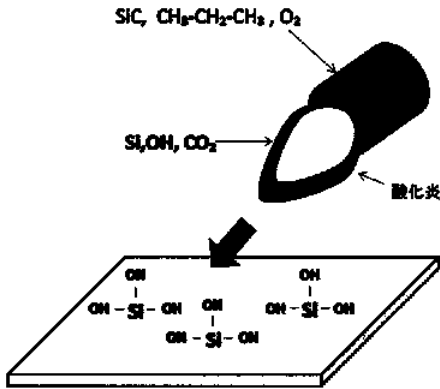


図8 イトロ処理の解説図

接着強さは対照と比べ有意な上昇を示さなかった。よってシランカップリング材によるシロキサン結合層の形成はいずれのシラン化処理とプライマー処理においても有効であると考えられる。これらの事よりロカテック処理かイトロ処理のいずれかのシラン処理を行った後シランカップリング処理を行い、各シラン処理に適したプライマー処理を行う事で化学的接着強さの向上に繋がると考えられる。さらに、ジルコニア側のシラノール基による接着層とプライマー層の両方が形成される事で強固なグラディアとの結合がなされたのではないかと考えられる。

シランカップリング材は加水分解により分解する事が知られている。そのためサーマルサイクル負荷を与える事により急激な接着力の低下が生じるとの報告がある³⁰。この事は宮地の結果とも一致する¹⁰。今回有意な接着力の上昇を示した三条件の内、ITS UはITS CPよりも接着強さは高いものの、サーマルサイクル負荷後に有意な接着力の低下が認められた。このことは、このシロキサン結合層の加水分解が起こったためと考えられる。RS MBとITS CPでサーマルサイクル負荷による接着強さの低下が抑えられたのは、MBとCPで形成されたプライマー層の存在が、RSならびにITSによるシロキサン結合層の加水分解を抑制したためと考えられる。SEM像でもサーマルサイクル負荷前と同様に主として凝集破壊像が見られた事により、プライマー処理を併用したことでサーマルサイクル負荷にも耐えうる接着層が形

成されたものと考えられる。以上により、サーマルサイクル負荷への耐久も考慮すると、RS MBとITS CPの二種の組み合わせがジルコニアとハイブリッドセラミックスの接着に有効であると言える。

結 論

ジルコニアに対するハイブリッドセラミックスの接着強さについて、表面処理法ならびにプライマー処理法の併用を検討した結果、以下の結論を得た。

1. 本研究で使用した処理法の組み合わせのうち、ロカテックシステム+シランカップリング処理+モノボンド、イトロ処理+シランカップリング処理+セラミックプライマーならびにイトロ処理+シランカップリング処理+ユニバーサルプライマーにおいては、コントロール群ならびに他の処理法と比較して有意に高い接着強さを得ることができた。

2. イトロ処理+シランカップリング処理+ユニバーサルプライマーではサーマルサイクル試験後に有意に接着強さの低下が見られたが、ロカテックシステム+シランカップリング処理+モノボンドとイトロ処理+シランカップリング処理+セラミックプライマーを併用した場合、サーマルサイクル試験後の接着強さの有意な低下は起こらなかった。

以上の結果よりロカテックシステム+シランカップリング処理+モノボンド、イトロ処理+シランカップリング処理+セラミックプライマーを併用する方法が、ジルコニアとハイブリッドセラミックスの接着に有効な処理法である可能性が示唆された。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、終始ご懇篤なるご指導とご校閲を賜りました奥羽大学歯学部歯科補綴学講座冠橋義歯学分野録田政善教授に深謝します。また、ご協力頂きました冠橋義歯学分野の先生方に感謝致します。

本論文の一部は、(社)日本補綴歯科学会第122回学術大会(平成25年5月)において、要旨は第55回奥羽大学歯学会(平成25年6月 郡山市)において発表した。

文 献

- 1) Kelly, J. R., Tesk, J. A. and Sorensen, J. A. : Failure of all-ceramic fixed partial dentures *in vitro* and *in vivo* : Analysis and modeling. *J. Dent. Res.* **74** ; 1253-1258 1995.
- 2) Campbell, S. D. and Sozio, R. B. : Evaluation of the fit and strength of an all-ceramic fixed partial denture. *J. Prosthet. Dent.* **59** ; 301-306 1988.
- 3) Tinschert, J., Natt, G., Mautsch, W., Augthun, M. and Spiekermann, H. : Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia based three-unit fixed partial dentures : A laboratory study. *Int. J. Prosthodont.* **14** ; 231-238 2001.
- 4) Ichikawa, Y., Akagawa, Y., Nikai, H. and Tsuru, H. : Tissue compatibility and stability of a new zirconia ceramic *in vivo*. *J. Prosthet. Dent.* **68** ; 322-326 1992.
- 5) 伴 清治 : 第一章 オールセラミックスの可能性を開くジルコニア 理工学的特徴. 補綴臨床別冊最新CAD/CAM レストレーション ; 26-34 2008.
- 6) 浅野正司 : 臨床家のためのアルミナ&ジルコニアクラウン製作法 Part1 オールセラミックスの物性や強度に関する事項 Chapter1 フレーム材質の選択. *歯科技工* **36** ; 778-788 2008.
- 7) 公田有子 : ジルコニアオールセラミック修復物の適合精度に関する研究. *口病誌* **70** ; 114-123 2003.
- 8) 宮崎 隆, 堀田康弘, 国井 淳, 栗山 壮一 : 総説CAD/CAMを応用したメタルフリーレストレーションの現状と今後の展望. 「補綴臨床」別冊最新CAD/CAM レストレーション ; 6-23 2008.
- 9) Hang, W., Moustafa, N. A. and Albert, J. F. : Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia frameworks. *Dent. Mater. J.* **24** ; 633-638 2008.
- 10) Ralph, G. L., Mandy, S. H., Heike, R., Volker, H. and Michael, H. W. : CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. *Dent. Mater. J.* **20** ; 655-662 2004.
- 11) Florian, Beuera., Josef, Schweigera., Marlis, Eichbergera., Heinrich, F, Kappertb., Wolfgang, Gerneta. and Daniel, Edelhoff. : High-strength CAD/CAM-fabricated veneering material sintered to zirconia copings-A new fabrication mode for all-ceramic restorations. *Dent. Mater. J.* **25** ; 121-128 2009.
- 12) Jagger, D. C. and Harrison, A. : An *in vitro* investigation into the wear effects of selected restorative materials on enamel. *J. Oral Rehabil.* **22** ; 275-281 1995.
- 13) Hudson, J. D., Goldstein, G. R. and Georgescu, M. : Enamel wear caused by three different restorative materials. *J. Prosthet. Dent.* **74** ; 647-654 1995.
- 14) 伴 清治 : メタルフリーレストレーションの歯科材料学 歯科技工別冊 メタルフリーレストレーションとCAD/CAM 技工の最前線 インプラント時代のラボワークガイドブック ; 32-115 2007.
- 15) 西野宇信 : 高密度フィラー含有ハイブリッド型硬質レジンとの天然歯との衝撃滑走摩耗試験. 九州歯会誌 **55** ; 1-10 2001.
- 16) 豊田丈爾, 今野龍彦, 石橋 実, 八代浩次, 島山憲子, 笠原 紳, 依田正信, 木村幸平, 稲垣亮一, 丹野雅仁, 安藤申直, 加藤裕光, 三上 眞, 佐々木栄信, 佐藤美次男, 村上利満 : 各種硬質レジンの基礎的検討. 東北歯学誌 **16** ; 62-69 1997.
- 17) 浅田俊之, 新谷明善, 横塚繁雄 : 白歯部ハイブリッドセラミックスブリッジの三次元光弾性実験による応力解析. 補綴誌 **44** ; 106-114 2000.
- 18) 宮地克佳 : 表面処理法の違いによるジルコニアとハイブリッドセラミックスの接着強さ. 奥羽大歯学誌 **39** ; 15-26 2012.
- 19) Komine, F., Kobayashi, K., Saito, A., Fushiki, R., Koizumi, H. and Matsumura, H. : Shear bond strength between an indirect composite veneering material and zirconia ceramics after thermocycling. *J. Oral Sci.* **51** ; 629-634 2009.
- 20) 井野 智, 豊田 實, 新谷 志, 田村年彦, 柴田武士, 渥美美穂子, 浜野奈穂 : 歯科用合金と前装用硬質レジンの接着強さに及ぼすシリカ・コーティング法の効果. 補綴誌 **47** ; 292-300 2003.
- 21) 檜山礼秀, 萩原芳幸, 村松 透, 川本善和, 田中靖二, 小泉政幸, 五十嵐孝義 : セラミックアバットメントに関する研究 Tribochemical coating が接着強度に及ぼす影響. 補綴誌 **45** ; 737-746 2001.
- 22) 浜野奈穂, 渥美美穂子, 井野 智, 岡田周策, 新谷 志, 田村年彦, 柴田武士, 寺中敏夫, 豊田 實 : 歯科用セラミックスの表面処理に関する基礎的検討 (第1報 : Tribochemical Coating). *神奈川歯学* **37** ; 141-149 2002.
- 23) Blatz, M. B., Sadan, A. and Blatz, U. : The effect of silica coating on the resin bond to the intaglio surface of Procera AllCeram restorations. *Quintessence Int.* **34** ; 542-547 2003.
- 24) Xible, A. A., de Jesus, Tavarez, R. R., de Araujo, Carlos, R. P. and Bonachela, W. C. : Effect of silica coating and silanization on flexural and composite-resin bond strengths of zirconia posts. *J. Prosthet. Dent.* **95** ; 224-229 2006.

- 25) Tsukakoshi, M., Shinya, A., Gomi, H., L-assila, L. V. J., Vallittu, P. K. and Shinya, A. : Effects of dental adhesive cement and surface treatment on bond strength and leakage of zirconium oxide ceramics. *Dent. Mater. J.* **27** ; 159-171 2008.
- 26) 梶原浩志：特集 ジルコニア・レストレーションオールセラミックスの新たな局面 ジルコニアに対する接着システム. *補綴臨床* **41** ; 400-406 2008.
- 27) 森 泰浩：イトロ処理システムの効果と応用例 (1). *塗装技術* **47** ; 103-108 2008.
- 28) 藤島昭宏, 竹内健一郎, 草野 綾, 真鍋厚史, 宮崎 隆：*歯科材料・器械* **28** ; 130 2009.
- 29) 新谷明喜, 五味治徳, 米沢弥生, 新谷明一, 横山大一郎, 林 雅文：ジルコニアの接着. *補綴臨床* **41** ; 44-50 2008.
- 30) 渡辺 官, 會田雅啓, 田部井直子, 金子珠美, 大村祐史, 若見昌信, 渡辺 官, 西山 典宏：陶材の表面粗さおよびシランカップリング液の作用時間が陶材とコンポジットレジンとの接着性に及ぼす影響. *接着歯学* **26** ; 45-51 2008.
- 31) Clin, O., Komine, F., Blatz, M. B., Koizuka, M., Taguchi, K. and Matsumura, H. : Shear bond strength between an indirect composite layering material and feldspathic porcelain-coated zirconia ceramics. *Clin.Oral Investig.* **16** ; 1401-1411 2012.
- 32) Komine, F., Kobayashi, K., Saito, A., Fushiki, R., Koizumi, H. and Matsumura, H. : Shear bond strength between an indirect composite veneering material and zirconia ceramics after thermocycling. *J. Oral Sci.* **51** ; 629-634 2009.
- 33) Miyuki, S., Yohsuke, T. and Takashi, S. : Silane primers rather than heat treatment contribute to adhesive bonding between tri-n-butylborane resin and a mechanizable leucite-reinforced ceramic. *Dent. Mater. J.* **30** ; 854-860 2011.
- 34) Ji-eum, M., Sung-hun, K., Jai-bong, L., Seung-ryong, H. and Yu-sung, C. : The effect of preparation order on the crystal structure of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal and the shear bond strength of dental resin cements. *Dent.Mater.* **27** ; 651-663 2011.
- 35) Kobayashi, K., Komine, F., Blatz, M. B., Saito, A., Koizumi, H. and Matsumura, H. : Influence of priming agents on the short-term bond strength of an indirect composite veneering material to zirconium dioxide ceramic. *Quintessence Int.* **40** ; 545-51 2009.
- 36) Attia, A., Lehmann, F. and Kern, M. : Influence of surface conditioning and cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic. *Dent. Mater.* **27** ; 207-13 2011.
- 37) Attia, A. and Kern, M. : Long-term resin bonding to zirconia ceramic with a new universal primer. *J. Prosthet. Dent.* **106** ; 319-27 2011.
- 38) 伴 清治：特集 ジルコニア・レストレーションオールセラミックスの新たな局面 ジルコニアの材料学的性質と今後の展望. *補綴臨床* **41** ; 400-406 2008.

著者への連絡先：岡本 望, (〒963-8611)郡山市富田町字三角堂31-1 奥羽大学歯学部歯科補綴学講座
 Reprint requests : Nozomu OKAMOTO, Department of Prosthetic Dentistry, Ohu University School of Dentistry 31-1 Misumido, Tomita, Koriyama, 963-8611, Japan