

---

## 学位論文 (Thesis)

---

# 歯冠用硬質レジンとの接着におけるジルコニア表面処理の効果

清水 裕次

キーワード：セリア系ナノジルコニア，歯冠用硬質レジン，剪断接着強さ，サーマルサイクル，SEM 観察

## I 緒 言

近年，CAD/CAM 技術の発達と患者の審美的な要求，金属アレルギー患者の増加等により，生体親和性に優れてはいるが，従来成形が困難であったジルコニアが補綴修復の分野に利用されるようになってきた<sup>1-6)</sup>。ジルコニアは，金属元素ジルコニウムの安定酸化物である二酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) の総称であり，弾性係数，硬さは歯科用金属より大きいので，メタルフリー修復を実現するための金属に代わるフレーム材料として用いられている<sup>1,2,7-10)</sup>。歯科用ジルコニアは，イトリウム系ジルコニアが主に用いられているが，最近ではセリア系ジルコニアと酸化アルミニウムを複合化し，強さ，破壊靱性を向上させたナノジルコニアが登場し，歯冠修復処置だけでなくインプラント上部構造にも広く用いられている<sup>1-3)</sup>。

これらのジルコニアが歯科領域で応用され10年以上が経過したが，前装陶材のチッピングや破折の多いことが報告されている<sup>7-10)</sup>。Edelhoff らの3年間の前向き調査<sup>8)</sup>によれば，ジルコニアフレームの陶材のチッピングの発生率は25%で，陶材焼付冠の19.4%に比べて高く，口腔内での修理が困難なことから臨床で大きな問題になっている。しかし，ジルコニア用前装陶材の強さ，硬さ，破壊靱性値は，従来の陶材とは変わっておらず<sup>2,11)</sup>，今後の陶材の改良が待たれるところである<sup>2)</sup>。

一方，これらの問題を解決する1つ方法としてジルコニアとコンポジットレジンなどの高分子材料との複合化があげられる<sup>12)</sup>。

ジルコニアフレームはCAD/CAM 装置を用いて半焼結体ブロックから削り出され，その後高温で焼成することにより完全焼結体のフレームを得る<sup>1)</sup>ため，フレーム表面にレジンとの機械的接着を得るため維持装置を設けることが難しい。また，ジルコニアはシリケートガラスのようにシリカ ( $SiO_2$ ) を含まないため，有機材料と無

機材料の接着に用いられる通常のシランカップリング剤では効果が得られないことが予想される。そのため，ジルコニア表面に何らかの処理を行い，機械的接着と化学的接着の両方を発揮させる方法を検討しなければならない。

歯科用レジンとジルコニア表面の接着については，合着用レジンセメントとの接着に関して多く報告されている<sup>13-33)</sup>。ジルコニアの表面処理としては，リン酸エステル系モノマーによる表面処理<sup>13-33)</sup> やトライボケミカルコーティング<sup>21,22,28)</sup> 等について検討され，それらがジルコニア製補綴装置の合着前の表面処理方法として推奨されている<sup>13-33)</sup>。

しかし，合着用レジンと歯冠用硬質レジン組成，強さ，流動性，重合方法が異なるため，新たに歯冠用硬質レジンとジルコニアフレームに築成することを想定した研究を行わなければならない。イトリウム系ジルコニアについての研究はすでにくつか報告<sup>34-36)</sup> されているが，まだ十分ではない。また，セリア系ジルコニアについては，現在のところ報告はほとんど見られない。

そこで，本研究ではセリア系ジルコニアフレームに歯冠用硬質レジンとジルコニアフレームに築成することを想定し，セリア系ジルコニアと硬質レジンとの接着の向上とその耐久性について，臨床応用可能な4種類の表面処理方法について評価し，検討を行った。また，ジルコニア表面に対するサンドブラスト処理の影響も併せて評価した。

## II 材料及び方法

### 1. 材料

表1に使用した材料を示す。ジルコニアにはセリア系ナノジルコニアの半焼結のP-ナノZR (パナソニックヘルスケア，東京) を，歯冠用硬質レジンにはグラディア (オペーク，デンチン，ジーシー，東京) を用いた。表面処理には，シランカップリング処理として，

表1 実験に使用した材料

材料	主な成分	メーカー	略号
ジルコニア NANOZR	酸化ジルコニウム 酸化アルミニウム 酸化セリウム	パナソニックケア, 大阪	Ce-YTP/Al <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
歯冠用硬質レジン グラディア オペーク デンチン	UDMA シリカ微粉末 UDMA シリカ微粉末	ジーシー, 東京	
表面処理 セラレジソンド I 液	$\gamma$ -MPTS エタノール	松風, 京都	SR
アロイプライマー	MDP VDT	クラレノリタケ, 新潟	AP
ユニバーサルプライマー	MTU-6 $\gamma$ -MPTS Bis-GMA リン酸モノマー	トクヤマデンタル, 東京	UP
AZプライマー	6-MHPA アセトン	松風, 京都	AZ

$\gamma$ -MPTS:  $\gamma$ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane, MDP: 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, VTD: 6-(4-vinylbenzyl-n-propyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol, 6-MHPA: 6-Methacryloyloxyhexyl Phosphonoacetate, MTU-6: Methacrylic acid 6-[[[(2-thioxo-4-oxo-1,2,3,4-tetrahydropyrimidine)-5-ylcarbonyl]oxy]hexyl ester, Bis-GMA: 2,2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxyprop-1-oxy)phenyl]

セラレジソンド I 液 (松風, 京都, 以下 SR 処理と略す), 2種類の金属接着性プライマー処理として, アロイプライマー (クラレノリタケ, 京都, 以下 AP 処理と略す), ユニバーサルプライマー (トクヤマデンタル, 東京, 以下 UP 処理と略す), ジルコニア・セラミック接着プライマー処理として, AZ プライマー (松風, 京都, 以下 AZ 処理と略す) を用いた。

## 2. 試料の作製

ジルコニアは, 半焼結体のナノジルコニアを直径12 mm, 厚さ3 mm のディスク状に加工し, メーカー指示に従い1450℃で2時間焼結した。次いで, 試料表面を耐水研磨紙の粒度600番を用いて直径10 mm, 厚さ2.5 mm のディスク状になるように研削し, 蒸留水で超音波洗浄を行った後, 防湿庫 (Autoclean Dry, 東洋リビング, 横浜) 内で保管した。

試料の被着面に対するサンドブラスト処理は, 平均粒径50  $\mu$ m と150  $\mu$ m の酸化アルミニウム (WA ホワイトアラダム #50, #150, ヘップバーン, 三重), を使用し, サンドブラスター (Jet Blast III, モリタ, 大阪) を用いて, 噴出圧0.30 MPa, 噴射口から被着面までの距離10 mm の一定条件下で行った。

サンドブラスト処理がジルコニア表面の性状に及ぼす影響について検討するための試料については, 酸化ア

ルミニウムの平均粒度50  $\mu$ m と150  $\mu$ m のものを用いて, 処理時間10, 40, 80, 120秒間のサンドブラスト処理を施し, 未処理のものを加え9条件とした。なお, 試料は各条件について10個ずつ作製した。

表面処理と接着強さを検討するための試料については, サンドブラスト処理は酸化アルミニウムの平均粒径が150  $\mu$ m, 処理時間80秒のもののみとした。サンドブラスト処理後の試料は, すべてスチームクリーナーで洗浄後, 蒸留水で15分間超音波洗浄を行い, 防湿庫内で保管した。

プライマー処理は, サンドブラスト処理を行ったジルコニア表面に各プライマーをそれぞれ小筆で塗布し, 室温で5分間乾燥させて行った。また, サンドブラスト処理のみでプライマーなしのもの (以下 S 処理と略す) も準備した。

各表面処理を行った後, 直径6.0 mm の穴を開けたマスキングテープで接着面積を規定し, その上に直径8.0 mm のフッ素樹脂チューブを圧接後, オペークを一層築盛し, 光重合器 (ハイライトパワー, ヘラウスクルツアー・ジャパン, 東京) で90秒間光重合を行った。次いで, リング内にデンチンを築盛し, 180秒間光重合を行った。

作製したすべての試料は, 37℃の水中に24時間浸漬した後, サーマルサイクル試験として5℃および60℃

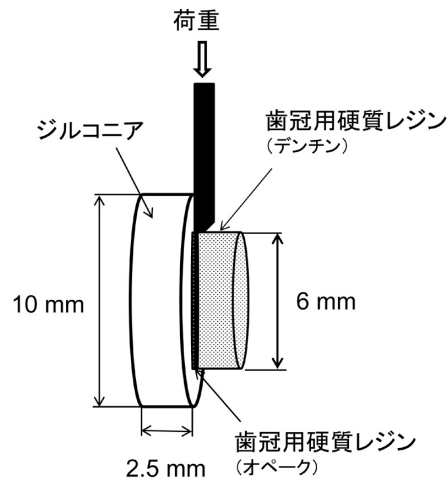


図1 剪断接着試験の模式図

表2 各条件のサンドブラスト処理によるジルコニア表面の算術表面粗さ（ $\mu\text{m}$ ）

粒径 ( $\mu\text{m}$ )	処理時間（秒）				
	0	10	40	80	120
50	0.103 (0.000) <sup>a,1</sup>	0.241(0.001) <sup>a,2</sup>	0.523(0.003) <sup>a,3</sup>	0.658(0.137) <sup>a,4</sup>	0.663(0.108) <sup>a,4</sup>
150	0.103 (0.000) <sup>a,1</sup>	0.255(0.010) <sup>a,2</sup>	0.704(0.050) <sup>b,3</sup>	0.754(0.070) <sup>b,3,4</sup>	0.767(0.807) <sup>b,4</sup>

( ) 内は標準偏差を示す

試料数：10, 単位： $\mu\text{m}$

同一アルファベット文字は、列（酸化アルミニウムの粒径）間で有意差なしを示す（ $p \geq 0.05$ ）。  
同一数字は、行（処理時間）間で有意差なしを示す（ $p \geq 0.05$ ）。

の水中に各60秒間交互に0, 1000, 5000, 10000回浸漬した。なお、試料は、各条件について7個ずつ作製した。

### 3. 表面粗さおよび接着強さの測定

表面粗さは、未処理のものと平均粒径50  $\mu\text{m}$  と150  $\mu\text{m}$  の各酸化アルミニウムでサンドブラスト処理を施した試料の処理面を1条件につき、10個の試料でそれぞれ3カ所ずつ測定し、算術表面粗さ（Ra）を求めた。測定には、表面粗さ形状測定機（サーフコム130A, 東京精密, 東京）を用い、カットオフ値0.8 mm, 測定長さ2.0 mmの条件で行った。

接着強さの測定には、万能試験機（オートグラフ AG-X1kN, 島津製作所, 京都）を用いて、クロスヘッドスピード5 mm/min. でISO剪断治具を使用して圧縮剪断試験を行った（図1）。

試料のサンドブラスト処理を行った処理面および剪断接着試験後の破断面は走査顕微鏡（Miniscope TM-1000, 日立ハイテクノロジーズ, 東京）を用いて観察した。破断後の試料は、その破断形態によって、界面破壊、混合破壊、凝集破壊の3型に分類した。

得られた各条件の平均値と標準偏差を算出し、統計分析には、分散分析とTukey-Kramerの多重比較検定を用いた（ $p = 0.05$ ）。

## III 結 果

### 1. 表面粗さ

表2にサンドブラスト処理の条件の違いによるジルコニア表面の算術表面粗さ（Ra）を、表3に二元配置分散分析の結果を示す。分散分析の結果、主効果（酸化アルミニウムの粒径と処理時間）と相互効果に有意の差が認められた。表面粗さは、未処理では0.103  $\mu\text{m}$ , 処理時間10秒で平均粒径50  $\mu\text{m}$  は0.241  $\mu\text{m}$ , 平均粒径150  $\mu\text{m}$  は0.255  $\mu\text{m}$ , 処理時間40秒で平均粒径50  $\mu\text{m}$  は0.523  $\mu\text{m}$ , 平均粒径150  $\mu\text{m}$  は0.704  $\mu\text{m}$ , 処理時間80秒で平均粒径50  $\mu\text{m}$  は0.658  $\mu\text{m}$ , 平均粒径150  $\mu\text{m}$  は0.754  $\mu\text{m}$ , 処理時間120秒で平均粒径50  $\mu\text{m}$  は0.663  $\mu\text{m}$ , 平均粒径150  $\mu\text{m}$  は0.767  $\mu\text{m}$  となり、処理時間10秒では、酸化アルミニウムの粒径の大きさの影響は認められなかった。しかし、40秒以上の処理時間では、粒径の大きさによる影響が認められ、粒径150  $\mu\text{m}$  で有意に表面粗さは増加

表3 算術表面粗さの二元配置分散分析の結果

	自由度	偏差平方和	平均平方	F 値	P 値
粒径(A)	1	0.156	0.156	33.908	< 0.001
処理時間 (B)	4	6.391	1.599	347.958	< 0.001
A X B	4	0.109	0.027	5.939	< 0.001
誤差	90	0.413	0.004		

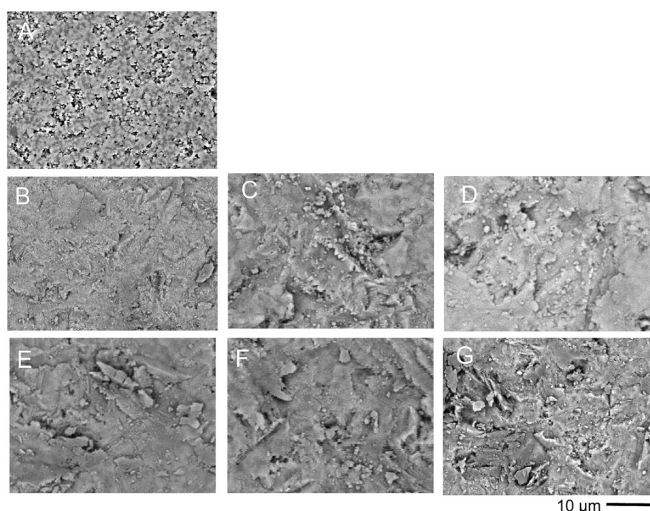


図2 サンドブラスト処理前後のジルコニア表面のSEM像 (5000X)

- A : 未処理,  
 B : 粒径 50  $\mu\text{m}$ , 処理時間 40 秒,  
 C : 粒径 50  $\mu\text{m}$ , 処理時間 80 秒,  
 D : 粒径 50  $\mu\text{m}$ , 処理時間 120 秒,  
 E : 粒径 150  $\mu\text{m}$ , 処理時間 40 秒,  
 F : 粒径 150  $\mu\text{m}$ , 処理時間 80 秒,  
 G : 粒径 150  $\mu\text{m}$ , 処理時間 120 秒

した(図2)。処理時間の影響を見ると、粒径50  $\mu\text{m}$ では、処理時間40秒までは表面粗さは有意に増加したが、それ以上の処理時間では80秒と120秒の間に有意の差は認められなかった。粒径150  $\mu\text{m}$ でも同様の傾向を示し、40秒と80秒、80秒と120秒の間に有意の差は認められなかった(表2)。

図2にサンドブラスト処理後のSEM像を示す。表面処理後のジルコニア表面と比較すると、未処理のものは微細な凹凸が認められるのに対して、サンドブラスト処理後のものは表面に大きな凹凸が認められた。また、40秒以上処理を行うと表面の凹凸が大きくなる傾向が認められた。

## 2. 接着強さ

表4にジルコニアに対する各表面処理における接着強さを、表5に二元配置分散分析の結果を示す。分散分析の結果、主効果(表面処理法とサーマルサイクルの回数)と相互効果に有意の差が認められた。サーマルサイクル0回では、未処理のS処理のみは1.54 MPaの値を示し、SR処理は5.51 MPa、AP処理は16.51 MPa、UP処理は17.79 MPa、AZ処理は18.82 MPaとなった。S処理と比較するとプライマー処理を行ったすべての試料で

有意に高い接着強さが認められた。AZ処理とUP処理の間には有意差は認められなかったが、SR処理、AP処理とは有意差が認められた。

S処理の接着強さは、サーマルサイクルを加えると、減少傾向を示すものの、サーマルサイクルによって接着強さに有意の低下は認められなかった。SR処理の接着強さは、サーマルサイクル1000回で最大値7.04 MPaを示し、それ以降は有意に減少した。UP処理の接着強さは、サーマルサイクル1000回で最大値18.22 MPaを示し、5000回では、有意な減少は認められなかったが、10000回で有意に減少した。AZ処理の接着強さは、サーマルサイクルによって有意に減少した。しかし、UP処理、AZ処理の接着強さは、S処理、SR処理ではサーマルサイクル10000回で1 MPa以下に低下するのに対して、13 MPa以上の高い値を維持していた。

一方、AP処理は、他のプライマー処理とは逆に有意に増加し、サーマルサイクル10000回で19.97 MPaと最も高い値を示した。

剪断接着試験後の破断様式は、S処理、SR処理ではすべての試料で界面破壊が認められた。AP処理、UP処理、AZ処理では凝集破壊と界面破壊の混合破壊が多く認められた(表6)。

表4 ジルコニアに対する各種表面処理における剪断接着強さ（MPa）

サーマルサイクル (回)	表面処理				
	S	SR	AP	UP	AZ
0	1.54(0.69) <sup>a,1</sup>	5.51(2.83) <sup>a,2</sup>	16.51(0.61) <sup>a,3</sup>	17.79(1.70) <sup>a,4</sup>	18.82(1.57) <sup>a,4</sup>
1000	0.67(0.04) <sup>a,1</sup>	7.04(0.99) <sup>b,2</sup>	16.22(0.96) <sup>a,3</sup>	18.22(1.71) <sup>a,4</sup>	15.46(0.90) <sup>b,3</sup>
5000	0.62(0.08) <sup>a,1</sup>	1.87(2.25) <sup>c,1</sup>	19.26(0.71) <sup>b,2</sup>	17.52(1.53) <sup>a,3</sup>	15.75(1.89) <sup>b,4</sup>
10000	0.81(0.07) <sup>a,1</sup>	0.72(0.01) <sup>d,1</sup>	19.97(2.11) <sup>b,2</sup>	13.63(1.25) <sup>b,3</sup>	13.62(2.61) <sup>c,3</sup>

( ) 内は標準偏差を示す 試料数：7，単位：MPa

同一アルファベット文字は、列（サーマルサイクル回数）間で有意差なしを示す（ $p \geq 0.05$ ）。同一数字は、行（表面処理）間で有意差なしを示す（ $p \geq 0.05$ ）。

表5 剪断接着強さの二元配置分散分析の結果

	自由度	偏差平方和	平均平方	F 値	P 値
表面処理(A)	4	7444.027	1861.007	840.039	< 0.001
サーマルサイクル (B)	3	75.082	25.027	11.297	< 0.001
A X B	12	338.110	28.176	12.718	< 0.001
誤差	120	265.846	2.215		

表6 各種表面処理における破断面の破断様式の頻度

サーマルサイクル (回)		表面処理				
		S	SR	AP	UP	AZ
0	界面破壊	7	7	0	0	0
	混合破壊	0	0	6	7	5
	凝集破壊	0	0	1	0	2
1000	界面破壊	7	7	0	0	0
	混合破壊	0	0	7	7	7
	凝集破壊	0	0	0	0	0
5000	界面破壊	7	7	0	0	0
	混合破壊	0	0	7	7	7
	凝集破壊	0	0	0	0	0
10000	界面破壊	7	7	0	0	0
	混合破壊	0	0	6	7	6
	凝集破壊	0	0	1	0	1

各条件の試料数：7個

図3にサーマルサイクル10000回における剪断試験後のジルコニア側の破断面のSEM像を示す。混合破壊を呈した試料の多くは、オペークやデンチンがジルコニア

表面に残留しているのが確認できたが、S処理、SP処理ではオペークの残留が確認できなかった。

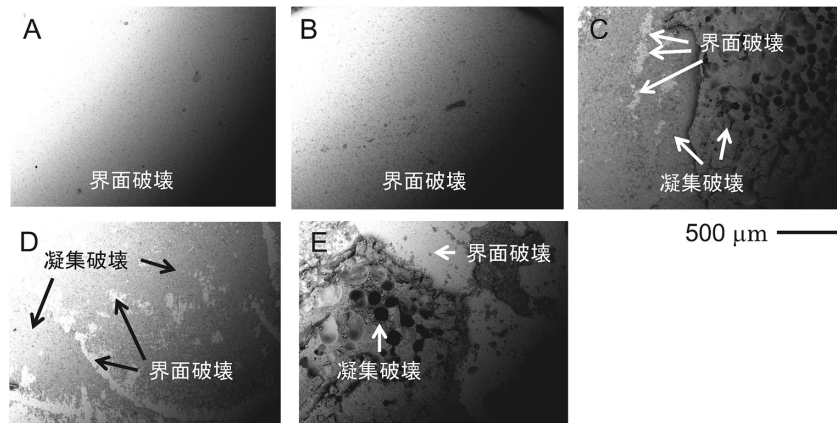


図3 各表面処理におけるサーマルサイクル10000回後の代表的なジルコニア側の破断面のSEM像(50X)  
A:未処理(サンドブラスト処理のみ), B:SR処理, C:AP処理, D:UP処理, E:AZ処理

#### IV 考 察

##### 1. サンドブラスト処理によるジルコニア表面の改質

歯科領域で用いられる高強度セラミクスであるジルコニアには、イットリア系ジルコニア(Y-TZP)とセリア系ジルコニア(Ce-TZP)がある<sup>2)</sup>。最近、Y-TZPより強さ、破壊靱性値が高いCe-TZPとしてナノジルコニア(Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が歯冠修復やインプラントの上部構造に用いられようになってきた<sup>1)</sup>。

陶材と歯冠用硬質レジンの接着には、従来から用いられているSiO<sub>2</sub>を主成分とする陶材の表面処理として、フッ化水素などの酸エッチングとシランカップリング処理が有効であることが報告されている<sup>2,6)</sup>。しかし、SiO<sub>2</sub>を含有しないジルコニアでは、シランカップリング処理の有効性が疑問視されている<sup>13,15)</sup>。

一方、異種材料の接着には、機械的接着の効果が大きく、硬質レジン前装冠では金属フレーム表面に維持装置を設けるほか、被着面にサンドブラスト処理を行い、硬質レジンの金属表面への投錨効果を得ている。吉田ら<sup>37)</sup>は、表面粗さが大きくなると硬質レジンと歯科用合金の接着強さが大きくなることを報告しており、金合金よりも柔らかい銀合金のほうが表面粗さの影響が大きいことを示している。

そのため、ジルコニアにおいてもサンドブラスト処理による機械的接着を増強し、次いで機能性モノマーを含むプライマー処理を行う方法やジルコニア表面をSiO<sub>2</sub>でコーティングした後、シランカップリング処理を行うトライボケミカルコーティング法<sup>13,21,22,28)</sup>がレジン系セメントを用いた合着時には有効であると報告されている。これらの多くは、Y-TZPを用いたものであり、Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を対象とした研究は少ない<sup>12)</sup>。ジルコニアの組成の違いにより表面処理方法が変わるものと考えられる。

本実験では、Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フレーム上に歯冠用硬質レジンを築盛することを想定して、まず、サンドブラスト

処理の効果について検討した。

ジルコニアのビッカース硬さは1160~1290 Hvであり、316 HvのCo-Cr合金の約4倍であり、金属に対するサンドブラスト処理と同様の表面処理法では、十分な効果が得られないと考えられる<sup>17)</sup>。

ジルコニアに対するサンドブラストの影響については、レジン系セメントによる合着を目的にY-TZPを対象に行われている<sup>35,39)</sup>。また、ジルコニアの表面粗さと陶材焼付強度についても報告されている<sup>38,39)</sup>。Nakamuraら<sup>39)</sup>は、サンドブラスト処理における酸化アルミニウム噴射圧の違いが表面粗さに及ぼす影響について検討したが、相関が認められなかったと報告している。また、岩畔ら<sup>38)</sup>は、Y-TZPの表面粗さは酸化アルミニウムの粒径に比例して大きくなると報告している。しかし、岩畔らと同様の処理時間<sup>38)</sup>では、本研究で用いたジルコニア表面の粗さに粒径による影響は認められなかった。Y-TZPとCe-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の硬さはほぼ同程度だが、破壊靱性値は約3倍であり<sup>2)</sup>、この機械的性質の違いが影響しているものと考えられる。陶材を築盛する場合には、表面粗さと陶材焼付け強さの間には相関が無いと報告<sup>39,40)</sup>されているが、合着用レジンとの接着にはサンドブラスト処理が有効と報告されている<sup>17)</sup>。

このことから、歯冠用硬質レジンを築盛する場合にも機械的な維持が必要欠くべからざるものがあると考えられる。山崎ら<sup>41)</sup>は、金属などの表面粗さによる接着・接触面積、金属と樹脂間の材料固有の性質が剪断接着強さに影響を与え、表面粗さだけでなく摩擦係数も関与していると報告している。また、表面粗さの増加に伴い摩擦係数が大きくなり、被着面積の増加とともに剪断接着強さが大きくなることを示している<sup>41)</sup>。

本研究では、サンドブラスト処理の処理時間、酸化アルミニウムの粒径によって表面粗さが有意に変化した。本研究の結果、粒径50 μmの酸化アルミニウムを用いた場合には、処理時間120秒で最大の表面粗さを示したが、

処理時間80秒の表面粗さと統計学的には有意の差は認められなかった。このことから、処理時間80秒以上のサンドブラスト処理を行っても、これ以上の投錨効果と被着面積の拡大効果は期待できないものと考えられる。一方、粒径150  $\mu\text{m}$ の酸化アルミニウムを用いた場合には、粒径50  $\mu\text{m}$ 、処理時間120秒で得られた表面粗さと同等以上の表面粗さが処理時間80秒で得られていることから、粒径の大きな酸化アルミニウムを用いることにより、処理時間の短縮が図れることが示された。

## 2. 表面処理の効果

一般にセラミックスと高分子材料の接着にはシランカップリング剤が使用され、セラミックスの表面に存在するシラノール基とシランカップリング剤のシラノール基が水素結合や脱水縮合などの反応を起こし、安定なシロキサン結合を形成することによりレジンの接着を發揮する。ジルコニアは、 $\text{SiO}_2$ を含まないため、理論上はシランカップリング剤の効果は期待できない。しかし、村原ら<sup>40)</sup>は、Y-TZPとレジンセメントの合着においてシランカップリング剤の効果を報告している。また、サーマルサイクル試験後にも接着力を維持しているとしている。

本研究では、未処理 (S処理のみ) とSR処理と比較すると、SR処理では約5 MPaの接着強さが認められ、S処理に比べて有意に大きな接着強さを示した。金属にもシランカップリング剤が有効なことが多いことから、初期の接着強さは、ジルコニア表面の水酸基<sup>43)</sup>とシランカップリング剤の水酸基とが水素結合または脱水縮合により化学的に結合することによって得られたと考えられる。しかし、他の処理に比べるとその値は非常に小さく、また、サーマルサイクル試験後、未処理と同程度になっている。これは、初期に形成されたシランカップリング層の結合は、安定した化学的な結合ではなく弱く、水に触れると加水分解により容易に切断されたため、接着強さは低下したものと考えられる。

現在、市販されている歯科用金属接着性プライマーは、スルホン酸 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) や2価のリン酸 ( $-\text{PO}(\text{OH})_2$ ) 等の酸性官能基をもち、リン酸エステル系、スルホン酸系、カルボン酸系等に分類される。今回用いたSR以外のプライマーは、APプライマーにはリン酸エステル系モノマーMDPが、AZプライマーにはスルホン酸系モノマー6-MHPAが含まれている。一方、ユニバーサルプライマーには、卑金属、貴金属に関係なく強い接着性を發揮するMTU-6とシランカップリング剤が混合されている。これらのプライマー処理によって、本実験の結果、歯冠用硬質レジンとの接着強さは、初期には16 MPa以上あり、非常に高い値を示した (表4)。Komineら<sup>34)</sup>は、サンドブラスト処理と金属接着性プライマー処理併用したY-TZPとコンポジットレジンとの接着強さは、サーマルサイクル0回では10.1~15.6 MPa、5000回では4.3

~17.6 MPaであり、金属接着性プライマーの塗布が接着強さ向上に有効であると報告している。また、下江ら<sup>36)</sup>は、AZ処理とAP処理を行ったY-TZPと歯冠用コンポジットレジンとの接着強さを調べ、AZ処理で18.7 MPa、AP処理では21.5 MPaであり、金属接着性プライマー処理がジルコニアと歯冠用コンポジットレジンとの接着に有効であったと報告している。本研究では組成の異なるジルコニアCe-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いたが、Komineら<sup>34)</sup>や下江ら<sup>36)</sup>の報告とほぼ同程度の歯冠用硬質レジンとの接着強さを得た。また、サーマルサイクル試験後の接着強さは高い値を維持しており、これらの報告と一致する。これらのことから、金属酸化物と強く反応する機能性モノマーの特性<sup>20,36,42)</sup>が大きく関与していると推察される。

歯科用ジルコニアは、金属元素の安定酸化物である二酸化ジルコニウム ( $\text{ZrO}_2$ ) を多量に含む材料である。ナノジルコニアはCe-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合体で $\text{Al}_2\text{O}_3$ が30 vol%含まれており、Y-TZPのジルコニア表面と同様に多くの酸化物があるため、金属の場合と同じ原理で接着する<sup>33)</sup>ものと考えられる。すなわち、ジルコニア表面の水酸基とモノマーの水酸基が結合し<sup>43)</sup>良好な接着が得られたと推察される。今回、官能基の異なる3種類の接着性モノマーを用いた。Oyagueら<sup>25)</sup>は、ジルコニア被着面に対するレジンセメントの水中浸漬24時間前後における引張接着強さの実験を行い、ジルコニア表面の処理としてリン酸エステル系モノマーであるMDPが有効であり、これは疎水性により加水分解を生じにくくすることに起因していると報告している。また、カルボン酸系接着モノマーを含有しているレジンセメントでは、リン酸エステル系モノマーに比較して接着強さが低いことを報告している。本研究でも、サーマルサイクル0回の場合に、AP処理とUP処理の間には有意の差は求められないのに対して、AP処理またはUP処理とAZ処理には有意の差が認められた。このことは、Oyagueらの報告<sup>25)</sup>を支持するものであり、接着性モノマーの官能基の違いが接着強さに影響を及ぼしている可能性が示唆される。

1万サイクル後の接着強さは、AP処理が最も高く、試験前よりわずかに増加した。リン酸エステル系モノマーを含むレジンセメントでサーマルサイクル試験後に接着強さが高くなることが報告<sup>15,28)</sup>されており、AP処理においても同様の結果が得られた。硬質レジンの場合、サーマルサイクル試験の熱負荷によって残留モノマーの重合や重合度の向上が生じること<sup>44,45)</sup>が考えられ、その結果として硬質レジンが強さが増加する。破断面は混合破壊を呈しているが、SEM観察から大きな剪断接着強さが認められた試料ほど凝集破壊を起こしている面積が広い傾向が認められ、AP処理では破断面の大部分で硬質レジン部の破折が観察された。このことから、硬質レジン部の強さの向上が全体の接着強さの増加に繋がっていると考えられる。

今後、材料の特性が接着強さに影響を及ぼすこと<sup>43)</sup>から、ジルコニアフレームに築盛する歯冠用硬質レジン<sup>44)</sup>の特性についても検討する必要があると思われる。

## V 結 論

セリア系ナノジルコニアと歯冠用硬質レジンとの接着における表面処理の効果について検討した結果、以下の結論を得た。

1. ジルコニア表面へのサンドブラスト処理では、粒径の大きさに関係なく処理時間とともに表面粗さは大きくなり、80秒でほぼ一定になり、その後処理時間を延長しても有意な差は認められなかった。
2. 金属接着性プライマーでの表面処理は、未処理のものより有意に高い接着強さを示した。
3. リン酸エステル系モノマーはカルボン酸系接着モノマーよりも強い接着強さを示した。
4. 初期にはAZプライマーとユニバーサルプライマー処理で最も高い値を示したが、サーマルサイクル後、アロイプライマー処理が最も高い値であった。

以上のことから、セリア系ナノジルコニアに歯冠用硬質レジン<sup>44)</sup>を築盛する場合、ジルコニア表面の表面処理として、粒径150 μmの酸化アルミニウムを用いて80秒間、噴出圧0.3 MPaでサンドブラスト処理を行った後、リン酸エステル系モノマーを含むプライマー処理を行うことが推奨された。

## 謝 辞

稿を終えるにあたり、本研究に対して御指導、御校閲を賜りました口腔顎顔面補綴学分野市川哲雄教授に深謝致します。御校閲を賜りました生体材料工学分野浜田賢一教授に厚く御礼申し上げます。終始御指導、御校閲を戴きました総合歯科診療学分野河野文昭教授に、また、研究の円滑な遂行のために終始御教示、御指導を戴きました総合歯科診療学分野の諸先生方に深く感謝致します。

## 参 考 文 献

- 1) 伴 清治：メタルフリーレストレーションとCAD/CAM技術の最前線 インプラント時代のラボワークガイドブック。補綴臨床別冊, 32-47 (2007)
- 2) 伴 清治：ジルコニアの材料的性質と今後の展望。補綴臨床 41, 385-396 (2008)
- 3) 村松光明：金属アレルギーの治療の流れとメタルフリー修復の現状。日本歯科医師会誌 60, 6-19 (2007)
- 4) 久光 久：新しい歯科審美の潮流。日本歯科審美学会誌 22, 119-126 (2010)
- 5) Ko H, Han J S, Bachie M, Jang J H, Shin S W and Kim D J: Internal osteoblast-like cell response to pure titanium and zirconia/ alumina ceramics. Dent Mater 23, 1349-1355 (2007)

- 6) 岡本光信, 大東文和, 吉居慎二, 鱒見進一, 伴 清治：ジルコニアクラウン&ブリッジレストレーションを考える①。歯界展望 121, 834-842 (2013)
- 7) Saller I: Prospective clinical study of Zirconia posterior fixed partial denture: 3 years follow up. Quintessence Int 37, 685-693 (2006)
- 8) Edelhoff D: HIP zirconia fixed partial denture – clinical results after 3 years of clinical service. Quintessence Int 39, 469-471 (2008)
- 9) Heintze S D and Rousson V: Survival zirconia and metal supported fixed dental prosthesis: a systematic review. Int J Prosthodont 23, 493-502 (2010)
- 10) Christensen R P and Ploegh B J: A clinical comparison of zirconia, metal and alumina fixed-prosthesis frameworks veneered with layered of processed ceramic: a three-year report. J Am Den Assoc 141, 1217-1220 (2010)
- 11) Ban S, Sato H and Yamashita D: Microstructure and mechanical properties of recent dental porcelains. Archives of Bioceramics Research 6, 58-61 (2006)
- 12) 千葉裕嗣, 下江宰司, 岩畔将吾, 里田隆博：床用レジンとジルコニアの接着における表面処理の効果。日本歯科技工学会雑誌 33, 1-5 (2012)
- 13) Kern M and Wegner S M: Bonding to Zirconia ceramics; adhesion methods and their durability. Dent Mater 14, 64-71 (1998)
- 14) Ozcan M and Vallittu P K: Effect of surface conditioning methods on the bonding strength of luting cement to ceramics. Dent Mater 19, 725-731 (2003)
- 15) Blatz M B, Sadan A, Martin J and Lang B: In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramics after long-term storage and thermal cycling. J Prosthet Den 91, 356-362 (2004)
- 16) Luthy H, Loeffe O and Hammer C: Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. Dent Mater 22, 195-200 (2006)
- 17) Tsuo Y, Yoshida K and Atsuta M: Effects of alumina-blasting and adhesive primer on bonding between resin luting agent and zirconia ceramics. Dent Mater J 25, 669-674 (2006)
- 18) 佐藤秀夫, 伴 清治, 名和正弘：ジルコニア/アルミナ・ナノ複合材料のオールセラミッククラウンへの応用 (第3報) 接着性レジンとの結合に及ぼす表面処理の影響 歯科材料・器材 25, 154 (2006)
- 19) Blatz M B, Chiche G, Holst S and Sadan A: Influence of surface treatment and simulated aging on bond strengths of luting agents to zirconia. Quintessence Int 38, 745-753 (2007)
- 20) Wolfart M, Lehmann F, Wolfart S and Kern M:



- Durability of the resin bond strength to zirconia cement after using different surface conditioning methods. *Dent Mater* 23, 45-50 (2007)
- 21) Tanaka R, Fujishima A, Shibata Y, Shibata Y, Manabe A and Miyazaki T: Cooperation of phosphate monomer and silica modification on zirconia. *J Dent Res* 87, 666-670 (2008)
- 22) Tukakoshi M, Shinya A, Gomi H, Lassaila L V, Vallittu P K and Shinya A: Effect of dental adhesive cement and surface treatment on bond strength and leakage of zirconium oxide. *Dent Mater J* 27: 159-171 (2008)
- 23) Ozcan M, Nihuis H and Valandra L F: Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging. *Dent Mater J* 27, 99-104 (2008)
- 24) Kitayama S, Nikaido T, Maruoka R, Zhu L, Ikeda M, Watanabe A, Foxton R M, Miura H and Tagami J: Effect of an internal coating technique on tensile bond strengths of resin cements to zirconia ceramics. *Dent Mater J* 28, 446-453 (2009)
- 25) Oyague R C, Monticelli F, Toledano M, Osorio E, Ferrari M and Osorio R: Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to densely-sintered zirconia-oxide ceramic. *Dent Mater* 25, 172-179 (2009)
- 26) Kern M, Barlio A and Yang B: Surface conditioning influences zirconia ceramics bonding. *J Dent Res* 88, 817-822 (2009)
- 27) Yang B, Barlori A and Kern M: Influence of air-abrasion on zirconia ceramics on bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater* 26, 44-50 (2010)
- 28) 田邊 怜, 藤島昭宏, 真鍋厚史, 宮崎 隆, 横 宏太郎: ジルコニアセラミックス製試作ブラケットに対する矯正用接着剤の接着性向上のための表面処理ならびに表面改質効果. *Dental Med Res* 31, 402-112 (2011)
- 29) 岡本和彦, 飯塚知明, 苅野照夫, 岩瀬直樹, 佐藤雅介, 藤澤政紀: ジルコニアに対するセルフアドヒーズレジンセメント I の剪断接着強さ. *日本補綴歯科学会雑誌* 3, 32-39 (2011)
- 30) Valandro L F, Della Bona A, Antonio Bottino M and Neisser M P: The effect of ceramics surface treatment on bonding to densely sintered alumina ceramic. *J Prosthet Dent* 93, 253-259 (2005)
- 31) Kern M, Thompson V P: Bonding to glass infiltrated alumina ceramics: adhesive methods and their durability. *J Prosthet Dent* 73, 240-249 (1995)
- 32) Amaral M, Belli R, Cesar P F, Valandro L F, Perschelt A and Lohbauer U: The potential of novel primer and universal adhesive to bond to zirconia. *J Dent* 42, 90-98 (2014)
- 33) Blatz M B, Phark J H, Ozer F, Mante F K, Saleh N, Bergler M and Sadan A: In vitro comparative bond strength of contemporary self-adhesive resin cements to zirconium oxide cement with and without air-particle abrasion. *Clin Oral Investig* 14, 187-192 (2010)
- 34) Komine F, Kobayashi K, Saito A, Fushiki R, Koizumi H and Matsumura H: Shear bonding strength between an indirect composite veneering materials and zirconia ceramics after thermalcycling. *J Oral Sci* 51, 629-634 (2009)
- 35) Shimoe S, Tanoue N, Kusano K, Okazaki M and Satosa T: Influence of air-abrasion and subsequent heat treatment on bonding between a zirconia framework material and indirect composite. *Dent Mater J* 31, 751-757 (2012)
- 36) 下江宰司, 新木結子, 田上直美, 松村英雄, 村山 長, 二川浩樹, 里田隆博: ジルコニアの接着表面処理と歯冠用コンポジットレジンの接着特性. *日本歯科技工学会雑誌* 33, 1-7 (2013)
- 37) 吉田隆一, 宮下 平, 岡村弘行: 歯冠用硬質レジンの接着 —プライマーと表面粗さの影響—. *歯科材料・器材* 23, 380 (2005)
- 38) 岩畔将吾, 下江宰司, 千葉裕嗣, 里田隆博: ジルコニアと前装用陶材の焼付強度におけるアルミナブラスト処理の効果と焼成温度の影響. *日本歯科技工学会雑誌* 34, 8-14 (2013)
- 39) Nakamura T, Wakabayashi K, Zaima C, Nishida H, kinuta S and Yatani H: Tensile bond strength between tooth-colored porcelain and sandblasted zirconia framework. *J Prosthodont Res* 53, 116-119 (2009)
- 40) 村原貞昭, 梶原宏忠, 堀沙弥香, 嶺崎義人, 鬼塚 雅, 田中卓男: セラミックス用市販の接着システムのジルコニアに対する接着耐久性. *日本補綴歯科学会雑誌* 31, 733-740 (2007)
- 41) 山崎美稀, 岩崎富生: 樹脂と金属の界面における接着強度評価. *表面技術* 63, 739-745 (2012)
- 42) Yoshida K, Tsuo Y and Atsuta M: Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 77, 28-33 (2006)
- 43) 高島雅宣, 飯島 浩, 畑 好昭: 接着性レジンセメントのジルコニアアルミナ複合セラミックス (3Y20A) に対する接着効果. *歯学* 86, 92-104 (1998)
- 44) Kawano F, Ohguri T, Ichikawa T and Matsumoto M: Influence of thermalcycling in water on flexural strength of laboratory-processed composite resin. *J Oral Rehab* 28, 403-707 (2001)
- 45) Pace L L, Hummel S K, Marker V A and Boiuri A: Comparison of the flexural strength of five adhesive resin cements. *J Prosthodont* 16, 18-24 (2007)

