

## 論文の要約

氏名：大場 祐輔

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：Effects of primer containing silane and phosphate monomers on bonding of acrylic resin to zirconium oxide  
(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アクリルレジンに酸化ジルコニウムへの接着に及ぼす効果)

### 緒言

近年、金属を使用しない補綴装置の応用頻度が増加するにつれて、様々なオールセラミックシステムが確立されてきており、シリカベースのセラミックス(リューサイト強化型セラミックス、二ケイ酸リチウム含有セラミックス)や、金属酸化物系のセラミックス(ガラス浸潤酸化アルミニウムセラミックス、高密度焼成酸化アルミニウムセラミックス、ガラス浸潤酸化ジルコニウムセラミックス)が広く普及している。

酸化ジルコニウムセラミックスであるジルコニアは、オールセラミックシステムのフレームワーク材料として発展し、従来のセラミックスに比べ優れた機械的特性を有している。また、ジルコニアは、全部被覆冠、ブリッジおよびインプラントの支台装置に用いられる安定性の高い材料である。

ジルコニアセラミッククラウンの装着には、従来のリン酸亜鉛セメントやガラスアイオノマーセメントを用いることが可能であると報告されている。しかし、辺縁封鎖性、良好な維持力および破折強度の改善といった観点から、高強度セラミックスに対して、レジンセメントを使用する頻度は増加している。さらに、維持力が不足した高径の短い支台歯に対しては、十分な接着強さが必要であると考えられる。ジルコニアセラミッククラウンと支台歯間に高い接着強さを得るためには、クラウン内面の化学的・機械的な表面処理が必要不可欠であると考えられる。しかし、ジルコニアに対して、シリカコーティング処理、サンドブラスト処理およびフッ化水素酸処理といった表面処理を行っても、接着強さの改善は認められなかったと報告されている。一方、ジルコニアに対して、疎水性リン酸エステル系モノマーであるリン酸二水素10-メタクリロイルオキシデシル(MDP)を含むプライマーおよび装着材料の有効性が報告されている。

セラミックスに対して接着耐久効果を示す市販プライマーには、MDPや無水トリメリト酸4-メタクリロイルオキシエチル(4-META)といった数種の酸性機能性モノマーが含有されている。酸性機能性モノマーは、セラミックスの表面のぬれ性を向上させるとともに、シランカップリング材であるメタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル( $\gamma$ -MPTS)を活性化することが知られている。しかしながら、シランカップリング材は、従来のシリカベースのセラミックスに対して接着効果はあるが、金属酸化物系のセラミックスに対する効果は認められないという報告がされている。そこで本研究では、ジルコニアに対してシランカップリング材とリン酸エステル系モノマーの混和が、接着耐久性にどのように影響するかを明らかにすることを目的とした。

### 材料および方法

接着試験の被着体として、直径11.4 mm、厚さ3.0 mmの部分安定化ジルコニア円形平板(99.4% ZrO<sub>2</sub>, 5.4% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, クラレノリタケデンタル Ivoclar Vivadent), そして、2液性のシランカップリング材であるポーセレンライナーM(サンメディカル)を使用した。ポーセレンライナーMは、A液およびB液に分かれており、A液には4-META, B液には $\gamma$ -MPTSが含まれている。表面処理条件は、上記4種類のプライマーを組み合わせ7条件とし、各条件における試料数は11個とした。

被着体を耐水研磨紙にて#1500まで注)を使用した。装着材料は、トリブチルホウ素重合開始型メタクリルレジン(MMA-TBBレジン)を使用した。表面処理材として、1液性のプライマーであるMDPを含むアロイプライマー(クラレノリタケデンタル), MDPと $\gamma$ -MPTSの両方を含むセラミックプライマー(クラレノリタケデンタル)およびモノボンドプラス(水研削後、被着面に直径5 mmの穴の開いた両面テープを貼付し被着面積を規定した。各種プライマーを塗布後、被着面上に内径6 mm、高さ2 mm、幅1 mmのステンレス鋼リング(SUS303)を固定した。MMA-TBBレジンに筆積み法にてステンレス鋼リング内に充填した。試料を37°C精製水中に24時間浸漬保管した群(熱サイクル負荷前), および浸漬保管後に熱サイクルを(5°C

-55℃各1分間) 10,000回負荷した群, それぞれのせん断接着強さを ISO TR 11405 に従い万能試験機 (インストロン Type 5567, Instron) を使用しクロスヘッドスピード 0.5 mm/min の条件にて測定した。せん断試験後の試料について, 実体光学顕微鏡 (SZX9, オリンパス) を用いて破断面の観察を行った。その後, 凝集破壊の領域を規定し, 画像解析ソフト (LM eye, レーザーテック) を用いて解析を行った。凝集破壊面積率は, 以下の式を用い算出した。

$$\text{凝集破壊面積率 (\%)} = \text{凝集破壊面積 (mm}^2\text{)} / \text{規定接着面積 (19.63 mm}^2\text{)} \times 100$$

また, 接着操作前の試料被着面および試験後の被着面を走査電子顕微鏡 (SEM, オスミウム蒸着処理 30 秒間, 加速電圧 15 kV) にて観察した。

統計処理は, 熱サイクル試験前後の各7条件に対して, せん断接着強さ (MPa) および凝集破壊平均面積率 (%) の平均値, 標準偏差, 中央値および四分位範囲を算出し, ノンパラメトリック統計法である Steel-Dwass 多重比較検定を行った。さらに, 各処理条件における熱サイクル試験前後のせん断接着強さの比較は, Mann-Whitney U 検定を行った。

## 結果

熱サイクル試験前の平均せん断接着強さは, 15.5~29.6 MPa であった。熱サイクル試験後の平均せん断接着強さは, 0~7.7 MPa であった。熱サイクル試験前後において MDP 含有プライマー群が, MDP 非含有プライマー群に対して有意に高い値を示した。熱サイクル試験前後の接着強度の比率は 0.5%~25.7% であった。

熱サイクル試験前の凝集破壊平均面積率は 10.3~91.1 % であり, 熱サイクル試験後の凝集破壊平均面積率は 0~52.3 % であった。また, 熱サイクル試験前ではセラミックプライマーが最も高い凝集破壊面積率を示し, MDP 含有プライマー群において全ての試料で混合破壊を認めた。熱サイクル試験後では, セラミックプライマーおよびモノボンドプラス処理群において全ての試料で混合破壊を認め, MDP 非含有プライマー群において全ての試料で界面破壊を認めた。さらに, 熱サイクル試験前後で MDP 含有プライマー群と MDP 非含有プライマー群の間で凝集破壊面積率に有意差が認められた。

接着操作前試料の表面および試験後の破断面について, SEM を用いて観察を行った。接着試験前のジルコニア試料表面には, 研磨時に生じたと思われる削条痕が認められた。MDP 含有プライマー処理面には, MMA-TBB レジンと思われる残留物が認められた。しかし MDP 非含有プライマー処理面には, 接着試験前の SEM 像と同様の削条痕が認められ, MMA-TBB レジンと思われる残留物は認められなかった。

本研究で用いた MMA-TBB レジンは, 機能性モノマーを含んでいないため, プライマーに含まれる酸性機能性モノマーの効果のみを調べることが可能である。使用した 1 液性のプライマーは, アロイプライマー, クリアフィルセラミックプライマーおよびモノボンドプラスであり, これらはすべて MDP を含んでいる。一方, 2 液性のプライマーであるポーセレンライナー M は A 液および B 液に分かれ, A 液には 4-META, B 液には  $\gamma$ -MPTS が含まれている。1 液性のプライマーのなかでアロイプライマーにはシランカップリング材が含まれていないため, MDP とシランカップリング材の相互作用はアロイプライマーとポーセレンライナー M・B 液を混和することで示されると考えられた。過去の研究では, シランカップリング材はシリカベースのセラミックに対するレジンセメントの接着強さを向上させると報告されている。ジルコニアは, 従来のシリカベースのセラミックスと異なりシリカを含有せず, 結晶構造が非常に緻密なため, フッ化水素酸エッチングなどの表面処理に対して耐性を示す。シリカベースのセラミックに対して, シランカップリング材  $\gamma$ -MPTS および MDP を併用することにより接着強さを向上させたと報告されているが, シランカップリング材はジルコニアに対する接着を阻害するとの報告もある。本研究においては, アロイプライマーとポーセレンライナー M・B 液混和処理条件は, モノボンドプラス処理条件に対して有意に低い接着強さを示し, アロイプライマー処理条件に対して有意差を認めなかった。したがって,  $\gamma$ -MPTS が MDP の接着効果を促進せず阻害した可能性, あるいはプライマーの混和で溶媒が増加し, MDP の活性が低下した可能性が考えられた。

破断面の評価において, 熱サイクル試験後では MDP 含有プライマー群は, 凝集破壊と界面破壊の両方の混合破壊を示した。一方, MDP 非含有プライマー群は, 熱サイクル試験後において界面破壊を示した。MDP 非含有プライマー群の界面破壊の原因は, 試料接着界面に水分が侵入したことによって生じた可能性が考えられた。

## 結論

1. MMA-TBB レジンによるジルコニアの接着においては, メタクリル酸 3- (トリメトキシシリル) プロピル

( $\gamma$ -MPTS) の有効性は認められなかった。

2. MMA-TBB レジンによるジルコニアの接着においては、疎水性リン酸エステルモノマーである MDP の効果は、 $\gamma$ -MPTS の添加によって阻害される可能性が認められた。
3. MMA-TBB レジンによるジルコニアの接着においては、疎水性リン酸エステルモノマーである MDP 含有のプライマーが有効であった。