

論文の内容の要旨

氏名：赤澤 伸 隆

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：ジルコニアに対する機械化学的表面処理がアクリル系装着材料の接着耐久性に及ぼす影響

近年、歯冠補綴装置の審美性、耐久性、生体適合性に対する要求は高まっている。セラミックスは天然歯に近い色調を再現できることから、他の材料と比較して審美性に優れ、歯冠補綴装置として広く用いられている。とりわけ、酸化ジルコニウム（ジルコニア）は優れた機械的性質、化学的安定性、生体適合性を有することから、主に前装冠のフレームワークとして臨床応用されている。

シリカを主成分としたセラミックスの接着において、フッ化水素酸によるエッチングとシラン処理は有効な表面処理方法である。しかし、シリカを含まないジルコニアは、酸に対して抵抗性を示すため、この表面処理方法は効果的ではない。そのため過去 20 年以上の間、ジルコニアに対して信頼性と耐久性のある接着を獲得するために、多くの研究者によって様々な機械化学的表面処理方法が研究されている。

酸性機能性モノマーとして、リン酸二水素 10-メタクリロイルオキシデシル（MDP）は、ジルコニア表面と化学的に結合すると考えられている。そのため、MDP を含有するプライマーや装着材料は、ジルコニアに対する接着強さを格段に向上させる。しかしながら、ジルコニアに対して MDP による表面処理のみで機械的維持を付与しない場合、優れた接着強さを得ることは困難である。ジルコニアに対してより優れた接着耐久性を得るために、化学的表面処理前に機械的表面処理としてアルミナブラスト処理を行うことが推奨されている。アルミナブラスト処理は、接着面積を拡大し、機械的嵌合力を増加させるため、レジン系装着材料との接着効果が増加する。一方、シリカによるトライボケミカルコーティング（以下シリカコーティング）は、ジルコニア表面の粗造化とシリカの被覆により、シラン処理が有効になると考えられている。このように、ジルコニア表面に対して 2 種類の機械化学的表面処理が有効とされているが、どちらが接着耐久性において優れているかを示した報告は少ない。そこで本研究は、ジルコニアとアクリル系装着材料との接着耐久性に機械化学的表面処理が及ぼす影響を比較検討した。

被着体として、直径 11.4 mm、厚さ 2.8 mm の部分安定化ジルコニア円形平板試料を用いた。機械的表面処理に用いた研削材として、粒径 50-70 μm の酸化アルミニウム、粒径 110 μm の酸化アルミニウム、シリカで被覆された粒径 110 μm の酸化アルミニウムの 3 種類を使用した。ハイアルミナスとロカテックプレは、被着面の清掃と粗造化を目的とし使用した。また、ロカテックプラスは、被着面をシリカで被覆するために用いた。プライマーは、クリアフィルセラミックプライマー（以下 CP）、アロイプライマー（以下 AP）、エスペジル（以下 ES）、V-プライマー（以下 VP）の 4 種類を使用した。使用したプライマーは全て 1 液性で、少なくとも 1 種類の機能性モノマーを含有している。CP は、機能性モノマーとして MDP とメタクリロキシプロピルトリエトキシシラン（MPTS）を含む。AP は、MDP と 6-（4-ビニルベンジル-*n*-プロピル）アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオン（VTD）を含む。ES は、MPTS を含む。VP は、VTD を含む。装着材料として、トリ-*n*-ブチルホウ素（TBB）、メタクリル酸メチル（MMA）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）からなる MMA-TBB レジンを使用した。

ジルコニア円形平板試料を耐水研磨紙にて #800 まで注水研削した。機械的表面処理として、ハイアルミナスを用いた処理（以下 HAL）もしくはロカテックプレとロカテックプラスを用いた処理（以下 ROC）を行った。HAL 群は、被着面にハイアルミナス（噴射圧力 0.28 MPa、10 秒間、距離 20 mm）を噴射した。ROC 群は、被着面にまずロカテックプレ（噴射圧力 0.28 MPa、10 秒間、距離 20 mm）を噴射し、次にロカテックプラス（噴射圧力 0.28 MPa、13 秒間、距離 10 mm）を噴射した。各試料に直径 5 mm の孔をあけた両面テープを貼付し、接着面積を規定した。化学的表面処理として、CP、AP、ES もしくは VP を製造者指示に従い被着面に塗布した。また、プライマーを塗布しない条件を対照群（以下 UP）

とした。

直径 5 mm の被着面周囲に、内径 6 mm、高さ 2 mm、幅 1 mm のステンレス鋼製リングを固定し、リング内に筆積み法にて MMA-TBB レジンを充填した。充填から 30 分後、各試料を 37°C 精製水中に 24 時間浸漬した。この状態を熱サイクル負荷 0 回とみなし、各条件 11 個の試料に対してせん断試験を行った。UP、CP、AP および ES 群における残りの試料は水中熱サイクル (5-55°C 各 1 分間) を 10,000 回負荷した後、せん断試験を行った。せん断試験は接着試験体をステンレス鋼製のジグに装着し、万能試験機にてせん断接着強さを測定した。

せん断試験後の接着破壊様式を評価するために、試料破断面を光学顕微鏡で観察した。破断面は、界面破壊と混合破壊の 2 種類に分類した。さらに、規定した接着面積に対する凝集破壊面積の割合を、画像解析ソフトを用いて算出した。

走査電子顕微鏡 (以下 SEM) を用いて機械的表面処理後およびせん断試験後の試料の観察を行った。

ジルコニア円形平板試料に対して、耐水研磨紙にて注水研削を行った対照群、HAL 処理を行った HAL 群および ROC 処理を行った ROC 群において表面粗さ測定器を用いて算術平均粗さ (R_a) を測定した。また、共焦点光学系の走査レーザー顕微鏡を用いて、三次元算術平均粗さ (S_a) および三次元形状測定を行った。

統計学的検討として、せん断接着強さの結果に対し D' Agostino and Pearson omnibus 検定を行い、一部の条件に正規性が認められなかったため、化学的表面処理間における接着強さの違いを評価する目的で、ノンパラメトリック法として Kruskal-Wallis 検定および Steel-Dwass 多重比較検定を行った。Steel-Dwass 多重比較検定は熱サイクル負荷 0 回と 10,000 回負荷の各条件に対してそれぞれ分けて行った。表面粗さの測定結果に対し、Kruskal-Wallis 検定および Steel-Dwass 多重比較検定を行った。熱サイクル負荷 0 回と 10,000 回負荷後の 8 条件および特定の 2 条件における結果を比較するため、Mann-Whitney U 検定を行った。全ての検定は有意水準 5% で有意差を判定した。

せん断接着強さの結果は、Tc0-HAL 群において CP と AP が最も高い値を示し、UP と VP は最も低い値を示した。Tc10,000-HAL 群において CP は最も高い値を示し、UP と ES は最も低い値を示した。Tc0-ROC 群において CP は最も高い値を示し、UP と VP は最も低い値を示した。Tc10,000-ROC 群において CP は最も高い値を示し、UP は最も低い値を示した。また、特定の 2 条件におけるせん断接着強さの比較において、Tc10,000-HAL-AP と Tc10,000-ROC-ES、Tc10,000-HAL-AP と Tc10,000-ROC-AP または Tc10,000-HAL-ES と Tc10,000-ROC-ES の各々で有意差を認めた。

SEM 観察では、注水研削したジルコニア表面は耐水研磨紙による研削の擦過痕が認められた。HAL と ROC 処理後のジルコニア表面は粗造化した構造が認められた。Tc10,000-HAL-UP と ES は HAL 処理を行ったジルコニア表面と似た界面破壊が認められた。Tc10,000-HAL-CP と AP はジルコニア表面の一部にレジンが確認でき、凝集破壊が認められた。Tc10,000-ROC-UP と AP は ROC 処理を行ったジルコニア表面と似た界面破壊が認められた。Tc10,000-ROC-CP と ES はジルコニア表面の一部にレジンが確認でき、凝集破壊が認められた。

表面粗さの測定結果において、ROC 群は最も高い値を示し、対照群は最も低い値を示した。

三次元形状測定において、対照群は最も滑らかな形状を示し、ROC 群は最も粗い形状を示した。また、対照群は耐水研磨紙による研削の擦過痕が認められた。さらに、HAL 群および ROC 群はブラスト処理による凸凹に粗造化された形状が確認された。

本研究の結果より、機械化学的表面処理がジルコニアとアクリル系装着材料とのせん断接着強さに及ぼす影響について検討し、以下の結論を得た。

1. ジルコニアに対して、アルミナブラスト処理またはシリカコーティング後に、機能性モノマーとしてリン酸エステル系モノマー (MDP) とシランカップリング剤 (MPTS) を含有するプライマーを塗布する表面処理方法が、接着耐久性において最も優れている。
2. アルミナブラスト処理したジルコニア表面と MDP との結合は、シリカコーティングされたジルコニア表面と MPTS との結合よりも接着耐久性において優れている。
3. MPTS 単独で使用するよりも MDP と共存して用いることにより、接着耐久性が向上した。