

## 論文の内容の要旨

氏名：村上 高宏

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：Development of zirconia bonding system  
(ジルコニア接着システムの開発)

陶材焼付冠は機能性や審美性の要求を満足させる歯冠補綴物であり、適応範囲が広いことから臨床の場で多く用いられている。しかし、マージン部の金属色露出による審美性の低下や歯科用金属アレルギーの不安が常に存在する。このような問題を解決するため、審美性と強度を兼ね備えたジルコニアが開発された。しかし、ジルコニアはシリカ系セラミックスより化学的に不活性であるため、従来のシランカップリング剤を介してジルコニア表面にレジンを経化学的に接着させることは困難である。

そこで、ジルコニアとレジメンメントの接着強さを向上させるために、シリカコーティングされたアルミナ粒子をジルコニア表面にブラスト処理するトライボケミカルシリカコーティング法が応用されている。しかし、この前処理法はジルコニア表面にクラックの発生を引き起こし、補綴物マージン部の破折を招く可能性がある。そのため、機械的な嵌合力に依存しない化学的なジルコニア接着システムの開発が望まれている。

本研究では、市販ジルコニア接着システムの有用性について検討するため、市販ジルコニア接着システム付属のプライマーがレジメンメントのジルコニアに対する接着強さおよび接着耐久性に及ぼす影響を調べ、さらに、ジルコニアとレジメンメントの化学的な接着を向上させるための新規ジルコニア接着システムを開発することを目的とした。

まず、市販ジルコニア接着システムの接着性と接着耐久性、および、付属のプライマーがレジメンメントのジルコニア接着に及ぼす影響について検討した。被着面はラッピングフィルムシート（#10000 まで）にて鏡面研磨したジルコニア表面（ジルコニア研磨面）とサンドブラスト処理したジルコニア研磨面（ジルコニアブラスト面）とし、市販ジルコニア接着システムとして GC 接着システム（GC）、Ivoclar Vivadent 接着システム（IV）、Kuraray Noritake Dental 接着システム（KU）および TOKUYAMA 接着システム（TO）を用いた。接触角計（DropMaster, 協和電子機器）を用いて、プライマー処理したジルコニア研磨面に対する水の接触角を測定した後、ジルコニア研磨面およびジルコニアブラスト面にプライマー処理し、レジメンメントを接着させ、接着試験体を作製し、圧縮せん断接着強さの測定を行った。

つぎに、新規ジルコニア接着システムの開発を目的とし、以下のプライマーを調整した。ジルコニアプライマーは、2液性でA液はテトラノルマルプロポキシジルコニウム（TPZr, マツモトファインケミカル）0, 4, 6, 8, 10, 12, 14  $\mu\text{L}$ , B液は蒸留水0, 5, 10, 13, 15, 20, 25  $\mu\text{L}$  をそれぞれイソプロパノール1 mL に溶解し、調整した。シランプライマーは、2液性でA液は $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane ( $\gamma$ -MPS) 50  $\mu\text{L}$  をエタノール1 mL に溶解し、B液は0.1 N 塩酸水溶液をエタノールに溶解し、調整した(50/50 vol%)。つぎに、ジルコニア研磨面を0, 3, 5, 10, 20 mass%の過酸化水素水 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) に60°C, 6時間浸漬した後(Oxidized zirconia surface), 蒸留水にて十分洗浄し、接触角計を用いて、水の接触角を測定した。また、Oxidized zirconia surface にジルコニアプライマーを塗布し、3分間放置後乾燥し( $\text{ZrO}_2$ -functionalized surface), 続いてシランプライマーで同様に処理した(Silane-modified surface)。その後、レジメンメント(Linkmax, ジーシー)を接着し、接着試験体を作製した。なお、コントロールは、ジルコニア研磨面および10 mass%  $\text{H}_2\text{O}_2$  処理したOxidized zirconia surface に対し、GC 接着システムを用いてレジメンメントを接着させた場合の圧縮せん断接着強さとした。

さらに、新規ジルコニア接着システムの接着機構を解明するため、X線光電子分光法 (AXIS-ULTRA, Shimadzu-Kratos) を用いてジルコニア研磨面, Oxidized zirconia surface,  $\text{ZrO}_2$ -functionalized surface, Silane-modified surface の化学組成および化学シフトを決定した。

その結果、以下の結論を得た。

1. ジルコニア表面への10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) の吸着量および接着強さは、市販ジルコニア接着システム付属プライマー間で異なることが明らかとなり、水の接触角と接着強

さの間に強い相関が認められた。

2. ジルコニア研磨面における市販ジルコニア接着システムの破壊様式はすべて界面剥離を示し、高い接着強さを得られなかったことから、MDP はレジンセメントとジルコニアの化学的接着を誘導できないことが明らかとなった。

3. ジルコニア表面を  $H_2O_2$  で処理すると水酸基が導入され、加水分解した TPZr 分子種は導入されたジルコニア表面の水酸基に吸着され、より反応性の高いジルコニア吸着層 ( $ZrO_2$ -functionalized layer) を形成し、加水分解した  $\gamma$ -MPS 分子種が  $ZrO_2$ -functionalized layer に化学吸着あるいは物理吸着し、レジンのラジカル重合による化学結合を誘導することが明らかとなった。

4. 新規ジルコニア接着システムの接着強さは  $H_2O_2$ 、TPZr および水の濃度に依存し、最適濃度での接着強さは、市販の GC 接着システムよりも有意に高い値を示した。また、ジルコニアとレジンセメントの化学的な接着が向上したことで、レジンセメントの凝集破壊を認めた。

以上の結果から、新規ジルコニア接着システムはジルコニアとレジンセメントの接着に有効であった。