

Development of zirconia bonding system

(ジルコニア接着システムの開発)

村上 高宏

(指導教授：會田 雅啓)

1. 緒 論

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、その反面、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オールセラミックシステムの開発が盛んに行われている。

オールセラミック修復材料の1つであるジルコニアは金属に匹敵する強度¹⁾と、高い生体親和性²⁾を有している。そのため、ジルコニアは近年、注目を集め、単独冠だけでなくロングスパンのブリッジにも応用されるようになってきた。しかし、ジルコニア単体の歯冠補綴物の色調は単一色であるため、とくに前歯部に応用した場合には審美性を十分に満足させることができないのが現状である。そのため、ジルコニアフレームを作製し、これにポーセレンを築盛・焼成することで審美性の向上を計っているが、ジルコニアフレームはCAD/CAMシステムを用いて作製されることから、マージン部や切端部における歯質の削除量が陶材焼付冠より多く、歯冠補綴物の維持に重要な支台歯の長さが短くなり、フレームの支台歯への接着表面積が小さくなる³⁾。そのため、ジルコニア歯冠補綴物を長期間、口腔内に維持させるためにはレジンセメントとジルコニア歯冠補綴物の接着が重要となる。

ジルコニアにレジンセメントを接着させるためには、サンドブラスト処理による機械的嵌合とMDP含有セラミックプライマー処理による化学的接着が行われている。しかし、ジルコニアはシリカ系セラミックより化学的不活性であるため、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化学的接着させることは困難である⁴⁾。そこで、トライボケミカルシリカコーティング法が応用され接着強さの向上が計られているが、トライボケミカルシリカコーティング法は、シリカで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ため、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⁵⁻⁸⁾。したがって、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。

近年，多くの研究グループは，リン酸エステル系モノマーである 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) がジルコニアと安定な共有結合 (-P-O-Zr-) を形成し⁹⁾，レジンとジルコニアの接着強さを向上させることを報告している¹⁰⁻¹²⁾。しかし，ジルコニアに対する MDP の吸着系や接着との関連性を検討した報告はほとんど見受けられない。

一方，MDP を用いない方法として，Piascik¹³⁾ らはシランカップリング剤の吸着サイトを増加させるため，ジルコニア表面に機能性を有するシリカのコーティング層 (SixOy 層) を形成し，レジンとジルコニアの接着強さを向上させる手法を報告した。しかし，この方法は，不活性なジルコニア表面をより反応性の高い SixOy 層を形成するための特別なチャンバーが必要であり，ジルコニアの歯冠補綴物内面に選択的に SixOy 層を形成することは非常に困難である。

そこで本研究では，(1) 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，(2) レジンの化学的な接着を向上させるため，レジメンメントをジルコニア表面に化学的に接着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。

2. 実験材料および方法

(1) 市販ジルコニア接着システム付属のプライマーがレジンセメントのジルコニア接着に及ぼす影響

1) 材料

ジルコニア被着体には、円柱状（直径 12 mm, 高さ 5 mm）に加工・焼結した Aadva Zirconia ディスク ST（ジーシー）を用い、その表面を耐水研磨紙（#240, #320, #400, #600, #800, #1000, #1200, #1500, #2000 の順に）および、ラッピングフィルムシート（#4000, #6000, #8000, #10000 の順に）にて注水下で鏡面研磨した。その後、アセトン（Wako）と蒸留水にて超音波洗浄し、エアー乾燥して、被着面とした（ジルコニア研磨面）。

また、ジルコニア研磨面に平均粒径 50 μm のアルミナサンド（モリタ）を Jet Blast II（モリタ）にて噴射した後、アセトン（Wako）と蒸留水にて超音波洗浄し、エアー乾燥して被着面とした（ジルコニアブラスト面）。なお、噴射圧は 0.2 MPa, ブラスト時間は 10 秒間、ノズルからジルコニア表面までの距離は 10 mm とした。

本研究では、4 種の市販ジルコニア接着システムに付属しているプライマー、すなわち、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。各ジルコニア接着システムはプライマーとレジンセメントから構成される（Table 1）。

2) 方法

① ジルコニア研磨面およびジルコニアブラスト面のプライマー処理

各メーカー指示書に従って、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を所定時間作用させた後、10 秒間エアースローし、プライマー処理を行った。

② 水の接触角の測定

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面に対する水の接触角を測定した。つぎに、プライマー処理ジルコニア面を Tetrahydrofuran

(THF) にて洗浄した後、水の接触角を測定した。なお、コントロールとして、ジルコニア研磨面に対する水の接触角も測定した (Cont)。

③ 接着試験体の作製

プライマー処理ジルコニア面およびジルコニアブラスト面にシリコンリング (内径 3.2 mm, 高さ 1.0 mm) を両面テープにて仮着し、リング内に各ジルコニア接着システムのレジンセメントを充填した。ただちに、G-LightPrima (ジーシー) を用いて 30 秒間光照射し、レジンセメントを重合した。その後、リングを除去し、作製した接着試験体を 37°C 温水中に保管した。各ジルコニア接着システムについて、プライマー処理ジルコニア面の接着試験体は 20 個作製し、プライマー処理ジルコニアブラスト面の接着試験体は 10 個作製した。

プライマー処理ジルコニア面にレジン接着して作製した 20 個の試験体を 2 つの群に大別した。一方は、37°C 温水中に 24 時間浸漬した群、他方はサーマルサイクル負荷群とした。なお、サーマルサイクル負荷は、37°C 温水中に 24 時間浸漬した後、5°C と 60°C の冷温水中にそれぞれ 1 分間交互に浸漬し、5,000 回行った。

また、ジルコニア研磨面およびジルコニアブラスト面にレジンセメントを直接接着し、接着試験に供した。接着試験体は、各ジルコニア接着システムについて 10 個作製した。

④ 圧縮せん断接着強さの測定

37°C 温水中に 24 時間浸漬した試験体とサーマルサイクルを負荷したそれぞれの試験体 10 個について接着強さを万能試験機 (TG-5kN, ミネベア) にて測定した。なお、クロスヘッドスピードは 1 mm/min の条件にて行った。

⑤ 破壊様式の分類

圧縮せん断接着強さの測定を行った後、各接着試験体のジルコニア被着面を LEICA M60 (×10, Leica) にて観察し、破壊様式の分類を行った。破壊の様式は、つぎの 3 つとした。Category 1 はジルコニア表面での界面剥離、Category 2 はジルコニア表面での界面剥離と

レジンセメントの凝集破壊からなる混合破壊, Category 3 はレジンセメントの凝集破壊である。

⑥ 統計処理

接触角および圧縮せん断接着強さのデータは, 一元配置分散分析および Scheffé の多重比較検定により統計解析し, 各ジルコニア接着システム間の有意差判定を行った。また, THF 洗浄が接触角に及ぼす影響, プライマー処理が圧縮せん断接着強さに及ぼす影響, サンドブラスト処理が圧縮せん断接着強さに及ぼす影響およびサーマルサイクル負荷が圧縮せん断接着強さに及ぼす影響について Mann-Whitney U test を用いて検定し, 有意差判定を行なった。なお, 危険率は 5 %に設定した。

(2) 新規ジルコニア接着システムの開発とその接着機構の解明

1) 材料

ジルコニア被着体には, 円柱状 (直径 12 mm, 高さ 5 mm) に加工・焼結した Aadv Zirconia ディスク NT (ジーシー) を用い, その表面を耐水研磨紙 (#240, #320, #400, #600, #800, #1000, #1200, #1500, #2000 の順に) および, ラッピングフィルムシート (#4000, #6000, #8000, #10000 の順に) にて注水下で鏡面研磨した。その後, アセトン (Wako) と蒸留水にて超音波洗浄し, エアー乾燥して, 被着面とした (ジルコニア研磨面)。

2) 方法

① 2液性のジルコニアプライマーの調整

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 μL をイソプロパノール 1 mL に溶解して作製した。B 液は蒸留水 0, 5, 10, 13, 15, 20, 25 μL をイソプロパノール 1 mL に溶解して作製した。

② 2液性のシランプライマーの調整

A 液は γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPS) 50 μL をエタノール 1 mL に溶

解して作製した。B液は0.1N塩酸水溶液をエタノールに溶解して作製した(50/50 vol%)。

③ ジルコニア研磨面の過酸化水素水 (H₂O₂) 処理

ジルコニア研磨面を0, 3, 5, 10, 20 mass%の濃度に調整したH₂O₂に60℃, 6時間浸漬した(Oxidized zirconia surface)。その後, Oxidized zirconia surface を蒸留水にて十分洗浄し, 被着面とした。

④ 水の接触角の測定

接触角計(DropMaster, 協和電子機器)を用いて, 濃度の異なるH₂O₂で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。

⑤ 接着試験体の作製

2液性ジルコニアプライマーをダッペングラス上に1滴ずつそれぞれ採り, 両者を素早く混合した後(約3秒間), H₂O₂処理したジルコニア研磨面にジルコニアプライマーを塗布し, 大気中に3分間放置した後, 60秒間エアードライした(ZrO₂-functionalized surface)。さらに, 2液性シランプライマーをダッペングラス上に1滴ずつそれぞれ採り, 両者を30秒間混合した後, ジルコニアプライマー処理面に塗布, 大気中で3分間放置し, 60秒間エアードライした(Silane-modified surface)。

つぎに, Silane-modified surface に両面テープでシリコンリングを仮着し, その内側にレジンセメント(Linkmax, ジーシー)を充填し, 光照射を行なった。リングを除去した後, 試験体を37℃の蒸留水中に24時間保管した。

なお, コントロールとして, ジルコニア研磨面および10 mass% H₂O₂処理したOxidized zirconia surfaceにGC接着システムを用いて試験体を作製した。

各実験群の試験体数は16個とした。

⑥ 圧縮せん断接着強さの測定

24時間後, 37℃温水中から試験体を取り出し, それぞれの試験体について接着強さを万能試験機にて測定した。なお, クロスヘッドスピードは1 mm/minの条件にて行った。

⑦ 破壊様式の種類

圧縮せん断接着強さの測定を行った後、各実験群のジルコニア被着面を LEICA M60 (×10, Leica) にて観察し、破壊様式の種類を行った。破壊の様式は、つぎの 5 つとした。Category 0 はジルコニア研磨面での界面剥離、Category 1 は 25 %以下のレジン凝集破壊、Category 2 は 25～50 %のレジン凝集破壊、Category 3 は 50 %以上のレジン凝集破壊、Category 4 はすべてレジンセメントの凝集破壊である。

⑧ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 分析

化学組成および化学シフトを決定するため、ジルコニア研磨面、Oxidized zirconia surface, ZrO₂-functionalized surface, Silane-modified surface を X 線光電子分光法 (AXIS-ULTRA, Shimadzu-Kratos) を用いて分析した。実験条件は、加速電圧 15kV, 放出電流 10 mA, 楕円直径 3×2 mm, 10 nm の脱出深さを達成する単エネルギー X 線を用いた。各スペクトルの結合エネルギーは 284.8eV の C1s で校正した。

⑨ 統計処理

接触角および圧縮せん断接着強さのデータは、一元配置分散分析および Scheffé の多重比較検定により統計解析し、各実験群についての有意差判定を行なった。なお、危険率は 5 %に設定した。

3. 結果

(1) 市販ジルコニア接着システムの付属のプライマーがレジンセメントとジルコニアとの接着に及ぼす影響

1) プライマー処理ジルコニア面に対する水の接触角

プライマー処理がジルコニア面に対する水の接触角に及ぼす影響を Fig. 1 に示す。

ジルコニア研磨面 (Cont) に対する水の接触角は約 47° であった。ジルコニア研磨面に GC, IV, KU プライマーで処理しても、接触角には変化が認められず、それぞれ約 45° を示し、Cont との間に有意差は認められなかった (Fig. 1A, $p > 0.05$)。しかし、T0 プライマーで処理すると、接触角は約 37° で有意に低い値を示した ($p < 0.05$)。一方、プライマー処理ジルコニア面を THF で洗浄すると、THF 洗浄前よりも水の接触角は有意に上昇し (Fig. 1AB, $p < 0.05$)、T0 は約 55° 、KU は約 68° 、GC は約 75° 、IV は約 77° を示した。GC と IV の間には接触角において有意差が認められなかったが ($p > 0.05$)、T0 は他のプライマーよりも有意に低い接触角を示した ($p < 0.05$)。

2) プライマー処理ジルコニア面およびジルコニアブラスト面に対するレジンセメントの圧縮せん断接着強さ

プライマー処理がジルコニア面およびジルコニアブラスト面に対するレジンの接着強さに及ぼす影響を Fig. 2 に示す。

ジルコニア研磨面に対する GC 付属レジンセメントの接着強さは約 1.5 MPa であったが、IV, KU, T0 は 0 MPa であった (Fig. 2A, $p > 0.05$)。しかし、ジルコニア研磨面を GC, IV, KU, T0 プライマーで処理すると、レジンの接着強さは有意に上昇した (Fig. 2A, $p < 0.05$)。その値はジルコニア接着システム間で異なり、T0, KU, GC, IV の順に増加した (Fig. 2A)。レジンの接着強さは 4~6 MPa の範囲で、その破壊部位はすべてのジルコニア接着システムにおいてレジンセメントの界面剥離であった (Table 2)。

一方、ジルコニア研磨面をサンドブラスト処理し、プライマー処理すると、接着強さは

有意に向上した (Fig. 2B, $p < 0.05$)。また、その値はジルコニア接着システムによって大きく異なり、T0, KU, IV, GC の順に 6.0 から 10.5 MPa まで上昇し (Fig. 2B), GC と IV の間で有意差が認められなかったが ($p > 0.05$), GC と T0 の間で有意差が認められた (Fig. 2B, $p < 0.05$)。

プライマー処理ジルコニアブラスト面において、レジンセメントの混合破壊および凝集破壊を示した (Table 2)。

3) プライマー処理ジルコニア面に対するレジンセメントの接着耐久性

サーマルサイクル負荷試験がプライマー処理ジルコニア面に対するレジンセメントの接着強さに及ぼす影響を Fig. 3 に示す。サーマルサイクルを負荷すると、GC 以外の IV, KU および T0 において、接着強さの有意な低下を認めた (Fig. 3, $p < 0.05$)。サーマルサイクル負荷試験後の GC の接着強さは 5.8 MPa で、IV, KU および T0 のそれよりも有意に高い値を示した (Fig. 3, $p < 0.05$)。なお、サーマルサイクル負荷試験中にレジンセメントの剥離が生じた接着試験体については、0 MPa とした。

(2) 新規ジルコニア接着システムの開発とその接着機構の解明

1) H₂O₂の濃度がジルコニア研磨面に対する水の接触角に及ぼす影響

H₂O₂の濃度がジルコニア研磨面に対する水の接触角に及ぼす影響をFig. 4に示した。H₂O₂処理ジルコニアに対する水の接触角はH₂O₂の濃度が上昇すると、48.7 から 28.7° へと有意に低下し(p< 0.05), 10 mass%以上の濃度では約29° を示した。

2) H₂O₂処理ジルコニア研磨面の濡れ性がジルコニアプライマーのレジンセメントの接着性に及ぼす影響

H₂O₂処理ジルコニア研磨面の濡れ性がジルコニアプライマーのレジンセメントの接着性に及ぼす影響をFig. 5に示した。

レジンの接着強さはジルコニア研磨面の濡れ性に大きく依存し、濡れ性が28.7 から 48.7° と低下するとともに8.2 から 3.0 MPa へと有意に低下した(p< 0.05)。

その破壊様式は接着強さの低下とともにcategory 1 から category 0 へと推移し、ジルコニア研磨面に残留するレジンの割合は低下した(Figure 6, Table 3)。

しかし、ジルコニアプライマー処理を施さないで、シランプライマーを直接H₂O₂処理ジルコニア面に作用させた場合には、接着強さはいずれもH₂O₂濃度においての約4 MPaの値を示し、その破壊様式はレジンの界面剥離, category 0であった(Table 3)。

3) TPZrの量と水の量がジルコニアとレジンセメントの接着性に及ぼす影響

TPZrの量(7A)と水の量(7B)がジルコニアとレジンセメントの接着性に及ぼす影響をFig. 7に示した。

ここでは、10 mass%のH₂O₂で処理したOxidized zirconia surface, 10 μLのTPZrを含むA液と13 μLの水を含むB液を用いた。

Fig. 7Aに示したようにTPZrの量が0~10 μLに増加すると接着強さは3.7 ~8.2 MPaへと有意に上昇したが、TPZrの量が10 μL以上になると接着強さは有意に低下した。同様に、水の量が0~13 μLに増加すると接着強さは3.4 ~8.2 MPaへと増加したが、水の量

が 13 μL 以上になると接着強さは有意に低下した (Fig. 7B)。

Table 4 に示したように, TPZr の量が 0~10 μL , 水の量が 0~13 μL に増加すると, ジルコニア研磨面に残留するレジンセメントは増加し, TPZr の量が 10 μL , 水の量が 13 μL に適正化した多くの試験体は Category 1 を示した。TPZr の量が 10 μL 以上, 水の量が 13 μL 以上になると Category 0 は増加した。

4) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 分析

Fig. 8A は, ジルコニア研磨面 (I), Oxidized zirconia surface (II), ZrO_2 -functionalized surface (III), Silane-modified surface (IV) の XPS スペクトルおよび, O1s (8B), C1s (8C), Zr3d (8D), Y3d (8E) Si2p (8F) ピークの XPS スペクトルをエネルギー準位レベルで示す。また, 各元素の相対ピーク強度比を Table 5A に示す。

ジルコニア研磨面を 10 mass% の H_2O_2 で処理すると, C1s の XPS ピーク強度比が減少し, O1s の XPS ピーク強度比は増加した (Fig. 8A, Table 5A)。ジルコニアプライマー (TPZr:10 $\mu\text{L}/\text{mL}$, 水:13 $\mu\text{L}/\text{mL}$) を Oxidized zirconia surface に作用させると C1s の XPS ピーク強度比は増加し, Y3d の XPS ピーク強度比は減少した (Fig. 8A, Table 5A)。 ZrO_2 -functionalized surface にシランプライマーで処理すると, Si2p の XPS ピーク強度比は増加したが, Zr3d および Y3d の XPS ピークは消失した (Fig. 8A, Table 5A)。

図 8b-I に示すように, ジルコニア研磨面で検出された O1s の XPS ピークは, ZrO_2 (530.0 eV) の O^{2-} , Zr-OH (531.6 eV) の -OH 基, および物理吸着された H_2O (533.0 eV) に帰属された。ジルコニア研磨面の C1s XPS ピークは, C-C&C-H 基 (284.8 eV), C-O 基 (286.4 eV) および C=O 基 (289.2 eV) に帰属された (Fig. 8C-I)。

H_2O_2 で酸化処理したジルコニアは, O1s の -OH 基 XPS ピーク強度比 (Fig. 8B-II, Table 5B) および C1s の C-C&C-H 基 XPS ピーク強度比を増加させた (Fig. 8C-II, Table 5C)。

Oxidized zirconia surface にジルコニアプライマーで処理すると, -OH 基 XPS ピーク強度比 (Fig. 8B-III) C-C&C-H 基 XPS ピーク強度比の増加を認めた (Fig. 8C-III)。しかし,

Y3d XPS ピーク強度比 ($Y / [Zr + Y]$) は 0.10 から 0.04 に減少した (Fig. 8A, Table 5A)。

ZrO₂-functionalized surface にシランプライマーで処理すると、 γ -MPS による Si2s および Si2p の XPS ピークが出現した (Fig. 8E-IV, 8F-IV)。Si2p の XPS ピークは 2 本のピークに分離され、Si-OH 基 (102.5eV) と Si-C 基 (101.5eV) に帰属された。また、01s の XPS ピークは 3 本のピークに分離され、Si-OH (532.3eV), Si-O-Si (531.6eV) および Si-O-Zr (532.2eV) に帰属された (Fig. 8B-IV)。しかし、Zr3d XPS ピーク (Fig. 8D-IV) と Y3d XPS ピークは消失した (Fig. 8E-IV)。

5) 市販ジルコニア接着プライマーとの比較

新規ジルコニア接着システムと市販ジルコニア接着システムの接着強さを Fig. 9 に示した。

ジルコニア研磨面および Oxidized zirconia surface に GC 接着システムで試験体を作製すると、接着強さはそれぞれ 6.0 および 6.5 MPa で、すべての試験体においてレジンの界面破壊が観察された。

しかし、新規ジルコニア接着システムは市販の GC 接着システムよりも有意に高い接着強さ、8.2 MPa を示し ($p < 0.05$)、大部分の試験体は category 1 を示した。

4. 考 察

THF 洗浄前後におけるプライマー処理ジルコニアに対する水の接触角を測定することによりジルコニア表面への MDP の吸着状態について調べ、プライマー処理がレジンセメントのジルコニア接着に及ぼす影響を検討した。プライマー処理ジルコニアを THF 洗浄すると、ジルコニア表面に物理吸着あるいは付着している MDP の脱離に原因する接触角の変化が認められ、洗浄後に得られたジルコニア研磨面に対する水の接触角は $55\sim 77^\circ$ を示し、プライマー間で大きく異なることが明らかとなった。これは、ジルコニア表面への MDP の吸着量がプライマー間で異なるためと考えられた。

また、ジルコニア研磨面をプライマーで処理すると、レジンセメントの接着強さは未処理のそれに比べ大きく向上したが、その効果はプライマー間で大きく異なることが判明した。そこで、ジルコニア表面への MDP の吸着状態が接着強さに及ぼす影響を明らかにするため、プライマー処理ジルコニア面に対する水の接触角と接着強さとの相関関係を求めた (Fig. 10)。その結果、水の接触角と接着強さの間に強い相関が認められ、相関係数は THF 洗浄前より洗浄後の接触角の方が高いことが明らかとなった。しかし、最も高い値を示した GC と IV の接着強さは 6 MPa を示し、破壊様式は全てレジンの界面剥離であった。

つぎに、プライマーの種類が接着耐久性に及ぼす影響を検討した結果、GC 接着システムにおいて、サーマルサイクルを負荷しても初期の接着強さが維持されが、他の接着システムにおいては、サーマルサイクル試験中にレジンがジルコニア表面から界面剥離し、接着耐久性が非常に低いことが明らかとなった。

また、ジルコニアブラスト面にプライマー処理を施すことで、接着強さはさらに大きく向上したことから、ジルコニアとレジンの接着強さの向上には、サンドブラスト処理と MDP 含有プライマーの併用が有効であることが明らかとなった。

これらの結果から、ジルコニア表面への MDP の化学吸着量はジルコニアとレジンの接着強さに影響を与えることが示唆され、レジンセメントとジルコニアの接着強さを向上させ

るためには、ジルコニア表面への MDP の吸着量を増加させる必要があると推察された。しかし、ジルコニア研磨面における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 はレジンの化学的接着を誘導できないことが考えられた。

そこで、レジンセメントをジルコニア表面に化学的な接着を促進させるための新規ジルコニア接着システムの開発およびその接着機構の解明を行った。

H₂O₂ で処理したジルコニア研磨面にシランプライマーを直接作用させると、接着強さは約 3.8 MPa の一定値を示し、すべての試験体においてレジンの界面剥離が観察された。しかし、H₂O₂ 処理ジルコニア研磨面にジルコニアプライマーを作用させ、シラン処理するとレジンの接着強さは大きく向上し、その破壊はレジンの界面剥離から混合破壊へと推移した。これは、①H₂O₂ で処理するとジルコニア表面に水酸基が導入され、② 加水分解した TPZr 分子種が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 (ZrO₂-functionalized layer) を形成し、③ 加水分解した γ -MPS 分子種が ZrO₂-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ためと考えられた (Fig. 11)。ジルコニアプライマーとシランプライマーによるレジンの接着増強効果はジルコニア表面の濡れ性に大きく依存し、レジンの接着強さは接触角が 30° 以下で、約 8.2 MPa に達した。

しかし、GC 接着システムの接着強さはジルコニア表面の濡れ性に依存せず、約 6 MPa であった。この結果から、H₂O₂ 処理によりジルコニア表面に導入された-OH 基は MDP の吸着に関与していないことが明らかとなり、導入された-OH 基は MDP 分子内のリン酸基の吸着サイトではないことが考えられた。

また、レジンの接着強さはジルコニアプライマー中の TPZr および水の量に強く依存し、TPZr および水の量がそれぞれ 10 μ L および 13 μ L 以上になると、接着強さは大きく低下した。これは、ジルコニアプライマーが形成した ZrO₂-functionalized layer の厚みおよび吸着層の質がレジンの接着強さに大きく影響するためと考えられた。そこで XPS を用いて、

TPZr10 μL , 水 13 μL から構成されるジルコニアプライマーにより形成された ZrO_2 -functionalized layer の厚みおよび吸着層の質について検討した。まず, ZrO_2 -functionalized layer の厚さをイットリウム光電子の検出感度と脱出深さがジルコニウムと同じであると仮定し, Y3d XPS ピークの相対強度比 ($Y / [\text{Zr} + Y]$) の減少率を基に, ZrO_2 -functionalized layer の厚さを推定した。その結果, ジルコニア表面に形成された ZrO_2 -functionalized layer の厚さは約 6 nm と決定された (Fig. 8d III, Table 6a)。また, TPZr の量が 10 μL であっても, 加水分解されていないジルコニウムの $-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ に帰属される C-C&C-H の C1s XPS ピークが検出されたことから, 完全に加水分解されていない TPZr 分子種: $\text{HO}-\text{Zr}-\text{R}_3$, $(\text{HO})_2-\text{Zr}-\text{R}_2$, $(\text{HO})_3-\text{Zr}-\text{R}_1$ ($\text{R} : -\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) は, 厚さ 6 nm の ZrO_2 -functionalized layer 中に含まれることが明らかとなった。

これらの解析結果をもとに, TPZr の量が 10 μL 以上になると接着強さが急激に低下したのは, ZrO_2 -functionalized layer の厚さの増大と吸着層の質が低下したためと考察した。また, 水の量が 13 μL 以上になると接着強さが大きく低下したのは, TPZr 分子種の加水分解が促進され, ジルコニア表面に導入された $-\text{OH}$ 基への縮合反応よりも, 加水分解したジルコニウム分子種間での縮合反応が優先的に促進されるためと考察した¹⁴⁾。

今後の展望として, ZrO_2 -functionalized layer に化学吸着および物理吸着した γ -MPS 分子種から構成されるシランのマルチレイヤーの厚みを調整することができれば, 接着強さの改善が期待できる。そのため, γ -MPS 吸着層の厚みが接着強さに及ぼす影響を検討する予定である。

5. 結 論

本研究では、市販ジルコニア接着システムの有用性および、新規ジルコニア接着システムを検討した。

その結果、

1) ジルコニア表面への 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) XPS 分析から、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 分子種はその水酸基に吸着し、加水分解した γ -MPS 分子種が形成されたジルコニア吸着層に吸着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。

6. 参考文献

- 1) Studart AR , Filser F , Kocher P , Gauckler LJ. Fatigue of zirconia under cyclic loading in water and its implications for the design of dental bridges. *Dent Mater* 2007;23:106-114.
- 2) Yamashita D, Machigashira M, Miyamoto M, Takeuchi H, Noguchi K, Izumi Y et al. Effect of surface roughness on initial responses of osteoblast-like cells on two types of zirconia. *Dent Mater J* 2009;28:461-470.
- 3) 三浦宏之, 宮崎隆, 馬場一美, 澤田智慈. ナノジルコニアを活かしたオールセラミック修復. 第1版: 医歯薬出版; 2010. p.22-25.
- 4) Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR, Smith R. Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: where are we now? *Dent Mater* 2011;27:71-82.
- 5) Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater* 1999;15:426-433.
- 6) Guazzato M, Albakry M, Quach L, Swain MV. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced dental ceramic. *Dent Mater* 2005;21:454-463.
- 7) Sato H, Yamada K, Pezzotti G, Nawa M, Ban S. Mechanical properties of dental zirconia ceramics changed with sandblasting and heat treatment. *Dent Mater J* 2008;27:408-414.
- 8) Chai H, Kaizer M, Chughtai A, Tong H, Tanaka C, Zhang Y. On the interfacial fracture resistance of resin-bonded zirconia and glass-infiltrated graded zirconia. *Dent Mater* 2015;31:1304-1311.
- 9) Carrière D, Moreau M, Barboux P, Boilot JP, Spalla O. Modification of the surface properties of porous nanometric Zirconia particles by covalent grafting. *Langmuir* 2004 13;20:3449-3455.

- 10) Yang B, Barloi A, Kern M. Influence of air-abrasion on zirconia ceramic bonding using an adhesive composite resin. *Dent Mater* 2010;26:44-50.
- 11) Yun JY, Ha SR, Lee JB, Kim SH. Effect of sandblasting and various metal primers on the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic. *Dent Mater* 2010;26:650-658.
- 12) De Souza G, Hennig D, Aggarwal A, Tam LE. The use of MDP-based materials for bonding to zirconia. *J Prosthet Dent* 2014;112:895-902.
- 13) Piascik JR, Swift EJ, Thompson JY, Grego S, Stoner BR. Surface modification for enhanced silanation of zirconia ceramics. *Dent Mater* 2009;25:1116-1121.
- 14) Randon J, Huguet S, Piram A, Puy G, Demesmay C, Rocca JL. Synthesis of zirconia monoliths for chromatographic separations. *J Chromatogr A*. 2006;1109:19-25.

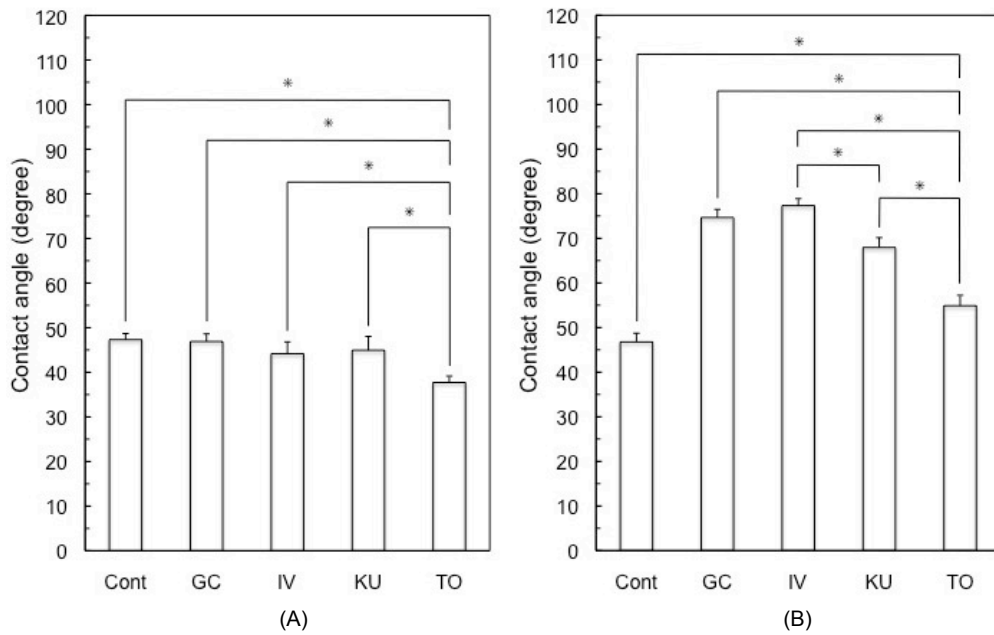


Fig. 1 The application effect of the primer of each adhesive system to the mirror-polished zirconia surface on the contact angle of a water drop, before and after THF wiping.

The number of specimen was 10 in each experimental group. (A): before THF wiping; (B): after THF wiping. Cont: non-treated; GC: treated with the primer for GC adhesive system; IV: treated with the primer for Ivoclar Vibadent adhesive system; KU: treated with the primer for Kuraray Noritake Dental adhesive system; TO: treated with the primer for Tokuyama adhesive system. Error bar represents the standard deviation (SD). Asterisks show a significant difference ($p < 0.05$).

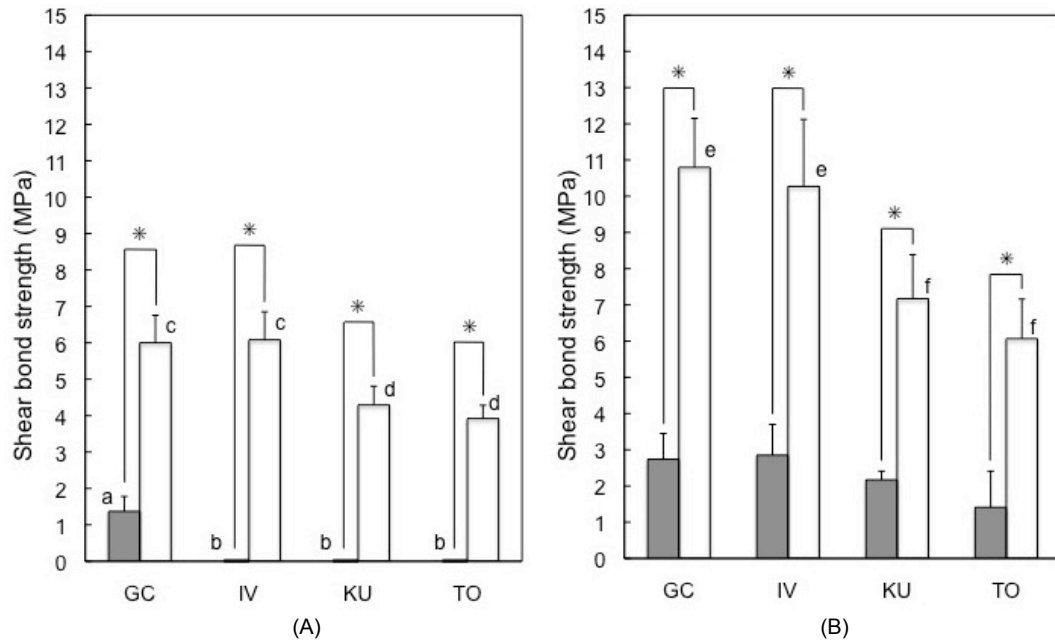


Fig. 2 The conditioning effect of the primer of each adhesive system on the shear bond strength of the resin to the mirror-polished surface, before and after sand-blasting.

The number of specimen was 10 in each experimental group. (A): before sand-blasting; (B): after sand-blasting. GC: GC adhesive system; IV: Ivoclar Vibadent adhesive system; KU: Kuraray Noritake Dental adhesive system; TO: Tokuyama adhesive system.

Gray blocks: without the primer; white blocks: with the primer for each adhesive system.

Error bar represents the standard deviation (SD). Asterisk and different character (a-b, and c-d, e-f) show a significant difference ($p < 0.05$).

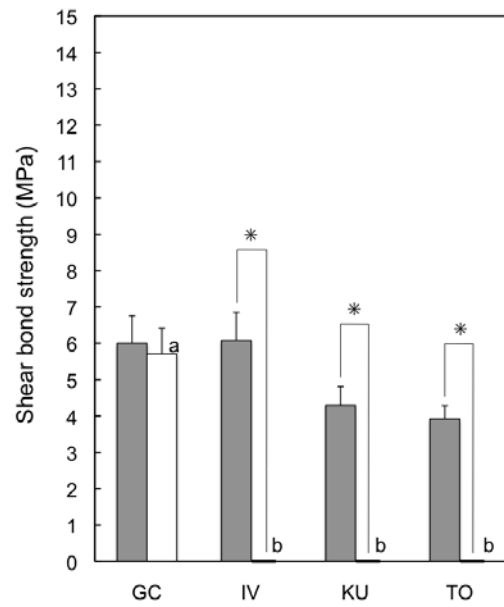


Fig. 3 The effect of the thermocycle on the shear bond strength of each adhesive system to the mirror-polished zirconia surface.

The number of specimen was 10 in each experimental group. GC: GC adhesive system; IV: Ivoclar Vibadent adhesive system; KU; Kuraray Noritake Dental adhesive system; TO: Tokuyama adhesive system. Gray blocks: before thermocycling; white blocks: after thermocycling. Error bar represents the standard deviation (SD). Asterisks and different character (a-b) show a significant difference ($p < 0.05$).

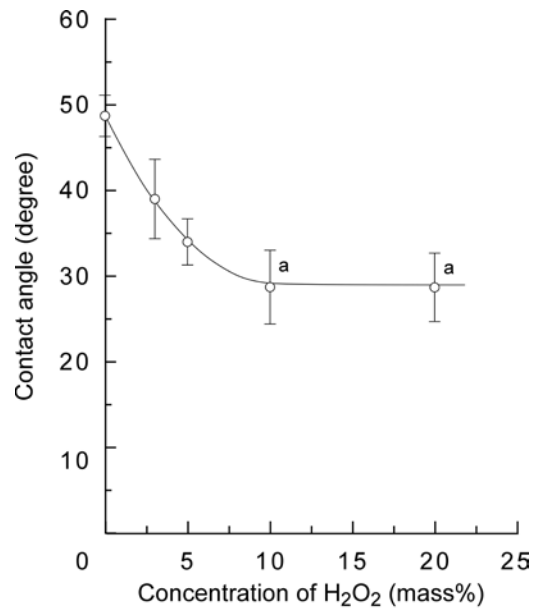


Fig. 4 Effect of the concentration of H₂O₂ on the contact angle of a water drop to the zirconia surface.

The number of specimens was 16 in each experimental group. Error bars represent standard deviations (SD). Same characters (a) show no significant difference ($p > 0.05$) by one-way ANOVA.

Fig. 5 Effect of the surface wettability of oxidized zirconia on the ability of the zirconia primer to enhance the bonding performance of the resin.

Here, we used a zirconia primer containing 10 $\mu\text{L}/\text{mL}$ tetra-n-propoxy zirconium and 13 $\mu\text{L}/\text{mL}$ water. The number of specimens was 16 in each experimental group. White circles, triangles, squares, diamonds and inverted triangles show the bond strength with the zirconia primer, and black circles, triangles, squares, diamonds and inverted triangles show the bond strengths without the zirconia primer. Error bars represent standard deviations (SD). Same characters (a and A) show no significant difference by one-way ANOVA ($p > 0.05$). Asterisks show significant differences observed between with and without the zirconia primer by t-test ($p < 0.05$).

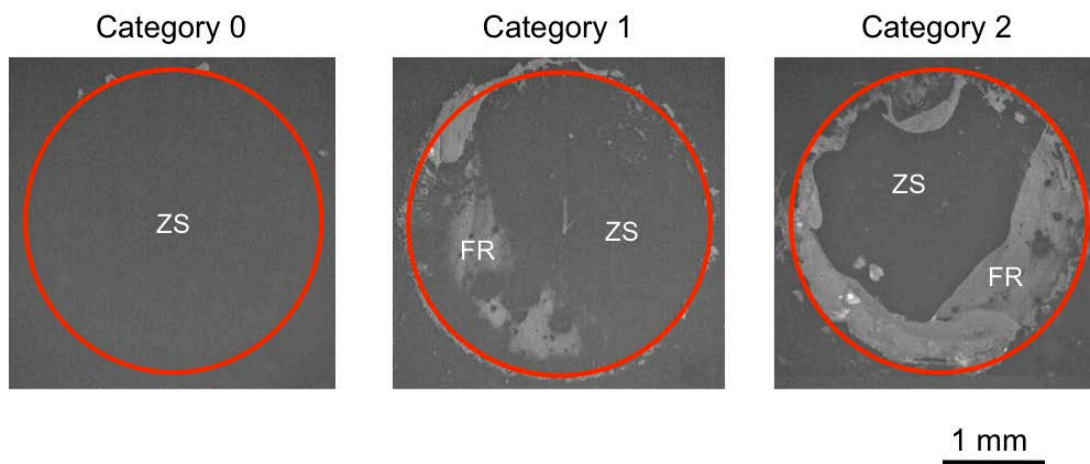


Fig. 6 Typical microscopic images of the fractured zirconia surface.

The magnification of the images is $\times 32$ -fold. The category in each image denotes the fracture type of the corresponding sample. FR shows Fracture and ZS shows the zirconia surface. Scale bar = 1 mm

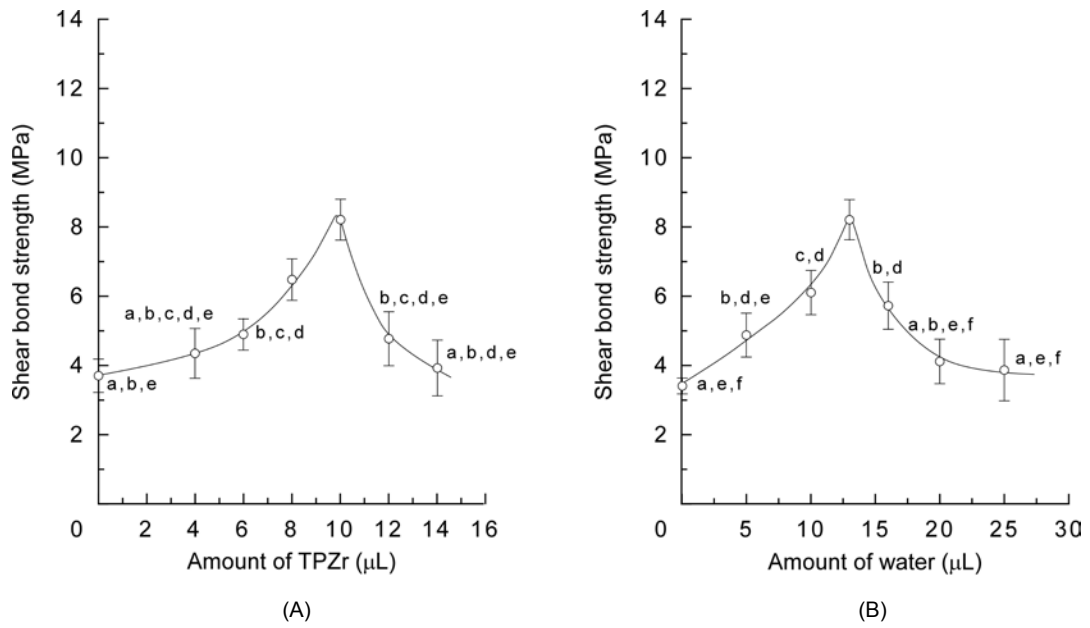


Fig. 7 Effects of the amount of TPZr (7A) added in the organic zirconium solution and the amount of water added in the activator solution (7B) on the zirconia bonding performance of the resin. Here, we used zirconia surfaces that had been oxidized by 10 mass% H₂O₂ as adherends, an organic zirconium solution containing 10 μl/mL TPZr (Figure 7A), and an organic zirconium solution containing 13 μl/mL water (Figure 7B). The number of specimens was 16 in each experimental group. Error bars represent standard deviations (SD). Same characters (a, b, c, d, e, f) show no significant differences by one-way ANOVA ($p > 0.05$).

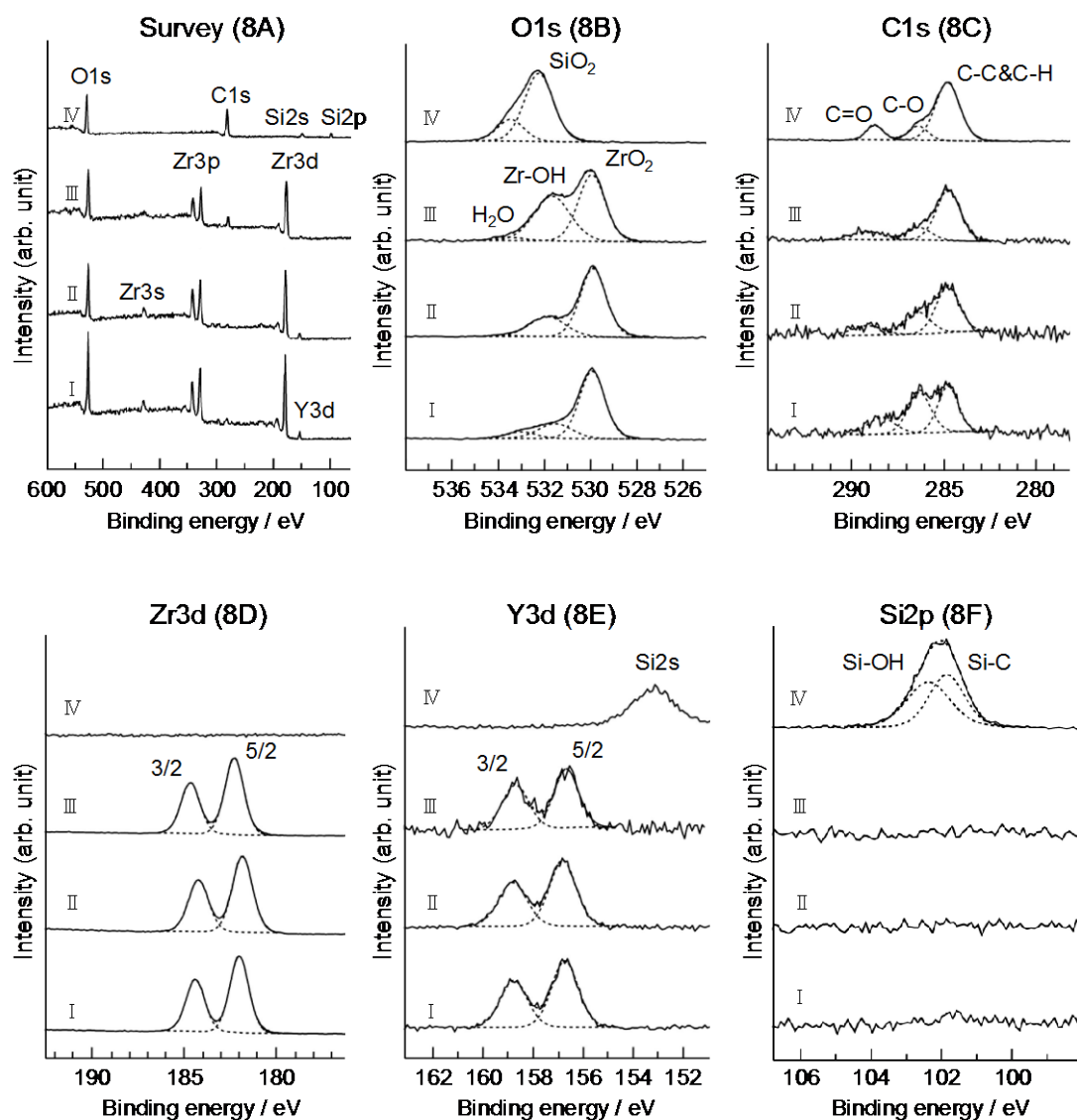


Fig. 8 Typical survey XPS spectra (8A) of the zirconia surface (I), the oxidized zirconia surface (II), the ZrO₂-functionalized surface (III) and the silane-modified surface (IV) and further detailed spectra of O1s (8B), C1s (8C), Zr3d (8D), Y3d (8E), and Si2p (8F) electron energy levels.

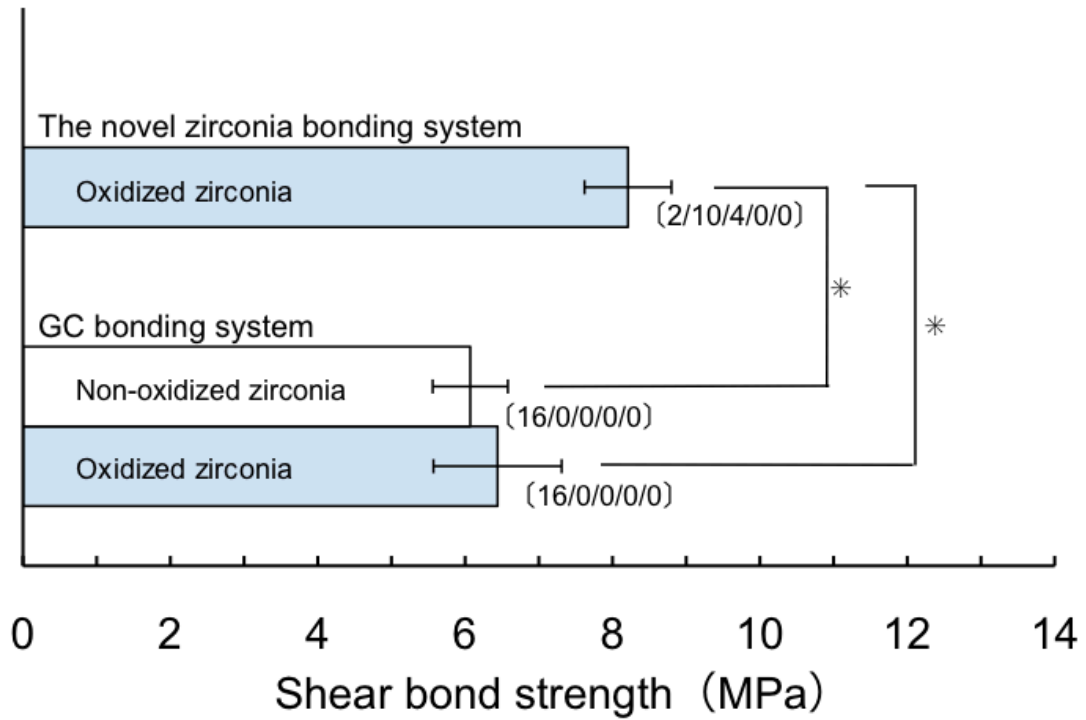


Fig. 9 Comparison of macro-shear bond strengths of the novel zirconia bonding system with GC bonding system.

The number of specimens was 16 in each experimental group. Error bars represent standard deviations (SD). Asterisks show significant differences by one-way ANOVA ($p < 0.05$).

[0/1/2/3/4]: Category 0: No resin remained on the zirconia surface (interfacial failure). Category 1: Less than one-quarter of the resin remained on the zirconia surface. Category 2: Less than one-half of the resin remained on the zirconia surface. Category 3: More than one-half of the resin remained on the zirconia surface. Category 4: All of the resin remained on the zirconia surface (cohesive failure).

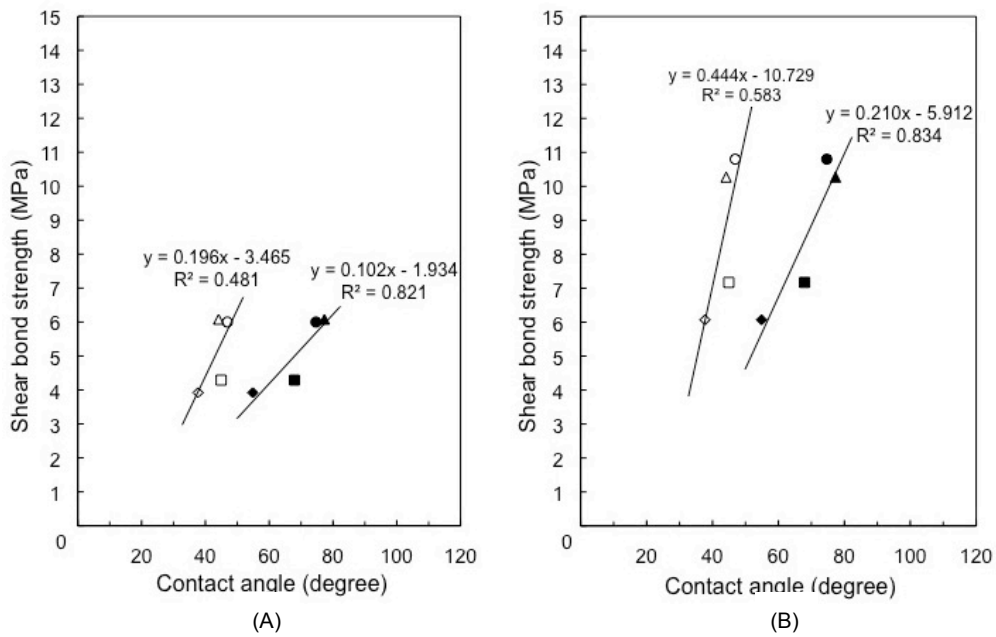


Fig. 10 Relationship between the contact angle, before and after THF wiping, and the shear bond strength of zirconia adhesive system.

The number of specimen was 10 in each experimental group. (A): without the sand-blasting; (B): with the sand-blasting. Before THF wiping; ○: GC system, △: Ivoclar Vivadent system, □: Kuraray Noritake Dental system, ◇: TOKUYAMA system. After THF wiping; ●: GC system, ▲: Ivoclar Vivadent system, ■: Kuraray Noritake Dental system, ◆: TOKUYAMA system.

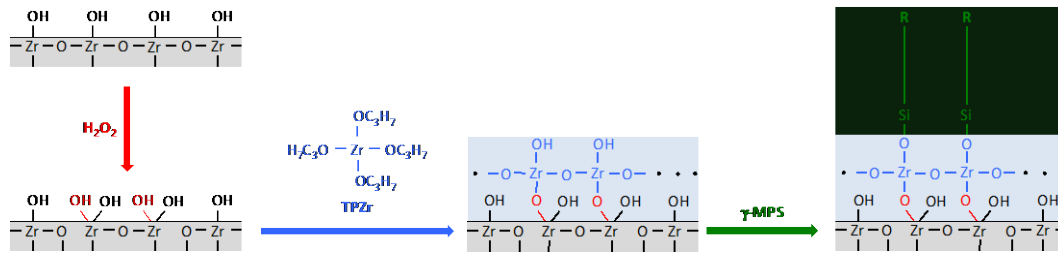


Fig. 11 Adhesive mechanism of our designed zirconia bonding system.

Table 1 Description of the materials used.

Material	Code
GC adhesive system	GC
Primer: Ceramic Primer	
Resin: Linkmax	
Ivoclar Vivadent adhesive system	IV
Primer: Monobond Plus	
Resin: Multilink Automix	
Kuraray adhesive system	KU
Primer: Clearfil Ceramic Primer Plus	
Resin: Panavia V5	
TOKUYAMA adhesive system	TO
Primer: Tokuyama Universal Primer	
Resin: ESTECCEM	

Table 2 Type of failure mode (Category: [1/2/3]) of the bound sample, by changing the surface treatment conditions.

	Type of failure mode			
	GC	IV	KU	TO
Sandbrast				
/Primer				
non/non	[10/0/0]	[10/0/0]	[10/0/0]	[10/0/0]
non/do	[10/0/0]	[10/0/0]	[10/0/0]	[10/0/0]
do/non	[10/0/0]	[10/0/0]	[10/0/0]	[10/0/0]
do/do	[0/6/4]	[0/7/3]	[1/8/1]	[4/6/0]

The number of bonded specimens was 10 in each experimental group.

[1/2/3]: Category 1: interfacial peeling of zirconia interface. Category 2: Mixed failure that becomes from cohesive failure of interfacial peeling and resin. Category 3: cohesive failure of resin.

Table 3 Effect of the surface wettability of the oxidized zirconia on the fracture type of bonded specimens (Category: [01/2/3/4]).

Concentration of H ₂ O ₂ (%)	Wettability (degree)	Fracture type	
		With	Without
0	48.7	[16/0/0/0/0]	[16/0/0/0/0]
3	39.0	[7/9/0/0/0]	[16/0/0/0/0]
5	33.4	[5/11/0/0/0]	[16/0/0/0/0]
10	28.7	[2/10/4/0/0]	[16/0/0/0/0]
20	28.7	[1/12/3/0/0]	[16/0/0/0/0]

The number of bonded specimens was 16 in each experimental group. With: With the zirconia primer; Without: Without the zirconia primer.

[0/1/2/3/4]: Category 0: No resin remained on the zirconia surface (interfacial failure). Category 1: Less than one-quarter of the resin remained on the zirconia surface. Category 2: Less than one-half of the resin remained on the zirconia surface. Category 3: More than one-half of the resin remained on the zirconia surface. Category 4: All of the resin remained on the zirconia surface (cohesive failure).

Table 4 Effect of the TPZr and water concentration on the fracture type of bonded specimens (Category: [0/1/2/3/4]).

Amount of TPZr (μL)	Fracture type	Amount of water (μL)	Fracture type
0	[16/0/0/0/0]	0	[16/0/0/0/0]
4	[16/0/0/0/0]	5	[6/10/0/0/0]
6	[10/5/1/0/0]	10	[4/12/0/0/0]
8	[7/8/1/0/0]	13	[2/10/4/0/0]
10	[2/10/4/0/0]	16	[5/11/0/0/0]
12	[12/4/0/0/0]	20	[15/1/0/0/0]
14	[16/0/0/0/0]	25	[15/1/0/0/0]

The number of bonded specimens was 16 in each experimental group.

[0/1/2/3/4]: Category 0: No resin remained on the zirconia surface (interfacial failure).

Category 1: Less than one-quarter of the resin remained on the zirconia surface. Category 2:

Less than one-half of the resin remained on the zirconia surface. Category 3: More than

one-half of the resin remained on the zirconia surface. Category 4: All of the resin remained

on the zirconia surface (cohesive failure).

Table 5A Relative peak intensity ratios of each element detected in the survey XPS spectra of zirconia surfaces.

	Zr	Y	Si	O	C	Y/(Zr+Y)
Zirconia surface	0.183	0.020	-	0.629	0.168	0.10
Oxidized zirconia surface	0.207	0.021	-	0.652	0.119	0.09
ZrO ₂ -functionalized surface	0.149	0.006	-	0.565	0.280	0.04
Silane-modified surface	-	-	0.035	0.326	0.639	-

Table 5B Relative peak intensity ratios of oxygen species detected in the O1s XPS spectra of zirconia surfaces.

	O ²⁻ (ZrO ₂)	-OH (Zr-OH)	SiO ₂	H ₂ O	Zr-OH/ZrO ₂
Zirconia surface	0.712	0.209	-	0.079	0.294
Oxidized Zirconia surface	0.705	0.283	-	0.012	0.401
ZrO ₂ -functionalized surface	0.511	0.459	-	0.030	0.898
Silane-modified surface	0.000	-	0.773	0.227	-

Table 5C Relative intensity ratios of carbon species detected in the C1s XPS spectra of zirconia surfaces.

	C-C&C-H	C-O	C=O	(C-O,C=O)/(C-C,C-H)
Zirconia surface	0.399	0.403	0.198	1.51
Oxidized zirconia surface	0.557	0.289	0.154	0.79
ZrO ₂ -functionalized surface	0.689	0.166	0.145	0.45
Silane-modified surface	0.737	0.127	0.135	0.36