

CAD/CAM コンポジットレジンブロックに対する  
表面処理の違いがレジンセメントの接着性に及ぼす影響

日本大学大学院歯学研究科歯学専攻

高橋 奈央

(指導：宮崎 真至 教授, 黒川 弘康 准教授)

## 概 要

CAD/CAM コンポジットレジンブロック (CAD/CAM ブロック) は高温かつ高压下で重合することでブロック状に成型されていることから、接着性レジンセメント (レジンセメント) との化学的接着に寄与する未反応モノマーがブロック内にはほとんど存在しない。したがって、レジンセメントとの接着性を獲得するためには、機械的な嵌合とともに化学的接着系を形成することが必要となる。しかし、CAD/CAM ブロックに用いられている無機質フィラーに関しては、粒径、形状あるいは含有量などが製品によって異なることから、表面処理の効果も異なるものと考えられる。そこで本論文の著者は、CAD/CAM ブロックの表面処理の違いがレジンセメントの接着強さに及ぼす影響について、剪断接着強さならびに表面自由エネルギーを指標として検討するとともに走査電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。

レジンセメントとしてブロック HC セム (松風) およびスーパーボンド C&B (サンメディカル) を、CAD/CAM ブロックとしてセラスマート (ジーシー) および VITA Enamic (VITA Zahnfabrik) を用いた。CAD/CAM ブロックを厚さ 2.0 mm で切出した後、常温重合レジンに包埋した。次いで、CAD/CAM ブロックの露出面を耐水性シリコンカーバイド (SiC) ペーパーを用いて順次研削した後、サンドブラストを 5 秒間、0.3 MPa の条件で行ったものを CAD/CAM 試片とした。

CAD/CAM 試片のサンドブラスト面に対して、ブロック HC セムではポーセレンプライマー (松風) を、スーパーボンド C&B では PZ プライマー (サンメディカル) を、それぞれ製造者指示条件で塗布した条件をシランカップリング処理 (SC) 群とした。一方、プロ

ック HC セムでは HC プライマー (松風) を, スーパーボンド C&B ではクイックモノマー液 (サンメディカル) とキャタリスト V (サンメディカル) を 4:1 の条件で攪拌して活性化液として調整したものを, 製造者指示条件で塗布した条件をプライマー処理 (PR) 群, および SC 群に対して HC プライマーあるいは活性化液を製造者指示条件で塗布した条件をシランカップリング処理+プライマー処理 (SC+PR) 群とした。

内径 2.38 mm, 高さ 3.0 mm の金属モールドを CAD/CAM 試片の各処理面に静置した後, ブロック HC セムでは製造者指示条件で練和したセメント泥を填塞, 30 秒間照射して硬化させた。スーパーボンド C&B では, ポリマー粉末 (混和クリア) と活性化液を製造者指示条件で混和した混和泥を填塞, 硬化させ, それぞれ接着試験用試片とした。接着試験用試片を 37°C の精製水中に 24 時間保管した後, 万能試験機 (Type 5500R, Instron) を用いてクロスヘッドスピード毎分 1.0 mm の条件で接着強さを測定した。

CAD/CAM 試片の各処理面および未処理面に対して, 表面自由エネルギー (SFE) が既知である 3 種類の液体を 1  $\mu$ l 滴下し, 全自動接触角計 (Drop master DM 500, 協和界面科学) を用いて接触角の測定を行い, total SFE ( $\gamma_s$ ) の各成分である分散 ( $\gamma_s^d$ ), 双極子 ( $\gamma_s^p$ ) および水素結合成分 ( $\gamma_s^h$ ) を算出した。なお, 得られた接着強さおよび SFE について, 等分散性を確認した後, 分散分析および Tukey HSD test を用いて有意水準 5% の条件で統計学的検定を行った。また, 接着試験と同様の条件で処理した試片を用いて接合界面および各処理面の SEM 観察を行った。

その結果, ブロック HC セムの SC 群の接着強さは, セラスマートで他群と比較して有意に低い値を示したのに対し, VITA Enamic では最も高い値を示した。また, SC 群におけ

る接合界面観察では、セラスマートでブロックとレジンセメントとの接合界面にギャップ形成が観察されたのに対し、VITA Enamic では良好な接合状態が観察された。さらに、CAD/CAM ブロックに対するサンドブラスト処理面の SEM 観察からは、セラスマートでは SiC ペーパーによる研削によって生じた切削片がブロック表面に残留する像が認められたのに対し、VITA Enamic ではフィラーが突出した微細な凹凸像が観察された。セラスマートは、シランコーティング技術の向上によってマトリックスレジン中にナノフィラーを均一分散させ、その無機質フィラー含有量を 71 wt%とした CAD/CAM ブロックである。一方、VITA Enamic は多孔質な長石質陶材にレジンモノマーを浸透させることで複合化した CAD/CAM ブロックであり、フィラー含有量は 86 wt%とされている。これら、CAD/CAM ブロックの構造あるいはフィラー含有量の違いが、サンドブラスト処理面におけるフィラーの露出状態に影響を及ぼすことで、シランカップリング処理の効果に違いが生じたものと考えられた。

スーパーボンド C&B における SC 群の接着強さは他群と比較して有意に低い値を示したが、CAD/CAM ブロック間における接着強さに有意差は認められなかった。PZ プライマーは、その組成にシランカップリング剤として  $\gamma$ -MPTS を、接着性モノマーとして MDP およびレジンモノマーとして MMA を含有している。したがって、 $\gamma$ -MPTS の作用によって CAD/CAM ブロックのヌレ性が向上するとともに、MDP および MMA がフィラーとマトリックスレジンに効果的に作用することで、CAD/CAM ブロックの種類にかかわらず比較的安定した接着強さを示したものと考えられた。

シランカップリング処理が CAD/CAM ブロックの  $\gamma_s$  に及ぼす影響では、ブロック HC セ



ムの SC 群の  $\gamma_s$  は、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても他群と比較して有意に高い値を示した。ポーセレンプライマーに含有されている  $\gamma$ -MPTS は、分子鎖の一端にあるメトキシ基が加水分解することでシラノール基を生成し、これがシロキサン結合を生成することでフィラーと強固な結合を形成する。ブロック HC セムの SC 群は、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても、未処理群と比較して有意に高い  $\gamma_s^h$  および  $\gamma_s^p$  を示したことから、ポーセレンプライマーが塗布されたことによって、CAD/CAM ブロック表面のヌレ性が向上したことが示唆された。一方、ポーセレンプライマーが塗布されたにもかかわらず、ブロック HC セムのセラスマートに対する接着強さは 3.2 MPa と低かった。ブロック HC セムは、含有されているフィラーの粒度分布が広く、レジンセメントのフローが比較的高いことを特徴としている。したがって、サンドブラスト処理による CAD/CAM ブロック表面での凹凸形成が不十分な場合には、機械的嵌合の獲得が困難となったためにセラスマートの SC 群における接着強さに影響を及ぼした可能性が考えられた。

スーパーボンド C&B の SC 群の  $\gamma_s$  は、未処理群と比較してセラスマートでは有意差は認められないものの、VITA Enamic では有意に低下した。 $\gamma$ -MPTS は、溶液中の酸あるいは接着性モノマーの存在によって活性化することで効果を発揮する。すなわち、ポーセレンプライマーではマレイン酸が、PZ プライマーでは MDP のリン酸基が電離することによって  $\gamma$ -MPTS のメトキシ基が加水分解し、シラノール基を生成する。一方、酸の電離は酸解離定数によって表されるが、リン酸基とマレイン酸において異なる値を有している。この、MDP とマレイン酸の酸解離定数の違いが  $\gamma$ -MPTS の活性化に影響したために、各レジンセメントにおける SC 群の  $\gamma_s$  に違いが生じた可能性が考えられた。

ブロック HC セムの PR 群および SC+PR 群の接着強さは、セラスマートで SC 群と比較して有意に向上したのに対し、VITA Enamic では低下する傾向を示した。HC プライマーは、UDMA および MMA などを含むことでレジンモノマーの分子量を適正化し、CAD/CAM ブロックのマトリックスレジンに浸透することによって接着性を獲得するプライマーである。そのため、VITA Enamic に比較してマトリックスレジンを多く含有しているセラスマートで有効に作用したものと考えられた。

スーパーボンド C&B の PR 群および SC+PR 群の接着強さは、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても SC 群と比較して有意に向上するとともに、接着試験後の破壊形式も SC+PR 群で CAD/CAM ブロックの凝集破壊が大勢を占めた。CAD/CAM ブロックの表面処理に活性化液を用いた場合、活性化液のレジンモノマーである MMA は、その分子量が小さいことから CAD/CAM ブロックのマトリックスレジン中に容易に浸透する。さらに、MMA とスーパーボンド C&B の PMMA の溶解度パラメーターが近似しているところから親和性が高く、これらが接着強さの向上に寄与したものと考えられた。

プライマー処理が CAD/CAM ブロックの  $\gamma_s$  に及ぼす影響では、いずれの CAD/CAM ブロックにおいてもブロック HC セムの PR 群および SC+PR 群は SC 群と比較して有意に低い値を示したのに対し、スーパーボンド C&B の PR 群および SC+PR 群では有意に高い値を示した。HC プライマーは、CAD/CAM ブロックとレジンセメントとの良好な接着強さを獲得するために UDMA を含有している。したがって、HC プライマーによって形成されたプライマー層は疎水性を示すことから、これがブロック HC セムの PR 群および SC+PR 群の  $\gamma_s$  に影響を及ぼしたものと考えられた。

本実験の結果から、レジンセメントの CAD/CAM ブロックへの接着強さは、CAD/CAM ブロックの種類ならびに表面処理の違いに影響を受けることが明らかとなった。したがって、CAD/CAM ブロックで製作された歯冠修復物の装着にあたっては、CAD/CAM ブロックの組成や構造的な特徴を考慮してレジンセメントを選択するとともに、適切な表面処理を選択することが重要であることが示された。

なお、本論文は原著論文 Takahashi N, Yabuki C, Kurokawa H, Takamizawa T, Kasahara Y, Saegusa M, Suzuki M, Miyazaki M. Influence of surface treatment on bonding of resin luting cement to CAD/CAM composite blocks. Dent Mater J 2020; 39: 834-843. を基幹論文とし、これに CAD/CAM ブロック処理面の SEM 画像を新たに加えることによって総括したものである。

## 緒 言

近年、臼歯部に対して CAD/CAM コンポジットレジンブロック (CAD/CAM ブロック) を用いて製作された歯冠修復物を装着する頻度が増加している。この CAD/CAM ブロックは、臼歯部への応用に耐えうる機械的強度を具備するためにフィラーを高密度に含有させるとともに、加熱加圧重合によってマトリックスレジンの重合性の向上が図られている<sup>1-4)</sup>。このように、CAD/CAM ブロックは高温かつ高圧下で重合することでブロック状に成型されているため、CAD/CAM 冠の装着に用いられる接着性レジンセメント (レジンセメント) との化学的接着に寄与する未反応モノマーがブロック内にはほとんど存在しないことになる<sup>5)</sup>。そこで、CAD/CAM ブロックとの接着においては、機械的な嵌合とともに無機質フィラーとの化学的接着系を形成することが重要となる<sup>6,7)</sup>。しかし、CAD/CAM ブロックに用いられている無機質フィラーに関しては、粒径、形状、含有量あるいは粒度分布などが製品によって異なることから、表面処理の効果も異なることが予想される<sup>8)</sup>。すなわち、CAD/CAM ブロックへの表面処理が異なれば、これがレジンセメントの接着性に影響を及ぼすものと考えられるが、その詳細については不明な点が多い<sup>9)</sup>。

そこで本論文の著者は、CAD/CAM ブロックの表面処理の違いがレジンセメントの接着強さに及ぼす影響について、剪断接着強さとともに表面自由エネルギーを指標として検討した。さらに、CAD/CAM ブロックとレジンセメントとの接合界面ならびに表面処理後の CAD/CAM ブロックの形態的变化を、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、考察資料とした。

## 材料および方法

### 1. 供試材料および照射器

レジンセメントとしてブロック HC セム (松風) およびスーパーボンド C&B (サンメディカル) を, CAD/CAM ブロックとしてセラスマート (ジーシー) および VITA Enamic (VITA Zahnfabrik) を用いた (Table 1)。

可視光線照射器として Optilux 501 (Kerr) を用い, その光強度が  $800 \text{ mW/cm}^2$  以上であることを Curing Radiometer (Model 100, Demetron) で確認した。

### 2. CAD/CAM 試片の製作

CAD/CAM ブロックを, 精密低速切断機 (Isomet 1000, Buehler) を用いて台座に対して垂直に厚さ 2.0 mm で切出した後, 常温重合レジン (トレレジンII, 松風) に包埋した。次いで, CAD/CAM ブロックの露出面を耐水性シリコンカーバイド (SiC) ペーパー P120 および P400 を研磨装置 (Ecomet 4, Buehler) を用いて順次研削した。この研削面に対して, 10 mm の距離からノズルを垂直に保持してサンドブラスト (アルミナ粒子:  $50 \mu\text{m}$ ) を 10 秒間, 0.3 MPa の条件で行った後にスリーウェイシリンジを用いて乾燥し, これを CAD/CAM 試片とした。

### 3. CAD/CAM ブロックの表面処理

CAD/CAM 試片のサンドブラスト面に対して, 以下の条件で表面処理を行った。

- 1) シランカップリング処理 (SC) 群: ブロック HC セムではポーセレンプライマー (松風) を, スーパーボンド C&B では PZ プライマー (サンメディカル) を, それぞれ製造者指示条件で塗布した。

- 2) プライマー処理 (PR) 群: ブロック HC セムでは HC プライマー (松風) を, スーパーボンド C&B では, クイックモノマー液 (サンメディカル) とキャタリスト V (サンメディカル) を 4 : 1 の条件で攪拌して活性化液として調整したものを, それぞれ製造者指示条件で塗布した。
- 3) シランカップリング処理+プライマー処理 (SC+PR) 群: SC 群に対して, ブロック HC セムでは HC プライマーを, スーパーボンド C&B では活性化液を, それぞれ製造者指示条件で塗布した。

#### 4. 接着試験

内径 2.38 mm, 高さ 3.0 mm の金属モールドの内面をサンドブラスト処理した後, CAD/CAM 試片の各処理面に静置し, Ultradent 接着試験用治具を用いて固定した。この金属モールドに, ブロック HC セムでは製造者指示条件で練和したセメント泥を填塞, 30 秒間照射して硬化させたものを接着試験用試片とした。スーパーボンド C&B ではポリマー粉末 (混和クリア) と活性化液を製造者指示条件で混和した混和泥を填塞, 硬化させたものを接着試験用試片とした。

接着試験用試片を 37°C の精製水中に 24 時間保管した後, 万能試験機 (Type 5500R, Instron) を用いてクロスヘッドスピード毎分 1.0 mm の条件で接着強さを測定した。なお, 各条件における試片数は 10 個とした。

接着試験後の試片の破壊形式を判定するために, 破断面を光学顕微鏡を用いて 20 倍の倍率で観察した。破壊形式の判定は, CAD/CAM ブロックあるいはレジンセメントの露出が 70% 以上のものを界面破壊, CAD/CAM ブロックあるいはレジンセメントの付着が 70% 以

上のものをそれぞれの凝集破壊として分類，評価した。

## 5. 表面自由エネルギー (SFE)

接着試験と同様の条件でシランカップリング剤あるいはプライマーを塗布した処理面を，アセトンおよび蒸留水で15秒間ずつ交互洗浄を3回繰り返して行い，これを接触角測定用試片とした。SFEが既知の液体として，1-ブロモナフタレン，ジヨードメタンおよび蒸留水を使用した。接触角の測定は，全自動接触角計（Drop master DM 500，協和界面科学）を用い，セシルドロップ法で各液滴を1 $\mu$ l滴下し，装置に付属するソフトウェア（FAMAS，協和界面科学）を用いて $\theta/2$ 法で測定した。なお，各条件における試片数は10個とし，未処理面についても同様に測定を行った。

SFEと接触角の関係は，接着仕事量を $W_{SL}$ ，液体のSFEを $\gamma_L$ ，個体のSFEを $\gamma_S$ および接触角を $\theta$ としたとき，次の拡張Fowkesの理論式で定義される<sup>10)</sup>。

$$W_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos\theta)$$

この理論式を用いて，各条件におけるtotal SFE ( $\gamma_S$ )の各成分である分散 ( $\gamma_S^d$ )，双極子 ( $\gamma_S^p$ ) および水素結合成分 ( $\gamma_S^h$ ) を，次に示す理論式から算出した。

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2(\gamma_L^d \cdot \gamma_S^d)^{1/2} - 2(\gamma_L^p \cdot \gamma_S^p)^{1/2} - 2(\gamma_L^h \cdot \gamma_S^h)^{1/2}$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p + \gamma_S^h$$

## 6. SEM 観察

レジンセメントとCAD/CAMブロックの接合界面を観察するために，接着試験用試片と同様に製作した試片をエポキシ樹脂（Epon 812，日新 EM）に包埋し，硬化させた。次い

で、精密低速切断機を用いて注水下で縦断し、この面を SiC ペーパーおよびダイヤモンドペースト (DP-Paste, Struers) を用いて順次研磨して観察面とした。

接合界面の観察は、アルゴンイオンエッチング (EIS-200ER, エリオニクス) を 30 秒間行った後、イオンコーター (Quick Coater Type SC-701, サンヨー電子) で金蒸着した試片について、フィールドエミッション SEM (ERA-8800FE, エリオニクス) を用いて、加速電圧 10 kV の条件で観察した。また、接触角測定用試片と同様に製作した試片を用いて、CAD/CAM ブロックの各処理面についても観察した。

## 7. 統計処理

得られた接着強さおよび SFE について、等分散性を確認した後、分散分析および Tukey HSD test を用いて有意水準 5% の条件で統計学的検定を行った。

## 成 績

CAD/CAM ブロックの表面処理の違いが、ブロック HC セムの接着強さおよび接着試験後の破壊形式に及ぼす影響の成績を Table 2 に示した。セラスマートに対する接着強さは 3.2~17.6 MPa であり、SC 群と比較して PR 群および SC+PR 群で有意に高い値を示した。一方、VITA Enamic に対する接着強さは 15.9~18.5 MPa であり、SC 群で他群に比較して最も高い値を示した。接着試験後の破壊形式は、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても、SC 群で界面破壊が大勢を占めたのに対し、PR 群および SC+PR 群では CAD/CAM ブロックの凝集破壊が多く認められた。また、ブロック HC セムの接着強さを CAD/CAM ブロック間で比較すると、SC 群ではセラスマートと比較して VITA Enamic で有意に高い値を示



したものの、PR 群および SC+PR 群では、CAD/CAM ブロック間における接着強さに有意差は認められなかった。

CAD/CAM ブロックの表面処理の違いが、スーパーボンド C&B の接着強さおよび接着試験後の破壊形式に及ぼす影響の成績を Table 3 に示した。CAD/CAM ブロックの種類にかかわらず、接着強さは SC 群と比較して他群で有意に向上し、SC+PR 群で最も高い値を示した。接着試験後の破壊形式は、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても SC 群および PR 群で界面破壊が大勢を占めたのに対し、SC+PR 群では CAD/CAM ブロックの凝集破壊が増加する傾向を示した。また、スーパーボンド C&B の接着強さを CAD/CAM ブロック間で比較すると、いずれの表面処理においても有意差は認められなかった。

ブロック HC セムの表面処理の違いが、total SFE ( $\gamma_s$ ) に及ぼす影響の成績を Fig. 1 に示した。セラスマートの  $\gamma_s$  は  $53.7\sim 63.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  であり、表面処理を行うことで未処理群 (SiC ペーパー研削面) の  $\gamma_s$  ( $51.3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) と比較して高くなる傾向を示し、SC 群で他の表面処理群と比較して有意に高い値を示した。一方、VITA Enamic の  $\gamma_s$  は  $55.1\sim 69.1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  であり、未処理群の  $\gamma_s$  ( $58.4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) と比較して SC 群で有意に高い値を示したものの、PR 群および SC+PR 群では有意差は認められなかった。 $\gamma_s$  を構成する各成分で比較すると、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても分散成分 ( $\gamma_s^d$ ) が支配的であり、この値は表面処理の違いによる影響は認められなかった。一方、SC 群の双極子成分 ( $\gamma_s^p$ ) および水素結合成分 ( $\gamma_s^h$ ) は、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても未処理群と比較して有意に高い値を示した。

スーパーボンド C&B の表面処理の違いが、 $\gamma_s$  に及ぼす影響の成績を Fig. 2 に示した。い

いずれの CAD/CAM ブロックにおいても、PR 群および SC+PR 群の  $\gamma_s$  および  $\gamma_s^d$  は、SC 群と比較して有意に高い値を示した。

ブロック HC セムと CAD/CAM ブロックとの接合界面における SEM 像を Fig. 3 に示した。SC 群ではセラスマートとの接合界面でギャップが散在している像が観察されるとともに、ブロック内の一部に亀裂の進展が認められた。一方、VITA Enamic ではギャップの形成は認められず、緊密な接合状態を示した。PR 群および SC+PR 群では、いずれの CAD/CAM ブロックに対しても緊密な接合状態を示すとともに、1~3  $\mu\text{m}$  程度のプライマー層が観察されるとともに、プライマー層内にレジンセメントのフィラーが分散している像が観察された。

スーパーボンド C&B と CAD/CAM ブロックとの接合界面における SEM 像を Fig. 4 に示した。SC 群および PR 群では、いずれの CAD/CAM ブロックとの接合界面においてもギャップが散在している像が観察されたのに対し、SC+PR 群では緊密な接合状態が観察された。

CAD/CAM ブロック処理面の SEM 像を Fig. 5, 6 に示した。研削された CAD/CAM ブロック表面をサンドブラスト処理すると、セラスマートでは SiC ペーパーによる研削痕は消失したものの、ブロック表面にマトリックスレジンが一部残留する像が観察された。これに対して、VITA Enamic ではサンドブラスト処理によってフィラーが突出し、微細な凹凸像が観察された。SC 群では、CAD/CAM ブロックの種類にかかわらず、いずれのシランカップリング剤で処理した場合においてもブロック表面の凹凸は不明瞭となったが、その傾向は PZ プライマーで処理した条件で顕著であった。PR 群および SC+PR 群では、

CAD/CAM ブロックの種類にかかわらず、いずれのプライマーにおいても凹凸は不明瞭となり、とくに HC プライマーで処理した群で平坦な表面性状を示した。

## 考 察

CAD/CAM ブロックは、重合開始剤として過酸化物を用いたコンポジットレジンを加熱重合するとともに加圧成型することで、機械的強度を向上させた材料である<sup>11)</sup>。したがって、CAD/CAMブロックを用いて製作された歯冠修復物の耐摩耗性ならびに色調安定性は、従来から使用されている硬質レジンジャケット冠用レジンと比較して飛躍的に向上している<sup>12)</sup>。一方、その歯冠修復物の装着においては、ブロック中の未反応モノマーとの化学的接着性が期待できないことから<sup>11)</sup>、レジンセメントとの接着性を獲得するために機械的嵌合とともに無機質フィラーとの化学的接着を目的として、サンドブラスト処理とともにシランカップリング剤の塗布が行われている<sup>13)</sup>。しかし、CAD/CAM ブロックに用いられているフィラーに関しては、表面処理、粒径、形状あるいは含有量などが製品によって異なるとともに、CAD/CAM ブロック被着面におけるフィラーの露出状態は多くの因子の影響を受けると考えられる。そこで、製品によっては CAD/CAM ブロックのマトリックスレジンとの接着を目的として、メチルメタクリレート (MMA) を含有した接着性プライマーが用いられている<sup>14)</sup>。一方、CAD/CAM ブロックの表面処理に MMA を用いた場合、その接着性はシランカップリング処理を行った場合とは異なる可能性が考えられるものの、その詳細は不明である。そこで、CAD/CAM ブロックの表面処理の違いがレジンセメントの接着強さに及ぼす影響について、剪断接着強さを測定するとともに SFE を指標として検討した。

その結果、ブロック HC セムの SC 群の接着強さはセラスマートで 3.2 MPa であり、PR 群および SC+PR 群と比較して有意に低い値を示したのに対し、VITA Enamic では 18.5 MPa と最も高い値を示した。この結果は、SC 群における接合界面観察からも形態的な違いとして認められ、セラスマートではブロックとレジンセメントとの接合界面にギャップ形成が観察されたのに対し、VITA Enamic では良好な接合状態が観察された。また、CAD/CAM ブロックに対するサンドブラスト処理面の SEM 観察からは、セラスマートでは SiC ペーパーによる研削によって生じた切削片がブロック表面に残留する像が認められたのに対し、VITA Enamic ではフィラーが突出した微細な凹凸像が観察された。セラスマートは、シランコーティング技術の向上によってマトリックスレジン中にナノフィラーを均一分散させ、その無機質フィラー含有量を 71 wt%とした CAD/CAM ブロックである<sup>14)</sup>。一方、VITA Enamic は低密度に焼成した多孔質な長石質陶材にレジンモノマーを浸透させることで複合化した CAD/CAM ブロックであり、フィラー含有量は 86 wt%とされている<sup>14)</sup>。これら、CAD/CAM ブロックの構造あるいはフィラー含有量の違いが、サンドブラスト処理面におけるフィラーの露出状態に影響を及ぼすことで、シランカップリング処理の効果に違いが生じたものと考えられた<sup>15)</sup>。

スーパーボンド C&B における SC 群の接着強さは、セラスマートで 11.6 MPa、VITA Enamic で 11.3 MPa であり、PR 群および SC+PR 群と比較して有意に低い値を示したが、CAD/CAM ブロック間における接着強さに有意差は認められなかった。PZ プライマーは、その組成にシランカップリング剤として  $\gamma$ -MPTS を、接着性モノマーとして MDP およびレジンモノマーとして MMA を含有している。したがって、 $\gamma$ -MPTS の作用によって CAD/CAM

ブロックのヌレ性が向上するとともに、MDP および MMA がフィラーとマトリックスレジ  
ンに効果的に作用することで<sup>16)</sup>、CAD/CAM ブロックの種類にかかわらず比較的安定した  
接着強さを示したものと考えられた。また、この結果は接着試験後の破壊形式でブロック  
の凝集破壊が散見されたことと一致するものであった。

シランカップリング処理が CAD/CAM ブロックの total SFE ( $\gamma_s$ ) に及ぼす影響では、ブ  
ロック HC セムの SC 群の  $\gamma_s$  は、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても他群と比較して  
有意に高い値を示した。また、この結果は  $\gamma_s$  を構成する水素結合成分 ( $\gamma_s^h$ ) と双極子成分  
( $\gamma_s^p$ ) が、未処理群のそれらと比較して有意に高い値を示したことによるものであった。  
ポーセレンプライマーに含有されているシランカップリング剤の  $\gamma$ -MPTS は、分子鎖の一  
端にあるメトキシ基が加水分解することでシラノール基を生成し、これが CAD/CAM ブロ  
ックのフィラー表面の OH 基と脱メタノール縮合あるいはシラノール基と脱水縮合反応を  
生じ、シロキサン結合を生成することでフィラーと強固な結合を形成する<sup>17)</sup>。ブロック HC  
セムの SC 群は、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても未処理群と比較して有意に高い  
 $\gamma_s^h$  および  $\gamma_s^p$  を示したことから、ポーセレンプライマーが塗布されたことによって  
CAD/CAM ブロック表面のヌレ性が向上したことが示唆された。一方、ポーセレンプライ  
マーが塗布されたにもかかわらず、ブロック HC セムのセラスマートに対する接着強さは  
3.2MPa と低かった。ブロック HC セムは、含有されているフィラーの粒度分布が広く、ナ  
ノサイズの不定形フィラーとともにマイクロサイズの球状フィラーが高密度に充填されて  
おり、レジンセメントのフローは比較的高いことを特徴としている。したがって、サンドブ  
ラスト処理による CAD/CAM ブロック表面での凹凸形成が不十分な場合では、機械的嵌合

の獲得が困難となったためにセラスマートの SC 群における接着強さに影響を及ぼした可能性が考えられた<sup>18)</sup>。

スーパーボンド C&B の SC 群の  $\gamma_s$  は、セラスマートでは未処理群と比較して有意差は認められないものの、VITA Enamic では有意に低下し、ブロック HC セムの SC 群における  $\gamma_s$  とは異なる傾向を示した。 $\gamma$ -MPTS は、溶液中の酸あるいは接着性モノマーの存在によって活性化することで効果を発揮する<sup>17)</sup>。すなわち、ポーセレンプライマーではマレイン酸が、PZ プライマーでは MDP のリン酸基が電離することによって  $\gamma$ -MPTS のメトキシ基が加水分解し、シラノール基を生成する。一方、酸の電離は酸解離定数によって表されるが、リン酸基とマレイン酸において異なる値を有している<sup>19)</sup>。この、MDP とマレイン酸の酸解離定数の違いが  $\gamma$ -MPTS の活性化に影響したために、各レジンセメントにおける SC 群の  $\gamma_s$  に違いが生じた可能性が考えられた。

次いで、ブロック HC セムの PR 群および SC+PR 群の接着強さは、セラスマートで SC 群と比較して有意に向上したのに対し、VITA Enamic では低下する傾向を示した。HC プライマーは、UDMA および MMA などを含むことでレジンモノマーの分子量を適正化し、CAD/CAM ブロックのマトリックスレジンを浸透することによって接着性を獲得するプライマーである<sup>20)</sup>。そのため、VITA Enamic に比較してマトリックスレジンを多く含有しているセラスマートで有効に作用したものと考えられた。

スーパーボンド C&B の PR 群および SC+PR 群の接着強さは、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても SC 群と比較して有意に向上するとともに、接着試験後の破壊形式も SC+PR 群で CAD/CAM ブロックの凝集破壊が大勢を占めた。CAD/CAM ブロックの表面処理に

モノマー液とキャタリスト V を混和した活性化液を用いた場合、活性化液のレジンモノマーである MMA は、その分子量が小さいことから CAD/CAM ブロックのマトリックスレジン中に容易に浸透する<sup>21, 22)</sup>。さらに、MMA とスーパーボンド C&B の PMMA の溶解度パラメーターが近似しているところから親和性が高く、これらが接着強さの向上に寄与した<sup>23)</sup>ものと考えられた。

プライマー処理が CAD/CAM ブロックの  $\gamma_s$  に及ぼす影響では、いずれの CAD/CAM ブロックにおいてもブロック HC セムの PR 群および SC+PR 群では SC 群と比較して有意に低い値を示したのに対し、スーパーボンド C&B の PR 群および SC+PR 群では有意に高い値を示した。HC プライマーは、CAD/CAM ブロックとレジンセメントとの間に質の高い接着界面を形成することで良好な接着強さを獲得するために UDMA を含有している。この UDMA は、構造内にウレタン結合を有することから、強靱かつ吸水などによる劣化の少ない接合界面の形成が可能となる<sup>23)</sup>。したがって、HC プライマーによって形成されたプライマー層は疎水性を示すことから、これがブロック HC セムの PR 群および SC+PR 群の  $\gamma_s$  に影響を及ぼしたものと考えられた。

本実験の結果から、レジンセメントの CAD/CAM ブロックへの接着強さは、CAD/CAM ブロックの種類ならびに表面処理の違いに影響を受けることが明らかとなった。したがって、CAD/CAM ブロックで製作された歯冠修復物の装着にあたっては、CAD/CAM ブロックの組成や構造的な特徴を考慮してレジンセメントを選択するとともに、適切な表面処理を選択することが重要であることが示された。

## 結 論

CAD/CAM ブロックへの表面処理の違いがレジンセメントの接着強さに及ぼす影響について、剪断接着強さならびに表面自由エネルギーという観点から検討するとともに、接合界面および各処理面の SEM 観察を行った結果、以下の結論を得た。

1. ブロック HC セムの CAD/CAM ブロックへの接着強さは、セラスマートで PR 群および SC+PR 群と比較して SC 群で有意に低い値を示したものの、VITA Enamic では SC 群で最も高い値を示した。一方、スーパーボンド C&B の CAD/CAM ブロックへの接着強さは、ブロックの種類にかかわらず、SC 群と比較して PR 群および SC+PR 群で有意に高い値を示した。
2. ブロック HC セムの表面自由エネルギーは、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても、PR 群および SC+PR 群と比較して SC 群で有意に高い値を示した。一方、スーパーボンド C&B の表面自由エネルギーは、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても、SC 群と比較して PR 群および SC+PR 群で有意に高い値を示した。
3. ブロック HC セムと CAD/CAM ブロックとの接合界面観察からは、SC 群でセラスマートとの接合界面にギャップの形成が観察されたものの、PR 群および SC+PR 群では、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても緊密な接合状態を示した。一方、スーパーボンド C&B と CAD/CAM ブロックとの接合界面観察からは、SC 群および PR 群で、いずれの CAD/CAM ブロックにおいてもギャップの形成が観察されたものの、SC+PR 群では緊密な接合状態を示した。
4. CAD/CAM ブロックに対するサンドブラスト処理面の SEM 像からは、セラスマートで



SiC ペーパーによる研削で生じた切削片がブロック表面に残存する像が観察されたのに対し、VITA Enamic ではフィラーの突出による微細な凹凸像が観察された。また、シランカップリングおよびプライマー処理によってブロック表面の凹凸は小さくなる傾向が認められた。

## 文 献

- 1) Nguye JF, Migonney V, Ruse ND, Sadoun M. Resin composite blocks via high-pressure high-temperature polymerization. *Dent Mater* 2012; 28: 529-534.
- 2) Alamoush RA, Silikas N, Salim NA, Al-Nasrawi S, Satterthwaite JD. Effect of the composition of CAD/CAM composite blocks on mechanical properties. *Biomed Res Int* 2018; 2018: 4893143.
- 3) Yamaguchi S, Kani R, Kawakami K, Tsuji M, Inoue S, Lee C, Kiba W, Imazato S. Fatigue behavior and crack initiation of CAD/CAM resin composite molar crowns. *Dent Mater* 2018; 34: 1578-1584.
- 4) Rosentritt M, Krifka S, Strasser T, Preis V. Fracture force of CAD/CAM resin composite crowns after in vitro aging. *Clin Oral Investig* 2020; 24: 2395-2401.
- 5) Engler MLPD, Güth JF, Keul C, Erdelt K, Edelhoff D, Liebermann A. Residual monomer elution from different conventional and CAD/CAM dental polymers during artificial aging. *Clin Oral Investig* 2020; 24: 277-284.
- 6) Lise DP, Van Ende A, De Munck J, Vieira LCC, Baratieri LN, Van Meerbeek B. Microtensile bond strength of composite cement to novel CAD/CAM materials as a function of surface treatment and aging. *Oper Dent* 2017; 42: 73-81.
- 7) Barutçigil K, Barutçigil Ç, Kul E, Özarslan MM, Buyukkaplan US. Effect of different surface treatments on bond strength of resin cement to a CAD/CAM restorative material. *J Prosthet Dent* 2019; 28: 71-78.
- 8) Yu H, Özcan M, Yoshida K, Cheng H, Sawase T. Bonding to industrial indirect composite blocks:

- A systematic review and meta-analysis. *Dent Mater* 2020; 36: 119-134.
- 9) Nihei T, Ohkubo C, Nishiyama Y, Tsubota Y, Koizumi H, Maseki T, Miyazaki M. A report on the clinical use of bonding systems for coronal restorations produced from CAD/CAM resin blocks. *Dent Mater J* 2020; 39: 531-533.
  - 10) Hata T, Kitazato Y, Saito T. Estimation of the surface energy of polymer solids. *J Adhes* 1987; 21: 177-194.
  - 11) Mainjot AK, Dupont NM, Oudkerk JC, Dewael TY, Sadoun MJ. From artisanal to CAD-CAM blocks: State of the art of indirect composites. *J Dent Res* 2016; 95: 487-495.
  - 12) Miura S, Fujisawa M. Current status and perspective of CAD/CAM-produced resin composite crowns: A review of clinical effectiveness. *Jpn Dent Sci Rev* 2020; 56: 184-189.
  - 13) Higashi M, Matsumoto M, Kawaguchi A, Miura J, Minamino T, Kabetani T, Takeshige F, Mine A, Yatani H. Bonding effectiveness of self-adhesive and conventional-type adhesive resin cements to CAD/CAM resin blocks. Part I: Effects of sandblasting and silanization. *Dent Mater J* 2016; 35: 21-28.
  - 14) Sulaiman TA. Materials in digital dentistry-A review. *J Esthet Restor Dent* 2020; 32: 171-181.
  - 15) Peumans M, Valjakova EB, De Munck J, Mishevskva CB, Van Meerbeek B. Bonding effectiveness of luting composites to different CAD/CAM materials. *J Adhes Dent* 2016; 18: 289-302.
  - 16) Shinohara A, Taira Y, Sawase T. Effects of tributylborane activated adhesive and two silane agents on bonding computer-aided design and manufacturing (CAD/CAM) resin composite. *Odontology* 2017; 105: 437-442.

- 17) Matinlinna JP, Lung CYK, Tsoi JKH. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review. *Dent Mater* 2018; 34: 18-28.
- 18) Bähr N, Keul C, Edelhoff D, Eichberger M, Roos M, Gernet W, Stawarczyk B. Effect of different adhesives combined with two resin composite cements on shear bond strength to polymeric CAD/CAM materials. *Dent Mater J* 2013; 32: 492-501.
- 19) Aoki N, Kimoto S, Tanimura H, Nishiyama N, Aida M. Effects of degree of dissociation of acid used on hydrolytic durability of ceramic primer. *Dent Mater J* 2014; 33: 614-620.
- 20) Hagino R, Mine A, Kawaguchi-Uemura A, Tajiri-Yamada Y, Yumitate M, Ban S, Miura J, Matsumoto M, Yatani H. Adhesion procedures for CAD/CAM indirect resin composite block: A new resin primer versus a conventional silanizing agent. *J Prosthodont Res* 2020; 64: 319-325.
- 21) Stawarczyk B, Trottmann A, Hämmerle CH, Özcan M. Adhesion of veneering resins to polymethylmethacrylate based CAD/CAM polymers after various surface conditioning methods. *Acta Odontol Scand* 2013; 71: 1142-1148.
- 22) Shinagawa J, Inoue G, Nikaido T, Ikeda M, Burrow MF, Tagami J. Early bond strengths of 4-META/MMA-TBB resin cements to CAD/CAM resin composite. *Dent Mater J* 2019; 38: 28-32.
- 23) Peutzfeldt A. Resin composites in dentistry: The monomer systems. *Eur J Oral Sci* 1997; 105: 97-116.

## 表および図

Table 1 List of materials used in this study and their main composition

<b>Resin cement (Lot No.)</b>	<b>Composition</b>	<b>Manufacturer</b>
Block HC Cem (011601)	PasteA: UDMA, fluoroaluminosilicate glass, glass powder, reaction initiator PasteB: UDMA, HEMA, carboxylic acid-based monomer, phosphonic acid-based monomer, zirconium silicate, reaction initiator	Shofu
Super-Bond C&B  Super-Bond L-Type Clear (RG1) Super-Bond Quick Monomer (MV2) Super-Bond Catalyst V (MT21F)	Poly (MMA)  MMA, 4-META  TBB, TBB-O, hydrocarbon	Sun Medical
<b>CAD/CAM resin block (Lot No.)</b>	<b>Composition (filler contents)</b>	<b>Manufacture</b>
Cerasmart (1702211)	Organic part: UDMA, Bis-MEPP, DMA Inorganic part: Silica, barium glass, SiO <sub>2</sub> (71wt%)	GC
VITA Enamic (65360)	Organic part: UDMA, TEGDMA Inorganic part: Glass ceramic (SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CaO <sub>2</sub> ) sintered network (86wt%)	VITA Zahnfabrik
<b>Silane coupling agent (Lot No.)</b>	<b>Composition</b>	<b>Manufacturer</b>
Porcelain Primer (071528)	Anhydrous ethanol, silane coupling agent, anhydrous maleic acid, others	Shofu
PZ Primer (A: RG1, B: RF1)	A: MMA, MDP, other B: MMA, silane coupling agent	Sun Medical
<b>Primer (Lot No.)</b>	<b>Composition</b>	<b>Manufacture</b>
HC Primer (031603))	UDMA, MMA, acetone, polymerization initiator, others	Shofu
Super-Bond activated liquid	Quick Monomer mixed with Catalyst V	Sun Medical

UDMA: urethane dimethacrylate, HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate, MMA: methyl methacrylate,  
4-META: 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride, TBB: tri-*n*-butyl borane,  
Bis-MEPP: 2,2-bis(4-methacryloxyphenyl)propane, DMA: dimethacrylate,  
TEGDMA: triethyleneglycol dimethacrylate, MDP: 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate.

Table 2 Influence of surface treatment of CAD/CAM resin block on bond strength of Block HC Cem

Group	Cerasmart	VITA Enamic	<i>p</i> -value
SC	3.2 (2.1) <sup>a</sup> [10/0/0]	18.5 (1.6) <sup>a</sup> [10/0/0]	<0.001
PR	14.8 (2.5) <sup>b</sup> [0/0/10]	16.5 (2.1) <sup>ab</sup> [0/0/10]	0.347
SC+PR	17.6 (1.5) <sup>c</sup> [0/0/10]	15.9 (1.2) <sup>b</sup> [0/0/10]	0.347

Unit: MPa, n = 10, values in parenthesis indicate standard deviations.

SC: silane coupling agent application, PR: primer application.

Within CAD/CAM resin block, means with the same lower-case letter are not significantly different ( $p > 0.05$ ).

*p*-value indicates the comparison between different CAD/CAM resin composite.

[Fracture mode]: [interface failure/ cohesive failure in resin cement/ cohesive failure in CAD/CAM resin block]

Table 3 Influence of surface treatment of CAD/CAM resin block on bond strength of Super-Bond C&B

Group	Cerasmart	VITA Enamic	<i>p</i> -value
SC	11.6 (0.9) <sup>a</sup> [6/0/4]	11.3 (1.0) <sup>a</sup> [6/0/4]	0.996
PR	14.1 (1.3) <sup>b</sup> [8/0/2]	14.8 (2.0) <sup>b</sup> [8/0/2]	0.854
SC+PR	15.6 (1.5) <sup>b</sup> [4/0/6]	16.0 (1.1) <sup>b</sup> [4/0/6]	0.985

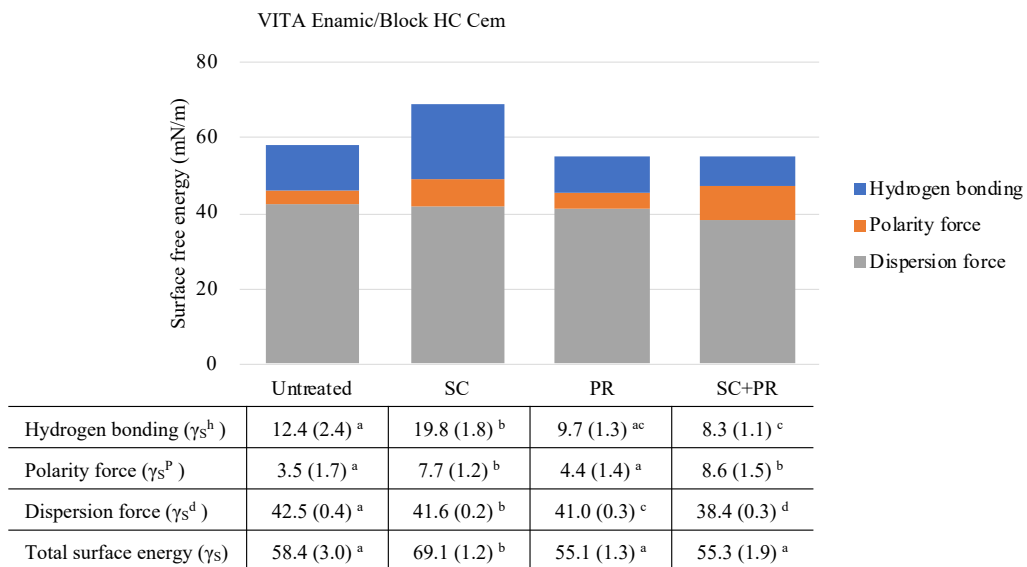
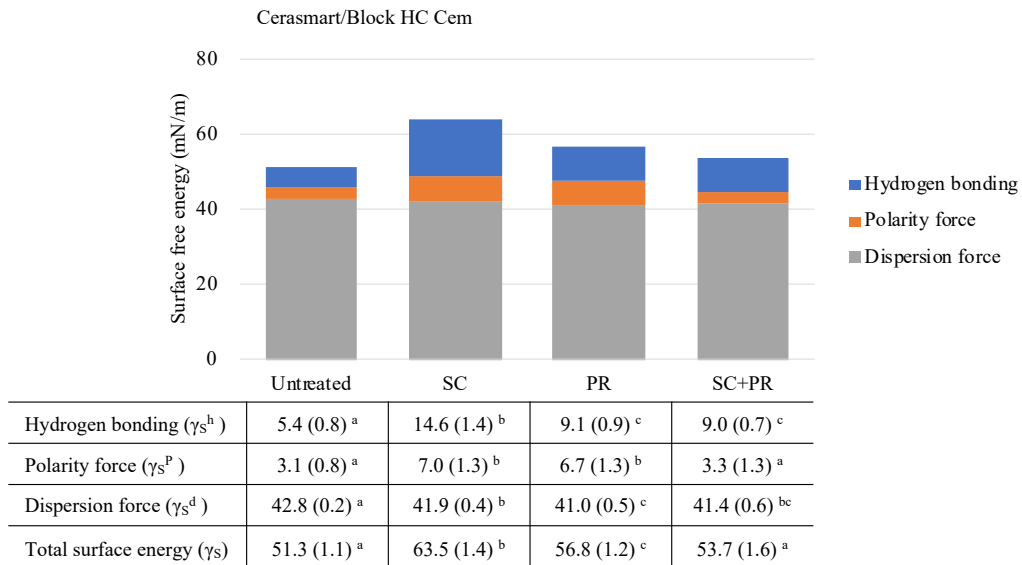
Unit: MPa, n = 10, values in parenthesis indicate standard deviations.

SC: silane coupling agent application, PR: primer application.

Within CAD/CAM resin block, means with the same lower-case letter are not significantly different ( $p > 0.05$ ).

*p*-value indicates the comparison between different CAD/CAM resin composite.

[Fracture mode]: [interface failure/ cohesive failure in resin cement/ cohesive failure in CAD/CAM resin block]

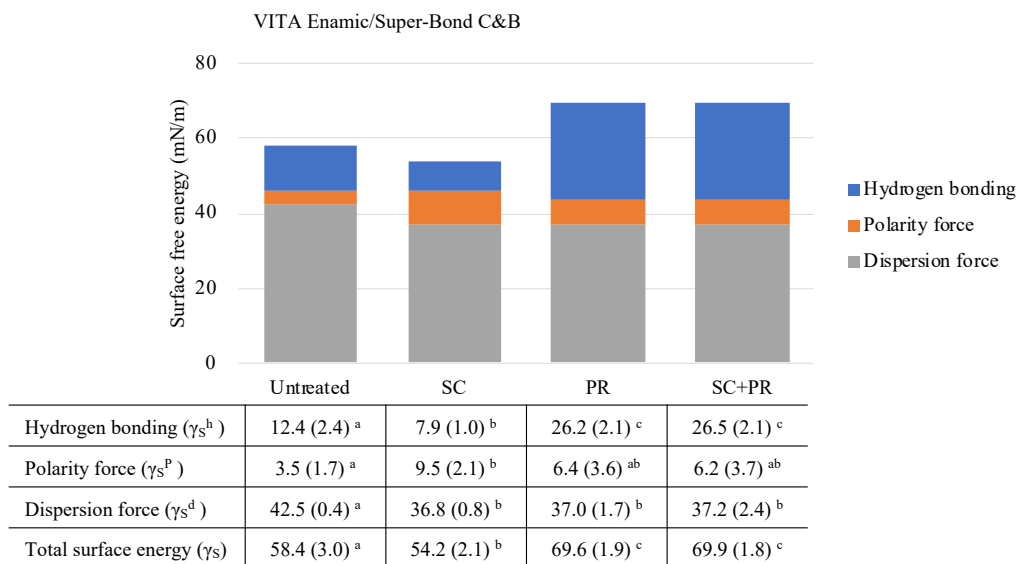
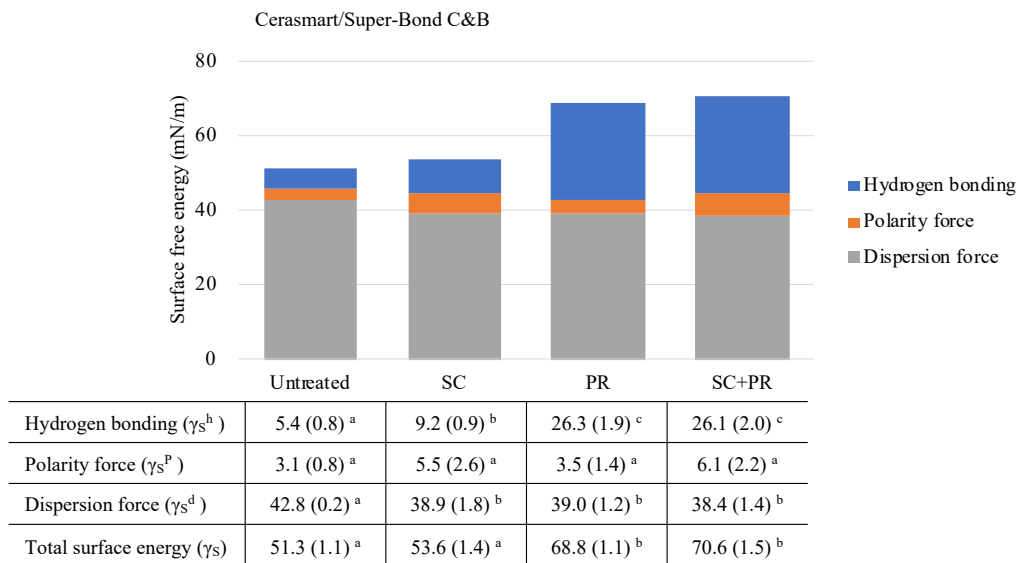


n = 10, values in parenthesis indicate standard deviations.

Within surface free energy components, means with the same lower-case letter are not significantly different ( $p > 0.05$ ).

Fig. 1 The total SFE, and their components of CAD/CAM resin blocks in different surface treatments (Block HC Cem group) (SC: silane coupling agent application, PR: primer application).





n = 10, values in parenthesis indicate standard deviations.  
 Within surface free energy components, means with the same lower-case letter are not significantly different ( $p > 0.05$ ).

Fig. 2 The total SFE, and their components of CAD/CAM resin blocks in different surface treatments (Super-Bond C&B group) (SC: silane coupling agent application, PR: primer application).

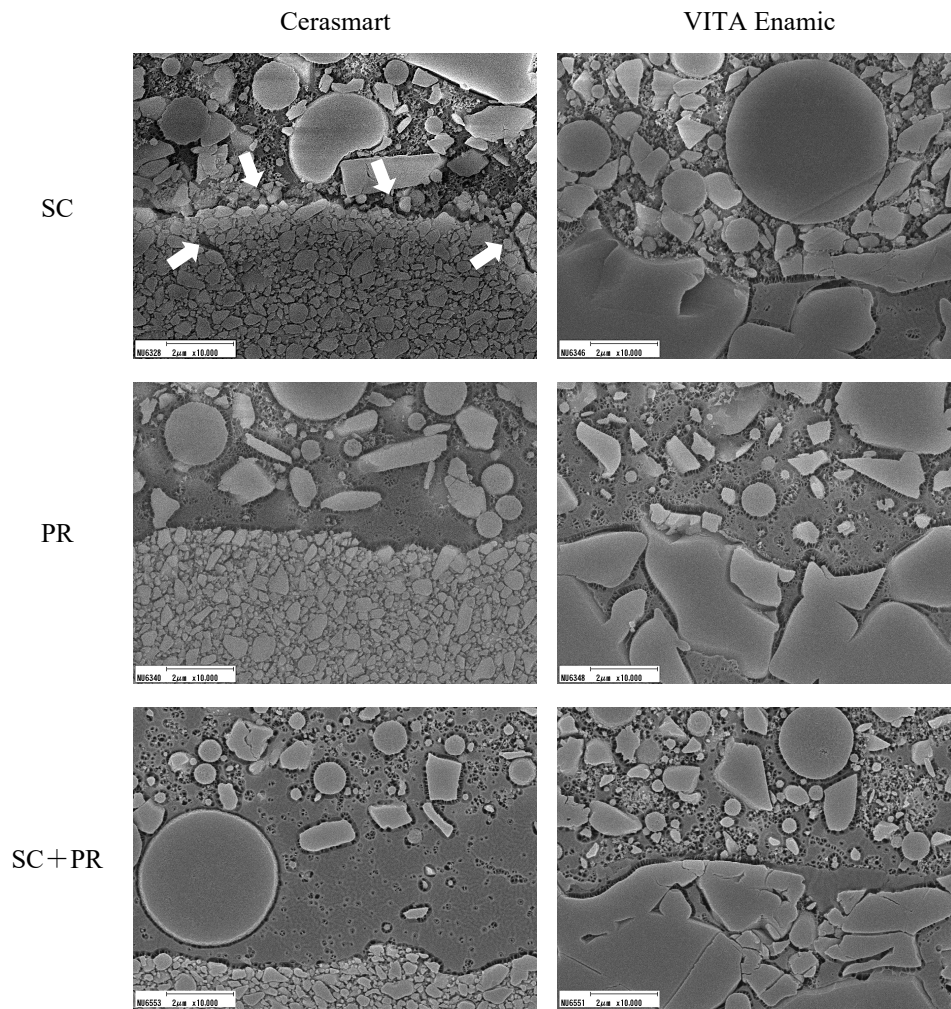


Fig. 3 SEM observation of Block HC Cem-CAD/CAM resin block interface (SC: silane coupling agent application, PR: primer application). Arrows indicate gaps between cement and CAD/CAM composite block.

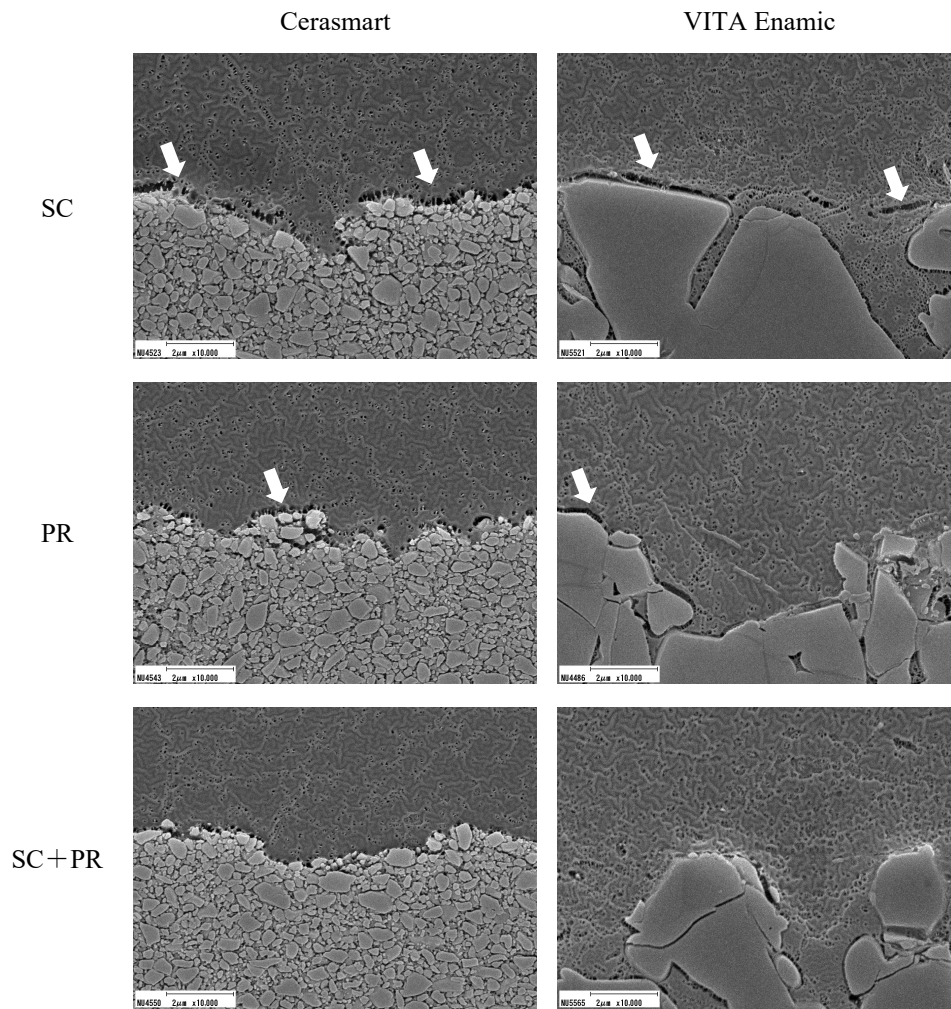
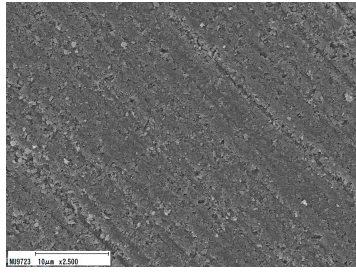
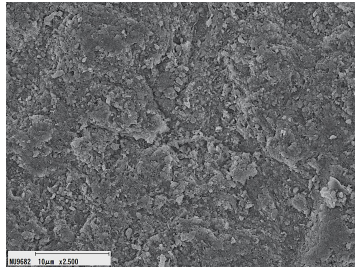


Fig. 4 SEM observation of Super-Bond C&B-CAD/CAM resin block interface (SC: silane coupling agent application, PR: primer application). Arrows indicate gaps between cement and CAD/CAM composite block.

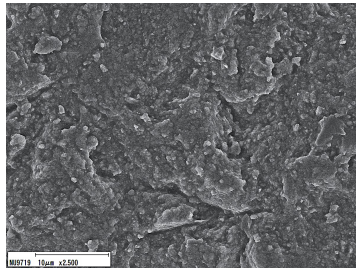


Ground with SiC paper

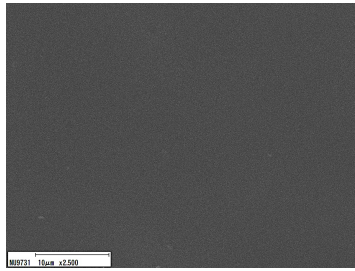


Sandblasted surface

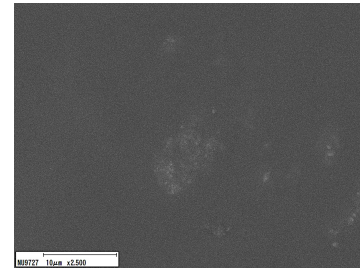
Block HC Cem



SC

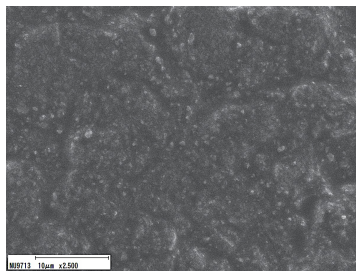


PR

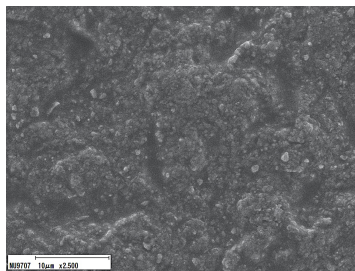


SC + PR

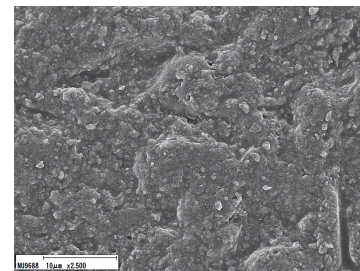
Super-Bond C&B



SC

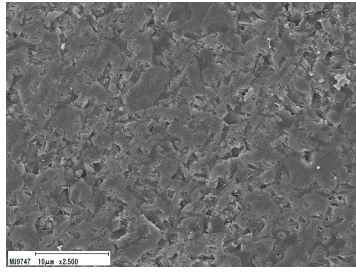


PR

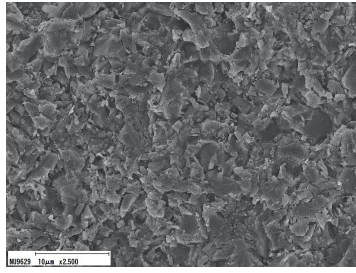


SC + PR

Fig. 5 Representative SEM images of each treated surfaces (Cerasmart)  
(SC: silane coupling agent application, PR: primer application).

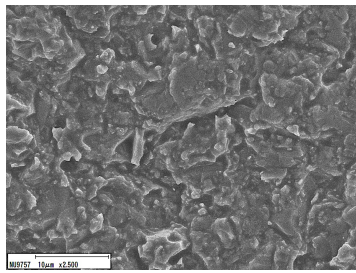


Ground with SiC paper

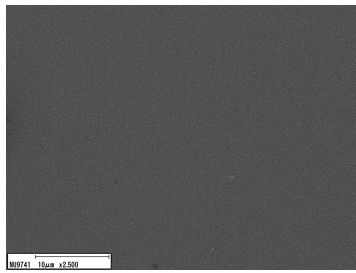


Sandblasted surface

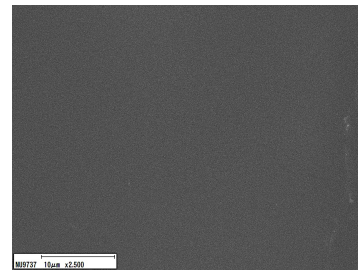
Block HC Cem



SC

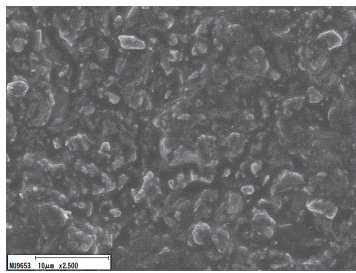


PR

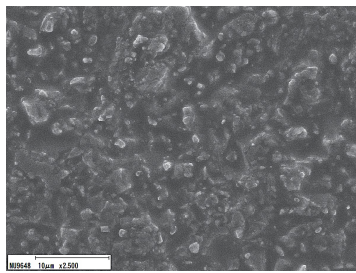


SC + PR

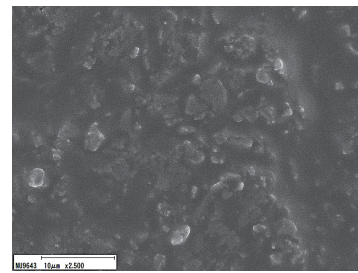
Super-Bond C&B



SC



PR



SC + PR

Fig. 6 Representative SEM images of each treated surfaces (VITA Enamic)  
(SC: silane coupling agent application, PR: primer application).