

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25463030

研究課題名(和文) 接着耐久性の優れた象牙質 - 接着性レジンセメント - セラミックの接着システムの構築

研究課題名(英文) Development of ceramic adhesive system of resin to dentin with a high bond durability

研究代表者

會田 雅啓 (AIDA, Masahiro)

日本大学・松戸歯学部・教授

研究者番号：40147715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ジルコニア接着システムを改良しその接着機構を明らかにすることを目的とした。試作ジルコニアプライマーはテトラ-n-プロポキシジルコニウムと水を、シランプライマーはγ-MPSと塩酸を用いた。試作ジルコニウムプライマーを過酸化水素水で酸化したZr表面に塗布した後シランプライマーを作用させレジンセメントを接着した。接着強さの測定とXRP分析を行った。10μLのジルコニウムアルコキシドと13μLの水から成る試作ジルコニウムプライマーを10%以上の過酸化水素水で酸化したZr面に作用させた場合、8.2MPaの最大接着強さを示し新しいジルコニア接着システムは従来のセラミックプライマーより高い接着強さを示した。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to develop a zirconia bonding system and clarify its adhesion mechanism. A zirconia primer was prepared using tetra-n-propoxy zirconium and water. A silane primer was prepared using γ-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane and hydrochloric acid. After the zirconia primer was applied to the oxidized zirconia surface, the silane primer was applied to the ZrO₂-layer and resin cement was applied to the silane-modified layer. Shear bond strengths was measured. X-ray Photoelectron Spectroscopy analyses were performed. When the zirconia primer, consisting of 10μL zirconium alkoxide and 13μL water, was applied to the zirconia surface that had been oxidized by H₂O₂ above 10%, the maximum bond strength of 8.2 Mpa was obtained. The novel zirconia bonding system enhanced the bonding performance of the resin, and showed a greater bond strength than a MDP-based ceramic primer.

研究分野：医歯薬学

キーワード：ジルコニア 過酸化水素水 ジルコニアアルコキシド 接着強さ シラン

1. 研究開始当初の背景

本研究の当初の目的は、申請者らがこれまでにやってきた研究課題：「新規セラミックプライマーを用いたセラミックに対するレジンの接着システムの構築（基盤研究(C)、平成 11~12、16~17）」および「新規セルフエッチングプライマーを用いた象牙質に対するレジンの接着システムの構築（基盤研究(C)、平成 18~19、20~22）」の成果をもとに、「セラミック 接着性レジンセメント - 象牙質の効果的な接着システム」を構築することであった。しかし、「新規セルフエッチングプライマーを用いた象牙質に対するレジンの接着システムの構築（基盤研究(C)、平成 18~19、20~22）」で開発した新規セルフエッチングプライマーはレジン築造を目的としたものであり、プライマー処理した象牙質にボンディング材を塗布し、光重合させた後、築造用レジンを用いるものであった。そのため、試作したセルフエッチングプライマーで処理した象牙質に直接レジンセメント接着させても、その接着強さは 0.3~7.1 MPa と非常に低く、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。そこで、光重合型のワンステップボンディング材を試作し、レジンセメントの象牙質接着性を検討したところ、15 MPa 以上の高い接着強さが得られた。しかし、光透過性の低いセラミックスを象牙質に強固に接着させるためには、化学重合型およびディアルキウアー型のワンステップボンディング材を調製することが不可欠と考え、重合開始剤を種々検討したが、開発には至らなかった。

そのため、レジンセメントを化学的に接着させることが困難とされているジルコニアに着目し、新規ジルコニア接着システムの構築を行うこととした。

2. 研究の目的

本研究では、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、市販ジルコニア接着プライマーの有用性について検討するとともに、レジンセ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構築することを目的とした。

3. 研究の方法

(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、エアードライして、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、エアードライして被着面とした(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)。

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	

2) 方法

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 秒間エアードライし、プライマー処理を行った。

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(Control)。

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ーンリング(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 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プ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を接着して作製した 20 個の試験体を 2 つの群に大別した。一方は、37 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 温水中に 24 時間浸漬した後、5 と 60 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プラスト面にレジンを直接接着し、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。

圧縮せん断接着強さの測定：37 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。

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。

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なった。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) ジルコニア接着システムの開発

1) 材料

ジルコニア (Aadva Zirconia ディスク NT、ジーシー) を #10000 のラッピングフィルムシート (3M) にて、鏡面研磨し、実験に用いた。

2) 方法

2 液性のジルコニアプライマーの調整：A 液は有機ジルコニウム化合物 (ZA-45、マツモトファインケミカル) 10 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 13 μL をイソプロパノール 1 mL に溶解して作製した。

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

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% の濃度に調整した H₂O₂ に 60、6 時間浸漬した。その後、H₂O₂ 処理ジルコニア面を蒸留水にて十分洗浄し、被着面とした。

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 水溶液で処理したジルコニア面に対する水の接触角を測定した。

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被着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。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し、大気中で 3 分間放置した後、60 秒間エアードライした。つぎに、シランプライマー処理面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、H₂O₂ 処理ジルコニア面にシランプライマーを直接作用させた試験体、ジルコニア研磨面および 10% H₂O₂ 処理ジルコニア面に Ceramic Primer II (CP) で処理した試験体を作製した。各実験群の試験体数は 16 個とした。

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。

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、破壊様式の分類を行った。破壊の様式は、つぎの 5 つとした。Category 0 はジルコニア表面での界面剥離、Category 1 は 1/4 以下のレジン凝集破壊、Category 2 は 1/4~1/2 のレジン凝集破壊、Category 3 は 1/2 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。

3) 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。

4. 研究成果

(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のジルコニア接着に及ぼす影響

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 (Control) 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 プライマーで処理すると、接触角はそれぞれ約 45° を示し、Cont との有差は認められなかった (Fig. 1A、 $p > 0.05$)。しかし、TO プライマーで処理した場合には接触角は約 37° と、最も低い値を示した ($p < 0.05$)。

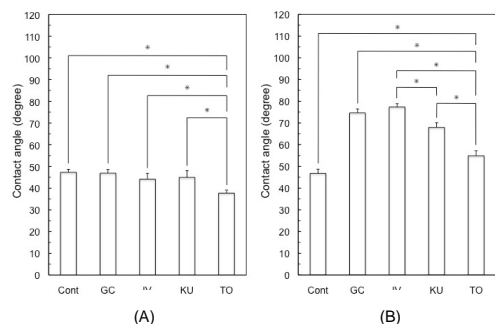


Fig. 1 The application effect of the primer of each adhesive system to the mirror-polished zirconia surface on the contact angle of a water drop, before and after THF wiping.

(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 ($p < 0.05$).

一方、プライマー処理したジルコニア面を 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た (Fig. 1AB、 $p < 0.05$)。TO は約 55°、KU は約 68°、GC は約 75°、IV は約 77° を示した。GC の接触角は IV との有差を示さなかったが ($p > 0.05$)、TO は他のプライマーよりも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プ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プ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 の接着強さは約 1.5 MPa であったが、IV、KU、TO 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、TO 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により異なり、TO、KU、GC、IV の順に増加した (Fig. 2A)。接着強さは 4~6 MPa の範囲で、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。

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、TO、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 ($p >$

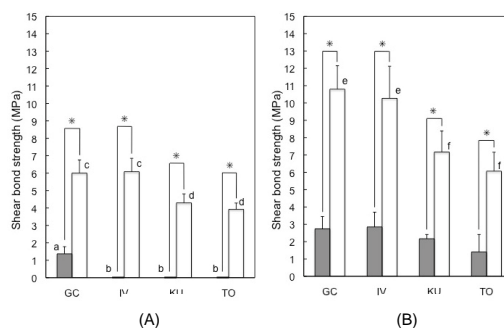


Fig. 2 The conditioning effect of the primer of each adhesive system on the shear bond strength of the resin to the mirror-polished surface, before and after sand-blasting.

(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 ($p < 0.05$).

0.05) TO と比較すると有意に高い値を示した (Fig. 2B、 $p < 0.05$)。

プライマー処理ジルコニアプラスト面において、レジンセメントの混合破壊および凝集破壊であった。

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。

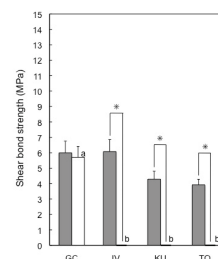


Fig. 3 The effect of the thermocycle on the shear bond strength of each adhesive system to the mirror-polished zirconia surface.

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 ($p < 0.05$).

サーマルサイクルを負荷すると、GC 以外の IV、KU および TO 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 TO 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。

4 種のレジンセメント間で機械的強さに相違がないと仮定し、THF 洗浄前後のジルコニア研磨面に対する水の接触角がプライマー処理ジルコニア面およびジルコニアプラ

ト面に対するレジンセメントの接着強さに及ぼす影響を検討した。最小二乗法を用いて検量線とその相関係数を求め、Fig. 4 に示した。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判明した。

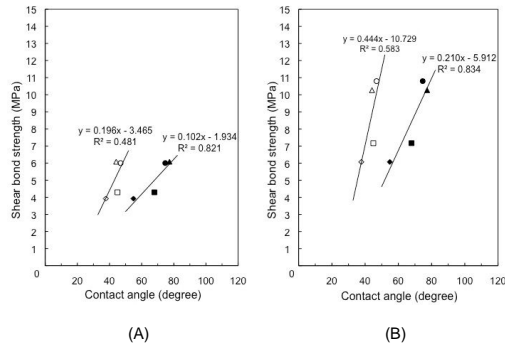


Fig. 4 Relationship between the contact angle, before and after THF wiping, and the shear bond strength of zirconia adhesive system.

(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.

この結果から、ジルコニア表面への MDP の化学吸着量はレジンの接着強さに影響を与えることが示唆され、レジンセメントの接着強さを向上させるためには、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。

(2) ジルコニア接着システムの開発

1) H₂O₂ の濃度がジルコニア表面に対する水の濡れ性に及ぼす影響

H₂O₂ の濃度がジルコニア表面に対する水の接触角に及ぼす影響を Fig. 5 に示した。

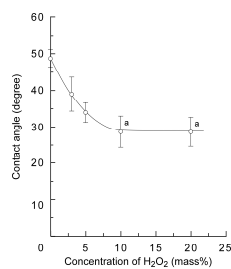


Fig. 5 Effect of the concentration of H₂O₂ on the contact angle of a water drop to the zirconia surface.

Error bars represent standard deviations (SD). Same characters (a) show no significant difference ($p > 0.05$) by one-way ANOVA.

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ともに、48.7 から 28.7 ° と有意に低下し ($p < 0.05$)、10% 以上の濃度では約 29 ° を示した。H₂O₂ 処理ジルコニア面の濡れ性は H₂O₂ の濃度に強く依存することが明らかになった。

2) H₂O₂ 処理ジルコニア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. 6 に示した。

レジンの接着強さはジルコニア表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 ($p < 0.05$)。

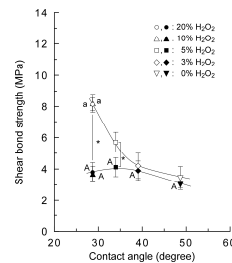


Fig. 6 Effect of the surface wettability of oxidized zirconia on the ability of the zirconia primer to enhance the bonding performance of the resin.

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 ($p < 0.05$).

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、ジルコニア表面に残留するレジンの割合は低下した (Figure 7)。

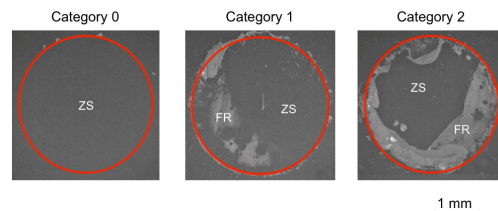


Fig. 7 Typical microscopic images of the fractured zirconia surface.

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

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。

3) 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. 8 に示した。

GC のセラミックプライマー CP をジルコニア研磨面および H₂O₂ 処理ジルコニア面に直接

作用させた場合、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ジルコニア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。

以上の結果から、以下の結論が得られた。

ジルコニア研磨面を H_2O_2 で処理すると水酸基が導入される。加水分解したジルコニアアルコキッド分子種はこの水酸基と脱水縮合し、より反応性の高いジルコニア吸着層を形成する。加水分解した γ -MPS 分子種は反応性の高いジルコニア吸着層に化学吸着あるいは物理吸着し、レジンのラジカル重

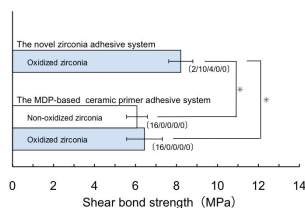


Fig. 8 Comparison of macro-shear bond strengths of the zirconia adhesive system with the MDP-based ceramic primer adhesive system.

Error bars represent standard deviations (SD). Asterisks show significant differences by one-way ANOVA ($p < 0.05$).

合による化学結合を誘導する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

(1) 村上高宏、西山典宏、會田雅啓：プライマーの種類がジルコニアの接着に及ぼす影響. 日歯理工誌、査読有、36 巻 1 号、2016、41-48

〔学会発表〕(計 1 件)

(1) 村上高宏、西山典宏、會田雅啓：シラン接着システムを応用したジルコニア接着システムの開発、第 69 回日本歯科理工学会春期学術講演会、平成 29 年 4 月 15~16 日、日本歯科大学生命歯学部富士見ホール、東京、千代田区

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：

国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

會田 雅啓 (AIDA, Masahiro)
日本大学・松戸歯学部・教授
研究者番号：40147715

(2) 研究分担者

若見 昌信 (WAKAMI, Masanobu)
日本大学・松戸歯学部・准教授
研究者番号：60297851

西山 典宏 (NISHIYAMA, Norihiro)
日本大学・松戸歯学部・教授
研究者番号：90112953

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()