鏡面研磨した歯冠修復用金属材料表面に対する 各種合着用セメントの接着性

Adhesion of various dental luting cements to the mirror-polished
surface of metallic dental materials

甲田 訓子 *

KOHDA Kuniko

永澤 栄 **,***

NAGASAWA Sakae

倉澤 郁文 ****,*****

KURASAWA Ikufumi

山本 昭夫 ****,*****

YAMAMOTO Akio

黒岩 昭弘 **,***

KUROIWA Akihiro

亀山 敦史 *,*****

KAMEYAMA Atsushi

Keyword : titanium, Ag-Pd-Cu-Au alloy, gold alloy, bond strength, mirror-polishing

キーワード: チタン, 金銀パラジウム合金, 金合金, 接着強さ, 鏡面研磨

The purpose of this study was to investigate the tensile bond strength of various commercially-available dental luting cements to the mirror-polished surface of pure titanium compared to those of the surface of Ag-Pd-Cu-Au alloy and gold alloy. Flat surfaces of the three different types of metallic dental materials (JIS Grade 2 Titanium, 12 % Ag-Pd-Cu-Au alloy and Type 3 gold alloy) were mirror-polished, surface treated and bonded the stainless steel rod using either of resin-based composite luting cement [Panavia® V5 (Kuraray Noritake Dental)], adhesive resin-based composite luting cement [RelyX™ Ultimate (3M ESPE)], 4-META/MMA-TBB luting cement [Super Bond® (Sun Medical)], and conventional glass-ionomer based luting cement [HY-Bond GlasIonomer CX (Shofu)]. For Panavia V5, either of Clearfil® Ceramic Primer Plus (Kuraray Noritake Dental) or Alloy Primer (Kuraray Noritake Dental) was applied to the polished metal surface before cementing. Scotchbond™ Universal Adhesive and V-Primer was applied before using Rely-X Ultimate and Super Bond, respectively. The different application methods of Super Bond on tensile bond strength was also investigated. V-Primer / Super Bond indicated the greatest bond strength than the other adhesive for 12 % Ag-Pd-Cu-Au alloy. Although V-Primer/Super Bond showed the highest bond strength in both Type 3 gold alloy, the obtained strength was significantly lower than that for 12 % Ag-Pd-Cu-Au alloy. For pure titanium, application of the mixture of Quick Monomer (5 % 4-META + 95 % MMA) and Catalyst V (TBB-O) prior to adhering using Super Bond obtained the enhancement of bond strength. Within the limitation of this study, it can be concluded that the effect of metal priming agent/luting cement to the mirror-polished dental metallic material depends on the type of metallic material.

* 松本歯科大学歯科保存学講座

** 松本歯科大学歯科理工学講座

*** 松本歯科大学大学院歯学独立研究科硬組織疾患制御再建学講座

**** 松本歯科大学病院初診室 (総合診断科・総合診療科)

***** 松本歯科大学大学院歯学独立研究科顎口腔機能制御学講座

***** 松本歯科大学大学院歯学独立研究科健康増進口腔科学講座

受付日: 2020 年 8 月 12 日 受理: 2020 年 10 月 6 日

本研究の目的は、鏡面研磨された JIS2 種チタン表面に対する各種市販着用セメントの引張接着強さを検討し、金銀パラジウム合金および金合金への引張接着強さと比較することである。3 種類の歯冠修復用合金・金属（JIS 第 2 種鋳造用チタン 12%金銀パラジウム合金、およびタイプ 3 金合金）平坦面を鏡面研磨し、表面処理後に合着用コンポジットレジンセメント（パナビア®V5）、コンポジット系接着性レジンセメント（リライエックス™アルティメット）、4-META / MMA-TBB 系接着性レジンセメント（スーパーボンド®）、合着用従来型ガラスアイオノマーセメント（ハイボンドガラスアイオノマー CX）のいずれかを用いてステンレス棒を接着した。なお表面処理にはパナビア V5 の場合ではクリアフィル®セラミックプライマープラスまたはアロイプライマーのいずれかを、リライエックス™アルティメットではスコッチボンド™ユニバーサルアドヒーズを、スーパーボンドでは V- プライマーをそれぞれ塗布した。またチタン鏡面研磨面ではスーパーボンドの応用方法の相違についても検討した。12%金銀パラジウム合金の場合、V- プライマー / スーパーボンドでの接着が最も高い接着強さを示した。タイプ 3 金合金の場合においても V- プライマー / スーパーボンドでの接着で最も高い接着強さを示したが、その値は 12%金銀パラジウム合金の場合よりも大幅に低いものであった。JIS2 種純チタンの場合、スーパーボンド使用時に被着面に対してあらかじめ活性化液（クイックモノマー（5% 4-META + 95% MMA）とキャタリスト V（TBB-O）の混合液）を塗布した場合に接着強さの向上を認めた。本研究結果から、鏡面研磨された歯冠修復用合金・金属に対する金属用プライマー / 合着用セメントの効果は金属材料の種類に依存すると結論付けられた。【顎咬合誌 40（3）：219-230, 2020】

緒言

歯の硬組織は骨や軟組織と異なり、ひとたび欠損すると再生することができず、そのため歯蝕や歯冠破折などによって生じた歯の硬組織欠損は何らかの人工物によって補う必要がある。その際、残存した歯質と人工物が長期にわたって口腔内で緊密に接合し、歯質の代替として一体化し続けるためには、機械的な維持力や分子レベルでの異種材料間での結合とその長期耐久性が求められる。現在では比較的小～中規模の臼歯部歯質欠損に対してはコンポジットレジン直接接着させて形態や機能の回復を図る、いわゆる minimally invasive restoration が推奨されている^{1～5)}が、咬頭の欠損や歯冠全体の形態が喪失した場合にはコンポジットレジン、セラミックや歯科用合金を用いて口腔外で歯冠形態を製作し、合着用セメントを用いて残存歯質との一体化を図っている⁶⁾。

近年では患者側の審美性への要求の高まりによってコンポジットレジン、セラミックなど歯冠色歯冠修復用材料が選択される場合が多くなってきた^{7, 8)}。しかしながら、これらの材料は一般に脆性材料であるため、歯冠修復用材料として使用するためにはある一定の厚みが必要

となり、多量の歯質削除を必要とする場合も少なくない⁹⁾。一方で歯科用合金では破壊靱性の大きさや展延性を生かすことも可能であり、使用材料の厚みを薄くすることも可能となる。このように、今なお金属材料による歯冠修復も必要不可欠である。

これまで、金銀パラジウム合金はわが国の保険診療において、メタルインレーやクラウン・ブリッジをはじめとする歯冠修復物、補綴装置のみならず、可撤性義歯の支台装置などに幅広く使用されてきた。またタイプ 3 金合金はその機械的性質からメタルインレーにはやや不向きであるが、クラウンやブリッジに応用される。チタンは融点が他の鋳造用歯科用金属材料に比べて高く、そのため専用の鋳造設備が必要となるだけでなく、技術的にも精密鋳造が難しいことから、これまで歯科領域における応用はあまり普及していなかったが、一方で生体適合性に優れ、また機械的性質を備えつつも軽量であるという利点を有している。また、供給が安定しており比較的安価であることから、近年では歯冠補綴装置に応用されている¹⁰⁾。さらに 2020 年 6 月から、大臼歯全部金属冠での歯冠修復において健康保険の JIS2 種チタンの適用が認められたことから、今後はわが国での歯冠補綴

への需要が急速に高まることを見込まれる。なお、金銀パラジウム合金とタイプ3金合金は貴金属合金であるのに対し、チタンは非貴金属に分類されることから、チタンの合着用材料との接着挙動については貴金属とは異なるものと思われる。しかし、その報告は少ないのが現状である^{11~14)}。

現在、歯科合着用セメントとしてリン酸亜鉛セメント、ポリカルボキシレートセメント、グラスアイオノマーセメント、そしてレジン系セメントが用いられている。このうちリン酸亜鉛セメントは残存歯質と歯冠修復用材料との間の粗糙面に浸潤し、硬化することで機械的嵌合力や摩擦力を生じさせる、物理的な接合挙動により両者の一体化を図ることが可能となる。一方で、ポリカルボキシレートセメントやグラスアイオノマーセメントは歯質に対してわずかに化学的な接合機構も持ち合わせるとされている^{11, 12)}。また、レジン系セメントでは歯質接着性モノマーを被着面に前処理することによって歯質との化学的な結合が可能となると言われている¹⁵⁾。レジン系セメントを使用した歯科用合金・金属との結合には金属被着面の粗糙化によって両者の間に生じる機械的嵌合力と、さきに述べた化学的結合の両者が必要と考えられている。したがって、実際の歯科臨床においては金属被着面にアルミナサンドブラスト処理を施して微小な粗糙面を形成、続いて金属接着性を有する機能性モノマー含有のプライマーを塗布し、その後にレジン系セメントを作用させるのが一般的である^{16~18)}。各種歯科用金属とレジン系セメントとの接着性の検討においてはサンドブラスト処理を施した粗糙面に対して行うのが通法であり、機械的嵌合力の影響が少ない、セメント自体の純粋な接着強さについての報告は少ない¹⁹⁾。

そこで、本研究では今後歯科臨床での需要が高まるであろうJIS 2種チタンにおける、機械的嵌合力の影響を小さくした条件下での接着挙動を歯冠修復用金銀パラジウム合金や金合金と比較すべく、鏡面研磨を施した各種歯冠修復用合金・金属に対して各種市販合着用セメントとの引張接着強さについて検討を行った。その結果、興味ある知見が得られたので報告する。

材料および方法

1. 歯科用金属材料

本研究で使用した歯科用合金・金属をTable 1に示す。JIS 2種製造用チタン（グレードII純チタン板：新金属工業：以下チタン）、12%金銀パラジウム合金（パラゼット12-n：YAMAKIN：以下金パラ）、歯科製造用タイプ3金合金（YP GOLD タイプIII：YAMAKIN：以下金合金）を用いた。

2. 合着用セメントおよびプライマー

本研究で使用した合着用セメントおよびプライマーをTable 2に示す。3種類のレジン系セメント（パナビア® V5：クラレノリタケデンタル：以下パナビア、リライエックス™ アルティメット：3M ESPE：以下リライエックス、スーパーボンド：サンメディカル）および合着用グラスアイオノマーセメント（ハイボンドグラスアイオノマーCX：松風：以下アイオノマー）を用いた。

本研究では、使用したセメントに付属する金属用プライマーをそれぞれ使用した。すなわち、パナビアに対してはクリアフィル® セラミックプライマープラス

Table 1 Metallic dental materials used in this study
本研究で使用した歯科用金属材料

Material (Manufacturer)	Code	Category	Chemical composition
Grade 2 Pure Titanium Sheet (Shinkinzoku Industry)	TIG2	JIS Grade 2 Titanium	Ti 99%, others (Fe, O, N, H, C)
Para-Z 12-n (YAMAKIN)	PZ12	12% Ag-Pd-Cu-Au alloy	Ag 49.5%, Pd 20%, Cu 16.85%, Au 12%, others
YP Gold Type III (YAMAKIN)	YP3	Type 3 gold alloy	Au 75%, Cu 14%, Au 6.5%, Pd 3%, Pt 1%, others

(クラレノリタケデンタル：以下セラミックプライマー) またはアロイプライマー (クラレノリタケデンタル：以下アロイプライマー) を、リライエックスに対してはスコッチボンド™ユニバーサルアドヒーズ (3M ESPE：以下スコッチボンドユニバーサル), スーパーボンドに対してはV-プライマー (サンメディカル：以下Vプライマー) をそれぞれ用いた。

3. 接着試験片の作製と引張接着強さの測定

接着試験片の作製方法および引張接着強さの測定方

法の概要を Fig. 1 に示す。各金属試験片 10 個の表面をカスタムメイドのホルダーに設置し、耐水研磨紙 #800, #1500 の順で注水下での研削を行った。次いで、金パラおよび金合金については 0.05 μm アルミナサスペンション (MasterPrep™: Buehler) を用いて研磨用クロス (MasterTex™: Buehler) で、チタンについては非結晶コロイダルシリカ (MasterMet™: Buehler) を用いて研磨用クロス (ChemoMet™: Buehler) で鏡面研磨した (Ra ≒ 0.03 μm)。蒸留水で 20 分間の超音波洗浄後、24 時間以上自然乾燥させた。この研磨面に直径 3mm の

Table 2 Priming agents and luting materials used in this study
本研究で使したプライマーおよび合着用セメント

Material (Manufacturer)	Code	Composition	Application method	Batch No.
Priming agents				
Clearfil® Ceramic Primer Plus (Kuraray Noritake Dental)	CCP	3-trimethoxysilylpropyl methacrylate, MDP, ethanol	Applied and air-dried.	8W0038
Alloy Primer (Kuraray Noritake Dental)	AP	MDP, VBATDT, acetone	Applied and air-dried.	6L0101
Scotchbond™ Universal Adhesive (3M ESPE)	SUA	MDP, dimethacrylate resins, HEMA, Vitrebond™ copolymer, filler, ethanol, water, initiators, silane	Applied and rubbed on the surface for 20 s and gently air-thinned for about 5 s until it does not move.	80725C
V-Primer (Sun Medical)	VP	VBATDT, acetone	Applied and air-dried.	RR1
Luting material				
Panavia® V5 (Shade: Universal) (Kuraray Noritake Dental)	PV5	Bis-GMA, TEGDMA, aromatic multifunctional monomer, aliphatic multifunctional monomer, new chemical polymerization accelerator, CQ, photo polymerization accelerator, surface-treated barium glass, fluoroaluminosilicate glass, fine particulate filler	Paste from auto-mix syringe was placed, and light-cured for 20 s.	2J0098 5M0104
Rely-X™ Ultimate (Shade A1) (3M ESPE)	RXU	Base: silane-treated glass powder, 2-propenoic acid, 2-methyl-1,1'-[1-(hydromethyl)-1,2-ethanediyl] ester, reaction products with 2-hydroxy-1,3-propanediyl dimethacrylate and phosphorus oxide, TEGDMA, silane-treated silica, oxide glass chemicals, sodium persulfate, tert-butyl peroxy-3,5,5-trimethylhexanoate, copper (ii) acetate monohydrate Catalyst: silane-treated glass powder, substituted dimethacrylate, 1-benzyl-5-phenylbarbic-acid, calcium salt, 1,12-dodecane dimethacrylate, sodium-p-toluenesulfonate, silane-treated silica, 2-propenoic acid, 2-methyl-[(3-methoxypropyl) imino]di-2,1-ethanediyl ester, calcium hydroxide, titanium dioxide	Paste from auto-mix syringe was placed, and light-cured for 20 s.	5095510 4533897 5806543
Super Bond® (Shade Clear) (Sun Medical)	SB	Polymer: PMMA, Quick Monomer: MMA, 4-META, Multi-functional methacrylate, Catalyst: TBB		Powder (Mix): SM1, Powder (Dip): SS1 Quick Monomer: ST2 Catalyst: SS1
HY-Bond Glasionomer CX (Shofu)	GIC	Powder: fluoroaluminosilicate glass, tannic-fluoride preparation Liquid: copolymer of acrylic acid and tri-carboxylic acid, tartalic acid	Mix the liquid and powder (1:2) for 30-40 s, placed and left for until 10 min	111801

4-META, 4-methacryloxyethyl trimellitate anhydride; Bis-GMA, bisphenol-A-diglycidyl methacrylate; CQ, dl-camphorquinone; HEMA, 2-hydroxyethyl methacrylate; MDP, 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate; MMA, methyl methacrylate; PMMA, polymethyl methacrylate; TBB, tri-n-butyl borane; TEGDMA, triethyleneglycol dimethacrylate; VBATDT, 6-(4-vinylbenzyl-n-propyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-dithione

穴を開けた厚さ 0.1mm のマスキングテープ（ポリエチレン：新タック化成）を貼り付けて面積を規定し、これを被着面とした。

パナビアに対してはセラミックプライマーまたはアロイプライマーを、リライエックスに対してはスコッチボンドユニバーサルを、スーパーボンドに対しては V プライマーを、それぞれ歯科用マイクロブラシを用いて被着面に塗布し、ただちに OA クリーナー Sprey（強力エアダスター：サンワサプライ）を用いてエアブローを行った。次いで、各々のセメントを製造者指定の方法で練和し、耐水研磨紙 #120 で研磨した直径 5 mm のステンレス棒を圧接、10 N の荷重を負荷し、パナビアとリライエックスでは直ちに 4 方向から、LED 型歯科用光照射器（ペンキュア：モリタ）を用いて各方向 10 秒間の光照射を行い、10 分間静置した。なお、今回使用した光照射器は歯科用ラジオメーター（Bluephase Meter II：Ivoclar Vivadent）を用いて 900 mW/cm² 以上のパワー密度があることを適宜確認した¹⁶⁾。また、スーパーボンドでは原則として混和法で応用したが、チタンの場合については混和法、筆積み法の両方を検討した。

各接着試験片は接着後、10 分間大気中にて静置保管し、その後 37℃ 蒸留水中に浸漬、保管した。24 時間経過後、万能試験機（INSTRON 5882：インストロンジャ

パン）を用いてクロスヘッドスピード 1.0 mm/min の条件で引張接着試験を行った。

4. 破壊様式の確認

接着試験後、一部の試料については破断した金属被着面を目視により観察し、破壊様式の分類を行った。

5. 統計学的検討

得られた引張接着強さのデータは“ 歯冠修復用金属材料”と“ 合着用材料”の 2 要因について二元配置分散分析を行った。また、チタンに対するスーパーボンドの応用方法による相違については一元配置分散分析を行った。また、有意差が認められた場合には Tukey HSD test での多重比較を行った。なお、検定に際し有意水準 5% の条件で行った。これらの処理には統計解析用ソフトウェア（SPSS ver.18 for Windows：日本 IBM）を用いた。

結果

本研究で行った引張接着試験の結果を Table 3 および Fig. 2 に示す。二元配置分散分析の結果、“ 歯冠修復用金属”と“ 合着用材料”のどちらの要因についても有意

Fig. 1 Schematic drawing of experimental set-up for tensile bond testing. CHS, cross-head speed.

本研究で行った引張接着試験の手順。CHS= クロスヘッドスピード。

Table 3 Tensile bond strengths of medians, means and standard deviations in each luting cement/metallic dental material (n = 10)

各種歯科用金属材料に対する各種合着用セメントでの引張接着強さの中央値、平均値および標準偏差（各群の試料数：10）

Priming agent	Luting cement	Tensile bond strength (MPa)					
		Grade 2 Pure Titanium Sheet		Para-Z 12n		YP Gold Type III	
		Median	Mean (S.D.)	Median	Mean (S.D.)	Median	Mean (S.D.)
Clearfil® Ceramic Primer Plus	Panavia® V5	2.3	2.6 (1.4) ^{bc, A}	1.6	1.7 (0.6) ^{b, A}	2.3	2.4 (1.0) ^{bc, A}
Alloy Primer	Panavia® V5	3.5	3.7 (1.7) ^{bc, A}	1.7	2.4 (1.2) ^{b, A}	1.8	2.2 (1.0) ^{bc, A}
Scotchbond™ Universal Adhesive	Rely-X™ Ultimate	4.0	4.4 (1.6) ^{ab, A}	2.2	3.0 (1.7) ^{b, A}	4.5	5.1 (1.9) ^{ab, A}
V-Primer	Super Bond	5.9	7.0 (2.7) ^{a, B}	27.8	27.8 (5.2) ^{a, A}	4.5	6.3 (3.3) ^{a, B}
	HY-Bond Glasionomer Cement CX	0.8	0.9 (0.4) ^{c, A}	0.7	0.6 (0.2) ^{b, A}	0.5	0.6 (0.3) ^{c, A}

Notes: n, total number of bonded specimens; S.D., standard deviation

The same small superscript letter indicate that tensile bond strength values were not significantly different among each group in the same columns (metallic dental material) ($p > 0.05$; Tukey HSD test).

The same capital superscript letter indicate that tensile bond strength values were not significantly different among each group in the same row (priming agent/luting cement) ($p > 0.05$; Tukey HSD test).

同一列に同じ上付き小文字のアルファベットが記載されている場合、有意差がないことを示す ($p > 0.05$; Tukey HSD test).

同一行に同じ上付き大文字のアルファベットが記載されている場合、有意差がないことを示す ($p > 0.05$; Tukey HSD test).

Kohda, *et al.*

Fig. 2 Tensile bond strength (MPa) of JIS Grade 2 Titanium (Grade 2 Pure Titanium Sheet), 12% gold-silver-palladium alloy (Para-Z 12-n) and Type 3 gold alloy (YP Gold Type III) to luting cement after storage in 37°C water for 24 h.

JIS2 種チタン（グレードII 純チタン），12%金銀パラジウム合金（パラ-z 12n），およびタイプ3 金合金（YP ゴールドタイプIII）に対する各種合着用セメントとの37°C水中に24時間保管後した後の引張接着強さ（MPa）。

性を認めた ($p < 0.001$). また, 2 要因間の交互作用も認めた ($p < 0.001$).

1. チタンに対する引張接着強さ

V プライマー+スーパーボンドで $7.0 \pm 2.7\text{MPa}$ と最も高い接着強さを示したが, スコッチボンドユニバーサル+リライエックス ($4.4 \pm 1.6\text{MPa}$) との間に有意差を認めなかった ($p = 0.246$). また金パラや Au3 と同様, パナビアにおけるセラミックプライマー ($2.6 \pm 1.4\text{MPa}$), アロイプライマー ($3.7 \pm 1.7\text{MPa}$) での処理材の違いに有意差を認めず ($p = 0.997$), アイオノマー ($0.9 \pm 0.4\text{MPa}$) との間にも有意差を認めなかった (vs. セラミックプライマー+パナビア: $p = 0.853$, vs. アロイプライマー+パナビア: $p = 0.132$). なお, いずれの群においても主に界面破壊を呈していた.

2. 金銀パラジウムに対する引張接着強さ

V プライマー+スーパーボンドで $27.8 \pm 5.2\text{MPa}$ と, 本研究で実施したすべての実験群の中で最も高い接着強さを示し, 破断後の破壊様相を確認したところ, 主にセメント内での凝集破壊であった. セラミックプライマー+パナビア ($1.7 \pm 0.6\text{MPa}$), アロイプライマー+パナビア ($2.4 \pm 1.2\text{MPa}$), スコッチボンドユニバーサル+リライエックス ($3.0 \pm 1.7\text{MPa}$), アイオノマー ($0.6 \pm 0.2\text{MPa}$) はすべて界面で破壊しており, 4 群間には有意差を認めなかった ($p > 0.05$).

3. 金合金に対する引張接着強さ

V プライマー+スーパーボンドで $6.3 \pm 3.3\text{MPa}$ と最も高い接着強さを示したが, その値は金パラにおける同条件の結果と比較すると有意に低かった ($p < 0.001$). また, スコッチボンドユニバーサル+リライエックス ($5.1 \pm 1.9\text{MPa}$), セラミックプライマー+パナビア ($2.4 \pm 1.0\text{MPa}$) との間にそれぞれ有意差を認めなかった ($p = 1.000$, $p = 0.086$). また, パナビアにおけるセラミックプライマー, アロイプライマー ($2.2 \pm 1.0\text{MPa}$) での処理材の違いに有意差を認めず ($p = 1.000$), アイオノマー ($0.6 \pm 0.3\text{MPa}$) との間にも有意差を認めなかった (vs. セラミックプライマー+パナビア: $p = 0.798$, vs. アロイプライマー+パナビア: $p = 0.928$). なお, いずれの群においても主に界面破壊を呈していた.

4. チタンに対するスーパーボンド応用法の比較

チタンに対してスーパーボンドを接着させた場合の, 各種応用法による引張接着強さの相違を Fig. 3 に示す. 一元配置分散分析の結果, 有意差を認めた ($p = 0.004$) ため, Tukey HSD test による多重比較を行った. 活性化液 (クイックモノマー 4 滴+キャタリスト 1 滴) をチタン表面に塗布した後に筆積み法でスーパーボンドを接着させた群 (monomer+TBB/dip) で $12.7 \pm 6.5\text{MPa}$ の引張接着強さを示し, V プライマー塗布後にスーパーボンドを混和法で応用した群 (VP/mix, $7.0 \pm 2.7\text{MPa}$)

Fig. 3 Difference of the application methods of Super Bond on tensile bond strength to JIS Grade 2 Titanium. The same letter indicate that tensile bond strength values were not significantly different ($p > 0.05$; Tukey HSD test).

JIS 2 種チタンに対する各種スーパーボンドの応用法による引張接着強さの相違. 同じアルファベットが記載されている場合, 有意差がないことを示す ($p > 0.05$; Tukey HSD test).

Kohda, *et al.*

や混合法でスーパーボンドを応用した群 (mix, $5.6 \pm 3.3\text{MPa}$) に比べて有意に高い接着強さを示した ($p = 0.022$, $p = 0.004$). VP/mix と mix の間には有意差を認めなかった ($p = 0.789$).

考察

本研究は、機械的嵌合を意図的に減じた状態、すなわち化学的結合のみでどの程度の接着性を示すのかを検討する目的で実施した。歯科用接着材料と歯質との接着性の評価は ISO 29022:2013 (Dentistry-Adhesion-Notched-edge shear bond strength test)²¹⁾ が国際規格として定められており、そのため従来歯科領域では剪断接着試験法、なかでも圧縮剪断試験法が広く採用されてきた。特に、歯科用金属材料に対する合着用セメントの接着性の検討ではその多くで圧縮剪断接着試験法が採用されてきた経緯がある^{16~19, 22)}。しかしながら、この方法は引張接着試験法に比べて被着体の機械的性質の影響を受けにくい特徴があるものの、接着界面よりむしろ接着材料側に荷重が加わりやすく、そのため接着界面に対して正確に剪断応力を負荷することが難しい^{23, 24)}。特に、被着面が粗糙である場合には、その影響を強く受ける可能性がある²⁵⁾。本研究では被着面に鏡面研磨仕上げを行っているものの、摩擦抵抗による機械的嵌合を基本的に排除することを目的として、引張接着試験法での検討を採用した。なお、すべての群でステンレス製ロッドを装着し、これに引張応力を負荷するため、引張接着試験法の欠点である被着体の機械的性質の影響を排除できるものと考えた。

本研究では、4種類の異なる合着用セメントを使用した。リライエックスとパナビアはどちらもコンボジットレジン系のセメントであるが、リライエックスは従来の接着性レジンセメントに属するのに対し、パナビアはセメント成分そのものに接着機能性モノマーを含んでいないため、接着性レジンセメントには属さない。スーパーボンドはいわゆる MMA 系の接着性レジンセメントであり、モノマー成分にカルボン酸系の接着機能性モノマー 4-META を 5% 含有する。また、アイオノマーはわが国の歯科臨床で金属冠の装着に汎用されていることから上記3種のレジン系セメントと比較すべく採用した。

金属へのレジン系材料の接着にあたっては各セメントの製造者が推奨するプライマーを用いた。すなわちパナビアを用いる場合にはセラミックプライマーまたはアロ

イプライマーを、リライエックスではスコッチボンドユニバーサルを、スーパーボンドでは V プライマーを用いた。セラミックプライマーはリン酸系接着機能性モノマーである MDP と、シランカップリング剤 3-TPS を配合しており、本来は長石系セラミックスのみならずジルコニアやアルミナスポーセレンなど幅広いセラミックス材料への応用を想定して製造されているが、含有されている MDP によって、非貴金属やジルコニアへの接着への効果も期待できる^{26~29)}。アロイプライマーは MDP とイオウ含有の接着機能性モノマー VBATDT が配合されており、貴金属・非貴金属両用の金属接着用プライマーである^{30, 31)}。スコッチボンドユニバーサルは本来、1ステップセルフエッチング型のコンボジットレジン接着システムであるが、その成分に MDP とシランが配合されていることから金属やセラミックスへの接着前処理にも使用できるとされている³²⁾。V プライマーは VBATDT を配合した、貴金属専用のプライマーである³⁰⁾。

パナビアはセメントそのものに接着機能性モノマーを配合していないため、従来の接着性レジンセメントに比べてより高い疎水性を発揮し、吸水による長期的なセメントの劣化を防ぐことが期待できる^{28, 33)}。一方で、セメントそのものには一切の接着性を有していないため、被着面にあわせて適切なプライマー処理が必要となる。製造者は金銀パラジウム合金による歯冠修復材料を支台歯や窩洞に装着する場合、接着に先立ってアルミナサンドブラスト処理後にセラミックプライマーを塗布することを推奨している。しかしながら、アルミナサンドブラスト処理を施していない本研究ではその接着強さは非常に低いものであった。Miyahara ら¹⁹⁾ は 12% 金銀パラジウム合金に対して #600 耐水研磨紙で研削した被着面と、#600 耐水研磨紙で研削後にアルミナサンドブラスト処理を施した被着面で MDP の前処理効果を検討している。その結果、被着面の違いにかかわらず、初期接着性ではプライマー未処理のものに比べて高い剪断接着強さを示すものの、20000 回のサーマルサイクリング後では #600 耐水研磨紙での研削のみの被着面ではほとんどの試料が接着試験前に剥離した、と報告している¹⁹⁾。一般に、アルミナサンドブラスト処理は表面を粗糙化させ、機械的嵌合力を向上させることで接着性の向上に寄与することが知られている³⁴⁾ が、単に表面の粗糙化だけでなく、被着表面の化学的な変化についても期待できる。たとえば、アルミナサンドブラスト処理を施した金属表面には、たとえ超音波洗浄や酸処理を施してもア

ルミナ成分が残留することが報告されている¹⁹⁾。また、最近の報告ではサンドブラストにより生じるアルミナの衝突エネルギーによって合金中の銅が酸化されるため、アルミナの残留と銅の酸化が相まってMDPの接着向上効果が得られることが分かっている³⁵⁾。本研究では表面の粗造化による機械的嵌合力も期待できず、またアルミナサンドブラスト処理での表面改質によるMDPとの化学的な結合も期待できなかったため、セラミックプライマーの接着向上効果が得られなかったものと推察された。これは、リライエックスを用いた場合のスコッチボンドユニバーサルでも同様であると考えられた。

アロイプライマーやVプライマーに含まれるVBATDTのメルカプト基（チオール基、-SH）は貴金属表面に化学的に吸着されることが知られている³⁶⁾。このことで金属表面に存在するビニル基がレジンモノマーの重合基と結合し、貴金属とレジン系材料の接着性が獲得できると考えられている。本研究においても、金銀パラジウム合金に対するスーパーボンドの接着でVプライマーの高い接着性向上効果を認めた。一方で、パナビアに対するアロイプライマーの接着強さは低かった。この理由についてはいくつか考えられるが、スーパーボンドが化学重合型であるのに対し、パナビアが光重合と化学重合のデュアルキュア型であることが考えられる。スーパーボンドに含まれるTBBは少量の酸素や水が存在すると、むしろ重合速度が大きくなることが報告されている³⁷⁾。一方、デュアルキュア型のコンポジットレジン系材料では、化学重合のみを行った場合と光重合を併用した場合とで重合率が異なることが知られている³⁶⁾。本研究では光透過性のない金属材料同士を接合させているために、セメントの光重合効果は辺縁に対してのみでほとんど期待できず、化学重合のみの効果しか期待できない。また、光照射で辺縁の硬化を促すことで内部への水分の浸潤防止を図っているものの、完全には防止できなかった可能性も否めない。

タイプ3金合金は、その化学的、機械的性質からクラウンやブリッジへの応用に適しているとされている。しかし、その優れた耐食性から化学的に不活性であり、表面に酸化皮膜が存在しないため、接着性レジンセメントに配合されているカルボン酸系、あるいはリン酸エステル系の接着性モノマーと科学的に結合できる官能基（表面水酸基）が存在しない。したがって、非貴金属に比べてレジン系材料の接着は困難とされている。このため、一般にスズ電析³⁹⁾や高温酸化処理によるCu酸化皮膜の生成⁴⁰⁾、アドロイ法⁴¹⁾などの被着面改質

法が開発され、臨床応用されてきた。近年ではこれらの煩雑な改質法に取って代わり、イオウ含有の接着性モノマーを配合したプライマー処理を行うのが一般的である^{17, 18, 30, 34)}。本研究では、パナビアと併用したアロイプライマーやスーパーボンドと併用したVプライマーに含まれるVBATDTがこれに該当する。本研究では金パラと同様、Vプライマー処理後にスーパーボンドを接着させた群で金合金への接着強さが最も高かったが、その値は金パラに比べて有意に小さいものであった。Tsujimotoら⁴²⁾は#2000の耐水研磨紙で研削した金銀パラジウム合金とタイプ3金合金の表面自由エネルギーを測定したところ、両者に有意差がなかったと報告していることから、金パラと金合金のぬれ性は同程度であったと考えられる。一方で新妻ら⁴³⁾はタイプ3金合金に対して接着性レジンセメント（リンクマックス、ジーシー）を接着するにあたって、イオウ含有モノマーを配合したプライマー（メタルプライマーII、ジーシー）を塗布しても接着向上効果を認めなかったと報告している。金属の接着では、イオウ含有モノマーを配合した専用のプライマーを被着面に塗布することで、貴金属合金に配合される金属元素との間に共有結合を形成することで化学的に結合するとされているが、歯質との接着とは異なり、イオン結合による化学的結合は期待できない⁴⁴⁾。また、イオウ含有モノマー配合プライマーを応用しても、サーマルサイクリング負荷によって接着強さが低下するとの報告も認められる¹⁹⁾ことから、初期では化学的結合が獲得できても、口腔内での様々な負荷によって化学的結合部が加水分解されるものと思われる。したがって、臨床においては化学的結合に依存するのではなく、サンドブラスト処理などを事前に行うことによるぬれ性の向上、接着面積の増大、およびマイクロメカニカルリテンション効果が得られる配慮が必要であることが再確認された⁴⁴⁾。

一般に、純チタンおよびチタン合金に対するレジン系材料の接着では他の非貴金属と同様、カルボン酸系やリン酸エステル系の接着性モノマーが配合されたプライマーの応用が接着性の向上に有効とされている¹⁴⁾。岩崎ら¹⁴⁾は、JIS 2種チタンディスクを#1200の耐水研磨紙で研削した表面になんら処理を行わずパナビアを接着させたところ、圧縮剪断接着強さは $2.5 \pm 0.8\text{MPa}$ であったが、リン酸エステル系接着性モノマーMDPを含有するアロイプライマーを用いるとサンドブラストを行わずとも $8.3 \pm 1.5\text{MPa}$ まで上昇した、と報告している。一方、本研究ではセラミックプライマーやアロイプライ

マー、スコッチボンドユニバーサルに含まれるMDPが接着性向上に寄与したと思われる所見は得られなかった。本研究で用いたセラミックプライマーにはエタノールが、アロイプライマーにはアセトンが溶媒として多量に含まれている。したがって、金属被着面に塗布すると直ちに揮発が始まり、エアブローによって被着面はより強い乾燥状態となる。被着面は鏡面研磨によってチタン表面のぬれ性は極めて低い状態になっているものと思われることから、ここに分子量の大きいジメタクリレートベースモノマーとしたパナビアやリライエックスを応用しても、モノマーが金属表面に十分に拡散できず、接着性の向上に寄与しなかったか、あるいは鏡面研磨によって機械的維持が得られない状態であることから、プライマーをエアブローすることによってプライマー成分がより多く飛散してしまった可能性が示唆された。

非貴金属であるチタンへのスーパーボンドの接着においては、スーパーボンドに含まれる4-METAがチタンの表面に形成される酸化皮膜と結合する効果が期待できるため、一般にアルミナサンドブラスト処理のみを行い、プライマー処理は不要とされている。しかしながら、本研究では接着に先立ち4-METAを被着面に作用させる効果についても検討するため、活性化液（クイックモノマーとキャタリストVの混合液）を先に塗布した群と、塗布しなかった群の両方についてもあわせて検討した。その結果、まず活性化液を金属被着面に塗布後に筆積み法で接着させた場合、混合法での応用に比べて高い接着強さを示した。これは、4-META、MMAおよびTBBを含む活性化液を先に塗布することで4-METAのカルボキシル基がチタン表面に結合したこと、セラミックプライマーやアロイプライマーとは異なり4-META、MMA、TBBからなる活性化液には揮発性溶媒が含まれないため被着面の湿潤状態がセメント応用時にも保たれていたこと、さらに混合法に比べて液の割合が多くなる傾向がある筆積み法を応用することでモノマーとポリマーの混和物が先に活性化液を塗布された金属表面と結合しやすい環境を作ったためと考えられた。しかしながら、得られた接着強さは金パラに対するものに比べて有意に小さく、他の歯科用金属と同様に、接着性の向上やその長期維持の目的からも、サンドブラストなどによる機械的維持による結合は不可欠であると思われる。チタンに対する接着性については、サンドブラスト後に貴金属・非貴金属両用のプライマー処理を施すと、サンドブラスト処理のみの場合より接着強さの経時的な減弱が小さくなるとの報告¹³⁾や、カルボン酸系モノマーを含有

するプライマーよりリン酸系モノマーを含有するプライマーで処理したほうが接着強さを向上させた、との報告¹⁴⁾もある。

アイオノマーは、液成分にアクリル酸系の共重合体を使用しているため、カルボキシ基による非貴金属表面での化学的結合も多少期待できる。しかし、その効果はきわめて小さく、レジン系セメントの接着強さには及ばないことが知られている^{11, 12)}。本研究においても金属材料の種類にかかわらず、その接着強さはいずれも低いものであった。したがって、グラスアイオノマーセメントによる間接歯冠修復物の装着にあたっては、窩洞や支台歯の形態を工夫し、機械的保持に努めることが基本であることが改めて示された。

本研究では、機械的嵌合力が得られにくい表面性状であったとしても、チタン表面に対して各種合着用セメントが一定の接着強さをもって接着できることが示された。したがって、これまでの金銀パラジウム合金や金合金を用いた鑄造金属冠を用いる場合と支台歯形成法や接着技法を大きく変更することなく臨床応用できるものと考えられた。このことは、その生体適合性の高さや軽さ、優れた機械的性質と相まって、その普及において非常に大きなメリットとなりうる。このたびのJIS 2種チタンの鑄造金属冠への保険収載を契機とし、可撤性義歯への応用など歯科臨床への幅広い普及が見込まれることから、さらなる接着向上効果やその耐久性についても今後、多方面からの検討が必要であろう。

結論

鏡面研磨を施した3種類の歯冠修復用合金・金属面に対して各種市販合着用セメントとの引張接着強さについて検討した結果、以下の結論が得られた。

- ① 12%金銀パラジウム合金に対してイオウ含有モノマーVBATDTを含有したプライマーで表面処理を施した場合、4-META/MMA-TBB系レジンセメントを用いることで高い接着強さが得られたが、コンボジットレジン系セメントを用いても接着性の向上効果は認められなかった。
- ② タイプ3金合金の鏡面研磨面に対する貴金属用プライマーの接着性向上効果は12%金銀パラジウムのそれに対して低かった。
- ③ JIS2種チタンに対して本研究で検討した各種表面処理は、いずれも12%金銀パラジウム合金に

対してイオウ含有モノマー VBATDT を含有したプライマーで表面処理を施した場合の引張接着強さに比べて小さかった。

- ④ JIS 2 種チタンに対して 4-META/MMA-TBB 系接着性レジンセメントを接着させる場合、被着金属面に 4-META, MMA, TBB からなる活性化液をあらかじめ塗布し、その後筆積み法でセメントを応用することで接着向上効果が得られた。

本論文に関して、開示すべき利益相反関連事項はない。

本論文の要旨は、令和元年度公益社団法人日本補綴歯科学会東海支部学術大会（2019 年 10 月 27 日、岐阜市）および令和 2 年度春期第 75 回日本歯科理工学会春期学術講演会（2020 年 4 月 17 日、塩尻市、誌上発表）において発表した。

参考文献

- 久保至誠, 仲佐理紀, 林 善彦: コンポジットレジンならびに鑄造修復の生存率. 日歯保存誌, 44(5): 802-809, 2001.
- Momoi Y, Hayashi M, Fujitani M, *et al.*: Clinical guidelines for treating caries in adults following a minimal intervention policy--evidence and consensus based report. J Dent, 40(2): 95-105, 2012.
- da Veiga AMA, Cunha AC, Ferreira DMTP, *et al.*: Longevity of direct and indirect resin composite restorations in permanent posterior teeth: A systematic review and meta-analysis. J Dent, 54: 1-12, 2016.
- Giacaman RA, Muñoz-Sandoval C, Neuhaus KW, *et al.*: Evidence-based strategies for the minimally invasive treatment of carious lesions: Review of the literature. Adv Clin Exp Med, 27(7): 1009-1016, 2018.
- 特定非営利活動法人 日本歯科保存学会(編): う蝕治療ガイドライン, 第2版: 85-92, 永末書店(東京), 2015.
- Archibald JJ, Santos GC Jr, Moraes Coelho Santos MJ: Retrospective clinical evaluation of ceramic onlays placed by dental students. J Prosthet Dent, 119: 743-748, 2018.
- Kameyama A, Bonroy K, Elsen C, *et al.*: Luting of CAD/CAM ceramic inlays: Direct composite versus dual-cure luting cement. Bio-Med Mater Eng, 25(3): 279-288, 2015.
- Tribst JP, Kohn BM, de Oliveira Dal Piva AM, *et al.*: Influence of restoration thickness on the stress distribution of ultrathin ceramic onlay rehabilitating canine guidance. A 3D-finite element analysis. Minerva Stomatol, 68(3): 126-131, 2019.
- Abduo J, Sambrook RJ: Longevity of ceramic onlays: A systematic review. J Esthet Restor Dent, 30(3): 193-215, 2018.
- Koizumi H, Takeuchi Y, Imai H, *et al.*: Application of titanium and titanium alloys to fixed dental prostheses. J Prosthodont Res, 63(3): 266-270, 2019.
- 日比野 靖, 黒岩昭弘, 黒澤茂務ほか: チタン鑄造体と各種合着用セメントの接着強さ. 歯材器, 9: 79-85, 1990.
- 中島三晴, 山倉和典, 五十嵐俊男ほか: チタンと各種合着用セメントの接着について. 日口腔インプラント誌, 10(4): 426-432, 1997.
- Yanagida H, Minesaki Y, Matsumura K, *et al.*: Bonding durability between acrylic resin adhesives and titanium with surface preparations. Dent Mater J, 36(1): 69-75, 2017.
- 岩崎太郎, 西山典宏: 金属接着性モノマーの接着性官能基がレジンセメントのチタン接着性に及ぼす影響. 接着歯学, 37(4): 151-157, 2019.
- Manso AP, Carvalho RM: Dental cements for luting and bonding restorations: Self-adhesive resin cements. Dent Clin N Am, 61: 821-834, 2017.
- Ishii T, Koizumi H, Tanoue N, *et al.*: Effect of alumina airabrasion on mechanical bonding between an acrylic resin and casting alloys. J Oral Sci, 51(2): 161-166, 2009.
- Matsumura H, Tanaka T, Atsuta M: Bonding of silverpalladium-copper-gold alloy with thiol derivative primers and tri-n-butylborane initiated luting agents. J Oral Rehabil, 24(4): 291-296, 1997.
- Kawaguchi T, Imamura N, Sasaki H, *et al.*: Effect of metal priming agents for both precious and base metal alloys on the bond strength of adhesive resin cement to precious alloys. J Fukuoka Dent Coll, 44(2): 65-71, 2018.
- Miyahara H, Ikeda H, Fujio Y, *et al.*: Chemical alteration of Ag-Pd-Cu-Au alloy surface by alumina air-abrasion and its effect on bonding to resin cement. Dent Mater J, 38(4): 630-637, 2019.
- Kameyama A, Haruyama A, Asami M, *et al.*: Effect of emitted wavelength and light guide type on irradiance discrepancies in hand-held dental curing radiometers. Sci World J, 2013: 647941, 2013.
- ISO 29022: 2013 Dentistry — Adhesion — Notched-edge shear bond strength test.
- 米沢弥生, 林 捷, 新谷明喜: セルフアドヒーズセメントの歯冠修復用金属に対する接着強さに及ぼす影響. 日補綴会誌, 3(1): 18-25, 2011.
- Watanabe LG, Marshall GW, Marshall SJ: Dentin shear strength: effects of tubule orientation and intratooth location. Dent Mater, 12(2): 109-115, 1996.
- 岡本 修, 中林宣男: 象牙質接着試料の剪断強さおよび破断面の観察. 歯材器, 14(4): 445-453, 1995.
- 亀山敦史, 田谷哲也, 瀧澤雅一ほか: Er:YAGレーザー照射象牙質へのレジン接着. 歯科学報, 103(1): 115-129, 2003.

- 26) Kameyama A, Haruyama A, Tanaka A, *et al.*: Repair bond strength of a resin composite to plasma-treated or UVtreated CAD/CAM ceramic surface. *Coatings*, 8(7): 230, 2018.
- 27) 上之段麻美, 柳田廣明, 松村光祐ほか: コバルトクロム合金と常温重合レジンの接着における表面処理の検討. *接着歯学*, 35(4): 89-93, 2017.
- 28) Inokoshi M, Kameyama A, De Munck J, *et al.*: Durable bonding to mechanically and/or chemically pre-treated dental zirconia. *J Dent*, 41(2): 170-179, 2012.
- 29) Yagawa S, Komine F, Fushiki R, *et al.*: Effect of priming agents on shear bond strengths of resin-based luting agents to a translucent zirconia material. *J Prosthodont Res*, 62(2): 204-209, 2018.
- 30) Furuchi M, Nishimaki M, Koizumi H, *et al.*: Effect of thione and phosphate priming agents on the bonding to a gold alloy of three composite luting agents. *Asian Pac J Dent*, 11: 55-60, 2011.
- 31) 松村光祐, 梶原雄太郎, 塩向大作ほか: 金属接着プライマーが加熱酸化処理を行った金銀パラジウム合金とMMATBBOレジンの接着に及ぼす影響. *接着歯学*, 34(2): 82-87, 2016.
- 32) Romanini-Junior JC, Kumagai RY, Ortega LF, *et al.*: Adhesive/silane application effects on bond strength durability to a lithium disilicate ceramic. *J Esthet Restor Dent*, 30(4): 346-351, 2018.
- 33) Müller JA, Rohr N, Fischer J: Evaluation of ISO 4049: water sorption and water solubility of resin cements. *Eur J Oral Sci*, 125(2): 141-150, 2017.
- 34) Imai H, Koizumi H, Shimoe S, *et al.*: Effect of thione primers on adhesive bonding between an indirect composite material and Ag-Pd-Cu-Au alloy. *Dent Mater J*, 33(5): 681-688, 2014.
- 35) Miyahara H, Ikeda H, Anggraini SA, *et al.*: Adhesive bonding of alumina air-abraded Au-Pd-Cu-Au alloy with 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate. *Dent Mater J*, 39(2): 262-271, 2020.
- 36) 小島克則, 門磨義則, 今井庸二: トリアジンジチオン誘導体モノマーを利用した貴金属の接着. *歯材器*, 6(5): 702-707, 1987.
- 37) Okamoto Y, Takahata K, Saeiki K: Studies on the behavior of partially oxidized tributylborane as a radical initiator for methyl methacrylate (MMA) Polymerization. *Chem Lett*, 27(12): 1247-1248, 1998.
- 38) Shim JS, Han SH, Jha N, *et al.*: Effect of irradiance and exposure duration on temperature and degree of conversion of dual-cure resin cement for ceramic restorations. *Oper Dent*, 43(6): E280-E287, 2018.
- 39) 山下 敦, 近藤康弘, 藤田元英: 歯科接着性レジン・パナビアEXの歯科用合金に対する接着強さ. *補綴誌*, 28(6): 1023-1033, 1984.
- 40) 大野弘機: 歯科用貴金属合金の高温酸化に関する研究(第1報)酸化層の形成, 酸化速度. *歯科理工誌*, 17: 297-312, 1979.
- 41) Ohno H, Araki Y, Endo K: A new method for promoting adhesion between precious metal alloys and dental adhesives. *J Dent Res*, 71: 1326-1331, 1992.
- 42) Tsujimoto A, Barkmeier WW, Takamizawa T, *et al.*: Interfacial characteristics and bond durability of universal adhesive to various substrates. *Oper Dent*, 42(2): E59-E70, 2017.
- 43) 新妻瑛紀, 新谷明一, 白鳥沙久良: メタルプライマー処理した歯冠修復用材料に対するセルフアドヒーズレジンセメントの接着強さ. *接着歯学*, 35(4): 94-101, 2017.
- 44) 日本接着歯学会(編): *接着歯学 第2版*: 153-158, 医歯薬出版(東京), 2015.
- 45) 和田悠希, 青木 香, 亀山祐佳ほか: セルフアドヒーズレジンセメントの金属およびレジンプロックに対する接着性. *接着歯学*, 37(4): 131-141, 2019.