臼歯部用硬質レジン接着強さに及ぼす表面処理の影響

新里 朗, 高橋英登, 横塚繁雄

Effect of surface treatment on Bond Strength of Hard Resin For Posterior Restorations

Akira Niisato, Hideto Takahashi, Shigeo Yokozuka

For appropriate functioning of head resin for posterior restorations in the oral cavity, not only the mechanical strength of the restoration material itself but also its fitness and bonding to the abutment tooth, i.e., unification with the tooth, is indispensable. One of the factors associated with bonding is surface treatment of the bonding is surface of the restoration material. To the clarify the effects of surface treatment on the bond strength of head resin for posterior restorations, we performed the combination of sandblast treatment, silane treatment, and heat treatment of the bonding surface before bonding with reasin cement. After storage of the samples at 37°C for 24 hours followed by 3,000 thermal cycles (4 ~ 60°C), bond strength was measured. Bond strength improved after sandblast treatment performed in combination with silane treatment and heat treatment of the bonding surface. Even after thermal cycles, bondstrength only slightly decreased. Therefore, the combination of sandblast treatment, silane treatment and heat treatment of the bonding surface. Even after thermal cycles, bond strength only slightly decreased. Therefore, the combination of sandblast treatment, silane treatment, and heat treatment of the bonding surface head resin for posterior restorations is useful for improving bond strength and bonding durability.

臼歯部用硬質レジンが口腔内で機能するには、修復物本来の機械的強度だけでなく、支台歯との適合性と接着、すなわち支台歯との一体化が不可欠な要件となる。この接着に関係している因子の一つに被着面の表面処理があげられる。

そこで本研究では、臼歯部用硬質レジンの接着強さに及ぼす表面処理の影響を明らかにすることを目的として、被着面にサンドブラスト処理、シラン処理、加熱処理を行いレジンセメントにて接着した際の各表面処理条件について、37°C24時間保存後とサーマルサイクル（4°C～60°C、3,000回）を加えた後の接着強さを比較検討した。

被着面に対してサンドブラスト処理、シラン処理、加熱処理を行うと、接着強さの向上が認められた。また、サーマルサイクル後でも接着強さの減少は少なかった。したがって、臼歯部用硬質レジンの被着面に対しサンドブラスト処理、シラン処理と加熱処理の組み合わせは、接着強さの向上ならびに接着耐久性の向上に有効であった。

Key words : ハイブリッドセラミックス hybrid ceramics, 接着性レジンセメント adhesive resin, シランカップリング剤 silane coupling agent, 接着 adhesive strength, 接着耐久性 adhesive durability

緒 言

臼歯部用硬質レジン（ハイブリッドセラミックス）は、前歯部から大臼歯部にまで幅広く応用できる歯冠色修復材料として注目され臨床応用されている^{1,2)}。その機械的性質は、これまでの硬質レジンと比べ格段に向上している³⁾が、ジャケットクラウンなど、単体で使用する場合は、接着性レジンセメントを用いて支台歯との一体化を図ることが不可欠な要件となる⁴⁾。

われわれは、接着強さに及ぼす因子として被着面の表面処理方法に着目し、コンポジット系レジンセメントとの接着強さに及ぼす表面処理の影響を明らかにした⁵⁾。

今回は、性質の異なるMMA系レジンセメントについて実験を行い、その影響を検討した。

材料および方法

1. 実験材料

表1に本研究で使用した材料の製品名、メーカー、色調、Lot.No、略号を示す。

2. 実験計画

【実験1】ではスーパーボンドC&B（サンメディカル）（以下、SBと略す）によるエステニア デンティン（クラレ）（以下、ESと略す）の接着強さに及ぼす表面処理の影響を検討するため、表2に示した因子と水準について二元配置による要因配置実験法を採用した。すなわち、サンドブラスト処理（因子A）として2水準、シランカップリング剤による処理（以下、シラン処理と略す）（因子B）として3水準を設定した。各条件について、繰り返し数は5回とした。

【実験2】ではSBによるESの接着耐久性に及ぼす表面処理の影響を検討するため、表2の因子と水準で定めた条件の試験片について4℃と60℃の水中浸漬を各1分間行うサーマルサイクルを3,000回行い、その後に接着強さを測定した。各条件について、繰り返し数は5回とした。

3. 試験片の製作

1) 被着体の製作およびサンドブラスト処理

常温重合レジン（ユニファーストⅡクリア，GC）を10×10×20mm、10×10×10mmの角柱に加工し、10×10×20mmの角柱の10×20mm面と10×10×10mmの角柱の一面に内径7mm、深さ2.5mmの円柱状の窩洞を形成し、最深部に脱離防止のアンダーカットを付与した。その窩洞にESを約0.5mmずつ5回に分けて積層充填した。各層ごとに

表1 実験材料

材 料	製品名	メーカー	色調	Lot.No	略号
臼歯部用硬質レジン（ハイブリッドセラミックス）	エステニア デンティン	クラレ	DA3	0013AA	ES
シランカップリング剤	ポーセレン ライナーM	サンメディカル	—	80201	PLM
接着性レジンセメント	スーパーボンドC&B（モノマー・ポリマー・キャタリスト）	サンメディカル	クリアー	80402	SB

表2 因子と水準

因 子	水 準		
	1	2	3
A：サンドブラスト処理	なし	あり	—
B：シラン処理	なし	あり	シラン処理と加熱処理

光重合器（α-ライトⅡ，モリタ）を使用し30秒間の予備重合を行った。また、5回目の充填時にガラス板をESに圧接して光重合を行い被着面を製作した。最終光重合は300秒行った。その後、加熱重合器（KL-100，クラレ）（以下、KL-100と略す）を用い110℃、15分間の加熱重合を行って10×10×20mmの被着体（以下、A被着体と略す）と、10×10×10mmの被着体（以下、B被着体と略す）を製作した。また、被着面にサンドブラスト処理を行う被着体においては、サンドブラスター（ハイブラスター，松風）を用い、平均粒径50μmのアルミナ粒（ハイアルミナ，松風）を噴射圧力0.147MPa（1.5kgf/cm²）、噴射距離20mm、噴射時間2秒間の条件で、A被着体、B被着体ともに処理した。その後、A被着体、B被着体ともに精製水にて15分間超音波洗浄を行い自然乾燥した。次に、A被着体の被着面には、直径5mmの穴をあけた厚さ100μmのマスキングテープを貼り、被着面積を規制するとともにセメントスペースを確保した。

2) 被着面のシラン処理および加熱処理

【実験1】、【実験2】においてシラン処理を行う被着体については、ポーセレンライナーM（サンメディカル）（以下、PLMと略す）のA液、B液を各1滴ずつ滴下混和した後、A被着体ではマスキングテープにより規制された直径5mmのESの被着面に、B被着体には直径7mmのES全面に塗布し10秒間放置後、弱いエアブローを行った。さらに、加熱処理を行う被着体については、シラン処理後に炉内温

図1 接着後の試験片

度110℃に設定したKL-100で1時間の加熱処理を行った。

3) 接着操作

【実験1】、【実験2】では、メーカー指示に従いSBに付属のダッペンデッシュにモノマー液を4滴、キャタリストを1滴の割合で滴下、攪拌した後、ポリマーを小カップ1杯入れ混和後に両被着面に塗布し被着体どうしの圧接を行い、定荷重試験機（セイキ）を用いて直ちに荷重15kgf、荷重時間15分の条件で荷重を加えた。荷重を加えてすぐに接着部からの余剰SBを除去した。接着を終えた試験片は直ちに37℃の恒温槽内で24時間水中浸漬し、【実験1】の試験片とした。【実験2】では、37℃水中に24時間浸漬後、サーマルサイクル試験を行った。図1に接着を終えた試験片の1例を示す。

4. 接着強さの測定法

接着強さの測定には、長谷部と中村⁶⁾が使用した圧縮せん断接着強さ測定装置を用いた。試験片を圧縮せん断接着強さ測定装置に装着後、この装置を材料試験機（サーボパルサーEHF-FD1、島津）に固定し、ローディングスピード0.5mm/minでせん断荷重を加えた。

結 果

1. 【実験1】の測定結果

図2に【実験1】の測定結果を、表3に接着強さの二元配置分散分析表を示す。表4に接着強さの平均値の差の検定（t検定）の結果を示す。

2. 【実験2】の測定結果

図3に【実験2】の測定結果を、表5に接着強さの二元配置分散分析表を示す。表6に接着強さの平均値の差の検定（t検定）の結果を示す。

図2 37℃ 24時間後のSBによるESの接着強さに及ぼす表面処理の影響

表3 【実験1】の二元配置分散分析表

因 子	s.s	d.f	m.s	Fo
A：サンドブラスト処理	361.92	1	361.92	39.61 **
B：シラン処理	1714.29	2	857.15	93.80 **
A×B	125.60	2	62.80	6.87 **
e	219.31	24	9.14	
T	2421.12	29		

** $p < 0.01$ $Q_{ij} = \pm 5.1$

表4 【実験1】の接着強さの平均値の差の検定

	条件6	条件5	条件4	条件3	条件2
条件1	**	**		**	
条件2	**			**	
条件3					
条件4	**				
条件5					

** $p < 0.01$

条件1	サンドブラスト処理なし	シラン処理なし
条件2	サンドブラスト処理なし	シラン処理あり
条件3	サンドブラスト処理なし	シラン処理と加熱処理
条件4	サンドブラスト処理あり	シラン処理なし
条件5	サンドブラスト処理あり	シラン処理あり
条件6	サンドブラスト処理あり	シラン処理と加熱処理

図3 サーマルサイクル後のSBによるESの接着強さに及ぼす表面処理の影響

表5 【実験2】の二元配置分散分析表

因子	s.s	d.f	m.s	Fo
A: サンドブラスト処理	1718.67	1	859.34	37.77**
B: シラン処理	534.25	2	534.25	23.48**
A×B	192.99	2	96.50	4.24*
e	546.06	24	22.75	
T	2991.97	29		

** $p < 0.01$ * $p < 0.05$ $Q_{ij} = \pm 8.0$

表6 【実験2】の接着強さの平均値の差の検定

	条件F	条件E	条件D	条件C	条件B
条件A	**	*		*	
条件B					
条件C					
条件D					
条件E					

* $p < 0.05$ ** $p < 0.01$

条件A サンドブラスト処理なし シラン処理なし
 条件B サンドブラスト処理なし シラン処理あり
 条件C サンドブラスト処理なし シラン処理と加熱処理
 条件D サンドブラスト処理あり シラン処理なし
 条件E サンドブラスト処理あり シラン処理あり
 条件F サンドブラスト処理あり シラン処理と加熱処理

考 察

1. 接着強さに及ぼす各処理の影響

1) サンドブラスト処理が接着強さに及ぼす影響について

一般に接着力の発現機構は、まず、接着材がファンデルワールス力により被着体表面をぬらして硬化することから始まる⁷⁾。接着性レジンセメントの主たる接着因子はそこに含まれる接着性モノマー、すなわちSBの場合、4-METAの親水基によるものといわれている⁸⁾。

セラミックスにサンドブラスト処理を行うとクレーマー効果（エキソエレクトロン放電）により被着面のぬれ性が改善される⁹⁾。また、今井¹⁰⁾はセラミックスの被着面にサンドブラスト処理を行うと接着面積が増加するため、接着強さが向上すると報告している。【実験1】においてサンドブラスト処理のみの条件4がシラン処理のみの条件1とほぼ同等の接着強さを示したことは、接着面積の増加とともに被着面のぬれ性が改善されたため、シラン処理に匹敵する効果が得られたと考える。

臼歯部用硬質レジンの被着面に対してのサンドブラスト処理は機械的な接着面積の増加を促すだけではなく、臼歯部用硬質レジンのフィラー成分を露出させる効果もあると推測される。臼歯部用硬質レジンの超微粒子アルミナフィラーは、バインダー層の67%を占めている。そのため、サンドブラスト処理を行わない被着面はフィラー周囲のバインダー層の面と考える。一方、サンドブラスト処理を行った被着面は微粒子ランタンガラスフィラーと超微粒子アルミナフィラーが含有量から5:1程度の割合で露出していると推測される⁵⁾。

その結果、シラン処理の効果が顕著に現れ、未処理の条件1に比較してシラン処理とサンドブラスト処理を行った条件5は、有意に高い接着強さを示したものと考えられる（図3参照）。

2) シラン処理が接着強さに及ぼす影響について

本研究で使用したシランカップリング剤PLMは、A液成分が4-METAであり、微量の水分の存在下で4-METモノマーとなり、シランカップリング剤を活性化すると考えられている¹¹⁾。このことから接着に際して被着面の酸性雰囲気が強くなり、シランカップリング剤の活性化が増強された結果、【実験1】においてシラン処理を行った条件はシラン処理を行わなかった条件よりも接着強さが上回ったと思われる。

シランカップリング剤はセラミックスの接着に有効とされている。しかし、松村ら¹¹⁾はシランカップリング剤はガラスフィラーに対しては有効であるが、アルミナに対して

は効果は著明ではないと報告している。このことから【実験1】の条件2においてはシラン処理の効果が著明ではなく、接着面積の増加を図った条件4とほぼ同等の接着強さを示したことが理解できる。また、条件2は39.6MPaの接着強さを示したのに対し、条件5は44.7MPaの接着強さを示した結果に対しても、サンドブラスト処理によりランタンガラスフィラーの表面積の増加が起こり、フィラーとシランカップリング剤が有効に作用して化学的接着力と機械的嵌合力の相互作用が起こったためと理解できる（図3参照）。

3) 加熱処理が接着強さに及ぼす影響について

シランカップリング剤の活性化には加熱処理が有効である^{10, 12, 13)}。また、高橋ら¹⁴⁾はシラン処理に加え加熱処理を行うと、シラン処理のみの場合よりもシランカップリング剤の活性化が増強されると報告している。【実験1】において条件5と条件6、条件2と条件3の接着強さを比較すると、両者とも加熱処理を行ったほうが高い接着強さを示している。サンドブラスト処理により接着面積の増加が図られたのは、フィラー周囲のバインダー層も剥離されたことによると推測される。その結果、露出フィラーの表面積も増加したため、加熱処理によりフィラーの表面、シランカップリング剤双方のシラノール基がシロキサン結合し強化されたため接着強さの向上につながったと推測される。

4) サーマルサイクルが接着強さに及ぼす影響について

【実験1】と【実験2】の同一表面処理条件間で差の検定(t検定)を行った結果、【実験2】の結果では【実験1】に比べ接着強さの低下を認めたが、【実験1】と【実験2】間には有意の差は認められなかった。これはSBが4℃～60℃、3,000回程度のサーマルサイクルでは60℃の水温が接着剤層の重合反応を促進させたため¹⁵⁾と考える。

しかし、本研究の【実験1】と【実験2】において条件1と条件Aとの比較で約27%接着強さの減少が認められた。同様に、サンドブラスト処理せずに、シラン処理を行った場合でも、約13%減少している。

同一表面処理条件間で比較を行うとサンドブラスト処理を行った条件4と条件D、条件5と条件E、条件6と条件Fとの間の接着強さの減少は約10%程度と少量であった。このことは、臼歯部用硬質レジンの被着面にサンドブラスト処理を行うと被着面積の増加が起こるだけでなく、被着面とSBとのぬれ性が向上して臼歯部用硬質レジン表層の微細凹凸構造にレジンが侵入し、アンカーリングやインターロッキングなどの作用が起こり、水分の侵入が抑制されたためと考えられる。また、条件Dと条件Eが同程度の接着強さの減少を示したことから、サンドブラスト処理を行っ

た被着面に対してのシラン処理は接着強さの向上に対して大きな効果が認められるが、接着耐久性の向上にはつながらないと推測できる。

サンドブラスト処理、シラン処理、加熱処理を行った条件Fは、サーマルサイクル後でも48.5MPaと高い接着強さを示した。この結果から、110℃で1分間の加熱処理により臼歯部用硬質レジンの被着面の最表面部に化学吸着したシランカップリング剤中のシラノール基と臼歯部用硬質レジンのシラノール基、あるいはSBとの脱水縮合反応が促進されただけでなく、同時にシランカップリング剤層でも互いに縮合反応が進み、層自体の強化が起こり¹⁰⁾、水分の侵入が抑制された結果、接着耐久性の向上につながったと考える。

以上のことから、臼歯部用硬質レジンの接着に際してMMA系レジンセメントを使用し、被着面にサンドブラスト処理とシラン処理、またシラン処理後の加熱処理を行うと、接着強さ、接着耐久性の向上に非常に有効であると考ええる。

実際の臨床では、口腔内に装着された臼歯部用硬質レジンには、直ちに機能するのに十分な接着強さが必要である。遠山ら¹⁶⁾は、接着性レジンセメントが一定の接着強さに達するまで、パナビアEXで接着後3時間、スーパーボンドC&Bでは12時間かかることを報告している。また、パナビア21は接着後2時間で一定の接着強さに達するという報告もある¹⁷⁾。

接着材の耐久性も含む接着能力を最大限に発揮する以前に、大きな負荷が修復物に加われば、その修復物は以後、接着材の最大接着能力以下の接着強さで機能することになる可能性がある。セメントラインが咬合面に露出するインレーや一部被覆冠の接着に際しては、耐摩耗性があり、一定の接着強さに達するまでの時間が短い接着材が適している。以上のことから、臼歯部用硬質レジンの接着に際しては、コンポジット系レジンセメントとMMA系レジンセメントとを症例により使い分けが必要と考える。

結 論

臼歯部用硬質レジンの接着強さに及ぼす表面処理の影響を明らかにするため、MMA系接着性レジンセメントとの接着強さならびに接着耐久性を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 臼歯部用硬質レジンのサンドブラスト処理による表面処理は、接着強さの向上に有効であった。
- (2) 臼歯部用硬質レジンの被着面にシラン処理を行い接着を行うとサンドブラスト処理なし・ありともにシラ

ン処理の効果がほとんど認められないが、加熱処理を行うとシラン処理の効果が双方で著明になり、シラン処理後の加熱処理は接着強さの向上に強く影響した。

- (3) 臼歯部用硬質レジンの被着面に対し、サンドブラスト処理・シラン処理・加熱処理組み合わせの表面処理は、接着強さならびに接着耐久性の向上に有効であった。

参考文献

- 1) 横塚繁雄, 高橋英登: ハイブリッドセラミックス「エステニア」の臨床. 補綴臨床, 30: 139-154, 1997.
- 2) 高橋英登, 横塚繁雄: ハイブリッドセラミックス「エステニア」の臨床応用. 補綴臨床, 30: 667-682, 1997.
- 3) 新谷明喜ほか: 臼歯部応用を可能にした各種ハイブリッドセラミックスの概要. The Quintessence, 16: 691-701, 1997.
- 4) 高橋英登: セラミックス用接着剤の臨床応用. 接着歯学, 5: 135-144, 1987.
- 5) 新里 朗, 高橋英登, 横塚繁雄: ハイブリッドセラミックスの接着強さに及ぼす表面処理の影響. 接着歯学, 18(1): 1-13, 2000.
- 6) 長谷部伸一, 中村健吾: 接着ブリッジ用Ni-Cr-Co-Mo合金の諸性質. 歯材器, 5: 773-790, 1986.
- 7) 増原栄一: 歯科用接着性レジンの基礎と臨床 [上巻]. 第1版: 23-35, クインテッセンス出版, (東京), 1982.
- 8) 山本 秀ほか: 接着性セメントの陶材に対するせん断接

着強さ—陶材の種類とその表面研削法が接着性に及ぼす影響. 補綴誌, 30: 207-215, 1986.

- 9) 千葉栄一ほか: ポーセレン・ラミネートベニア修復における歯質およびポーセレンの表面処理の効果について—SEMによる切断面の観察. 歯学, 81: 813-824, 1993.
- 10) 今井 誠: 歯科用ポーセレンと接着性レジンの接着における被着面処理に関する研究. 歯材器, 9: 301-313, 1990.
- 11) 松村英雄ほか: シランカップリング剤とカルボン酸系モノマーによる陶材・石英・アルミナの接着. 補綴誌, 31: 1494-1498, 1997.
- 12) 窪田敏之: 歯科用接着性レジンのセラミックスに対する接着挙動について (第2報). 歯材器, 5: 162-172, 1986.
- 13) 坂本富則ほか: キャスタブルセラミックスの接着に対する試作前処理剤 (フチン酸-SnF₂) プライマーの前処理効果. 日歯保誌, 40: 1042-1052, 1997.
- 14) 高橋純造, 岡崎正幸, 木村 博: シランカップリング剤とは. 歯科技工, 13: 945-950, 1985.
- 15) 宮入裕夫, 高久保和夫: 接着性レジンセメントのサーマルサイクリング. 接着歯学, 4(2): 35-44, 1996.
- 16) 遠山佳之, 新谷明喜, 横塚繁雄: 歯科用接着剤の接着強さに及ぼす放置時間, 放置温度および被膜厚さの影響. 接着歯学, 10: 35-64, 1992.
- 17) 山瀬 勝, 新谷明喜, 横塚繁雄: 接着性レジンセメントにおける初期接着強さの経時的変化. 歯材器, 16: 63, 1997.

別刷請求先: 新里 朗

井荻歯科医院