原著論文

義歯用硬質レジン歯咬合面部と即時重合レジンとの 結合強さについて

高橋 裕 川口 稔* 立井 大介
稲永 昭彦 宮崎 光治* 羽生 哲也

Bond Strength of Self-curing Acrylic Resin Bonded to Occlusal Surfaces of Abrasion-resistant Plastic Denture Teeth

Yutaka Takahashi, Minoru Kawaguchi*, Daisuke Tachii
Akihiko Inanaga, Koji Miyazaki* and Tetsuya Habu

Abstract: The effect of the four types of surface treatment methods was evaluated to improve the bond strength between the self-curing acrylic resin and the abrasion-resistant plastic denture teeth. All of the surface treatment methods significantly increased the bond strength. Specimens without surface treatment showed surface fractures after the bond test. As for the surface treatments using the silane coupling agent and 5% hydrofluoric acid-UDMA, most specimens showed surface fractures. The mechanically-roughened specimens (polished with # 100-SiC paper, sandblasted) showed cohesive fractures in self-curing acrylic resin. Although the bond strengths of specimens with or without surface treatment were significantly reduced after the thermocycle test (5,000 cycles), most specimens that underwent the mechanical-roughening treatment showed cohesive fractures. The results of this study suggested that surface treatments of mechanical-roughening were effective methods to improve the bond strength and the bond durability of self-curing acrylic resin to occlusal surfaces of cross-linked abrasion-resistant plastic denture teeth.

Key words: bond strength, abrasion-resistant plastic denture teeth, occlusal surface, self-curing acrylic resin, surface treatment

I. 緒 言

日常の臨床では、総義歯や多数歯欠損の局部床義歯を装着した患者の咬合関係を改善する場合に、まず第一段階として現在使用中の義歯を利用して咬合治療が行われている。この咬合治療は、アクリリックレジン歯を使用した義

歯では、人工歯の咬合面部に即時重合レジンに直接に添加して行われているが、陶歯を使用した義歯では臼歯部の人工歯を取り除き、その部に即時重合レジン盛り上げて行っているのが現状である。

一方、現在広く臨床の場で使用されるようになった硬質レジン歯の義歯では、咬合面部が硬質レジンで構成されているため、咬合治療にあたって即時重合レジンに直接咬合面部に添加したとしても両者の結合強さが不十分であることが考えられる。しかし、これまでの研究報告をみても、硬質レジン歯は、床用レジンとの結合強さ¹⁻⁹⁾、臼歯部とコンポジットレジンとの結合強さ¹⁰⁾および前歯部と即時重合レジンとの結合強さに関する研究¹¹⁾はみられるが、咬合面部と即時重合レジンとの結合強さに関する報告はみられ

福岡歯科大学歯科補綴学第1講座（主任：羽生哲也教授）

*福岡歯科大学歯科理工学講座（主任：宮崎光治教授）

Department of Removable Prosthodontics, Fukuoka Dental College (Chief: Prof. Tetsuya Habu)

*Department of Dental Materials and Devices, Fukuoka Dental College (Chief: Prof. Koji Miyazaki)

平成7年11月22日受付

ない。

そこで著者らは、義歯用硬質レジン歯咬合面部のエナメル部およびデンティン部と即時重合レジンとの結合強さを向上させる方法を検討する目的で、まず有効な表面処理方法について実験を行った。

II. 研究方法

1. 実験材料

硬質レジン歯の硬質レジン部分には、Endura Posterior (松風社) のエナメル部を板状に成形した試験体と、Endura Posterior (M 32, 松風社) 上顎第一大臼歯のデンティン部を、また即時重合レジン UNIFAST IVORY (ジーシー社, Powder: # 010232, Liquid: # 191032) を使用した。

2. 実験方法

結合強さ測定用試料は、硬質レジン歯を内径 14 mm のアクリル製チューブ内に即時重合レジンで包埋した後、耐水研磨紙 400, 800, 1000 番の順に研磨して、エナメル部およびデンティン部を露出させて作製した。そして、水洗して乾燥させた平滑な面を被着面とした。

この被着面に以下の表面処理を施した。

1) 無処理

2) シランカップリング剤処理: シランカップリング剤を含有するクリアフィルポーセレンボンド (クラレ社) を一層塗布

3) フッ酸+UDMA 処理: 5% フッ化水素酸を成分とするフッ酸ジェル (ジーシー社) を塗布し、1 分後に水洗乾燥させ、ウレタンジメタクリレート (UDMA) を含有する Rebaron LC 液 (ジーシー社) を一層塗布し、1 分後にガンタイプの光照射器 (LUXOR, ICI 社) で 40 秒間光照射

4) サンドブラスト処理: 平均粒径 50 μm のアルミナ粉末によるサンドブラスト処理

5) 荒研磨処理: 耐水研磨紙 100 番による研磨

そして、この被着面に内径 5 mm のテフロンチューブをマスキングテープで固定し、その内側に即時重合レジン UNIFAST を筆積み法で填入した。硬化後、テフロンチューブとマスキングテープを除去し、これを試料とした。

なお、試料は各条件につき 10 個作製した。

測定は、試料を 37°C 水中に 24 時間浸漬させた後に、万能試験機 (TMC 200, ミネベア社) を用いて、クロスヘッドスピード 5 mm/min の条件下で、圧縮剪断試験^{7,9,12)}を行い (図 1)、破断時荷重の平均値から結合強さ (MPa) を算出し、無処理と各処理方法間で平均値の差の検定 (t 検定) を行った。同時に、圧縮剪断試験後の試料

図 1 Schematic drawing of compressive shear testing device
圧縮剪断試験装置

の破断面の破壊状態を観察し、界面剥離した試料と凝集破壊した試料に分類した。

さらに、37°C 水中に 24 時間浸漬後に、4°C と 60°C の水中に各 1 分間浸漬する熱サイクル試験を 5,000 回行った後の結合強さについても測定を行い、熱サイクル試験前後で平均値の差の検定を行った。

また、エナメル部被着面の無処理、フッ酸処理、荒研磨処理およびサンドブラスト処理の試料を、デシケーター中で 24 時間減圧乾燥させ、金蒸着を施したのちに、SEM (JSM-T 330, 日本電子社) を用いて表面形状を観察した。

III. 結 果

1. 各種表面処理後の結合強さ

エナメル部の表面無処理および各種方法で表面処理した場合の結合強さを図 2 に示した。無処理の試料は 6.3 ± 1.6 MPa, シランカップリング剤処理は 13.0 ± 5.9 MPa, フッ酸+UDMA 処理は 14.4 ± 3.6 MPa, 荒研磨処理は 16.2 ± 4.2 MPa, サンドブラスト処理は 22.4 ± 5.1 MPa の結合強さを示し、いずれの表面処理も無処理に対して危険率 1% で有意に高い結合強さであった。熱サイクル 5,000 回後の結合強さは、無処理が 0.3 ± 0.6 MPa, シランカップリング剤処理が 4.2 ± 3.2 MPa, フッ酸+UDMA 処理が 8.9 ± 3.4 MPa, 荒研磨処理が 9.5 ± 3.5 MPa, サンドブラスト処理が 15.3 ± 3.7 MPa であった。無処理および各処理方法は、熱サイクル 0 回に対して危険率 1% で有意な結合強さの低下がみられた。

破断面の状態 (表 1) は、無処理ではすべての試料が界面剥離を示し、シランカップリング剤処理およびフッ酸+

図 2 Comparison of compressive shear bond strengths of enamel-resin combination
エナメル部の結合強さ

表 1 Comparison of fracture sites of enamel layers
エナメル部の破断面の状態

	水中浸漬 24 時間		熱サイクル 5,000 回	
	界面剥離	凝集破壊	界面剥離	凝集破壊
無処理	10	0	10	0
シランカップリング剤	7	3	10	0
フッ酸+UDMA	7	3	10	0
荒研磨	0	10	3	7
サンドブラスト	0	10	0	10

UDMA 処理は 10 試料中 7 試料に界面剥離がみられた。これに対してサンドブラスト処理および荒研磨処理はすべての試料が凝集破壊であった。一方、熱サイクル 5,000 回後は、無処理、シランカップリング剤処理およびフッ酸+UDMA 処理はすべての試料が界面剥離であったが、荒研磨処理は 7 試料が凝集破壊を示し、サンドブラスト処理ではすべての試料が凝集破壊であった。

デンティン部 (図 3) の結合強さは、無処理の試料が 5.2 ± 1.3 MPa, シランカップリング剤処理が 10.3 ± 4.9 MPa, フッ酸+UDMA 処理が 13.8 ± 3.1 MPa, 荒研磨処理が 18.3 ± 5.7 MPa, サンドブラスト処理が 21.2 ± 6.4 MPa であり、各種の表面処理は無処理に対して危険率 1% で有意に高い結合強さを示した。熱サイクル 5,000 回後の結合強さは、無処理が 0 MPa, シランカップリング剤処理が 6.9 ± 3.1 MPa, フッ酸+UDMA 処理が 8.4 ± 2.2 MPa, 荒研磨処理が 11.3 ± 3.2 MPa, サンドブラスト処理が 16.2 ± 1.3 MPa であった。熱サイクル 0 回に対して、シランカップリング剤処理は危険率 5%, 無処理およびその他の各表面処理は危険率 1% で、有意な結合強さの低下がみられた。

図 3 Comparison of compressive shear bond strengths of dentin-resin combination
デンティン部の結合強さ

表 2 Comparison of fracture sites of dentin layers
デンティン部の破断面の状態

	水中浸漬 24 時間		熱サイクル 5,000 回	
	界面剥離	凝集破壊	界面剥離	凝集破壊
無処理	10	0	10	0
シランカップリング剤	8	2	10	0
フッ酸+UDMA	6	4	9	1
荒研磨	0	10	1	9
サンドブラスト	0	10	0	10

破断面の状態 (表 2) は、無処理ではすべての試料が界面剥離を示し、シランカップリング剤処理は 8 試料に、フッ酸+UDMA 処理は 6 試料に界面剥離がみられた。これに対して荒研磨処理およびサンドブラスト処理はすべての試料が凝集破壊であった。熱サイクル 5,000 回後は、無処理およびシランカップリング剤処理はすべての試料が、フッ酸+UDMA 処理は 9 試料が界面剥離を示し、荒研磨処理は 9 試料が、サンドブラスト処理はすべての試料が凝集破壊を示した。

2. エナメル部被着面の SEM 観察

図 4 にエナメル部の無処理、荒研磨処理およびサンドブラスト処理後の被着面を加速電圧 5 kV, 倍率 1,000 倍で撮影した SEM 像を示した。無処理の被着面には、全面にわたって溝状の研磨痕がみられた。荒研磨処理は、無処理と比べて大きく深い研磨痕が認められた。サンドブラスト処理では、アルミナ粒子の噴射によって形成された圧痕が全面にわたって認められ、微細な亀裂が生じている部分も観察された。

図 4 SEM view (×1,000)
SEM 像 (1,000 倍)

図 5 に、エナメル部の無処理およびフッ酸処理後の被着面を加速電圧 20 kV、倍率 20,000 倍で撮影した SEM 像を示した。無処理の被着面には、全面にわたって超微粒子フィラーが分散している像が認められたが、フッ酸処理後の被着面にはフィラー粒子部分が空孔化した多孔質な像が観察された。

IV. 総括と考察

義歯用硬質レジン歯と即時重合レジンとの結合強さは、表面無処理の試料では、エナメル部が 6.3 ± 1.6 MPa、デンティン部が 5.2 ± 1.3 MPa で、著者らがすでに報告⁷⁾した硬質レジン歯基底部分と流し込み型レジンとの 27.7 ± 2.1 MPa よりは著しく低い結合強さであった。また、破断面も、エナメル部およびデンティン部はともに界面剥離した状態であった。このことから、硬質レジン歯臼歯部の咬合面部と即時重合レジンとの結合強さは、当初の予測どおり不十分であることが明らかになった。

そこで、この結合強さの向上を目的として、硬質レジン歯の表面処理方法について検討を行った。まず、咬合面の硬質レジン部の構成相であるフィラー部分に着目して、研磨面に露出したフィラーに、シランカップリング剤を含有するクリアフィルポーセレンボンドを作用させるシランカップリング剤処理について検討した。その結果、結合強さはエナメル部が 13.0 ± 5.9 MPa、デンティン部が 10.3 ± 4.9 MPa で、エナメル部およびデンティン部はともに結合強さが無処理に比べて危険率 1% で有意に高く、平均値で約 2 倍の結合強さの向上がみられた。このシランカップリング剤処理は、硬質レジン歯デンティン部に光重合型コンポジットレジン添加する研究¹⁰⁾でも、結合強さ

図 5 SEM view (×20,000)
SEM 像 (20,000 倍)

の向上に有効であることが報告されており、また、著者らが報告⁹⁾した硬質レジン歯エナメル部と流し込み型レジンとの結合強さとほぼ同等の結果であった。本研究の結果やこれらの報告を考え合わせると、シランカップリング剤処理を行うことによって、硬質レジン部分のマイクロフィラー表面のシラノール基とシランカップリング剤とが反応し、被着面全体が疎水化され、即時重合レジンとの間に化学結合が形成された結果、結合強さが向上したのと考えられる。しかし、破断面の状態について観察すると、エナメル部は 10 試料中 7 試料、デンティン部は 10 試料中 8 試料に界面剥離が認められたことから、さらに初期の結合状態を高めるために、他の表面処理方法についても検討を加える必要があると考えられた。

そこで次に、硬質レジン歯の硬質レジン部分と義歯床用流し込み型レジンとの結合強さ⁹⁾に有効であった表面処理方法である、フッ酸+UDMA 処理について検討を行った。本研究で用いた硬質レジン歯臼歯部のエナメル部およびデンティン部はウレタン系のレジンと超微粒子フィラーで構成されている¹³⁾ので、まず、フィラー部分を、ポーセレンラミネートベニア修復法でポーセレンシェル内面の酸処理に使用されているフッ酸ジェル (5% フッ化水素酸)¹⁴⁾を用いて溶解し、表面を粗細化した。そして、その後、ウレタン系のモノマーである UDMA を含有する Rebaron LC 液¹⁵⁾を、ボンディング材として硬質レジン部分に塗布し光重合させる UDMA 処理を行った。その結果、結合強さはエナメル部では平均値で無処理の結合強さの約 2.3 倍、デンティン部は約 2.7 倍に向上し、無処理に比べて危険率 1% で有意に高い値を示した。この結合強さの向上は、SEM 観察でも明らかのように、超微粒子フィラーが溶解して生じたと考えられる微小な空孔が多数観察されており、この空孔内に流れ込んだモノマーがレジントラップを形成して処理効果を向上させたものと考えられる。このフッ酸+UDMA 処理については、既報⁹⁾の硬質レジン歯硬質レジン部分と流し込み型レジンとの結合強さでは、エナメル部およびデンティン部ともに高い値を示し、また、破断面はすべての試料が凝集破壊で強固な結合状態を呈していたのに対して、今回の結果では、破断面の状態は、エナメル部が 10 試料中 7 試料、デンティン部が 10 試

料中 6 試料に界面剝離がみられた。これは、流し込み型レジンおよび即時重合レジンとともに化学重合型のレジンであるが、流し込み型レジンでは 4 kg/cm^2 の加圧下で 50°C の温水中に 10 分間浸漬して重合を行った⁹⁾のに対して、今回の即時重合レジンでは、筆積み法を用いて室温下で重合を行ったことにより、硬化後のレジンの機械的性質は、即時重合レジンに比べると流し込み型レジンの方が優れており、このことが両者の結合強さの差異に反映したものと考えられる。以上のフッ酸+UDMA 処理から、硬質レジン部分と即時重合レジンとの機械的維持は、結合強さの向上に有効な因子として作用していることが明らかになった。しかし、この処理で使用したフッ酸ジェルによる硬質レジン部分の粗視化は、ジェルの塗布後に水洗および乾燥の操作を必要とし、さらに低濃度ながらもフッ酸を使用するという点からも、臨床的には簡便な操作とはいえないと考えられる。

そこで、咬合面部の硬質レジン部分を機械的に粗視化して即時重合レジンと結合させる方法について検討した。まず、耐水研磨紙 100 番仕上げによる荒研磨処理を施すと、エナメル部は平均値で無処理の結合強さの約 2.6 倍、デンティン部は約 3.5 倍に向上し、無処理に比べて危険率 1% で有意に高い値を示した。破断面もエナメル部およびデンティン部ともにすべての試料が凝集破壊であった。また、 $50 \mu\text{m}$ アルミナによるサンドブラスト処理でも、結合強さは向上し、無処理に比べて危険率 1% で有意に高く、エナメル部は平均値で無処理の結合強さの約 3.6 倍、デンティン部は約 4.1 倍の値を示し、破断面もエナメル部およびデンティン部ともにすべての試料に凝集破壊が認められた。このアルミナによるサンドブラスト処理については、硬質レジン歯前歯部唇側面と即時重合レジンとの結合強さの向上にも有効な処理方法であると報告¹¹⁾されている。これらのことから、硬質レジン歯咬合面部に即時重合レジンと添加し築盛する際には、咬合面部の硬質レジン部分を荒研磨処理またはサンドブラスト処理で機械的に粗視化する表面処理方法が、初期の結合強さならびに操作の簡便性からみて最も有効な方法であると考えられる。

以上の 4 種の表面処理方法についてさらに熱サイクル試験を行い、結合耐久性についても検討を行った。その結果、エナメル部およびデンティン部ともに、無処理および各種表面処理方法は、熱サイクル試験を行っていない試料に比べて有意に結合強さが低下した。しかし、破断面の状態をみると、無処理、シランカップリング剤処理およびフッ酸+UDMA 処理は、ほとんどの試料が界面剝離であったのに対して、荒研磨処理では、エナメル部は 10 試料中 7 試料、デンティン部は 10 試料中 9 試料に凝集破壊がみられ、また、サンドブラスト処理はすべての試料が凝集破壊であり、他の方法に比べるといぜんとして高い結合状態であった。これらの結果から、荒研磨処理またはサン

ドブラスト処理により機械的に即時重合レジンと結合させる方法は、硬質レジン歯咬合面のエナメル部およびデンティン部に対して、結合耐久性にも優れた表面処理方法であると考えられる。

以上のことから、本研究の結果を総括すると、硬質レジン歯臼歯部の咬合面、すなわち、高密度に架橋されたエナメル部およびデンティン部に即時重合レジンと添加して結合させることは容易ではなく、その結合強さは不十分であり、この結合強さを向上させるには、咬合面部の表面処理が必要であることが明らかになった。そして、その表面処理方法としては、荒研磨処理またはサンドブラスト処理などにより処理面を粗視化して、即時重合レジンと機械的に結合させる方法が有効であることが示唆された。

V. 結 論

義歯用硬質レジン歯の咬合面と即時重合レジンとの結合強さを向上させる目的で、硬質レジン歯のエナメル部およびデンティン部と即時重合レジンとの結合強さを圧縮剪断試験方法を用いて測定し、結合強さの向上に有効な表面処理方法について検討を行い、以下の知見を得た。

1. 硬質レジン歯の咬合面と即時重合レジンとの結合強さは、エナメル部では表面無処理が $6.3 \pm 1.6 \text{ MPa}$ 、シランカップリング剤処理が $13.0 \pm 5.9 \text{ MPa}$ 、フッ酸+UDMA 処理が $14.4 \pm 3.6 \text{ MPa}$ 、荒研磨処理が $16.2 \pm 4.2 \text{ MPa}$ 、サンドブラスト処理が $22.4 \pm 5.1 \text{ MPa}$ の結合強さを示し、無処理に対していずれの処理方法も危険率 1% で有意に高い結合強さを示した。また、破断面の状態は、無処理はすべての試料が界面剝離であり、シランカップリング剤処理およびフッ酸+UDMA 処理は 10 試料中 7 試料に界面剝離、荒研磨処理およびサンドブラスト処理はすべての試料が凝集破壊であった。

2. デンティン部では、表面無処理が $5.2 \pm 1.3 \text{ MPa}$ 、シランカップリング剤処理が $10.3 \pm 4.9 \text{ MPa}$ 、フッ酸+UDMA 処理が $13.8 \pm 3.1 \text{ MPa}$ 、荒研磨処理が $18.3 \pm 5.7 \text{ MPa}$ 、サンドブラスト処理が $21.2 \pm 6.4 \text{ MPa}$ の結合強さを示し、無処理に対していずれの処理方法も危険率 1% で有意に高い結合強さであった。破断面の状態は、無処理はすべての試料が界面剝離で、シランカップリング剤処理は 8 試料、フッ酸+UDMA 処理は 6 試料が界面剝離であったが、荒研磨処理およびサンドブラスト処理はすべての試料が凝集破壊であった。

3. エナメル部およびデンティン部の熱サイクル試験 5,000 回後の結合強さは、熱サイクル試験を行っていない試料に比べて、各種の表面処理とも有意に低下した。破断面の状態は、無処理、シランカップリング剤処理およびフッ酸+UDMA 処理はほとんどの試料が界面剝離であったのに対して、荒研磨処理はほとんどの試料が凝集破壊で

あり、サンドブラスト処理はすべての試料が凝集破壊であった。

以上の結果から、義歯用硬質レジン歯咬合面部と即時重合レジンとの結合強さは非常に低く、この結合強さを向上させるには、荒研磨処理やサンドブラスト処理により表面を粗酸化して即時重合レジンを経機械的に結合させる表面処理方法が有効であることが示唆された。

最後に、本実験に対して Endura Posterior エナメル部の板状試験体を提供していただいた(株)松風に感謝の意を表します。

なお、本論文の要旨は、第 91 回日本補綴歯科学会学術大会(平成 6 年 6 月 3, 4 日, 新潟)において発表した。

文 献

- 1) Caswell CW, Norling BK. Comparative study of the bond strengths of three abrasion-resistant plastic denture teeth bonded to a cross-linked and a grafted, cross-linked denture base material. *J Prosthet Dent* 55: 701-708, 1986.
- 2) Whitman DJ, McKinney JE, Hinman RW et al. In vitro wear rates of three types of commercial denture tooth materials. *J Prosthet Dent* 57: 243-246, 1987.
- 3) 山内六男, 奥村清和, 堺 誠ほか. 硬質レジン歯と床用レジンとの結合力について. *補綴誌* 32: 1275-1282, 1988.
- 4) Clancy JMS, Boyer DB. Comparative bond strengths of light-cured, heat-cured, and autopolymerizing denture resins to denture teeth. *J Prosthet Dent* 61: 457-462, 1989.
- 5) Clancy JMS, Hawkins LF, Keller JC et al. Bond strength and failure analysis of light-cured denture resins bonded to denture teeth. *J Prosthet Dent* 65: 315-324, 1991.
- 6) 高橋 裕, 武内哲二, 西原浩平ほか. 義歯床用流し込み型レジンと硬質レジン歯の結合強さについて. *補綴誌* 37: 543-551, 1993.
- 7) 高橋 裕, 川口 稔, 立井大介ほか. 義歯床用流し込み型レジンと硬質レジン歯の結合耐久性について. *補綴誌* 37: 713-720, 1993.
- 8) 安井 栄, 野首孝祠, 北森喜美恵ほか. 注入型レジンと硬質レジン歯の接着強さについて. *補綴誌* 37: 1272-1282, 1993.
- 9) 高橋 裕, 川口 稔, 立井大介ほか. 義歯用硬質レジン歯の硬質レジン部分と流し込み型レジンとの結合強さについて. *補綴誌* 38: 674-682, 1994.
- 10) 十河基文, 岡田政俊, 瀬谷直也ほか. 硬質レジン歯への光重合型コンポジットレジン添加時における効果的な表面処理について. *補綴誌* 34: 1039-1043, 1990.
- 11) 田中卓男, 松村英雄, 熱田 充ほか. レジン歯をボンティックとして用いた接着ブリッジの研究—硬質レジン歯の応用について—. *補綴誌* 38: 507-514, 1994.
- 12) 福島忠男, 井上勇介, 堀部 隆. 2-Methacryloxyethyl hydrogen maleate の合成と歯質への接着性. *歯材器* 7: 675-679, 1988.
- 13) 長谷川二郎. 陶歯の耐久性に挑む硬質レジン歯—エンデュラアンテリオ. *デンタルダイヤ* 12(3): 104-107, 1987.
- 14) 高橋英登, 朝田文郷. ポーセレン・ラミネートベニア修復法における接着操作. 柏田聡明, 真坂信夫編, *補綴臨床別冊 接着歯科の最前線* 155-162, 東京: 医歯薬出版, 1989.
- 15) 川口 稔, 高橋 裕, 福島忠男ほか. 光重合型リライニング材からの溶出モノマーについて. *歯材器* 12: 211-214, 1993.