

原 著

ジルコニアセラミックス製試作ブラケットに対する 矯正用接着剤の接着性向上のための 表面処理ならびに表面改質効果

田 邊 怜, 藤島 昭宏*, 真鍋 厚史**,***, 宮 崎 隆*
楨 宏太郎

要旨: 本研究では矯正用接着剤の接着性向上に適した接着前処理法の評価を行うことを目的とした。ブラケット接着面には3種類の表面処理 (GRD, ASB, MDP), 2種類の表面改質処理 (TBC, SLP) を施した。各接着前処理後, 3種類の矯正用接着剤 (MMA, CMPT, RMGIC) を用いて, 牛歯エナメル質に接着させ, せん断接着強さを測定した。試験片の保管条件は, 37℃の脱イオン水中に24時間保管, 5℃と60℃, 交互に30秒間浸漬の条件下で5000回のサーマルサイクル負荷を加えた2条件について行った。その後, 破断面上の残留セメント率の画像解析による計測を行った。また, 同様に未処理の金属製ブラケットに対する接着強さの測定も行った。その結果, ジルコニア製ブラケットに対する表面処理効果は, MDP, SLP 処理において GRD 処理と比較して顕著に高いせん断接着強さを示した。さらに, 接着試験後の破断面から MDP, SLP 処理ではすべてのセメントにおいて, 60%以上の高い残留セメント率を示した。以上の結果から, 試作ジルコニア製ブラケットに対する MDP, SLP 処理は, すべての矯正用接着剤に対して接着性を向上させる, 有効な接着前処理法であることが認められた。MDP, SLP 処理は, サーマルサイクル負荷後においても, いずれの矯正用接着剤においても接着強さの低下は認められず, メタルブラケットと同等の接着強さを示し, 接着耐久性は良好であった。

歯科矯正治療は, 患者の審美的要求の向上に伴い, 従来からの金属製ではなく, 様々な素材を用いたブラケットが開発されてきた。1964年にはポリカーボネートを用いたプラスチックブラケット¹⁾, 1986年にはアルミナセラミックスを用いた最初のブラケット²⁾, その後単結晶のアルミナ (サファイア) を用いたものも開発されてきた³⁾。矯正用接着剤は, これらの種々の素材から成るブラケットのみならず, 歯質にも接着させるため, 口腔内において両被着面に対して, 動的移動期間中の矯正力にも耐え得る安定した接着性が要求される。さらに, 移動期間には容易にブラケットを除去できる操作性も要求される。通常のジルコニアセラミックスは, 軟らかい未焼結体を成型加工した後, 焼結によって作製されるため, 他の素材と異なり一般的に複雑な形態を付与することが難しく, 接着面となるブラケット基底面は, 単純で平滑な表面性状になるものが多い^{4,5)}。また, ジルコニアなどの高強度セラミックスはシリケートガラスのようにシリカ

で構成されていないことから, 通常歯科用セラミックスの接着に類用されているシランカップリング剤をプライマーとして直接適用しても十分な表面処理効果は得られないことが容易に推測される。そのため, ジルコニアセラミックスに対しては, フッ化水素水溶液によるエッチング処理^{6~8)}, サンドブラスト処理とリン酸エステル系モノマーによる表面処理^{9~15)} や, トライボケミカル処理による表面改質処理とシランカップリング剤を組み合わせることで接着強さが増加するという報告^{16~23)} などが見られる。さらに最近では, リン酸エステル系モノマーとシランカップリング処理を併用する複合処理が接着強さを顕著に向上させることも報告されている^{24,25)}。このように, ジルコニアセラミックス製補綴物に対するレジンセメントの接着性を向上させるための表面処理や表面改質法の研究は, すでに多数報告されているが, セラミックス製ブラケットに直接応用し, 矯正用接着剤に対して直接適用した研究はまだ十分には報告されていない^{26,27)}。また,

昭和大学歯学部歯科矯正学教室 (主任: 楨 宏太郎教授)

*昭和大学歯学部歯科理工学教室 (主任: 宮崎 隆教授)

**昭和大学歯学部歯科保存学教室 (主任: 久光 久教授)

***昭和大学歯科病院美容歯科

(2011年1月28日受付; 2011年4月20日掲載決定)

本研究では、イットリアを部分安定化剤として含むジルコニアセラミックスを用いてブラケットの試作を行ったが、高強度であり、シリカを含まない材質であることから、従来の前処理を用いても表面性状が異なることが予測される。そこで今回我々は試作ジルコニアブラケットに対する接着性の向上を目的として、3種類の表面処理法と接着基底面にシリケート層を生成させる2種類の表面改質法の応用を試み、牛歯エナメル質に対する矯正用接着剤3種のせん断接着強さの測定を行った。また、破壊様式の評価法として、従来から用いられているARIスコアによる評価^{26~31)}に代わる、画像解析を用いて残留セメント率を測定し破断状態を評価することとした。本研究から得られた、せん断接着試験による接着強さ、破断状態の詳細な評価ならびに両者の関係から、ジルコニアブラケットに対する表面処理、表面改質効果について興味ある知見が得られたので報告する。

材料と方法

1. 試作ブラケット

今回接着試験に用いたセラミックス製ブラケットは、5%のイットリアを部分安定化剤として含むジルコニアセラミックス (Yttria-Containing Tetragonal Zirconia Polycrystals, 以下、Y-TZP と略記) を用いて作製した。製造方法は、未焼結ブロックを金型で押し出し成型後、約1,500°Cで焼結してブラケットの製作を行った。試作ジルコニア製ブラケットの走査電子顕微鏡 (SEM) 像を Fig. 1 に示す。試作ジルコニアブラケットはブラケットウイングを持たないセルフライゲーションタイプのもので、2個のスロットを有し、スロットのサイズは .025×.020 inch とした。ブラケット形状は側面に平行部を有する半円柱状で、すべての表面はほぼ平滑な焼結面となっている。ブラケット装着時の違和感を考慮し、より小さく厚みの薄いものとするため、ブラケット基底面は、縦2.5 mm×横4 mmの長方形であり、厚みは1.7 mmとした。

2. 表面処理方法

1) 研削処理

エメリーペーパー #600 で研磨、1分間超音波洗浄したものを用いた (以後、GRD と略記)。

2) サンドブラスト処理

平均粒径 110 μm のアルミナ粉末 (Rocatec Pre, 3M ESPE) をサンドブラスト処理装置 (Combilabor CL-FSG 3, Heraeus Kulzer, Germany) を用いて、噴射条件 13 秒/cm² で 0.4 MPa の噴射圧で被着面にブラスト処理を施したものをサンドブラスト処理面 (以後、ASB と略記) とした。

3) プライマー処理

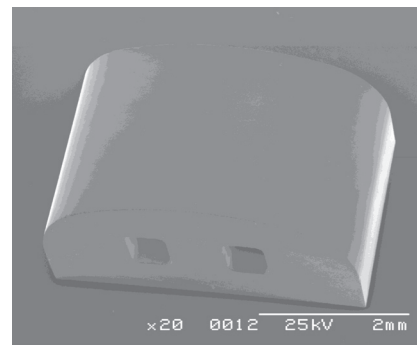


Fig. 1 SEM image of an experimental zirconia bracket (original image: ×20).

2. 2) のサンドブラスト処理面に、機能性モノマーであるメタクロイルオキシデシールジハイドロジェンフォスフェイト (MDP) を含有する金属接着性プライマー (Epicord opaque primer, Kuraray Medical, Osaka, Japan) を塗布し、弱圧エアで乾燥させた (以後、MDP と略記)。

3. 表面改質

1) トライボケミカル処理

トライボケミカル処理は、被着面を表面改質し、物理科学的に生成させたシリケート層にシランカップリング剤を用いて接着させる、特殊な接着システムである。シリカで特殊コーティングされた平均粒径 110 μm のアルミナ粉末 (Rocatecplus, 3M ESPE), 専用のサンドブラスト処理装置 (Rocatec™ Junior, 3M ESPE, Seefeld, Germany) を用いて、噴射圧 0.28 MPa, 噴射条件 13 秒/cm² でブラスト処理を施し表面改質した後、圧搾空気にてエア洗浄した。その後、トライボケミカル処理面に、直ちにシランカップリング剤 (Espe-Sil, 3M ESPE) を塗布し、5分間大気中で乾燥させた (以後、TBC と略記)。

2) シラノベン処理

シラノベン処理は、シラノベン装置の本体である小型ガスバーナーを用い、シランを含有した特殊シリケートガスを燃焼させ、火炎溶着法で処理面にごく薄いシリケート層を生成させる表面改質法である。2. 2) で作製したサンドブラスト処理面に対して、シラノベン装置 (Silano-Pen, Bredent, Germany) を用いて表面改質処理を施した後、シランカップリング剤 (Haftvermittler, Bredent, Germany) の塗布を行った。

4. 表面粗さの測定

表面粗さの測定は、表面形状測定機 (Surfcom 480A, 東京精密) を用い、試作ジルコニアブラケットの焼結面 (未処理), 表面処理として GRD, ASB および TBC 処理 (シランカップリング剤は未塗布) に対して、算術表面粗さ (Ra) の測定を行った (n=10)。測定条件は

Table 1 Orthodontic adhesives tested.

Adhesive	Code	Curing type	Main component	Manufacturer
Super Bond C&B	MMA	Chemical cure	MMA, PMMA, 4-META	Sun medical
Trance Bond XT	CMPT	Light cure	Filler Bis-GMA, TEGDMA, Bis-EMA	3M Unitek
Glass Bond	RMGIC	Acid-base reaction + Light cure	Alumino-silicate glass, Polyacrylic acid HEMA	GC Orthory

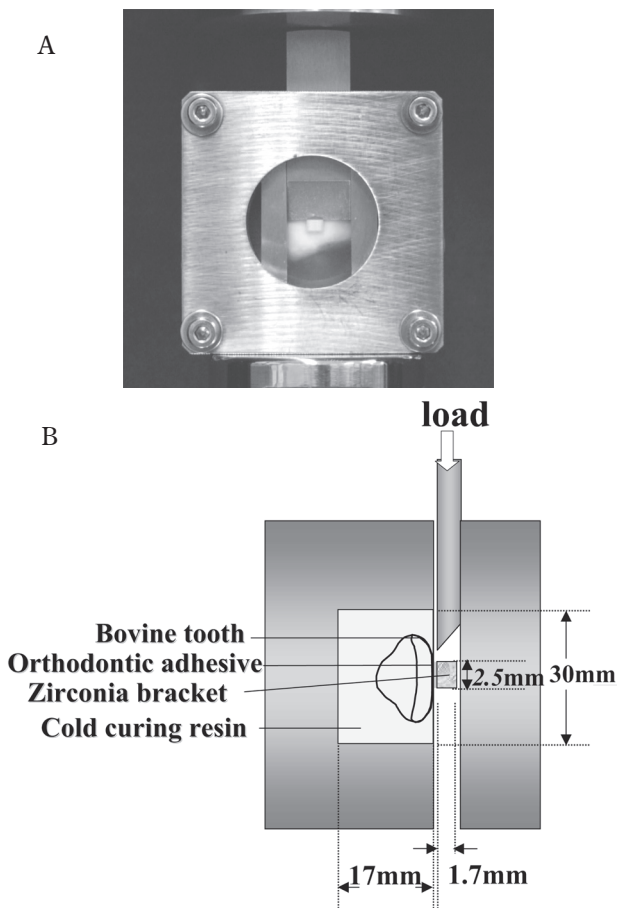


Fig. 2 A: Photograph of the testing device for the shear bond test. B: Schematic illustration of the testing device for shear bond test (shear stress was loaded to bovine enamel in a mid mesio-distal direction).

JIS B0601-1994 に準じて行い、表面粗さにより未処理と GRD ではカットオフ値 0.08、評価長さ 2.0 mm、ASB と TBC にはカットオフ値 0.25、評価長さ 2.0 mm の条件で行った。

5. 矯正用接着剤

実験に用いた矯正用接着剤を Table 1 に示す。矯正用接着剤には、4META/MMA-TBB 系レジン (Superbond C&B, (株)サン・メディカル社, 滋賀, Japan, 以下 MMA と略記), Bis-GMA 系コンポジットレジン (Trancebond XT, 3M ユニテック, Monrovia, Calif, 以下 CMPT

と略記), レジン添加型ガラスアイオノマーセメント系 (Orthory Glassbond, GC Orthory, 東京, Japan, 以下 RMGIC と略記), 計 3 種類の基本的な構成の異なる接着剤を用いた。

6. 接着用試験片の作製

接着用試験片の被着体には牛歯エナメル質 (株横浜市食肉公社, 厚生労働省許可: H21. 12. 4) を用いた。歯冠部を直径 30 mm のアクリルチューブ中に歯冠中心央部が約 1 mm 突出するように印象材を用いて固定し, 常温重合レジン (Palapress Vario, Heraeus Kulzer, Hanau, Germany) を流し込んで包埋した。流水下でエメリーペーパー #600 を用いて研磨し, エナメル質面を露出させた。被着面には, 接着させる前に各矯正用接着剤で指定された接着前処理を施した。その後, メーカー指示の粉液比, または同一のペースト比で, 接着剤を練和した後, 接着剤を被着面内に塗布し, 接着前処理を施したジルコニアブラケットを接着させた。直ちに, 定荷重装置を用い 2 kgf の一定荷重下で保持し, メーカー指示の硬化時間まで接着体を保持した。接着試験片数は, 各表面処理群において 7 個作製した。作製した接着試験片の半分は, 37°C の脱イオン水中に 24 時間保管したもの (以後, 24H と略記), 残りの試料は 5°C と 60°C, 交互に 30 秒間浸漬の条件下で 5,000 回のサーマルサイクル負荷 (以後, TC と略記) を行ったもの, 2 条件について接着試験を行った。

7. 接着試験

接着試験は, Fig. 2-A, Fig. 2-B に示すせん断接着試験アタッチメントを用いて行った。せん断接着試験は, 万能試験機 (1125-5500R, Instron, Kawasaki, Japan) を用い, クロスヘッドスピード 1.0 mm/min の条件でせん断接着試験を行った。最大破断荷重をブラケット基底部の面積で除して接着強さを求め, その平均値を各セメントのせん断接着強さとした。また, ブラケットを剥離する方向はせん断接着試験用アタッチメントを牛歯に対して近遠心方向に向け, せん断試験をおこなった。

8. ブラケット底面の残留セメント率

せん断接着試験後の試験片を用い, 破断面を光学顕微鏡から CCD カメラを用いて 40 倍の画像を取り込み, パソコン上で画像解析ソフト (Motic Image Plus 2.2S,

Shimadzu Rika, Japan) による残留セメント面積の計測を行った。ブラケット底面の残留セメント率は、残留セメント面積/接着面積（ブラケット基底部の面積）の百分率として、計算で求めた (n=7)。

9. 統計処理

得られたせん断接着強さは、矯正用接着剤と各種表面処理を主要因として、2-way ANOVA による統計学的分析を行った ($p < 0.01$)。各接着剤における同一保管条件の接着強さ間、各種表面処理および表面改質処理後の表面粗さ間、ブラケット底面の残留セメント率間の統計学的有意差の検定は、Tukey の多重比較検定法を用いた ($p < 0.05$)。また、材齢 24H と TC 間の接着強さ間には、t-test を用いてそれぞれ統計学的有意差の検定を行った ($p < 0.05$)。

結 果

1. 表面粗さ

試作ジルコニアブラケットの算術表面粗さ (Ra) を Table 2 に示す。未処理では $0.07 \pm 0.01 \mu\text{m}$ 、GRD 処理では $0.06 \pm 0.01 \mu\text{m}$ となりほぼ同様の小さな表面粗さを示した。しかし、ASB 処理と TBC 処理では、未処理と GRD 処理に対して顕著に高い ($p < 0.05$) 表面粗さとなり、ASB 処理では $0.79 \pm 0.01 \mu\text{m}$ 、TBC 処理では $0.70 \pm 0.02 \mu\text{m}$ となったが、両者間に有意な差は認められなかった ($p > 0.05$)。

2. 接着強さ

1) 二元配置分散分析, 多重比較検定

Table 3 には、レジンセメントの種類ならびに各種表面処理、表面改質を要因とした、二元配置分散分析の結果を示す。レジンセメントの種類および各種表面処理、表面改質の主効果において、両者間には、いずれも有意差 ($p < 0.01$) が認められ、また、二因子間の交互作用においても有意差 ($p < 0.01$) が認められた。

2) 表面処理, 表面改質の効果

Table 4 に、各種矯正用接着剤における接着前処理（表面処理, 表面改質処理）を施したジルコニアセラミックスに対する材齢 24H の接着強さの結果を示す。右上に付けた小文字のアルファベットは多重比較検定の結果を示し同一文字間には統計学的有意差がないことを示している ($p > 0.05$)。

各矯正用接着剤における表面処理および表面改質処理がせん断接着強さに及ぼす影響は、MMA の接着強さにおいて ASB, MDP, SLP 処理は、GRD 処理と比べて統計学的有意差をもって顕著に高い値を示した ($p < 0.05$)。また、GRD 処理を除く表面処理, 表面改質間における接着強さに有意な差 ($p > 0.05$) は認められなかった。

CMPT の接着強さは MDP, TBC, SLP 処理は GRD 処理, ASB 処理と比べて、顕著に高い値を示した ($p < 0.05$)。

RMGIC の接着強さにおいて MDP, TBC, SLP 処理は、GRD, ASB 処理と比べて顕著に高い接着強さ ($p < 0.05$) が認められた。

3) 表面処理間における矯正用接着剤の影響

各種矯正用接着剤がせん断接着強さに及ぼす影響は、ASB 処理の接着強さは、MMA は CMPT, RMGIC と比べて顕著に高い値を示した ($p < 0.05$)。MDP 処理の接着強さは、MMA, CMPT は RMGIC と比べて顕著に高い値を示した ($p < 0.05$)。TBC 処理の接着強さは、MMA は CMPT, RMGIC と比べて有意に高い接着強さが認められた ($p < 0.05$)。MDP および SLP 処理の接着強さは、MMA, CMPT は RMGIC と比べて顕著に高い接着強さが認められた ($p < 0.05$)。

4) TC 負荷による影響

各矯正用接着剤の TC 後の接着強さの結果を Fig. 3~5 に示す。すべての接着剤において、GRD, ASB 処理は、有意な低下が認められた ($p < 0.05$)。しかし、MMA の

Table 2 Surface roughness (Ra) of several pre-treated zirconia brackets before bonding.

Means with the same superscript letters indicate no significant difference statistically ($p > 0.05$).

Pre-treatment	Non-treated	Surface treatment		Surface modification
		GRD	ASB110	TBC
Ra	0.07 ^a (0.01)	0.06 ^a (0.01)	0.79 ^b (0.01)	0.70 ^b (0.02)

Unit: μm , (): S.D, n = 10

Table 3 Summary of the two-way ANOVA analysis.

Main factors	Sum of square	Degree of freedom	Means square	F	P value	Significance
Adhesive	3497.2	2	1748.58	74.38	< .001	**
Surface treatment	9520.77	4	2380.19	101.25	< .001	**
Adhesive × Surface treatment	3514.4	8	439.3	18.69	< .001	**
Error	2115.72	90	23.51			

Table 4 Shear bond strengths of orthodontic adhesives to an experimental zirconia bracket treated by several pre-treatments, either surface treatments or surface modifications. Means with the same superscript small letters (within the same column), and means with the same subscript capital letters (within the same row) are not statistically different ($p>0.05$).

Adhesive	Pre-treatment		Surface treatment		Surface modification	
	Metal bracket	GRD	ASB	MDP	TBC	SLP
MMA	24.3 ^A _X (2.6)	2.1 ^B _X (1.28)	30.4 ^{A,C} _X (2.3)	34.8 ^{B,C} _X (5.8)	30.4 ^{A,C} _X (3.9)	32.4 ^{B,C} _X (5.0)
CMPT	25.2 ^{A,B} _X (5.7)	1.6 ^C _A (0.37)	3.3 ^C _X (0.5)	31.0 ^{B,E} _X (9.2)	15.3 ^{A,D} _Y (4.3)	36.7 ^E _{X,Y} (8.4)
RMGIC	8.0 ^{A,B} _Y (1.3)	4.2 ^A _Y (1.2)	8.5 ^{A,C} _Z (2.2)	14.1 ^{B,C,D} _Y (5.7)	15.0 ^D _{Y,Z} (4.7)	18.2 ^D _{Y,Z} (6.2)

(): S.D., n = 7

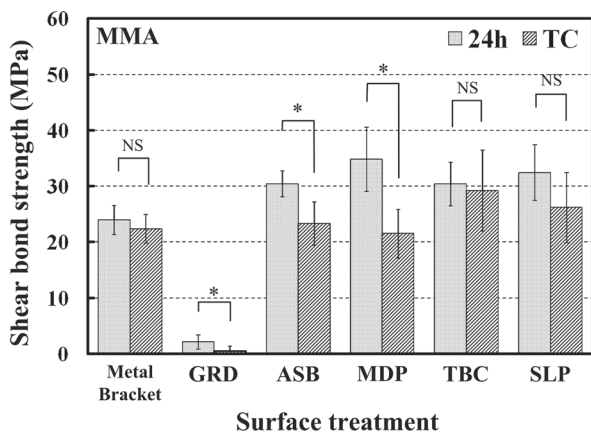


Fig. 3 Shear bond strengths of MMA adhesive to an experimental zirconia bracket treated by several pre-treatments, both surface treatments and modifications after thermal cycling (5,000 cycles).

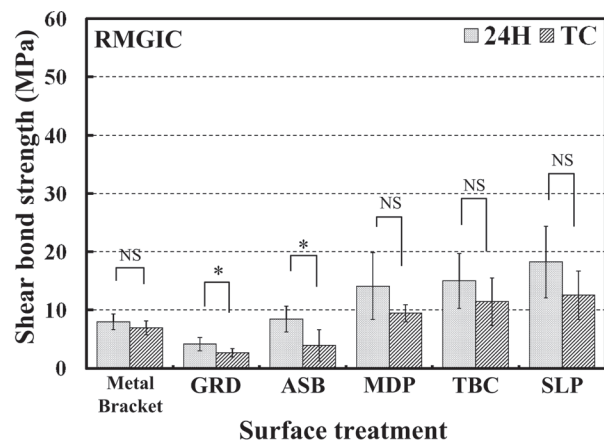


Fig. 5 Shear bond strengths of RMGIC to an experimental zirconia bracket treated by several pre-treatments, both surface treatments and modifications after thermal cycling (5,000 cycles).

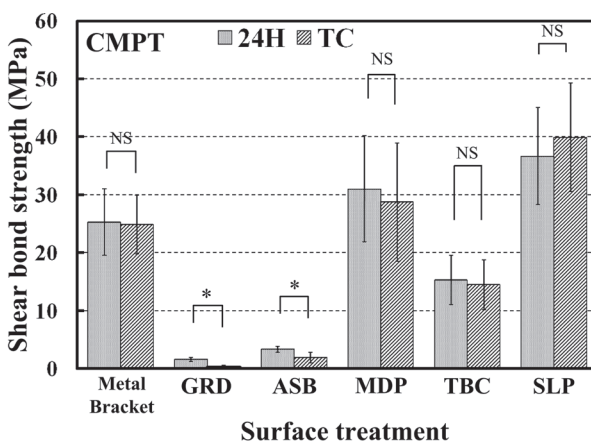


Fig. 4 Shear bond strengths of CMPT adhesive to an experimental zirconia bracket treated by several pre-treatments, both surface treatments and modifications after thermal cycling (5,000 cycles).

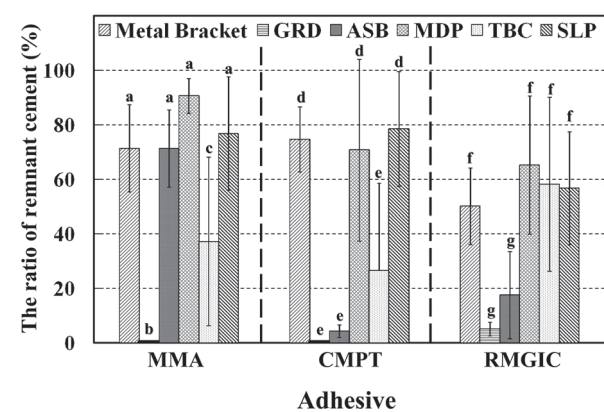


Fig. 6 The ratio of remnant cement (%) on the fractured to bonding surface (bracket base).

MDP 処理を除くすべての MDP, TBC, SLP 処理では, TC 後の接着強さの顕著な低下は認められず ($p>0.05$),

接着耐久性は良好であった。

RMGIC の SLP 処理では, MMA, CMPT と比べて, 有意差は認められなかった ($p>0.05$) が, 接着耐久性は低い傾向を示した。

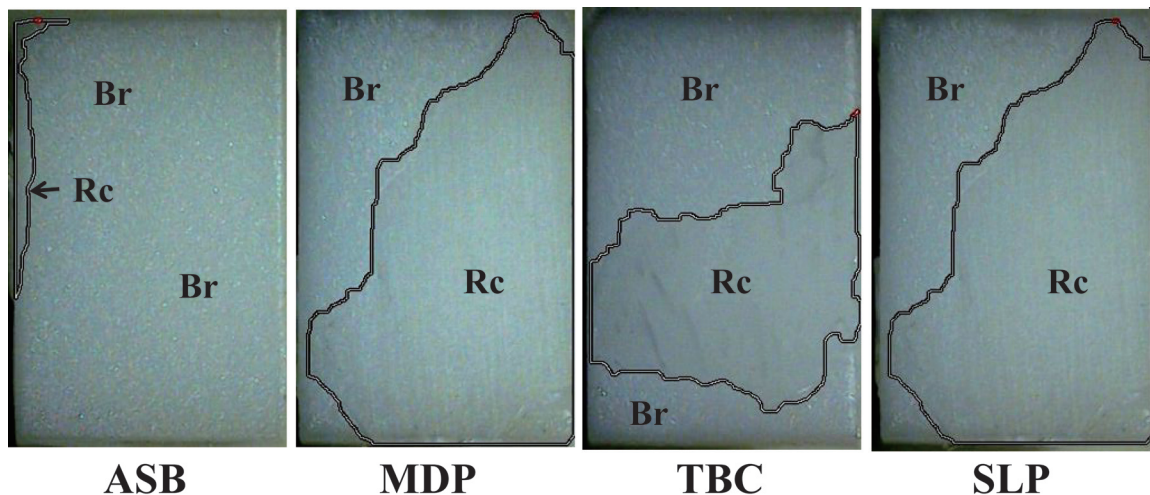


Fig. 7 Photographs of a typical fractured surface of CMPT adhesive on the experimental zirconia bracket treated by several pre-treatments, both surface treatments and modifications after shear bond tests. (Br: Bracket, Rc: Remnant cement).

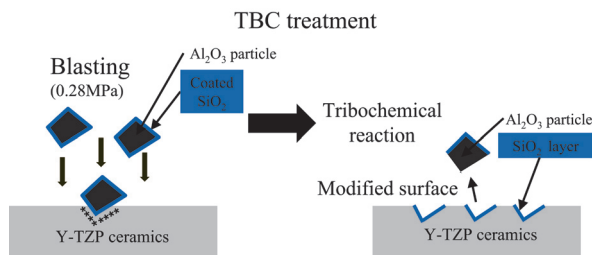


Fig. 8 Schematic illustrations of the principle of a surface modification using the tribochemical (TBC) treatment. The energy of impaction transfers the SiO_2 coating from the particles as a result of sandblasting with silica coated alumina particles ($110\ \mu\text{m}$) at low pressure (0.28 MPa). The bonding surface was modified by the silicate layer.

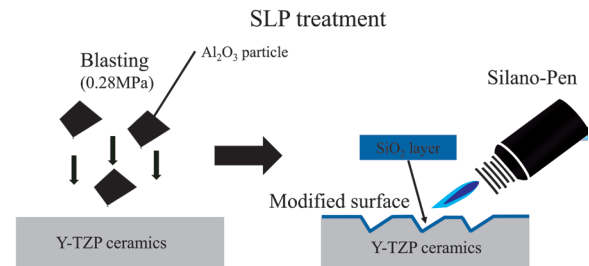


Fig. 9 Schematic illustrations of the principle of a surface modification using the Silano-Pen (SLP) treatment. The treatment was performed on the bonding surface using a flame containing silicate gas in a handy gas burner after sandblasting with $110\ \mu\text{m}$ Al_2O_3 particles at 0.4 MPa.

3. 破断面の観察

各矯正用接着剤におけるせん断試験後のブラケット底面の残留セメント率の結果を Fig. 6 に示す。また、CMPT におけるせん断試験後の破断面観察像の典型例を Fig. 7 に示す。

MMA の ASB 処理を除くすべての矯正用接着剤において、GRD、ASB 処理は 20% 以下の残留セメント率を示し、ブラケット基底面での界面剥離が多く認められたのに対し、MDP、SLP 処理では残留セメント率は 50% を超え、エナメル質界面での剥離が多く観察され、すべての接着剤において GRD 処理と比べて、顕著に高いブラケット底面の残留セメント率を示した ($p < 0.05$)。RMGIC のメタルブラケットでは 50% のブラケット底面の残留セメント率を示し、RMGIC の MDP、SLP 処理と比べて有意な差は認められなかった ($p > 0.05$)。MMA、CMPT のメタルブラケットでは 70% のブラケット底面

の残留セメント率を示し、MDP、SLP 処理と比べて有意な差は認められなかった ($p > 0.05$)。

考 察

1. Y-TZP セラミックスに対する表面処理、表面改質処理

Y-TZP セラミックスに対する表面処理法としては、アルミナ・サンドブラスト処理を施すことにより、レジンセメントに対する接着強さは顕著に向上することが報告されている¹²⁾。ASB 処理において、MMA の ASB 処理は CMPT、RMGIC の ASB 処理と比べて統計学的有意に高い接着強さを示し ($p < 0.05$)、MMA の ASB 処理のみ表面処理効果が認められた。CMPT のプライマー、RMGIC は成分に接着性モノマーが含まれていないのに対して、MMA ではフィラーや粉末を含まないレジン構造に、接着性モノマーとして 4-META を含有している。Dérand ら³²⁾ は 4-META を含むレジンセメントはジルコ

ニアセラミックスに対して顕著に接着強さを向上させることを報告している。このことから、MMAのASB処理では接着性モノマーである4-METAの影響により接着強さの向上が認められたと考えられる。MDP処理において、Ozcan¹⁰⁾とVallittuやWolfartら¹³⁾はY-TZPセラミックスに対するMDPモノマーによる処理は、レジンセメントに対する接着強さを顕著に向上させることを報告している。MDP処理の結果では、すべての矯正用接着剤のMDP処理はGRD処理と比べて有意に高い接着強さを示した。これはMDPのリン酸基が作用しているものと考えられる。MMAのMDP処理ではASB処理と比べて、有意な差は示さず ($p > 0.05$)、表面処理効果に差は認められなかった。Kurajiら¹⁴⁾は、Y-TZPセラミックスに対するサンドブラスト単独処理とサンドブラスト処理、MDPモノマーの併用は、4META/MMA-TBB系レジンセメントに対する接着強さに差は認められなかったと報告している。本研究結果も同様の結果となり、MMAに対して4-META以外の接着性モノマーの効果については、今後検討が必要と考えられる。

Y-TZPセラミックスに対する表面改質法としては、トライボケミカル処理を施すことにより接着耐久性が向上すると報告されている⁸⁾。トライボケミカル処理は、シリカコーティングされた酸化アルミニウム粉末を用いて低圧でブラスト処理を施し、Y-TZPセラミックス表面に物理科学的にシリケート層を生成させ表面処理改質を施す方法である。そのシリケート層の表層にシランカップリング剤を用いてシラン処理を介して、レジンセメントのベースレジンとシリカの化学結合を生じさせることにより、レジンセメントに対する接着性を顕著に向上させる、との報告もある接着システムである^{19,20)}。Kern²¹⁾は、TBC処理はジルコニア表面に微小な機械的保持力だけではなくシリケート層の形成も行われることを報告している。TBC処理は温度の上昇が起こらず、分子、原子レベルで影響を与えており、形成されたシリケート層に加水分解と架橋結合によりシロキサン結合を形成する。

Kern²¹⁾、Amaral²²⁾らは、TBC処理により金属、セラミックス、レジンなどの歯科用金属に高い接着強さと耐久性があると報告している。また、Valandro²³⁾はシランカップリング処理により、セラミック表面の活性化とレジンセメントに対するぬれ性を改善することで接着強さを向上させるとの報告もある²³⁾。今回CMPTのTBC処理において、GRD、ASB処理と比べて、有意に高い接着強さを示した ($p < 0.05$)。しかし、CMPTのTBC処理では、SLP処理と比べて約1/2の接着強さしか示さなかった ($p < 0.05$)。Kernら³³⁾はY-TZPセラミックスは高強度 (13.0 GPa)、高密度 (6.0 g/cm³) である

ため、トライボケミカル処理では安定したシリケート層を形成できないことを報告している。このY-TZPセラミックスの特性から、TBCではSLP処理とくらべて表面改質効果が低かったと考えられる。SLP処理はTBC処理と同様にシリケート層を形成させるための接着システムである。今回のSLP処理の結果では、CMPT、RMGICのSLP処理は、ASB、GRD処理と比べて顕著に高い接着強さを示し ($p < 0.05$)、すべての矯正用接着剤のSLP処理は、メタルブラケットと比べて統計学的に有意に高い接着強さを示した ($p < 0.05$)。Fig. 8, 9にTBC、SLP処理の接着システムの模式図を示す。TBC処理はシリカコーティングされたアルミナをブラスト処理することで、発生したエネルギーがシリカを移転させることで間接的にシリケート層を形成させる接着システムである (Fig. 8)。一方、SLP処理はテトラエトキシシラン含有の特殊シリケートガスを燃焼させることでシリケート層を形成させる火炎溶射法であり、ジルコニアセラミック表面に、より直接的に、均一なシリケート層を形成することができると言われている (Fig. 9)。また、天然の鉱物としてジルコン (ジルコニアとシリカの化合物) が存在するように、ジルコニウムとケイ素の親和性は高いため、密着性の高いシリケート層を生成させることが可能であると考えられる。本研究においても、シラノペンによるSLP処理で、Y-TZPセラミック表層に生成させ、これらの安定で活性の高いシリケート層に対して、シランカップリング剤を塗布することにより、今回の実験で最も高い接着強さを得ることが可能であった。また、すべての矯正用接着剤に対して高く安定な接着強さを得ることが可能であったことから、Y-TZPセラミックに対して接着性を向上させるための有効な表面改質法であることが認められた。本研究に用いたSLP装置は、ペンタイプのもので、熱処理を行うが、その使用方法は簡便であり、チェアサイドで使用できるため、今後歯科矯正臨床においてもその応用が拡大していくと考えられる。

2. エナメル質に対する接着強さ

矯正用ブラケットに必要とされる接着強さは現在まで多くの報告がされてきた。Newmanは23 kg/cm²を超えない力で良いと報告している³⁴⁾。また、臨床的にブラケットとエナメル質の接着強さは、6~8 MPaで十分であるという報告もされている^{35,36)}。さらに、McCourtらは10 MPa以上と報告している³⁷⁾。しかし、せん断接着強さは前歯、臼歯の歯種による違い、セメントの厚さ、接着剤、接着体の弾性率の違い、エナメル質の状態、ブラケットの基底面形状^{38~41)}によっても差が生じてくるため、至適な接着強さについては具体的な数値を決定す

ることは現在でも難しい。このため今回我々は、従来より頻用されているメタルブラケットから得られたせん断接着強さを指標とし、試作ジルコニアブラケットに対する各種表面処理や表面改質が、矯正用接着剤に対する接着性に及ぼす効果について検討した。

材齢 24 H のブラケットの牛歯エナメル質に対する接着強さを比較すると、MMA, CMPT のメタルブラケット, MDP, SLP 処理と比べて RMGIC のメタルブラケット, MDP, SLP 処理は有意に高い接着強さが認められた。これは MMA, CMPT はリン酸処理による機械的嵌合が得られているのに対して、RMGIC はキレート結合によるカルシウムとの化学的な接着によるものと考えられる。また、すべての矯正用接着剤において MDP, SLP 処理はメタルブラケットと比べて有意に低い接着強さは認められなかったことから、メタルブラケットの機械的維持とほぼ同等の表面処理、表面改質効果が認められたと考えられる。Retief⁴²⁾ は、14 MPa を超える接着強さによる剥離効果はエナメル質を破壊する危険があると報告している。MMA, CMPT の MDP, SLP 処理、メタルブラケットは、いずれにおいても 30 MPa 程度の顕著に高い接着強さ示しており、ディボンディングの際にエナメル質破壊のリスクが高いと考えられる。RMGIC の MDP, SLP 処理においては、14~18 MPa 程度の値を示していることから MMA, CMPT の MDP, SLP 処理と比べるとそのエナメル質破壊のリスクは少ないと推察される。また、今回接着試験の被着体には牛歯前歯を研磨処理したものをを用いており、被着面が平滑面となっているが、実際のヒトエナメル質においては、被着面が湾曲していることから、ブラケットと歯面間における接着剤の厚みが不均一となり、今回の実験で得られた接着強さよりも低い値となる³⁸⁾ ことが推察されるため、今後ヒトエナメル質に対するの検討が必要と考えている。

TC の結果では、GRD, ASB 処理では TC 後に、すべての接着剤において顕著な接着強さの低下 ($p < 0.05$) を生じたが、MDP 処理では MMA のみで、接着強さの顕著な低下 ($p < 0.05$) を示した。Hayakawa ら⁴³⁾ は、TC 後のスーパーボンドは接着剤自体の劣化がおり接着強さを低下させると報告している。また Taira ら¹⁵⁾ は MMA 系接着剤に対する MDP 処理は接着強さを顕著に向上させるが、TC により接着強さは減少すると報告している。本研究においても同様の結果を示した。RMGIC の TC 後の接着強さは、MDP 処理で 14.1 MPa から 9.4 MPa に低下し、TBC 処理では 15.0 MPa から 11.4 MPa, SLP では 18.2 MPa から 12.5 MPa に低下を示し、MMA, CMPT の TC 後と比べると接着強さの低下は大きかったが、有意な差 ($p < 0.05$) は認められな

かった。MMA 系材料は温度膨張に対し大きな影響があると考えられ、RMGIC はポリアクリル酸の加水分解によって低下したものと考えられる。また、GRD, ASB 処理では表面積の増大と機械的嵌合に大きく依存した表面処理方法であるのに対して、MDP 処理では ASB 処理の表面積の増大に加え、接着性モノマーによる化学的結合が期待される接着システムであることが原因と考えられる。今回の実験において、すべての矯正用接着剤の MDP, SLP 処理はメタルブラケットの接着強さと比較して有意に低い値は認められず、TC 後においても顕著な低下は認められていない。これらの結果は、矯正治療に耐え得る接着強さを発現し、かつ治療期間安定した接着強さを維持できる可能性を示唆している。

3. 破断面の観察

接着試験後の破断面の解析としては、従来より ARI スコアが多用されてきた。ARI スコアとは、破断後のセメント残留状態を 0~3 点²⁸⁾、もしくは 0~5 点²⁹⁾ で評価する方法であり、詳細な破断状態を評価することは困難である。今回我々は、破断後のブラケット底面に残留するセメントを画像解析ソフトを用いて面積を計測することで、より詳細な破断状態を解析することを試みた。本実験において、各種矯正用接着剤の ASB, GRD 処理は MMA を除いて 20% 以下のブラケットの残留セメント率を示したのに対し MMA, CMPT の MDP, SLP 処理ではブラケットの残留セメント率が約 80% となり、RMGIC の MDP, SLP 処理では、約 60% のブラケットの残留セメント率を示していたことから、ジルコニアセラミックスに対する良好な表面処理、表面改質効果が得られたと考えられる。Meguro ら³⁰⁾ はブラケット除去後のエナメル質表面に残留するレジンセメントの量が多くなると、ブラケット除去時のエナメル質損傷のリスクを軽減できるが、残留セメントを除去する時間がより多く必要となると報告している。MMA, CMPT において、いずれもエナメル質での界面剥離が多く観察されたことから、ブラケット除去時にエナメル質の損傷を起こす可能性が大きくなることが推測された。また、MMA, CMPT のメタルブラケットにおいては、せん断試験後のブラケットの残留セメント率は約 70%、RMGIC のメタルブラケットにおいては、せん断接着試験後に、約 60% の残留セメント率を示し、破断状態はエナメル質界面での剥離が多く観察された。MMA, CMPT のメタルブラケットでは、接着強さが高い値を示していることから、同様にエナメル質の損傷を起こす可能性が大きくなることが推測される。RMGIC の MDP, SLP 処理においては、同様にエナメル質界面での剥離が観察されているが、MMA, CMPT と比べて、歯面への残留セメ

ントが多く、接着強さも低い値を示していることから、RMGICのMDP、SLP処理のエナメル質損傷のリスクは、MMA、CMPTのMDP、SLP処理と比べて低いと考えられる。また、Habibiら³¹⁾は細い刃のブラケットリムービングプライヤーを用いて、比較的少ない接触範囲でブラケットの除去を行うことで、接着材自体のクラックを増加させ、エナメル質表面へのストレスを減少させることができ、エナメル質への損傷が少なくなることを報告している。このことから、ブラケット除去時のプライヤーの選択に注意してブラケットの除去を行うことが必要と考えられる。ブラケットの除去時のブラケット底面への残留セメントが多い状態で、かつ、エナメル質破壊のリスクが少ない状況を生じさせることが可能であれば、歯質の残留セメントを減少させることができ、チェアタイムの短縮、残留セメント除去の際にエナメル質の浸襲を少なくすることができると考えられたため、今後残留セメントの状態についてさらに詳細な評価が必要であると考えている。

今後歯科矯正領域においても様々なセラミックス材料が応用される際、その材質から接着性の問題が数多く生じてくることが推測される。今回の研究から、Y-TZPセラミックスに対する表面処理および表面改質処理は、特に機械的維持の小さいブラケット接着面に対する接着性の問題を解決する方法の一助となると考えられた。また、矯正臨床において、ブラケットリムービングプライヤーを用いて、ブラケットの除去を行う際、ブラケット両端の矯正用接着剤に外力を加えることになるが、この時の外力の負荷状況は今回用いたせん断接着試験の負荷状態と大きく異なるため、臨床的なブラケットの除去の状況を適切に再現していない可能性も考えられる。このため、接着試験方法や接着強さの評価方法、破断様式の評価方法や接着強さとの関係に関しても、さらなる検討が必要と考えている。今回の研究に用いた試作ジルコニアブラケットは、フリクションフリータイプのものであることから、他のフリクションフリーのブラケットと比べて歯の動きや、歯根への影響の検討や、ブラケットウイングを有さない形状から、通常のブラケットと比べてブラークの付着が少ないことが予測され、矯正治療時のカリエスのリスクを減らすことが可能とも考えられるためブラークコントロールに関しても今後検討していきたいと考えている。

謝 辞

稿を終えるにあたり、本研究に多大なる御協力およびご助言を頂いた、本学歯科矯正学教室ならびに歯科理工学教室の先生方に、厚く御礼を申し上げます。また、ジ

ルコニアブラケットの製作に御協力頂いた、(株)パイロットコーポレーションに対して、深甚なる感謝の意を表します。

文 献

- 1) George V, Newman DDS: Adhesion and orthodontic plastic attachments. *Am J Orthod*, **56**: 573-588, 1969
- 2) Birnie D: Orthodontic materials update. Ceramic brackets. *Br J Orthod*, **17**: 71-75, 1990
- 3) Harris A, Joseph V, Rossouw P: Shear peel bond strengths of esthetic orthodontic brackets. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **102**: 215-219, 1992
- 4) Theodorakopoulou LP, Sadowsky PL, Jacobson A, Lacefield W Jr: Evaluation of the debonding characteristics of 2 ceramic brackets: an in vitro study. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **125**: 329-336, 2004
- 5) Soderquist SA, Drummond JL, Evans CA: Bond strength evaluation of ceramic and stainless steel bracket bases subjected to cyclic tensile loading. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **129**: 175.e7-175.e11, 2006
- 6) Ural Ç, Külink T, Külink Ş, Kurt M: The effect of laser treatment on bonding between zirconia ceramic surface and resin cement. *Acta Odontol Scand*, **68**: 354-359, 2010
- 7) Zhang C, Degrange M: Shear bond strengths of self-adhesive luting resins fixing dentine to different restorative materials. *J Biomater Sci Polym Ed*, **21**: 593-608, 2010
- 8) Chaiyabutr Y, McGowan S, Phillips KM, Kois JC, Giordano RA: The effect of hydrofluoric acid surface treatment and bond strength of a zirconia veneering ceramic. *J Prosthet Dent*, **100**: 194-202, 2008
- 9) Ozcan M: The use of chairside silica coating for different dental applications: a clinical report. *J Prosthet Dent*, **87**: 469-472, 2002
- 10) Ozcan M, Vallittu PK: Effect of surface conditioning-methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dent Mater*, **19**: 725-731, 2003
- 11) Blatz MB, Sadan A, Martin J, Lang B: In vitro evaluation of shear bond strengths of resin to densely-sintered high-purity zirconium-oxide ceramic after long-term storage and thermal cycling. *J Prosthet Dent*, **91**: 356-362, 2004
- 12) Blatz MB, Phark JH, Ozer F, Mante FK, Saleh N, Bergler M, Sadan A: In vitro comparative bond strength of contemporary self-adhesive resin cements to zirconium oxide ceramic with and without air-particle abrasion. *Clin Oral Investig*, **14**: 187-192, 2010
- 13) Wolfart M, Lehmann F, Wolfart S, Kern M: Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dent Mater*, **23**: 45-50, 2007
- 14) Kuraji N, Kojo K, Shinya A, Yokozuka S: Fractographical and stress analysis of bonding surface in va-

- rieties of bond strength testing. *J Jpn Prosthodont Soc*, **42**: 135–146, 1998
- 15) Taira Y, Kamada K, Atsuta M: Effects of primers containing thiouracil and phosphate monomers on bonding of resin to Ag-Pd-Au alloy. *Dent Mater J*, **27**: 69–74, 2008
 - 16) Hummel M, Kern M: Durability of the resin bond strength to the alumina ceramic Procera. *Dent Mater*, **20**: 498–508, 2004
 - 17) Ozcan M, Nijhuis H, Valandro LF: Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging. *Dent Mater J*, **27**: 99–104, 2008
 - 18) Hatta M, Shinya A, Yokoyama D, Gomi H, Vallittu PK, Shinya A: The effect of surface treatment on bond strength of layering porcelain and hybrid composite bonded to zirconium dioxide ceramics. *J Prosthodont*, **55**: 146–153, 2011
 - 19) Xible AA, de Jesus Tavarez RR, de Araujo Cdos R, Bonachela WC: Effect of silica coating and silanization on flexural and composite-resin bond strengths of zirconia posts: An in vitro study. *J Prosthet Dent*, **95**: 224–229, 2006
 - 20) Blatz MB, Sadan A, Blatz U: The effect of silica coating AllCeram restorations. *Quintessence Int*, **34**: 542–547, 2003
 - 21) Kern M, Thompson VP: Sandblasting and silica coating of a glass-infiltrated alumina ceramic: volume loss, morphology, and changes in the surface composition. *J Prosthet Dent*, **71**: 453–461, 1994
 - 22) Amaral R, Ozcan M, Bottino MA, Valandro LF: Microtensile bond strength of a resin cement to glass infiltrated zirconia reinforced ceramic: the effect of surface conditioning. *Dent Mater*, **22**: 283–290, 2006
 - 23) Valandro LF, Della Bona A, Antonio Bottino M, Neisser MP: The effect of ceramic surface treatment on bonding to densely sintered alumina ceramic. *J Prosthet Dent*, **93**: 253–259, 2005
 - 24) Takeuchi K, Fujishima A, Manabe A, Kuriyama S, Hotta Y, Tamaki Y, Miyazaki T: Combination treatment of tribochemical treatment and phosphoric acid ester monomer of zirconia ceramics enhances the bonding durability of resin based luting cements. *Dent Mater J*, **29**: 316–323, 2010
 - 25) Yoshida K, Tsuo Y, Atsuta M: Bonding of dual-cured resin cement to zirconia ceramic using phosphate acid ester monomer and zirconate coupler. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, **77**: 28–33, 2006
 - 26) Atsü SS, Gelgör IE, Sahin V: Effects of silica coating and silane surface conditioning on the bond strength of metal and ceramic brackets to enamel. *Angle Orthod*, **76**: 857–862, 2006
 - 27) Türkkahraman H, Küçükkesmen HC: Porcelain surface-conditioning techniques and the shear bond strength of ceramic brackets. *Eur J Orthod*, **28**: 440–443, 2006
 - 28) Artun J, Bergland S: Clinical trials with crystal growth conditioning as an alternative to acid-etch enamel pretreatment. *Am J Orthod*, **85**: 333–340, 1984
 - 29) Bishara SE, Trulove TS: Comparisons of different debonding techniques for ceramic brackets: an in vitro study. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **98**: 145–153, 1990
 - 30) Meguro D, Hayakawa T, Kawasaki M, Kasai K: Shear bond strength of calcium phosphate ceramic brackets to human enamel. *Angle Orthod*, **76**: 301–305, 2006
 - 31) Habibi M, Nik TH, Hooshmand T: Comparison of debonding characteristics of metal and ceramic orthodontic brackets to enamel: an in-vitro study. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **132**: 675–679, 2007
 - 32) Dérand P, Dérand T: Bond strength of luting cements to zirconium oxide ceramics. *Int J Prosthodont*, **13**: 131–135, 2000
 - 33) Kern M, Wegner SM: Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dent Mater*, **14**: 64–71, 1998
 - 34) Newman GV: Epoxy adhesives for orthodontic attachments: progress report. *Am J Orthod*, **51**: 901–912, 1965
 - 35) Gillis I, Redlich M: The effect of different porcelain conditioning techniques on shear bond strength of stainless steel brackets. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **114**: 387–392, 1998
 - 36) Bourke BM, Rock WP: Factors affecting the shear bond strength of orthodontic brackets to porcelain. *Br J Orthod*, **26**: 285–290, 1999
 - 37) McCourt JW, Cooley RL, Barnwell S: Bond strength of lightcure fluoride-releasing base-liners as orthodontic bracket adhesives. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **100**: 47–52, 1991
 - 38) Hioki M, Nakahara R, Nakasone Y: Shear bond strength of a resin-modified glass ionomer cement for orthodontic treatment—Effect of the orthodontic bracket base configuration and the tooth enamel shape —. *J Jpn Soc Dent Mater Device*, **24**: 223–230, 2005
 - 39) 山口章三朗：複合系物質における接着性。材料技術研究協会編集委員会（編）。複合材料と界面。1986，総合技術出版，pp 82–103
 - 40) Gwinnett AJ: A comparison of shear bond strengths of metal and ceramic brackets. *Am J Orthod Dentofacial Orthop*, **93**: 346–348, 1988
 - 41) Reynolds IR, Von Fraunhofer JA: Direct bonding of orthodontic attachments to teeth: the relation of the adhesive bond strength to gauze mesh size. *Br J Orthod*, **3**: 91–95, 1976
 - 42) Retief DH: Failure at the dental adhesive-etched enamel interface. *J Oral Rehabil*, **1**: 265–284, 1974
 - 43) Hayakawa T, Nemoto K: Efficacy of self-etching primers in the adhesion of 4-META/MMA-TBB resin cement to enamel. *J Adhes Dent*, **4**: 105–113, 2002

Effect of Surface Treatments and Surface Modifications to Improve the Bonding Characteristics of Orthodontic Adhesive for an Experimental Zirconia Ceramic Bracket

Satoru Tanabe, Akihiro Fujishima^{*}, Atsufumi Manabe^{**,***},
Takashi Miyazaki^{*} and Koutaro Maki

*Department of Orthodontics, Showa University School of Dentistry
2-1-1 Kitasenzoku, Ohta-ku, Tokyo, 145-8515 Japan*

**Department of Oral Biomaterials and Technology, Showa University School of Dentistry
1-5-8 Hatanodai, Shinagawa-ku, Tokyo, 142-8555 Japan*

***Department of Clinical Cariology, Showa University Dental Hospital
2-1-1 Kitasenzoku, Ohta-ku, Tokyo, 145-8515 Japan*

****Division of Aesthetic Dentistry, Showa University Dental Hospital
2-1-1 Kitasenzoku, Ohta-ku, Tokyo, 145-8515 Japan*

(Received January 28, 2011 ; Accepted for publication April 20, 2011)

Abstract : The aim of this study was to evaluate the effects of pre-treatments, that is, surface treatments and surface modifications on the bonding of an experimental bracket made from Y-TZP ceramics with orthodontic adhesives. The bracket surfaces were treated with three types of surface treatment (GRD, ASB, MDP) and two types of surface modification (TBC, SLP). Then, the bracket was bonded by three types of orthodontic adhesives (MMA, CMPT, and RMGIC) to bovine enamel. Next, the bonding specimen was stored in water at 37°C for 24 h, or put through thermal cycling 5,000 times. Shear bond tests were performed to measure the bond strengths, and after testing, the area of remnant cement on the fractured surface was measured using image analysis. The shear bond strength of MDP and SLP were statistically significantly higher than that of GRD. The rate of the remnant cement for MDP and SLP for all adhesives indicated high values of 60 percent or over, and were significantly higher than that of GRD and ASB. We concluded that the MDP for surface treatment and SLP for surface modification were suitable pre-treatments to enhance the bonding characteristics of a zirconia ceramics bracket.

Key words : zirconia ceramics, orthodontic bracket, surface treatment, surface modification, bonding characteristics.