

Effects of surface treatment on bonding resin to polyetherketoneketone-based material ポリエーテルケトンケトン系材料とレジンの接着に対する表面処理の効果

長崎大学大学院医歯薬学総合研究科医療科学専攻 崎原通乃

[目的]

ポリエーテルケトンケトン (PEKK) (Fig. 1) は 1962 年に発明が報告された半結晶性熱可塑性樹脂であり, 補綴装置として必要な機械的性質, 耐熱性, 化学的安定性, 耐摩耗性を有している. 近年, クラウン, ブリッジ, 可撤性義歯, インプラント上部構造用材料として使用されているが, 不透明な灰白色であるため, 天然歯や歯肉の色調を再現するためには, PEKK 製のフレームをコンポジットレジンを前装する必要があり, 両者の接着が極めて重要である.

他の補綴用材料に比べ, PEKK は接着に関する文献が少なく, どのような接着材や表面処理が有効であるかなど, 不明な点が多かった. そこで本研究では, 硫酸やビニルスルホン酸 (VSA) によるエッチング処理を試作し, PEKK と前装用レジンの接着強さに及ぼす効果を調べることを目的とした.

[実験方法]

PEKK を 90%含有する材料 (Pekkton ivory, Cendres+Metaux SA) の円板状試料を #400 と #600 の耐水研磨紙で研削し, 被着体として用いた. 3 種類の濃度 (80, 90, 98%) の硫酸水溶液と 2 種類の濃度 (90, 95%) の VSA をエッチング液として使用し, 3 種類の処理時間 (5, 30, 60 秒) を設定した.

試料表面にエッチング液を塗布後, 水洗, 乾燥し, 被着面を直径 5 mm に規定し, プライマー (Metal Primer Z, GC) を塗布し, 光重合型前装用コンポジットレジン (Gradia, GC) を築盛し, 光照射した (Fig. 2). また, エッチング処理をしない試料 (unetched) をコントロールとして準備した.

試料を 37°C 水中に 24 時間浸漬し, 20,000 回の水中熱サイクル試験 (4°C, 60°C) に供した. オートグラフ (島津製作所) を用いて圧縮せん断接着強さを求め, 実体顕微鏡 (ニコン, 20 倍) で破断面を観察した. 各グループ試料 8 個の平均値を求め, 有意水準 5% で統計処理 (Steel-Dwass test) を行った.

さらに, エッチング処理した代表的な PEKK 試料の表面, およびエッチングとプライマー処理後に前装した試料の断面を走査型電子顕微鏡 (日本電子) を用いて最高 5,000 倍で観察した.

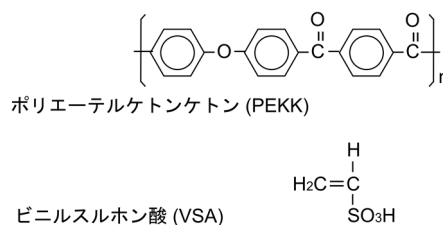


Fig. 1 PEKK と VSA の化学構造

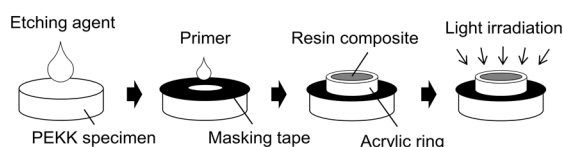


Fig. 2 接着試料の製作手順

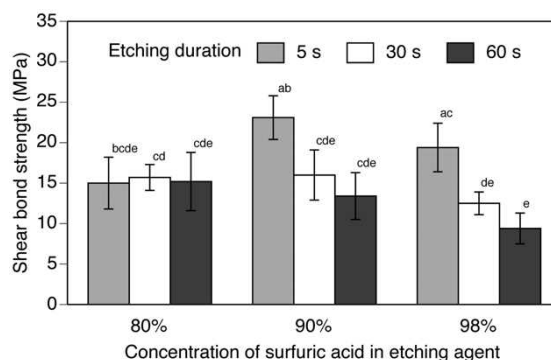


Fig. 3 PEKK 試料のエッチングに用いる硫酸の濃度と処理時間が初期接着強さに及ぼす影響

[結果]

水中熱サイクル試験前の初期接着強さは、PEKK 試料を 90%硫酸で 5 秒間 (90-5 SA)、あるいは 95% VSA で 30 秒間 (95-30 VSA) エッチング処理した場合に比較的高い値が得られた (Figs. 3, 4). 90%と 98%硫酸では、エッチング時間が長くなるにつれ接着強さが有意に低くなったが、80%硫酸、90%VSA、95%VSA の各々については、処理時間の違いによる有意差はなかった。

水中熱サイクル試験やプライマーの有無に関わらず、unetched の試料より 90-5 SA や 95-30 VSA の方が有意に高い接着強さであった。また、90-5 SA と 95-30 VSA の間に有意差はなかった (Table 1)。

接着試験後の破壊様式は、unetched の全試料で PEKK 試料とレジン間の界面剥離が認められた。90-5 SA では試料の半数以上が界面剥離で、残りは界面剥離とレジンあるいは PEKK の凝集破壊が混在した混合破壊であった。一方、95-30 VSA ではほとんどが界面剥離とレジンの凝集破壊と PEKK の凝集破壊を含む混合破壊であった。

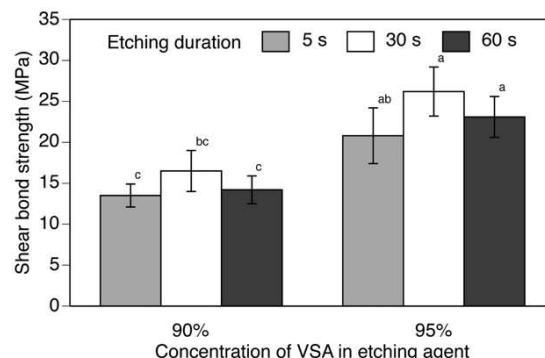


Fig. 4 PEKK 試料のエッチングに用いる VSA の濃度と処理時間が初期接着強さに及ぼす影響

Table 1 せん断接着強さと破壊様式

Group	Mean (SD) [*] (MPa)		Failure modes ^{**} (Number of specimens)	
	Thermocycle 0	20,000 cycles	Thermocycle 0	20,000 cycles
unetched/unprimed	9.6 (1.4) ^a	12.2 (1.7) ^a	Ad(8)	Ad(8)
unetched/primed	12.6 (2.9) ^a	9.5 (2.7) ^a	Ad(8)	Ad(8)
90-5 SA/unprimed	22.6 (1.0) ^b	24.3 (4.3) ^b	Ad(6), Ad/Co(2)	Ad(6), Ad/Co(1), Ad/Fr(1)
90-5 SA/primed	23.1 (2.7) ^b	26.2 (3.2) ^b	Ad(5), Ad/Co(3)	Ad(6), Ad/Co(2)
95-30 VSA/unprimed	25.1 (2.7) ^b	23.7 (2.5) ^b	Ad/Co/Fr(8)	Ad/Co/Fr(8)
95-30 VSA/primed	26.2 (3.0) ^b	24.3 (4.1) ^b	Ad/Co(1), Ad/Co/Fr(7)	Ad/Fr(2), Ad/Co/Fr(6)

^{*}Superscripts indicate values that are not statistically different ($P \geq 0.05$).

^{**}Ad: adhesive failure at the interface between PEKK and veneered resin composite; Co: cohesive failure within the veneered resin composite; Fr: fracture within the PEKK material; Ad/Co, Ad/Fr, Ad/Co/Fr: combinations of Ad, Co, and Fr.

走査型電子顕微鏡観察の結果、耐水研磨紙で研削された PEKK 試料 (a) は平坦な表面であったのに対し、硫酸でエッチング処理された表面は、80-5 SA (b) では複雑な網目状を呈し、90-5 SA (c) では鋭い辺縁をもった蜂の巣状の凹みが無数に認められ、90-60 SA (d) では凹みは少なく浅くなり、98-5 SA (e) では蜂の巣状の形態は崩壊していた (Fig. 5). 一方、VSA で処理した場合は、90-30 VSA (f) では研削面 (a) と同様な平坦な表面であったが、それ以外は硫酸と比べて明らかに異なる表面構造であった。95-5 VSA (g) では不規則な類円形の小さな穴を多数認め、95-30 VSA (h) と 95-60 VSA (i) はフェルト生地のような微小多孔質な表面であった。

また、90-5 SA を用いた試料ではコンポジットレジンと PEKK 試料の接着界面に隙間を認めたが、95-30 VSA では接着界面の明らかな隙間は認めなかった (Figs. 6, 7).

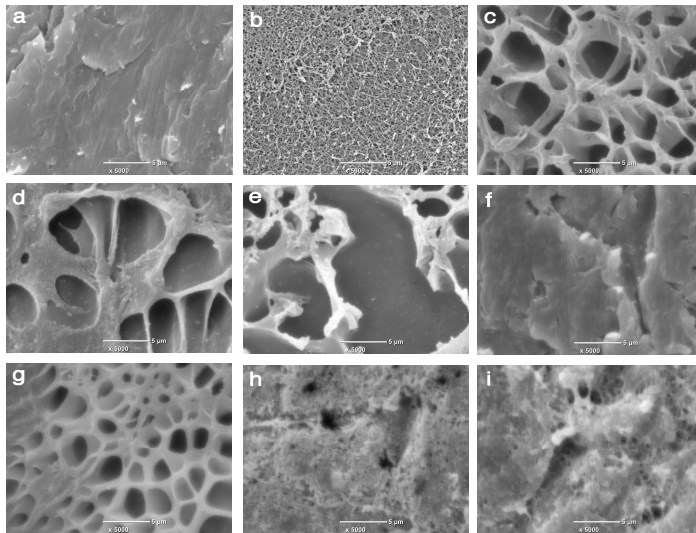


Fig. 5 PEKK 試料表面の走査型電子顕微鏡像 (5000×): #600 研削面 (a), 80-5 SA (b), 90-5 SA (c), 90-60 SA (d), 98-5 SA (e), 90-30 VSA (f), 95-5 VSA (g), 95-30 VSA (h), 95-60 VSA (i).

[考察]

硫酸またはVSAでPEKK表面をエッチング処理することで、コンポジットレジンとPEKKの接着強さが著しく改善された。これはエッチング処理によって実質表面積が増えたことや、両者の微小機械的維持が生じたことが一因と考えられる。

硫酸は、PEKKと化学構造が酷似しているポリエーテルエーテルケトン(PEEK)のカルボニル基やエーテル結合を切断し、さらにスルホン化するとの報告がある。したがって、PEKKにおいてもPEEKと同様に硫酸によって分子の一部が切断され、洗い流された結果、凹凸のある複雑な表面構造が形成されたのであろう。

VSAと硫酸では、エッチング処理されたPEKKの表面性状が異なることから、PEKKとの反応性が異なると考えている。また硫酸とは違い、塗布したVSAがPEKK表層に残留していれば、VSAはプライマーやオパークレジンと共重合が可能である。

90%硫酸によるエッチングでは、処理時間が接着強さに著しく影響したが、95%VSAでは5~60秒の処理時間の違いによる有意差はなかった。同程度の接着強さであれば、操作性の面では処理時間の影響を受けにくい方が有利である。

硫酸やVSAによるエッチング処理によって、PEKK製の補綴装置に前装されたコンポジットレジンの破壊や剥離を減らすことが可能であろう。適切な表面処理は、PEKK系材料を用いた補綴装置の耐久性を向上させる有効な手段となり得る。

[基礎となった学術論文]

1. **Sakihara M**, Taira Y, Sawase T. Effects of sulfuric and vinyl sulfonic acid etchants on bond strength of resin composite to polyetherketoneketone. *Odontology*. 2018. doi: 10.1590/1678-7757-2017-0342.
2. Egoshi T, Taira Y, **Sakihara M**, Kamada K, Sawase T, Murata H. Effects of air abrasion and glow-discharge plasma treatment on bonding resin cement to ceria-stabilized zirconia/alumina nanocomposite. *Dent Mater J* (In press)
3. Taira Y, Egoshi T, **Sakihara M**, Kaida K, Kamada K. Effect of tetrabutylammonium dihydrogen trifluoride treatment on durability of resin-titanium bond strengths. *J Dent Sci* (In press)
4. Shinohara A, Taira Y, **Sakihara M**, Sawase T. Effects of three silane primers and five adhesive agents on the bond strength of composite material for a computer-aided design and manufacturing system. *J Appl Oral Sci*. 2018. doi: 10.1590/1678-7757-2017-0342.

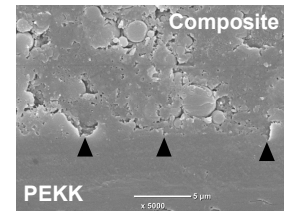


Fig. 6 90-5 SA エッチングとプライマー処理後に前装された PEKK 試料断面の走査型電子顕微鏡像. 矢印は接着界面を示す (5000×).

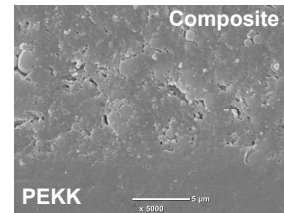


Fig. 7 95-30 VSA エッチングとプライマー処理後に前装された PEKK 試料断面の走査型電子顕微鏡像 (5000×).