

## 論文審査の結果の要旨

氏名：青 木 直 子

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：Degradation mechanism of commercial ceramic primer

（市販セラミックプライマーの劣化機構）

審査委員：（主査）教授 西山 典宏

（副査）教授 會田 雅啓

教授 河野 善治

金属アレルギーの予防や審美性に対する高い要求，CAD/CAM システムの進歩に伴う寸法精度の向上に伴い，オールセラミッククラウンによる修復が頻繁に行われるようになった。

オールセラミッククラウンを支台歯に合着する場合，歯質および歯冠補綴材料と接着性を有する接着性レジンセメントを使用する。しかし，セラミックに接着性レジンセメントを接着させるためには，セラミック表面をレジンセメントが接着しやすいように改質する必要がある。その改質剤として，セラミックプライマーが市販されている。市販セラミックプライマーは一般に2液性であり，シランカップリング剤を含む溶液と酸を含む溶液からなり，シランカップリング剤として $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ( $\gamma$ -MPS) が使用されている。

セラミック表面をセラミックプライマーで処理する場合， $\gamma$ -MPS シリコーン官能基のメトキシ基を速やかに加水分解させ，加水分解した  $\gamma$ -MPS 分子種をセラミック表面に吸着させる必要がある。そのため，市販セラミックプライマーには加水分解促進剤として4-メタクリロイロキシエトキシトリメリティックアンハイドライド(4-META)のカルボン酸系モノマー，または10-メタクリロキシデシルジヒドロジェンホスフェイト(MDP)に代表されるリン酸系モノマーが添加されている。しかし，市販セラミックプライマーで処理したセラミックに対するレジンセメントの接着強さは経時的に低下することが報告されている。

そこで本論文の著者は，市販セラミックプライマーの劣化機構を解明することを目的とし，市販セラミックプライマーのセラミック表面への吸着挙動および接着耐久性を検討した。

また， $\gamma$ -MPS のメトキシ基の加水分解促進剤として添加されている4-META，MDP が  $\gamma$ -MPS を活性化する能力を調べるため，4-META，MDP と同じ酸性基を有する酢酸，リン酸，さらに塩酸を用いて，試作セラミックプライマーを調製し，酸の電離度が  $\gamma$ -MPS のメトキシ基の加水分解速度に及ぼす影響を調べ，さらに酸の濃度が  $\gamma$ -MPS 吸着状態，および  $\gamma$ -MPS 吸着層の加水分解安定性に及ぼす影響を検討した。その結果，以下の結論を得た。

1. セラミックプライマーをセラミックに作用させると，セラミックに対するレジンセメントの接着強さは増大し，大部分の試験体はセラミックの凝集破壊を示した。しかし，サーマルサイクルを施すと，接着強さは約 15 MPa から 5 MPa へと低下し，全ての試験体でレジンセメントがセラミック表面から剥離した。接着耐久性は市販のプライマー間で異なり，カルボン酸系セラミックプライマーはリン酸系セラミックプライマーより高い接着耐久性を示した。
2. 4-META や MDP と同じ酸性基を有する酢酸，リン酸，および塩酸を用い，酸の電離度が  $\gamma$ -MPS のメトキシ基の加水分解速度に及ぼす影響を検討した結果， $\gamma$ -MPS の加水分解の程度は酸の電離度に依存し，塩酸は  $\gamma$ -MPS の3つのメトキシ基を完全に加水分解することがわかった。
3. セラミック表面に吸着している  $\gamma$ -MPS の加水分解の程度がレジンの接着強さに及ぼす影響を検討した結果，初期のレジンセメントの接着強さは酢酸，リン酸，塩酸の順で向上し，酸の電離度に強く依存することがわかった。

4.  $\gamma$ -MPS 吸着層の加水分解の程度がレジンの接着耐久性に及ぼす影響を検討した結果、サーマルサイクルを施すと、酢酸、リン酸の試験体ではレジンセメントがセラミック表面から界面剥離し、接着強さは大きく低下した。しかし、塩酸の濃度が 0.05 mol/L 以上では、16.3 MPa 以上の接着強さが得られ、セラミックの凝集破壊が観察された。

以上のことから、市販セラミックプライマーは、酸性モノマーの酸性基の電離度が低く、 $\gamma$ -MPS のメトキシ基を十分に活性化できないため、 $\gamma$ -MPS 吸着層の接着耐久性が低下したものと考えられた。

本研究は、市販セラミックプライマーの劣化機構を解明したものであり、今後のセラミックプライマーの開発、および歯科治療の発展に大いに寄与するものである。よって本論文の著者は、博士（歯学）の学位を授与されるに値するものと認める。

以 上

平成26年11月27日