

論文の内容の要旨

氏名：野 川 博 史

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：リン酸処理液とセルフエッチングプライマーがヒトエナメル質とトリ-*n*-ブチルホウ素重合開始型レジンとの接着におよぼす影響

リン酸による酸処理（エッチング）は、エナメル質とレジンの接着において有効であると報告されている。エナメル質とレジンとの接着は、固定装置、接着ブリッジ、ポーセレンラミネートベニアなどの装着に必須である。

リン酸はエナメル質を脱灰するが、その濃度はエナメル質の表面性状や脱灰深さに影響をおよぼすことが報告されている。また、リン酸濃度の違いがエナメル質とレジンとの接着強さにおよぼす影響についても報告されており、エナメル質とレジンとの接着は機械的嵌合が主たる要因であるとされている。近年では、エナメル質と象牙質を同時に処理するセルフエッチングプライマーが開発されている。セルフエッチングプライマーは、接着機能性モノマーを含んでおり、モノマーが酸処理効果を有することにより、エナメル質に対する接着を可能としている。また、エナメル質に対してリン酸エッチングとセルフエッチングプライマーを併用することにより機能性モノマーによる脱灰の弱さを補い、高い接着強さを得るという報告もある。

無水トリメリト酸 4-メタクリロイルオキシエチル (4-META)、リン酸二水素 10-メタクリロイルオキシデシル (MDP) などは、接着機能性モノマーとして知られている。機能性モノマーを含むプライマーで処理した歯の接着強さについては、現在までに多くの報告がある。

トリ-*n*-ブチルホウ素 (TBB) を重合開始剤とするメタクリル酸メチル (MMA) 系レジン (4-META/MMA-TBB レジン, スーパーボンド C&B) は、接着ブリッジおよび矯正用ブラケットの装着材料として使用されている。このレジンの液剤には 4-META が添加されており、エナメル質に対する酸処理液として 60-65%リン酸水溶液が市販されている。しかしながら、エナメル質と補綴装置との接着におけるリン酸処理の条件については不明な点が残されている。

一方、エナメル質に対する 4-META/MMA-TBB レジンの接着強さは多数報告されているが、4-META を含有するプライマーによる表面処理がエナメル質に対するレジンの接着強さにおよぼす影響についての報告は少ない。本研究の目的は、リン酸エッチングおよび 4-META 含有セルフエッチングプライマー処理が、ヒトエナメル質と TBB 重合開始型レジンとの接着強さならびに接着耐久性におよぼす影響を評価することである。

本研究では、被着体として、55 本のヒト大白歯を抜去後 6 か月以内に使用した。ヒト抜去歯の使用については、日本大学歯学部倫理委員会の承認を得た（倫許 2014-4）。

表面処理液として 1 種類のセルフエッチングプライマー（ティースプライマー、以下 TP）と 2 種類のリン酸エッチング液（K エッチャント、以下 KE、表面処理剤レッド、以下 RA）を採用した。表面処理は製造者指示に従って行った。また、研削した被着体を精製水で水洗し、圧縮空気で乾燥した条件を対照群とした。以上の 4 表面処理群について、各群 22 個の試料を作製した。

表面処理後の試料にステンレス鋼製（SUS303）リングに固定し、リング内に筆積み法にて 4-META/MMA-TBB レジンを充填した。なお、KE 群については 4-META を含まない MMA-TBB レジンを充填した試料も作製した。レジン充填 30 分後、各試料を 37°C 精製水中に 24 時間浸漬した。この状態を熱サイクル負荷 0 回とみなし、各条件 11 個の試料に対してせん断試験を行った。残りの試料は水中熱サイクル（5-55°C 各 1 分間）を 20,000 回負荷した後、せん断試験を行った。試験には万能試験機を使用し、クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min とした。

せん断接着試験後、試料破断面を光学顕微鏡（57x）で観察した。規定した接着面積に対する凝集破壊面積の割合を、画像解析ソフトを用いて算出した。

エナメル質処理面、エナメル質-レジン接着界面および破断面の観察は、走査電子顕微鏡（SEM）を用い

を行った。処理面を観察する試料はせん断接着試験試料と同様の方法で製作した。接着界面観察用試料については、表面処理した試料表面に 4-META/MMA-TBB レジンに直接充填し、30 分後に 37°C 精製水中に 24 時間保管した。その後、試料を接着界面に垂直にダイヤモンドディスクで切断した。切断した試料を、耐水研磨紙 (# 800, 1,000, 1,200, 1,500 および 2,000) で注水研削後、フェルト上でダイヤモンドペースト (粒径 1 および 3 μm) を用いて研磨した。研磨後、試料を 5 分間精製水中にて超音波洗浄した後、6 mol/L 塩酸で 25 秒間表面処理を行い、精製水にて水洗、乾燥した。

熱サイクル負荷 0 回のせん断接着強さは、対照群、TP 群と比較し KE 群、RA 群が有意に高い値を示した。熱サイクル負荷 20,000 回後のせん断接着強さでは、TP 群が他の群と比較して有意に高い値を示し、KE 群が RA 群と比較して有意に高い値を示した。また、KE 群に対して、4-META/MMA-TBB レジンおよび MMA-TBB レジンを装着材料として使用した場合のせん断接着強さは、熱サイクル負荷前後において、4-META/MMA-TBB レジン群が MMA-TBB レジン群と比較して有意に高い値を示した。

凝集破壊面積率の結果より、熱サイクル負荷 0 回の 4 条件の間に有意差は認められなかったが、熱サイクル負荷 20,000 回後の面積率は、TP 群と KE 群が他の群より有意に高い値を示し、RA 群は対照群と比較して有意に高い面積率を示した。

SEM によるエナメル質の各表面処理面の観察において、対照群の表面は、研削による擦過痕が認められた。KE によりエッチングされたエナメル質表面は、エナメル小柱間質の優先的脱灰により、エナメル小柱間の凸凹の構造が確認できた。RA によりエッチングされたエナメル質表面は、エナメル小柱ならびに小柱間質の弱い脱灰が観察された。TP により処理されたエナメル質表面は、対照群と同様の擦過痕が認められた。

SEM による接着界面の観察において、対照群の試料は、レジンが横断されたエナメル小柱内に深く浸透しておらず、間隙が観察された。KE 群と RA 群の試料は、長いレジntagの形成が明瞭に確認でき、KE 群がより長かった。TP 群の試料には短いレジntagが観察された。

SEM による破断面の観察において、対照群の試料は界面破壊が認められた。KE 群、RA 群および TP 群の試料は、凝集破壊が認められた。

リン酸エッチングについては、リン酸の濃度がヒトエナメル質の接着におよぼす影響について多数報告されており、リン酸エッチングによるカルシウムの総溶解量は 40%濃度のリン酸で最大になり、それ以上の濃度では総溶解量は減少すると報告されている。RA 群が KE 群と比較して接着強さが有意に低いのは、60-65%リン酸による弱い脱灰作用により、エナメル小柱構造が不明瞭になり接着面積が低下したことが原因であると考えられた。加えて、接着界面の SEM 像で、RA 群のレジntagの長さは、KE 群と比較して短かった。

本研究で用いた 4-META/MMA-TBB レジンは、元来矯正用ブラケットをエナメル質に接着する材料として発売された。ブラケットは後日撤去されるため、撤去可能な接着強さに設定する必要がある。健全歯質に対する脱灰作用が小さい 65%リン酸溶液がエッチング液として採用された。一方、本研究においては補綴装置装着を想定して評価材料を選択した。したがって、本研究の結果、4-META/MMA-TBB レジンで接着ブリッジを装着するような症例においては、35-45%のリン酸でエナメル質を処理すべきであることを示す結果を得たことになる。

TP は機能性モノマーである 4-META を含有している。中性の酸無水物である 4-META は、水の存在下で加水分解されて酸性の 4-MET になる。TP に含まれる 4-META が加水分解された 4-MET がエナメル質をわずかに脱灰させ、小柱間質にモノマーが浸透したところに 4-META/MMA-TBB レジンが重合し、硬化体を形成したと考えられる。また、TP に含まれている亜硫酸ナトリウムは、4-MET によって浸透したモノマーの界面からの重合を促進させていると考えられた。従って、TP に含まれている 4-MET と亜硫酸ナトリウムが、エナメル質と 4-META/MMA-TBB レジンの接着耐久性ならびに接着界面における 4-META/MMA-TBB レジンの重合後の物性を改善させたと考えられた。また、KE 群の装着材料の比較において、4-META/MMA-TBB レジン群が MMA-TBB レジン群と比較して有意に高い接着強さを示したことから、装着材料に含まれる 4-META は、プライマーに含有されている場合と同様に、モノマーの浸透を促進し、接着耐久性を改善させていることが示唆された。

リン酸エッチングおよび 4-META 含有セルフエッチングプライマー処理が、ヒトエナメル質とトリ-*n*-ブ

チルホウ素（TBB）重合開始型レジンとの接着強さにおよぼす影響について検討した結果、以下の結論を得た。

1. TP（4-META- Na_2SO_3 溶液）処理群の熱サイクル負荷後のせん断接着強さが他の群と比較して有意に高い値を示した。
2. KE（35-45%リン酸）処理群の熱サイクル負荷後のせん断接着強さが RA（60-65%リン酸）処理群と比較して有意に高い値を示し、リン酸濃度は接着強さに影響した。
3. エナメル質とレジンの接着界面の観察より、TP 群は短いレジントグの存在が認められた。また、KE 群と RA 群は共に長いレジントグを形成したが、KE 群でより長いレジントグが認められた。
4. KE 処理後の 4-META/MMA-TBB レジン群のせん断接着強さは、MMA-TBB レジン群と比較して有意に高い値を示し、装着材料に含まれる 4-META の有効性が認められた。