

## 論文の内容の要旨

氏名：谷村 秀樹

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：Effect of the type of acidic monomer on the bond durability of two-bottle type ceramic primer

（酸性モノマーの種類が2液性セラミックプライマーの接着耐久性に及ぼす影響）

近年、CAD/CAM システムの進歩に伴い、補綴物の寸法精度が向上し、歯冠修復材料としてセラミック材料が多用されるようになった。

セラミック補綴装置，すなわち，オールセラミッククラウンを支台歯に接着性レジンセメントで接着させるためには，セラミック表面をレジンが接着しやすいように改質する必要がある。その改質剤（セラミックプライマー）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）が一般的に用いられている。

セラミックプライマーでセラミック表面を処理する場合， $\gamma$ -MPS 分子内メトキシ基を速やかに加水分解し，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-methacryloyloxyethyl trimellitate（4-MET）や 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate（MDP）などの酸性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レジンセメントを接着した試験体にサーマルサイクルを負荷するとレジンの接着強さは大きく低下し，大部分の試験体はレジンの界面剥離を示すことが報告されている。田部井らは，加水分解促進剤として電離度の異なる酸（酢酸，リン酸，塩酸）を用いてセラミックに対するレジンの接着耐久性について検討し， $\gamma$ -MPS 分子内メトキシ基の加水分解促進剤に用いた酸（酢酸，リン酸，塩酸）の電離度に強く依存し，電離度が大きくなるほど，すなわち， $\gamma$ -MPS 分子内メトキシ基の加水分解を促進するほど，セラミックプライマーの接着耐久性を向上させると報告している。

しかし，會田らは，酸性モノマーとして 4-MET が配合されているポーセレンライナーM は大部分の試験体がレジンの界面破壊を示すにも拘わらず，MDP が添加されているクリアフィルメガボンドポーセレンキットより高いレジンセメントの接着強さを示したことから，セラミックプライマーの接着耐久性は酸性モノマーの酸性基の電離度に依存しないと報告している。

そこで，4-MET が配合されているセラミックプライマーが MDP が配合されているセラミックプライマーより高いセラミック接着耐久性を示した原因を究明するため，本研究では， $\gamma$ -MPS と 4-MET または MDP とからなる 2 液性のセラミックプライマーを試作し，酸性モノマーの種類が $\gamma$ -MPS のセラミック表面への吸着挙動に及ぼす影響をシラン処理セラミック面をテトラヒドロフラン（THF）洗浄前後における水の接触角の変化から検討した。さらに，酸性モノマーの種類がレジンセメントの接着耐久性に及ぼす影響をサーマルサイ

クル負荷前後における接着強さの変化から検討した。なお、4-MET のコントロールとして酢酸 (AA), MDP のコントロールとしてリン酸 (PA) を用いた。

セラミック板 (GN-1, GC) を#1000 耐水ペーパーで研磨し、被着面とした。本研究では、 $\gamma$ -MPS 溶液と酸性モノマー溶液とからなる 2 液性のセラミックプライマーを試作した。 $\gamma$ -MPS 溶液は 50 mg の $\gamma$ -MPS をエタノール 1ml に溶解して調製した。また、酸性モノマー溶液は、50 vol%のエタノール水溶液に 4-MET または MDP を溶解し、それぞれ 0.005, 0.001, 0.05, 0.01 mol/L の濃度に調製した。 $\gamma$ -MPS と 4-MET とからなる 2 液性セラミックプライマーを 4-MET 活性化セラミックプライマー、 $\gamma$ -MPS と MDP とからなる 2 液性セラミックプライマーを MDP 活性化セラミックプライマーとした。また、コントロールとして、AA, PA 水溶液をそれぞれ 0.005, 0.001, 0.05, 0.01 mol/L の濃度に希釈した後、エタノールに溶解 (50 /50 vol%) したものを酸溶液とし、 $\gamma$ -MPS と AA からなる 2 液性セラミックプライマーを AA 活性化セラミックプライマー、 $\gamma$ -MPS と PA とからなる 2 液性セラミックプライマーを PA 活性化セラミックプライマーとした。

$\gamma$ -MPS 溶液と酸性モノマー溶液または酸溶液をそれぞれダッペングラスに 1 滴とり、両者を 30 秒間混和した後、セラミック面に塗布し、室温にて 3 分間放置した。その後、60 秒間エアードライ、シラン処理セラミック面とした。

このシラン処理セラミック面に対する水の接触角を接触角測定装置 (MD100, 協和) にて測定した。さらに、シラン処理セラミック面を THF で洗浄した後、同様に接触角の測定を行った。

また、シラン処理セラミック面に内径 3.2 mm, 高 1 mm のシリコンリングを両面テープで仮着し、シリコンリング内にレジンセメント (リンクマックス, GC) を充填し、光照射器 (XL300, 3M-ESPE) を用いて重合した。その後、シリコンリングと両面テープを除去し、37°C 水中に 1 日浸漬した。サーマルサイクル負荷前後におけるセラミックに対するレジンセメントの圧縮せん断接着強さを万能試験機 (TG-5KN, Minebea) を用いて測定した。

さらに、圧縮せん断接着強さを測定した試料のセラミック面を光学顕微鏡を用いて観察し、破壊部位を、3つのカテゴリー (セラミックの凝集破壊, 混合破壊およびレジンの界面剥離) に分類した。

その結果は以下の通りであった。

## 1. 酸の種類がシラン処理セラミック面に対する水の接触角に及ぼす影響

- 1) THF 洗浄後のシラン処理セラミック面に対する水の接触角は 4-MET 活性化セラミックプライマーと AA 活性化セラミックプライマー, MDP 活性化セラミックプライマーと PA 活性化セラミックプライマーがそれぞれ近似し、両者の間に有意差が認められなかった。このことから、 $\gamma$ -MPS 分子内メトキシ基を加水分解する能力は 4-MET と AA および MDP と PA は同程度であることがわかった。これは、セラミック表面への $\gamma$ -MPS の化学吸着は加水分解した $\gamma$ -MPS 分子種に制限されるためであり、リン酸基を有する MDP と PA は、カルボキシ基を有する 4-MET と AA より $\gamma$ -MPS のメトキシ基を加水分解する能力が高く、加水分解した $\gamma$ -MPS 分子種の化学吸着を促進することが明らか

となった。

- 2) THF 洗浄前のシラン処理セラミック面に対する水の接触角は、活性化溶液中の酸の種類によって大きく異なり、4-MET < MDP < PA < AA の順に有意に上昇した。これらの結果から、セラミック表面に形成された $\gamma$ -MPS 吸着層内にセラミックプライマーを構成する酸成分が残留し、4-MET や MDP は PA および AA より水の接触角、つまり $\gamma$ -MPS 吸着層の性状に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。
- 3) すべてのセラミックプライマーにおいて、シラン処理セラミック面の THF 洗浄による物理吸着している $\gamma$ -MPS の脱離に原因する接触角の変化が認められた。

## 2. 酸の種類がシラン処理セラミック面に対するレジンセメントの接着強さに及ぼす影響

- 1) サーマルサイクル負荷前のシラン処理セラミック面に対するレジンセメントの接着強さは、活性化溶液中の酸の種類によって異なっており、AA < PA < MDP < 4-MET の順で上昇し、4-MET と AA との間で有意差を認めたが、MDP と PA との間には有意差が認められなかった。また、AA を除いて、酸の濃度の増加に伴う接着強さの増大を反映して、セラミックの凝集破壊を示す試験体数の増加が認められた。
- 2) サーマルサイクルを負荷すると、大部分の試験体はレジンの界面破壊を示し、有意な接着強さの低下が認められた。4-MET は AA と異なる劣化挙動を示したのに対し、MDP は PA と類似した劣化挙動を示し、4-MET のカルボキシ基の方が MDP のリン酸基の $\gamma$ -MPS 分子内メトキシ基を加水分解する能力が低いにも拘わらず、4-MET が MDP より高い接着耐久性を示した。

以上の結果から、4-MET のカルボキシ基および MDP のリン酸基はセラミック面に吸着した $\gamma$ -MPS 分子のシラノール基、あるいはセラミック表面に存在するシラノール基と水素結合を形成するが、4-MET のカルボキシ基は MDP のリン酸基より加水分解安定性の高い $\gamma$ -MPS 吸着層を形成するため、高い接着耐久性を示したものと考えられ、酸性モノマーの酸性基がセラミック接着耐久性に影響を及ぼすことが明らかとなった。