

論文審査の結果の要旨

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）

審査委員：（主査） 教授 西山 典宏

（副査） 教授 河野 善治

教授 會田 雅啓

陶材焼付冠は審美性と強度および耐久性を兼ね備えているため、適応年齢が広く、単冠からブリッジの支台装置やポンティックまで応用され、現在、最も信頼性が高い歯冠補綴装置である。しかし、金属を使用していることから、マージン部の金属色露出による審美性の低下や歯科用金属アレルギーの不安が常につきまとっている。このような問題を解決するため、審美性と強度を兼ね備えたオールセラミックシステムの開発が盛んに行われ、とくに、近年、CAD/CAMシステムが進歩したことによるオールセラミッククラウンの寸法精度が向上したことから、臨床の場で多用されるようになってきている。

オールセラミッククラウンの支台歯への接着には、接着性レジンセメントを使用するが、その際、レジンがセラミックに接着しやすくするために、セラミック表面を改質しなければならない。その改質剤がセラミックプライマーであり、一般的に、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ γ -MPS）と酸性モノマーから構成されている。酸性モノマーは、 γ -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 γ -MPS分子種をセラミック表面に吸着させるために必要な加水分解促進剤であり、市販セラミックプライマーでは、4-methacryloyloxyethyl trimellitate（4-MET）や 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate（MDP）などが用いられている。

しかし、市販セラミックプライマーの接着耐久性について検討した報告では、サーマルサイクル負荷によって、大部分の接着試験体が界面剥離を示し、接着強さが大きく低下したことから、市販セラミックプライマーの接着耐久性は乏しいとしている。そこで、田部井らは、セラミックとレジンセメントとの接着耐久性に対する酸性モノマーの酸性基の影響を検討するため、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）を用いた実験を行い、セラミックプライマーの接着耐久性は酸の電離度が大きくなるほど向上すると報告している。

しかし、會田らは、市販セラミックプライマーを用いた実験において、カルボキシ基を酸性基としてい

る酸性モノマーである 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、リン酸基を酸性基とする MDP が配合されているクリアフィルム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、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、著者は、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ことを目的とし、 γ -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 γ -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した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、比較検討を行った。

被着面は、注水下で#1000 耐水紙で研磨したセラミック面とし、試作 2 液性のセラミックプライマーは γ -MPS 溶液と酸性モノマー溶液とから構成されている。酸性モノマー溶液には 4-MET または MDP、コントロールとして酢酸およびリン酸を用い、エタノールにて調整して、0.005, 0.001, 0.05, 0.01 mol/L としたものをを用いた。 γ -MPS と 4-MET, γ -MPS と MDP, γ -MPS と酢酸, γ -MPS とリン酸, による試作セラミックプライマーをそれぞれ、4-MET 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, AA セラミックプライマー, PA 活性化セラミックプライマー, としている。

それぞれの試作セラミックプライマーによって被着面を処理したのち、処理面に対する水の接触角、および、セラミックプライマー処理後、THF で洗浄した場合の接触角も接触角測定装置 (MD100, 協和) にて測定した。

また、試作セラミックプライマーによって被着面を処理したのち、レジンセメントを接着し、重合させた後、サーマルサイクル負荷前後における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。同時に、接着試験後の試料の接着面の破壊様相を光学顕微鏡を用いて観察し、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、 γ -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 γ -MPS の化学吸着は加水分解した γ -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 γ -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 γ -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 γ -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 γ -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) MDP 活性化セラミックプライマーを除く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 γ -MPS の脱離に原因する接触角の有意な変化が認められた。

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 のカルボキシ基が MDP のリン酸基と比べて、 γ -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、著者は、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 γ -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 γ -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結論付け、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を明らかにした。このことは、今後、接着耐久性の高いセラミックプライマーの開発に大いに貢献するものである。

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られる。

以 上

平成 28 年 11 月 24 日