

論文の内容の要旨

氏名：岡 崎 智 世

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：芳香族シラン化合物が酸化ケイ素とアクリル系装着材料の接着に及ぼす影響

セラミックスを用いた歯冠補綴装置における接着システムの選択は、補綴装置の耐久性に大きく影響を及ぼすと考えられる。酸化ケイ素を主成分としたセラミックスの接着において、シラン処理とレジン系装着材料を用いた接着システムは有効であり、優れた臨床成績が報告されている。酸化ケイ素と装着材料の界面に対し、耐久性のある接着を獲得するために、アルミナブラスト処理、フッ化水素酸によるエッチング処理、シラン処理などが用いられている。

シラン化合物として3-（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート（3-TMSPMA）を含有したプライマーは、広く臨床応用されている。口腔内の高湿潤な環境下において、接着界面にあるシラン化合物は加水分解され、長い期間を経て接着力は低下する。そのため、加水分解による影響を最小限にするために、シラン化合物の疎水性を向上させる研究が行われている。これまで開発された様々なシラン化合物のひとつに、フェニル基を有する3-（4-メタクリロイルオキシフェニル）プロピルトリメトキシシラン（3-MPPTS）がある。酸化ケイ素に対する接着の研究において、3-TMSPMA と異なる化学構造をもつシラン化合物を使用した報告はあるが、3-MPPTS に関する報告は少ない。また酸化ケイ素とシラン化合物の接着耐久性を向上させる他の方法として、シラン処理後の加熱や、シラン化合物と酸の混和があり、酸化ケイ素表面とシラン化合物の化学的相互作用が促進するという報告がある。しかし、これらの方法において3-TMSPMA の有効性は報告されているが、3-MPPTS 処理後の加熱の効果についての報告は少ない。そこで本研究の目的は、酸化ケイ素とアクリル系装着材料との接着に対して、メタクリル酸メチル溶液中のシラン化合物（3-TMSPMA または3-MPPTS）が及ぼす影響を明らかにし、シラン処理後の加熱の有効性を比較検討することである。

被着体として、酸化ケイ素の円形平板試料（直径 10.0 mm、厚さ 2.5 mm）を使用した。シラン化合物として、3-TMSPMA と3-MPPTS の2種類を選択した。これら3-TMSPMA と3-MPPTS は、溶媒としてメタクリル酸メチル（以下 MMA）を用いて、1 mol% と2 mol% に調製した。装着材料として、トリ-*n*-ブチルホウ素（以下 TBB）、MMA、ポリメタクリル酸メチル（以下 PMMA）で構成される MMA-TBB レジンを使用した。すべての試料を耐水研磨紙にて注水研削後、超音波洗浄機を使用し、アセトン中にて10分間洗浄した。洗浄後、試料を減圧デシケーターにて24時間保管し乾燥させた。円形平板試料を5条件（各44個）に分類した。このうち4条件には、MMA で希釈した各シラン化合物のプライマーを使用し、残りの1条件はプライマーなしの対照群（以下 UP）とした。その後、それぞれの条件をさらに加熱なし群および加熱あり群の2つのグループ（各22個）に区分した。各試料に直径5.0 mm の孔をあけた両面テープを貼付し、接着面積を規定した。

表面処理として4条件のプライマーを酸化ケイ素表面に塗布した。塗布した試料の半数に対して、110°C、10分間加熱処理を行った。ステンレス鋼製リングを設置し、リング内に筆積み法にてMMA-TBB レジンを充填した。充填から30分後、全ての試料を37°C精製水に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10,000回負荷後、せん断試験を行った。せん断試験は接着試験体をステンレス鋼製のジグに装着し、万能試験機を使用して、クロスヘッドスピード0.5 mm/min の条件でせん断接着強さを測定した。

記述統計量として、各条件におけるせん断接着強さの中央値と四分位範囲を求めた。統計学的検討として、せん断接着強さの結果に対し、D'Agostino and Pearson 検定を行い、全条件に正規性が認められた。さらにBartlett 検定を行い、一部条件間において等分散性が認められなかったため、シラン化合物の種類および加熱の有無の違いを評価する目的で、ノンパラメトリック検定法であるKruskal-Wallis 検定およびSteel-Dwass 多重比較検定を行った。Steel-Dwass 多重比較検定は、加熱

なし群と加熱あり群の各条件に対してそれぞれ分けて行った。さらに、熱サイクル負荷後の各プライマー4条件における加熱の有無の結果を比較するため、Mann-Whitney *U*検定を行った。全ての検定は有意水準5%で有意差を判定した。

せん断試験後の接着破壊様式を評価するために、試料破断面を光学顕微鏡で観察した。破断面は、MMA-TBB レジンと酸化ケイ素の界面破壊、酸化ケイ素内部の亀裂と MMA-TBB レジンの界面破壊、MMA-TBB レジン範囲内の凝集破壊および酸化ケイ素の凝集破壊の4つに分類した。

赤外線吸収スペクトル（以下 IR スペクトル）による有機化合物官能基の定性は、フーリエ変換赤外（FT-IR）分光光度計を使用した。すべての IR スペクトルは、測定範囲 4,000 から 500 cm^{-1} 、分解能 2 cm^{-1} 、スキャン回数 100 回の条件で臭化カリウム（KBr）錠剤法を用いて測定を行った。シラン化合物の IR スペクトルは、接着試験で用いた 2 mol% に調整した各プライマーを使用し、液膜法を用いて測定した。酸化ケイ素に対するシラン化合物の IR スペクトルは、KBr 錠剤を用いて測定した。酸化ケイ素表面にシラン処理を行わず、MMA にて 1 分間洗浄を行った試料を比較対照群とした（Group 1）。酸化ケイ素表面にプライマー（2 mol% 3-TMSPMA, 2 mol% 3-MPPTS）を塗布後、塗布面を MMA にて 1 分間洗浄した条件を Group 2, 4 とし、プライマー塗布後 110°C、10 分間加熱処理を行い、塗布面を MMA にて 1 分間洗浄した条件を Group 3, 5 とした。また、酸化ケイ素表面上に塗布したシラン化合物の残留を観察するために、プライマー塗布後加熱処理を行い、MMA の洗浄時間をそれぞれ 2 秒間、2 分間、3 分間、5 分間とした試料を作製した。各条件の試料は、それぞれ粉末状になるまで乳鉢を使用して粉碎し、各試料の粉末（15 mg）を取り出し、KBr（1 g）混合後、さらに粉碎して用いた。得られた IR スペクトルは参照化合物の IR スペクトルと比較することで定性分析を行った。

加熱なし群のせん断接着強さにおいて、熱サイクル負荷 0 回は、1 mol% 3-MPPTS, 2 mol% 3-MPPTS で接着強さが最も高く、熱サイクル 10,000 回負荷後は、1 mol% 3-MPPTS と 2 mol% 3-MPPTS が高い接着強さであった。加熱あり群のせん断接着強さにおいて、熱サイクル負荷 0 回は、1 mol% 3-MPPTS と 2 mol% 3-MPPTS で接着強さが高かった。熱サイクル 10,000 回負荷後の接着強さは 1 mol% 3-MPPTS と 2 mol% 3-MPPTS で接着強さが高かった。熱サイクル負荷後の加熱の有無による接着強さの比較では、4 条件とも加熱を行った群の接着強さが有意に高い結果が得られた。

せん断試験後の破壊様式の判定は、接着強さが高いグループは酸化ケイ素の凝集破壊の傾向が高く、接着強さが低いグループでは界面破壊の傾向が高いことが示された。加熱あり群の 1 mol% 3-MPPTS および 2 mol% 3-MPPTS は、熱サイクル後に凝集破壊を示す傾向があり、装着材料内部の凝集破壊は観察されなかった。

液膜法として測定した 3-TMSPMA プライマーの IR スペクトルから、C-H, C=O, C=C, (-C-O-C-) が検出された。また Si-O の非対称性および対称性の伸縮振動と変角振動によるピークが検出された。KBr 錠剤法から得られた Group 1 の IR スペクトルからは Si-O が認められた。KBr 錠剤法から得られた Group 2 および Group 3 は、C=C が検出された。Group 3 は、C-H, C=O が認められたが、Group 2 は認められなかった。液膜法として測定した 3-MPPTS プライマーの IR スペクトルから、C=O, C=C, 芳香環に由来したピークが検出された。KBr 錠剤法から得られた Group 4 および Group 5 から同様の芳香環に由来したピーク、C=O が認められた。Group 5 は、C-H, C=C が認められた。

酸化ケイ素表面上に塗布したシラン化合物の残留を観察し、MMA において 2 秒間および 1 分間洗浄した条件では、C=C が検出されたが、それ以上の洗浄した条件では検出がされなかった。MMA にて 5 分間洗浄した条件は、芳香環に由来したピークが検出された。

本研究の結果より、酸化ケイ素とアクリル系装着材料との接着に対して、メタクリル酸メチル溶液中のシラン化合物が及ぼす影響を明らかにし、シラン処理後の加熱の有効性を比較検討し、以下の結論を得た。

1. 酸化ケイ素に対して、アクリル系装着材料を用いて接着する際には、3-TMSPMA より 3-MPPTS を用いた方が接着耐久性に優れている。
2. 酸化ケイ素表面に対して、シラン化合物（3-TMSPMA と 3-MPPTS）に加熱を併用した条件が接着耐久性の向上に有効である。
3. 酸化ケイ素表面に対して、3-MPPTS に加熱処理を併用した表面処理が 3-TMSPMA よりも有効であり、その理由としてシラン化合物の構造が接着耐久性に影響していると考えられる。
4. 3-MPPTS は加熱処理後、MMA にて洗浄を行っても酸化ケイ素表面上に残留する。