

## 論文の内容の要旨

氏名：田 口 世里奈

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：二ケイ酸リチウム含有セラミックスおよび石英とレジン系装着材料との接着強さにシランと酸性機能性モノマーが及ぼす影響

歯科用セラミックスは、優れた審美性、高い生体適合性、耐摩耗性により、ラミネートベニアや固定性補綴装置など広い範囲で使用されている。歯科用セラミックスの中で、酸化ジルコニウムセラミックスに代表される高強度セラミックスは、シリカを主成分とするセラミックス（長石質系陶材、二ケイ酸リチウム含有セラミックスなど）と比較して、優れた強度と高い破壊耐久性を示す。一方、シリカを主成分とするセラミックスは、高強度セラミックスと比較して、より高い光透過性と透明性を持ち、優れた審美性を獲得することが可能である。

二ケイ酸リチウム含有セラミックスは、ロストワックス法や Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing (CAD/CAM) で製作される。また、他のシリカを主成分とするセラミックスに比べて、高い曲げ強さや破壊靱性を有し、かつ審美的な修復材料として広く臨床応用されている。

セラミック修復の臨床的成功には、修復材料と支台歯間の強固で、かつ接着耐久性のあるレジンとの結合が必要である。特に、シリカを主成分とするセラミックスは脆性材料であり、微小な欠陥から亀裂が進展するために、支台歯との強固な接着が必須となる。そのためには、セラミック材料とレジン間での機械的嵌合と化学的な結合が必要となる。機械的嵌合を得るための表面処理として、フッ化水素酸 (HF) 処理やアルミナブラスト処理が推奨されている。その後、二官能性シランによるシラン処理によって、レジン系装着材料とシリカを主成分とするセラミックスとの化学的結合を獲得する。

最近では、セラミック接着において、多くの製造会社から、1液性、2液性および3液性の表面処理剤が発売されている。表面処理剤としては、ベースモノマー、接着性機能性モノマー、溶媒および重合開始剤を含むものが一般的に用いられている。また、酸性条件下や加熱条件下でのシラン処理により、接着強さが向上する。これに加えて、表面処理剤に含まれる酸性機能性モノマーが、縮合反応を促進し、セラミック接着に効果的に働く。これまでに、二ケイ酸リチウム含有セラミックスに対するレジン系装着材料の接着強さについての報告はあるが、レジン系装着材料と二ケイ酸リチウム含有セラミックスおよび石英との接着において、シランと酸性機能性モノマーとの関連を研究したものは少ない。そこで、本研究の目的は、シランと酸性機能性モノマーが、レジン系装着材料と二ケイ酸リチウム含有セラミックスおよび石英とのせん断接着強さに及ぼす影響を評価することとした。

被着体として合計 264 枚の二ケイ酸リチウム含有セラミックス (e.max Press LT A2 shade, Ivoclar Vivadent, 以下 e.max) 円形平板 (直径 11.0 mm, 厚さ 2.5 mm および直径 8.0 mm, 厚さ 2.5 mm) を製作した。また、SiO<sub>2</sub> の含有量 99% からなる石英丸棒 (Kokugo, 以下石英) から円形平板 (直径 11.0 mm, 厚さ 2.5 mm および直径 8.0 mm, 厚さ 2.5 mm) を切り出し被着体とした。全ての試料を 400 番, 800 番, 1200 番の順番で耐水研磨紙にて、注水研削した。その後、直径 11.0 mm の試料に対して、直径 5.0 mm の穴の開いた片面テープにて接着面積を規定した。

試料は 6 種類の表面処理群ごとに、各群 11 個に分けた。試料の表面処理方法は、Clearfil Porcelain Bond Activator (Kuraray Noritake Dental, 以下 Act), Clearfil Photo Bond (Kuraray Noritake Dental, 以下 CPB), Clearfil Photo Bond Universal と Act の等量混和液 (Kuraray Noritake Dental, 以下 CPBU+Act), Clearfil Photo Bond Catalyst と Act の等量混和液 (Kuraray Noritake Dental, 以下 CPBC+Act), Clearfil Photo Bond と Act の等量混和液 (Kuraray Noritake Dental, 以下 CPB+Act), 表面処理なし (以下 UP) の計 6 条件とした。各種表面処理は、マイクロブラシを用いて、直径 11.0 mm, 8.0 mm の試料両方に塗布した。その後、オイルフリースプレーを用いてマイルドエアーにて乾燥した。

各試料の接着には、レジン系装着材料 (Panavia V5, Kuraray Noritake Dental) を製造社指示に

従って使用した。e. max および石英それぞれの直径 11.0 mm の試料に直径 8.0 mm の試料を荷重 5 N で圧接後、光照射器を用いて 40 秒間光照射を行った。その後、25° C の暗室下にて 30 分間放置後、製作した試料 ( $n=22$ ) を 37° C 精製水中にて 24 時間浸漬した。この状態を水中熱サイクル負荷 0 回とした。半数の試料 ( $n=11$ ) に対しては、サーマルショックテスターを用いて水中熱サイクル負荷 (5° C と 55° C に各 60 秒間浸漬) を 5,000 回行った。

せん断接着試験は、各々の接着試験体を治具に装着し、万能試験機を用いて、クロスヘッドスピード毎分 0.5 mm の条件下で行った。

統計学的検討については、得られたデータに対して Kolmogorov-Smirnov 検定では正規性を得られず、Levene 検定では、等分散性を得られなかった。それら検定結果をもとに、6 条件の表面処理群におけるせん断接着強さを比較するために、Kruskal-Wallis 検定後に、Steel-Dwass 検定を行った。さらに、同一表面処理群における水中熱サイクル負荷前後のせん断接着強さの比較には、Mann-Whitney  $U$  検定を用いた。なお、すべての検定は有意水準 5% の条件下で行った。

せん断接着試験後に、実体顕微鏡で試料破断面の観察を 32 倍の倍率で行い、破壊様式を、A ; レジン系装着材料とセラミック材料の界面破壊、AC ; 界面破壊と凝集破壊の混在する混合破壊、C ; 被着体破壊に分類した。また、各破壊形式の代表的な試料に対して、試料被着面にオスミウム蒸着処理を行い、加速電圧 15 kV の条件下で走査電子顕微鏡 (以下 SEM) を用いて試料表面の観察を行った。さらに、各破壊形式の代表的な試料に対して、X 線回折装置 (以下 XRD) を用いて、e. max 試料および石英試料表面、レジン系装着材料、せん断接着試験後の e. max 試料および石英試料表面に対して表面分析を行った。測定条件は、管電圧 30 kV、管電流 15 mA で CuK $\alpha$  線を使用し走査角度 ( $2\theta$ ) を 3~90° の範囲とした。得られたデータは、X 線解析ソフトウェアを使用して処理した。

e. max および石英試料において、水中熱サイクル負荷の有無に関わらず、Steel-Dwass 検定では、CPB+Act が他の群に比較し有意に高いせん断接着強さを示した。また、e. max および石英試料は、水中熱サイクル負荷 0 回と 5,000 回において、Act 群よりも CPBC+Act 群が有意に高い接着強さを示した。さらに、CPBU+Act 群は、Act 群と比較して、水中熱サイクル負荷前では、e. max 試料 ( $p=0.898$ ) および石英試料 ( $p=0.478$ ) で、有意差は認められなかったが、水中熱サイクル負荷後においては、有意に高いせん断接着強さ ( $p < 0.001$ ) を示した。なお、いずれの試料においても、UP で水中熱サイクル 5,000 回負荷後では、せん断接着試験以前に接着界面で脱離した。Mann-Whitney  $U$  検定の結果では、水中熱サイクル負荷前後で、せん断接着強さはすべての群において有意に低下した。

せん断接着試験後の破壊形式は、石英試料では、3-trimethoxysilylpropyl methacrylate (3-TMSPMA) を使用した 4 群 (Act, CPBC+Act, CPBU+Act および CPB+Act 群) において被着体の凝集破壊が観察された。さらに、e. max 試料では、Act, CPBC+Act, CPBU+Act および CPB+Act 群の 4 群で混合破壊が観察された。水中熱サイクル負荷後では、石英試料の CPB+Act 群のみで混合破壊が観察された。

SEM 観察の結果、界面破壊を呈した試料は、注水研削後の試料表面と同様の表面構造が観察された。また、混合破壊を呈した試料表面には、e. max および石英試料表面の構造とレジン系装着材料と思われる残留物が観察された。

XRD による破断面の分析結果において、e. max および石英試料のせん断接着試験後に、混合破壊を呈した試料は、e. max および石英試料と一致したピークとレジン系装着材料と一致したピークの両方が検出された。

二ケイ酸リチウム含有セラミックスおよび石英とレジン系装着材料との接着強さに、シランと酸性機能性モノマーが及ぼす影響について検討した結果、以下の結論を得た。

1. 水中熱サイクル負荷前において、二ケイ酸リチウム含有セラミックスおよび石英とレジン系装着材料間のせん断接着強さの獲得には、シラン、酸性機能性モノマーおよび重合開始剤の併用が有効であった。
2. 水中熱サイクル負荷後、二ケイ酸リチウム含有セラミックスおよび石英とレジン系装着料間のせん断接着強さは、すべての試料で有意に低下した。
3. 水中熱サイクル負荷後、シランのみを用いた場合の接着耐久性は極めて低く、接着耐久性の獲得には、シラン、酸性機能性モノマーおよび重合開始剤の併用が有効であった。