

論文の内容の要旨

氏名：土 屋 賢 司

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：機能性モノマーMDP がリン酸エッチングされたエナメル質への接着疲労耐久性に及ぼす影響について

セルフエッチングシステムは機能性モノマーを含有することを特徴としており、その歯質接着性の多くの部分をこのモノマーに依存している。機能性モノマーは、歯質の脱灰とともにハイドキシアパタイト（HAp）と反応して化学的接着性の獲得に寄与している。とくに、機能性モノマーの 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate（MDP）は、その優れた接着性能から多くの接着システムに採用されている。また、MDP 含有セルフエッチングアドヒーズは、接着界面直下に ABRZ（acid-base resistant zone）を形成するとされており、辺縁性二次齲蝕の予防あるいは接着耐久性の向上が期待されている。しかし、口腔内で負荷される機械的劣化因子に対する機能性モノマーMDP の効果については不明な点が多い。

そこで著者は、セルフエッチングアドヒーズに使用される機能性モノマーMDP の有無が、エナメル質の接着耐久性に及ぼす影響について、長期水中保管後に接着疲労耐久性試験を行うことで検討した。また、アドヒーズ塗布面の表面自由エネルギーを測定するとともに接着界面および試験終了後の破断面の走査電子顕微鏡（SEM）観察を行った。

供試したアドヒーズは、MDPを含有した市販製品のClearfil Bond SE ONE（SE, Kuraray Noritake Dental）およびSEと同じ成分に調整しつつMDP未含有とした試作セルフエッチングアドヒーズ（EX, Kuraray Noritake Dental）を用いた。また、リン酸エッチング剤としてUltra-Etch（Ultradent）を、光重合型コンポジットレジンとしてはClearfil AP-X（Kuraray Noritake Dental）を用いた。被着歯面としては、抜去歯の歯冠部を近遠心的に切断し、常温重合型レジンを用いて、真鍮リング内に包埋した。次いで、エナメル質平坦面が得られるようにモデルトリマーを用いて唇側中央部を研削した。さらに、耐水性シリコンカーバイドペーパーの# 4,000まで順次研削し、被着歯面とした。アドヒーズの塗布に際しては、いずれのアドヒーズにおいてもリン酸エッチングを15秒間行った（pre-etching）後にアドヒーズを塗布することとした。すなわち、pre-etchingされたエナメル質面にアドヒーズを塗布し、マイルドエアブロー後に、10秒間照射した。次いで、内径 2.36 mm、高さ 2.5 mmのステンレス製モールドをアドヒーズ塗布面にクランプを用いて静置し、コンポジットレジンを填塞して40秒間照射を行い、これを接着試片とした。これらの試片は、37°C精製水中に24時間、6ヵ月および1年間保管した後に、剪断接着強さ（以後、接着強さ）および接着疲労強さ（以後、疲労強さ）を求めた。

接着強さの測定は、接着試片に対して、万能試験機（ElectroPuls E1000, Instron）を用いて、クロスヘッドスピード毎分 1.0 mm の条件で接着強さを測定した。また、接着試験後の破断試片については、その破壊形式を分類評価した。

疲労強さの測定は、接着強さ試験と同様に試片を製作し、エレクトロダイナミック試験機を用いて staircase method を応用して行った。すなわち、得られた接着強さの約 50~60%の値の荷重を 10 Hz の正弦波で繰り返し 50,000 回試片に負荷した。その際、規定回数に達する前に試験片が破断した場合と、破断することなく経過した場合で、段階的に荷重負荷を変動させた。最終的に、試験片の脱落個数および負荷荷重からその接着疲労耐久強さを求めた。なお、試験後の試験片については、接着強さ試験と同様に破壊形式を分類評価した。さらに、疲労試験終了後の破断面と接合界面について、通法に従って SEM 観察した。

表面自由エネルギーの測定は、接着試験と同様の条件で処理した照射前のアドヒーズ塗布面を、アセトンおよび蒸留水で 15 秒間交互洗浄を 3 回繰り返して行い、これを表面自由エネルギー測定用試片とした。表面自由エネルギーが既知の液体として 1-ブロムナフタレン、ジヨードメタンおよび蒸

留水を使用した。接触角の測定は、全自動接触角計（Drop Master DM 500, 協和界面科学）を用い、セシルドロップ法でそれぞれの液滴を 1 μ l 滴下し、装置に付属するソフトウェア（FAMAS, 協和界面科学）を用いて $\theta/2$ 法で測定を行った。なお、各条件における試片数は 10 個とし、研削未処理面およびリン酸エッチング処理面についても同様に測定を行った。

その結果、水中保管 6 ヶ月および 1 年では、SE が EX に比較して有意に高い接着強さを示し、疲労強さにおいても同様であった。接着耐久性の観点から SE が EX に比較して良好な成績を示した理由としては、HAp と MDP の強固な化学的接着系の形成が関与しているものと考えられた。このことは、表面自由エネルギーを構成する各成分の比較においても、SE は EX および pre-etch 条件のベースラインに比較して水素結合性成分 (γ_s^h) が有意に低い値を、双極子成分 (γ_s^p) は高い値を示したことからも推察できる。したがって、機能性モノマーである MDP の存在によって HAp との化学的結合が形成され、これが長期水中浸漬に伴って生じる加水分解および動的疲労に対する高い抵抗性を示したものと考えられた。

アドヒーズブ塗布に先立って行うリン酸エッチングは、エナメル質への接着性を獲得するうえで最も確実な歯面処理法とされてきた。本実験の結果からも、MDP を含有しない EX は水中保管 24 時間で、SE と同等な接着強さおよび疲労強さを示すとともに、保管期間を延長しても安定した接着耐久性を示した。このことから、リン酸エッチングで生じたエナメル質粗雑面にアドヒーズブが浸透、重合硬化することによって得られた投錨効果が、高い初期接着強さとともに経時的にも安定した接着性の獲得に寄与したものと考えられた。一方、SE と EX で得られた成績を比較すると、とくに長期水中浸漬させた試片において SE が有意に高い値を示した。したがって、エナメル質接着においてリン酸エッチングの効果には高いものがあるものの、さらに安定した接着耐久性を獲得するためには機能性モノマーである MDP の存在は欠かせないことが示された。

本実験の結果から、MDP 含有アドヒーズブは、MDP 未含有アドヒーズブに比較して優れたエナメル質接着耐久性を示すことが判明した。また、MDP と HAp の反応によってエナメル質表面は疎水性を示すことが明らかとなり、この表面改質が接着耐久性の向上に寄与した可能性が示唆された。一方、MDP 未含有のアドヒーズブにおいてもリン酸エッチングを行うことで安定した接着性を示したところから、機能性モノマーを含有するシングルステップセルフエッチングアドヒーズブの臨床使用に際しては、エナメル質歯面処理としてリン酸エッチングを併用することが推奨される。