

論文の内容の要旨

氏名：小 平 晃 久

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：4-META／亜硫酸ナトリウム含有プライマーがリン酸エッチング後のヒトエナメル質と
アクリル系装着材料の接着に及ぼす影響

エナメル質とレジンとの接着は、接着ブリッジあるいはポーセレンラミネートベニアなどの装着に必須である。Buonocore によってリン酸エッチングがエナメル質とレジンとの接着に有効であると報告され、歯質に対する接着の幕開けとなった。エナメル質のリン酸エッチング処理については、リン酸の濃度や処理時間がエナメル質表面の性状や脱灰深さあるいは接着強さに影響を及ぼすことが報告されている。

歯質への接着を向上させる機能性モノマーに関しては多くの研究がなされており、機能性モノマーを含むプライマーや装着材料は広く臨床応用されている。機能性モノマーのひとつである無水トリメリト酸4-メタクリロイルオキシエチル（4-META）は竹山らによって開発された。茂木は、重合開始剤にトリ-*n*-ブチルホウ素（TBB）を用いたメタクリル酸メチル（MMA）に4-METAを添加し、エナメル質に対する接着耐久性が格段に向上したと報告している。

エナメル質と象牙質を同時に処理するセルフエッチングプライマーが開発され、処理後の水洗が不要となった。セルフエッチングプライマーは酸性の機能性モノマーを含んでおり、モノマーの酸処理効果によってエナメル質に対する接着を可能としている。エナメル質に対してリン酸エッチングとセルフエッチングプライマーを併用することによって、さらに高い接着強さを得ることができるという報告もある。

近年、4-METAと亜硫酸ナトリウムを含む1液型のセルフエッチングプライマーが開発され、歯質に対する接着促進効果が評価されている。しかし、エナメル質に対するリン酸エッチング処理後における、このプライマー処理の効果についての報告は少ない。

本研究の目的は、リン酸エッチング処理後の4-METAおよび亜硫酸ナトリウムを含有するセルフエッチングプライマー処理がヒトエナメル質とMMA-TBBレジンの接着耐久性に及ぼす影響を評価することである。

本研究では、濃度の異なる2種類のリン酸エッチング剤（K-エッチャントGEL, 35-45%, 以下KE；表面処理剤高粘度レッド, 20-25%, 以下RG）とセルフエッチングプライマー（ティースプライマー, 以下TP）を表面処理剤として使用した。TPは機能性モノマーとして4-METAが、還元剤として亜硫酸ナトリウムが含まれている。装着材料として、TBB, MMA, ポリメタクリル酸メチル（PMMA）で構成されるMMA-TBBレジンを使用した。被着体としてヒト大白歯を抜去後6ヶ月以内に使用した。ヒト抜去歯の使用については、日本大学歯学部倫理委員会の承認を得た（倫許2014-4, 2018-10）。

試料作製のため、ヒト大白歯を分割し、直径13mm、高さ7.5mmのアルミニウム製リング内に包埋した。さらに、平坦なエナメル質表面を得るために耐水研磨紙#800を用いて注水研削し、マスキングテープを貼付して接着面を直径3mmの円形に規定した。表面処理は製造者指示に従って行い、KEは40秒間、RGは30秒間およびTPは20秒間塗布した後、KEとRGは水洗後に圧縮空気で乾燥し、TPは水洗を行わずにエアブローした。処理条件はKE処理のみ、RG処理のみ、TP処理のみ、KE処理後にTP処理、RG処理後にTP処理の5条件として、試料は各条件30個とした。次いで、内径6.0mm、高さ2.0mm、厚さ1.0mmのステンレス鋼製リングを処理歯面に設置し、リング内にMMA-TBBレジンを筆積み法によって充填した。充填から30分後に、全ての試料を37°C精製水中に24時間保管し、この状態を水中熱サイクル0回とし、各条件15個の試料につい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、係留時間各1分間）を20,000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、万能試験機を用いて、クロスヘッドスピード0.5mm/min

の条件で行い、せん断接着強さを測定した。せん断接着強さの結果に対し、Kolmogorov-Smirnov 検定を行ったところ、正規性が認められなかった。そこで、各処理条件の違いを評価する目的で、Kruskal-Wallis 検定を行った後、多重比較検定として Steel-Dwass 検定を行った。各処理条件の水中熱サイクル負荷前後のせん断強さを比較するために、Mann-Whitney *U* 検定を行った。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算出した。

せん断接着試験後、試料破断面を光学顕微鏡で観察した。光学顕微鏡で撮影した破断面の画像は、画像解析ソフトを用いて二値化した後、規定した接着面積に対する凝集破壊面の割合を画像上で算出し、凝集破壊面積率とした。

エナメル質処理面および接着界面の観察は、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて行った。表面処理面の観察用試料は、せん断接着試験と同様の処理条件に加えて、未処理面についても観察を行った。接着界面観察には、せん断試験と同様の方法にて作製した水中熱サイクル 0 回の試料を、接着界面に対して垂直にダイヤモンドディスクで切断した。この切断面を耐水研磨紙で注水研削後、フェルト上でダイヤモンドペースト (粒径 1 および 3 μm) を用いて研磨した。その後、試料を精製水中で 5 分間超音波洗浄した後、6 mol/L 塩酸で 25 秒間表面処理を行い、精製水を用いて水洗、乾燥した。さらに、減圧デシケーター内に保管し乾燥したのち、表面に金蒸着処理を行い、FE-SEM を用いて加速電圧 10 kV あるいは 15 kV の条件にて観察を行った。

硬さ試験の試料は一歯から作製した。試料は FE-SEM による接着界面観察と同様に作製し、塩酸処理を行わずに試料の硬さを計測した。マイクロビッカース硬さの測定は、微小硬度計 (HMV-2, 島津製作所) を使用し、負荷荷重 980.7 mN, 荷重保持時間 15 秒の条件で行った。測定は接着界面を深さ 0 μm とし、接着界面と垂直に歯髄方向へ 10 μm 移動した点から 5 μm ずつ、接着界面と水平方向に 90 μm ずつ測定点を移動して行った。

得られたせん断接着強さの結果について Kolmogorov-Smirnov 検定を行ったところ、水中熱サイクル前の KE 群および RG + TP 群に正規性が認められなかった。そこでノンパラメトリックな手法として Kruskal-Wallis 検定を行ったところ、水中熱サイクル前および水中熱サイクル後には、それぞれ有意差を認めた。水中熱サイクル 0 回において、TP 群、KE+TP 群および RG+TP 群は他の 2 群と比較して有意に高い接着強さを示した。水中熱サイクル 20,000 回において、KE+TP 群および RG+TP 群は他の 3 群と比較して有意に高い接着強さを示した。水中熱サイクル前後の比較では、KE 群および TP 群は水中熱サイクル 20,000 回後に有意に接着強さが低下した。

凝集破壊面積率における各条件の中央値は、水中熱サイクル 0 回では 62.6~70.7%であったが、水中熱サイクル 20,000 回では 10.2~62.6%であり、KE および RG 群で低くなった。

表面処理面の FE-SEM 像では、表面処理を行っていないエナメル質表面は、明瞭な擦過痕が観察された。KE および RG 群では明瞭なエッチングパターンが観察されたが、さらに TP 処理を行った試料では、やや不明瞭になった。TP を用いて処理されたエナメル質表面では、明瞭なエッチングパターンは観察されず、一部に擦過痕が残留していた。

接着界面の FE-SEM 像では、KE 群、RG 群、KE+TP 群および RG+TP 群では明瞭なレジntagが観察された。一方、TP 群では微小な突起状の構造が観察されたものの、レジntag様の構造は認められなかった。

本研究により、リン酸エッチング処理後の 4-META および亜硫酸ナトリウムを含有するセルフエッチングプライマー処理がヒトエナメル質と MMA-TBB レジンの接着耐久性に及ぼす影響について比較検討し、以下の結論を得た。

1. KE (35-45%リン酸) および RG (20-25%リン酸) の異なるリン酸エッチング剤を用いた試料のせん断接着強さおよび接着耐久性に差は認められなかった。
2. KE, RG および TP をそれぞれ単独で使用するよりも、KE あるいは RG 処理後に TP 処理を行うと接着耐久性が有意に向上した。
3. 凝集破壊面積率における各条件の中央値は、水中熱サイクル 0 回では 62.6~70.7%であったが、水中熱サイクル 20,000 回では 10.2~62.6%であり、KE および RG 群で低くなった。
4. 表面処理面の FE-SEM 像では、KE および RG 群では明瞭なエッチングパターンが観察されたが、さらに TP 処理を行った試料では、やや不明瞭になった。