

## 論文の要約

氏名：赤 羽 俊 亮

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：アクリルレジンと長石質系陶材の接着に対する 2 液性シラン処理剤と亜硫酸ナトリウム含有プライマーの併用効果

歯周病や外傷によって歯の動揺が生じた際に、歯の保存、歯周組織の保護および歯の移動防止を目的として、暫間固定が行われている。暫間固定には種々の方法があるが、接着性のアクリルレジンを用いることが多い。接着性のアクリルレジンによる暫間固定を行う際、動揺歯とその隣在歯に陶材を用いた補綴処置がなされている場合は、接着面が滑沢なため高い固定効果を得ることは困難である。

長石質系陶材とアクリルレジンとを接着する際には、微小機械的嵌合を得るためにアルミナブラスト処理あるいはフッ化水素酸によるエッチング処理を行い、その後シラン処理を行う。しかし、暫間固定は口腔内において行われることから、フッ化水素酸の使用は不可能であり、アルミナブラスト処理は長石質系陶材を破損させる可能性がある。従って、長石質系陶材を用いた補綴装置の表面を対象として口腔内にて暫間固定を行う場合は、アルミナブラスト処理あるいはフッ化水素酸によるエッチング処理を行うことなく、化学的結合を得ることが、高い固定効果を得るために必要となる。

トリ-*n*-ブチルホウ素（TBB）を重合開始剤とし、機能性モノマーの一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）を含有したメタクリル酸メチル（MMA）系アクリルレジン（スーパーボンド C&B、以下 4META/MMA-TBB レジン）は、常温において高い転化率を示し、重合後の残留モノマーの量が極めて少ないとの報告がある。さらに、重合が接着界面から開始するため、重合収縮方向は接着界面へ向かう特徴を有するとされている。これらの理由から、4-META/MMA-TBB レジンは、装着材料や暫間固定材として幅広く用いられている。

歯質とアクリルレジンとの接着強さを向上させる目的で、歯質への亜硫酸ナトリウム含有プライマー処理の有効性が報告されている。しかしながら、長石質系陶材とアクリルレジンとの接着に対する 2 液性シラン処理剤と亜硫酸ナトリウム含有プライマーの併用効果についての報告は少ない。また、暫間固定に関しては、天然歯に対して 4-META/MMA-TBB レジンをを用いて固定を行った症例報告はあるが、陶材を用いた補綴装置に対して固定を行った症例報告は少ない。陶材を用いた補綴装置に対して強固な暫間固定をもたらすためには、口腔内で可能な操作により、長石質系陶材とアクリルレジンとの接着耐久性を向上させることが必須である。そこで本研究の目的は、2 種類のアクリルレジンと長石質系陶材との接着に対する 2 液性シラン処理剤と亜硫酸ナトリウム含有プライマーの併用効果を評価し、接着界面におけるアクリルレジンとの重合挙動の促進について検討することとした。

本研究では被着体として、長石質系陶材の CAD/CAM 用ブロック（Vitablocs MarkII, A3C I12）を切断し、154 枚の板状試料（縦 10.0 mm、横 12.0 mm、高さ 2.5 mm）を製作した。全ての試料表面を耐水研磨紙（3M Wetordry, #600, 800, 1000, 1200, 1500）を用いて注水研削し、アセトン中にて 5 分間超音波洗浄した後に減圧デシケーター内で乾燥させたものを被着体試料とした。表面処理剤は、2 液性シラン処理剤であるシラン-リン酸エステルプライマー（スーパーボンド PZ プライマー、以下 PZ）、シラン-4-META プライマー（ポーセレンライナー-M、以下 LM）および 1 液性亜硫酸ナトリウム含有プライマー（ティースプライマー、以下 TP）の 3 種類を用いた。装着材料として 4-META/MMA-TBB レジン、または 4-META を含まない MMA-TBB レジンを使用した。

試料は表面処理方法によって、対照群、PZ 群、PZ+TP 群および LM+TP 群の 4 群に分類した。対照群では、試料表面にいずれのプライマーも塗布しなかった。PZ 群では、PZ を試料表面に 10 秒間塗布した後、表面を圧縮空気乾燥させた。PZ+TP 群では、PZ を試料表面に 10 秒間塗布した後、表面を圧縮空気乾燥させ、その後 TP を表面に塗布した。LM+TP 群では、LM を試料表面に 10 秒間塗布した後、表面を圧縮空気乾燥させ、その後 TP を表面に塗布した。

すべての試料において接着面積を規定するために直径 5.0 mm の孔を有する両面テープを試料表面に貼付した。続いて、ステンレス鋼製リング (SUS303) を設置し、アクリルレジンに筆積み法にてリング内に充填した。充填から 30 分後、各試料を 37°C 精製水中に 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、各群 11 個の試料に対してせん断接着試験を行った。各群の残り 11 個の試料は、水中熱サイクル (5-55°C, 各 1 分間) を 20,000 回負荷した後、せん断接着試験を行った。試験は、万能試験機を用い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。なお、LM+TP 群においては、装着材料は 4-META/MMA-TBB レジンのみを用いた。

せん断接着試験後、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 (16×, Stemi DV4) で観察した後、熱サイクル負荷 20,000 回後の代表的な試料表面を走査電子顕微鏡 (ERA-8800FE, 以下 SEM) で観察した。

示差走査熱量測定 (以下 DSC) は、MMA-TBB レジンと 4-META/MMA-TBB レジンの重合挙動に対する TP 使用の影響を分析するために行った。測定用試料は、2.5 μL の TP をアルミ容器に滴下し、PMMA を 10wt% 混和した MMA あるいは 4-META/MMA を 37.5 μL 加えた後、2.5 μL の TBB を滴下したものとした。TP 未使用群においては、TP の代わりに 2.5 μL のアセトンに滴下した。MMA-TBB レジンおよび 4-META/MMA-TBB レジンは TBB との混合直後に重合反応を開始するため、測定は TBB 滴下と同時に開始した。測定条件は、窒素ガス下にて 37°C 等温で 60 分間の測定とし、基準物質は空のアルミ容器を用いた。重合活性の相違は、DSC により得られた曲線 (以下 DSC 曲線) の形状に基づいて評価した。

せん断接着試験の結果に対して、Shapiro-Wilk 正規検定 (SPSS 19) を行ったところ、熱サイクル負荷 0 回の対照群において正規性が認められなかった。よってノンパラメトリック法である Kruskal-Wallis 検定 (SPSS 19), Steel-Dwass 多重比較 (Kyplo 5.0) および Wilcoxon 順位和検定 (SPSS 19) 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求めた。全ての検定の有意水準 ( $\alpha$ ) は 0.05 と設定した。

MMA-TBB レジンを装着材料として用いた条件における熱サイクル負荷 0 回においては、PZ 群と PZ+TP 群が対照群と比して有意に高いせん断接着強さを示した。熱サイクル負荷 20,000 回後においては、PZ+TP 群が PZ 群と比して有意に高いせん断接着強さを示した。4-META/MMA-TBB レジンを装着材料として用いた条件における熱サイクル負荷 0 回においては、PZ 群、PZ+TP 群および LM+TP 群が、対照群と比して有意に高いせん断接着強さを示した。また、PZ+TP 群と LM+TP 群との間で有意差が認められた。熱サイクル負荷 20,000 回後のせん断接着強さにおいては、PZ+TP 群が有意に高いせん断接着強さを示した。以下 LM+TP 群、PZ 群および対照群の順番に有意差が認められた。

接着破壊様式において、接着強さの高い群では被着体の凝集破壊の傾向が高く、接着強さの低い群は界面破壊の傾向が高いことが示された。SEM 観察においては、PZ 群は混合破壊および被着体凝集破壊を示し、PZ+TP 群と LM+TP 群は、被着体凝集破壊を示した。

DSC 分析の結果から TP 未使用群では、MMA-TBB レジンと 4-META/MMA-TBB レジンの発熱ピークが測定開始後 20 分から 60 分間に観察された。それに対し、TP 使用群では、MMA-TBB レジンと 4-META/MMA-TBB レジンの発熱ピークが測定開始後 5 分以内に観察された。さらに、MMA-TBB レジンと 4-META/MMA-TBB レジンの DSC 曲線の形状を比較すると、発熱ピークは 4-META/MMA-TBB レジンにおいて早期に観察された。

アクリルレジンと長石質系陶材との接着に対する 2 液性シラン処理剤と亜硫酸ナトリウム含有プライマーの併用効果について検討した結果、以下の結論を得た。

1. 長石質系陶材に対して、MMA-TBB レジンを用いて接着する際には、対照群および PZ 単独群と比して、PZ と TP を併用した群が接着耐久性に優れていた。
2. 長石質系陶材に対して、4-META/MMA-TBB レジンを用いて接着する際には、対照群、PZ 単独群および LM と TP を併用した群と比して、PZ と TP を併用した群が接着耐久性に優れていた。
3. DSC 分析の結果から、TP の使用によりアクリルレジンが発熱ピークが早期に検出されたことより、TP によるアクリルレジン初期重合の促進効果が示唆された。