

## 論文の内容の要旨

氏名：高橋奈央

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：CAD/CAM コンポジットレジンブロックに対する表面処理の違いがレジンセメントの接着性に及ぼす影響

CAD/CAM コンポジットレジンブロック（CAD/CAM ブロック）は高温かつ高圧下で重合することから、ブロック状に成型されていることから、接着性レジンセメント（レジンセメント）との化学的接着に寄与する未反応モノマーがブロック内にはほとんど存在しない。したがって、レジンセメントとの接着性を獲得するためには、機械的な嵌合とともに化学的接着系を形成することが必要となる。しかし、CAD/CAM ブロックに用いられている無機質フィラーに関しては、粒径、形状あるいは含有量などが製品によって異なることから、表面処理の効果も異なるものと考えられる。そこで本論文の著者は、CAD/CAM ブロックの表面処理の違いがレジンセメントの接着強さに及ぼす影響について、剪断接着強さならびに表面自由エネルギーを指標として検討するとともに走査電子顕微鏡（SEM）観察を行った。

レジンセメントとして、ブロック HC Cem（松風）およびスーパーボンド C&B（サンメディカル）を、CAD/CAM ブロックとして、セラスマート（ジーシー）および VITA Enamic（VITA Zahnfabrik）を用いた。CAD/CAM ブロックを厚さ 2.0 mm で切出した後、常温重合レジンに包埋した。次いで、CAD/CAM ブロックの露出面を耐水性シリコンカーバイド（SiC）ペーパーを用いて順次研削した後、サンドブラストを 5 秒間、0.3 MPa の条件で行ったものを CAD/CAM 試片とした。

CAD/CAM 試片のサンドブラスト面に対して、ブロック HC Cem ではポーセレンプライマー（松風）を、スーパーボンド C&B では PZ プライマー（サンメディカル）を、それぞれ製造者指示条件で塗布した条件をシランカップリング処理（SC）群とした。一方、ブロック HC Cem では HC プライマー（松風）を、スーパーボンド C&B ではクイックモノマー液（サンメディカル）とキャタリスト V（サンメディカル）を 4:1 の条件で攪拌して活性化液として調整したものを、製造者指示条件で塗布した条件をプライマー処理（PR）群、および SC 群に対して HC プライマーあるいは活性化液を製造者指示条件で塗布した条件をシランカップリング処理+プライマー処理（SC+PR）群とした。

内径 2.38 mm、高さ 3.0 mm の金属モールドを CAD/CAM 試片の各処理面に静置した後、ブロック HC Cem では製造者指示条件で練和したセメント泥を填塞、30 秒間照射して硬化させた。スーパーボンド C&B では、ポリマー粉末（混和クリア）と活性化液を製造者指示条件で混和した混和泥を填塞、硬化させ、それぞれ接着試験用試片とした。接着試験用試片を 37°C の精製水中に 24 時間保管した後、万能試験機（Type 5500R, 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。

CAD/CAM 試片の各処理面および未処理面に対して、表面自由エネルギー（SFE）が既知である 3 種類の液体を 1  $\mu$ l 滴下し、全自動接触角計（Drop master DM 500, 協和界面科学）を用いて接触角の測定を行い、total SFE ( $\gamma_s$ ) の各成分である分散 ( $\gamma_s^d$ )、双極子 ( $\gamma_s^p$ ) および水素結合成分 ( $\gamma_s^h$ ) を算出した。なお、得られた接着強さおよび SFE について、等分散性を確認した後、分散分析および Tukey HSD test を用いて有意水準 5% の条件で統計学的検定を行った。また、接着試験と同様の条件で処理した試片を用いて接合界面および各処理面の SEM 観察を行った。

その結果、ブロック HC Cem の SC 群の接着強さは、セラスマートで他群と比較して有意に低い値を示したのに対し、VITA Enamic では最も高い値を示した。また、SC 群における接合界面観察では、セラスマートでブロックとレジンセメントとの接合界面にギャップ形成が観察されたのに対し、VITA Enamic では良好な接合状態が観察された。さらに、CAD/CAM ブロックに対するサンドブラスト処理面の SEM 観察からは、セラスマートでは SiC ペーパーによる研削によって生じた切削片がブロック表面に残留する像が認められたのに対し、VITA Enamic ではフィラーが突出した微細な凹凸像が観察された。セラスマートは、シランコーティング技術の向上によってマトリックスレジン中にナノフィラーを均一分散させ、その無機質フィラー含有量を 71 wt% とした CAD/CAM ブロックである。一方、

VITA Enamic は多孔質な長石質陶材にレジンモノマーを浸透させることで複合化した CAD/CAM ブロックであり、フィラー含有量は 86 wt%とされている。これら、CAD/CAM ブロックの構造あるいはフィラー含有量の違いが、サンドブラスト処理面におけるフィラーの露出状態に影響を及ぼすことで、シランカップリング処理の効果に違いが生じたものと考えられた。

スーパーボンド C&B における SC 群の接着強さは他群と比較して有意に低い値を示したが、CAD/CAM ブロック間における接着強さに有意差は認められなかった。PZ プライマーは、その組成にシランカップリング剤として  $\gamma$ -MPTS を、接着性モノマーとして MDP およびレジンモノマーとして MMA を含有している。したがって、 $\gamma$ -MPTS の作用によって CAD/CAM ブロックのヌレ性が向上するとともに、MDP および MMA がフィラーとマトリックスレジンに効果的に作用することで、CAD/CAM ブロックの種類にかかわらず比較的安定した接着強さを示したものと考えられた。

シランカップリング処理が CAD/CAM ブロックの  $\gamma_s$  に及ぼす影響では、ブロック HC Cem の SC 群の  $\gamma_s$  は、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても他群と比較して有意に高い値を示した。ポーセレンプライマーに含有されている  $\gamma$ -MPTS は、分子鎖の一端にあるメトキシ基が加水分解することでシラノール基を生成し、これがシロキサン結合を生成することでフィラーと強固な結合を形成する。ブロック HC Cem の SC 群は、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても、未処理群と比較して有意に高い  $\gamma_s^h$  および  $\gamma_s^p$  を示したことから、ポーセレンプライマーが塗布されたことによって、CAD/CAM ブロック表面のヌレ性が向上したことが示唆された。一方、ポーセレンプライマーが塗布されたにもかかわらず、ブロック HC Cem のセラスマートに対する接着強さは 3.2 MPa と低かった。ブロック HC Cem は、含有されているフィラーの粒度分布が広く、レジンセメントのフローが比較的高いことを特徴としている。したがって、サンドブラスト処理による CAD/CAM ブロック表面での凹凸形成が不十分な場合では、機械的嵌合の獲得が困難となったためにセラスマートの SC 群における接着強さに影響を及ぼした可能性が考えられた。

スーパーボンド C&B の SC 群の  $\gamma_s$  は、未処理群と比較してセラスマートでは有意差は認められないものの、VITA Enamic では有意に低下した。 $\gamma$ -MPTS は、溶液中の酸あるいは接着性モノマーの存在によって活性化することで効果を発揮する。すなわち、ポーセレンプライマーではマレイン酸が、PZ プライマーでは MDP のリン酸基が電離することによって  $\gamma$ -MPTS のメトキシ基が加水分解し、シラノール基を生成する。一方、酸の電離は酸解離定数によって表されるが、リン酸基とマレイン酸において異なる値を有している。この、MDP とマレイン酸の酸解離定数の違いが  $\gamma$ -MPTS の活性化に影響したために、各レジンセメントにおける SC 群の  $\gamma_s$  に違いが生じた可能性が考えられた。

ブロック HC Cem の PR 群および SC+PR 群の接着強さは、セラスマートで SC 群と比較して有意に向上したのに対し、VITA Enamic では低下する傾向を示した。HC プライマーは、UDMA および MMA などを含有することでレジンモノマーの分子量を適正化し、CAD/CAM ブロックのマトリックスレジンに浸透することによって接着性を獲得するプライマーである。そのため、VITA Enamic に比較してマトリックスレジンを多く含有しているセラスマートで有効に作用したものと考えられた。

スーパーボンド C&B の PR 群および SC+PR 群の接着強さは、いずれの CAD/CAM ブロックにおいても SC 群と比較して有意に向上するとともに、接着試験後の破壊形式も SC+PR 群で CAD/CAM ブロックの凝集破壊が大勢を占めた。CAD/CAM ブロックの表面処理に活性化液を用いた場合、活性化液のレジンモノマーである MMA は、その分子量が小さいことから CAD/CAM ブロックのマトリックスレジン中に容易に浸透する。さらに、MMA とスーパーボンド C&B の PMMA の溶解度パラメーターが近似しているところから親和性が高く、これらが接着強さの向上に寄与したものと考えられた。

プライマー処理が CAD/CAM ブロックの  $\gamma_s$  に及ぼす影響では、いずれの CAD/CAM ブロックにおいてもブロック HC Cem の PR 群および SC+PR 群は SC 群と比較して有意に低い値を示したのに対し、スーパーボンド C&B の PR 群および SC+PR 群では有意に高い値を示した。HC プライマーは、CAD/CAM ブロックとレジンセメントとの良好な接着強さを獲得するために UDMA を含有している。したがって、HC プライマーによって形成されたプライマー層は疎水性を示すことから、これがブロック HC Cem の PR 群および SC+PR 群の  $\gamma_s$  に影響を及ぼしたものと考えられた。

本実験の結果から、レジンセメントの CAD/CAM ブロックへの接着強さは、CAD/CAM ブロックの種類ならびに表面処理の違いに影響を受けることが明らかとなった。したがって、CAD/CAM ブロックで製作された歯冠修復物の装着にあたっては、CAD/CAM ブロックの組成や構造的な特徴を考慮してレジンセメントを選択するとともに、適切な表面処理を選択することが重要であることが示された。