

論文の内容の要旨

氏名：竹 鼻 康 輔

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：チオヒダントイン系モノマーが歯科用貴金属合金とアクリルレジンの接着に及ぼす影響

金合金や陶材焼付用金合金、金銀パラジウム合金などの歯科用貴金属合金は、歯冠修復物やブリッジの製作に広く用いられている。そのため、貴金属合金と装着材料の接着強さや接着耐久性は、歯冠修復物やブリッジの長期的な予後に影響を与えるとされている。貴金属合金と装着材料との接着には、分子構造に硫黄を有する機能性モノマーが有効であると報告されている。

歯科用貴金属合金に有効な有機硫黄化合物として最初に応用されたのは、銅のコーティング材として用いられていた 6-(4-ビニルベンジル-*n*-プロピル) アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール（以下 VBATDT）である。VBATDT を含むプライマーは、歯科用貴金属合金とアクリルレジンの接着に有効であることが多くの研究によって報告されており、歯科臨床の場において現在も用いられている。さらに VBATDT は、表面増強ラマン散乱分光法を用いた研究において、プライマー溶液中では化学的に安定したチオン構造を有し、貴金属表面ではチオール構造に変化することによって、接着強さの向上に寄与することが示唆されている。また前報では、有機硫黄化合物を含むプライマーによる処理を行った金銀パラジウム合金表面に対して、X 線光電子分光法（以下 XPS）を用い、アセトン洗浄後も有機硫黄化合物が合金表面に強固に吸着していることが報告されている。

さらに、有機硫黄化合物である 10-メタクリロイルオキシデシル-(2-チオヒダントイン-4-イル) プロピオネート（以下 MDTHP）の合成が報告されている。MDTHP は、チオン構造を有する 5 員環の複素環式化合物であるチオヒダントインを含む有機硫黄化合物であり、VBATDT と同じく互変異性を有している。また、MDTHP を含むプライマーは、金、銀、銅およびパラジウムとアクリルレジンの接着強さを向上させることが報告されている。しかし、貴金属合金に対する MDTHP の影響は明らかにされていない。そこで本研究は、MDTHP を含むプライマーが貴金属合金とアクリルレジンの接着に及ぼす影響を検討した。

本研究では被着体として、タイプ 4 金合金（以下 Au-Cu-Ag；キャストイングゴールド M.C. Type IV）、陶材焼付用金合金（以下 Au-Pt-Pd；DeguDent U）および金銀パラジウム合金（以下 Ag-Pd-Cu-Au；キャストウェル M.C. 金 12%）の 3 種類の貴金属合金を用いた。表面処理剤は、MDTHP プライマー（以下 MP）および VBATDT を含む V-プライマー（以下 VP）の 2 種類のプライマーを用いた。MP は過去の報告の方法に従って合成した。どちらのプライマーも 1 液性で、アセトン溶媒中に 1 種類の有機硫黄化合物を含有している。装着材料として、トリ-*n*-ブチルホウ素（スーパーボンドキャタリスト V）、メタクリル酸メチルおよびポリメタクリル酸メチル（スーパーボンドポリマーオパークアイポリマー）からなるアクリルレジンをを用いた。

各貴金属合金の円板試料（直径 10 mm、厚さ 3 mm）を製造者指示に従って鋳造し、Au-Pt-Pd および Ag-Pd-Cu-Au では 33 個、Au-Cu-Ag では 22 個作製した。すべての試料は、#1,500 の耐水研磨紙（Wetordry Tri-M-ite Sheet）を用いて注水研削後、超音波洗浄器（SUC-110）とアセトンを用いて 10 分間洗浄し、圧縮空気で乾燥させた。未処理（以下 UP）をコントロールとし、UP、VP 処理および MP 処理の 3 つの条件で各合金に対して処理を行い、各条件 11 個の試料を作製した。なお、Au-Cu-Ag における UP のせん断接着強さの値は、前報の値を用いた。プライマーは、試料表面に塗布した後、自然乾燥させた。処理後、接着面積を規定するために直径 5 mm の孔を有する両面テープを試料表面に貼付した。次いで、直径 5 mm の被着面周囲にステンレス鋼製リング（SUS303、厚さ 1 mm、高さ 2 mm、内径 6 mm）を設置し、アクリルレジンを筆積み法で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、せん断接着試験を行った。せん断接着試験は、接着試験体を試験治具に装着し、万能試験機（Type 5567）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。

せん断接着試験後、破断した被着体試料の接着面を光学顕微鏡（Stemi DV4）を用いて観察した。

観察後、画像解析ソフトウェア (LM eye) を用いて画像解析を行い、凝集破壊率を算出した。破断面の観察は、試験後に試料表面に金蒸着処理 (Quick Coater SC-701) を行い、走査電子顕微鏡 (以下 SEM ; ERA-8800FE) を用いて加速電圧 10 kV の条件で行った。

XPS 分析は、貴金属合金表面に対するプライマーの影響を分析するため、X 線光電子分光装置 (JPS-9010MC) を用いて行った。測定は、Mg-K α 線 (1,253.6 eV) を用い、出力 100 W とした。測定中のチャンバー内の真空度は $2.5\text{-}4.5\times 10^{-7}$ Pa とし、取り込み角度は 90° とした。分析用試料は、Au-Pt-Pd 円板試料に対して #2,000 の耐水研磨紙で注水研削した後、研磨用パフ (TexMet 1500) と単結晶ダイヤモンド懸濁液 (粒径 9, 6, 3, 1 μm , MetaDi) を用いて研磨し、超音波洗浄器とアセトンを用いて 10 分間洗浄した。試料の表面処理は、UP 処理、VP 処理および MP 処理の 3 条件とした。処理後、各試料を超音波洗浄器とアセトンを用いて 30 秒間洗浄した。XPS 分析では、まず試料表面に存在する元素の種類を確認するために 50 eV のパスイエネルギーでワイドスキンスペクトルを測定した。その後、特定の元素の存在を確認するために 20 eV のパスイエネルギーでナロースキンスペクトルを測定した。得られたスペクトルの分析は、ソフトウェア (Casa XPS ver.2.3.13Dev 34) を用いた。

せん断接着試験の結果に対して、D'Agostino and Pearson omnibus 検定を用いて正規性の検定を行ったところ、MP 処理を行った Ag-Pd-Cu-Au のみが正規分布を示さなかった。そのため、Ag-Pd-Cu-Au はノンパラメトリック検定として Kruskal-Wallis 検定および Dunn の多重比較検定を用いて分析を行った。また、Au-Cu-Ag および Au-Pt-Pd は正規分布を示したため、Dunnett の T3 多重比較検定を用いて分析を行った。すべての検定において有意水準を 0.05 とした。

せん断接着強さは、合金ごとに 3 つのグループに分類され、最も高いせん断接着強さを示したのはすべての合金において MP で、中央値は 27.0 から 32.6 MPa であった。一方、最も低いせん断接着強さを示したのはすべての合金において UP で、中央値は 1.8 から 2.1 MPa であった。また、すべての合金において VP と MP の間には有意な差が認められた。凝集破壊率の中央値は、最小 26% から最大 97% の範囲で、せん断接着強さの結果と同様にすべての合金において MP の凝集破壊率が高い値を示した。SEM を用いてせん断接着試験後の VP および MP 処理を行った各合金試料の破断面の観察を行ったところ、すべての試料の表面で剥離したレジンが認められた。また拡大像では、試料表面の研磨面と剥離したレジンの境界がより明瞭に観察された。

XPS 分析によって各処理条件における Au-Pt-Pd 試料表面のワイドスキンスペクトルを測定した。さらに、ナロースキンス分析として C 1s, N 1s, S 2p, Au 4f $_{5/2}$, Au 4f $_{7/2}$, Ag 3d $_{3/2}$ および Ag 3d $_{5/2}$ におけるピークの分析を行った。VP および MP 処理を行った試料において、N 1s および S 2p のナロースキンスペクトルに N および S の結合強度のピークが検出された。

MP および VP 処理を行った試料の Au 4f のスペクトルにおいて、84.578 eV および 85.095 eV に Au 4f $_{7/2}$ のピーク、88.023 eV および 88.343 eV に Au 4f $_{5/2}$ のピークが Au-S 結合に起因するピークとして検出された。また、MP および VP 処理を行った試料の Ag 3d のスペクトルにおいて、369.020 eV および 369.382 eV に Ag 3d $_{5/2}$ のピーク、374.454 eV および 375.700 eV に Ag 3d $_{3/2}$ のピークが Ag-S 結合に起因するピークとして検出された。

貴金属合金とアクリルレジンの接着に対する MP の影響について検討した結果、以下の結論を得た。

1. 貴金属合金に対するアクリルレジンのせん断接着強さにおいて、MP 処理は VP 処理と比較して有意に高い値を示した。
2. XPS 分析の結果から、MDTHP はアセトンによる洗浄後も Au-Pt-Pd の表面に強固に吸着していることが示された。
3. XPS 分析の結果から、MDTHP は Au-Pt-Pd に含まれる金や銀に対して吸着することが示された。
4. MDTHP は、合金に含まれる貴金属に対して吸着することで、様々な貴金属合金の接着強さを向上させることが明らかとなった。