

氏名	徳永 英里
授与した学位	博士
専攻分野の名称	歯学
学位授与番号	博甲第6379号
学位授与の日付	令和3年3月25日
学位授与の要件	医歯薬学総合研究科機能再生・再建科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Phosphate group adsorption capacity of inorganic elements affects bond strength between CAD/CAM composite block and luting agent (リン酸基の無機元素への吸着性は CAD/CAM 用コンポジットブロックとレジンセメントとの接着強度に影響を与える)
論文審査委員	松本 卓也 教授      吉山 昌宏 教授      前川 賢治 准教授

## 学位論文内容の要旨

### 【緒言】

CAD/CAM用コンポジットブロックは、患者の審美要求や金属アレルギーへの懸念などを解決する修復材料として用いられている。CAD/CAM用コンポジットブロックは、機械的性質向上のため多くの無機充填材料を含有させ、高温高圧下で工業的に製造しているため、重合率は高く、レジンセメントとの接着には不利な条件となっている。CAD/CAM用コンポジットブロックとレジンセメントとの接着性の改善のため、機能性モノマーやシランカップリング剤などを用いた被着面処理が行われているものの、未だ不明な点が多い。

本研究では、CAD/CAM用コンポジットブロックの代表的なpolymer-infiltrated ceramic (PIC) と micro-filled resin (MFR) を対象として、レジンセメントの初期接着強さにおける機能性モノマーとシランカップリング剤の有効性について検討を加えた。

### 【方法】

PIC (Vita Enamic) と MFR (Cerasmart 270) のブロック表面の無機充填材料の形状や組成を SEM と STEM/EDS を用いて観察した。

レジンセメントとの初期接着強さは、マイクロ引張接着強さ ( $\mu$ TBS) によって評価した。ブロックの被着面処理は、MDP 溶液 (MDP)、酢酸 (Silane AA) あるいは MDP で活性化したシランカップリング剤 (Silane MDP) とし、同一表面処理したブロック同士をレジンセメント (パナビア V5) を用いて接着し、37°C蒸留水中に 24 時間浸漬した後、試料を作製し  $\mu$ TBS を測定した。また、被着面処理後に 110°Cで 5 分加熱した場合 (HT) も設定した。

PIC と MFR のリン酸基の吸着性の検討のため、ブロックにリン酸処理を施し、ブロック表面の(ATR)-FTIR 分析を行った。また、Silane AA HT と Silane MDP HT の被着面処理にリン酸前処理を加えた PA+Silane AA HT と PA+Silane MDP HT の  $\mu$ TBS も測定した。

## 【結果】

PIC と MFR は、無機充填材料の構造や組成が異なり、レジンセメントとの接着性にも差が観察され、無処理では、MFR は PIC に比べて有意に高い  $\mu$ TBS を示した。

PIC では、いずれの被着面処理によっても  $\mu$ TBS は無処理に比べて増加した。MDP 処理では加熱処理による効果は示さなかったが、Silane AA と Silane MDP はいずれも加熱処理によって  $\mu$ TBS 値は増加し、Silane MDP HT は PIC の中で最も高い値を示した。

MFR では、MDP 処理によって  $\mu$ TBS が向上したが、PIC と同様に加熱処理の効果はなかった。Silane AA noHT では、接着性を示さなかったが、加熱処理を併用した Silane AA HT では実験条件中最も高い  $\mu$ TBS を示した。Silane MDP noHT は無処理と比較して有意に高い  $\mu$ TBS を示したが、MDP 処理と同程度であり、加熱処理による有意な変化は認めなかった。

PIC の FTIR ピークは、リン酸処理によって、強度は低下したが、リン酸水溶液に認められる  $980\text{cm}^{-1}$  付近の最大ピーク方向へのピークシフトは観察されなかった。MFR の FTIR ピークは、強度には変化は見られなかったが、リン酸水溶液の最大ピーク方向へのシフトを示した。PIC ではリン酸前処理を行った PA+Silane AA HT と PA+Silane MDP HT の  $\mu$ TBS は、いずれもリン酸処理を行わなかった Silane AA HT と Silane MDP HT に比べて有意な変化は認めなかった。MFR の  $\mu$ TBS は、PA+Silane AA HT において 0 MPa の値を示し、Silane AA HT に比べて著しく低下した。しかし、PA+Silane MDP HT は PIC と同様に、Silane MDP HT と有意な変化は示さなかった。

## 【考察】

CAD/CAM 用コンポジットブロックの無機充填材料は、シランカップリング剤でコーティングされ製造されている。ネットワーク状の無機充填材料によって構成されている PIC に比べて、被着面にナノフィラーが露出する MFR の方が、レジンセメントとの接着性が高くなったと考えられる。

MDP は、分子末端にリン酸基を有する機能性モノマーであり、MDP 処理によって無処理に比べ PIC で約 7 倍、MFR で約 2 倍の接着強度の向上が認められた。表面処理剤塗布後の加熱処理は、一般的に化学平衡や反応速度を変化させるが、MDP は加熱による接着性への変化はなかった。

シランカップリング剤は PIC において接着性向上の効果があったが、MFR においては接着性を低下させる可能性があった。また、シランカップリング剤の結合反応は、加熱処理により促進し、酢酸を触媒とした場合、PIC と MFR のいずれも加熱によって接着性の向上がみられたが、MDP を触媒とした場合では、MFR では有意な変化は見られず、むしろ低下傾向を示した。これは、接着の界面相におけるシランカップリング剤と MDP の吸着性能に起因する可能性が考えられた。リン酸処理は、一般的に被着面の洗浄効果により、その後のシランカップリング剤の効果を向上させるために用いられているが、MFR では高いリン酸基の吸着性によって、その後のシランカップリング剤の吸着を阻害する可能性が示された。

## 【結論】

PIC は、MDP あるいはシランカップリング剤を用いた表面処理によって、レジンセメントとの初期接着性が向上し、その後の加熱処理によってさらに向上する。

MFR のレジンセメントとの初期接着性は、加熱処理を行わない場合、シランカップリング剤で

阻害される可能性がある。MFRはリン酸基への高い吸着性を示し、MDPで接着性が向上される。

## 論文審査結果の要旨

CAD/CAM 用コンポジットブロックは、患者の審美要求や金属アレルギーへの懸念などを解決する修復材料として多く用いられているが、理工学的性質向上の目的から、多くの無機充填材料を含有させ、工業的に高温高压下で重合されるため、レジンセメントとの接着には不利な条件となっている。接着性の改善のため、様々な被着面処理が行われているものの、未だ不明な点が多い。本研究では、CAD/CAM 用コンポジットブロックの代表的な polymer-infiltrated ceramic (PIC) と micro-filled resin (MFR) を対象として、レジンセメントとの初期接着強さにおける機能性モノマーとシランカップリング剤の有効性について検討を加えたものである。

研究には PIC として Vita Enamic を、MFR として Cerasmart 270 を用い、ブロック表面の無機充填材料の形状や組成を SEM と STEM/EDS を用いて観察した。レジンセメントとの初期接着強さは、微小引張接着強さ ( $\mu$ TBS) によって評価した。ブロックの被着面処理は、MDP 溶液 (MDP)、酢酸 (Silane AA) あるいは MDP で活性化したシランカップリング剤 (Silane MDP) とし、同一表面処理したブロック同士をレジンセメント (パナビア V5) を用いて接着し、37°C 蒸留水中に 24 時間浸漬した後、試料を作製し  $\mu$ TBS を測定した。また、被着面処理後に 110°C で 5 分加熱した場合 (HT) も設定した。PIC と MFR のリン酸基の吸着性の検討のため、ブロックにリン酸処理を施し、ブロック表面の (ATR)-FTIR 分析を行った。また、Silane AA HT と Silane MDP HT の被着面処理にリン酸前処理を加えた PA + Silane AA HT と PA + Silane MDP HT の  $\mu$ TBS も測定した。

PIC および MFR は無機充填材料の構造・組成が異なり、シランカップリング剤の結合能やリン酸基の吸着性に差が生じ、レジンセメントとの初期接着性に影響を及ぼす可能性が示唆された。PIC は、MDP あるいはシランカップリング剤を用いた被着面処理によって、レジンセメントとの初期接着性が向上し、その後の加熱処理によってさらに向上した。一方、MFR のレジンセメントとの初期接着性は、加熱処理を行わない場合、シランカップリング剤で阻害される可能性があった。また、MFR はリン酸基への高い吸着性を示し、MDP で接着性が向上した。これらの結果は、脱離が問題視されている CAD/CAM 冠の接着における新規の知見であり、臨床における被着面処理剤の選択や、マルチユースプライマーの開発などに応用できるものである。

また、本論文はすでに *Dental Materials Journal* に受理されており、国際的にも評価されている。よって、審査委員会は本論文に博士 (歯学) の学位論文としての価値を認める。