

論文内容要旨

有機硫黄化合物含有プライマーが間接修復用コンポジット
レジンと金銀パラジウム合金との接着に及ぼす影響

主指導教員：二川 浩樹教授

(統合健康科学部門口腔生物工学)

副指導教員：村山 長教授

(統合健康科学部門医療システム・生体材料工学)

副指導教員：里田 隆博教授

(統合健康科学部門生体構造・機能修復学)

今井 秀行

(医歯薬学総合研究科 口腔健康科学専攻)

論文内容要旨

論文題目

有機硫黄化合物含有プライマーが間接修復用コンポジットレジンと金銀パラジウム合金との接着に及ぼす影響

学位申請者 今井 秀行

歯冠補綴装置の前装材料である間接修復用コンポジットレジン（以下、コンポジット）は、機械的性質の向上や金属フレームとの維持力の増加により広く普及している。プライマーの塗布によるコンポジットと貴金属合金のせん断接着強さは、熱サイクルを加えることにより低下することが知られており、長期的に安定した治療効果を得るためには強固で耐久性の高い接着が求められている。現在までに様々な方法を用いてコンポジットと金属の接着が検討されている一方で、金属接着性モノマーを含むプライマーの処理効果について比較検討した報告は少ない。本研究は、コンポジットと金銀パラジウム合金のせん断接着強さおよび接着耐久性における各種プライマーの効果を評価することを目的とした。また接着耐久性に有効と考えられる金属接着性モノマーについては、金銀パラジウム合金表面に塗布後、表面の元素分析を行った。

金銀パラジウム合金試料（直径 10 mm，厚さ 2.5 mm）は、耐水研磨紙（#600）にて研削を行い、アルミナブラスト処理を施した。その後、アロイプライマー（以下、AP）、エステニアオペークプライマー（以下、EP）、メタルリンク（以下、ML）、メタルフォトプライマー（以下、MP）、メタルタイト（以下、MT）、ユニバーサルプライマー（以下、UV）、モノボンドプラス（以下、MB）および V プライマー（以下、VP）の計 8 種類の各プライマーを製造者指示の方法にて金属試料表面に塗布した。またプライマー未処理の条件を比較対照群とし試料数は、各処理条件 11 個とした。接着面は直径 5 mm の円形に規定した。その後、オペークレジン（ソリデックス，A30）を 2 回塗布し、光重合器（ソリディライト）を用い、それぞれ 180 秒間重合を行った。オペークレジン重合後、ステンレス鋼製リング（SUS303，内径 6 mm，高さ 2 mm）を配置しリング内にコンポジット（ソリデックス，A3B）を充填した。さらにリング上にガラス板を置き上面加圧（5 N，10 秒間）後，180 秒間光重合を行った。重合後の試料は，37℃精製水中に 24 時間浸漬した。せん断接着強さの測定は，水中保管後の試料を熱サイクル 0 回とし，5℃と 55℃の水中に 1 分間ずつ交互に浸漬する熱サイクルを 20,000 回負荷した 2 条件に対して，電気機械式万能試験機（Type 5567，インストロンジャパン）を用いて行った。クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min とし，最大荷重を接着面積で除した値をせん断接着強さとした。統計的分析として Kolmogorov-Smirnov 検定，Kruskal-Wallis 検定および Dunn 多重比較検定を行った。統計的有意水準は， $\alpha=0.05$ に設定した。

さらに MT にてプライマー処理した試料表面について，アセトン洗浄後 X 線光電子分光分析（以下，XPS）を行った。X 線源は，mono-Al-K α （単色光）線（150 W）を用いた。分光器の光電子の取り込み角度は，90 度とした。結合エネルギーの分析は，ワイドスキャンおよび硫黄と窒素の主ピーク付近のナローズキャンを行った。

熱サイクル 0 回時において，最も高い値を示した条件は MT の 15.8 MPa，次いで ML，

別紙様式 2

14.7 MPa, UP, 13.8 MPa, MP, 13.4 MPa, EP, 13.0 MPa, AP, 12.7 MPa, UV, 12.0 MPa, VP, 8.9 MPa, の順で、最も低い値を示したのは MB の 6.7 MPa であった。熱サイクル 20,000 回時において、最も高い値を示したのは MT の 8.8 MPa, 次いで ML, 6.5 MPa, MB, 3.8 MPa, EP, 2.4 MPa, UV, 2.0 MPa, VP, 1.4 MPa, AP, 1.0 MPa, MP, 0.3 MPa の順で、最も低い値を示したのは UP の 0.2 MPa であった。熱サイクル 20,000 回では、すべての表面処理において、せん断接着強さが低下した。MT において、熱サイクル 0, 20,000 回ともにその他の条件と比較して有意に高い値を示した。

せん断接着試験の結果から、硫黄を含有するプライマーの接着耐久性に差があることが明らかになった。MT および ML で表面処理された群は、他の群と比較して高い接着耐久性を示した。これらの結果により他の金属接着性モノマーと比較して、MTU-6 または 10-MDDT の使用により、コンポジットと金銀パラジウム合金の接着耐久性が向上することが明らかとなった。

熱サイクル 20,000 回後のコンポジットと金銀パラジウム合金の接着耐久性は、すべての処理条件において 10 MPa 以下の値を示した。これらの低い値は、コンポジットの重合時に生じた光照射方向への収縮に由来すると推測した。

XPS によって MT に含有されている MTU-6 の硫黄および窒素が、金銀パラジウム合金表面のアセトン洗浄後も検出された。また検出された硫黄と窒素の元素比は、MTU-6 の構造式中の硫黄対窒素比である 1:2 に近似した 1:2.17 となった。この結果から、MTU-6 が金銀パラジウム合金の表面に吸着し洗浄によっても脱着しない、すなわち接着していることが示唆された。

本研究の範囲において、チオン(MTU-6)およびスルフィド(10-MDDT)を含むプライマーでの表面処理は、金銀パラジウム合金とコンポジットの接着において有効であることが明らかになった。