

## 鶴見大学大学院歯学研究科博士学位論文

## 内容の要旨および審査の結果の要旨

氏名(本籍)	塚越好(神奈川県)
博士の専攻分野	博士(歯学)
学位記番号	乙第269号
学位授与年月日	令和2年3月14日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Bond strength and computational analysis for silane coupling treatments on the adhesion of resin block for CAD/CAM crowns (CAD/CAM冠用レジンブロックの接着においてシランカップリング剤処理が与える接着強さとそのコンピューター解析) Dental Materials Journal 第39巻 第5号 844頁～854頁掲載 2020(令和2)年9月28日発行
論文審査委員	主査 教授 小川 匠 副査 教授 山本雄嗣 副査 教授 早川 徹

## 内容の要旨

## 【緒言】

レジンセメントとCAD/CAM冠用コンポジットレジン(CAD/CAMレジン)ブロックとの接着性向上には、シランカップリング剤(SCA)による処理が有効であることが知られているが、SCA処理に関する基礎的な検討はほとんど報告されていない。本研究では、SCAの構造や濃度、酸添加の有無の違いがレジンセメントとCAD/CAMレジンとの接着性に及ぼす影響について検討した。さらに、分子力場計算によるコンピューター解析によって各SCAおよび加水分解物の立体エネルギーを計算し、シラン処理のメカニズムに関する検討も行った。

## 【材料および方法】

SCAとして、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン( $\gamma$ -MPTS)、8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン(MOTS)、3-メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン(MPTCl)の3種類を用いた。MOTSは $\gamma$ -MPTS同様に末端にトリメトキシシラン構造を有しているが、メチレン鎖が $\gamma$ -MPTSよりも長い構造である。MPTClでは、メチレン鎖の長さは $\gamma$ -MPTSと同じであるが、末端の構造がトリクロロ基となっている。 $\gamma$ -MPTSおよびMOTSは1wt%または2wt%エタノール溶液に、MPTClは1wt%または2wt%アセトン溶液に調整した。

サンドブラスト処理を施したCAD/CAMレジン表面にリン酸エッチング処理後、各SCA溶液を20秒間塗布した。SCA溶液の塗布は以下の4条件で行った。すなわち、手順A:1wt%SCA溶液を塗布後、エタノール洗浄して乾燥。手順B:1wt%SCA溶液と酸(pH=1)を等量混合後に塗布、エタノール洗浄して乾燥。手順C:2wt%SCA溶液を塗布後、エタノール洗浄を行わずに乾燥。手順D:2wt%SCA溶液と酸(pH=1)を等量混合後に塗布、エタノール洗浄を行わずに乾燥。以上の4条件である。

サンドブラスト処理したステンレス棒に金属接着用プライマーを塗布した後、レジンセメント練和物を塗布して、CAD/CAMレジン被着面に接着させた。光照射によりレジンセメントを硬化させた後、試験体を37°Cで水中に1日浸漬した。その後、オートグラフを用いてクロスヘッドスピード1mm/minでせん断接着強さを測定した。また、各手順でのSCA処理後のCAD/CAMレジン表面の純水に対する接触角を測定した。

分子力場計算には量子科学計算ソフトCACHeを用いた。各SCAおよび末端のトリメトキシシラン基またはトリクロロシラン基が加水分解されたトリシラノール化合物の最適安定構造の立体エネルギーを分子力場計算により求め、それぞれ加水分解前後でのエネルギー差 $\Delta E$ を求めた。

**【結果および考察】**

各 SCA 処理された CAD/CAM レジンに対するレジンセメントのせん断接着強さを測定した結果,  $\gamma$ -MPTS 処理の場合, 手順 A では約 6 MPa と手順 B, C, D よりも統計学的に有意に低い接着強さとなった ( $p < 0.05$ ). 手順 B, C, D 間では約 14-16 MPa の値となり, 接着強さに有意差は見られなかった ( $p > 0.05$ ). MOTS 処理では, 手順 A, B, C, D 間でせん断接着強さに有意差はなく, 約 14-18 MPa の値であった ( $p > 0.05$ ). MPTCl 処理の場合, 手順 A でのせん断接着強さは約 4 MPa であり, 手順 B, C, D より有意に低い値であった ( $p < 0.05$ ). また, 手順 B で約 18 MPa, 手順 C で約 11 MPa, 手順 D で約 13 MPa の接着強さとなり, 手順 B と D の間および手順 C と D の間に統計学的に有意差はなかった ( $p > 0.05$ ). また, これらの各条件下でのせん断接着強さと純水に対する接触角の間には, 相関は見られなかった ( $r^2 < 0.001$ ).

SCA の種類や濃度, 酸添加の有無などの条件の違いによって接着強さが影響を受けることが判明したが, その影響は複雑であった. 手順 A, B の場合には, SCA 濃度が 1 wt% と低く, さらに塗布後のエタノール洗浄によって物理吸着された余剰な SCA が除去される可能性が高いことから, SCA が単層吸着していることが推察される. 一方, 手順 C, D では SCA 濃度が 2 wt% と高く, 塗布後のエタノール洗浄は行っていないことから, 残存 SCA と共に多層吸着していることが推察される. また, MOTS はメチレン鎖が長いために立体障害が大きくなり,  $\gamma$ -MPTS や MPTCl とは吸着状態が異なることも予想される. SCA 同士の縮合反応が起こることも考えられる. この様に吸着状態の違いが接着性に影響を与えたものと思われる.

SCA は酸の添加によって活性が向上し, 接着性に影響することが知られている. しかしながら本研究では, 酸添加が必ずしも接着性の向上に寄与しなかった. せん断接着強さの測定結果だけからでは接着に寄与する因子を明確に解明することは困難であった.

そこで, SCA のメカニズムに関する基礎的な検討を行うために, 各 SCA および加水分解された各トリシラノール化合物の立体エネルギーを分子力場計算によって求めた. 分子力場計算では, 原子間に働く力から分子の安定構造を導き出し, 立体エネルギーを算出することができる. 各 SCA の安定構造の立体エネルギーを計算すると, MOTS > MPTCl >  $\gamma$ -MPTS の順に大きくなっていった. また, MOTS のトリシラノール化合物の安定構造の立体エネルギーも,  $\gamma$ -MPTS および MPTCl のトリシラノール化合物の立体エネルギーよりも高い値であった. それぞれのエネルギー差  $\Delta E$  を求め, 各手順における  $\Delta E$  とせん断接着強さの相関関係を調べた. その結果, 手順 A では中程度 ( $r^2 = 0.70$ ) の相関が, 手順 C では強い相関がみられた ( $r^2 = 0.95$ ). 一方, 手順 B および手順 D では相関関係は非常に弱かった ( $r^2 = 0.08$ ).

本研究で求めた  $\Delta E$  は SCA のトリシラノール化合物への変化に対するエネルギー障壁を表しており, 小さな  $\Delta E$  はトリシラノール化合物の形成が容易であることを意味している. 従って, 酸添加を行わなかった手順 A, C では, トリシラノール化合物の形成が接着に関与する可能性が示唆された. すなわち, 最初に SCA のトリメトキシシラン基あるいはトリクロロシラン基が加水分解されてトリシラノール基となり, その後このトリシラノール基が CAD/CAM レジン表面と反応するメカニズムが推察される. 一方, 酸添加を行った手順 B, D ではトリシラノール化合物の形成の関与が低い事が考えられ, トリメトキシシラン基あるいはトリクロロシラン基がトリシラノール基に加水分解されることなく, 直接 CAD/CAM レジン表面と反応するメカニズムが推察される. この様に, 分子力場計算により SCA 処理のメカニズムに関する基礎的な知見を得ることができた. しかしながら, CAD/CAM レジンとの接着には, 被着体であるコンポジットレジンのシリカフィラーの種類やシリカ表面の OH 基の反応性など多くの要因が影響する. 今後, これらの要因についてより詳細な検討が必要である.

**【結 論】**

レジンセメントと CAD/CAM 冠用コンポジットレジンプロックとの接着において, シランカップリング剤の構造や濃度, 酸添加の有無の違いなどが接着性に影響することが分かった. また, 分子力場計算により SCA 処理のメカニズムに関する基礎的な知見を得ることができた.

**審査の結果の要旨**

レジンセメントと CAD/CAM 冠用コンポジットレジン (CAD/CAM レジン) ブロックの接着性に及ぼす影響, 特にシランカップリング剤 (SCA) による処理の構造や濃度, 酸添加の有無の違い, さらに, 分子力場計算によるコンピューター解析によるシラン処理のメカニズムに関する検討も行った.

SCA は,  $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン ( $\gamma$ -MPTS), 8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン (MOTS), 3-メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン (MPTCl) の 3 種類を用いた. サンドブラス

ト処理を施したCAD/CAM レジン表面にリン酸エッチング処理後、各SCA 溶液を20秒間塗布した。SCA 溶液の塗布は、A:1 wt% SCA 溶液を塗布後、エタノール洗浄して乾燥、B:1 wt% SCA 溶液と酸 (pH=1) を等量混合後に塗布、エタノール洗浄して乾燥、C:2 wt% SCA 溶液を塗布後、エタノール洗浄を行わずに乾燥、D:2 wt% SCA 溶液と酸 (pH=1) を等量混合後に塗布、エタノール洗浄を行わずに乾燥の4条件である。通報に従い試験体を製作後、37°Cで水中に1日浸漬し、オートグラフを用いてせん断接着強さを測定した。

分子力場計算には量子科学計算ソフトを用いた。各SCA および末端のトリメトキシシラン基またはトリクロロシラン基が加水分解されたトリシラノール化合物の最適安定構造の立体エネルギーを分子力場計算により求め、それぞれ加水分解前後でのエネルギー差 $\Delta E$ を求めた。

各SCA 処理されたCAD/CAM レジンに対するレジンセメントのせん断接着強さを測定した結果、SCA の種類や濃度、酸添加の有無などの条件の違いによって接着強さが影響を受けることが判明した。また、手順A および手順Cでは、各SCA の $\Delta E$ と接着強さとの間に相関が認められ、分子力場計算によりSCA 処理のメカニズムに関する基礎的な知見を得ることができた。

以上、本研究のCAD/CAM 冠用レジンプロックの接着においてシランカップリング剤処理が与える接着強さとそのコンピュータ解析は、材料学的、臨床的見地からも優れており、今後の歯科臨床に大いに寄与するものと考えられる。よって、本論文は博士(歯学)の学位請求論文として十分な価値を有すると判定した。