

## 論文要旨

**Effects of metal primers on bonding of adhesive resin cement to noble alloys for porcelain fusing****〔貴金属用プライマーによる陶材焼付け用貴金属合金の接着〕**

奥家信宏

**【序論および目的】**

ブリッジ治療では、歯質削除を最低限にとどめることが可能な接着ブリッジの占める割合が増加している。これは、リテーナーデザインの改良とともに、金属用プライマーを使用する貴金属接着システムの導入による。この金属用プライマーは分子中に硫黄(S)を有する金属接着モノマーを主成分とし、CuやAgなどの元素金属に強い接着性を有している。このため、接着ブリッジにはこれらの元素金属を多く含有する金12%含有金銀パラジウム合金が用いられる。この合金ではポンティック部分の前装に焼付け陶材を使用できないため、硬質レジン（前装用コンポジットレジン）が用いられる。しかし、硬質レジンセラミックス材料と比較すると、耐摩耗性や耐変色性だけでなく、歯周組織との親和性などについても劣ることが明らかとなっている。したがって、より優れた生物学的特性や審美性などが要求される症例では焼付け陶材による前装が望ましく、そのためには焼付け用貴金属合金の使用が必要となる。ところが、焼付け用貴金属合金はCuやAgの含有率が低いいため、プライマーを応用した接着は極めて困難とされている。このため、高い生物学的特性や審美性が求められる症例については、多量の歯質削除を必要とする従来型の嵌合ブリッジでの対応が行われる。

本研究では、ポンティックを焼付け陶材で前装した接着ブリッジを、金属用プライマーを用いて支台歯に装着可能にすることを目的として、分子構造が異なる3種類の金属用プライマーについて焼付け用貴金属合金に対する接着強さと接着耐久性を検討した。

**【材料および方法】**

金属接着用プライマーにはS含有モノマーを主成分とする市販の3種類のものを使用した。被着体にはAu, Pd, Ag, Cuの4種類の純金属とともに、2種類の陶材焼付け用貴金属合金と、比較対照用の12%金銀パラジウム合金を用いた。それらの元素金属および合金は10x2.5 mmの円板状に成形した後、被着面となる片面を# 600のシリコンカーバイドペーパーで研磨した。被着面を3種類のプライマーのいずれかでプライミング処理を施した。そこに高さ2.5 mmの真鍮リングを固定してから、リング内に4-META/MMA-TBBO系レジンセメントを填入して接着試験片を作製した。被着体の接着部分は直径5.0mmの円形である。完成した接着試験片(n=5)は、4℃と60℃の水中熱

サイクル耐久性試験を2,000回行った後、剪断接着強さ(SBS)を測定した。

### 【結果】

元素金属に対する3種類のプライマーの効果として、VプライマーではAgとCuに対して30MPa以上の高いSBSを示したが、AuとPdでは5MPa以下の低い値にとどまった。これに対してMLプライマーはPdについては接着効果が認められなかったが、Auに対するSBSは33.5MPaに達した。MTプライマーはCuに対して35MPa弱の高いSBSを示したが、AuおよびPdでは比較的低い値にとどまった。

Auを78%含有する陶材焼付け用のW85合金については、MLプライマーが33.3MPaという優れたSBSを示し、MTプライマーがこれに次ぐ値となった。Vプライマーを用いた場合には接着効果がほとんど認められなかった。Pd含有率が高いN40合金についてはいずれのプライマーを用いた場合もSBSは低い値にとどまった。

なお、20MPa以上のSBSが得られた接着強さ測定時の破断はいずれも混合破壊であり、それ以下のSBSの場合には界面破壊を生じていた。

### 【考察および結論】

Vプライマーの主成分であるVBATDTモノマーは歯科医療に導入された最初のS含有金属接着用モノマーである。本モノマーはCuやAgと強く結合するため、それらの元素金属を主成分とする金銀パラジウム合金で製作した接着ブリッジなどの修復物を支台歯に固定する際に広く用いられてきた。S含有モノマーはVBATDT以降、組成の異なる数種類のものが開発されて歯科医療に応用されている。しかし、VBATDTと同様、金銀パラジウム合金が被着合金としては最適とされ、元素金属との接着性の検討はほとんどなされてこなかった。そして、CuやAgの含有率が著しく低い陶材焼付け用合金に有効な金属接着モノマーは存在しないと考えられてきた。しかし、今回の検討で、MLプライマーの成分であるMDDTモノマーはCuやAgよりもAuに強い接着性を示すことが明らかとなった。さらに、Auの含有率が78wt%の陶材焼付け用合金において優れたSBSを得ることができた。MDDTがVBATDTに比べてAu純金属およびAu含有率が高い合金に優れた接着性を示した理由として、MDDTはS含有部分がジスルフィド基であるのに対して、VBATDTではチオール基となっていることである。VBATDTと同様にチオール基を有するMPMAやMPIAなどのモノマーも、Au含有率が高い合金に対する接着性は劣ることが報告されている。S含有部分の構造の違いが接着性の違いとなって発現しているものと思われるが、その機序については今回の研究において明らかにすることはできなかった。

MDDTモノマーを主成分とするMLプライマーを応用する接着システムは、Au含有率が高い陶材焼付け用合金に対して良好な接着強さと接着耐久性を示した。このため、Auを主成分とする陶材焼付け用合金を使用することで、ポンティックを陶材で前装した接着ブリッジを、プライマーシステムを応用して支台歯へ装着し得る可能性が示唆された。

## 論文審査の要旨

報告番号	総論第 3 号		学位申請者	奥家信宏
審査委員	主査	島田和幸	学位	博士(歯学)
	副査	松藤凡	副査	鳥居光男
	副査	宮脇正一	副査	藤井孝一

## Effects of metal primers on bonding of adhesive resin cement to noble alloys for porcelain fusing

(貴金属用プライマーによる陶材焼付用貴金属合金の接着)

接着ブリッジ治療では、歯質削除量が従来型ブリッジに比較して1/2-1/3と格段に少なく、最近ではインプラントとともに、小数歯欠損でのファーストチョイスとなりつつある。この接着ブリッジの支台歯への装着には、分子中にS(硫黄)原子を含むモノマーを主成分とする金属用プライマーが用いられる。このプライマーはCuやAgなどの元素金属に強い接着性を有するため、接着ブリッジにはこれらの元素金属を多く含有する金銀パラジウム合金が用いられる。しかし、この合金は陶材との結合性が低いため、ポンティックの前装はレジン系材料で行う。しかし、レジン系材料は歯周組織との親和性が低く、磨耗も生じやすい。このため、親和性や耐磨耗性に優れた焼付陶材で前装した接着ブリッジの実用化が望まれてきた。しかし、陶材焼付用貴金属合金はCuやAg含有率が低く、プライマーシステムでの支台歯への装着は困難とされている。そこで本研究では、陶材焼付用合金に有効なプライマーシステムを見いだすべく、分子構造が異なるS含有モノマーを成分とするプライマーについて、元素金属および組成の異なる焼付用貴金属合金に対する接着強さと接着耐久性を検討した。

検討にはS含有モノマーを主成分とする3種類のプライマーを使用した。被着体にはAu, Pd, Ag, Cuの4種類の純金属とともに、2種類の陶材焼付用貴金属合金と金銀パラジウム合金を用いた。それらの元素金属および合金の被着面を3種類のプライマーのいずれかでプライミング処理を施してから、4-META/MMA-TBBO系レジンセメントを接着させて試験片とした。試験片(n=5)は、4°Cと60°Cの水中熱サイクル耐久性試験を2,000回行った後、剪断接着強さ(SBS)を測定した。その結果、本研究では以下の知見を得た。

VBATDTモノマーを主成分とするプライマーは元素金属のAgとCuに対して高いSBSを示したが、AuとPdへのSBSは5MPa以下であった。これに対してMDDTモノマーのAuに対するSBSは33.5MPaに達したが、Pdについては接着効果が認められなかった。MTU-6モノマーはCuに対して高いSBSを示したが、AuおよびPdについては比較的低い値にとどまった。Auを78%含有するW85陶材焼付用合金についてはMDDTモノマーが33.3MPaという優れたSBSを示し、MTU-6モノマーがこれに次ぐ値となった。VBATDTモノマーではほとんど接着効果が認められなかった。Pd含有率が高いN40合金についてはいずれのモノマーを用いた場合も低い値にとどまった。

歯科医療用途の貴金属接着に最も早く導入されたVBATDTモノマーは、CuやAgと強く結合するため、それらの元素金属を主成分とする金銀パラジウム合金が接着用合金として用いられてきた。その後開発されたモノマーについても、VBATDTと同様、金銀パラジウム合金が最適と考えられてきた。しかし、今回の検討で、MDDTモノマーはCuやAgよりもAuに対して強く接着し、Au含有率が78wt%の陶材焼付用合金において優れたSBSが得られることが明らかとなった。このことは、MDDTのS含有部分がVBATDTのようなチオール基ではなく、ジスルフィド基であることが影響している可能性が考えられた。以上の結果から、焼付陶材で前装した貴金属製接着ブリッジを、プライマーシステムを応用して支台歯に装着する新しい治療方法実用化の可能性が示唆された。このことはきわめて有意義であり、よって、本研究は学位論文として十分な価値を有するものと判定した。

## 最終試験の結果の要旨

報告番号	総論第 3 号		学位申請者	奥家信宏
審査委員	主査	島田和幸	学位	博士(歯学)
	副査	松藤凡	副査	鳥居光男
	副査	宮脇正一	副査	藤井孝一

主査および副査の5名は、平成23年1月31日、学位申請者 奥家信宏 君に面接し、学位申請論文の内容について説明を求めると共に、関連事項について試問を行なった。具体的には以下のような質疑応答がなされ、いずれについても満足すべき回答を得ることができた。

質問1) 金が主成分の合金を接着ブリッジに採用すると、変形を生じやすいのではないかと？

(回答) 高カラット金合金は加熱処理により、接着ブリッジに多用されている金パラ合金と同様の硬さになります。さらに、ブリッジの構造を工夫することで強度を増加させることも可能です。

質問2) 接着ブリッジを長期に渡り機能させるための患者側の注意事項は何か？

(回答) ブリッジ治療を施した歯牙は、欠損した歯牙のみで咬合圧を負担するため、歯周疾患に罹患しやすくなります。したがって、定期的な口腔内審査を受け、スケーリングや咬合調整などの処置を受けます。また、接着ブリッジのリテーナーの片方だけが剥離すると、そこに重篤な二次齲蝕が生じます。このため、定期的な審査で異状が認められれば、直ちに再製作や再装着などの対応をとる必要があります。食物や飲み物の温度やpHなどについては、特別な注意は必要ありません。ブラッシングなどによる口腔内清掃は従来型ブリッジと同様に重要です。

質問3) 本研究で用いた接着試験片は、実際の接着ブリッジのリテーナーとは異なった形状や構造である。どうしてこのような試験片を用いたのか？

(回答) 本研究はまだ基礎的検討の段階であり、耐久性の加速試験としてこのような試験片の形態としました。口腔内では、接着剤層は50~100 $\mu$ m程度の厚さです。今回の実験では2.5mmの厚さに接着剤を盛り上げています。このように接着剤層が厚いと、熱サイクル試験時の温度膨縮が大きく、接着界面には臨床例の場合よりも大きなストレスが加わります。本研究で見出した接着システムの臨床応用に際しては、口腔内での状況に類似した構造の接着試験片での耐久性試験が不可欠と考えます。

質問4) 熱サイクル耐久性試験2,000回は、口腔内ではどれくらいの期間に相当するのか？

(回答) 今回はまだ基礎的な検討です。したがって、なるべく早く結論を得るために、臨床では一般的に行われるサンドブラスト処理が省略してあります。このため、口腔内との耐用期間の比較は困難です。しかし、サンドブラスト前処理を行い、臨床的条件に類似させた試験片を使った場合には、10,000回が口腔内のおおよそ1年以上に相当するのではないかと想像しています。

質問5) 接着強さの耐久性を調べる方法は他にもあるのか？

(回答) 水や人工唾液に漬けてから、接着強さを測定する方法があります。これは条件が熱サイクルよりマイルドなので評価に長い期間が必要です。接着試験片を液体窒素に漬けるという方法もありました。現在では4 $^{\circ}$ Cと60 $^{\circ}$ C、または5 $^{\circ}$ Cと55 $^{\circ}$ Cの熱サイクル試験がもっとも信頼できる耐久性検討方法とされています。

## 最終試験の結果の要旨

質問 6) リテーナーにスズ電析を行なう方法は高カラット金合金製接着ブリッジには応用できないのか？

(回答) 応用が可能です。しかし、特殊な装置を必要としたり、メッキ液が短期間で変質するといった問題がありました。現在は装置が市販されていません。したがって、臨床での応用は困難です。

質問 7) ポンティック部分を高カラット金合金で製作してから、金パラ合金製のリテーナーを緻着する接着ブリッジのシステムが存在する。これであれば、従来のプライマーを使用しても接着できるのではないのか？

(回答) たしかに従来型のプライマーで装着することが可能です。しかし、この接着ブリッジは製作が困難です。しかも金パラ合金製のリテーナー部分に変色したり溶出する可能性があります。メリットは少なく、臨床応用はされていないのが実状です。

質問 8) 接着ブリッジと従来型のブリッジで耐用年数はどちらが長いのか？

(回答) 従来型のブリッジの耐用年数は 10~12 年とされています。接着ブリッジについては 13 年程度経過すると、剥離事故が急に多くなることが報告されています。接着ブリッジの耐用期間が従来型のブリッジに劣るということはないと考えます。

質問 9) VBATDT モノマーについて、論文ではチオキソ基を有する構造式が示されているのに、考察部分ではチオール基との表記がなされている。とどちらが正しいのか？

(回答) VBATDT モノマーはチオン-チオキソ互換異性体と称されます。条件によって、チオン基の部分がチオキソ基になったり、また逆になったりします。いずれかで統一すべきでした。

質問 10) メタルリンクプライマーが他のプライマーよりも金合金の接着耐久性を高めることは分かったが、熱サイクル耐久性試験後の試験片は辺縁部で剥離が生じている。このような状態で臨床応用しても良いのか？

(回答) 臨床応用の際には、プライマーを塗布する前にサンドブラスト処理を行います。この処理の併用で接着耐久性は飛躍的に向上します。今回の実験でも、サンドブラスト処理を行なっていれば、熱サイクル耐久性試験 50,000 回程度までは凝集破壊を呈したと思います。

質問 11) スーパーボンド C&B などのレジンセメントはそれだけでも金属に良く着くといわれている。それなのに、金合金などの場合にはプライマーを塗布するのはなぜか？

(回答) スーパーボンド C&B に代表されるレジンセメントには、非貴金属やその合金の酸化物に反応する接着性モノマーが含まれています。4-META や MDP などがその代表的モノマーです。したがって、スーパーボンド C&B だけで接着できるのは、ニッケルクロム合金やコバルトクロム合金、表面を金属酸化物で被覆した貴金属合金に限られます。

質問 12) 化学的接着挙動だけを評価するなら、#600 より細かい目のシリコンカーバイドペーパーで研磨するべきではなかったのか？

(回答) ご指摘の通りです。SEM 観察すると #600 研磨面はかなり粗造です。しかし、サンドブラストに比べれば表面粗さは格段に小さく、そのマイクロアンカリング効果は小さいと考えました。

質問 13) 接着性モノマーの接着に適した厚さはどれくらいか？

(回答) 数分子層が最適とされています。厚過ぎると、モノマーが重合したポリマー内で凝集破壊が生じやすくなり、接着強さが低下します。

質問 14) 実験結果や考察において、『30 MPa 以上の優れた接着強さが保たれた』という表現が多出して

## 最終試験の結果の要旨

た。この 30 MPa という数値が優れているという根拠は何か？

(回答) 現在、臨床において広く使用されて定評のある、金パラ合金と V-プライマーを組み合わせた接着システムは、今回の測定では熱サイクル耐久性試験後に 27 MPa の接着強さを示しました。したがって、30 MPa 以上の接着強さが得られるシステムであれば、臨床応用できる可能性が高いと考えました。

質問 15) 製造会社は、商品となり得る材料を開発したらその性能を詳しく調べる筈ではないのか？

どうして、元素金属や高カレット金合金に対する接着強さの検討が行われなかったのか？

(回答) おそらく、スズ電析法で金合金を含む多くの合金の接着が可能であったためと思われます。スズ電析装置の市販が打ち切られるまでは、プライマーシステムはスズ電析での接着が困難な金パラ合金さえ接着できれば良く、他の合金での検討が行われなかったようです。

質問 16) 純 Pd および Pd を多量に含む N40 合金が被着体の場合には、プライマーの接着耐久性向上効果が認められなかったのはどうしてか？

(回答) Pd と各接着性モノマーに含まれる S (硫黄) 部分接着界面付近の挙動に及ぼす熱サイクル耐久性試験の影響が、Pd 以外の各金属元素を含む試料の場合とは明らかに異なっています。しかしながら、本研究とは異なるメルカプト基を有する接着性モノマーを用いた場合には、Pd においても接着耐久性が優れていたという報告もあります。接着界面近傍の詳細の解明については今後の検討課題です。

質問 17) 構造式中の S (硫黄) があるので、口腔内で硫化反応を起こしてレジンセメントが黒変したり、劣化するのではないのか？

(回答) モノマーの S (硫黄) 含有率はわずかです。また、S (硫黄) 成分も何らかの原子と反応を起こして安定な状態になっている可能性があります。したがって、硫化反応は起こったとしてもごく限定的な範囲内のため、黒変は生じないと思います。実際の臨床例でも、レジンセメントの黒変を経験したことはありません。

質問 18) マスキングテープの材質が、接着界面への水の拡散に影響することはないのか？

(回答) 熱サイクル耐久性試験中に水の拡散が阻害されないように、市販のセロハンテープを使用しています。もし、メタル製のテープや、疎水性の高い材質のテープを使用していれば、熱サイクル回数を増やさなくては、今回と同じ結果にならなかったと思います。

質問 19) 本研究では接着強さを剪断強さで評価しているが、引張強さで評価したら別な結果になるのではないのか？

(回答) 接着強さの測定では、剪断強さと引張強さはほとんど同じ値になることが知られています。試験片の製作の容易さから、最近では剪断強さを測定する報告が多くなっています。

質問 20) 3 種類のプライマーのいずれも最大の効果を発揮する元素金属が異なっている。それなら、3 種類のプライマーを混合して合金の接着を行なったら、それぞれが成分元素の金属に強力に接着して、さらに接着耐久性が向上するのではないのか？

(回答) その可能性は十分に考えられます。今後、検討したいと思います。ただ、3 種類のモノマーを混合すると反応を起こす可能性が有り、配合の割合や、モノマーの溶媒の選定などが課題になると思います。

以上の結果から、5 名の審査委員は申請者が大学院博士課程修了者と同等の学力・職見を有しているものと認め、博士 (歯学) の学位を与えるに足る資格を有するものと判定した。