

学位論文題名

ウレタンジメタクリレート系レジンによる  
フィッシャーシーラント材の試作と物性

学位論文内容の要旨

【緒言】

小窩裂溝予防填塞法(シーラント)は主に幼弱永久歯,乳臼歯に対するう蝕予防法の一つである。しかし小窩裂溝の多くは深く複雑な形態を呈し,緊密な填塞は容易ではない。シーラント材には狭小な小窩裂溝に侵入するための流動性,良好な填塞状態を維持するための機械的強さ並びに歯質接着性等が要求される。本研究では,このような要件を満たす材料開発の一助として,ウレタンジメタクリレート(UDMA)とメタクリル酸(MAA)とから成るレジンを調製し,これに粒径の異なる2種類の球状シリカフィラーを添加したシーラント用材料を試作してその物性について検討した。

【材料および方法】

1. 模擬裂溝の作製:  $10 \times 10 \text{mm}^2$  のヒドロキシアパタイト焼結体プレート(HApプレート)表面に幅 $100 \mu\text{m}$ , 深さ $800 \mu\text{m}$ の模擬裂溝を形成した。続いてこのプレートを裂溝に対して垂直方向に幅 $5 \text{mm}$ に切断した後,裂溝両端を同種HApプレートで接着・封鎖した。
2. 試作シーラント材の調整: 従来型レジンとしてUDMAとトリエチレングリコールジメタクリレート(TEGDMA)の混合比率をmol比UDMA/TEGDMA(0.5), (0.3), (0.2), (0.1), (0.06), (0.03)および(0.02)とし,モノマー総重量に対して1wt%のカンファーキノンと4-ジメチルアミノ安息香酸エチルを添加して調製した(以降ベースレジンA)。また,過去の報告において有用性が報告されているUDMA/MAA(0.67)に,同様の光増感触媒を添加して調製した(以降ベースレジンB)。これらのベースレジンに,シランカップリング処理( $\gamma$ -MPTS)を施した球状セミアミクロフィラー(平均粒径 $300 \text{nm}$ ),あるいはナノフィラー(平均粒径 $30 \text{nm}$ )を30wt%添加したものをフィラー含有シーラント材とした。なお,比較対照として市販ガラスイオノマーセメント系シーラント[FujiIII, (以降F3)]及び2種類のレジン系シーラント[ティースメイトF-1 2.0, (以降TM)及びパルフィークライトシーラント, (以降PL)]を使用した。
3. 評価項目
  - 1) 模擬裂溝への侵入深さ: シーラント填塞後の試料を樹脂包埋して厚さ $0.85 \text{mm}$ に切

断し、シーラント材の侵入深さを測定した。

- 2) 粘度：各種試料の粘度を応力制御型レオメーターにて測定した。ペルチェ設定温度 25℃、直径 25mm アルミニウムパラレルプレート使用、ギャップ 600μm の条件下で流動法により、せん断応力 50Pa から 330Pa までの粘弾性挙動を評価した。
- 3) 曲げ強さ：2×2×25mm<sup>3</sup> の試験体を作製し、37℃蒸留水に 24 時間浸漬後、万能試験機で 3 点曲げ強さを測定した。
- 4) ヌープ硬さ：曲げ試験と同様に作製した試験体に対して、デジタル微小硬度計を用いて荷重 10g、負荷時間 20 秒間の条件下で測定した。
- 5) 歯質接着性：ウシエナメル質を被着面とし、エッチング処理後、シーラント材を塗布・光照射を行った。その後、直上に設置したテフロン製モールドを用いて光重合型コンポジットレジジン（クリアフィル AP-X）を積層・光照射を行った。作製した試料を 37℃蒸留水に 24 時間浸漬後、あるいは 5℃および 55℃のサーマルサイクルを各 60 秒間ずつ 20000 回負荷した後に万能試験機でせん断接着試験を行い、試料の破断面を実体顕微鏡にて観察した。

#### 【結果及び考察】

1. 模擬裂溝への侵入深さ：統計的有意差は認められないものの、UDMA/TEGDMA ベースレジジン（ベースレジジン A）において、モノマー mol 比 0.3 の試料が比較的良好的な深部到達性を示した。従って、本比率を基本組成とした。ベースレジジン のみの場合、UDMA/MAA(0.67)ベースレジジン（ベースレジジン B）はベースレジジン A よりも有意に大きな値を示した。これらにフィラー添加すると、ベースレジジン A ではナノフィラー添加によって約 14%減少し、セミアクロフィラー添加によって約 9%減少した。ベースレジジン B ではナノフィラー添加によって約 54%減少したが、セミアクロフィラー添加によって約 15%増加した。
2. 粘度：試作ベースレジジン及び TM, PL はいずれも近似した値を示した。各ベースレジジンにフィラーを添加すると増粘し、特にナノフィラー添加の際にその傾向が強く認められた。これは、ナノフィラーは比表面積が大きいことためレジジンとの接触面積も大きくなり、レジジンと強く影響し合うためであると考えられる。ナノフィラー添加による強い増粘傾向はベースレジジン B において特に顕著に認められた。これは比表面積による影響に加えてフィラー表面と MAA 分子中のカルボキシル基との極性基間の相互作用が生じ、これらの要因が重なった結果、更に粘性が増し、侵入深さの大幅な減少にもつながったと推察される。
3. 曲げ強さ：ベースレジジン のみの場合、ベースレジジン B はベースレジジン A よりも有意に大きな値を示した。ベースレジジン A はナノフィラー添加によって約 31%、セミアクロフィラー添加によって約 26%増大した。ベースレジジン B はナノフィラー添加によって約 10%、セミアクロフィラー添加によって約 12%増大した。
4. ヌープ硬さ：ベースレジジン のみの場合、ベースレジジン B はベースレジジン A よりも有意に大きな値を示した。ベースレジジン A はナノフィラー添加によって約 19%、セミアクロフィラー添加によって約 15%増加した。ベースレジジン B はナノフィ

ラー添加によって約 20%，セミマイクロフィラー添加によって約 14%増加した。

- せん断接着強さ：試作ベースレジンは，TM，PL よりも有意に大きな値を示した。ベースレジンのみの場合，ベースレジン A とベースレジン B の間に有意差は認められなかった。これらにフィラー添加すると，ベースレジン A はナノフィラー添加によって約 22%，セミマイクロフィラー添加によって約 18%増加した。ベースレジン B はナノフィラー添加によって約 16%，セミマイクロフィラー添加によって約 18%増加した。また，それぞれのサーマルサイクル負荷前後でのせん断接着強さに有意差は認められなかった。なお，ほとんどの破断面が混合破壊，もしくは凝集破壊であり，界面破壊は認められなかった。

曲げ強さ，ヌープ硬さにおいて，ベースレジン B は A よりも有意に大きな値を示した。ベースレジン B の優れた物性は，特異な架橋構造の形成によって，高い剛直さと靱性を兼備する硬化体を得た結果であると考えられる。また，フィラーを添加した場合の曲げ強さ，ヌープ硬さ，せん断接着強さの増大について，フィラーの種類による差は認められなかった。その理由として，本試作シーラント材が低充填密度であることから，マトリックスレジンの機械的物性の方が強く影響したためと推察される。

#### 【結論】

- マトリックスレジンは，UDMA をベースに TEGDMA および MAA をモノマーとすることで裂溝への侵入性が向上した。また，UDMA/MAA(0.67)は高い剛直さと靱性を兼備する優れた重合体を形成した。
- ベースレジんにフィラーを添加すると機械的強さや接着強さ等は向上したが，UDMA/MAA(0.67)にナノフィラーを添加すると増粘し，裂溝への侵入性は低下した。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 亘 理 文 夫  
副 査 教 授 佐 野 英 彦  
副 査 准教授 本 多 丘 人

## 学位論文題名

### ウレタンジメタクリレート系レジンによる フィッシャーシーラント材の試作と物性

審査は審査担当者全員出席のもと、約1時間半かけて行った。申請者による研究要旨の説明後、提出論文の内容と関連事項について口頭試問を行った。審査論文の概要は以下の通りである。

#### 【緒言】

小窩裂溝予防填塞法(シーラント)は、広く行われているう蝕予防法の一つである。使用材料には良好な流動性、緊密な填塞状態を維持するための機械的性質等が要求されるが、実際には全ての要件を満たす事は容易でない。本研究では、過去に有用性が報告されているウレタンジメタクリレート(UDMA)とメタクリル酸(MAA)とから成るレジンを調製し、これに粒径の異なる2種類の球状シリカフィラーを添加して、その物性とシーラント材としての応用の可能性について検討した。

#### 【材料・方法】

1. 模擬裂溝の作製：ヒドロキシアパタイト焼結体プレート表面に幅100 $\mu\text{m}$ 、深さ800 $\mu\text{m}$ の模擬裂溝を形成し、裂溝両端を封鎖した。
2. 試作シーラント材の調整：従来型レジンとしてUDMAとトリエチレングリコールジメタクリレート(TEGDMA)の混合比率をmol比UDMA/nTEGDMA( $n=0.5, 0.3, 0.2, 0.1, 0.06, 0.03, 0.02$ )として調整した(以降U-TEG)。また、UDMA/nMAA( $n=0.67$ )を調整し(以降U-MA)、いずれも光増感触媒を添加した。これらにシランカップリング処理を施した球状セミアイクロフィラー(平均粒径300nm)、或いはナノフィラー(平均粒径30nm)を30wt%添加してフィラー含有シーラント材とした。なお、比較対照として市販ガラスアイオノマーセメント系シーラント材1種類及びレジン系シーラント材2種類を使用した。
3. 評価項目
  - 1) 模擬裂溝への侵入深さ：シーラント填塞後の試料を薄片に切断し、光学顕微鏡

を用いて測定した。

- 2) 粘度：応力制御型レオメーターにて、せん断応力 50Pa から 330Pa における各試料の粘弾性挙動を評価した。
- 3) 曲げ強さ： $2 \times 2 \times 25 \text{mm}^3$  の試験体を作製し、3 点曲げ強さを測定した。
- 4) ヌーブ硬さ：曲げ試験と同様の試験体を用い、デジタル微小硬度計で測定した。
- 5) 歯質接着性：ウシエナメル質をエッチング後、シーラント材を塗布・光照射を行い、直上に充填用光重合型コンポジットレジンを積層・光照射した。作製した試料を 37°C 蒸留水に 24 時間浸漬後、あるいは 5°C および 55°C のサーマルサイクルを各 60 秒間ずつ 20000 回負荷した後にせん断接着試験を行い、試料の破断面を実体顕微鏡にて観察した。

#### 【結果・考察】

U-TEG は、UDMA/0.3 TEGDMA が平均約 668 $\mu\text{m}$  と比較的良好な深部到達性を示したため、これを基本組成とした。模擬裂溝への侵入深さは、ベースレジンのみの場合、U-MA が U-TEG よりも有意に大きな値を示した。これらにフィラー添加すると、U-TEG ではいずれのフィラーによっても減少した。一方、U-MA はナノフィラー添加によって約 54%減少したが、セミアクロフィラー添加によって約 15%増加した。

粘度は、各ベースレジんにフィラーを添加すると増加し、特にナノフィラー添加の際にその傾向が強く認められた。これは、ナノフィラーの大きな比表面積がレジんに影響したためと考えられる。このような傾向は U-MA において特に顕著に認められた。これは前述の理由に加えてフィラー表面と MAA との間に相互作用が生じ、レジンの過度な増粘と侵入深さの大幅な減少につながったと推察される。

ベースレジンのみの場合、曲げ強さは U-MA が約 138MPa と約 85MPa の U-TEG よりも有意に大きな値を示した。ヌーブ硬さも同様の傾向であった。また、U-TEG、U-MA とともにフィラー添加によって増大したが、フィラーの種類による差は認められなかった。本試作シーラント材が低充填密度であることから、ベースレジンの機械的物性の方が強く影響したためと推察される。

せん断接着強さは、ベースレジンのみの場合、約 25MPa 前後で U-TEG と U-MA の間に有意差は認められなかった。いずれもフィラー添加すると約 16~22%増加した。また、サーマルサイクル負荷前後では有意差は認められず、長期間の使用に耐えると考えられる。

以上の事から UDMA/0.67 MAA の優れた機械的性質とフィラー添加による粘度、侵入深さに対する影響、また、シーラント材として応用できる可能性が示唆された。各審査委員が行った主な質問事項は以下の通りである。

1. 模擬裂溝の形態と作製法について。
2. 粘度と侵入深さの関連性について。
3. レオメーターの温度設定について。
4. エナメル質との接着様式について。
5. 本研究の今後の発展性について。

これらの質問に対して申請者から適切な回答と説明がなされ、また、関連分野についても十分な学識を有している事が示された。  
従って、審査委員全員は申請者が歯学博士の学位を授与されるに値するものと認めた。