

学位論文題名

Effect of Dentin Priming of Colloidal Platinum
Nanoparticles on Adhesion of 4-META/MMA-TBB Resin
to Dentin before and after Thermal Cycling

(プラチナナノコロイド象牙質処理が4-META/MMA-TBBレジンの
サーマルサイクリング負荷前後の接着に与える影響)

学位論文内容の要旨

プラチナナノコロイドは粒径 2nm のプラチナナノ粒子の全周をクエン酸ナトリウムでコーティングすることでコロイド化したもので、活性酸素種 (ROS) の強い除去能があり、抗酸化作用が期待されている。プラチナナノコロイドを象牙質に処理することで 4-META/MMA-TBB レジンと象牙質との接着強さが高くなると報告されている。しかし、これまでの接着強さは試料を 24 時間 37℃ の水中に保存した後に測定された値であり、長期的な接着強さの変化については報告されていない。そこで本研究では劣化加速試験であるサーマルサイクリング (TC) 試験を行って、4-META/MMA-TBB レジンのプラチナナノコロイド処理をした象牙質に対する接着強さの長期耐久性について検討した。

0.5% クロラミン T 水溶液に保存されていた 18 本の健全ヒト抜去智歯を歯冠中央部で切断し、健全な象牙質を露出させた後、#600 の耐水研磨紙を用いて研磨したものを被着面とした。Control 群として被着面を 10% クエン酸 3% 塩

化第二鉄溶液(10⁻³ 溶液)でエッチングし、水洗乾燥後、スーパーボンド混和セット(サンメディカル、滋賀)を用いて PMMA ブロックと接着させた。また、10% CPN 群、100% CPN 群として、被着面を 10⁻³ 溶液でエッチングし、水洗乾燥後、10%または 100%のプラチナナノコロイド(アプト、東京)を塗布した。その後、水洗乾燥し、スーパーボンドを用いて PMMA ブロックと接着させた。これら 3 種の接着操作を行った試料は全て 1 日水中浸漬後に接着面が 1mm×1mm のスティック状にした。さらに、5℃および 55℃の水中に各 60 秒間浸漬を 1 サイクルとする TC 試験を 0 回群、10,000 回群、および 20,000 回群に分けて行った。TC 試験後の試料は、クロスヘッドスピード 1mm/min にて微小引張り接着強さを測定した。微小引張り接着強さの測定によって得られた測定値については、Games-Howell 検定を用いて有意水準 5%にて統計処理を行った。微小引張り強さ測定後の破断面の象牙質側を走査型電子顕微鏡 (SEM)を用いて観察した。レジンと象牙質の接着界面は走査型電子顕微鏡 (SEM) と透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察した。

微小引張り接着強さの測定では TC0 回の条件下では、Control 群の接着強さが 29.3MPa、10% CPN 群は 30.4MPa、100% CPN 群は 24.2MPa、と接着強さに有意差は認められなかった。また、TC10,000 回の条件下では Control 群の接着強さが 36.6MPa、10% CPN 群は 40.3MPa、100% CPN 群は 12.0MPa と 100% CPN 群が、Control 群と 10% CPN 群に比べ有意に低かった。TC20,000 回の条件下では Control 群の接着強さが 32.8MPa、10% CPN 群は 32.1MPa、100% CPN 群は 10.7MPa と 100% CPN 群が Control、10% CPN 群に比べ有意に低かった。Control 群、および 10% CPN 群において TC 負荷試験前後の接着強さに有意差は認められなかった。100% CPN 群では TC0 回に比べて、TC 負荷試験後に接着強さが有意に低下した。また、TC の回数で比較すると TC0 回

ではすべての群で有意差は認められなかった。TC10,000回、およびTC20,000回では100% CPN群においてControl群、および10% CPN群に比べて接着強さが有意に低かった。

破断面のSEM観察では破断様式を象牙質とスーパーボンドの界面剥離(Ad)、スーパーボンドでの凝集破壊(CoSB)、象牙質での凝集破壊(CoD)、並びに混合破壊(Mix)の4種に分類した。TC0回の条件下ではControl群、10% CPN群ともにCoSBとMixが同程度で圧倒的に多く観察された。100% CPN群では混合破壊が最も多く、次いでスーパーボンド凝集破壊が観察された。TC10,000回の条件下ではControl群で、ほとんどがCoSBとMixで、これらは同程度に観察された。10% CPN群では、ほとんどにおいてCoSBが観察された。100% CPN群ではMixが最も多く観察された。TC20,000回の条件下ではControl群、10% CPN群でCoSBの割合が最も多く観察された。100% CPN群ではAd、Mixが同程度に多く観察された。

TC10,000回条件下の接着界面におけるSEM像では、Control群、10% CPN群に比べ100% CPN群はレジンタグが短く観察された。また、10% CPN群ではレジンタグの中に空洞が見られる部位が観察された。TC20,000回条件下の接着界面におけるSEM像においてはControl群と10% CPN群に比べて100% CPN群でレジンタグは少なく、さらに短かった。また、10% CPN群ではレジンタグの中に空洞が見られ、この空洞が見られる部位はTC10,000回の10% CPN群と比べて多く観察された。

接着界面のTEM観察では10% CPN群、および100% CPN群において樹脂含浸層の上縁に沿って、細かい粒子状構造物(直径約4-10nm)から構成されている電子密度の高い10-20nmの層が見られた。また、100% CPNでは電子密度の高い層が存在することは10% CPN群の場合と同じであったが、細かい粒子状構

造物の数は 10% CPN 群よりも多く見られた

プラチナナノコロイドを象牙質面に処理することで 4-META/MMA-TBB レジンの象牙質に対する接着強さが著しく向上するということが報告されてきたが、今回の実験ではそのような接着強さの変化は見られなかった。星加らは、プラチナナノコロイドを象牙質処理した後の水洗時間が与える影響を検討した。その中で水洗時間によって接着強さが変化することを示した。このことから、水洗に関して水量、水勢が変われば象牙質表面に残るプラチナナノ粒子の量や場所や深さに変化が起こる可能性が考えられる。また、長野らの実験と本実験の違いとしてクイックモノマーと混和ティースカラーを使用したことが挙げられる。以上のことよりプラチナナノコロイドを処理した象牙質に対する接着強さに変化が見られなかった要因として、水洗時における何らかの違い、並びに使用材料の違いが影響した可能性がある。

100% CPN 群では、TC 負荷試験前後で接着強さが有意に低下した。10% CPN 群では Control 群と同じく、TC 負荷試験前後での接着強さにおける変化がそれほどなかった。また、TC20,000 回条件下の 100% CPN 群のみに界面剥離が認められたが、4-META/MMA-TBB レジンの象牙質に対する接着では加水分解により接着界面が劣化すると、微小引っ張り接着強さ試験後の破断面は界面剥離が多くなると言われている。以上より 100% CPN 処理群は Control 群、および 10% CPN 群に比べて長期接着耐久性が低下することが示唆された。

10% CPN 群の TEM 像では樹脂含浸層の上縁に沿って、細かい粒子状構造物が見られ、100% CPN 群では観察される粒子状構造物の数が増えた。また、X 線光電子分光分析 (XPS) による表面状態の分析によって、4-META/MMA-TBB レジンの象牙質接着の際にプラチナナノ粒子が象牙質処理面に残存していると報告されている。これらのことから、この細かい粒子状構造物(直径約 4-10nm)

はプラチナナノコロイド由来である可能性が高く、象牙質処理面に残存する粒子状構造物の量は、塗布するプラチナナノコロイドの濃度によって違いが見られることが示唆された。

プラチナナノコロイド象牙質処理が 4-META/MMA-TBB レジンのサーマルサイクリング負荷前後の接着に与える影響を検討し、以下の結論を得た。

1)プラチナナノコロイドを処理した場合の接着界面において、プラチナナノ粒子が樹脂含浸層の上縁のみに局在することが示された。2)プラチナナノコロイドで処理した象牙質と 4-META/MMA-TBB レジンの接着耐久性にはプラチナナノコロイドの濃度が影響していることが示唆された。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 野 英 彦
副 査 教 授 横 山 敦 郎
副 査 教 授 亘 理 文 夫

学位論文題名

Effect of Dentin Priming of Colloidal Platinum Nanoparticles on Adhesion of 4-META/MMA-TBB Resin to Dentin before and after Thermal Cycling

(プラチナナノコロイド象牙質処理が4-META/MMA-TBBレジン
のサーマルサイクリング負荷前後の接着に与える影響)

審査は、審査担当者全員の出席の下、申請者の研究内容の説明がなされ、関連事項について口頭試問が行われた。

1. 申請者による研究内容について以下の通り説明された。

プラチナナノコロイドを象牙質に処理することで4-META/MMA-TBB レジンと象牙質との接着強さが高くなると報告されている。しかし、これまでの接着強さは試料を24時間37℃の水中に保存した後に測定された値であり、長期的な接着強さの変化については報告されていない。また、接着操作後にプラチナナノ粒子がどこに存在しているかについての詳細はわかっていない。そこで申請者は4-META/MMA-TBB レジンのプラチナナノコロイド処理をした象牙質に対する接着について、長期耐久性を劣化加速試験であるサーマルサイクリング(TC)試験を行うことにより検討すること、並びに、プラチナナノ粒子の局在を明らかにすることを目的として実験を行った。

0.5% クロラミン T 水溶液に保存されていた18本の健全ヒト抜去智歯を歯冠中央部で切断し、健全な象牙質を露出させた後、#600の耐水研磨紙を用いて研磨したものを被着面とした。Control群として被着面を10%クエン酸3%塩化第二鉄溶液(10⁻³溶液)でエッチングした。また、10%CPN群、100%CPN群として、被着面を10⁻³溶液でエッチングし、10%または100%のプラチナナノコロイド(アプト、東京)を塗布した。その後、全ての象牙質被着面にスーパーボンド(サンメディカル、滋賀)を用いてPMMAブロックを接着させた。試料は全て1日水中

浸漬後に1mm²の棒状にした。さらに、これらを5℃および55℃の水中に各60秒間浸漬を1サイクルとするTC試験0回群、10,000回群、および20,000回群に分けて行った。TC試験後の試料は、クロスヘッドスピード1mm/minにて微小引張り接着強さを測定した。微小引張り接着強さの測定によって得られた測定値については、Games-Howell検定を用いて有意水準5%にて統計処理を行った。レジンと象牙質の接着界面はSEMとTEMで観察した。

Control群の微小引張り強さ(μ TBS)は29.3MPa(TC0回)、36.6MPa(TC10,000回)、32.8MPa(TC20,000回)であった。10%CPN群の μ TBSは30.4MPa(TC0回)、40.3MPa(TC10,000回)、32.1MPa(TC20,000回)であった。100%CPN群の μ TBSは24.2MPa(TC0回)、12.0MPa(TC10,000回)、10.7MPa(TC20,000回)であった。Control群と10%CPN群はTC試験前後で接着強さに有意差は認められなかった。100%CPN群の接着強さはTC試験後に有意に低下した。接着界面のSEM観察では100%CPN群でTC試験後に短いレジントグが観察された。接着界面のTEM観察では10%CPN群、および100%CPN群において、樹脂含浸層の上縁に細かい粒子状構造物の存在が認められた。

本研究により、接着耐久性にはプラチナナノコロイドの濃度が影響していることが示唆された。今後は10%プラチナナノコロイド処理における、20,000回よりさらに多いTC回数での接着強さの変化、並びに、他の濃度での接着耐久性を調べる必要がある。また、接着界面のTEM像によりプラチナナノ粒子が樹脂含浸層の上縁のみに局在することが示唆された。

2. 申請者に対する口頭試問の内容

- 1) Total etching systemとは何か。
- 2) CPNにより接着強さが増加する機序。
- 3) PCRサーマルサイクラーを用いたTC試験法と従来法の違い。
- 4) スーパーボンド(混和セット)とスーパーボンドC&Bとの違い。
- 5) CPN塗布時間と水洗時間の関係について。
- 6) 歯牙による接着強さのばらつきについて。
- 7) 接着操作時のPMMAブロックの圧接荷重は。
- 8) SEM写真における重合についての考察。
- 9) TEM写真からわかることは。
- 10) 今後の研究の展望

3. 口頭試問に対する申請者の回答

すべての質問に対して申請者から、文献的考察も含めて適切かつ明快な回答、説明が得られた。また、今後の研究の発展性について、臨床応用も含めた展望が示された。

以上より、本研究は新規性が認められると同時に、論文には根拠に基づいた論理の展開がなされており、申請者が学位取得に十分な業績と知識を有していることが確認された。今後の接着に関する研究や治療の発展へつながる可能性が高いことも評価され、本研究は歯学領域に寄与するところ大であり、博士（歯学）の学位にふさわしいものと認められた。