



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ボレート/スルホン酸基含有ポリマー系新規重合開始剤を応用したMMA接着性レジンセメントの開発 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	平田, 広一郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(歯学)
Dissertation Number	甲第15010号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/85912">https://hdl.handle.net/2115/85912</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Koichiro_Hirata_review.pdf, 審査の要旨



# 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（歯学） 氏名 平田 広一郎

主査 教授 吉田 靖弘  
審査担当者 副査 教授 佐野 英彦  
副査 教授 井上 哲

## 学位論文題名

ボレート/スルホン酸基含有ポリマー系新規重合開始剤を応用した MMA 接着性レジンセメントの開発

審査は、審査担当者全員の出席の下、はじめに申請者より提出論文の概要の説明が行われた。内容を以下に記す。

MMA 接着性レジンセメントは、特に高い接着性とセメント硬化体の靱性が要求される症例に好適に臨床応用されている。従来の MMA 接着性レジンセメントに使用される TBB 開始剤は専用のシリンジに保管する必要がある、BPO/アミン系開始剤は第3級アミンに由来する変色の課題がある。ボレート塩は酸を助触媒とする開始剤として知られており、その接着機構に酸を利用するセルフエッチング系の接着材に好適に適用できると考えられる。そこで本研究の目的は、ボレート塩を化学重合開始剤として応用し、レジンセメント硬化体の優れた靱性、高い歯質接着性、高い審美性、およびレジンセメントの調製や接着操作の簡便性を有す新規な MMA 接着性レジンセメントを開発することである。

強酸性であるスルホン酸基を含み、疎水的で水不溶性であるスルホン酸基含有ポリマー（SAC）を新規に合成した。SAC は、エチルメタクリレートと 2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を溶液重合し、再沈操作により水不溶性のポリマー画分を回収し、乾燥、粉砕して得た。

保存安定性と硬化性を両立した組成として、ボレート塩を液材に、SACを粉材に配合した試作MMA接着性レジンセメント組成（EX4）を採用した。EX4と組み合わせて使用する試作歯質前処理材組成（1液タイプ、セルフエッチング）も新たに調製した。EX4の各種物性を、市販のトクヤママルチボンド（MB）およびスーパーボンドC&B（SB）と比較した。MBおよびSBは、製造業者が指定する操作手順に従い使用した。有意差検定にはone-way ANOVAおよびTukey's HSD testを用い、有意水準0.05にて解析した。

ISO4049 に従い硬化時間を測定した。いずれの MMA 接着性レジンセメントも ISO4049 の規格値内（10 分以下）の硬化時間を示し、MB < EX4 < SB の順に有意に短かった。Laser Raman Spectrometer を使用し重合率を測定した。重合率は MB > EX4 > SB の順に高かった。

ISO4049 に従い吸水量および溶解量を測定した。EX4 の吸水量は SB より有意に高く、MB と有意差が無かった。EX4 の溶解量は MB, SB と比較し有意に高かった。いずれの MMA 接着性レジンセメントも、ISO4049 の規格値内（吸水量： $40 \mu\text{g} / \text{mm}^3$  以下、溶解量： $7.5 \mu\text{g} / \text{mm}^3$  以下）の吸水量ならびに溶解量であった。

ISO4049 に従い 3 点曲げ強さを測定した。EX4 と SB は、MB と比較して有意に高い三点曲げ強さ、有意に低い曲げ弾性率、および有意に高い最大点変位を示した。マクロテンサイル法によりエナメル質および象牙質への接着強さを評価した。EX4 のエナメル質および象牙質に対する引張接着強さは、SB および MB と有意差なく同等であった。EX4 は高い靱性と接着性を両立した材料であることが示唆された。

レジンセメント硬化体の色調を評価した。レジンセメント硬化体の調製直後および  $37^\circ\text{C}$ 、6 か月間水中保管後において、EX4 は、MB よりも有意に低い  $b^*$  値を示した。いずれのレジンセメントも、比較的低いコントラスト比（比較的高い透明性）を示した。

本研究により、新規に設計した SAC とボレート塩からなる化学重合開始剤を応用した試作 MMA 接着性レジンセメントは、レジンセメント硬化体の優れた靱性と高い歯質接着性を示し、硬化体の審美性に優れ、更にレジンセメント調製操作や接着操作が簡便であるという、高い臨床有用性をもつことが明らかとなった。

次いで、審査担当者が提出論文の内容および関連した学問分野について口頭により試問する形式で行われた。以下にその項目を記す。

- (1) TBB 系キャタリストの最新の開発状況について
- (2) 開始剤由来の酸成分やメタクリレート系ポリマーの加水分解物が二次カリエスの生成に与える影響について
- (3) 有機ポリマーを主成分とするレジンセメントと口腔細菌の関係について
- (4) 既存材料の課題に関する技術的背景について
- (5) SAC の回収率が低い課題への対応策について
- (6) SAC が歯質接着性に与える影響について
- (7) 接着強度の文献値と臨床成績との関係性について
- (8) 重合率がレジンセメント硬化体の靱性に与える影響について
- (9) レジンセメント硬化体の吸水量と溶解量が臨床成績に及ぼす影響について
- (10) 本検討技術の実用化状況について

上記の質疑応答から、申請者は本研究の内容を中心とした専門分野はもとより、関連分野について十分な理解と学識を有していることが確認された。

以上、審査担当者全員は、学位申請者が博士（歯学）の学位を授与するに値するものと認めた。