

論 文 要 旨

接着性モノマーのカルシウム塩を配合した
ボンディング材による象牙質接着強度向上の機構の検討

平成 29 年度

北海道医療大学大学院歯学研究科

藤田裕介

【緒言】

歯科臨床では接着性修復材料が多用されており、今日の歯科治療では必要不可欠な存在であるが、長期耐久性など改善すべき点も残されている。これまでの報告で、接着性モノマーである 4-MET に Ca を結合させた Ca 塩 (4MET-Ca) が開発され、シーリングコート材へ添加することにより、長期耐久性の向上や象牙質石灰化能の発現などの可能性が示唆されている (大熊ら, 2009; 甕ら, 2011, 2015)。一方、接着性モノマーである MDP は、4-MET よりも歯質との高い化学的結合力が報告されている (Yoshioka et al., 2002; Yoshida et al., 2001, 2004)。しかし、Ca 塩を添加させた影響は研究されていない。そこで本実験では、接着性モノマーである MDP に Ca を結合させた Ca 塩 (MDP-Ca) を開発し、4-META からなるオールインワンシステム (HC) に添加した試作ボンディング材の検討を目的とした。

【材料および方法】

実験 1 : MDP-Ca の合成

MDP とエタノールに水酸化カルシウム水溶液を滴下し、得られた沈殿物を乾燥させ、白色粉末の生成物を得た。生成物は FT-IR および蛍光 X 線を用いて MDP-Ca であることを確認した。

実験 2 : MDP-Ca 適正添加量の検討

HC をコントロールとした。この HC に合成した MDP-Ca をそれぞれ 0.75%, 1.5%, 3.0%, 4.5% で添加したボンディング材を実験群とした。抜去大白歯の歯冠部中央を精密低速切断機にて歯軸に対して垂直に切断し象牙質を露出させた。象牙質面は HC および各 MDP-Ca 添加 HC を用いて歯面処理を行い、コンポジットレジン (CR) を築盛し、硬化させた試料を作製した。試料は接着界面に対し垂直に切り出して、接着面積が 1 mm² に切断し、蒸留水中にて 24 時間保管した。保管した試料は万能試験機を用いて微小引張試験を行った後、接着界面と試料破断面を SEM にて観察を行った。

実験 3 : ボンディング層の形状的特徴の評価

HC, 1.5% MDP-Ca 添加 HC (MDCP), 1.5% 4MET-Ca 添加 HC (CMET) を実験群とした。上記と同様に象牙質へ各ボンディング材を歯面処理し、人

工唾液中へ保管した。浸漬前，浸漬 24 時間，1 週間，1 か月間の試料を取り出して，接着界面に対し垂直に切断し，イオンエッチング処理を行い，接着界面上のボンディング層の形状的特徴を SEM にて観察を行った。

実験 4：押し込み硬さの評価

HC, MDCP, CMET を実験群とした。各ボンディング材を包埋板に滴下し，ボンディング材の硬化体を作製した。試料はエポキシ樹脂にて包埋し，鏡面研磨を施した後，ナノインデンテーション試験機を用いて押し込み硬さの測定を行った。

実験 5：長期耐久性の検討

HC, MDCP, CMET を実験群とした。上記と同様に試料を作製した。試料は蒸留水中にて 24 時間，3 か月間，6 か月間，1 年間保管した。保管した試料は微小引張試験を行った後，接着界面と試料破断面を SEM にて観察を行った。

実験 6：最大吸水率および最大溶解率の検討

HC, MDCP, CMET, SE-Bond を実験群とした。上記と同様にボンディング材の硬化体を作製した。ボンディング材の硬化体は初期質量を測定した後，蒸留水中へ浸漬させ最大吸水量時の質量から最大吸水率を算出した。その後，乾燥させ，減少した質量から最大溶解率を算出した。

実験 7：重合率の検討

HC, MDCP, CMET を実験群とした。FT-IR をもちいて，ボンディング材の光照射前と光照射後の吸光度スペクトルを測定し，2 重結合のピークから重合変化を算出した。

実験 8：Ca 放出と取込みの検討

超純水に MDP-Ca, 4-MET-Ca をそれぞれ加え，同様に人工唾液中に MDP-Ca および 4-MET-Ca をそれぞれ加えた後，37°C で 1 週間保管した。不溶性成分を除去し，原子吸光分析装置にて試料中の Ca 量を測定した。

【結果】

実験 1: FT-IR による測定の結果，生成物はリン酸塩および 2 重結合 (C=C) をもつ化合物であった。蛍光 X 線による測定の結果，生成物は P および Ca

のピークを認めた。

実験 2: 初期微小引張強さの測定ではコントロールと比較し, 1.5%MDP-Ca 添加 HC が最も高値となり有意差を認めた。SEM 観察ではコントロールと比較し変化はみられなかった。

実験 3: ボンディング材の形状的特徴において, MDCP を用いた接着界面上のボンディング層は, 24 時間後にイオンエッチングに耐性を認める部分が観察された。

実験 4: 押し込み硬さの測定では, HC と比較して, MDCP は有意に高い硬度を示した。一方, MDCP と CMET に有意差はなかった。

実験 5: 長期耐久性試験では, HC と比較し MDCP が 1 年後も高い値を保ち, 有意差を認めた。一方, MDCP と CMET の間には全ての期間で有意差は認めなかった。SEM 観察では, HC と比較し MDCP と CMET は経時的な接着界面の崩壊像は少なく, 破断面は 1 年経過した試料でも混合的な破断を多く認めた。

実験 6: 最大吸水率は HC と比較して, MDCP および SE-Bond は有意に低値を示した。最大溶解率は HC と比較して, MDCP, CMET および SE-Bond いずれも有意に低値を示した。

実験 7: HC, MDCP, および CMET は重合率の差を認めなかった。

実験 8: 超純水に浸漬させた MDP-Ca から溶解した Ca は殆ど検出されず, 4-MET-Ca からは Ca を検出した。人工唾液に MDP-Ca を浸漬させた試料は人工唾液のみよりも, Ca の減少を認め, 4-MET-Ca では増加を認めた。

【考察】

本実験で合成した生成物は, MDP が水酸化カルシウムと反応し合成された MDP-Ca であることが考えられた。MDCP は高い初期接着力を示した。MDP-Ca は MDP と Ca が強く結合するため, Ca を解離しにくい (Yoshida et al., 2004; Takahashi, 2014)。MDP-Ca は直接歯質と接着することは困難であると予想された。しかし, MDP-Ca の添加はボンディング層に機械的性質の向上と化学的安定性をもたらし, 結果として初期接着力を向上させた。MDP-Ca はボンディング層と象牙質との接着界面で経時的に起こる加水分解

を防ぎ、ナノスペースの拡大を阻止したことで、長期耐久性を向上させたと考えられた。一方 4-MET-Ca は象牙質再石灰化能による Ca の放出が、ナノスペースを緊密に封鎖する（甕ら, 2011）。MDP-Ca と 4-MET-Ca は異なる機構により接着性能に影響を与えることが推測される。

【結論】

HC と比べて象牙質接着において良好なボンディング層が形成され、初期接着強さが増大した。硬化後のボンディング材の耐溶解性および接着の耐久性が向上した。CMET との比較では、有意差を認めなかったものの MDCP の優位性が確認された。MDP-Ca は 4-MET-Ca と異なる機構で接着性向上に寄与していると考えられた。

【参考文献】

甕富美子, 伊藤修一, Nahid A NOMANN, 斎藤隆史. 新規接着性モノマー CMET 配合シーリングコート材の象牙質接着性および再石灰化誘導能. 日歯保存誌 58: 143-156, 2015.

甕富美子, 伊藤修一, 塚本尚弘, 斎藤隆史. 視覚過敏抑制剤の象牙質接着強さと象牙質封鎖性. Adhes Dent 29: 69-76, 2011.

大熊一豊, 伊藤修一, 塚本尚弘, 斎藤隆史. 象牙質再石灰化促進作用を有するモノマーの開発に関する研究. 日歯保存誌 52: 330-339, 2009.

Takahashi H. Effect of calcium salt of 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate produced on the bond durability of one-step self-etch adhesive. Dent Mater J 33: 394-401, 2014.

Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, Inoue S, Tagawa Y, Suzuki K, de Munck J & Van Meerbeek B. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. J Dent Res 83: 454-458, 2004.

Yoshida Y, Van Meerbeek B, Nakayama Y, Yoshioka M, Snauwaert J, Abe Y, Lambrechts P, Vanherle G, Okazaki M. Adhesion to and decalcification of hydroxyapatite by carboxylic acids. J Dent Res 80: 1565-1569, 2001.

Yoshioka M, Yoshida Y, Inoue S, Lambrechts P, Vanherle G, Nomura Y, Ozaki M, Shintani H & Van Meerbeek B. Adhesion/decalcification mechanisms of acid interactions with human hard tissues. *J Biomed Mater Res* 59: 56-62, 2002.