

〔原 著〕

## 新規シアノアクリレート歯科用セメントの物性について

大河 勝, 越智 守生, 木村 茂隆,  
肥後 文章, 澤田 教彰, 坂口 邦彦

東日本学園大学歯学部歯科補綴学第2講座

(主任: 坂口 邦彦教授)

## The Physical Properties of a New Cyanoacrylate Dental Cement

Masaru OHKAWA, Morio OCHI, Sigetaka KIMURA,  
Fumiaki HIGO, Noriaki SAWADA, and Kunihiko SAKAGUCHI

Department of Crown and Bridge Prosthodontics, School of Dentistry,  
HIGASHI NIPPON GAKUEN UNIVERSITY

(Chief: Prof. Kunihiko SAKAGUCHI)

### Abstract

Recently, different dental cements with special characteristics have been put into clinical practice. At the same time only few cements have the three critical characteristics: strong adhesion, physical adaptation, and ease of use.

In this report we investigated a cyanoacrylate adhesive, which is used in surgery, with two tests:

- 1) The adhesive strength between bovine teeth and Au-Ag-Pd alloy (Au12%).
- 2) The adhesive strength of cast crowns with different tapers.

The results showed that the cyanoacrylate dental cement had greater adhesion and strength than other cements.

**Key words:** Cyanoacrylate, adhesive, ivory, bovine teeth, cement

## 緒 言

現在, 数多くの歯科用セメントが市販されているが, その中で生体に為害性がなく, 合着用として必要かつ十分な接着力を有するものは少ない。

今回当教室と, 株式会社ニッシンとの共同により新たに歯科合着用セメントの開発を行なうにあたって, 各種素材の検討を行なった。素材の選択にあたっては, 生体に対する為害性の少なさ, 合着用としては必要十分な接着力, および簡易な操作性の3つの条件を満たすものを選択した。

合着用セメントの物性及び接着機構に関しては, 種々論ぜられており, 多くの問題点も指摘されている。しかし, その問題点とは先に述べた3条件を満たすことにより解決され得るものと考えた。そこで, 多くの素材の中からこの条

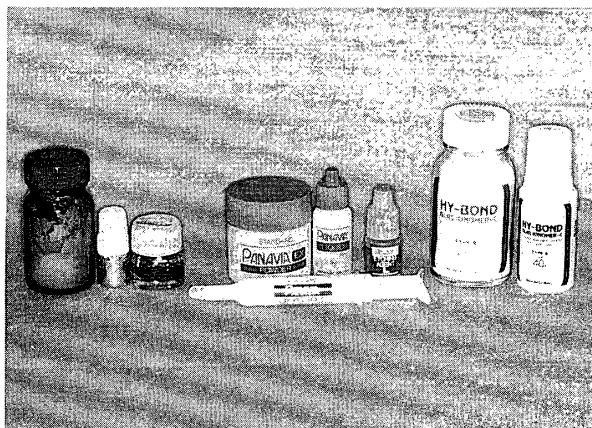


図1 各種セメント

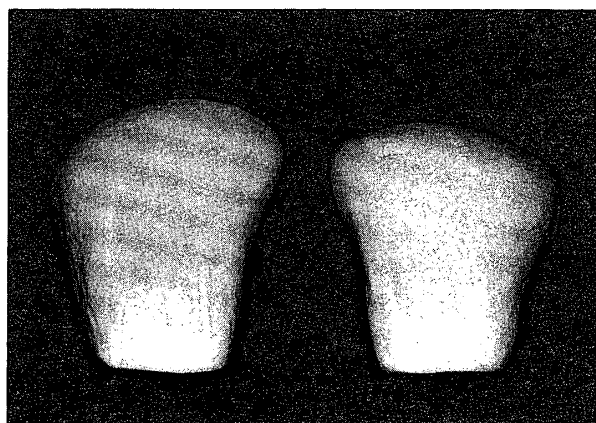


図2 牛歯接着面

件を満たすものとして, 工業界及び外科領域において接着剤として用いられているエチルシアノアクリレートに着目した。

エチルシアノアクリレートは, それ自体の特性として強固な接着力及び生体への親和性を有しており, 問題点が少ないものと判断し, これを主成分として合着用セメントの試作を行ない, その実用性を判定すべく接着力の測定を行なった。

## 実験試料及び方法

### 実験1. 牛歯と合金との接着強度

歯質に対する接着強さを測定すべく接着面の選定を行なった結果, 人歯では測定に有効な接着面の確保が困難であるために牛歯を接着面として用いた。

接着に使用したセメントは試作セメント(ニッシン社製), パナヒア EX (クラレ社製), ハイボンドグラスアイオノマーC (松風社製)の3種類である(図1)。

使用した牛歯は, 抜去後生理食塩水中で冷凍保存したものを用い, 室温にて解冻後実験に使用した。接着面はエナメル質及び象牙質内に設定し, エメリーペーパー#240で研磨, 平坦な面とした後, 蒸留水中で15分間超音波洗浄を行なった(図2)。

牛歯接着面の表面処理に関しては試作セメントでは, エナメル質にのみ酸エッチングを行ない象牙質では行なわなかった。比較として用い

表1 牛歯表面処理

|                     | エナメル質                | 象牙質                  |
|---------------------|----------------------|----------------------|
| 試作セメント              | エッチング<br>(60%リン酸水溶液) | —                    |
| パナヒアEX              | エッチング<br>(40%リン酸水溶液) | エッチング<br>(40%リン酸水溶液) |
| ハイボンド<br>グラスアイオノマーC | —                    | —                    |

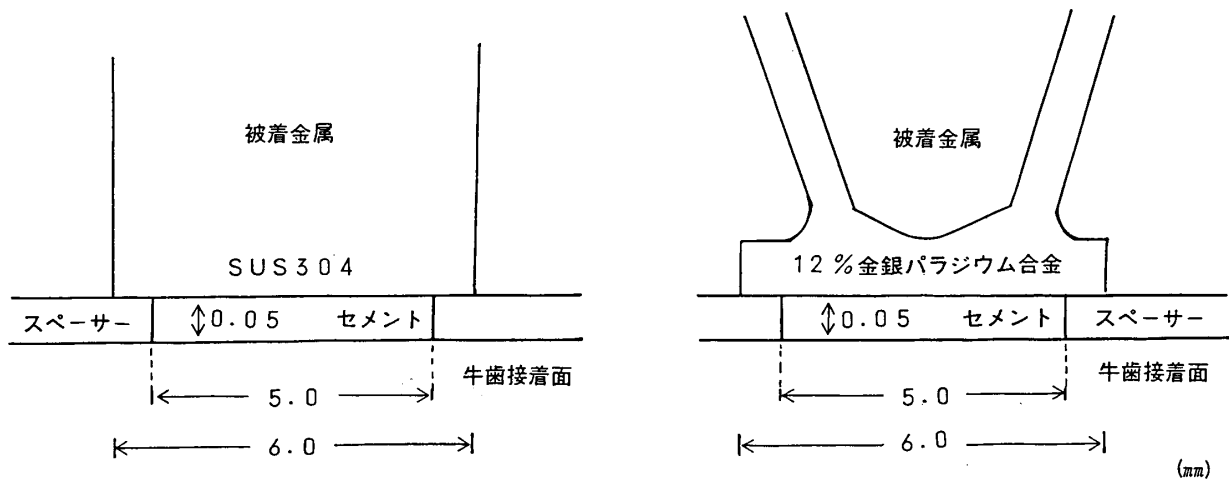


図3 牛歯への接着状態

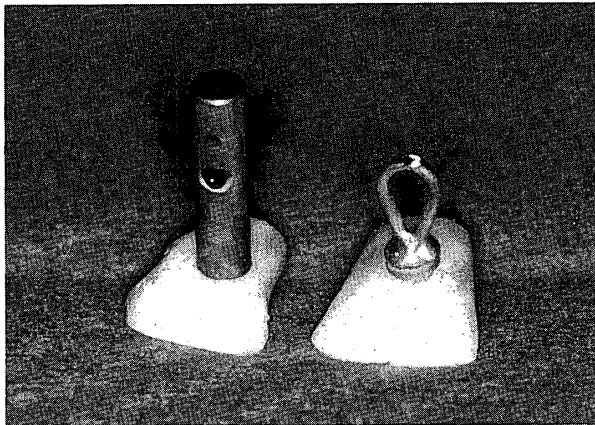


図4 牛歯への接着状態

た他のセメントに関しては、そのメーカーの指示に従った(表1)。

被着材として用いた金属はオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304及び12%金銀パラジウム合金(CASTWELL M.C.GC社製)であり、SUS304は切削加工によって、また12%金銀パラジウム合金は鋳造により試験片を作製した。各金属試料はそれぞれ直径5 mmの円形の平面で牛歯接着面に対して0.05mmの間隙をもって接着した(図3, 4)。セメントの接着面積と厚さを一定にするために、直径5 mmの穴のあいた厚さ0.05mmのマスキングテープを使用した。

接着金属の接着面は、各金属共に#240のエメリーパーペーで平坦な面としたのちに50 $\mu$ mの酸化アルミナでサンドブラスト処理した後、蒸

留水中で15分間超音波洗浄を行ない室温で乾燥した。

セメントの練和及び牛歯との接着は各セメントとも同一条件(気温23°C湿度60%)で行ない環境の均一化をはかった。セメントの練和は、メーカーの指示どおりに行ない、牛歯は解冻後室温に戻したものに指定の表面処理(表1)を行ない、エアースリッジにて乾燥した。金属についても接着直前に、エアースリッジで接着面の乾燥を行なった。

セメント練和後、セメント泥を牛歯及び金属接着面に塗布し、垂直方向に7 kg荷重を加え8分間そのまま放置し、その後荷重を除去し室温に24時間放置の後、万能試験機(島津製作所オートグラフAG-500B型)により引っ張り強さによる接着強度の測定を行なった。

なお、各々の試料は5、総計60の試料とした。

## 実験2. 鋳造冠支台歯形態による接着強度

鋳造冠を歯牙に合着した場合を想定して接着強度の測定を行なった。

この場合も実験1.と同様に、人歯では規格化した試料を得ることは非常に困難であるために、象牙を精密加工したものを支台歯と想定して使用した。象牙はそれ自体の大きさが大きくほぼ均質の部位を数多く取りだすことができる。

象牙支台歯は切削により2種類のテーパーを付与したものを作製した(図5, 6)。付与したテーパーは片側2.5°及び片側15°である。

支台歯に合着する鑄造冠は支台歯上でインレーワックスにより蠟型採得し鑄造により作製した。使用した金属は鑄造冠用12%金銀パラジウム合金である。鑄造後支台歯に試適し適合状態を確認した後に冠内面を50 $\mu$ m酸化アルミナでサンドブラスト処理し、その後15分間蒸留水中で超音波洗浄を行ない、室温で乾燥した(図7)。

使用したセメントは実験1.と同様の3種類である。

象牙支台歯は接着前に蒸留水中で15分間超音波洗浄を行ない、エアーシリンジで乾燥した。支台歯の表面処理はパナビア EX のみ酸エッチングを行なった。

接着時の環境については実験1.と同様である。室温に24時間放置の後、万能試験機により接着強度の測定を行なった。

また、試料は各々5、総計30とした。

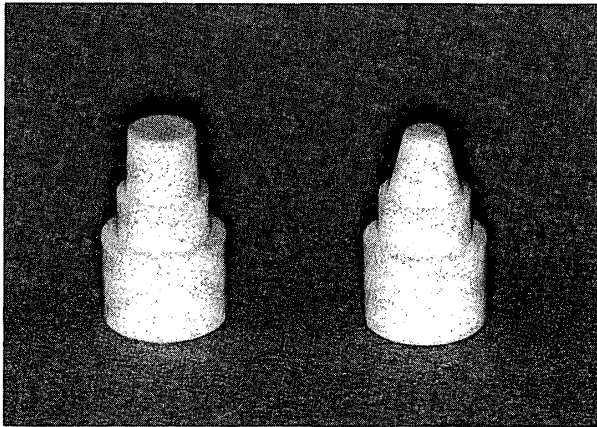


図5 象牙支台歯

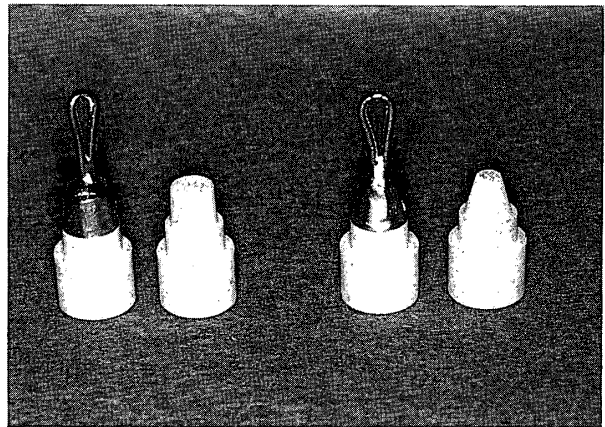


図7 象牙支台歯および鑄造冠

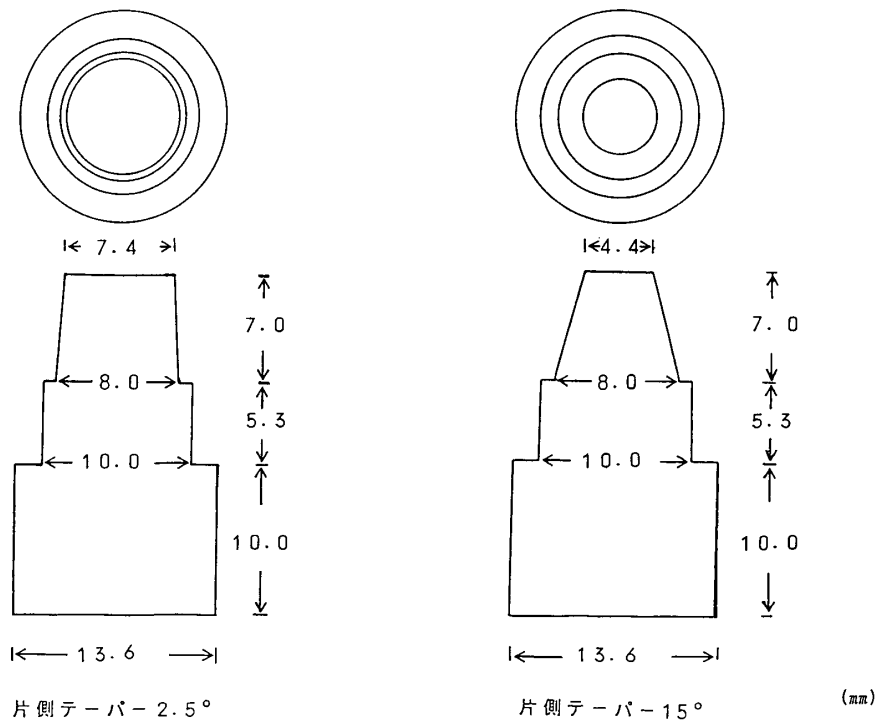


図6 象牙支台歯

表2 牛歯に対する接着強度

|                     | エナメル質           |                  | 象牙質           |                  |
|---------------------|-----------------|------------------|---------------|------------------|
|                     | S U S 304       | 12%金銀<br>パラジウム合金 | S U S 304     | 12%金銀<br>パラジウム合金 |
| 試作セメント              | 76.9<br>(14.0)  | 55.0<br>(13.9)   | 26.7<br>(8.4) | 31.0<br>(12.0)   |
| パナビアEX              | 122.1<br>(28.8) | 50.8<br>(17.0)   | 13.6<br>(7.7) | 19.9<br>(12.9)   |
| ハイボンド<br>グラスアイオノマーC | 24.6<br>(13.2)  | 36.8<br>(9.5)    | 28.2<br>(9.9) | 34.5<br>(11.1)   |

(mean : kgf/cm<sup>2</sup>)  
( ) : S.D.

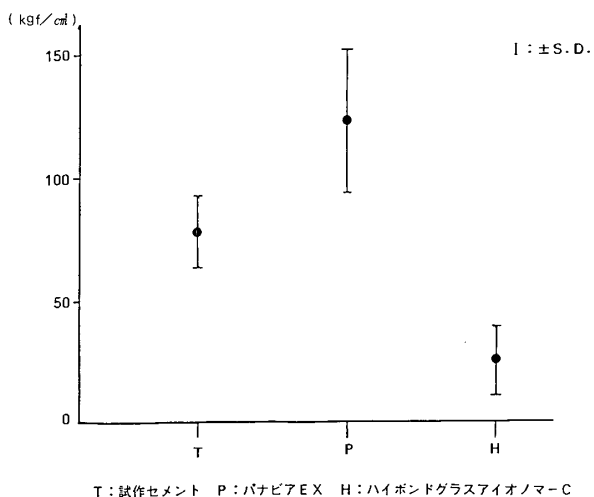


図8 牛歯エナメル質に対する接着強度 (SUS304)

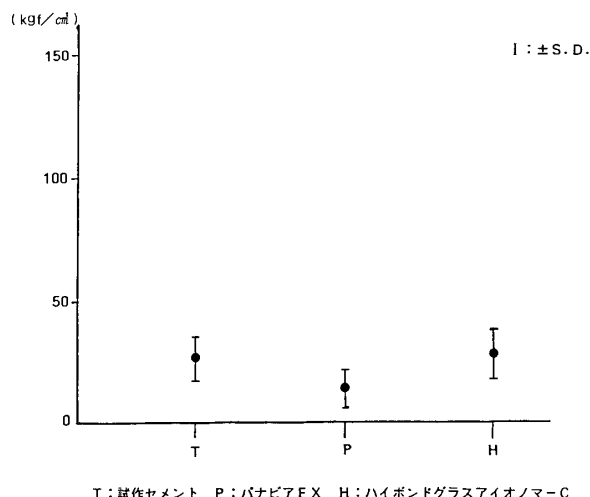


図10 牛歯象牙質に対する接着強度 (SUS304)

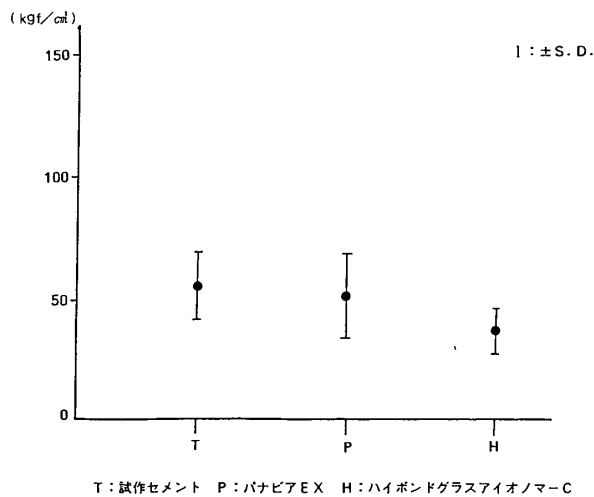


図9 牛歯エナメル質に対する接着強度 (12%金銀パラジウム合金)

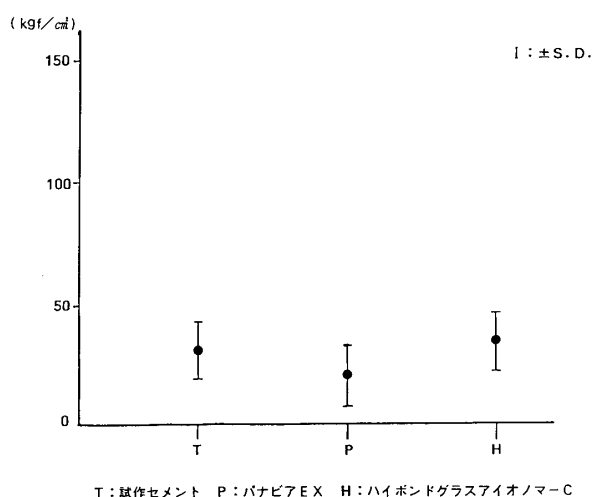


図11 牛歯象牙質に対する接着強度 (12%金銀パラジウム合金)

## 結 果

### 実験 1. 牛歯と合金との接着強度

表 2. は牛歯に対する接着強度の結果を表したものであり, 図 8, 9, 10, 11はそれをグラフに表したものである。

牛歯エナメル質に対しては, 被着金属として SUS304を用いた場合, パナビア EX が122.1kg f/cm<sup>2</sup>と最大の値を示し, 試作セメントでは 76.9kg f/cm<sup>2</sup>であった(図 8)。被着金属が12%金銀パラジウム合金の場合, 試作セメントが 55.0kg f/cm<sup>2</sup>と最大であり, 次いでパナビア EX が50.8kg f/cm<sup>2</sup>である(図 9)。

牛歯象牙質に対しては, 被着金属として SUS304を用いた場合, ハイボンドグラスアイオノマーCが28.2kg f/cm<sup>2</sup>と最大であり, それに次いで試作セメントが26.7kg f/cm<sup>2</sup>であった(図10)。被着金属が12%金銀パラジウム合金の場合もハイボンドグラスアイオノマーCが 34.5kg f/cm<sup>2</sup>と最大であり, 次いで試作セメントが31.0kg f/cm<sup>2</sup>であった(図11)。

試作セメントの接着力は牛歯エナメル質に対しては12%金銀パラジウム合金を被着金属とした場合, パナビア EX とほぼ同等の値を示し有意差はみられず, また牛歯象牙質に対しては SUS304及び12%金銀パラジウム合金と共に, ハイボンドグラスアイオノマーC とほぼ同等の値を示し, 有意差はみられなかった。

### 実験 2. 鑄造冠支台歯形態による接着強度

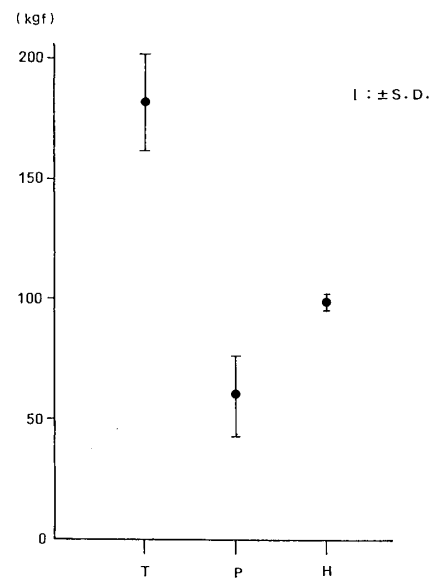
表 3. は象牙支台歯に対する接着強度を表したものであり, 図12, 13はそれをグラフに表したものである。

片側テーパー2.5°の支台歯では, 試作セメントを用いた場合に181.5kg fと最大の値を示し, 他のセメントよりもかなり高い値を示した。なお試作セメントの値は, 測定時に試験機への鑄造冠維持部が支台歯より冠脱離以前に破折したために, 接着強度はこの値よりも高い値を示

表 3 象牙支台歯に対する接着強度

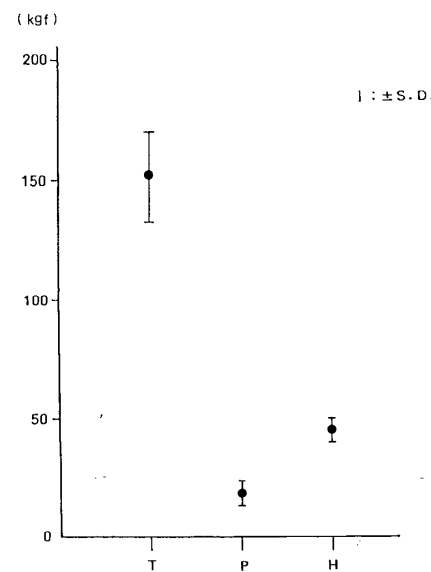
|                     | 片側テーパー2.5°       | 片側テーパー15°       |
|---------------------|------------------|-----------------|
| 試作セメント              | 181.5↑<br>(19.9) | 151.6<br>(18.3) |
| パナビア EX             | 59.8<br>(16.6)   | 19.0<br>(4.6)   |
| ハイボンド<br>グラスアイオノマーC | 98.3<br>(1.8)    | 44.6<br>(4.4)   |

(mean : kgf)  
( ) : S.D.



T : 試作セメント P : パナビア EX H : ハイボンドグラスアイオノマーC

図12 象牙支台歯に対する接着強度 (片側テーパー2.5°)



T : 試作セメント P : パナビア EX H : ハイボンドグラスアイオノマーC

図13 象牙支台歯に対する接着強度 (片側テーパー15°)

すものと考えられる (図12)。

片側テーパー15°の支台歯では、この場合も試作セメントを用いた場合に、151.6kg fと最大の値を示し、これは他のセメントよりもかなり高い値である。

試作セメントにおいてはテーパーの変化による接着力の低下が、比較として用いた他のセメントよりも少ないものとなっている。

## 考 察

試作セメントは、シアノアクリレートを単一で用いることをせず、液剤としてエチルシアノアクリレートを使用し、これに粉剤としてシリカ・塩基性触媒を加えることによって従来から指摘されているシアノアクリレートの欠点を補正した特性を有するものである。

シアノアクリレートは1960年頃より生体組織の接着に用いられ始め、皮膚、血管、消化管及び気管等の接着が試みられ、その有効性が認められはじめた<sup>1-4)</sup>。

その後、歯科領域に於ても種々の目的に、その有効性が認められてきた。その中でも生体接着剤としての使用、歯髄への覆髄・裏層に関しては多数論ぜられているところであり、有効性の程度の差はあるものの為害性は極めて少ないものであることが認められている<sup>5-18)</sup>。

その他の用途として、シアノアクリレート本来の用途である接着に関しても試みられてきたが、口腔内の環境下での長期的な接着力の保持には、まだ改良の余地が残されている。試作セメントでは粉剤の添加により唾液中での崩壊率を著しく減少させることができ、数値的にはJIS T 6602に準じて行なった崩壊率は0.03%である。

接着力に関しては工業製品として多くの改良が加えられており、歯科合着用としての改良点としては操作時間の調節を行なうことであった。つまり、工業製品では外気に触れたのちに

数十秒で硬化反応が急激に進行するが、試作セメントでは混和後数分間は合着に必要な粘稠度を確保できるものとなっている<sup>19-21)</sup>。

接着力の判定として最も臨床に即した接着面は人歯であるが、研究に必要な試料の確保は不可能であり、これの代用とするために今回の実験では平面での接着力の判定には牛歯を使用し、全部鑄造冠を想定した接着力の判定には象牙を使用した。牛歯及び象牙は、接着等の判定試料として以前より用いられているが、その成分、組成が人歯に近いと、同一とはいかないまでも、現状ではかなり満足できる試料である<sup>22-30)</sup>。

また、この種の実験において比較検討するにあたり、試料の被着面の状態、合着条件、金属被着面の処理等の諸因子により実験結果に大きなばらつきを生じやすく、厳密な実験条件の設定を行なう必要がある<sup>31)</sup>。

本実験より試作セメントの接着力は、牛歯及び象牙双方の数値の比較により考察すれば、象牙質に対し従来から用いられている合着用セメントと同等か、またはそれ以上の数値を示すものである<sup>32-34)</sup>。

さらに、象牙支台歯におけるテーパーの違いによる接着力の減少の程度は、試作セメントが最も小さく、このことによりセメント自体の接着力は他のものに比べかなり高いものであると判断される。

合着操作に関しても、試作セメントは他のセメントのように一定時間練和する必要はなく、15秒間ほどの混和だけでよく、また口腔内合着後は極めてシャープに硬化反応が進行するために、合着操作全体の時間は他のセメントに比べて短縮されることとなる。

## 結 論

今回、新たに試作したシアノアクリレート系歯科用セメントは、その素材の選択にあたって

多くの素材の中から強力な接着力を有するエチルシアノアクリレートを選択し、これに粉剤を加えることにより、合着用としては従来より臨床で用いられている他のセメントを上回る特性を有するものとなった。

1. 牛歯に対しての接着力は、比較として用いた他のセメントに比べて劣るものではなかった。

2. 象牙支台歯に対しての接着力は、比較として用いた他のセメントに比べてかなり高い値を示した。

3. 操作性に関しても、練和の簡易性、合着後の硬化時間の短縮により操作時間の短縮がはかられた。

これらの強固な接着力・生体親和性・簡易な操作性の3つの特徴を総て兼ね備えている合着用セメントは臨床において非常に有意なものであり、その応用範囲は合着用にとどまらず歯髄への覆髄・裏層及び充填にまで利用され得るものと考えられる。

本論文の要旨は、第78回日本補綴歯科学会(1987年10月30日 於東京都)において発表した。

## 文 献

- 吉村 敬三, 小池 正, 日野 和雄, 水野 克巳, 太田 和夫, 市川 進, 平田 克治, 飯塚 紀文, 吉川 謙三, 稲生 綱政: 外科的接着剤の研究—第1報—, 最新医学, 第15巻第11号: 104-109, 1960.
- 吉村 敬三, 太田 和夫, 小池 正, 吉川 俊隆, 日野 和雄, 水野 克巳, 高田 真行, 稲生 綱政: 外科的接着剤の研究—第2報—血管外科領域における接着剤の応用, 日本臨床, 21巻3号: 169-179, 1963.
- 水野 克巳: 接着剤の外科的応用に関する研究, 東京医学雑誌, 第71巻第5号: 152-171, 1963.
- 太田 和夫: 血管外科における接着剤の応用に関する研究, 東京医学雑誌, 第71巻第5号: 172-198, 1963.
- 福士 良雄: レジン充填窩洞のシアノアクリレート処理について, 口病誌, 45/2: 303-315, 1978.
- 橋田 薫:  $\alpha$ -Cyanoacrylate の間接歯髄覆髄効果に関する臨床病理学的研究, 歯科学報, Vol. 79 No. 1: 87-149, 1979.
- 伊藤 影人, 橋田 薫, 和泉 正行, 梅田 恭子, 小島 慎也, 布施 絵理子, 浅井 康宏: エチルシアノアクリレートの間接歯髄覆髄効果に関する実験的研究, 日本歯科保存学雑誌, 第22巻第1号: 151-160, 1979.
- 浅井 康宏, 森岡 俊介, 橋田 薫: 瞬間接着剤シアノアクリレートの歯内療法領域への応用, 特に歯髄保護へのアプローチ(上), 日歯評論, No. 446: 33-44, 1979.
- 浅井 康宏, 橋田 薫: 瞬間接着剤シアノアクリレートの歯内療法領域への応用, 特に歯髄保護へのアプローチ(下), 日歯評論, No. 448: 47-59, 1980.
- 浅井 康宏, 橋田 薫: 瞬間接着剤シアノアクリレートによる歯髄保護, 歯科学報, Vol. 81 No. 4, 805-807, 1981.
- 森岡 俊介: Isobutyl cyanoacrylate の露出歯髄保護効果に関する臨床病理学的研究, 歯科学報, Vol. 76 No. 2: 37-89, 1976.
- 黒田 政俊: Ethyl-Cyanoacrylate の歯内療法領域への応用価値に関する臨床病理学的研究, 歯科学報, Vol. 75 No. 3: 407-475, 1975.
- 槇石 武美: アルキル- $\alpha$ -シアノアクリレート添加即硬性アクリリックレジン修復材が歯髄に及ぼす影響に関する臨床病理学的研究, 歯科学報, Vol. 75 No. 2: 170-210, 1975.
- 浅井 康宏, 鳥居 栄一, 黒田 政俊, 森岡 俊介, 松井 啓之, 奥田 修平, 関根 永滋: Cyanoacrylate を主体とした齶蝕予防填塞が露出損傷歯髄に及ぼす影響に関する臨床病理学的研究, 歯科学報, Vol. 74 No. 5: 913-926, 1974.
- 小島 慎也:  $\alpha$ -Cyanoacrylate の歯髄保護材としての改良に関する臨床病理学的研究, 歯科学報 Vol. 82 No. 1: 61-126, 1982.
- 鳥居 栄一, 田上 隆弘, 前田 和男, 中村 靖夫, 永田 勝彦, 山岸 昭平, 浅井 康宏, 関根 永滋: Cyanoacrylate の歯内療法領域における応用価値に関する臨床病理学的研究, 日本歯科保存学雑誌, 第13巻 第1号: 49-61, 1970.
- 枝 重夫, 平田 昌弘, 伊藤 正通, 住井 康之: Cyanoacrylate 接着剤 (Eastman910) の歯髄に及ぼす影響に関する病理組織的研究, 歯科学報, 61: 586-597, 1961.
- 浅井 康宏, 田上 隆弘, 木下 正通, 鳥居 栄一,



- 長久保 武彦, 対馬 具海, 関根 永滋: Ethyl-cyanoacrylate 及び Methyl methacrylate polymer による齶蝕予防填塞材が歯髄に及ぼす影響に関する臨床病理学的研究, 歯科学報, 66: 1123-1132, 1966.
19. Beech, D, R: Bonding of Alkyl 2-Cyanoacrylates to Human Dentin and Enamel, J. Dent. Res, 51(5): 1438-1442, 1972.
20. Neihart, T, R: Cyanoacrylate veneer facing: An alternate approach, J. Prosthet. Dent, 51(6): 777-779, 1984.
21. 青山 一雄, 塚田 邦夫:  $\alpha$ -シアノ・アクリレートモノマー系接着剤の歯科臨床応用について, 日歯評論, No. 227: 9-12, 1961.
22. 井田 一夫, 大谷 宏, 森脇 豊, 山賀 礼一: 歯科用セメントと象牙との接着性に関する研究 第1報, 日本歯科材料器械学会雑誌, 26号: 37-46, 1972.
23. 井田 一夫, 大谷 宏, 森脇 豊, 山賀 礼一: 歯科用セメントと象牙との接着性に関する研究 第2報, 日本歯科材料器械学会雑誌, 26号: 47-52, 1972.
24. 井田 一夫, 森脇 豊, 山賀 礼一: 歯科用セメントと象牙との接着性に関する研究 第3報, 日本歯科材料器械学会雑誌, 29号: 1-8, 1973.
25. 井田 一夫, 森脇 豊, 山賀 礼一: 歯科用セメントと象牙との接着性に関する研究 第4報, 日本歯科材料器械学会雑誌, 30号: 41-51, 1973.
26. 藤井 宏, 吉田 義博, 萩原 芳幸, 塩野 英昭, 大島 修一, 高野 研一, 棧 淑行, 五十嵐 孝義, 西山 實, 大橋 正敬: ク라운の保持力に関する研究 第1報, 補綴誌, 30巻4号: 954-964, 1986.
27. 藤井 宏, 吉田 義博, 萩原 芳幸, 高野 研一, 棧 淑行, 五十嵐 孝義, 西山 實, 大橋 正敬: ク라운の保持力に関する研究 第2報, 補綴誌, 31巻5号: 1186-1194, 1987.
28. 熱田 充, 田中 卓, 日景 盛, 内山 洋一: 接着性レジンセメントのクラウン合着時の被膜度と接着性および溶解性について, 補綴誌, 28巻5号: 767-774, 1984.
29. 中道 勇: 各種修復材の人歯と牛歯に対する接着力, 口病誌, 49/1: 31-40, 1982.
30. 中道 勇: 各種修復材の人歯と牛歯に対する接着力(補遺), 歯科材料・器械, Vol. 3 No. 1: 85-93, 1984.
31. 永木 孝典, 赤瀬 公計, 矢谷 博文, 山下 敦: 環境湿度, 温度および被着歯面乾燥方法の違いが歯科接着性レジン, パナビア EX の接着強さに及ぼす影響について, 補綴誌, 31巻2号: 316-328, 1987.
32. 入江 正郎: グラスアイオノマーセメントの合着性に関する研究, 日本歯科材料器械学会雑誌, 38巻2号: 250-289, 1981.
33. 近藤 康弘, 浦本 利生, 山下 敦: 歯科接着用レジン, パナビア EX の歯科用合金に対する接着強さ その1, 補綴誌, 28巻4号: 587-597, 1984.
34. 山下 敦, 近藤 康弘, 藤田 元英: 歯科接着用レジン, パナビア EX の歯科用合金に対する接着強さ その2, 補綴誌, 28巻6号: 1023-1033, 1984.