

学 位 論 文 題 名

象牙質接着に関する研究

－象牙質表面処理が接着性レジンの接着性に与える影響について－

学位論文内容の要旨

【目的】

接着性レジンとはエナメル質に対して強い接着性を有するが、象牙質に対する接着性は十分とはいえず、これまで多くの検討がなされている。本研究では、象牙質に対する接着性の向上にきわめて有効とされているリン酸と次亜塩素酸ナトリウムによって処理された象牙質被着面に接着性レジン接着させた場合の接着機構の解明を目的として種々の検討を行った。

【材料と実験方法】

実験1．接着強さおよび接着耐久性の検討

象牙質試料としてヒト健康抜去臼歯の象牙質を露出させ、樹脂包埋後、耐水エメリーペーパー#1000まで研削仕上げを行い、A) 未処理、B) 40%リン酸10秒処理、C) 40%リン酸10秒処理後、10%次亜塩素酸ナトリウム処理5分の3条件で処理した。

接着試験片としては、直径4mm、厚さ3mmのSUS304ステンレススチール片を使用した。

接着性レジンとして（株）クラレ社製パナビア21を使用した。試料は接着30分後に37℃水中に投入し、24時間保管後、4℃と60℃各1分間の熱サイクルを0、1万、3万、5万回負荷したのち剪断接着強さの測定を行った。得られた値は一元配置分散分析にて統計学的処理を行い、剪断試験後の試料の破断面をSEM観察した。

実験2．象牙質表面処理面のESCA分析

象牙質表面処理面をESCA-850（（株）島津製作所）を用いて、象牙質の代表的な成分であるN、O、C、P、Caについて深さ方向に、各元素の濃度分布の変化を観察した。

実験3．象牙質表面処理面および接着界面のSEMによる観察

表面処理された象牙質表面および接着性レジンと象牙質との接着界面をSEM観察した。

実験4．接着界面のTEMによる観察

抜去後37℃で水中保管されたヒト大臼歯の歯冠中央部を厚さ100 μ m以下の象牙質板に仕上げ、条件Cの処理を行い、クラレ社製クリアフィルフォトボンドを塗布して40秒間光照射を行った試料と、クラレ社製EDプライマー1分間処理後、シリンジにてマイルドエアーでブローした後、クリアフィルフォトボンドを塗布し、40秒間光照射を行った試料とを作製し、超薄切を行いTEMにて観察した。また、一部の試料は中林らの方法に準じて、0.001mol/L塩酸に4秒間浸して樹脂含浸層の観察を行った。

【結果および考察】

実験1

実験1の結果、条件Aの初期接着強さは20.1MPaであった。これに対し条件B、条件Cではそ

れぞれ平均27.8, 27.3MPaであり, 条件Aに対して有意に高い接着強さを示した。

熱サイクルを負荷することによって条件A, 条件Bでは接着強さの有意な低下が見られたのに対して, 条件Cでは熱サイクル5万回負荷後でも接着強さの低下は見られなかった。この結果, 条件Cは特に接着の耐久性について効果があると考えられた。

実験2～4の結果, 条件Aでは象牙質表面にスメア層が観察され, 接着界面には厚さが $0.5\mu\text{m}$ 程度の樹脂含浸層が観察された。レジンタグは細く, 疎らであった。また, 接着試験の破断面は象牙質表面のスメア層内での界面破壊がほとんどであったことから, 条件Aではスメア層自体が脆弱なため, 接着の破壊がこの層から起こると考えられる。

条件Bではスメア層は除去され象牙細管が開口し, 管間象牙質表面にコラーゲン繊維の露出が見られた。ESCAにおいてはPとCaの濃度がほぼ0になり, 無機成分はほとんど残存しないと考えられた。接着界面には厚さが $2\mu\text{m}$ 程度の樹脂含浸層が観察され, レジンタグは太く密生していた。しかし, 接着耐久性試験後の破断面の観察から, 象牙質内の凝集破壊像が観察され, 樹脂含浸層の底部に脆弱なレジン含有量の少ないコラーゲン層が残存していたことが示唆され, これが接着耐久性の低下につながったものと考えられた。

条件Cでは露出したコラーゲン線維が除去され, 象牙細管はさらに開口し, 管間象牙質表面は微細な凹凸が観察され, 象牙細管の側枝が開口しているのが明瞭に認められた。ESCAでは表層を含めてほぼ健全象牙質に近い組成となっていた。接着界面のSEM像では樹脂含浸層ははっきりと確認できなかったがレジンタグは根元が太くフィラーが入り込み密生していた。さらに, レジンが象牙細管の側枝にも入り込んでいる像が観察された。破断面のSEM像では熱サイクル負荷前後ともに混合破壊であった。セルフエッチング作用の少ないフォトボンドを用いた試料のTEM観察では 0.001mol/L 塩酸で脱灰することにより厚さが $0.1\mu\text{m}$ 程度の樹脂含浸層が確認できた。これまでは同様な条件において樹脂含浸層は確認できなかったことから, 良好な象牙質接着を得る上では樹脂含浸層が必ずしも必要ではないとされていたが, 今回, その存在が確認でき, 象牙質接着における樹脂含浸層の重要性があらためて示唆された。また, EDプライマー処理を行うと, そのセルフエッチング作用によりハイドロキシアパタイトを含む約 $0.5\mu\text{m}$ 程度の健全象牙質に形成された移行的樹脂含浸層が確認され, この層は接着界面にスメア層や変性コラーゲン層などの劣化を起こす層が介在することなく, 直接健全象牙質内に形成されていることから安定な接着が可能になっているものと考えられる。

【結論】

- 1.リン酸処理およびリン酸と次亜塩素酸ナトリウム処理を行った場合, 未処理研削面に対する場合よりも有意にパナビア21の初期接着強さは向上した。
- 2.未処理研削面およびリン酸処理面では熱サイクルを負荷することにより, 接着強さの低下が見られたが, リン酸と次亜塩素酸ナトリウム処理を行った場合は熱サイクル5万回負荷後でも接着強さの低下は認められなかった。
- 3.リン酸と次亜塩素酸ナトリウム処理を行った象牙質面はスメア層, および脱灰コラーゲン層が完全に除去され, 健全象牙質が露出していた。また, 象牙細管および象牙細管側枝が開口し, その表面には微小な凹凸が形成されていた。この微小な凹凸にレジンが入り込んだことと, 太いレジンタグが形成され, タグの根元にフィラーが入り込み象牙細管側枝にもレジンが入り込んでいたことが初期接着強さの向上に寄与したのと考えられた。

4.リン酸と次亜塩素酸ナトリウム処理を行った象牙質面にフォトボンドを接着した場合、従来樹脂含浸層は存在しないとされてきたが、TEM観察においてごくわずかであるが樹脂含浸層の存在が確認でき、象牙質接着における樹脂含浸層の重要性が示唆された。

5.リン酸と次亜塩素酸ナトリウム処理を行った象牙質面にEDプライマー処理後フォトボンドを接着した場合、ハイドロキシアパタイトを含む $0.5\mu\text{m}$ 程度の樹脂含浸層が確認された。これは、接着阻害因子となるスミア層や、長期的に不安定な脱灰コラーゲン層が介在せず、直接健全象牙質内に形成されていることから安定な接着が可能になっているものと考えられた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 内 山 洋 一
副 査 教 授 亘 理 文 夫
副 査 教 授 下河邊 宏 功

学 位 論 文 題 名

象牙質接着に関する研究

－象牙質表面処理が接着性レジンの接着性に与える影響について－

本研究は、象牙質被着面に接着性レジンを接着させた場合の接着機構の解明を目的として3つの実験から種々の検討を行っている。

実験1 接着強さおよび接着耐久性の検討

ヒト健常抜去臼歯の象牙質を被着試料とし、A) 未処理、B) 40%リン酸10秒処理、C) 40%リン酸10秒処理後、10%次亜塩素酸ナトリウム処理5分の3条件で処理した。

接着試験片としては、直径4mm、厚さ3mmのSUS304ステンレススチール片を使用した。

接着性レジンとして（株）クラレ製パナビア21を使用した。試料は接着30分後に37℃水中に投入し、24時間保管後、4℃と60℃各1分間の熱サイクルを0、1万、3万、5万回負荷したのち剪断接着強さの測定を行った。得られた値は一元配置分散分析にて統計学的処理を行い、剪断試験後の試料の破断面をSEM観察した。

実験2 象牙質表面処理面のESCAによる分析

実験3 象牙質表面処理面および接着界面のSEMによる観察

実験4 接着界面のTEMによる観察

抜去後37℃で水中保管されたヒト大臼歯の歯冠中央部を厚さ100 μ m以下の象牙質板に仕上げ、条件Cの処理を行い、クラレ社製クリアフィルフォトボンドを塗布した試料と、クラレ社製EDプライマー1分間処理後、クリアフィルフォトボンドを塗布した試料とを作製し、超薄切を行い、観察した。また、一部の試料は樹脂含浸層の観察を行った。

結果および考察

実験1の結果、初期接着強さは条件Aは条件B、条件Cに対して有意に高い接着強さを示した。

熱サイクルを負荷することによって条件A、条件Bでは接着強さの有意な低下が見られたのに対して、条件Cの処理では熱サイクル5万回負荷後でも接着強さの低

下は見られなかった。このことは条件Cが接着の耐久性に貢献していると考えられた。

実験2～4の結果、条件Aでは象牙質表面にスメア層が観察され、接着界面には厚さが $0.5\mu\text{m}$ 程度の樹脂含浸層が観察された。また、接着試験の破断面は象牙質表面のスメア層内での破壊がほとんどであったことから、スメア層自体が脆弱な層と考えられる。

条件Bではスメア層は除去され象牙細管が開口し、管間象牙質表面にコラーゲン繊維の露出が見られた。ESCAにおいてはPとCaの濃度がほぼ0になり、無機成分はほとんど残存しないと考えられた。接着界面には厚さが $2\mu\text{m}$ 程度の樹脂含浸層が観察されたが、接着耐久性試験後の破断面の観察から、象牙質内の凝集破壊像が観察され、樹脂含浸層の底部に脆弱なレジン含有量の少ないコラーゲン層が残存していたことが示唆され、これが接着耐久性の低下につながったものと考えられた。

条件Cでは露出したコラーゲン線維が除去され、象牙細管はさらに開口し、管間象牙質表面は微細な凹凸が観察され、象牙細管の側枝が開口しているのが明瞭に認められた。ESCAでは表層を含めてほぼ健全象牙質に近い組成となっていた。接着界面のSEM像では樹脂含浸層ははっきりと確認できなかったが、レジンは象牙細管の側枝にも入り込んでいる像が観察された。破断面のSEM像では熱サイクル負荷前後ともに混合破壊であった。セルフエッチング作用の少ないフォトボンドを用いた試料のTEM観察では 0.001mol/L 塩酸で脱灰することにより厚さが $0.1\mu\text{m}$ 程度の樹脂含浸層が確認できた。

これらの結果から次の結論を得ている。

1. 未処理研削面およびリン酸処理面では熱サイクルを負荷することにより、接着強さの低下が見られたが、リン酸と次亜塩素酸ナトリウム処理を行った場合は熱サイクル5万回負荷後でも接着強さの低下は認められなかった。
2. リン酸と次亜塩素酸ナトリウム処理を行った象牙質面にフォトボンドを接着した場合、TEM観察においてごくわずかであるが樹脂含浸層の存在が確認でき、象牙質接着における樹脂含浸層の重要性が示唆された。
3. リン酸と次亜塩素酸ナトリウム処理を行った象牙質面にEDプライマー処理後フォトボンドを接着した場合、ハイドロキシアパタイトを含む $0.5\mu\text{m}$ 程度の樹脂含浸層が確認された。これは、接着阻害因子となるスメア層や、長期的に不安定な脱灰コラーゲン層が介在せず、直接健全象牙質内に形成されていることから安定な接着が可能になっているものと考えられた。

このような研究内容について主査および副査が一堂に会し、口頭により試問と審査を行った。接着の機構、接着界面の構造などについて多方向から質問が試みられたが、いずれも適切にして十分な解答が得られた。中でも接着耐久性に関連して樹脂含浸層の重要性を指摘したことは価値があり、博士（歯学）の学位を授与するに値することを審査員一同が認めた。