

学位論文題名

Voids Formation along the Bonding Interface
between a Smear Layer Surface and All-in-One Adhesives

(スマヤー層が形成された象牙質と all-in-one adhesive との
接着界面における空隙形成)

学位論文内容の要旨

歯質との接着法の進歩により接着界面は非常に精巧なものとなってきてきた。このため接着性の評価方法もより微細な被着面が対象となり、microtensile 試験法による歯質との接着力の測定や走査および透過型電子顕微鏡を用いた形態学的解析などが必要となってきた。接着システムに関しては、操作の簡略化が行われ、最近では1ステップの all-in-one adhesive システムが開発された。このシステムは、1液性の酸性レジンモノマー溶液により象牙質との接着に必要な etching、priming および bonding の全ての操作を行うように設計されている。処置時間が短縮されるという臨床的なメリットを有する反面、レジン層が薄いため重合が不十分になりやすく、サーマルサイクル試験などでは水による影響を多く受けることが報告されている。また、all-in-one adhesive の脱灰力は低く、スマヤー層が多く被着面に形成された場合には接着力が低下することが知られている。本研究では、all-in-one adhesive と象牙質との接着界面を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察することにより、all-in-one adhesive の象牙質接着に及ぼすスマヤー層の影響を検討した。

材料は4℃蒸留水中にて保存した27本のヒト抜去小白歯を用いた。ダイヤモンドディスクを用いて注水下でヒト抜去小白歯の歯冠中央部を水平に切断し、象牙質切片を作製した。この面を3種耐水研磨紙、#180、#600 および#2000にて注水下で切削し、厚みの異なるスマヤー層を有する象牙質を被着体とした。被着体表面を3種類 all-in-one adhesive システム (AQ Bond Plus : サンメディカル、i Bond : ヘレウスクルター、G Bond : GC) にてメーカー指示に従い接着処理・光照射を行った後、コンポジットレジンを一層積層し光硬化させた。各試料を37℃蒸留水中に24時間保存後、ダイヤモンドディスクを用いて1.0×1.0mmの角柱型試料を作製した。各試料に前固定 (2.5% glutaraldehyde in 0.1 M PBS buffer, pH 7.2) を2時間施し、緩衝液にて

洗浄した。その後、後固定（1% osmium tetroxide in 0.1 M sodium PBS buffer, pH 7.2）を2時間行い、同じく緩衝液にて洗浄した。エタノール上昇系列にて脱水を各15分間ずつ行い、エポキシ樹脂に包埋後、ウルトラミクロトームにて85nmの超薄切片を作製した。接着界面の超微細構造を加速電圧200kVにてTEM観察を行った。また各接着界面における adhesive resin 層の厚みならびにスマヤー層の厚みを画像解析プログラムにて測定した。

観察結果は#180で切削した被着面の場合、各接着システムの接着界面における adhesive resin 層の厚みは約18~24 μm 、残留スマヤー層の厚みは約2.5~4.5 μm であった。また adhesive resin 層の接着界面付近に直径1~10 μm の空隙が多数観察された。さらに象牙細管から空隙につながる“water channel”が確認された。#600で切削した場合には、adhesive resin 層の厚みは約9~20 μm 、残留スマヤー層の厚みは約1~2.5 μm であった。またAQ Bond Plus以外の2種システムでは接着界面付近の空隙は観察されず、また、すべてのシステムにおいて“water channel”は確認できなかった。#2000で切削した場合、すべてのシステムにおいて adhesive resin 層の厚みは約9 μm 、残留スマヤー層の厚みは約0.2 μm で、各厚みの材料による差はなかった ($p>0.05$)。また#600の場合と同様に、#2000では空隙や water channel は観察されなかった。各接着システムにおける adhesive resin 層と残留スマヤー層の厚みは、耐水研磨紙の番手が大きくなるとともにいずれの材料においても各厚みは減少した ($p<0.05$)。

all-in-one adhesive resin は多くの水やアセトンのような溶媒を含有している。通常、これらの水や溶媒は adhesive resin 塗布後の静止時間中やその後のエアブローにより排除されなければならない。adhesive resin 層内に空隙が観察されたことは、メーカー指示のエアブローでは不十分であったことが推測される。乾燥させた象牙質や硬化したコンポジットレジンを all-in-one adhesive の被着体として用いた以前の研究においては、all-in-one adhesive を塗布・硬化させても接着界面に空隙は観察されなかった。したがって、このような空隙は象牙質に含まれる水が関与した“void formation”と考えられる。その証拠に#180耐水研磨紙による被着面では、象牙細管に起因した“water channel”が観察されている。

本研究では、耐水研磨紙の番手が上がり切削面に形成されるスマヤー層が薄くなるにつれ、残留スマヤー層が減少する結果を得た。all-in-one adhesive system では、主成分として用いた機能性(酸性)モノマーの働きにより被着面の脱灰が生じる。これらの酸性モノマーは従来の接着操作に用いられたリン酸などと比較して脱灰力は低く、スマヤー層を完全に除去できないと考えられる。実際、本研究で#180の耐水研磨紙で切削した場合、#600や#2000の場合と比べて厚い残留スマヤー層が観察された。一

方、#180 切削による被着面の場合では、接着界面に多くの空隙が観察された。スメヤー層には水が含まれている可能性があり、その厚みが大きくなると接着界面に存在する水も増えると考えられる。このような接着界面では、all-in-one adhesive resin 中に元々含まれる水や溶媒、上記の象牙質より浸透してきた水にスメヤー層中の水が加わり、over-wet な状態になると推測される。特に厚いスメヤー層が形成された場合は、脱灰されずに残留するスメヤー層も多くなり、over-wet な状態になりやすいものと考えられる。

歯科治療における主な修復対象はう蝕であるが、このような場合、罹患歯質を除去後のいわゆるう蝕の影響を受けた象牙質 (caries-affected dentin) が被着面となる。このう蝕の影響を受けた象牙質においては、二次的にハイドロキシアパタイトの結晶が象牙細管に沈着しているため、象牙質からの水の浸透はほとんどないと考えられる。しかし、象牙質を切削すると必ずスメヤー層が形成されることから、今後さらに all-in-one adhesive の接着性に及ぼすスメヤー層の影響について検討する必要がある。

本研究では、厚いスメヤー層が形成された象牙質と all-in-one adhesive との接着界面において、water channel や空隙形成が生じることが明らかとなった。このような現象は接着能力に大きな影響を与える可能性があり、今後の検討課題とする必要があると思われる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 野 英 彦

副 査 教 授 亘 理 文 夫

副 査 助 教 授 加 我 正 行

学 位 論 文 題 名

Voids Formation along the Bonding Interface between a Smear Layer Surface and All-in-One Adhesives

(スマヤー層が形成された象牙質と all-in-one adhesive との
接着界面における空隙形成)

審査は亘理、加我および佐野審査委員の3名により合同で実施し、学位申請者に対して提出論文の内容および関連する学科目について口頭試問により行われた。

以下に提出論文の要旨と審査の内容を記す。

学位申請者は歯質接着性材料である all-in-one adhesive システムを用い、象牙質接着界面を超微細形態学的にスマヤー層の変化とともに検討した。材料は4℃蒸留水中にて保存した27本のヒト抜去小白歯を用いた。厚みの異なるスマヤー層を有する象牙質に3種類 all-in-one adhesive システムにてメーカー指示に従い接着処理・光照射を行った後、コンポジットレジンを一層積層し光硬化させた。各試料を37℃蒸留水中に24時間保存後、各試料を固定、エタノール上昇系列にて脱水を行い、エポキシ樹脂に包埋した。85nmの超薄切片を作製し、接着界面の超微細構造を加速電圧200kVにてTEM観察した。また各接着界面における adhesive resin 層の厚みならびにスマヤー層の厚みを画像解析プログラムにて測定した。

以上の方法によって得られた観察結果は#180で切削した被着面の場合、adhesive resin 層の接着界面付近に直径1~10 μ mの空隙が多数観察された。さらに象牙細管から空隙につながる“water channel”が確認された。#600で切削した場合には、1種のシステムでは接着界面において空隙が観察された。#2000で切削した場合は、空隙は観察されなかった。各接着システムにおける adhesive resin 層と残留スマヤー層の厚みは、耐水研磨紙の番手が大きくなるとともにいずれの材料においても各厚みは減少した ($p < 0.05$)。

all-in-one adhesive resin は多くの水やアセトンなどの溶媒を含有している。通常、これらの水や溶媒は adhesive resin 塗布後の静止時間中やその後のエアブローに

より排除されなければならない。adhesive resin 層内に空隙が観察されたことは、メーカー指示のエアブローでは不十分であったことが推測される。乾燥させた象牙質や硬化したコンポジットレジンを用いた以前の研究においては、all-in-one adhesive を塗布・硬化させても接着界面に空隙は観察されなかった。したがって、このような空隙は象牙質に含まれる水が関与した“void formation”と考えられる。その証拠に#180 耐水研磨紙による被着面では、象牙細管に起因した“water channel”が観察されている。

本研究では、耐水研磨紙の番手が上がり切削面に形成されるスミヤー層が薄くなるにつれ、残留スミヤー層が減少する結果を得た。all-in-one adhesive system では、主成分として用いた機能性（酸性）モノマーの働きにより被着面の脱灰が生じる。これらの酸性モノマーは従来の接着操作に用いられたリン酸などと比較して脱灰力は低く、スミヤー層を完全に除去できないと考えられる。実際、本研究で#180 の耐水研磨紙で切削した場合、#600 や#2000 の場合と比べて厚い残留スミヤー層が観察された。一方、#180 切削による被着面の場合では、接着界面に多くの空隙が観察された。スミヤー層には水が含まれている可能性があり、その厚みが大きくなると接着界面に存在する水も増えると考えられる。このような接着界面では、all-in-one adhesive resin 中に元々含まれる水や溶媒、上記の象牙質より浸透してきた水にスミヤー層中の水が加わり、over-wet な状態になると推測される。特に厚いスミヤー層が形成された場合は、脱灰されずに残留するスミヤー層も多くなり、over-wet な状態になりやすいものと考えられる。

本研究では、厚いスミヤー層が形成された象牙質と all-in-one adhesive との接着界面において、water channel や空隙形成が生じることが明らかとなった。このような現象は接着能力に大きな影響を与える可能性があり、今後の検討課題とする必要があると思われる、としている。

学位申請者に対して論文内容に関連する質問が行われた。主な質問を以下に記す。

1. 象牙質接着界面に空隙ができる原因としての水の由来に関して
2. all-in-one adhesive システムに含まれる酸性モノマーの経時的作用について
3. スミヤー層の厚みの違いによる接着力への影響
4. う蝕の影響のある象牙質への臨床的対処法

これらの質問に対し、それぞれ適切な回答が得られ、all-in-one adhesive システムと象牙質接着界面において、スミヤー層と空隙の関連性を超微細形態学的に検討し、初めて明らかにしたことに対して評価された。さらに学位申請者は様々な角度から、all-in-one adhesive システムと象牙質接着界面に関して実験を重ねており、将来の展望についても評価された。

したがって、学位申請者は博士（歯学）の学位授与に相応しい者と認められた。