

学 位 論 文 題 名

# ワンボトル接着性レジンの象牙質接着性

## 学位論文内容の要旨

近年、操作ステップを簡略化し、操作時間を可及的に短くすることを目的としたワンボトルセルフエッチングシステムが開発され、臨床で広く使用されている。そこで本研究では、5種類のワンボトル接着性レジンシステム (S<sup>3</sup>BOND, AQ Bond Plus, G-BOND, Absolute, iBond) の象牙質に対する接着性を評価した。レジン・象牙質接着試験片を作製し接着強さを微小引張接着性試験 (Microtensile bond test) で比較した。また、破断面の状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、硝酸銀染色による接着界面のナノリーケージ解析を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて行い、接着性能を評価した。

### 材料と方法

#### 1. 被検歯

矯正治療のため抜去したヒト小臼歯を患者の同意を得て実験に供した。

#### 2. 微小引張接着性試験 (Microtensile Bond Test)

象牙質被着面に各レジンシステムをメーカーの指示通りに接着させ、さらにコンポジットレジンで積層充填したものをレジン・象牙質接着試験片とした。接着操作後、試験片を37°C蒸留水に24時間保管した。試験片を被着面が約0.9mm<sup>2</sup>になるよう低速精密切断機を使用して各レジンシステム17本から22本の角柱型試料を作製した。試料を材料試験機に装着し、微小引張接着性試験を行った。統計処理はOne-way ANOVA および Fisher's PLSD test にて有意水準5%で行った。各試料数は、

#### 3. 破断面のSEM観察

引張試験終了後、破断したレジン側および象牙質側の試料を固定後、脱水、化学乾燥、白金蒸着を施し、破断面をSEMを用いて観察した。

#### 4. 接着界面のTEM観察

ナノリーケージ形成状態を観察する為にアンモニア硝酸銀染色を施しTEM観察を行った。試料は象牙質からの水分の及ぼす影響を調べるため被着体として象牙質および硬化したコンポジットレジンの2種類の実験群を設定した。

#### 5. 従来型レジンシステムとの比較

ワンボトルシステムとの比較のため、ツーボトル・セルフエッチングシステムを使用して、上記と同様な試料作製から、微小引張接着性試験、SEM、TEM観察を行った。

### 結果

接着強さは、接着操作24時間後で全てのシステムが50MPa以下であったことから従来型のシステムと比較して接着強さの向上は認められなかった。具体的にはAQ Bond Plus (43.0±11.8 MPa)、S<sup>3</sup>BOND (39.5±11.5 MPa)、次にG-BOND (30.7±11.4 MPa)、さらにiBond (17.8±15.4 MPa) およびAbsolute (14.3±5.0 MPa)と有意差のある3つのグループに分かれた。SEM およびTEM観察の結果から、樹脂含浸層は比較的緻密な構造を呈していた。しかし多量に含有する水や溶媒の影響によりボンディングレジン層に顕著なナノリーケージ、ウォーターツリーおよび水分小滴が形成されていた。

## 考察

1. 従来型レジンシステムと比較するとワンボトル接着性レジンシステムでは接着機能の向上は達成されていないことが示された。しかし、操作ステップ・時間の短縮については、機能向上が認められた。
2. ボンディングレジン層に多数のナノリーケージが認められたが、接着時に起こるボンディングレジン層の象牙質からの水分吸引がナノリーケージ形成に大きく関与していることが、本実験における被着体の象牙質およびコンポジットレジンとの比較から明らかとなった。セルフエッチングシステムにおいては酸性モノマーが象牙質を脱灰する機能を有効にする為に、プライマーまたはボンディング材内に水分の含有が必要である。さらに油脂成分であるレジンモノマーと水の相分離を防ぐこと、ならびに象牙質内へのレジンの浸透を高めることを目的としてアセトンやエタノールなどの溶媒が必要とされる。このような組成が1つのボトルに配合された為、メーカーの指示通りの接着操作を行っても油脂成分以外の成分が残留し、親水性の状態のままであることが水分の吸引の原因である。また、TEM 観察では、接着強さに有意差のある3つのグループで樹脂含浸層でのウォーターツリーの発生の様式において差が観察された。
3. SEM 観察では、ボンディングレジン層には著しいリーケージが観察されたが、しかし、ワンボトルセルフエッチングシステムにより形成される樹脂含浸層は従来型ツーステップセルフエッチングタイプと同様程度の緻密さを呈していた。TEM 観察ではマイルドな酸性モノマーの脱灰様式により樹脂含浸層に硬組織の結晶が観察され、SEM およびTEM 観察によりスミアプラグや管周象牙質が脱灰されずに残留していた。
4. コンポジットレジンに被着体とした場合でも G-Bond にはマイクロサイズの水分小滴は観察されることから、ボンディング材に内在するレジンモノマーと水の相分離により形成されていることが証明された。しかし、他のシステムにおいても、コンポジットレジンに被着体とした場合、ナノサイズのスポット状の硝酸銀染色がボンディングレジン内に認められたことから、程度の差はあっても相分離がナノリーケージ形成に関与していることが推測された。一方、ツーステップタイプのセルフエッチングシステムにおいては、プライマー処理に使用するレジン組成は酸性モノマーの象牙質脱灰機能向上のため親水性が高いが、その後使用するボンディング材は水分や溶媒の含有量が少なく相分離を引き起こしにくい。この疎水性レジンにより被覆されたボンディングレジンおよび樹脂含浸層の接着構造に対する象牙質細管からの水の吸引は本実験で使用したワンボトルタイプのレジンシステムと比較すると極めて少なかった。
5. 本実験の TEM 観察においても全てのワンボトルシステムにおいて樹脂含浸層直下に約数  $\mu\text{m}$  の電子密度が低く、硝酸銀好染性な過脱灰層が観察された。ワンボトルシステムの親水性は過脱灰という悪影響を接着構造内に引き起こす。これは過度に含有する水および溶媒がレジンの不完全な重合を惹起し、レジン塗布・光照射後の未重合酸性モノマーが緩慢に象牙質脱灰を継続する現象である。
6. TEM 観察においてボンディング材とコンポジットレジン境界部に接着操作時に空気中の酸素の影響を受け重合阻害された未重合モノマー層が特異的に観察された。従来型のレジンシステムの TEM 観察においては、このような未重合層は接着界面内に稀に観察される程度であったが、ワンボトルシステムにおいては多くの TEM 試料において容易に観察された。  
このことから、ワンボトルシステムは従来型システムと比較して水分吸収、酸素などにより重合を阻害されやすい性質を有することが示唆された。

## 結論

1. ワンボトル接着性レジンシステムの接着強さは接着操作 24 時間後で 50 MPa 以下であった。
2. ボンディングレジン層に特徴的な多数のナノリーケージが観察された。
3. 被着体がコンポジットレジンの場合にはナノリーケージの形成が極めて少なかった。
4. G-BOND に形成される水分小滴はボンディング材に内在するレジンと水の相分離によるものが主であった。
5. ボンディング材内のナノリーケージ形成量は従来型レジンシステムより極めて多かった。  
これはワンボトルシステムの親水性が原因で、ボンディングレジン重合率が低下した結果であると考えられる。このようにボンディングレジン層に顕著に形成されるナノリーケージは接着界面における水分侵入の経路となり、水分侵入の経路が経時的に拡大し、ボンディングレジン加水分解が起こり、接着構造の長期耐久性低下の要因となることから、ボンディングレジン成分の疎水性を高める必要性が示唆された。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 八 若 保 孝  
副 査 教 授 佐 野 英 彦  
副 査 教 授 亘 理 文 夫

学 位 論 文 題 名

## ワンボトル接着性レジンの象牙質接着性

審査は、審査担当者の時間的都合により、八若、亘理と申請者の出席の下にまず行われ、日をかえて、佐野と申請者によって行なわれた。双方ともまず最初に申請者に提出論文の概要の説明を求め、次いでその内容および関連分野について試問を行った。

審査論文の概要は以下のとおりである。

近年、操作時間の短縮と、操作ステップを簡略化しテクニックセンシティブティの排除を目的としたワンボトルセルフエッチングシステムが開発され、臨床で広く使用されている。そこで本研究では、市販の5種類のワンボトル接着性レジシステム（セルフエッチング）を用い、上記の利点と、ボンディング材に求められる象牙質接着強さと長期耐久性が両立しているか評価した。レジ・象牙質接着試験片を作製し、24時間（コントロール）、100、200、300日間経過後に接着強さを微小引張接着性試験で比較した。また、破断面の状態を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、アンモニア硝酸銀染色による接着界面のナノリーケージ解析を透過型電子顕微鏡（TEM）にて行い、接着性能を評価した。接着強さは、接着操作24時間後で全てのシステムが50MPa以下であることから従来型のシステムと比較して接着強さの向上は認められなかった。100日経過後の微小引張接着性試験では各レジシステムとも接着強さが有意（ $p < 0.05$ ）に低下し約10-20MPaの値となり、さらに200日、300日経過後では全てのレジシステムが約10MPa前後に低下した。

SEMおよびTEM観察の結果から、ワンボトルレジシステムの樹脂含浸層はスミア層を包含したコラーゲン線維、象牙質硬組織、レジによる比較的強固な複合体により形成されているためナノリーケージは比較的少ない特徴を有していた。しかし、多量に含有する水や溶媒の影響によりボンディングレジ層に顕著なナノリーケージ、ウォーターツリーおよび水分小滴が形成されていた。ボンディングレジ層のリーケージ形成の原因はボンディング材に含有するモノマーと水の相分離および接着時の象牙細管からボンディングレジ層への水分吸収によって起こると考えられた。

水中浸漬による経時的変化は接着強さだけでなく、電子顕微鏡による破断面観察によっても確認された。100日以上経過した試料においてのSEM像では、ボンディングレジ層のリーケージは24時間後と比べてさらに進み隣在するバブルが繋がって大きくより明確になった。また、ボ

ンディングレジンとコンポジットレジンの接着界面付近でコンポジットレジンに含有するフィラーの脱落およびフィラーとマトリックス間のギャップ形成が観察された。これらはワンボトルシステムの親水性が原因で、ボンディングレジンの重合率が低下し、水分浸入の経路が経時的に拡大し、ボンディングレジンの加水分解が起こった結果であると考えられた。

このようにボンディングレジン層に顕著に形成されるナノリーケージは接着界面における水分浸入の経路となり、接着構造の長期耐久性低下の要因となることから、ボンディングレジン成分の疎水性を高める必要性が示唆された。

口頭試問では、本論文の内容とそれに関連した学問分野について質疑応答がなされた。

主な質問事項は、

①硝酸銀水溶液による染色について

②観察されたSEM像について

1)樹脂含浸層について

2)破断面の詳細について

3)観察された破断面に対する見方(解釈)について

4)破断における破壊様式について

③water treeと接着強さの関係について

④one bottle typeと2 step typeの違いについて

1)微小漏洩について

2)接着強さの経時的変化について

⑤接着界面の経時敵変化とその要因について

1)多泡性の増加(水分小滴の数の増加)について

2)個々の水分小滴の大きさの増大について

⑥樹脂含浸層について

1)長期保存例での破断面の性状と接着強さについて

2)樹脂含浸層の状態(滑沢か凹凸か)について

3)樹脂含浸層の状態と水分小滴との関係について

4)樹脂含浸層の状態と接着強さについて

⑦technique sensitivityについて

⑧接着強さにおける樹脂含浸層の役割について

⑨UDMA系とbis-GM系の違いによる影響について

1)疎水性の違いについて

2)長期保存例での違いについて

⑩one bottle typeの改善すべき点について

⑪今後の展望について

などであり、これらの質問に対し申請者から適切かつ明快な回答が得られた。実験手技についても詳細を熟知しているおり、申請者が関連する分野について幅広い知識を有していることが明らかになった。さらに本研究の発展を見据えた今後の展望について、ならびに発展に必要となる研究についての具体的な提示が申請者から示された。

以上のことから、審査担当者全員が、本研究が学位論文に十分に値し、申請者は博士(歯学)の学位を授与するのに十分な学識・資質を有しているものと認めた。