

学位論文題名

4-META/MMA-TBB レジンの象牙質接着に対する
次亜塩素酸ナトリウムとプラチナナノコロイドの影響

学位論文内容の要旨

【緒言】 近年宮本らの開発したプラチナナノコロイド (Colloidal Platinum Nanoparticles; CPN) は、粒径約 2 nm のプラチナ粒子の全周をクエン酸ナトリウムでコーティングすることでコロイド化された機能性素材である。CPN は、高い還元作用と触媒機能を持ち、活性酸素を抑える働きがあることが報告されている。

また、次亜塩素酸ナトリウムのレジン系歯科接着材料の象牙質接着に与える悪影響についても多々報告されている。これに対して、次亜塩素酸ナトリウム処理による酸化作用で著しく低下した象牙質接着強さが、アスコルビン酸を処理すると、その還元作用により回復するという報告がある。

そこで我々は、プラチナナノコロイドの持つ強い還元作用に着目し、4-META/MMA-TBB レジンの象牙質接着において、次亜塩素酸ナトリウム処理後にプラチナナノコロイドを処理した場合の接着性の評価を行うこと、並びに 4-META/MMA-TBB レジンの象牙質接着に、プラチナナノコロイドがどのような影響を与えるかを検討した。

【材料と方法】 材料はヒト抜去臼歯 59 本、スーパーボンド C&B (サンメディカル)、歯面処理材としてスーパーボンド表面処理材・グリーン (以下 10-3 水溶液と記す)、5% 次亜塩素酸ナトリウム (以下 NaOCl と記す)、プラチナナノコロイド (以下 CPN と記す) である。

ヒト抜去臼歯 45 本の健全象牙質を露出し、#600 の耐水性研磨紙で 1 分間研磨した。歯面処理として、10-3 水溶液で 5 秒間酸処理を行う前後に、CPN、10% CPN、NaOCl、NaOCl 処理後 CPN を各 1 分間処理した。コントロールは 10-3 水溶液での酸処理のみとし、全 9 種類、各 5 本ずつ歯面処理を行った。20 秒水洗・乾燥後、スーパーボンド C&B (4-META/MMA-TBB レジン) を筆積み法にて塗布し、PMMA ブロックを圧接した。硬化後、37 度水中に 24 時間保存し、各グループから無作為に 3 本ずつ取り出し、接着強さの測定を微小引張試験により行った。微小引張試験後の破断面を走査型電子顕微鏡 (以下 SEM と記す) にて観察した。

各グループ残り 2 本の試料は、Isomet にて接着界面に垂直な厚さ約 1mm のスライスを切り出し、研磨し、1 mol/l の塩酸に 30 秒、NaOCl に 5 分浸漬し、水洗乾燥後 SEM にて観察した。

象牙質処理面観察のために、14 本のヒト抜去臼歯の象牙質スライスを作製した。600 番の耐水性研磨紙で研磨後、上記の 9 種類の歯面処理に加え、研磨のみ、研磨後酸処理せずに CPN、10% CPN、NaOCl、NaOCl 処理後 CPN 処理という歯面処理を行い、水洗後乾燥せずに 2.5% グルタルアルデヒド固定液に浸漬し、エタノール系列脱水後に HDMS 処理し、乾燥後 SEM にて観察した。

【結果】 微小引張試験による象牙質接着強さは、コントロール群(18.36MPa)、NaOCl処理群(酸処理後:20.2MPa, 酸処理前:16.12MPa)、NaOCl処理後にCPNを処理した群(酸処理後:20.56MPa, 酸処理前:20.58MPa)の接着強さの間に有意な変化は認められなかった。しかし、NaOClを処理せずにCPNを処理したときの接着強さは、通常の接着操作を行ったコントロール群に比べ約2倍上昇した(酸処理後:42.18MPa, 酸処理前:38.22MPa)。また、CPNを10%に希釈して象牙質歯面処理に使用した群も、コントロール群に比べ有意に高い接着強さを示した(酸処理後:26.75MPa, 酸処理前:31.36MPa)。また、CPNやNaOClの処理が酸処理前の群と酸処理後の群の間に有意差は認められなかった。

接着界面の観察結果では、低倍率(500倍)において酸処理前にCPNもしくは10%CPNを処理したグループに、レジンタグが極めて長く、密集して観察された。酸処理後にCPNもしくは10%CPNを処理したグループにおいても、コントロールに比べ長いレジンタグが認められた。高倍率(3000倍)においては、各グループ間に大きな差は認められず、樹脂含浸層は約 $2\mu\text{m}$ の厚さであった。

象牙質処理面観察の結果、CPNもしくは10%CPNを処理した試料において特徴的に、管間象牙質が滑らかな像に観察された。NaOClを処理した試料ではコラーゲン線維が明瞭に露出した像が観察されたが、その後CPNを処理した試料では、管間象牙質が平滑になっている像が認められた。

【考察】 本研究では、最新のナノテクノロジーによって生み出された機能性素材である、CPNを象牙質面に処理することで、4-META/MMA-TBBの象牙質接着強さが著しく向上することを示した。また、NaOCl処理後の象牙質にCPNを処理しても、アスコルビン酸を処理した時のように象牙質接着強さが向上するという現象は見られなかった。原因として考えられるのは、まず、CPNが還元性を発揮する前にNaOClや 10^{-3} 水溶液と化学的に反応し効果を発揮できない可能性や、またはアスコルビン酸がNaOClを処理した象牙質に対し、接着強さを向上させるメカニズムが、酸化還元作用のみならず、アスコルビン酸自体にNaOCl処理による象牙質のダメージを補う要素、もしくは象牙質接着強さ向上に寄与する要素がある可能性などが考えられる。また、CPN単独処理をした場合、原液を使用しても、10倍希釈したものを使用しても、接着強さがコントロールに比較し著しく向上したのに対し、NaOClを処理した後にCPNを処理したものでは接着強さの向上は認められなかったことを考えると、NaOClがCPNの象牙質接着性向上効果を妨げたのではないかと考えられる。

接着界面のSEM観察では、CPNを処理した群に、コントロール群に比べて長いレジンタグが観察された。特に、CPNを酸処理前に処理した群にその所見は顕著であった。このことから、CPNは、4-META/MMA-TBBレジンの象牙細管内への浸透を助長する働き、もしくは重合を向上させる働き、あるいはその両方の機能をもつことが予想される。

象牙質処理面観察においては、酸処理後にCPNを処理した群と、NaOCl処理後にCPNを処理した群で管間象牙質に現れていたコラーゲン線維の上に、何らかの層が乗っているような、滑らかな像が観察された。このことは、 10^{-3} 水溶液処理もしくはNaOCl処理で露出したコラーゲン繊維とCPNが反応し、滑らかな像を呈する層を形成しているのではないかと考えられる。

現段階においては、CPNが4-META/MMA-TBBレジンの象牙質接着強さを向上するメカニズムは不明な点が多い。今後の課題として、さらなる形態学的観察とともに、プラチナの所在の確認のため、象牙質処理面の表面分析や接着界面の組成分析が必要である。また、臨床応用へむけての課題は多く、まず、CPNの生体適合性の検討を行うこと、CPNの濃度、塗布時間、洗浄時間などの臨床応用への条件を決め

ることなどが挙げられる。また、他のレジジン系接着材料への CPN の応用も視野に入りたい。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 野 英 彦
副 査 教 授 川 浪 雅 光
副 査 教 授 亘 理 文 夫

学 位 論 文 題 名

4-META/MMA-TBB レジンの象牙質接着に対する 次亜塩素酸ナトリウムとプラチナナノコロイドの影響

審査は審査担当者が一同に会して約 1 時間半かけて行った。まず申請者に本論文の概要の説明を求め、口頭試問形式で提出論文の内容及び関連分野について試問した。申請者は論文の概要を以下のように説明した。

【緒言】4-META/MMA-TBB レジンの象牙質接着は、次亜塩素酸ナトリウム処理によって著しく阻害され、次亜塩素酸ナトリウムによって低下した接着強さがアスコルビン酸の還元作用によって回復することが報告されている。我々は、最新のナノテクノロジーによって生み出された機能性素材であるプラチナナノコロイド (Colloidal Platinum Nanoparticles ; CPN) が強い還元作用を持つことから、4-META/MMA-TBB レジンのヒト象牙質接着において次亜塩素酸ナトリウムを処理した場合の CPN の影響を調べ、4-META/MMA-TBB レジンの象牙質接着に及ぼす影響を調べた。

【材料と方法】ヒト抜去臼歯の健全象牙質を#600 の耐水性研磨紙で 1 分間研磨した。歯面処理として、10%クエン酸・3%塩化第二鉄水溶液(10⁻³ 水溶液) で 5 秒酸処理の前後に、CPN, 10%に希釈した CPN, 次亜塩素酸ナトリウム, 次亜塩素酸ナトリウム処理後に CPN を各 1 分間処理し、スーパーボンド C&B (4-META/MMA-TBB レジン) を接着した。接着強さの測定を微小引張試験により行った。微小引張試験後の破断面と、接着界面、ならびに象牙質処理面の観察を走査型電子顕微鏡で観察した。また、研磨象牙質、10⁻³ 水溶液で酸処理した群、10⁻³ 水溶液酸処理後 CPN を処理した群、10⁻³ 水溶液で酸処理後次亜塩素酸ナトリウムを処理した群、10⁻³ 水溶液での酸処理、次亜塩素酸ナトリウム処理後に CPN を処理した群、以上 4 群に対して、X 線光電子分光法(XPS) による表面分析を行った。

【結果・考察】微小引張り試験の結果、コントロール群、次亜塩素酸ナトリウ

ム処理群, 次亜塩素酸ナトリウム処理後に CPN を処理した群の接着強さの間に有意な変化は認められなかった. しかし, 次亜塩素酸ナトリウムを処理せずに CPN を処理したときの接着強さは, 通常の接着操作を行ったコントロール群に比べ約 2 倍上昇した. また, CPN を 10% に希釈して象牙質歯面処理に使用した群も, コントロール群に比べ有意に高い接着強さを示した. また, CPN の処理が酸処理前の群と酸処理後の群の間に有意差は認められなかった. このことから, プラチナナノコロイドは 4-META/MMA-TBB レジンの象牙質接着強さ向上に寄与することが考えられる. また, 次亜塩素酸ナトリウム処理を行った象牙質に対して CPN を処理した群では, 象牙質接着強さの向上が見られなかったことから, 次亜塩素酸ナトリウム処理の影響でプラチナナノコロイドが効果を発揮できなかった可能性がある.

接着界面の走査型電子顕微鏡観察の結果, CPN を処理した試料にレジンタグが長く観察された. 象牙質処理面観察の結果, CPN を処理した試料の表面が平滑な一層に観察されるという特徴的な所見を得た. 両結果から, プラチナナノコロイドと象牙質表面で何らかの反応が起こっている可能性, 並びにプラチナナノコロイドが 4-META/MMA-TBB レジンの重合を向上させた可能性が考えられる.

XPS による表面分析では, 10⁻³ 水溶液で酸処理後 CPN を処理した群の象牙質表面にはプラチナが存在しているのに対し, 次亜塩素酸ナトリウム処理後に CPN を処理した群の象牙質表面ではプラチナの存在が認められなかった. このことから, 4-META/MMA-TBB レジンの象牙質接着において, プラチナナノコロイドが接着強さ向上に寄与するにはプラチナが象牙質表面に残存することが重要であることが考えられる. また, そのためにはコラーゲン線維の存在が重要であることが考えられる.

各審査委員が行った主な質問は, 以下の通りである.

- 1) 微小引張試験の試料差について.
- 2) スーパーボンド C&B の物理的性質について
- 3) プラチナナノコロイドの構造と性質について.
- 4) 接着強さ向上におけるプラチナナノコロイドの役割について.
- 5) 微小引張試験における破断の部位と, 樹脂含浸層の関連について.
- 6) 本研究の今後の方向性について.

これらの質問に対して, 論文申請者から明快な回答と説明が得られ, さらに今後の研究の発展性についても明確な計画を持っていると判定した.

審査委員は全員, 本研究が学位論文として十分値し, 申請者が歯学博士の学位を授与される資格を有するものと認めた.