

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19592213
 研究課題名（和文） ワンボトル・ワンステップボンディング材の歯質接着システムの構築
 研究課題名（英文） Tooth adhesive bonding system of one-bottle one-step Building

研究代表者
 藤田 光（FUJITA KOU）
 日本大学・松戸歯学部・助手
 研究者番号：00147737

研究成果の概要：ワンボトル・ワンステップボンディング材は、リン酸基またはカルボキシル基を有する酸性モノマー、親水性モノマーおよび多官能性モノマーから構成され、ハイドロキシアパタイトの脱灰、象牙質コラーゲンのプライミングおよびボンディングを同時に行なえる材料である。ボンディング材と歯質との相互作用を ^{13}C NMR 法で検討し、相互作用の強さと歯質に対するレジンの接着強さとの関係を明らかにし、ボンディング材中に含まれる酸性、親水性および多官能性モノマーの加水分解安定性を検討した。

交付額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 1,500,000 | 450,000 | 1,950,000 |
| 2008年度 | 2,000,000 | 600,000 | 2,600,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,500,000 | 1,050,000 | 4,550,000 |

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：保存治療系歯学

キーワード：セルフエッチングプライマー、加水分解安定性、 ^{13}C NMR、変質、接着耐久性

1. 研究開始当初の背景

コンポジットレジン修復において、ワンステップボンディング材の接着システムは、操作が簡便で安定した接着強さが得られることから広く用いられている。

現在市販されているワンボトル・ワンステップボンディング材には、分子内にリン酸基またはカルボキシル基を有する酸性モノマー、親水性モノマー（HEMA）および多官能性モノマーから構成され、歯質成分であるハイドロキシアパタイトの脱灰、象牙質コラーゲンのプライミングおよびボンディングを同時に行

なえる材料である。

しかし、ワンステップボンディング材を購入してから保管する時間が長くなると、ワンステップボンディング材で処理した象牙質に対するレジンの接着強さは低下していることが報告されていた。

2. 研究の目的

本研究では、市販されているワンボトル・ワンステップボンディング材と歯質との相互作用の詳細を ^{13}C NMR 法で検討した。

ワンボトル・ワンステップボンディング材 クリアフィルトライエスボンド(クラレメディカル)中に含まれる酸性、親水性および多官能性モノマーの加水分解安定性を核磁気共鳴法(NMR法)で解析し検討した。それとともに、ボンディング材の劣化が歯質に対するレジンの接着強さに及ぼす影響も検討した。

3. 研究の方法

3-1 ^{13}C NMR の試料の調製

1) ワンボトル・ワンステップボンディング材クリアフィルトライエスボンド(クラレメディカル)水溶液中にハイドロキシアパタイトまたは象牙質粉末を懸濁し、NMR の試料とした。

2) クリアフィルトライエスボンド(クラレメディカル)を、40 恒温槽に所定時間保管し、NMR の試料とした。

3-2 ^{13}C NMR スペクトルの測定

1) コンポジットレジンの接着システムであるクリアフィルトライエスボンドの ^{13}C NMR スペクトルをハイドロキシアパタイトまたは象牙質共存で測定し、分子内カルボキシル基カルボニルカーボンの化学シフトを求め、そのシフト差からボンディング溶液中のカルボキシル基によるハイドロキシアパタイトまたは象牙質の脱灰の様相を検討した。

2) クリアフィルトライエスボンド水溶液を 40 恒温槽に所定時間保管した後、 ^{13}C NMR スペクトルを測定し、ボンディング材(MDP, 4-MET または HEMA) 中に含まれるメタクリレートモノマーの加水分解による変質を調べた。さらに、MDP, 4-MET または HEMA の加水分解安定性について検討した。なお、 ^{13}C NMR の測定には、EX-270 スペクトロメーター(JEOL)を用い、測定は 25 で行った。

3-3 歯質に対するレジンの圧縮せん断接着強さの測定

1) 試験体の作製

新鮮ウシ前歯象牙質およびエナメル質に #1000 耐水ペーパーにて研磨した処理面に、

ワンボトル・ワンステップボンディング材として、クリアフィルトライエスボンド(クラレメディカル)を塗布し、20 秒間作用させ、5 秒間エアブローした後、10 秒間照射(XL-3000, 3M)した。その後、処理象牙質表面に直径 2mm、高さ 2mm のポリエチレンリングを固定し、その後ただちに、リング内にクリアフィル AP-X ペーストを充填し、30 秒間照射して試験体を作製した。なお、試験体はそれぞれの条件につき 10 個作製した。

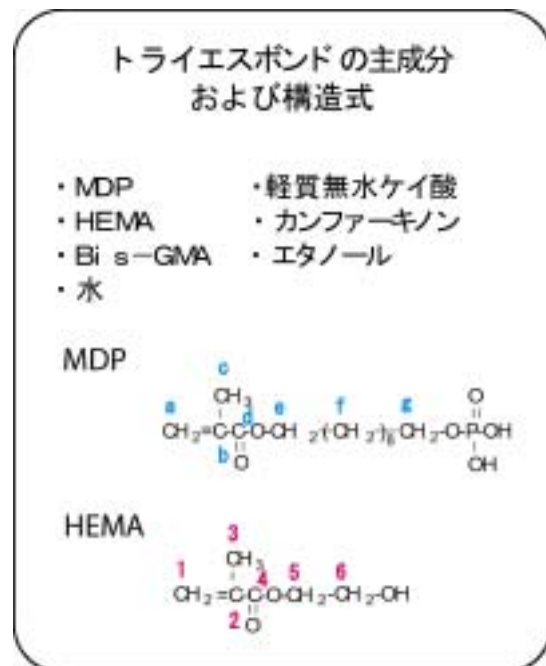
2) 圧縮せん断接着強さの測定

上記方法で作製した試験体を室温に 5 分間放置した後、37 水中に浸漬した。24 時間後、接着試験用アタッチメントを備えた万能試験機(TG-5KN, ミネベア社TM)に試験体をセットし、圧縮速度 1mm/min の条件で象牙質、またはエナメル質に対するレジンのせん断接着強さを測定した。

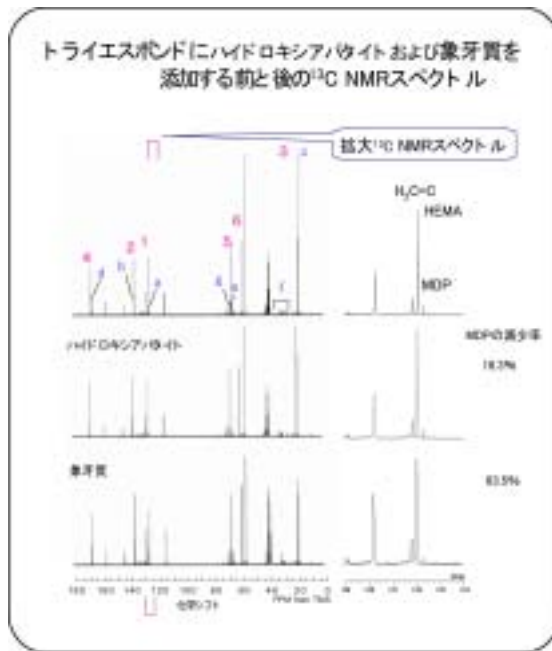
4. 研究成果

1) クリアフィルトライエスボンドとハイドロキシアパタイトまたは象牙質とを相互作用させ、ボンディング材の上澄み液の ^{13}C NMR スペクトルを測定し、酸性モノマーと歯質成分との相互作用の詳細について検討した結果

クリアフィルトライエスボンドの主成分および構造式を表に示す。



クリアフィルトライエスポンドにハイドロキシアパタイトまたは象牙質を添加する前と後の¹³C NMR スペクトルを図に示す。



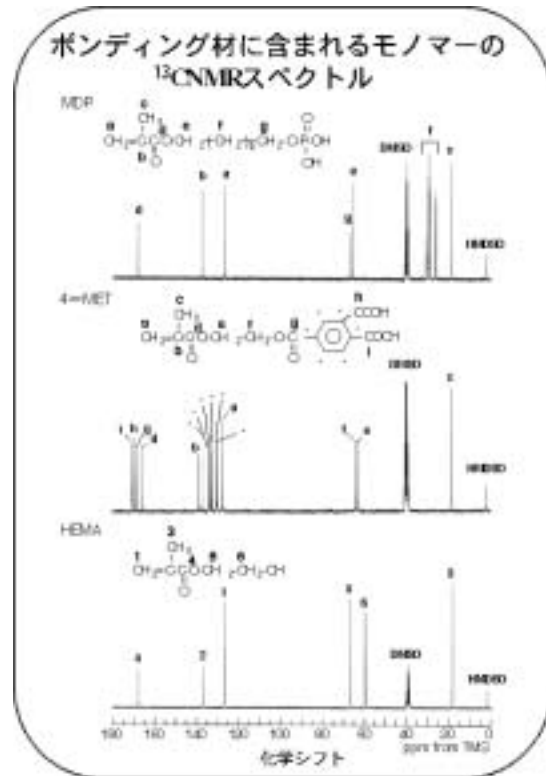
上段は歯質成分添加前、中段はハイドロキシアパタイト添加後、下段は象牙質添加後である。右側には、クリアフィルトライエスポンドのビニル基メチレン領域の¹³C NMR スペクトルを示した。

ここで、125.95 ppm 付近に検出される NMR ピークは HEMA 分子内ビニル基メチレンカーボンに帰属され、125.65 ppm 付近に観測される NMR ピークは MDP 分子内ビニル基メチレンカーボンに帰属された。

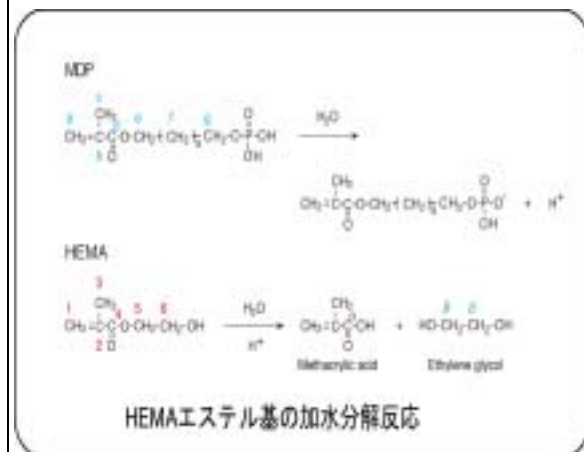
クリアフィルトライエスポンドにハイドロキシアパタイトまたは象牙質を添加し、両者を相互作用させると、MDP のビニル基メチレンに帰属される NMR ピークの相対強度は減少し、その減少率はハイドロキシアパタイトで 16.3%、象牙質では 63.5%であった。これは、MDP が歯質アパタイトを脱灰し、ボンディング材に不溶性のカルシウム塩を生成して析出したためと考えられる。

2) ワンボトル・ワンステップボンディング材中に含まれる酸性、親水性および多官能性モノマーの加水分解安定性を核磁気共鳴法 (¹³C NMR 法) を用いて調べ、共にボンディング材の劣化が歯質に対するレジンの接着強さに及ぼす影響を検討した結果

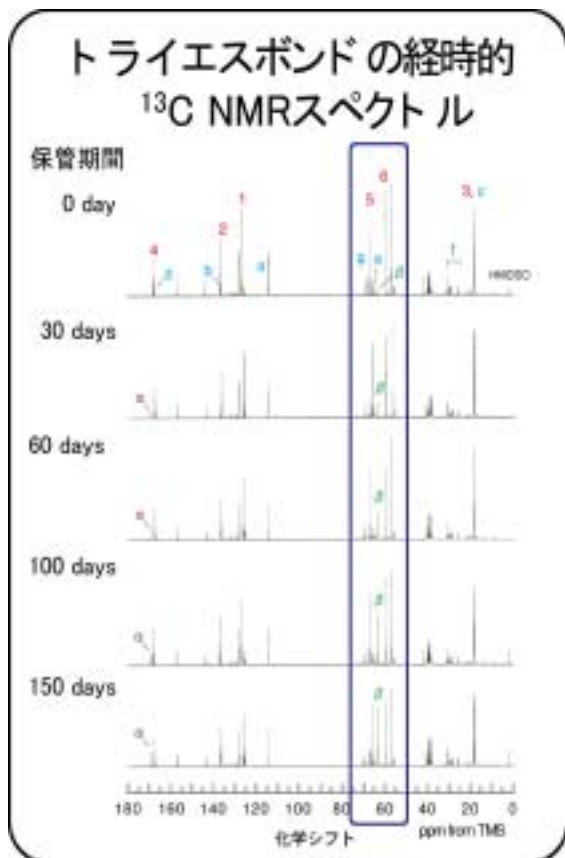
ボンディング材に含まれるモノマーの NMR のスペクトルおよび HEMA のエステル基の加水分解反応を図に示す。



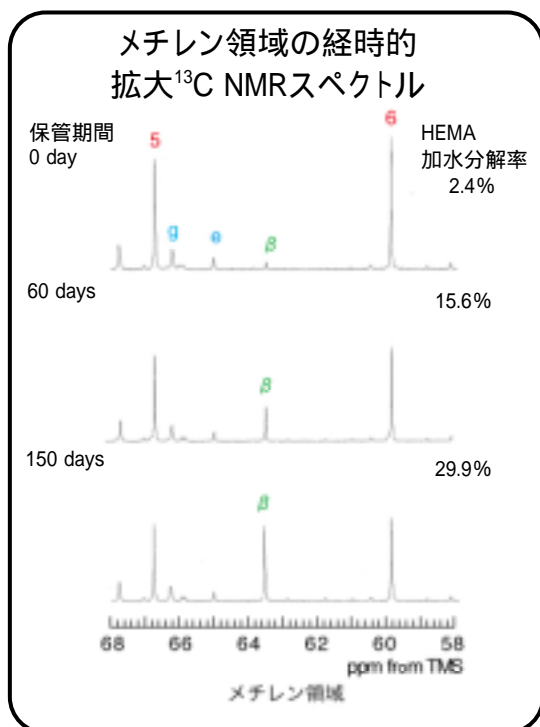
クリアフィルトライエスポンドを 40 恒温槽に保管すると、HEMA のエステル基が加水分解し、その分解産物としてメタクリル酸、エチレングリコールが生成されることがわかった。



トライエスポンドの経時的¹³C NMR スペクトルおよびメチレン領域の拡大¹³C NMR スペクトルを図に示す。

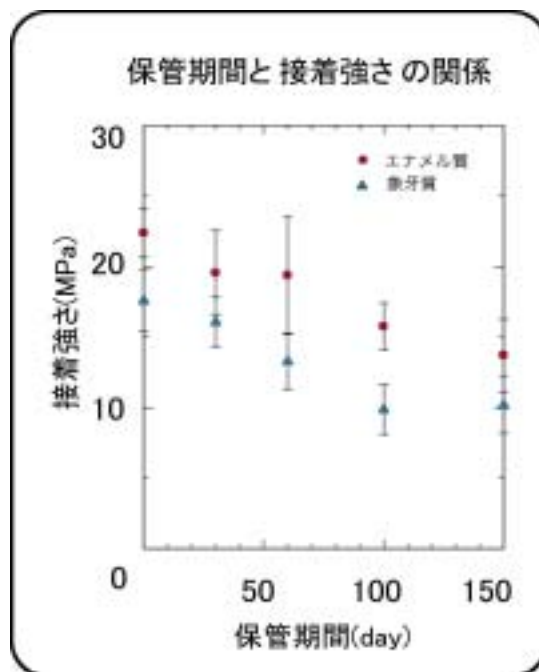


トリエスポンド水溶液を 40 に保管すると、メタクリル酸のカルボキシル基カルボニルカーボンおよびエチレングリコールのメチレンカーボンに帰属される NMR ピーク強度が見られ、保管時間が長くなるに従い増大した。これは HEMA のエステル基が加水分解し、メタクリル酸およびエチレングリコールが生成されたと考えられる。

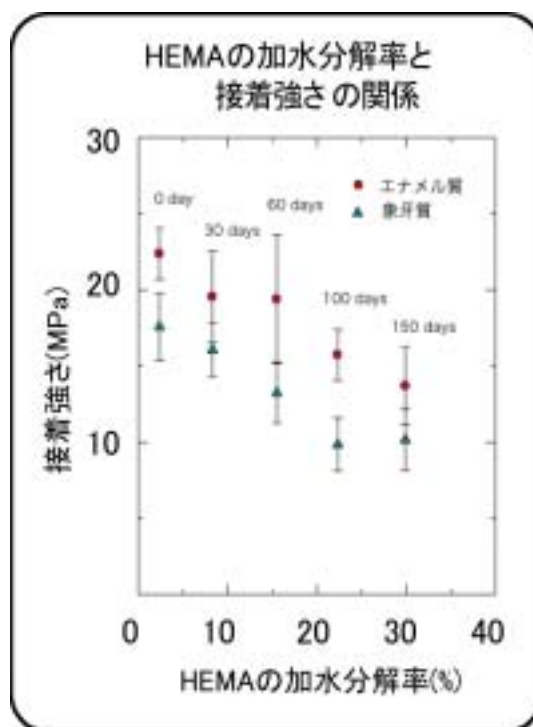


3) トリエスポンドの圧縮せん断接着強さの結果

トリエスポンドの保管期間と接着強さの関係および HEMA の加水分解と接着強さの関係を図に示す。



エナメル質の接着強さは、保管時間 0 日が 22MPa、保管時間が長くなるに従い接着力は低下し、150 日では 14MPa まで低下した。また象牙質では 0 日が 18MPa で時間と共に低下し、150 日では 10MPa まで低下した。これは MDP の脱灰によって露出し象牙質コラーゲンの HEMA によるプライミング効果が低下したためで、その結果レジンの接着強さが低下したと考えられる。



これは MDPの脱灰によって露出した象牙質コラーゲンのHEMAによるプライミング効果が低下するとともに、重合に預からないエチレングリコールがボンディング材層内に存在するため、象牙質に対するレジンの接着強さにおいて保管期間が長くなると低下したものと考えられる。

また、ボンディング材がエタノールで希釈されているため、MDPのリン酸基の電離が抑制されたためでもある。

以上の結果から、MDPのリン酸基の電離の程度が歯質アパタイトの脱灰能、および加水分解安定性に影響を及ぼすことがわかった。

以上のことから、ワンボトル・ワンステップボンディング材中にハイドロキシアパタイトまたは象牙質粉末を懸濁し、両者を相互作用させた後上澄み液の核磁気共鳴スペクトル（溶液）を測定すると、ボンディング材とハイドロキシアパタイトまたは象牙質との相互作用の詳細を分子レベルで詳細に検討できるとともに、本研究では、ボンディング材による歯質の脱灰の様相を明らかにし、今後、加水分解安定性の高いボンディング材を分子設計することを ^{13}C NMR 法を用いて検討を行い、新しいボンディングシステムを開発していく予定である。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Effects of storage temperature on the shelf life of one-step and two-step self-etch adhesives
OPERATIVE DENTISTRY(2009)
Shen Ma, Kou Fujita, Nakajima, Norihiro, Nishiyama

〔学会発表〕(計 5 件)

トライエスボンドの歯質処理効果
第 127 回日本歯科保存学会学術大会
藤田(中島)光、石崎 勉、西山典宏、池見宅司
2007.11.8
岡山

Etching Efficacy of Tooth by One Step and Two Step Adhesives.
INTERNATIONAL DENTAL MATERIALS CONGRESS 2007
Nishiyama N, Ma S, Fujita K, Shibuya I, Nomura M, Ikemi T, Aida M, Nemoto K
2007.11.21
タイ・バンコク

1 液性ワンステップボンディング材の劣化について

第 51 回日本歯科理工学会学術講演会
馬 坤, 藤田 光, 谷本安浩, 早川 徹, 手島英貴, 池見宅司, 西山典宏
2008.4.26
鶴見大学記念館

Degradation of one step adhesives
86th IADR

Shen Ma, Kou Fujita, Hideki Teshima, Norihiro Nishiyama
2008.7.2
カナダ・トロント

ワンステップボンディング材の劣化について

第 130 回日本歯科保存学会学術大会
藤田(中島)光、Shen Ma、鈴木英明、西山典宏、池見宅司
2009.6.11
札幌コンベンションセンターSORA

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤田 光 (FUJITA KOU)
日本大学・松戸歯学部・助手
研究者番号：00147737

(2) 研究分担者

西山 典宏 (NISHIYAMA NORIHIRO)
日本大学・松戸歯学部・教授
研究者番号：90112953