

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 23 日現在

機関番号：32665

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25861813

研究課題名(和文) 界面科学的な歯質接着システムの化学的接着機構の解明

研究課題名(英文) Investigation of chemical bonding mechanism of dental adhesive systems from interfacial science perspectives

研究代表者

辻本 暁正 (TSUJIMOTO, Akimasa)

日本大学・歯学部・助教

研究者番号：10608409

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,800,000円

研究成果の概要(和文)：界面科学的な歯質接着システムの化学的接着機構の解明の研究として、歯質接着システムの歯質処理面およびその界面科学的性質がコンポジットレジンとの接着強さに及ぼす影響を検討した。その結果、歯質処理面の表面自由エネルギーは未処理面と比較して低い値を示し、製品の違いにより異なる値を示した。また、アドヒージブ表層の低重合層における電子供与性は、いずれの製品においてもこれを除去したものと比較して高い値を示した。これらの界面科学的性質はコンポジットレジンとの接着強さと相関を示した。このように、歯質接着システムの化学的接着機構の評価にあたっては、界面科学的観点からの検討が重要であることが示された。

研究成果の概要(英文)：This study investigated the chemical bonding mechanisms of dental adhesive systems from interfacial science perspectives.

First, the surface free energy of tooth treated with the self-etching adhesives was investigated. The surface free energies of the treated surface was different depending on the type of adhesives. The data suggested that surface free energy measurements might predict differences in the chemical bonding mechanisms of adhesive systems. Second, the surface free energy and bond strength of the self etch adhesives with and without an oxygen inhibited layer were investigated. The γ_s values and bond strength significantly decreased when the oxygen inhibited layer was removed. The results of this study indicated that the presence of an oxygen inhibited layer in self etch adhesives promoted higher bond strength. The results of these studies indicate that interface science analysis provides information about the chemical bonding mechanisms of dental adhesive systems.

研究分野：保存修復学

キーワード：界面科学 歯質接着システム 化学的接着機構

1. 研究開始当初の背景

接着は、2つの被着体が接着材である第3の物質を介して近接する現象であり、その技術は歯科医療と極めて密接な関係にある。接着技術は二次的な硬組織疾患の予防、歯と人工物との分子レベルでの一体化、最小限の侵襲治療による歯の延命など様々な効果をもたらしている。今日では、歯科接着技術の発展は歯科医療の向上に直結する非常に重要な要素となっている。

2. 研究の目的

近年、界面改質技術の進歩によって、物質表面を分子レベルで制御する手法を用いた化学的接着技術が発展している。これらの技術の歯科への導入は、長期的に安定した接着性を有する歯質接着システムの開発につながっている。しかし、歯質接着システムの化学的接着機構について正確に解析する評価法は、未だ確立されておらず、今後更なる接着性能の向上のため、新たな観点からの検討が望まれている。

そこで、歯質接着システムの化学的接着機構を界面科学的観点から表面自由エネルギーを指標として解明することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 表面自由エネルギーの測定

ウシ下顎前歯歯冠部を常温重合レジンに包埋し、エナメル質あるいは象牙質の平坦面をSiCペーパーの#600まで研磨を行い、被着面とした。アドヒーズ処理面の界面科学的性質を検討するため、被着面に対しシングルステップアドヒーズを塗布した後、アセトンおよび精製水で洗浄した試片を製作した。また、アドヒーズ表層の低重合層における界面科学的性質を検討するため、被着面に対してシングルステップアドヒーズを塗布した後、光照射した低重合層を有する試片およびアドヒーズ表層の低重合層をエタノール綿で除去した試片を製作した。これらの試片を全自動接触角計(DM500, 協和界面科学)に静置し、表面自由エネルギーが既知である液体の接触角を測定し、得られた接触角から拡張Fowkesの理論式を用いて、表面自由エネルギーを算出した。

(2) 接着強さの測定

接着試験に際しては、表面自由エネルギー測定用試片と同様に製作した試片に対し、内径2.4mmのUltradent接着試験用モールドを固定し、コンポジットレジンを填塞し、光照射を行い、これを接着試験用試片とした。これらの接着試験用試片は、照射直後から37℃精製水中に24時間保管した後、万能試験機(Type 5500R, Instron)を用いて、クロスヘッドスピード毎分1.0mmの条件で剪断接着強さを測定した。また、接着試験後の破断試片については、その破壊形式の判定を行った。

(3) SEM観察

コンポジットレジンと歯質との接合界面について、通法に従ってフィールドエミッシ

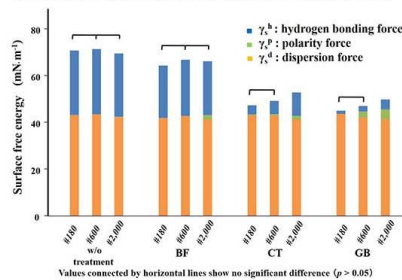
ョン型SEM(ERA-8800FE, エリオニクス)を用いて、その接合状態を観察した。

4. 研究成果

(1) アドヒーズ処理面の界面科学的性質の検討

シングルステップアドヒーズ処理面の表面自由エネルギーは、未処理歯面と比較して有意に低い値を示し、製品の違いにより異なる値を示した。また、表面粗さの異なる歯質に対するシングルステップアドヒーズの表面自由エネルギーは、製品による影響は認められないものの、その成分は異なる値を示した。シングルステップアドヒーズの機能性モノマーは歯質表層の水酸基と化学的に結合し、疎水性の塩を形成するとされている。このことから、シングルステップアドヒーズ処理面においては、歯質表層に機能性モノマーによる化学的接着系が形成されたことにより、表面自由エネルギーが低下し、その値はその化学的結合の強さおよび反応性の違いに影響を受けた可能性が考えられた。

Influence of surface roughness on surface free energy of dentin



(2) アドヒーズ処理面における表面自由エネルギーと接着強さの相関性の検討

アドヒーズ処理面の表面自由エネルギーは製品により異なるものの、接着強さは製品の違いによる影響は認められなかった。また、接着試験後の破壊形式の観察からは、歯質の表面粗さが小さくなるにつれて、凝集破壊が増加する傾向を示した。このように、接着強さの評価とは別に、表面自由エネルギーを指標として検討することによって、その接着機構の一端を明らかにすることが可能であった。

(3) アドヒーズ表層の低重合層における界面科学的性質の検討

アドヒーズの表層低重合における電子供与性は、いずれの製品においてもこれを除去したものと比較して有意に高い値を示した。このように、アドヒーズ表層の低重合層は電子供与性が高いことに加えて、界面拡散層として機能することで、コンポジットレジンとの接着性を向上させるものと考えられた。

(4) アドヒーズの表層低重合層の表面自由エネルギーと接着強さの相関性の検討

シングルステップアドヒーズの接着強さは、コンポジットレジンとの接着において、アドヒーズの電子供与性に影響を受けた。また、歯質接着システムの電子供与性は、製

品の種類および接着システムの違いに影響を受け、特に化学重合型レジンとの接着を阻害することが明らかとなった。このことは、アドヒーズ中の機能性モノマー由来の水素イオンがレジンペースト中の重合開始材のひとつであるアミンと反応することによって電荷イオン錯体が形成され、重合硬化反応を阻害した可能性が考えられた。

Influence of the oxygen-inhibited layer of single step adhesives on surface free-energy parameters

Adhesive	Oxygen inhibition	γ_s	γ_s^{dW}	γ_s^{dD}	Acid component	Base component
BF	Present	37.6 (0.9)	37.6 (0.9)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	34.2 (2.0)
	Absent	41.2 (1.6)	38.0 (0.4)	3.2 (1.6)	0.1 (0.1)	25.0 (1.0)
GB	Present	35.5 (0.5)	35.5 (0.5)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	56.6 (1.8)
	Absent	45.0 (1.0)	39.8 (0.4)	5.2 (0.9)	0.3 (0.1)	22.2 (1.7)
CT	Present	37.5 (0.6)	37.5 (0.6)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	35.0 (2.3)
	Absent	46.5 (0.7)	39.5 (0.4)	7.0 (0.5)	0.7 (0.5)	17.5 (1.0)

Unit: mN·m⁻¹. Values in parenthesis are standard deviations (n = 5).

Values connected by vertical line indicate no significant difference (P > 0.05).

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 13 件)

- ① Yokokawa M, Rikuta A, Tsujimoto A, Tsuchiya K, Shibasaki S, Matsuyoshi S, Miyazaki M. Influence of methyl mercaptan on the repair bond strength of composites fabricated using self-etch adhesives. *Eur J Oral Sci* 2015, 123, 46-52. Doi: 10.1111/eos.12164. 査読有
- ② Ishii R, Tsujimoto A, Takamizawa T, Tsubota K, Suzuki T, Shimamura Y, Miyazaki M. Influence of surface treatment of contaminated zirconia on surface free energy and resin cement. *Dent Mater J* 2015, 34, 91-97. Doi: 10.4012/dmj.2014-066. 査読有
- ③ Shimizu Y, Tsujimoto A, Furuichi T, Suzuki T, Tsubota K, Miyazaki M, Platt JA. Influence of light intensity on surface free energy and dentin bond strength of core build-up resins. *Oper Dent* 2015, 40, 87-95. Doi: 10.2341/13-283-L. 査読有
- ④ 白土康司, 植田宏章, 金沢智恵, 平井一孝, 辻本暁正, 高見澤俊樹, 宮崎真至. ウォームエアブローが HEMA 未含有シングルステップアドヒーズのエナメル質接着性に及ぼす影響. *接着歯学* 2014, 57, 555-562. Doi: 10.11471/shikahozon.57.555. 査読有
- ⑤ 大塚詠一朗, 辻本暁正, 土屋賢司, 植田宏章, 金沢智恵, 平井一孝, 瀧本正行, 川本 諒, 高見澤俊樹, 宮崎真至. グラスアイオノマーセメントの表面処理条件がコンポジットレジンとの接着性に及ぼす影響. *日歯保存誌* 2014, 57, 325-332. Doi: 10.11471/shikahozon.57.325. 査読有
- ⑥ 辻本暁正, 鈴木崇之, 佐藤愛子, 寺井里沙, 高橋史典, 川本 諒, 坪田圭司, 高

見澤俊樹, 宮崎真至. バルクフィルコンポジットレジンの機械的諸性質. *日歯保存誌* 2014, 57, 2, 162-169. Doi: 10.11471/shikahozon.57.162. 査読有

- ⑦ Yamaji A, Tsujimoto A, Asaoka T, Matsuyoshi S, Tsuchiya K, Takamizawa T, Miyazaki M. Effect of oxygen inhibition in two-step self-etch systems on surface free energy and dentin bond strength with a chemically cured resin composite. *J Oral Sci* 2014, 56, 201-207. Doi: 10.2334/josnusd.56.201. 査読有
 - ⑧ Miyazaki M, Tsujimoto A, Tsubota K, Takamizawa T, Kurokawa H, Platt JA. Important compositional characteristics in the clinical use of adhesive systems. *J Oral Sci* 2014, 56, 1-9. Doi: 10.2334/josnusd.56.1. 査読有
 - ⑨ 田村ゆきえ, 高橋史典, 角野奈津, 川本諒, 辻本暁正, 山路 歩, 坪田圭司, 黒川弘康, 宮崎真至. 試作 S-PRG フィラー含有レジン系仮封材の辺縁封鎖性の研究. *日歯保存誌* 2013, 56, 193-199. 査読有
 - ⑩ 安藤 進, 市野 翔, 村山良介, 辻本暁正, 鈴木崇之, 宮崎真至, 日野浦光. 洗口剤がウシエナメル質の衝突摩耗性に及ぼす影響. *接着歯学* 2013, 31, 167-174. 査読有
 - ⑪ Shiratsuchi K, Tsujimoto A, Takamizawa T, Furuichi T, Tsubota K, Kurokawa H, Miyazaki M. Influence of warm air-drying on enamel bond strength and surface free-energy of self-etch adhesives. *Eur J Oral Sci* 2013, 121, 370-376. Doi: 10.1111/eos.12061. 査読有
 - ⑫ Yamaji A, Koga K, Tsujimoto A, Shimizu Y, Tsubota K, Takamizawa T, Miyazaki M. Influence of oxygen inhibited layer on dentin bond strength of chemical-cured resin composite. *Eur J Oral Sci* 2013, 121, 497-503. Doi: 10.1111/eos.12077. 査読有
 - ⑬ Otsuka E, Tsujimoto A, Takamizawa T, Furuichi T, Yokokawa M, Tsubota K, Miyazaki M. Influence of surface treatment of glass-ionomers on surface free energy and bond strength of resin composite. *Dent Mater J* 2013, 32, 702-708. Doi: 10.4012/dmj.2013-117. 査読有
- [学会発表] (計 22 件)
- ① Tsujimoto A, Takamizawa T, Miyazaki M, Latta MA. Bonding performance of universal adhesive systems: Influence of surface free energy characteristics. IADR, 2015年3月12日, Boston, Mass, USA.
 - ② 高見澤俊樹, 辻本暁正, 坪田圭司, 古市哲也, 黒川弘康, 金沢智恵, 宮崎真至, 細谷由美子, MA Latta. セルフエッチシステムの象牙質接着疲労耐久性. *接着歯*

- 学会, 2014年12月13日, ニチイ学館神戸ポートピアアイランドセンター, 兵庫県神戸市.
- ③ 吉田ふみ, 陸田明智, 辻本暁正, 植田宏章, 平井一孝, 柴崎 翔, 宮崎真至. 酸蝕歯モデルを用いた接着システムの歯質接着性. 接着歯学会, 2014年12月13日, ニチイ学館神戸ポートピアアイランドセンター, 兵庫県神戸市.
- ④ 辻本暁正, 鈴木崇之, 土屋賢司, 植田宏章, 金沢智恵, 平井一孝, 高見澤俊樹, 宮崎真至. 試作ユニバーサル接着システム (GBU-500) の基本的接着性能. 日歯保存学会, 2014年10月30日, 山形テルサ, 山形県山形市.
- ⑤ 横川未穂, 高見澤俊樹, 辻本暁正, 遠藤肇, 飯野正義, 鈴木崇之, 柴崎 翔, 宮崎真至. セルフアドヒーシブセメントの耐摩耗性について. 日歯保存学会, 2014年10月30日, 山形テルサ, 山形県山形市.
- ⑥ 遠藤 肇, 石井 亮, 佐藤愛子, 朝岡哲偉, 高見澤俊樹, 辻本暁正, 宮崎真至. セルフアドヒーシブの重合収縮挙動. 日歯保存学会, 2014年10月30日, 山形テルサ, 山形県山形市.
- ⑦ 竹中宏隆, 野尻貴絵, 柴崎 翔, 辻本暁正, 高見澤俊樹, 宮崎真至. 被着面の湿潤環境が自己接着性レジンセメントの硬化挙動および接着挙動に及ぼす影響. 日本歯科理工学会, 2014年10月4日, アステールプラザ, 広島県広島市.
- ⑧ 辻本暁正, 野尻貴絵, 佐藤愛子, 清水裕亮, 高見澤俊樹, 瀧川智義, 宮崎真至. 裏層用バルクフィルコンポジットレジンの基本的性質. 日歯保存学会, 2014年6月20日, びわ湖ホール, 滋賀県大津市.
- ⑨ 高見澤俊樹, 辻本暁正, 坪田圭司, 宮崎真至, バークマイヤー・ウェイン, マーク・ラタ. セルフエッチシステムのエナメル質接着耐久性. 日歯保存学会, 2014年6月20日, びわ湖ホール, 滋賀県大津市.
- ⑩ 石井 亮, 古宅真由美, 大塚詠一朗, 利根川雅佳, 辻本暁正, 宮崎真至, 天野 晋, 藤井清一. 試作レジンセメント (HPC-100) の基本的接着性能. 日歯保存学会, 2014年6月20日, びわ湖ホール, 滋賀県大津市.
- ⑪ 横川未穂, 辻本暁正, 大塚詠一朗, 飯野正義, 高見澤俊樹, 陸田明智, 宮崎真至. 湿潤環境がシングルステップアドヒーシブの接着耐久性に関する検討. 日大歯学会, 2014年5月18日, 日本大学歯学部大講堂, 東京都千代田区.
- ⑫ 野尻貴絵, 辻本暁正, 田村ゆきえ, 遠藤肇, 石井 亮, 坪田圭司, 升谷滋行, 宮崎真至. シングルステップアドヒーシブの接着耐久性に関する界面科学的検討. 日大歯学会, 2014年5月18日, 日本大学歯学部大講堂, 東京都千代田区.
- ⑬ Otsuka E, Tsujimoto A, Furuichi T, Nojiri K, Yokokawa M, Miyazaki M, Hinoura K, Platt JA. Glass-ionomers on surface-free energy and bond strength of resin composite. AADR, 2014年3月21日, Charlotte, NC, USA.
- ⑭ Takamizawa T, Barkmeier WW, Tsujimoto A, Scheidel DD, Latta MA, Miyazaki M. Effect of pre-etching on fatigue limits of self-etch adhesives. AADR, 2014年3月21日, Charlotte, NC, USA.
- ⑮ 辻本暁正, 市野 翔, 岩佐美香, 高見澤俊樹, 黒川弘康, 升谷滋行, 宮崎真至. リン酸エッチング時間がシングルステップアドヒーシブのエナメル質接着性に及ぼす影響. 接着歯学会, 2013年11月30日, 福岡県歯科医師会館, 福岡県福岡市.
- ⑯ 野尻貴絵, 瀧本正行, 井上直樹, 小倉由佳理, 辻本暁正, 安藤 進, 宮崎真至. 光強度の違いがシングルステップアドヒーシブの象牙質接着性に及ぼす影響. 接着歯学会, 2013年11月30日, 福岡県歯科医師会館, 福岡県福岡市.
- ⑰ 横川未穂, 飯野正義, 石井 亮, 辻本暁正, 陸田明智, 宮崎真至, 日野浦光. 湿潤環境がシングルステップアドヒーシブのエナメル質接着性に及ぼす影響. 接着歯学会, 2013年11月30日, 福岡県歯科医師会館, 福岡県福岡市.
- ⑱ 吉田ふみ, 陸田明智, 辻本暁正, 古市哲也, 野尻貴絵, 鈴木崇之, 寺井里沙, 宮崎真至. 酸蝕歯モデルを用いたシングルステップアドヒーシブの接着性. 接着歯学会, 2013年11月30日, 福岡県歯科医師会館, 福岡県福岡市.
- ⑲ 辻本暁正, 生方奈緒子, 竹中宏隆, 石井亮, 田村ゆきえ, 井上直樹, 高見澤俊樹, 宮崎真至. バルクフィルコンポジットレジンの機械的性質. 日歯保存学会, 2013年10月17日, 秋田県総合生活文化会館, 秋田県秋田市.
- ⑳ 白土康司, 高橋史典, 清水裕亮, 遠藤 肇, 辻本暁正, 坪田圭司, 宮崎真至. セルフエッチシステムの金属およびセラミックスへの接着耐久性. 日歯保存学会, 2013年6月27日, 福岡国際会議場, 福岡県福岡市.
- ㉑ 清水裕亮, 辻本暁正, 瀧本正行, 陸田明智, 坪田圭司, 升谷滋行, 宮崎真至. 光強度の違いがコア用レジンの歯質接着性に及ぼす影響. 日大歯学会, 2013年5月19日, 日本大学歯学部大講堂, 東京都千代田区.
- ㉒ 石井 亮, 大塚詠一朗, 小倉由佳理, 辻本暁正, 高見澤俊樹, 陸田明智, 宮崎真至. セラミックの唾液汚染がレジンセメントの接着性に及ぼす影響. 日大歯学会,

2013年5月19日, 日本大学歯学部大講堂, 東京都千代田区.

[図書] (計 2 件)

- ① 辻本暁正, 宮崎真至. クリニカル・アドバンス ストレスフリーを実現したユニバーサルタイプの接着システム 「G-プレミオボンド」. デンタルダイヤモンド社 2015, 142-147.
- ② 辻本暁正, 坪田圭司, 宮崎真至. オールセラミックス修復 成功するためのストラテジー 基礎と臨床応用. 医歯薬出版 2014, 121-140.

[産業財産権]

○出願状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
国内外の別 :

○取得状況 (計 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年月日 :
取得年月日 :
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

辻本 暁正 (TSUJIMOTO, Akimasa)

日本大学・歯学部・助教

研究者番号 : 10608409