

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2012

課題番号：20592218

研究課題名（和文）溶媒の残存による 1 ステップ型接着システムの劣化に関する総合的研究

研究課題名（英文）Study for degradation of 1-step adhesive systems affected by residual solvents

研究代表者

池田 考績（IKEDA TAKATSUMI）

北海道大学・大学院歯学研究科・助教

研究者番号：90222885

研究成果の概要（和文）：1 ステップ型接着システムの象牙質に対する接着性能と溶媒の残存の関係について検討を加えた。その結果、溶媒が多量に残存している条件および過度に溶媒を除去した条件で、接着性能の低下が認められた。最適な溶媒の除去条件は、材料によって異なった。また、1 ステップ型接着システムの接着耐久性を 20,000 回のサーマルストレスあるいは 12 か月の水中浸漬という 2 種の負荷を加えることにより検討した。その結果、サーマルストレスでは、有意な接着性能の低下は認められなかったが、水中浸漬では、低下し、その度合いは、接着システムによって異なっていた。

研究成果の概要（英文）：This study evaluated relationship between bonding performance of 1-step adhesive systems and residual solvent contained in the systems. Bond strengths of the systems were decreased in the both cases of so much residual solvent existed and too much solvent was removed. Optimal amount of the solvents differed in each systems.

In addition, bonding durability of the 1-step adhesive systems was also evaluated after 20,000 times of thermal cycling or 12 months of water storage. As the results of that, there was no statistical difference after thermal cycling. However, significant decrease in tensile bond strengths were observed after 12 months of water storage, and the decrease was differ in each adhesive systems.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009 年度	500,000	150,000	650,000
2010 年度	500,000	150,000	650,000
2011 年度	500,000	150,000	650,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・保存治療系歯学

キーワード：接着システム 溶媒 劣化 耐久性 1 ステップ型

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、これまで接着システムに含まれる溶媒の残存によりボンディング層

の重合が阻害されて接着性能が低下することを報告してきた。臨床ステップの簡略化に伴い、大量の溶媒を含有する 1 ステップ型接

着システムにおいては特に溶媒の除去が難しく、短・長期的な接着性能の低下が危惧される。本研究の目的は、1ステップ型接着システムの溶媒の除去率を変化させ、負荷（サーマルサイクル、pH サイクル）を加えた後、微小引張り試験、接着界面の超微細構造の観察、修復物周囲の脱灰度の定量、ボンディング層の変色の評価を行うことにより、1ステップ型接着システムの劣化を総合的に評価することである。

## 2. 研究の目的

(1) 3種の1ステップ型接着システムのエアードライ時間を変化させたときに、象牙質に対する微小引張り接着強さが影響を受けるかどうかを評価する。特に、従来検討されてきたエアードライ時間の短縮のみならず、過度の乾燥による影響についても検討を加える。

(2) 3種の1ステップ型接着システムの象牙質に対する微小引張り接着強さを、サーマルサイクリング20,000回の前後で測定し、それぞれのシステムの接着耐久性を評価する。

(3) 2種の1ステップ型接着システムと2種の2ステップ型接着システムの象牙質に対する微小引張り接着強さを、水中浸漬24時間、3か月、6か月、12か月で測定し、それぞれのシステムの接着耐久性を評価する。

## 3. 研究の方法

(1) 3種の1ステップ型接着システム(Easy Bond:EB, BeautiBond:BB, G-Bond plus:GBP)のエアードライ時間を、5, 10, 15, 20, 25, 30, 35秒と変化させ、象牙質被着面に応用して接着試料を作製した。24時間水中浸漬の後、クロスヘッドスピード 1 mm/min の条件で微小引張り試験を行った。統計処理は、各接着剤の引張り強さの最大値をコントロールとして、Dunnnett 法により有意水準5%にて行った。

(2) 3種の1ステップ型接着システム(CLEARFIL TRY-S BOND:TryS, BeautiBond:BB, MTB-200:MTB)を象牙質被着面に応用して接着試料を作製した。24時間水中浸漬の後(試料数28:サーマルサイクリングなし)、およびサーマルサイクリング20,000回負荷後(試料数:29)にクロスヘッドスピード 1mm/min の条件で微小引張り試験を行い、各システムの接着耐久性を評価した。引張り試験後の象牙質側破断面は、SEM(走査型電子顕微鏡)およびTEM(透過型電子顕微鏡)による観察を行った。

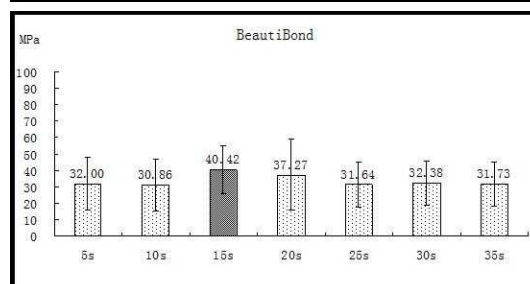
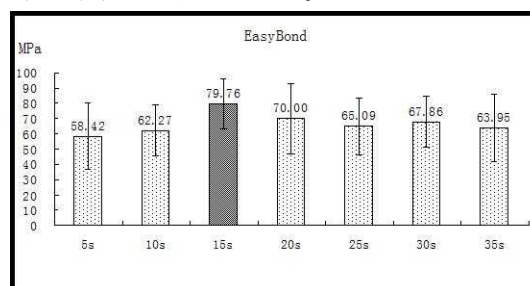
(3) 2種の1ステップ型接着システム(G-Bond plus: GBp, Easy Bond: EB)と2種の2ステップ型接着システム(Clearfil SE Bond: SE, Protect Bond: PB)の象牙質に対する微小引張り接着強さを、水中浸漬24時間、3か月、6か月、12か月でクロスヘッドスピード 1 mm/min の条件で微小引張り試験を行い、各システムの接着耐久性を評価した。測定しそれぞれのシステムの接着耐久性を評価する。

## 4. 研究成果

(1) エアードライ時間を、5, 10, 15, 20, 25, 30, 35秒と変化させたときの微小引張り強さを、材料毎に示すと、BBは、32.0, 30.1, 40.4, 37.3, 31.6, 32.4, 31.7 MPaであり、EBは、58.4, 62.3, 79.8, 70.0, 65.1, 67.9, 64.0 MPaであった。この2材料はエアードライ時間が15秒のときに、微小接着強さが最大となった。一方GBpでは、23.2, 35.0, 39.1, 42.3, 47.3, 29.8, 23.8 MPaであり、エアードライ時間が25秒のときに微小接着強さが最大となった。

何れの材料でも最適なエアードライ時間が存在したが、数値は材料により異なっていた。エアードライ時間が短い場合に、接着強さが低下する理由としては、接着材料に含まれる溶媒や水が十分に蒸散されずに残存し、接着剤の重合を阻害することが考えられる。材料によって微小接着強さが最大となるエアードライ時間が異なるのは、各材料の溶媒や水の含有比率、モノマーの構成、粘性等様々な要素が関連して影響していると推測される。

一方、エアードライ時間が長すぎる場合に接着強さが低下する理由については、溶媒が過度に失われることによって、接着材料の粘性が高くなり、重合度の低下をきたす、過度のエアードライによる酸素による重合阻害、過度のエアードライにより接着剤の層が薄くなる、等の考察が可能であった。



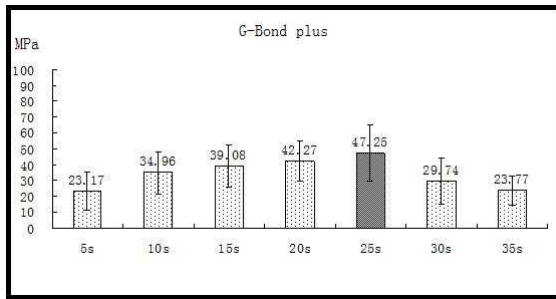


図1 3種接着剤の各エアードライ時間（秒）における微小引張り強さ(MPa)  
濃い灰色で示したエアードライ時間は、各接着剤の接着強さの最大値を示す

(2) 24時間水中浸漬の後（サーマルサイクリングなし）、およびサーマルサイクリング 20,000 回負荷後に微小引張り試験を行い、各システムの接着耐久性を評価した。

その結果、サーマルサイクリングなしでの MTB, TRY-S, BB の微小接着強さは、それぞれ 72.5, 64.8, 31.0MPa であり BB の接着強さは、他の2材料に比べて有意に低かった。サーマルサイクリング 20,000 回負荷後では、3材料の微小接着強さは、69.7, 58.7, 26.9 MPa であり、MTB > TRY-S > BB の順での統計学的有意差を認めた。また、それぞれの接着材料についてサーマルサイクリングなし、とサーマルサイクリング 20,000 回後での接着強さを比較したところ、3材料とも統計学的な有意差を認めなかった。

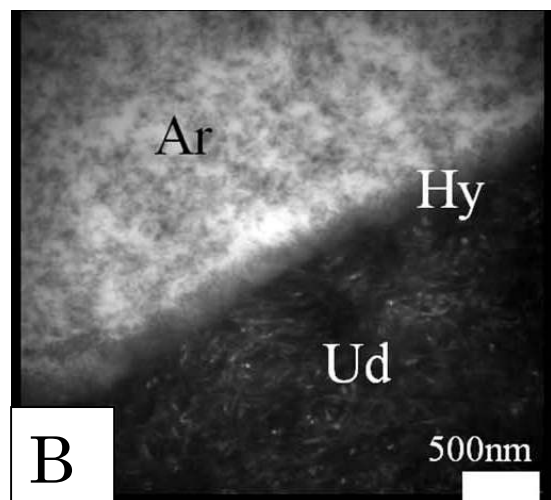
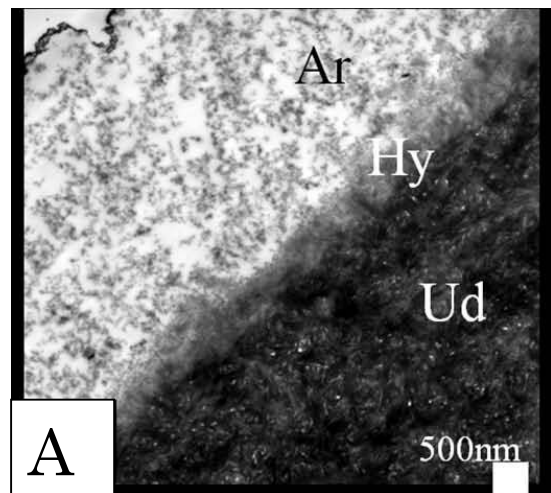
3材料ともサーマルサイクリングの前後で接着強さの低下は、認められなかったため、接着耐久性は良好であったと考えられる。しかしながら、サーマルサイクリングなしの条件では MTB と TRY-S 間で統計学的な有意差がなかったにもかかわらず、サーマルサイクリング後では、MTB の接着強さが TRY-S よりも有意に高かったことから、MTB の接着耐久性は TRY-S に比べて改善していると考えられる。改善している理由としては、二重結合を複数有する親水性の直鎖のモノマーを採用することによって、接着剤に含まれる HEMA の含有量を減らしたことが挙げられる。HEMA は強い親水性を有するモノマーであり、象牙質接着剤では重要な成分であるが、接着耐久性を損なうことが知られている。MTB の接着耐久性が向上していたもう一つの理由としては、新規に加えた重合触媒の効果によって、接着剤の重合度が高くなったと推測される。新規に加えた重合触媒は、接着剤において従来の触媒の効果が及びにくい親水性の部分に作用して、同部の重合度を高めると考えられる。

SEMによる接着破断面の観察では、接着強さが、高い試料では接着剤層内での凝集破壊が多く、接着強さが低い材料では接着界面と材料内での混合破壊が多く観察される傾向があった。TEMによる微細構造の観察では、サーマルサ

イクリングなしの条件では、MTBとTRY-Sに含まれるナノフィラーが接着剤層内に散在しているのが観察された。しかしながら、サーマルサイクリング後では、これらのフィラーは観察されなかった。サーマルサイクリングによるストレスと、水による加水分解がフィラー脱落の一因と考察される。MTB では、TRY-S に比べて親水性のモノマーの含有比率は低いのだが、それでもなお、フィラーの脱落を防ぎ得なかった、と考察される。

	MTB	TRY-S	BB
サーマルサイクリングなし	72.5(17.2) A n=28	64.8(14.2) A,B n=28	31.0(17.1) C n=28
サーマルサイクリング 2,000回負荷後	69.7(19.3) A n=29	58.7(12.9) B n=28	26.9(14.8) C n=28

図2 サーマルサイクリングの有無と微小引張り強さ  
同じ英文字は統計学的な有意差がないことを示す。(p>0.05)



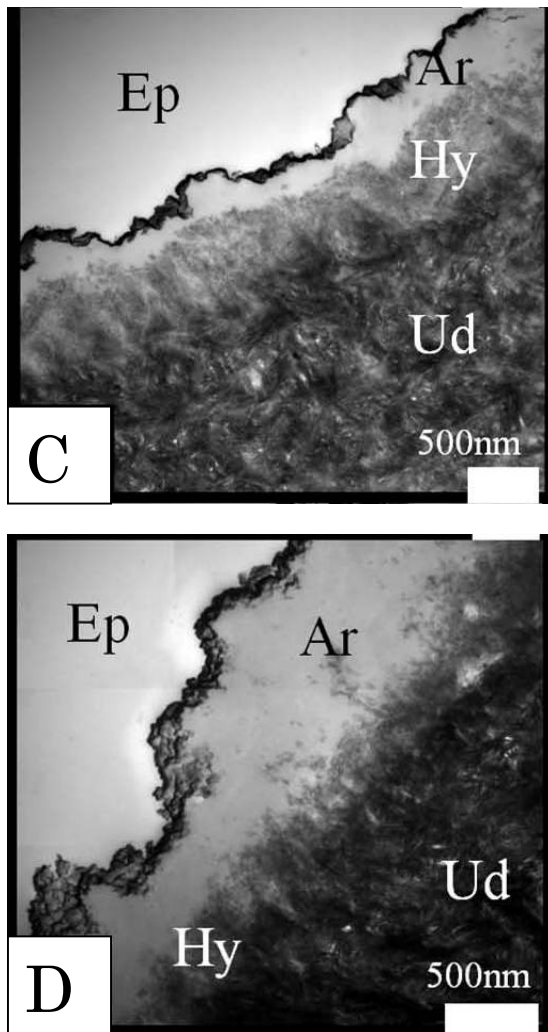


図3 サーマルサイクリングなし、と  
20,000回後の接着試料界面のTEM像

A:MTB, サーマルサイクリングなし  
B:TRY-S, サーマルサイクリングなし  
C:MTB, サーマルサイクリング 20,000 回後  
D:TRY-S, サーマルサイクリング 20,000 回後

Ep: エポキシ樹脂 Ar: 接着剤層  
Hy: ハイブリッドレイヤー  
Ud: 未脱灰象牙質

(3) 1ステップ型接着システムでは、EBの接着強さは、すべての水中浸漬期間において有意に低下した。GBpでは、12か月の水中浸漬後に有意な接着強さの低下が認められた。2種の2ステップ型接着システムでは、すべての水中浸漬期間を通じて、有意な接着強さの低下を認めなかった。

EBの接着耐久性が低かった理由については様々な考察が可能である。一つには、同材料が強い親水性を有するHEMAを含有するタイプの1ステップ型接着システムであるこ

とである。HEMAの存在により接着剤層は、親水性が増し、象牙質から水分や酵素の供給を受ける。この水分や酵素の働きにより、接着層を構成するレジンの未重合部分が抽出される、コラーゲン繊維の変性が起こる、無機成分のヒドロキシアパタイトが失われる、等の事象が起こることにより接着耐久性が低下したと考察される。

GBpの接着耐久性は、2ステップ型接着システムに比べると低かったが、同じ1ステップ型接着システムのEBに比べると高かったといえる。GBpは、強い親水性を有するHEMAを含有しておらず、EBに比べて接着剤層の親水性は低かったと考えられる。それ故に接着剤層でのレジン成分の抽出、コラーゲンの変性、ヒドロキシアパタイトの脱灰などの劣化が起こりにくかったものと考察される。

2種の2ステップ型接着システムでは、水中浸漬12か月による接着強さの低下は認められなかった。2ステップ型接着システムは1ステップ型接着システムに比べ、プライマーを塗布した後に疎水性のボンディング剤を塗布する、という特徴を有する。形成される接着剤層は、1ステップ型接着システムに比べてはるかに疎水性であり、このことが2ステップ型接着システムの接着耐久性が高かった理由と考察される。

#### 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2件)

① Shinichi KAKUDA, Jiale FU, Yasuko NAKAOKI, Takatsumi IKEDA, Toru TANAKA, Hidehiko SANO. Improved long-term bonding performance of an experimental all-in-one adhesive. Dental Materials Journal. 査読有. 2013 (accepted).

② Jiale FU, Feng PAN, Shinichi KAKUDA, Sharanbir K SIDHU, Takatsumi IKEDA, Yasuko NAKAOKI, Denis SELIMOVIC and Hidehiko SANO. The effect of air-blowing duration on all-in-one systems. 査読有, Dental Materials Journal 31(6), 2012, 1075-1081

[学会発表] (計2件)

①Fu Jiale. Bond durability of four contemporary self-etching systems. American Association of Dental Research. March 24, 2012. Tampa Convention Center, USA.

② Kakuda S. Long term bonding performance of contemporary and experimental self-etching adhesives. International Association of Dental Research. March 18, 2011. San Diego Convention Center, USA.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

池田 考績 (IKEDA TAKATSUMI)

北海道大学・大学院歯学研究科・助教

研究者番号：90222855

### (2) 研究分担者

井上 哲 (INOUE SATOSHI)

北海道大学・大学病院・講師

研究者番号：80184745

田中 享 (TANAKA TORU)

北海道大学・大学病院・講師

研究者番号：90179771