

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 17 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22592129

研究課題名（和文） ワンステップボンディング材の接着システムの構築

研究課題名（英文） Development of adhesive bonding system by one-step bonding

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（和文）：ワンステップボンディング材に配合されている酸性モノマーとハイドロキシアパタイトまたは象牙質とを反応させ、反応前後の ^{13}C NMR スペクトルの変化から、酸性モノマーと歯質成分との相互作用を検討した。またボンディング材に含まれるモノマーの変質におよぼす影響をせん断接着強さと ^{13}C NMR スペクトルを用いて検討した。その結果、G-Bond Plus に添加されている酸性モノマーの歯質アパタイトの脱灰量は、象牙質の方がハイドロキシアパタイトより高かった。また、歯質に対するレジンの接着強さは、ボンディング材中の 4-MET が保管期間と共に加水分解して変性し、接着強さが低下した。

研究成果の概要（英文）：Details in the interaction between the acidic monomer employed in G-BOND PLUS and tooth component were examined by comparing the changes in the ^{13}C NMR profiles obtained before and after reacted with hydroxyapatite and dentin particles using a ^{13}C NMR technique. It was concluded that the G-BOND PLUS, which exhibited greater demineralization ratio of tooth apatite, provided the enamel bond strength but not the dentin bond strength. The bond strength of resin to the dentin seemed to decrease when 4-MET in the G-Bond Plus was altered by hydrolysis in response to the prolonged storage period.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011 年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1020,000	4,420,000

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：ワンステップボンディング材、 ^{13}C NMR、加水分解、脱灰、歯質接着性、

1. 研究開始当初の背景

近年、接着操作の簡便化を図る目的で、ワンボトル・ワンステップボンディング材が開発され、市販されて臨床応用されている。また、それ以上の確実な接着性能を発揮させるために改良も進められている。しかし、ボン

ディング材に配合されている酸性モノマーと歯質との相互作用の詳細については未だ不明な点が多い。

現在ワンボトル・ワンステップボンディング材で処理したエナメル質および象牙質表面の SEM 観察、処理したエナメル質および象牙

質に対するコンポジットレジンの接着強さの測定、ならびにレジン/歯質接着界面の SEM 観察などが行われている。しかし、ワンボトル・ワンステップボンディング材による歯質の脱灰量は極めてわずかであるため、SEM 観察だけでその作用機構を解明できる情報を得ることは困難であり、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について分子レベルで検討した報告はほとんど見あたらないのが現状である。

そこでカルボキシル基またはリン酸基を有する機能性メタクリル酸モノマーからなるワンステップボンディング材において、接着性能を比較検討することにより長期接着安定性の優れたワンステップボンディング材を理論的に基礎的知見で収集し、 ^{13}C NMR スペクトル法を用いて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するに至った。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、ワンステップボンディング材と歯質アパタイトまたは象牙質とを水溶液中に共存させ、溶液の NMR を用いて ^{13}C NMR スペクトルを測定し、 ^{13}C NMR ピークの化学シフトの値から、メタクリル酸モノマーの分子構造が歯質アパタイトおよび象牙質との相互作用の強さに及ぼす影響を明らかにする。

ワンステップボンディング材、G-BOND PLUS に配合されている酸性モノマーとハイドロキシアパタイトまたは象牙質とを反応させ、反応前後における ^{13}C NMR スペクトルの変化から、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、さらに、酸性モノマーの脱灰率がエナメル質および象牙質のせん断接着強さに及ぼす影響を検討した。

(2) ワンステップボンディング材で処理した歯質に対するレジンの接着強さが低下する原因を検討することを目的として、G-BOND PLUS (GC) に含まれているモノマーの変質に及ぼす影響を長期間経時的に測定し、接着強さと核磁気共鳴法 (^{13}C NMR 法) を用いて検討した。

3. 研究の方法

(1) ワンステップボンディング材の NMR 試料の調整

G-BOND PLUS (GC) 2.00 g 中にハイドロキシアパタイト粉末 (HA200, 太平化学) または切削したウシ歯冠象牙質粉末を 0.40 g を懸濁し、10 分間振盪・攪拌した。その後、これらの懸濁液を遠心分離し、ボンディング材上澄み液の ^{13}C NMR スペクトルを測定した (図 1)。なお、NMR の測定には EX 270 スペクトロメーター (日本電子) を用いた。得られた NMR スペクトルから、G-BOND PLUS にリン酸エステル系モノマーとして添加されているモノマ

一のビニル基メチレンカーボンに帰属される NMR ピークと TEGDMA (トリエチレングリコールジメタクリレート) 分子内ビニル基メチレンカーボンの NMR ピークに対する相対強度を求め、その強度変化から歯質成分の脱灰量を算出した。

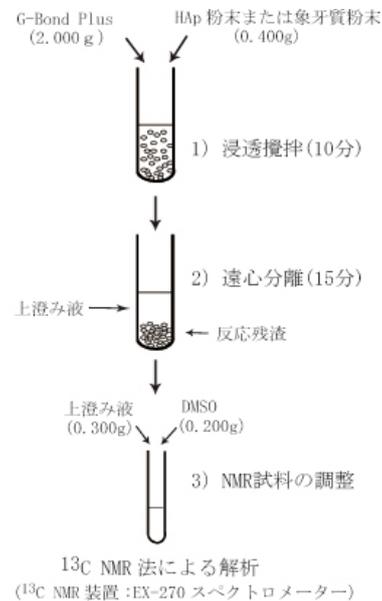


図 1 G-BOND PLUS による歯質脱灰量の測定方法

(2) せん断接着強さの測定

新鮮ウシ抜去前歯歯冠エナメル質および象牙質をモールドに即時重合レジンを包埋した後、エナメル質および象牙質表面を #1000 まで耐水性シリコンカーバイトペーパーにて研削し、被着面とした。被着体試料に内径 3.2 mm × 80 μm のテープを貼付し、接着面積を規定した。その開孔部に G-BOND PLUS を指示書に従って作用させ、エアブローを施し、照射を行った。その後、シリコンリングを試料表面に付着し、クリアフィル AP-X (クラレメディカル) シェード A3.5 を充填して 20 秒間照射を行い、試験体を作製した。

試験体を 37°C 水中に 24 時間浸漬した後、万能試験機 (TG-5KN, ミネベア) を用いてクロスヘッドスピード 1.0 mm/min の条件で、エナメルおよび象牙質に対するせん断接着強さを測定した。試料数は各々 10 とした。

(3) ワンステップボンディング材の保管

機能性モノマー (4-MET, メタクリル酸エステル) が主成分であるボンディング材 G-BOND PLUS (GC) を 40°C の恒温槽中に保管した。保管時間は 0, 1, 3, 7 および 14 週間とした。 ^{13}C NMR 法によるワンステップボンディング材の解析所定時間保管したワンステップボンディング材 300mg とジメチルスルホキシド (DMSO) 250mg を NMR 管に精秤し、振盪・攪拌

してNMRの試料とした。また、 ^{13}C NMRの測定はEX 270 スペクトロメーター（日本電子を用いた）。

4. 研究成果

(1) G-BOND PLUSの ^{13}C NMRピークの帰属

G-BOND PLUSの ^{13}C NMRスペクトルを測定し、ビニル基メチレンカーボン領域の ^{13}C NMRスペクトルを図2、上段に示した。

ビニル基メチレンカーボンに帰属されるNMRピークはG-BOND PLUSの ^{13}C NMRスペクトル上に5本検出され、G-BOND PLUSには分子構造の異なる5種類のメタクリル酸エステルモノマーが配合されていることがわかった。

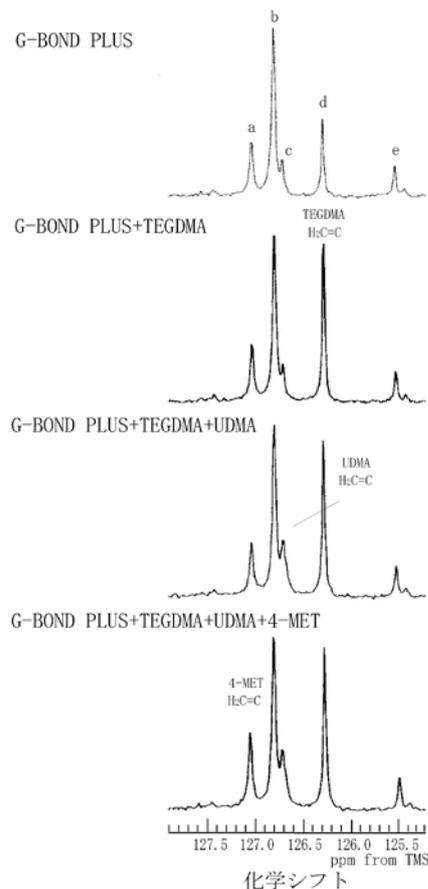


図2 G-BOND PLUSのカーボン核に帰属される成分の ^{13}C NMRスペクトル

G-BOND PLUSに配合されているモノマーのビニル基メチレンカーボンを帰属するため、歯科用レジ系材料のモノマーとして多用されている TEGDMA、UDMA、または 4-MET を G-BP にそれぞれ少量添加した場合のNMRスペクトルを測定した。図2の2段目にはG-BOND PLUSに TEGDMA を添加した場合のNMRスペクトル、3段目にはG-BOND PLUSに UDMA を添加した場合のNMRスペクトル、4段目にはG-BOND PLUSに 4-MET を添加した場合のNMRスペクトルを示した。

TEGDMA、UDMA、または 4-MET を G-BOND PLUS

に少量ずつ添加すると、G-BOND PLUS に配合されているそれぞれのモノマー濃度が上昇するため、NMRピーク“d”、“c”、“a”のNMRピーク強度（高さ）はそれぞれ増大し、NMRピーク“d”、“c”、“a”はそれぞれ TEGDMA、UDMA、および 4-MET のビニル基メチレンカーボンに帰属されることが明らかとなった。

G-BOND PLUSにハイドロキシアパタイトまたは象牙質を反応させ、得られた上澄み液のビニル基メチレンカーボン領域の ^{13}C NMRスペクトルを図3に示した。上段には歯質と反応させる前のG-BOND PLUSのNMRスペクトル、中段にはハイドロキシアパタイトと反応させた後のG-BOND PLUSのNMRスペクトル、下段には象牙質と反応させた後のG-BOND PLUSのNMRスペクトルを示した。

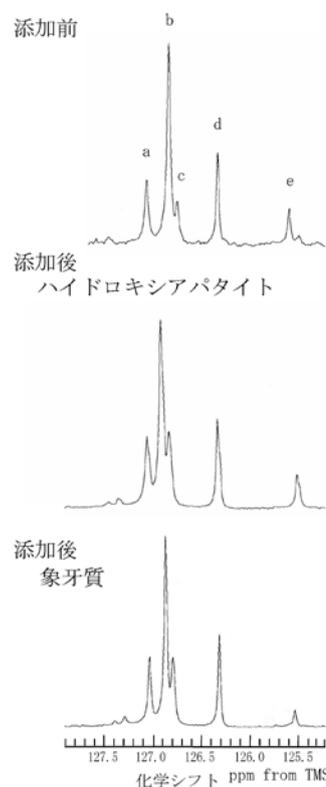


図3 G-BOND PLUSのビニル基メチレン領域の ^{13}C NMRスペクトル

- a : 4-MATに帰属されるビニル基のNMRピーク
- b : ビニル基に帰属される未知モノマーのNMRピーク
- c : UDMAに帰属されるビニル基のNMRピーク
- d : TEGDMAに帰属されるビニル基のNMRピーク
- e : 酸性モノマーに帰属されるビニル基のNMRピーク

G-BOND PLUSにハイドロキシアパタイトまたは象牙質を相互作用させると、NMRピーク“b”のピーク強度は変化しないが、NMRピーク“e”のピーク強度は減少することがわかった。これは、G-BOND PLUSに配合されている酸性モノマーがハイドロキシアパタイトおよび象牙質を脱灰する過程で生成された酸性モノマーのカルシウム塩がG-BOND PLUS溶液から析出し、G-BOND PLUSに配合されている酸性モノマーの濃度が低下したため、

NMR ピーク “e” の強度が減少したものと考えられた。これらの結果から、G-BOND PLUS に配合されている酸性モノマーのビニル基メチレンカーボンに帰属される NMR ピークは “e” であることが判明した。しかし、本実験では NMR ピーク “b” に帰属されるモノマーの種類を同定することはできなかった。以上の結果から、G-BOND PLUS に配合されているモノマーは、TEGDMA、UDMA、4-MET、酸性モノマーおよび未知のモノマーであることが明らかとなった。

(2) ワンステップボンディング材による歯質アパタイトの脱灰量

G-BOND PLUS にハイドロキシアパタイトまたは象牙質を相互作用させ、反応前後における NMR スペクトルの変化から酸性モノマーの歯質アパタイト成分の脱灰量を求め、その結果を表 1 に示した。

表 1 G-BOND PLUS による歯質脱灰量

ボンディング材	酸性モノマーの脱灰量 (%)*	
	ハイドロキシアパタイト	象牙質
G-BOND PLUS	22.0	66.0

* 酸性モノマーのビニル基メチレンカーボンに帰属される NMR ピーク “e” と TEGDMA 分子内ビニル基メチレンカーボンの NMR ピーク “d” に対する強度比を求め、その強度比の差を反応前の強度比の値で除して求めた

G-BOND PLUS に添加されている酸性モノマーの脱灰量はハイドロキシアパタイトで 22.0%、象牙質では 66.0%であった。

G-BP にハイドロキシアパタイトまたは象牙質を添加し、相互作用させると、酸性モノマーのビニル基メチレンカーボンに帰属される NMR ピークの強度比は減少した (図 3)。これは、酸性モノマーとして添加されている酸性モノマーの酸性基が 4-MET のカルボキシル基に優先して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が生成したためと考えられる。

また、酸性モノマーによる歯質アパタイトの脱灰の様相は ハイドロキシアパタイトおよび象牙質では異なり、酸性モノマーは ハイドロキシアパタイトより象牙質を強く脱灰することがわかった。これは、ハイドロキシアパタイトと比較して象牙質は結晶化度が低く、結晶の大きさが小さいためと考えられる。

(3) せん断接着強さ

エナメル質、象牙質に対する G-BOND PLUS のせん断接着強さを表 2 に示した。G-BOND PLUS において、エナメル質に対するコンポジットレジンのせん断接着強さは 17.2MPa であるのに対して、象牙質では 15.4MPa であった。接着強さは、エナメル質と象牙質に対するワンステップボンディング材の接着機構が異なるためと考えられる。

表 2 G-BOND PLUS によるせん断接着強さ

ボンディング材	せん断接着強さ (MPa)	
	エナメル質	象牙質
G-BOND PLUS	17.2(3.7)	15.4(2.7)

(): SD, n=10

すなわち、エナメル質接着の場合はマイクロメカニカルインターロッキングであるのに対し、象牙質接着の場合は脱灰により露出した象牙質コラーゲンへのボンディング材の絡まり合いに起因するためと考えられる。

(4) G-BOND PLUS に含まれているモノマーの変質

G-BOND PLUS のエナメル質の接着強さは、保管時間 0 日(コントロール)の場合 17.2MPa であったが、保管時間が長くなるにつれて接着強さは低下し、保管時間が 14 週間では 10.9MPa と大きく低下した。また象牙質では、保管時間 0 日(コントロール)の場合 15.4MPa であったが、保管時間が 14 週間では 11.6MPa と、接着強さは低下した。

レジンの接着強さが低下した原因を調べるために、40°C の恒温槽中に保管したワンステップボンディング材の ¹³C NMR スペクトルを経時的に測定した。その結果、G-BOND PLUS 水溶液の ¹³C NMR のスペクトルは、4-MET 分子内ベンゾイルエステル基が加水分解し、HEMA とトリメリット酸に加水分解されることがわかった(図 4)。

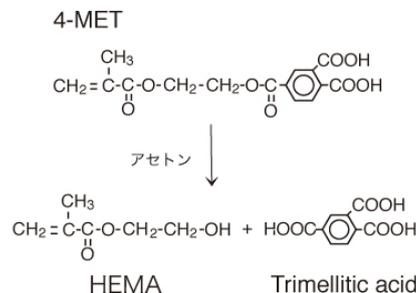


図 4 4-MET エステル基の加水分解反応

以上の結果から、ボンディング材を長期間保管すると、ワンステップボンディング材に含まれる機能性モノマーが加水分解して変質し、その結果、レジンの接着強さが低下することが明らかとなった。

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) 藤田光, 岩井仁寿, 岡田珠美, 鈴木英明, 酒井きよ美, 西山典宏, 池見宅司, G-Bond Plus の歯質接着性に関する研究、日本歯科保存学雑誌、査読有り、54 巻 1 号、2011、34-40

- (2) 藤田光, 岩井仁寿, 岡田珠美, 鈴木英明, 西山典宏, 池見宅司、ワンステップボンディング材の劣化について、日本歯科保存学雑誌、査読有り、53 巻 6 号、2010、611-618

〔学会発表〕(計 3 件)

(1) 藤田(中島)光, 岩井仁寿, 岡田珠美, 鈴木英明, 西山典宏, 池見宅司、ワンステップボンディング材の歯質脱灰能に関する研究、第 138 回日本歯科保存学会学術大会、2013. 6. 27、福岡国際会議場(福岡)

(2) 藤田(中島)光, 岩井仁寿, 岡田珠美, 西山典宏, 池見宅司、ワンステップボンディング材の劣化に関する研究、第 135 回日本歯科保存学会学術大会、2011. 10. 20、大阪国際交流センター(大阪)

(3) 藤田(中島)光, , 岡田珠美, 會田雅啓, 西山典宏, 池見宅司、G-BOND PLUS の歯質脱灰能に関する研究、第 132 回日本歯科保存学会学術大会、2010, 6, 4、熊本市国際交流会館(熊本)

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