依頼論文

◆特集:「接着と合着を再考する」

接着と合着を再考する 一歯質接着のためのナノ界面分析—

吉田 靖弘

Nano-Interfacial Analysis for Tooth Bonding

Yasuhiro Yoshida, DDS, PhD

抄 録

歯科用接着材料は、開発から50年以上が経過し、著しい発展を遂げてきた。う蝕や破折は、最小限の削除でコンポジットレジンを充填する、いわゆるミニマムインターベーションと呼ばれる修復治療が可能となっている。また、固定式の補綴装置による治療も、接着性レジンセメントの開発により劇的な変化を遂げている。歯質接着メカニズムは非常に複雑であるが、基本的には歯質無機成分脱灰部にレジン成分が流れ込み、重合硬化することにより得られた機械的嵌合による。加えて化学的結合も近年、再び注目を集めている。そこで本稿では、歯質接着メカニズム、特に化学的な相互作用によりどのように接着耐久性が向上するのかについて解説する。

和文キーワード

接着、歯、象牙質、セラミックス、酸性モノマー

I. 緒 言

政府は新成長戦略で先端医療機器産業の育成を掲げた。日本のお家芸であった家電製品も韓国をはじめとする諸外国の後塵を拝する昨今、高齢化で市場の拡大が見込まれる医療機器に熱い視線が注がれている。だが、現実はそう簡単ではない。過去20年の間に医療機器の国内市場が約1.6倍になったにもかかわらず、残念ながらその間、国内メーカーの売り上げはほぼ横ばいで大きな変化はない。それに比べて海外からの輸入は2.6倍に膨れ上がった。つまり、国内市場で売り上げを伸ばしてきたのは国内のメーカーではなく欧米メーカーであり、膨大な輸入超過が続いているのが実状である。このように国内の医療機器産業が低迷を続けるなか、歯科材料、特に接着・合着材料の分野では国内市場はもちろんのこと、海外市場でもわが国で開発された製品が高い評価を受けていることは歯学に携わる研究者として喜ばし

い限りである. これは、歯科医療の発展を目指して日夜 開発・改良に取り組んできたわが国の歯科メーカーや研 究者、臨床家など先人の努力あっての賜物である.

本稿では、わが国が世界をリードしてきた歯質接着を 中心に、現在、臨床の場で使用されている接着および合 着材料について接着メカニズムを解説する.

II 歯科補綴における接着・合着

歯科保存修復で行なわれる接着操作と異なり、歯科補 綴系の治療では歯質だけでなく金属やセラミックスも接 着の対象となる。表1にパナビアFとスーパーボンド C&Bの象牙質に対する接着強さ、また表2にセラミッ クスに対する接着強さについて文献調査した結果を示 す。歯質、特に象牙質に対してはどの報告でもある程度 の接着強さが得られている¹⁻⁸⁾。これに対して、他の被 着体、特にセラミックスに対しては、文献により接着強 さのばらつきが大きい⁹⁻¹⁶⁾。これらの文献から読み取れ

表 1 パナビア F とスーパーボンド C&B の象牙質に対する接着強さ 接着強さの単位はすべて Mpa. () 内は標準偏差.

| 文献 番号 | 論文 | 著者 パナビアF | | スーパー ボンド C&B | 処理条件 | 強度試験方法 |
|----------|---|--------------------|-------------|-----------------|-----------------------------------|----------|
| 1 | J Oral Rehabil 2001; 28: 1122–1128. | Soeno K, et al. | 7.1 (1.2) | 10.3 (1.9) | | 引っ張り試験 |
| 2 | J Esthet Restor Dent 2002; 14: 115–122. | Kitasako Y, et al. | 12.6 (2.2) | 17.6 (1.2) | 象牙質にレジンコーティング 1日,6カ月,1年,3年後に測定 | 引っ張り試験 |
| 3 | Dent Mater 2002; 18: 609-621. | Mak YF, et al. | 16.1 (3.7) | 24.7 (3.8) | | 微小引っ張り試験 |
| 4 | J Endod 2003; 29: 248–251. | Ari H, et al. | 20.1 (7.4) | 27.7 (5.9) | | 微小引っ張り試験 |
| 5 | Biomaterials 2005; 26: 5021–5031. | Yang B, et al. | 29.1 (8.4) | 31.9 (7.2) | 表層の象牙質:1日後に測定 | 微小引っ張り試験 |
| | | | 16.3 (4.6) | 13.1 (5.1) | 表層の象牙質:90日間サーマル サイクル試験後に測定 | |
| | | | 10.4 (1.9) | 18.6 (4.3) | 深部の象牙質:1日後に測定 | |
| | | | 5.6 (1.7) | 8.0 (1.7) | 深部の象牙質:90 日間サーマル サイクル試験後に測定 | |
| 6 | Dent Mater 2006 ;22: 45–56. | Yang B, et al. | 29.1 (8.4) | 31.9 (7.2) | 表層部の象牙質 | 微小引っ張り試験 |
| | | | 10.4 (1.9) | 18.6 (4.3) | 深部の象牙質 | |
| 7 | Dent Mater 2007; 23: 829-839. | Al-Assaf K, et al. | 7.07 (1.52) | 4.79 (1.90) | | 引っ張り試験 |
| 8 | Clin Oral Investig 2012;16: 1081–1088. | Ozcan M, et al. | 5.5 (4.5) | 15.5 (2.6) | 表層部の象牙質 | 引っ張り試験 |
| | | | 8.4 (7.3) | 12.5 (2.1) | 深部の象牙質 | |

表 2 パナビアFとスーパーボンド C&B のセラミックスに対する接着強さ 接着強さの単位は表記のないものは、Mpa. () 内は標準偏差.

| 文献 番号 | 論文 | 著者 | パナビアF | スーパー ボンド C&B | 処理条件 | セラミックの種類 | 被着面処理 | 強度試験 方法 |
|----------|---------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|------------------------|---|--|--------------|
| 9 | J Prosthet Dent 2004; 92: 359–364. | Komine F, et al. | 2329 N | 2726 N | 試料作成直後に測定 | aluminum oxide ceramic | Panavia: Clearfil SE Bond, porcelain SuperBond C&B: Porce- lain liner M, bond activator | 熱機械疲労試験 |
| | | | 2082 N | 2673 N | 試料作成後保管して測定 | | | |
| 10 | J Prosthet Dent 2004; 92: 551–556. | Attia A, et al. | 1007.6 N (252.8) | 914.6 N (207.3) | | lithium disilicate glass- ceramic (IPS-Empress 2) leucite-reinforced glass- ceramic (ProCAD) | Monobond-S | 繰り返し載 荷試験 |
| 11 | Dent Mater 2004; 20: 498–508. | Hummel M, et al. | 3.9(5.4) | 5.6(7.6) | サンドブラスト処理な し:3日後に測定 | Procera alumina ceramic | | |
| | | | 45.0(1.0) | 31.1(5.3) | サンドブラスト処理: 3日後に測定 | | | |
| 12 | J Prosthet Dent 2005; 93: 551–558. | Ernst CP, et al. | 4.8 | 8.1 | | zirconium crown | Rocatec system | 引っ張り試 験 |
| 13 | Clin Oral Investig 2008; 12: 279–282. | Ozcan M, et al. | 9.6(4.1) | 0 | 乾燥させて保管 | zirconia (Y-TZP) | Panavia F: no treatment SuperBond C&B: porcelen linerbond M | せん断試験 |
| | | | 0 | 0 | サーマルサイクル後測定 | | | |
| 14 | J Prosthodont 2008; 17: 634–640. | Altintas S, et al. | 4.0(0.8) | 3.0(1.0) | 24 時間後に測定 | IPS empress | Monobond-S | せん断試験 |
| | | | 4.5 (0.7) | 1.7(0.4) | サーマルサイクル後測定 | | | |
| 15 | Dent Mater 2010; 26: 650–658. | Yun JY, et al. | 2.8(1.0) | 2.7(1.4) | 処理なし | zirconia (Y-TZP) | | せん断試験 |
| | | | 17.3 (3.1) | 7.4(1.7) | サンドブラスト後 メタルプライマー処理 | | | |
| 16 | J Dent Sci 2012; in press. | Kawaia N, et al. | 63.6(2.4) | 53.8 (2.5) | | zirconia (Y-TZP) | Rocatec system | せん断試験 |

ることは、「象牙質の接着は誰が行なってもある程度の接着強さが得られるが、セラミックスに関しては術者や手技の違いが接着強さに大きく影響する」ということである。このような違いはなぜ起こるのであろうか?また、この結果が意味することは何であろうか?そこには、接着メカニズムの解明につながる大きなヒントが隠されている。

Ⅲ. セラミックス接着 vs 歯質接着

歯質への接着処理において、必ず行なわれるのが酸処 理すなわちエッチングである。そこにレジン成分が浸潤 して歯質とレジン成分が混じったハイブリッドの層が形 成される。これが、「樹脂含浸層」である。これに対し て、セラミックスが被着体の場合は、サンドブラストや フッ酸処理を通して接着・合着材との機械的な嵌合を獲 得することは可能であるものの、樹脂含浸象牙質層のよ うに、接着材料の成分が浸潤することにより被着体の成 分とナノスケールで嵌合し、新たな構造体を形成するこ とはない。これが歯質接着とセラミックス接着の最大の 違いである。もちろん歯質接着においても歯の主成分で あるアパタイトとの化学的相互作用により接着性能が向 上する製品が開発され、世に送り出されているように、 セラミックスに対してもシランカップリング剤を含有し た表面処理剤が用いられ、化学結合により接着性が向上 している。表面処理剤を用いない、すなわち、シランカ ップリング処理を施さない場合、接着強さが著しく低下 する 12, 13, 15). 極端に小さいものは「接着強さ OMPa 13) となっている。これは化学的な結合の重要性を物語って いる。また、接着操作の前にサンドブラスト処理を施す ことにより著しく接着強さが向上する。これは、機械的 嵌合が重要であるということを物語っている。しかしな がら、セラミックスにおいては象牙質接着のように安定 した接着強さが得られないと言うことは、言い換えれ ば、「樹脂含浸層」は、安定した接着強さを得るうえで 不可欠であるということにほかならない。セラミックス の場合は、その表面にシランカップリング処理によるシ ロキサン結合と水素結合によるマルチレイヤーが形成さ れ、レジン系接着システムが上積みされるように層を形 成する。このため、表面の汚染や接着操作などの影響も 受けやすくなるのは当然である。 それに対して、歯質接 着の場合、表面に酸で欠損を形成してレジンが浸潤する という"歯面に対するアクティブな働きかけ"が行われ る. 少々の汚染や接着操作の違いも、このアクティブな 働きかけで樹脂含浸層という新たな層を形成することに より補われる。特に昨今の歯質接着システムは、術者の エラーをカバーできるような性能, すなわち, 樹脂含浸層の形成能を有している点が, 接着強さのばらつきの少なさにつながっているものと思われる.

IV. 樹脂含浸層

レジン系材料は機械的嵌合により歯質に接着し、臨床 で耐えうる接着強さを獲得する。構成成分のほとんどが 無機質のアパタイトであるエナメル質に対しては、エッ チングによって形成されるエナメル質表面の微細な凹凸 にボンディングレジンが浸透硬化してできるレジンタグ で主に接着する。このエナメル質に対する接着様式は、 長期に安定し信頼できるものとして広く受け入れられて いる。これに対して、象牙質は水分に富み、またコラー ゲン線維という有機質を多く含むため、接着性を高める には"質の良い"樹脂含浸象牙質層を形成する必要があ る。この過程が不十分であると樹脂含浸層は不完全なも のとなり、接着界面も劣化しやすくなる。 提唱者である 中林 (で)によると、脱灰した象牙質中のコラーゲンは完 全に樹脂により包み込まれ、強化されたものが「樹脂含 浸層」であるから、そもそも不完全なもの、すなわち、 樹脂が浸潤せず脱灰象牙質層が残った接着界面や口腔内 で分解していち早く劣化するものまで「樹脂含浸層」と 呼んでよいかということが問題となる。さらに樹脂含浸 層とは、本来象牙質を 10-3 (10% クエン酸と 3% 塩 化第二鉄) 水溶液で処理後、4-META/MMA-TBB レジ ンを用いたときに提唱されたものであり、最近のリン酸 や酸性機能性モノマーで脱灰した象牙質のコラーゲン線 維網にレジン成分が浸透硬化してできた層とは構成成分 や形態も異なっている。しかしながら、「樹脂含浸層」は 象牙質接着の根本となるあまりにも有名な用語であるた め、本稿ではあえて「樹脂含浸層」という用語を用い、 「完全な樹脂含浸層」と「不完全な樹脂含浸層」とに区 別し、歯質接着メカニズムを解説する.

V. 歯面のリン酸処理と樹脂含浸層

歯面のリン酸処理は、補綴治療でも頻繁に行われる操作の1つである。樹脂含浸層の形成メカニズムをより深めるため、製品数が豊富で、かつ、さまざまな接着様式のあるコンポジットレジン修復用の歯質接着システムを例にとって説明する。

組成や構造の異なるエナメル質と象牙質を同時に酸処理するトータルエッチングシステムは、セルフエッチングシステムと区別するため、現在はエッチ&リンスシステムという呼び方も用いられている。さまざまな改良開

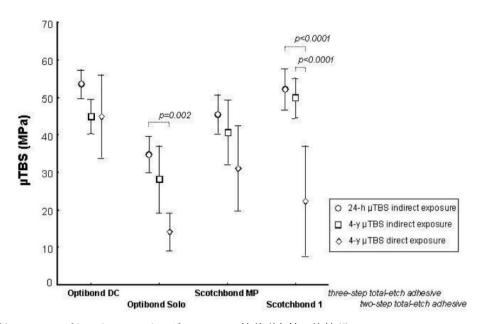


図1 3ステップと2ステップトータルエッチングシステムの接着耐久性の比較 ¹⁸⁾ 3ステップトータルエッチングシステム, Optibond Dual Cure (Optibond DC), Scotchbond Multi-Purpose (Scotchbond MP) ならびに2ステップトータルエッチングシステム, Optibond Solo, Single Bond (Scotchbond I) の象牙質接着強さ. 象牙質周囲をエナメル質とコンポジットレジンで封鎖された試料では, いずれの接着システムにおいても4年後 (4-y µTBS indirect exposure) の象牙質接着強さは1日後 (24-h µTBS indirect exposure) と比べて有意差は認められなかった。これに対し、象牙質とコンポジットとの接着界面が露出した状態で4年間保存した試料 (4-y µTBS direct exposure) では、3ステップシステムには1日後と比べて有意差が認められなかったが、2ステップでは接着強さは有意に低下していた。

発が行なわれたなかで、3ステップエッチ&リンスシス テムはエナメル質のみでなく象牙質に対しても優れた接 着強さを示したため、歯質接着材料として広く臨床家に 受け入れられるきっかけとなった。本システムは、①エ ッチングおよびその後の水洗,乾燥,②プライマー処理, ③ボンディング材塗布という3つのステップからなる 接着システムである。親水性のコラーゲンが網目状に なっている脱灰象牙質では、疎水性のレジンとのぬれ性 が低いためレジン成分の浸透が難しい。そこで親水性の 官能基を有するプライマーを用いることによってボンデ ィングレジン成分の浸透を促進した。これにより、象牙 質への接着性は著しく向上することとなった。プライ マーは水洗後の乾燥により萎縮した脱灰象牙質のコラー ゲン層を再度膨潤させて、その後に塗布するボンディン グ材のコラーゲン層への浸透を促進する役割を担ってい る. さらに、3ステップエッチ&リンスシステムは、臨 床操作手順が多いことや処理時間がかかるという欠点が あったため、より簡便な接着システムが切望され、従来 の3ステップからプライミングとボンディングを1つ のステップに組み込んだ2ステップシステムへと移行 した.

前述のような製品開発の流れ、すなわちは、ステップ

数を減らしたことにより操作性は向上したものの、樹脂 含浸層の形成という点で新たな問題を生むこととなっ た. トータルエッチングシステム (エッチ&リンスシス テム)による象牙質接着界面の耐久性を評価すべく.4 年間水中浸漬した試料を作製してステップ数の影響を比 較した結果、象牙質接着界面を露出した試料では、2ス テップシステムの象牙質接着強さが4年間水中に接着 界面が暴露されることにより有意に低下していた。これ に対し、3ステップシステムは4年間水中浸漬後も有 意差は認められなかった。また、周囲をエナメル質とコ ンポジットレジンで封鎖された場合,3ステップ,2ス テップのいずれの接着システムも4年後の長期水中浸 漬後も内部である象牙質との接着強さは 1 日後と比べ て有意差は認められなかった(図1)18) この原因を解 明すべく透過電子顕微鏡(TEM)と原子間力顕微鏡 (AFM) にて象牙質接着界面の形態学的観察を行っ た ¹⁹⁻²¹⁾. TEM 観察より, 3 ステップシステムでは樹脂 含浸層の底部までコラーゲン線維間に約 20 nm のス ペースが認められ、レジンが浸透していたのに対し、2 ステップシステムでは樹脂含浸層底部は不明瞭で, コ ラーゲン線維の走行は確認できなかった¹⁹⁻²¹⁾ (図 2). AFM を用いより詳細に同部を観察した結果、コラーゲ

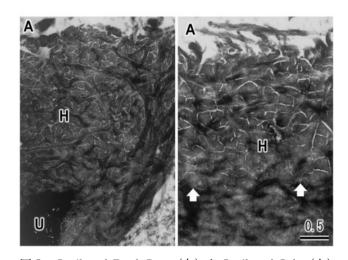


図 2 Optibond Dual Cure (左) と Optibond Solo (右) の象牙質接着界面の TEM 像 ²⁰⁾ 3 ステップシステムである Optibond Dual Cure で は樹脂含浸層の底部までコラーゲン線線維間に約 20 nm のスペースが認められ、レジンが浸透潤して いる様相が観察された。これに対し、2 ステップシステムである Optibond Solo では樹脂含浸層底部は 不明瞭で、コラーゲン線線維の走行も確認できな

かった.

A: ボンディング層, H: 樹脂含浸層, U: 未反応の 象牙質, Bar=0.5 μm.

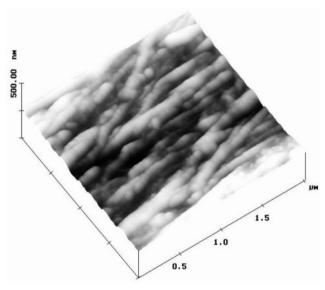


図 3 Optibond Solo の象牙質接着界面の AFM 像 ^{20,21)} 脱灰象牙質へのレジン成分の浸潤が不十分であったため、コラーゲン線維は接着界面と平行に走行している

ン線維は接着界面と平行に走行しており、レジンの浸透が不十分であることが示唆された ¹⁹⁻²¹⁾ (図 3). 以上より、2ステップエッチ&リンスシステムは3ステップシステムに比べて樹脂含浸層底部へのレジンの浸透が不十分であることから「不完全な樹脂含浸層」を形成して

おり、歯頚部や根面う触など象牙質との接着界面が露出 している場合、長期耐久性は著しく低下することが示唆 された。

VI 酸性モノマーと樹脂含浸層

「酸性モノマー」は歯質に反応する酸性基と重合性基であるメタクリロイルオキシ基の両方を有する分子で、「接着性モノマー」、「機能性モノマー」、「接着機能性モノマー」などとも表現される。カルボン酸系モノマーである 4-MET(4-methacryloxyethyl trimellitic acid)やリン酸エステル系モノマーである MDP(10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate)など、国内外の各社がこぞってさまざまなモノマーを設計・合成し、製品に応用している。

セルフエッチングシステムは、歯質のエッチングとプ ライミングを同時に行う水洗不要な接着システムであ り、レジン成分である機能性モノマー自体がエッチング を行い、そのまま接着界面構造の一部になることが接着 様式のうえでリン酸エッチングと大きく異なる特徴であ る. つまり、エッチ&リンスシステムで見られたような レジン成分の浸透が不十分であることにより生じる脱灰 象牙質底部の脆弱層形成が起こらない。その一方で、機 能性モノマー自体の性能が接着材の耐久性などの予後に 大きく影響することが予測される。筆者らは、異なる機 能性モノマーを含有する3種のセルフエッチングシス テム, ユニフィルボンド (ジーシー, 東京, 日本), クリ アフィルライナーボンド II (クラレメディカル 「現ク ラレノリタケデンタル]、東京、日本) およびクリア フィルメガボンド(クラレノリタケデンタル)と、それ ぞれのセルフエッチングプライマーに含まれる機能 性モノマー, 4-MET, MDP ならびに Phenyl-P (2methacryloxyethyl phenyl hydrogen phosphate) を 用い、象牙質への接着性を比較検討した。化学分析の結 果,今回用いた機能性モノマーのなかでは,MDPが最 も化学的な吸着能が高く、次いで 4-MET という順に なった. また、Phenyl-P に至ってはほとんどアパタイ トに吸着しておらず、むしろ脱灰材として働くことが示 唆された²²⁾.

さらに、化学的結合能が接着特性に及ぼす影響を検討すべく、ユニフィルボンド、クリアフィルライナーボンド II およびクリアフィルメガボンドを用い、機能性モノマーの化学的性質とセルフエッチングシステムの象牙質への長期接着安定性との関連性について検討した。その結果、化学的結合能に優れた機能性モノマーを含有する歯質接着システムほど、接着耐久性が優れるという傾

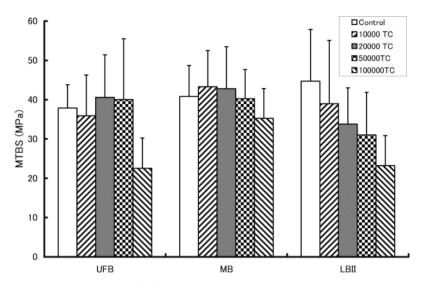


図4 サーマルサイクル試験 (TC) 前後の象牙質接着強さ²³⁾ 5℃と55℃に1分ずつ浸漬するサーマルサイクル試験(TC)を0(グラフ中のControl),10,000,20,000,50,000,100,000 回行なった後のユニフィルボンド(UFB),クリアフィルメガボンド(MB) およびクリアフィルライナーボンド II (LBII)の象牙質に対する微小接着試験の測定結果. 化学的結合能に優れた機能性モノマーを含有する歯質接着システムほど,接着耐久性が優れるという傾向が得られた.

向が得られた²³⁾ (図 4). では,なぜ化学的な結合能に優れた機能性モノマーを含有する接着システムほど象牙質への長期接着安定性が優れているのであろうか? Phenyl-P は,図 5a のように 2 番目のステップとしてカルシウムと結合した分子が解離し,溶液内に素早く拡散する²⁴⁾. 反応が進むとコラーゲン線維の周囲を保護するアパタイトがすべて溶解され,線維がむき出しとなる^{23, 24)}.

一方、4-MET は脱灰能が低いためコラーゲン線維周囲のアパタイトを完全には脱灰しない²⁴⁾(図 5b). もともと健全な象牙質内部ではコラーゲン線維の周囲にアパタイトがあり、それで強度を保つとともにコラーゲン線維がむき出しになるのを防いでいる. 酸エッチングは本来の象牙質の構造を人工的に壊して、樹脂が浸透するスペースを作る. 4-MET 含有のセルフエッチングプライマーであるユニフィルボンドは Phenyl-P のようにコラーゲン線維をむき出しにしないためクリアフィルライナーボンド II よりは耐久性に優れていたと考えられる

これらに対して MDP は、まずアパタイトと反応し、カルシウム塩を形成した MDP はほとんどが溶けずにその部位に留まる²⁴ (図 5c). すなわちアパタイトは完全には脱灰されず、さらに、MDP は水になじみやすい(親水性)部分となじみにくい(疎水性)部分が分子の中で分かれているので、アパタイトに吸着した MDP

に、反対方向を向く形で MDP のカルシウム塩が集まり、MDP 2 分子が重なった層状構造物を形成する ²⁴⁻²⁶⁾ (図 5c) このナノスケールの層状構造は、実際の製品が象牙質と反応して形成される樹脂含浸層でも確認されている ²⁷⁾ (図 6). この疎水性の構造物がコラーゲン周囲に残存したアパタイトの保護膜となり、耐久性が向上したものと考えられる.

以上のように機能性モノマーとアパタイトとの化学的 相互作用により樹脂含浸層の形態は大きく変化し、これ が接着耐久性や修復物辺縁の封鎖性にも大きく影響する ことが示唆された。

VII. 合着用セメントと樹脂含浸層

合着用セメントは、上記で述べたコンポジットレジン 修復用の歯質接着システムのノウハウを基に、ステップ の少ないセメントが開発されてきている。

3ステップエッチ&リンス系セメントは初期のレジンセメントであり、リン酸や10-3処理と組み合わせたスーパーボンド(サンメディカル、滋賀、日本)やパナビアEX(クラレメディカル)、さらには、エッチ&リンスのボンドと組み合わせたバリオリンクII(Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein)といった製品がある。このなかで良質な樹脂含浸層の形成に成功しているのは、スーパーボンドだけである。通常は強い酸処理

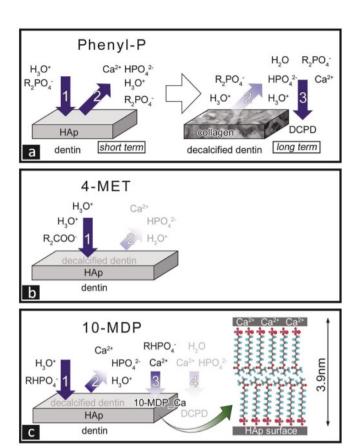


図 5 機能性モノマーと象牙質との反応メカニズムの模式図 ²⁴⁾ a: Phenyl-P, b: 4-MET, c: MDP.

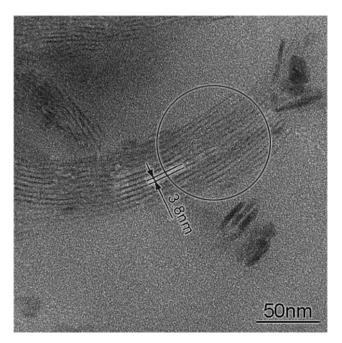


図 6 クリアフィルメガボンドによる象牙質接着界面の TEM 像 ²⁷⁾ 樹脂含浸層中に生成した層状構造が確認できる.

で大きく侵襲(脱灰)された象牙質に対して、モノマーの浸透を完全に行うことは困難であるが、スーパーボンドでは、MMAというきわめて浸透性の強いモノマーによってこれが行われたことが、大きな要因である。

2ステップエッチングシステムの系統からきているレジンセメントとして、セルフエッチングプライマーである ED プライマーを伴ったパナビア F, クリアフィルエステティックセメント (クラレノリタケデンタル), レジセム (松風、京都、日本)、ビスタイト II (トクヤマデンタル、東京、日本) がある。

さらに最近では、MDP や 4META 等の機能性モノマーをペーストに含有することによってプライマー処理をなくした、セルフアドヒーシブセメントが主流になりつつある。製品としては G-CEM、G-ルーティング(ジーシー)、クリアフィル SA セメント(クラレノリタケデンタル)、RelyX Unicem(3M ESPE、Seefeld、Germany)、Speed CEM (Ivoclar Vivadent) などがある。

ペーストに含まれる機能性モノマーにより歯質の脱灰がなされて、樹脂含浸層が形成されると考えられているが、ボンドのそれと比べて、その解析はまだ十分になされていない。ボンドと異なって、脱灰に必要な水、モノ

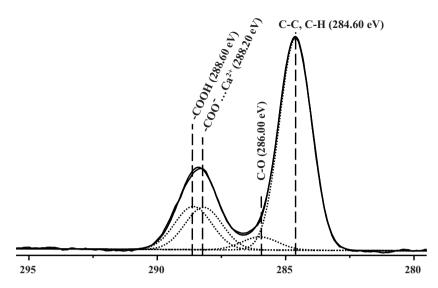


図 7 ハイドロキシアパタイトのハイドロキシアパタイトに結合したポリカルボン酸^{23,30)} カルボキシル基は、未反応のカルボキシル基-COOH (288.6eV) とハイドロキシアパタイト表面の Ca に結合したカルボキシル基-COO… Ca (288.2eV) の2つのピークに分割できる。これらのピークの面積 比からハイドロキシアパタイトに化学結合するカルボキシル基の割合が計算できる。

マーの浸透を促進する溶剤がほとんど含まれないので、 生成する樹脂含浸層は非常に薄いと考えられる.

VIII. 重 合

これまで解説した接着メカニズムはあくまでも歯質と の反応初期の話であり、個々のモノマーがネットワーク を作る重合反応は、良好な接着を得るうえで重要なファ クターである。如何に酸性モノマーが歯質と良好に結合 しても、重合が不十分であれば十分な接着強さは得られ ない、樹脂含浸層の構造欠陥となり、早期の劣化も引き 起こす。特に昨今のセルフアドヒーシブシステムやセル フエッチングシステムは、酸性の機能性モノマーと塩基 性の第3級アミンが1つのボトル内に共存している. われわれの研究結果でも、カンファーキノンは第3級 アミンを必要とするため、酸性モノマーの含有率により 重合率が大きく影響されていた²⁸⁾ この改善策として は、ボレート系など他の重合開始剤の使用するのが効果 的であろう28)。また、歯質と反応し溶媒が揮発した段 階で粘性が高くなっていれば分子の運動が妨げられて重 合率は高くなるので、接着システムの組成や操作法を工 夫することにより、より高性能の製品に仕上げる手立て はある²⁸⁾.

IX グラスアイオノマーセメント

合着用セメントとしてレジン系セメントと並び多用されているのがグラスアイオノマーセメントである. グラスアイオノマーセメントはポリカルボン酸とアルミノシリケートガラスから溶出した Ca²+や Al³+などの陽イオンとの間に起こる酸塩基反応で硬化し,未処理のエナメル質や象牙質にも良好に結合することから,歯質と化学的に結合すると考えられてきた. 防湿が困難である部位には,より厳密な処理が求められる接着性レジンよりもグラスアイオノマーセメントを選択する歯科医師も多い

グラスアイオノマーセメントと歯質との化学的結合能に関しては、多くの研究者が種々の分析装置を用いて測定を試みてきたが、化学結合を証明するのは困難を極めた。著者らは、アパタイト表面にポリカルボン酸が均一に超薄膜を形成し、化学結合能を評価する手法を開発した。アパタイトに結合したポリカルボン酸のカルボキシル基のピークは、未反応のカルボキシル基(288.6eV)と、カルシウムに結合しているカルボキシル基(288.2 eV)に分割することができる 290 (図7)。この結果より、アパタイト由来のカルシウムとポリカルボン酸のカルボキシル基がイオン結合、すなわちポリカルボン酸がアパタイト表面に化学吸着していることが明らかとなり、さ

らに分子中のカルボキシル基の何%がアパタイト表面の Caに結合しているのかを定量評価することが可能と なった²⁹⁾ (図 7).

このグラスアイオノマーの主成分は、教科書ではポリアクリル酸となっているが、各メーカーは独自のカルボン酸を設計・合成し、製品に用いている。例えば、ジーシーは同社が製造する従来型ならびにレジン添加型のグラスアイオノマーセメントに、マレイン酸 10 wt%とアクリル酸 90 wt%の共重合体を用いているが、これはポリアクリル酸に比べて化学的結合能に優れ、また、歯質に対する接着強さも向上するということが報告されている 30.

X. 接着歯学における今後の課題

以上のように、接着歯学の分野ではこれまでの接着強 さの測定を基にした解析に加え、分子レベルでの化学的 な解析が進み、理論的に裏付けられた材料設計につなが る有益な情報を数多く提供できるようになった. しか し、MDP などの優れた酸性モノマーも、単独で歯質に 作用させた場合と、HEMA など他のモノマーが共存す る場合とでは、作用が大きく異なる 31). 今後は、より 製品に近い形で分子の挙動を明確にしていく必要があろ う。さらに、本稿で解説した酸性モノマーなどの反応を 中心とする接着メカニズムはあくまでも歯質との反応初 期の話であり、接着に不可欠な「重合」に関しては未だ 不明な点が多い、酸性のプライマーと歯質との反応物は どのくらい重合するのか?機能性モノマーの種類や混合 比は、重合特性にどの程度の影響を及ぼすのか?これら に関しては、ごく一部しか解明されておらず²⁸⁾、「歯質 接着」を語るうえでも、是非とも明らかにしなければな らない研究テーマである.

また、接着歯学、保存修復学など他の分野では既に成熟した材料との見方もあるコンポジットレジンも、根面う蝕などではいまだ信頼の高い材料とは言い難い.これは、歯科材料の限界というよりむしろ、根面う蝕という課題について、臨床家と材料学者、歯科材料メーカーの連携は未だ十分でないことに起因すると考えられる.今、歯科医療の場でどのような材料が求められているか.その材料はどのような性能を具備する必要があるのか.歯科材料のさらなる改良・開発のためには、これらの諸条件を明確にすることにより、新しい材料が生まれ、現在の歯科医療が抱えるさまざまな問題も解決の糸口につながると考えられる.

XI. 結論

歯質接着には樹脂含浸層により獲得される機械的嵌合と化学的な結合,すなわちレジン成分と歯質との結合の安定性が必要である。このうち、機械的嵌合は接着強さに大きく影響し、化学的な結合は耐久性に影響を及ぼす、接着メカニズムの解明も進み、今後の材料開発に役立つさまざまな情報も得られつつある。

8020運動をはじめこれまで行なってきたさまざまな取り組みにより、高齢者の残存歯数は飛躍的に増加し、健康寿命の増進に大きく貢献してきた。その反面、介護の必要な状態になると今度は逆に残った歯が細菌の温床となり、誤嚥性肺炎のリスクが高まるなど新たな問題も生じている。疾病構造や治療の術式が変われば、材料もそれに合わせて進化を遂げていく必要がある。

これまで歯質接着・合着材料は国内メーカーが優位を保ってきた。しかし、海外メーカーの追い上げは以前にも増して激しくなっている。これからの材料開発において、成功するかどうかは歯科医師や患者が欲しいと思う製品を生み出せるかにかかっている。今後の展開に期待したい。

文 献

- 1) Soeno K, Taira Y, Matsumura H, Atsuta M. Effect of desensitizers on bond strength of adhesive luting agents to dentin. J Oral Rehabil 2001; 28: 1122–1128.
- 2) Kitasako Y, Burrow MF, Nikaido T, Tagami J. Effect of Resin-Coating Technique on Dentin Tensile Bond Strengths over 3 Years. J Esthet Restor Dent 2002; 14: 115–122.
- 3) Mak YF, Lai SC, Cheung GS, Chan AW, Tay FR, Pashley DH. Micro-tensile bond testing of resin cements to dentin and an indirect resin composite. Dent Mater 2002; 18: 609–621.
- 4) Ari H, Yaşar E, Belli S. Effects of NaOCl on bond strengths of resin cements to root canal dentin. J Endod 2003; 29: 248–251.
- 5) Yang B, Adelung R, Ludwig K, Bössmann K, Pashley DH, Kern M. Effect of structural change of collagen fibrils on the durability of dentin bonding. Biomaterials 2005; 26: 5021–5031.
- 6) Yang B, Ludwig K, Adelung R, Kern M. Micro-tensile bond strength of three luting resins to human regional dentin. Dent Mater 2006; 22: 45–56.
- 7) Al-Assaf K, Chakmakchi M, Palaghias G, Karanika-Kouma A, Eliades G. Interfacial characteristics of adhesive luting resins and composites with dentine.

- Dent Mater 2007; 23: 829-839.
- 8) Ozcan M, Mese A. Adhesion of conventional and simplified resin-based luting cements to superficial and deep dentin. Clin Oral Investig 2012; 16: 1081–1088.
- 9) Komine F, Tomic M, Gerds T, Strub JR. Influence of different adhesive resin cements on the fracture strength of aluminum oxide ceramic posterior crowns. J Prosthet Dent 2004; 92: 359–364.
- 10) Attia A, Kern M. Influence of cyclic loading and luting agents on the fracture load of two all-ceramic crown systems. J Prosthet Dent 2004; 92: 551–556.
- 11) Hummel M, Kern M. Durability of the resin bond strength to the alumina ceramic Procera. Dent Mater 2004; 20: 498–508.
- Ernst CP, Cohnen U, Stender E, Willershausen B. In vitro retentive strength of zirconium oxide ceramic crowns using different luting agents. J Prosthet Dent 2005; 93: 551–558.
- Ozcan M, Kerkdijk S, Valandro LF. Comparison of resin cement adhesion to Y-TZP ceramic following manufacturers' instructions of the cements only. Clin Oral Investig 2008; 12: 279–282.
- 14) Altintas S, Eldeniz AU, Usumez A. Shear bond strength of four resin cements used to lute ceramic core material to human dentin. J Prosthodont 2008; 17:634–640.
- 15) Yun JY, Ha SR, Lee JB, Kim SH. Effect of sandblasting and various metal primers on the shear bond strength of resin cement to Y-TZP ceramic. Dent Mater 2010; 26: 650–658.
- 16) Kawaia N, Lina J, Youmarua H, Shinya A. Effects of three luting agents and cyclic impact loading on shear bond strengths to zirconia with tribochemical treatment. J Dent Sci 2012; in press.
- 17) Nakabayashi N, Kojima K, Masuhara E. The promotion of adhesion by the infiltration of monomers into tooth substrates. J Biomed Mater Res 1982; 16: 265–273.
- 18) De Munck J, Van Meerbeek B, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Suzuki K, et al. Four-year water degradation of total-etch adhesives bonded to dentin. J Dent Res 2003; 82: 136–140.
- 19) Van Meerbeek B, Yoshida Y, Lambrechts P, Vanherle G, Duke ES, Eick JD, et al. A TEM study of two waterbased adhesive systems bonded to dry and wet dentin. J Dent Res 1998; 77: 50–59.
- 20) Van Meerbeek B, Yoshida Y, Snauwaert J, Hellemans L, Lambrechts P, Vanherle G, et al. Hybridization effectiveness of a two-step versus a three-step smear layer removing adhesive system examined correlatively by TEM and AFM. J Adhes Dent 1999; 1:7–23.
- 21) Yoshida Y, Van Meerbeek B, Snauwaert J, Hellemans

- L, Lambrechts P, Vanherle G, et al. A novel approach for AFM characterization of adhesive tooth-biomaterial interfaces. J Biomed Mater Res 1999; 47: 85–90.
- 22) Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, et al. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. J Dent Res 2004; 83: 454–458.
- 23) Inoue S, Koshiro K, Yoshida Y, De Munck J, Nagakane K, Suzuki K, et al. Hydrolytic stability of self-etch adhesives bonded to dentin. J Dent Res 2005; 84: 1160–1164.
- 24) Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Fukegawa D, Hayakawa S, Mine A, et al. Nano-controlled molecular interaction at adhesive interfaces for hard-tissue reconstruction. Acta Biomater 2010; 6: 3573–3582.
- 25) Fukegawa D, Hayakawa S, Yoshida Y, Suzuki K, Osaka A, Van Meerbeek B. Chemical interaction of phosphoric acid ester with hydroxyapatite. J Dent Res 2006; 85: 941–944.
- 26) Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Irie M, Ogawa T, et al. Nano-layering of phosphoric-acid ester monomer at enamel and dentin. Acta Biomater 2011; 7: 3187–3195.
- 27) Yoshida Y, Yoshihara K, Nagaoka N, Hayakawa S, Torii Y, Ogawa T, et al. Self-assembled nano-layering at the adhesive interface. J Dent Res 2012; 91: 376–381.
- 28) Oguri M, Yoshida Y, Yoshihara K, Miyauchi T, Nakamura Y, Shimoda S, et al. Effect of functional monomer and photo-initiator on the degree of conversion of a dental adhesive. Acta Biomater 2012; 8: 1928–1934.
- 29) Yoshida Y, Van Meerbeek B, Nakayama Y, Snauwaert J, Hellemans L, Lambrechts P, et al. Evidence of chemical bonding at biomaterial-hard tissue interfaces. J Dent Res 2000; 79: 709–714.
- 30) Fukuda R, Yoshida Y, Nakayama Y, Okazaki M, Inoue S, Sano H, et al. Bonding efficacy of polyalkenoic acids to hydroxyapatite, enamel and dentin. Biomaterials 2003; 24: 1861–1867.
- 31) Yoshida Y, Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Okihara T, Matsumoto T, et al. HEMA inhibits interfacial nano-layering of the functional monomer MDP. J Dent Res 2012; in press.

著者連絡先:吉田 靖弘

〒700-8525

岡山県岡山市北区鹿田町 2-5-1

Tel: 086-235-6666

Fax: 086-235-6669

E-mail: yasuhiro@md.okayama-u.ac.jp

Nano-Interfacial Analysis for Tooth Bonding

Yasuhiro Yoshida, DDS, PhD

Department of Biomaterials, Okayama University Graduate School of Medicine, Dentistry and Pharmaceutical Sciences

Ann Jpn Prosthodont Soc 4: 353-363, 2012

ABSTRACT

Dental adhesives have rapidly improved since they were introduced more than 50 years ago. Decayed or fractured teeth can be reconstructed minimally, invasively, and nearly invisibly using resin composites. The practice of fixed prosthodontics has changed dramatically with the introduction of innovative adhesive luting agents. Although the bonding mechanism of dental adhesives to tooth tissues is complicated, the fundamental mechanism is essentially based on an exchange process, in which minerals removed from the dental hard tissues are replaced by resin monomers that upon polymerization become micro-mechanically interlocked in the created porosities. In addition to micro-mechanical interlocking through hybridization, the potential benefits of additional chemical interactions between functional monomers/polymers and tooth substrate components have recently regained attention. In this review paper, we focus on the tooth bonding mechanism, especially on how chemical interaction at the biomaterial-hard tissue interface can improve bond durability.

Key words

adhesive, tooth, dentin, ceramic, acidic monomer