原 著 論 文

試作前処理剤〈フィチン酸-SnF₂〉プライマーの
象牙質に対する処理効果
—各種合着材における比較—

小久保裕司 坪田 有史 小林 和弘
福島 俊士 平林 茂* 平澤 忠*

Effects of 〈Phytic Acid-SnF₂〉 Primer on Bonding of
Various Luting Cements to Dentin

Yuji Kokubo, Yuji Tsubota, Kazuhiro Kobayashi,
Shunji Fukushima, Shigeru Hirabayashi* and Tadashi Hirasawa*

Abstract : A new primer for tooth-bonding was developed. This primer consists of phytic acid (PYA), which acts as both etchant and chelating agent, and SnF₂ as a source of metallic ion. First, human teeth are treated with 7% aqueous solution of PYA and then with 3% aqueous solution of SnF₂. It is expected that Sn²⁺ is fixed on the tooth surface by chelation with PYA in this 2-step treatment, and then some interactions between phosphoric or carboxylic acid groups of functional monomers or polycarboxylic acid contained in cements and Sn²⁺ contribute to bonding of cements to the teeth at cementing.

In order to confirm this hypothesis, this primer was applied to bonding of 4 adhesive resin and one glass ionomer cements to human dentin. The treatment effects were compared with those of the conditioner (control) attached to each product.

The following results were obtained :

1. The early shear bond strength (after 24 hours in an atomosphere of 100% RH at 37°C) obtained from specimens treated with PYA-SnF₂ primer was equal to or higher than that of the controls in all cements examined. For Panavia 21, Imperva Dual/Bond and Fuji Bond, there were statistically significant differences between treatments with PYA-SnF₂ primer and the attached conditioners.

2. After 5,000 thermocycles, the shear bond strength to dentin treated with PYA-SnF₂ primer was equal to or higher than that of the controls. For both treatments, however, the shear bond

鶴見大学歯学部歯科補綴学第2講座

*鶴見大学歯学部歯科理工学教室

Department of Fixed Prosthodontics, Tsurumi University School of Dental Medicine

*Department of Dental Engineering, Tsurumi University School of Dental Medicine

平成6年6月6日受付

strength decreased significantly in comparison with that in early stage except for Panavia 21 with both treatments and Bistite Resin Cement with PYA-SnF₂.

3. It is suggested that PYA-SnF₂ primer effectively bonds both adhesive resin and glass ionomer cements to dentin and provides durable bonding.

Key words : adhesion, dentin, primer, bonding durability

I. 緒 言

日常臨床において歯質に対する接着は大きな意味をもっており、臨床術式にも徐々に変化をもたらしつつある。

補綴領域ではこれらの性質を有効に利用し、歯質の削除量を最少限にとどめる、いわゆる接着性ブリッジが開発され、歯質との接着のみならず金属被着面処理方法も同時に検討されてきた¹⁻³⁾。これらは、エナメル質に対する接着を中心としたものである。しかし、歯内治療を終え支台築造された支台歯の最終合着材として理想的なものを求めるのであれば、象牙質との接着を向上させることが必要であった⁴⁾。最近開発された接着性レジンセメントは、それ自体の機械的強さの向上はもちろんであるが、付属のプライマーにより象牙質との接着性が著しく改善されている^{5,6)}。しかし、口腔内という過酷な環境下での耐久性については、以前よりは向上したものの不安を残している。

本報では、平林ら^{7,8)}がその有効性について報告している全く新しいコンセプトの下に開発された歯質接着のための試作前処理剤、〈フィチン酸-SnF₂〉プライマーの処理効果を付属の歯面処理剤と比較検討した。図1に試作前処理剤のコンセプトを示す。試作前処理剤は歯質表面を安定な接着が得られる金属、すなわちスズで改質してやることにより、接着性、特に耐久性が向上できないかとの発想から開発されている。基本コンセプトは、歯質のカルシウムと安定なキレートを形成できるキレート化剤、フィチン酸により、スメア層を除去すると共に、歯質のカルシウムとキレートを形成しフィチン酸を歯面に固定する。その後、フッ化スズを作用させて、フィチン酸とスズのキレートを形成し、この金属錯体を介してリン酸基やカルボキシル基を有する機能性モノマーとの反応を期待したものである。したがって、2段階の処理を必要とする。

本研究では試作前処理剤、〈フィチン酸-SnF₂〉プ

ライマー（以下、PYA-SnF₂と略記する）の処理効果を付属の歯面処理剤、またこれを併用した場合とで、初期とサーマルサイクル5,000回負荷後の接着強さについて比較検討した。

併せて、試作前処理剤によるヒト象牙質処理面を走査型電子顕微鏡により観察した。

II. 材料と方法

1. 材 料

本実験に用いた合着材を表1に示す。接着性レジンセメントとして各種機能性モノマー（図2）を含有する4種類、グラスアイオノマーセメントとして1種類である。それぞれの組成を表1に示す。

2. 接着試験法

被着体は抜去後冷凍保存しておき、使用直前に解凍したヒト象牙質である。常温重合レジン（ユニファースト, GC）に包埋後、歯冠部を切断し象牙質を露出

図1 試作前処理剤〈フィチン酸-SnF₂〉プライマーの歯質接着コンセプト

メーカー指示の処理方法Ⅰは、コンディショナー（歯面処理 10 秒、水洗 30 秒、乾燥 30 秒）処理後、プライマー（歯面処理 30 秒、乾燥 10 秒）処理を行うも

表 2 パナビア 21 を用いたときの歯面処理条件 (Ⅰ～Ⅵ)

() : sec

Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
ED プライマー (60)	7% PYA (30)	7% PYA (30)	ED プライマー (60)	7% PYA (30)	7% PYA (30)
↓	↓	↓	↓	↓	↓
乾燥 (10)	水洗 (30)	水洗 (30)	乾燥 (10)	水洗 (30)	水洗 (30)
	↓	↓	↓	↓	↓
	乾燥 (30)	乾燥 (30)	フォトボンド (10)	乾燥 (30)	乾燥 (30)
	↓	↓	↓	↓	↓
	3% SnF ₂ (30)	3% SnF ₂ (30)	光照射 (10)	3% SnF ₂ (30)	3% SnF ₂ (30)
	↓	↓		↓	↓
	水洗 (30)	水洗 (30)		水洗 (30)	水洗 (30)
	↓	↓		↓	↓
	乾燥 (30)	乾燥 (30)		乾燥 (30)	乾燥 (30)
		↓		↓	↓
		ED プライマー (60)		フォトボンド (10)	ED プライマー (60)
		↓		↓	↓
		乾燥 (10)		光照射 (10)	乾燥 (10)
					↓
					フォトボンド (10)
					↓
					光照射 (10)

表 3 スーパーボンド C&B を用いたときの
歯面処理条件 (Ⅰ, Ⅱ)

() : sec

Ⅰ	Ⅱ
表面処理剤グリーン 10-3 (30)	7% PYA (30)
↓	↓
水洗 (30)	水洗 (30)
↓	↓
乾燥 (30)	乾燥 (30)
	↓
	3% SnF ₂ (30)
	↓
	水洗 (30)
	↓
	乾燥 (30)

表 4 ビスタイトレジンセメントを用いたときの
歯面処理条件 (Ⅰ, Ⅱ)

() : sec

Ⅰ	Ⅱ
コンディショナー (10)	7% PYA (30)
↓	↓
水洗 (30)	水洗 (30)
↓	↓
乾燥 (30)	乾燥 (30)
↓	↓
プライマー (30)	3% SnF ₂ (30)
↓	↓
乾燥 (10)	水洗 (30)
	↓
	乾燥 (30)
	↓
	プライマー (30)
	↓
	乾燥 (10)

ので、これをコントロールとした。処理Ⅱとしてコンディショナーの代わりに PYA-SnF₂ 処理後、プライマー処理した場合と比較した。

4) インパーバデュアル/ボンド

この合着材は症例により 2 種類の前処理が推奨されている。一般的には付属のエッチング剤で処理後、デンティンプライマー処理を行い合着する。これは、処理Ⅰで示され、30% リン酸溶液のエッチングゲル (歯面処理 15 秒、水洗 30 秒、乾燥 30 秒) で処理後、デンティンプライマー (歯面処理 30 秒、乾燥 30 秒) で処理する。このエッチング剤処理を PYA-SnF₂ 処

理に代替した場合を処理Ⅱとした。

また、象牙質接着性の向上と歯髄保護に対する強化を目的として付属のコンポジットレジン修復用のボンディング剤を併用する場合もあり、処理Ⅲで示した。これに対し、処理Ⅱにボンディング剤 (歯面処理 10 秒、光照射 30 秒) を併用した場合を処理Ⅳとして比較した。

表 5 インパーバデュアル/ボンドを用いたときの歯面処理条件 (I~IV) () : sec

I	II	III	IV
エッチングゲル (15)	7% PYA (30)	エッチングゲル (15)	7% PYA (30)
↓	↓	↓	↓
水洗 (30)	水洗 (30)	水洗 (30)	水洗 (30)
↓	↓	↓	↓
乾燥 (30)	乾燥 (30)	乾燥 (30)	乾燥 (30)
↓	↓	↓	↓
デンティンプライマー (30)	3% SnF ₂ (30)	デンティンプライマー (30)	3% SnF ₂ (30)
↓	↓	↓	↓
乾燥 (30)	水洗 (30)	乾燥 (30)	水洗 (30)
	↓	↓	↓
	乾燥 (30)	ボンディング (10)	乾燥 (30)
	↓	↓	↓
	デンティンプライマー (30)	光重合 (30)	デンティンプライマー (30)
	↓		↓
	乾燥 (30)		乾燥 (30)
			↓
			ボンディング (10)
			↓
			光重合 (30)

表 6 フジボンドを用いたときの歯面処理条件 (I~III) () : sec

I	II	III
無処理	デンティンコンディショナー (30)	7% PYA (30)
	↓	↓
	水洗 (30)	水洗 (30)
	↓	↓
	乾燥 (30)	乾燥 (30)
		↓
		3% SnF ₂ (30)
		↓
		水洗 (30)
		↓
		乾燥 (30)

図 3 パナビア 21 の接着強さ

5) フジボンド

一般的には歯面処理を行わずに合着する (処理 I)。しかし、PYA-SnF₂ 処理では第一段階でフィチン酸による酸処理を行う (処理 III) ため、比較として充填用グラスアイオノマーセメントに付属している 10% ポリアクリル酸であるデンティンコンディショナー (歯面処理 30 秒、水洗 30 秒、乾燥 30 秒) を用い、歯面処理を行った処理 II も検討した。

4. 処理歯面の観察

ヒト象牙質面にフィチン酸処理後、およびフィチン酸処理後 SnF₂ 処理したものについて観察した。Au

蒸着 (IB-3, エイコー) 後、走査型電子顕微鏡 (T-300, JOEL) にて同一歯を観察した。

III. 結 果

1. 接着強さ

1) パナビア 21

パナビア 21 を用いた場合の接着強さを図 3 に示す。メーカー指示の処理、ED プライマー処理では、サーマルサイクル 0 回の初期値が 28.3 MPa と比較的高い接着強さを示したのに対し、PYA-SnF₂ 処理だけ、すなわち処理 II では 15.7 MPa と接着強さの向上は認

図4 スーパーボンド C&B の接着強さ

図5 ビスファイトレジンセメントの接着強さ

められず、コントロールに比較して著しく低下した ($P < 0.001$)。そこで、処理IIIのように、PYA-SnF₂ 処理後、ED プライマー処理を行った。すると、初期の接着強さは 39.3 MPa と著しく向上したが ($P < 0.001$)、耐久性に関しては、サーマルサイクル 5,000 回後で 24.6 MPa と低下し、コントロールである処理 I の 23.0 MPa とほぼ同等だった。

これに対し、PYA-SnF₂ 処理後、フォトボンド処理を併用した場合の処理Vは初期値が 33.3 MPa、サーマルサイクル 5,000 回後で 24.7 MPa であった。さらに、フィチン酸-SnF₂ 処理後、ED プライマー、フォトボンド処理した場合の処理VIでは、サーマルサイクル 5,000 回後の接着強さで比較すると、処理IVの 18.5 MPa に対して 38.1 MPa と接着耐久性が向上する傾向が認められた。

2) スーパーボンド C&B

スーパーボンド C&B を用いた場合の接着強さを図 4 に示す。メーカー指示の処理 I では、初期値が 20.3 MPa、サーマルサイクル 5,000 回後で 9.0 MPa と著しい低下が認められた ($P < 0.001$)。PYA-SnF₂ 処理をした処理IIでも、接着耐久性は同程度で、21.8 MPa から 11.4 MPa へと共に著しい低下が認められた ($P < 0.001$)。

図6 インパーバデュアル/ボンドの接着強さ

3) ビスタイトレジンセメント

ビスタイトレジンセメントを用いた場合の接着強さを図 5 に示す。メーカー指示の処理方法 I では、サーマルサイクルにより接着強さは有意に低下した ($P < 0.001$)。一方、付属のコンディショナーの代わりに PYA-SnF₂ 処理を行った場合は、サーマルサイクル 5,000 回後で比較すると、コントロールの 12.8 MPa に比較して 16.2 MPa と接着耐久性はやや向上する傾向が認められた。すなわち、PYA-SnF₂ 処理を行った場合は、サーマルサイクル 5,000 回後で接着強さは低下するものの、初期値との間に有意差は認められない程度であった。

4) インパーバデュアル/ボンド

インパーバデュアル/ボンドを用いた場合の接着強さを図 6 に示す。メーカー指示の処理方法 I では、初期値が 16.1 MPa、サーマルサイクル 5,000 回後で 6.8 MPa へと著しく低下した ($P < 0.01$)。付属のエッチング剤処理の代わりに PYA-SnF₂ 処理を行った場合の処理IIは、初期値が 26.0 MPa と著しく向上した ($P < 0.01$)。しかし、サーマルサイクル 5,000 回後では 10.7 MPa とコントロールと同様大きく低下した。一方、ボンディング剤を併用した場合は (処理 III, IV)、PYA-SnF₂ 処理を行うことにより、初期値でコントロールの 18.4 MPa から 24.9 MPa へと大きく向上したが ($P < 0.01$)、サーマルサイクル 5,000 回後ではコントロールの 12.9 MPa から 15.3 MPa へと向上する傾向が認められたものの、顕著な効果は得られなかった。しかし、付属のエッチング処理を行った場合、PYA-SnF₂ 処理を行った場合、いずれもボンディング剤を併用した方が接着ステップは 1 つ多くなるが、接着耐久性は向上した。

5) フジボンド

フジボンドを用いた場合の接着強さを図 7 に示す。前処理を行わない処理 I では、初期値は 13.3 MPa であったが、サーマルサイクル 5,000 回後では 0.3 MPa と大きく低下し、ほとんど接着強さは測定できなかった。充填用のガラスイオノマーセメントの前処理剤として使用されているデンティンコンディショナーで処理した場合の処理 II では、初期値が 18.0 MPa と接着強さは向上したが、サーマルサイクル 5,000 回後では離脱により測定できなかった。

一方、PYA-SnF₂ で処理した場合 (処理 III) は、初期値はさらに向上し、23.0 MPa の接着強さを示した。しかし、接着耐久性に関しては顕著な効果は認められなかった。ただし、PYA-SnF₂ 処理では、サーマルサイクル 5,000 回後も接着強さは低いものの確実に接着していた。

2. 処理歯面の観察

7% フィチン酸処理のみ、および 7% フィチン酸処理後、3% SnF₂ 処理を併用した場合の象牙質面を図 8 に示す。フィチン酸で処理した面は象牙細管は開口

図 7 フジボンドの接着強さ

し、スメア層は完全に除去されている。さらに、フィチン酸処理後、SnF₂ 処理した象牙質面には微少な沈着物が観察された。

IV. 考 察

一般に象牙質に対するレジンの接着は脱灰された象牙質内へモノマーが浸透し、重合して形成される樹脂含浸層のミクロな機械的嵌合力によるものと考えられている⁹⁾。一方、金属に対するレジンの接着の場合、金属へのモノマーの含浸は考えられない。そこで、金属表面に形成される各種金属酸化物層の水酸基と機能性モノマーの官能基 (カルボキシル基やリン酸基) との水素結合が接着に寄与すると考えられている¹⁰⁾。そして、その金属の酸化皮膜の安定性により金属の種類による接着性レジンセメントの接着性の相違が説明されている。

しかし、近年、分析機器の発達により接着界面の分析が可能となり、さらに新しい接着システムの開発とともに、金属とレジンの接着において、化学的反応を示唆する報告も散見されるようになった¹¹⁾。〈PYA-SnF₂〉前処理剤はこのような状況下で金合金に対するレジン²⁾あるいはガラスイオノマーセメント¹²⁾の接着において効果の認められているスズ電析処理に着目し、歯質へのスズの化学修飾を狙ったものである。もちろん、象牙質に対する接着には樹脂含浸層の形成が必要条件である^{9,13-18)}。しかし、これにプラスして、歯面に固定されたスズと機能性モノマーとの間に、何らかの相互作用が得られればより接着性が向上することが期待される。実際に象牙質に対してスズ電析処理を応用した報告^{19,20)}もあり、それなりの効果が得られている。しかし、実用性を考慮した場合、この

図 8 試前処理剤による歯面処理後の象牙質面 (×3,500)

(A) フィチン酸, (B) フィチン酸+SnF₂

3段階のメッキ法では煩雑であり、審美性にも欠けると考えられる。

本研究では、試作前処理剤の〈PYA-SnF₂〉を用い、象牙質との接着耐久性の向上を計る目的で、サーマルサイクル試験により接着耐久性を評価した。市販の合着材には各種機能性モノマーが含有されており、それらとスズとの相互作用は必ずしも同一とは考えられない。また、合着材自体の組成も異なる。そこで、以下、各合着材に分けて、その接着性を考察する。

1. 各種合着材の接着性について

1) パナビア 21

ED プライマーの代わりに、PYA-SnF₂ 処理のみを行った処理IIでは、コントロールの処理Iに比較して接着強さは大きく低下した。これは、メーカーの指示書にも明示してあるように、ED プライマーの中にセメントの重合促進剤が入っているため、ED プライマーを除いた処理IIではパナビア 21 が十分に重合せず、その結果低下したのと考えられる。また、プライマーに比較してパナビア 21 の粘度は高く、セメント成分が脱灰された象牙質へ十分に浸透しにくいとも考えられる。

そこで、フィチン酸-SnF₂ 処理後、ED プライマー処理（処理III）を行ってみた。その結果、初期値はコントロール（処理I）に比較して著しく向上した。これは、前述したED プライマーの浸透性の良さと重合促進効果によるものと考えられる。しかし、サーマルサイクル 5,000 回後の接着強さは処理Iと差が認められなかった。

これに対し、フォトボンドを併用してみると、ED プライマー処理後、フォトボンドを併用した場合（処理IV）では、コントロール（処理I）と大差がなかったのに対し、PYA-SnF₂ 処理（処理V）では、処理IIに比較して、初期値で2倍以上の接着強さを示し、接着耐久性も比較的優れていた。これは、前述したセメントとED プライマーの粘性の相違による脱灰象牙質に対する浸透性の差と同様、フォトボンドが粘性が低く象牙質内に浸透しやすいことに起因している²¹⁾。さらに、フォトボンドには光重合開始剤が入っているため、光照射後に置かれるセメントの重合にも寄与することが考えられる。また、ED プライマー処理で、フォトボンドの併用効果が認められなかったのは、処理された象牙質面の性状の違いに起因すると思われる。すなわち、PYA-SnF₂ 処理では、象牙質は

脱灰され、その後の乾燥により脱灰象牙質の表層のコラーゲン層はアパタイトの支えを失い収縮し、圧縮されてモノマーの浸透がしにくい状態にある^{13,14,16)}。したがって、浸透性の良いフォトボンドをセメントの間に介在させることにより接着強さが向上したのと考えられる。

一方、ED プライマー処理は含有されるMDPモノマーのセルフエッチング効果によりスメア層は溶解されるが、同時に含有されるHEMAの脱灰されたコラーゲン層を膨潤させる効果により乾燥後もコラーゲンの圧縮のされ方は少なく、コラーゲンの網目状の空隙が維持される^{14,16)}。したがって、粘度の異なるセメントでもフォトボンドでも象牙質内への浸透性に差が生じにくく、接着強さに差が認められなかったものと推察される。

処理操作が一番多くなる処理VIは唯一サーマルサイクル 5,000 回後で接着強さが向上した処理であった。ED プライマー中にはHEMAが含有されており、これは前述したように酸処理後、水洗、乾燥により収縮した表層の露出コラーゲンを膨潤させる作用がある。そして、そこへセメントよりも浸透しやすいフォトボンドが十分浸透し、光重合開始剤により十分硬化される。その結果、他の処理に比較して強度的に強い樹脂含浸層が形成され、高い接着耐久性が得られたのと考えられる。さらに、平林ら⁹⁾が指摘しているように、Sn²⁺にはHEMAの重合開始能があり、ED プライマーやフォトボンド中に含有されるHEMAの重合促進効果が強い樹脂含浸層の形成に寄与しているものと推察される。

2) スーパーボンド C&B

スーパーボンド C&B を用いた場合、いずれの処理においてもサーマルサイクル 5,000 回後で接着強さは著しく低下した。これは、本実験で合着体として用いたステンレスが熱伝導性が良好であること、また、フィラーを含有しないPMMA レジンであるスーパーボンドでは熱膨張係数が他のセメントに比較して大きく、サーマルストレスの影響を受けやすかったためと考えられる²²⁾。メーカーによるとパナビア 21 は 77 wt%、ビスタイトレジンセメントは 70 wt%、インパーバデュアル/ボンドは 77 wt% の無機質フィラーを含有するとされている。

一方、前述した他の合着材中に含有されるHEMA系のプライマーは、この製品には含有されず、その効果は期待できないにもかかわらず、いずれも初期値は

比較的高い接着強さを示した。これは合着材の組成が MMA と 4-META という低分子量のモノマーから成るため、脱灰象牙質に対するモノマーの浸透性が高かったためと考えられる。もちろん、4-META の拡散能が高いことも接着に寄与している⁹⁾。また、コントロールの 10% クエン酸、3% 塩化第 2 鉄処理における Fe^{3+} は脱灰された象牙質の変性防止^{23,24)}、あるいは重合促進作用²⁵⁻²⁷⁾があり、それも接着に寄与していると報告されており、この事実を考え合すると、PYA-SnF₂ 処理における Sn^{2+} も同様な効果が接着強さに寄与しているものと推察される⁸⁾。

3) ビスタイトレジンセメント

付属のコンディショナーの代わりに PYA-SnF₂ 処理を行うことにより接着耐久性の向上が期待された。コンディショナーは 10-3 溶液に近い組成であり、プライマーにはカルボン酸基を 2 個分子内に有するメタクリレートの MAC-10 と親水性モノマーの HEMA、重合触媒が含有されている²⁸⁾。

わずかであるが認められた接着耐久性の向上は、前述した HEMA による脱灰コラーゲン層の膨潤効果^{14,16)}および Sn^{2+} による HEMA の重合促進効果⁸⁾などが考えられる。また、機能性モノマーである MAC-10 と歯質表面の Sn^{2+} との相互作用も示唆される。

4) インパーバデュアル/ボンド

付属のエッチング剤 (30% リン酸水溶液) の代わりに PYA-SnF₂ を用いて処理すると初期値およびサーマルサイクル 5,000 回後とも、それぞれコントロールと比較して接着強さの向上が認められた ($P < 0.01$)。プライマーにはスーパーボンドの 4-META と類似の構造を有するカルボン酸系の 4-AET と HEMA が含有されており²⁹⁾、HEMA によるリン酸により脱灰、圧縮された象牙質表層のコラーゲン層の回復と^{14,16)}、4-AET の拡散性の高さ⁹⁾が接着に寄与していると考えられる。また、 Sn^{2+} による HEMA の重合促進効果⁸⁾、 Sn^{2+} と 4-AET との相互作用も推察される²¹⁾。

さらに、ボンディング剤を併用した場合の接着強さの向上に関しては、ボンディング剤はフィラーを含有しておらず、合着剤に比較して濡れや拡散性が高いことが接着に寄与していると推察される。

5) フジボンド

ガラスアイオノマーセメントであるフジボンドは本実験条件において、接着耐久性は低かった。これは、レジンセメントに比較してガラスアイオノマーセメン

トは感水性が高いことが影響しているものと考えられる。わずかではあるが、PYA-SnF₂ により接着耐久性が認められたのは、水洗後も歯質に残存する Sn^{2+} とカルボン酸の反応による接着界面の硬化促進のためと考えられる^{30,31)}。すなわち、ガラスアイオノマーセメントの硬化はポリカルボン酸のカルボキシル基とガラスから流出した金属イオン、例えば Al^{3+} とのイオン性架橋により起こる。したがって、歯面に金属イオン Sn^{2+} が残っていれば、当然カルボキシル基との反応が期待され、接着界面での硬化が促進されることが考えられる。また、ガラスアイオノマーセメントの合金への接着においても、スズ電析が有効であると報告されており¹²⁾、 Sn^{2+} とフィチン酸のキレートとポリカルボン酸のカルボキシル基との相互作用も推測される。

2. フィチン酸-SnF₂ 処理の効果について

試作前処理剤はいずれの材料においても、初期の接着強さに関しては付属の処理剤と同等あるいはそれ以上の処理効果を発揮した。このことは、この前処理剤のコンセプトとして述べたスズと各種機能性モノマーあるいはガラスアイオノマーセメントのポリカルボン酸との何らかの相互作用を支持する結果とも考えられる。ヒト象牙質の場合にも、PYA-SnF₂ 処理面には、平林ら⁷⁾が報告しているフィチン酸と Sn^{2+} のキレート化合物と推察される微量な沈着物が観察された (図 8)。もしも、 Sn^{2+} がフィチン酸を介して歯質と結合しているとすれば、 Sn^{2+} と機能性モノマーあるいはポリカルボン酸とのキレート形成 (配位結合) による接着への寄与が考えられる。また、歯質と結合していない場合でも、カルボキシル基やリン酸基を歯面に配向させることにより、歯質表面を反応性のメタクリロキシ基で覆い、プライマーやボンディング剤とのなじみを改善し、接着に寄与することも考えられる。しかし、これらは仮説にすぎず、今後、さらに ESCA, IR などの機器分析による検討が必要である。

また、期待された接着耐久性に関しては、いくつかの材料で向上効果は認められたが、顕著な効果の認められないものもあった。今回の接着耐久性評価はサーマルサイクル試験により行った。したがって、本実験のような接着系、すなわち熱伝導性の高いステンレスを合着体として用いたことにより、接着界面への熱ストレスの影響が顕著に現れやすかった結果と考える。それは、フィラーを含有しない合着材、スーパーボン

ド C&B や感水性の高いグラスアイオノマーセメントでサーマルサイクルによる接着強さの低下率が大きかったことから推察される。平林ら⁸⁾はコンポジットレジン象牙質への接着にフォトボンドを使用した場合、PYA-SnF₂ 処理では、サーマルサイクル 20,000 回後も初期の接着強さを維持していたと報告している。さらに、森山ら³¹⁾は光重合型グラスアイオノマーセメントの象牙質接着における各種前処理剤の効果を比較検討しているが、その中で PYA-SnF₂ 処理が有効であると報告している。

今後、作用機序を検討することにより、簡便で優れた合着材システムの開発を目指したいと考えている。

V. 結 論

試作前処理剤〈PYA-SnF₂〉プライマーの象牙質接着における処理効果について、各種機能性モノマーを含有する 4 種の接着性レジンセメントおよび合着用グラスアイオノマーセメントを使用して、付属の処理剤と比較検討した。

1. いずれの材料においても、PYA-SnF₂ 処理による初期の接着強さは、メーカー指示の処理と同等あるいは向上する傾向が認められた。特にパナビア 21、インパーバデュアル/ボンドおよびフジボンドでは、PYA-SnF₂ 処理により初期の接着強さが有意に向上した。

2. サーマルサイクル 5,000 回の耐久性評価においても、PYA-SnF₂ 処理による接着強さはメーカー指示の処理と同等あるいは向上する傾向が認められた。しかし、付属の処理剤で処理した場合と同様、初期の接着強さに比較すると低下した。その低下率は、パナビア 21 とビスタイトレジンセメントでは少なかった。

3. リン酸エステル系の機能性モノマーを含有する接着性レジンセメントの方が、カルボキシル基を有する機能性モノマーを含有する接着性レジンセメントに比較して、接着耐久性は良好であった。

4. PYA-SnF₂ 処理は、接着性レジンセメントおよびグラスアイオノマーセメントの両者の歯質接着に対し有効な処理法であった。

なお、本研究の要旨は平成 5 年度日本補綴歯科学会関東支部学術大会 (1994 年 2 月 19 日, 東京) において発表した。

本研究は平成 5 年度文部省科学研究費補助金 (一般研究 B : 05454535) の援助のもとに行われたことを付記し、謝意を表し

ます。

文 献

- 1) 山下 敦, 山見俊明: 架工義歯における接着性レジンへの応用 その 1. 歯科用非貴金属合金の種類と金属被着面処理が接着力に及ぼす影響について, 補綴誌, 26 : 584~591, 1982.
- 2) 山下 敦, 近藤康弘, 藤田元英: 歯科接着性レジン・パナビア EX の歯科用合金に対する接着強さ その 2. 貴金属合金との接着について, 補綴誌, 28 : 1023~1033, 1984.
- 3) 高木明夫, 藤山えり子, 清水博史ほか: 接着性レジンと金銀パラジウム合金の接着強さに関する研究, 補綴誌, 28 : 775~780, 1984.
- 4) 小久保裕司: RI を用いた辺縁漏洩の観察 第 2 報 全部鑄造冠の辺縁漏洩について, 補綴誌, 33 : 1442~1451, 1989.
- 5) 坪田有史, 小林和弘, 小久保裕司ほか: 接着性レジンセメントの初期の機械的強度, 接着強さの研究, 鶴見歯学, 20 : 425~536, 1994.
- 6) 熱田 充, 松村英雄: 各種合着用セメントの特徴と最近の進歩, 補綴臨床, 27 : 77~86, 1994.
- 7) 平林 茂, 平澤 忠, 河野 篤ほか: 歯質接着のためのキレート化剤と金属イオンを組み合わせた前処理剤に関する研究 (第 1 報) フィチン酸とフッ化第一錫を組み合わせた前処理剤の効果, 歯材器, 12 : 435~444, 1993.
- 8) 平林 茂, 平澤 忠: 〈フィチン酸-SnF₂〉プライマーの象牙質接着耐久性に対する処理効果, 歯材器, 13 巻特別号 23 号 : 78~79, 1994.
- 9) 中林宣男: 接着界面の象牙質側に生成した樹脂含浸象牙質について, 歯材器, 1 : 78~81, 1982.
- 10) 増原英一: 歯科用接着性レジン基礎と臨床・上巻, 第一版, 23~29, 55~68, クインテッセンス出版, 東京, 1983.
- 11) 越前谷享: 金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジン界面, 歯材器, 11 : 628~641, 1992.
- 12) Hotz, P., Mclean, J.W., Sced, I. et al : The bonding of glass ionomer cements to metal and tooth substrates, Br Dent J, 142 : 41~47, 1977.
- 13) 杉崎順平: コンポジットレジン象牙質接着性に及ぼす各種プライマーの効果に関する研究一特に樹脂含浸層の SEM および TEM とプライマーの接着性向上効果について一, 日歯保誌, 34 : 228~265, 1991.
- 14) Nakabayashi, N. and Takarada, K. : Effect of HEMA on bonding to dentin, Dent Mater, 8 : 125~130, 1992.
- 15) Van Meerbeek, B., Inokoshi, S., Braem, M. et al : Morphological aspects of the resin-dentin interdiffusion zone with different dentin adhesive systems, J Dent Res, 71 : 1530~1540, 1992.

- 16) 鈴木一臣, 中井宏之: 歯質と修復用レジンの接着—HEMA 水溶液による酸処理象牙質の被着面処理について—, 歯材器, 12: 34~44, 1993.
- 17) Van Meerbeek, B., Dhém, A., Goret-Nicaise M. et al: Comparative SEM and TEM examination of the ultrastructure of the resin-dentin interdiffusion zone, J Dent Res, 72: 495~501, 1993.
- 18) 水野良司, 鈴木一臣, 近藤康弘ほか: 象牙質とレジンの接着—HEMA 水溶液による被着面の形態変化および接着耐久性について—, 歯材器, 12: 637~647, 1993.
- 19) 樺田健詩, 梶原義之, 京谷広之ほか: 象牙質の接着に関する研究—象牙質に Pd-Sn 電析法を用いた場合の接着強さ—, 接着歯学, 6: 109~110, 1986.
- 20) 樺田健詩, 梶原義之, 京谷広之ほか: 象牙質の接着に関する研究 (第 2 報)—象牙質に Pd-Sn 電析を行った場合の耐水性について—, 接着歯学, 7: 155~156, 1989.
- 21) 薄井秀樹: キレート化剤と金属イオンを組み合わせたプライマーの各種ボンディング剤への応用, 日歯保誌, 36: 1031~1053, 1993.
- 22) 小久保裕司, 坪田有史, 小林和弘ほか: 象牙質および支台築造用材料に対する各種合着材の接着強さ, 補綴誌, 38: 571~576, 1994.
- 23) 水沼 徹, 中村光夫, 中林宣男: 象牙質の化学修飾と接着強さの関係—4-META/MMA-TBB 系レジンの前処理象牙質への接着—, 歯材器, 2: 446~450, 1983.
- 24) 水沼 徹: レジンの象牙質に対する接着と象牙質コラーゲンの構造変化—塩化第二鉄がコラーゲンに与える影響—, 歯材器, 5: 54~64, 1986.
- 25) 門磨義則, 小島克則, 今井庸二: 塩化第二鉄—クエン酸水溶液およびコラーゲン存在下の TBBO による MMA の重合—象牙質に対する MMA レジンの接着モデル実験—, 歯材器, 6: 695~701, 1987.
- 26) 門磨義則, 今井庸二: コラーゲンシート存在下における TBBO による MMA の重合に及ぼす塩化第二鉄の効果—象牙質に対する MMA レジンの接着機構解明のためのモデル実験—, 歯材器, 7: 817~823, 1988.
- 27) 秋本隆宏, 門磨義則, 今井庸二: 鉄および銅のフッ化物が MMA/TBBO レジンの重合および象牙質への接着に及ぼす効果, 歯材器, 18: 425~430, 1989.
- 28) 公開特許公報 (A), 平 5-170618, 1993.
- 29) 公開特許公報 (A), 平 4-8368, 1992.
- 30) 加藤正治, 平林 茂, 平澤 忠: キレート化剤と金属イオンを組み合わせた前処理剤による歯質接着のための歯面改質に関する研究 (第 4 報) 〈フィチン酸-SnF₂〉プライマーのガラスアイオノマーセメントに対する処理効果, 歯材器, 11 巻特別号 20 号: 248~249, 1992.
- 31) 森山圭介, 平林 茂, 平澤 忠: 光重合型ガラスアイオノマーセメントの象牙質接着における各種前処理剤の効果, 歯材器, 13 巻特別号 23 号: 40~41, 1993.