原	著
---	---

窩洞のシアノアクリレート処理について

第1報：レジンの接着力への影響

福 士 良 雄

東京医科歯科大学第1歯科保存学教室（主任指導：総山孝雄教授）

（1977年3月31日受付）

Treatment of Cavity Walls with Cyanoacrylates

1. The Effect on Adhesion of Composite Resins

Yoshio Fukushi

Department of Operative Dentistry, School of Dentistry,
Tokyo Medical and Dental University
(Director: Prof. Takao Fusayama)

要旨：メチルシアノアクリレートまたはエチルシアノアクリレートでエナメル質および象牙質面を処理し、2種類の市販複合レジンをその上に填めて、空气中、湿気中および水中に保管し、その接着力を測定し、シアノアクリレートによる歯質面処理がレジン充填の接着力に及ぼす効果を検定し、次のような知見を得た。

1. シアノアクリレートは、エナメル質よりも象牙質に強い接着力を示した。
2. シアノアクリレートで処理した歯質面への接着力には、複合レジンの製品によって若干の差があった。
3. メチルシアノアクリレートよりもエチルシアノアクリレートの方が、象牙質に対してより強い接着力を示した。
4. 空气中、湿気中、水中と周囲の湿度が高くなるにつれて、接着力は低下し、象牙質面に対しては水中でもある程度の接着力を保持したが、エナメル質面に対してはゼロに近かった。

緒 論

歯質に化学的に強固に接着する修復材料の開発は、歯科医師にとって長年の夢であり、今までこのための数多くの試みがなされてきたが、いまだ十分強力な接着力を有するものは現われていない。

近年合着用材料としては、歯質とキレーション

によって化学的に反応して接着をする、カルボキシレートセメントが開発されて注目されてきているが¹⁾、その接着力が不安定であり²⁾、酸化亜鉛を含むために色調が白く不透明であり、外観にふれる所の単独修復物としては用いられない³⁾。

また最近では、修復物の接着性強化のために、歯質を酸により前処理して充填することにより^{4,5)}、複合レジンの窩洞への接着性を高めようとする方

法が、Buonocore によって考案され行われはじめている。しかしながら、この方法は酸による歯髄刺激や必要以上の歯質の破壊を伴う可能性があるし、Brännstom らによれば、形成時の象牙質の削り屑 (debris) によって封鎖された象牙細管を、再び酸により開放して細管内への細菌侵入を容易にし、歯髄への炎症性反応を起こす等の報告もあり^{6,7)}、またこの方法では、あくまでも歯質の凹凸による機械的接着をのみ期待するもので、化学的接着力を期待しうるものではない。

そこで Bowen は、歯質とも、複合レジンとも化学的に結合するカップリング剤を用いて複合レジンの接着力強化をはかった⁸⁻¹²⁾。この考えに基づいて製品化された Cosmic (Amalgamated Dental, イギリス) に関して、大串らは、酸処理していない歯質面への接着力を試験し、cosmic bond が接着力を若干増すことを認めたが、臨床上満足しうるほどの値ではなかった¹³⁾。

また最近では、グラスアイオノマーセメントが研究開発され¹⁴⁾、これを修復材料として用いようとする考えもあるが¹⁵⁾、接着性の点ではカルボキシレートセメントと同様の機構で、審美性の点でも単独修復材料としては、なお改良を要すると思われる。

近年化学技術の進歩とともに、各種の接着剤が生産されるようになり、その中から保存修復に適したものを、接着力の強化のために用いようとする試みが、なされるようになった。Beech は、接着力強化のためにシアノアクリレートを用い、酸処理をしなかった象牙質と、酸処理をした象牙質、エナメル質についてかなりの接着力を示したと報告した¹⁶⁾。

そこで本実験では、シアノアクリレートを酸による処理なしに歯質に用いて、複合レジン修復物の接着力が、どの程度強化されるかについて実験的に検討した。

材料および方法

1. 被接着面の作製

被接着エナメル質面としては、ウ蝕のない人の

抜去歯中切歯70本を用い、その唇面を削ってエナメル質の平面を作った。象牙質面としては人の抜去大臼歯を130本用い、その咬合面を削って象牙質の平面を作った。これらの面は注水下で、丸本工業社製の湿式研磨紙 #240~#1500 まで研磨し、研磨した歯面がブロックの一面に平坦に出るように、超硬石膏に包埋した。石膏硬化後、再度歯面のある側を湿式研磨紙 #1500 により研磨し、超音波洗浄後アルコールで清掃し、手用気銃で乾燥して被接着面とした。

2. 接着試片の作製

清掃乾燥した歯面に、シアノアクリレートを容器より一滴滴下し、過剰部は小綿球で吸い取った後、その上に切り口の平坦な内径・高さともに3mmのテフロンチューブを立て、練和した複合レジンを填入し、その中に引っ張り試験に利用するために矯正用指様弾線によるフックをさし込んで、温度 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 10\%$ の室内に15分放置して硬化させた。

シアノアクリレートとしては、メチルシアノアクリレート (アロンアルファ A<三共>、東亜合

図1 実験に使用したシアノアクリレート
上：メチル、下：エチル

図2 実験に使用した複合レジン
左：Prestige、右：Adaptic

成化学), エチルシアノアクリレート (Perma-bond 101 contact cement, パールケミカル, 東京) の2種を (図1), 複合レジンとしては Adaptic (Johnson & Johnson, East Windsor, N. J., U. S. A. <B. N. 0136 D42>), Prestige (Lee pharmaceutical, South El Monte, Calif. U. S. A. <B. N. 3174 HP-1>) の2種を (図2) 用いた。

15分後, 外科用メスでテフロンチューブを切断除去し, 溢出部があれば除去して接着試片とした (図3)。接着試片は3つのグループに分け, それぞれ温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$, 相対湿度 $50 \pm 10\%$ の室内, 温度 37°C 相対湿度95%以上の恒温恒湿箱中, もしくは温度 37°C の蒸留水中に, 14日間保管した。

図3 接 着 試 片

3. 接着力の測定

下記のように引っ張り試験を行なった。石膏ブロックを被接着面を垂直に下方に向けて万力で固定し, フックにS字状の針金の鉤を通じて釣用のヨリモドシと連結し, それに荷重用容器のひもをかけ (図4), ミハエリス試験の荷重装置を用いて (図5), 鉛玉を 5.4kg/min. の一定速度で容器内に注加し, 歯質とレジンが剥離した時の荷重を, 単位面積あたりの荷重に換算して接着力とした。

エナメル質に対する実験では各群10例, 象牙質

図4 接着試片と荷重用容器の接続状態
A: 石膏ブロック B: 万力 C: 接着試片
D: フック E: ヨリモドシ

図5 ミハエリス荷重装置
A: 鉛玉貯め B: ストッパー C: 荷重用容器 D: 図4と同一のもの

に対する実験では各群15例を測定した。

成 績

表1は, 各種条件下におけるエナメル質に対す

る Prestige の接着力を示したものである。0.14 kg/cm²という値は、フックを持ち上げた場合に接着面にかかる石膏ブロックの単位面積あたりの荷重で、3.18kg/cm²という値は、鉛玉を注加する容器をフックにかけた時にかかる単位面積あたりの荷重である。すなわち、空気中や湿気中では、メチルシノアクリレートとエチルシノアクリレートとのいずれで処理した試片でも、フックで持ち上げただけではエナメル質面より接着試片ははがれなかったが、鉛玉を注加する容器をフックにかけたところはがれてしまったので、それらの接着力は0.14kg/cm²から3.18kg/cm²の間にあるものとして表示した。

表1 シノアクリレート処理エナメル質面への接着力

保 管	面処理シノアクリレート	材 料
		Prestige
空 気 中	エ チ ル	0.14 ~ 3.18
	メ チ ル	0.14 ~ 3.18
	無 処 理	0
湿 気 中	エ チ ル	0.14 ~ 3.18
	メ チ ル	0.14 ~ 3.18
温 水 中	エ チ ル	0 ~ 0.14

温水中では、フックで持ち上げただけでエナメル質面より接着試片ははがれてしまったものが大部分を占め、なかには石膏ブロックを動かしただけではがれたものもあったので、接着力は0から0.14kg/cm²の間にあったものとして表示された。なお無処理のものは、石膏ブロックを動かした際に、接着試片がすべて剝離したので、接着力は0とした。以上述べたようにエナメル質への接着力は、メチルシノアクリレートとエチルシノアクリレートとのいずれで面処理をしても、空気中、湿気中、温水中のいずれに保管した場合にも非常に低かった。

表2は各種条件下における象牙質に対する、Prestige と Adaptic の接着力を示したものである

表2 シノアクリレート処理象牙質面への接着力

保 管	面処理シノアクリレート	(kg/cm ²)	
		材 料	
		Prestige	Adaptic
空気中	エ チ ル	47.20(6.09)	／
湿気中	エ チ ル	29.51(7.70)	16.24(3.54)
	メ チ ル	23.01(6.72)	12.69(2.47)
	無 処 理	0	0
温水中	エ チ ル	7.22(4.12)	／

() は標準偏差

る。象牙質に対する接着力は、エナメル質に対するそれよりも著しく強く、空気中に保管したエチルシノアクリレートと Prestige の組合せで最も強く、平均47.20kg/cm²の接着力を示した。

Prestige と Adaptic のとの接着力は、湿気中保管のもので比較したが、メチルシノアクリレートとエチルシノアクリレートとのいずれで面処理しても、Prestige の方が接着力が大きく、統計的有意差があった。同様に、メチルとエチルのシノアクリレート処理群を比較すると、Prestige でも Adaptic でもエチルシノアクリレートの方が接着力が大きく、統計的有意差があった。保管方法については、空気中に比較して、湿気中では接着力が減少し、温水中では接着力の減少がさらに顕著であった。象牙質に対しても面処理をしなかった場合には、Prestige と Adaptic のいずれも、湿気中保管の場合にまったく接着力を示さなかった。

考 察

1. エナメル質と象牙質に対する接着力の差について

これまでに試験された多くの接着剤、たとえば、レジンセメント¹⁷⁾、リン酸セメント^{17,18)}、カルボキシレートセメント^{18,19)}等は、水中に保管した場合には通常象牙質よりもエナメル質に強い接着力を示したのであるが、本実験でシノアクリレートを介してレジン接着させた場合には、空

気中、湿気中、水中を問わず、象牙質面への接着力の方がはるかに大きかった。

このように象牙質面への接着力の方が強かった原因としては、下記のような各種の事項が考えられる。

まず考えられることは、これらを構成する成分の違いである。すなわちエナメル質は、97%の無機質、1%の有機質、2%の水分よりなり、象牙質は69%の無機質、20%の有機質、11%の水分よりなる²⁰⁾。このように象牙質には有機質と水分が多く、水分はシアノアクリレートの重合の際に触媒作用を行うので²¹⁾、象牙質の場合には重合度が高くなって、接着力を強くするのかもしれない。

次に有機質中の主要部分を占めるのはコラーゲンであるが、コラーゲンは物質によってはグラフト共重合をする性質を持っており、たとえば tri-n-butyl boron を触媒とするレジンは、歯質中のコラーゲンとグラフト共重合するといわれている²²⁾。Beech はシアノアクリレートによる接着のメカニズムとして、有機質との共有結合の可能性があるとだけ言及しているが¹⁶⁾、そのメカニズムは次のようなものであろう。すなわちシアノアクリレートが硬化する際の反応²³⁾

により生じた末端基と、コラーゲン中にあるアミノ基、酸アミド、水酸基、カルボン酸基とが相互に接触し、共有結合を生じ、グラフト共重合する可能性があると思われる。またそれらの官能基とシアノアクリレート中にある $-\text{COOR}$ 基とが水素結合を形成する可能性もないとはいいがたい²¹⁾。

2. シアノアクリレート処理時の Adaptic と Prestige の接着力の差について

シアノアクリレートで処理した場合、Adaptic と Prestige の接着力には、若干の差が生じた。これはおのおののレジンの材料の違いによると思われるが、その詳細な成分組成は企業秘密に属す

るので知られなかった。そこで Adaptic と Prestige を電子顕微鏡により観察したところ、Adaptic のフィラーは型も不揃いで大小混在していたが、Prestige のフィラーは Adaptic に比べて小さく型もだいたい揃っていた。また Adaptic の泥状練和物はかなり腰のあるパテ状であるのに対し、Prestige の方はあまり腰はなく流動性に富んだ感じである。しかしこれらのことが、シアノアクリレート処理した場合、Prestige の方が接着力が若干まことに寄与しているかどうかは不明である。

3. メチルシアノアクリレートとエチルシアノアクリレートの接着力の違い

エチルシアノアクリレートの方がより強い接着力を象牙質に対して示すが、これは化学構造の違いによる特性の差によるものと思われる。アルファ技術研究所（大阪）のパンフレットによれば、メチルシアノアクリレートは金属、陶磁器、ガラス等の硬いものに用い、エチルシアノアクリレートは、ゴム、プラスチック等の柔軟性に富んだものを用いるように指示している。象牙質の硬さや弾性率を調べてみると、ブリネル硬さでアクリリックレジンの約2倍、金属クロムの約 $\frac{1}{4}$ であり²⁴⁾、ビッカース硬さでベークライトよりやや硬く、ガラスの $\frac{1}{4}$ 以下であり²⁵⁾、ヌーブ硬さではアクリリックレジンの約3倍、ガラスの $\frac{1}{4}$ 以下²⁴⁾と、いずれもプラスチック系材料に近い値を示した。また弾性率についても、象牙質は約140,000 kg/cm² で²⁶⁾、アクリリックレジンの 18,900 kg/cm² ²⁶⁾、ポリスチレンの 37,000 kg/cm² ²⁷⁾、鉄の 2,080,000 kg/cm² ²⁷⁾ と比較すると、どちらかといえばプラスチックに近い値を示している。エチルシアノアクリレートが、メチルシアノアクリレートよりも強い接着力を象牙質に対して示したのは、その性質が固い陶材や金属よりも、プラスチック等の有機材料に近かったためであろう。

4. シアノアクリレートに対する水分の影響について

環境の湿度が高くなるにつれて、象牙質とシアノアクリレートとの接着力は低下している（表

2)。これはシアノアクリレートの重合体が加水分解²⁸⁾，そのために次のようなメカニズムで接着力低下をきたすためと思われる。すなわち水中には，電離した状態で水素イオン (H^+) と水酸イオン (OH^-) があり，

で表されるシアノアクリレートの重合体に(OH^-)が作用し，

を生じる (式1)。

これに水分子が反応し

となる (式2)。

アルデヒドを生じる (式3)²⁹⁾。

以上の式1～3の化学反応によるシアノアクリレート重合体の変性が化学的結合の解消をきたし，環境の湿度が高くなるにつれて，変性する分子が多くなり，より接着力が低くなるのではなか

ろうか。式3で生成されるホルムアルデヒドの量は，各種の条件により左右され，シアノアクリレートの同族体では高級になるにつれて水分の影響をうけにくく，したがって変性は少ないと述べられているが²⁹⁾，エチルシアノアクリレートがメチルよりも安定した接着力を示した原因の一つでもあると考えられる。

総 括

シアノアクリレートによる歯質面処理がレジン充填の接着力に及ぼす効果を検定するために，メチルシアノアクリレートまたはエチルシアノアクリレートによりエナメル質および象牙質面を処理，Adaptic または Prestige をその上に填めて，空气中・湿気中および水中に保管した場合の接着力を測定した。

1. シアノアクリレートは，エナメル質よりも象牙質により強い接着力を示した。
2. シアノアクリレートにより歯質を処理した場合，Adaptic よりも Prestige の方がより強い接着力を示した。
3. 象牙質に対する接着力で比較すると，メチルシアノアクリレートよりもエチルシアノアクリレートの方が，より強い接着力を示した。
4. 空气中，湿気中，水中の順序に接着力が低下し，水中保管時の接着力はエナメル質面に対しては0に近かったが，象牙質面に対してはある程度の接着力を示した。

謝 辞

稿の終りに際して，御指導，御校閲いただいた東京医科歯科大学第1歯科保存学教室の総山孝雄教授ならびに終始御指導御援助をいただいた岩久正明助教授，電子顕微鏡写真撮影に御協力下さった東京医科歯科大学医用器材研究所無機材料部，柴満生技官に心からの感謝の意を捧げます。

文 献

- 1) Smith, D. C.: A new dental cement. Brit. Dent. J., 125: 381-384, 1968.
- 2) 斎藤允昭，酒井彬博，関口幸治，横本 満，野

- 手久史：カルボキシレートセメントの研究，（その4）金属に対する接着性について。器材学誌，30：334-338，1973。
- 3) 総山孝雄：歯質にキレートする新接材——カルボキシレートセメントについて。歯界展望，40：225-229，1972。
 - 4) Buonocore, M. G.: A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling material to enamel surfaces. J. Dent. Res., 34: 849-853, 1955.
 - 5) Buonocore, M., Wileman, W. & Brudevold, E.: A report on a resin composition capable of bonding to human dentin surfaces. J. Dent. Res., 35: 846-851, 1956.
 - 6) Vojinović, O., Nyborg, H. & Brännström, M.: Acid treatment of cavities under resin fillings: Bacterial growth in dentinal tubules and pulpal reactions. J. Dent. Res., 52: 1189-1193, 1973.
 - 7) Olgart, L., Brännström, M. & Johnson, G.: Invasion of bacteria into dentinal tubules. Acta Odont. Scand., 32: 61-70, 1974.
 - 8) Bowen, R. L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. I. Method of determining bond strength. J. Dent. Res., 44: 690-695, 1965.
 - 9) Bowen, R. L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. II. Bonding to dentin promoted by a surface-active comonomer. J. Dent. Res., 44: 895-902, 1965.
 - 10) Bowen, R. L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. III. Bonding to dentin improved by pretreatment and the use of surface-active comonomer. J. Dent. Res., 44: 903-905, 1965.
 - 11) Bowen, R. L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues, IV. Bonding to dentin, enamel, and fluorapatite improved by the use of a surfaceactive comonomer. J. Dent. Res., 44: 906-911, 1965.
 - 12) Bowen, R. L.: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues, V. The effect of a surfaceactive comonomer on adhesion to diverse substrates. J. Dent. Res., 44: 1369-1373, 1965.
 - 13) 大串貫太郎，ほか：第22回日本歯科保存学会総会，東京，1975。
 - 14) Kent, B. E., Lewis, B. G. & Wilson, A. D.: The properties of a glass ionomer cement. Brit. Dent. J., 135: 322-326, 1973.
 - 15) Mclean, J. W. Wilson, A. D.: Fissure sealing and filling with an adhesive glass-ionomer cement. Brit. Dent. J., 136: 269-276, 1974.
 - 16) Beech, D. R.: Bonding of alkyl 2-cyanoacrylates to human dentin and enamel. J. Dent. Res., 51: 1438-1442, 1972.
 - 17) 総山孝雄，石橋真澄，北崎孝雄：即時重合レジンと磷酸セメントの着合力に関する研究。口病誌，23：101-107，1956。
 - 18) Phillips, R. W., Swartz, M. L. & Rhodes, B.: An evaluation of a carboxylate adhesive cement. J. Amer. Dent. Ass., 81: 1353-1359, 1970.
 - 19) 毛塚和宏，久光 久，黒岩昭治，清水芳保，山根通裕，大串貫太郎，岩久正明：カルボキシレートセメントの研究，（その2）接着性について。器材学誌，29：35-39，1973。
 - 20) 押鐘 篤，ほか：歯科生化学。東京，1976，医歯薬出版社，150ページ。
 - 21) 金丸 競：接着と接着剤。東京，1974，大日本出版社，27，105ページ。
 - 22) 歯科理工学会：歯科理工学。東京，1971，医歯薬出版社，367ページ。
 - 23) 沖津俊直：接直技術の実際。東京，1973，66ページ。
 - 24) 金竹哲也：歯科理工学通論。京都，1968，永末書店，30-33ページ。
 - 25) 加藤一男：歯牙の硬度について，臨床歯科，213：4-11，1956。
 - 26) 総山孝雄：窩洞形成法。京都，1975，永末書店，162ページ。
 - 27) Craig, R. G. & Peyton, F. A.: Elastic and mechanical Properties of human dentin. J. Dent. Res., 37: 710-718, 1958.
 - 28) Buonocore, M. G.: Adhesives in the prevention of caries. J. Amer. Dent. Ass., 87: 1000-1005, 1973.
 - 29) Leonard, F., Kurukarni, R. K., Brandes, G., Nelson, J. & Cameron J. J.: Synthesis and degradation of poly (alkyl α -cyanoacrylates). J. App. Polymer Sci., 10: 259-272, 1966.