

Title	デュアルキュア型接着性レジンセメントの歯質接着性 エナメル質と象牙質の比較
Author(s)	服部, 雅之; 武本, 真治; 吉成, 正雄; 河田, 英司; 小 田, 豊
Journal	歯科材料・器械, 27(4): 307-313
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10130/685">http://hdl.handle.net/10130/685</a>
Right	

## デュアルキュア型接着性レジンセメントの 歯質接着性：エナメル質と象牙質の比較

服 部 雅 之      武 本 真 治      吉 成 正 雄  
河 田 英 司      小 田      豊

### Bond Strength of Dual-curing Adhesive Resin Cement to Tooth Structures: Comparison of Enamel and Dentin

Masayuki HATTORI, Shinji TAKEMOTO, Masao YOSHINARI,  
Eiji KAWADA, and Yutaka ODA

**Keywords** : Adhesive resin cement, Shear bond strength, Enamel, Dentin adhesion, Thermal cycling

This study evaluated the shear bond strength of a dental hard resin to bovine enamel and dentin with four dual-curing adhesive resin cements and the effect of thermal cycling (5,000 times) on the bond strength. The shear bond strength to bovine enamel was 13-26 MPa, and the strength of resin cement was suggested to affect the bond strength. The shear bond strength to bovine dentin was 8-16 MPa, and it was also suggested that the bond strength depended on the dentin surface decalcification treatment. The thermal cycling did not markedly affect the shear bond strength in any dual-curing adhesive resin cements except for the dentin specimen with Bistite II.

**キーワード** : 接着性レジンセメント, 接着強さ, エナメル質, 象牙質への接着, 熱サイクル

市販のデュアルキュア型接着性レジンセメント4種 (ResiCem, Panavia F2.0, Bistite II, Linkmax) を用いて, 牛歯エナメルならび象牙質に硬質レジン接着した場合のせん断接着強さおよび5000回のサーマルサイクル試験後のせん断接着強さを評価した. デュアルキュア型コンポジットレジン系接着性レジンセメントのエナメル質とのせん断接着強さは13~26 MPaの範囲にあり, 接着性レジンセメントの種類によって異なり, 接着性レジンセメントの強さが接着強さに影響しているものと推察された. また, 象牙質では8~16 MPaにあり, 象牙質表面処理材の脱灰能が接着強さに影響しているものと推察された. さらに, Bistite IIの象牙質接着試料を除くいずれの接着試料においても37℃の水中に1日静置した試料とサーマルサイクル後の試料ではせん断接着強さの差異は認められなかった.

## 緒 言

接着性レジンセメントにはPMMA系レジンセメントとコンポジット系レジンセメントがあり、何れも歯質に高い接着力を有すると報告されている<sup>1)</sup>。デュアルキュア型接着性レジンセメントは、光重合と化学重合によって硬化する特性をもち、金属やセラミックス、コンポジットレジンで作製された修復物や補綴物を支台歯に固定するためには欠かせない材料である。近年ではジルコニアやアルミナをコアとしたオールセラミック修復にも接着性を示すとされるデュアルキュア型接着性レジンセメントが市販されている<sup>2,3)</sup>。これらの接着性レジンセメントは、ベースモノマーや歯質接着性モノマーの違いに限らず歯質表面処理剤も異なっており、その接着性能には自ずと違いが現れるものと考えられる。また、修復物や補綴物を歯質に接着させたデュアルキュア型接着性レジンセメントは光重合による硬化よりも化学重合が硬化の主体を担うものと考えられ、光重合硬化体と比較して強さの低い化学重合硬化体<sup>4)</sup>が過酷な口腔内環境で十分な耐久性を有しているか否かについては不明な点が多い。

本研究では、最近のデュアルキュア型接着性レジンセメントのエナメル質ならびに象牙質への接着強さならびに耐久性を評価することを目的として、4種の市販のデュアルキュア型接着性レジンセメントを用い、牛歯エナメル質および象牙質に硬質レジン接着した場合のせん断接着強さおよびサーマルサイクル試験後のせん断接着強さを比較した。

## 材料および方法

### 1. 試料

冷凍保存していた牛前歯を解凍した後、歯冠部と歯根部に分割し、歯冠部をlinchエポキシリング(Ex-ring, リファインテック)に入れ、常温重合エポキシ樹脂(Scandiplex, Scandia)にて包埋した。樹脂硬化後、歯冠部エナメル質または象牙質が露出するまで、注水にて耐水研磨紙で最終的に#600まで研磨し、接着試験用試料とした。

被着体は光重合型歯冠用硬質レジン(セラマージュ, 色調59, 松風)とし、 $\phi 6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ のアクリルリングに充填し、ビニールストリップを介して上下のガラス板で圧接し、上下両面から60秒間光照射(グリップライトII, 松風)することによって作製した。この被着体の接着面は、 $50\text{ }\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末をサンドブラスト(空気圧0.2MPa, Whirlwind, ジェレンコ)で処理した後、各接着システムに指定された表面処理を行った。

### 2. 接着操作

市販のデュアルキュア型コンポジット系接着性レジンセメントとして、ResiCem(松風), Panavia F2.0(クラレメディカル), Bistite II(トクヤマデンタル), Linkmax(ジーシー)を用いた。Table 1にエナメル質、象牙質の歯面処理に用いたプライマーと被着体(硬質レジン)の接着面処理に用いたプライマーを示す。各処理は各接着性レジン(指示書に準じて行ったが、以下に概略を記す。

#### 1) ResiCem

エナメル質接着試料の表面処理は、まず、リン酸エッチングゲル(KエッチャントGEL, クラレメディカル)

Table 1 Dual-curing adhesive resin cements and surface-treating materials

Resin Cement	Manufacturer	Primer
ResiCem	Shofu	Self-Etching Primer A Self-Etching Primer B Porcelain Primer
Panavia F2.0	Kuraray Medical	ED Primer II A ED Primer II B Clearfil Porcelain Bond Activator Clearfil MEGA Bond Primer
Bistite II	Tokuyama Dental	Primer 1A Primer 1B Primer 2 Tokuso Ceramic Primer A Tokuso Ceramic Primer B
Linkmax	GC	Self-Etching Primer EP-A Self-Etching Primer EP-B Ceramic Primer A Ceramic Primer B

を塗布し、10秒後に水洗、乾燥させた。次に、プライマー A および B をディッシュに 1 滴ずつ滴下し、マイクロブラシで混和した後、接着面にマイクロブラシで塗布し、20 秒後にエアブローにて乾燥させた。象牙質接着試料の表面処理は、プライマーによる表面処理のみを行った。硬質レジンの被着面は松風ポーセレンプライマーをマイクロブラシで一層塗布し、10 秒以上放置した。

各被着材の表面処理を行った後、ResiCem ペースト A / ペースト B を 1.0/1.0 の割合で練板紙上で 10 ～ 15 秒練和し、硬質レジンの被着面に塗布し、エナメル質試料と象牙質試料の接着面に接着させ、荷重 200gf を加えた。

#### 2) Panavia F2.0

エナメル質の表面処理は、リン酸エッチングゲルを塗布し、10 秒後に水洗、乾燥させた後、ED プライマー II の A 液と B 液を混和した後、接着面にスポンジを用いて塗布した。30 秒間静置した後、液溜りができないよう、スポンジ等で余剰のプライマーを吸い取った後、エアーで乾燥させた。象牙質接着試料の表面処理は、ED プライマー II による表面処理のみを行った。硬質レジンの被着面は、リン酸エッチングゲル (K エッチャント GEL) を塗布し、5 秒後に水洗し、乾燥させた。陶材処理用プライマー (クリアフィル® ポーセレンボンド アクティベーターおよびクリアフィル® メガボンド® のプライマーを 1 滴ずつ) を混和皿に採取、混和し、被着面に塗布しエアブローにて乾燥させた。次に、Panavia F2.0 の A ペーストおよび B ペーストを等量練和し、前述と同様に歯質と硬質レジンに接着させた。

#### 3) Bistite II

エナメル質の表面処理は、リン酸エッチングゲルを塗布し水洗、乾燥させた後、プライマー 1A およびプライマー 1B をスポンジで混和した後、接着面に塗布、乾燥させた。次に、プライマー 2 を接着面に塗布し乾燥させた。象牙質接着試料の表面処理は、プライマー 1A、プライマー 1B およびプライマー 2 による表面処理のみを行った。硬質レジンの被着面は、リン酸エッチングゲルを塗布し水洗、乾燥させた後、トクソーセラミックプライマー A および B を塗布した。

各被着材の表面処理を行った後、ペースト A とペースト B を等量練和し、前述と同様に歯質と硬質レジンに接着させた。

#### 4) Linkmax

エナメル質の表面処理は、リン酸エッチングゲルを塗布、乾燥させた後、セルフエッチングプライマー EP-A 液および EP-B 液を混和し、接着面に塗布した。余剰なプライマーはペーパーポイントで吸い取り、除去した。象牙質接着試料の表面処理は、セルフエッチングプライ

マー EP-A 液および EP-B 液による表面処理のみを行った。硬質レジンの被着面は、リン酸エッチングゲルを塗布、乾燥させた後、セラミックプライマー A 液および B 液を混和し、硬質レジン被着面に塗布、乾燥させた。

各被着材の表面処理を行った後、レジンセメント A ペーストおよび B ペーストを等量練和し、前述と同様に歯質と硬質レジンに接着させた。

各表面処理を行ったエナメル質および象牙質試料の上には、直径 4 mm の穴を開けた両面テープを接着面に貼付し、接着面積を規定した。各接着性レジンセメントで接着させた後、2 ～ 3 分経過後、セメントラインに沿って光照射器 (グリップライト II, 松風) で周囲 4ヶ所を 20 秒間ずつ光照射後、余剰セメントの除去を行った。各条件における繰り返し数は 5 とした。

### 3. せん断接着試験

接着操作が終了した試料は、水中に浸し 37℃ に保持した恒温槽中で 24 時間静置した (1 day)。一方で、接着操作が終了した試料を 1 時間室温で放置した後、サーマルサイクル試験機 (サーマルサイクリング HA 型, 東京技研) でサーマルサイクルを行った。サーマルサイクルは 4℃ で 30 秒, 57℃ で 30 秒の繰り返しで 5,000 回負荷した。サーマルサイクル試験終了後の試料は、吸水の影響をみるために接着操作から 7 日間までは 37℃ に保持した恒温槽中で静置した。1 日静置した試料およびサーマルサイクルを負荷した試料のせん断接着試験は、万能材料試験機 (AG-I 20kN, Shimadzu) を用いて行った。クロスヘッドスピードは 1 mm/min で、最大荷重から次式を用いてせん断接着強さを算出した。

$$(\text{せん断接着強さ (MPa)}) = F / \pi r^2$$

$$(F \text{ は最大荷重 (N), } r = 2 \text{ mm})$$

せん断接着試験終了後の牛歯試料および硬質レジンの破断面は、走査型電子顕微鏡 (SEM; ERA-8900FE, Elionix) を用いて観察した。SEM 観察は、各破断した試料に金蒸着し、加速電圧 15kV で観察した。

### 4. 統計処理

せん断接着強さは二元配置分散分析を行った後、Scheffe の多重比較検定を有意差水準 95% で行った。

## 結 果

### 1. エナメル質への接着強さ

Fig. 1 に接着操作後、37℃ の水中に 1 日静置およびサーマルサイクル試験を行った牛歯エナメル質に対するせん断接着強さを示す。水中に 1 日静置した ResiCem および Linkmax で接着した場合のせん断接着強さは 23 ～ 26 MPa であり、Panavia F 2.0 および Bistite II では 15 ～ 16 MPa であった。また、サーマルサイクル試験を行った場合、ResiCem および Linkmax では 23 ～

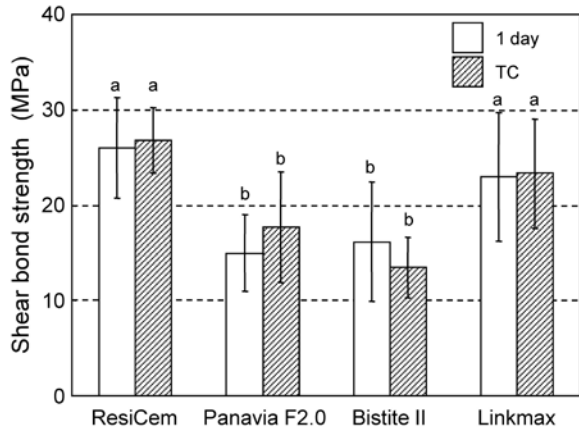


Fig. 1 Shear bond strength of composite resin to bovine enamel with various adhesive resin cements. Same letters indicate no significant difference. TC: Thermal cycling at 5,000 cycles

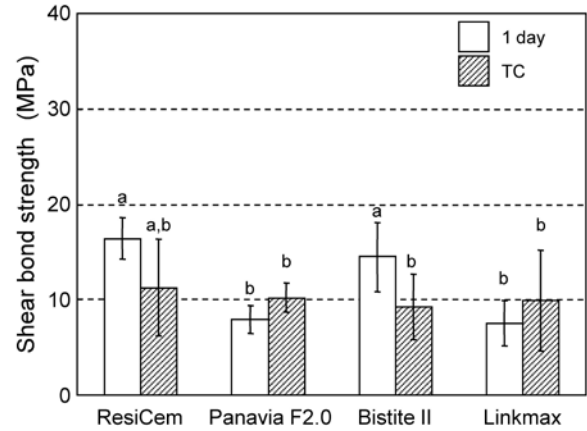
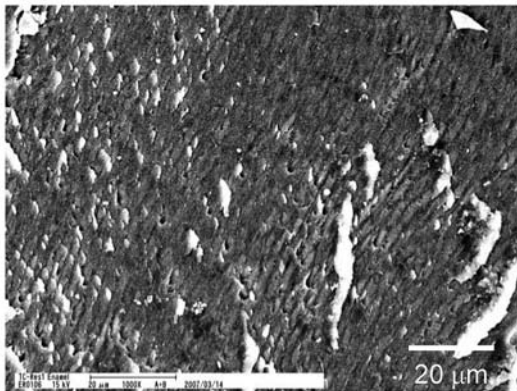


Fig. 3 Shear bond strength of composite resin to bovine dentin with various adhesive resin cements. Same letters indicate no significant difference. TC: Thermal cycling at 5,000 cycles

(a) Enamel



(b) Composite resin

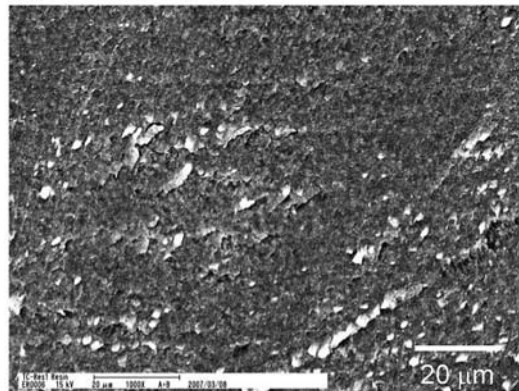


Fig. 2 Typical fracture surfaces of bovine enamel (a) and composite resin (b) after the shear bonding test. The specimen was adhered with ResiCem, and subsequently subjected to thermal cycling at 5,000 cycles (4-57°C, 30-second dwell time).

26 MPa であり、Panavia F2.0 および Bistite II では 13 ~ 17 MPa であった。いずれの接着性レジンセメントを用いた場合も、37°C 水中に 1 日保存した場合とサーマルサイクル試験を行った場合で、接着強さに有意差は認められなかった。

Fig. 2 にせん断接着試験後の牛歯エナメル質と硬質レジンの典型的な破断面の SEM 像を示す。エナメル質との破断面の観察では、いずれのレジンセメントを用いた場合でも、ほとんどがエナメル質とレジンセメントとの間での破壊の様相を示したが、エナメル質表面にはエッチングによると思われるエナメル小柱様構造が認められた。一方で、硬質レジン側の破断面では、部分的にエナ

メル質表面の転写像とレジンセメントの亀裂が認められた。

## 2. 象牙質への接着強さ

Fig. 3 に接着操作後、37°C の水中に 1 日静置およびサーマルサイクル試験を行った牛歯象牙質に対するせん断接着強さを示す。水中で 1 日静置した場合、ResiCem および Bistite II のせん断接着強さは 14 ~ 16 MPa であり、Panavia F2.0 および Linkmax のせん断接着強さは約 8 MPa であった。また、サーマルサイクル試験を行った場合、いずれの接着性レジンセメントを用いた場合でも 9 ~ 11 MPa であった。1 日静置した試料とサーマルサイクル試験を行った試料では Bistite II を除いて

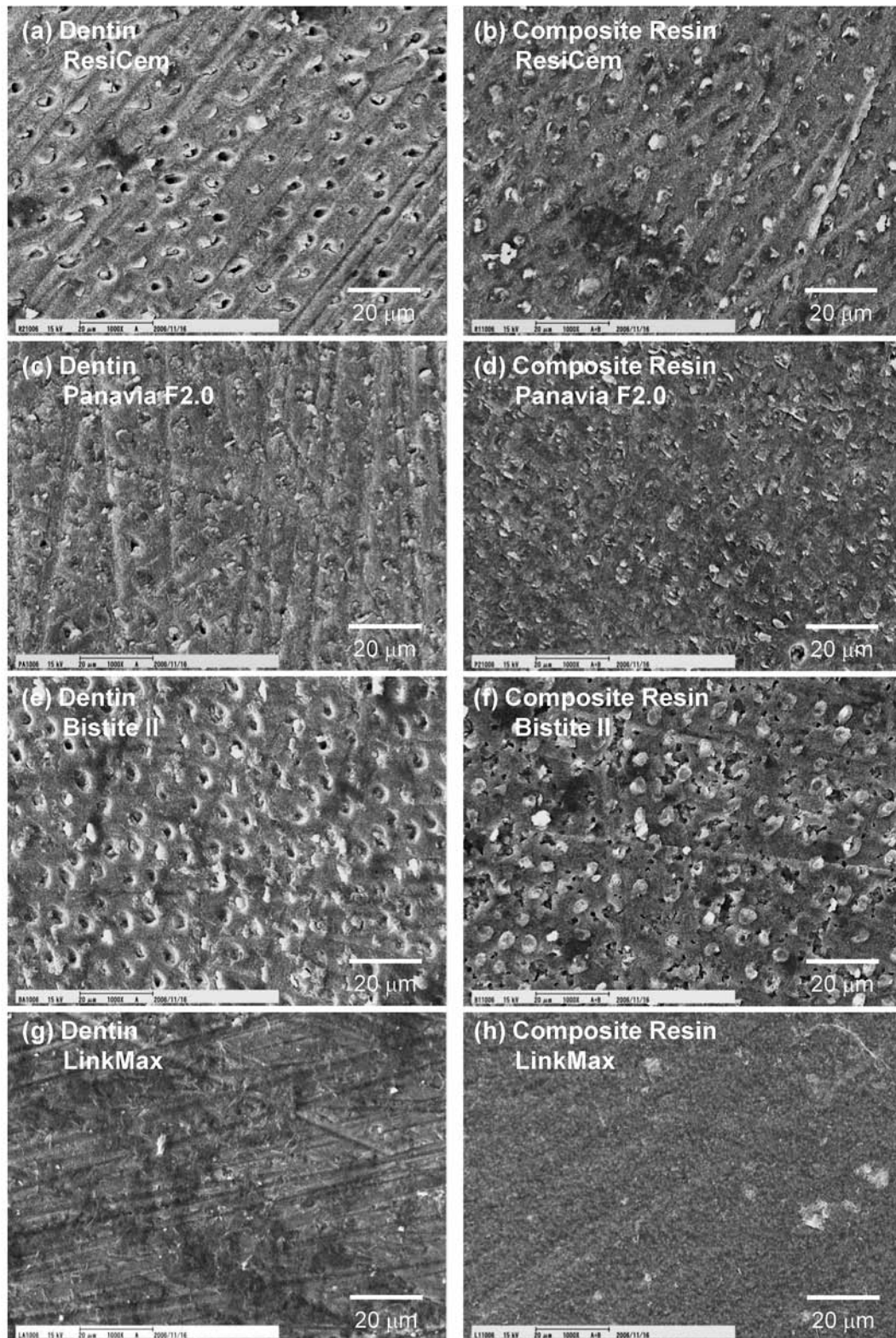


Fig. 4 Fracture surfaces of bovine dentin and composite resin after the shear bonding test. The specimens were adhered with various adhesive resin cements, and subsequently underwent thermal cycling at 5,000 cycles (4-57°C, 30-second dwell time). (a), (c), (e), and (g) dentin, (b), (d), (f), and (h) composite resin, (a) and (b) with ResiCem, (c) and (d) with Panavia F2.0, (e) and (f) with Bistite II, (g) and (h) with Linkmax

有意差は認められなかった。

Fig. 4 にサーマルサイクル試験を行った牛歯象牙質および硬質レジンのせん断接着試験後の破断面のSEM像を示す。ResiCem および Bistite II で接着させた牛歯象牙質には、局所的に開口した象牙細管が見られた。その硬質レジン側の破断面では、接着していた象牙細管内のレジントグの破断が認められた。一方で、Panavia F2.0 および Linkmax の牛歯象牙質では、象牙細管が覆われていた。その硬質レジン側では、一部では象牙細管様のレジントグが認められたが、その割合は少なかった。

## 考 察

### 1. エナメル質に対する接着

一般にエナメル質に対する接着は、エナメル質表面を酸や酸性モノマーでエッチングし、脱灰によって形成されたエナメル小柱の凹凸にレジンが浸透して重合し、分子間力や機械的嵌合力によって接着強さを発揮していると考えられている<sup>5,6)</sup>。本研究では、研磨したエナメル質表面を37%リン酸エッチングゲルでエッチングした後、各種接着システムで接着しており、いずれのレジンセメントを用いた場合でも、エナメル質側表面にはエッチングによると思われるエナメル小柱様構造とレジンの残存が認められ、硬質レジン側の破断面にエナメル質表面の小柱構造様の転写像が認められた。従って、いずれの試料もレジンセメントの凝集破壊が生じているものと思われる。

エナメル質とデュアルキュア型レジンセメントのせん断接着強さはこれまでの報告で15～25MPaとされており<sup>3,7)</sup>、本研究の測定結果もほぼ妥当な範囲にあるものと考えられる。しかし、レジンセメントの種類によってせん断接着強さに差が認められた理由の要因には、接着性レジンセメントの強さや気泡などの接着界面の欠陥部分が影響すると考えられるが、レジンセメントの凝集破壊が主体と考えると、レジンセメントの強さの違いを考慮する必要がある。入江ら<sup>3)</sup>の報告や著者らが測定した接着性レジンセメントの光重合のみの曲げ強さでは、ResiCem 約120 MPa、Panavia F2.0 約75 MPa、Bistite II 約150 MPa、Linkmax 約160 MPaで、化学重合のみではResiCem 約100 MPa、Panavia F2.0 約65 MPa、Bistite II 約90 MPa、Linkmax 約100 MPaであり、Panavia F2.0 で接着強さと曲げ強さが低い値を示していた。このことは、Panavia F2.0 の場合は、レジンセメントの低い強さがエナメル質との接着強さに影響しているものと考えられる。また、Bistite II の場合は、デュアルキュア型レジンセメントの特性として、化学重合ではその強さがかなり低下することから<sup>4)</sup>、本実験の様に厚さ2 mmの硬質レジンを経して照射さ

れても硬化の主体は化学重合が担うものと考えられ、化学重合での強さが影響したものと思われる。

いずれのレジンセメントを用いた場合でも、4℃および57℃のサーマルサイクル試験によってそのせん断接着強さの低下は認められなかった。サーマルサイクルによる耐久性試験の場合は吸水による接着の低下と熱膨張率の差異によるストレスが大きな要因と考えられる。吸水による影響を考えた場合、本実験では2 mmの厚さの硬質レジンが直径4 mmのレジンセメントを介してエナメル質に接着している。本実験では、サーマルサイクル試験期間を含めて接着された試料は1週間水中に浸漬されていたことになるが、Ohnoら<sup>8)</sup>の報告をもとに接着界面の中心部に水分が到達する時間を推定すると、2週間以上の期間を要することになる。従って、吸水による接着の低下はほとんど影響ないと考えられる。一方、熱膨張率の差異については、牛歯エナメル質と接着性レジンとの界面には $20 \sim 30 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 程度の熱膨張の差異によるストレスが加わっているものと考えられるが、いずれの接着性レジンセメントでも接着強さの低下が認められなかったことから、5,000回までのサーマルサイクルには十分な接着耐久性を示すものとする。

### 2. 象牙質に対する接着

デュアルキュア型レジンセメントの象牙質とのせん断接着強さはエナメル質の接着強さより低く、従来の報告<sup>3,9,10)</sup>では、7～15 MPaとされている。本研究の測定結果では水中に1日静置されたResiCemとBistite IIで約15 MPaを示し、サーマルサイクル試験後で約10 MPaを示しており、従来の報告の範囲にあるものの、セメントの種類による差異が認められた。

象牙質に対する接着は、酸や酸性モノマーによってスマイヤ層の除去および象牙質を脱灰させて露出するコラーゲンネットワークに樹脂含浸層(ハイブリッド層)を形成させ、微小な機械的結合によって接着強さを発揮していると考えられている。また、接着強さには象牙細管内へのレジントグの形成やレジントグと象牙細管壁との接着も関与していると考えられる<sup>5)</sup>。従って、象牙質との接着については、歯面処理が大きく影響するものと考えられる。本研究においては、象牙質の歯面処理はそれぞれの接着システムのマニュアルに従って、接着性モノマーを含むプライマーで処理された後、各接着性レジンセメントで硬質レジンに接着させた。

破断面を見るとResiCemおよびBistite IIでは、局所的に開口した象牙細管が見られ、Panavia F2.0 および Linkmax の牛歯象牙質では、象牙細管が覆われていた。

ResiCemとBistite IIではプライマー処理により十分にスマイヤ層および象牙質を脱灰させ、象牙細管が十分

に開管し、レジンタグを形成していることが伺える。一方で、Panavia F2.0とLinkmaxでは、プライマー処理で象牙細管は見られるものの、プライマー処理により十分な象牙細管の開管が行われなかったためにレジンタグの形成が少なく、接着強さが小さかったものと考えられる。

サーマルサイクル試験を行った後の接着強さは、接着性レジンセメントに依存しないで約10 MPa程度であった。各種接着性レジンセメントを用いてエナメル質に接着させた際には、サーマルサイクル試験によって強度の低下は認められなかったことから考えると、接着性レジンセメント自体の強さが低下するとは考えにくい。したがって、サーマルサイクル試験を行った際の象牙質との接着強さは、象牙質に形成しているハイブリッド層自体の強さもしくはレジンタグと象牙細管壁との接着強さ、レジンタグによる機械的嵌合力によるせん断強さを示していると考えられる。

## 結 論

4種の市販のデュアルキュア型接着性レジンセメントを用い、牛歯エナメル質および象牙質に硬質レジンに接着した場合のせん断接着強さおよびサーマルサイクル試験後のせん断接着強さを比較した結果、デュアルキュア型コンポジットレジン系接着性レジンセメントの牛歯エナメル質とのせん断接着強さは13～26 MPaの範囲にあって、接着性レジンセメントの種類によって異なり、接着性レジンセメントの強さが接着強さに影響しているものと推察された。また、牛歯象牙質では8～16 MPaにあって、象牙質の表面処理材の脱灰能が接着強さに影響しているものと推察された。さらに、Bistite IIの象牙質接着試料を除くいずれの接着試料においても、

37℃の水中に1日静置した試料とサーマルサイクル後の試料ではせん断接着強さへの影響は認められなかった。

## 文 献

- 1) 小田 豊, 吉成正雄, 河田英司, 服部雅之, 武本真治. 新編歯科理工学, 第4版: 学建書院; 2007. p.222-226.
- 2) 三浦宏之. “審美補綴修復用”接着性レジンセメント「レジセム」について. 歯科評論 2007; 67: 99-104.
- 3) 入江正郎, 鈴木一臣. 最近のレジンセメントの歯質およびジルコニアに対するせん断接着強さと曲げ特性. 接着歯学 2007; 25: 211-216.
- 4) Shimura R, Nikaido T, Yamauti M, Ikeda M, Tagami J. Influence of curing method and storage condition on microhardness of dual-cure resin cements. Dent Mater J 2005; 24: 70-75.
- 5) 日本接着歯学会編. 接着歯学. : 医歯薬出版; 2002. p.142-150.
- 6) Taira Y, Shimoda M, Abe K, Soeno K, Atsuta M. Bond strength between four luting systems and enamel modified with phosphoric acid. Dent Mater J 2005; 24: 583-587.
- 7) 宮崎真至. 接着の進歩と研究・開発の現状 エナメル質への接着. 歯科評論 2007; 特別号: 67-72.
- 8) Ohno H, Araki Y, Endo K, Yamane Y, Kawashima I. Evaluation of water durability at adhesion interfaces by peeling test of resin film. Dent Mater J 1996; 15: 183-192.
- 9) Soeno K, Suzuki S, Taira Y, Sawase T, Atsuta M. Influence of mechanical properties of two resin cements on durability of bond strength to dentin after cyclic loading. Dent Mater J 2005; 24: 351-355.
- 10) 森田 誠, 西村 康, 坪田有史, 阿部菜穂, 山田欣伯, 橋本 興ほか. 各種接着性レジンセメントの象牙質に対する接着強さ. 補綴誌 2003; 47: 38-47.