

〔原著〕 松本歯学 22 : 167~173, 1996

key words : 象牙質ボンディング剤 — 微小漏洩 — 親水性レジン — メタクリル酸ナトリウム — 細管封鎖

## 親水性の新しい光重合型レジンの特性と象牙細管封鎖性

藤森行雄, 出口敏雄

松本歯科大学 歯科矯正学講座 (主任 出口敏雄 教授)

伊藤充雄

松本歯科大学 総合歯科医学研究所 生体材料部門 (主任 伊藤充雄 教授)

赤羽章司

松本歯科大学 電子顕微鏡室 (主任 赤羽章司 技士)

西出宏之, 土田英俊

早稲田大学理工学部 応用化学科 高分子研究室 (主任 西出宏之 教授, 土田英俊 教授)

A New Light-cured Hydrophilic Resin and its Application to Sealing Dentinal Tubules

YUKIO FUJIMORI and TOSHIO DEGUCHI

*Department of Orthodontics, Matsumoto Dental College  
(Chief : Prof. T. Deguchi)*

MICHIO ITO

*Institute for Dental Science, Department of Biomaterials, Matsumoto Dental College  
(Chief : Prof. M. Ito)*

SHOJI AKAHANE

*Laboratory of Electron Microscope, Matsumoto Dental College  
(Chief : S. Akahane)*

HIROYUKI NISHIDE and EISHUN TSUCHIDA

*Department of Polymer Chemistry, Waseda University  
(Chief : Prof. H. Nishide and Prof. E. Tsuchida)*

---

本論文の要旨の一部は第74回国際歯科学会 (IADR : 1996年3月17日, サンフランシスコ) において発表した。  
(1996年7月8日受付 ; 1996年7月17日受理)

## Summary

A new light-cured hydrophilic resin (hydroresin) containing sodium methacrylate was designed and prepared. This resin shows pH value near neutral, desirable wettability for application to the human enamel surface, and feasible curing of less than 40 sec under visible light irradiation. The resin appropriately swelled in water to volumetrically expand and shows excellent tensile bond strength with dentin. Scanning electron micrographs clearly revealed 10 to 20  $\mu\text{m}$  resin tags extending into dentinal tubules and tight adhesion at the interface. The results of this study indicate that the hydroresin exhibits high capacity for sealing dentinal tubules and inhibiting the microleakage through its swelling and volumetric expansion at the resin-dentin interface.

## 緒 言

歯みがきなどによる歯頸部摩耗症では、機械的刺激、温度刺激、甘味や酸味などの化学的刺激によって露出象牙質に知覚過敏を伴うことが多い。知覚過敏の発生メカニズムについては、これらの刺激によって象牙細管内の歯液が移動して自由神経終末が興奮して痛みが発生するという、いわゆるハイドロダイナミック説<sup>1)</sup>が広く受け入れられている。このため、象牙質知覚過敏症の治療では、露出した象牙細管を密閉封鎖して象牙質・歯髄複合体を保護することが重要と考えられている<sup>2)</sup>。

象牙質知覚過敏部は触れただけで疼痛を感じる場合が多く、治療では器具による刺激をできるだけ避けることが望まれている。また麻酔下で切削すると削除量が多くなり、術後の知覚過敏を増大させる危険性がある。さらに、知覚過敏部は歯肉縁下におよぶ場合も多く、充填処置を困難なものにしている。歯肉の退縮と歯質の摩耗は充填後も進行し、新たな知覚過敏部が発現するため、予後の長期安定性は不確実なものとなっている。

臨床では、審美性や切削を必要としない治療法の利点から、レジンを応用した保存的修復法が普及している。開口した象牙細管を密封封鎖するために、さまざまな象牙質ボンディングレジンの開発<sup>3,4)</sup>や治療術式<sup>5,6)</sup>の研究がなされてきた。象牙質ボンディングレジンを応用して良好な予後を得るためには、酸エッチング液やプライマーの象牙質・歯髄複合体に対する影響や、レジンの重合収縮による辺縁漏洩について考慮することが重要である。

象牙質を酸エッチング処理をすると、象牙質表

面は脱灰され象牙細管は開口する。細管の開口により歯髄の反応性は増大し、歯液の透過性が高まり象牙質表面を親水性にする<sup>7)</sup>。このため、従来用いられている Bis-GMA を代表とする疎水性ボンディングレジンでは象牙質に対しぬれにくくなり、レジンと象牙質の密着性は低下する。最近のボンディングシステムには、親水性モノマーを含むプライマーを併用してボンディングレジンへのぬれを向上させる方法が取り入れられている。しかし、臨床ではレジンの象牙質接着不良による術後の疼痛や不快感も多くみられる。酸エッチング液やプライマーの象牙質・歯髄複合体や歯周組織に対する安全性と、レジン・象牙質界面に形成されるハイブリッド層の長期安定性の向上が求められている<sup>8)</sup>。

一方、レジンの重合収縮<sup>9)</sup>は辺縁漏洩の主要原因として指摘されているが、体積の収縮を十分に補償し辺縁封鎖を実現する方法については依然未着手の問題<sup>10)</sup>として残されている。

ところで、象牙質知覚過敏は唾液や歯液中の無機質の沈着および象牙質表面に形成されるスミア層などにより自然治癒が期待できる<sup>11)</sup>と報告されていることから、知覚過敏部では開口した細管と自然封鎖された細管が混在しているとみられている。酸エッチング法やプライマー処理をできるだけ回避し、自然的に封鎖された細管を保持し、開口している細管のみを選択的に封鎖できれば、確実な予後が得られると考えられる。著者らは、開口した細管を直接ボンディングレジンで封鎖するためには、次のような象牙質とレジンの条件が必要と考えた。1) レジンは象牙質表面に対しぬれが良いこと。2) 光照射により速やかに硬化する

こと。3) レジンは重合収縮を補償するために、むしろ硬化後、体積膨張し細管壁を加圧的に封鎖し、結果的には、レジン・象牙質界面での歯液の流出を防止すること。4) 象牙細管内がエアブローによりある程度の深さまで一時的に乾燥されること。また、5) レジンは象牙質に対し脱灰作用を示さないこと。

そこで、我々は上記の条件を満たす新しい光重合型象牙質ボンディングレジンの実現を目指して、高吸水性ポリマーの原理と機能<sup>12)</sup>をレジンに付与することに着目し、レジンの光硬化機構<sup>13)</sup>やカルシウムイオン吸着性<sup>14)</sup>を高分子化学の立場から研究報告してきた。

今回、メタクリル酸ナトリウムをトリエチレングリコールジメタクリレートで架橋する新しいタイプの親水性光重合型レジン(以下ハイドロレジン(hydroresin)と呼ぶ)を象牙質ボンディングレジンとして調製した。ハイドロレジンのpH、歯質に対するぬれ、硬化深度、吸水による重さおよび長さの変化、象牙質に対する接着強さを計測し、その理工学的特性を検討した。さらに、吸水前後のレジンの象牙細管封鎖性を接着界面のSEM像から評価し、新規レジンの象牙質ボンディング剤としての応用の可能性について検討した。

### 材料と方法

#### 1) ハイドロレジンの材料および組成

メタクリル酸(関東化学, 以下MAAと表示)は減圧蒸留(45°C/6 mmHg)して使用した。トリエチレングリコールジメタクリレート(東京化成, 以下TEGDMAと表示), カンファーキノ(東京化成, 以下CQと表示), ジメチルアミノエチルメタクリレート(和光純薬, 以下DMAEMAと表示)は市販品をそのまま使用した。メタクリル酸ナトリウム(以下NaMAと表示)はメタクリル酸と水酸化ナトリウムをエタノール中で25°Cの条件

下で2時間反応させて合成した。生成したNaMAはアセトンで3回洗浄した後、真空乾燥を15時間行ったものを使用した。

ハイドロレジンおよびコントロールの組成をTable 1に示した。ハイドロレジン中のNaMAの添加量は20°CにおけるMAAに対する飽和溶解量とし、室温、暗条件下で調製した。また、コントロールとしてNaMAおよびMAAを含まないTEGDMAから成る組成(以下3Gレジンと表示)とNaMAを含まないMAAとTEGDMAから成る組成(以下MAA-3Gレジンと表示)を調製し、ハイドロレジンと比較、検討した。

#### 2) ボンディングレジンのpH

実験に使用するハイドロレジンおよびコントロールのpHはpHメーター(東亜電波工業, HM-60S)で使用前に測定した。

#### 3) エナメル質表面に対するハイドロレジンのぬれ

ヒトの上顎中切歯の唇側エナメル質表面をエメリー紙(#600~1200)で研磨し、平坦にした。表面をエタノールで洗浄し乾燥した。唇側面を水平に保ちハイドロレジン10 $\mu$ lをシリンジを用いて静かに滴下し、エナメル質表面におけるレジンの接触角をゴニオメーター(Erma Ltd., G-1 type)で計測した。計測は各試料について5回ずつ行った。

#### 4) 硬化深度

硬化深度はMcCabeら<sup>15)</sup>のpenetrometer techniqueを応用して計測した。直径2 mm, 長さ20 mmのポリエチレンチューブの一方の端をコンポジットレジン(Silux plus, 3M)を厚さ3 mm充填し閉鎖した。もう一方の端を上にして、ハイドロレジンをシリンジで注入し、チューブを満たした。側面をアルミフォイルで覆い5 mm上方から光照射器(Visilux-2, 3M)で40秒間光照射した。硬化後、底面のコンポジットレジンを除去し、底部からpenetrometerの針をハイドロレジンに穿

Table 1. Composition (mol%) of the resin solutions

Resin	NaMA	MAA	TEGDMA	CQ	DMAEMA
Hydroresin	5	45	46	2	2
3G resin	0	0	96	2	2
MAA-3G resin	0	48	48	2	2

NaMA: sodium methacrylate, MAA: methacrylic acid, TEGDMA: triethylene glycol dimethacrylate, CQ: camphorquinone, DMAEMA: dimethyl aminoethyl methacrylate.

刺した。150 g で 5 秒間、350 g で 60 秒間穿刺した後、表面から針先までの距離を計測し硬化深度とした。計測は各試料について 5 回ずつ行った。

#### 5) 吸水による重さおよび長さの変化

硬化深度と同様の方法でさらに 60 秒間光照射し、直径 2 mm、長さ 10 mm の硬化体を各試料について 5 本ずつ作製した。37°C の純水中に放置し、硬化体の重さおよび長さの経時変化を観測した。重さおよび長さの変化率は次の式に従った。

$$\text{長さの変化率(\%)} = (\text{増加した重さ} / \text{もとの重さ}) \times 100$$

$$\text{長さの変化率(\%)} = (\text{増加した長さ} / \text{もとの長さ}) \times 100$$

#### 6) 引張接着試験

矯正治療のために抜去した、ヒトの健全な上顎小臼歯を冷凍保存し、直前に解凍したものを被着体試料とした。頬側面を耐水エメリー紙で #180 から #1000 まで研磨して象牙質を露出させ被着面を得た。直径 6 mm の穴のあいた両面テープで被着面を規定した。露出象牙質面を 10% マレイン酸 (Etchant, 3M) で 15 秒間処理し、水洗、乾燥して象牙細管を開口させた。これを知覚過敏象牙質のシミュレーションモデルとした。ハイドロレジンを綿球で象牙質面に塗布し、5 回擦り込んだ。直ちに、光照射器で 40 秒間光照射し、レジンを硬化させた。その面に化学重合型矯正用レジン (コンサイズ, 3M) で矯正用金属ブラケット (前歯用 140-58, トミー) を接着した。30 分間室温で放置後、37°C 水中に 24 時間浸漬し、引張試験を行った。引張試験は、万能試験機 (オートグラフ DSS-500, 島津) を使用し、クロスヘッドスピード 1.0 mm/min で象牙質表面に平行の力を加えて行った。計測は各試料について 5 回ずつ行った。

#### 7) SEM 観察

引張接着試験と同様にヒトの上顎小臼歯の頬側象牙質を露出させ、研磨した。Etchant で象牙質表面を 15 秒間処理し、水洗後エアブローで乾燥した。ハイドロレジンを綿球で 5 回擦り込むようにして塗布し、光照射を 40 秒間行った。続いてコンポジットレジン (Silux plus, 3M) を充填し、40 秒間光照射して硬化させた。硬化直後の試料をエポキシ樹脂に埋入し、接着界面と垂直に切断し、アルミナで研磨した。その面を 6N HCl 水溶液に 30 秒間浸漬し象牙質面を部分脱灰し、さらに 1 wt %

NaOCl 水溶液に 60 分間浸漬し、HCl で脱灰され露出したコラーゲンを分解除去した面を真空乾燥後、金蒸着し、SEM (JSM-5310LV, JEOL) で象牙細管内のレジntag およびレジン・象牙質界面を観察した<sup>16)</sup>。また、硬化後 37°C 水中に 24 時間浸漬した試料は液体窒素中で割断<sup>17)</sup>し、真空乾燥後、金蒸着し SEM にて観察した。

#### 結果および考察

ハイドロレジンの pH 値、エナメル質表面に対する接触角、硬化深度を Table 2 に示した。ハイドロレジンの pH 値は 5.5 を示し、メタクリル酸ナトリウム無添加の MAA-3G レジンの pH 値 4.4 より中性に近く、メタクリル酸ナトリウムをメタクリル酸に添加、溶解することにより pH は中性に近づいたと考えられる。この pH 値では短時間での象牙質エッチング作用はきわめて弱いと考えられる。エナメル質表面に対するハイドロレジンの接触角は 10° で 3 G レジンの 38° と比較して著しく小さい値を示した。ハイドロレジンには MAA-3G レジンと同様にハイドロキシapatite 結晶からなるエナメル質に対し良好なぬれを示した。apatite 表面に対するレジンのぬれを高めるためには、レジンの親水性が重要であることを示している。

ハイドロレジンの硬化深度は 6.9 mm で、3G レジンと比較すると重合速度は遅いが、象牙質ボンディング剤として応用する場合の硬化深度としては十分な値であった。一方、MAA-3G レジンは硬化深度が極めて低く、重合が進行していなかった。後者で重合性の低い原因として、メタクリル酸と還元剤 DMAEMA が反応して、CQ と DMAEMA の電荷移動錯体が形成されにくく、光重合反応が抑制されたためと考えられる<sup>4)</sup>。ハイドロレジンでは、ナトリウムイオンの添加により

Table 2. Properties of the light-cured dentin bonding resins (n=5)

Resin	pH	Contact angle(°)	Depth of cure (mm)
		Mean (SD)	Mean (SD)
Hydroresin	5.5	10.2(1.6)	6.9(0.4)
3G resin	— <sup>a)</sup>	38.3(4.5)	8.2(0.3)
MAA-3G resin	4.4	13.5(3.3)	3.7(0.7)

<sup>a)</sup> pH measurement could not be carried out because of non-aqueous property of 3G resin.

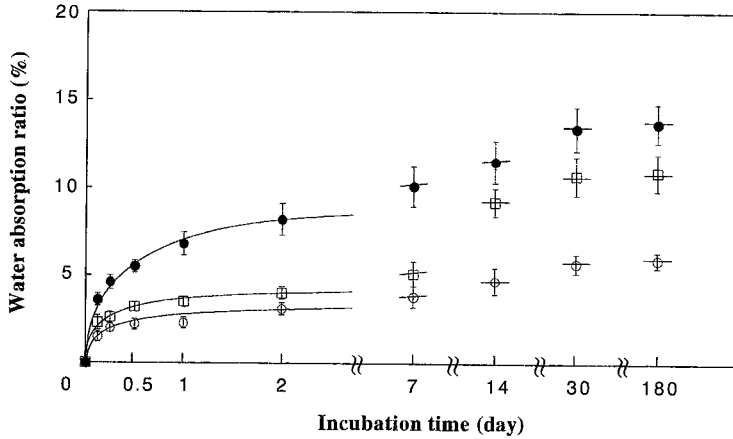


Fig. 1. Time course of water absorption by the resins at 37°C ; (●) hydroresin, (○) 3G resin, (□) MAA-3G resin. Bars denote standard deviation (n = 5).

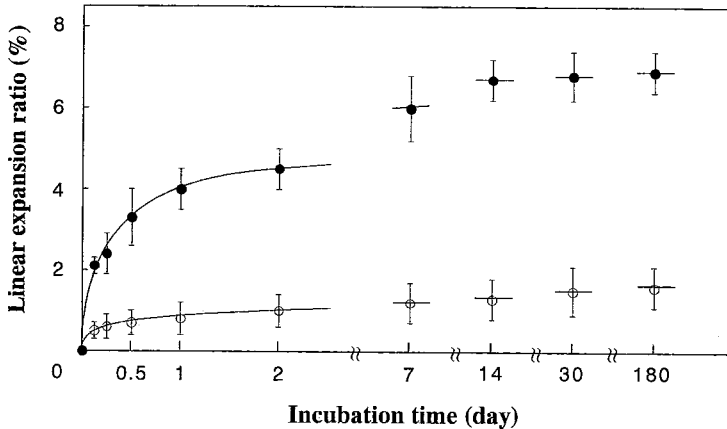


Fig. 2. Time course of linear expansion of the resins immersed in water at 37°C ; (●) hydroresin, (○) 3G resin. Bars denote standard deviation (n = 5).

光開始反応が効率よく起こり、重合が進行したと考えられる。

ハイドロレジン硬化体を水中で浸漬すると、経時的に重さおよび長さを増加した (Fig. 1, 2). ハイドロレジンでの増加率は3GレジンおよびMAA-3Gレジンより大きく、3時間後の重さは3.6%、長さは2.1%、24時間後の重さは6.8%、長さは4.0%、1週間後の重さは10.1%、長さは6.0%増加した。1カ月後の増加率は重さで13.4%、長さで6.5%に達し、その後はほぼ一定値を示した。ハイドロレジン吸水性の原理は次のよ

うに考えられている<sup>12)</sup>。ハイドロレジン親水性で解離しやすいカルボン酸ナトリウム ( $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ ) 塩の構造単位を有している。レジンの表面層では、その親水性により吸水し、カルボン酸ナトリウム部分は解離し、カルボキシラートイオン ( $-\text{COO}^-$ ) として、一定量の水を取り込み保持する。この吸水力とレジンの架橋網目構造のバランスしたところで膨潤平衡に達する。このように、ハイドロレジン硬化後水中で適度に膨潤するため、体積増加し重合収縮を補償する機能を有すると考えられる。

一方、3Gレジンの吸水性は弱く、重さおよび長さの増加率も僅かであった。市販品ボンディング剤に広く応用されているTEGDMAは、硬化後の寸法安定性はよいが、重合収縮による辺縁漏洩に対する封鎖作用はほとんどみられない。

ハイドロレジンの象牙質に対する接着強さをTable 3に示した。ハイドロレジンの象牙質に対する引張接着強さは10.8 MPaと良好な値を示した。象牙質・歯髄複合体を生物学的に保護するためには、レジン・象牙質界面での歯液の流出を防止する辺縁封鎖機構に配慮したレジンの分子設計が重要と考えている。

ハイドロレジンと象牙質の界面のSEM像をFig. 3 (A, B)に示した。(A)の硬化直後のSEM像では、ハイドロレジンが象牙質表面に密着硬化し、象牙細管内には10~20  $\mu\text{m}$ のレジンタグが観察された。さらに、細管壁を形成する管周象牙質多孔質内にも浸透硬化しており、ハイドロレジンの象牙質に対する良好なぬれと光硬化を裏付けていた。レジン・象牙質界面は樹脂含浸層を形成せ

**Table 3.** Tensile bond strength of the light-cured dentin bonding resins (n=5)

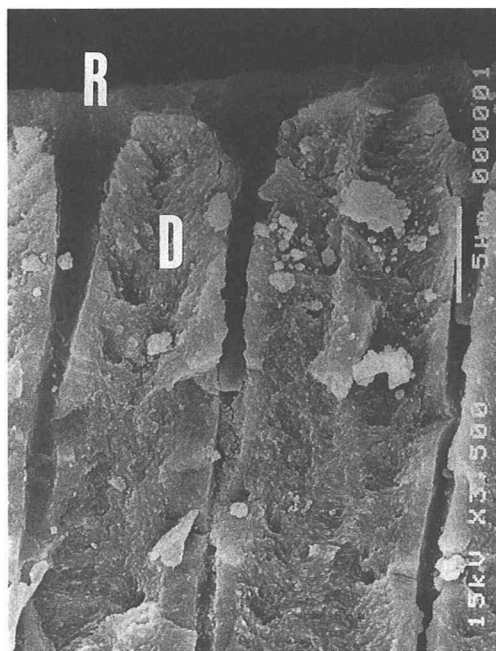
Resin	Tensile bond strength (MPa) Mean (SD)
Hydroresin	10.8(2.5)
3G resin	13.6(3.6)
MAA-3G resin	0 <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> MAA-3G resin did not cure well.

ず密着していることから、ハイドロレジンが象牙質脱灰能はほとんど認められず、むしろぬれやすさと親水性により象牙質表面と親和性が高く密着していることが示唆された。(B)の37°C水中に24時間浸漬した試料では、ハイドロレジンが良好に象牙細管を密着封鎖していた。細管内および象牙質表面を被る厚さ2~3  $\mu\text{m}$ のハイドロレジン表層部は、その深部とコントラストを示し、ハイドロレジン表層部は膨潤状態となり、一方深部は機械的に強固な架橋構造を維持していると考えられる (Fig. 4)。



(A)



(B)

**Fig. 3.** Scanning electron micrographs of the specimens bonded with the hydroresin. (A): Dentin bonded with the hydroresin by irradiation sectioned through the resin/dentin interface and polished followed by acid/base treatment. (B): Freeze-fractured specimen bonded with the hydroresin after being immersed in water at 37°C for 24 hours. D=dentin, R=resin.

## 結 論

ハイドロレジンは、

- 1) 3Gレジンと比較して、エナメル質に対し良好なぬれを示した。
- 2) MAA-3Gレジンと比較して、40秒の光照射により良好に硬化した。
- 3) 硬化後水中で膨潤し、適度な体積膨張を示した。
- 4) 象牙質に対し良好な接着強さを示した。
- 5) 象牙質表面を脱灰せず、象牙細管内に10~20 $\mu$ mのレジntagを形成し、膨潤前後ともレジン・象牙質界面は良好な密着性を示した。

上記の特性から、ハイドロレジンは象牙質ボンディング剤としてレジン・象牙質界面での辺縁漏洩を防止する機能を有することが示唆された。

## 文 献

- 1) Brännström, M. and Åström, Å. (1972) The hydrodynamics of the dentine: its possible relationship to dental pain. *Int. Dent. J.* **22**: 219—227.
- 2) Fusayama, T., Nakamura, M., Kurosaki, N. and Iwaku, M. (1979) Non-pressure adhesion of a new adhesive restorative resin. *J. Dent. Res.* **58**: 1364—1370.
- 3) 原嶋郁郎, 平澤 忠 (1986) 光重合 MENTA ボンディングレジンの歯質に対する接着強さ. *歯材器*, **5**: 479—484.
- 4) 二階堂徹, 永田勝久, 中林宣男 (1988) 光重合型ボンディングライナーに関する基礎的研究, 第3報 N-フェニルグリシンの効果について. *歯材器*, **7**: 466—470.
- 5) Hansen, E. K. (1986) Effect of cavity depth and application technique on marginal adaptation of resins in dentin cavities. *J. Dent. Res.* **65**: 1319—1321.
- 6) 水野良司, 鈴木一臣, 近藤康弘, 矢谷博文, 中井宏之, 山下 敦 (1993) 象牙質とレジンの接着—HEMA水溶液処理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.
- 7) Pashley, D. H., Horner, J. A. and Brewer, P. D. (1992) Interactions of conditioners on the dentin surface. *Oper. Dent. Suppl.* **5**: 137—150.
- 8) Pashley, D. H. (1991) The effects of acid etching on the pulpodentin complex. *Oper. Dent.* **17**: 229—242.
- 9) Kurdikar, D. L. and Peppas, N. A. (1995) The volume shrinkage, thermal and sorption behav-

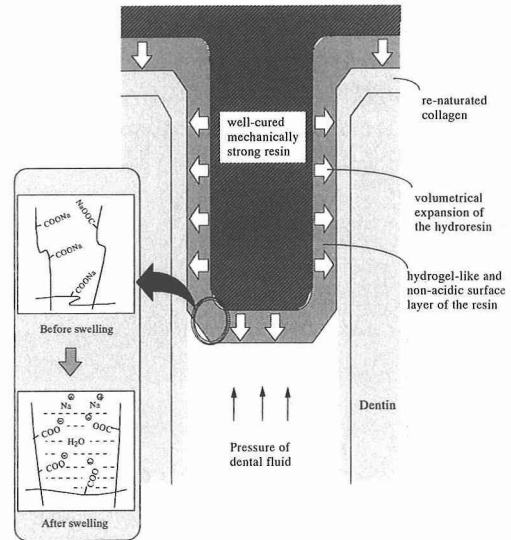


Fig. 4. Schematic illustration of the hydroresin in a dentinal tubule.

ior of polydiacrylates. *Polymer*, **36**: 2249—2255.

- 10) Phillips, R. W. (1991) *Skinner's science of dental materials*. 9th ed. 215—248. W. B. Saunders, Philadelphia.
- 11) Pashley, D. H. (1986) Dentin permeability, dentin sensitivity, and treatment through tubule occlusion. *J. Endodon.* **12**: 465—474.
- 12) 土田英俊 (1974) 機能性高分子 1—606. 共立出版, 東京
- 13) Fujimori, Y., Kaneko, T., Kaku, T., Yoshioka, N., Nishide, H. and Tsuchida, E. (1992) Polymerization and photoinitiation behavior in the light-cured dental composite resins. *Polymers for Advanced Technologies* **3**: 437—441.
- 14) 藤森行雄, 金子隆司, 西出宏之, 土田英俊 (1994) メタクリル酸樹脂のカルシウム吸着能とエナメル質吸着性. *高分子論文集*, **51**: 1—4.
- 15) McCabe, J. F. and Carrick, T. E. (1989) Output from visible-light-activation units and depth of cure of light-activated composites. *J. Dent. Res.* **68**: 1534—1539.
- 16) Nakabayashi, N., Nakamura, M. and Yasuda, N. (1991) Hybrid layer as a dentin-bonding mechanism. *J. Esthet. Dent.* **3**: 133—138.
- 17) Tam, L. E. and Pilliar, R. M. (1994) Effects of dentin surface treatments on the fracture toughness and tensile bond strength of a dentin-composite adhesive interface. *J. Dent. Res.* **73**: 1530—1538.