

長期保管したワンステップ型ボンディング材における リン酸エッチング処理がエナメル質接着強さに及ぼす影響

岡田 英俊 石田 喜紀 野口 博志
龍方 一朗 長山 克也

Effect of Etching Treatment of Long-Stored One-step Type Bonding Agent
with Phosphoric Acid on the Bond Strength to Enamel

Hidetoshi OKADA, Yoshinori ISHIDA, Hiroshi NOGUCHI
Ichiro RYUKATA and Katsuya NAGAYAMA

The purpose of this study was to examine the influence of long-term storage and phosphoric acid treatment conditions in one-step bonding system on the enamel bond strength. Bonding systems used in this study included two kinds of one-step type (hereinafter called GB, AB). Bovine enamel and flowable resin composite were used as the adhered materials. The bonding systems were stored at room temperature. The storage periods were 1 and 180 days. One adherent's surface was applied with phosphoric acid treatment (PAT) condition and no pre-treatment (NON) condition. The bonded specimens were submitted to a shear bond strength test after 24-hour immersion in distilled water.

The results obtained were as follows :

1. Both GB and AB in NON condition showed significantly decreased the bond strength after 180 days.
2. For both GB and AB stored for 180 days, the bond strength in PAT condition was significantly larger than in NON condition.
3. No significant difference were observed in the bond strength of GB and AB between the systems stored for 1 day in NON condition and that stored for 180 days in PAT condition.
4. No significant difference was observed in the bond strength of GB in PAT condition whether it was stored for 1day or 180 days.
5. The AB in PAT condition showed significantly decreased the bond strength after 180 days.

Key words : one-step bonding system, bond strength, phosphoric acid etching

緒 言

歯科材料は保管期間が長期になる程、劣化が進

行する¹⁻³⁾。それは、コンポジットレジン修復に
用いるボンディング材でも同様である。

これまでの研究から、室温で長期間保管したワ

ンステップ型ボンディング材の歯質に対する接着強さは、使用開始直後よりも有意に低下することが明らかとなった^{4,5)}。

歯質に対する接着強さの低下は、成分の揮発や材質自体の劣化、また、それに伴った酸処理能力の低下によって生じるものと推察された。そのため、使用開始してから、なるべく短期間にボンディング材を使い切れば、臨床的に影響が生じにくいと考えられたが^{4,5)}、それは症例数など診療体系によっても状況が異なるものである。さらに、劣化した材料を廃棄し、新しいものに買い換えるというのは、経済面、エコロジー面からみて良好な手段とは言い難い。

しかしながら、ボンディング材の接着強さに影響を及ぼす因子を、その使用法により改善できれば、使用期間が延長できるのではないかと考えた。

そこで今回は、180日間室温にて保管したワンステップ型ボンディング材の、牛歯エナメル質に対する接着強さについて、ボンディング材の適用前にリン酸を用いてエッチングを行えば、使用期間の延長が可能ではないかと考え、リン酸エッチングの前処理効果を検討した。

材料および方法

1. 実験材料

実験に用いたボンディング材、コンポジットレジン材料名、メーカー、コードおよびメーカー表示による組成を表1に示す。今回の実験において、ワンボトルワンステップ型であるGB (G-ボンドTM, ジーシー), AB (アブソリュートTM, デンツプライ三金)を実験材料として用いた。また、各材料の操作手順を表2に示す。

冷凍保存しておいた牛歯エナメル質を室温解凍し、被着体として用いた。歯冠部分を樹脂包埋後、回転自動研磨機 (PHOENIX 4000TM, BUEHLER, USA) と耐水研磨紙を用いて、唇側面のエナメルを#600まで研削し、被着面を仕上げた。

2. 実験方法

1) 実験条件

各ボンディング材の保管条件を、室温 (23±2℃) で1日、180日とした。また、診療で毎日、ボンディング材を使用したと想定し、試験期間中

表1 実験材料

| 材料 | メーカー | Lot No | コード |
|------------------|---|---------|-----|
| ボンディングシステム | | | |
| 1 ボトル1 ステップ | | | |
| ・G-ボンド | ジーシー | 0612201 | GB |
| ・アブソリュート | デンツプライ三金 | 409-028 | AB |
| 酸処理材 | | | |
| ・スコッチボンド エッチャント | 3M ESPE | 6KT | |
| コンポジットレジン | | | |
| ・ビューティフィルフロー F02 | 松風 | 020502 | |
| 各ボンディング材の組成 | | | |
| GB | 水, 4-MET, リン酸エステル系モノマー, アセトン, UDMA, シリカ微粉末, 光重合触媒 | | |
| AB | Pyro-EMA, 4-MET, フッ素化合物, 無水ケイ酸, アセトン, UDMA, 光重合触媒 | | |

表2 各ボンディング材の操作手順

| 15秒間のエッチング | |
|------------------|--------------------|
| エッチング操作(PAT条件) ↓ | |
| 10秒間の水洗 | |
| GB | AB |
| エアーによる歯面の乾燥 | 水洗 |
| ↓ | ↓ |
| 歯面に塗布, 10秒間放置 | 1秒間の弱いエアブロー |
| ↓ | ↓ |
| 強圧で十分なエアブロー | 5秒間擦りながら歯面に塗布 |
| ↓ | 10秒間放置後, 同様にもう一度塗布 |
| 照射 | ↓ |
| | 弱圧で3秒以上エアブロー |
| | ↓ |
| | 照射 |

は毎日、ボトルの開口部を上にした状態でキャップを開け、ボトルを1度加圧することで、採取操作のシミュレートを行った。

2) 接着試験

各ボンディング材の歯面処理およびコンポジットレジン充填操作は、温度23±2℃、湿度50±5%恒温恒湿室中で行った。各ボンディング材の操作を表2に示す。また、本実験においては通常のボンディング操作 (NON) の前に、リン酸エッチング処理を行った条件 (PAT) を付加した (表2)。被着面の処理後、内径6mmのプラスチックチューブを用いて、厚さ2mmにコンポジットレジン充填し、照射器 (JET-LITE1000TM, モリタ) にて重合させた。接着試験料数を各条件10個とした。

コンポジットレジン重合操作終了後、接着試験料を37℃蒸留水に浸漬した。試験料を浸漬してから

24時間後、小型万能試験機（1310W™，アイコーエンジニアリング）を用いて、クロスヘッドスピード0.5mm/minで剪断接着試験を行った。各実験結果の値について、二元配置分散分析およびTukey's HSD test ($p < 0.05$)で統計処理を行った。

結 果

接着試験の結果を図1, 2に示す。

GBにおいて、PAT条件における接着強さの値は1日が19.6MPa、180日が17MPaとなった。一方、NON条件における、接着強さの値は、1日が13.8MPa、180日が6.4MPaとなった。1日、180日ともにNON条件より、PAT条件で接着強さの値が有意に大きかった。また、180日NON条件は1日の両条件よりも接着強さの値が有意に小さかったが、180日のPAT条件は両条件と有意差が認められなかった。

ABにおいて、PAT条件における接着強さの値は1日が16.1MPa、180日が9.1MPaとなった。一方、NON条件における接着強さの値は、1日が7.8MPa、180日が2.6MPaとなった。1日、180日ともにNON条件より、PAT条件で接着強さの値が有意に大きかった。また、180日NON条件は1日の両条件よりも接着強さの値が有意に小さかった。また、180日のPAT条件は1日のPAT条件よりも有意に値は小さかったが、1日のNON条件とは有意差が認められなかった。

考 察

ボンディング材は、その成分構成や保管条件によっても異なるが、使用を開始してから30日以上経過すると、歯質接着性が経時的に低下する^{4,5)}。ボンディング材の歯質接着性低下は、二次カリエス発症の一因でもあるため、臨床的に憂慮しなければならない問題である。一方、歯科を取りまく経済的状況や、社会的にエコロジーな考え方が普及した現在においては、歯科材料であっても創意工夫によって使用期間の延長を図るべきであると考えられる。

そこで今回は、ボンディング材の歯質接着性に関するこれまでの研究結果を考慮して、使用開始から室温で180日間保管したワンボトルワンステ

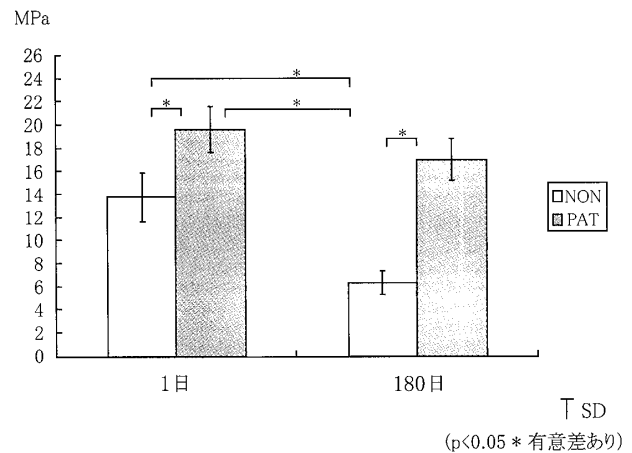


図1 GBの接着強さ

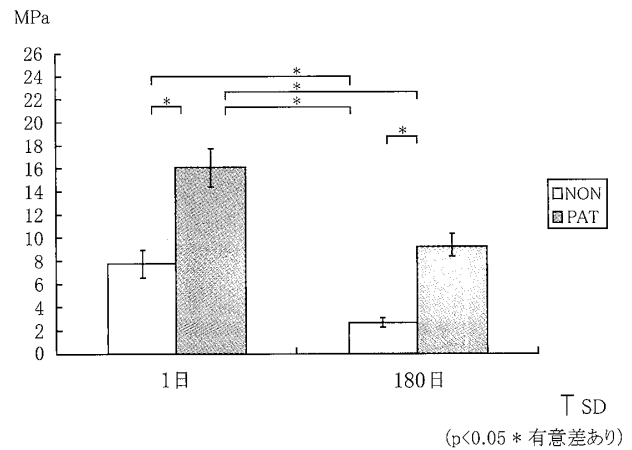


図2 ABの接着強さ

ップ型ボンディング材における、リン酸エッチングの前処理が接着に及ぼす影響を検討した。

その結果、GB、ABともに180日のPAT条件は、接着強さの値が180日のNON条件よりも有意に大きくなっており、また1日のNON条件とは値に有意差が認められなかった。

長期にわたって室温保管されたワンステップ型ボンディング材の歯質接着性に影響を与える因子としては、加水分解、エチルエステル化反応等によってモノマー自体が劣化、変性する⁶⁻⁸⁾ことや、組成中の有機溶媒が揮発する⁹⁾ことで生じるボンディング層の肥厚⁴⁾、そしてエッチング能の低下が考えられる¹⁰⁾。本実験の結果から、ワンステップ型ボンディング材は、180日間の室温保管によってエッチング能が低下し、これがエナメル質接着に大きく影響を及ぼしていると考えられた。

GB, ABにはそれぞれリン酸エステル系, カルボン酸系モノマーが添加されており (表1), 歯質に対するエッチング効果を発揮するには水が必要となる¹⁰⁾. GBの場合は組成中に水が含有されている (表1). 180日のNON条件では, 保管期間中経時的に水が蒸散, 減少したことで歯面へのエッチング能力に支障を来し, これが一因となり接着強さが低下したと推察された. 一方, 180日のPAT条件では, 被着面のリン酸エッチング処理が有効に作用したため, 1日の両条件群と同等な接着強さを示したと考えられた.

ABに関しては, ウエットボンディングを採用しているため, 被着体の水分を利用してエッチング効果を生じさせる¹¹⁾. しかし, 180日のNON条件では, 保管中に有機溶媒が揮発することで粘性が大きくなり, 被着面に対するぬれ性が低下することで歯質に浸潤している水分を有効に利用できなくなるため, エッチング効果が十分に発揮されず, これが接着強さの低下した一因ではないかと考えられた. PAT条件ではエッチング効果によって処理面のぬれ性が向上しているため, NON条件よりも水洗した水分が被着面に多く存在することが推察された. したがって, 180日におけるPAT条件は, リン酸によるエッチング効果とAB自身のエッチング効果がNON条件よりも発揮されやすい状態にあったため, 接着強さが有意に大きくなったと推察された. しかしながら, PAT条件において, 1日より180日で接着強さの値が有意に小さくなっていることを考慮すると, ボンディング材の種類によっては, エッチング能以外の因子である材料自体の劣化など^{1,3,4)}も少なからず影響を及ぼしていることが考察された.

以上のことから, 長期の室温保管によってエナメルに対する接着性が低下したボンディング材でも, 前処理にリン酸エッチングを行うことで, 使用開始直後におけるボンディング材と同等の接着強さを得られることが示唆された.

結 論

1. 使用開始から180日間室温保管したGB, ABのPAT条件は, NON条件よりもエナメル質接着強さの値が有意に大きかった.

2. GB, ABともに, 1日のNON条件と比較して, 180日のNON条件は接着強さの値が有意に小さかったが, 180日のPAT条件では値に有意差が認められなかった.

3. PAT条件において, GBは1日と180日の群間で接着強さの値に有意差が認められなかったが, ABでは1日より180日の値が有意に小さかった.

文 献

- 1) 高橋英和, 西村文夫: 歯科材料の保管と劣化. *DE* **125**; 21-24 1998.
- 2) Fujita, K. and Nishiyama, N.: Degradation of single bottle type self-etching primer effected by the primer's storage period. *Am J Dent* **19**; 111-114 2006.
- 3) 西山典宏: ワンボトルワンステップボンディングシステム. *DE* **152**; 17-20 2005.
- 4) 及川 均, 岡田英俊: ボンディング材の保管および操作条件が歯質との接着強さに及ぼす影響. *奥羽大歯学誌* **33**; 181-193 2006.
- 5) 岡田英俊, 石田喜紀, 龍方一朗, 長山克也: ボンディング材の保管および操作条件がエナメル質との接着強さに及ぼす影響. *日歯保存誌* **50**; 174-186 2006.
- 6) Perdigao, J., Swift Jr., E. J. and Lopes, G. C.: Effect of repeated use on bond strength of one-bottle adhesives. *Quintessence Int* **30**; 819-823 1999.
- 7) 西山典宏: 歯科材料の使用期限 4. ボンディング材. *DE* **128**; 11-14 1999.
- 8) Hasegawa, T., Manabe, A., Itou, K. and Wakumoto, S.: Investigation of self-etching dentin primers. *Dent Mater* **5**; 408-410 1989.
- 9) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋: 理化学辞典 第4版; 17 岩波書店 東京 1994.
- 10) 西山典宏: ワンボトルワンステップボンディングシステム. *DE* **152**; 17-20 2005.
- 11) 山本一世, 岩田有弘, 三木 尚, 成田公一: 象牙質の湿潤状態がウエットボンディングシステムの接着性に及ぼす影響について. *接着歯学* **18**; 207-215 2000.

著者への連絡先: 岡田英俊, (〒963-8611) 郡山市富田町字三角堂31-1 奥羽大学歯学部生体材料学講座

Reprint requests: Hidetoshi OKADA, Department of Biomaterials Science, Ohu University School of Dentistry

31-1 Misumido, Tomita, Koriyama, 963-8611, Japan