

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

及川 均 岡田 英俊

Influence of Storage and Handling Conditions of Bonding Agent on the Bond Strength to Teeth

Hitoshi OIKAWA and Hidetoshi OKADA

The purpose of this study was to examine the influence of storage and handling conditions of bonding system on the adhesion layer and teeth bond strength. Bonding systems used in this study included 2 kinds of one-step type, one kind of two-step type, and one kind of three-step type. Bovine dentin and flowable resin composite were used as the adhered materials. The bonding systems were stored at room temperature (23°C) or at refrigerating temperature (4°C). An additional condition, the bonding systems were removed from the refrigerator at 4°C and allowed to reach 23°C, 8 hours before use. The storage period was 1, 30, 60 and 90 days. In the case of one-step type, an experiment was additionally performed in which the bonding procedure was made at 0, 1, and 2 minutes after dish sampling. The adhesion specimens were submitted to a shear bond strength test after 24-hour immersion in distilled water. The thickness of the adhesion layer was measured with an optical fiber-type microscope. The results obtained were as follows :

1. As for the bonding systems stored at room temperature, the bond strength decreased significantly when preserved for 90 days as compared with 1 day.
2. The bonding systems of one-step type and two-step type stored at refrigerating temperature showed no significant difference in the bond strength irrespective of the storage period employed.
3. The adhesion layer in 90 days was thicker than that of 1 day.
4. The specimen which had thickened adhesion layer had decreased bond strength.
5. No significant difference was observed in the bond strength of one-step type determined at varied times of procedure after dish sampling irrespective of the storage conditions used.

Key words : bonding agent, storage condition, handling condition, bond strength

緒 言

コンポジットレジンと歯質との接着強さはボン

ディングシステム自体の構成, 組成もさることながら, 材料自体の劣化¹⁻³⁾や操作条件⁴⁻¹⁵⁾により影響を受けるものと考えられる。近年, ボンディン

受付:平成18年8月2日, 受理:平成18年11月2日
奥羽大学歯学部生体材料学講座

Department of Biomaterials Science, Ohu University
School of Dentistry

グシステムにおける製品化は、エッチング、プライミング、ボンディングといった従来の基本的各操作ステップを統合する傾向にある。ボンディング操作のステップを省略することで得られる利点としては、操作性の向上やチェアタイムの短縮などがある。また、操作ステップを少なくすることは接着強さを減弱させると考えられる操作因子¹⁴⁾も省略できる利点がある。しかし、材料の長期保管を想定した場合、とくに歯面処理機能を集約させている1ボトル1ステップ型のボンディングシステムは、揮発成分を多量に含有しており³⁾、保管条件、期間⁶⁾により材質が影響を受け、接着強さにもその影響が反映されると考えられる。さらにボンディングシステムはディッシュに採取してから用いるが、採取してから実際に使用するまでの時間も接着強さに影響を及ぼす因子であると考えられる⁷⁾。また、接着強さに影響を及ぼす因子としてボンディング層の厚さが関与するという報告^{4,10,11)}もあり、使用期間や温度、操作条件によっても厚さが変化することは容易に推察できる。しかし、ボンディングシステムの保管条件、操作条件が接着強さに及ぼす影響に注目し、さらにボンディング層の厚さまで相対的に検討した報告はない。

そこで本研究においては牛歯象牙質を被着体として用い、ボンディングシステムの保管および操作条件がコンポジットレジンの歯質接着強さに及ぼす影響について、各条件のボンディング層の厚さも加味してワンステップ型を中心に従来からあるシステムと比較検討した。

材料および方法

1. 実験材料

実験に用いたボンディングシステムの材料名、メーカー、コードおよびコンポジットレジン¹⁾は表1に、各材料のメーカー表示による組成は表2に示す。今回の実験では1ボトル1ステップ型2種(GB, AB)、セルフエッチングプライマー1ボトル、アドヒーシブ1ボトルの2ステップ型1種(MB)、エッチャント1ボトル、プライマー1ボトル、アドヒーシブ1ボトルの3ステップ型1種(MP)とした。また、各材料の操作手順を表3に示した。

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 | GC | 0502231 | GB |
| ・アブソリュート | デンツプライ三金 | 393-017 | AB |
| 2 ボトル2 ステップ | | | |
| ・クリアフィル メガボンド | クラレ | 011367 | MB |
| 3 ボトル3 ステップ | | | |
| ・スコッチボンド マルチパーパス | 3M | 20031217 | MP |
| コンポジットレジン | | | |
| ・ビューティフィルフロー F02 | 松風 | | |

表2 各ボンディングシステムの組成

| 材料 | 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 |
| MB | : プライマー HEMA, MDP, 精製水, 光重合触媒, 着色剤, その他 : アドヒーシブ フィラー, Bis-GMA, MDP, HEMA, 光重合触媒, その他 |
| MP | : エッチャント 37%リン酸ゲル : プライマー ポリカルボン酸, HEMA, 光重合触媒 : アドヒーシブ Bis-GMA, HEMA, 光重合触媒 |

被着体としては冷凍保存しておいた牛歯を室温解凍し、歯冠部分を樹脂包埋後、回転自動研磨機(ビューラー, フェニックス3000)と耐水研磨紙を用いて唇側面エナメルを除去し、#600まで仕上げた象牙質面を用いた。

2. 実験方法

1) 実験条件

各ボンディングシステムに用いる材料の保管期間、保管条件および操作条件は表4に示す。保管期間は材料を各条件に保管してから、24時間後に使用開始した条件を1日とし、その後、30, 60および90日とした。保管環境としては実験期間中、23℃室温中で保管した条件(室温)と4℃による冷蔵庫保管条件(冷蔵)および冷蔵庫保管状態は同様に試料作製前に冷蔵庫から取り出し、室温で

表3 各ボンディングシステムの操作手順

| GB | AB | MB | MP |
|---------------|--------------------|---------------|----------------|
| エアーによる歯面の乾燥 | 1秒間の弱いエアブロー | エアーによる歯面の乾燥 | エアーによる歯面の乾燥 |
| ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |
| 歯面に塗布, 10秒間放置 | 5秒間擦りながら歯面に塗布 | プライマーを歯面に塗布 | 15秒間歯面をエッチング処理 |
| ↓ | 10秒間放置後, 同様にもう一度塗布 | 20秒間放置 | 水洗, 乾燥 |
| 強圧で充分エアブロー | ↓ | ↓ | ↓ |
| ↓ | 弱圧で3秒以上エアブロー | 弱～中圧で充分エアブロー | プライマーを歯面に塗布 |
| ↓ | ↓ | ↓ | 5秒間以上のエアブロー |
| 光照射 | 光照射 | ↓ | ↓ |
| | | アドヒーズシブを歯面に塗布 | ↓ |
| | | エアーで均一な層にする | ↓ |
| | | ↓ | アドヒーズシブを歯面に塗布 |
| | | 光照射 | ↓ |
| | | | 光照射 |

表4 ボンディングシステムの実験条件

| 保管期間 | 保管条件 | 操作条件 |
|----------------|-----------------------------|--------------------------|
| ・1日 (使用開始時) | ・室温: 23±2℃中で保管 | ・GB AB ・ディッシュ採取直後(0分) |
| ・30日 | ・冷蔵: 冷蔵庫中で保管 | ・1分 ・2分後に使用 |
| ・60日 | | |
| ・90日 | ・冷室: 冷蔵庫保管→ 使用前に室温で8時間放置 | ・MB MP ディッシュ採取直後 |

8時間放置した条件(冷室)とした。また、臨床で毎日使用した場合を想定し、試験期間中は実験を行わない日においても、各ボトルのキャップを1回開閉し、開口部を上にしてボトルを加圧し、擬似的な採取操作も行った。

ワンステップ型では操作条件として各保管期間においてボトルから材料をディッシュに採取した後、歯面塗布までの時間を0分(直後)、1分、2分経過後とした条件でも実験を行った。

2) 接着試験

接着試料の作製は温度23±2℃、湿度50±5%恒温恒湿室中で行い、各材料で歯面処理操作後、内径6mmのプラスチックチューブを用いて、厚さ2mmにコンジットレジンを充填、重合した。各条件の試料数は10個とした。

接着試料はコンジットレジンの重合操作終了後、直ちに37℃蒸留水中に浸漬し、24時間後、小型万能試験機(アイコーエンジニアリング, 1310W)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。各実験結果の値は二元配置分散分析およびTukey's HSD

test ($p<0.05$)によって統計処理を行った。

3) ボンディング層の厚さの測定とSEM観察

保管期間が1日と90日の条件においては、接着試験と同条件で作製した試料を用いてボンディング層の厚さの計測とSEM観察を行った。接着界面のボンディング層における厚さの測定は試料を低速カッター(ビューラー, アイソメット)にて矢状断し、光ファイバー型顕微鏡(モリテックス, スコープマン)を用いて厚さを1試料あたり十点計測し、平均値を算出した。また、同じ試料を用いて接着界面の観察をSEM(日立, SEMEDX)で行った。

結 果

1. ボンディングシステムの歯質接着強さ

GBにおける接着強さの値(MPa)は図1～3に示す。室温保管における各保管期間の接着強さ(図1)の値は1日の0分条件が11.1, 1分条件が11.2, 2分条件が11.3となり、30の0分条件が9.1, 1分条件が9.6, 2分条件が9.6, 60の0分条件が8.0, 1分条件が8.4, 2分条件が8.6, 90

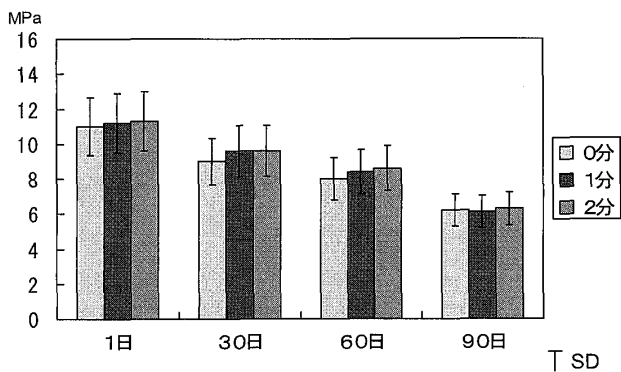


図1 室温保管条件における接着強さ (GB)

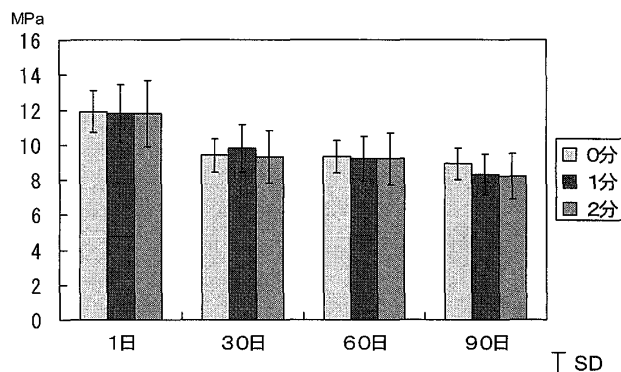


図3 冷室保管条件における接着強さ (GB)

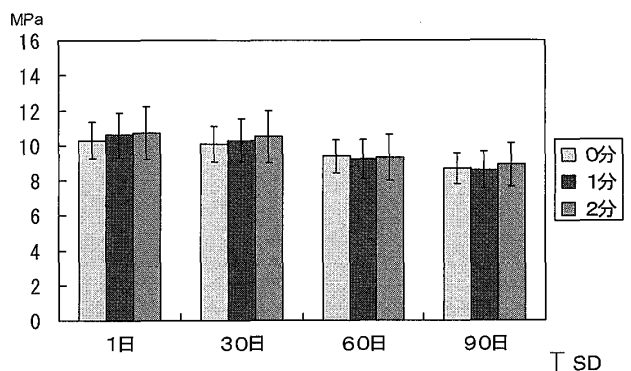


図2 冷蔵保管条件における接着強さ (GB)

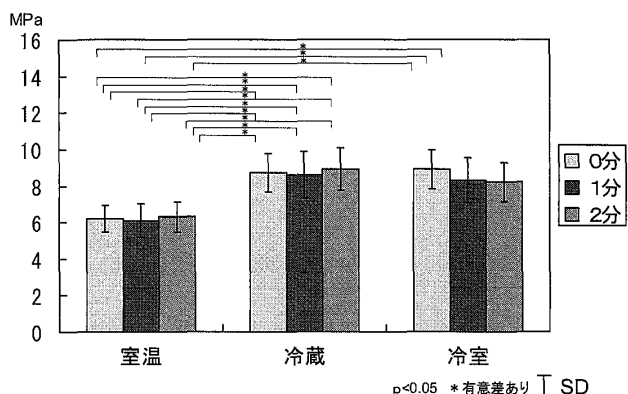


図4 90日の各保管条件における接着強さ (GB)

表5 室温保管条件における接着強さの有意差検定 (GB)

| | 1日 | | | 30日 | | | 60日 | | | 90日 | | |
|-----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|
| | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 |
| 1日 | 0分 | | | | | | | | | * | * | * |
| | 1分 | | | | | | | | | * | * | * |
| | 2分 | | | | | | | | | * | * | * |
| 30日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |
| 60日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |
| 90日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |

p<0.05 *有意差あり

表6 冷室保管条件における接着強さの有意差検定 (GB)

| | 1日 | | | 30日 | | | 60日 | | | 90日 | | |
|-----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|
| | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 |
| 1日 | 0分 | | | | | | | | | * | * | * |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |
| 30日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |
| 60日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |
| 90日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |

p<0.05 *有意差あり

の0分条件が6.2, 1分条件が6.1, 2分条件が6.3となった。1日に対して90日の接着強さは各操作条件それぞれで有意に小さな値を示していた(表5)。また, 冷蔵保管における各保管期間の接着強さ(図2)の値は1日の0分条件が10.3, 1分条件が10.6, 2分条件が10.7となり, 30日の0分条件が10.1, 1分条件が10.3, 2分条件が10.5, 60日の0分条件が9.4, 1分条件が9.2, 2

分条件が9.3, 90日の0分条件が8.7, 1分条件が8.6, 2分条件が8.9となった。各条件における接着強さの値に有意差は認められなかった。冷室保管における各保管期間の接着強さ(図3)の値は1日の0分条件が11.9, 1分条件が11.8, 2分条件が11.8となり, 30日の0分条件が9.4, 1分条件が9.8, 2分条件が9.3, 60日の0分条件が9.3, 1分条件が9.2, 2分条件が9.2, 90日の0分条件

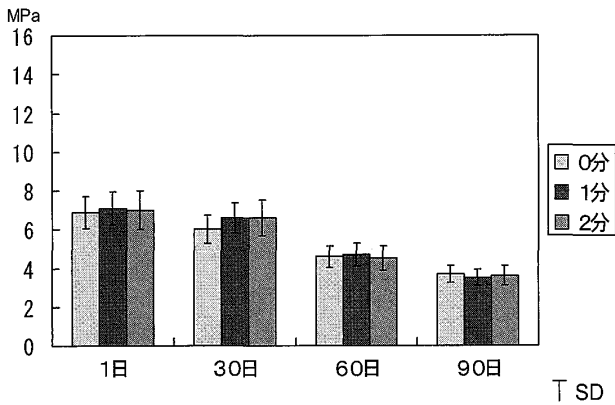


図5 室温保管条件における接着強さ (AB)

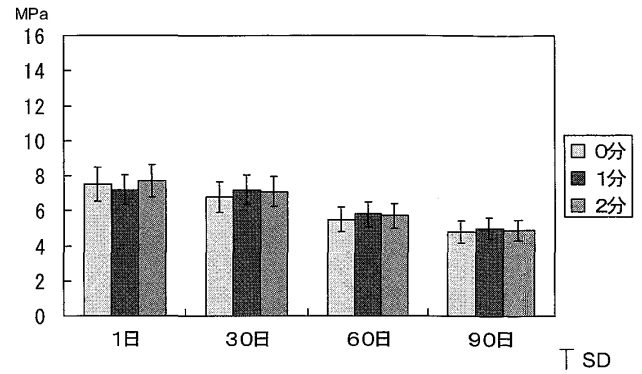


図7 冷室保管条件における接着強さ (AB)

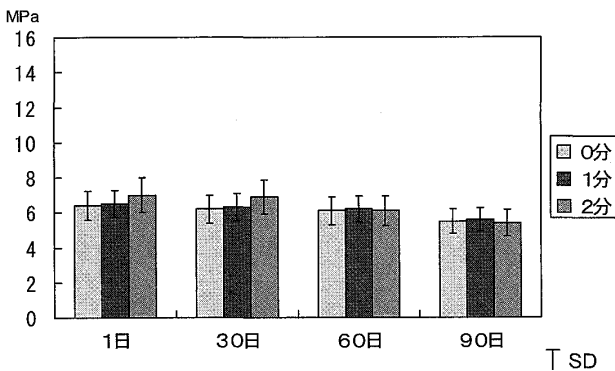


図6 冷蔵保管条件における接着強さ (AB)

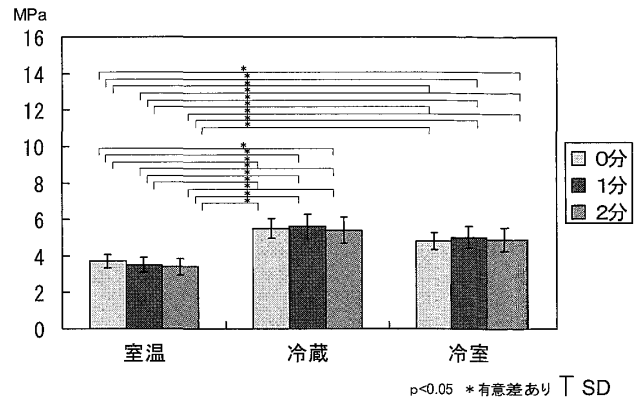


図8 90日の各保管条件における接着強さ (AB)

表7 室温保管条件における接着強さの有意差検定 (AB)

| | 1日 | | | 30日 | | | 60日 | | | 90日 | | |
|-----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|
| | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 |
| 1日 | 0分 | | | | | | * | * | * | * | * | * |
| | 1分 | | | | | | * | * | * | * | * | * |
| | 2分 | | | | | | * | * | * | * | * | * |
| 30日 | 0分 | | | | | | | | | * | * | * |
| | 1分 | | | | | | | | | * | * | * |
| | 2分 | | | | | | | | | * | * | * |
| 60日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |
| 90日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |

p<0.05 *有意差あり

表8 冷室保管条件における接着強さの有意差検定 (AB)

| | 1日 | | | 30日 | | | 60日 | | | 90日 | | |
|-----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|
| | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 | 0分 | 1分 | 2分 |
| 1日 | 0分 | | | | | | | | | * | * | * |
| | 1分 | | | | | | | | | * | * | * |
| | 2分 | | | | | | | | | * | * | * |
| 30日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |
| 60日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |
| 90日 | 0分 | | | | | | | | | | | |
| | 1分 | | | | | | | | | | | |
| | 2分 | | | | | | | | | | | |

p<0.05 *有意差あり

が8.9, 1分条件が8.3, 2分条件が8.2となった。1日, 0分条件に対して90日の各条件の接着強さは有意に小さな値を示していた (表6)。図4には90日の各保管条件における接着強さの値について比較したグラフを示す。冷蔵, 冷室間では接着強さの値に有意差が認められなかった。冷蔵に対して室温の接着強さは各操作条件全てで有意に小さな値を示しており, また, 冷室0分の条件に對

しても室温の接着強さは各操作条件全てで有意に小さな値を示していた。

ABにおける接着強さの値 (MPa) は図5~7に示す。室温保管における各保管期間の接着強さ (図5) の値は1日の0分条件が6.9, 1分条件が7.1, 2分条件が7.0となり, 30日の0分条件が6.0, 1分条件が6.6, 2分条件が6.6, 60日の0分条件が4.6, 1分条件が4.7, 2分条件が4.5,

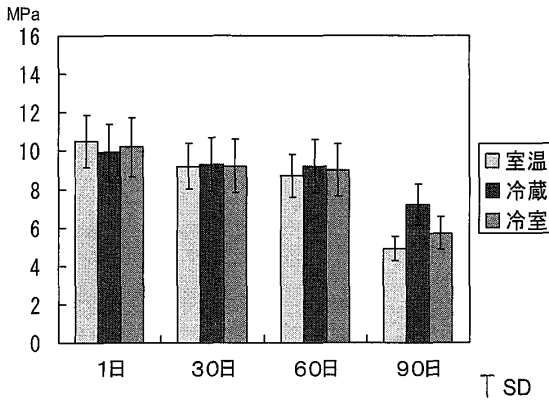


図9 MBにおける接着強さ

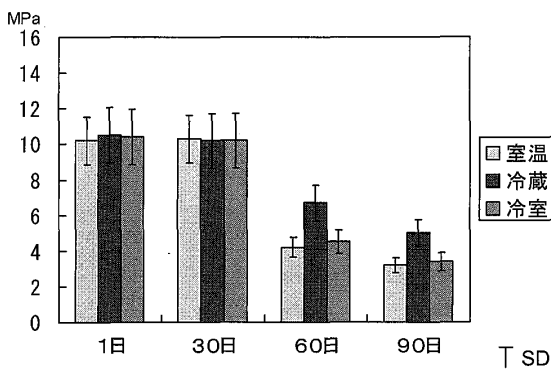


図10 MPにおける接着強さ

90日の0分条件が3.7, 1分条件が3.5, 2分条件が3.4となった。1日に対して60, 90の接着強さは各操作条件それぞれで有意に小さな値を示し, 30日に対して90日の接着強さは各操作条件それぞれで有意に小さな値を示していた(表7)。冷蔵保管における各保管期間の接着強さ(図6)の値は1日の0分条件が6.4, 1分条件が6.5, 2分条件が7.0となり, 30日の0分条件が6.2, 1分条件が6.3, 2分条件が6.9となり, 60日の0分条件が6.1, 1分条件が6.2, 2分条件が6.1, 90日の0分条件が5.5, 1分条件が5.6, 2分条件が5.4となった。各条件における接着強さの値に有意差は認められなかった。冷室保管における各保管期間の接着強さ(図7)の値は1日の0分条件が7.5, 1分条件が7.2, 2分条件が7.7となり, 30日の0分条件が6.8, 1分条件が7.2, 2分条件が7.1, 60日の0分条件が5.5, 1分条件が5.8, 2分条件が5.7, 90日の0分条件が4.8, 1分条件が5.0, 2分条件が4.9となった。1日に対して90日各操作条件の接着強さは有意に小さな値を示していた

表9 MBにおける接着強さの有意差検定

| | | 1日 | | | 30日 | | | 60日 | | | 90日 | | |
|-----|----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|
| | | 室温 | 冷蔵 | 冷室 | 室温 | 冷蔵 | 冷室 | 室温 | 冷蔵 | 冷室 | 室温 | 冷蔵 | 冷室 |
| 1日 | 室温 | | | | | | | | | | * | * | |
| | 冷蔵 | | | | | | | | | | * | * | |
| | 冷室 | | | | | | | | | | * | * | |
| 30日 | 室温 | | | | | | | | | | * | * | |
| | 冷蔵 | | | | | | | | | | * | * | |
| | 冷室 | | | | | | | | | | * | * | |
| 60日 | 室温 | | | | | | | | | | * | * | |
| | 冷蔵 | | | | | | | | | | * | * | |
| | 冷室 | | | | | | | | | | * | * | |
| 90日 | 室温 | | | | | | | | | | | * | |
| | 冷蔵 | | | | | | | | | | | | |
| | 冷室 | | | | | | | | | | | | |

p<0.05 *有意差あり

表10 MPにおける接着強さの有意差検定

| | | 1日 | | | 30日 | | | 60日 | | | 90日 | | |
|-----|----|----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|-----|----|----|
| | | 室温 | 冷蔵 | 冷室 | 室温 | 冷蔵 | 冷室 | 室温 | 冷蔵 | 冷室 | 室温 | 冷蔵 | 冷室 |
| 1日 | 室温 | | | | | | | * | * | * | * | * | * |
| | 冷蔵 | | | | | | | * | * | * | * | * | * |
| | 冷室 | | | | | | | * | * | * | * | * | * |
| 30日 | 室温 | | | | | | | * | * | * | * | * | * |
| | 冷蔵 | | | | | | | * | * | * | * | * | * |
| | 冷室 | | | | | | | * | * | * | * | * | * |
| 60日 | 室温 | | | | | | | | * | * | * | * | * |
| | 冷蔵 | | | | | | | | * | * | * | * | * |
| | 冷室 | | | | | | | | * | * | * | * | * |
| 90日 | 室温 | | | | | | | | | | * | * | * |
| | 冷蔵 | | | | | | | | | | * | * | * |
| | 冷室 | | | | | | | | | | * | * | * |

p<0.05 *有意差あり

(表8)。図8には90日の各保管条件における接着強さの値について比較したグラフを示す。冷蔵, 冷室間では接着強さの値に有意差が認められなかったが, 冷蔵, 冷室に対して室温の接着強さは各操作条件全てで有意に小さな値を示していた。

MBにおける接着強さの値(MPa)は図9に示す。室温保管における各保管期間の接着強さ(図9)の値は1日が10.5, 30日が9.2, 60日が8.7, 90日が4.9となった。冷蔵保管における各保管期間の接着強さの値は1日が9.9, 30日が9.3, 60日が9.2, 90日が7.2となった。冷室保管における各保管期間の接着強さの値は1日が10.2, 30日が9.2, 60日が9.0, 90日が5.7となった。90日の室温と冷室条件は1日, 30日, 60日の各保管条件よりも有意に小さな接着強さの値を示した(表9)。また, 90日では冷蔵よりも室温条件で有意に小さな接着強さの値を示した(表9)。

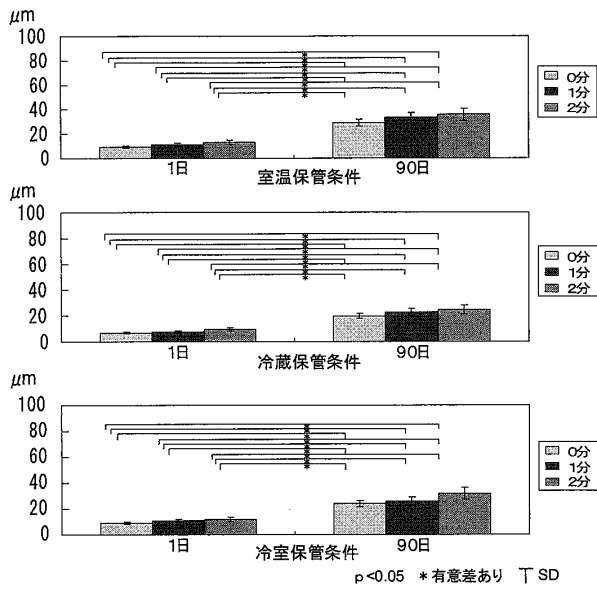


図11 GBにおけるボンディング層の厚さ

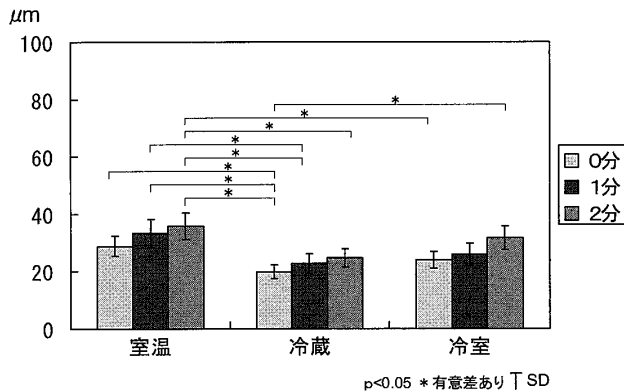


図12 各保管条件におけるボンディング層の厚さ (GB: 90日)

MPにおける接着強さの値 (MPa) は図10に示す。室温保管における各保管期間の接着強さの値は1日が10.2, 30日が10.3, 60日が4.2, 90日が3.2となった。冷蔵保管における各保管期間の接着強さの値は1日が10.5, 30日が10.2, 60日が6.7, 90日が5.0となった。冷室保管における各保管期間の接着強さの値は1日が10.4, 30日が10.2, 60日が4.5, 90日が3.4となった。1日, 30日における全ての条件と比較し, 60日, 90日の各条件では接着強さの値が有意に小さくなっていった (表10)。また, 60日の冷蔵条件と比較し, 60, 90日の室温, 冷室条件では有意に小さな接着強さの値を示し, さらに90日においては冷蔵と比較し, 室温, 冷室条件で有意に小さな接着強さの値を示した (表10)。

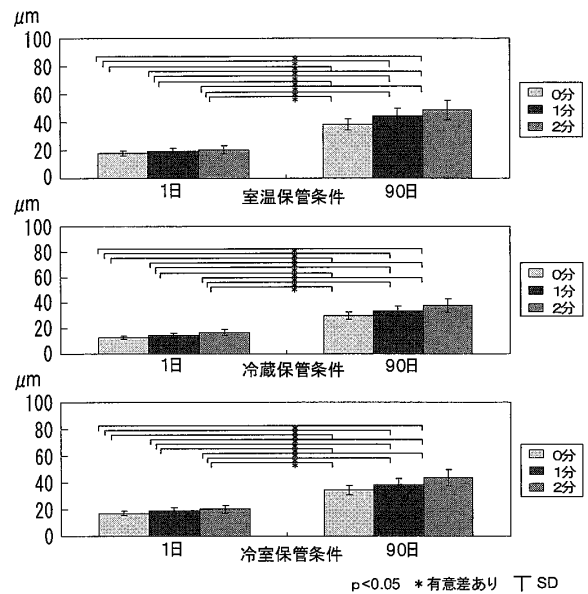


図13 室温保管条件におけるボンディング層の厚さ (AB)

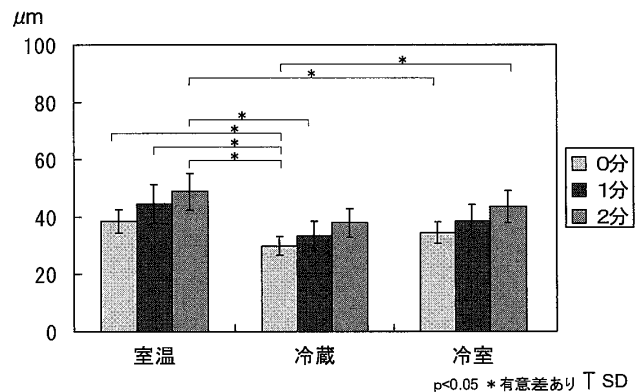


図14 各保管条件におけるボンディング層の厚さ (AB: 90日)

2. ボンディング層の厚さとSEM観察

GBにおける1日と90日におけるボンディング層の厚さ (μm) は図11に示す。室温保管における各条件のボンディング層の厚さの値は1日の0分条件が9.1, 1分条件が11.2, 2分条件が13.0となり, 90日の0分条件が28.9, 1分条件が33.3, 2分条件が35.8となった。1日に対して90日のボンディング層の厚さは各操作条件それぞれで有意に大きな値を示していた。冷蔵保管における各条件のボンディング層の厚さの値は, 1日の0分条件が6.8, 1分条件が7.7, 2分条件が9.6となり, 90日の0分条件が19.8, 1分条件が22.7, 2分条件が24.7となった。1日に対して90日のボンディング層の厚さは各操作条件それぞれで有意に大きな値を示していた。冷室保管における各条件のポ

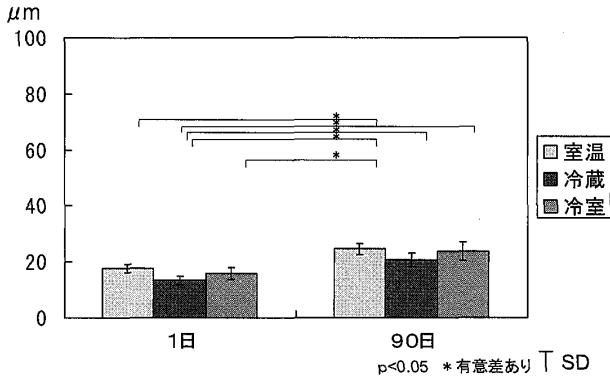


図15 MBにおけるボンディング層の厚さ

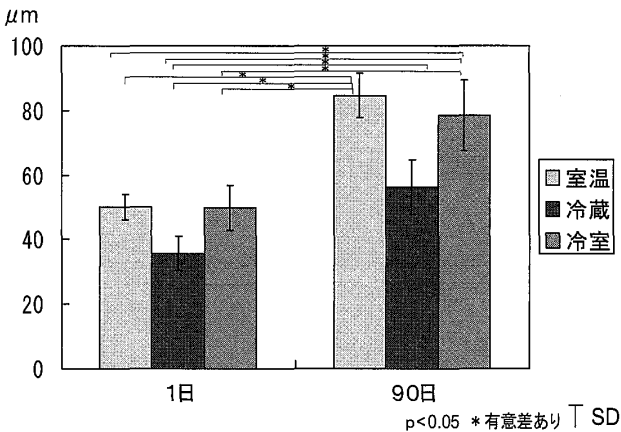


図16 MPにおけるボンディング層の厚さ

ンディング層の厚さの値は1日の0分条件が9.0, 1分条件が10.9, 2分条件が11.9となり, 90日の0分条件が23.9, 1分条件が25.9, 2分条件が31.8となった。1日に対して90日のボンディング層の厚さは各操作条件それぞれで有意に大きな値を示していた。図12には90日の各保管条件におけるボンディング層の厚さの値について比較したグラフを示す。冷蔵0分に比較して室温各条件および冷室2分条件は有意に厚さの値が大きくなっていた。また, 冷蔵1分に比較して室温1, 2分条件は有意に厚さの値が大きくなっていた。さらに冷蔵2分および冷室0分に比較して室温2分条件は有意に厚さの値が大きくなっていた。

ABにおける1日と90日におけるボンディング層の厚さ(μm)は図13に示す。室温保管における各条件のボンディング層の厚さの値は1日の0分条件が17.8, 1分条件が19.3, 2分条件が20.4となり, 90日の0分条件が38.5, 1分条件が44.6, 2分条件が48.8となった。1日に対して90日のボ

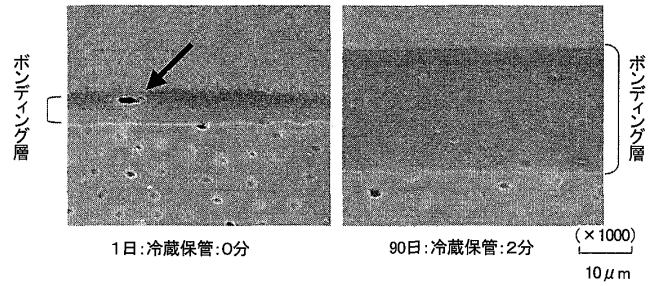


図17 GBにおける接着界面のSEM像

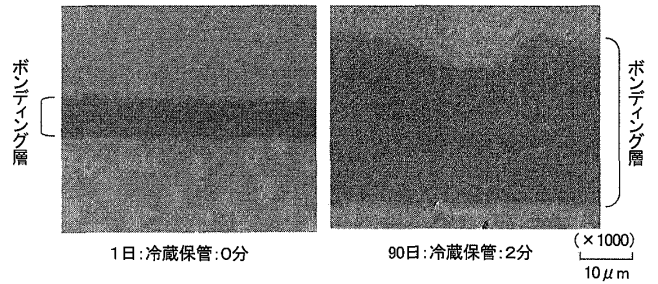


図18 ABにおける接着界面のSEM像

ンディング層の厚さは各操作条件それぞれで有意に大きな値を示していた。冷蔵保管における各条件のボンディング層の厚さの値は, 1日の0分条件が12.7, 1分条件が14.6, 2分条件が16.8となり, 90日の0分条件が29.9, 1分条件が33.4, 2分条件が37.9となった。1日に対して90日のボンディング層の厚さは各操作条件それぞれで有意に大きな値を示していた。冷室保管における各条件のボンディング層の厚さの値は, 1日の0分条件が17.1, 1分条件が19.2, 2分条件が20.2となり, 90日の0分条件が34.5, 1分条件が38.5, 2分条件が43.6となった。1日に対して90日のボンディング層の厚さは各操作条件それぞれで有意に大きな値を示していた。図14には90日の各保管条件におけるボンディング層の厚さの値について比較したグラフを示す。冷蔵0分に比較して室温各条件および冷室2分条件は有意に厚さの値が大きくなっていた。また, 冷蔵1分および冷室0分に比較して室温2分条件は有意に厚さの値が大きくなっていた。

MBにおける1日と90日におけるボンディング層の厚さ(μm)は図15に示す。室温保管における各条件のボンディング層の厚さの値は1日が17.6, 90日が24.5となった。冷蔵保管における各条件のボンディング層の厚さの値は, 1日が13.4, 90日が

20.6となった。冷室保管における各条件のボンディング層の厚さの値は、1日が15.8、90日が23.8となった。90日の各条件は1日の冷蔵条件と比較して、ボンディング層の厚さが有意に大きくなっていた。また、90日の室温条件は1日の各条件と比較して、ボンディング層の厚さが有意に大きくなっていた。

MPにおける1日と90日におけるボンディングMPにおける1日と90日におけるボンディング層の厚さは図16に示す。室温保管におけるボンディング層の厚さの値は、1日が50.2、90日が84.6となった。冷蔵保管における各条件のボンディング層の厚さの値は、1日が35.7、90日が56.3となった。冷室保管における各条件のボンディング層の厚さの値は、1日が49.8、90日が78.3となった。90日の室温、冷室条件は1日の各条件と比較して、ボンディング層の厚さが有意に大きくなっていた。また、冷蔵条件においては1日に比較して90日でボンディング層の厚さが有意に大きくなっていた。

図17, 18には接着界面のSEM像を示す。各ボンディングシステム中でボンディング層の厚さに大きな差異が認められたのは、GB, ABのそれぞれにおいて冷蔵保管で1日の0分の操作条件と、室温保管で90日、2分の操作条件間における試料であり、約4～5倍程度厚さに相違が認められた。また、GBにおいて1日、冷蔵保管、0分の試料では(図17)矢印で示すような、ボンディング層中に気泡が混在するものも多数観察された。さらに、90日、室温保管における試料ではボンディング層の厚さが不均一である像(図18)が多く観察された。

考 察

ボンディング材は歯質とコンポジットレジン間に介在している材料であり、両者間の接着強さに直接関与するものである。したがって、ボンディングシステム自体の劣化や操作法が接着強さに及ぼす影響は大きいと考えられる¹⁻¹⁵⁾。また、ボンディング層はその厚さにより接着強さへ影響を及ぼす因子⁴⁾とされており、操作法などにより変化するとされている⁴⁾。しかし、ボンディングシステムの保管条件、操作条件、そしてボンディン

グシステム層の厚さが歯質とコンポジットレジンの接着強さに及ぼす影響を相関的に検討した報告はない。そこで今回は近年開発され、主流となつつある1ボトル1ステップ型のボンディングシステムを中心に保管期間、保管環境、操作条件およびボンディング層の厚さが接着強さに及ぼす影響を比較検討した。

1. ボンディングシステムの保管条件と期間が歯質接着強さに及ぼす影響

GB, ABで多少相違が認められたものの、室温で保管した条件において使用開始時である1日に比較し60, 90日といった長期保管では接着強さの値が低くなる傾向を示した。一方、冷蔵で保存した条件ではその傾向が小さくなり有意差が認められなかった。また、90日における接着強さにおいて、冷蔵よりも室温では各操作条件全てで値が有意に小さくなっていた。また、ボンディング層の厚さにおいても90日(図12, 14, 15, 16)では、冷蔵に比較し室温保管条件の試料で厚さが大きくなる傾向となっていた。ボンディングシステムの接着強さに影響を及ぼす因子としてはボンディング層の厚さ¹¹⁾や材料の変性³⁾があり、今回の実験結果にもこれらの因子が関連すると考えられた。1ボトル1ステップ型は各種メタクリレートモノマーを均一に混合し粘度を低下させるため、有機溶媒であるアセトンなどを用いて希釈されている⁶⁾。GB, ABにおいても表2に示すように組成中にアセトンが含有されている。アセトンは冷蔵温度(約4℃)よりも室温域(約23℃)で揮発性が高い¹⁶⁾。したがって、アセトンの揮発量が増加すると材料の粘性が大きくなることが推察され、これが長期的保管によってボンディング層の厚さが増加した要因の一つであり、接着強さが低下した一因子として考えられた。接着試料はコンポジットレジン、ボンディング層および歯質の3層構造となっている。剪断接着試験では圧縮荷重を負荷して行うが、試験体のような構造を呈している場合には被着体である歯質やコンポジットレジンよりも機械的性質が劣っているボンディング層に応力が集中すると考えられている^{17, 18)}。したがって、ボンディング層の厚さが増加するとボンディング層の凝集破壊あるいは被着体との界面破壊などが

生じやすくなるため^{17,18)}、長期保管において冷蔵よりもボンディング層の厚さが大きくなる室温保管の条件で結果的に接着強さが低下する傾向になったと考えられた。また、長期的な保管条件群で接着強さが低下するのは含有する有機溶媒の揮発によってだけではなく、接着性モノマーにおけるカルボキシル基のエチルエステル化反応など、機能性メタクリレートモノマーが経時的に変質したためとも考えられた¹⁹⁻²³⁾。GBには歯質の脱灰能を有するリン酸エステル系モノマーが配合されており、リン酸基を解離させるために水も含有している(表2)。しかし、この水は各種モノマーを加水分解させる因子ともなるため³⁾、これが長期保管で経時的に進行すると歯質脱灰効果やプライミング効果を低下させ、結果的に接着強さが減少する因子として作用するのではないかと考えられた。一方、ABにおいては水を含有しておらず、モノマーの加水分解などによる劣化はGBよりも遅くなることが推察されたが、とくに室温での長期保管条件における接着強さの減少傾向は大きくなっていった。ABはウェットボンディングを取り入れており、その操作法としてボンディング層の確保と歯面の酸処理効果を向上させるため2度塗布するラッピング処理²³⁾を行う(表3)。しかし、長期的な室温保管後ではアセトンの揮発量が増加し、材料自体の粘性が大きくなっている事が推察された。ボンディング材の粘性が大きくなると、歯質に対するヌレや浸潤性、酸処理効果が低下する²⁴⁾と考えられ、また、ラッピング処理を行うことでボンディング層の厚さがより増加することも推察された。これらのことがABの接着強さを低下させた因子であり、そのため冷蔵保管よりも室温保管で、より顕著な傾向を示したと考えられた。

MBでは90日における室温と冷蔵条件で、ボンディング層の厚さにおいて有意差はなかったが、接着強さにおいては室温で有意に値が小さくなっており、また、MPに関しては経時的にボンディング層の厚さが増加し、接着強さが低下していた。これらのことから、MB、MPにおいてもボンディング材の接着能はボンディング層の厚さだけではなく、材質の劣化も大きく関係してくる考えられた²¹⁾。MB、MPにおいてはボンディングシス

テム中に含有されるHEMAの加水分解が材質劣化に関与し、それには保管温度や保管期間が影響を及ぼしていると考えられ³⁾、これにより接着強さも低下したと推察された。このことから、1日に比較して、プライマーにもアドヒーズにもHEMAを含有するMBでは90日で、MPでは60日以降で接着強さの低下傾向が大きくなったと考えられた。しかし、60日以降の条件でMPよりもMBは接着強さの低下傾向が小さかった。MBはアドヒーズにフィラーが添加されている(表2)。フィラーの添加はボンディング層の機械的強度を向上させるためと考えられるが²⁵⁾、とくに保管期間が長くなり、モノマーの劣化が進行し、ボンディング層自体の強度も低下してきた条件で、より効果的に作用したため、MPとの実験結果に相違が認められたと推察された。

以上のことからボンディングシステムの接着強さは製品によって傾向に多少差異が認められるものの、使用開始時よりも60日あるいは90日といった期間を室温下で経過すると低下することが明らかとなった。また、冷蔵条件においては、診察日の診療開始にボンディング材を冷蔵庫から取り出し、診療時間を8時間として、その間室温で保管したことを想定した条件であるが、冷蔵あるいは冷蔵してから使用時に室温に戻す保管方法であればボンディング層の厚さの増加と経時的な接着強さの低下傾向を減少させることができることも明確になった。とくに本研究では臨床での使用を考慮し、試験期間中は全日にわたり擬似的な採取操作を行った。そのため既存の報告⁶⁾よりも実験条件が厳しい本研究では、保管環境による傾向の相違がより顕著に現れたのではないかと推察された。これらのことから、ボンディングシステムを長期保管する場合には冷蔵をすると、長期間接着能を維持できることが示唆された。

2. ボンディングシステムの操作条件が歯質接着強さに及ぼす影響

1 ボトル1ステップタイプのボンディングシステムは一液に歯質の脱灰能を持たせ、さらに粘性を低下させるために水やアセトンが含有されている⁷⁾。したがって、ディッシュ採取後のボンディング操作開始時間によっては揮発、あるいは材質

が変性して接着強さに影響を及ぼす事が考えられ^{19,21)}、ボンディングシステムの保管温度、期間に相違のある場合はその傾向がさらに大きくなるのではないかと推察された。そこでGB, ABにおいてはディッシュ採取直後(0分)、1、2分後にボンディング操作を行った時の歯質接着強さについて保管期間、保管温度の各条件と併せて実験を行った。その結果、GB, AB共に各保管期間、保管温度条件下において、0～2分の操作開始間における接着強さは有意差が認められなかった。また、ボンディング層の厚さに関して、各保管条件における1日、90日条件群の比較では厚さに有意差が認められなかった。ボンディングシステム中の水やアセトンは歯面処理効果を左右する因子ではあるが、モノマーの重合に関して不必要³⁾なものであり、ボンディング層中の気泡などになる要因³⁾でもあるため、光照射前にはエアーにより除去を行う(表3)。この観点からするとボンディング材は採取から放置した時間が長くなる程、歯面塗布操作後の時点で材料中に水やアセトンの残存量が少なくなっていることが推察され、さらにエアー操作の時間が一定であることを考えれば0分よりも2分の方が除去率は高いのではないかと考えられた。実際に最も水などが蒸散しにくい条件と考えられる1日、冷蔵、0分条件における多数の試料ではボンディング層中に気泡が確認された(図17)。ボンディング層中の気泡については歯質から浸透した水分によっても形成するとされている²⁰⁾が、冷蔵保管の0分の試料よりも2分、室温あるいは冷室保管の試料の方で気泡の発生は少なかった。このことから、冷蔵保管条件、とくに0分では材料中の水が残存して生じた確率が高いのではないかと推察された。しかし、1日、冷蔵、0分条件と2分条件で接着強さの値に有意差は認められなかった。したがって、歯質に対するボンディング材の接着強さは歯面処理効果と水、有機溶媒の除去状態が相対的に関連すると推察されたが、実験結果からディッシュ採取後の操作時間が及ぼす影響は0～2分程度であれば有意な差はないことが明らかとなった。しかしながら、川村⁷⁾は材料によって多少相違があるものの、ディッシュ採取後5分以上経過してから歯面処理操作を

行うと経時的に接着強さが低下すると報告している。このことからボンディング材のディッシュ採取は塗布操作直前まで控え、採取後は速やかにボンディング操作へ移行すべきと考えられた。また、GBにおいては1日の条件において、室温、冷室条件よりも冷蔵条件でボンディング層中に気泡が発生しやすい傾向となっていたことから、使用開始から30日程度までは室温に戻してから操作を行う方が良いのではないかと考えられた。

これらのことから、今回用いた1ボトル1ステップ型ボンディングシステムにおいては歯面処理操作がディッシュ採取後0～2分までの時間であれば保管条件、保管期間に関わらず歯質接着強さに差異のないことが示唆された。

以上のことから組成、操作法、ステップ数およびボトル数が異なってもボンディングシステムの長期的な使用を考えた場合には冷蔵保管することで、材質の劣化とボンディング層における厚さの増加を抑制し、比較的安定した接着性能を保持することが示唆された。また、1ボトル1ステップのボンディングシステムにおいて、材料の採取後、2分以内での歯面処理操作であれば保管条件、保管期間が接着強さに及ぼす影響は少ない事が示唆された。

結 論

ボンディングシステムの保管条件、保管期間および操作条件の違いが歯質接着強さに及ぼす影響を1ボトル1ステップ型を中心に2ボトル2ステップ型、3ボトル3ステップ型と比較検討した。その結果、以下の結論が得られた。

1. ボンディングシステムを室温で保管した場合、使用開始直後と比較して90日で歯質接着強さの値が有意に低下した。

2. 1ボトル1ステップ型および2ボトル2ステップ型を冷蔵保管した場合、保管期間で歯質接着強さの値に有意差は認められなかったが、3ボトル3ステップ型に関しては、60日以降で値が有意に低下した。

3. 1ボトル1ステップ型および2ボトル2ステップ型を冷室保管した場合、90日で接着強さの値が低下する傾向が認められ、また、3ボトル3

ステップ型に関しては、60日以降で値が有意に低下する傾向が認められた。

4. 使用開始直後の条件に比較し90日保管条件ではボンディング層の厚さが増加する傾向となり、また、ボンディング層の厚さが大きくなった条件においては接着強さが低下する傾向となっていた。

5. 1ボトル1ステップ型のボンディングシステムにおいては全ての保管条件で、ディッシュ採取後2分以内の操作であれば、接着強さの値に有意差は認められなかった。

謝 辞

稿を終えるにあたり、終始御懇篤なる御指導、御校閲を賜りました本学生体材料学講座主任長山克也教授に謹んで感謝の意を表します。また、数々のご協力を戴いた講座員各位に感謝いたします。

本論文の要旨は、第40回奥羽大学歯学会（平成17年11月郡山）において発表した。

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) 藤田 光, 杉山道紀, 岡田珠美, 池見宅司ほか: 加水分解によるセルフエッチングプライマーの劣化. 歯材器 **23**; 448 2004.
- 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) 斉藤英生: 光重合型レジンに関する研究—とくにボンディング材の厚さが象牙質に対する接着強さに及ぼす影響について. 日歯保存誌 **34**; 1366-1375 1991.
- 5) 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ェ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.
- 6) 岡崎恭子: 光重合型レジンに関する研究—とくに2ステップシステム製品の保管温度が象牙質接着強さに及ぼす影響について—. 日歯保存誌 **43**; 1187-1196 2000.
- 7) 川村俊行: 光重合型レジンに関する研究—とくにワンステップ接着システム用アドヒーズの混和後の放置時間が象牙質接着強さにおよぼす影響について—. 日歯保存誌 **44**; 473-480 2001.
- 8) 新海航一, 加藤喜郎: ワンステップボンディングシステムに関する研究—ボンディング材の塗布回数とエアー条件が象牙質接着強さに及ぼす影響について—. 日歯保存誌 **47**; 31 2003.
- 9) 坪田圭司, 宮崎真至, 浅賀庸平, 植草智史ほか: アドヒーズへのエアブローがワンステップシステムの象牙質接着性に及ぼす影響. 日歯保存誌 **47**; 15 2003.
- 10) 檜垣 潤, 坪田圭司, 佐藤智美, 安藤 進ほか: 光重合型レジンに関する研究—特にアドヒーズの厚さおよび作用時間が歯質接着性に及ぼす影響について. 接着歯学 **21**; 300-301 2003.
- 11) 清村正弥, 安田 登: 市販ボンディング材の接着性能—メーカー指示条件下および薄いボンディング層形成時における挙動. 接着歯学 **21**; 296-297 2003.
- 12) 池田正臣, 二階堂 徹, 田上順次: 術者の経験が象牙質接着システムの接着強さに及ぼす影響. 接着歯学 **21**; 68-73 2003.
- 13) 山本一世, 岩田有弘, 三木秀治, 井上正義ほか: ボンディング剤へのエアブローがセルフエッチングプライマーシステムの接着性に及ぼす影響について. 接着歯学 **22**; 110-119 2004.
- 14) 岡田英俊, 石田喜紀, 野口博志, 福井和徳ほか: 各種ボンディングシステムの接着性評価 (1) 象牙質について. 奥羽大歯学誌 **32**; 57-66 2005.
- 15) 坪田圭司, 植草智史, 中村和朗, 山本 明ほか: 歯面処理時間がシングルステップシステムの象牙質接着性に及ぼす影響について. 接着歯学 **23**; 137-142 2005.
- 16) 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.
- 17) 黄 慶雲: 接着の科学と実際 第1版; 17 高分子刊行会 京都 1962.
- 18) 芝崎一郎: 接着百科 (上) 第1版; 51-52 高分子刊行会 京都 1975.
- 19) 大槻昌幸, 田上順次: コンポジットレジンの保管と使用期限. 歯界展望 **92**; 861-864 1998.
- 20) Perdigo, 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.
- 21) 中島正俊, 緒方美和子, 奥田真実子, 原田直子ほか: 1液型セルフエッチングプライマーの歯質接着性能. DE **132**; 5-8 2000.
- 22) 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.
- 23) Hasegawa, T., Manabe, A., Itou, K. and Wakumoto, S.: Investigation of self-etching dentin primers. Dent Mater **5**; 408-410 1989.
- 24) Pimenta, L., Amaral, C., Bedran, A. and Ritter, A.: Stability of dentin bond strengths using different bonding techniques after 12 months: Total-etch, deproteinization and self-etching. Operative Dentistry **29**; 592-598 2004.
- 25) 宮崎 隆, 藤島昭宏: 第9章成形修復材料. ス

- タンダード歯科理工学（西山 寛，根本君也，長山克也編）；193-225 学建書院 東京 2005.
- 26) Tay, F. R. and Pashley, D. H. : Water treeing -a potential mechanism for degradation of dentin adhesives. *AM J Dent* **16** ; 6-12 2003.

著者への連絡先：及川 均，(〒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科学講座
Reprint requests : Hitoshi OIKAWA, Department of Biomaterials Science, Ohi University School of Dentistry 31-1 Misumido, Tomita, Koriyama, 963-8611, Japan