

OVERVIEWS (1)

歯科用接着剤

門 磨 義 則・増 原 英 一

東京医科歯科大学医用器材研究所有機材料部門 〒101 東京都千代田区神田駿河台 2-3-10

(1983年10月4日 受理)

Dental Adhesives

Yoshinori KADOMA and Eiichi MASUHARA

Division of Organic Materials, Institute for Medical and
Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University
2-3-10 Kanda-surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101

(Received October 4, 1983)

Considerable efforts have been made to obtain clinically durable adhesive bonding of tooth tissues to composite resins and/or dental alloys. Approaches to the goal included etching with acid, surface treatments before the application of resins, and the use of special monomers which advantageously interact with tooth and/or metal. Based on results from extensive testing of dental adhesives, it is concluded that performance is highly dependent on pre-treatment prior to resin applications. History and current status of dental adhesives are described and bonding systems with adhesives are discussed.

1. 緒 言

接着という言葉が歯科医療において注目されるようになったのはごく最近のことである。う蝕^{いせつ}などにより欠損した歯質を金属などの異種物質により補綴^{ほてつ}する場合には、それら両者の界面において何らかの接着剤を必要とするのであるが、これまでの歯科技術の展開の中では、貴金属または非金属の修復物あるいは補綴物と歯質を接着させることは甚だ困難であるとされ、合着用セメントを主体とした嵌合技法が確立されてきた。その中でもリン酸亜鉛セメントは代表的な歯科用セメントで、その歴史は19世紀にまで遡ることができる。これは酸化亜鉛、リン酸、水の3成分からなり、各成分を混合すると不溶性の第3リン酸亜鉛を生成して硬化する。臨床的には使用し易いことから汎用されてきたが、歯質との接着性がなく、口腔内では唾液に溶解することから、修復物の辺縁適合性が不良であると二次う蝕の発生や修復物の脱落などの問題点があった。このように無機質主体の従来のセメントでは、唾液による溶解を免れることはできず、戦後の高分子化学の発展にともなってその耐水性の優れていることに着目したレジンセメントの研究が始め

られた。初期の常温硬化型レジンセメントはアクリル酸エステル系のもので、耐水性は無機質セメントに比して優れていたが、歯質との接着性は無く、未重合の残留モノマーによる生活歯髄刺激などの問題もあり普及しなかった。その後、新しい開始剤の開発、接着性モノマーの合成、被着体の表面処理法の改良などを経て、今日の歯科用接着剤に到達したが、その間、実に20年以上の年月を要した。これは歯科治療では接着が湿気の多いかなり厳しい環境下で行なわれる特殊なものであるためであった。例えば、口腔内では被着体の歯質がつねに湿潤しており、これを充分に乾燥して接着させることは困難であり、しかも接着剤は数分の間に硬化する必要がある。また硬化後も長年月にわたって絶えず唾液に曝され、しかも強い繰り返し咬合圧や熱サイクルによるストレスを受けることから、これに耐え得る素材が必要であることなど、一般の工業用接着剤と異なった多くの問題点を抱えている。

しかしながら、1970年代に入って歯質や金属と接着する歯科用接着剤が開発され、これが短期間の間に歯科領域の全般にわたって利用されるようになり、従来のセメントを素材とする歯科技術に代って、高分子による歯科

技術の革新が進みつつある。ここでは歯科用接着剤の開発の経緯およびその現状について紹介する。

2. 被着体としての歯質、歯科用材料

歯科において接着を考える場合には、被着体となる歯質や各種の修復材の表面性状を常に頭を入れておかなければならない。単に歯質と言っても、歯科治療における接着の対象になるものは、エナメル質、象牙質、セメント質などで、それぞれ性状が異なる。

エナメル質は生体の中で最も硬い組織で、ハイドロキシアパタイトの集合体である。エナメル質の組成は、95～97%のリン酸カルシウムの他に水分(1.2～4.0%)や有機質も微量に含まれている。エナメル質は有機溶媒には安定であるが、酸性溶液には溶解する。エナメル質表面は微生物や歯垢などで汚染されているので、臨床では前処理として研磨粉末を用いたエナメル質の機械的な清掃が行なわれる¹⁾。しかし機械的清掃を施しただけのエナメル質表面には歯科用レジン²⁾を強固に接着させることは困難である。1955年にBuonocoreはエナメル質の酸エッチング法を報告した²⁾。これはエナメル質の表面をリン酸でエッチングするとメタクリルレジンとの機械的な結合が可能になるというものであった。エナメル質の表面をリン酸でエッチングすると、エナメル小柱の中心部のコアが優先的に溶解し³⁾、微細な凹凸構造や微小な間隙が生じる。このような酸エッチングされたエナメル質表面に接着剤が塗布され硬化すると、機械的な嵌合力のために長期的に安定した接着が得られる。従って、エナメル質への接着には、表面の凹凸構造が最も重要な因子の一つであると言える。エナメル質のエッチング深さは、リン酸の濃度とは反比例し⁴⁾、また過度にエッチングを行なうと、エナメル質の深部まで脱灰がおこり、残った小柱は細く弱くなりエナメル質の基盤がもろくなることから、接着強度の低下を招く場合もある。臨床的な見地からも過度に酸エッチングを行ない、エナメル質に損傷を与えることは好ましくなく、通常は30～65%のリン酸水溶液で30秒～1分程度の処理を行なう。塩酸、過塩素酸、クエン酸などでも酸エッチングは行なわれるが、リン酸処理の場合が最も大きな接着強さが発揮される。また酸の性質によりエナメル質の溶解性が異なるので、様々なエッチングパターンを呈する。現在のところ、接着にはリン処理が最も有効である。

歯の象牙質は、75～80%の無機アパタイトの他に20～25%の有機質コラーゲンから成っており、象牙質コラーゲンのほかに多糖類が含まれ、有機質の基質にハイドロキシアパタイトの結晶が沈着して高次構造を形成している。また歯髄から放射状に表層に向って象牙細管が走

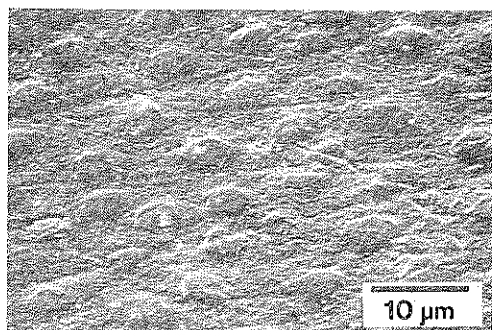


Fig. 1 Smeared layer of ground human dentin surface.

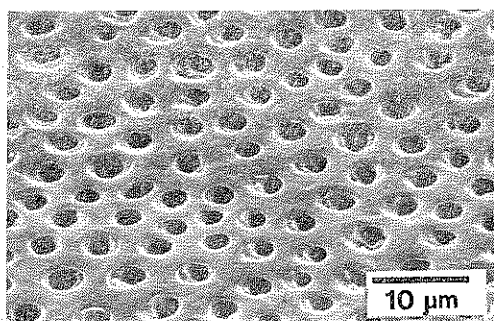


Fig. 2 Ground human dentin surface treated with 3% FeCl₃-10% citric acid solution. Smeared layer is removed and tubules are opened.

行している。象牙細管の本幹の直径は3～4μから次第に細くなり表層部では1μ程度になっている。象牙質はエナメル質とは異なり、正常の状態では露出することは無いが、う蝕がエナメル質を越えて象牙質に達した場合には、病巣を機械的に取り除いたあと修復のための窩洞を形成する。そのため被着体としての象牙質はFig. 1に示されるように、その表面上には削り屑などが付着したスマヤ層があり象牙細管の断面は塞がっている。このような象牙質表面は接着剤とのぬれが不十分になるので、予めリン酸やクエン酸、シュウ酸などの洗浄液で表面を清掃する。洗浄により象牙質の削除面はFig. 2の状態になり、未処理表面と比較すると接着強さが著しく増大する。この象牙質表面に接着剤を塗布すると、象牙細管中へレジンが侵入して硬化するため、機械的な嵌合力と、象牙質中の有機質成分とのグラフト重合や化学反応などにより高い接着強さを示すようになる。

セメント質は歯根の表層を包む骨に似た薄い石灰化組織で、歯頸部では20～30μであり根尖に向ってやや厚くなっている。しかしセメント質を対象とした接着の報告はまだ殆んどない。

歯科用合金には、金合金、金銀パラジウム合金といった貴金属材料およびCo-Cr合金、Ni-Cr合金などの単

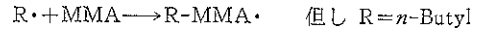
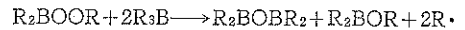
貴金属材料が用いられているが、これらの合金の補綴物を高分子接着剤で歯質に接着する場合には何らかの表面処理が施される。研磨処理：エメリーペーパーやアルミナサンドブラスト研磨により金属表面を粗造にして機械的な嵌合力を増大させる。薬品処理：金属の表面を酸などで洗浄することで、金属酸化物を形成させ、表面のぬれや化学反応性を改善させる。硝酸による酸化、希硫酸々性の過マンガン酸カリ溶液による酸化処理が行なわれている。浸漬時間などの処理条件が各金属によって特異的で、合金によっては効果がない場合もある。Co-Cr合金は化学処理は全く必要ない。電解酸化処理：歯科用に小型の電解酸化装置が市販されており、10%の過硫酸アンモニウムを電解酸化液として2Vで20秒間合金表面を酸化させる。他に電気炉中で400°C前後で5~10分間熱して、合金表面に酸化皮膜を形成させて、機械的な投錨効果、表面のぬれや化学反応性を向上させる手法があるが、あまり実用されていない。これらの前処理の有効性は純金属への接着試験で示されているように、構成元素の種類に大きく依存しており、一般的には貴金属合

金への接着は卑貴金属合金よりも困難である。

3. 接着性レジンの開発経過

3.1 MMA-TBB レジン

歯質と接着する高分子材料の研究は、1955年以降から始まった。1959年に増原らはメタクリル酸メチル(MMA)の常温重合開始剤にトリ-*n*-ブチルボラン(TBB)を用いると、湿潤した象牙や歯の象牙質にMMAが特異的に接着することを見出した。この研究を出発点として、最初の本格的な歯科用接着剤が開発された⁹⁾。TBBは空気中の酸素と反応して過酸化物となった後に、分解してラジカルを生成して常温で重合を開始させる⁹⁾。



このTBBはBPOと第3アミンからなるレドックス系の重合開始剤と比較して、いくつかの特徴があった。水、アルコール、アミンなどの活性水素を有する化合物はTBB開始剤の助触媒的作用をすることから⁷⁾、TBB

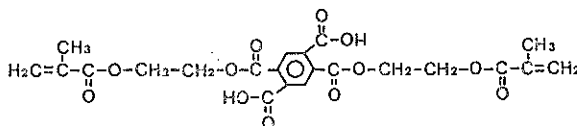
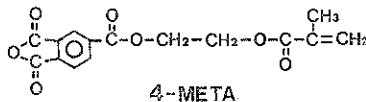
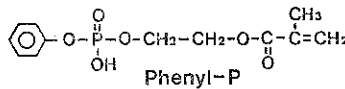
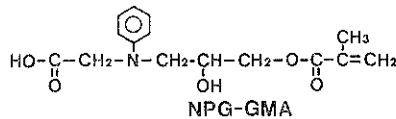
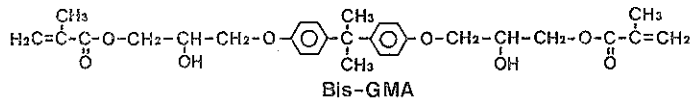


Fig. 3 Various methacrylic monomers used in dental adhesives.

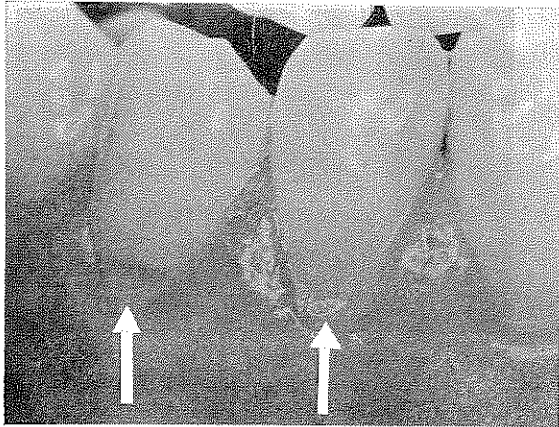


Fig. 4 Labial view of cervical wedge-shaped defect.

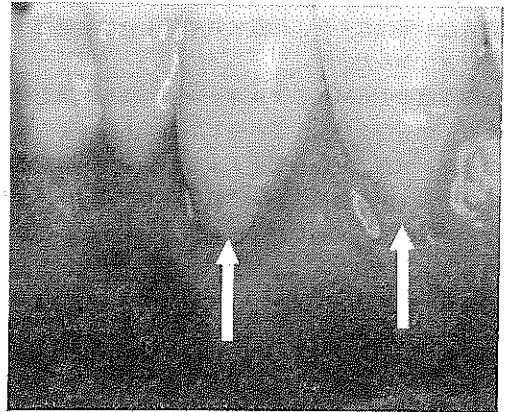


Fig. 5 The restration with Palakav® for the case shown in Fig. 4 at ten year recall.

でメタクリル酸メチルを水面上で重合させると、水に接した部分から重合が始まる。言い換えると、歯の象牙質面に塗布し硬化させると重合は歯の象牙質面から始まる。一方 BPO-第 3 アミンの重合開始剤では塗布されたレジンの中央部から重合が始まるために、重合収縮が接着界面に出て接着が妨げられる。またコラーゲン、絹、羊毛、象牙粉などの存在下に MMA を TBB で重合させると蛋白質へのグラフト重合が認められ^{8,9)}、象牙質との接着においてもコラーゲンとのグラフト重合による接着界面での化学的な結合の存在が示唆された。特に象牙質表面では、未重合モノマーや重合開始剤が象牙細管を通して、歯髄に為害作用を及ぼすことがあるが、TBB は水で分解して最終的には *n*-ブタノールとホウ酸になるので、歯髄刺激性が少ないという利点があった。この MMA-TBB 系のレジンの特性を活かして、1969 年に最初の接着性の充填材パラカーフ (Palakav®) が製品化された¹⁰⁾。パラカーフは粒状 PMMA とガラスビーズが混合された粉成分と、MMA モノマー液と、TBB 系のペースト状の重合開始剤から成り、エナメル質の前処理液としてリン酸液とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (2-HEMA) を組み合わせて用いた。唾液に対する封

鎖性が良いこと、歯髄保護性が良いとされた。これを歯頸部の楔状欠損症に適用した症例ではすでに 10 年以上象牙質に接着している (Fig. 4, Fig. 5)。パラカーフと当時の充てん用コンポジットレジンの理工学的性質の比較を Table 1 に示す¹¹⁾。TBB は接着に非常に有用な重合開始剤であるが、活性が高く、取扱いが困難であったので、現在では部分的に酸化した TBBO の形で広く使用されている¹²⁾。

3.2 接着性を付与するモノマー添加物

MMA-TBB 系レジンでは重合開始剤の作用で象牙質との接着が発揮されたが、その接着性をさらに向上させる目的で、歯質と何らかの相互作用が期待される官能基を導入したアクリル系のモノマーの合成も活発に行なわれた。他方、アメリカでは Bowen らが歯質中のカルシウムに着目し、これをキレートが可能なモノマーとして、*N*-フェニルグリシンとグリシジルメタクリレートから *N*-(2-ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロピル)-*N*-フェニルグリシン (NPG-GMA) を合成し、ヒドロキシアパタイト表面に NPG-GMA が溶液中から不可逆的に吸着されることを示した¹³⁾。これは NPG-GMA や類似化合物がヒドロキシアパタイト中のカチオンとキレートを形成することによって考えられた^{14,15)}。これらの界面活性なモノマーの効果は、アパタイトの表面を NPG-GMA で処理したフィラーをポリマーマトリックス中で硬化させると無処理のフィラーの場合と比較して強度が増大することから推察された。これらの考えに基づいて、一分子中に 2 つ以上の二重結合とキレートのリガンドを有する Poly SAC^{16,17)} や界面活性と重合の助触媒として作用する Poly SAM¹⁸⁾ などが合成され、象牙質への接着も試みられた¹⁹⁾。さらに前処理の方法を工夫することで、象牙質と歯科用コンポジットレジンとの接着強さが検討された結果からは²⁰⁾、*in vitro* における接着

Table 1 Mechanical and physical properties of Palakav®

	Palakav®	Ordinary resin
Knoop hardness number	17-30	14-17
Compressive strength (MPa)	118	69-98
Depth of abrasion (mm)	0.010	0.3-0.6
Water sorption (%)	0.2-0.4	0.4
Water solubility (%)	0	0-0.2
Coefficient of thermal expansion (°C ⁻¹)	40×10 ⁻⁶	80×10 ⁻⁶
Pulp response	±	+
Discoloration	±	+

試験や臨床での辺縁封鎖性には有意差が認められたものの顕著な効果はなく²¹⁾、歯質に対する十分な接着強さは期待できなかった。

山内らは2-HEMAのアルコール残基にリン酸を導入したモノマーを合成し、これをヒトのエナメル質や象牙質のモデルであるウシのエナメル質や象牙の棒に適用するとアクリル棒との接着がすぐれていることを見出した²²⁾。なかでも2-メタクリルオキシエチルフェニルアシドホスフェート(フェニルーP)は接着硬化後の耐水性にも優れており、クリアフィルボンディングエージェント(クラレ社)の接着性モノマー成分として採用され、歯科用接着性コンポジットレジンとして製品化された。これはエナメル質や象牙質の表面にフェニルーPをコーティングし、一部重合させた後にBis-GMAを主体とするコンポジットレジンを充填し硬化させると、歯質とコンポジットレジン間に強い接着が得られるというもので、フェニルーPが歯質およびコンポジットレジンを結合させる役割を果たしている。

1978年には、4-メタクリロキシエチルトメリット酸無水物(4-META)をMMA-TBBOレジンと組み合わせると著しく接着性が向上することが竹山らにより報告された²³⁾。MMA-TBBOレジン液成分に約5%の4-METAを溶解させておくと、酸エッチングしたエナメル質、象牙質、および歯科用合金にも強固に接着することから、1982年に常温重合のレジン接着剤「オルソマイトスーパーボンド(SB)」(サンメディカル社)として製品化された。4-METAレジンのエッチングしたエナメル質への接着に関しては、エナメル質中へ侵入して硬化したレジンのTagの長さが重要な因子であり、MMAに5%の4-METAを添加するとレジンのTagは著しく長くなっている²⁴⁾。また同様の現象は適当な前処理を施した象牙質表面への接着の場合にも観察され、硬化後象牙質を溶解させて、象牙細管中に侵入したレジン

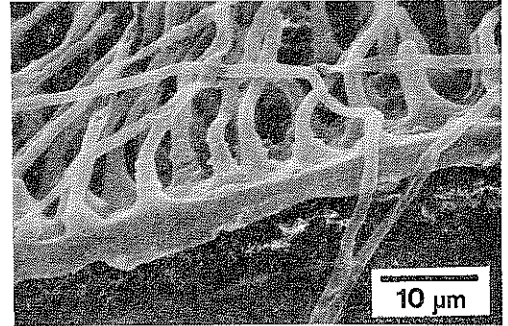


Fig. 6 Tags of 4-META resin formed by penetration of resin into tubules. Human dentin is removed by decalcification.

質、象牙質、および歯科用合金にも強固に接着することから、1982年に常温重合のレジン接着剤「オルソマイトスーパーボンド(SB)」(サンメディカル社)として製品化された。4-METAレジンのエッチングしたエナメル質への接着に関しては、エナメル質中へ侵入して硬化したレジンのTagの長さが重要な因子であり、MMAに5%の4-METAを添加するとレジンのTagは著しく長くなっている²⁴⁾。また同様の現象は適当な前処理を施した象牙質表面への接着の場合にも観察され、硬化後象牙質を溶解させて、象牙細管中に侵入したレジン

Table 2 Adhesive tensile strength (MPa) to metal of MMA-TBBO resin with and without 5% 4-META

Metal ¹⁾	0% 4-META		5% 4-META	
	dry	wet ²⁾	dry	wet ²⁾
Au	16.7±3.4	3.0±3.7	15.8±1.9	8.8±3.8
Pd	28.4±6.1	9.6±9.6	38.1±3.0	19.2±6.3
Ag	23.6±5.8	11.3±2.9	29.9±5.4	34.0±1.9
Cu	40.6±3.2	0±0	44.7±2.2	53.1±9.7
Cr	28.4±5.7	25.7±6.3	40.7±5.2	38.5±1.7
Fe	43.4±4.0	0±0	45.2±4.7	59.1±4.6
Ni	43.5±2.5	0±0	47.8±3.6	40.5±8.2
Zn	27.7±3.5	22.6±3.8	29.6±6.2	28.0±3.4

¹⁾ Metal surfaces were polished with felt.

²⁾ After 1 day of immersion in water at 37°C.

Table 3 Effect of the addition of 4-META on the adhesive tensile strength (MPa) of MMA-TBBO resin to dental alloys

Dental alloys	0% 4-META		5% 4-META	
	dry	wet	dry	wet
Casting Gold Type IV. M.C. ¹⁾ (G.C.)	41.6±3.9	2.5±5.5	41.5±3.9	25.3±4.2
Sunsilver C.B. (Sankin) ²⁾	35.5±3.1	22.1±4.9	40.2±3.8	40.2±8.0
SB-Bondloy Tōwa giken ³⁾	43.3±6.1	6.4±7.9	42.8±3.9	43.2±9.2

¹⁾ Composition: Au (70%); Ag (10%); Cu (14%); Pt (3%); Pd (3%).

²⁾ Composition: Ag (>79%); Cu (5%); Zn (>7%); In (>7%); others (<2%).

³⁾ Composition: Ni (56.4%); Cr (17.4%); Mo (12.4%); Fe (9.9%); others (3.9%).

Tag の長さを求めると約 300 μm に及ぶことがわかる (Fig. 6)。4-META レジンと各種純金属と接着させると、接着強さは金属の種類に大きく依存している²⁵⁾。一般的には、貴金属よりも卑貴金属に対して接着強さは大きく、特にチタン、ニッケル、クロム、コバルトなどでは高い接着強さが得られている。このように 4-META レジンと歯科用合金の接着においては合金表面の酸化皮膜の状態が接着強さに大きく影響を及ぼす。Table 2 と Table 3 に MMA-TBBO レジンと 4-META 添加レジンの純金属および歯科用合金との接着強さを示す。乾燥状態では強固な接着が得られるものでも、水中に浸漬すると著しく接着強さが低下する場合が多く、4-META レジンは接着の耐水性を向上させていることがわかる。

3.3 接着と前処理

口腔内においては歯の表面は汚染されているので、接着剤を使用する場合には何らかの洗浄操作を必要とする。エナメル質の場合には酸エッチングを行なうことで、洗浄と表面の粗造化が達成される。Bowen はエナメル質表面を各種の金属塩の水溶液で処理し、Fe³⁺、Cu²⁺ などの金属イオンが吸着・保持されることを認めた^{26,27)}。そして Fig. 7 に示されるように吸着された金属イオンと SAC のキレート形成に接着性の向上を期待した²⁸⁾。しかしながら十分な効果は得られなかった¹⁴⁾。

歯科用レジンが象牙質に適用される場合には、う蝕象

Table 4 Effect of cleanser, mordant and/or Poly SAC coupling agent on adhesive strength between a composite resin and dentin²⁰⁾

Cleanser	Mordant	Coupling agent	Adhesion (MPa)
—	—	—	0.68
+	—	—	0.62
—	+	—	1.63
+	+	—	1.73
—	—	+	1.03
+	—	+	0.64
—	+	+	1.28
+	+	+	2.58

Cleanser: 0.16 M formic acid buffered by KOH to pH 3.15

Mordant: 1.41% ferric chloride aqueous solution

Coupling agent: 5.00% Poly SAC in HEMA

牙質をバーやポイントで研削した後に行なわれる。従って象牙質の表面はスマヤ層でおおわれているために、接着を必要とする場合にはスマヤ層の除去などの前処理が必要である。歯髄への刺激を考慮して体液と等張 (0.16 M) な種々の酸を用いて、象牙質を洗浄しその表面を SEM で観察した結果からは、一般的に洗浄液が酸性になる程、スマヤ層の除去は良好になるが、過度に行なうと象牙細管の切り口が開きすぎてむしる問題となり、pKa=2.5~3.8 ぐらいが適当であるとされた¹⁹⁾。この表面を FeCl₃ の 1.4% 水溶液で処理し、象牙質表面にキレートが可能な活性点を形成してから Poly SAC を塗布した後に歯科用コンポジットレジンを充填すると、接着強さが改良されることが示された²⁰⁾ (Table 4)。このように象牙質の表面への接着においては、前処理が有効であることが明白であるが、4-META レジンの場合には単に前処理液で一回洗浄するだけで、接着強さを著しく向上させることができる。前処理液として FeCl₃、クエン酸の混合水溶液を用いた場合の、接着強さに及ぼす前処理液組成の影響を Table 5 に示す²⁹⁾。1% FeCl₃-1%クエン酸処理液で洗浄すると接着性は向上し、3% FeCl₃-10%クエン酸の場合には最大の接着強さが得られたのに対し、洗浄液にリン酸を用いると接着強さは 6 MPa 程度であった。また前処理液として 3% CuCl₂-10%クエン酸も同様に有効であることが示された³⁰⁾。しかしながら、BPO-第 3 アミンを重合開始剤とする MMA レジンでは、3% FeCl₃-10%クエン酸を前処理液としても余り効果は認められなかった³¹⁾。このように前処理液と接着剤には密接な関係があり、接着剤に応じた最適の前処理方法を用いる必要がある。Bowen らは 4-META と類似した構造を有する PMDM を用いると、コンポジットレジンと象牙質の接着強さが 12~13 MPa の程度にまで

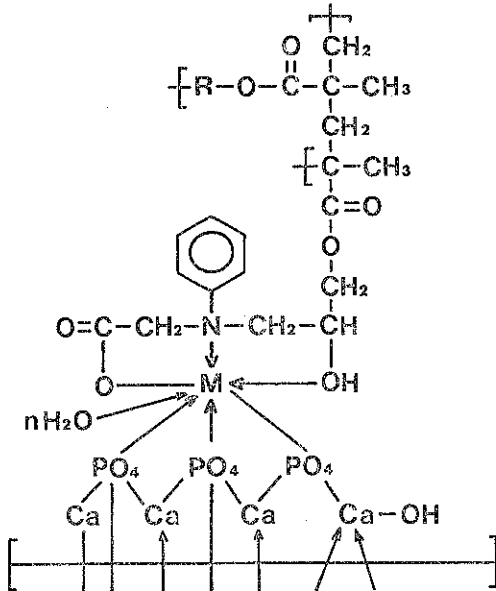


Fig. 7 Schematic diagram of the hypothetical mechanism by which a mordant metal ion, M, and a coupling agent might improve the adhesive bonding between a resin and an enamel or dentin surface²⁸⁾.

Table 5 Effect of citric acid and ferric chloride solution on adhesive strength between human or bovine dentin with 4-META/MMA-TBBO resin

Concentration of treatment aqueous solution (%)		Adhesive tensile strength (MPa)	
Citric acid	Ferric chloride	Human	Bovine
0	0	2.4±1.8	7.1±3.4
3	0	2.9±0.5	2.7±0.6
5	0	4.6±1.7	
10	0	6.3±2.3	5.3±1.5
1	1	13.4±2.2	16.3±0.2
10	1	15.8±6.1	
10	3	17.5±5.3	18.1±3.2
10	5	16.7±5.0	
30	1	17.9±3.9	13.8±4.0

Table 6 Change in adhesive tensile strength between 4-META opaque resin and gold alloys at various steps in twice heating treatment

Gold alloy	Number of thermal cycles	Adhesive tensile strength (MPa)			
		Emery paper polishing	First heating	Pickling	Second heating
Type IV ¹⁾ (G. C.)	0	12.5±2.3	X	6.9±2.1	28.2±5.2
	500	5.9±0.7	X	2.6±0.8	27.0±3.2
Stabilor NF IV ²⁾ (Degussa)	0	14.0±2.5	X	10.3±3.2	25.6±4.3
	500	7.2±2.1	X	5.6±2.7	27.9±5.7

X: Separation of opaque resin from alloy occurred during preparation of specimen.

¹⁾ Composition: Au (70%); Ag (10%); Cu (14%); Pt (3%); Pd (3%).

²⁾ Composition: Au (55%); Ag (29%); Pd (9%); Pt (1%); others (6%).

向上することを報告している³²⁾。これは修酸鉄 (洗浄剤), NPG-GMA (界面活性モノマー), PMDM (結合剤), コンポジットレジン of 順に処理を行なっていくものであり, 操作が余りにも煩雑であり, 臨床での応用性は乏しいと思われる。

歯科用金属合金との接着においては, 前に述べた様に, 機械的な嵌合力が重要な因子であるので, 通常接着の前処理として何らかの形で表面処理が行なわれている^{33,34)}。しかしながら, 口腔内において歯科用貴金属合金のように接着性に乏しい素材に対して, 長期間強固な接着を維持させるためには, 単一の処理法だけでなく, 各種の処理を組み合わせる必要がある。田中らは 4-META 系レジンを用いて, 歯科用金属合金の前処理として研磨, 加熱処理, 酸洗浄, 加熱処理を順次行なうことで安定した接着が得られることを見出した³⁵⁾。Table 6 に各処理工程における接着強さの変化を示す。処理表面の SEM による観察や X線マイクロアナライザーによる分析から, 合金中に含まれる Cu, Zn などの元素を表面に拡散させ酸化させることが必要であるとされた。このように接着剤を使用する前には, それに最適の前処理を施すことが肝要で, たとえ高性能な歯科用接着剤でも前処理を怠ると十分な機能を発揮しないといえる。

4. おわりに

歯科治療における接着剤の用途は多岐にわたり, 矯正治療用ブラケットとエナメル質の接着, 小窩裂溝封鎖材, 暫間ブリッジまたは保険装置, 動揺歯の連結固定, さらに注目を集めている接着ブリッジや床用レジンと金属の接着強化などがある³⁶⁾。しかし歯科用接着剤を用いた新しい歯科医療技術が臨床において次々と展開していくなかで, その実用性ばかりが目ざされ, 接着の機構など基礎的な研究はやや立ち遅れている。歯科用接着剤の進歩にもなって, 新しく接着歯学の概念も形成されはじめており, 歯科における接着の理論や接着技術の展開はむしろこれからであり, 表面科学の読者には物足りない内容になったと思われるがお許し願いたい。

文 献

- 1) F. Miura, K. Nakagawa, and A. Ishizaki: Bull. Tokyo Med. Dent. Univ. 20 (1973) 245.
- 2) M. G. Buonocore: J. Dent. Res. 34 (1955) 849.
- 3) A. J. Gwinnett, and M. G. Buonocore: Brit. Dent. J. 119 (1965) 77.
- 4) L. M. Silverstone: Caries Res. 8 (1974) 2.
- 5) C-H. Fischer, A. Gross, and E. Masuhara:

- Dtsch zahnärztl. Z. 23 (1968) 209.
- 6) A. L. Barney, J. M. Bruce, J. N. Coker, H. W. Jacobson, and W. H. Sharkey: J. Polym. Sci. Part A-1 4 (1966) 2617.
 - 7) Y. Nakayama, T. Tsuruta, and J. Furukawa: Makromol. Chem. 40 (1960) 79.
 - 8) 藤沢盛一郎: 歯理工誌 9 (1968) 167.
 - 9) 増原英一, 小島邦晴, 樽見二郎, 樋口右子: 歯材研報 2 (1966) 788.
 - 10) 増原英一, 中林宣男, 樽見二郎: 歯界展望 35 (1970) 202.
 - 11) 増原英一, 藤沢盛一郎: 歯科充てん用レジーンその性質と使用法一, 医歯薬出版, 東京 (1979).
 - 12) 増原英一, 樽見二郎, 中林宣男, 馬場正博, 田中晋介, 持田英: 日特許 868939 号 (1977).
 - 13) D. N. Misra, and R. L. Bowen: J. Colloid Interface Sci. 61 (1977) 14.
 - 14) D. M. Misra, and R. L. Bowen: Biomaterials 2 (1981) 78.
 - 15) D. N. Misra, and R. L. Bowen: J. Phys. Chem. 80 (1977) 842.
 - 16) R. L. Bowen: J. Biomed. Mater. Res. 9 (1975) 501.
 - 17) R. L. Bowen: J. Dent. Res. 58 (1979) 1101.
 - 18) J. M. Antonucci, and R. L. Bowen: J. Dent. Res. 56 (1977) 937.
 - 19) R. L. Bowen: International Dent. J. 28 (1978) 97.
 - 20) R. L. Bowen: J. Dent. Res. 59 (1980) 809.
 - 21) H. H. Chandler, R. L. Bowen, G. C. Paffenbarger, and A. L. Mullineaux: J. A. D. A. 88 (1974) 114.
 - 22) 山内淳一, 増原英一, 中林宣男, 柴谷享一郎, 和田徹: 公開特許公報, 昭 52-113089 (1977).
 - 23) 竹山守男, 榎淵信郎, 中林宣男, 増原英一: 歯理工誌 19 (1978) 179.
 - 24) 茂木正邦: 日矯歯誌 34 (1975) 214.
 - 25) 茂木知治: 日補綴誌 23 (1979) 660.
 - 26) T. E. Gills, and R. L. Bowen: Tracer study of mordant adsorption on enamel, *The State of the Art* (ed. H. G. Barrer) (1978) Phila, p. 163.
 - 27) R. L. Bowen: J. Dent. Res. 57 (1978) 551.
 - 28) R. L. Bowen: Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues. VII Metal salts as mordants for coupling agent, *Dental Adhesive Materials* (eds; G. T. Ward; and E. D. Woolridge) (1973), p. 205.
 - 29) 中林宣男, 竹山守男, 小島克則, 増原英一: 歯理工誌 23 (1982) 34.
 - 30) 小島克則, 門磨義則, 増原英一: 歯材器 1 (1982) 131.
 - 31) 中林宣男, 小島克則, 増原英一: 歯材器 1 (1982) 74.
 - 32) R. L. Bowen, E. N. Cobb, and J. E. Rapson: J. Dent. Res. 61 (1982) 1070.
 - 33) 田中卓男, 永田勝久, 中林宣男, 増原英一: 歯理工誌 20 (1979) 79.
 - 34) T. Tanaka, K. Nagata, M. Takeyama, M. Atsuta, N. Makabayashi, and E. Masuhara: J. Dent. Res. 60 (1981) 1697.
 - 35) 田中卓男, 永田勝久, 竹山守男, 中林宣男, 増原英一: 歯理工誌 21 (1980) 95.
 - 36) 増原英一: 歯科用接着性レジーンの基礎と臨床 [上巻], クインテッセンス出版, 東京, (1982).