

# メタクリル酸2-ヒドロキシエチルの象牙質への吸着 — 接着促進効果との関係 —

原嶋 郁郎\*

(平成11年10月31日受理)

## Adsorption of 2-Hydroxyethyl Methacrylate onto Dentin — with relation to the adhesion promotion by HEMA priming —

Ikuro HARASHIMA\*

The adsorption of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) on dentin from aqueous solution was examined to clarify the priming effects of HEMA on dentin bonding.

HEMA adsorption was characterized by: (1) slow attainment of equilibrium at higher concentrations (after 72 h); (2) a linear isotherm with a maximum possible adsorption, where an abrupt horizontal plateau occurred; (3) the large adsorption of *ca.* 2.5% by weight at the plateau; and (4) a vertical initial slope of the isotherm. The morphological difference between dentin powder surfaces before and after adsorption could not be determined. After heating, however, dentin powder which adsorbed HEMA was more resistant to demineralization with 6N HCl than the powder which did not adsorb. SEM examinations demonstrated that there was a demineralization-resistant dentin layer in tooth which adsorbed HEMA. The results indicated that HEMA infiltrated into intertubular dentin during adsorption.

Key words: 2-hydroxyethyl methacrylate, solution adsorption, dentin bonding

### 1. はじめに

ヒト歯牙は再生能力がなく、齲蝕（むし歯）などによって生じた欠損は人工物によって修復せざるを得ない。修復に使用される人工物には金属、セラミックス、樹脂などが使用される<sup>1)</sup>が、二次齲蝕（修復歯の修復物辺縁に生じる齲蝕）防止の観点から歯質に対する接着性の高い樹脂材料<sup>2)</sup>が多用されている。接着性樹脂材料として種々の組成物が用いられるが、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（HEMA）を水溶液とした組成を接着プライマーとして用いると象牙質に対する接着促進に有効であると報告されている<sup>3-7)</sup>。

本研究では、HEMAのウシ象牙質粉末への水溶液中からの吸着量測定とHEMA吸着象牙質表面の走査電子顕微鏡観察によって、HEMAと象牙質との親和性について検討した。

---

\* 物質生物システム工学科 助教授

## 2. 実験方法

### 2.1. ウシ象牙質粉末

凍結保存しておいた抜去ウシ前歯歯冠をドライアイスと共に粉碎し、US 325 mesh 以下に篩別した後、比重分別によって<sup>8)</sup>象牙質粉末を得た。この象牙質粉末は比重 2.20 (23℃)、屈折率 1.58 (23℃)、含水率 7 wt%、比表面積  $29.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (BET 法) で、これを吸着媒として用いた。

### 2.2. HEMA 水溶液

試薬特級 HEMA (和光純薬) を蒸留精製し、濃度  $8.62 \times 10^{-5} \sim 3.84 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  (約 0.001 ~ 50 wt%) となるように蒸留水に溶解して使用した。

### 2.3. 吸着測定

精秤した約 0.5 g の象牙質粉末と所定濃度の 5 ml HEMA 水溶液をポリエチレン試験管に入れ、37℃で振盪した。所定時間振盪ごとに遠心分離し、水溶液中の HEMA 濃度を紫外可視分光光度計で定量した。ブランク測定で補正した初濃度との差を吸着量とした。

### 2.4. 走査電子顕微鏡 (SEM) 観察

吸着前後の象牙質粉末表面および Fig.1 に示した手順で作製した試料を走査電子顕微鏡

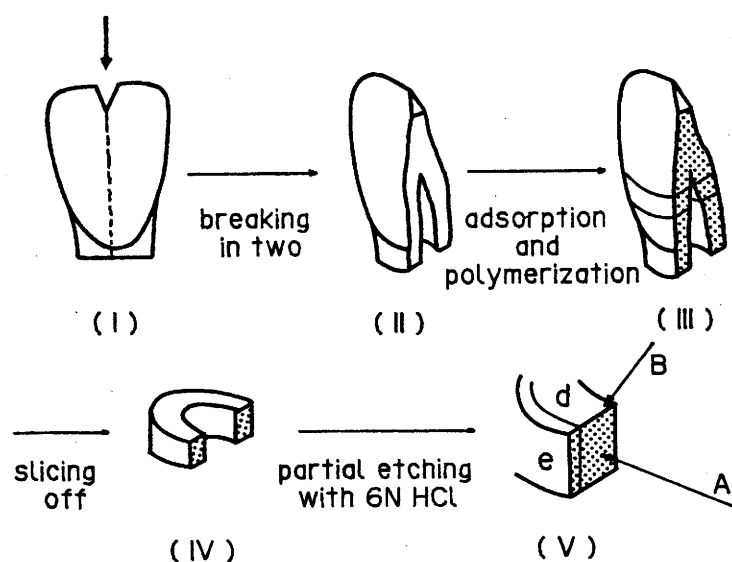


Fig.1 Preparation of the tooth sample adsorbed with HEMA for SEM examination

The broken surface on which adsorbed HEMA has been polymerized is shown in Illustrations III-V as a shaded area. In Illustration V, the letters "d" and "e" indicate dentin and enamel respectively, and the directions of SEM examination are shown by Arrows A and B.

(日本電子、JSM T-100) で観察した。なお、Fig.1 に示した吸着は 37℃ で 35% HEMA 水溶液に 4 日間浸漬して行い、重合は窒素気流下 70℃ 30 時間加熱、6N HCl での脱灰時間は 10 秒とした。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. 吸着挙動

Fig.2 に HEMA の象牙質粉末に対する水溶液中からの吸着速度を示す。

Fig.2 から測定した HEMA の象牙質に対する吸着においては、吸着平衡に到達するまでに 1 ～ 3 日を要し、かなり遅いことがわかる。

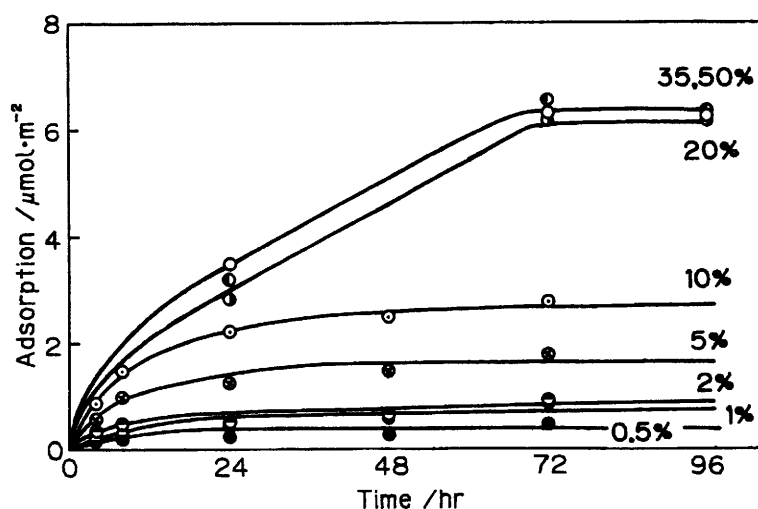


Fig.2 Adsorption of HEMA on dentin from aqueous solution *versus* time  
The percentages in the Figure are initial concentrations of HEMA aqueous solutions used.

また、Fig.3 に示した吸着等温線からは、HEMA 水溶液初濃度が 0.01% 以下の場合には HEMA が完全に象牙質に吸着されてしまい、この水溶液初濃度に対応する等温線部分では傾きが垂直を示している。その後、吸着量は平衡濃度に対して直線的に増大し、平衡濃度  $1.54 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  以上となる溶液では吸着量が約  $6.4 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$  で飽和していることがわかる。

Giles らの溶液吸着等温線の分類<sup>9)</sup>によれば、直線的な吸着等温線を示す溶液吸着では吸着質が吸着媒中に浸透することを示唆している。この指摘にしたがえば、吸着平衡到達時間が遅いことや飽和吸着量が大きなことも理解しやすい。

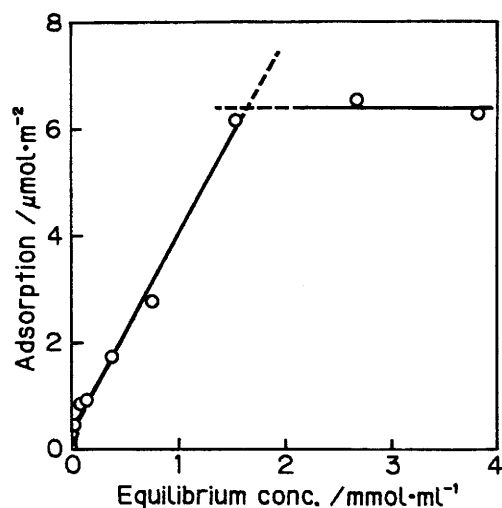


Fig.3 Adsorption isotherm

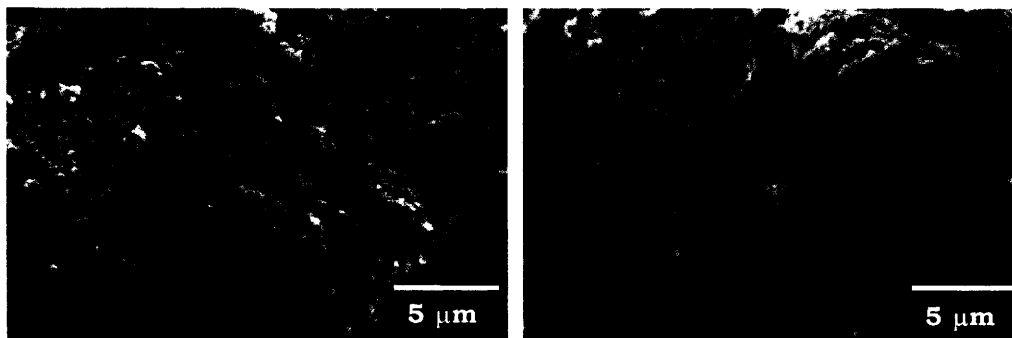


Fig.4 Surfaces of the dentin powders; unadsorbed (*left*) and adsorbed (*right*)

The dentin powder shown on the right was adsorbed with HEMA of  $6.4 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ .

水溶液中からの象牙質への吸着において HEMA が象牙質内に浸透することを確認するために行った SEM 観察の結果について次項に述べる。

### 3.2. 走査電子顕微鏡観察

HEMA 水溶液が象牙質粉末に対して示す飽和吸着量約  $6.4 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$  は、象牙質粉末の比表面積  $29.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  と HEMA の分子量から約 2.5 wt% と計算される。これほどの HEMA が象牙質表面に限局して存在しているとすれば、吸着前後で象牙質表面の表面性状に変化が認められるはずである。

Fig.4 は HEMA 吸着前後の象牙質粉末の表面であるが、HEMA 吸着象牙質粉末の表面には多量の HEMA が存在する兆候を示していない。この吸着象牙質粉末に HEMA が何らかの形で存在していることは、FTIR による差スペクトル測定によって HEMA 由来の OH 伸縮振動 ( $3523 \text{ cm}^{-1}$ )、CH 伸縮振動 ( $2954$ 、 $2923$ 、 $2856 \text{ cm}^{-1}$ )、カルボニル伸縮振動 ( $1716 \text{ cm}^{-1}$ )、C=C 伸縮振動 ( $1633 \text{ cm}^{-1}$ ) の存在によって確認している。

象牙質には象牙細管と呼ばれる直径  $2 \sim 3 \mu\text{m}$  の歯髄腔に達する貫通孔の存在が解剖学的に知られている<sup>10)</sup> が、本実験では象牙質を粉砕して使用したためこのような大きさの空孔は存在しない。しかし、象牙細管からは象牙細管同士を連絡する側枝<sup>10)</sup> と呼ばれる  $0.1 \mu\text{m}$  以下のさらに微細な空孔が分岐しており、ここに吸着した HEMA の一部が浸透・捕捉されている可能性は否定できない。このような可能性を考慮に入れても、象牙質実質中に HEMA が浸透拡散したことを示す結果が SEM 像として得られた。

Fig.5 は Fig.1 (V) の B 方向からの観察像である。Fig.5 左に示した HEMA 未吸着試料では切断面 S、割断面 B とともに  $6 \text{N HCl}$  に 10 秒間接触したことで一様に溶解していることがわかる。一方、Fig.5 右に示した HEMA 吸着させた試料では、切断面 S は未吸着試料同様の溶解を受けているが、切断面 S と割断面 B とが形成する稜は  $6 \text{N HCl}$  に対して耐溶解性を示していることがわかる (Fig.5 矢印)。

もちろん、HEMA 吸着面である割断面 B が耐酸性を獲得したことは、Fig.5 に示した 2 つの SEM 観察試料が HEMA 吸着以外の実験操作履歴は同じでことから容易に推定できるし、割断面 B を平面視した観察結果 (Fig.1 方向 A からの観察) によっても確認した。Fig.5 右の SEM 像で重要な事実、耐酸性を示す部分が層を形成し、厚さを持つことである。つまり、HEMA が吸着操作中に象牙質内に浸透し、吸着後に行った加熱操作によって浸透した

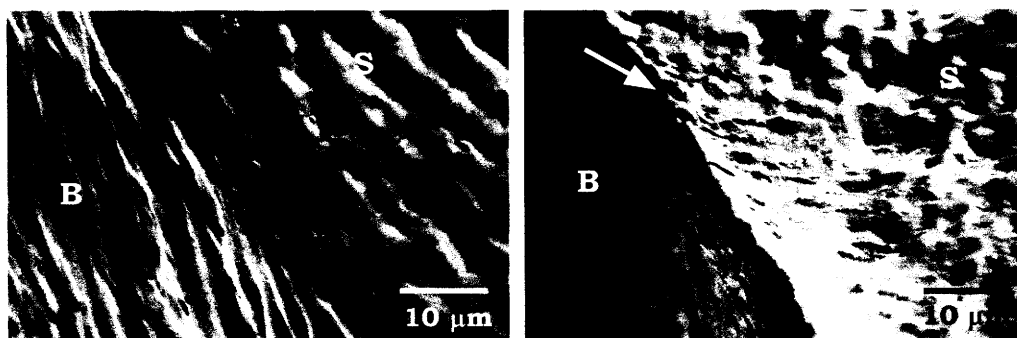


Fig.5 Dentin edges shared by both the sectioned surface (S) and the broken, adsorbed surface (B) after etching with 6N HCl for 10 s.

Left: an unadsorbed tooth; right: the 35% HEMA-adsorbed tooth. Arrow in the right photo shows an acid-resistant dentin layer.

HEMAが*in situ*重合した結果、樹脂含浸象牙質層<sup>11-14)</sup>が形成されたと解釈することでFig.5右のSEM像を説明できる。

樹脂含浸象牙質層は、接着剤樹脂成分が象牙質内に拡散浸透し、象牙質成分と混在、共存する層<sup>15)</sup>で、接着剤から被着体に向かって組成が傾斜的に移行することで接着に寄与していると考えられる。

### 3.3. HEMAの吸着挙動と樹脂接着剤の接着性

HEMAプライマー塗布後に用いられるボンディング剤と呼ばれる自己硬化性の樹脂接着剤には樹脂成分の象牙質内浸透を促進するとされるモノマーが含まれている。これらのモノマーの多くは両親媒性であるが<sup>16)</sup>、水溶性には乏しい。

報告されているHEMA水溶液の接着プライマーとしての使用法<sup>3-7)</sup>では、30～60秒程度の接触時間であるためFig.5のような厚いHEMA浸透層が形成されるとは考えにくい。しかし、水溶性の高いHEMAが弱いながらもその後に塗布される接着促進成分と同様の機能を示す事実は、HEMAが湿潤した象牙質接着面にその後の樹脂成分浸透の“ゲート”を確保する役割を果たすと推測させる根拠になると考える。

## 4. まとめ

象牙質への水溶液中からの吸着測定およびSEM観察の結果、HEMAは水溶液中において象牙質に対して強い親和性を示し、その親和性は象牙質の実質内への浸透を伴うものであることが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) J. F. McCabe: Applied Dental Materials, 7th ed., Blackwell Scientific Pub., London, 1990, 1.

- 2) R. L. Ibsen and K. Neville: Adhesive Dentistry, W. B. Saunders, Philadelphia, 1974, 1-3.
- 3) E. C. Munksgaard and E. A. Asmussen: Bond strength between dentin and restorative resins mediated by mixtures of HEMA and glutaraldehyde, *J Dent Res*, **63**, 1087-1089, 1984.
- 4) K. Itoh and S. Wakumoto: Momentary pretreatment by 35% HEMA solution combined with five marketed bonding agents, *Dent Mater J*, **6**, 28-31, 1987.
- 5) 遠藤浩: 歯質接着性レジンに関する研究 —O-methacryloyltyrosineamide の表面処理効果について—、*歯科材料・機械*, **7**, 325-339, 1988.
- 6) T. Hayakawa, H. Endo, T. Hara, K. Fukai and K. Horie: Studies on adhesion to tooth substrate. IV. Adhesion of MMA/TBB-O resin to dentin improved by 1-35 (MTYA), *Dent Mater J*, **7**, 19-23, 1988.
- 7) H. Chigira, T. Koike, T. Hasegawa, K. Itoh, S. Wakumoto and T. Hayakawa: Effects of self-etching dentin primers on the bonding efficacy of a dentin adhesive, *Dent Mater J*, **8**, 86-92, 1989.
- 8) 佐々木 哲 (押鐘 篤 編): 歯学生化学、医歯薬出版、東京、964-970、1966.
- 9) C. H. Giles, T. H. MacEvan, S. N. Nakhwa and D. Smith: Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanism and measurement of specific surface areas of solids, *J Chem Soc*, **1960**, 3973-3993.
- 10) 関根 弘ほか編: 歯科医学大辞典、縮刷版、医歯薬出版、東京、1989、1603-1604.
- 11) 原嶋郁郎、平澤 忠、菅谷一彦: 6-メタクリロキシエチルナフタレン-1,2,6-トリカルボン酸無水物の合成とその歯質接着性、*歯科材料・器械*, **3**, 64-70, 1984.
- 12) I. Harashima and T. Hirasawa: Adsorption and adhesion of methacryloyloxybenzoic acids to tooth substrates, *Transactions of the 3rd World Biomaterials Congress*, **11**, 246, 1988.
- 13) I. Harashima, T. Hirasawa, J. Okada and K. Tomioka: Adhesion to tooth substrates and dental alloys by methacrylates having an naphthalic anhydride structure, *J Dent Res*, **7**, 141-150, 1988.
- 14) I. Harashima, T. Hirasawa, J. Okada and K. Tomioka: Fractography of the bonding between the light-cured resin to tooth substrates, *J Dent Mater*, **7**, 151-159, 1988.
- 15) 加藤裕正、和久本貞雄、鈴木正子: ラマンマイクロプローブによる樹脂、象牙質界面の組成分析、*歯科材料・器械*, **2**, 232-237, 1986.
- 16) 中林宣男: MMA系レジンの象牙質への接着、*口腔病学会雑誌*, **51**, 447-454, 1984.