ナノテクノロジーを応用したユニバーサル アドヒーシブの象牙質接着強さ

勝俣　愛一郎

鹿児島大学病院　成人系歯科センター　保存科

Dentin bond strength of the universal adhesives with nanotechnology

Aiichiro Katsumata

Department of Restorative Dentistry and Endodntology
Kagoshima University Hospital
8-35-1 Sakuragaoka, Kagoshima, 890-8544, Japan

ABSTRACT

With the recent advent of many 1-step adhesive systems, clinicians' preference have also been shifting to these systems in the clinics. Most of the 1-step adhesives are universal adhesives usable either in a self-etching mode or in a total-etching mode with a prior phosphoric acid etching step.

And, the application of dental adhesion materials is extremely useful in promoting regenerative medicine of dentistry for hard tissues. In late years, nanotechnology is one of the technology attracting attention most.

Amongst the synthesized nanomaterials are the colloidal platinum nanoparticles, a colloidal suspension of nanosized platinum particles in water and with sodium citrate as a protectant.

Colloidal platinum nanoparticles has strong removal ability of the active oxygen, and an antioxidant action is expected. Colloidal platinum nanoparticles is added in a health food or cosmetics as a next-generation antioxidant material and is used generally. Besides, the study to apply it to the treatment of cerebral infarction and the oral mucosa disease advances. On the possible use of nanotechnology to improve dentin bond strength, previous study showed that the bond strength nearly doubled when 4-META-MMA/ TBB resin was used in combination with colloidal platinum nanoparticles. But there are few studies that used together universal adhesives with colloidal platinum nanoparticles.

The purpose of this report was to investigate the effect of colloidal platinum nanoparticles on dentin bond strength.

This report is the brief explanation of our research: dentin bond strength of the universal adhesives with nanotechnology.

Key words: dentin adhesive, bond strength, colloidal platinum nanoparticles

Ⅰ．はじめに

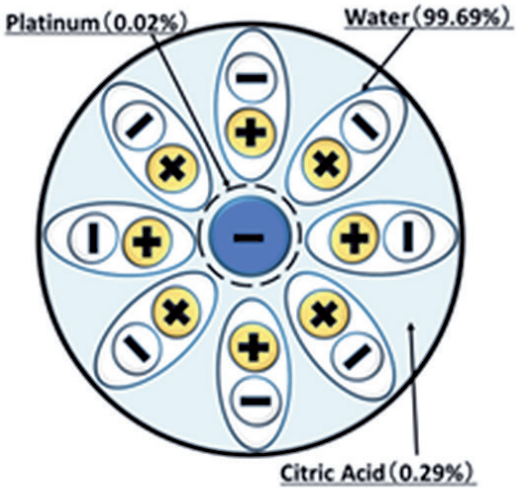
近年歯科接着領域，なかでも象牙質への接着は３ステップによる接着システムが開発されたことで発展した[1)]。この３ステップ接着システムとはリン酸エッチング，プライミング，ボンディングからなる。その後，操作性の単純化とチェアタイムの減少が求められ２ステップ接着システムが開発された。２ステップ接着システムは２種類のシステムに分類され，一つは，リン酸エッチング後にプライミングとボンディングを同時に行うトータルエッチでもう一つはエッチングとプライミングを同時に行い，その後ボンディングを行うセルフエッチである[2, 3)]。そして現在，３つの歯面処理

を同時に行う１ステップ接着システムが開発された[4]。この１ステップ接着システムの多くはセルフエッチモードでも，リン酸エッチングと併用するトータルエッチモードでも使用できるユニバーサルボンドであり，臨床の場で広く普及してきている[5,6]。

ユニバーサルボンドを接着性能に関して２ステップや３ステップと比較した場合，同等であるという報告[7-9]もあれば，劣るという報告[10-12]もあり，評価が定まっていない。また，リン酸エッチングにより象牙質は脱灰されコラーゲン線維が露出し，ボンディング処理を行うことでレジンが浸透しコラーゲン線維を包み込む。脱灰象牙質へのレジンの浸透が不十分であると露出したコラーゲン線維が接着界面に残存してしまい，長期的に加水分解することで経時的に接着強さを低下させることが危惧されている[13-16]。

Ⅱ．ナノテクノロジーと歯科について

ナノテクノロジーは材料，情報技術，生物工学など幅広い分野における根幹技術となり，応用範囲は多岐にわたっている[17]。ナノテクノロジーとはナノメートル（10^{-9}m）のオーダーで原子，分子を操作，制御することによりナノサイズ特有の物質特性等を利用して全く新しい機能を発現させ，科学技術の新たな領域を切り拓き，幅広い産業の技術革新を先導するものである[18]。歯科領域においてもナノテクノロジーは応用され，レジン[19-25]，口腔内インプラント[26]，歯磨材[27]などに応用されている。他にも，カーボンナノチューブ[28, 29]を歯科に応用する研究も盛んに行われ，期待を集めている。白金ナノコロイド（Colloidal Platinum Nanoparticles ; CPN）は宮本らによって開発された[30]。白金ナノコロイドは粒径２nm のプラチナナノ粒子の全周をクエン酸ナトリウムでコーティングすることでコロイド化したもので，活性酸素種（ROS）の強い除去能があり，抗酸化作用が期待されている[30, 31]。白金ナノコロイドは次世代の抗酸化物質として，健康食品や化粧品などに添加され一般に使用されている。さらには，脳梗塞[32]や口腔粘膜疾患の治療に応用するための研究も進んでおり，最新の研究では抗菌タンパクの誘導能が認められている。



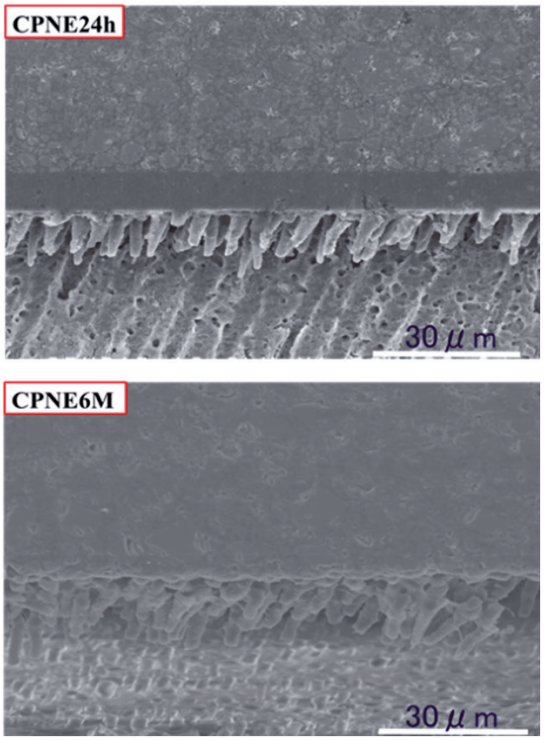
CPN模式図

本稿では，私と共同研究者のこれまで行ってきた研究成果を略説する。

Ⅲ．白金ナノコロイドと新規ボンディング材の象牙質接着に関する研究

本研究の特徴としては歯質接着分野にナノテクノロジーを応用し，歯質接着性の改善と，最新の歯科材料への臨床運用を目標とすることである。使用するCPN による抗菌タンパクの発現は，歯周組織での抗菌効果も期待できる。これまでの結果において CPN の触媒作用によるレジンの重合促進が認められ，現在のところ4-META/MMA-TBB レジンに対しては健全象牙質面に酸エッチングした後に10％ CPN 溶液を30秒間塗布後20秒間水洗する条件が最も高い接着強さを示すことが明らかになっている[33]。ただし，他の接着システムに関しては不明な点が多い。そこで本研究では白金ナノコロイドが臨床で広く普及しているユニバーサルボンドの象牙質の接着性能に与える影響を明らかにするためにユニバーサルボンドである CLEARFIL Universal Bond を用いた１ステップセルフエッチモード NE 群と，２ステップトータルエッチモード（リン酸エッチングと併用した E 群または，白金ナノコロイドとリン酸混合溶液を併用した CPNE 群）の計３通りの象牙質接着性能について比較検討した。

各試料を37℃の水中に24時間あるいは６ヶ月保管後に微小引張試験による接着強さの測定を行った。24時間後では全ての群において有意差を認めなかった。すなわち，セルフエッチモードで用いた群とトータルエッチモードで用いた群との間に有意差は認めなかった。６ヶ月後においては，白金ナノコロイドを使用した CPNE 群が最も高い接着強さを示したものの24時間後と同様に他群と有意差は認めなかった。各群の24時間後と６ヶ月後との接着強さを比較すると，有意差を認めなかったのは白金ナノコロイドを使用した



CPNE 群のみであった。

また，接着界面の走査電子顕微鏡観察を行ったところ CPNE 群は24時間後と６ヶ月後のいずれの像にも太いレジンタグを認めた。

以上の結果から，白金ナノコロイドによりユニバーサルボンドは象牙質に高い接着耐久性をもたらす可能性が示唆された。この結果より白金ナノコロイドがボンディングレジンの象牙細管内への浸透を助長することや CPN に含まれる白金の触媒作用によって重合が向上する，あるいはその両方の機能を持つことが予想される[34]。

Ⅳ．今後の研究の展開

現在超高齢社会を迎え，歯科の疾患構造も変化している。初発う蝕の減少に対し，咬耗歯や根面う蝕，歯根破折等の増加傾向を認めるが，治療法の確立はなされていない。理由の一つとして歯根象牙質に対する不十分な接着があげられる。ナノテクノロジーの応用でこの問題に対応することが可能であると考えている。現在歯科接着領域の課題である歯質長期耐久性の獲得に向け CPN の至適処理方法を検討することで，今後の歯科医学にナノテクロジーという新たな学問分野の導入と，歯科治療の発展並びに国民の健康増進の獲得を目指す所存である。

謝辞

本稿で紹介した研究の遂行にあたっては，鹿児島大学大学院医歯学総合研究科西谷佳浩先生ならびに北海道大学大学院歯学研究科口腔健康科学講座歯科保存学教室佐野英彦先生の御指導・御協力を賜りました。厚く御礼申し上げます。

引用文献

1）Van Meerbeek B, Vargas M, Inoue S, Yoshida Y, Peumans M, Lambrechts P, Vanherle G.：Adhesives and cements to promote preservation dentistry. Oper Dent（supplement）, 6, 119-144, 2001
2）Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, Van Landuyt K, Lambrechts P, Vanherle G.：Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. Oper Dent, 28, 215-235, 2003
3）Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt K.：State of the art of self-etch adhesives. Dent Mater, 27, 17-28, 2011
4）Van Meerbeek B, Van Landuyt K, De Munck J, Hashimoto M, Peumans M, Lambrechts P, Yoshida Y, Inoue S, Suzuki K.：Technique-sensitivity of contemporary adhesives. Dent Mater, 24, 1-13, 2005
5）Munoz M, Luque-Martinez I, Malaquias P, Hass V, Reis A, Campanha NH, Loguercio AD.：In vitro longevity of bonding properties of universal adhesives to dentin. Oper Dent, 40, 282-292, 2015
6）Katsumata A, Saikaew P, Ting S, Katsumata T, Hoshika T, Sano H, Nishitani Y.：Microtensile Bond Strength Bonded to Dentin of a Newly Universal Adhesive. Journal of Oral Tissue Engineering, 15, 18-24, 2017
7）川本千春，福岡杏理，星加修平，田中 享，佐野英彦：各種ワンボトルワンステップ接着システム材の接着性能．接着歯学，26, 52-57, 2008
8）Goracci C, Rengo C, Eusepi L, Juloski J, Vichi A, Ferrari M.：Influence of selective enamel etching on the bonding effectiveness of a new “all-in-one” adhesive. Am J Dent, 26, 99-104, 2013
9）勝俣愛一郎，門脇佳孝，川野晋平，丁　世俊，角田晋一，星加修平，池田考積，田中　享，佐野英

彦：象牙質湿潤状態がユニバーサルボンドの接着性能に及ぼす影響．日歯保存誌，59, 32-39, 2016
10）De Munck J, Van Meerbeek B, Satoshi I, Vargas M, Yoshida Y, Armstrong S, Lambrechts P, Vanherle G.：Microtensile bond strengths of one- and two-step self-etch adhesives to bur-cut enamel and dentin. Am J Dent, 16, 414-420, 2003
11）Goracci C, Sadek FT, Monticelli F, Cardoso PE, Ferrari M.：Microtensile bond strength of self-etching adhesives to enamel and dentin. J Adhes Dent, 6, 313-318, 2004
12）Sadek FT, Goracci C, Cardoso PE, Tay FR, Ferrari M.：Microtensile bond strength of current dentin adhesives measured immediately and 24 hours after application. J Adhes Dent, 7, 297-302, 2005
13）清村正弥：4-META/MMA-TBB 系レジンのウシ象牙質への接着．歯材器，6, 860-872, 1987
14）秋本尚武，横山　元，桃井保子，河野　篤：樹脂未含浸脱灰象牙質の接着に及ぼす影響．接着歯学，19, 16-25, 2001
15）田中久美子，土居潤一，高畑安光，西谷佳浩，山路公造，糸田俊之，吉山昌宏：セルフエッチング接着システムの脱灰および再石灰化象牙質に対する接着性．接着歯学，25, 12-18, 2007
16）田村ゆきえ，島村　穣，柴崎　翔，松吉佐季，植田宏幸，金澤智恵，平井一孝，辻本暁正，宮崎真至，日野浦　光：ユニバーサルシステムへのリン酸エッチンングの応用が歯質接着性に及ぼす影響．接着歯学，33, 75-82, 2015
17）Roco MC, Bainbridge WS. : Societal implications of nanoscience and nanotechnology：Maximizing human benefit. J Nanoparticle Res, 7, 1-13, 2005
18）文部科学省：第２期科学技術基本計画．第２章１－２, 2001
19）Mitra SB, Wu D, Holmes BN.：An application of nanotechnology in advanced dental materials. J Am Dent Assoc, 134, 1382-1390, 2003
20）Ernst CP, Brandenbusch M, Meyer G, Canbek K, Gottschalk F, Willershausen B.：Two-year clinical performance of a nanofiller vs a fine-particle hybrid resin composite. Clin Oral Investig, 10, 119-125, 2006
21）五十嵐 豊，付　佳楽，角田晋一，田中　享，中沖靖子，佐野英彦：プラチナナノコロイド象牙質処理が4-META/MMATBB
レジンのサーマルサイクリング負荷前後の接着に与える影響．北海道歯誌，32, 177-192, 2012
22）Hoshika S, Nagano F, Tanaka T, Koshiro K, Selimovic D, Miyamoto Y, Sano H.：Expansion of nano-technology for dentin adhesion using Colloidal Platinum Nanoparticles. 87th General Session of the IADR 2009, http://iadr. confex.com/iadr/2009miami/webprogram/Paper115406.html
23）Hoshika S, Nagano F, Tanaka T, Ikeda T, Wada T, Asakura K, Koshiro K, Selimovic D, Miyamoto Y, Sidhu SK, Sano H.：Effect of application time of colloidal platinum nanoparticles on the microtensile bond strength to dentin. Dent Mater J, 26, 682-689, 2010
24）Hoshika S, Nagano F, Tanaka T, Wada T, Asakura K, Koshiro K, Selimovic D, Miyamoto Y, Sidhu SK, Sano H.：Expansion of Nanotechnology for Dentistry : Effect of Colloidal Platinum Nanoparticles on Dentin Adhesion mediated by 4-META/MMA-TBB. J Adhes Dent, 13, 411-416, 2011
25）Nagano F, Selimovic D, Noda M, Ikeda T, Miyamoto Y, Koshiro K, Sano H.：Improved bond performance of a dental adhesive system using nano-technology. Biomed Mater Eng, 19, 249-257, 2009
26）Mendonça G, Mendonça DB, Aragão FJ, Cooper LF.：Advancing dental implant surface technology –from micron- to nanotopography. Biomaterials, 29, 3822-35, 2008
27）Tschoppe P, Zandim DL, Martus P, Kielbassa AM.：Enamel and dentine remineralization by nanohydroxyapatite toothpastes. J Dent, 39, 430-437, 2011
28）Hirata E, Uo M, Nodasaka Y, Takita H, Ushijima N, Akasaka T, Watari F, Yokoyama A.：3D collagen scaffolds coated with multiwalled carbon nanotubes: initial cell attachment to internal surface. J Biomed Mater Res B Appl Biomater, 93, 544-550, 2010
29）Hirata E, Uo M, Nodasaka Y, Takita H, Akasaka T, Watari F, Yokoyama A.：Multiwalled carbon nanotube-coating of 3D collagen scaffolds for bone tissue engineerring. Carbon, 49, 3284-3291, 2011
30）Kajita M, Hikosaka K, Iitsuka M, Kanayama A, Toshima N, Miyamoto Y.：Platinum nanoparticle is a useful scavenjer of superoxide anion and hydrogen peroxide. Free Radic Res, 615-626, 2007
31）Watanabe A, Kajita M, Kim J, Kanayama A, Takahashi

K, Mashino T, Miyamoto Y.：In vitro free radical scavenging activity of platinum nanoparticles. Nanotechnology, 20, 455105, 2009

32）Takamiya M, Miyamoto Y, Yamashita T, Deguchi K, Ohta Y, Ikeda Y, Matsuura T, Abe K.：Neurological and pathological improvements of cerebral infarction in mice with platinum nanoparticles. J Neurosci Res, 89, 1125-1133, 2011

33）星加修平，安本　恵，長野二三，田中　享，佐野英彦：ナノテクノロジーを用いた Total etching system の接着性能改良の試み：白金ナノコロイド処理による象牙質接着への影響．接着歯学，27, 84-88, 2009

34）Katsumata A, Katsumata T, Hoshika S, Hoshika T, Nishitani T, Yajima T, Sato T, Ichikawa H, Sano H, Nishitani Y.：Dentin Bond Strength of the Universal Adhesives using the Colloidal Platinum Nanoparticles. Journal of Oral Tissue Engineering, 15, 11-17, 2017