

## ポリアクリル酸を含む接着材と歯牙エナメル質の 界面における化学反応

那須 稔雄\*・長岡 邦夫\*・大塚 一郎\*\*・青木 秀希\*\*\*

\*教育学部・技術科 \*\*東北歯科大学・化学科

\*\*\*東京医科歯科大学・医用器材研究所

(昭和58年9月1日受理)

## Chemical Reaction at the Interface between Tooth Enamel and Adhesive Materials containing Polyacrylic Acid

Toshio NASU\*, Kunio NAGAOKA\*, Ichiro OHTSUKA\*\* and Hideki AOKI\*\*\*

\*Section of Technology, Faculty of Education

\*\*Section of Chemistry, Tohoku Dental University

\*\*\*Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and  
Dental University

### Abstract

Chemical interaction near the interface between human tooth enamel and aqueous solution of polyacrylic acid which is a component of new types of dental adhesive material was examined by infra-red spectroscopy. Human tooth enamel plate was prepared by polishing on abrasive paper. The plates coated with aqueous solution of polyacrylic acid were quickly loaded on the ATR prism. In the spectra obtained, new absorption bands appeared at 1540 and 1404  $\text{cm}^{-1}$ . This indicates that calcium polyacrylate was formed near the interface between human tooth and aqueous solution of polyacrylic acid. This salt formation seems to contribute to the strong adhesive force of the new adhesive materials.

### 1. 緒言

接着という材料を接合する技術は生産現場をはじめ、日常生活にとっても欠くことのできない手段として発展してきつつある。金属加工の分野においてもリベットやボルトなどの接合技術にかわるものとして溶接などと並んで重要性を増してきている。しかし被着体と接着材を結びつける力の本質、接着のメカニズムについてはまだまだ分らない点が多い。

従来歯科治療の分野で用いられてきた接着材の

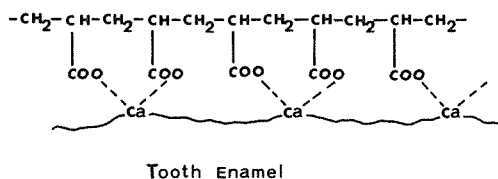
補綴物に対する接着力は次のようなメカニズムによってもたらされている。接着しようとする歯質や金属製補綴物の表面には微小な凹凸が形成されている。この凹部に接着材が浸入し硬化することによって歯牙の補綴物に対する保持力が構成される。いわゆる機械的投錨効果が保持力の基礎をなしていた。その為口腔内の温度変化による材料の膨縮のくり返しによって生じた接着面の隙間から唾液や食物残渣が浸入し再度齶蝕(いわゆるむし歯)に罹患するケースがみられた。

近年、機械的投錨効果に加えて化学結合によっ

でも接着するといわれる新しいタイプの歯科用接着材が開発され、金属製補綴物合着後の二次齲蝕の防止、保存修復、予防填塞、矯正治療への応用という観点から注目されている。これらの接着材として D.C.Smith によって開発されたカルボキシレートセメント<sup>1)</sup>, A.D.Wilson, B.E.Kent によって開発されたグラスアイオノマーセメント<sup>2)</sup>がある。これらの接着材は、まだ改良すべきいくつかの問題点を有しているが、従来からの接着材に比べ

- (1) 歯質や金属とより強固に接着する<sup>1,3~6)</sup>
- (2) 辺縁封鎖性にすぐれる<sup>7)</sup>
- (3) 歯髄への刺激が少ない<sup>8)</sup>

などの利点を有している。これらの接着材の液成分は両者ともポリアクリル酸(以下 P.A.A. と略記する)の水溶液であり、粉末成分は ZnO などの金属の酸化物である。P.A.A. のカルボキシル基は水溶液中で解離し、粉末粒子から溶出した金属イオンと静電的に結合し、硬化する。歯質との接着に関してカルボキシレートセメントを開発した Smith は Fig. 1 に示すようなメカニズムを提唱し



Tooth Enamel

Fig. 1 The model of adhesion mechanism of adhesive materials which contain polyacrylic acid.

ている<sup>9)</sup>。硬化反応過程にある接着材中の解離したカルボキシル基は金属イオンと相互作用しやすいということから、カルシウムイオンを多く含む歯質とも化学結合する。このような接着についてのモデルは提案されているが、測定上の困難さから、歯質や金属と接着材との界面での接着のメカニズムに関する実験・研究はあまり行われていない。

著者らは、接着のメカニズムを明らかにする目的で金属と P.A.A. の界面における化学的相互作用を ESCA の方法によって検討してきた<sup>10)</sup>が今回は P.A.A. と歯質中のカルシウムとの相互作用について赤外吸収スペクトル法によって検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 赤外吸収スペクトルの測定

島津 IR-27G 型赤外分光光度計を用いて KBr 錠剤法および ATR 法で行なった。なお、後者での測定の際には、多重反射型赤外全反射測定装置 ATR-2A 型を用いた。

### 2.2 接着材液成分の調整

液成分として、重合度 2000~3000 の P.A.A. の 25% 水溶液 (粘性係数 8000~12000cps (at 30°C)) を用いた。また粉末成分として 99.95% の CaO, 乾式法によって合成した<sup>11)</sup> 歯牙エナメル質の結晶成分であるハイドロキシアパタイト  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , 人歯エナメル質粉末をそれぞれ 325 メッシュのふるいを通して粒度を一定にしたものを使用した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 接着材液成分と歯牙エナメル質粉末の混合後の赤外吸収スペクトル

接着材を構成する P.A.A. 水溶液とそれぞれの粉末を温度 23°C, 湿度 50% の恒温恒湿室中でガラス練板、スパチュラを用いて 30 秒間混合し、ATR プリズムに押し付けて赤外吸収スペクトルの経時変化を測定した。結果を Fig. 3, Fig. 4 (a), (b) に示した。混合した粉末と液の比率は CaO の場合 0.048 g / 0.25 g,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , 人歯エナメル質粉末の場合 0.175 g / 0.25 g とした。なお Fig. 2 は P.A.A. の赤外吸収スペクトルである。1690~1720  $\text{cm}^{-1}$  に P.A.A. のカルボキシル基の C=O の伸縮振動バンドが現われている。ATR 法による測定結果では試料が脱水していないので 1640  $\text{cm}^{-1}$  付近に水の吸収帯が重なり、吸収帯の幅を拡げている。この約 1700  $\text{cm}^{-1}$  の C=O の伸縮振動はカルボキシル基が各種金属イオンと化学結合することによってイオン種によって定まった位置にシフトする<sup>12,13)</sup>。Crisp らは P.A.A. のカルボキシル基に金属イオンが結合した場合の吸収帯の位置を報告している<sup>14)</sup>。Fig 3 からは、CaO と

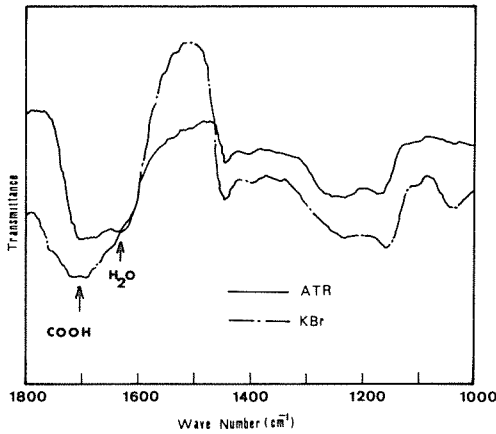


Fig. 2 IR spectra of polyacrylic acid by ATR method and KBr method.

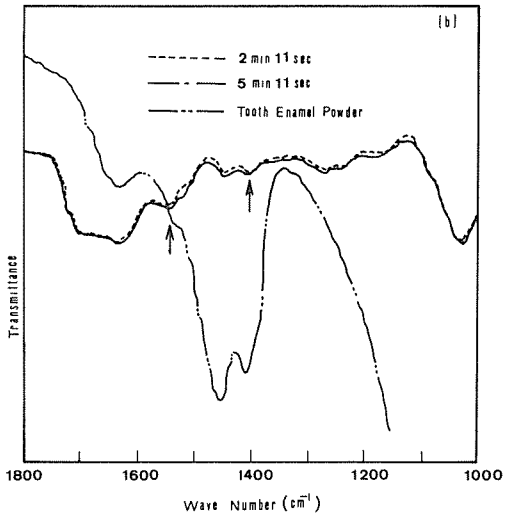
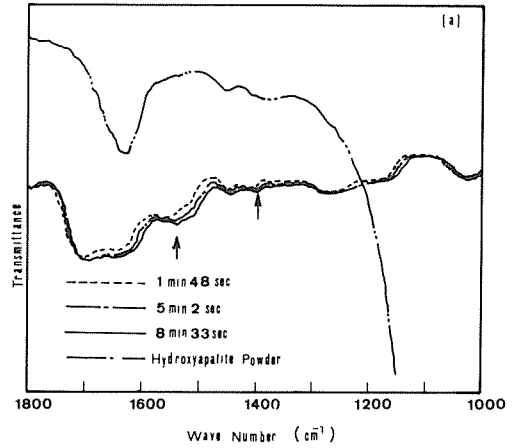


Fig. 4 IR spectra of (a) the hydroxyapatite powder and its mixture with polyacrylic acid, and (b) the tooth enamel powder and its mixture with polyacrylic acid.

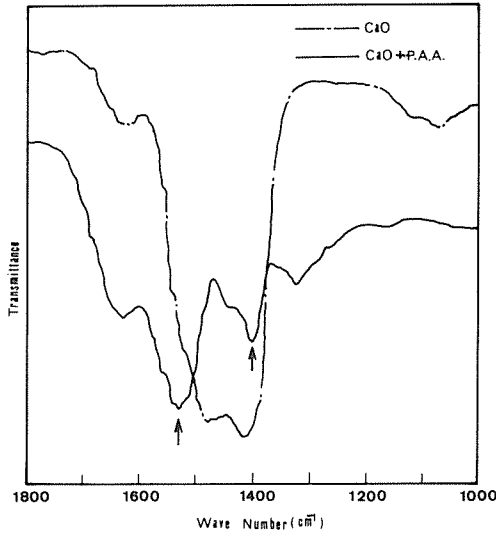


Fig. 3 IR spectra of the calcium oxide and its mixture with polyacrylic acid.

P.A.A. を混合すると  $\text{CO}_2^-$  における  $\text{C}-\text{O}$  の非対称伸縮振動および対称伸縮振動がそれぞれ  $1532 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1400 \text{ cm}^{-1}$  に現われてくるので, P.A.A. のカルシウム塩の生成が示される。これは Crisp らの実験結果<sup>14)</sup>とよい一致を示している。Fig. 4 (a) にも  $1530 \text{ cm}^{-1}$  にポリアクリル酸カルシウムの生成によるものと思われる  $\text{CO}_2^-$  における  $\text{C}-\text{O}$  の非対称伸縮振動に対応する吸収帯が現われた。  $1400 \text{ cm}^{-1}$  にも対称伸縮振動に対応するショルダーが現われた。これらの吸収帯は混合開始からの時間が経過するとともに深くなり、この塩の生成量の増

大を示す傾向が現われた。

また、Fig. 4 (b) の場合も Fig. 4 (a) のハイドロキシアパタイト粉末の場合とほとんど同様であった。

### 3.2 ハイドロキシアパタイト板・および歯牙エナメル質板と P.A.A. 水溶液との界面付近の赤外吸収スペクトル

乾式法で作成した高純度のハイドロキシアパタイトの焼結体を  $6 \text{ mm} \times 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  に成型した板、

人の臼歯をカッターで薄切しエナメル質を露出した板に P.A.A. の 2.5 % 水溶液を塗布し、その界面付近における赤外吸収スペクトルを ATR 法によって測定した。焼結アパタイトは焼結密度 99.0 %、格子定数  $a=9.41 \text{ \AA}$ 、 $C=6.88 \text{ \AA}$ 、密度  $3.161 \text{ g/cm}^3$  のものであり、また上記 2 種類の板は使用前に No.600 の耐水エメリー紙で研磨後、蒸留水中で超音波洗浄を行ない、その後約 24 時間デシケー

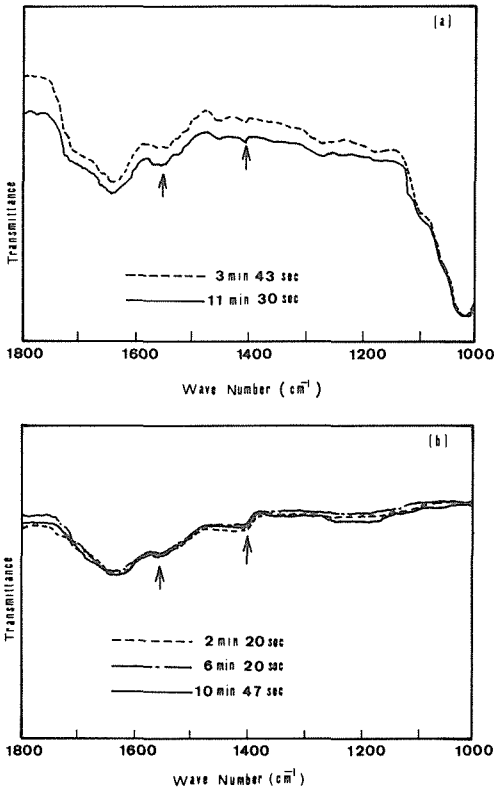


Fig. 5 IR spectra of (a) the sintered hydroxyapatite plate coated with polyacrylic acid, and (b) tooth enamel plate coated with polyacrylic acid.

タ中に保存された。Fig. 5 (a) に焼結したハイドロキシアパタイト板を用いた場合の赤外吸収スペクトルの経時変化を示した。塗布後 3 分 43 秒ですでにポリアクリル酸カルシウムの生成による  $1530 \text{ cm}^{-1}$  および  $1400 \text{ cm}^{-1}$  の吸収帯が現われ、更に時間が経過してもこの吸収帯の形状は変化しなかった。

Fig. 5 (b) には歯牙エナメル質板を用いた場合の結果を示す。歯牙エナメル質表面に P.A.A. 水

溶液を塗布後 2 分ですでにポリアクリル酸カルシウムの生成による  $1530 \text{ cm}^{-1}$  および  $1400 \text{ cm}^{-1}$  の吸収帯が現われることがわかる。

### 3.3 P.A.A. 水溶液を液成分とする市販接着材の凝固・硬化反応過程および接着材と歯牙エナメル質や金属製補綴物との間における接着力の発現

3.2 の結果は試料表面に、P.A.A. 水溶液を塗布後、Ca とカルボキシル基の相互作用を調べたものである。しかし実際の接着操作時には接着材の液成分である P.A.A. のカルボキシル基に粉末成分から溶出した金属イオンが結合し、徐々に流動状態から凝固・硬化していく過程で歯牙エナメル質や金属製補綴物と接触する。したがって歯牙エナメル質中の Ca や金属との接着に関与するカルボキシル基が接着材の凝固・硬化反応過程でどのように変化していくかを検討しておくことが必要である。そこで、P.A.A. を液成分とする市販の接着材の凝固・硬化反応を検討した。用いた接着材は三金社製カルロンで液成分は P.A.A. とマレイン酸の 50% の水溶液、粉末成分は ZnO である。液成分 1.0 g と粉末成分 1.5 g を 30 秒間混合した後の ATR 法による赤外吸収スペクトルの測定を行った。結果を Fig. 6 に示した。ポリアクリル酸

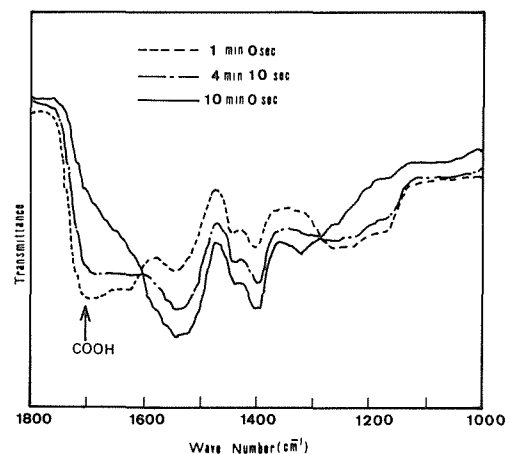


Fig. 6 IR spectra of commercial adhesive material (Sankin Carlon) at 1 min, 4 min 10 sec and 10 min from commencement of mixing in solidification process.

のカルボキシル基を示す $1700\text{cm}^{-1}$ の吸収帯は1分4分、10分と時間が経過するとともに減少する。それとは逆に、P.A.A.の亜鉛塩が生成したことを示す $1540\text{cm}^{-1}$ 、 $1398\text{cm}^{-1}$ の吸収帯が増加して行くことがわかる。実際の接着操作は粉末と液の混合直後、つまり1分から3分程度で行われるので、上記の結果からみると、未反応のままのカルボキシル基がかなり存在する状態で歯牙エナメル質や金属製補綴物と接着材が接触する。したがって試料に直接P.A.A.水溶液を塗布した場合と同様に実際の接着操作過程においても歯牙エナメル質中のCaとカルボキシル基が化学結合し、ポリアクリル酸カルシウムを生成しているものと思われる。このような反応を生起することによってP.A.A.を含む接着材と歯牙エナメル質や金属製補綴物との強固な接着力がもたらされているものと思われる。

#### 4. 結 論

歯科用接着材の液成分であるポリアクリル酸水溶液と歯牙エナメル質粉末、エナメル質の結晶成分であるハイドロキシアパタイト粉末、歯牙エナメル質板、焼結ハイドロキシアパタイト板との反応について赤外吸収スペクトル法で検討した結果次のことがわかった。

1. 歯牙エナメル質粉末、ハイドロキシアパタイト粉末とポリアクリル酸を混合するとポリアクリル酸カルシウムが生成する。歯牙エナメル質表面および焼結アパタイト板にポリアクリル酸水溶液を塗布しても同様なことが起った。
2. 市販のポリアクリル酸を含む接着材の凝固・硬化反応過程においても、歯牙エナメル質との接触面でポリアクリル酸カルシウムが生成し、強固な接着力の形成に寄与するものと思われる。

#### 文 献

- 1) D.C.Smith, Brit. Dent. J., **125**, 381 (1968).
- 2) A. D. Wilson and B. E. Kent, J. Appl. Chem. Biotechnol., **21**, 313 (1971).
- 3) R. W. Phillips, J. Amer. Dent. Assoc., **81**, 1353 (1970).
- 4) 齊藤, 日本歯材器誌, **30**, 334 (1973).
- 5) J. B. Moser, J. Dent. Res., **53**, 1377 (1974).
- 6) 井田, 森脇, 山賀, 日本歯材器誌, **30**, 259 (1973)
- 7) 宮川, 小倉, 川島, 大和屋, 中村, 歯科理工学会講演概要, 21 (1978: 5月).
- 8) 大島, 川原, 三瀬, 川本, 片岡, 泉谷, 歯科理工学会講演概要, 21 (1978・11月).
- 9) D. C. Smith, J. Canad. Dent. Assoc., **37**, 22 (1971).
- 10) 那須, 長岡, 伊藤, 鈴木, 日本金属学会講演概要, 489 (1983・10月).
- 11) 青木, 加藤, 小木, 田端, 歯科理工学雑誌, **18**, 86 (1977).
- 12) L. J. Bellamy, The Infra-Red spectra of Complex Molecules. Methuen, London (1954).
- 13) K. Nakamoto, Infra-Red Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley, New York (1963).
- 14) S. Crisp, H. J. Prosser and A. D. Wilson, J. Materials Science, **11**, 36 (1976).