

論文の内容の要旨

氏名：矢口剛宏

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：Layering mechanism of MDP-Ca salt produced in demineralization of enamel and dentin apatite
(エナメル質および象牙質の脱灰により生成された MDP-Ca 塩のレイヤーリング機構)

ワンステップセルフエッチボンディング材（ワンステップボンディング材）を用いた接着システムは、操作が簡便で、かつ安定した接着強さが得られることから修復治療に広く用いられている。ワンステップボンディング材は、酸性モノマー（10-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェイト [MDP]、4-メタクリロイルオキシエトキシトリメリティックアンハイドライドなど）、親水性モノマー（2-ハイドロキシメタクリレート）、ベースモノマー（ウレタンジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレートなど）、水および溶媒などから構成されている。

酸性モノマーは、エナメル質および象牙質の脱灰過程を通して歯質アパタイトから溶出したカルシウムイオンと酸-塩基反応を起こしカルシウム塩を生成することが知られている。とくに、MDP は化学的に安定なカルシウム塩（MDP-Ca 塩）を生成するばかりでなく、レイヤー構造を形成し、歯質接着性や接着耐久性に影響を及ぼすことが報告されている。

横田らは、MDP が酸性モノマーとして添加されているワンステップボンディング材をエナメル質または象牙質粉末に作用させ、得られた反応残渣の核磁気共鳴（NMR）スペクトルを波形分離することにより、脱灰過程で生成された MDP-Ca 塩の分子種を同定できることを報告している。そこで、横田らの方法に準じ、エナメル質および象牙質のワンステップボンディング材反応残渣の NMR スペクトルを測定した後、波形分離を行い、生成された MDP-Ca 塩分子種を同定し、その生成量を求め、エナメル質および象牙質脱灰過程で生成される MDP-Ca 塩のレイヤーリング機構を解明することとした。

本研究では、MDP の添加量が異なる 5 種のワンステップボンディング材（ワンステップボンディング材への MDP の添加量：25.6, 49.9, 80.5, 116.1 mg/g）を調整し、これをエナメル質または象牙質粉末と 30 秒間作用させ、得られたエナメル質または象牙質反応残渣の NMR スペクトルおよび XRD パターンを測定した。その後、NMR スペクトルを波形分離し、ワンステップボンディング材への MDP の添加量が MDP-Ca 塩の分子種および生成量に及ぼす影響を検討した。

その結果、以下の結論を得た。

1. エナメル質は脱灰過程を通して mono-calcium salt of the MDP monomer (MCS-MM) and dimer (MCS-MD) を生成するのに対し、象牙質は MCS-MM, MCS-MD 以外に di-calcium salt of the MDP monomer (DCS-MM) and dimer (DCS-MD) が生成することが明らかとなった。
2. エナメル質の場合、ワンステップボンディング材への MDP の添加量の増加とともに MCS-MM, MCS-MD の生成量は増加した。象牙質においても、エナメル質と同様に MDP の添加量の増加とともに MCS-MM, MCS-MD の生成量は増大し、DCS-MM, DCS-MD の生成量は減少することが明らかとなった。
3. エナメル質の場合、レイヤー構造を形成する MDP-Ca 塩分子種は MCS-MD、象牙質の場合は MCS-MD と DCS-MD であることが判明し、エナメル質と象牙質は異なるレイヤー構造を呈することが明らかになった。しかし、レイヤー構造を形成する DCS-MD, MCS-MD の生成量は MDP-Ca 塩総生成量の約 1/3 以下で、主生成物である MCS-MM はレイヤー構造形成に関与しないことが明らかとなった。
4. DCS-MD は MDP 分子内 10 個のメチレン鎖間での疎水結合でレイヤー構造を形成するのに対し、MCS-MD は MDP 分子内 10 個のメチレン鎖間での疎水結合とリン原子に結合している水酸基間での水素結合によりレイヤー構造を形成することが明らかになった。

以上のことから、レイヤー構造を形成する MDP-Ca 塩の分子種およびレイヤーリング機構はエナメル質と象牙質とでは異なることが明らかになった。