

顕微ラマン分光法による象牙質 樹脂界面のマッピング測定

Mapping of the Dentin/Adhesive Interface by Micro-Raman Spectroscopy

歯科材料の接着技術の発展はめざましく、材料や方法にさまざまな改良が加えられています。それに伴い樹脂が象牙質へ浸透する深さは10 μm 程度から1 μm 近くにまで薄くなっていく傾向にあります。この浸透層における樹脂成分の分布を観察することは、接着機構や接着強度を考察する上でたいへん重要であり、その適切な分析手法が求められています。顕微ラマン分光法は、空間分解

能が1 μm 程度と小さいこと、またオートステージを装備すればマッピング測定にも対応できることから、数 μm レベルの領域の表面分析には有効な手段と言えます。今回、顕微ラマンを用いて象牙質 樹脂界面に対してマッピング測定を行ない、有効な情報が得られたので、その結果をご紹介します。

装置

Instrument

測定はKaiser社のラマン分光光度計HoloLab Series5000（レーザー：532nm、顕微鏡：Olympus BX60）を用いました。この装置はオートステージが装備されており、マッピング測定においては、0.1 μm ステップでの制御が可能となります。

試料

Sample

研磨ヒト象牙質に対し、3ステップの接着システムを施したものを試料としました。試料の処理として、象牙質を30秒間35%リン酸にて処理、水洗、乾燥後、HEMAを含有するプライマーを塗布、乾燥し、Bis-GMA、HEMA、光重合触媒からなるアドヒーズを重合させました。この試料片をエポキシ樹脂に包埋し、接着面に対し垂直に切断、研磨したものを測定に用いました。

象牙質および樹脂のスペクトル

Spectra of Dentin and Adhesive

今回使用した樹脂の主成分であるBis-GMAおよびプライマーとして用いられるHEMAの構造をFig.1に示しました。Bis-GMAは、ビスフェノールAとグリシジルメタクリレートより合成されたメタクリレートで、両端の二重結合が開裂し、架橋しながら、より強力な網目状ポリマーを形成していきます。

象牙質および樹脂面のラマンスペクトルをFig.2に示しました。樹脂のスペクトルではベンゼン環に由来する3072 cm^{-1} (=C-H) および1610 cm^{-1} 付近 (C=C) のピークが、また象牙質のスペクトルではリン酸によるピークが962 cm^{-1} 付近に確認できます。

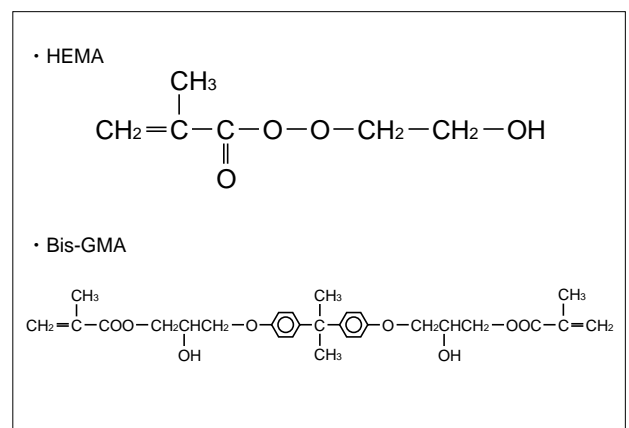


Fig.1 HEMAおよびBis-GMAの構造
Chemical Structure of HEMA and Bis-GMA

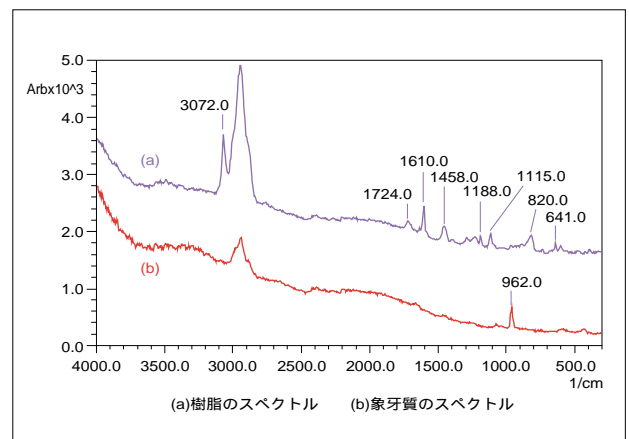


Fig.2 象牙質および樹脂のラマンスペクトル
Raman Spectra of Dentin and Adhesive

Table 1 分析条件
Analytical Conditions

Laser	: 532nm
ExposureTime	: 60sec
Magnification	: × 100

象牙質 樹脂界面のマッピング測定

Mapping of the Dentin/Adhesive Interface

象牙質 樹脂界面の拡大写真をFig.3示します。図の矢印に沿って樹脂側から象牙質側に向かって、 $1\mu\text{m}$ ステップでラインマッピングを行ないました (Fig.4)。Bis-GMAのベンゼン環に由来する 3072cm^{-1} (=C-H) および 1610cm^{-1} 付近 (C=C) のピークが象牙質側に向かうにつれて減少し、逆に象牙質に含まれるリン酸によるピークが 962cm^{-1} 付近に現われるのが確認できます。Fig.5は横軸に測定ポイント、縦軸にピーク強度を目盛ったもので、各曲線の勾配から樹脂の浸透層が $8\mu\text{m}$ 程度であることが推測できます。

Fig.6は、境界層を含む面のエリアマッピングの結果です。測定範囲は $30\times 20\mu\text{m}$ で、測定間隔はX方向： $1\mu\text{m}$ 、Y方向： $2\mu\text{m}$ としました。図中左側で強くなっているのが 962cm^{-1} のピーク、右側で強くなっているのが 1610cm^{-1} のピーク強度を表しています。これより試料断面の一定エリアでの樹脂の浸透状態を確認できることがわかります。(試料提供および分析につきましては、神奈川歯科大学 保存学講座 寺中敏夫教授、花岡孝治講師のご協力をいただきました。)

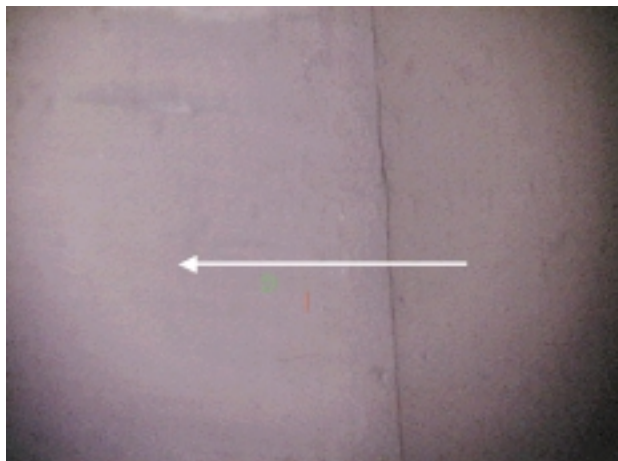


Fig.3 象牙質 樹脂界面の拡大写真
Enlarged Photograph of the Dentin/Adhesive Interface

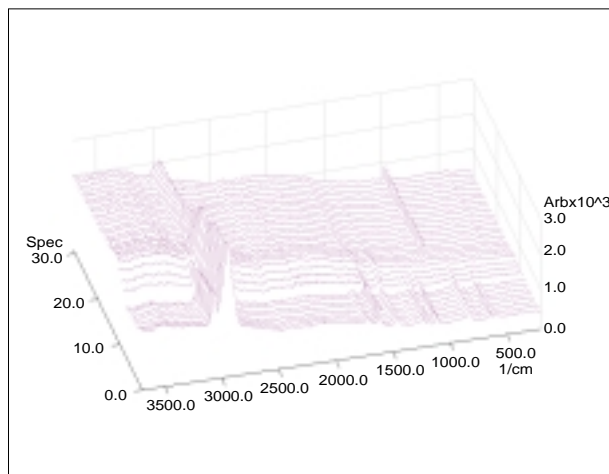


Fig.4 象牙質 樹脂界面のラマンスペクトル
Raman Spectra of the Dentin/Adhesive Interface

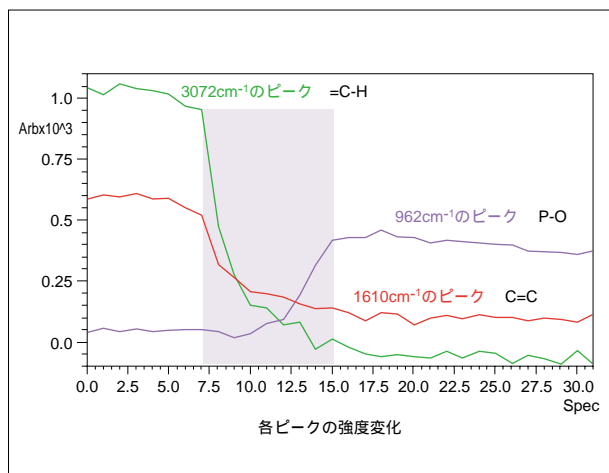


Fig.5 象牙質および樹脂成分のピーク強度曲線
Raman Intensity Curves of the Dentin and the Adhesive

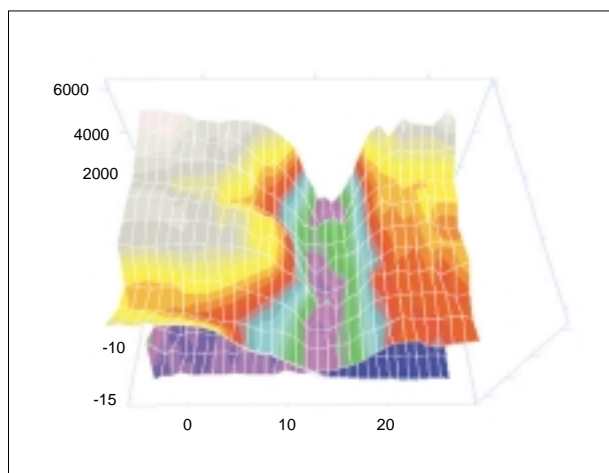


Fig.6 エリアマッピングの等高線表示 (対照ピーク1610, 962 cm^{-1})
Contour Map for Each Peak at 1610, 962 cm^{-1}

 島津製作所 分析機器事業部
応用技術部

島津分析コールセンター

●東京 ☎(03)3219-1691
●京都 ☎(075)813-1691

SHIMADZU CORPORATION
INTERNATIONAL MARKETING DIVISION

3, Kanda-Nishikicho 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8448, Japan
Phone : (03) 3219-5641 FAX : (03) 3219-5710
Cable Add. : SHIMADZU TOKYO

3100-12003-18A-ADI
2000.12