

学位論文内容の要旨

愛知学院大学

論文提出者

金子 理

論文題目

CAD/CAM用コンポジットレジンのフィラーの水中劣化
が強度に及ぼす影響

I. 緒言

CAD/CAM 技術は、1970 年代後半に歯科で初めて使用され、近年急速に発展してきた。歯科用 CAD/CAM システムにより口腔内修復物を製作する材料として様々な材料が使用されているが、その一つである CAD/CAM 用コンポジットレジン (Resin-composite blocks; 以下略称 RCBs) が優れた機械的性質を有する審美修復材料として期待されている。RCBs は、工場ですべてにブロック状に圧縮、加熱重合したものであり、ペーストタイプの光重合型コンポジットレジンの硬化物と比較して、残留モノマー量が低く、また、フィラーの含有量を高くすることが可能であるため、優れた機械的特性を示すことが明らかとなっている。

これまでに、RCBs で製作したクラウン (以下略称 RCBs クラウン) の長期使用を想定した耐久性の評価がいくつか報告されている。口腔内における歯の動きを模倣した繰り返し荷重による加速寿命試験により RCBs クラウンの耐久性を評価した結果、ある種のナノフィラーを含む RCBs クラウンはリユーサイト結晶強化型ガラスセラミックスクラウンより高い耐久性を示したことから、RCBs クラウンは疲労挙動の観点からセラミックスクラウンに代替して使用できることが示唆されている。また、RCBs に対しサーマルサイクル試験 (10,000 回; 5~55°C; 係留時間 60 秒) を行なった結果、機械的特性の低下が確認されたが、その強度はセラミックスの ISO 規格 ISO 6872 : 2008 が規定するクラウン等の製造に要求される曲げ強さを満たして

いると報告されている。これらの報告が示すように RCBs の長期使用を想定した耐久性は高く評価されている。

その一方で、耐久性を懸念すべき結果を示す報告もされている。浸漬試験 (37°C 蒸留水; 3 週間)、オートクレーブ処理 (134°C; 200kPa; 12 時間) およびサーマルサイクル試験 (5,000 回; 5 ~ 55°C; 係留時間 60 秒) を RCBs に対して行なった結果、曲げ強さが大幅に低下した事が報告されている。

また、修復物が口腔内環境で長期間曝された場合の化学的耐久性を評価することを目的とし、RCBs を高温 (70°C) の蒸留水に 30 日間浸漬させて加速劣化試験を行った結果、RCBs のフィラー成分が蒸留水中へ溶出することを確認し、製品によってはその溶出により著しく RCBs の表面が劣化することが報告されている。この劣化挙動は、長期の口腔内環境下において RCBs クラウンの機械的性質が低下する可能性を示唆するものであり、機械的性質に与える影響について明らかにすることは、RCBs の耐久性を評価する上で不可欠であると考えられる。

そこで本研究では、RCBs を蒸留水中で加速劣化させ、劣化が強度へ及ぼす影響を評価することを目的とし、加速劣化試験を実施後、誘導結合プラズマ発光分析法で RCBs のフィラーから溶出する元素量を測定した。さらに、二軸曲げ試験を用いて、水中における加速劣化が RCBs の強度に及ぼす影響を評価した。

II. 材料および方法

本研究で使用した RCBs は Katana Avencia P Block (以下 KA)、KZR-CAD HR3 GAMMATHETA (以下 KZR)、Cerasmart 300 (以下 CER)、SHOFU BLOCK HC HARD (以下 HC)、VITA ENAMIC for Ceramill Motion 2 (以下 ENA) および ESTELITE P BLOCK (以下 EST) の 6 種類である。

溶出イオンの測定を行うための浸漬試験においては、各 RCBs は低速自動精密切断機を使用して切断した。切断後、鏡面研磨を行なった。試験片はイオン交換水製造装置により精製した水に浸漬した (n=5)。試験片をそれぞれ 37°C、60°C、70°C および 80°C の温度に設定した恒温槽に入れ、1 ヶ月保管した。誘導結合プラズマ発光分析装置を使用して溶出した元素の定量分析を行なった。

本研究では、37°C の恒温槽下で 10 日間浸漬させた条件の試料を Control group、70°C の恒温槽下で 30 日間浸漬させた試料を Aging group と定義し、二軸曲げ試験を実施した。材料ごとに 30 個の試料を作製し、Aging group と Control group にランダムに振り分けた。溶出イオンの測定を行うための浸漬試験と同様の作業工程で実施した。浸漬後、直ちに二軸曲げ試験を行なった。二軸曲げ試験は ISO 6872:2015 に準拠し、測定を行なった。

また、Aging group と Control group における表面の劣化と強度の相関関係を調査するために、二軸曲げ試験後に表面観察を行なった。

Ⅲ. 結果

1. 溶出イオンの測定

全ての材料からフィラーの主成分である Si が検出された。また、溶出温度の上昇に伴う溶出量の増加が認められ、各材料において溶出する元素の種類、あるいはその溶出量に大きな違いがあることが明らかとなった。

2. 二軸曲げ試験

Aging group の二軸曲げ強さの平均値は、CER を除くすべての材料で Control group よりも有意に低下した。KA、CER、ENA および EST においては 10%以下の強度低下であったが、KZR においては約 40%、また HC においては約 20%の強度低下が確認された。

3. 表面観察

KA、HC、ENA、および EST では、Control group と Aging group との間に明確な違いは観察できなかった。KZR においては、Aging group では多数の空洞が多く観察され、フィラーの消失が明確に認められた。本研究で使ったすべての RCBs の中で変化がもっとも顕著であった。CER においては明確な劣化は認められなかった。一方で、Control group ではフィラーとマトリックスとの界面が滑らかに移行しているが、Aging group ではより明瞭になっており、フィラーとマトリックスの間に間隙が認められた。

IV. 考察

1. 溶出量の温度依存性について

本研究では、水中における RCBs のフィラーの劣化が、RCBs の強度へ及ぼす影響を評価するために、高温の水中にて加速劣化後、曲げ強さを評価した。本来、口腔内環境で生じる劣化を再現するためには、37°Cの条件で長期間浸漬することが理想であるが、本研究では短期間で長期的な劣化の影響を予測するために、70°Cの高温条件で加速劣化を行った。一方で、高温条件における加速劣化により口腔内の温度である 37°Cにおける劣化を予測するには、加速劣化温度において高温特異的な反応が生じないことを確認する必要がある。そこで、Si イオンの溶出量の温度依存性について、アレニウスプロットを行うことにより評価した。Si はガラス材料の主なネットワークフォーマーであることから、Si イオンの溶出量を解析することにより、ガラス材料の腐食特性を特定することが可能である。通常単一の熱活性化過程の場合、アレニウスプロットは直線を示す。ENA を除く材料では、37°Cから 80°Cの温度領域で直線関係が認められた。したがって、ENA を除く材料は、本研究の加速劣化条件である 70°Cの高温条件において、特異的な反応が起きていないことが確認された。

一方で、ENA においては 37°Cから 60°Cまでの低中温域では直線関係が認められるが、60°Cを超える中高温域では低中温域の直線よりも急な傾斜を示

した。すなわち、ENA は本研究の加速劣化条件において、口腔内環境 (37°C) では生じない反応が生じていると推定される。この点において、本研究の限界があり、口腔内環境 (37°C) で生じる長期の水中劣化が与える影響は本実験結果よりも低いと考えられる。

2. 二軸曲げ強度の低下原因について

KZR および HC において、劣化により曲げ強さは大きく低下した。KZR では、Aging group は Control group より 40%程度の強度低下が認められた。また、浸漬試験では、フィラーを構成する様々な元素が高い溶出量で認められ、さらに表面観察では明確なフィラーの消失も確認された。これらの結果から、水中でフィラーが溶出したことで表面のフィラーが消失し、著しい強度低下を引き起こしたことが示唆される。

HC では、劣化により 20%程度の強度低下が認められた。しかし、表面観察では明らかなフィラーの消失は確認できなかった。また、Si イオンの溶出が認められたものの、他の元素の溶出は確認されなかった。HC のフィラー成分にはジルコニウムシリケートが含まれている。ジルコニウムシリケートにおいては、吸収した水が界面シランカップリング剤の加水分解を引き起こす可能性があり、強度低下を引き起こすと報告されている。これらのことから、フィラー表層に存在するシランカップリング剤の溶出により、フィラーとマトリックスとの接着強度が低下した事が強度低下の主な原因

である可能性が示唆される。

このように、本実験で用いた RCBs の水中における RCBs の劣化挙動は、材料により大きく異なることが明らかとなった。また、水中劣化により表面の劣化および機械的強度の低下が顕著に生じる試料も認められた。したがって、RCBs の水中劣化挙動を評価することは、RCBs の長期使用を想定した場合に必要不可欠であり、RCBs の耐久性の予測を行う上で、きわめて有効な情報を提供するものと考えられる。

V. まとめ

CAD/CAM 用コンポジットレジンは、水中における加速劣化試験により、以下の点が明らかとなった。

1. いずれの試料においても、強度低下が認められたが、その挙動は材料によって大きく異なることが明らかとなった。
2. フィラー成分の水中への溶出によりフィラーが消失し、著しい強度低下を生じた材料も存在することが明らかとなった。