

学位論文の全文に代えてその内容を要約したもの

愛知学院大学

甲 第 号	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（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、工場で事前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℃；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℃ 蒸留水；3 週間）、オートクレーブ処理（134℃；200kPa；12 時間）およびサーマルサイクル試験（5,000 回；5～55℃；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℃）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た。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

### 1. 使用材料

本研究で使用した RCBs はカタナ アベンシア P ブロック（以下 KA）、KZR-CAD HR 3 ガンマシューター（以下 KZR）、セラスマート 300（以下 CER）、松風ブロック HC ハード（以下 HC）、ビタ エナミック セラミルモーション 2（以下 ENA）およびエステライト P ブロック（以下 EST）の 6 種類である。

## 2. 溶出イオンの測定

各 RCBs を低速自動精密切断機 (Isomet LS、Buehler、Lake Bluff、IL、USA) を使用して  $10.0 \times 12.0 \times 2.0 (\pm 0.1)$  mm の板状に切断した。切断面については自動研磨機 (Ecomet3、Buehler、Lake Bluff、IL、USA) にて最終的にアルミナ粉末  $0.3 \mu\text{m}$  まで鏡面研磨を行った。さらに蒸留水で超音波洗浄し、乾燥した。各試料数は 5 個とした。

試験片をイオン交換水製造装置 (Synergy UV、Merck Millipore、Darmstadt、Germany) により精製した水 40 ml の入った遠沈管 (BD Falcon 50 ml conical tubes、Nihon BD、Tokyo、Japan) に浸漬し、それぞれ  $37^\circ\text{C}$ 、 $60^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$  および  $80^\circ\text{C}$  の温度に設定した恒温槽に入れ、30 日間静置させた。

浸漬試験後、試験片を取り出し浸漬液を遠心分離後、上清液を採取し測定用の溶出液とした。誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICPE-9000、Shimadzu Corp、Kyoto、Japan) を使用して溶出イオンの定量分析を行なった。汎用混合標準液 (XSTC-622B、SPEX CertiPrep Inc、Metuchen、NJ、USA) を用いて 0、0.2、0.6 および 1.2 ppm の 4 点から検量線を作成し、溶出液の濃度 (ppm) を測定した。溶出量を単位面積当たりの質量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) に換算した。さらに、溶出量の結果を基に、各 RCBs における Si イオンの溶出速度のアレニウスプロットを作成した。

## 3. 二軸曲げ試験

各 RCBs を低速自動精密切断機 (Isomet LS、Buehler、Lake Bluff、IL、USA) を使用して直径 12 mm の円形に成形し、自動研磨機 (Ecomet 3、Buehler、Lake Bluff、IL、USA) にて最終的にアルミナ粉末  $0.3 \mu\text{m}$  まで両面を鏡面研磨し、 $1.2 \pm 0.2$  mm の厚みに揃えた。さらに蒸留水で超音波洗浄し、乾燥した。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。本研究では、 $37^\circ\text{C}$  の恒温槽下で 10 日間浸漬させた条件の試料を Control group、 $70^\circ\text{C}$  の恒温槽下で 30 日間浸漬させた試料を Aging group と定義している。浸漬により RCBs の機械的特性は低下することが報告されており、これはレジンマトリックスの吸水によるネットワークの膨張とポリマー鎖間の摩擦力の減少に起因すると推察されている。したがって、本研究では RCBs の吸水による強度低下の影響を排除するために、二軸曲げ試験においては、 $37^\circ\text{C}$  で 10 日間の浸漬を行なった RCBs を Control group として使用した。これらの工程は、溶出イオンの測定を行った浸漬試験と同様の方法で実行した。

浸漬後、取り出した試験片の水分を拭き取り、直ちに二軸曲げ試験を行なった。二軸曲げ試験は ISO 6872:2015 (Dentistry Ceramic materials) に準拠し、測定を行なった。測定機器には万能試験機 (Model 4481、Instron Corporation、Canton、MA、USA) を使用した。サポートサークルの半径を 5 mm とした 3 つの鋼球上に試料を乗せ、先端半径 2.4 mm の平面圧子を用い、鋼球と試料の間に厚み 0.04 mm の透明ポリエチレンシートを介して、クロスヘッドスピード  $0.5 \text{ mm}/\text{min}$  にて試料が破断するまで荷重をかけて行なった。本研究で使用した RCB の二軸曲げ強度は、Choi et al. が報告したポアソン比を参照し、ポアソン比を 0.3 と仮定して計算した。

#### 4. 表面観察

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。試験片の表面に白金コーティングを施した後、SEM (JXA-8530FA、JEOL、Tokyo、Japan) にて表面観察した。観察条件は加速電圧 10 kV とした。

#### 5. 統計解析

t 検定を使用して、Control group と Aging group 間の二軸曲げ強度を比較した。さらに、ワイブル分析は、統計ソフトウェア Minitab Version19 (MINTAB、State College、PA、USA) を使用して、ISO 規格 (ISO 6872:2015 Dentistry Ceramic materials) に準拠して行なった。最尤法を使用してワイブル係数を推定した後、Wald 検定を実行して、各材料の Control group と Aging group の試験片間のワイブル係数の統計的差異を検出した。0.05 未満の p 値は統計的に有意であると見なした。

### 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。

アレニウスプロットにおける 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。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明らかに異なる傾きを示した。

#### 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。

ワイブル分析における HC の Aging group のワイブル係数は Control group よりも有意に低い値を示した。一方で、KA の Aging group のワイブル係数は Control group のものと比較して有意に高い値を示した。

#### 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。本研究で使用したすべての 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。

ENA を除くそれぞれの材料において、アレニウスプロットの結果から温度が化学反応速度へ与える影響を推定することが可能である。KA、KZR、CER、HC および EST の 70°Cにおける反応速度は、37°Cにおける反応速度のそれぞれ 10.7、8.2、10.2、11.6 および 6.9 倍であると推定される。

##### 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。

### 3. ワイブル分析について

ワイブル分析において、ワイブル係数が高いということは、材料の品質が一定していることを示しており、破壊強度のばらつきが小さいことを示している。

RCBs は通常、マトリックスレジンおよびフィラー粒子を混和後、加熱重合することによって製造されているが、ENA の製造方法はセラミックス粒子を半焼結して作製した多孔質構造体に、マトリックスレジンを含浸後、加熱重合を行うことによって製造されている。ENA の Control group のワイブル係数は 26.3 と最も高い値を示したが、これは製造方法に起因していると考えられる。

HC と EST は共に球状フィラーを含有するが、いずれの材料においても、Control group のワイブル係数は 20 前後の高い値であった。EST は劣化によりワイブル係数の優位な低下は認められず、その結果、EST の Aging group の 1% fracture stress は 200 MPa 以上の高い値を示した。

HC は劣化により有意なワイブル係数の低下が認められたが、表面の明らかな劣化が認められていない。一方で、KZR のワイブル係数における変化は認められなかったが、表面観察においてフィラーの消失による明らかな劣化が確認された。これらの結果は、劣化による RCBs のワイブル係数の低下が、試料の表面状態に起因するものではなく、シランカップリング剤の加水分解などのその他の因子により生じた可能性を示唆するものである。

一方で KA のワイブル係数は Control group が 11.7、Aging group が 20.6 と、aging により優位にワイブル係数が上昇しており、他の材料と明らかに挙動が異なる。また、その結果、KA の Aging group の 1% fracture stress は EST と同様の 200 MPa 以上の高い値を示した。メーカー公示によると、KA の製造方法は、ENA とは類似点を有するが他の材料の製造方法とは異なり、セラミックス粒子を圧縮成形して作製した多孔質構造体に、マトリックスレジンを含浸後、加熱重合することにより製造されている。しかしながら、その製造方法と劣化によるワイブル係数の上昇との間に因果関係が存在するのかどうかは不明である。

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な不可欠であり、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。
3. ほとんどの材料において、ワイブル係数は試験前後において、低下あるいは同等であったのに対し、予想に反して、上昇した材料も存在した。