

学位論文内容の要旨

愛知学院大学

論文提出者

岩田純士

論文題目

CAD/CAM 用コンポジットレジンの水中保管による
成分元素の溶出挙動

I. 緒言

歯科医療の分野において、computer-aided design/computer-aided manufacturing (CAD/CAM) システムは過去 20 年間にわたって急速に発展してきた。歯科用 CAD/CAM システムでは口腔内修復物において様々な材料が使用されており、そのひとつとして CAD/CAM 用コンポジットレジンがあげられる。従来の充填用、あるいは間接修復用のコンポジットレジンでは臨床現場における操作性を考慮する必要があるため、フィラーの種類や含有量が限定され、材料学特性にも限界が生じる。それに対して CAD/CAM 用コンポジットレジンにおいては、操作性を考慮したペースト性状にする必要はなく、ブロック製造時に重合することから、従来型のコンポジットレジンと比較してフィラー含有量の増加、あるいは種々の無機物フィラーの添加が可能である。したがって、CAD/CAM 用コンポジットレジンは従来品よりも高強度であり、口腔内において長期間に及ぶ使用が期待されるが、経時的な変化に関する研究知見の蓄積は現在のところ少ない。

コンポジットレジン材料で製作した歯冠修復物は口腔内において、唾液や飲食物が存在する過酷な環境下に置かれていることから、経時的に劣化が生じる。コンポジットレジンの劣化は加水分解による化学的分解、膨張や荷重による劣化、溶出による化学組成の変化、空隙や亀裂による界面の露出や膨張、腐食による機械的強度の低下により生じる事が報告されてい

る。これまでに、口腔内環境を想定した浸漬試験が行われており、化学的安定性について評価されている。多くの研究者らはコンポジットレジンの浸漬試験において、37℃及び60℃蒸留水の浸漬によってフィラーが溶出したと報告している。さらに、4ヶ月あるいは8ヶ月間、湿潤環境下や蒸留水、人口唾液、50%エタノールに浸漬後、フィラーが溶出し、50%エタノールに浸漬した試料に関しては亀裂が認められたと報告している。これらの報告はすべて従来のコンポジットレジンに対する評価であるが、CAD/CAM用コンポジットレジンについての報告はないことから、新たに評価を行う必要性はきわめて高いものと考えられる。

そこで、本研究では、CAD/CAM用コンポジットレジン中のフィラーの成分元素の溶出挙動を評価することを目的とし、精製水による浸漬試験を行い、フィラーの溶出元素量を誘導結合プラズマ発光分析法により測定した。さらに浸漬による表面性状の変化を評価した。

II. 材料および方法

使用した材料は Block HC 2 layer (以下 BLO)、Cerasmart (以下 CER)、Katana Avencia block (以下 KA)、KZR-CAD HR Block 2 (以下 KZR) の4種類のCAD/CAM用コンポジットレジンブロックを用いた。

各材料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 及び 80°C の温度に設定した恒温槽に入れ、1 ヶ月間保管した。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った。

浸漬試験後、走査型電子顕微鏡にて表面観察した。また、浸漬試験を行っていない試験片も同様に表面観察し、対象試料とした。

III. 結果

1. 浸漬試験

すべての材料から Si が検出された。また、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。

BLO では Si と Na の元素が溶出しており、Si の溶出量は他の材料と比較して最も高い値を示した。

CER では Si、Ba、Al、Sr、B の溶出を確認した。Ba の溶出量は、主要な成分である Si よりも高い値を示した。また、B は Si と同程度の溶出量を示した。

KA については Si のみ溶出しており、その溶出量は他の材料の Si の溶出量と比較して 1/5 ~ 1/10 以下の溶出量であった。

KZR においては Si、Ba、Al、Sr、Na、B、Zn の溶出を確認し、Sr の溶出量は主要な成分である Si と同程度を示した。

2. SEM 観察

BLO では、試験片から球状フィラーが認められた。いずれの温度条件下でも明確な劣化は認められなかった。

CER では、対象試料表面に顕著な粗造面が観察された。60℃、70℃及び80℃の条件では、フィラーの消失が認められるようになった。

KA では、浸漬試験を行っていない対象試料と比較して全実験群において著しい変化は認められず、類似した SEM 像を示した。

KZR においては、60℃以上の条件では、多数の空洞が観察され、劣化が明確に認められた。今回使用した材料の中で、溶出前後の変化がもっとも顕著であった。

IV. 考察

1. フィラーの成分元素の溶出について

今回の研究では、フィラーの組成が異なる種々の CAD/CAM 用コンポジットレジンに対して浸漬試験を行い、溶出するフィラーの組成と溶出量との関係を比較、検討した。その結果、使用した全ての材料から Si の溶出が認められた。SiO₂内に存在する亀裂状の欠陥に侵入してきた H₂O 分子が、亀裂先端の Si-O 結合と化学反応することにより、結合の切断を加速することが知られているが Si の溶出はこの現象により生じている可能性が推定さ

れる。また、材料によっては Na、Ba、Sr の溶出が認められた。これらのアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属元素を含有しているフィラーは耐水性に劣ると考えられる。

BLO では種々の粒径を有する球状フィラーが SEM 観察により確認されているが、BLO はシリカフィラーとジルコニウムシリケートフィラーによって構成されている。ジルコニウムシリケートフィラーは、球状フィラーであるが、Zr の溶出は検出されなかった。ジルコニウムシリケートは化学的安定性が高いことが知られており、本研究の結果と一致している。しかしながら、Si、Na については他材料より高い溶出量を検出しており、Na により修飾されたシリカフィラーから溶出している可能性が示唆される。浸漬試験後の試験片表面では明確なフィラーの消失が認められなかったため、構造に顕著な変化をもたらさずに、フィラーの露出面のみが選択的に崩壊した可能性を示唆している。

CER には Ba 含有のガラスフィラーが使用されている。溶出液からは、5 種類の元素を検出し、特に Ba の溶出量が他の材料と比較して高い値を示していた。よって、Ba 含有のガラスフィラーは口腔内環境下では Ba が溶出する可能性が示唆された。SEM 観察では Ba 含有ガラスフィラーの溶解が起因と考えられる明らかな劣化が観察された。

KA は、 SiO_2 粒子や Al_2O_3 粒子をフィラーとして使用しており、圧縮成形後にレジンモノマーを含浸、加熱重合という製造方法が採用されている。

これらのフィラーは SiO_2 、 Al_2O_3 として個々の酸化物で存在しているため、溶出量は他の材料と比較して低い値であったと考えられる。

KZR はフッ素徐放性フィラー、ナノサイズの球状フィラー (SiO_2) およびサブマイクロサイズの球状フィラー (SiO_2 - ZrO_2 - Al_2O_3) から構成されている凝集体 (セラミックスクラスタフィラー) の 3 種類のフィラーが配合されていることが特徴である。浸漬試験では Sr が主要な成分である Si と同様の高い値を示し、さらには Al、Zn および Na の溶出も認められた。一方でセラミックスクラスタフィラーの成分元素である Zr が検出されなかったことから、セラミックスクラスタフィラーから溶出している可能性は低いと考えられる。したがって、これらの元素はフッ素徐放性フィラーから溶出したものと推測される。

2. 溶出量の温度依存性について

各材料から溶出した Si の溶出量の温度依存性をアレニウス・プロットで表した場合、全ての材料において温度上昇に伴い溶出量が増加することが明らかとなった。KA 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 KA においては 37°C から 70°C までの低中温域では直線関係が認められるが、 70°C を超える高温域では低中温域の直線よりも多い溶出量を示し、 70°C と 80°C の間では明らかに異なる傾きを示した。このことから KA においては 70°C を超えると低中温域とは異なる因子が寄与

していると推定される。低中温域における傾きは材料によって異なり、CER、BLO、KA、KZR の順に大きいことが認められた。このように、70°C以下であれば、溶出量の対数と温度の逆数との間で直線関係が成立していると考えられる。よって、70°Cの温度条件下で加速劣化試験を行うことにより、長期にわたる 37°Cの口腔内環境下での溶出量を比較的短期間で推定できると考えられるが、材料間で温度による溶出量への影響が異なることが本研究から明らかである。したがって、37°Cにおける溶出量を予測するためには 70°Cの結果に加え、さらに異なる温度の溶出量を測定し、2点の結果を用いて外挿する必要があると考えられる。なお、80°Cを超える温度では直線関係から外れる材料も存在するため、80°Cの加速劣化試験によって 37°Cの溶出量を推定することは避けるべきであると考えられる。

今回の結果から、材料によっては表面に顕著な劣化が認められており、機械的強度の低下が懸念されるため、劣化の影響についてさらなる検討が必要であると考えられる。一方、フィラーの消失が認められなかった材料の存在が明らかとなり、口腔内において長期間に及ぶ使用が期待される。

V. まとめ

1. CAD/CAM 用コンポジットレジン中のフィラーを構成する元素は精製水に溶出することが明らかになった。
2. フィラーを構成する酸化物の種類と構成により、溶出元素の量と種類

が異なることが示された。

3. 元素の溶出量には温度依存性があることが示唆された。

4. 温度上昇をした加速劣化試験により、口腔内温度における CAD/CAM 用コンポジットレジンの溶出量の推定が可能であることが判明した。