

新規レジンセメントの物理的・機械的性質および 接着性に関する研究

緑野 智康^{1,2} 三宅 香^{1,2}
大橋 桂^{1,2} 二瓶 智太郎^{1,2}

Physical and mechanical properties and adhesion of novel resin-based luting agent

Tomoyasu MIDONO^{1,2}, Kaori MIYAKE^{1,2},
Katsura OHASHI^{1,2} and Tomotaro NIHEI^{1,2}

Keywords : Resin cement, Filler content, Wear, Mechanical property, Bond strength

In this study, we evaluated the characteristics of a novel dual-cured resin-based luting agent (MAM-007) developed to reduce wear. MAM-007 containing silica filler with an average particle diameter of 300 nm and four commercially available resin-based luting agents were subjected to various tests [basic properties test, wear test (Three body wear test, Collision wear test)]. The obtained values underwent statistical analysis.

The filler content of MAM-007 was significantly lower than that of the other luting agents ($p < 0.05$), the amount of water absorption was higher, the film thickness was thinner, and the surface hardness was lower. However, the three point bending test results showed the same strength as the other luting agents, and the bonding strength was equal to or greater than that of the other luting agents. In the wear test, the amount of wear was significantly lower than that of the other luting agents.

It was suggested that the novel resin-based luting agent has basic properties equivalent to those of commercial resin-based luting agents and shows a lower amount of wear.

キーワード : レジンセメント, フィラー含有量, 摩耗, 機械的性質, 接着強さ

本研究では、セメントの摩耗量を低下させるために開発された平均粒径 300 nm のシリカフィラーを含有したデュアルキュアタイプの新規レジンセメント MAM-007 の特性を評価するために、4 種類の市販レジンセメントとともに基本性質および、摩耗量 (3 体摩耗試験, 衝突摩耗試験) の測定を行った。得られた値は一元配置分散分析および Tukey 法による多重比較検定により統計学的分析を行った。

MAM-007 のフィラー含有量は、市販レジンセメント 4 種と比べて有意に低い値であったため ($p < 0.05$)、吸水量は高く、被膜厚さも薄く、表面硬さも低い傾向であった。しかし、三点曲げ試験では他のセメントと同等の強度があり、接着強さも市販セメントと同等かそれ以上の値が得られ、各摩耗試験後の摩耗量は市販セメントより有意に低かった ($p < 0.05$)。

以上の結果から、新規レジンセメントは市販レジンセメントと同等の基本性質を有し、耐摩耗性に優れていることが示唆された。

原稿受付 2017 年 7 月 4 日, 受理 2017 年 9 月 4 日

¹ 神奈川歯科大学大学院歯学研究科口腔科学講座クリニカル・バイオマテリアル学分野 (〒238-8580 神奈川県横須賀市稲岡町 82)

² 神奈川歯科大学歯科再生医学研究所 (〒238-8580 神奈川県横須賀市稲岡町 82)

¹ Division of Clinical Biomaterials, Department of Oral Science, Graduate School of Dentistry, Kanagawa Dental University (82 Inaoka-cho, Yokosuka, Kanagawa 238-8580)

² Institute of Oral Regenerative Medicine, Kanagawa Dental University (82 Inaoka-cho, Yokosuka, Kanagawa 238-8580)

緒 言

近年、CAD/CAM システムの発達により、ジルコニアをはじめセラミックスでの審美修復やインプラントを含む全顎的な治療の補綴装置や義歯製作に到るまで、非常に多くの場面でCAD/CAM のシステムが登場し、不可能あるいは困難といわれていた装置の設計が比較的容易に行えるようになってきている^{1,2)}。しかしながら、歯冠修復物を最終的にセメント固定する場合、以前から市販されているレジンセメントの長期予後をみると、特に内側性修復物であるセラミックインレーやレジンインレーでは、修復物と歯質とのマージン部となるレジンセメントの摩耗が生じており、ギャップや段差が生じていることを見かけ、装着時の理想的な状態を維持できていない症例がある^{3~5)}。このレジンセメントの摩耗により、審美性の低下や段差によるプラークの停滞からの二次カリエスの発生、修復物の破損など、口腔内環境の悪化および不調和が生じる可能性が危惧される。

現在、歯質や修復物に対して接着性を持つセメントとして臨床的に非常に大きな影響を与えているレジンセメントは、1980年代頃までは、溶解性は低いが高い被膜厚さを示し、鑄造修復物のアンダーカットに入り込んで合着力を発揮できる材料として、鑄造精度の低い代用合金用として開発されたため、臨床的な評価は必ずしも高くはなかった^{6~8)}。しかし、4-META/MMA-TBB系セメントの開発により、レジンセメントは臨床的に高い評価を得るようになり^{6~8)}、Bis-GMA等の2つの官能基

をもつレジン素材とするコンポジットレジン系セメントの開発もあり、臨床において幅広く用いられるようになった⁹⁾。

これまでの研究において、レジンの強さを増加させるにはフィラーの含有量を増加させることが有効な手段であるとの報告がなされているが^{10,11)}、単にフィラー含有量を増加させるだけでは、被膜厚さが増加し、操作性や適合性を低下させることが懸念される。また、近年ではフィラー粒径の小さいものが耐摩耗性に優れているという報告もある^{12~14)}。

そこで今回は、現在市販されているレジンセメントより、摩耗量を低下させるために開発された平均粒径 300 nm のシリカフィラーを含む新規レジンセメントの特性を市販レジンセメントと比較し評価した。

材料と方法

1. 材 料

新規レジンセメントとして、MAM-007 (LF, GC) を用い、比較のために PANAVIA V5 (V5, Kuraray Noritake), ResiCem (RC, Shofu), ESTECCEM (EC, Tokuyama) および RelyXTM Ultimate (RU, 3M ESPE) の4種市販レジンセメントを用いた (Table 1)。

2. 方 法

1) フィラー含有量の測定

各レジンセメントを内径 5 mm、厚さ 2 mm のモールド内に填入し、上下試料面をセルロイドストリップス (GC) で覆い、次いで 15×3×3 mm のガラス板で挟み、

Table 1 Resin-based luting agents used

Material	Manufacturer	Lot No.	Code	A content	B content
MAM-007	GC	A150501-1 B150619-1	LF	UDMA, Barium glass, Dimethacrylate, Stabilizer	UDMA, Bis-EMA, Barium glass, Dimethacrylate component, Dibenzoyl peroxide, Initiator, Butylated hydroxytoluene
PANAVIA V5	Kuraray Noritake	3T0002	V5	Bis-GMA, TEGDMA, MABM, Barium glass, FASG, Silica-based micro filler, Chemical polymerization initiators, Polymerization accelerators	Bis-GMA, MABM, Alumina micro filler, Photopolymerization catalyst, Polymerization accelerator, Coloring agent
ResiCem	Shofu	31546	RC	UDMA, TEGDMA, FASG, Initiator	UDMA, TEGDMA, Carboxylic acid monomer, 2-HEMA, FASG, Initiator
ESTECCEM	Tokuyama	A003B2	EC	Silica zirconia filler, Bis-GMA, TEGDMA, Bis-MPEPP	Silica zirconia filler, Bis-GMA, TEGDMA, Bis-MPEPP, Peroxide, Camphorquinone, and Other
RelyX TM Ultimate	3M ESPE	586732	RU	Methacrylate monomers, Radiopaque silanated fillers, Initiator components, Stabilizers and rheological additives	Methacrylate monomers, Radiopaque alkaline fillers, Initiator components, Stabilizers, Pigments, Rheological additives, Fluorescence dye, Dark polymerization activator for scotchbond universal adhesive

FASG : Fluoroaluminosilicate glass, MABM: Methacrylic acid-based monomer

1 kg の荷重で1分間圧接した。除荷後、ガラス板上より照射器 Optilux LCT (Kerr) を用い、上下面をそれぞれ60秒間、計120秒光照射し重合させたものを熱重量測定装置 (TG/DTA 6300, セイコーインスツル) の試料皿に移送し、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の条件で、 800°C で3時間加熱後、室温まで冷却し、その残存重量を測定した。この残存重量を熱負荷前の重量で除し、これに100をかけることによって無機フィラー含有量 (wt%) として算出した。なお、各群の試料数は3個とした。

2) 被膜厚さの測定

JIS T 6611¹⁵⁾ に準じて、 $50 \times 50 \times 5$ mm の市販並板ガラス (旭硝子) を2枚用意し、その間に接触表面積を約 200 mm^2 に規定するために直径16 mm 金属板および分離剤の代わりにアルミホイルを挟み込んだ厚さをマイクロメータ (MDE-25MJ, Mitsutoyo) を用いて測定した厚さを a, その後、練和したセメントを 0.1 ml 挟み込み、15 kg の荷重で10分間保持した後の厚さを b として、 $b-a$ により各セメントの被膜厚さを算出した。なお、各群の試料数は5個とした。

3) 吸水量の測定

各レジンセメントを JIS T 6611¹⁵⁾ に準じて、内径15 mm, 厚さ1 mm のモールド内に填入し、上下試料面をセルロイドストリップスで覆った。次いで、ガラス板で挟み1 kg の荷重で1分間圧接し、除荷後、複数回の照射ではなく、ガラス板上下面に円を描くようそれぞれ60秒間、計120秒光照射し重合させ24時間室温大気中で保管後、その上下面および側面を耐水研磨紙にて #1,000 まで研磨を施し、15分間超音波洗浄して試料を作製した。その後、試料は 37°C デシケーター内に22時間保管し、さらに 23°C のデシケーター内に移し2時間保管後、重量を秤量し、24時間で 0.1 mg 以下の質量減となることを確認した。その後、 37°C の水中に7日間保管し、水洗後、白色濾紙を用いて目視観察で水気がなくなるまで試料表面の付着水を除去し、空気中で15秒間よく振り、水から出してから1分後に秤量を行った。秤量後、水中保管後の恒量値ではなく水中保管前後の重量の差を算出し、体積あたりの吸水量を算出した。なお、各群の試料数は5個とした。

4) 表面硬さの測定

各レジンセメントを、内径9 mm, 厚さ4 mm のモールド内に填入し、上下試料面をセルロイドストリップスで覆い、ガラス板で挟み、1 kg の荷重で1分間圧接後、ガラス板上下面をそれぞれ60秒間、計120秒光照射し重合させた。試料を24時間室温大気中で保管後、その上下面および側面を耐水研磨紙にて #1,500 まで研磨を施し、15分間超音波洗浄したものを試料とした。その後、Micro hardness tester DMH-2 (松澤精機) を用いて、

荷重25 g, 荷荷時間30秒間の条件でヌープ硬さを計測した。なお、各群の試料数は3個とし、各試料につき3回ずつ計測し、その平均を算出した。

5) 三点曲げ試験

JIS T 6514¹⁶⁾ に準じて、 $2 \times 2 \times 25$ mm の金型枠内にレジンセメントを填入し、セルロイドストリップスで覆い、1 kg の荷重を加え、照射口が重なるように複数回照射するのではなく上面から60秒間光照射し、上下面および側面を耐水研磨紙にて #600 まで研磨したものを試料とし、小型卓上試験機 EZ test (島津製作所) を使用し、支点間距離20 mm, クロスヘッドスピード $1 \text{ mm}/\text{min}$ で試験を行った。なお、各群の試料数は7個とした。

6) 摩耗試験

(1) 3体摩耗試験

各レジンセメントを 10×7 mm, 厚さ5 mm のモールド内に填入し、上下を試料面とセルロイドストリップスで覆い、ガラス板で挟み、1 kg の荷重で1分間圧接後、ガラス板の上下面をそれぞれ60秒間、計120秒光照射し重合させた後、Nihei ら¹⁷⁾ の手順に準じて試料を円盤状のホイールに接着後 ACTA wear machine¹⁸⁾ (ACTA3, Willytec) に装着し、15N の荷重にて200,000回転負荷させた。その後、3D-scanner (Laserscan 3D Pro, Willytec) にて最大摩耗深さの測定を行った。なお、各群の試料数は9個とし、各試料につき3回ずつ計測し、その平均を算出した。

(2) 衝突摩耗試験

各レジンセメントを直径13 mm, 高さ3 mm のモールド内に填入し、上下を試料面とセルロイドストリップスで覆い、ガラス板で挟み、1 kg の荷重で1分間圧接後、ガラス板の上下面をそれぞれ60秒間、計120秒光照射し重合させたものを試料とし、試料をトレーレジンに包埋し、表面を耐水研磨紙にて #2,000 まで研磨を行った。その後、衝突摩耗試験機 (K655, 東京精密) に装着し、直径1.5 mm の半球状ダイヤモンドロッドをアンタゴニストにし、 37°C 水中で衝突荷重4 kg, 駆動距離を2 mm として10,000回負荷した後、レーザー顕微鏡 (VK-X250, キーエンス) にて最大摩耗深さを測定した。なお、各群の試料数は6個とし、各試料につき3回ずつ計測し、その平均を算出した。

7) 引張接着試験

被着体にはウシエナメル質, ウシ象牙質, セラミックスとして Vitablocs Mark II for CEREC / in Lab (Vita), ジルコニアとして YSZ (東ソー), 12%金銀パラジウム合金としてパラゼット 12n (YAMAKIN), および CAD/CAM 用ハイブリッドレジンブロックとして各レジンセメントと同じ業者のものを用いた。すなわち LF には CERA

SMART (GC), V5には KATANA AVENCIA Block (Kuraray Noritake), RCには SHOFU BLOCK HC (Shofu), ECには ESTELITE BLOCK (Tokuyama), RUには LAVA Ultimate (3M ESPE)とした。各被着体は耐水研磨紙で #600 まで研磨した後、業者指定の表面処理すなわちウシエナメル質には、LF:ジーシーエッチャント (GC) を用いて 10 秒間エッチングを行い、20 秒間の水洗と乾燥を行った後、G-プレミオ ボンド (GC) を 10 秒塗布し 5 秒乾燥 5 秒間光照射を行った。V5:K エッチャント (Kuraray Noritake) を用いて 10 秒間エッチングを行い、20 秒間水洗と乾燥を行った後、トゥースプライマー (Kuraray Noritake) を 20 秒間塗布し 5 秒乾燥を行った。RC:インパーバボンドエッチングゲル (Shofu) にて 15 秒間エッチングを行い 20 秒間の水洗と乾燥を行った後、レジセムプライマー A と B (Shofu) を等量混合し 20 秒間塗布し 5 秒乾燥を行った。EC:エステルリンク A と B (Tokuyama) を等量混合し 10 秒間塗布し 5 秒間乾燥を行った。RU:スコッチボンド™ ユニバーサルアドヒーズ (3M ESPE) を 20 秒間塗布し 5 秒間乾燥を行った。

ウシ象牙質には、LF:G-プレミオ ボンド (GC) を 10 秒間塗布し 5 秒間乾燥 10 秒間光照射を行った。V5:トゥース プライマー (Kuraray Noritake) を 20 秒間塗布し 5 秒間乾燥を行った。RC:レジセムプライマー A と B (Shofu) を等量混合し 20 秒間塗布し 5 秒間乾燥を行った。ECとRUではエナメル質と同様の処理を行った。セラミックスには、LF:G-マルチプライマー (GC) を 10 秒間塗布し 5 秒間乾燥を行った。V5:セラミックプライマー プラス (Kuraray Noritake) を 10 秒間塗布し 5 秒間乾燥を行った。RC:ポーセレンプライマー (Shofu) を 10 秒間塗布し、自然乾燥を行った。EC:ユニバーサルプライマー A と B (Tokuyama) を等量混合し 10 秒間塗布し 5 秒間乾燥を行った。RU:エナメル質と同様の処理を行った。

ジルコニアには、LF, V5, EC, RU はセラミックスと同様の処理を行い、RCには AZ プライマー (Shofu) を 10 秒間塗布し自然乾燥を行った。12%金銀パラジウム合金には、LF, V5, EC, RU はセラミックスと同様の処理を行い、RCにはメタルリンク (Shofu) を 10 秒間塗布し自然乾燥を行った。レジブロックには、すべてのセメントでセラミックスと同様の処理を行った。

次いで、被着面に直径 3 mm の穴を開けた Scotch メンディングテープ (810-1-12D, 3M) を貼り接着面積を規定した。円柱状のステンレス製接着子 (直径 5 mm, 高さ 10 mm, Tomy International) の金属メッシュ (約 0.3 mm 四方の格子状) 接着面にレジンセメント約 0.05 g を盛り、被着面に対して垂直に手圧で付き合わせ

て接着し、これら試料は 30 分間室温放置後、37°C 水中に 7 日間保管した。

保管後、小型卓上試験機 EZ test (島津製作所) を用いて、クロスヘッドスピード 1 mm/min で引張接着試験を行い、破断面の観察も行った。なお、各群の試料数は 5 個とした。

8) 表面観察

各セメント直径 15 mm, 厚さ 1 mm のモールド内に填入し、上下を試料面とセルロイドストリップスで覆い、ガラス板で挟み、1 kg の荷重で 1 分間圧接後、ガラス板の上下面をそれぞれ 60 秒間、計 120 秒光照射し重合させた。その後、試料を耐水研磨紙にて #4,000 まで研磨を行った後、Au-Pd 蒸着を行い、加速電圧 10 kV の条件で SU-70 (HITACHI) を使用し表面観察 (5,000 倍) を行った。

9) 統計処理

得られた値は、それぞれの平均値と標準偏差を求め、一元配置分散分析を行い、有意差が認められた場合にはさらに Post-Hoc Tukey multiple comparison tests の多重比較検定を行った。また、Pearson product-moment correlation coefficient にて各レジンセメントのフィラー含有量と被膜厚さ、表面硬さ、曲げ強さおよび各摩耗試験の摩耗量、さらに表面硬さと各摩耗試験の摩耗量との相関関係を分析した。

結 果

1) フィラー含有量の測定

フィラーの含有量は、LF が 58.2 wt% であり、他のすべてのセメント (V5: 59.6 wt%, RC: 61.9 wt%, EC: 71.9 wt%, RU: 63.4 wt%) より有意に低いフィラー含有量を示した ($p < 0.05$) (Fig. 1)。

2) 被膜厚さ

被膜厚さは LF が 8.7 μm , V5 が 10.3 μm , RC が 9.7 μm , EC が 16.0 μm , RU が 12.7 μm となり、LF は EC, RU および V5 に比べ有意に薄い被膜厚さであった ($p < 0.05$) (Fig. 2)。

3) 吸水量の測定

吸水量は、LF が $2.26 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{mm}^3$ であり、V5 ($0.14 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{mm}^3$), RC ($0.83 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{mm}^3$), EC ($0.12 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{mm}^3$) と比較し、有意に高い吸水量であった ($p < 0.05$) が、RU ($2.33 \times 10^{-2} \mu\text{g}/\text{mm}^3$) とは有意差は認められなかった ($p > 0.05$) (Fig. 3)。

4) 表面硬さの測定

表面硬さは、LF のヌーブ硬さ (HK) が 553.4 で、EC (HK: 738.9) と RU (HK: 638.9) と比較して、有意に低い値であったが ($p < 0.05$), V5 (HK: 447.6) と比較して、有意に高い表面硬さであった ($p < 0.05$)。また、

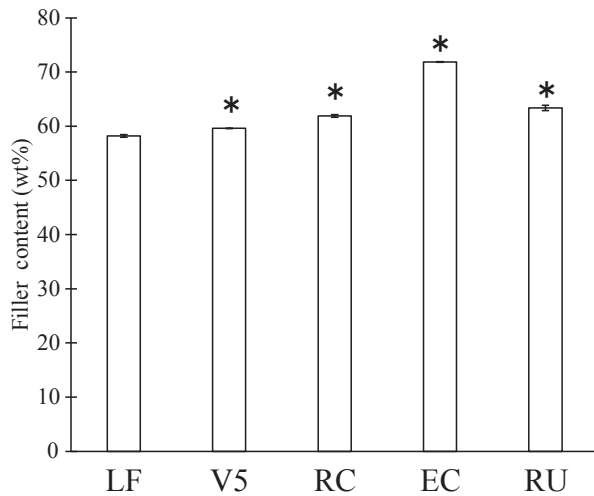


Fig. 1 Filler contents of each resin-based luting agent
Significantly different from LF (*: $p < 0.05$)

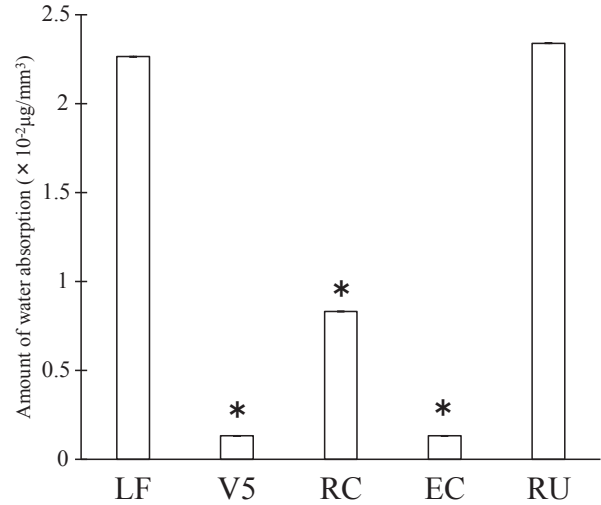


Fig. 3 Amount of water absorption of each resin-based luting agent
Significantly different from LF (*: $p < 0.05$)

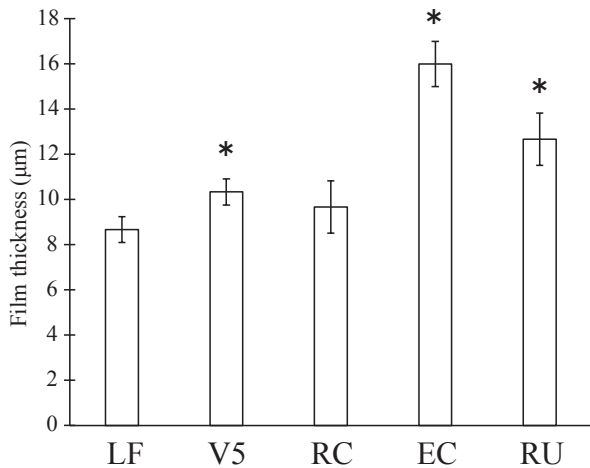


Fig. 2 Film thickness of each resin-based luting agent
Significantly different from LF (*: $p < 0.05$)

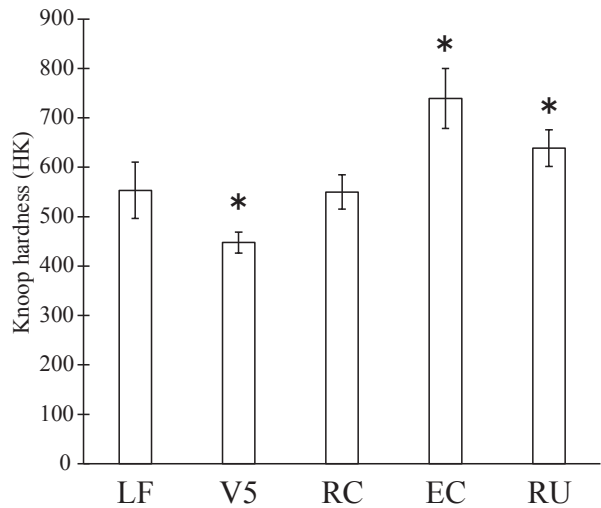


Fig. 4 Surface hardness of each resin-based luting agent
Significantly different from LF (*: $p < 0.05$)

RC (HK: 549.9) とは有意差は認められなかった ($p > 0.05$) (Fig. 4).

5) 三点曲げ試験

曲げ強さは、LFが96.8 MPaであり、他のセメント (V5: 76 MPa, RC: 86.5 MPa, EC: 124.4 MPa, RU: 72.2 MPa) との有意差は認められなかった ($p > 0.05$) (Fig. 5).

6) 摩耗試験

3体摩耗試験では、LFは26.9 μm であり、V5 (36.6 μm) および RC (34.6 μm) と比較して、有意に摩耗量が低かったが ($p < 0.05$), EC (26.1 μm), RU (28.5 μm) とは有意差は認められなかった ($p > 0.05$) (Fig. 6).

衝突摩耗試験では、LFは10.3 μm であり、他のすべてのセメントと比較して有意に摩耗量が低かった ($p < 0.05$) (Fig. 6).

7) 引張接着試験

エナメル質の接着強さは、LFが17.2 MPaであり、V5 (24.9 MPa) と比較して、有意に低い接着強さであったが ($p < 0.05$), その他のセメントとは有意差は認められなかった ($p > 0.05$). 象牙質の接着強さは、LFが22.9 MPaであり、RC (11.1 MPa) と比較して有意に高い接着強さであったが ($p < 0.05$), その他のセメントとは有意差は認められなかった ($p > 0.05$). セラミックスの接着強さは、LFが21.6 MPaであり、EC (9.3 MPa) および RU (3.0 MPa) と比較して、有意に高い接着強さであったが ($p < 0.05$), その他のセメントとは有意差は認められなかった ($p > 0.05$). ジルコニアの接着強さは LFが14.6 MPaであり、RC (9.7 MPa), EC (4.3

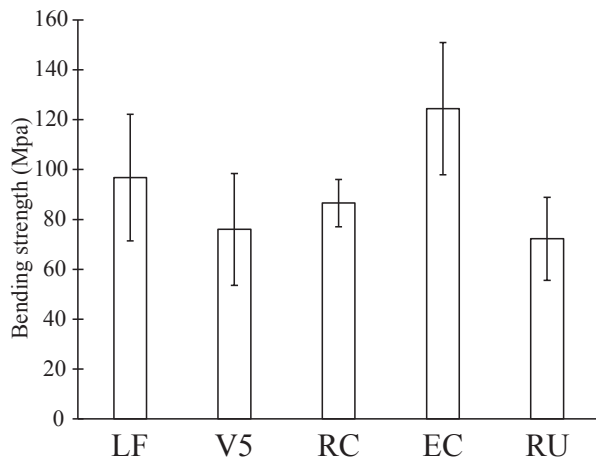


Fig. 5 Bending strength of each resin-based luting agent
No groups showed a significant difference from LF ($p > 0.05$)

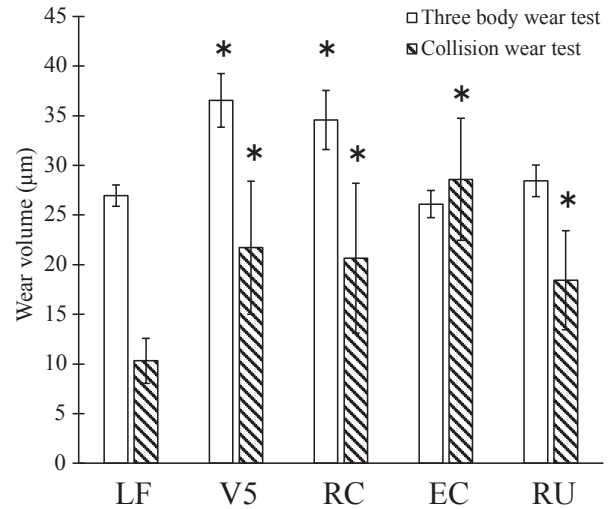


Fig. 6 Wear volume of each resin-based luting agent
Significantly different from LF (* : $p < 0.05$)

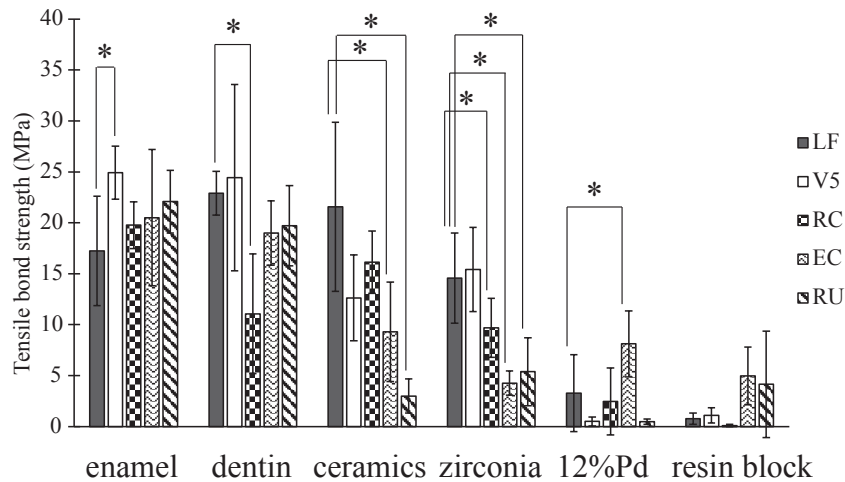


Fig. 7 Tensile bond strength of each resin-based luting agent to enamel, dentin, and each dental material
Significantly different from LF (* : $p < 0.05$)

MPa) および RU (5.4 MPa) と比較して、有意に高い接着強さであったが ($p < 0.05$), V5 (15.4 MPa) とは有意差はなかった ($p > 0.05$). 12%金銀パラジウム合金の接着強さは、LFが3.3 MPaであり、EC (8.1 MPa) と比較して、有意に低い接着強さであったが ($p < 0.05$), 他のセメントとの有意差は認められなかった ($p > 0.05$). レジンブロックの接着強さは、ECが4.9 MPaで最大であったが、すべてのセメント間に有意差は認められなかった ($p > 0.05$) (Fig. 7).

また、各引張接着試験後の破断面の状態を、セメント内での破壊を凝集破壊、被着体とセメント界面での破壊を界面破壊、その両方の破壊様式をもつものを混合破壊

とし、接着強さが上昇するにつれて混合破壊および凝集破壊の割合が増加した (Fig. 8).

8) 表面観察

それぞれのセメントの電子顕微鏡像を Fig. 9 に示す。セメントにより、大小さまざまなフィラー構造が認められた。LFではフィラー粒径が300 nmほどの均一なフィラー分布が認められ、V5ではフィラー粒径5 μmほどの大きなフィラーと500 nmほどの小さなフィラーの混在を認め、RCではフィラー粒径1~2 μmほどの均一なフィラーの分布を認め、ECではフィラー粒径3~4 μmほどの大きなフィラーと100~200 nmほどの小さなフィラーの混在を認め、RUではフィラー粒径5~8

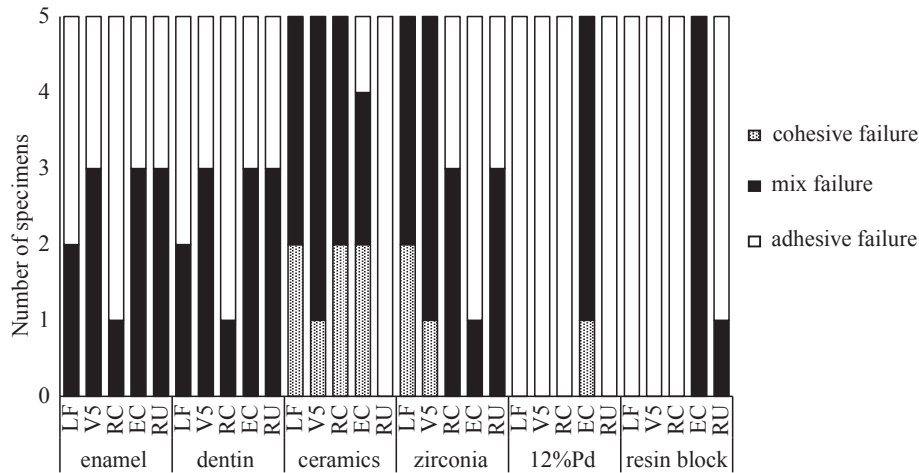


Fig. 8 Mode of surface fracture after tensile bond test

The failure modes : cohesive failure in the resin cement, adhesive failure between the adherend and resin cement, mixed failure with a combination of cohesive and adhesive failures.

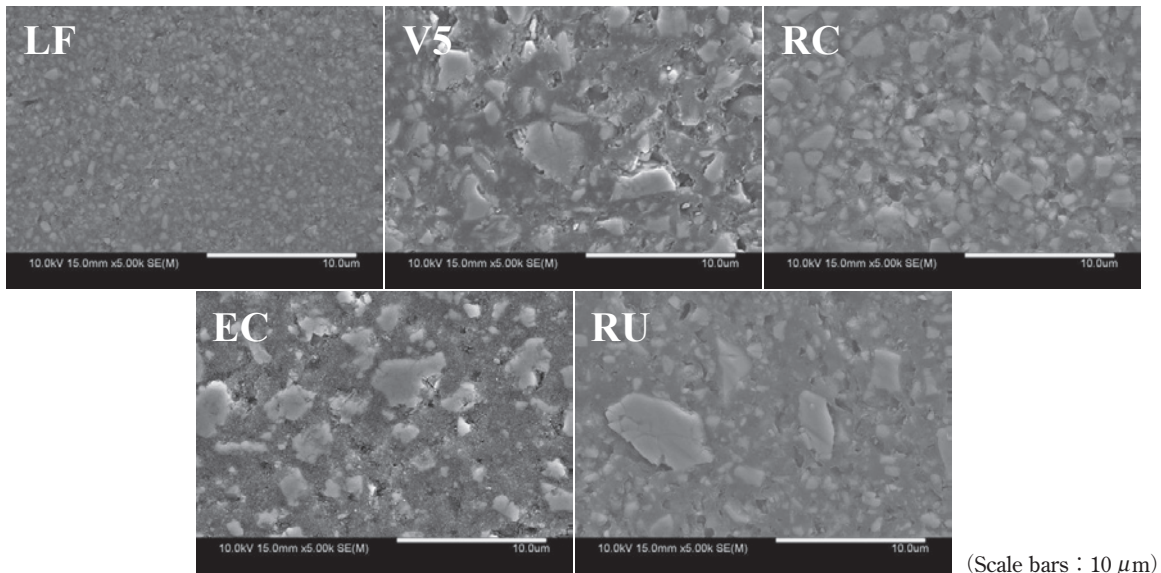


Fig. 9 SEM images of each resin-based cement (x 5,000)

(Scale bars : 10 μm)

μmほどの大きなフィラーと500～1,000 nmほどの小さなフィラーの混在を認めた。

9) 相関関係

フィラー含有量と被膜厚さ、表面硬さ、曲げ強さ、3体摩耗試験および衝突摩耗試験の相関分析結果と、表面硬さと曲げ強さ、3体摩耗試験、および衝突摩耗試験の相関分析結果をTable 2に示す。フィラー含有量と被膜厚さ ($r=0.92$)、表面硬さ ($r=0.84$) では高い有意な正の相関関係が認められた。また、表面硬さと曲げ強さ ($r=0.49$) では中等度の有意な正の相関関係が認められ、表面硬さと3体摩耗試験 ($r=-0.63$) では、中等度の有意な負の相関関係が認められた。

考 察

合着および接着用セメントとしてリン酸亜鉛セメント、ポリカルボキシレートセメント、ガラスイオノマーセメント、レジンセメントが使用されている。しかし、リン酸亜鉛セメントは歯質に対する接着性がなく、リン酸を含むことによりpH値が低く硬化初期に歯質に対して刺激を起こすことがある。ポリカルボキシレートセメントは歯質に対する刺激は少ないが、機械的強さが低いいため長期間口腔内に修復物を保持させる点では信頼性に欠ける。ガラスイオノマーセメントは、ポリカルボン酸とフルオロアルミノシリケートガラス粉末とを水

Table 2 Pearson correlation coefficient

	Film thickness	Knoop hardness	Bending strength	Three body wear test	Collision wear test
Filler contents	0.92* ($p < 0.01$)	0.84* ($p < 0.01$)	0.46 ($p = 0.09$)	-0.4 ($p = 0.14$)	0.43 ($p = 0.11$)
Knoop hardness			0.49* ($p < 0.01$)	-0.63* ($p < 0.01$)	0.24 ($p = 0.11$)

*significant difference

の存在下で反応させ硬化させて使用する歯科用セメントであり、生体に対する親和性がきわめて良好であるが、レジンセメントと比較して曲げ強さが低く、脆い性質があるなど¹⁹⁾の理由から、現在はレジンセメントが一般的に使用されている。接着に用いるセメントにはセメントと被着体との接着強さが求められるのは当然ではあるが、CAD/CAM セラミックス修復などが普及し内側性窩洞の合着後にセメントラインに咬合圧が加わることが考えられる。今回、われわれは近年増加傾向にあるメタルフリー修復時に問題となっていた修復物と歯質間のセメントラインの摩耗²⁰⁾に着目し、レジンセメントの特性について検討した。

基本的なセメントの性能評価として被膜厚さ、フィラー含有量、吸水量、表面硬さ、3点曲げ強さ、摩耗量および接着強さを評価した。その結果、フィラー含有量と被膜厚さとの関係は $r = 0.92$ ($p < 0.01$)と、高い正の相関を認めたため、従来の報告^{21~23)}にあるフィラー含有量の増加により被膜厚さが厚くなることと同様な結果が得られた。新規レジンセメントのMAM-007 (LF)では、フィラー含有量が他のセメントと比較して有意に低く有機成分が多いことから、吸水量が高くなったと考えられる^{24,25)}。しかし、フィラー含有量が有意に低かったにもかかわらず、LFの表面硬さは他のすべてのセメントよりも有意に低い値ではなかった。また、3点曲げ試験では他のすべてのセメントと有意差が認められなかった。これまでの研究では、レジンセメントの強さに関してフィラー含有量が増加するにつれて、セメント自体の強さが増加するという報告^{11,26,27)}が一般的であったが、今回の結果からセメントの強さが必ずしもフィラー含有量に依存しない可能性が考えられる。

本研究において最も注目した「摩耗性」については、コンポジットレジン材料を頻用する歯科治療において、耐摩耗性の向上は常に研究課題であり、1960年代にBowen²⁸⁾によってコンポジットレジンが開発されて以来、様々な取り組みが行われてきた。近年、CAD/CAM冠用レジンブロックの機械的性質の向上は周知のことであるが、これらはナノオーダーのフィラーを配合しているものが多い^{29,30)}。また、コンポジットレジンにおいても、ナノサイズのフィラーを配合したナノコンポジット³¹⁾

がフィラー脱落によるマトリックスレジンの露出を最小限にすることで耐摩耗性に優れ^{13,32~34)}、フィラー粒径が細かいことによりコンポジットレジン自体の透過性が上昇し、より審美的な修復処置が可能との報告もある³⁵⁾。摩耗形態はそのメカニズムから主に摩擦面の微小凸部同士の凝着とせん断によって起こる凝着摩耗 (Adhesive wear)、硬い固体表面凸部が軟らかい相手面を掘り起こしたり、削り取るような摩耗形態をとるアブレイシブ摩耗 (Abrasive wear)、摩擦の繰返しによる表面の疲労破壊に起因して摩耗粒子が形成される疲労摩耗 (Fatigue wear) および、化学反応層が表面上に形成される場合、その層が対合歯の接触によって掻き取られる化学摩耗 (Chemical wear)、または腐食摩耗 (Corrosive wear) の四つに大別される^{36,37)}。そのため、摩耗には複数の要因が複雑に関与するとともに、評価方法によってもその挙動が異なることも指摘されている^{38~43)}。

今回、セメントの疲労摩耗を観察するために衝突摩耗試験機を使用し、また、アブレイシブ摩耗を観察するためにACTA wear machineを使用し、異なる2種の試験法⁴⁴⁾にて行った。衝突摩耗試験ではLFがすべてのセメントと比較し有意に低い摩耗量であり、3体摩耗試験ではフィラー含有量が高かったEC, RUとは有意差は認められなかったものの、V5, RCと比較すると有意に低い摩耗量であった。これは、フィラー粒径が小さいものが低い摩耗量である^{12~14)}という報告からも、LFに配合されているフィラーが300 nmオーダーであり、他のセメントと比較して小さなフィラーを均一に含有していることから、低い摩耗量を示したと考えられる。また、各摩耗試験とフィラー含有量および表面硬さについての相関性は、3体摩耗試験で表面硬さとの間に負の相関性が認められたが、その他については相関性を認めなかった。これは本研究で、LFのデータが最もフィラー含有量が低いにもかかわらず、摩耗量が低かったことに起因して相関性が認めなかったと思われる。一方で、本研究におけるフィラー含有量と表面硬さとの関係は $r = 0.84$ ($p < 0.01$)と高正の相関を示し、表面硬さと曲げ強さでは $r = 0.49$ ($p < 0.01$)と中等度の正の相関を示したため、従来のフィラー含有量とセメント強さの相関性を肯定する結果が認められた^{11,26,27)}。しかし、「摩耗性」と

いうところに着目すると、近年のフィラー充填技術の発展に伴い、フィラー含有量が高くなってもフィラー粒径やフィラーの配合状態を変化させることにより、セメントの性能を向上させることが可能と示唆された。

また、接着強さは各社指定の接着操作にて行った結果、LFにおいて他のレジンセメントと同程度の強さを確認した。今回使用した5種類のセメントは、セルフアドヒーズタイプのセメントではないため、接着に関してはプライマーの要素が強いことが予想されるが、セメント自体の強さがなければ、接着強さも得られ難いと考えられる。

結 論

ナノオーダーのフィラーを均一に配合したレジンセメントの基礎的な物理的性質、機械的性質、および接着性を検討した結果、新規レジンセメントはセメントの基本性質が他のセメントと比較し同等の性質を有し摩耗量が少ないことから、臨床での使用で有効であることが示唆された。

文 献

- 1) 河野正司, 植木一範. 寝たきり高齢者を対象とした口腔内光印象法と3Dプリンターを用いた義歯製作法の開発. 明倫短期大学紀要 2015; 18: 60-64.
- 2) 大木明子, 鈴木哲也, 高橋英和. デジタル技術を用いた先端歯科技工の現状. 日歯理工誌 2016; 35: 1-5.
- 3) Leinfelder KF, Isenberg BP, Essig ME. A new method for generating ceramic restorations: a CAD-CAM system. J Am Dent Assoc 1989; 118: 703-707.
- 4) Krejci I, Lutz F, Reimer M. Wear of CAD/CAM ceramic inlays: Restorations, opposing cusps, and luting cements. Quintessence Int 1994; 25: 199-207.
- 5) Shinkai K, Suzuki S, Leinfelder KF. Effect of gap dimension on wear resistance of luting agents. Am J Dent 1995; 8: 149-151.
- 6) 中村光夫, 中林宣男. 4-META系接着性レジンセメントの試作. 歯材器 1983; 2: 368-374.
- 7) 中村光夫, 阿部義人, 中林宣男. 歯質・歯科用合金・ポーセレンに接着するボンディングライナーの試作 TMPT フィラー/MMA系レジンセメントへの応用. 歯材器 1984; 3: 250-255.
- 8) 北野忠則. 各種ベース材および支台築造材に対する接着性セメントの接着強さについて. 歯材器 1988; 7 (3): 488-502.
- 9) 藤井弁次, 成川公一. 合着用セメントの歴史と現状. 接着歯学 1995; 13 (2): 111-117.
- 10) Braem M, Finger W, Van Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G. Mechanical properties and filler fraction of dental composites. Dent Mater 1989; 5: 346-349.
- 11) Torii Y, Itou K, Itota T, Hama K, Konishi N, Nagamine M, et al. Influence of Filler Content and Gap Dimension on Wear Resistance of Resin Composite Luting Cements around a CAD/CAM Ceramic Inlay Restoration. Dent Mater J 1999; 18: 453-461.
- 12) Shinkai K, Suzuki S, Katoh Y. Effect of filler size on wear resistance of resin cement. Odontology 2001; 89: 41-44.
- 13) 坪田圭司, 角野奈津, 山路 歩, 高見澤俊樹, 大藤竜樹, 黒川弘康ほか. 臼歯部用コンポジットレジンの wear および曲げ特性. 日歯保存誌 2013; 56: 169-177.
- 14) Osiewicz MA, Werner A, Pytko-Polonczyk J, Roeters FJ, Kleverlaan CJ. Contact- and contact-free wear between various resin composites. Dent Mater 2014; 31: 134-140.
- 15) JIS T 6611-2013. 歯科用レジンセメント. 日本規格協会.
- 16) JIS T 6514-2013. 歯科修復用及び支台築造用コンポジットレジン. 日本規格協会.
- 17) Nihei T, Dabanoglu A, Teranaka T, Kurata S, Ohashi K, Kondo Y, et al. Three-body-wear resistance of the experimental composites containing filler treated with hydrophobic silane coupling agents. Dent Mater 2008; 24: 760-764.
- 18) De Gee AJ, Pallav P. Occlusal wear simulation with the ACTA wear machine. J Dent 1994; 22 (Suppl 1): S21-27.
- 19) 中島 裕, 西山典宏, 宮崎 隆, 米山隆之. スタンダード歯科理工学—生体材料と歯科材料—. 第6版: 学建書院; 2016. 245-261.
- 20) 林 美加子, 椿本祐子, 竹重文雄, 岩見行見, 江原 篤, 山田朋美ほか. セラミックインレーの *in vitro* 辺縁劣化試験の確立—レジンセメント幅が辺縁劣化に及ぼす影響—. 日歯保存誌 2004; 47: 1-8.
- 21) 濱 和洋, 佐野 崇, 蒲生吉平, 今濱俊博, 宇治郷好彦, 内海誠司ほか. コンポジットレジンセメントの物理的性質に及ぼすフィラー含有量の影響. 日歯保存誌 1992; 35: 1018-1025.
- 22) Inokoshi S, Willems G, Van Meerbeek B, Lambrechts P, Braem M, Vanherle G. Dual-cure luting composites: Part I: Filler particle distribution. J Oral Rehabil 1993; 20: 133-146.
- 23) Van Meerbeek B, Inokoshi S, Davidson CL, De Gee AJ, Lambrechts P, Braem M, et al. Dual cure luting composites—Part II: Clinically related properties. J Oral Rehabil 1994; 21: 57-66.
- 24) Hashimoto M, Ohno H, Kaga M, Endo K, Sano H, Oguchi H. Resin-tooth adhesive interfaces after long-term function. Am J Dent 2001; 14: 211-215.
- 25) Munck J, Van Meerbeek B, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Suzuki K, et al. Four-year water degradation of total-etch adhesives bonded to dentin. J Dent Res 2003; 82: 136-140.
- 26) 久保至誠, 内藤みゆき, 横田広彰, 大澤雅博, 松元 仁. コンポジットレジンの摩耗に関する研究 第3報 各種コンポジットレジンの二体摩耗試験における摩耗特性. 日歯保存誌 1996; 39: 492-502.
- 27) Condon JR, Ferracane JL. *In vitro* wear of composite with varied cure, filler level, and filler treatment. J Dent Res 1997; 76: 1405-1411.
- 28) Bowen RL. Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations. J Am Dent Assoc 1963; 66: 57-64.
- 29) 二瓶智太郎. コンポジットレジンのナノフィラー・テクノ

- ロジー. 日歯理工誌 2015 ; 34 : 5-8.
- 30) 宇野 滋, 阿保備子, 山田敏元. 保険適用 CAD/CAM 冠用レジンブロックの SEM 観察. 接着歯学 2015 ; 33 : 83-88.
- 31) Ferracane JL. Resin composite—state of the art. Dent Mater 2011 ; 27 : 29-38.
- 32) Ernst CP, Brandenbusch M, Meyer G, Canbek K, Gottschalk F, Willershausen B. Two-year clinical performance of a nanofiller vs a fine-particle hybrid resin composite. Clin Oral Investig 2006 ; 10 : 119-125.
- 33) Palaniappan S, Bharadwaj D, Mattar DL, Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P. Three-year randomized clinical trial to evaluate the clinical performance and wear of a nanocomposite versus a hybrid composite. Dent Mater 2009 ; 25 : 1302-1314.
- 34) Palaniappan S, Bharadwaj D, Mattar DL, Peumans M, Van Meerbeek B, Lambrechts P. Nanofilled and microhybrid composite restorations : Five-year clinical wear performances. Dent Mater 2011 ; 27 : 692-700.
- 35) Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. J Am Dent Assoc 2003 ; 134 : 1382-1390.
- 36) Mair LH, Stolarski TA, Vowles RW, Lloyd CH. Wear : mechanisms, manifestations and measurement. Report of a workshop. J Dent 1996 ; 24 ; 141-148.
- 37) 森 健太郎, 高見澤俊樹, 大塚詠一朗, 遠藤 肇, 前田 徹, 山路 歩ほか. ナノフィラーを応用したコンポジットレジンの wear 挙動. 日歯保存誌 2011 ; 54 : 121-130.
- 38) Heintze SD, Zappini G, Rousson V. Wear of ten dental restorative materials in five wear simulators—results of a round robin test. Dent Mater 2005 ; 21 : 304-317.
- 39) Lambrechts P, Debels E, Van Landuyt K, Peumans M, Van Meerbeek B. How to simulate wear? Overview of existing methods. Dent Mater 2006 ; 22 : 693-701.
- 40) Heintze SD. How to qualify and validate wear simulation devices and methods. Dent Mater 2006 ; 22 : 712-734.
- 41) Johnsen GF, Taxt-Lamolle SF, Haugen HJ. Wear model simulating clinical abrasion on composite filling materials. Dent Mater J 2011 ; 30 : 739-748.
- 42) Finlay N, Hahnel S, Dowling AH, Fleming GJ. The *in vitro* wear behavior of experimental resin-based composites derived from a commercial formulation. Dent Mater 2013 ; 29 : 365-374.
- 43) Caracostea A, Morar N, Florea A, Soanca A, Badea ME. Two-body wear simulation influence on some direct and indirect dental resin biocomposites - A qualitative analysis. Acta Bioeng Biomech 2016 ; 18 : 61-72.
- 44) Pelka M, Ebert J, Schneider H, Krämer N, Petschelt A. Comparison of two- and three-body wear of glass-ionomers and composites. Eur J Oral Sci 1996 ; 104 : 132-137.