

論文内容の要旨

歯の欠損部の治療には、強度や耐久性、加工性に優れる金属材料が長らく使用されてきた。日本では、物性・操作性・経済性が優れる歯科用金銀パラジウム合金の修復物が保険治療として広く普及している。しかし、貴金属材料に対しては、近年の貴金属価格の高騰、審美性が低い、金属アレルギー患者へ使用できないなどのネガティブな一面も有する。このような背景から、2014年に無機フィラーと歯科用樹脂を混合・重合硬化したコンポジットレジン製のブロック（以下、レジンブロック）を加工して作製した修復物を用いる治療が保険収載された。本治療法では、レジンブロックをコンピュータ支援設計/コンピュータ支援製造（computer-aided design/computer-aided manufacturing（以下、CAD/CAM））システムを活用して切削法で加工した歯冠形状の修復物を用いる。そのため、このレジンブロックから作製した修復物はCAD/CAM冠という名称で普及している。2014年の保険収載時の適用部位は小臼歯のみであったが、2017年に下顎第一大臼歯、2020年に上顎第一大臼歯および前歯が保険収載されるなど適用範囲は拡大している。また、CAD/CAM冠のようにデジタル技術を用いた治療は少子高齢化による将来の人手不足が懸念される日本において重要となる。従来のコンポジットレジン製の修復物の作製は歯科技工士の手作業で行われてきた。そのため、歯科技工士の減少や熟練の歯科技工士から若手への技術継承などを課題として抱えていた。その課題に対し、デジタル技術を活用することで作業を効率化でき、また人手不足を補うことができる。さらに、修復物を機械による切削加工で作製するため、作業者の熟練度による品質の差が減少し、一定以上の品質の修復物を提供可能となる。このようにCAD/CAM冠が保険適用となった社会的意義は非常に大きい。新しい治療のためトラブルも発生している。それは支台となる歯からのCAD/CAM冠の脱離である。CAD/CAM冠は、無機フィラー、歯科用樹脂、重合開始剤などを混合したコンポジットレジン材料であるレジンセメントと呼ばれる歯科用接着剤で支台歯に固定する。しかし、レジンセメントの接着力が弱い場合には、咀嚼などの咬合時に脱離が発生する。CAD/CAM冠の場合、この支台歯からの脱離が他の材料で作製した修復物よりも起こりやすいことが課題とされている。

今回、この課題を解決するため、レジンセメントに配合する無機フィラーの種類と接着性の関連性を研究した。様々な材質、形状の無機フィラーを検討した結果、小廣らによって開発されたZrO₂ MARIMO sphere をレジンセメントに配合することでレジンブロックへの接着力が大幅に向上することを見出した。さらに、従来のZrO₂粒子と比較して、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントは光透過性が高いことが認められた。これらの現象がZrO₂ MARIMO sphere のユニークなナノ凹凸表面と非常に大きな表面積を持つマイクロ/メソポーラス構造に起因していることを明らかにした。また、本研究によって得られた知見を基にCAD/CAM冠用レジンセメントとして「KZR-CAD マリモセメント LC」を実用化した。本論文ではこれらの内容を5章にまとめた。

第1章 序論

CAD/CAM冠の背景や歯科用コンポジットレジン材料の構成や特徴をまとめた。さらに、本研究での主題となるZrO₂ MARIMO sphereの詳細を述べた。

第2章 歯科用接着剤の物理特性に無機フィラーのナノ構造が及ぼす影響

ZrO₂ MARIMO sphere, non-porous spherical SiO₂ particle, porous spherical SiO₂ particle, irregularly shaped glass particle, または irregularly shaped ZrO₂ particle と、UDMA, TEGDMA, CQ, DMAEMA, SiO₂ ナノ粒子を混合したレジンセメントについて、硬化深度、レジンブロックに対する引張接着強さ・せん断接着強さ、曲げ強さ、弾性率を比較した。ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントの硬化深度は、irregularly shaped ZrO₂ particle を除く従来の無機フィラーを配合したレジンセメ

ントの硬化深度よりも低かった。しかし、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントのレジブロックに対する引張接着強さは、他の無機フィラーを配合したレジンセメントよりも高い値を示した。レジブロックに対するせん断接着強さについて、irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したレジンセメントを除く全ての試料でレジブロックが破壊し、レジンセメントとしての正確な比較は行えなかった。そこで、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントの引張接着強さが高いという結果より、その硬化体の曲げ強さや弾性率も高いと考えた。しかし、予想外なことに、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したレジンセメントの硬化体の曲げ強さと弾性率は、irregularly shaped ZrO₂ particle を除く従来の無機フィラーを配合したレジンセメントよりも著しく低かった。この結果は、レジンセメント中の ZrO₂ MARIMO sphere が光重合時に効果的に光を分散させ、レジンセメントとレジブロックの間に適度に柔軟な接着層が形成されたことを示唆している。この柔軟な接着層が引張接着試験時の応力集中を緩和し、高い引張接着強さに寄与したと結論付けた。

第3章 球体多孔質 ZrO₂ 粒子の細孔と歯科用コンポジットレジンの高い光透過性の関連性

ZrO₂ MARIMO sphere を空気中で 200, 300, および 400°C で 1 時間焼成し、比表面積や細孔容積などが異なる粒子を作製した。以降、それぞれ 200-ZrO₂ MARIMO, 300-ZrO₂ MARIMO, 400-ZrO₂ MARIMO と称する。ZrO₂ MARIMO, 200-ZrO₂ MARIMO, 300-ZrO₂ MARIMO, 400-ZrO₂ MARIMO, non-porous spherical SiO₂ particle, または irregularly shaped ZrO₂ particle と、UDMA, TEGDMA, CQ, DMAEMA の混合物へ光照射し、円盤状のコンポジットレジン試験体を作製した。コンポジットレジンの光透過率、X 線造影性、および無機フィラーの粉末 X 線回折を測定した。熱処理していない ZrO₂ MARIMO sphere を配合したコンポジットレジン、irregularly shaped ZrO₂ particle を配合したコンポジットレジンよりも高い光透過率を示した。しかし、ZrO₂ MARIMO sphere の焼成温度の上昇に従い光透過率は低下した。さらに、焼成によっても ZrO₂ MARIMO sphere の外観は変化しないが、マイクロ孔が崩壊し、比表面積が大幅に減少することを確認した。この事実から、焼成した ZrO₂ MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンの光透過性はマイクロ孔の特性の影響を受けると推察できる。また、ZrO₂ MARIMO sphere の X 線回折パターンのピーク幅が焼成温度の上昇と共に減少した。このことは、ZrO₂ MARIMO sphere の結晶子サイズが焼成とともに増大したことを示している。

さらに、ZrO₂ MARIMO sphere を配合したコンポジットレジンの X 線造影性は、non-porous spherical SiO₂ particle を配合したコンポジットレジンの X 線造影性よりもはるかに高く、irregularly shaped ZrO₂ particle よりも僅かに低い程度であった。焼成後も X 線造影性はほとんど変化しなかった。このように、ZrO₂ MARIMO sphere を無機フィラーとして配合し、高い光透過率と X 線造影性を両立したコンポジットレジンを作製することに成功した。

第4章 研究成果の実用化

これまでの研究結果を基にして実用化に至った「KZR-CAD マリモセメント LC」の背景と材料特性を述べた。第2章の研究結果と同様に「KZR-CAD マリモセメント LC」はレジブロックに対して高い接着性を有し、その硬化体は高い柔軟性を示した。

第5章 総括

第1章から第4章までの研究内容を総括としてまとめた。本研究では、支台歯からの脱離が起こりやすいとされている CAD/CAM 冠に使用するレジンセメントの接着力向上に繋がる手法として、ZrO₂ MARIMO sphere の配合が効果的であることを明らかにした。そして、ZrO₂ MARIMO sphere を配合した歯科製品として「KZR-CAD マリモセメント LC」を実用化した。「KZR-CAD マリモセメント LC」に限らず、本研究で得られた研究成果は今後の歯科材料の開発にとって非常に重要であり、社会的意義は大きい。さらに、歯科関係に留まらず、様々な業界への展開が可能な研究であると言える。