

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12602

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26893072

研究課題名(和文)成形修復用グラスアイオノマーセメントの表面強化用塗布材の開発と強化機構の解明

研究課題名(英文)Effect of immersion in calcium solution on surface hardness of restorative glass ionomer cements

研究代表者

塩沢 真穂 (Shiozawa, Maho)

東京医科歯科大学・歯学部附属病院・医員

研究者番号：60735679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、成形修復用グラスアイオノマーセメント(GIC)の硬化初期における機械的性質改善のための表面強化用塗布材の開発と強化機構の解明を目指し、カルシウム溶液に浸漬したGIC表面のビッカース硬さの測定と表面分析を行った。

高濃度塩化カルシウム水溶液への短時間浸漬により、GICの表面硬さは顕著に増加した。表面分析の結果から、溶液中のカルシウムイオンがGIC表面のマトリックス中に存在する未反応のカルボキシル基と結合することが示唆され、その結果表面硬さが増加したと推測された。以上から、高濃度塩化カルシウム水溶液への短時間浸漬が修復用GICの硬化初期の機械的性質の改善に有効であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The effect of short-term immersion in calcium solution on the surface hardness of the restorative glass ionomer cements (GICs) was investigated. Vickers hardness of the GICs surfaces after immersion in the calcium chloride solution increased compared with that after immersion in deionized water. Ca was detected on the immersed GICs surfaces by XPS analysis. Ca was suggested to make chemical bond with the carboxyl group of the polyacrylic acid. Immersion of GICs in calcium chloride solution at the early stage of setting was considered to enhance the formation of the polyacid salt matrix; as a result, the surface hardness increased.

研究分野：歯科理工学

キーワード：グラスアイオノマーセメント 塩化カルシウム ビッカース硬さ

## 1. 研究開始当初の背景

グラスアイオノマーセメント(GIC)は、生体親和性や歯質接着性などの利点から、歯科で幅広く使用されている材料である。充填時に特別な器具を必要とせず、フッ素による抗う蝕作用も期待できることから、訪問診療の現場や開発途上国などの十分に設備の整っていない地域での成形修復用材料として特に需要が高まっている。しかしながら、コンポジットレジンなどと比較して硬化初期の機械的性質が十分でなく、長期耐久性に劣ることが臨床で問題となっている。

これまでの報告で、GICの表面硬さが水中浸漬6か月後以降減少することが明らかになった。一方、唾液中に4か月間浸漬したGICの表面硬さが増加したという報告があり、この増加には唾液中のカルシウムおよびリン酸が関係していると考えられている。そこから着想を得て、充填後のGICを塩化カルシウム溶液に浸漬し、表面硬さの測定を行ったところ、塩化カルシウム溶液に浸漬したGICの表面硬さは有意に増加した。表面分析から、溶液中のカルシウムイオンがセメントマトリックス中に存在する未反応のカルボキシル基と結合し、表面硬さの増加を引き起こしたと考えられた。

これらの結果から、硬化後のGICをカルシウム溶液で処理することは硬化初期の機械的性質の改善に有効であることが明らかになった。本方法はGIC表面に塩化カルシウム溶液を作用させるという極めてシンプルな方法で表面硬度を上昇させることができ、初期強度が不十分というGICの欠点を克服する方法として、臨床的に十分意義のあるものと考えられる。

しかし、これまでの塩化カルシウム溶液による表面強化では、溶液浸漬時間が長く、口腔内に充填したGICに作用させるには短時間の処置で効果を発揮する方法を見いだす必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究は、成形修復用GICの硬化初期における機械的性質を改善するための表面強化用塗布材の開発と強化機構の解明を目指し、カルシウム溶液に浸漬したGIC試料表面のビッカース硬さの測定と表面分析を行うことを目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1)材料および浸漬溶液

材料には修復用従来型GICのFuji IX GP (FIX, ジーシー)と修復用レジン添加型GICのFuji IILC (FTL, ジーシー)を使用した。

浸漬溶液には濃度42.7 wt% (20°Cでの飽和量)に調整した塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>, 試薬特級, 和光)水溶液と濃度5 wt% (20°Cでの飽和量)に調整したDL-乳酸カルシウム五水和物((CH<sub>3</sub>CHOHCOO)<sub>2</sub>Ca·5H<sub>2</sub>O, 和光一級, 和光)水溶液を使用した。

### (2)塩化カルシウム水溶液浸漬の影響

#### 表面硬さ

内径5 mm, 深さ2 mmの亚克力製の窩洞にメーカー指定の粉液比にて練和したGICを充填し、ストリップスを介して圧接後、従来型GICのFIXについては37°Cの恒温器内で1時間硬化させた。レジン添加型GICのFTLについてはLED光照射器(Demi Ultra, kerr)を用いて40秒間光照射を行った。その後試料を37°Cの塩化カルシウム水溶液に60分間浸漬し、浸漬前後の表面硬さ(ビッカース硬さ)を、微小硬度計(MVK-H2, 明石)を用いて荷重50 gf, 保持時間15秒の条件で測定した。同様に脱イオン水に60分間浸漬した試料をコントロールとした。その後試料を脱イオン水に浸漬し、1日後、1週間後の表面硬さを測定した。得られた値については、浸漬溶液と浸漬時間を主要因とした2元配置分散分析を行った。(α=0.05)

#### 表面分析

塩化カルシウム水溶液に1日浸漬した従来型GIC試料と未浸漬の試料の表面について、X線光電子分光法(XPS)を用いて元素情報と化学結合状態を分析した。また走査型電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型X線分光器(EDS)を用いた元素分析を行った。

### (3)乳酸カルシウム水溶液浸漬の影響

(2)と同様の方法で作製した試料を、37°Cの乳酸カルシウム水溶液に1週間浸漬し、試料の表面硬さの測定を行った。脱イオン水に1週間浸漬した試料をコントロールとした。得られた値については、浸漬溶液と浸漬時間を主要因とした2元配置分散分析を行った。(α=0.05)

## 4. 研究成果

### (1)塩化カルシウム水溶液浸漬試料の表面硬さ

図1に塩化カルシウム水溶液浸漬試料の表面硬さを示す。同じ記号で示す値に有意差はない。

塩化カルシウム水溶液浸漬直後の表面硬さは、従来型・レジン添加型GICともに、脱イオン水浸漬試料と比較して有意に大きな値を示した。

従来型GICでは、その後脱イオン水浸漬1日後まで塩化カルシウム水溶液浸漬試料の表面硬さが有意に大きかったが、脱イオン水浸漬1週間後では塩化カルシウム水溶液浸漬試料と脱イオン水浸漬試料の表面硬さに有意差はなかった。

レジン添加型GICでは、脱イオン水浸漬1日後および1週間後の塩化カルシウム水溶液浸漬試料と脱イオン水浸漬試料の表面硬さに有意差はなかった。

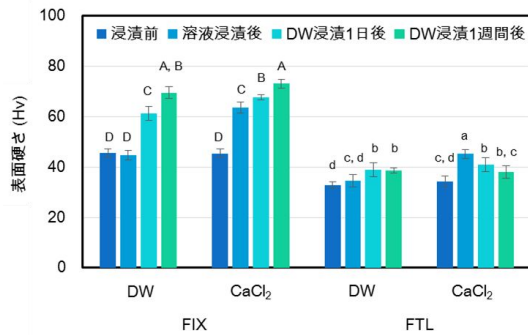


図1 塩化カルシウム水溶液浸漬試料の表面硬さ

(2) 塩化カルシウム水溶液浸漬試料の表面分析

塩化カルシウム水溶液浸漬後の従来型 GIC 試料表面について、SEM を用いた観察および EDS を用いた元素分析を行った結果、溶液中のカルシウムが選択的に GIC のマトリックス表面に存在するのが確認された。XPS を行った結果、得られたピークはポリアクリル酸カルシウムのピークと近似しており、試料表面にポリアクリル酸カルシウムの存在が示唆された。これらのことから、塩化カルシウム溶液中のカルシウムイオンが、GIC のマトリックス中に存在する未反応のカルボキシル基と結合したことが示唆された。そしてその結合により、試料表面のポリカルボン酸の構造体が強化され、表面硬さが増加したと推測された。

(3) 乳酸カルシウム水溶液浸漬試料の表面硬さ

図2に乳酸カルシウム水溶液浸漬試料の表面硬さを示す。同じ記号で示す値に有意差はない。

従来型・レジン添加型 GIC とともに、乳酸カルシウム水溶液浸漬1日後の表面硬さは、脱イオン水浸漬試料と比較して大きな値を示したものの、有意な差は認められなかった。溶液浸漬後の試料表面には、亀裂の発生などの目立った変化は認められなかった。

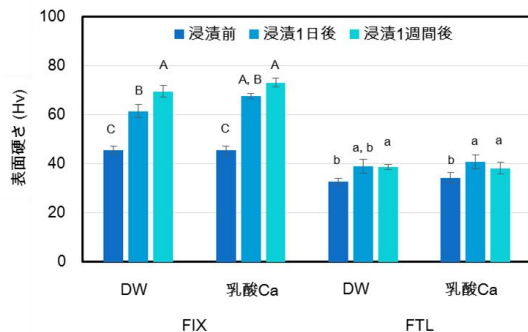


図2 乳酸カルシウム水溶液浸漬試料の表面硬さ

これまで GIC の硬化初期の感水性および機械的強さの改善には、レジン成分を添加するなど GIC そのものの組成を変化させる方法や、超音波振動を与えて硬化反応を促進する試みが行われてきた。本研究で注目したカルシウム溶液処理による充填後の GIC 表面硬化の試みは、GIC そのものの組成を変化させる必要がなく、あらゆる GIC に原理的に応用可能であることから、汎用性が高く、臨床応用に極めて近い研究であると考えている。

GIC は前述したような利点から、硬化初期の物性が改善されて長期耐久性が向上すれば、今後さらに需要の高まる材料だと考えられる。本研究を臨床に応用するためには、使用する溶液の種類や濃度、処理時間や温度などを詳細に調査するとともに、化学的手法を用いて表面硬さの強化機序を明らかにする必要があるが、本研究では充填した GIC 表面に比較的 안전한塩化カルシウムなどの溶液を塗布するだけという単純な原理に基づいており、早期の臨床応用が期待できる。

引き続き、GIC の硬化初期における機械的性質の改善に最適な溶液と処理条件の探索を行い、表面強化した GIC の長期耐久性を検討する予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

Shiozawa M, Takahashi H, Asakawa Y, Iwasaki N. Color stability of adhesive resin cements after immersion in coffee. Clin Oral Investig. 2015;19(2):309-317. doi:10.1007/s00784-014-1272-8. 査読有

Shiozawa M, Takahashi H, Iwasaki N, Wada T, Uo M. Effect of immersion time of restorative glass ionomer cements and immersion duration in calcium chloride solution on surface hardness. Dent Mater. 2014;30(12):e377-83. doi:10.1016/j.dental.2014.08.366. 査読有

Lauvahutanon S, Takahashi H, Shiozawa M, Iwasaki N, Asakawa Y, Oki M, Finger WJ, Arksornnukit M. Mechanical properties of composite resin blocks for CAD/CAM. Dent Mater J. 2014;33(5):705-10. 査読有

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

塩沢 真穂 (SHIOZAWA, Maho)

東京医科歯科大学・歯学部附属病院・医員

研究者番号：60735679

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし