

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：32703

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24592887

研究課題名(和文)フロアブルコンポジットレジンのフロー挙動の解析

研究課題名(英文)Analysis of flow characteristics of flowable composite

研究代表者

花岡 孝治(Hanaoka, Koji)

神奈川歯科大学・歯学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40198776

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：規格窩洞に対し、気泡を混入したフロアブルレジンを填塞し、重合前後の μ CT撮影により、気泡の移動方向と量を可視化しフロー挙動を求めた。全面接着群では、自由表面で大きな凹みを生じ収縮ベクトルも接着領域に向い、接着の発現がレジンの流動性、収縮方向を決定する重要な要因となることが伺われた。接着条件が異なる試験から、総収縮量には差が認められず、重合収縮は自由表面の外形変化および接着の劣る窩壁からの剥離として必然的に現れ、レジンは接着し拘束されている方向に流れることが示された。本研究結果からは、臨床使用に当たっては重合収縮量だけではなく、収縮方向を考慮した積層充填の応用が必要であることが示された。

研究成果の概要(英文)：Viscosity of the flowable resin was evaluated by rotational viscometer. From obtained viscosity and non-Newtonian flow curves, it was indicated that flowable resin used in this study has typical thixotropic property. Also, flow characteristics induced by the polymerization shrinkage of this resin were evaluated using air bubbles as traceable markers. Three different surface treatments i.e. an adhesive silane coupling agent, a separating silane coupling agent, and a combination of both, were applied to standard cavities. Before and after polymerization, μ CT images were recorded. Their superimposition and comparison allowed position changes of the markers to be visualized as vectors. The movement of the markers in the resin composite was, therefore, quantitatively evaluated from the tomographic images. Adhesion was found to significantly influence flow patterns. The method used here could be employed to visualize flow characteristics such as shrinkage vectors and shrinkage volume.

研究分野：保存修復学

キーワード：フロー 動的粘弾性 フロアブルレジン 重合収縮 μ CT

1. 研究開始当初の背景

コンポジットレジン修復において、重合収縮は避けられない材料特性の1つであり、レジンの重合フロー（収縮）の方向は窩壁適合性を左右する大きな要因のである（Asumussen ら 1972）。一般に、収縮応力がレジンと窩壁との接着力を上回った時に生じるコントラクションギャップや接着が十分の場合のエナメル凝集破壊によって生じるホワイトマージンが大きな問題として広く認識されている。これらの臨床上の問題点を克服するために、1. 低収縮性のモノマーの開発、2. 填塞方法の改良（積層法）、3. 照射方法の改善（収縮を窩壁に向わせる方法、Gel化前のflowを増加させる照射モード）等の改善が現在もなお行われているが、これらの改良を行う上で、重合前の基本的なフロー特性およびレジンの窩洞内での重合時フロー挙動を把握することは重要である。

重合前のフロー特性について、優れた流動性を持つフロアブルコンポジットレジンのフローは、今まで、ボンディング材表面で、一定量採取されたレジン塊を垂直に設置した場合の垂れの距離で測定されてきた。しかし本法では、填塞操作上重要なレジンの附形成性を評価できない。粘度計 TVE-33H を用いた流動性の評価は、アプリケーションから押し出される際のレジンに加わるずり応力（ずり変形）と粘性変化の評価から、材料自身が持つチクソトロピー性（揺変性）の評価が可能となる。

『コンポジットレジン』という理論は広く一般に受け入れられているものの、実際の窩洞でのレジンフローは、接着の発現（界面状態）、自由表面でのフロー、局所の重合程度に主たる影響を受け（Versluis ら, 1998 J Dent Res 77(6)）、光の照射位置、方向は、適合性向上の適切な基準ではないことも報告されている。コンポジットレジンの重合時のフローパターンの評価には、従来、有限要素法を用いた評価や光弾性試験を用いた方法が報告されているが、これらの方法は、各構成要素の理論的特性値を用いた *in vitro* でのモデル化実験であり、実際の窩洞内のフロー挙動を表しているものではない。一方、窩壁適合性の評価（微少漏洩試験）は、色素浸漬後の切断試験により行われてきたが、試料の破壊を伴うことや切断部近傍の選択的領域での部分的評価しかできず、多数の試料を使用する必要性があり、窩洞全域の窩壁適合性の評価は無し得ないという種々な欠点を有している。

申請した研究の主となる μ CT は、従来、骨形態計測やミネラル分析に応用されてきたものであり、申請者らのこれまでの実験により、 μ CT は 3次元画像を得ることで、非破壊的にレジンの収縮パターンを全体的に捉えることが可能で、さらに窩洞の各部の形態変化が定量的に評価でき、収縮前後の差分抽出から、ギャップ（間隙）の測定も、可能

であることを報告した（日本歯科保存学会 131, 132 回）。今回、より詳細に窩洞内の収縮挙動を把握するため本実験を計画した。

2. 研究の目的

優れたフロー（流動性）特性をもつフロアブルコンポジットレジンには MI 修復の概念の普及に伴い広く臨床に応用されている。窩壁適合性や辺縁封鎖性の向上、ライニングとして重合収縮応力の緩和など本材料の有効性が期待されているが、中でも、重合前のフローおよび重合時のフローによる重合収縮応力の補償は重要な関心事である。

本研究の目的は、フロアブルレジンの重合前のフロー特性を動的粘度計により評価すると共に、I 級窩洞（C-factor=3.4）に応用した場合の重合時フローによる重合収縮補償挙動や窩壁適合性を、非破壊でレジン収縮挙動の評価が可能マイクロフォーカスエックス線 CT (μ CT) を用い、詳細に評価することである。

3. 研究の方法

実験材料として、重合前の材料固有のフロー特性、粘性を評価するために 4 種の Flow の異なるフロアブルレジンを選択した。MI FLOW (GC, filler size 700nm: MIF), MI LOW FLOW (GC, filler size 400nm: LF), MI FIL (GC, filler size 200nm: FL) および低収縮性レジン SDR (DENSPLY: SDR) である。この中で最も、粘度曲線のヒステリシスループの面積が大きく、流動性と賦形性を有する典型的なチクソトロピー性材料であることが示された MIF を用いて重合時の窩洞内フロー特性を評価した。MIF は平均粒径 700 nm の均一なフィラーが高密度で分散されているナノハイブリッドタイプであるフロアブルレジンである。規格窩洞には MFR タイプのコンポジットレジン高温・高圧重合して製作されたブロック (GN-1, GC) を使用した。窩壁処理剤には、接着性のシランカップリング剤 (ReLixTM Ceramic Primer, 3M ESPE)、および長いフッ化炭素鎖を持ち、著明な撥水、撥油性を有する $(F(CF_2)_{10}(CH_2)_2Si(NCO)_3)$; 以下、10F2S-3I) のシランカップリング材を用いた。なお、10F2S-3I はプラーク付着抑制歯面改質剤および離型剤として開発されたものである。

(1) 動的粘弾性の測定

粘度 TVE-33H (購入設備) を用い動的粘度測定を行った。シリンジ先端のチップをはずし、各フロアブルレジン 0.15ml をシリンジから直接採取、粘度計にセットした。3° × R7.7 コーンロータを使用し、25 の温度コントロール下で、各種回転速度を変え、低回転より高回転へ (up モード) さらに低回転へ (Down モード) の変速プログラムモードにより、階段状ずり速度上昇および低下測定を行い、流動曲線および粘度曲線から、重合前のフロー特性を評価した。

回転速度条件および測定時間を下に示す。

回転速度 (rpm) 0.5 1 2.5 5 10 20 50
計測時間 (sec) 130 70 40 30 30 30 30

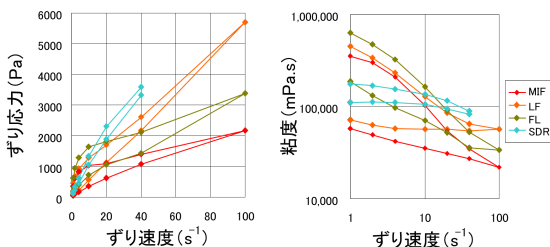
(2)重合時フロー（収縮）挙動の評価
歯科用 CAD/CAM システム (GM1000, GC Corporations, Tokyo, Japan) を用い、GN-1 に内径 4mm、深さ 2.4mm (C-factor= 3.4) の円筒形の規格窩洞を形成し、1 mol/L 水酸化ナトリウム溶液に浸漬させた状態で 5 分間超音波洗浄、アセトンで清拭、乾燥した。窩壁とコンポジットレジンの接着状態の差による収縮ベクトルを検討するため、3 種表面処理を施した。窩壁全体とコンポジットレジンが接着する条件として、窩壁全域に RelyX™ Ceramic Primer を塗布した群 (Group A)、窩壁とコンポジットレジンが接着しない (拘束力を排除した) 条件として、窩壁全域に 10F2S-3I を塗布した群 (Group B)、早期に重合し接着に有利な側壁と、光源から最も遠いため重合が遅延し、接着に不利な窩底をシミュレートして、側壁に RelyX™ Ceramic Primer を、窩底に 10F2S-3I を塗布した群 (Group C) とした。安全光下 30 秒間、化学重合レジンを練和する要領で気泡を混入させた MIF を CR シリンジでこれら 3 種の窩洞に充填し、直ちに μ CT (MCT-CB100MF, Hitachi; 管電圧 80 Kv, 管電流 100 μ A, 拡大率 10.0 倍) を撮影した。次いで μ CT 装置内で 5.5 mm, 700 mW/cm² のハロゲン照射器 (JET Light 3000J, Morita) を使用し、試料 1 mm 上方より光照射を 40 秒間行い、重合後の μ CT 撮影を行った。

撮影前後の μ CT 画像を重ね合わせてその差分を抽出し、自由表面での収縮量、側壁、窩底での間隙形成量を測定した。そして、気泡重心の座標化をおこない、そこから位置変化をベクトルとして可視化し、レジン内部の流れを三次元的に定量評価した。重合前の CT データから 50 ~ 110 μ m (平均 74.9 μ m) の大きさの気泡を抽出した。気泡の分散が不均等、あるいは 110 μ m を超える気泡は除外した。トレースマーカーの自由表面方向もしくは窩底方向 (上下的關係) への位置変化とその時の移動量の関係性を評価した。

4. 研究成果

(1)動的粘弾性

左図は流動曲線、右図は粘度曲線を示す。



供試した材料中、FL が最も高い粘度を示し、LF, MIF, SDR の順で低い値となった。

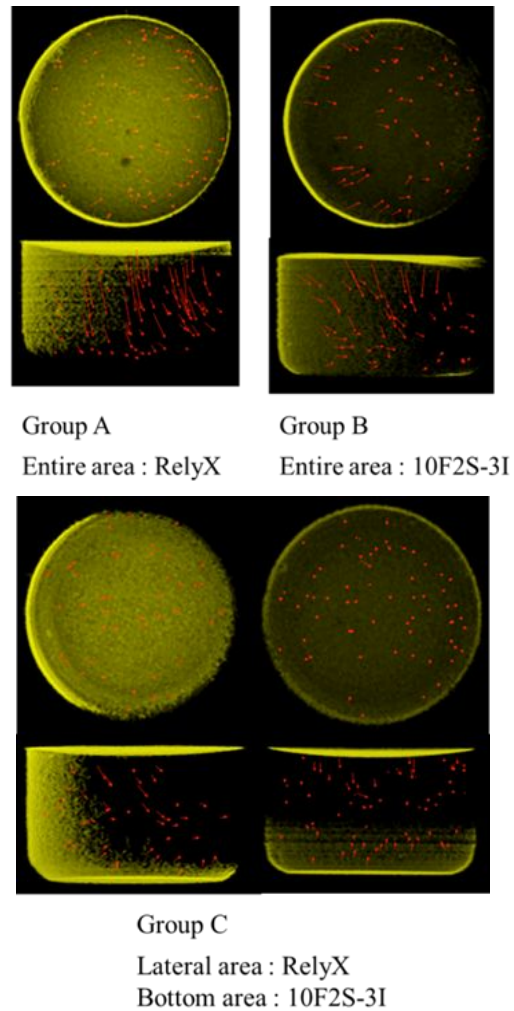
SDR を除く 3 種レジンには、非ニュートン性の流動曲線を示し、ずり変形が与えられた場

合、レジンの粘性が減少し流動性が増すチクソトロピー性 (揺変性) を有する材料であることが示された。特に、MIF では粘度曲線のヒステリシスループの面積が大きく、流動性と賦形性を有する典型的なチクソトロピー性材料であることが示された。

(2)重合時フロー挙動

1) 間隙形成および収縮ベクトル

以下に、自由表面での収縮および側壁、窩底での間隙形成の典型的な抽出画像ならびに重合収縮ベクトルを以下に示した。



Group A では、自由表面中央においてレジンの顕著な陥凹を認めた。すべての試料で側壁に接着している側に相対して剥離部が存在し、剥離部は表層でより広域で、窩底に間隙は認められなかった。また、試料によっては表層約 100 μ m 程度の collar 状の間隙が形成されたものもあった。大部分のトレースマーカーは接着を獲得した側壁と窩底の斜め下方向、すなわち、窩底の隅角方向に変位した。移動量は自由表面に近いほど大きく、窩底にいくにしたがって小さくなった。

Group B では、自由表面の外形変化は Group A と比較して少なかった。側壁ではほぼ窩洞全周にわたり間隙形成が認められたが、Group A と同様、一方が大きく収縮していた。窩底にほんのわずかな間隙が認められた。ト

レースマーカの移動は表層部で大きかったが、窩底中央に向かってのものあれば、接着を獲得した下側壁、または隅角部に進んでいるものもあり、収束方向に規則性は低かった。窩底でもさまざまな方向に向かうレースマーカの移動が観察できた。

Group C の自由表面および窩底の収縮は特徴的であった。側壁では6サンプル中3サンプルに剥離は認められず、前2群と異なり窩底での明瞭な間隙形成が認められた。これら側壁によく接着していたサンプルでは、自由表面付近では下方に、窩底付近では上方、すなわち窩洞の深さ1/2方向にベクトルが向い、接着を獲得した側壁の方向に向かうものはほとんどなかった。側壁に一部剥離を示したサンプルでは、レースマーカは自由表面付近では接着を獲得した側壁の方向に向かう斜め下方への移動が認められ、窩底付近では接着を獲得した側壁の方向に向かう斜め上方への移動が認められた。側壁では、剥離が生じた側から接着を獲得した側壁の方向へと変位していた。後者のレースマーカの移動方向は、外形変化の方向と一致していた。

2) 重合時の収縮量および間隙形成量

以下に、自由表面での収縮量および側壁、窩底での間隙の形成量を以下に示した。

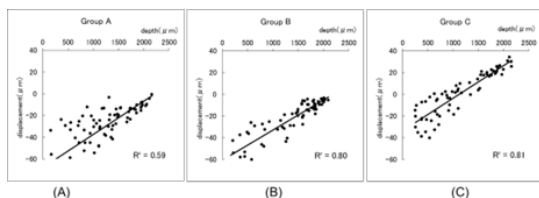
(volume%)	Group A	Group B	Group C
Free surface contraction	3.96 ± 0.06 a	2.67 ± 0.25 b	2.20 ± 0.53 b
Side wall contraction	0.89 ± 0.06 a	2.19 ± 0.16 b	1.16 ± 0.07 c
Cavity floor contraction	0.00 ± 0.01 a	0.14 ± 0.04 a	1.65 ± 0.27 b
Total contraction	4.87 ± 0.08 a	4.99 ± 0.12 a	5.01 ± 0.46 a

Tukey-Kramer test was conducted to compare the three groups. Each letter label (a, b, and c) denotes sets of mean values with no statistically significant differences ($P > 0.05$).

自由表面における収縮量は、Group A が最も大きく、Group B と Group C に対して有意に大きかった ($p < 0.05$)。また、側壁における間隙の形成量は、Group B が最も大きく、各群間に $p < 0.05$ で有意差が認められた。さらに、窩底における間隙形成量は、Group C が Group A と Group B に対して有意 ($p < 0.05$) に大きかった。しかしながら、全収縮量における各グループ間の有意差は認められなかった。

3) 気泡の深さ位置と移動量の関係

レースマーカの位置(表層からの深さ)と移動量の関係を以下に示した。



Group A はすべて窩底方向へのマイナスの移動であり、レースマーカに近づくほど移動量は大きくなった。Group B もすべて窩底方向へのマイナスの移動であり、自由表面に近づくほど移動量は大きくなったが、

Group A と比べてバラつきは小さかった。Group C は自由表面付近では下方のマイナスの移動が、窩底付近では上方のプラスの移動がみられ、深さ1/2付近に収束する傾向があった。

近年、CT を用いた光重合コンポジットレジン¹⁾の重収縮に関する報告が増加している。これらの報告の一部はレジン内にフロアブルコンポジットを添加し、マーカの移動を計測することにより収縮挙動を、三次元的にベクトル表示することを目的としている。マーカとしてエックス線不透過性のジルコニアファイラー (ZrO₂) や、エックス線透過性のガラスビーズが用いられているが、マーカの添加によりレジンの粘性や流動性が影響され、レジン本来の収縮挙動が変化する危険性を有している。さらにマーカの比重、表面処理の有無、分散方法等は、考慮しなければいけない要因となる。そこで、私たちは材料の添加なしで、レジン内部のフロー分析するため、練和することにより混入させた小気泡をレースマーカとして利用した。我々が提案したフロアブルコンポジットに小気泡を混入させるこの方法は、レジンの構成に大きな影響を与えることなく、簡便に行なえる3次元的な収縮挙動の評価法であり、気泡の変形を指標とする応力解析への発展も可能である。ただし、この方法は、気泡の存在によりレジンの応力緩和を生じる可能性も否定しえない。なお、気泡の大きさと量のコントロールは、近似した状態の気泡が混入できるように、練和のトレーニングを行うとともに、本実験では 50 ~ 110 μm の大きさの気泡を抽出し大きさの統一を図った。

規格窩洞には GC 社製レジブロックを用いた。これはレジブロックの CT 値 (522.3 ± 27.2) がフロアブルコンポジット (5649.6 ± 176.6) のそれと 10 倍以上離れた値を持ち、微細な間隙部位を CT 計測の際、明確な境界部位の特定が可能であるためである。

1) 外形変化とベクトル

自由表面はいずれの接着条件でも窩底方向に変位し、中央部で大きかった。これは流動性に優れたフロアブルコンポジットを使用したことに起因し、また、大気と接している条件で重合されたことによって生じた重合不全層の存在によると考えられた。レジン内部のフローの方向も、その外形変化に一致していた。しかし、接着状態が異なる3種群間で、側壁や窩底周囲の流れの方向は、それぞれ異なった結果が得られた。

Group A の自由表面での中央部分の大きな凹みは、窩洞全面にシランカップリング処理したことにより、側壁と窩底の広い部分で接着が獲得されたことに起因すると考えられた。また収縮ベクトルも接着領域に向かっていることから、接着の発現がレジンの流動性、収縮方向を決定する重要な要因となることが伺われた。これに対し Group B では全窩壁

で化学的接着が得られないため収縮が接着界面全体で生じ、自由表面に応力が集中しなかったのではないかと考えられた。一方、Group C では、側壁における接着が他群に比較して維持されたため、重合収縮が自由表面および窩底の両方で補償されたと推察された。

2) 重合時の収縮量および間隙形成量

Group A では大きな自由表面での変位が観察されるとともに、接着を獲得した側壁、隅角部および窩底の方向に収縮が向き、移動量は自由表面に近いほど大きく、窩底にいくにしたがって小さかった。これに対し、Group B では自由表面の収縮は有意に少なく、側壁で有意に大きな間隙が認められた。一方、Group C では自由表面の収縮は Group B と、側壁は Group A と同等であったが、窩底で有意に大きな剥離が認められた。窩縁部において、剥離部位と接着部位が対称的に観察されたこと (Group A と Group C) は、同一窩洞内で、同一条件で接着しているにも関わらず、相対する側壁で均等な接着を得ることが難しく、シランカップリング剤との反応や重合開始部位等のわずかな違いにより、どちらか一方の接着が確立するという大きな違いを生じたのではないかと考えられた。この剥離部位は窩縁部で最も大きく窩洞が深くなるにしたがって小さくなっており光源に近いほど重合が早期に生じ窩縁部で収縮が大きかったと考えられる。また、本実験に用いた窩洞のサイズと C 値 (3.4) により影響を受けたことも考えられる。

Group B では側壁での間隙形成、窩底での間隙形成が少なかったこと、レジンと窩壁との接触がどこかに残ることで、位置変化を最小限に留めたのではないかと推測された。10F2S-3I の厚さは3層で10nm オーダーであるため、窩壁の凹凸に陥入したレジンの嵌合が生じ、見かけの側壁の収縮を減少したことが考えられた。また、Group B で窩底の間隙がわずかな理由は、接着しない条件であっても、レジンの窩壁に対するヌレやなじみが大きいことによると考えられる。また、側壁での間隙形成、窩底での間隙形成が認められないことを考え合わせると、窩洞内でのコンポジットレジンの滑落が生じたことも推測された。

Group C は Group A, B と異なり、10F2S-3I を塗布した窩底部で明瞭な間隙形成が認められた。この窩底における収縮がレジンコンポジットの収縮応力を緩和したため、逆に側壁での効果的な接着が得られたのではないとも考えられる。これらの接着条件が光重合フロアブルレジンであっても光の照射方向に収縮するというより、化学重合レジンに近い材料の中心に向かって収縮することが示された。

Group A, B および C の総収縮量は統計学的に差がなかった。本実験条件下では、重合収縮は自由表面の外形変化および接着の劣

る窩壁からの剥離として必然的に現れ、適用されたレジンコンポジット内の流れは接着し拘束されている方向に向かうことが示された。

3) 気泡の深さ位置と移動量の関係

フロアブルレジン接着は接着、適合性の向上や接着界面応力の緩和など、本材料の特性を十分に活用してより確実な接着修復が発現できるように期待されているが、一方では重合修復が大きいことによる窩壁からの剥離も懸念されている。窩壁との接着性とフロアブルレジンの外形変化と内部での流れとの関連性を初めて明らかにした本研究結果からは、臨床使用に当たっては重合収縮量だけではなく、収縮方向を考慮した積層充填の応用が必要であることが示された。

接着を有する収縮パターンは接着方向に大きな影響を受けることが示され、 μ CT は収縮ベクトルと収縮量を視覚化する可能性を有している。

本研究の結果は、従来の報告にある“光重合コンポジットレジンの収縮ベクトルは修復物の光照射面に向かう。^{1, 10)}”とは矛盾した結果となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

1. Yukihiro TAKEMURA, Koji HANAOKA, Ryota KAWAMATA, Takashi SAKURAI and Toshio TERANAKA. Three-dimensional X-ray micro-computed tomography analysis of polymerization shrinkage vectors in flowable composite. Dental Materials Journal, 査読有り, 33(4), 476-483, 2014.

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 武村 幸彦, 川股 亮太, 杉山 弘起, 櫻井 孝, 花岡 孝治, フロアブルレジンの重合収縮と窩壁適合性 - 窩洞形態の違いによる重合収縮挙動 -, 2014 年度秋季学術大会 (141 回), 山形市, 山形テルサ, 2014.10.30, 31.

2. 武村 幸彦, 花岡 孝治, 川股 亮太, 海老原 敬, 押川 亮宏, 倉田 茂昭, 寺中 敏夫, 各種フロアブルレジンの重合収縮と窩壁適合性 (第 5 報) - μ CT を用いた窩洞内の重合収縮評価 -, 日本歯科保存学会 2012 年度春季学術大会 (136 回), 宜野湾市, 沖縄コンベンションセンター, 2012. 6. 28, 29.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

花岡孝治 (HANAOKA KOJI)

神奈川歯科大学・歯学研究科 (研究院)・
准教授

研究者番号: 40198776

(2) 研究分担者

川俣亮太 (KAWAMATA RYOTA)

神奈川歯科大学・歯学研究科 (研究院)・

助教

研究者番号：40329199

(3)連携研究者

武村幸彦 (TAKEMURA YUKIHIKO)

神奈川歯科大学・歯学研究科(研究院)・

助教

研究者番号：80573584