臼歯部用コンポジットレジンの表面硬さに及ぼす温度と有機酸の影響

陳 克 恭・小 川 孝 雄・有 吉 啓 一・寺 下 正 道

九州歯科大学保存学第1講座 (主任: 寺下正道教授)

平成2年4月26日受理

Effects of Temperature and Organic Acids on Surface Hardness of Composite Resins

Ker-Kong Chen, Takao Ogawa,
Keiichi Ariyoshi and Masamichi Terashita

Department of Operative Dentistry (Chief: Prof. Masamichi Terashita)
Kyushu Dental College, Kitakyushu, Japan

Composite resin restorations have to tolerate the occlusal force and environmental changes during drinking and food-taking. In this study, the degradation of the composite resin was examined in terms of the changes in Knoop hardness when the specimen was stored in air or water at various temperatures (25–70°C). The effects of ethanol and three kinds of organic acids were also determined.

It was found that the surface hardness of the specimen decreased with increase in temperature either in air or in water condition. The decrease was smaller in air than in water. The resins containing crystallized filler seemed to show larger reduction in hardness than those containing non-crystallized filler.

The resins stored either in ethanol or in any of the organic acids appeared to have a marked decrease in hardness as compared to those stored in air. The decrease was the most prominent in ethanol or acetic acid, next in propionic acid and the least in lactic acid.

Key words : Composite resin / Knoop hardness / Temperature / Ethanol / Organic acid

緒 言

コンポジットレジン¹⁾は臼歯部用修復材料としても臨床で使用されつつある。修復に使用された臼歯部用レジン²⁾は、咀嚼、温度、唾液、摂取した飲食物、プラークおよびそれらに起因する有機酸^{1,2)}などの刺激を受ける状態にあり、これらの刺激によって、レジンの劣化が早められることは十分予想できる。従って、これらの刺激は臼歯部用レジンの寿命にかかわる重要な因子だと考えられて

いる³⁻⁹⁾。特にコンポジットレジン¹⁾の表層はこれらの因子に最も早く触れるため、影響も早く現れるものと考えられる。

そこで今回、市販臼歯部用レジン9種類と前歯部用レジン1種類を用いて、温度変化ならびにエタノールおよび有機酸浸漬による影響を表面硬さの変化で追ってみた。

実験材料

Table 1 Materials used

Material	Abbr.	Polymerization	Filler	
			Type	Wt (%)
Clearfil FII	CLF	Chemical	Quartz	76.3
Clearfil Posterior	CLP	Chemical	Quartz	80.1
P-10	P10	Chemical	Quartz	83.1
Bell Feel	BEL	Chemical	Si ₃ N ₄ + Quartz	80.0
Profile	PRO	Chemical	Strontium glass	78.7
Microrest AP	MAP	Chemical	Silica	45.7
Palfique	PAL	Chemical	Silica	65.7
Miradapt	MIR	Chemical	Barium glass + Silica	80.9
Occlusin	OCL	Light	Barium glass + Silica	85.2
P-30	P30	Light	Zinc glass	85.6

本実験に使用した材料とその略記号を Table 1 に示す。市販の臼歯部用コンポジットレジン 9 種と前歯部用コンポジットレジン 1 種を実験に供した。P 30 と OCL だけが光重合型レジんで、その他は化学重合型レジンである。硬さの実験に先立ち、各コンポジットレジンのフィラー含有量 (重量%) を算出した。化学重合型レジンの場合は、ユニバーサルペーストとキャタリストペーストの重量比を 1 / 1 とし練和重合させたものを、光重合型レジンの場合は、光照射器 (DEMETRON 社製, OPTILUX) により重合硬化させたものを用いた。各々の硬化物を 800°C 電気炉中で加熱してマトリックスを焼却した。焼却後に残ったフィラーの重量含有率を求め、フィラーの種類とともに Table 1 に付記した。

実験方法

硬さ試験に用いた試験片は次の方法に従って作製した。化学重合型レジンにはユニバーサルペーストとキャタリストペーストの重量比を 1 / 1 とし、30 秒練和した後シリンジを用いて直径 5 mm、高さ 5 mm のテフロンモールド中に注入した。上下をスライドガラスで圧接して重合硬化させた。光重合型レジンでは同じモールドをガラス練板上に置き、2.5 mm ずつ 2 回に分けて填塞し、光照射器 (DEMETRON 社製, OPTILUX) を用いて各填塞毎に 60 秒間光照射した。硬化後のレジンを 37°C 恒温恒湿器 (TABAI 社製, LHL-110) に保管した。1 時間後、エメリー・ペーパーを #240, 400, 600 の順に用いて、試験片の両面の表層を除去した後、研磨用アルミナ No.2000 でバフ研磨を行った。この研磨操作により両側の表面をそれぞれ 0.7 mm 削除し、両面が

平行になるようにして実験に供した。

硬さの測定は微小硬度計 (島津社製, M 型) を用いて負荷荷重 50 g, 負荷時間 10 秒の条件で試験片表面のヌーブ硬さを求めた。測定は 7 回行い、最大値と最小値を除いた 5 つの値の平均値を硬さとした。

温度変化の実験には各試験片を 37°C 空気中ならびに水中に 10 日間保存したのち、硬さ試験の直前に温度のみを 25, 37, 50, 60, 70°C と変化させ、各温度に 5 分間静置後それぞれの硬さを求めた。

またエタノールおよび有機酸の影響をみるため、空気中保存後の試験片を 37°C のエタノールならびに 3 種の酸 (酢酸, プロピオン酸, 乳酸) に 24 時間浸漬³⁾, それらの硬さの測定も行った。なお空気中に保存したものをコントロールとした。

各条件下でそれぞれ 3 つの試験片を用いて行った。

結 果

温度変化による硬さの影響を Fig. 1 に示す。各材料とも保存条件にかかわらず、温度の上昇につれて硬さの減少が認められた。しかし 25°C と 37°C ならびに 60°C と 70°C との間においては大きな差は認められなかった。水中保存後、25°C での硬さを研磨直後に比べると、CLP ($P < 0.05$), CLF, PAL, MAP, P 30 ($P < 0.01$) が小さくなった。空気中保存のものは、MIR を除いて変化が見られなかった。また、空気中保存の P 30 を除いて他の材料はすべて温度と硬さとの間に負の相関が認められた。各材料とも水中での硬さは空気中のものより小さかった ($P < 0.01$)。

また温度の上昇によって結晶フィラーを含むレジン

Fig. 1 Knoop hardness numbers of composite resins stored at various temperatures.

- stored in air
- ▨ stored in water
- ▤ immediately after polishing

Fig. 2 Knoop hardness numbers of composite resins stored in ethanol and organic acids.

- control
- ▨ stored in ethanol
- ▤ stored in acetic acid
- ▧ stored in propionic acid
- ▩ stored in lactic acid

(CLF, CLP, P 10, BEL) の硬さの減少が大きくなる傾向にあり、フィラー量による影響は認められなかった。

エタノールおよび有機酸に浸漬した場合の硬さの変化を Fig. 2 に示す。各材料ともエタノールおよび有機酸に浸漬した後の硬さはコントロールの場合より小さかった。浸漬後の硬さをみると、エタノールと酢酸による硬さの減少が最も著しく、次はプロピオン酸であったが、乳酸による影響は他の3種（プロピオン酸、酢酸、エタノール）と比べて少ない傾向にあり、乳酸に浸漬した MAP, PAL, MIR と OCL の硬さはコントロールと比較して有意差は認められなかった。

考 察

臼歯部用コンポジットレジンとは物性の改良によって臨床で使用される頻度が多くなってきた。しかし臼歯部用コンポジットレジンでは口腔内においては咀嚼による外力を受けるばかりでなく、摂取した飲食物からの温度変化を受けたり、プラークや飲食物などに起因する有機酸やエタノールと接触する機会も多く、これらによるレジンの劣化は無視できない。そこで今回はコンポジットレジンに与える温度変化やエタノールおよび有機酸による影響を表面硬さの変化をもとに検討した。

各コンポジットレジンとも温度の上昇により表面硬さが小さくなる傾向が認められた。コンポジットレジンマトリックスは温度によってかなり軟化するため⁵⁾、この変化によってコンポジットレジン表面硬さが小さくなったものと考えられる。また硬さの減少量はフィラー量との相関はなく、硬い結晶フィラーを含むレジンがより軟らかい非結晶フィラーを含むものより大きい ($P < 0.01$) ことから、フィラーとマトリックスの硬さの差が大きいもの程温度の影響を受けやすいものと考えられる。臨床においては、レジンの摩耗は含有するフィラーの量よりもその硬さの影響を受け易く、硬い結晶フィラーを含むレジンの方が摩耗量も大きいとの報告¹⁰⁻¹²⁾があり、これは今回の実験結果から温度変化による影響が原因の一つであることが予想できる。

本実験に用いたエタノールおよび有機酸（酢酸、プロピオン酸と乳酸）は日常の飲料やプラーク中に存在しているものである^{1,2)}。Asmussen (1984 年)³⁾ や Wu (1982 年)⁸⁾ らはエタノールおよび有機酸がコンポジットレジン中の Bis-GMA 系のポリマーを軟化すると報告している。今回の結果も乳酸を除いて他の2種類の有機酸およびエタノールが各コンポジットレジン表面硬さ

を著しく減少させたことから、Asmussen や Wu らの研究結果と一致している。この理由としてエタノール、酢酸およびプロピオン酸はコンポジットレジンマトリックスを軟化する作用、すなわち溶解性パラメーターが大きいためであろうと考えられる。また有機酸の中では乳酸の分子量が最も大きく、コンポジットレジンに対するぬれやレジンの表層内への浸透能は他の酸と比べて小さいため、表面硬さの減少の幅が少なかったものと思われる。

コンポジットレジン表面は温度変化や種々の有機酸あるいはエタノールなどの影響を受け、軟化することが明らかとなった。レジンの軟化は耐摩耗性の低下を起こし、その結果レジンの寿命を短くすることになる。今回の結果から、口腔内での環境変化に影響されないベースレジン開発や添加するフィラーの種類、量、大きさなどを検討する必要があることが示唆された。

結 論

コンポジットレジンが温度変化 (25 ~ 70°C) ならびにエタノールおよび3種類の有機酸（酢酸、プロピオン酸と乳酸）から受ける影響を表面硬さで検討した。

各レジンとも保存条件にかかわらず、温度の上昇につれて硬さが減少した。硬さの減少量は硬い結晶フィラーを含有するレジンの方がより軟らかいフィラーを含有するものより大きかった。

エタノールおよび有機酸に浸漬したレジンの硬さはコントロールの値より小さく、プロピオン酸、酢酸、エタノールの順に小さくなった。乳酸に浸漬したものの硬さの変化はほとんど認められなかった。

引用文献

- 1) Geddes, D. A. M.: The production of L (+) and D (-) lactic acid and volatile acids by human dental plaque and the effect of plaque buffering and acidic strength on pH. *Archs Oral Biol.* 17: 537-545, 1972.
- 2) Geddes, D. A. M.: Acids produced by human dental plaque metabolism in situ. *Caries Res.* 9: 98-109, 1975.
- 3) Asmussen, E.: Softening of BISGMA-based polymers by ethanol and by organic acids of plaque. *Scand. J. Dent. Res.* 92: 257-261, 1984.
- 4) Kao, E. C.: Influence of food-simulating solvents on resin composites and glass-ionomer restorative cement. *Dent. Mater.* 5: 201-208, 1989.
- 5) Greener, E. H., Greener C. S. and Moser, J. B.: The

- hardness of composites as a function of temperature. *J. Oral Rehabil.* 11 : 335-340, 1984.
- 6) Draughn, R. A. : Effect of temperature on mechanical properties of composite dental restorative materials. *J. Biomed. Mater. Res.* 15 : 489-495, 1981.
- 7) 的野良次, 松崎義美, 穂坂正浩, 木下亮子 : 修復材料の圧縮強さにおよぼす温度の影響. *日歯保誌* 20 : 110-115, 1977.
- 8) Wu, W. and McKinney, J. E. : Influence of chemicals on wear of dental composites. *J. Dent. Res.* 61 : 1180-1183, 1982.
- 9) Roulet, J. F. and Walti, C. : Influence of oral fluid on composite resin and glass-ionomer cement. *J. Prosthet. Dent.* 52 : 182-189, 1984.
- 10) Mitchem, J. C. and Gronas, D. G. : In vivo evaluation of the wear of restorative resin. *J. Am. Dent. Assoc.* 104 : 333-335, 1982.
- 11) Heymann, H. O., Wilder, A. D., May, K. N. and Leinfelder, K. F. : Two-year clinical study of composite resins in posterior teeth. *Dent. Mater.* 2 : 37-41, 1986.
- 12) Christensen, R., Christensen, G. and Bangerter, V. : 3-Year in-vivo comparison of 7 posterior resins with silver amalgam. *J. Dent. Res.* 66 : 211, 1987.