審美歯科材料の最近の進歩

歯科審美性材料としては、高分子系材料、セラミックス材料および複合材料が使用されている。なかでも、セラミックス材料および複合材料の開発はめざましい。セラミックス材料では、新規素材の開発のみならず、歯科で使用する義歯を成形あるいは削り出す機器、あるいは作製技法の改良も同時に進行している。

三 貢 本 倉
昭 茂 田 株

1. はじめに

歯は歯肉から出ている歯冠と歯肉内部の歯根部に分けられる。歯冠部の表層はエナメル質と呼ばれ 99%無機質の結晶性の良好なリン酸カルシウム（ヒドロキシアパタイト）に囲まれている。エナメル質内部は象牙質と呼ばれ、結晶性の低いリン酸カルシウム系無機質約 69%，コラーゲン繊維などの有機質約 17%，水分約 13%より構成されている¹⁾。審美性の対照となるのは主として歯冠部である。歯の審美性の価値観は個人や年齢差により異なる。たとえば、江戸時代の婚姻後の婦人が用いたお歯黒の習慣、近くは 40 年くらい前まで行われていた前歯に金色をした合金金製の冠（クラウン）をかぶせることが好まれたこともあった。現在は、各個人にあった自然観を備え、その人を引き立て、美しく見える歯が重視されている（図 1）。すなわち冠あるいは義歯などにはオーダーメイドの審美性が要望される。また、個人によっては通常は見えない奥歯まで、審美性を要求する場合もある。臨床の先生方は、歯のもっとも大切な生理学的、機械学的などの機能回復だけでなく、患者さんの審美的要求を満たす努力をしている。

口腔内は湿度、温度変化、咬合力が同時に加わる非常に過酷な環境である。たとえば、咬合力は第一大臼歯（6 歳臼歯）の咬合面（咀嚼する面）の場合、約 60 kg の力が咀嚼時に加わる²⁾。また、唾液により口腔内は常に湿潤状態である。さらに、氷や冷たい飲み物、お茶や天ぷらなどの

図 1 セラミックスあるいは複合材料（歯冠用 CR）を用いた前歯部用冠の唇面側より見た外観

図 2 前歯部唇面のう蝕部分を（左側）を切削後、CR により充填治療（右側）

UMEMOTO, Kozo（左）

神奈川県歯科大学学生体材料器械学講座（238-8580 横須賀市稲岡町 82）・教授、歯学博士。1975 年 神奈川県歯科大学歯学部卒。専門は歯科理工学。

KURATA, Shigeaki（右）

同上・助教授、歯学博士。1976 年 成蹊大学大学院工学研究科修士課程修了。専門は材料化学。

Recent Development of Aesthetic Dental Materials

2,2-Bis [4-(3-methacryloxy-2-hydroxypropoxy) phenyl] propane (BisGMA)

Dimethacryloyloxyethyl 2,2,4-(or 2,4,4) trimethylhexamethylene diurethane (UDMA)

Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)

図3 充填用CRに用いられるベースレジンの例

熱い飲み物や食べ物などにより繰り返し冷熱刺激が加わる。このため歯科材料には、審美性以前に高機能性が要求される。従来は強度と靱性から金属材料が主流であったが、金属材料は審美性の点から用途が限られる。今日、審美性材料としては、高分子系材料、セラミックス材料、複合材料が使用されている。本稿での審美性材料とは、長期間口腔内に保持される永久修復材料のみ扱う。

2. 充填用材料

2.1 コンポジットレジン (CR)

CRは、虫歯（齲蝕、以下う蝕）の穴埋め（充填）用に使われる高分子材料とセラミックスとの複合材料である（図2）。CRは図3に示すような多官能性モノマーをマトリックスレジンに³⁾、コアとして3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで処理されたシリカフィラーを約80～90 wt%含むペースト状のものである。CRの初期の硬化法は、レドックス系重合開始剤のBPOと三級アミンとを含む別々のペースト（化学重合型）とし、練和後、素早く歯牙に充填される。今日では、光増感剤のカンファークイノンと還元剤の*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリレートなどを添加し1ペーストとし、約430 nmの光照射により硬化するタイプ（光重合型）が主流である。口腔内での充填や模型上での人工歯作製における操作時間に制限を受けない。また、フィラーは、CRの硬さ、耐摩耗性などの機械的性質、耐水耐久性、流動性および操作性などによく影響するので、その種類や配合量はCRの用途により工夫が凝らされている。現在、使用されている充填用CRのフィラーの種類は、ハイブリッド型、セミハイブリッド型およびSFR型がある。ハイブリッド型は、不定型の粒径約5～50 μmのマクロフィラー、平均粒径0.04～0.06 μmのコロイダルシリカよりなるマイクロフィラーおよび

4-Methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride (4-META)

10-Methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP)

6-(4-Vinylbenzyl-n-propyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-dithione (VBATDT)

図4 金属接着性モノマーの例

シラン処理した微粒子フィラーをトリメチロールプロパンメタクリレートのようなレジンモノマーに混合し、重合後、粉碎した有機質複合フィラーを配合したものである。セミハイブリッド型CRでは、マクロフィラーに0.1から数μmに細かく粉碎したフィラーを添加し、マクロフィラーの間隙を埋めている⁴⁾、また、SFR型CRは、0.2～0.3 μmのサブミクロンの球状フィラーからなる有機質複合フィラーとサブミクロンの球状フィラーがおもに配合されている^{5), 6)}。

CR自体に歯質接着性はない。CRを充填する際には、4-METAなどの歯質接着機能性モノマー（図4）をプライマーとして用いる。エナメル質に限定されたう蝕治療では、う蝕除去後、エナメル質に30～60%のリン酸を含むゲル状物を塗布し、30～60秒作用（エナメルエッチング）後、水洗し、低粘性モノマーなどで希釈した接着機能性モノマーを含むボンディング剤を塗布し、CRを充填する。歯質と機能性モノマーの反応と、エッチングによるエナメ

図5 臼歯のエナメルエッチング後の状態(A)と象牙質組織像の模式図(B)

ル質に生じた微小な凹凸とボンディングレジンとの機械的嵌合効力により大きな維持力が得られる⁴⁾(図5(A))。一方、象牙質はエナメル質に比べ軟らかく、組織液も多いため(図5(B))、その接着は非常に難しい。現在でもレジンに象牙質に接着させるため、種々の方法が検討されている⁷⁾。

2.2 充填用グラスアイオノマーセメント

前歯部で大きな咬合力が加わらない部分、あるいは小児のう蝕治療などには、充填用グラスアイオノマーセメントが用いられる。粉末は多量のフッ化物含有アルミノシリケートガラス、液はポリアクリル酸あるいはアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などの共重合体水溶液である。酸-塩基反応による塩の形成により硬化する。このセメントの特徴はF素徐方性である。フッ素は歯質に取込まれ、歯質の耐酸性を向上させるため、本材料はう蝕抑制効果を示す。また、酸エッチングなしでエナメル質や象牙質にある程度の接着性を示す。本材料は熱膨張係数が歯質に近いことから、口腔内熱履歴に対する接着耐久性は良いとされている。しかし、硬化反応が遅く、硬化初期に唾液に接した面は劣化する。このため最近では、セメントに2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどよりなるレジンモノマーを添加し、酸-塩基反応のほかにCRと同様の光重合による硬化を併用した製品が主流となりつつある。光重合によりレジン部を硬化させ、水分による表面の劣化を防ぎ、さらに内部で酸-塩基反応による硬化が進み従来型に比べ大きい機械的強度を示す。

3. 歯冠用材料

3.1 歯冠用レジン

コンポジットレジン(CR)は、充填用のみを意味する用語であったが、最近では歯冠用レジンにもCRと同様の組成をもつ光重合型のものが市販されている(以後歯冠用CRと略す)。歯冠用CRには、咬合圧の加わる部分に金属を使用するレジン前装金属冠タイプ(図6)と、歯冠用CR単独で歯冠作製可能なタイプがある。後者の材料は、耐水耐久性と耐摩耗性に優れており、フィラーの分散に種々の

図6 唇面側をセラミックス(左側)あるいは歯冠用CR(中央)で前装した冠および審美性材料による単独の冠(右側)

工夫が凝らされている。たとえば、ナノフィラーを均一に分散させたレジンマトリックス中に、活性MFRフィラーとガラスフィラーを高密度にハイブリット化した製品⁸⁾、0.02 μm の超微粒子フィラーを高密度に分散したマトリックス部に、新規フィラー表面処理技術を導入した2 μm の微粒子フィラーを配合した製品⁹⁾などである。

歯冠用CRを前装した金属冠を作製するには、レジンと金属とを接着するために、接着機能性モノマーを用いる。4-METAやMDPは、非貴金属に有効であり^{10), 11)}、貴金属合金にはVBATDTなどが有効である¹¹⁾(図4)。

3.2 歯冠用セラミックス

セラミックス材料は、金属や高分子系材料などのアレルギーの問題がなく、生体適合性の優れた審美性材料である。さらに焼結により直接金属と結合することができる。これまでは、長石(約85%)、石英(約15%)陶土(0~5%)を主成分とする歯科焼成用陶材が、主流であった。しかし、耐衝撃性が低く破折しやすい。焼成時に約30%の体積収縮をする。指定された色調に仕上げるのに熟練を要するなどの問題が指摘されている。

これらを改善するため、1995年頃よりニューセラミックスが登場し、焼成用陶材より6倍もの曲げ強さを示すものも現れた¹²⁾。陶材を強化するために種々の成分を加えたタイプから、材質自体をまったく変えたタイプがある。強度の増加により、これまで金属でつくられていた陶材冠の内側部の強度を必要とするコアとして使用可能となった。詳細な基本組成は文献を参照されたい¹³⁾。たとえば、高濃度のアルミナを添加したコア材、特殊なガラス材を浸透させる材料や、ジルコニアを含有したコア材がある。鋳造用ガラスセラミックスとしてマイカ系、メタリン酸カルシウム系、アパタイト系などがある。これらは、ロストワックス法により鋳造した後、熱処理(セラミング)により結晶化して強化して使用される。また、加熱した鋳型を真空内に

置き、可塑状のセラミックスを鋳型内に加圧注入する材料（加熱・加圧成形用セラミックス）として、リューサイト、2 ケイ酸リチウムなどがある^{12)~15)}。機械加工用としてアルミナやカリ長石よりなるセラミックスがある¹³⁾。さらに、最近では、CAD/CAM 用ジルコニアセラミックスが注目されている。ジルコニアは高強度、高靱性であり、セラミックスの欠点である亀裂に対し、変態強化により亀裂の進展を抑える点で他の歯科用セラミックスに比べ優れている¹⁶⁾。ジルコニアには、部分焼結型および完全焼結型があり、歯科で用いるには一長一短がある。部分焼結型は、快削性の素材を実寸より大きく切削加工し、焼結により強度を得る。加工しやすいが、焼結時に大きな収縮を伴う欠点がある。一方、完全焼結型は、素材が高靱性高強度であり、加工時の切削刃の消耗が早い問題がある¹⁶⁾。多くのニューセラミックスでも、高度な審美性を追求するには、加工したセラミックス表層をさらに専用の焼成用陶材で審美性を最終調整する必要がある。その際、セラミックス同志に十分な焼き付き強度が必要である。また、機械的性質が向上しても、従来の陶材焼成法に比べ、操作性が複雑化するのは好ましくない。

4. 義歯用材料

ポリマーは入れ歯の口蓋や歯肉部分の代替材料として、熱可塑性レジンのポリメチルメタクリレート (PMMA) が用いられている。PMMA より機械的性質や耐水性などが優れたポリカーボネートやポリスルフォンの射出成形タイプのレジンも開発されたが、成形機の必要や未反応のビスフェノールなどの内分泌攪乱物質のレジン中の残存などの

問題から、大きな発展は見られていない。高齢社会の現在、可能な限り歯を残す治療が推奨されているものの、義歯用 PMMA の需要が大幅かつ急激に減少するとは思えない。しかしながら PMMA にも改善すべき問題点がある。PMMA の吸水性は不快臭の原因となる。また、義歯を装着すると床の粘膜面側にカンジダ菌が付着しやすくなり、義歯性口内炎を惹起する可能性がある¹⁷⁾。これを避けるには義歯の清掃と装着時間の短縮が必要とされる¹⁷⁾。耐水耐久性および耐摩耗性に優れ、さらに抗菌性を有する義歯床用材料の開発が望まれる。

文 献

- 1) 須賀昭一：医歯薬出版，編集 荒谷真平ほか(編)，1969, p. 57-87
- 2) 高見沢 忠：補綴誌，9(2), 67-86 (1965)
- 3) 高橋英和：スタンダード歯科理工学，西山 實ほか(監)，学建書院，2005, pp. 261-272
- 4) 岩久正明ほか(監)，保存修復学 21，永末書店，2000, pp. 115-176
- 5) 山田敏元：DE, No. 153, 5-8 (2005)
- 6) (株)トクヤマデンタル：カタログ，040520
- 7) 佐野英彦ほか：DE, No. 156, 15-18 (2006)
- 8) (株)ジーシー：カタログ，BE016DO504
- 9) (株)クラレ：PUB No. SPCZ16A163-1-00M9910SU
- 10) 竹山守男ほか：歯理工誌，19(47), 179 (1978)
- 11) 門磨義則：金属，72(2), 18-23 (2002)
- 12) R. R. Seghi, et al.: Int. J. Prosthodont., 8(3), 239 (1995)
- 13) 中村隆志：DE, No. 140, 5-8 (2002)
- 14) 新谷明喜：DE, No. 140, 1-4 (2002)
- 15) 宮崎光治，福島忠男：スタンダード歯科理工学，西山 實ほか(監)，学建書院，2005, pp. 237-259
- 16) 小峰 太：QDT, 30, 156-160 (2005)
- 17) 浅香次夫：通信医学，32(4), 225 (1980)