[原著] 松本歯学 29:32~43,2003

key words:コンポジットレジン -- 曲げ強さ -- サーマルサイクル

コンポジットレジンの曲げ強さにおけるサーマルサイクルの影響

張 志勇¹,楊 冬茹²,師 偉策³,吉田 貴光⁴, 寺島 伸佳⁴,矢ケ﨑 裕⁵,永澤 栄^{4,5},伊藤 充雄^{4,5} ¹河北医科大学・第二医院・口腔内科,松本歯大・中国研修生 ²河北医科大学・口腔医学院・口腔内科,松本歯大・中国研修生 ³河北省人民医院・口腔科,松本歯大・中国研修生 ⁴松本歯科大学歯科理工学講座 ⁵松本歯科大学・総合歯研・生体材料学

Influence of thermal cycle on bending strength of composite resins

ZHIYONG ZHANG¹, DONGRU YAUG², WEICE SHI³, TAKAMITSU YOSHIDA⁴, NOBUYOSHI TERASHIMA⁴, HIROSHI YAGASAKI⁵, SAKAE NAGASAWA^{4,5}, and MICHIO ITO^{4,5}

¹Department of Oral Medicine, Second Hospital of HeBei Medical University ²Department of Oral Medicine, Dental Hospital of HeBei Medical University ³Department of Dental, HeBei Province People's Hospital ⁴Department of Dental Materials, Matsumoto Dental University School of Dentistry ⁵Department of Biomaterials, Institute for Oral Science, Matsumoto Dental University

Summary

Possible changes in material's characteristics of six types of commercially available composite resins have been investigated in an intraoral environment. After samples were subjected to the thermocycling treatment for 1000, 3000 and 10,000 cycles between 4°C and 60 °C, the bend strength and fracture strain were measured. At the same time, same mechanical properties of tested samples were evaluated after they were immersed in 37°C distilled water for equivalent time to the above mentioned thermocylcing duration. Fractographic observations were also conducted on fractured surface of bend strength tests.

Main conclusions are as follows;

- 1. Thermocycled samples showed lower values of bend strength and fracture strain, as compared to control samples.
- 2. Bend strengths of sample groups SD and UN which were immersed in 37°C distilled water exhibited higher values than those of control group. Other sample groups showed an increase or decrease in bend strengths.

(2003年2月24日受付; 2003年4月23日受理)

- 3. Strain amount of sample group CF which was immersed into distilled water increased. Other sample groups exhibited either an increase or decrease.
- 4. It was clearly observed that mechanical properties of composite resins are influenced by the intraoral temperature.
- 5. Among tested sample groups, it was found that SD sample group was the least sensitive to thermal effect in its mechanical characteristics; while CF sample group exhibited the most sensitivity to external thermal effects.

緒言

口腔内のコンポジットレジンなどの修復物や補 綴物は、飲食物の温度変化による膨縮と、熱によ る材質変化や咀嚼時に繰返される咬合力によって 材質が劣化することなく使用されなければならな い. コンポジットレジンの場合、レジンと無機質 フィラーとが複合化されており,加熱と冷却を繰 返すことによって、シランカップリング剤が加水 分解されたり、シリコン系フィラーの場合 Siイ オンが溶出し、レジンマトリックスとフィラー粒 子の界面部分で debonding が生じることなどが 報告されている¹⁻³⁾. この debonding によって材 質の劣化が生じることが考えられる. 安斎は市販 コンポジットレジンの耐久性の検討を, エチルア ルコール中に浸漬した試験片の曲げ強さと弾性係 数の変化を、組織変化について報告している4.5). 一方, 内部気泡によって材質が影響されることも 報告されている。

材料および方法

1. 材料および方法

表1に示すコンポジットレジン6種類(以下略 号にて表示する)を用い,光重合器 Candelux(モ リタ)を用いてメーカー指示の40秒間で重合を 行った.

2. 曲げ試験片

曲げ試験片は2.5×2×2mmの図1に示す金型を用いて作製した.各コンポジットを金型に填入し、ポリエチレンストリップスを上面に置き、万力で加圧した.その後照射器を用い、3分割して各部位を40秒間照射した.各試験片は、照射後、直ちに型から取り出して、37℃の蒸留水中に入れ、保存した.37℃の蒸留水中に24時間浸漬した試験片をコントロール(以下Asと表示する)とした.また、37℃恒温槽中にサーマルサイクルを行っているのと同じ時間の64時間、144時間そして424時間保存を行った後、それぞれ曲げ試験を行った.測定は各試験片7個を用いて行った.

また, サーマルサイクルは4℃/1分-60℃/1 分, 1000回, 3000回, 10000回繰返し行った後,



図1:金型

Material	Code	Manufacturer	Batch No	Curing time (Sec.)
Beautifil	BT	SHOFU	020129	40
Clearfil AP-X	CF	KURARAY	00637A	40
Lite-fil II	LF	SHOFU	110114	40
Reactmer	RT	SHOFU	110102	40
Solidex	\mathbf{SD}	SHOFU	109901	40
Unifil [®] S	UN	GC	0106291	40

Table 1:使用材料

それぞれの試験片7個を用いて曲げ強さを測定した.

3. 曲げ試験

曲げ試験は万能試験機(今田製作所)を用い, 各条件の試験片,支点間距離20mmの3点曲げ で,クロスヘッドスピード0.5mm/毎分の条件に て測定を行った.

4. 破断面の観察

曲げ試験を行った試験片の破断面を金蒸着を行 いX線マイクロアナライザ(日本電子)を用い て観察した.統計処理,各試験結果はそれぞれの 平均値と標準偏差を求め,分散分析を行った.

結 果

図 2 は BT のサーマルサイクルと曲げ強さの関係を示す. As は87.0±15.5 MPa であり,1000 回のサーマルサイクル後では61.1±9.4 MPa, 3000回では65.2±9.8 MPa そして10000回後では 60.9±8.6 MPa であった.これらの測定値を分 散分析した結果,有意差(P<0.01)が認められ た.図 3 は CF の As と曲げ強さの関係を示す. コントロールは138.5±12.7 MPa であり,1000 回のサーマルサイクル後では124.0±24.8 MPa, 3000回では124.0±16.8 MPa,10000回では124.1 ±20.9 MPa であった.これらの測定値を分散分 析した結果,有意差は認められなかった.図4 は LF のサーマルサイクルと曲げ強さの関係を示 す. As は135.4±18.5であり,1000回のサーマル



図2:BTの曲げ強さとサーマルサイクルの関係

サイクル後では126.6±22.2 MPa, 3000回で は105.9±10.5 MPa, 10000回では105.9±10.5 MPaの曲げ強さであった.これらの測定値を分 散分析した結果,有意差 (P<0.01) が認められ た.図5はRTのサーマルサイクルと曲げ強さ の関係を示す.Asは79.2±12.0 MPaであり, 1000回のサーマルサイクル後では61.7±6.7 MPa, 3000回では46.3±4.7 Mpaそして10000回 では40.2±3.7 MPaの曲げ強さであった.これ らの測定値を分散分析した結果,有意差 (P< 0.01) が認められた.図6はSDのサーマルサイ クルと曲げ強さの関係を示す.Asは51.9±4.2 MPaであり, 1000回のサーマルサイクル後では







図4:LFの曲げ強さとサーマルサイクルの関係

120

110

30.2 ± 4.8 MPa, 3000 回後では 22.9 ± 2.5 MPa そして10000回後では30.0±4.0 MPaの曲げ強さ であった.これらの測定値を分散分析した結果, 有意差(P<0.01)が認められた.図7はUN のサーマルサイクルと曲げ強さの関係を示す. As は79.8±15.8 MPa であり, 1000回後は73.2 ±12.6 MPa, 3000回後は59.6±6.1 MPa, そし て10000回後は68.0±11.7 MPaの曲げ強さで あった.これらの測定値を分散分析した結果有意 差 (P<0.05) が認められた. つぎに図8にBT のサーマルサイクルと破壊ひずみ量の関係を示 す. As は0.40±0.08 mm であり, 1000回後は 0.20±0.02mm, 3000回後は0.2±0.04mm そし

た. これらの測定値を分散分析した結果, 有意差 (P<0.01) が認められた. 図9はCFのサーマ ルサイクルと破壊ひずみ量の関係を示す. As は 0.33±0.03 mm, 1000回後では0.29±0.05 mm, 3000回では0.30±0.05mmそして10000回では 0.29±0.06 mm のひずみ量であった. これらの 測定値を分散分析した結果、有意差は認められな かった. 図10は LF のサーマルサイクルと破壊ひ ずみ量の関係を示す. As は0.46±0.08 mm であ り、1000回後では、0.35±0.08mm、3000回では 0.31±0.03 mm そして10000回後では0.31±0.05 mmのひずみの量であった.これらの測定値を

て10000回後は0.23±0.04 mm のひずみ量であっ







図6:SDの曲げ強さとサーマルサイクルの関係

MPa 100 90 strength 80 70 60 50 Bending 40 30 20 10 0 1000 3000 10000 As Times

図7:UNの曲げ強さとサーマルサイクルの関係



図8:BTの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係

UN

分散分析した結果,有意差 (P<0.01) が認めら れた.図11は RT のサーマルサイクルと破壊ひず み量の関係を示す.As は 0.33 ± 0.05 mm, 1000 回後のひずみの量は 0.30 ± 0.04 mm, 3000回後で は 0.22 ± 0.03 mm そして10000回後では $0.20\pm$ 0.02 mmのひずみ量であった.これらの測定値 を分散分析した結果有意差 (P<0.01) が認めら れた.図12は SD のサーマルサイクルと破壊ひず み量の関係を示す.As は 0.60 ± 0.07 mm, 1000 回後では 0.30 ± 0.04 mm, 3000回後では $0.26\pm$ 0.04 mm, 10000回後では 0.28 ± 0.02 mmのひず み量であった.これらの測定値を分散分析した結 果有意差 (P<0.01) が認められた.図13は UN のサーマルサイクルと破壊ひずみ量の関係を示 す. As は0.40±0.08 mm, 1000回後のひずみ量 は0.29±0.06 mm, 3000回 で は0.22±0.04 mm そして10000回後では0.27±0.05 mm のひずみ量 であった. これらの測定値を分散分析した結果, 有意差 (P<0.01) が認められた.

サーマルサイクルが終了する同じ時間37Cの水 中に保存した試験片の曲げ強さについての結果を 示す. 図14は BT の測定結果を示す. 64時間後の 曲 げ 強 さ は103.9±13.5 MPa, 144時間 後 で は 73.1±5.8 MPa そして424時間後では94.6±11.6 MPa であった. これらの測定値を分散分析した 結果, 有意差 (P<0.01) が認められた. 図15は



図9:CFの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係



図10:LFの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係



図11:RTの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係



図12:SDの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係

CFの測定結果を示す.64時間後の曲げ強さは 156.0±20.9 MPa,144時間後では149.0±19.4 MPaそして424時間後では127.8±27.4 MPaで あった.これらの測定値を分散分析した結果,有 意差は認められなかった.図16はLFの測定結 果を示す.64時間後の曲げ強さは138.7±27.4 MPa,144時間後では159.3±17.2 MPaそして 424時間後では116.2±15.9 MPaであった.これ らの測定値を分散分析した結果有意差 (P< 0.01)が認められた.図17に RTの測定結果を 示す.64時間後では82.3±4.3 MPa,144時間後 では67.4±12.0そして424時間後では60.5±5.8 MPaであった.これらの測定値を分散分析した 結果有意差 (P<0.01)が認められた.図18は SD



図13:UNの破壊ひずみとサーマルサイクルの関係





図15:CFの曲げ強さと浸漬時間の関係



120 P



の結果を示す.64時間後では65.8±6.7 MPa, 144時間後では63.4±7.0 MPa そして424時間後 では52.6±3.8 MPa であった.これらの測定値 を分散分析した結果,有意差 (P<0.01) が認め られた.図19は UN の測定結果を示す.64時間後 では118.9±10.6 MPa であり,144時間後では 100.3±24 MPa,そして424時間後では98.8± 14.9 MPa であった.これらの測定値を分散分析 した結果有意差 (P<0.01) が認められた.以下 に曲げ破壊ひずみ量の測定結果を示す.図20は BT の測定結果を示す.37℃の水中に64時間浸漬 後のひずみ量は0.38±0.05 mm,144時間後では 0.25±0.03そして424時間後では0.33±0.06 mm であった.これらの測定値を分散分析した結果, 有意差 (P<0.01) が認められた.図21は CFの 測定結果を示す.64時間後では 0.42 ± 0.07 mm, 144時間では 0.35 ± 0.05 mm そして424時間後で は 0.34 ± 0.08 mm であった.これらの測定値を 分散分析した結果有意差 (P<0.05) が認められ た.図22は LF の測定結果を示す.64時間後のひ ずみ量は 0.48 ± 0.11 mm, 144時間後では $0.49\pm$ 0.06 mm そして,424時間後では 0.42 ± 0.06 mm であった.これらの測定値を分散分析した結果, 有意差は認められなかった.図23は RT の測定結 果を示す.64時間後のひずみ量は 0.42 ± 0.03 mm, 144時間後では 0.31 ± 0.06 mm, 424時間後



では 0.31 ± 0.02 mm であった. これらの測定値 を分散分析した結果,有意差 (P<0.01) が認め られた. 図24は SD の測定結果である.64時間後 のひずみ量は 0.69 ± 0.06 mm, 144時間後は 0.65 ± 0.07 mm そして424時間後は 0.59 ± 0.06 mm で あった. これらの測定値を分散分析した結果,有 意差 (P<0.05) が認められた. 図25は UN の測 定結果を示す. 64時間後は 0.54 ± 0.04 mm, 144 時間後では 0.38 ± 0.09 mm そして424時間後では 0.45 ± 0.08 mm であった. これらの測定値を分 散分析した結果,有意差 (P<0.01) が認められ た.

SEM の観察結果を図26に示す. 6 種類の材料

は大小のフィラーが観察された.特に SD では数 + μ m の大きなフィラーが多数認められた.UN は比較的均一で不定形の微小フィラーが観察され た.また,破断面を観察した結果,RT は亀裂が 観察された.

考 察

それぞれのコンポジットレジンを用いて試験片 を作製し、サーマルサイクル後とサーマルサイク ルに費やした時間だけ37℃の恒温槽中に浸漬した 試験片についての曲げ強さと破壊ひずみ量を測定 し、材質がどのように変化するかを検討した.そ の結果,BT はサーマルサイクル10000回におい





図26:破断面の観察結果 (×1000) **a**:BT, **b**:CF, **c**:LF, **d**:RT, **e**:SD, **f**:UN

て曲げ強さの減少率は最大約30%であった. CF は1000回から10000回までほとんど曲げ強さは差 がなく、サーマルサイクル前と比較して約10.5% の減少率であった. LF は3000回と10000回が同 じ曲げ強さを示し、Asと比較して約22%の減少 であった. RT は、10000回が最も曲げ強さは小 さく、その減少率は約49%であった. SD は3000 回のとき最小の曲げ強さを示し、その減少率は約56%であった.ついでUNの場合は、10000回の とき最小の曲げ強さを示し、その減少率は約38% であった.この結果から減少率が最も大きかった コンボジットレジンはSDであり、ついでRTで あった.また、最も減少率が小さかったのはCF であり、SDとRTが熱の影響を受けやすく、CF

が最も熱の影響を受けにくいことが明らかとなっ た.曲げ強さの減少は、繰返される加熱と冷却に よって、フィラーとレジンマトリックスの界面部 分で debonding が生じたのが原因したものと考 えられる1-3). また,破断面の観察において,サー マルサイクルの回数が増加するにしたがって、破 断面に糸状の物体が観察されており、材質変化と 何らかの関係が有ると考えられるが、さらなる検 討が必要である.また、いずれのコンポジットレ ジンも Asよりも大きな曲げ強さを示すことはな かった.一方,37℃の生理食塩水中に浸漬した BT は64時間後でAsよりも約19%大きな曲げ強 さを示し、120時間後では最も小さな曲げ強さを 示し、その減少率は約16%であった。CF は64時 間後でAsよりも約13%の大きな曲げ強さを示 し、424時間後では最も曲げ強さは小さく、その 減少率は約8%であった、LFは120時間後が最 大の曲げ強さを示し、その増加率は約18%であっ た. 最小値は424時間であり、減少率は約14%で あった. RT は, 64時間後に約4%の増加率で あった、最小の曲げ強さは424時間後の約24%の 減少率であった.SD はすべての時間において増 加傾向にあり、最大値は64時間後の約27%であっ た.

つぎにUNにおいてもすべての時間において 増加傾向を示し、最大は64時間後の約49%であっ た.サーマルサイクルではAsよりも曲げ強さは 大きくなることはなかったが、37℃の浸漬では SDとUWに関してはすべての浸漬時間において Asよりも曲げ強さは小さくなることはなかっ た.これは重合度が進行したものと考えられる. 一方、サーマルサイクルを行った試験片の曲げ強 さの減少率は37℃の生理食塩水中に浸漬した曲げ 強さの減少率よりもすべて大きな値を示した.こ れは口腔内において飲食物による温度変化によっ て、コンポジットレジンが劣化することを示して いるものと考えられる.

つぎにAsと比較した BT の破壊ひずみ量の最 大の減少率はサーマルサイクル1000回の約51%で あり、CF の最大の減少率は10000回の約11%, LF の最大の減少率は10000回の約33%, RT の最大 の減少率は10000回の約41%, SD の最大の減少 率は3000回の約57%そして UN の最大の減少率 は3000回の約45%であった.サーマルサイクルを 行ったすべての試験片は As よりもひずみ量が大 きくなることはなかった.一方、37℃の生理食塩 水中に浸漬した試験片 BT の破壊ひずみ量は,64 時間で最大約37%減少し、CFはすべて増加して おり、64時間後で最大約28%、LFは120時間後 で最大値を示し、約5%であり、減少率の最大値 は424時間後で約9%であった.RTの最大増加 率は64時間後の約25%、減少率の最大値は424時 間後の約7%であった.SDの最大増加率は64 時間後の約14%,最大減少率は424時間後の約 3%、つぎにUNのひずみ量の最大増加率は64 時間後の約33%,最大減少率は120時間後の約 7%であった.37℃に浸漬した試験片BTのひず み量はAsと比較してすべて減少し、CFはすべ て増加を示した.LF, RT, SD と UN は増加と 減少を示した.破断面の観察を行った結果,BT は亀裂が認められなかったが、ひずみ量は As と 比較してすべて減少を示した。一方、亀裂が認め られなかった CF のひずみ量はすべて増加する傾 向であった。 亀裂が観察された RT に関しては増 加と減少傾向を示した、平林らは、1990年に熱サ イクルによるコンポジットレジンの耐久性評価を 報告しており、レジンとフィラーとの結合が弱 いために亀裂が多く発生することを報告してい る".この欠点が改良され.現在では5万回の4℃ と60℃のサーマルサイクルでも亀裂は発生しな かったことを報告している⁸. この原因は光照射 後の60℃加熱によって、架橋密度が高まり、熱膨 張係数が低下することと, 重合時の内部応力が解 放されるために亀裂の発生がなかったことを示し ている⁸. また、光照射後の加熱処理は重合率お よび物性を向上することが報告されている.しか し、フィラーとレジンとの debonding やレジン の加水分解そしてシリカ系フィラーの Si イオン の溶出による材質の劣化を報告しており、ひとつ の事項が原因するのではなく、多数の因子が重複 して劣化が生じたものと考えられる1-3).

すべての試験片の曲げ強さと破壊ひずみとの関係について回帰直線を求めた結果を図27~32に示す.

すべてにおいて両者は高い相関関係が得られた.曲げ強さが大きくなるほど破壊ひずみは大きくなることを示している.その中で SD は最も熱による影響を受けにくく,ついで BT, UN, RT,



LF そして CF であった. この熱影響については ベースに使用する. レジンの種類等によって異な ると考えられた.

結 論

市販されているコンポジットレジン6種類を用い、口腔内で材質の変化がどのように生じるかについて検討を行った。4℃と60℃のサーマルサイクルを1000回,3000回と10000回繰返し行い、曲



げ強さと破壊ひずみ量について測定した.また, サーマルサイクルが終了するまでの時間と同じ時 間37℃の生理食塩水中に浸漬した試験片の曲げ強 さと破壊ひずみ量についても検討した.さらに, 曲げ試験を行った破断面について観察を行った. その結果,以下の結論が得られた.

 サーマルサイクルを行った試験片の曲げ強さ とひずみ量はコントロールと比較してすべて 減少した.

- 37℃の生理食塩水中に浸漬した試験片 SD と UN の曲げ強さは浸漬することによってコン トロールよりも大きくなり、この結果は有意 差が認められた.BT, CF, LF, RT の曲げ 強さには一定の傾向は見られなかった.
- 37℃の生理食塩水中に浸漬した試験片 CFの ひずみ量はすべて増加した.その他の試験片 は増加と減少を示した.
- コンポジットレジンは口腔内温度によって材 質が影響されることが明らかとなった.
- 5. SD が最も熱影響を受けにくい材質であり, CF が最も受けやすい材質であった.

文 献

- 1) 川口 稔,福島忠男,宮崎光治(1994)歯科用 コンポジットレジンの劣化関与因子 2 劣化コ ンポジットレジンの SEM 観察.歯材器誌 13: 116-21.
- 2) Söderholm, k. J. Z: gan, M., RaganM., Fishlschweiger, W. and Bergman, M. (1984) Hydrolytic degradiation of dental composites. J Dent Res

63 : 1248--54.

- 3) Mckinney, J. E. (1985) Environmental damage and wear of dental Composite restoratives. Posterior Composite resin dental restorative materials, P. Szulic publishing Co 331-47.
- 4) 安斎碕(1990)市販コンポジットレジンの耐久 性の検討-主として MeOH に浸漬した場合の曲 げ強さおよび曲げ弾性率の経時的な変化につい て-. 歯材器誌 9:463-73.
- 5)川口 稔,福島忠男,宮崎光治(1994)歯科用 コンポジットレジンの劣化関与因子 1. 試作 コンポジットレジンの加速劣化試験.歯材器誌 12:116-21.
- 6) 堀江恭一,中島章富,細田裕康(1987) 臼歯修 復用レジンの耐久性に関する研究 その1.繰 り返し圧縮の影響について、歯材器誌 6:228-35.
- 7) 平林 茂,野本理恵,原嶋郁郎,平澤 忠 (1990) 熱サイクルによる各種光重合コンポジットレジンの耐久性評価.歯材器誌 9:53-64.
- 8) 野本理恵, 平澤 忠(1992) 沸騰水浸漬および 熱サイクルによる各種インレー用コンポジット レジンの耐久性評価. 歯材器誌 11:647-55.