

氏名・(本籍)	豊岡広起(北海道)
学位の種類	博士(歯学)
学位記番号	甲第17号
学位授与の日付	平成5年3月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当(課程博士)
学位論文項目	酸化カルシウムをゲル化材とするフィラー配合ポリカルボン酸系セメントの凝結性、機械的性質および溶解性
論文審査委員	主査 教授 松田浩一 副査 教授 大野弘機 副査 教授 坂口邦彦

論文内容の要旨

1. 緒言

ポリカルボン酸を含む歯科用セメントは、歯冠修復物の合着、窩洞の裏層、充填等に広く用いられている。しかし、機械的強度や耐久性等においては、臨床上未だ不十分である。

ポリカルボン酸系セメントが強度、耐久性に劣る根本的な原因としては、その成分構成上、粉末成分がポリカルボン酸のゲル化材としての役割と、硬化後に未反応のまま残存した状態でフィラーとしての役割を同時に担っていることによるものと考えられる。つまり、粉末成分は酸に弱く、かつ本来の補強性フィラーのような補強効果を十分発揮しえないものと考えられる。

本研究では、これらの点を考慮して、セメント硬化体中に残存するアルカリ成分をゲル化に必要な最少量にとどめるため、反応性の高い酸化カルシウム(CaO)を主成分とするゲル化材を使用し、無機質フィラーを比較的多量配合した新しいセメント組成物について、凝結性、機械的性質および溶解性を検討した。

2. 実験材料

試作セメントの粉末成分は、ゲル化材、無機質フィラーで構成し、液成分には、市販ガラスアイオノマーセメント液を用いた。ゲル化材は、CaOを主成分とし、MgO、NaF等を配合したものを用いた。無機質フィラーとしては、ポリカルボン酸ゲルと結合性を有するアルミナ粉末を使用した。また、対照として、市販カルボキシレート

セメントおよびガラスアイオノマーセメントを用いた。

3. 実験方法

ゲル化材は、CaOを主成分とし、MgO、NaF等を所定の割合に混合し、800°Cから1000°Cで一時間焼成したものである。焼成後粉碎し、150メッシュ篩の通過分を主として用いた。

練和は、まず計量したポリマー水溶液とアルミナをガラス練板上でステンレススパチュラを用いてよく混合した。次にゲル化材を加えて1分間練和した試料について硬化時間、粘度変化、かたさ、圧縮強さ、溶解率、SEM観察、X線回折の測定を行った。

4. 結果

4-1 ゲル化材粉末の焼成効果

焼成を行ったゲル化材粉末のSEM像において焼成温度900°Cおよび1000°Cで焼結が進み粒子が球形を示しているのが観察された。また、NaFの配合比率が増すにつれて粒子が凝集しているのが観察された。X線回折パターンには、新しいピークの出現、回折角の移動はみられず、焼成に伴う反応生成物は認められなかった。

4-2 凝結性

硬化時間は、ゲル化材粉末の焼成温度900°C以上で著しく延長した。また、NaFの配合比率が増すにつれて延長し、粘度の立ち上がり開始時間が延長していた。セメント断面のSEM観察では、試作セメントのクラックの部分にアルミナ粉末が凝集して偏在しているのが認められ

た。また、硬化体のX線回折パターンでは、低角側に未知の新しいピークの出現が認められた。

4-3 機械的性質

試作セメントのビッカースかたさは、いずれも40以上を示しており、対照のガラスアイオノマーセメントと同等もしくは若干高い値を示した。特にNaFに代えてクリオライトをフッ化物として用いると56を示し、著しくかたさが向上した。しかし、圧縮強さは、対照のカルボキシレートセメントより低かった。

4-4 溶解性

pH 5の緩衝液中では、いずれの試料も溶解を示し、特に試作セメントでは、対照の市販セメントに比較して大きな溶解がみられた。しかし、クリオライトを用いた場合には、NaFに比較して約1/2以下の溶解率を示し、溶解性の著しい向上が認められた。pH 7の緩衝液中では、一部を除いて溶解は認められなかった。

浸漬前後の硬化体表面のSEM像より、試作セメントではマトリックスが侵食を受け多孔質な構造が観察された。

5. 考 察

5-1 ゲル化材粉末の焼成効果

ゲル化材は、焼成粉末のSEM観察およびX線回折パターンの結果より焼成による成分間の反応は特に起こらず、CaOおよびMgOの表面にNaFが単に焼結したものと考えられる。

5-2 凝結性

試作セメントの硬化時間は、焼成温度および組成により調節できることが明らかとなり、粘度変化の結果からゲル化反応を緩慢にせずに、硬化の開始を遅らせ操作時間に余裕ができることが分かった。この反応は、NaFの焼結層によるイオン拡散の抑制とフッ素イオンと金属イオンとの間の錯体形成によるものと考えられ、X線回折の未知のピークもこの錯体であると思われる。また粉末粒度の影響を調べるため補足実験を行った結果、粒度によっても硬化時間を任意に調節できることが明らかに

なった。

5-3 機械的性質

かたさの結果から、試作セメントへのフィラー配合の効果が認められ、さらに配合量を高めることによりかたさは向上するものと思われる。しかし、圧縮強さの結果では対照より低い値となり、フィラーの分散状態の不均一により硬化体中に欠陥が存在しているものと考えられた。

5-4 溶解性

pH 5の緩衝液中において試作セメントは対照の市販セメントに比較して大きな溶解を示したが、その理由としてNaF等の水溶性成分が存在し、さらにフィラーの不均一性が崩壊を助長したと推察される。また浸漬後のX線回折パターンにおいて、生成したピークが消失しており、この化合物が水に溶解しやすいものであることを示している。そこで、耐水性の高い融剤として、クリオライトを使用して補足実験を行った結果、溶解は著しく減少し、耐水性を改善できることが確認された。

6. ま と め

試作セメントの諸性質を検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) CaOにフッ化物を少量添加して焼成を行ったゲル化材を用いると、操作時間および硬化時間を調節することができる。
- 2) 試作セメントのかたさは、市販ガラスアイオノマーセメントよりも高かった。特にフッ化物としてクリオライトを用いると著しくかたさが向上した。
- 3) 硬化体の圧縮強さ、耐酸性を高めるためには、フィラーの分散状態の不均一性の改善が極めて重要であることが明らかになった。
- 4) 硬化体の溶解率を下げるには、可溶性成分を極力減少させることが重要であることが判明した。

以上、新しいセメント開発の一段階として、セメント組成物設計に関する知見が得られ、本系セメント開発の可能性が示唆された。

学 位 論 文 審 査 の 要 旨

ポリカルボン酸を含む歯科用セメントは、歯質との接着性を有し、歯髄に対する刺激が少ないことなどにより、歯冠修復物の合着、窩洞の裏層、充填等に広く用いられている。しかし、その機械的強度や耐久性等においては、臨床はまだ不十分である。

ポリカルボン酸系セメントが強度、耐久性に劣る根本的な原因としては、その成分構成上、アルカリ粉末成分

がポリカルボン酸のゲル化材としての役割と、硬化後に未反応のまま残存した状態でフィラーとしての役割を同時に担っていることによるものと考えられる。つまり、アルカリ粉末成分は酸に弱く、かつ本来の補強性フィラーのような補強効果を十分発揮しえないものと考えられる。

そこで本申請者は、これらの点を考慮して、セメント

硬化体中に残存するアルカリ成分をゲル化に必要な最少量にとどめるため、反応性の高い酸化カルシウムを主成分とするゲル化材を使用し、無機質フィラーを比較的多量配合した新しいセメント組成物について、硬化時間、硬化後のかたさおよび圧縮強さ測定、硬化体の緩衝液中への浸漬試験、X線回折、およびSEM観察等によって凝結性、機械的性質と溶解性を検討した結果、以下の知見が得られた。

まず本申請者は、酸化カルシウムにフッ化物を少量添加して焼成を行ったゲル化材を用いると、セメントとしての操作時間および硬化時間を調節できることを明らかにした。

次に本申請者は、試作セメントのかたさは、市販グラスアイオノマーセメントよりも高く、特にフッ化物とし

てクリオライトを用いると著しくかたさが向上することを認めた。

また本申請者は、未だ不十分である試作セメントの圧縮強さおよび耐酸性を高めるためには、フィラーの分散状態のミクロな不均一性を改善することが極めて重要であることをつきとめ、溶解率を下げるには、成分中の可溶性成分を極力減少させることも重要であるなど問題点も明らかとした。

以上本審査委員会は、諸性質に優れた新しいセメント開発の一段階として、セメント組成物設計に関する新しい知見が得られ、本系セメント開発の可能性が示唆されており、今後のセメント開発を進める上で極めて重要な研究であると判断し、本申請者に対して博士（歯学）を授与するのに十分に値するものと判定した。

氏名・(本籍)	丹羽 弥奈 (北海道)
学位の種類	博士 (歯学)
学位記番号	甲 第18号
学位授与の日付	平成5年3月19日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 (課程博士)
学位論文題目	エナメル質表層のフッ素濃度に関する研究 一上顎第一大臼歯のMicro-Sampling Techniqueによる検討一
論文審査委員	主査 教授 五十嵐 清 治 副査 教授 市田 篤 郎 副査 教授 大野 弘 機 副査 教授 上田 五 男

論文内容の要旨

はじめに

上顎第一大臼歯 (以下 M_1 と略す) 頬舌側面近遠心部4部位のエナメル質表層のフッ素濃度と口腔内環境との関連を明らかにするために、micro-sampling-techniqueを応用して、①同一歯のエナメル質表層の4部位におけるフッ素濃度②酸溶解性③Ca/P (ハイドロキシアパタイトの結晶性状) ④口腔内環境 (唾液との関連) ⑤SEMによる脱灰像や深さについて調べ、検討した。

実験1 抜去歯 M_1 におけるフッ素濃度

目的: 歯表面のフッ素濃度は、加齢変化とともに、萌出後の種々な環境で様々な影響を受けると推察される。そこで本実験では、抜去歯の M_1 を対象にエナメル質表層のフッ素濃度を測定し、同一時期に形成されたと見なされる部位について比較検討した。

材料および方法: M_1 を対象としたのは、複数部位でのフッ素濃度を測定するのに都合の良い広い面を持つこと、口腔内でのサンプリングが行い易いこと、頬、舌側面とでは唾液による影響が異なることなどの理由によ