

令和 2 年 5 月 27 日現在

機関番号：27102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K17185

研究課題名(和文) 機械的性質を制御できる人工エナメル質の開発

研究課題名(英文) Development of artificial enamel with controllable mechanical properties

研究代表者

池田 弘 (Ikeda, Hiroshi)

九州歯科大学・歯学部・助教

研究者番号：80621599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：歯冠修復物において、硬さや弾性係数などの機械的性質は重要な性質である。既存の歯科材料では、天然ヒトエナメル質と同等の硬さと弾性係数をもつものはない。そこで本研究では、エナメル質と同等の機械的性質(硬さと弾性係数)をもち、その値を自在に制御できる人工エナメル質を開発目的とした。多孔質シリカに樹脂を浸透させるプロセスにより、SiO₂とPMMAから構成されるナノ共連続構造を有した新規SiO₂-PMMAコンポジット(人工エナメル質)を合成した。この人工エナメル質の合成条件を最適化することでエナメル質に近い機械的性質をもつ人工エナメル質が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

人工エナメル質は、数センチのブロック状の塊として得られるため、CAD/CAMシステムなどの機械加工によって歯冠形状に成型・加工できる。実用に耐えうる強度と審美性が得られれば、天然エナメル質と同等の機械的性質と審美性を併せもつ歯冠修復物が実現できる。

研究成果の概要(英文)：Mechanical properties such as hardness and elastic modulus are important for a crown restorative material. However, there is no practical materials with mechanical compatibility to human enamel. Purpose of this study is to fabricate organic-inorganic composite mimicking mechanical properties of human enamel. An SiO₂-PMMA composite was synthesised via polymer infiltration process. The resultant composite has nano-dual network structure composed of SiO₂ skeleton and infiltrated PMMA phase. Mechanical properties of this composite was close to those of human enamel.

研究分野：歯科材料

キーワード：コンポジット エナメル質 歯冠修復物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

歯冠修復物の硬さや弾性係数などの機械的性質は、摩耗や強度(圧縮、曲げ、引張り)に影響を与える重要な物性である。例えば、歯冠修復物の硬さと弾性係数がエナメル質に比べて小さすぎる場合は、修復物自体の摩耗、変形、破壊が起こりやすい。一方、硬さや弾性係数がエナメル質より大きすぎる場合は、残存する対合歯の摩耗や支台歯の破折の原因になる可能性がある。そのため、歯冠修復物の硬さと弾性係数は、エナメル質と相対的に比較して選ぶ必要があると考えられる。

図1に、既存の歯冠修復物の硬さと弾性係数をヒトエナメル質のそれらと比較して示す。既存の材料では、金銀パラジウム合金などの金属が最もエナメル質に近い値を示すが、審美性に大きな問題がある。ジルコニアなどのセラミックスの値は大きすぎるし、コンポジットレジンの値は、エナメル質の1/3以下とかなり小さい。このように現在の歯科材料で、エナメル質と同等の硬さと弾性係数をもつものはない。また、天然エナメル質の硬さと弾性係数は、年齢や部位などの個体差に依存してばらつきが大きい。そのため、エナメル質と同等の機械的性質を得るためには、硬さや弾性係数を自在に制御できることも望まれる。

2. 研究の目的

そこで本研究の目的は、エナメル質と同等の機械的性質をもつ新規複合材料(人工エナメル質)の開発である。この目的を達成するため、著者らはこれまで独自に開発した SiO_2 -PMMA系コンポジットをベースとし、新規複合材料の作製に取り組んだ。具体的には、 SiO_2 -PMMAコンポジットの微細構造と機械的性質の関係を明らかにするとともに、微細構造を制御することでエナメル質に近い物性値をもつ人工エナメル質を開発した。

SiO_2 -PMMAコンポジット(人工エナメル質)の特徴は、既存の歯科用コンポジットレジンの微細構造とまったく違う点である。図2に、既存の複合材料と新規複合材料の微細構造の違いについて示す。図2aに示す既存の歯科用コンポジットレジンのほとんどは、無機フィラーがレジンのマトリックスに分散した海島構造(フィラー分散構造)をもつ。このようなコンポジットレジンの機械的性質は、無機フィラーよりもマトリックスであるレジンに近い(S. Lauvahutanon, et al., Dent. Mater. J. 2014)。一方、本研究の人工エナメル質の微細構造(図2b)は、 SiO_2 とPMMAがナノレベルで共にマトリックスを形成している。そのため、 SiO_2 /PMMAの組成比に依存して機械的性質を大きく変化させることができると予想される。したがって、人工エナメル質は、既存のコンポジットレジンでは達成できなかったエナメル質と同等の硬さと弾性係数が達成できる可能性があると考えた。

3. 研究の方法

(1) 試料の合成方法

図3に、著者らが考案した有機-無機ナノ複合化技術を用いた人工エナメル質の合成方法を示す。出発原料に、フュームド SiO_2 ナノ粒子とポリビニルアルコール(PVA)を水に分散したサスペンションを所定の比率になるように混合し、サスペンションを調整する。サスペンションのpHを調整することで凝集・ゲル化させる。その後、約1週間乾燥させることでバルク状の SiO_2 -PVAゲルが生成する。調製した SiO_2 -PVAゲルを600で熱処理することでPVAを燃焼させる。さらに、約1100で焼結することで SiO_2 ナノ粒子同士が焼結する。その結果、バルク状の多孔質シリカが得られる。多孔質シリカのナノ細孔壁を、 γ -MPTS(シランカップリング剤)を用いてシラン処理する。シラン処理した多孔質シリカをMMAモノマー溶液に浸漬することで細孔内にモノマーを含浸・吸着させる。これを加熱重合することで SiO_2 -PMMAコンポジットを得る。多孔質シリカの焼結温度やMMAの重合条件によって最終的な SiO_2 /PMMAの組成比を制御し、所望の機械的性質をもつ試料を合成する。

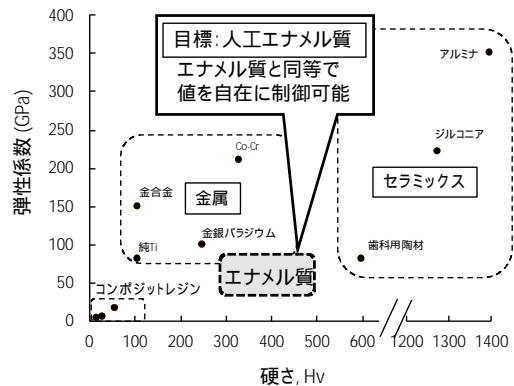


図1 既存の材料、ヒトナメル質、目標の人工エナメル質の硬さと弾性係数。

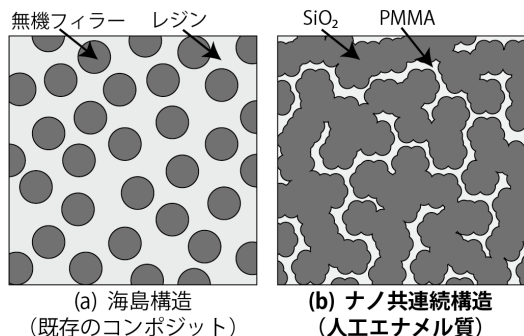


図2 既存の歯科用コンポジットレジン(a)と人工エナメル質(b)の微細構造の比較。

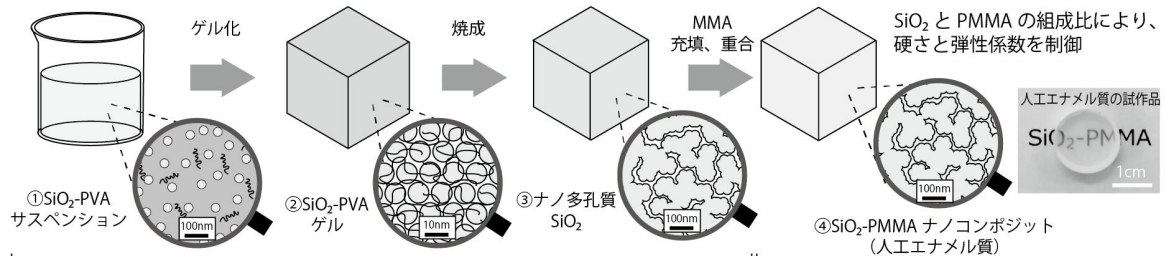


図3 独自技術を基盤としたブロック状の人工エナメル質 (SiO₂-PMMA コンポジット) の合成方法。

(2) 微細構造と機械的性質の評価

作製した人工エナメル質の微細構造は、窒素ガス吸着法による細孔分布測定、FE-SEM 観察、および赤外吸収スペクトル測定を用いて評価した。機械的性質は、ビッカース硬さ、弾性係数、曲げ強さにて評価した。ビッカース硬さは、材料表面を鏡面研磨したものをを用いた。弾性係数と曲げ強さは、万能試験機を用いて3点曲げ試験を行い、応力歪み曲線の傾きと最大応力からそれぞれ求めた。

4. 研究成果

(1) 人工エナメル質の微細構造

作製した多孔質シリカ前駆体と、樹脂を含浸させて最終的に得られたSiO₂-PMMA コンポジット (人工エナメル質) の細孔分布、FE-SEM 像をそれぞれ図4, 5に示す。図4の細孔分布の結果から、SiO₂-PMMA コンポジットは、樹脂を含浸したことによりナノ細孔がなくなり、緻密な構造になっていることがわかる。同様に、図5に示すFE-SEM 像からもSiO₂-PMMA コンポジットはシリカ骨格とPMMA 骨格から構成されていることが明らかとなった。また、多孔質シリカとSiO₂-PMMA コンポジットの外観(データは省略)から、樹脂を含浸する前の多孔質シリカは、不透明で白色であるのに対し、樹脂を含浸して得られたSiO₂-PMMA コンポジットは高い透明性を示した。これは、多孔質シリカのナノ細孔内に、シリカとの屈折率差が小さなPMMAが緻密に充填されている微細構造が形成されていることを示している。また、赤外吸収スペクトルの測定から、シリカ骨格とPMMA 骨格がシランカップリング剤によって化学的に結合していることが示唆された。これらの結果から、作製した人工エナメル質の微細構造は、ナノシリカ骨格とPMMA 骨格が化学的に結合した二重骨格からなるナノ共連続構造体であることが明らかとなった。

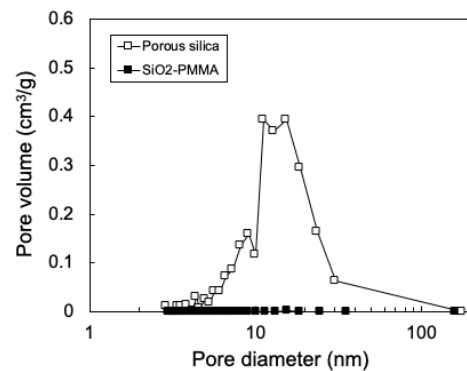


図4 窒素ガス吸着法にて測定した多孔質シリカとSiO₂-PMMA コンポジット (人工エナメル質) の細孔分布

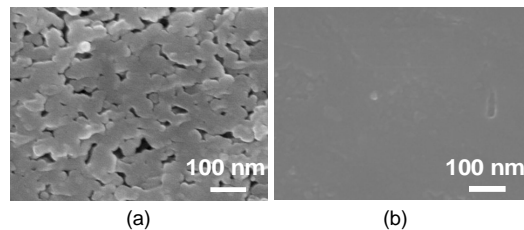


図5 多孔質シリカとSiO₂-PMMA コンポジット (人工エナメル質) のFE-SEM 像。

(2) 人工エナメル質の機械的性質

人工エナメル質の機械的性質は、SiO₂とPMMAの組成比で制御可能である。表1に作製した人工エナメル質の焼成温度、シリカ含有量、ビッカース硬さ、弾性係数、曲げ強さを示す。人工エナメル質中のシリカ含有量は、作製条件のひとつである焼成時間によって増加した。このシリカ含有量の増加に応じて、ビッカース硬さ、弾性係数、曲げ強さは増加した。その結果、エナメル質の機械的性質 (ビッカース硬さ:270-366, 弾性係数40-90GPa, 曲げ強さ80-90MPa) に近い値を示すことがわかった。以上の結果から、機械的性質がエナメル質に近い新規複合材料 (人工エナメル質) の作製に成功した。人工エナメル質がエナメル質と同等の機械的性質を示したのは、特異的な微細構造によるものと推測される。今後、人工エナメル質の特性を活かし、歯冠修復用CAD/CAM 材料への応用が期待される。

表 1 人工エナメル質の作製条件（焼成時間と温度）、シリカ含有量、ビッカース硬さ、弾性係数、および曲げ強さの関係。

焼結温度と時間	シリカ含有量 (wt%)	ビッカース硬さ (-)	弾性係数 (GPa)	曲げ強さ (MPa)
1130°C, 1 min	46.0 (0.5)	54.2 (2.8)	6.9 (0.8)	74.4 (9.3)
1130°C, 1 h	71.4 (1.2)	157.3 (8.2)	20.5 (0.9)	84.6 (10.2)
1130°C, 2 h	82.7 (2.1)	243.6 (48.9)	26.4 (3.7)	85.3 (12.2)
1130°C, 3h	83.9 (2.7)	317.7 (53.6)	26.2 (2.8)	93.3 (12.9)
1130°C, 4 h	85.8 (1.9)	396.5 (76.7)	27.8 (3.2)	92.3 (8.4)
1130°C, 5 h	100 (0.2)	756.8 (73.0)	53.5 (3.0)	119.2 (10.2)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ikeda Hiroshi, Nagamatsu Yuki, Shimizu Hiroshi	4. 巻 35
2. 論文標題 Preparation of silica/poly(methyl methacrylate) composite with a nanoscale dual-network structure and hardness comparable to human enamel	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Dental Materials	6. 最初と最後の頁 893 ~ 899
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dental.2019.03.006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikeda Hiroshi, Nagamatsu Yuki, Shimizu Hiroshi	4. 巻 24
2. 論文標題 Data on changes in flexural strength and elastic modulus of dental CAD/CAM composites after deterioration tests	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Data in Brief	6. 最初と最後の頁 103889 ~ 103889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.dib.2019.103889	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 池田弘, 永松有紀, 清水博史	4. 巻 71
2. 論文標題 CAD/CAM用コンポジットレジンの微細構造と機械的性質	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 九州歯科学会雑誌	6. 最初と最後の頁 52-59
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 池田弘, 永松有紀, 清水博史
2. 発表標題 SiO ₂ -PMMA ナノ共連続構造体の機械的性質
3. 学会等名 第71回日本歯科理工学会春期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田弘, 永松有紀, 清水博史
2. 発表標題 ナノ共連続構造をもつ歯冠修復用複合材料の開発
3. 学会等名 平成30年度日本歯科理工学会九州地方会夏期セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田弘, 永松有紀, 清水博史
2. 発表標題 有機-無機ナノ共連続構造体の作製工程へのシラン処理の導入とその効果
3. 学会等名 第72回日本歯科理工学会春期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ikeda H, Nagamatsu Y, Shimizu H
2. 発表標題 Polymer infiltrated SiO ₂ -PMMA composite with compatible hardness to enamel
3. 学会等名 2018 IADR/PER General Session & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Ikeda H
2. 発表標題 Microstructure and Mechanical properties of CAD/CAM composites
3. 学会等名 7th Biennial Joint Congress of KAP-CPS-JPS (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田 弘
2. 発表標題 CAD/CAM用コンジットレジンの現状と将来展望
3. 学会等名 第77回九州歯科学会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田 弘, 永松有紀, 清水博史
2. 発表標題 新規な共連続ナノ構造をもつ複合材料の開発
3. 学会等名 日本歯科理工学会九州地方会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田 弘, 永松有紀, 清水博史
2. 発表標題 ヒトエナメル質と同等の硬さを持つCAD/CAM用新素材の開発
3. 学会等名 日本補綴歯科学会九州支部学術大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田 弘, 永松有紀, 清水博史
2. 発表標題 ヒトエナメル質と同等の硬さを持つ歯冠修復複合材料の開発
3. 学会等名 第70回日本歯科理工学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 池田 弘, 永松有紀, 川口智弘, 高橋 裕, 清水博史
2. 発表標題 高接着性を目指した新規歯冠修復用複合材料の開発
3. 学会等名 第36回日本接着歯学会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----