

令和 4 年 5 月 31 日現在

機関番号：27102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21685

研究課題名（和文）エナメル質と同等の硬さをもち、3Dプリント可能な素材の開発と歯冠修復物への応用

研究課題名（英文）Development of 3D-printable restorative material with hardness comparable to human enamel

研究代表者

池田 弘（Ikeda, Hiroshi）

九州歯科大学・歯学部・准教授

研究者番号：80621599

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究の目的はエナメル質と同じ硬さをもつ3Dプリント冠の創製である。シリカナノ粒子を含有する3Dプリント用前駆体溶液を調製し、ステレオリソグラフィー方式の3Dプリンタを用いて前駆体溶液を積層造形した。得られた造形物を焼成し、レジンを含浸・加熱重合させることによってポリマー含浸セラミックスの3Dプリント冠を得た。新規材料の機械的性質を調べたところ、新規複合材料はエナメル質と同等のビッカース硬さと象牙質と同等の弾性係数を示した。また、物理化学的性質も口腔内で使用可能な値を示した。新規3Dプリント冠は歯冠修復物として有望であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新しく開発した3Dプリント冠は、エナメル質や象牙質などの歯質に近い物性をもつ。このような材料はこれまで報告されていない。新規3Dプリント冠は新しい修復用材料として期待できる。優れた特徴を活用できれば、金銀パラジウム合金の代替材料となる可能性があると考えられる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to develop 3D-printed crown with hardness comparable to human enamel. A precursor for 3D printing containing silica nanoparticles was prepared and printed by using SLA 3D-printer. The object was sintered and infiltrated with resin monomers followed by heat-polymerization. The resultant 3D-printed crown composed of a polymer-infiltrated ceramic was characterized by mechanical and physicochemical properties. The result showed that the 3D-printed crown exhibited Vickers hardness equivalent to enamel and elastic modulus equivalent to dentin. Physicochemical properties were acceptable for practical use. The results suggest that the 3D-printed crown is alternative candidate for tooth restorative material.

研究分野：生体材料学

キーワード：3Dプリント 積層造形 付加造形 エナメル質 生体模倣 歯冠修復

1. 研究開始当初の背景

歯冠修復物は、アレルギー性や毒性が低い、生体に馴染むみやすいなどの生物学的生体適合性に加え、“噛む”ための機能、つまり力学的生体適合性が重要である。ここで力学的生体適合性とは、材料が生体組織と同等の力学的(機械的)性質をもち、生体と同様の力学的機能を発現することである。しかし、図1に示すように、既存の金属、レジン系材料、セラミックスなどの全てを含む歯科/医科生体材料の力学的性質は、エナメル質とギャップがあり、エナメル質と同等の力学的性質をもち、3Dプリント可能な歯冠修復用素材が求められている。

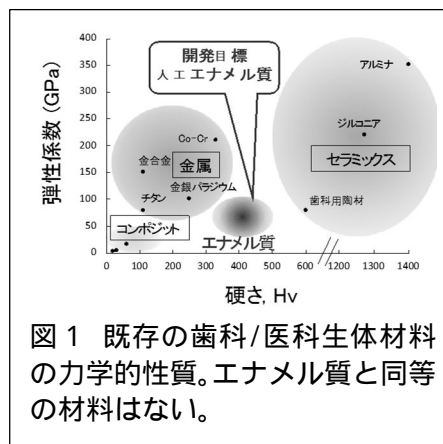


図1 既存の歯科/医科生体材料の力学的性質。エナメル質と同等の材料はない。

また、歯科における3Dプリント(積層造形)は、矯正用ライナー、義歯床などの作製で活用されているが、高い力学的性質と耐久性が求められる歯冠修復物への応用は、暫間修復に限られている。その原因のひとつは、歯冠修復物の力学的性質および実用強度を満たす3Dプリント用素材がないことである。したがって、エナメル質と同じ力学的性質をもち、3Dプリント可能な歯冠修復用素材が求められている。

2. 研究の目的

著者らはエナメル質と等しい力学的性質をもち新規歯冠修復物の実現を目指し、研究開発を行なっている。これまで、独自の合成技術をもとにエナメル質と同等の力学的性質をもち素材の合成に成功し、CAD/CAM 切削加工を想定した歯冠修復物に応用している(例えば Ikeda H et al., Dent Mater 2019; 35: 893-899)。本研究では、先行技術を発展させ、エナメル質と同等の硬さをもち、3Dプリント可能な歯冠修復用素材を開発することを目的とした。

3. 研究の方法

図2に、本研究で新しく考案した3Dプリントを示す。3Dプリントに用いる前駆体溶液は以下の手順で調製した。HEMA 10.8g、TEGDMA 1.2g、POE 5.6g、PrOH 2.4gを混合した溶液に、SiO₂ 10gを加え、自転/公転ミキサーにて分散・混合・攪拌を行った。さらに、光重合開始剤であるBAPO 0.4gを加え、再び混合・攪拌を行った。最後に、脱泡を行うことで前駆体溶液を得た。

調製した前駆体溶液をステレオリソグラフィ方式の3Dプリンタ(Spark Maker, =400-410nm 24W LEDレーザー, Wow Innovation Technology Co., Ltd, Shenzhen, China)にて造形を行った。3Dプリントした造形物は、ポストキュアを行うことで完全硬化させた。これを乾燥させた後、電気炉を用いて1150℃ 1hの焼成を行うことで多孔質シリカが得られた。得られた多孔質シリカをレジンモノマー液(UDMA、TEGDMA、BPO)に含浸させた後、加熱重合を行うことでシリカ/アクリル系のポリマー含浸セラミックス(PICN)を得た。

前駆体溶液は、粘度測定と光透過率測定にて評価した。新規PICNの微細構造はSEMにて評価した。新規PICNの機械的性質は、ビッカース硬さと三点曲げ試験による弾性係数と曲げ強さにて評価した。物理化学的性質は、7日間の水中浸漬による吸水量と溶解量を用いて評価した。焼成による収縮は、疑似的なクラウンを作製し、焼成前後の寸法変化によって調べた。

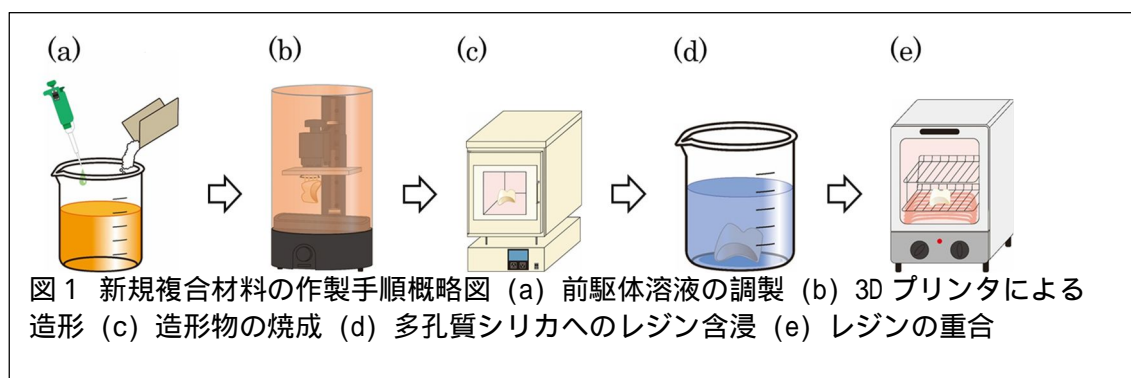


図2 新規複合材料の作製手順概略図 (a) 前駆体溶液の調製 (b) 3Dプリンタによる造形 (c) 造形物の焼成 (d) 多孔質シリカへのレジン含浸 (e) レジンの重合

4. 研究成果

前駆体溶液の粘度を測定したところ、室温（25℃）では15.2 Pa・sであった（図3）。この結果から、前駆体溶液は3Dプリントに適した粘性をもつことが示唆された。前駆体溶液の光吸収スペクトルから光吸収端は430nm付近であることがわかった。この結果から前駆体溶液は、紫外LEDの波長（405nm）の光を吸収し、硬化する性質があることが示唆された。

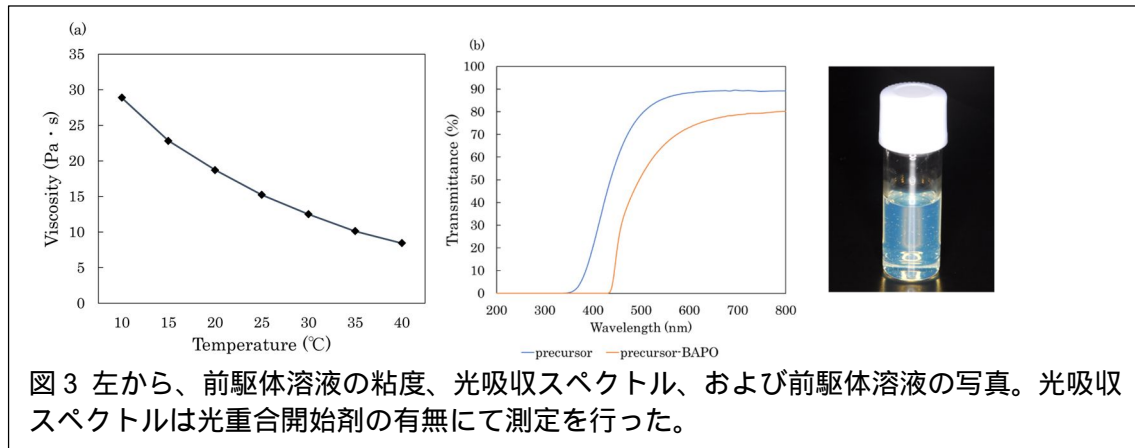


図3 左から、前駆体溶液の粘度、光吸収スペクトル、および前駆体溶液の写真。光吸収スペクトルは光重合開始剤の有無にて測定を行った。

3Dプリントして得られたPICNのビッカース硬さは約300を示し、エナメル質(270-366)に近い値であった。曲げ強さは100MPaを超え、市販の小白歯CAD/CAM用コンポジットレジンと同等であった。弾性係数は約20MPaを示し、象牙質(10-20MPa)に近い値であった。また吸水量と溶解量はそれぞれ13 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ と0 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ であった。新規材料の機械的性質と物理化学的性質は歯冠修復物として使用可能な基準値を満たしていた。ことから、新規材料は口腔内で使用可能であることが示唆された。新規PICNの微細構造をSEMで観察したところ、ナノサイズのシリカセラミックス骨格とレジン骨格の共連続構造であることがわかった。新規PICNは、特異的な微細構造をもつことによって歯質に近い機械的性質と物理化学的性質を発現していると推測される。今後、微細構造と物性の関係については、更なる研究が必要である。

3Dプリントした疑似クラウンの収縮率（図4）は、高さ（深さ）方向と横方向において有意差はなく、およそ26%程度であった。このことから、疑似クラウンの焼成による収縮は等方的であることがわかった。この収縮率は、3Dプリント用のジルコニアの収縮率18~24%やCAD/CAM用ジルコニアの収縮率20~24%、3Dプリント用アルミナの収縮率14~28%などと比較しても大きな違いはない。したがって、新規3Dプリント冠は、CAD/CAM用ジルコニアなどで行われているように、収縮率を予め考慮した設計を行えば、実用的に使用できる造形精度が得られるものと予想される。これらの実験結果を考慮して、クラウンの造形を行った。図5に示すように、小白歯クラウンが造形できることが確認できた。ただし、焼成過程でクラウンに亀裂が生じる場合もあり、造形における課題が残った。

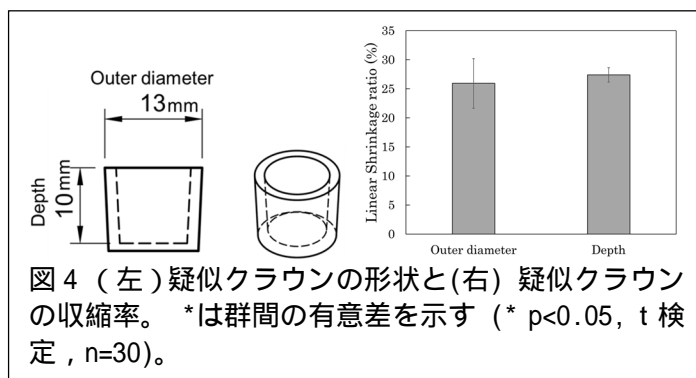


図4（左）疑似クラウンの形状と（右）疑似クラウンの収縮率。*は群間の有意差を示す（* $p<0.05$, t検定, $n=30$ ）。



図5 新規3Dプリント冠。

以上の結果より、エナメル質と同じ硬さをもつ新規3Dプリント冠が得られた。新規3Dプリント冠の素材である新規PICNは、歯冠修復用素材として有用であることが示された。今後、造形精度の問題などを解決することができれば、実用的な3Dプリント冠が得られると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Kawajiri Yohei, Ikeda Hiroshi, Nagamatsu Yuki, Masaki Chihiro, Hosokawa Ryuji, Shimizu Hiroshi	4. 巻 14
2. 論文標題 PICN Nanocomposite as Dental CAD/CAM Block Comparable to Human Tooth in Terms of Hardness and Flexural Modulus	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1182 ~ 1182
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma14051182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Sodeyama M.K., Ikeda H., Nagamatsu Y., Masaki C., Hosokawa R., Shimizu H.	4. 巻 100
2. 論文標題 Printable PICN Composite Mechanically Compatible with Human Teeth	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Dental Research	6. 最初と最後の頁 1475 ~ 1481
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1177/00220345211012930	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hata Kentaro, Ikeda Hiroshi, Nagamatsu Yuki, Masaki Chihiro, Hosokawa Ryuji, Shimizu Hiroshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Dental Poly(methyl methacrylate)-Based Resin Containing a Nanoporous Silica Filler	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Functional Biomaterials	6. 最初と最後の頁 32 ~ 32
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/jfb13010032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 TOKUNAGA Jumpei, IKEDA Hiroshi, NAGAMATSU Yuki, AWANO Shuji, SHIMIZU Hiroshi	4. 巻 in press
2. 論文標題 Castable polymer-infiltrated ceramic network composite for training model tooth with compatible machinability to human enamel	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4012/dmj.2021-299	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Tokunaga Jumpei, Ikeda Hiroshi, Nagamatsu Yuki, Awano Shuji, Shimizu Hiroshi	4. 巻 15
2. 論文標題 Wear of Polymer-Infiltrated Ceramic Network Materials against Enamel	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 2435 ~ 2435
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15072435	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 池田弘、永松有紀、清水博史
2. 発表標題 デジタル造形技術に適用する力学的生体適合性をもつ修復材料の創製
3. 学会等名 第76 回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 袖山美奈子、池田弘、永松有紀、正木千尋、細川隆司、清水博史
2. 発表標題 エナメル質と同じ硬さをもつ積層造形法用新材料の創製と歯冠修復物の作製
3. 学会等名 日本補綴歯科学会第129回学術大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 袖山美奈子、池田弘、永松有紀、正木千尋、細川隆司、清水博史
2. 発表標題 エナメル質と同じ硬さをもつ積層造形用新規材料の開発と歯冠修復物への応用
3. 学会等名 第76回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 袖山美奈子、池田弘、永松有紀、正木千尋、細川隆司、清水博史
2. 発表標題 3Dプリント可能なエナメル質と同じ硬さをもつ新規歯冠修復物の開発
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 2020年

1. 発表者名 池田弘、永松有紀、清水博史
2. 発表標題 歯質と同じ機械的性質をもつCAD/CAMブロックの作製
3. 学会等名 日本歯科理工学会 春期第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池田弘、永松有紀、清水博史
2. 発表標題 エナメル質と同じ硬さをもつ新規CAD/CAMブロックの創製
3. 学会等名 第24回日本歯科医学会学術大会
4. 発表年 2021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
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------