

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 3 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23792271

研究課題名（和文） パウダージェットデポジション HAp 膜安定化と新規歯科治療への応用に関する TR

研究課題名（英文） Stabilization of HAp film by powder jet deposition and translational research about application to new dental treatment

研究代表者

赤塚 亮（AKATSUKA RYO）

東北大学・大学院歯学研究科・助教

研究者番号：10586514

研究成果の概要（和文）：パウダージェットデポジション(PJD)法は、歯の主成分であるハイドロキシアパタイト(HAp)微粒子を常温常圧環境下において歯質上に高速で吹き付け、接着材を介することなく、直接 HAp 膜を形成する技術である。本研究は、ハンドピース型 PJD 装置を用いて成膜された HAp 膜を形態的に評価し、擬似口腔内環境下における HAp 膜の耐久性を評価することを目的とした。口腔内環境をシミュレートしたサーマルサイクル試験前後の HAp 膜の形態性状、機械的性質に変化は認められなかった。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to create a thick hydroxyapatite (HA) film on the surface of a human tooth via a powder jet deposition (PJD) device for dental handpieces, and to examine the microstructural and mechanical properties of the HA film. The HA particles in the deposited film were densely packed, and the three-dimensional microstructure and the rough surface of the HA film were unchanged after thermal cycling. There were also no significant differences in the hardness and the bonding strength between the HA film before and after thermal cycling.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯科医用工学・再生歯学

キーワード：生体材料学

## 1. 研究開始当初の背景

歯科修復治療に用いられている現行の充填材や接着材の物性ならびに化学的・機械的組成は、歯質と大きく異なっているため、歯質との界面において化学的・機械的なギャップが存在している。パウダージェットデポジション(PJD)法は、歯の主成分であるハイドロキシアパタイト(HAp)微粒子を常温常圧環境下(室温・大気圧環境下)において歯質上に高速で衝突させ、接着材を介することなく、直接 HAp 膜を形成する技術である。これまでの研究で、形成された HAp 膜は、エナメル質上に均一で緊密に成膜され、エナメル質と同程度の硬さを呈し、エナメル質に対して接着処理

されたコンポジットレジンと同等の接着強度を有することを明らかにした。また、粒子衝突時の挙動解析を行う Smooth Particle Hydrodynamics (SPH)法や、歯質と HAp 膜界面の原子結合を再現する Molecular Dynamics (MD) 法によるコンピュータシミュレーションにより、成膜原理が推察されつつある。しかし、HAp 膜の研磨法に関する検討や口腔内環境下における HAp 膜の耐久性に関する評価は行われていない。

現在、歯科修復治療において、最終ステップとなる研磨は、治療予後を左右する重要な因子である。たとえば研磨が不十分で修復物の表面が粗糙になった場合には、口腔軟組織に

傷害を起こす可能性のあること、粗造感による異物感、不快感、あるいは経時的な汚物の沈着による着色、変色といった問題だけでなく、食渣の残留、細菌の付着、ブランクの形成に伴う辺縁部からの二次齶蝕、歯頸部での歯肉炎などの原因となりうると考えられる。しかし、これまでに滑沢な面を得るためのHAp膜の研磨法に関する検討は行われていない。

また、口腔内では、温度変化とpH変化という因子が特殊な環境を形成しており、修復物の物性に影響を与えている。飲食による口腔内の温度変化は、修復物へ物理的な外力を作用させ、次第に材質や接着の劣化を進行させる。温度変化に伴い、各材料は固有の熱的特性に従って膨張、収縮が繰り返され、それが剪断応力となり、修復物の脱落促進要素となるため、修復材料の熱機械的性質は修復物の機能期間を左右する一要因である。一方、口腔内におけるpH変化とは、臨界pH以下で脱灰を生じ、それ以上では再石灰化を示す変化である。この脱灰と再石灰化が繰り返し起こるなか、両者のバランスが崩れることで、脱灰が多く生じ齶蝕が発生、進行し、さらには修復材料の劣化などにも関連している。よって、脱灰と再石灰化はpH変化が強く関与しており、口腔内ではStephanカーブのような連続的な変化を示す。今後、PJD法の臨床応用を考慮する上で、このような特殊な環境を形成する口腔内におけるHAp膜の耐久性に関する評価は必須である。

今後、PJD法の臨床応用を考慮する上で、このような特殊な環境を形成する口腔内におけるHAp膜の耐久性に関する評価は必須である。これまでに使用してきたPJD装置は実験用装置であり、長さ3cm、幅4cm、高さ4cmと4)、口腔内では使用不可能な形態であったが、現在は、臨床で使用される回転切削器具(エアタービン、コントラアングルエンジン等)とほぼ同等の重量、サイズのハンドピース型PJD装置が開発された。

## 2. 研究の目的

本研究では、新たに作成したハンドピース型PJD装置を用い、エナメル質に成膜を行い、既存の歯質や修復物の研磨システムを応用し、HAp膜の研磨方法を検討し、サーマルサイクル試験、pHサイクル試験により、HAp膜の疑似口腔内環境における耐久性を評価することを目的とした。

## 3. 研究の方法

基板として、抜去した齶蝕の無い健全ヒト大白歯のエナメル質を用いた。なお、歯の提供に関しては、本研究の趣旨を患者に十分説明し、その提供に承諾を得たもののみを用いた。得られた大白歯は、ダイヤモンドカッター

(カッティングマシンRC-120, リトク)を用いて歯根部を切断後、歯冠部を歯軸に平行に頬舌方向へ切断した。得られた切片はアルミニウム試料台に固定され、エナメル質面はSiCペーパーの#1200とダイヤモンドペストを用いて、表面粗さ(Ra)0.4 $\mu$ mまで研磨した。HAp微粒子には、焼成温度は1200 $^{\circ}$ C、平均粒径は3.18 $\mu$ m、緻密体で球形のものを用いた。ハンドピース型PJD装置を用いて、1200 $^{\circ}$ Cで焼成された平均粒径3.18 $\mu$ mのHAp粒子をエナメル質上に噴射した。試料は台に固定し、PJD装置のノズル走査は手動で行った。走査速度は約10mm/秒とし、約3.5 $\times$ 3.5mmの面積を30秒間噴射した。エナメル質基板とノズルの間は常に約1mmとなるようにし、噴射面は歯面に対し90 $^{\circ}$ となるように走査した。粒子搬送ガスは空気、粒子加速圧は0.5MPa、粒子供給圧は0.4MPaとした。また、粒子加速流量は30L/分、粒子供給流量は20L/分とした。なお実験は室温(25 $^{\circ}$ C)、大気圧(1atm)下で行った。エナメル質にHAp膜を成膜後、既存の歯面研磨ペストとコンポジットレジン(CR)研磨ペストを用いてHAp膜の研磨操作を行い、形態形状と光沢度、SEM像を評価する事で、HAp膜の研磨方法を検討した。また、口腔内環境を模したサーマルサイクル試験並びにpHサイクル試験を行い、実験前後のHAp膜の形態形状、機械的性質を評価した。形態形状の観察には、超精密非接触三次元測定装置(NH-3T, 三鷹光器)による3次元像、ならびにJSM-6500F(日本電子)を使用し、電圧15kV、倍率500倍と2000倍のSEM像によって比較を行った。表面粗さ測定には、超精密非接触三次元測定装置(NH-3T, 三鷹光器)を用いた。カットオフ値0.08mm、表面粗さのパラメータとして算術平均粗さ(Ra)を、さらに基準面の設定では最大高さ(Rz)もあわせて求めた。なお、測定は1試料について3カ所について測定を行い、その平均値をもってその試料の表面粗さとした。硬度測定は、JIS B 7725に準じて、全自動微小硬度試験システム(FM-ARS9000, FUTURE-TECH)を用いて行った。試験荷重は100gf、荷重保持時間は5秒とした。試験体1個につき任意の5カ所を測定し、測定値の平均を求めた。

接着強度測定は、テンシロン万能試験機(RTG-1210, エー・アンド・デイ)を使用し、ロードセル1kgN、クロスヘッドスピード1mm/minの条件で接着強度試験を行った。ピンは直径2.7mm、エポキシ樹脂接着材付酸化アルミニウムスタッドピンを使用した。ピンはHAp膜に垂直に固定され、150 $^{\circ}$ C、1時間でエポキシ樹脂を溶解し、その後、30分常温で冷却し、硬化させた。ピン付きの試料は試験機に固定され、試料が破壊されるまでスタッドピンを引っ張り、破壊された時の負荷の最

大値を接着強度とし、それらの平均値を接着強度とした。

それぞれの試験における試験体は、7個ずつとした。得られたデータは、平均値±標準偏差で表し、統計処理はHAp膜研磨方法の判定、並びにpHサイクル試験前後のHAp膜とエナメル質の評価では、Steel-Dwass' s multiple comparison testを用い、サーマルサイクル試験前後のHAp膜の評価では、Mann-Whitney U-testを用いて行った。

#### 4. 研究成果

ハンドピース型PJD装置により、HAp膜がエナメル質上に緊密で均一に成膜された。最大膜厚は75 μm以上で、平均膜厚は約50 μmであった。これまでの研究では、最大膜厚は40 μm以上で、平均膜厚は約30 μmであったが、これは、新たに開発されたPJD装置を用いて、粒子加速圧や供給圧を変化させたことと、HAp粒子の平均粒径を4.7 μmから3.18 μmに小さくしたことで、運動エネルギーが付着エネルギーに、より効率良く変化したためと推察される。

各種研磨ペーストのなかで粗さ値および光沢度共に良好な値を示したものは、ダイヤモンドポリッシャーペースト(GC)により研磨した場合で、表面粗さ値は $0.047 \pm 0.017 \mu\text{m}$ 、光沢度は $268.3 \pm 1.5$ であった。次いで良好な値を示したものはダイレクトダイヤモンドペースト(松風)により研磨した場合で、表面粗さ値は $0.194 \pm 0.021 \mu\text{m}$ 、光沢度は $220.7 \pm 2.1$ であった。これは、これらの材料がCR研磨ペーストとして使用され、成分にダイヤモンドが配合されているためと思われる。一方、歯面研磨ペーストであるリナメルトリートメントペースト(サンギ)、メルサージュ(松風)、PTC PASTE (GC)はCR研磨ペーストと比較して、粗さ値、光沢度、共に劣る値を示したが、HAp膜未研磨面と比較すると粗さ値、光沢度ともに優れた値を示した。粗さ値と光沢度の関係に関して、南部らの報告では表面粗さ値の最も小さな摩耗面では光沢度は最も良好であり、逆に表面粗さ値の最も大きな摩耗面では光沢度は最低となる。つまり、試料の粗さ値が減少するにつれ、光沢度が増大し、研磨面の粗さ値と光沢度は高い負の相関を示す。本実験ではPTC PASTE (GC)による研磨のみがその相関を示していないが、概ね南部らの報告と同様の結果が得られたと判断した。さらにSEM像の観察では歯面研磨ペーストによる研磨では若干粗造感を呈している。また、CR研磨ペーストによる研磨では、十分に整えられ、滑らかな表面を呈していた。

これらのことから、各研磨ペーストのうち、最も滑沢な面性状が得られ、また十分な光沢度が得られた研磨ペーストはダイヤモンドポリッシャーペースト(GC)であり、今後のHAp膜擬

似口腔内環境下における耐久性の評価実験では、HAp膜の研磨方法として採用した。

サーマルサイクル試験前後において、HAp膜の形態的变化は認められず、Ra, Rz, 硬度、接着強度において有意差は認められなかった。よって、HAp膜が口腔内環境の一要因である温度変化に十分な耐久性があることを示唆している。

pHサイクル試験後のHAp膜とエナメル質のRaならびにRzは共にpHサイクル試験前より有意に大きい値を示した。丸山らは、エナメル質表層部に脱灰が生じると、表面粗さが大きくなるとしている。本実験もpHサイクル試験後に表面粗さが大きくなることから、HAp膜もエナメル質も同様に脱灰が起こることが推察された。加えて、pHサイクル試験前のHAp膜とエナメル質のRa, Rzは共に有意差は認められないことから、HAp膜とエナメル質は同程度の表面性状を有していることが推察される。pHサイクル試験後のHAp膜とエナメル質の硬度は、共にpHサイクル試験前より有意に小さい値を示した。浅沼らの別の実験においても、pHサイクル実験後、エナメル質表面は明らかに軟化するとされている。本実験もpHサイクル試験後に硬度が小さくなることから、同様の結果が得られた。加えて、pHサイクル試験前のHAp膜とエナメル質の硬度と、pHサイクル試験後のHAp膜とエナメル質の硬度は有意差が認められないことから、HAp膜とエナメル質は同程度の機械的性質を有していることが推察される。エナメル質とHAp膜では結晶方向等の構造的な違いから脱灰レベルは異なると考えられるが、本研究では人工齲蝕を発生させる環境下において、HAp膜とエナメル質は同程度の脱灰を生じ、表面を塑造にし、機械的性質を低下させることが明らかとなった。しかし、人工齲蝕を発生させる擬似口腔内環境下でHAp膜がエナメル質と同程度の脱灰を生じたことは、HAp膜とエナメル質は同程度の性質を有し、口腔内環境からフッ素が取り込まれ、エナメル質アパタイトのような新たなアパタイトの成長を促進し、再石灰化を繰り返し、結晶性の違いによる形態的变化が酸による脱灰に差を生じさせ、齲蝕抵抗性を示す可能性が示唆され、さらには、HAp膜が口腔内環境の一要因であるpH変化に十分に耐え得る可能性を示唆している。

これまでの研究結果と比較して、ハンドピース型PJD装置を用いて成膜したHAp膜の膜厚は大きくなった。HAp膜の研磨において、CR研磨ペーストであるダイヤモンドポリッシャーペースト(GC)の使用が、最も滑沢で、光沢感のあるHAp膜研磨面を得ることができた。口腔内環境を模したサーマルサイクル試験ならびにpHサイクル試験前後のHAp膜の形態性

状, 機械的性質の評価により, HAp 膜が口腔内の温度変化や pH 変化に対して耐久性を有していることが明らかになった.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

1. Akatsuka R, Ishihata H, Noji M, Matsumura K, Kuriyagawa T, Sasaki K. Effect of Hydroxyapatite Film Formed by Powder Jet Deposition on Dentin Permeability. Eur J Oral Sci. 2012 Dec;120(6):558-62. 査読有  
DOI:10.1111/j.1600-0722.2012.01003.x
2. Akatsuka R, Matsumura K, Noji M, Nishikawa C, Sato K, Hagiwara T, Anada T, Suzuki O, Kuriyagawa T, Sasaki K. Evaluation of Hydroxyapatite Film by Powder Jet Deposition after Artificial Aging. Key Engineering Materials. 2012 24; 229-232. 査読有  
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.529-530.229
3. Sepasy Zahmaty MS, Mizutani K, Raisee M, Kuriyagawa T, Akatsuka R, Sasaki K. Development of a Micro-Particle-Deposition Unit-Creation of Hydroxyapatite Film on Human Tooth Surface. International Journal of Materials Science. 2011 6(4); 389-400. 査読有  
<http://www.ripublication.com/Volume/ijomsv6n4.htm>

[学会発表] (計3件)

1. 赤塚亮, 松村賢, 野地美代子, 厨川常元, 佐々木啓一. HA 粉体の高速噴射 (パウダージェットデポジション) による HA 厚膜形成の歯科臨床応用に関する研究. 第22 日本歯科医学会総会. 2012 年 11 月 10 日 大阪
2. Akatsuka R, Matsumura K, Noji M, Nishikawa C, Sato K, Hagiwara T, Anada T, Suzuki O, Kuriyagawa T, Sasaki K. Evaluation of Hydroxyapatite Film by Powder Jet Deposition after Artificial Aging. BIOCERAMICS 24. 2012 年 10 月 22 日 福岡
3. Akatsuka R, Ishihata H, Noji M, Matsumura K, Anada T, Kuriyagawa T, Suzuki O, Sasaki K. Effect of HAp Film Formed by Powder jet deposition on dentin permeability. 14th meeting of the International College of Prosthodontists. 2011 年 9 月 10 日 ハ

ワイ (USA)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況 (計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤塚 亮 (AKATSUKA RYO)

東北大学・大学院歯学研究科・助教

研究者番号: 10586514

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: