

令和元年6月17日現在

機関番号：30110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K11794

研究課題名(和文) バイオガラス/キトサン/銀ナノ粒子の創成とバイオアクティブな材料表面改質への応用

研究課題名(英文) Bioglass/Chitosan/Silver nanoparticle synthesis and their application to bioactive surface modification

研究代表者

飯嶋 雅弘 (IIJIMA, MASAHIRO)

北海道医療大学・歯学部・教授

研究者番号：20305915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では矯正用ステンレス鋼に対するバイオガラス(BG)とエレクトロディポジション(EPD)法による表面改質について調べた。BG改質試料は、非改質試料と比較して有意に高い反射率とL値を示した。直流電流では交流電流よりも厚い改質層を形成した。全てのBG層はアモルファス構造を有し、良好な界面接着を示し、主にSiとOにより形成されていた。人工唾液浸漬により、BG改質試料とともに浸漬したエナメル質試料は、時間の経過に伴い硬さと弾性係数の有意な回復を示した。以上より、BGを用いたEPD法によって、生体親和性に優れ、高いエナメル質再石灰化能を有する審美性矯正用金属材料を開発できることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固定式の装置を使用した矯正治療では、低い審美性やう蝕の誘発という問題がある。本研究では、高い生体活性を有するバイオガラスを利用した金属材料の表面改質が、歯の再石灰化能とう蝕抑制機能を有する審美性矯正材料に応用可能であることを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：This study investigated the surface modification of orthodontic stainless steel using electrophoretic deposition (EPD) of bioactive glass (BG). The EPD process using alternating current produced higher values in both reflectance and lightness. Additionally, the BG coating was thinner than that prepared using direct current, and was completely amorphous. All of the BG coatings displayed good interfacial adhesion, and Si and O were the major components. The hardness and elastic modulus of etched enamel specimens immersed with most BG-coated specimens recovered significantly with increasing immersion time compared with the non-coated specimen. The surface modification technique using EPD and BG coating on orthodontic stainless steel may assist the development of new non-cytotoxic orthodontic metallic appliances having satisfactory appearance and remineralization ability.

研究分野：歯科矯正学

キーワード：バイオアクティブガラス 再石灰化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属製矯正材料(ブラケット、ワイヤー)は機械的性質に優れている一方で、審美性が低いという欠点がある。また、マルチブラケット装置を用いた矯正治療では、装置周辺のプラーク停滞により、エナメル質の脱灰をしばしば経験する。これらの問題は臨床において極めて重要であり、高い審美性と抗菌性を有し、かつ口腔内でエナメル質の再石灰化を促進する機能性材料の開発が望まれる。近年、生体活性セラミックの開発研究が進められ、その応用範囲が広がりにつつある。なかでも $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ を基本成分とするバイオアクティブガラスは、高い生体親和性と骨形成誘導能を有し、石灰化反応においてイオンの供給源となることが知られている。これまで申請者は、本課題の先行研究として、バイオガラスを用いたスパッタリング法による矯正装置表面改質法とそのう蝕予防特性について研究を行ってきた(Iijima et al, Dent Mater J, 2013; Iijima et al, J Biomater Tissu Eng, 2014)。エレクトロディポジショニング法は、コロイド粒子を分散させたサスペンション中に電極を浸漬させ、電圧を印加することでサスペンション中の帯電粒子を基板上に堆積させる粒子集積化プロセスであり、バイオガラスのサスペンションとしての利用が可能なものと考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、バイオガラスをサスペンションとして用いたエレクトロディポジショニング法により矯正用金属材料の表面改質を試みる。

### 3. 研究の方法

#### (1) 試料の作製

バイオガラスの原材料( $\text{SiO}_2$ : 45%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 24.5%、 $\text{CaO}$ : 24.5%、 $\text{P}_2\text{O}_5$ : 6%)を溶解後、粒径約 $2\mu\text{m}$ に粉砕して粉末状とする。バイオガラスを100mLの純粋に加え、超音波発生装置で分散させサスペンションとし、鏡面研磨したステンレススチール試料(板状試料)を電極として浸漬する。電源には5~15Vの直流電流と交流電流を使用し、エレクトロディポジショニング法(EPD法)により試料表面を改質(コーティング)する。

#### (2) 改質層の分析

試料の審美性評価として、分光光度計を用いて、相対拡散反射率と色評価(Lab値)を実施した。表面改質を施した試料の表面をエックス線回折法(XRD)により分析した。各試料を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察するとともに、エネルギー分光分散分析(EDS)でSi、Ca、Na、P、Fe、Cr、Niの元素分布を調べた。

#### (3) 再石灰化能の評価

リン酸溶液で脱灰したエナメル質とともに表面改質した試料を人工唾液に全浸漬し、浸漬前後のエナメル質に対するナノインデンテーション分析から脱灰エナメル質の再石灰化挙動を評価した。

### 4. 研究成果

EPD法により改質された試料の写真を図1に示す。拡散反射測定(350-800nm)の結果については、全ての試料において波長の増加に伴い各試料の反射率は増加した(図2)。バイオガラスコーティング試料は、非コーティング試料と比較して有意に高い反射率と $L^*$ 値を示した。より高い交流電圧(15V)により改質されたバイオガラス

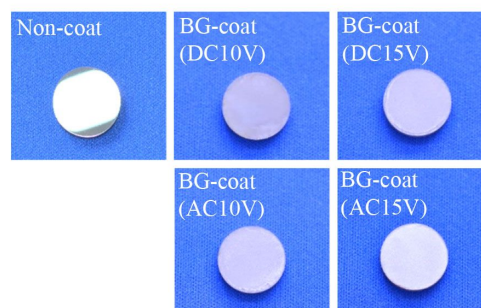


図1 試料の写真

コーティング層は、有意に高い反射率と  $L^*$  値を示した。 $a^*$  値と  $b^*$  値については、各試料間で同様の値を示した (表 1)。

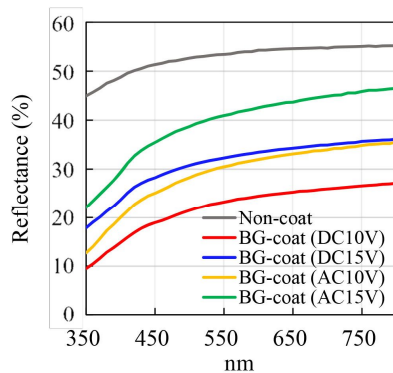


図2 拡散反射曲線

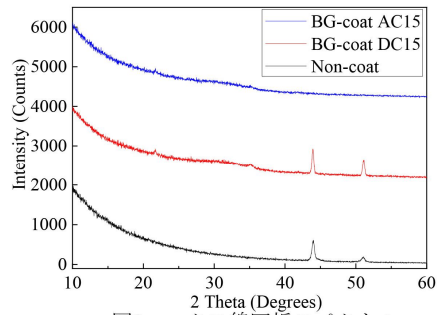


図3 エックス線回折スペクトル

表1. 色測定の結果 ( $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ 値)											
	Non-coat		BG-coat (DC10V)		BG-coat (DC15V)		BG-coat (AC10V)		BG-coat (AC15V)		P value
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	
$L^*$	78.02 <sup>a</sup>	0.14	54.88 <sup>b</sup>	0.34	63.79 <sup>c</sup>	0.14	61.83 <sup>d</sup>	0.36	70.42 <sup>e</sup>	0.71	0.000
$a^*$	-0.12 <sup>a</sup>	0.03	-0.50 <sup>b</sup>	0.05	-0.48 <sup>b</sup>	0.10	-0.48 <sup>b</sup>	0.02	-0.41 <sup>b</sup>	0.11	0.000
$b^*$	2.31 <sup>a</sup>	0.10	7.89 <sup>b</sup>	0.30	6.12 <sup>c</sup>	0.65	8.12 <sup>b</sup>	0.10	6.70 <sup>c</sup>	0.26	0.000

Identical letters indicate that mean values were not significantly different ( $p < 0.05$ ).

エックス線回折スペクトル (図 3) について、バイオガラスコーティング試料では、試料によっては下地のステンレススチールによる  $43.5^\circ$  と  $51.0^\circ$  近傍の弱いピークが認められたが、すべてのコーティング試料で、 $25^\circ \sim 37^\circ$  付近にアモルファス構造に起因するブロードなピークが確認された。

SEM と EDX の結果を図 4 に示す。バイオガラス改質層の厚さは  $1 \sim 5 \mu\text{m}$  であり、直流電流が交流電流よりも厚い改質層を形成する傾向があった。改質層は、主に Si と O により形成されていることが分かった。

エナメル質包埋試料にナノインデンテーション試験を行った結果を図 5 に示す。リン酸によるエッチングにより、全てのエナメル質包埋試料群の機械的特性が一様に低下した。また、人工唾液への浸漬により、全てのエナメル質包埋試料群の機械的特性が上昇傾向を示した。バイオガラス改質試料では、非改質試料と比較して有意に機械的性質の改善が確認された。

以上の結果から、バイオガラスを用いた EPD 法によって、エナメル質再石灰化能によるブラケット周

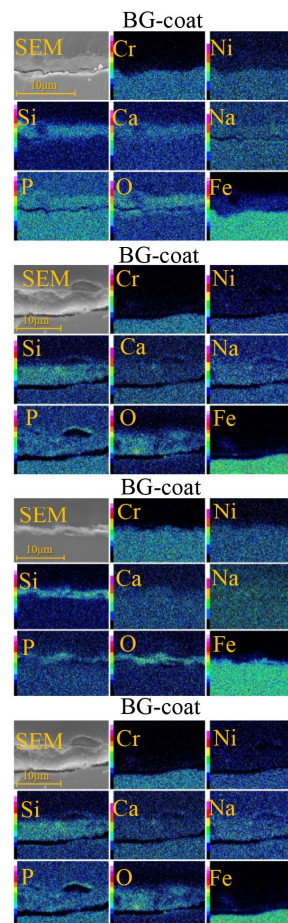


図4 走査電子顕微鏡像およびEDS元素マッピング

歯齶蝕抑制作用を有する審美性矯正用金属材料を開発できる可能性があることが明らかとなった。

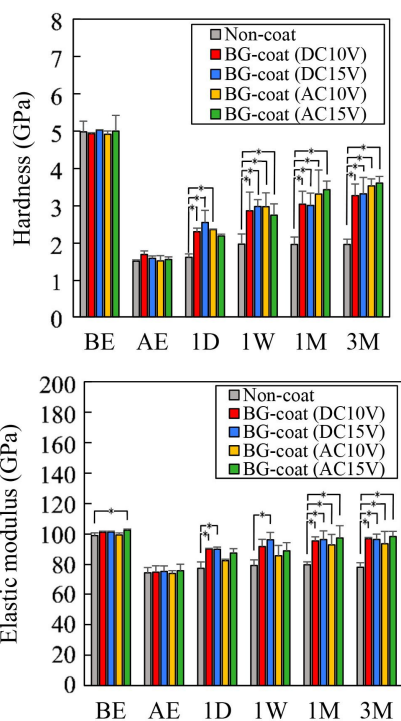


図5エナメル質のナノ硬さと弾性係数. BE, エッチング前; AE, エッチング後; 1D, 浸漬1日; 1W, 浸漬1週間; 1M, 浸漬1か月; 3M, 浸漬3か月

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Iijima M, Kawaguchi K, Kawaguchi M, Kawamura N, Mizoguchi I. Effects of the addition of strontium-containing bioactive glass to 4-META/MMA-TBB-based resin on the remineralization process of etched dental enamel. J Biomater Tiss Eng, 査読有 8(4):537-544. DOI:<https://doi.org/10.1166/jbt.2018.1772>

Kawaguchi K, Iijima M, Endo K, Mizoguchi I. Electrophoretic deposition as a new bioactive glass coating process for orthodontic stainless steel. Coatings, 査読有 7(11)-199:1-13, 2017. DOI:<https://doi.org/10.3390/coatings7110199>

[学会発表](計5件)

Iijima M, Kawaguchi K, Endo K, Mizoguchi I. Characterization of Bioactive Glass Coating Formed on Stainless Steel Orthodontic Wire. 94<sup>th</sup> Annual Meeting of the EOS, Edinburgh, June. 2018

Iijima M, Kawaguchi K, Endo K, Mizoguchi I. New bioactive glass coating process for orthodontic stainless steel. 47<sup>th</sup> Annual Meeting of the AADR, Fort Lauderdale, Mar. 2018.

河口馨太郎, 飯嶋雅弘, 遠藤一彦, 六車武史, 川村尚彦, 石川里奈, 溝口 到. バイオアクティブガラスと EPD 法を用いた矯正用ワイヤーの審美性表面改質. 第 76 回日本矯正歯科学会大会. 2017 札幌.

河口馨太郎, 飯嶋雅弘, 川村尚彦, 六車武史, 溝口 到. バイオアクティブガラスを添加した 4-META/MMA-TBB レジン接着材料のエナメル質再石灰化能. 第 75 回日本矯正歯科学会大会. 2016 徳島.

河口馨太郎, 飯嶋雅弘, 六車武史, 川村尚彦, 遠藤一彦. バイオアクティブガラスを用いた矯正用ステンレススチール表面の改質 表面の審美化とエナメル質再石灰化能の付与. 第 69 回日本歯科理工学会. 2016 東京.

## 6 . 研究組織

### (1) 研究分担者

研究分担者氏名：六車 武史

ローマ字氏名：MUGURUMA, takeshi

所属研究機関名：北海道医療大学

部局名：歯学部

職名：講師

研究者番号(8桁): 20343436

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。