

令和 2 年 5 月 28 日現在

機関番号：27102
研究種目：基盤研究(C)（一般）
研究期間：2017～2019
課題番号：17K11761
研究課題名（和文）バイオミメティクスに基づく人工エナメル質と人工象牙質の開発と新しい修復システム

研究課題名（英文）Development of artificial enamel and dentin based on biomimetics for novel dental restoration system

研究代表者
清水 博史（Shimizu, Hiroshi）
九州歯科大学・歯学部・教授

研究者番号：80162709
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）： エナメル質に近い機械的性質をもつ新規複合材料（人工エナメル質）を開発した。この人工エナメル質の機械的性質は作製条件により制御でき、条件を変えることによって象牙質に近い機械的性質をもつ人工象牙質も作製することができる。人工エナメル質の作製プロセスにシラン処理を導入することによって、曲げ強さを実用レベルまで向上できた。また、人工エナメル質はレジンセメントに対し良好な接着性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、ヒトの本来の歯に限りなく近い状況を再現できる世界初の理想的な歯冠修復システムを実現するための人工エナメル質が開発できた。新規人工エナメル質が実用化されれば、現在臨床で問題になっているCAD/CAM冠の脱離や破折が一挙に解決することが期待される。さらに、本研究で開発した人工エナメル質は安価な素材だけで作製できるので、価格の高騰が問題になっている金銀パラジウム合金の代替材料になりうる可能性も十分にもっているものと考えられる。

研究成果の概要（英文）： We have developed novel composite, artificial enamel, with its mechanical properties close to human enamel. The mechanical properties of the artificial enamel can be tailored by the preparation conditions. By modification of the artificial enamel, an artificial dentin can also be developed. Flexural strength of the artificial enamel could be improved by introducing the silane treatment. The artificial enamel can bond to a resin cement via silanization.

研究分野： 歯科材料

キーワード： 人工エナメル質 人工象牙質

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、工学や医療の領域では、生体のもつ優れた機能や構造を模倣しようとするバイオミメティクスが注目されており、成功例も増えてきた。しかしながら、歯科領域ではこのような視点はこれまで希薄であった。例えば、現在歯冠修復に用いられている材料の硬さをみると、金属はエナメル質に近いが歯冠色をもつ材料の中に近いものは存在しない(図1)。修復やCAD/CAM 冠に用いられているコンポジットレジンでは硬さが極端に不足しており、ジルコニアをはじめニューセラミックスは極端に硬い。ビッカース硬さで250-350の歯冠色材料が望まれる。

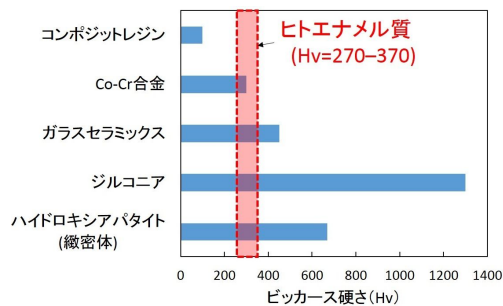


図1 既存の歯科材料のビッカース硬さ

エナメル質は実はこれ単独では割れやすい脆性を示すが、実際には通常の機能時に容易に破折することはない。この理由はエナメル質の内側に象牙質の裏打ちがあり、両者が境界で強く結合して補強効果が発現しているためと考えられる。そこで、ヒトの歯の構成要素に機械的性質の近似した材料を開発し、残存歯質と新材料同士の全体を接着させることによってヒトの歯と同じ構造を付与すれば、天然歯に近い理想的な修復システムが構築できるものと考えた。

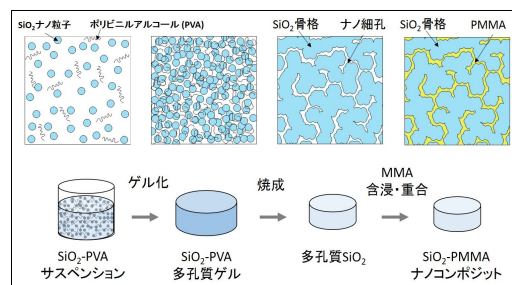
2. 研究の目的

上記の背景をもとに、本研究ではヒト天然歯のエナメル質と象牙質に機械的性質の近似した新しい材料を開発する。また、新規人工エナメル質と象牙質に対する接着システム見出すことを目的とした。

3. 研究の方法

(1)人工エナメル質の作製条件の決定

図2に、人工エナメル質の作製方法の概略を示す。まず、シリカナノ粒子とポリビニルアルコール(PVA)から調製したサスペンションをゲル化させ、 SiO_2 -PVA多孔質ゲルを調製する。これを焼成してPVAを燃焼させ、シリカナノ粒子を焼結させる。その結果、10-20ナノメートルサイズの連続した細孔をもつ多孔質シリカが得られる。この細孔内に重合開始剤を含むメチルメタクリレートモノマー溶液を含浸させた後、60-80で加熱重合させる。最終的に、シリカ骨格とPMMA骨格のナノ共連続構造をもつ SiO_2 -PMMAコンポジット(人工エナメル質または人工象牙質)が得られる。本研究では、多孔質シリカを焼成する温度と時間を制御することによって、所望の機械的性質をもつ人工エナメル質および人工象牙質を作製した。



作製した人工エナメル質(人工象牙質)の機械的性質は、ビッカース硬さ、弾性係数および曲げ強さにて評価した。ビッカース硬さは、試料を研磨した後微小硬度試験機を用いて測定した。弾性係数と曲げ強さは、万能試験機を用いた3点曲げ試験にて測定した。

(2)人工エナメル質の接着システムの検討

開発した人工エナメル質の接着システムを構築するため、シラン処理による被着面前処理とレジンセメントによる接着が有効かどうかを検証した。まず、作製した人工エナメル質を厚みが1mmのディスク状になるようにカットした。これを即時重合レジンでアクリルリングに固定した後、耐水研磨紙#600で研磨した。研磨面に対し、シランカップリング剤(-MPTS)を含有するプライマー(ポーセレンプライマー、松風)を塗布した後、レジンセメント(レジセム、松風)を接着し、5分間の光照射と30分間の室温保持にてセメントを硬化した。さらに37の水中浸漬を1日行った試料の接着強さを、万能試験機を用いたせん断接着試験にて求めた。

4. 研究成果

(1) 人工エナメル質の機械的性質

図3に、人工エナメル質の焼成時間とシリカ含有量の関係を示す。人工エナメル質中のシリカ含有量は焼成時間の増加とともに大きくなった。その結果、検討した1130の焼成温度では、シリカの含有量が2時間で80%を超え、5時間で100%に達することがわかった。図4に、人工エナメル質のシリカ含有量と機械的性質(ビッカース硬さ、弾性係数、曲げ強さ)の関係を示す。ビッカース硬さ、弾性係数および曲げ強さの全てにおいて、シリカ含有量の増加に伴い値が大きくなった。ビッカース硬さはシリカ含有量が80%以上でエナメル質に近い値が得られた。一方、弾性係数はエナメル質よりも低い値しか得られなかった。曲げ強さは、焼成時間によらずエナメル質に近い値が得られた。以上の結果から、最適化した条件で作製した人工エナメル質は、機械的性質が天然エナメル質に近いことがわかった。同様に、シリカ含有量が70%以下において、ビッカース硬さと弾性係数が象牙質に近いものが得られた。

(2) 人工エナメル質の高強度化

曲げ強さの向上のため、シラン処理を作製プロセスに導入した。種々のシラン処理方法を検討した結果、真空加熱処理した多孔質シリカに対し、5%濃度のシランカップリング剤でシラン処理すると有意に曲げ強さが向上した。その結果、曲げ強さが150MPaを超える人工エナメル質が得られた。この値は、既存の小白歯CAD/CAM用コンポジットレジンに匹敵する。そのため、人工エナメル質は、歯冠修復物として使用可能な実用的な強度をもつことが明らかとなった。

(3) 人工エナメル質の接着性

人工エナメル質のレジンセメントに対する接着性をせん断接着試験にて調べた。接着前処理にシラン処理を行っていない場合、レジンセメントは接着しなかった。一方、接着前処理にシラン処理した人工エナメル質は、レジンセメントに対し良好な接着を示し、多くの試料に被着体破壊がみられた。シラン処理が効果的だったのは、シランカップリング剤が人工エナメル質のシリカ骨格に化学的に結合したためと考えられる。以上の結果から、人工エナメル質はシラン処理すればレジンセメントに強固に接着することがわかった。

以上の結果をまとめると、エナメル質と象牙質に近い機械的性質をもつ新規複合材料(人工エナメル質および人工象牙質)を開発した。人工エナメル質の作製プロセスにシラン処理を導入することによって曲げ強さを実用レベルまで向上できた。また、人工エナメル質は、シランカップリング剤と相性が良く、レジンセメントに対し良好な接着性をもつことがわかった。

本研究により、ヒトの本来の歯に限りなく近い状況を再現できる世界初の理想的な歯冠修復システムを実現するための人工エナメル質が開発できた。新規人工エナメル質が実用化されれば、現在臨床で問題になっているCAD/CAM冠の脱離や破折が一挙に解決することが期待される。さらに、本研究で開発した人工エナメル質は安価な素材だけで作製できるので、価格の高騰が問題になっている金銀パラジウム合金の代替材料になりうる可能性も十分にもっているものと考えられる。

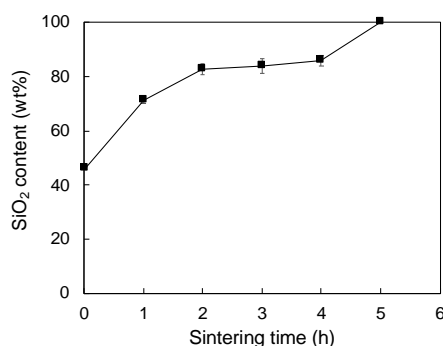


図3 人工エナメル質の作製時の焼成時間とシリカ含有量の関係。

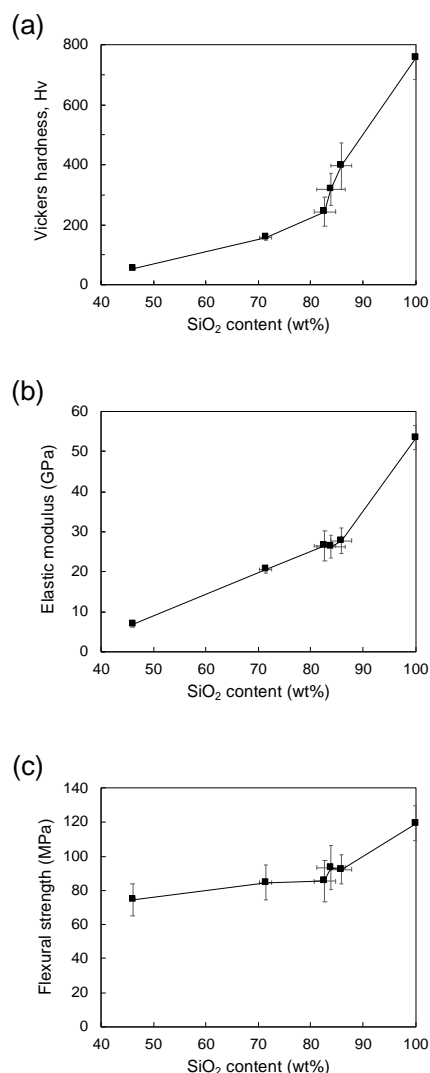


図4 人工エナメル質のシリカ含有量と機械的性質の関係。(a)ビッカース硬さ、(b)弾性係数 (c)曲げ強さ。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

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 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 0件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Yano H, Ikeda H, Nagamatsu Y, Masaki C, Hosokawa R, Shimizu H
2. 発表標題 Effect of silane treatment on adhesive bonding of CAD/CAM composite resin.
3. 学会等名 6th Asian Pacific International Conference (国際学会)
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 Genetral Session & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Yano H, Ikeda H, Nagamatsu Y, Masaki C, Hosokawa R, Shimizu H
2. 発表標題 Influence of silane treatment on bonding of CAD/CAM composite resins
3. 学会等名 7th Biennial Joint Congress of KAP-CPS-JPS (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田 弘, 永松有紀, 清水博史
2. 発表標題 SiO2-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 矢野良佳, 池田 弘, 永松有紀, 正木千尋, 細川隆司, 清水博史
2. 発表標題 CAD/CAM用コンポジットレジンの微細構造と接着におけるシランカップリング剤の効果
3. 学会等名 第78回九州歯科学会総会・学術大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢野良佳, 池田 弘, 永松有紀, 正木千尋, 細川隆司, 清水博史
2. 発表標題 CAD/CAM 用コンポジットレジンの表面性状がシラン処理の効果に及ぼす影響
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 矢野良佳, 池田 弘, 正木千尋, 細川隆司, 清水博史
2. 発表標題 CAD/CAM用コンポジットレジンの微細構造と表面性状がシラン処理に及ぼす影響
3. 学会等名 平成30年度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 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
2. 発表標題 池田 弘, 永松有紀, 清水博史
3. 学会等名 第72回日本歯科理工学会秋期学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 矢野良佳, 池田 弘, 永松有紀, 正木千尋, 細川隆司, 清水博史
2. 発表標題 CAD/CAM用コンポジットレジンの表面自由エネルギーがシラン処理の効果に及ぼす影響
3. 学会等名 第37回日本接着歯学会学術大会
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 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 2017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 2017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 2017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 2017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
研究 分担 者	永松 有紀 (Yuki Nagamatsu) (40220579)	九州歯科大学・歯学部・助教 (27102)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	池田 弘 (Hiroshi Okeda) (80621599)	九州歯科大学・歯学部・助教 (27102)	