

論 文 題 目

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—

平成 28 年度

北海道医療大学大学院歯学研究科

河口馨太郎

【緒言】

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が，審美性が劣るといふ欠点がある．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る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ている．近年，生体活性セラミックの医療分野における開発研究が進められ，その応用範囲が広がりつつある．なかでもバイオアクティブガラス（以下 BAG）は高い生体親和性と骨形成誘導能を有し，人工骨や骨補填材，歯科用インプラントおよび歯磨剤など多くの用途に応用されている．また，電気泳動堆積法（EPD）法は，金属，ポリマーおよびセラミックなどの微粒子を懸濁させた溶液中で二つの電極間に通電し，液体中に分散した荷電粒子を電極表面に泳動・堆積させて被膜を形成する技術である．EPD 法は高価な設備を必要としないため，費用対効果の高い技術として着目され，研究が進められている．本研究では，EPD 法を用いてステンレススチール（以下 SS）の表面に BAG 層を形成することによって，矯正治療に適した機械的特性と審美性を有し，細胞毒性を発現することなくエナメル質の脱灰抑制と再石灰化の促進が期待できる機能性矯正材料を開発することを目的とした．

【試料と方法】

(1) BAG の粉末の作製と EPD 法による BAG 層の形成

SiO_2 46.1 mol%， Na_2O 24.3 mol%， CaO 27.0 mol%， P_2O_5 2.6 mol%を混合し， 1550°C に加熱・熔融した．熔融体を急冷して凝固させた後，ナノジェットマイザーを用いて粒径が $D_{50}=1.98 \mu\text{m}$ となるまで粉碎し，BAG 粉末を得た．①BAG 熔融前後の組成は，蛍光 X 線分析装置（JSK-3220ZS，JEOL）を用いて決定した．SS 円板（直径 14 mm，厚さ 2 mm）および SS ワイヤ（断面形状 $0.43 \text{ mm} \times 0.64 \text{ mm}$ ）を BAG 粉末を懸濁させた蒸留水（pH10.5）に浸漬し，EPD 法を用いてそれらの表面に BAG 層を形成した．通電にはバイポーラ電源装置（POEF60-10，松定プレシジョン）を用いた．印加する直流および交流電圧の振幅は，5 V，10 V および 15 V とした．

(2) BAG 粉末と形成した BAG 層の組成と構造の評価

②BAG 粒子の形態は、走査電子顕微鏡 (JSM-6610LA, JEOL) を用いて観察した。③BAG 粒子の結晶構造は、エックス線回折装置 (Rint-2500, リガク) を用いて調べた。BAG が結晶化した場合の回折ピークを確認するため、BAG 粉末を 1000°C に加熱した試料も分析した。

懸濁液中での BAG 粉末表面の電荷の状態を明らかにするため、電位差滴定法で滴定曲線を測定し、等電点を求めた。SEM を用いて BAG 層を形成した円板試料とワイヤー試料の表面を観察するとともに、エネルギー分光分散分析法 (以下 EDX) により円板試料断面の元素分析を行い、Si, Ca, Na, P, O, Fe, Ni および Cr の分布を調べた。粉末と同様に、形成した BAG 層の結晶構造を XRD を用いて分析した。そして、BAG 層形成前後の SS 資料の審美性を評価するため、歯科用測色器 (Shade Up Navi, 松風) を用いて色調測定を行った。

(3) BAG 層の化学的性質、生物学的性質およびエナメル質再石灰化誘導能の評価

人工唾液中で円板試料群から溶出するイオンを誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES) により定量するとともに、各試料を酢酸水溶液 (pH4.5) に浸漬し経時的な pH の変化を測定して酸緩衝能を評価した。さらに、円板試料群とエポキシ樹脂に包埋したヒトエナメル質切片を共に人工唾液 (pH6.8) 中に浸漬した後、ナノインデンテーション試験で浸漬前後のエナメル質の硬さと弾性係数を測定し、それらの値を比較することによって BAG 層の再石灰化誘導能を評価した。また、Cell Counting Kit-8 (同仁化学研究所) を用いて、BAG 層のマウス線維芽細胞に対する毒性を評価した。さらに、ワイヤー試料群の機械的特性を、ナノインデンテーション試験、三点曲げ試験および摩擦特性試験を行って評価した。

各試験結果については、一元配置分散分析と Tukey 試験を用いて統計分析を行った。P ≤ 0.05 を有意差ありとした。

【結果および考察】

SEM, EDX および色調測定の結果から, 15 V の直流電圧および交流電圧の付与により, 金属光沢を有する SS の表面は BAG 層で均一に被覆されて乳白色を呈するようになり, より天然歯に近い色調となることが確認された. また, 三点曲げ試験の結果から, 本法で作製した審美性ワイヤーは, 同サイズの SS ワイヤーと比較して, 僅かに低い弾性係数と高い摩擦係数を有するが, 屈曲による改質層の剥離は生じず, 実用に耐え得る機械的特性を有していることが分かった. さらに, XRD の結果から, EPD 処理後の BAG 層は BAG 粉末と同様にアモルファス構造を有し, 高い溶解性を維持することが分かった. 一方で, その高い溶解性のために, 電位差滴定法では等電点を明らかにすることはできなかった. エナメル質再石灰化試験, ICP-AES, 酸緩衝能試験および細胞毒性試験の結果から, BAG 改質層から溶出するイオンは細胞毒性を発現せず, かつ矯正治療中のブラケット周囲のエナメル質の脱灰を抑制するとともに, 再石灰化を促進する作用を有することが明らかとなった. BAG がエナメル質の再石灰化を促進した機構として, 特にカルシウムイオンとケイ酸イオンの溶出が関与していると考えられる. BAG の溶解に伴い人工唾液中のカルシウムイオンの飽和度が上昇するとともに, ケイ酸イオンの溶出によって石灰化における核形成に有利な環境が整えられたものと考えられる.

【結論】

BAG 粉末を用いた EPD 法によって, 矯正治療に必要な機械的特性を維持しながら, 高い酸緩衝能とエナメル質再石灰化能によるブラケット周囲齲蝕抑制作用を有する審美性矯正用金属装置を開発できる可能性があることが明らかとなった.

【文献】

Burwell AK, Litkowski LJ & Greenspan DC. Calcium Sodium Phosphosilicate (NovaMin®): Remineralization Potential. *Advances in Dental Research* 2009; 21: 35-9.

Chen Q, Cordero-Arias L, Roether JA, Cabanas-Polo S, Virtanen S & Boccaccini AR. Alginate/Bioglass composite coatings on stainless steel deposited by direct current and alternating current electrophoretic deposition. *Surface & Coatings Technology* 223: 49-56, 2013.

Hench LL, Clark DE. PHYSICAL CHEMISTRY OF GLASS SURFACES. *Journal of Non-Crystalline Solids* 28: 83-105, 1978.

Hench LL. Bioceramics. *J Am Ceram* 81: 1705-1728, 1998.

Iijima M, Hashimoto M, Kohda N, Nakagaki S, Muguruma T, Endo K & Mizoguchi I. Crystal growth on bioactive glass sputter-coated alumina in artificial saliva. *Dent Mater J* 32(5): 775-80, 2013.

Kokubo T. Bioactive glass ceramics: properties and applications. *Biomaterials*: 155-63, 1991.

Krause D, Thomas B, Leinenbach C, Eifler D, Minay EJ & Aldo R. The electrophoretic deposition of Bioglass particles on stainless steel and Nitinol substrates. *Surface & Coatings Technology* 200: 4835-4845, 2006.

Peitl O, Zanotto ED & Hench LL. Highly bioactive P205-Na20-Ca0-SiO2 glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* 292: 115-126, 2001.

Pishbin F, Simchi A, Ryan MP & Boccaccini AR. Electrophoretic deposition of chitosan/45S5 Bioglass composite coatings for orthopaedic applications. *Surface & Coatings Technology* 205: 5260-5268, 2011.

Ramin R, Fathi M, Raessi K & Taherian M. Electrophoretic deposition of bioactive glass nanopowders on magnesium based alloy for biomedical

applications. *Ceramics International* 40: 7879-7888, 2014.