

ポリマー含浸ハイドロキシアパタイトの開発と生体模倣歯への応用

Development of Polymer-Impregnated Hydroxyapatite for Biomimetic Teeth

松尾 実咲, 永松 有紀, 池田 弘*
九州歯科大学 生体材料学分野

Misaki Matsuo, Yuki Nagamatsu, Hiroshi Ikeda
Division of Biomaterials, Kyushu Dental University
*E-mail address: r16iked@fa.kyu-dent.ac.jp

1. はじめに

歯根膜組織を付与したインプラント（バイオインプラント）は天然歯と同様に固有感覚、緩衝作用、歯の移動といった生理機能の回復が期待されることから、新たな欠損補綴治療として注目されている。しかし、これまでの多くの先行研究ではチタン製インプラント体が用いられており、その弾性率などの力学特性は天然歯質や歯槽骨と大きく乖離しているため、力学的生体適合性が低い点が課題である。そこで我々は、天然歯のエナメル質および象牙質に近い力学特性を有する生体模倣型人工歯の開発を目的として研究を行ってきた。ポリマー含浸セラミックス（polymer-infiltrated ceramics: PIC）は、多孔質セラミックスの細孔にポリマーレジンを含浸して作製される複合材料であり、既存材料の中で歯質に最も近い力学特性、歯質模倣材料として注目されている [1]。これまでに、我々は PIC が表面硬度および弾性率の点で歯質に近似しており、有望な候補材料であることを示してきた [2, 3]。特に、バイオアクティブガラス系 PIC については、（1）歯根形状の精密造形、（2）象牙質相当のしなやかな力学特性、（3）高い生体親和性をもつことを実証している [2]。本研究では、生体模倣型人工歯への応用を目的として、液槽光重合型 3D プリント法による歯冠および歯根の造形が可能な光硬化性スラリーを調製し、焼成後に得られるポリマー含浸ハイドロキシアパタイト（HAP）の力学特性が天然歯質の模倣に適しているかを検証した。

2. 材料と方法

2. 1 材料

3D プリントには市販の液槽光重合方式の LCD-3D プリンタ（MARS PRO4 Ultra、ELEGOO）を用いた。光硬化性スラリーは、セラミック粒子（HAP 粒子）、アクリル系モノマー、有機溶媒、光重合開始剤、光吸収剤を所定の重量比になるよう自転公転ミキサーを用いて攪拌・混合することで調製した。調製したスラリーを 3D プリンタを用いて印刷した。3D プリント硬化体を電気炉にて 1050-1300℃の各温度で 1 時間焼成し、3D プリント多孔質 HAP を得た。これをリン酸エステルモノマーでカップリング処理した後、UDMA/TEGDMA レジンモノマ

ー液を含浸させ、加熱重合を行うことで 3D プリントポリマー含浸セラミックス（3D-PIC）を得た。

2. 2 方法

光硬化性スラリー中の HAP 含有量が粘性に与える影響を評価するため、レオメーターを用いて各スラリーの粘度を測定した。光重合開始剤および光吸収剤の配合比が、造形精度に影響を与えるを最適化する目的で、各スラリーの硬化深度および過剰硬化を測定した。これらの結果より、光硬化性スラリーの最適組成を決定した。この組成の光硬化性スラリーを用いて造形した試料の造形精度は、三次元形状データの重ね合わせ解析で評価した。得られた 3D-PIC の力学特性を評価するため、3 点曲げ試験により曲げ弾性率を、またビッカース硬さ試験により表面硬さを測定した。

3. 結果と考察

光硬化性スラリーの粘度（Fig. 1）は HAP 含有量の増加に伴い上昇し、HAP 52 wt%において約 6000 mPa・s（せん断速度 10 s⁻¹）を示した。この値は、3D プリントに適するとされる 7000 mPa・s 以下であったため、本研究では HAP 含有量を 52 wt%に設定した。硬化深度（Fig. 2）は光重合開始剤と光吸収剤の配合比に依存し、光重合開始剤の比率が高いほど硬化深度は増加した。また、露光時間の延長に伴って硬化深度も増大した。各組成の光硬化性スラリーを用いて露光時間を変化させながら印刷を行い、過剰硬化を測定した。その結果（Fig. 3）、過剰硬化が最も小さくなる最適配合比は、光重合開始剤 0.1 wt%、光吸収剤 0.01 wt%であった。造形条件の検討では、露光時間が 4 秒以下の場合に脱落や造形不良が多発したため、最適露光時間を 5 秒とした。照射 5 秒の条件下で造形した歯冠および歯根形状試料の寸法誤差は約 ±100 μm であり、市販レジン材料と同等の造形精度を示した。力学特性の評価では、1150℃で焼成した 3D-PIC の曲げ弾性率は約 15-20 GPa を示し、象牙質の値に近似した。一方、1300℃で焼成した 3D-PIC の曲げ弾性率は約 40 GPa であり、エナメル質の値に近似した。また、1050-1150℃で焼成した 3D-PIC のビッカース硬さは

約 20–90 で象牙質に近似し、1250–1300 °C で焼成した 3D-PIC のビッカース硬さは約 300–500 でエナメル質に近似した。

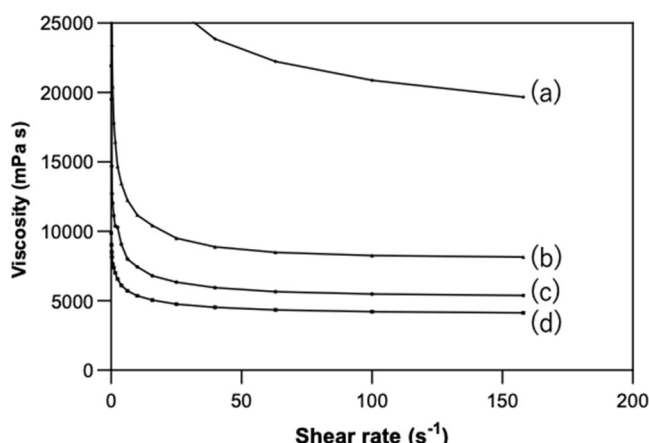


Fig. 1 各 HAP 含有量の光硬化性スラリーの粘度; (a) 60 wt%, (b) 55 wt%, (c) 52 wt%, (d) 50 wt%

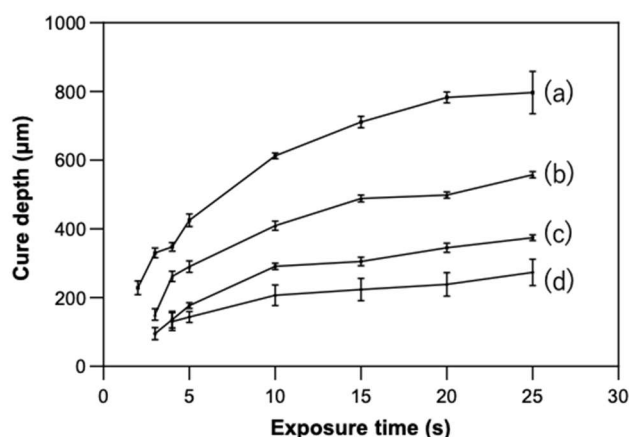


Fig. 2 光重合開始剤／光吸収剤の各配合比と露光時間が光硬化性スラリーの硬化深度に及ぼす影響; (a) 0.1 wt% / 0 wt%, (b) 0.1 wt% / 0.007 wt%, (c) 0.1 wt% / 0.01 wt%, (d) 0.1 wt% / 0.02 wt%

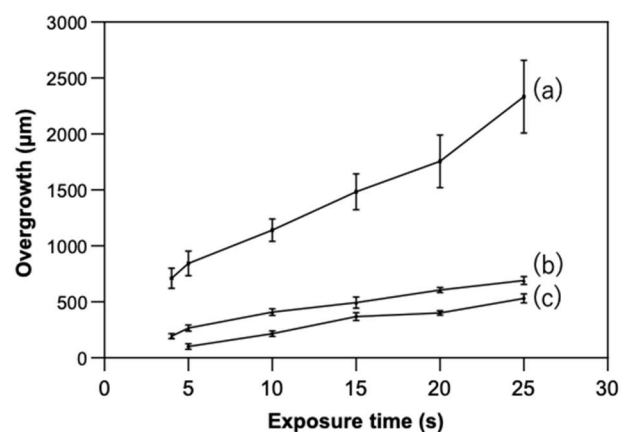


Fig. 3 光重合開始剤／光吸収剤の各配合比と露光時間が 3D プリント硬化体の過剰硬化に及ぼす影響; (a) 0.1 wt% / 0 wt%, (b) 0.1 wt% / 0.007 wt%, (c) 0.1 wt% / 0.01 wt%. ※0.1 wt% / 0.02 wt%の配合比の光硬化性スラリーは造形不良や脱落が多く測定不可能であった。

4. おわりに

液槽光重合型 3D プリントによって歯冠や歯根形状を再現可能なポリマー含浸ハイドロキシアパタイトを開発した。本材料はエナメル質と象牙質に相当する曲げ弾性率とビッカース硬さを示し、生体模倣型人工歯としての有用性が示唆された。

参考文献

- [1] X. Cui, F. Wang, K. Tang, S. Dai, L. Duan, L. Niu, Y. Vyas, F. Tay, J. Chen, X. Zhang. A narrative review of the factors that affect the mechanical properties of polymer-infiltrated ceramics used for dental restorations. *Journal of Dentistry* 2025; 157: 105732.
- [2] R. Mori, M. Matsuo, K. Saimoto, Y. Nagamatsu, A. Washio, K. Ono, C. Kitamura, H. Ikeda. 3D-printable bioactive glass-based polymer-infiltrated ceramic for biomimetic tooth root applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 2025; 169: 107060.
- [3] M.K. Sodeyama, H. Ikeda, Y. Nagamatsu, C. Masaki, R. Hosokawa, H. Shimizu. Printable PICN composite mechanically compatible with human teeth. *Journal of Dental Research* 2021; 100(7): 1–7.