

試作 α -リン酸三カルシウム/リン酸四カルシウム系セメントの 物理化学的性質

足立正徳 後藤隆泰 若松宣一
亀水秀男 飯島まゆみ 金昇孝
土井 豊

朝日大学歯学部歯科理工学講座(主任:土井 豊教授)

抄録 リン酸三カルシウム(α -TCP)とリン酸四カルシウム(TeCP)がモル比(α -TCP/TeCP)で2/3, 2/1, 6/1の3種類の α -TCP・TeCP系セメントを乾式合成し, 20wt%リン酸二水素ナトリウム(NaH_2PO_4)水溶液および20wt% NaH_2PO_4 ・20wt%DL-リンゴ酸水溶液で練和した硬化体の物理化学的性質を検討した. その結果, いずれのセメント粉末でも20wt% NaH_2PO_4 ・20wt%DL-リンゴ酸水溶液の場合のみ硬化し, 粉液比が1.8(粉g/液ml)で硬化時間は約3分となった. 硬化時のpHはいずれの組み合わせでも中性から弱アルカリ性を示した. また, 硬化体の間接引張強度は蒸留水浸漬7日後まで徐々に増加し, 20wt% NaH_2PO_4 ・20wt%DL-リンゴ酸水溶液で練和した α -TCP/TeCP=2/1セメントでは最大約5MPaに達した. さらに蒸留水中における硬化時の寸法変化はいずれの場合も5時間後で約0.5%と僅かな収縮を示した.

キーワード: α -TCP/TeCP系セメント, 生体活性, アパタイト, pH, 引張強さ

緒 言

硬組織代替材としてリン酸カルシウム系基材からなる種々の形状, 大きさの緻密体, 多孔体, 顆粒などが用いられている. これらは生体親和性に優れ, 根管充填材¹⁻⁷⁾, 覆随材⁸⁾, う蝕予防充填材⁹⁾, 骨補填材¹⁰⁻¹⁶⁾等として注目されている.

リン酸カルシウム系基材の中でもリン酸三カルシウム($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, α -TCP)とリン酸四カルシウム($\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$, TeCP)は, 酸性領域で極めて溶解しやすく, かつ自硬性を有するため, セメントとしての有用性が示されている¹⁷⁻²²⁾. α -TCPとTeCPを主成分とする α -TCP/TeCP系セメントは, α -TCPもしくはTeCPを別々に合成し, それらを粉碎, 混合して作製されている. これら α -TCP/TeCP系セメントは, 水あるいは希薄リン酸で練和すると硬化するものの, セメント硬化体の強度は充分とは言えず, 臨床応用への適用範囲が限定されるなどの問題点も提起されている^{21, 23-25)}.

一方, 練和液に有機酸を用いる系では, 硬化体強度は優れるものの, 硬化体はアパタイト単味にはならず, さらに練和泥のpHも比較的低く, 生体親和性の面で若干劣ることも懸念されている²⁶⁻²⁸⁾. いずれにしても, α -TCP/TeCP系セメント粉末を作製する場合, 混合時及び粉碎時にボールミル, ボール, および容器に付着しやすく, 均一組成のセメント粉末を得ることは容易ではない²⁹⁾.

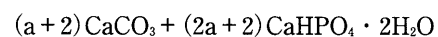
本研究ではリン酸カルシウム系セメントの主成分であるTeCPと α -TCPが高温安定相であることに着目し, 炭酸カルシウム(CaCO_3)と第二リン酸カルシウム二水塩($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)を適切な量比で高温焼成することで, TeCPと α -TCPの二相からなるセメント粉末を直接作製する手法を開発するとともに³⁰⁾, 試作セメントの物理化学的性質について検討した.

材料および方法

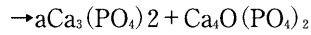
1. 乾式合成法によるセメント粉の作製

α -TCP/TeCP系セメントは次のように作製した. 炭酸カルシウム(CaCO_3)と第二リン酸カルシウム二水

塩($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD)をカルシウム/リン酸モル比で $1.5 \leq \text{Ca}/\text{PO}_4 \leq 2.0$ の範囲内におさめ, この範囲内では α -TCPとTeCPが安定相であるとした. すると次の式が成り立つ³⁰⁾.



(平成15年1月15日 受理)



ここで CaCO_3 および $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混合時のモル比を $8 : a$ (ここで a は $8 \leq a < 16$ を満足させる)とすると、加熱反応後のセメント粉末は種々の α -TCP/TeCPモル比から成る混合相になる (Fig. 1). 実際には CaCO_3 とDCPDをモル比で $4 : 4$ (リン酸四カルシウム組成, $\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$, TeCP), $4 : 5$, $4 : 6$, $4 : 7$ および $4 : 8$ (リン酸三カルシウム組成, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, α -TCP)になるように秤量し、アセトン分散媒にしてボールミルを用いて混合した。混合泥は乾燥後、 1500°C の電気炉内で5時間焼成した。得られた焼成塊を粉碎し、 $74\mu\text{m}$ 以下に粒度調整してセメント粉末とした。

2. セメント練和液

セメントの練和液には20wt%リン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4) 水溶液および20wt% $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 20\text{wt}\%$ リンゴ酸 (DL-リンゴ酸) 水溶液を用いた。

3. 粉液比の設定

練和時の粉液比は硬化時間が約5分以内になるように調節した。この場合の硬化時間はJIS規格に従い、練和泥へのピカー針 (300g, 針断面積 1mm^2) の侵入試験から求めた。

4. 硬化時のpH変化の測定

所定の条件で練和した練和泥をプラスチック製円柱容器 (0.75mm^2) に填入し、直ちにpH電極 ($\phi 5\text{mm}$) を挿入して蒸留水 (37°C , 100ml) に浸漬し、セメント練和泥内部と浸漬溶液のpHを経時的に測定した。

結 果

乾式合成セメント粉末の組成比

Fig. 2aに CaCO_3 と $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の混合物を焼成して、直接乾式合成した α -TCP/TeCP系セメント粉末のX線回折図を示した。Fig. 2bには予想式から算出された α -TCPとTeCPのモル比になるように、単相 α -TCPと単相TeCPを機械混合して得たセメントのX線

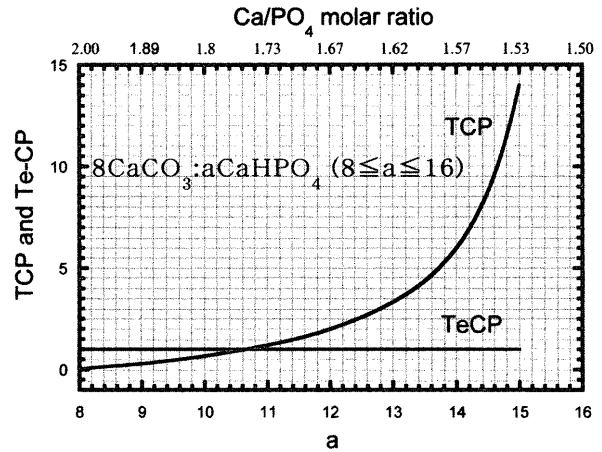


Fig. 1. Molar ratio of α -TCP and TeCP produced after firing mixtures of CaCO_3 and $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at 1500°C .

5. 硬化時の寸法変化の測定

練和泥をテフロン製分割型 (直径 6mm , 高さ 12mm) に填入し、3分後に割型から取りだして、 37°C 蒸留水中での寸法変化を経時的に測定した。測定にはレーザー変位計 (キーエンス社 LC-2400) を使用した。

6. セメント硬化体の強度測定

引張り強度は間接引張り試験 (ダイアメトラル試験) によって測定した。セメント練和泥を円柱形割型 (直径 6mm , 高さ 3mm) に填入し、硬化後に割型から取り出して蒸留水中 (37°C) に保存し、経時的に試料を取り出して間接引張り強度を測定した。

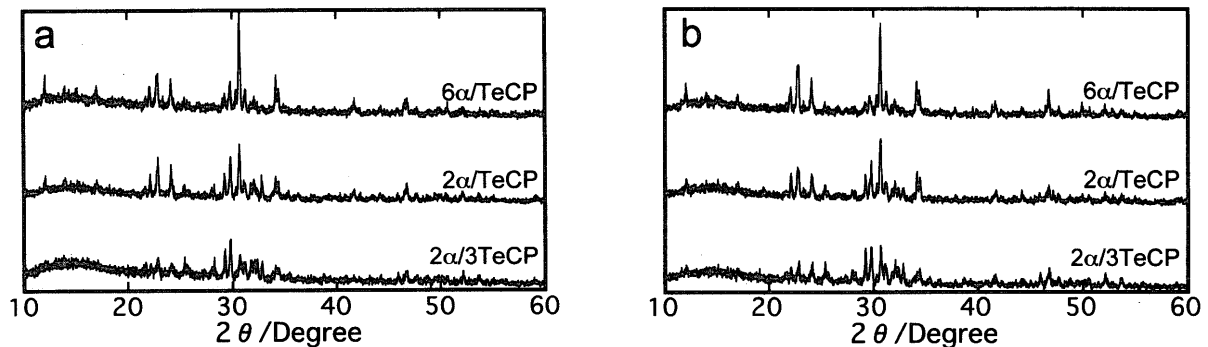


Fig. 2. X ray diffraction patterns.

- (a) Synthesized α -TCP · TeCP cements
 (b) Mechanical mixtures of α -TCP and TeCP powders at the same molar ratio as the synthesized α -TCP/TeCP cements

Table 1. Molar ratios of the starting materials and of α -TCP and TeCP in the cements

Starting Material CaCO ₃ :CaHPO ₄ (Molar ratio)	Synthesized Cement α -TCP:TeCP (Molar ratio)	Code
4 : 4	0 : 1	TeCP
4 : 5	2 : 3	2 α /3TeCP
4 : 6	2 : 1	2 α /TeCP
4 : 7	6 : 1	6 α /TeCP
4 : 8	1 : 0	α -TCP

硬化時間

今回の実験で用いた練和液の濃度および粉液比は、練和性、硬化時間、強度等について予備実験を通して得られた条件を基準に設定したもので、20wt%NaH₂PO₄・20wt%リンゴ酸水溶液だけが粉液比を1.8(粉1.5g/液0.83ml)にすると3分前後で硬化した。Table 2にこの場合の硬化時間を示した。予備実験で硬化時間が5分以内になるように粉液比を決定したため、当然ながら硬化時間はこの範囲内にあり、多くは3~4分以内で硬化することがわかる。ただこの範囲内でも、セメント原料粉末中の α -TCP含有量が相対的に多くなると、硬化時間が短くなる傾向を示した。20wt%NaH₂PO₄水溶液で練和した場合は粉液比を多くしても

Table 2. Setting time at a powder-liquid ratio of P/L=1.8 (g/ml) using 20wt%NaH₂PO₄ and 20wt%DL-malic acid solution

Sample	Setting Time (min)
TeCP	3.75
2 α /3TeCP	3.25
2 α /TeCP	3.33
6 α /TeCP	3.00
α -TCP	2.75

5分以内で硬化するものはなかった。

硬化時のpH

セメント練和泥中と上澄み溶液のpHを経時的に測定した結果をFig. 3に示した。セメント粉末中のTeCP量が相対的に多くなるほどアルカリ側に傾く傾向を示し、TeCPのみの場合、練和液が20wt%NaH₂PO₄水溶液では1時間後に、20wt%NaH₂PO₄・20wt%リンゴ酸水溶液では12時間後にpH12とかなりアルカリ性に傾いていた。その他のセメント粉末の場合、中性から弱アルカリ性を示した。また、セメント泥中に比べ、溶液中ではpHが低い値を示した。

硬化時の寸法変化

セメント泥の硬化時の経時的寸法変化をFig. 4に示

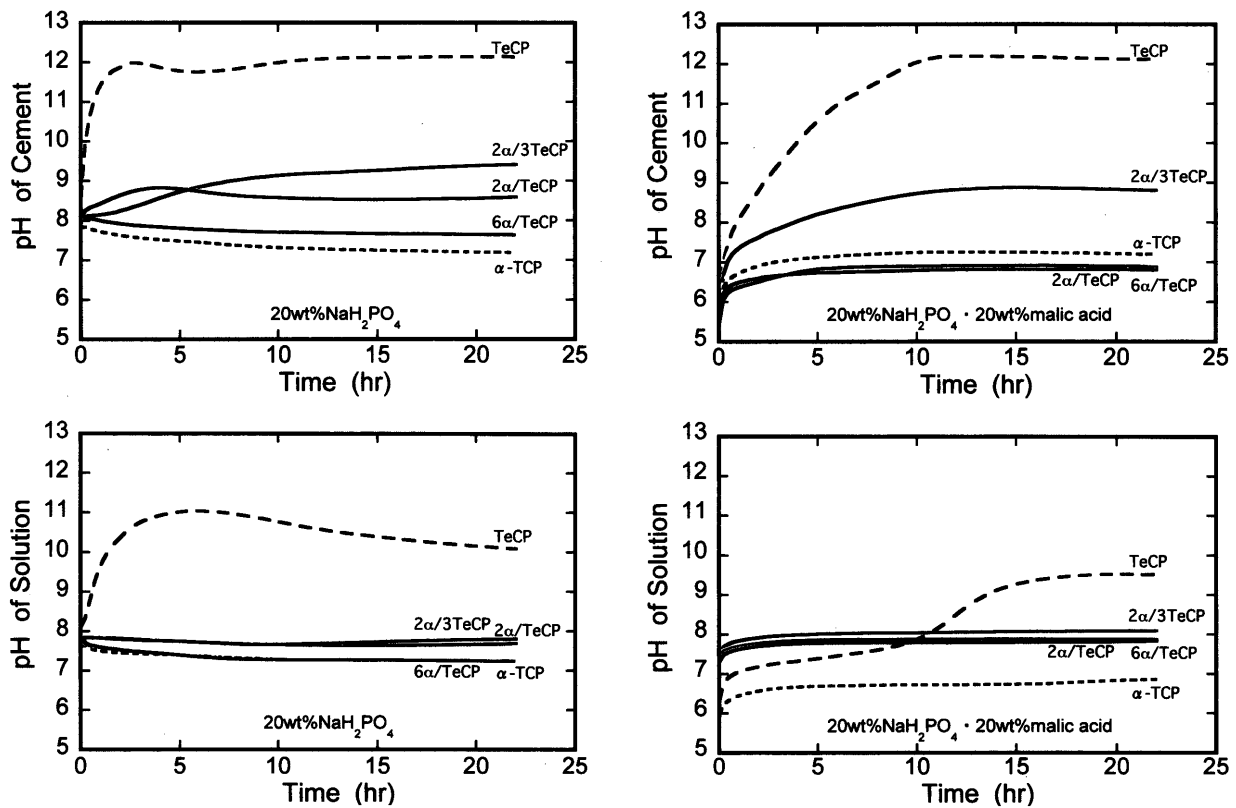


Fig. 3. Time plots of pH of the cements mixed with a solution of 20wt% NaH₂PO₄, or a solution of 20wt% NaH₂PO₄ and 20wt% DL-malic acid.

Upper : pH in the mixed cement

Lower : pH in the distilled water in which the mixed cement was immersed

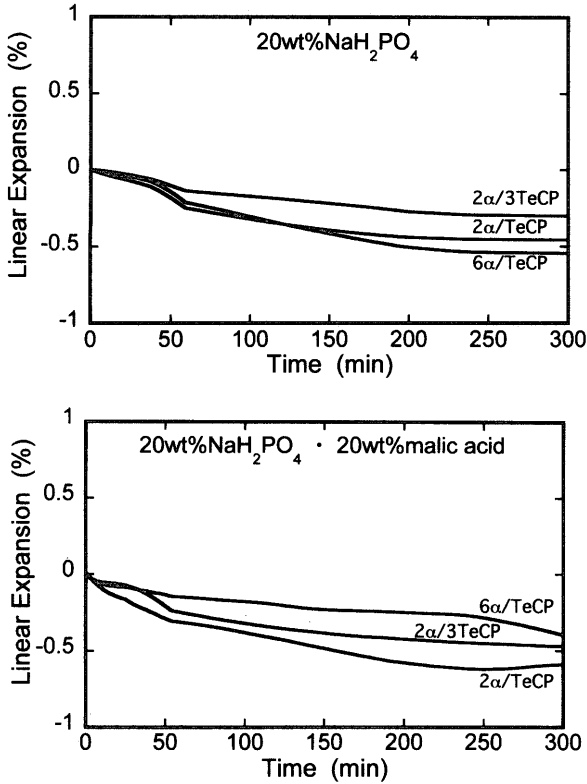


Fig. 4. Linear expansion of cements immersed in the distilled water after mixing.
 Upper : Mixed with 20wt%NaH₂PO₄
 Lower : Mixed with 20wt% NaH₂PO₄ and 20 wt% DL-malic acid solution

した。寸法変化はどの試料およびいずれの練和液の場合でも収縮傾向にあり、その変化量は6時間後で0.5%前後と極めて微量で、3時間以降ではほとんど収縮しなかった。

セメント硬化体の間接引張強度

Fig. 5, 6にはそれぞれ20wt%NaH₂PO₄水溶液, 20wt%NaH₂PO₄・20wt%リンゴ酸水溶液で練和したセメント硬化体の間接引張強度の経時変化を示した。20wt

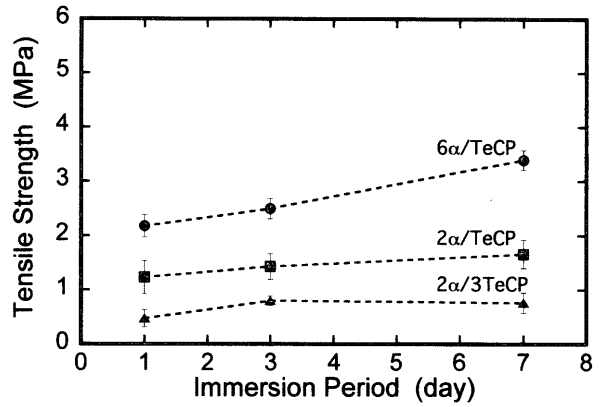


Fig. 5. Tensile strengths of the cements stored in the distilled water at 37°C after mixing with 20wt%NaH₂PO₄.

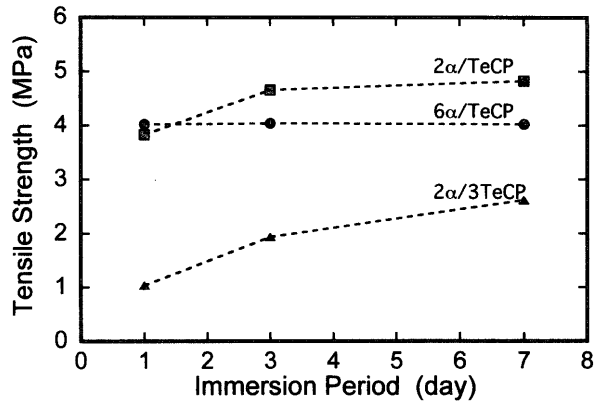


Fig. 6. Tensile strengths of the cements stored in the distilled water at 37°C after mixing with 20 wt%NaH₂PO₄ and 20 wt% DL-malic acid solution.

%NaH₂PO₄単身に比べ、リンゴ酸との混合水溶液にした場合、強度は2倍近く増加し、練和開始3日後には最大5 MPaの値を示した。いずれの系においてもα-TCPの含有量が多くなるほど強度は増加する傾向を示した。

考 察

本研究結果が示すように、乾式合成したセメントのα-TCP/TeCP組成比は、これら両相が高温安定相であると仮定して導き出した計算で算出した値と一致することが確かめられた。このことからCaCO₃とCa-HPO₄・2H₂Oの混合比から、最終的なセメント粉末のα-TCP/TeCP組成比を任意に変化させることができ、しかも一回焼成法により得られることが示された。

このセメントを生体材料として応用する際には練和泥を組織に直接埋入することが考えられる。この場合、組織為害性の面からも、練和泥のpHが極めて重要な因子になる。練和液にポリアクリル酸を使用した従来のリン酸カルシウム系セメントでは、酸性領域で硬化することから、組織為害性が問題になっている^{6,26,28}。これ

は硬化時の低pHによるものであるが、本セメントでは練和液にNaH₂PO₄水溶液を用いた場合、練和直後には弱アルカリ性に、リンゴ酸との混合水溶液の場合でも数分で中性領域に達しており、低pHによる為害作用は練和直後および硬化後においても皆無と考えることができる。

セメント粉末がTeCPのみの場合、Fig. 3に示したように練和泥はかなりアルカリ側に傾くが、これはTeCPがアルカリ塩であるためである。しかしながら、セメント粉にα-TCPが含まれると、どの組成比の場合でも、練和直後および硬化後も中性領域を移行していた。これはα-TCPが酸性塩として働いたためであり、このα-TCP/TeCP系セメントの硬化反応はα-

TCPとTeCPとの中和反応によるものと考えられる。このように、いずれの α -TCP/TeCP組成比のセメント粉末でも硬化反応はほぼ中性領域で進行し、セメント試料中および試料を含む蒸留水のpHは一日以降でもほぼ中性値を保っていた。この結果から本セメントはその組成比、粉液比にあまり関係なく、pHはほぼ中性領域の値を有すると確信でき、このセメント泥をそのまま組織に填入しても生体親和性は確保できると考えられる。

練和液に NaH_2PO_4 を単独で使用したのは硬化時にアパタイトが生成される可能性が高いため、生体活性セメントとして応用範囲が広がると期待されたためである²⁹⁾。ところがこの溶液の場合、硬化はするものの硬化時間はセメントのJIS規格には適応せず、またFig. 5に示したように、硬化体の強度もかなり低いものであった。そのため、比較的生体親和性に富む生体内有機酸の一つであるリンゴ酸を添加し、硬化促進および強度の向上を試みた。その結果、Fig. 6に示したように α

-TCP/TeCP = 1/2セメントでは間接引張強度が最大で約5 MPaを示し、従来の酸化亜鉛ユージオールセメントと同程度の強度³¹⁾を有することが示唆できた。強度は、本研究結果が示すように、 α -TCP/TeCPモル比が大きくなるほど増加する傾向が認められ、今後、 α -TCP/TeCPモル比をさらに大きくした場合のセメントについても興味もたれる。

これまでにリン酸カルシウム系セメントの圧縮強さとして、 α -TCPをクエン酸やリンゴ酸などの有機酸で練和した場合^{21,32-36)}、およびTeCPと第二リン酸カルシウム二水塩(DCPD)からなるセメントを希薄リン酸で練和した場合³⁷⁾について報告されている。本実験では、圧縮強度は測定してないが、おおむね間接引張強度の10倍の値³¹⁾を示すことを考えると、これまでのリン酸カルシウム系セメントに比べ、本 α -TCP/TeCP系セメントは遜色ない強さを有しているものと確信できる。

結 論

本研究で試作した α -リン酸三カルシウム・リン酸四カルシウム系セメントは、20wt%リン酸二水素ナトリウム・20wt%リンゴ酸の水溶液を練和液として使用すると、pHは練和直後および硬化後も中性領域を推

移し、硬化に伴う寸法変化も比較的小さく、適度な強度も得られ、生体活性セメントとして有用であることが示唆できた。

参 考 文 献

- 1) Sugawara, A., Chow, L. C. and Takagi, S.: In vitro evaluation of the sealing ability of a calcium phosphate cement when used as a root canal sealer-filler. *J. Endodon.*, **16**: 162~165, 1990.
- 2) Hong, Y. C., Wang, J. T., Hong, C. Y., Brown, W. E., Chow, L. C.: The periapical tissue reactions to a calcium phosphate cement in the teeth of monkeys. *J. Biomed. Mater. Res.*, **25**: 485~498, 1991.
- 3) 太田欣之, 好川正孝: 自己硬化型リン酸カルシウムセメントの物性ならびに歯髄・根尖歯周組織反応. 日歯保存誌, **38**: 512~519, 1996.
- 4) 新谷誠康, 楽木正実, 唐栄銀, 大西智之, 小林隆志, 大島隆, 祖父江鎮雄: リン酸カルシウムを基剤とした根管充填剤の根尖周囲組織反応について. 小児歯科学誌, **34**: 603~611, 1996.
- 5) 寺野竹彦, 吉田隆一, 関根一郎: 合成ハイドロキシアパタイトおよび自己硬化型アパタイトセメントの感染根管治療への応用. 日歯保存誌, **40**: 1234~1246, 1997.
- 6) 高瀬章夫, 馬場忠彦, 戸田忠夫: 試作リン酸カルシウム系根管用シーラーの生体親和性について. 日歯保存誌, **1**: 278~297, 1998.
- 7) 竹沢保政, 土井豊, 柴田俊一, 若松宣一, 亀水秀男, 堀口敬司, 森脇豊, 宇野克美, 山本宏治, 生内良男: 自己硬化型アパタイトセメントⅣ. 歯科用セメントとしての臨床応用への可能性. 歯材器誌, **7**: 641~647, 1988.
- 8) 吉田公明, 宇佐美浩明, 青木聡, 石川達也: リン酸四カルシウム系硬化物の直接歯髄応用. 歯科ジャーナル, **36**: 411~418, 1992.
- 9) 大西智之, 楽木正実, 新谷誠康, 大島隆, 祖父江鎮雄: リン酸四カルシウムセメントのう蝕予防充填塞材料としての可能性の検討. 小児歯科学誌, **34**: 635~640, 1996.
- 10) 竹沢保政, 土井豊, 柴田俊一, 宇野克美, 堀口敬司, 若松宣一, 亀水秀男, 行徳智義, 足立正徳, 森脇豊, 山本宏治, 生内良男: 自己硬化型アパタイトセメントⅥ. 骨補填材としての可能性. 歯基礎誌, **31**: 240~247, 1989.
- 11) Sugawara, A., Nishiyama, M., Kasama, K., Moro, I., Nishimura, S., Kudo, I., Chow, L. C., Takagi, S.: Histopathological reaction of calcium phosphate cement. *Dent. Mater. J.*, **11**: 11~16, 1992.
- 12) 金澤 篤, 梶本忠保, 土井豊, 森脇豊, 岩山幸雄: 骨修復における自己硬化型アパタイトセメントの粉液比による影響. 日歯周誌, **37**: 483~493, 1995.
- 13) 有本憲弘: リン酸四カルシウム-リン酸八カルシウム混合物のアパタイトへの相転化と骨充填材への応用. 愛院大歯誌, **34**: 63~80, 1996.
- 14) 服部秀樹, 平野昌弘, 勝田真一, 佐藤秀隆, 杉本茂, 竹内啓泰: α -TCP/DCPD/TeCP系バイオアクティブ骨セメントの生体適合性. 生体材料, **16**: 78~87, 1998.
- 15) Doi, Y., Shibutani, T., Moriwaki, Y., Kajimoto, T. and Iwayama, Y.: Sintered carbonate apatites as bioresorbable bone substitutes. *J. Biomed. Mater. Res.*

- 39 : 139~143, 1998.
- 16) Doi, Y., Iwanaga, H., Shibutani, T., Moriwaki, Y. and Iwayama, Y. : Osteoclastic responses to various calcium phosphates in cell cultures. *J. Biomed. Mater. Res.*, **47** : 424~433, 1999.
- 17) 土井豊, 竹沢保政, 柴田俊一, 若松宣一, 亀水秀男, 後藤隆泰, 飯島まゆみ, 森脇豊, 宇野克美, 久保文信, 生内良男 : 自己硬化型アパタイトセメント I 試作セメントとの物理化学的性状. 歯材器誌, **6** : 53~58, 1986.
- 18) 中島裕, 門間英毅, 橋本弘一 : α -リン酸カルシウム-リン酸四カルシウム-ポリカルボン酸系硬化体の性質. *Gypsum & Lime*, **210** : 301~306, 1987.
- 19) 杉原富人, 山田真弓, 赤松伸, 嶋田真次, 豊岡京子, 岸田育恵, 蔓代佳宣, 大西啓靖 : リン酸四カルシウム-リンゴ酸-クエン酸硬化物の物理的性質とアパタイト生成. 生体材料, **4** : 199~206, 1986.
- 20) 蔓代佳宣, 嶋田真次, 杉原富人, 赤松伸, 岸田育恵, 山田真弓, 豊岡京子, 大土努, 楽木正美 : リン酸四カルシウム-クエン酸-マロン酸硬化体-生活活性セメントとしての可能性-. 歯材器誌, **6** : 403~410, 1987.
- 21) 楽木正美, 小林隆志, 大土努, 祖父江鎮雄 : リン酸 4 カルシウムセメントと α -リン酸 3 カルシウムセメントの比較, 1. pH, 崩壊率および破砕抗力の変化. 歯材器誌, **7** : 100~105, 1988.
- 22) 土井豊, 森脇豊 : ハイドロキシアパタイト. 歯科ジャーナル, **36** : 355~370, 1992.
- 23) 足立正徳, 土井豊, 後藤隆泰, 若松宣一, 亀水秀男, 飯島まゆみ, 西川元典, 志水雄一郎, 森脇豊 : リン酸カルシウム系セメントに関する基礎的研究(第 I 報)アパタイト硬化体の生成. 歯材器, **16**特別号 : 112, 1997.
- 24) 足立正徳, 土井豊, 後藤隆泰, 若松宣一, 亀水秀男, 飯島まゆみ, 西川元典, 志水雄一郎, 堀口敬司, 森脇豊 : リン酸カルシウム系セメントに関する基礎的研究(第 II 報)硬化体の物性について. 歯材器, **17**特別号 : 112, 1998.
- 25) Kon, M., Miyamoto, Y., Asaoka, K., Ishikawa, K. and Lee, H. -H. : Development of calcium phosphate cement for rapid crystallization to apatite. *Dent. Mater. J.*, **17** : 223~232, 1998.
- 26) 山本喜子 : グラスアイオノマーセメント媒体による合成ハイドロキシアパタイト-ポリアクリル酸複合体に関する基礎的研究. 歯材器, **3** : 787~796, 1984.
- 27) Nakajima, H., Hashimoto, H., Monnma, H., Goto, M. : Properties of alpha-tricalcium phosphate-poly-carboxylic acid complex. *J. Dent. Res.*, **65** : 472, 778, 1986.
- 28) 山口和夫, 中島裕 : α -リン酸三カルシウム-ポリアクリル酸系硬化体の性質に及ぼす添加物の影響. 歯材器, **7** : 33~43, 1988.
- 29) Doi, Y., Shimuzu, Y., Moriwaki, Y., Aga, M., Iwanaga, H., Shibutani, T., Yamamoto, K. and Iwayama, Y. : Development of a new calcium phosphate cement that contains sodium calcium phosphate. *Biomaterials*, **22** : 847~854, 2001.
- 30) 土井豊 : 平成11年度委託研究報告「生体活性骨セメントの作製手法に関する研究」. 産業技術総合研究所, **1**~12, 1999
- 31) 西山 實, 根本君也, 長山克也 : スタンダード歯科理工学, **2**, 学建書院, 299, 2002.
- 32) 杉原富人, 山田真弓, 赤松伸, 田中敏之, 岸田育恵, 嶋田真次, 大西啓靖 : α -リン酸三カルシウム-リンゴ酸硬化物 -凝固時間, 破砕抗力, 崩壊率について-. 生体材料, **4** : 151~159, 1986.
- 33) 赤松伸, 豊岡京子, 杉原富人, 山田真弓, 岸田育恵, 嶋田真次, 万代佳宣, 大西啓靖 : α -リン酸三カルシウムとクエン酸による硬化物 -破砕抗力, 崩壊率, 凝固時間, 組成について-. 生体材料, **5** : 21~27, 1987.
- 34) Fukase, Y., Eanes, E. D., Takagi, S., Chow, L. C., Brown, W. E. : Setting reaction and compressive strengths of calcium phosphate cements. *J. Dent. Res.*, **69** : 1852~1856, 1990.
- 35) Yamamoto, H., Niwa, S., Hori, M., Hattori, S., Sawai, K., Aoki, S., Hirano, S., Takeuchi, S. : Mechanical strength of calcium phosphate cement in vivo and in vitro. *Biomaterials*, **19** : 1587~1591, 1998.
- 36) 中野由美子 : α 型リン酸三カルシウムを添加した多孔質リン酸八カルシウム硬化体の作製と材料科学的評価. 歯材器誌, **19** : 65~76, 2000.
- 37) Chow, L. C., Hirayama, S., Takagi, S., Parry, S. : Diametral tensile strength and compressive strength of a calcium phosphate cement : Effect of applied pressure. *J. Biomed. Mater. Res.*, **53** : 511~517, 2000.

Physico-chemical Properties of a New α -Tricalcium Phosphate/Tetracalcium Phosphate Cements

MASANORI ADACHI, TAKAYASU GOTO, NOBUKAZU WAKAMATSU,
HIDEO KAMEMIZU, MAYUMI IJIMA, S. -H. KIM and YUTAKA DOI

Department of Dental Materials and Technology, School of Dentistry, Asahi University

(Chief: Prof. Yutaka Doi)

Key words : α -TCP/TeCP cement, Bioactivity, Apatite, pH, Tensile strength

Abstract *In this study, cements consisting of α -tricalcium phosphate (α -TCP) and tetracalcium phosphate (TeCP) at various molar ratios (α -TCP/TeCP) of 2/3, 2/1 and 6/1 were directly synthesized from raw materials of CaCO_3 and $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ by heating them at 1500°C for 5 hrs, and the physico-chemical properties of cements mixed with two types of liquid at a powder-liquid ratio of 1.8 (powder g/liquid ml) were examined. The cements mixed with 20 wt% NaH_2PO_4 solution required a extremely long time to set, whereas the setting time of the cements mixed with 20 wt% NaH_2PO_4 and 20 wt% DL-malic acid solution were about three minutes, regardless of the difference in α -TCP/TeCP ratio of the cements. The pH of setting cement varied from neutral to weakly alkaline in every combination of powder and liquid. The diametral tensile strengths of all cements immersed in distilled water increased gradually with time, and reached 5 MPa for the α -TCP/TeCP=2/1 cement mixed with 20 wt% NaH_2PO_4 · 20 wt% DL-malic acid solution. The results of these physico-chemical tests suggested that the present cement powder synthesized by a new method was applicable to endodontic treatment as a root canal filling agent or a pulp capping agent in dentistry.*