

学位論文内容の要旨

論文提出者	荻谷 優子
論文審査委員	(主査) 朝日大学歯学部 教授 村松 泰徳 (副査) 朝日大学歯学部 教授 玉置 幸道 (副査) 朝日大学歯学部 教授 永山 元彦
論文題目	鋳型焼成過程の反応を利用した リン酸三カルシウム (β -TCP) の合成法の検討
<p>今日、硬組織欠損修復において骨補填材が使用されており、移植材に分類される自家骨や他家骨は採取部の侵襲や採取量の点から人工材料を用いることもよく見受けられる。リン酸三カルシウム (β-TCP) は人工骨補填材料として知られており、ハイドロキシアパタイトに比べて一部骨置換が可能で、それにより骨のリモデリングに関与するといわれている。しかし、本材料は歯科材料としては高額なため、日常臨床の使用には制約がある。</p> <p>臨床で用いられる歯科材料にはリン酸カルシウムの主体となるカルシウムやリンを組成に含んでいるものが数多く存在している。高温鋳造用埋没材として利用されるリン酸塩系埋没材は結合材成分に第一リン酸アンモニウムを含み、酸化マグネシウムとの反応で硬化し、鋳型焼成過程により結合材がリン酸三マグネシウムに変化することが知られている。リン酸塩系埋没材の硬化反応はリン酸塩と金属酸化物によるとされているが、カルシウムはマグネシウムと同族のアルカリ土類金属元素であり、リン酸塩として酸化マグネシウムの代替が可能であると考えられる。通常のリン酸塩系埋没材の硬化反応は次のとおりである。</p> $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{MgO} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <p>この反応に寄与する金属酸化物をマグネシウムからカルシウムに置換し、鋳型を通法にしたがい焼成することにより、容易に人工骨補填材のリン酸三カルシウムを作製できるのではないかと考えた。</p> <p>本研究の目的は歯科鋳造用リン酸塩系の結合材成分を酸化マグネシウムから酸化カルシウムに置換し、焼成法による β-TCP の合成を検討することである。</p> <p>【材料および方法】</p> <ol style="list-style-type: none">1. 実験材料 試薬第一リン酸アンモニウム ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: 富士フィルム和光純薬), 試薬酸化カルシウム (CaO : キシダ化学), 試薬 β-TCP ($\text{Ca}(\text{PO}_4)_3$: 富士フィルム和光純薬), 試薬ピロリン酸カルシウム ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$: キシダ化学) を準備した。2. 実験方法<ol style="list-style-type: none">1) 試料調整	

前述の化学式より分子量を計算し、約 2 : 1 の重量比となるように第一リン酸アンモニウム 4 g、酸化カルシウム粉末を 2 g 採取した。均等に混合するために純水といっしょに練和した。予備実験を 2-5ml で調整を行い、4 ml を採用した。

2) 熱分析 (TG-DTA)

焼成温度を決めるために試料の熱分析を行った。示差熱分析装置 (Thermo Evo, リガク) を用い白金皿に試料を約 20 mg 採取し 1400 °C まで加熱を行い TG-DTA 曲線から焼成温度を決定した。

3) 試料焼成

焼成は高温焼成用のアルミナ皿に純水で練和した泥状の試料を適当量採取し、高温焼成 (UFS-3608, ニッカト) を用いて毎分 10 °C の焼成条件で 1300 °C まで昇温し、1 時間係留したのちに炉内冷却を行った。

4) エックス線回折分析

得られた焼成塊を粉碎したのちにエックス線回折装置 (UltimaIV, リガク) を用い、2θ 角度 5 ~ 60 度で分析を行った。比較対象として試薬ピロリン酸カルシウム、試薬 β-TCP についても回折分析を行い比較検討した。

【結果】

TG-DTA 分析の結果から、約 100 °C での脱水による収縮、約 200 °C による第一リン酸アンモニウム分解、約 300 °C によるアンモニアガスの放出と考えられる反応が確認できた。以降、ピロリン酸の非晶質、結晶化、分解による化合物生成と考えられる変曲点も観察された。

300 °C、500 °C 焼成後のエックス線回折分析により、硬化時に認められた水酸化カルシウムや第二リン酸アンモニウムなどは消失し、リン酸化合物の生成が確認できた。800 °C-1300 °C 焼成後のエックス線回折線の結果、800 °C でピロリン酸カルシウムの析出が認められたが、1000 °C 焼成後でピーク波形に大きな変化は観察されなかった。1300 °C 焼成後は 800 °C、1000 °C とは明らかに違う角度にピークが出現した。

1000 °C 焼成後の試料と試薬ピロリン酸カルシウム ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$) を比較した際、ピーク角度がほぼ試薬と同じ位置にあることが認められた。生成リン酸化合物はピロリン酸カルシウムと考えられ、さらに 1300 °C 焼成後の試料と試薬 β-TCP を比較したところ、ピーク角度がほぼ試薬 β-TCP と同じ位置にあることが認められた。

【考察】

本研究ではリン酸塩系埋没材の結合材の金属酸化物に酸化カルシウムを用いることにより、通常と同様な鑄造工程の炉内焼成法でリン酸三カルシウム (β-TCP) が生成されることが示唆された。酸化マグネシウムを用いた場合には焼成温度が約 1050 °C でリン酸三マグネシウムになることが記載されているが、本研究では 1000 °C 焼成ではピロリン酸カルシウムの合成のみが認められた。今後は焼成速度、焼成温度、係留時間などを含め β-TCP 合成の条件を確立することが必要であると考えた。

【結論】

歯科材料として使用実績のあるリン酸塩系埋没材の焼成工程を利用して β-TCP を合成する可能性が示唆された。今後は、焼成条件や焼成スケジュールなどをより詳細に検討するとともに、人工合成した β-TCP の骨補填材としての適正を評価するため骨芽細胞を用いた生物学的評価を検討する予定である。