

平成23年2月22日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19592208

研究課題名（和文） 高効率・無黄変性光重合開始剤を応用した高機能光重合型修復用レジンの開発

研究課題名（英文） Development of aesthetic light-activated restorative resin using a new photoinitiation system

研究代表者

有川 裕之 (ARIKAWA HIROYUKI)

鹿児島大学・医歯学総合研究科・助教

研究者番号：90128405

研究成果の概要（和文）： 歯科における修復用レジン材料は、取り扱いや操作の容易さ、改良の蓄積による物性の飛躍的な向上から臨床において広く使用されている。なかでも光重合型レジンには、それまで用いられてきた化学重合型に比べて、治療効率の向上や被治療者の負担軽減に大きく寄与することから重用されている。しかし光重合型レジンに可視光用重合開始剤として一般に用いられているカンファーキノン（以下、CQ）は、その固有色（黄色）によりレジンモノマーを強く黄変させ、また反応時に変色を伴うためレジン重合体の色調は当初の色調整段階から大きく変化することが不可避であり、天然歯との良好な色調整合を得て、かつそれを維持することが困難であり、審美修復精度の向上における大きな障害となっている。また、CQは可視光に対する光増感効率が比較的低いため、光エネルギーが不十分な状況ではレジンの重合度が低下することから、レジンに物理的ならびに機械的性質の低下や吸水による著しい着色を招く可能性がある。そこで、CQに替わる無黄色で高効率の重合を期待できる可視光用重合開始剤を導入し、高審美性ならびに高重合効率の光重合型修復用レジンを開発することを計画した。CQに代表されるジケトン系以外のアルキルフェノン系、アシルフォスフィンオキサイド系、チタノセン系といった可視光用光増感剤を配合した修復用コンポジットレジンを試作し、重合効率、硬さ、色調安定性などの各種試験をおこなった。その結果、アシルフォスフィンオキサイド系光増感剤がCQに比べてレジンに色調への影響を最小限にすることができること、また、可視光紫色領域を吸収して高効率で活性化することから、比較的低い光強度においてもレジンに高い重合効率を得られることを確認した。また、これを光増感剤として用いたレジンに物理的、機械的性質についてもCQを用いた場合に比べて遜色ない性質を持つことを確認した。

研究成果の概要（英文）： Visible light-activated composite resins has been widely used in dentistry as direct filling restorative materials because of their easy handling, aesthetics, and improved physical and mechanical properties. Considering the adverse biological effects of UV light, the use of camphorquinone (CQ) as a photoinitiator for the visible light-activated resin has been accepted in dentistry, because it absorbs wavelengths in the harmless visible blue-light region. However, CQ has some drawbacks such as low polymerization efficiency and its solid yellow, which would result in low mechanical properties of the resin, and lead to undesirable yellowing of the final polymerized resin. This places practical limits on the acceptable concentration of CQ in the resin. To overcome the drawbacks of CQ, some alternative visible light photoinitiators have been introduced for dental light-activated resins as the photoinitiators, which have desirable benefits such as a lower yellowing effect and higher polymerization efficiency compared with CQ. This study investigated the efficacy of alternative various new photoinitiators, such as phenylpropadione, monoacylphosphine oxide, and bisacylphosphine oxide, which would replace CQ without diminishing the properties of

resin. In addition, the color effects of the alternative photoinitiators on the light-activated resin were compared to that of CQ. Our results indicate that the monoacylphosphine oxide photoinitiator provided a useful and improved photopolymerization system for dental light-activated resins, and also showed less of a color change during and after polymerization in comparison with CQ and other photoinitiators.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
総計	2,700,000	810,000	3,510,000

研究分野：歯科理工学

科研費の分科・細目：歯学・保存治療系歯学

キーワード：光重合型レジン、重合開始剤、可視光、カンファーキノン、充填用

### 1. 研究開始当初の背景

近年、歯科修復用レジン材料の多くが光重合方式を採用している。これは材料の操作可能時間が制約されないこと、ペースト混和による気泡の混入が回避され本来材料がもつ物性を発揮できることなどによる。現在、歯科用光重合型レジンの標準的な重合開始剤としてカンファーキノン（以下、CQ）が用いられている。しかし、CQは材料の良好な審美性の発現とその維持という観点からみて重大な弱点を抱えている。すなわちCQは固有色として濃黄色を呈し、わずかな添加量でもレジンモノマーを強く黄変させる。また、反応時に変色することで重合前後の材料の色調に大きな差異を生じさせ、修復時のレジンの天然歯との色調整合性とその維持を困難にしている。さらにレジンの色調への影響を抑制するためにCQ添加量を可及的に低くしなければならないが、重合開始剤量はレジンの重合度と直結しており、重合が不完全となることで材料の性質を著しく低下させることにつながる。こうした修復部周辺の歯質との色調整合の困難さや色調安定性の欠如、さらには材料の未重合が引き起こすレジン重合体の着色や割れ等の問題は内外の多くの報告で指摘されている。

近年、工業界では高分子材料の高速・高精度成形の要求から、ジケトン系以外のアルキルフェノン系、アシルフォスフィンオキサイド系、チタノセン系といった無黄色で、高効率重合反応の可視光用光重合開始剤が開発されており、歯科材料用重合開始剤としても検討に値するものが出現していると思われ

る。新光重合開始剤を歯科用光重合型レジンに応用することでCQを重合開始剤とする光重合型レジン材料のもつ弱点を可及的に解消し、審美性に優れ、高い重合効率によって長期にわたり安定した性質をもつレジン修復物が得られることから歯科臨床における光重合型レジンの有効性を大きく高めることが期待できると考えた。

### 2. 研究の目的

CQ以外の可視光用重合開始剤の導入を模索することについては近年国内外でいくつかの報告がみられる。しかしこれらは歯科用光照射器による重合の可否の確認に止まっており、UVやIRを含まない可視光領域の吸収波長をもつ重合開始剤とそれらを用いるレジンが歯科臨床での使用に応えられる物性や安全性、審美性が得られるか否かについては検討されていない。

本研究ではCQに替わる無黄色で高効率の重合開始剤を導入することで、従来の歯科用光重合型レジンがもつ歯質との色調整合性の困難さや重合前後の変色といった審美修復上の重大な障害を可及的に克服することができる。また、レジンへの色調の影響が最小限であることから比較的高濃度の配合が可能となり光照射条件によらず高い重合度が達成され、重合深度の不足や物理的、機械的性質の低下、着色等による色調安定性の低下といった修復治療の成否に関わる問題を改善できることが期待され、審美修復を含めた修復治療精度の向上に大きく寄与するものと確信しており、こうしたことを確認す

ることが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

(1) 光重合開始剤の選定と試作レジンを作成各種光重合開始剤の吸収波長特性、重合効率および固有色等を選定基準として、導入可能な光重合開始剤を選定した。選定にあたっては歯科用光照射器の放射波長域(380~550 nm)に吸収波長域をもつこと、固有色が無または淡色であること、また高重合効率であることからアルキルフェノン系(PPD)、アシルフォスフィンオキサイド系(TPO)、チタノセン系(Ir819)重合開始剤を選定した。選定した材料については、吸収波長領域、吸収効率、固有色を計測および確認したうえで、各光重合開始剤(1.5 wt%)をBis-GMAとUDMAのコモノマー(各50 mol%)に添加した各種試験用光重合型レジンを作成した。

#### (2) 光重合開始剤の吸収波長の検討

光重合開始剤は光エネルギーを吸収することで活性化されることから各種光重合開始剤の吸収波長域を分光スペクトロメータを用いて測定した。

#### (3) 重合効率の検討

重合用光照射器(QTH、PAC、B-LED、V-LED)の光エネルギー、重合時間および重合開始剤の添加量から、各重合開始剤の重合効率を検討した。重合したレジンについて、フーリエ変換赤外分光装置(FT-IR)を用いて炭素二重結合量からレジンの重合度を決定した。

#### (4) レジンの色調に及ぼす影響の検討

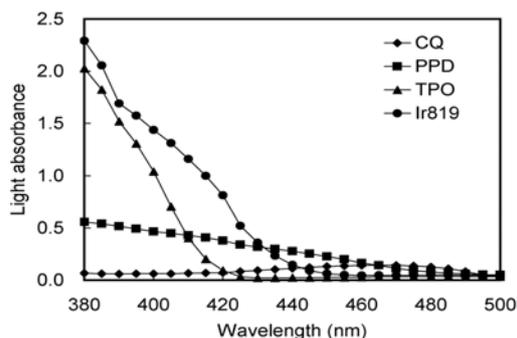
試作レジンの色調を色彩色差計、分光透過率計を用いてCIE L\*a\*b\*、sRGB色彩値を測定した。またこれを元に算出した色差値とともに分析した。

#### (5) 経時的な色調安定性の検討

レジンに吸水や解重合あるいは化学反応により経時的な色調安定性が低下し、当初の審美性が損なわれる可能性が大きいことから、ISO規格に準拠した方法で試作レジンに紫外線露光試験による色調安定性を検討した。

### 4. 研究成果

#### (1) 各種光重合開始剤の吸収波長

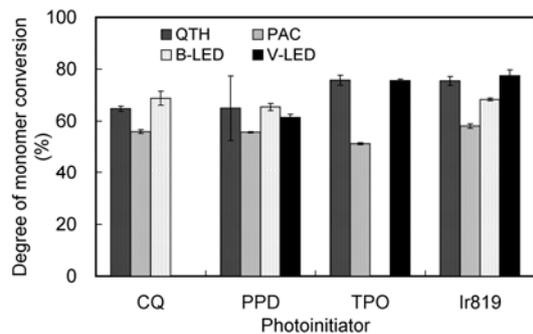


PPDはCQと同様、380~500 nmの比較的広い可視光領域に吸収波長を有していたが、比較的低い吸収効率にとどまった。TPOとIr819は、400~420 nmの可視光短波長領域に吸収波長域を有していたが、高い吸収効率を示した。

#### (2) 重合度

歯科用ハロゲンランプ型光照射器を用いて重合させた場合、64.8~75.7%の重合度が得られ、TPOが最も高い重合度を示した。ただし、TPOはB-LED型光照射器では全く重合しなかった。

#### (3) 色調



CQやPPDに比べて、TPOを光増感剤としたレジンに最も小さい色彩値を示し、レジンへの色調の影響は小さかった。

#### (4) 色調安定性

重合前後の色彩値の変化はTPOを添加したレジンに最も小さく、また重合後の経時的な色調安定性も比較的高かった。

こうした結果から、アシルフォスフィンオキサイド系(TPO)光増感剤は、CQに比べて短波長領域に変移するが可視光紫色(400 nm前後)を吸収波長域としCQに比べて大きな吸収効率を示し、また高い重合度が得られることから、ごく少量の添加でも可視光照射によって高い重合効率を得られることが明らかになった。また、レジン重合体の色調に及ぼす影響も他の光増感剤に比べて最も小さく、重合前後や重合後の経時的色調安定性も有することから歯科用可視光重合型レジンに光増感剤として大きな可能性を持つことが示唆された。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① Arikawa H, Shinohara N, Takahashi H, Kanie T, Fujii K, Ban S. Light transmittance characteristics and refractive indices of light-activated pit and fissure sealants. Dental Materials Journal, 査読有, 29(1), 2010, 89-96.

- ② Kanie T, Kadokawa A, Arikawa H, Fujii K, Ban S. Flexural properties of ethyl or methyl methacrylate-UDMA blend polymers. Dental Materials Journal, 査読有, 29(5), 2010, 575-581.
- ③ Arikawa H, Takahashi H, Kanie T, Ban S. Effect of various visible light photoinitiators on the polymerization and color of light-activated resins. Dental Materials Journal, 査読有, 28(4), 2009, 454-460.
- ④ Kanie T, Kadokawa A, Arikawa H, Fujii K, Ban S. Effects of adding methacrylate monomers on viscosity and mechanical properties of experimental light-curing soft liners based on urethane (meth) acrylate oligomers. Dental Materials Journal, 査読有, 27(6), 2008, 856-861.
- ⑤ Arikawa H, Kanie T, Fujii K, Takahashi H, Ban S. Effect of the inhomogeneity of light from light-curing units on the surface hardness of composite resin. Dental Materials Journal, 査読有, 27(1), 2008, 21-28.
- ⑥ Arikawa H, Kanie T, Fujii K, Takahashi H, Ban S. Effect of filler properties in composite resins on light transmittance characteristics and color. Dental Materials Journal, 査読有, 26(1), 2007, 38-44.

[学会発表] (計 16 件)

- ① 河野博史, 奥田祐司, 野田 誠, 鶴木次郎, 有川裕之, 伴 清治. ジルコニアの機械的特性に与える焼成温度の影響. 第 54 回日本歯科理工学会学術講演会, 2009 年 10 月 1 日, 鹿児島市
- ② 有川裕之, 篠原直幸, 蟹江隆人, 藤井孝二, 伴 清治. 歯科用光照射器の照射特性に関する研究 - 光量斑の軽減とその効果について -. 第 53 回日本歯科理工学会学術講演会, 2009 年 4 月 11 日, 東京都
- ③ 蟹江隆人, 有川裕之, 藤井孝一, 伴 清治, 富安悠一, 桂 成基. 熱応答性ポリウレタンの歯科応用に関する基礎研究. 第 53 回日本歯科理工学会学術講演会, 2009 年 4 月 11 日, 東京都
- ④ 野田 誠, 奥田祐司, 有川裕之, 蟹江隆人, 藤井孝一, 伴 清治. ジルコニアの耐酸性. 第 53 回日本歯科理工学会学術講演会, 2009 年 4 月 11 日, 東京都
- ⑤ 有川裕之. 歯科用光照射器の光量斑が光重合型コンポジットレジンの性質に及ぼす影響. 第 21 回日本歯科医学会総会, 2008 年 11 月 15 日, 横浜市
- ⑥ 有川裕之, 篠原直幸, 蟹江隆人, 藤井孝二, 伴 清治. 高効率光増感剤が光重合型レジンの色調に及ぼす影響. 第 52 回日本歯科理工学会学術講演会, 2008 年 9 月 20

日, 大阪市

- ⑦ 蟹江隆人, 富田浩一, 有川裕之, 藤井孝二, 伴 清治. ウレタンアクリレートオリゴマーを利用した試作光重合型軟質裏装材, 第 52 回日本歯科理工学会学術講演会, 2008 年 9 月 20 日, 大阪市
- ⑧ 有川裕之, 蟹江隆人, 藤井孝一, 伴 清治. 光重合型フィッシャーシラントの光学的性質. 第 51 回日本歯科理工学会学術講演会, 2008 年 4 月 16 日, 横浜市
- ⑨ 蟹江隆人, 秋田恵, 桂 成基, 有川裕之, 藤井孝一, 伴 清治. ウレタン系軟質レジンのアクリルレジンに対する接着強さ. 第 51 回日本歯科理工学会学術講演会, 2008 年 4 月 16 日, 横浜市
- ⑩ Arikawa H, Kanie T, Fujii K, Takahashi H, Ban S. Effect of the inhomogeneity of light from light-curing units on the surface hardness of composite resin. The Fourth Congress on Dental Materials, 2007 年 11 月 22 日, タイ王国 (バンコク)
- ⑪ Kanie T, Kadokawa A, Arikawa H, Fujii K, Ban S. Mechanical properties of a soft liner made of methacrylate monomers and urethane oligomers. The Fourth Congress on Dental Materials, 2007 年 11 月 22 日, タイ王国 (バンコク)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

有川 裕之 (ARIKAWA HIROYUKI)  
鹿児島大学・医歯学総合研究科・助教  
研究者番号：90128405

### (2) 研究分担者

伴 清治 (BAN SEIJI)  
鹿児島大学・医歯学総合研究科・教授  
研究者番号：10159105

藤井 孝一 (FUJII KOICHI)  
鹿児島大学・医歯学総合研究科・准教授  
研究者番号：60156817

篠原 直幸 (SHINOHARA NAOYUKI)  
鹿児島大学・医歯学総合研究科・准教授  
研究者番号：40136891

松山 孝司 (MATSUYAMA TAKASHI)  
鹿児島大学・医歯学総合研究科・准教授  
研究者番号：40253900

村口 浩一 (MURAGUCHI KOICHI)  
鹿児島大学・医学部・歯学部附属病院・助教  
研究者番号：30295258

嶺崎 良人 (MINESAKI YOSHITO)  
鹿児島大学・医学部・歯学部附属病院・  
講師  
研究者番号：70157577