

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K10184

研究課題名（和文）イオン液体含有歯科用スマートセメントの耐水性向上

研究課題名（英文）Water resistance improvement of dental smart cement containing ionic-liquid

研究代表者

浜田 賢一（HAMADA, Kenichi）

徳島大学・大学院医歯薬学研究部（歯学域）・教授

研究者番号：00301317

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：歯科用グラスアイオノマーセメントは電気伝導性を示し、金属製被着物との接着界面に通電することで生じる電気化学反応により接着力の低下が可能である。さらに口腔内では、唾液などの浸漬液から水を吸収して短期的には電気伝導性と接着力低下能が向上する。しかし、長期的には浸漬液にイオンが溶出して電気伝導性と接着力低下能が低下する可能性がある。本研究では、口腔内の浸漬液とのイオン交換が釣り合うことで長期的に電気伝導性と接着力低下能の維持可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

歯科用セメントの高性能化にともない高まっている歯質損傷などのリスクを低減し、患者のQOLを維持するため、接着力の低下が可能な歯科用スマートセメントの実用化は急務である。本研究を通じて、市販のグラスアイオノマーセメントが通電剥離型スマートセメントになること、口腔内で長期的に通電剥離能を維持しうることがわかったため、通電方法を確立すれば臨床応用は可能と期待できる。一方、臨床応用を考えると電気伝導性を向上させ、通電剥離に要する時間を短縮する必要性が認められ、報告例がほとんど見当たらないグラスアイオノマーセメントの電気伝導性の研究を発展させる必要性が示された。

研究成果の概要（英文）：Dental glass ionomer cement exhibits electrical conductivity, and its bonding strength can be reduced due to electrochemical reactions generated by current application through the interface between cement and metal adherend. Furthermore, in the oral cavity, water is absorbed from the immersion liquid such as saliva, and the electrical conductivity and the function of bonding strength reduction are improved in the short term. However, in the long term, ions may elute into the immersion liquid and the electrical conductivity and the function of bonding strength reduction may decrease. In this study, it was indicated that the ion exchange with the immersion liquid in the oral cavity can be balanced to maintain the electrical conductivity and the function of bonding strength reduction in the long term.

研究分野：生体材料学

キーワード：歯科用セメント スマート材料 接着強度 電荷密度 グラスアイオノマーセメント

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年の歯科用セメントの高性能化にともない、口腔内の被着物が予期せず脱離するリスクは低減してきた。その反面、必要時に被着物を除去することが困難となり、除去時に歯質等が損傷するリスクが増加している。このジレンマを解消するには、強固な接着力を示すが、必要時には接着力の低下が可能となる歯科用スマートセメントが必要である。接着力の制御が可能なスマート接着剤は工業用途では実用化されているが、その多くは接着剤を加熱するもので、生体組織への損傷を考えると歯科用セメントには応用しにくい。そこで本研究では、通電により接着力が低下する工業用接着剤の材料設計を歯科用セメントに応用し、歯科用ガラスアイオノマーセメント (GIC)、歯科用レジン添加型ガラスアイオノマーセメント (RMGIC) で同様の接着力低下が実現することを見出した。その材料設計は、接着剤に電気伝導性を付与するためイオン液体 (IL) を混和することであり、通電にともない生じる金属製被着物 - セメント界面での電気化学反応により接着力が低下すると考えられる。

一方、歯科用 GIC、RMGIC の基材は親水性ゲルであり、水あるいは水溶液中では含有するイオンが溶出し、その結果、電気伝導性が低下し、最終的には通電による接着力低下能を喪失する可能性がある。口腔内で水あるいは水溶液に曝される歯科用スマートセメントの実用化には、その抑制が不可欠である。

2. 研究の目的

臨床で用いられることの多い RMGIC について、蒸留水浸漬時の電気伝導性と接着力の変化を明らかにする。また、口腔内では唾液のような電解質溶液に曝される時間が長いことを踏まえ、NaCl 溶液浸漬時の特性変化を明らかにする。さらに、長時間光重合させた試料に対して同様の評価を行い、光重合が RMGIC の耐水性向上に有効であるか調べる。

3. 研究の方法

(1) 市販 RMGIC (RX0) に IL を 10% 混和して試作 RMGIC (RX10) を作製した。

(2) 直径 8 mm、20 mm のチタン棒を接着し、せん断剥離試験によってせん断接着力 (σ_s , MPa) を評価した。

(3) 試料を 37°C の蒸留水、0.9% NaCl 水溶液、15% NaCl 水溶液に浸漬した。浸漬期間は最短で 0.5 時間、最長で 672 時間 (28 日) とした。

(4) 試料への通電 (CA) は 19 V で 30 秒間行い、電荷密度 (C_d , mC/mm^2) を算出した。

(5) チタン板 (10 mm × 10 mm × 1 mm) を接着し、そのまま硬化させた試料と 4 方向から各 20 秒間照射を行い硬化させた試料を、37°C の蒸留水に 28 日間浸漬して上記条件で通電し、電荷密度を測定した。

4. 研究成果

(1) C_d の浸漬期間依存性を図 1 に示す。RX0 では 1 日浸漬で C_d が大きく増加した一方、RX10 では増加は限定的であった。これは、RX0 が吸水することで含有イオンの移動が容易となる一方、RX10 ではイオン含有量が多く C_d が高いため、蒸留水浸漬の効果が限定的だったためと考えられた。浸漬期間 7 日では両試料とも C_d が低下したが、その後 14 日までの変化は限定的であった。蒸留水浸漬により RMGIC からイオンが溶出し C_d が減少するが、RMGIC 中のイオン濃度が低下すると溶出速度

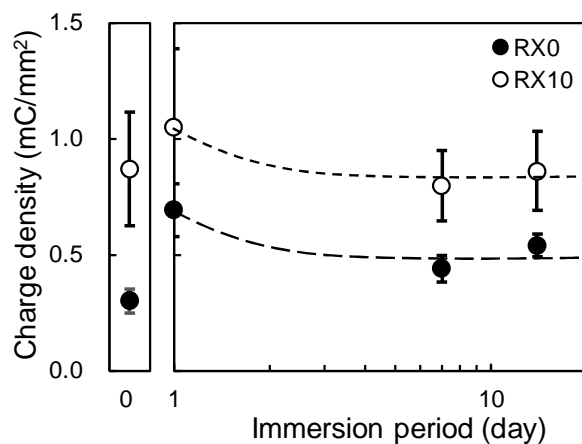


図 1 蒸留水に浸漬した市販 RMGIC と試作 RMGIC の電荷密度の経時変化¹⁾

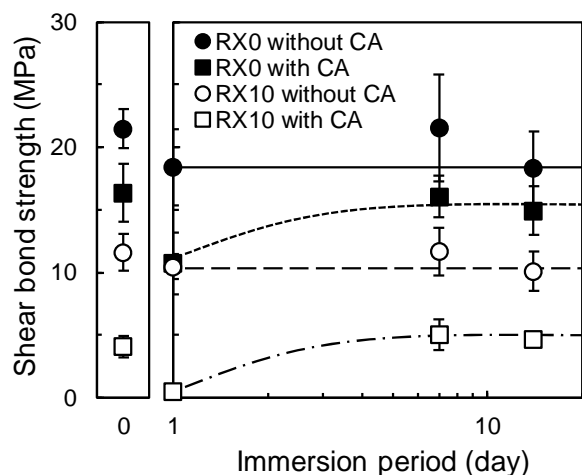


図 2 蒸留水に浸漬した市販 RMGIC と試作 RMGIC の接着強度の経時変化¹⁾

が低下し、Cd 低下も緩やかになるためと考えられた。

(2) σ_s の浸漬期間依存性を図2に示す。蒸留水に1日浸漬すると σ_s は減少し、通電による減少幅は大きくなった。RMGICは元来、吸水初期に接着力が低下するが、通電時のCd増加にともない低下幅がより大きくなり、特にRX10ではCdが大きく向上した結果が反映したと考えられた。7日および14日浸漬では σ_s は浸漬前と同等となるが、これはRMGICの遅延硬化によるもので、通電による低下幅は減少するものの依然として低下は可能である。通電による低下幅の減少はCdの低下によるものであり、高Cdの確保と維持の重要性が示された。

(3) 蒸留水とNaCl溶液に浸漬した際のCdの浸漬期間依存性を図3に示す。わずか0.5時間の蒸留水浸漬でもCdが向上しており、短時間吸水でもCd向上は可能であった。しかし、浸漬時間が伸びるとCdは反転して減少を示した。これは初期吸水が終わると含有イオンが溶出するためと考えられた。この低下は28日まで続いており、Cd確保のためにRMGICから浸漬液へのイオン溶出を制御する必要性が示された。一方、0.9%溶液浸漬では、168時間(7日)以降はCdの低下は抑制されていた。これは、RMGICと浸漬液とのイオン交換が釣合ったためと考えられ、浸漬液のイオン濃度に対応したCdを維持できる可能性が示された。一方、15%溶液浸漬では0.5時間浸漬から高いCdを示し、特に長期間浸漬では浸漬前の約5倍のCdを示した。これは、浸漬液からNaイオン、Clイオンを吸収したためと考えられ、0.5時間程度の高濃度電解液浸漬で高いCdを発揮させる「イオン・リチャージ」の可能性が示された。

(4) 蒸留水とNaCl溶液に浸漬した際

の、通電による σ_s 減少量の浸漬期間依存性を図4に示す。蒸留水浸漬では浸漬期間増加とともに σ_s 減少量が減少し、Cd減少に対応した結果と考えられた。一方、高Cdを示した15%溶液浸漬では24時間で減少幅が最小になるなど、Cdと σ_s 減少量に対応しなかった。その原因は、

NaCl溶液からのRMGICへのNaイオン、Clイオンの拡散は、浸漬液に接している外周部に限定され、その部分のCdが大きく向上した結果が全体のCd向上に反映した。

その結果、Cd増加による σ_s の大きな減少が期待できるのは外周部に限定される。

外周部のCdが向上した結果、中央部でのCdが減少し、 σ_s の減少幅が抑制された。

などの現象の相乗効果と考えられ、高濃度溶液浸漬は σ_s 減少に必ずしも有効ではなかった。特に、0.5時間浸漬ではCdが向上するのに反して蒸留水と同等の σ_s 減少幅しか示さず、短時間の高濃度電解液浸漬による「イオン・リチャージ」による接着力低下は困難と考えられた。一方、0.9%溶液浸漬は24時間以上の浸漬で蒸留水より大きい σ_s 減少幅を示しており、口腔内で唾液などの低濃度電解液中に常時曝されている環境では、長期的に通電による接着力低下能は維持できると期待された。

(5) 浸漬しないRX0のCdは、照射なしの0.37から照射ありの0.38と同等で、RX10では照射なしの0.89から光照射ありの0.81と減少を示したが有意差はなかった(t検定、有意水準5%)。一方、蒸留水に28日浸漬したRX0のCdは、照射なしの0.37から照射ありの0.38と同等で、RX10では照射なしの0.60から光照射ありの0.64と増加を示したが有意差はなかった(同上)。このことから、光照射によるCd維持に有効性は認められなかったが、(3)および(4)の結果を勘案すると、口腔内で浸漬液とのイオン交換を行うことでCdの長期的な維持を目指す

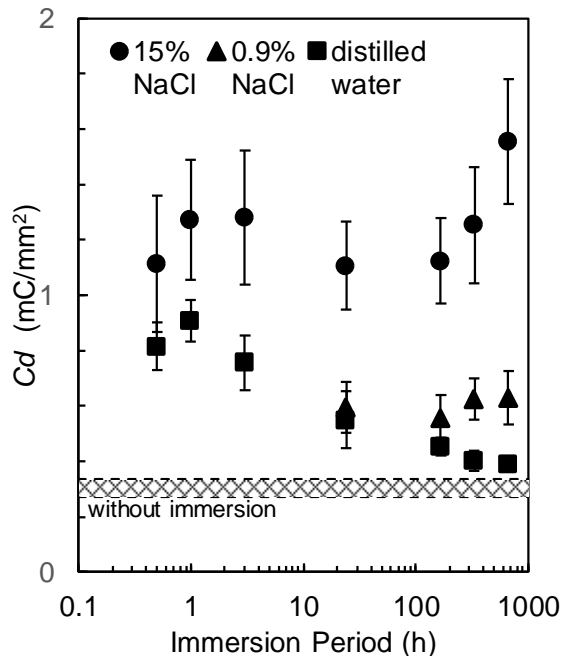


図3 蒸留水とNaCl溶液に浸漬した市販RMGICの電荷密度の経時変化²⁾

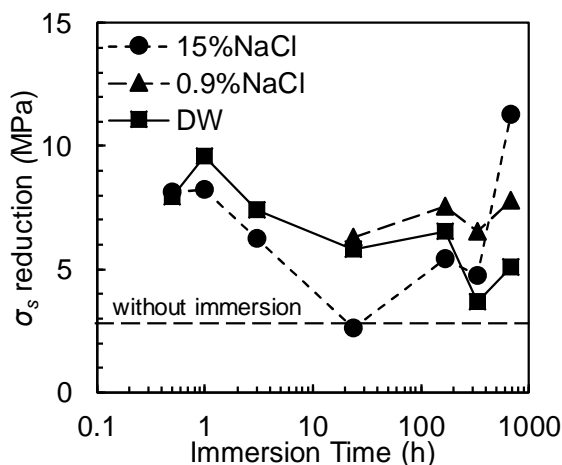


図4 蒸留水とNaCl溶液に浸漬した市販RMGICの接着強度減少量の経時変化²⁾

上で、光照射は障害とはならない可能性が示された。

<引用文献>

- 1) Hiroko SATO, Yuta MATSUKI, Noboru KAJIMOTO, Emi UYAMA, Shinya HORIUCHI, Kazumitsu SEKINE, Eiji TANAKA, Kenichi HAMADA, Effects of water immersion on shear bond strength reduction after current application of resin-modified glass-ionomer-cements with and without an ionic liquid, Dental Materials Journal 40(1), 2021, 35-43
- 2) Yuta MATSUKI, Hiroko SATO, Noboru KAJIMOTO, Emi UYAMA, Shinya HORIUCHI, Kazumitsu SEKINE, Eiji TANAKA, Kenichi HAMADA, Effect of immersion in NaCl solution on the electrical conductivity and the reduction of the shear bond strength of resin-modified glass-ionomer-cements after current application, Dental Materials Journal, 2022 (published on-line)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 SATO Hiroko, MATSUKI Yuta, KAJIMOTO Noboru, UYAMA Emi, HORIUCHI Shinya, SEKINE Kazumitsu, TANAKA Eiji, HAMADA Kenichi	4. 巻 40
2. 論文標題 Effects of water immersion on shear bond strength reduction after current application of resin-modified glass-ionomer-cements with and without an ionic liquid	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 35～43
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4012/dmj.2019-371	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 MATSUKI Yuta, SATO Hiroko, KAJIMOTO Noboru, UYAMA Emi, HORIUCHI Shinya, SEKINE Kazumitsu, TANAKA Eiji, HAMADA Kenichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Effect of immersion in NaCl solution on the electrical conductivity and the reduction of the shear bond strength of resin-modified glass-ionomer-cements after current application	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dental Materials Journal	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.4012/dmj.2021-322	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Kenichi HAMADA, Hiroko SATO, Noboru KAJIMOTO, Emi UYAMA, Shinya HORIUCHI, Kazumitsu SEKINE, Eiji TANAKA
2. 発表標題 Water immersion effects on bonding strength of dental cement containing ionic-liquid
3. 学会等名 11th World Biomaterials Congress（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤田創詩, 佐藤博子, 宇山恵美, 浜田賢一
2. 発表標題 水に浸けたグラスアイオノマーセメントの通電特性
3. 学会等名 四国歯学会第55回例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤博子, 松木佑太, 梶本昇, 武川恵美, 堀内信也, 関根一光, 田中栄二, 浜田賢一
2. 発表標題 通電するとガラスアイオノマーセメントの接着強度は低下する
3. 学会等名 四国歯学会第55回例会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroko SATO, Yuta MATSUKI, Noboru KAJIMOTO, Emi UYAMA, Shinya HORIUCHI, Kazumitsu SEKINE, Eiji TANAKA, Kenichi HAMADA
2. 発表標題 Water immersion effects on novel glass ionomer cement containing ionic liquid Changes of electric effects on novel glass ionomer cement containing ionic liquid
3. 学会等名 9th International Orthodontic Congress (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yuta MATSUKI, Hiroko SATO, Emi UYAMA, Shinya HORIUCHI, Kazumitsu SEKINE, Eiji TANAKA, Kenichi HAMADA
2. 発表標題 Electrolytic solution immersion effects on novel glass ionomer cement -Change of electric conductivity and shear bonding reduction after current application
3. 学会等名 9th International Orthodontic Congress (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kenichi HAMADA, Hiroko SATO, Noboru KAJIMOTO, Emi UYAMA, Shinya HORIUCHI, Kazumitsu SEKINE, Eiji TANAKA
2. 発表標題 Change of electric and mechanical properties of ionic-liquid containing "smart" resin-modified glass-ionomer-cement with water immersion
3. 学会等名 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials 2021 (Thermec '2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梶本 昇, 佐藤 平, 丸田道人, 宇山恵美, 関根一光, 浜田賢一, 都留寛治
2. 発表標題 通電剥離型歯科用セメントの開発 その6: イオン液体が細胞毒性に及ぼす影響
3. 学会等名 第77回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 濱田賢一, 松木佑太, 佐藤博子, 梶本 昇, 武川 宇山恵美, 堀内信也, 関根一光
2. 発表標題 食塩水に浸漬したレジン添加型ガラスアイオノマーセメントの電気伝導性と通電後の接着強度低下量の変化
3. 学会等名 第79回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関