

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年4月26日現在

機関番号：17301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2013

課題番号：22659352

研究課題名（和文） 光触媒分解反応を応用した接着性レジンのディボンディング

研究課題名（英文） Debonding of adhesive resin by means of decomposition reaction of photocatalyst

研究代表者

澤瀬 隆 (SAWASE TAKASHI)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・教授

研究者番号：80253681

研究成果の概要（和文）：

本研究の目的はレジンセメントの接着力を必要な時に無力化することを目的としている。実験の結果、二酸化チタンをコーティングした被着体をレジンセメントで接着した後、紫外線を照射することによって、接着強さを減少できることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

The purpose of this study is to decrease adhesive force as necessary. The experimental results revealed that bond strength was significantly decreased when ultraviolet rays is irradiated to the substrate materials coated with titanium dioxide.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,900,000	0	1,900,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,000,000	330,000	3,330,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・冠橋義歯補綴学

キーワード：歯学、光触媒、接着

1. 研究開始当初の背景

MMA-TBB系接着性レジンとはダイレクトボンディング法による矯正治療を可能とし、また接着ブリッジやラミネートベニアといった歯質切削を可及的に抑えた補綴修復物をもたらす、歯科臨床に多大な貢献を果たしている。しかしながら実際の臨床においては、一度接着させたものを任意に撤去することが求められることも少なくない。エナメル質のみならず象牙質や各種金属材料の表面処理やプライマーが開発され、より強固にそして耐久性の優れた接着性レジンが開発が試みられているところであるが、被着体への非侵襲を担保したディボンディングへの試みは皆無であった。

我々は数年来、光触媒活性を応用した生体材料への抗菌性の付与 (Suketa, Sawase et al. Clin Implant Dent Relat Res. 2005) ならびに光誘起超親水性による生体親和性の向上 (Sawase et al. Clin Oral Implants Res. 2008) について研究を行い、いくつかの有効な知見を得てきた。

二酸化チタンに代表される光触媒半導体材料に紫外線を照射すると光励起状態を誘導し活性酸素を生じ、その協力的な酸化作用で細菌の細胞膜が破壊され抗菌性が発揮される。このメカニズムは抗菌効果のみならず、表面に存在する有機質を酸化分解蒸散することも可能で、紫外線を照射するだけで防汚効果をもたらすとして、工業界においてセル

フクリーニング塗料等に実用化されている。しかしながら顕著な酸化作用ゆえ、チョーキングと呼ばれる塗膜の劣化を引き起こすことがあった。すなわち光触媒効果のために含有された酸化チタンが塗料表面の汚れだけでなく、塗料成分そのものを分解してしまい酸化チタンの粉末だけがチョーク状に残留する現象が知られていた。

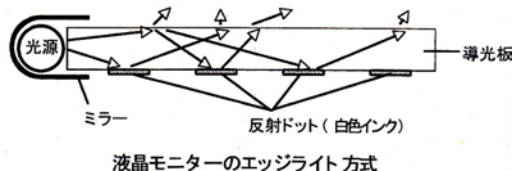
2. 研究の目的

接着性レジンによる歯質ならびに各種歯科材料の接着という概念は、歯科臨床を大きく進歩させたといっても過言ではない。現在でもより強力なそして耐久性の高い接着システムの探求が進められている。このような中で、本研究は趣を異にし、あたかも電磁石のスイッチをオフして磁力をゼロにするかのごとく、接着力を任意に無力化させるディボンディングを目的とした。

酸化チタンは高い屈折率を示し、毒性がなく、化学的に安定で、さらに比較的安価であるという特徴から、最も優れた白色顔料といわれている。しかしその酸化チタンの顔料としての欠点がチョーキングという現象である。本研究の斬新性はこの欠点を逆手にとり、接着性レジンのディボンディングに応用するという発想であった。

本法は物理的な力に頼るものでなく、また熱や化学薬品を使用しないため、被着体の歯質や修復物に全くの非侵襲で、さらに酸化分解されたレジンマトリックスは二酸化炭素、水に変換されるのみであるため完全無毒無害で生体に優しい手法といえる。

しかしながら臨床においては、接着界面は修復物で被覆されているため光が到達しないという問題があった。これに対して我々は、液晶モニターのパックライト（エッジライト方式）が、横方向のLED光源からの光をモニター全面に光量の減衰なく行き渡らせることができることにヒントを得て、紫外線を横方向から（接着界面方向）から照射し、導光板に相当するコーティング層を光が拡散することで被着面に光触媒活性を發揮させることを着想した。



3. 研究の方法

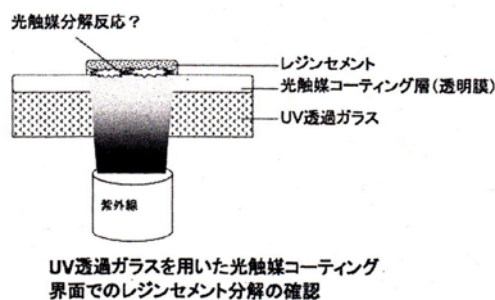
1) 光触媒二酸化チタン成膜試料作製
シリカガラス表面への光触媒二酸化チタンのコーティングを馬場ら (Baba et al. Surf Coat Tech. 2001) の開発したプラズマソースイオン注入法とアニーリングの併用により行う方法とゾルゲル法を用いて二酸化チタンの薄膜をコーティングする方法を検討した結果、比較的簡便な後者を採用した。USHIO社製紫外線照射器を用い、コーティング面の裏側から10分間紫外線照射を行った。そして光触媒活性を評価するために、光触媒超親水性効果を利用し、水接触角を計測した。

2) レジンセメント分解能の確認

光触媒活性がレジンセメントを分解し得るかを確認するため、紫外線を100%透過するガラス板上に上記と同様の光触媒コーティングを行った。なお、ガラスへの本コーティングが可能であることは、既報にて確認済みである。(Baba et al. Surf. Coat. Tech. 2001)

さらにそのコーティング面に顔料としての二酸化チタンも接着性モノマーも含有しない化学重合型レジン (MMA-TBB レジン) を薄く塗布し、アクリルロッドを接着させた。24時間室温に放置し、レジン硬化後、コーティング面の裏側よりガラスを介して紫外線照射を行った。

紫外線照射後直ちに万能試験機 (島津製作所、AGS-10kNG、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min) にてせん断接着試験を行い、接着強さの評価ならびに破断面の観察を行った。本モデルでは紫外線を遮るものがないため、接着界面への直接照射が可能である。

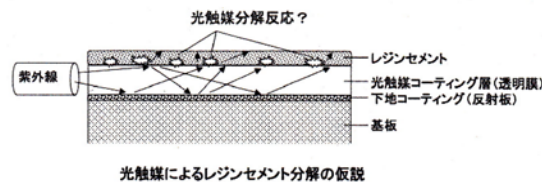


3) 臨床モデルでの効果の確認

臨床においては被着体・修復物を介しての接着界面への紫外線照射は困難である。そこで液晶モニターのパックライトに採用されるエッジライト方式の応用を試みる。本研究において成膜される光触媒二酸化チタン膜は透光性を有するため、これをエッジライト方式における導光膜に見立て、横からの照射で光触媒膜全面に紫外線を行き渡らせ、接着界

面にて光触媒活性を發揮させようとする方法である。この仮説が有効に機能すれば、セメントラインとして露出する接着断端からの紫外線照射で接着界面に一樣に光触媒活性を發揮させることが可能になる。

そこで、サンメディカル社製接着性レジン(4-META/MMA-TBB レジン)を用いて、シリカガラスの二酸化チタンコーティング面と牛歯エナメル質を接着した。24時間後にパナソニック社製ブラックライトブルーを用い、セメントラインの断端から20分間紫外線照射を行った。紫外線照射後直ちに万能試験機(島津製作所、AGS-10kNG、クロスヘッドスピード2mm/min)にてせん断接着試験を行い、接着強さの評価ならびに破断面の観察を行った。紫外線照射なしの試料をコントロールとしてディボンディングの評価を行った。



4. 研究成果

1) 光触媒二酸化チタン成膜試料作製

厚さ1mmのシリカガラス板上にゾルゲル法を用いて二酸化チタンの薄膜をコーティングした。USHIO社製紫外線照射器を用い、コーティング面の裏側から10分間紫外線照射を行った。接触角計を用いて各試料の水接触角を計測した結果、コーティングなし/照射なし: 40°、コーティングなし/照射あり: 60°、コーティングあり/照射なし: 54°、コーティングあり/照射あり: 25°であり、二酸化チタンコーティングと紫外線照射によって光触媒活性が得られていることが確認された。

表1 シリカガラス板の水接触角

	紫外線照射	
	なし	あり
コーティングなし	40°	60°
コーティングあり	54°	25°

2) レジンセメント分解能の確認

厚さ1mmのシリカガラス板上にゾルゲル法を用いて二酸化チタンの薄膜をコーティングした。MMA-TBBレジンを用いてコーティング面とアクリルロッドを接着し、24時間後に裏面よりガラスを介して10分間紫外線照射し、せん断接着試験を行った。その結果、コーティングのない試料でも紫外線照射によって接着強さが14.3MPaから7.4MPaへと低下した。コーティングした試料では、紫外

線照射しなかった試料の接着強さは17.8MPaであったのに対し、紫外線照射した試料では3.2MPaと著しく低下することが明らかになった。すなわちコーティングした試料ではコーティングなしの場合よりも紫外線照射の影響が大きく現れる傾向があった。

表2 シリカとレジンのせん断接着強さ

	シリカを介した紫外線照射	
	なし	あり
コーティングなし	14.3 MPa	7.4 MPa
コーティングあり	17.8 MPa	3.2 MPa

水接触角(表1)と接着強さ(表2)を合わせて考えると、シリカガラスにコーティングされた二酸化チタンの薄膜に対してコーティングしていない面の方からシリカガラスを介して紫外線照射しても、二酸化チタン薄膜は光触媒活性を示し、これによってレジンの接着力が低下したと考えられる。

3) 臨床モデルでの効果の確認

接着性レジンセメントを用いて、コーティングされたシリカガラスと牛歯エナメル質を接着し、24時間後にセメントラインとして露出する接着面断端から、紫外線を照射し、引っ張り接着試験を行った。その結果、紫外線照射しなかった試料の接着強さが13.2MPaであったのに対し、紫外線照射した試料では5.8MPaと比較的低かった。

表3 シリカと接着性レジンの引っ張り接着強さ

	接着断端からの紫外線照射	
	なし	あり
コーティングあり	13.2 MPa	5.8 MPa

今後さらに研究が必要ではあるが、本結果から期待できる臨床的事項としては次のようなことが考えられる。動的矯正治療終了後、歯牙に強固に接着されたブラケットは、現在プライヤーにより物理的にディボンディングされているが、これが紫外線照射のみで、エナメル質を全く損傷することなく撤去することができるようになるであろう。

また、歯質削除量を著しく減じることができる接着ブリッジにおいて困難であった、装着前に仮着して、口腔内の機能下で接着ブリッジの具合を評価することが可能となるかもしれない。

さらに、昨今認知度が高まっている、インプラント欠損補綴でのセメンティング上部構造では、外したい時に容易に撤去でき、外れてほしくない時には強固に接着するという、確実なリトリーブバビリティ(可撤性)が将来実現可能となるであろう。

しかしながら、本法の実用化にはいくつかの課題が残されていることも明らかになった。最も大きな課題は、紫外線の照射時間を短くしようとすればするほど、高い出力の紫外線が必要となり、生体安全性に懸念が生じることである。これは特定の波長の可視光線によって光触媒活性を発揮するコーティングを応用することで解決できるかもしれない。

結論として、本研究によって二酸化チタンをコーティングした被着体をレジンセメントで接着した後、紫外線を照射することによって、接着強さを減少できることが明らかになり、上記仮説に基づいたディボンディングシステムの実現性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計0件)

〔学会発表〕 (計0件)

〔図書〕 (計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

澤瀬 隆 (SAWASE TAKASHI)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・
教授

研究者番号：80253681

(2) 研究分担者

添野光洋 (SOENO KOHYOH)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・
助教

研究者番号：50315256

鎌田幸治 (KAMADA KOHJI)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・
助教

研究者番号：60264256

平 曜輔 (TAIRA YOHSUKE)

長崎大学・大学院医歯薬学総合研究科・
准教授

研究者番号：40226725