

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 6 日現在

機関番号：12602

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24659855

研究課題名(和文) 難接着性補綴材料を接着可能にする小型紫外線照射装置の開発

研究課題名(英文) Development of ultraviolet irradiation device for improving bonding properties of hard adhesive prosthetic materials

研究代表者

高橋 英和 (Takahashi, Hidekazu)

東京医科歯科大学・歯学部・教授

研究者番号：90175430

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,700,000円、(間接経費) 510,000円

研究成果の概要(和文)：難接着性補綴材料である熱硬化性樹脂への紫外線照射(UV)の効果を紫外線殺菌庫で確認した。紫外線の波長の異なる UV-Cの効果はUV-Bよりやや劣っていた。義歯床用ポリアミド系樹脂について評価したところ、いずれの製品も接着強さの改善が認められた。この紫外線照射効果は、サンドブラストを併用することでより向上した。

この結果をもとに、UV-B紫外線ランプ3本を中央に配置した小型紫外線照射装置の試作した。熱硬化性樹脂で作製したファイバーポストの接着強さを評価したところ、試作紫外線照射器は紫外線殺菌庫での処理時間よりも短時間で接着強さが向上し、他の材料でもその効果を期待することができる。

研究成果の概要(英文)：Effects of ultraviolet (UV) irradiation on bonding properties of hard adhesive prosthetic materials such as thermosetting polymers were examined using an UV sterilization cabinet. UV-C irradiation was not effective comparing UV-B. Regarding polyamide denture base materials, bonding properties were improved after UV irradiation, moreover bonding properties enhanced with combination of UV irradiation and sandblasting.

Based on these data, an experimental UV irradiation device was prepared using 3 UV-B lamps. Bonding strength of fiberposts using a thermosetting polymer increased after a short irradiation period comparing the UV sterilization cabinet. This experimental UV irradiation device is expected to improve bonding properties of other hard adhesive prosthetic materials.

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴系歯学

キーワード：紫外線照射 補綴用材料 接着 難接着性材料

1. 研究開始当初の背景

補綴診療においては各種の高分子材料が使用されている。歯科治療で用いられる代表的な熱可塑性レジンであるPMMAは、各種有機溶媒に比較的溶解しやすいために、ジクロロメタンのようなプライマーを用いることで常温重合レジン等と良好な接着を得ることが可能である。しかしながら熱硬化性樹脂は各種有機溶媒に溶解しないため、良好な接着を得るには機械的嵌合による維持が重要とされていた。熱硬化性樹脂は歯冠用硬質レジンをはじめファイバーポストのマトリックスレジンにつかわれている。さらに最近臨床で用いられているいわゆる「ノンメタルクラスプデンチャー」は熱可塑性樹脂でありながら溶媒に溶けにくく、常温重合レジンなどのアクリル樹脂との接着が難しいとされている。

われわれは、試作の硬質レジン歯を用いて、市販の紫外線殺菌保管庫にて紫外線照射(UV)をしたものに常温重合レジンとの接着を試みたところ、有意に接着強さが向上することを明らかにした(Loyaga P et al. Dent Mater 2007)。同様に紫外線殺菌保管庫にてファイバーポストと築造用コンポジットレジンとの接着が向上したとの報告もされている(Zhong B, Dent Mater J, 2011)。しかしながら高フィラー型歯冠補綴用硬質レジンとの接着には十分は効果が得られなかった(高橋英和ほか。第21回歯科医学会総会, P-105, 2008)。紫外線には波長によりUV-A(400nm ~ 315nm), UV-B(315nm ~ 280nm), UV-C(280nm ~ 200nm)があるが、用いた紫外線殺菌保管庫の波長がUV-Bであったため、レジンの含有量が少ない高フィラー型歯冠補綴用硬質レジンには照射が十分でなかったためと考えられた。また、紫外線殺菌保管庫では照射された部位にしか効果がないので、被照射体部位の場所を変えるなど臨床の使用時には使用しにくいことも問題とされた。

2. 研究の目的

本研究の目的は紫外線照射による難接着性補綴材料の接着性が改善の評価として次の3実験を行った。(1) 紫外線照射したファイバーポストのコンポジットレジンとの接着強さの耐久性。(2) 紫外線照射によるファイバーポストの表面性状の変化を明らかにし。(3) ポリアミド樹脂への紫外線照射による化学重合型レジンとの接着強さの改善。次に小型紫外線照射器を試作とその評価として、(4) 歯科診療室で使用可能な大きさの紫外線ランプを複数配置した小型紫外線照射器を試作し、接着に効果的な照射時間を明らかにする、という実験を行った。

3. 研究の方法

(1) 紫外線照射したファイバーポストのコンポジットレジンとの接着強さの耐久性

実験に用いた試作ファイバーポスト(直径1.5 mm, 長さ20 mm)は2種類のマトリックスレジン(ポリメチルメタクリレート(PMMA), エポキシ樹脂(EP))とEガラス繊維(40 vol%)を組み合わせて作製した。紫外線の光源は低圧水銀ランプ(253.7 nm, 10 W)を用いてポストとの距離を15 mmとした。照射時間は未照射群(NT)で0秒、照射群(UV)でPMMAは120秒、EPは15秒とした。ポストの周囲にアクリルパイプ(内径8 mm, 高さ2 mm)を取り付け、内側にコンポジットレジン(クリアフィルDC コア オートミックス)を充填して光重合により接着した。同試験片を37℃脱イオン水中に24時間浸漬後、接着部の厚さを 1.0 ± 0.1 mmに加工した。試験片はそれぞれ16個作製した。引拔せん断試験は万能試験機(1123, Instron)を用いて、試験片の半数はそのまま試験を行い(TC0)、残りはサーマルサイクル(5-55℃, 10,000回; TC10000)後に試験を行った。得られた最大引張荷重を接着面積で除したものを接着強さとして算出した。破壊様相は実体顕微鏡を用いて観察した。

(2) 紫外線照射によるファイバーポストの表面性状の変化

PMMA, UDMA, EP の 3 種類のレジンで表面性状の観察のための試験片を作製した。試験片は全反射赤外分光法の測定用には $\phi 30$ mm, 厚さ 1 mm の円盤状, ぬれ張力試験法用には厚さ約 75 μm のフィルム状のものとした。紫外線照射条件は 2 種類の紫外線ランプ (UV₂₅₄ (254 nm, 10 W), UV₁₈₅ (185 nm, 6 W $\times 2$)) を用いて, 試験片と光源の距離を 15 mm として, 照射時間を 0~600 秒で行った。

全反射赤外分光法はフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR-8300, 島津製作所) を用いて紫外線照射前後の赤外線吸収スペクトルの変化から化学結合の変化を評価した。ぬれ張力試験法は JIS K6768-1999 に準拠し, ぬれ張力試験液を試験片に塗布して, 2 秒後の液膜の状態をぬれ張力を測定した。

を

(3) ポリアミド樹脂への紫外線照射による化学重合型レジンとの接着強さの改善

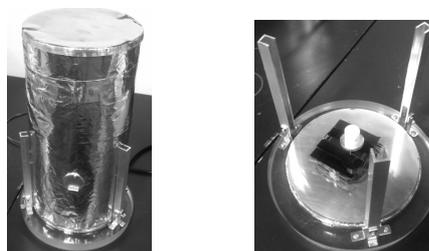
3 種類のノンメタルクラスプデンチャー用ポリアミド樹脂 (BT: バイオトーン, ハイデンタルジャパン, BP: バイオプラスト, ハイデンタルジャパン, VP: バルプラスト, ユニバル) を使用した。ポリアミド樹脂への表面処理としては未処理 (NT), UV 照射 (UV; 照射時間: 60 秒), サンドブラスト処理 (SB; 50 μm Al₂O₃, 15 秒, 0.24 MPa), SB 処理+UV 照射 (SBUV) の 4 条件とし, 各種条件毎に試験片数は 8 個とした。

ポリアミド樹脂をアクリルパイプの中央部に化学重合型レジンに包埋し, 耐水研磨紙 1200 番まで研磨を行った後, 37 $^{\circ}\text{C}$ イオン交換水中に 7 日間浸漬した。各種表面処理を行った後, 接着面積を 4 mm ϕ に規定した。金属リング (内径 6 mm, 高さ 2 mm) を取り付け, 内部を化学重合型レジン (ユニファスト トラッド, ジーシー) で充填し, 試験片とした。試験片は 37 $^{\circ}\text{C}$ イオン交換水中に 24 時間保管した。

万能試験機 (AG-X, 島津製作所) にてクロスヘッドスピード 1.0 mm/min でせん断接着試験を行い, 最大荷重を接着面積で除することでせん断接着強さを求めた。

(4) 難接着性歯科材料の接着性改善を目的とした小型紫外線照射装置の開発

小型紫外線照射装置の構成は紫外線照射部と試料を置くステージで構成されている。光源には低圧水銀ランプ (PL-S 9W 2P, フィリップス) を用い, 試料が中心に配置できるように正三角形の頂点にランプを配置し, 試料と光源の距離が 15 mm になるように設計した。ステージは紫外線のエネルギーで回転するターンテーブルを用いた。



小型紫外線照射装置外観(左)とステージ(右)

UDMA をマトリックスレジンとするファイバーポストに, 紫外線照射装置を用いて 0, 15, 30, 60, 90 秒間の照射後, 築造用コンボジットレジンとの引抜せん断接着試験片を作製した。37 $^{\circ}\text{C}$ の水中に 24 時間保管後に万能試験機 (1123, Instron) を用いて引抜せん断試験にて接着強さを求めた (n=8)

4. 研究成果

(1) 紫外線照射したファイバーポストのコンボジットレジンとの接着強さの耐久性

サーマルサイクル前後の PMMA, EP とコンボジットレジンの接着強さの結果を図に示す。

接着強さは PMMA で 4.2~30.8 MPa, EP で 1.4~15.7 MPa となった。二元配置分散分析の結果, PMMA では交互作用が有意であり NT ではサーマルサイクルの前後の値に有意差が

認められなかったが、UVの接着強さはサーマルサイクル後に有意に減少した。EPでは紫外線照射による有意差が認められたが、サーマルサイクルと交互作用には有意差が認められなかった。破壊様相を観察したところ、PMMAのUVを除いて界面破壊であった。PMMAのUVではサーマルサイクル前では全て混合破壊であったものがサーマルサイクル後では一部界面破壊が観察された。このことよりUV照射によりPMMA、EPのいずれでもNTより接着強さが向上した。しかしながら、PMMAではサーマルサイクル後に接着強さが大きく減少したが、これはコンポジットレジンとの界面に水が浸透したことで界面強度が低下したためと考えられる。

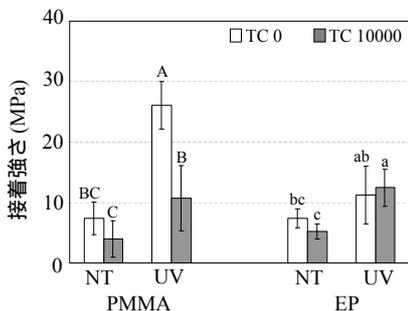


図 3 サーマルサイクル前後の試作ファイバーポストとコンポジットレジンの接着強さ $p < 0.05$

紫外線照射した PMMA はサーマルサイクル後の接着強さの減少量が大きいものの未照射よりも有意に大きく、EP ではサーマルサイクル後の接着強さは維持されていた。以上より、紫外線照射したファイバーポストとコンポジットレジンとの接着強さの耐久性はあるものと予想される。

(2) 紫外線照射によるファイバーポストの表面性状の変化

紫外線照射後の試験片の赤外線吸収スペクトルは紫外線照射時間が長くなるにつれて PMMA で 1300 ~ 1000 cm^{-1} 、EP で 3000 ~ 1500 cm^{-1} の範囲のピークに僅かな変化が表れたが、UDMA では明瞭なピークの変化が確認できなかった。これは、紫外線照射でレジンに酸化反応が発生したため分子構造が変化したことが考えられる。また、紫外線照射時間が短い

場合、レジンの変性層がごく表層に局限され、全反射測定法の測定深度よりも浅いため、検出が困難であったと考えられる。また、紫外線の波長による影響は明瞭ではなかった。これらの紫外線照射による表面構造の変化が接着強さに影響していると考えられた。

ぬれ張力は PMMA で 38 ~ 60 mN/m 、UDMA で 38 ~ 45 mN/m 、EP で 35 ~ 70 mN/m となった。UDMA の UV254 を除く全ての条件で紫外線照射時間が長くなるにつれてぬれ張力は増加した。これは紫外線照射によりレジン表面に付着した低分子の有機化合物が除去されて表面が洗浄されたことが考えられる。また、赤外線吸収スペクトルの変化が確認されたことからレジン表面層の化学結合の変化による極性の変化が要因として考えられる。紫外線の波長では UV185 が UV254 より大きなぬれ張力を示した。これは UV185 では大気中の酸素と反応してオゾンを生じるとされており、オゾンもまた強い酸化反応を起こすため、UV185 では紫外線とオゾンの複合処理になっていることでぬれ張力の増加量が大きくなったと考えられる。しかし、接着試験 1) との比較において大きなぬれ張力を示した条件が必ずしも接着強さが大きいものではなく、ぬれ張力以外の要因が接着強さの改善に関与していると考えられた。

以上より、紫外線照射によりマトリックスレジン表面層の化学結合の変化とぬれ張力の増加が確認された。その変化量はレジンの種類、波長、照射時間によって異なることが明らかとなった。

(3) ポリアミド樹脂への紫外線照射による化学重合型レジンとの接着強さの改善

ポリアミド樹脂と化学重合型レジンとのせん断接着強さを下図に示す。せん断接着強さは NT 群では 2.4 ~ 6.9 MPa、UV 群では 2.6 ~ 11.0 MPa、SB 群では 5.7 ~ 13.4 MPa、SBUV 群では 11.2 ~ 24.6 MPa となった。二元配置分散分析の結果、主要因である表面処理のみが有

意であった。UV 照射と SB 処理によりせん断接着強さの値が向上しているが統計的な有意差は認められなかった。全てのポリアミド樹脂において SBUV 群の接着強さは NT 群の値よりも有意に大きな値を示した。

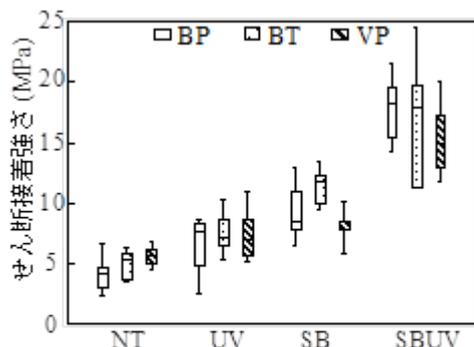


図1. 異なる表面処理を行ったポリアミド樹脂と化学重合型レジンのせん断接着強さ

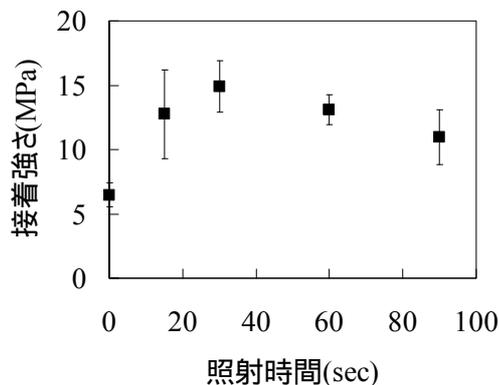
UV 照射は表面の洗浄やレジンの分子構造の変化、SB 処理では表面性状が粗造となり機械的嵌合力が増加して、せん断接着強さが向上したと考えられる。SBUV 群では SB 処理によって表面積が増加した後に UV 照射をされることで接着性が改善されたため、それぞれの表面処理での接着強さの値よりも大きくなったと考えられる。

以上より、UV 照射と SB 処理を単独に行うよりも両者を組み合わせることにより接着強さの有意な増大が認められた。

(4) 難接着性歯科材料の接着性改善を目的とした小型紫外線照射装置の開発

ファイバーポスト未照射の接着強さは 6.5 MPa であった。今回開発した照射装置を用いて紫外線照射することにより、接着強さは増大し、照射時間 30 秒で最大値を示した。従来の照射装置での接着強さでは照射時間 60 秒が最大値を示した。紫外線照射による接着性の改善は紫外線の照射エネルギーと照射時間が影響するが、本試作装置で用いた低圧水銀ランプの照射エネルギーが従来の照射装置で用いたものより大きいために、より短時間で紫外線照射の効果があったものと考えられる。今回開発した小型紫外線照射装置を用いるこ

とで、ファイバーポストの接着強さを従来の紫外線殺菌庫より短時間で改善できた。



紫外線照射時間が接着強さにおよぼす影響

以上のように紫外線照射により難接着性補綴材料の接着性が改善することが確認された。試作した小型紫外線照射装置を用いてファイバーポストでの接着を検討したところ、従来用いていた紫外線殺菌保管庫よりも短時間で接着強さを向上した。今回試作した小型紫外線照射装置を用いることで各種の難接着性補綴材料の接着性の改善が期待できる。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計4件)

Asakawa Y, Takahashi H, Iwasaki N, Kobayashi M. Effect of ultraviolet light irradiation and sandblasting treatment on bond strengths between polyamide and chemical-cured resin. Dent Mater J 2014 accepted (査読あり)

浅川裕也, 岩崎直彦, 高橋英和. 難接着歯科材料の接着性改善を目的とした小型紫外線照射装置の開発. 歯機器誌 2014; 18 掲載予定(査読なし)

Asakawa Y, Takahashi H, Kobayashi M, Iwasaki N. Effect of ultraviolet light irradiation period on bond strengths between fiber-reinforced composite post and core build-up composite resin. Dent Mater J 2014; 33(1): 133-140. (査読あり)

Asakawa Y, Takahashi H, Kobayashi M, Iwasaki N. Effect of components and surface treatments of fiber-reinforced composite posts on bond strength to composite resin. J Mech Behav Biomed Mater 2013; 26: 23-33. (査読あり)

〔学会発表〕(計 5件)

浅川裕也, 高橋英和, 岩崎直彦, 小林雅博. ポリアミド樹脂への表面処理が化学重合型レジンとの接着強さにおよぼす影響. 第62回日本歯科理工学会学術講演会, 2013/10/19, 日本歯科大学新潟生命歯学部

Asakawa Y, Takahashi H, Iwasaki N, Kobayashi M, Uo M. Effect of ultraviolet-light irradiation on bonding of polyamide denture resin. IADR-APR 2013, 2013/8/21, Plaza Athenee, Bangkok, Thailand

浅川裕也, 岩崎直彦, 高橋英和. 難接着性歯科材料の接着性改善を目的とした小型紫外線照射器の開発. 日本医用歯科機器学会, 2013/8/3, 東京医科歯科大学, 東京

浅川裕也, 高橋英和, 岩崎直彦, 小林雅博, 宇尾基弘. 紫外線照射によるファイバーポストとコンポジットレジンの接着強さの改善 表面性状の変化. 第60回日本歯科理工学会学術大会, 2012/10/14, 九州大学医学部 百年講堂, 福岡

浅川裕也, 高橋英和, 岩崎直彦, 塩沢真穂. 紫外線照射したファイバーポストのコンポジットレジンとの接着強さの耐久性. 第136回日本歯科保存学会春季学術大会, 2012/6/28, 沖縄コンベンションセンター, 宜野湾市

〔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〕

ホームページ等

http://www.tmd.ac.jp/bmoe/research_topics/research_topics/61_5390611571df6/ka-ken-houga-index.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高橋 英和 (Takahashi, Hidekazu)
東京医科歯科大学・歯学部・教授
研究者番号: 90175430

(2) 研究分担者

岩崎 直彦 (Iwasaki, Naohiko)
東京医科歯科大学・歯学部・助教
研究者番号: 20242216

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

浅川 裕也 (Yuya Asakawa)
東京医科歯科大学大学院・歯学総合研究科・大学院生