

令和元年5月28日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K15804

研究課題名(和文) 歯科用スマートセメントの基礎的検討 強固な接着と容易な除去の両立を目指して

研究課題名(英文) Basic study of smart dental cement - for both strong bonding and easy debonding

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) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：近年の歯科用セメントの進歩により、歯科用修復物と歯質との強固な接着が可能になったが、修復物を除去する際に大きな力が必要となり、歯質の損傷を招くことがある。このリスクを低減するには、強固に接着するがオンデマンドで接着力を低下できるスマートな歯科用セメントが必要である。本研究では、歯科用ガラスアイオノマーセメントにイオン液体を添加することで電気伝導性を与え、接着力を維持しつつ、被着物間に通電することで接着力を大きく低下できることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

歯科用セメントの接着力向上により、歯科用修復物が脱落して再接着を要するリスクは減少し、患者のQOLは改善した。その反面、再治療時に修復物の除去が困難となり、過大な力を与えて歯根が破折し抜歯に至り、QOLが低下するリスクは増大した。この矛盾を解消するには、強固な接着と容易な除去という相反する性質を同時に満たすスマートなセメントが必要である。本研究で見出した、イオン液体添加ガラスアイオノマーセメントは、従来と同等の接着力を発揮しつつ、必要時には通電によって接着力を大きく低下できる。したがって、安心して接着力の高いセメントを用いることが可能になり、患者のQOLの維持に繋がる。

研究成果の概要(英文)：Recent advances in dental cement have made it possible to achieve strong bonding between dental restorations and tooth, but a large force is required when removing restorations, which may lead to tooth damage. In order to reduce this risk, smart dental cements that shows strong bonding strength but can reduce the strength on demand are required. In this study, we found that the addition of ionic liquid to the dental glass ionomer cement gives electrical conductivity, and while maintaining the bonding strength, the strength can be greatly reduced by applying current between the adherends.

研究分野：生体材料工学

キーワード：歯科用セメント スマート材料 通電剥離 イオン液体 グラスアイオノマーセメント

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19, CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

種々の歯科用セメントが歯科修復物等の接着に使用されている。歯科用セメントの進歩にともない諸特性は向上し( ), 特に接着強度の向上が歯科修復物の寿命延長に寄与している。その結果、修復物等の意図しない脱落は減少し、治療の質は向上した。しかし、接着強度の向上により新たな問題が生じている。例えば、二次的う蝕の発症や修復物近くでの歯髄炎発症などの場合、治療のために修復物を除去する必要がある。しかし、高い接着強度が除去の障害となり、歯に過大な力や振動を加えた結果、患者に不快感や痛みを与えるだけでなく、歯質を損傷する危険性がある。すなわち、高い接着強度は必ずしも治療の質を向上させない。そこで、強固な接着が可能であると同時に、オンデマンドで容易な除去が可能という矛盾する性質を示す「スマートな」歯科用セメントが必要とされる。

オンデマンドで剥離が容易になる接着剤が工業用途で用いられている。このような接着剤を使用して組み立てた製品は、修理やメンテナンス時に容易に分解することができ、リサイクル時には材料の分別が容易になる( )。このような接着剤では、接着力を低下させるトリガーが必要となる。現在用いられている主なトリガーは熱であり、高温で軟化または溶融する接着剤が用いられている( )。その他のトリガーとして pH, 光, 電流が挙げられる( , )。しかし、口腔内での使用を想定すると、粘膜に損傷を与えかねない熱は不適切であり、食物や飲料の摂取時の pH 変化の制御は困難であり、口腔内への光の侵入を防ぐことは現実的ではない。対照的に、印加電圧が疼痛閾値( )を下回る弱電流を使用することは比較的簡単で安全である。そこで本研究では、歯科用スマートセメントのトリガーとして電流を用いることとした。電流をトリガーとする通電剥離型スマート接着剤である「ElectRelease™」は 2002 年に発表された( )。この製品は、エポキシ樹脂にイオン液体(IL)を添加して導電性を与えたものである。そこで本研究では、IL の添加によって歯科用セメントへの導電性の付与が可能か検討を行い、ガラスイオノマーセメント(GIC)およびレジン添加型 GIC (RMGIC) が導電性を示すことを見出した。

### 2. 研究の目的

本研究では、IL 添加によって導電性を示す GIC と RMGIC のうち、より高い接着強度を示す RMGIC に IL を添加した試作セメントが、通電剥離可能か明らかにすることを目的とした。具体的には試作セメントの評価を通じ、( 1 )IL の添加量と試作セメントの接着力の相関、( 2 )IL の添加量と試作セメントの通電剥離特性の相関、( 3 )通電剥離機構、の 3 つを調べることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### ( 1 ) セメント作製

IL にはトリス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムメチルサルフェート( Sigma-Aldrich Japan KK, 東京, 日本)を用い、RMGIC にはビトレマー™2 ペースト(現リライエックス™ ユニセム 2 オートミックス, 3 M ジャパンリミテッド, 東京, 日本)を用いた。IL 添加率(重量%)は、10% (VT10), 15% (VT15), 20% (VT20), および 25% (VT25)とした。

#### ( 2 ) せん断接着強度評価用試験片

2 枚の Cu 板(幅 4 mm, 厚さ 2 mm, 長さ 20 mm)を接着して試験片とした。正方形の接着領域(4 mm × 4 mm)をサンドブラストで粗面とし、5 分間蒸留水中で超音波洗浄後、2 つのプレートを T 字型に接着した。セメントの厚さを 15 μm として 5 分間硬化させてから余剰セメントを除去した。その後、試験片を室温空气中で 24 時間硬化させた。

#### ( 3 ) 試験片への通電

試料に 5 V, 10 V, 15 V, および 19 V の直流電流を、プログラマブル電源(タイプ 7651, 横河電機, 東京, 日本)を用いて 30 秒間または 120 秒間通電した。経時的な電流の変化を電流計(TY720 型, 横河電機, 東京, 日本)で測定し、電荷密度を計算した。

#### ( 4 ) 接合強度評価

せん断接着強度( $\sigma_s$ )は万能試験機(AG-1kNX, 島津製作所, 京都, 日本)により評価した。 $\sigma_s$ は次のように計算した。

$$\sigma_s = P / S$$

ここで P は破断時の荷重, S は接着面積である。コントロールとして IL を添加しない RMGIC (VT00)を用いて接着した試験片の  $\sigma_s$  も評価した。さらに、通電前後の試験片の  $\sigma_s$  を評価した。有効試験片数は 7 以上である。

(5) 破面観察

デジタルカメラ (Zen Phone 2, ASUSTeK Computer Inc., 台北, 台湾) で試験片の破断面を撮影, 観察した。

(6) 統計的評価

EZR ソフトウェア (自治医科大学埼玉医療センター, 日本 ( )) を用いて Steel-Dwass 検定により  $\sigma_s$  を比較した。有意水準は 0.01 とした。

4. 研究成果

(1) 実験結果

各試料に定電圧 19 V で通電したときの電流値の経時変化の例を図 1 に示す。IL を含まない試験片 (VT00) の初期電流はほぼ 0 で, 通電中も変化を示さなかった。IL 混合比が増加するにつれて, 初期電流値は増加し, 電流値は経過時間に対して指数関数的に減少した。また, 電荷密度は IL 混合比の増加と共に増加した。

定電圧 19 V で 30 秒間通電前後の  $\sigma_s$  を図 2 に示す。通電前の IL 混合比 20% 未満の試料の  $\sigma_s$  に有意差はなかったが, VT25 の  $\sigma_s$  は VT15 より有意に低かった。通電前後で VT00 と VT10 の  $\sigma_s$  に有意差はなかった。対照的に, 通電前後で, VT15, VT20, および VT25 の  $\sigma_s$  には有意差があった。

VT15 試料の  $\sigma_s$  に対する電荷密度の影響を図 3 に示す。 $\sigma_s$  は電荷密度が 0 から約 4 mC/mm<sup>2</sup> に増加するにつれて指数関数的に減少した。電圧と通電時間は  $\sigma_s$  に直接影響しなかった。

通電前の VT15 試験片破断面にはセメント残留物が観察され, 破壊モードは凝集破壊と考えられた。対照的に, 通電後の VT15 試験片のアノード側破断面にはセメント残留物は観察されず, 破壊モードは界面破壊と考えられた。また, 通電後の VT15 試験片のカソード側破断面のセメント残留物は, 緑色を呈色していた。

(2) 電流値の変化に関する考察

RMGIC の基本的な組成はポリアクリル酸, 重合性モノマー, ガラスフィラー, 酒石酸, 水である ( )。試作セメントには水と IL の両方が含まれているため, 電子伝導度とイオン伝導度の両方が電流値に寄与すると考えられる ( )。しかし, この研究では 2 つを分けずに, 総導電能力を「導電率」として評価した。硬化した RMGIC のマトリックスは水を分散媒とするポリアクリル酸ゲルであるが, IL を含まない VT00 試験片は導電性を全く示さなかった。この結果から, 成分である酒石酸が GIC の硬化反応である酸-塩基反応ですべて消費されたか, 大気中で硬化させたために溶媒となる水が蒸発により失われたことが推定され

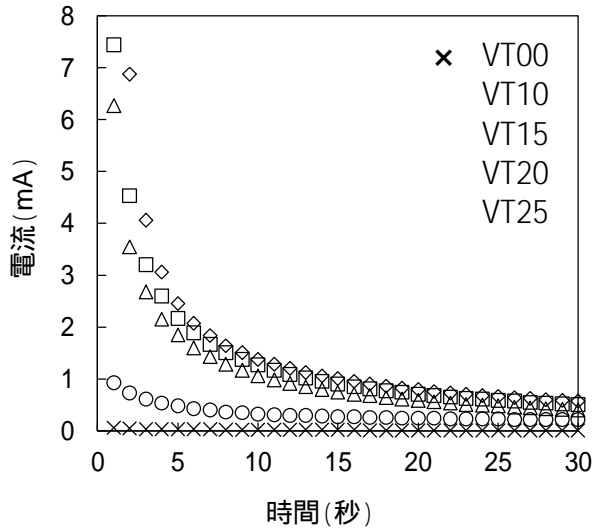


図 1 19Vでの通電時の電流値変化

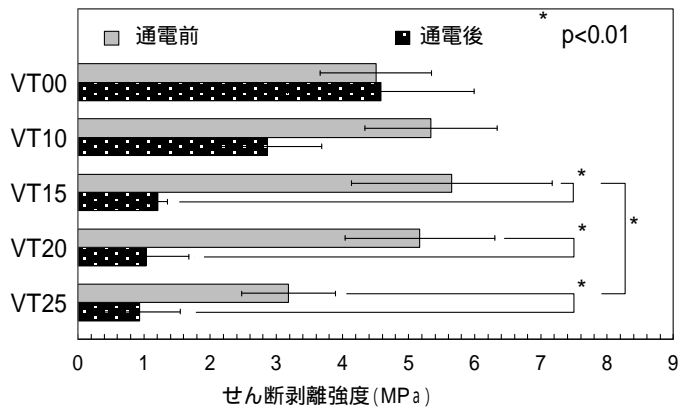


図 2 通電前後のせん断剥離強度

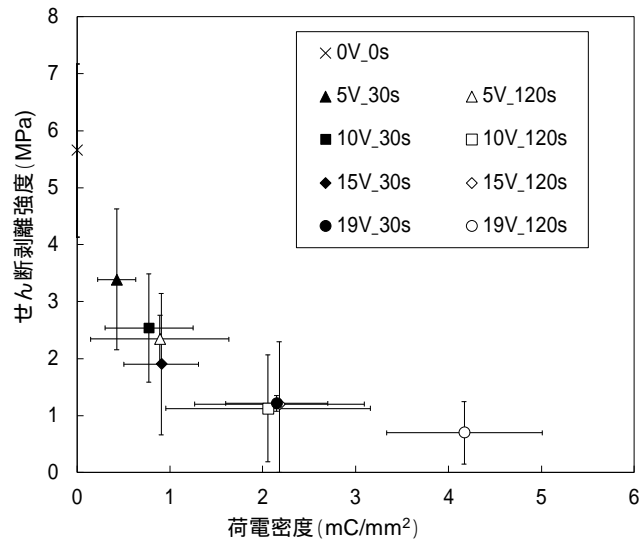


図 3 VT15のせん断剥離強度への電荷密度の影響 (試験条件は印加電圧と通電時間)

る。対照的に、IL を含む試作セメントは導電性を示し、IL 含有量の増加とともに増加した。これらの結果は、IL を含むマトリックスゲルが電解質であるイオンゲルになったことを示唆している( )。そして、IL 含有率がより高い試料はより高い導電率を示した。本研究ではマトリックスゲル中のイオン濃度は評価していないが、過去の研究から推定すると、高いIL 含有量を含む試料のイオン濃度および導電率は高くなるはずである( )。

通電時間が増加するにつれて、電流値は初期値から減少した。通電時に生じうる化学反応( )として考えられるのは、

- ・アノードでの Cu イオン放出
- ・カソードでの水素ガス発生。
- ・マトリックスゲル中のイオン移動( , )

の3つである。

通電後の試料のアノードにセメント残留物が観察されず、カソードのセメント残留物の表面が緑色を呈色したことから、アノードからの Cu イオン放出が示唆された。Cu イオン溶出はアノード表面の溶出を意味しており、アノード表面での界面剥離を促進した可能性がある。界面剥離の進行は界面の電気的結合を劣化させ、時間と共に電流値の減少をもたらしたと推定される。水素ガスの発生は直接観測されていないが、カソードと RMGIC の界面接合に損傷を与える可能性がある。しかし、カソード界面での結合がアノード界面での結合より強いと推定されることから、水素ガスが発生していたとしても接着強度に大きく影響はしなかったと考えられる。通電中にマトリックス中でイオンが移動して分極すると、経時的に導電率が減少すると推定されることから、こちらも通電時の電流値減少の原因である可能性がある( )。

### ( 3 ) せん断接着強度に対する IL 添加の影響に関する考察

GIC の基本的な硬化メカニズムは酸 - 塩基反応であるため、IL は潜在的に GIC の硬化に影響し、硬化を加速あるいは減速させる可能性がある。本研究での試験片作製後の硬化時間は 24 時間であるが、硬化が飽和するには不十分だった可能性がある。24 時間後の硬化が不十分である場合、IL が 24 時間後の硬化を促進する余地がある。IL 含有率が 20% 未満の試験片の通電前の  $\sigma_s$  に有意差は認められなかったが、平均値は IL 含有率が 0% から 15% へ増加するにつれて増加した。この増加は硬化の促進に起因する可能性がある。

IL は接着性モノマーではないので  $\sigma_s$  の増加に寄与しないと考えられる一方、IL 含有率の増加と共に試作セメント中の RMGIC の割合は減少するので、IL 含有率の増加は  $\sigma_s$  を低下させる可能性がある。このことが VT25 の  $\sigma_s$  が VT15 より大幅に低い原因と考えられる。RMGIC は水を含み、IL は優先的に水に溶解することから、少量の IL は溶液の形でマトリックスゲルに含まれるが、IL が大量になると飽和してしまい、余剰 IL が液滴としてマトリックスゲル中に分散する可能性がある。そのような液滴はマトリックスゲルのネットワーク密度を低下させ、結果的にゲル強度を低下させると考えられる。そして破壊モードが凝集破壊である場合、ゲル強度の減少は  $\sigma_s$  の減少をもたらすと推定される。

### ( 4 ) せん断接着強度への通電の影響に関する考察

通電後の破壊挙動は凝集破壊からアノード界面での界面破壊へと変化しており、 $\sigma_s$  低下のメカニズムはゲル強度の低下ではなく、界面接着強度の低下と推定される。したがって、アノードでの電気化学反応により  $\sigma_s$  が減少したと考えられる。前述のように、Cu イオンの溶出は試作セメントとアノードとの間の界面結合を損傷し、 $\sigma_s$  の減少をもたらす。したがって、電荷密度が大きい程 Cu イオンの溶出が多く、 $\sigma_s$  の減少幅は大きくなるはずであり、図 3 の結果と一致する。試作セメントの IL 含有量は  $\sigma_s$  の減少に影響するが、図 3 に示されるように電荷密度も大きく影響し、短時間で  $\sigma_s$  を低下させるには高電圧での通電が有利である。しかし、高電圧を印加すると歯や口腔粘膜を損傷したり、極端な不快感を与えたりする可能性がある。したがって、痛み閾値以下の低電圧で長時間の通電がより安全でより快適である。

### ( 5 ) 結論

IL を添加した RMGIC を試作した結果、以下の結論を得た。

- ・IL 添加 RMGIC は導電性を示し、IL 添加率増加と共に導電率が増加した。
- ・IL 添加率 20% までは、Cu 板のせん断接着強度は変化しなかった。
- ・IL 添加率 15% 以上では、通電により Cu 板のせん断接着強度を大きく低下できた。
- ・せん断接着強度の低下量は、通電した電荷密度に依存した。

以上より、IL 添加 RMGIC は必要なせん断接着強度を発揮しつつ、通電によりオンデマンドで剥離を容易にすることが可能と結論された。

### < 引用文献 >

Yu H, Zheng M, Chen R, Cheng H. Proper selection of contemporary dental cements. Oral Health Dent Manag 2014; 13: 54-59.

Lu Y, Broughton J, Winfield P. A review of innovations in disbonding techniques for repair and recycling of automotive vehicles. Int J Adhes 2014; 50: 119-127.

Luo X, Lauber KE, Mather PT. A thermally responsive, rigid, and reversible adhesive. Polymer

2010; 51: 1169-1175.

Heinzmann C, Coulibaly S, Roulin A, Fiore GL, Weder C. Light-induced bonding and debonding with supramolecular adhesives. ACS Appl Mater Interfaces 2014; 6: 4713-4719.

Chen E, Abbott PV. Dental Pulp Testing: A Review. Int J Dent 2009; 2009.

Haydon D. ElectRelease—electrically disbonding epoxy adhesive. Assembly Autom 2002; 22: 326-329.

Kanda Y. Investigation of the freely available easy-to-use software 'EZR' for medical statistics. Bone Marrow Transplant 2013; 48: 452-458.

O'Brien WJ. Dental materials and their selection. Hanover Park: Quintessence; 2002.

Osman Z, Ghazali MM, Othman L, Isa KM. AC ionic conductivity and DC polarization method of lithium ion transport in PMMA–LiBF<sub>4</sub> gel polymer electrolytes. Results Phys 2012; 2: 1-4.

Marr PC, Marr AC. Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry. Green Chem 2016; 18: 105-128.

Bielejewski M, Nowicka K, Bielejewska N, Tritt-Goc J. Ionic conductivity and thermal properties of a supramolecular ionogel made from a sugar-based low molecular weight gelator and a quaternary ammonium salt electrolyte solution. J Electrochem Soc 2016; 163: G187-G195.

Leijonmarck S, Cornell A, Danielsson CO, Åkermarck T, Brandner BD, Lindbergh G. Electrolytically assisted debonding of adhesives: An experimental investigation. Int J Adhes Adhes 2012; 32: 39-45.

Pandey G, Hashmi S. Experimental investigations of an ionic-liquid-based, magnesium ion conducting, polymer gel electrolyte. J Power Sources 2009; 187: 627-634.

Kumar D, Hashmi S. Ionic liquid based sodium ion conducting gel polymer electrolytes. Solid State Ion 2010; 181: 416-423.

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計1件)

Noboru KAJIMOTO, Emi UYAMA, Kazumitsu SEKINE, Kenichi HAMADA, Electrical shear bonding strength reduction of resin-modified glass-ionomer-cement containing ionic-liquid - concept and validation of a smart dental cement debonding-on-demand - Dental Materials Journal, 査読有, 37(5), 768-774, 2018

DOI: 10.4012/dmj.2017-361

<https://repo.lib.tokushima-u.ac.jp/ja/list/theses/hshigaku/item/111728>

### 〔学会発表〕(計16件)

梶本 昇, 荒平高章, 丸田道人, 浜田賢一, 都留寛治, スマートに剥離可能な新規歯科用セメントの開発: 剥離メカニズムの考察, 第37回日本接着歯学会, 2018年

梶本 昇, 荒平高章, 丸田道人, 武川恵美, 関根一光, 浜田賢一, 都留寛治, 通電剥離型歯科用セメントの開発 その5: 通電がセメントに与える影響, 第72回日本歯科理工学会学術講演会, 2018年

梶本 昇, 宇山恵美, 関根一光, 浜田賢一, 通電剥離型歯科用セメントの開発 その4: 破壊様式の観察, 第69回日本歯科理工学会学術講演会, 2017年

Noboru KAJIMOTO, Emi UYAMA, Kazumitsu SEKINE, Kenichi HAMADA, Development of an electrically-debondable smart dental cement, Thermec'2016, 2016

梶本 昇, 浜田賢一, スマートに剥離可能な新規歯科用セメントの開発: インプラントシステムへの応用, 第35回日本接着歯学会, 2016年

梶本 昇, 宇山恵美, 関根一光, 浜田賢一, 通電により剥離可能な歯科用セメントの開発, 第23回日本歯科医学会総会, 2016年

梶本 昇, 宇山恵美, 関根一光, 浜田賢一, 通電剥離型歯科用セメントの開発 その3: 被着体による剥離特性の差異, 第67回日本歯科理工学会学術講演会, 2016年

梶本 昇, 浜田賢一, スマートに剥離可能な新規歯科用セメントの開発, 第34回日本接着歯学会, 2015年

梶本昇, 宇山恵美, 関根一光, 浜田賢一, 通電剥離型歯科用セメントの開発 その2: 通電条件の影響, 第66回日本歯科理工学会学術講演会, 2015年

梶本昇, 関根一光, 浜田賢一, 通電剥離型歯科用セメントの開発 その1: 剥離特性の評価,  
第65回日本歯科理工学会学術講演会, 2015年

〔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〕

## 6. 研究組織

### (1) 研究分担者

### (2) 研究協力者

研究協力者氏名: 梶本 昇

ローマ字氏名: (KAJIMOTO, Noboru)

研究協力者氏名: 宇山 恵美

ローマ字氏名: (UYAMA, Emi)

研究協力者氏名: 関根 一光

ローマ字氏名: (SEKINE, Kazumitsu)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。