

〔原著〕 松本歯学 41 : 20~25, 2015

key words : 濡れ性, LED 重合器, 過酸化水素溶液, チタン

技工用 LED 光重合器を用いた 過酸化水素処理によるチタンの濡れ性の改良

遠藤 輝久¹, 鬼澤 徹², 白鳥 徳彦², 永澤 栄^{2,3}, 伊藤 充雄⁴

¹総合インプラント研究センター

²松本歯科大学 歯科理工学

³松本歯科大学 大学院 硬組織疾患制御再建学講座

⁴株式会社バイオマテリアル研究所

Improvement of titanium wettability by hydrogen peroxide
processing using an LED polymerizer

TERUHISA ENDO¹, TORU ONIZAWA², NORIHIKO SHIRATORI²,

SAKAE NAGASAWA^{2,3} and MICHIO ITO⁴

¹*General Implant Research Center*

²*Department of Dental Materials Matsumoto Dental University*

³*Department of Hard Tissue Research, Graduate School of Oral Medicine,
Matsumoto Dental University*

⁴*Institute for Biomaterials Co., Ltd.*

Summary

When titanium is immersed in hydrogen peroxide solution, an oxidation film is formed on its surface. In this study, to investigate the influence of film-forming methods in order to clarify the relationship with wettability, the film was created by immersing titanium in a hydrogen peroxide solution, and by irradiating the immersed titanium with Light emitting diode (LED) light.

The following results were obtained: The wettability of test specimens immersed in the hydrogen peroxide solution improved, in comparison with that before immersion. However, no significant differences were noted among the treatment times. The wettability of test specimens immersed in the hydrogen peroxide solution and irradiated with LED light promptly improved. This depends on the resolution of the differential temperature caused by irradiation or on hydrogen peroxide immersion in the presence of light. There is a possi-

bility that the titanium surface can be reformed easily and rapidly by immersing titanium in hydrogen peroxide solution and applying visible LED light.

緒 言

チタンは骨と結合することが知られており、現在の歯科用インプラントには無くてはならない材料となっている。また、その生体適合性から、チタンはブラケット、クラウン、クラウンブリッジやインプラントの上部構造にも用いられている¹⁾。金属であるチタンが骨と結合するためには骨芽細胞が付着する必要がある、水に濡れることが前提となる²⁾。またチタンを歯質と合着するためにも合着材と濡れる必要がある³⁾。このためチタンの濡れ性を改良する様々な方法が試みられている⁴⁾。チタンの安定性と濡れ性はチタン表面に生じる酸化被膜によるものであり、酸化被膜をコントロールすることが重要である。この酸化被膜のコントロールには陽極酸化⁵⁾、加熱処理⁶⁾、過酸化水素溶液⁷⁾を用いる方法などがある。陽極酸化には大きな装置が必要であり、加熱処理は600℃で行う必要があるため引張り強さ、耐力等の機械的性質が劣化する難点がある⁶⁾。過酸化水素溶液を用いる方法は簡便であり、特定の微小部分のみを処理することも可能である。さらにチェアサイドにおいて行うこともでき、有用な処理方法のひとつであると考えられる。しかしながら処理には60分間と長い時間が必要なため⁷⁾、更なる時間短縮が課題と考えられた。

本研究は、身近な技工用LED光重合器を用い、LED光照射と過酸化水素溶液浸漬を併用し

てチタン表面に酸化膜を形成し、チタンの濡れ性がどのように影響されるのかについて検討を行った。

材料および方法

1. 材料

JIS 2種チタン板（新金属工業、大阪）、縦、横10mm、肉厚1mmをレジンで包埋固定し、研磨紙#800で研磨を行った（表面アラサRa0.67±0.04μm）（図1）。研磨後、水洗と乾燥後、チタン板（各5枚）を過酸化水素溶液（濃度34.5%）中に60分、90分と120分間浸漬を行い、酸化膜を形成した。

過酸化水素への光照射には、技工用LED光重合器LED CURE Master（山本貴金属地金、大阪）を使用した（図2）。酸化膜の形成は、LED光照射下において、過酸化水素溶液中にチタン板（各5枚）を10、15、20、25分間浸漬して行った（図3）。酸化膜形成後、チタン板を蒸留水にて超音波洗浄し、24時間デシケーター中で乾燥した後、濡れ性の試験に供した。

2. 濡れ性の測定

それぞれの条件でチタン表面に形成した酸化膜上に、シリンジ（ネオ製薬、東京）を用い、蒸留水0.02mlを水滴がチタン板に接触する寸前から滴下した（図4）。滴下10秒以内に、カメラを用い、垂直方向から一定条件で撮影を行った（各条

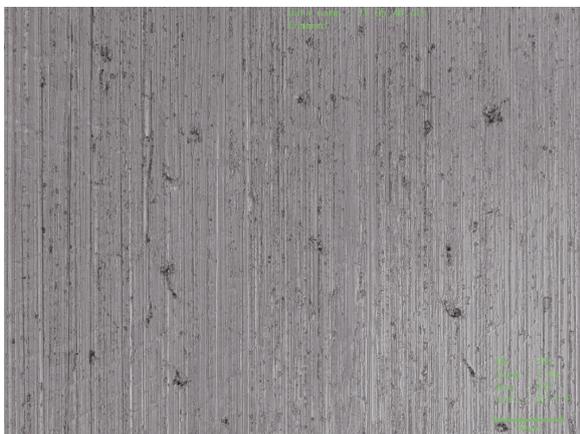


図1：チタンを研磨紙800番で研磨した表面状態



図2：LED光照射器



図3: 過酸化水素処理容器

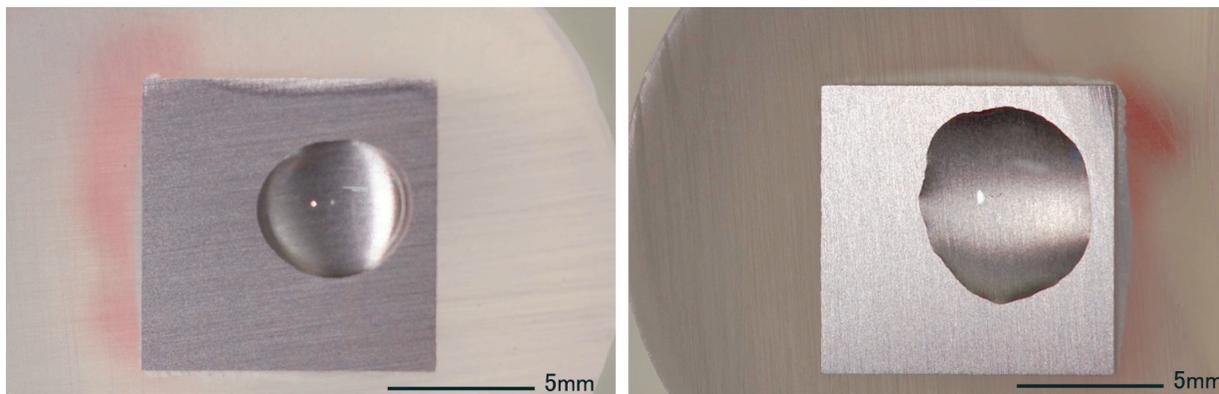


図4: 処理前と処理後の濡れ性

件5枚)。撮影後、印刷を行い、蒸留水が占める部分を切り取り、紙の重量を測定した。チタンが占める紙の重量に対する蒸留水の占める紙の重量から面積率を求め、濡れ性とした。

3. 統計処理

得られたデータは、統計ソフト（エクセル統計2014, 社会情報サービス, 東京）を用い、1元配置分散分析とTukeyの多重比較検定による統計処理を行った。検定結果は、危険1%以下の場合には $p < 0.01$ と文中に示した。

結 果

1. 過酸化水素溶液で処理したチタン表面

過酸化水素溶液に浸漬したチタン表面は、60分、90分、120分と浸漬時間が長くなるに伴い着色が観察され、60分以上において酸化膜が形成されたものと考えられた（図5）。

LED光照射を併用し過酸化水素溶液に浸漬したチタン表面は、10分で僅かに、15分では明らか

に着色が観察され、短時間で酸化膜が形成されたものと考えられた（図6）。

2. 濡れ性

過酸化水素溶液に浸漬前（AS）の濡れ性は $21.3 \pm 2.0\%$ 、浸漬時間60分の濡れ性は $55.5 \pm 4.3\%$ 、90分は $68.0 \pm 5.2\%$ 、120分では $64.9 \pm 4.4\%$ であった（図7）。浸漬前の濡れ性と、すべての浸漬処理後の濡れ性間には有意差（ $P < 0.01$ ）が認められた。また、90分処理と120分処理の間には差が認められなかった。

LED光照射を併用した場合の濡れ性の変化は、LED光を10分間照射した濡れ性は $59.8 \pm 5.1\%$ 、15分照射時は $66.2 \pm 12.5\%$ 、20分では $71.8 \pm 8.7\%$ 、25分では $71.8 \pm 9.5\%$ であった（図9）。処理前と処理後の間には有意差（ $P < 0.01$ ）が認められたが、各処理時間の間には有意差は認められなかった。

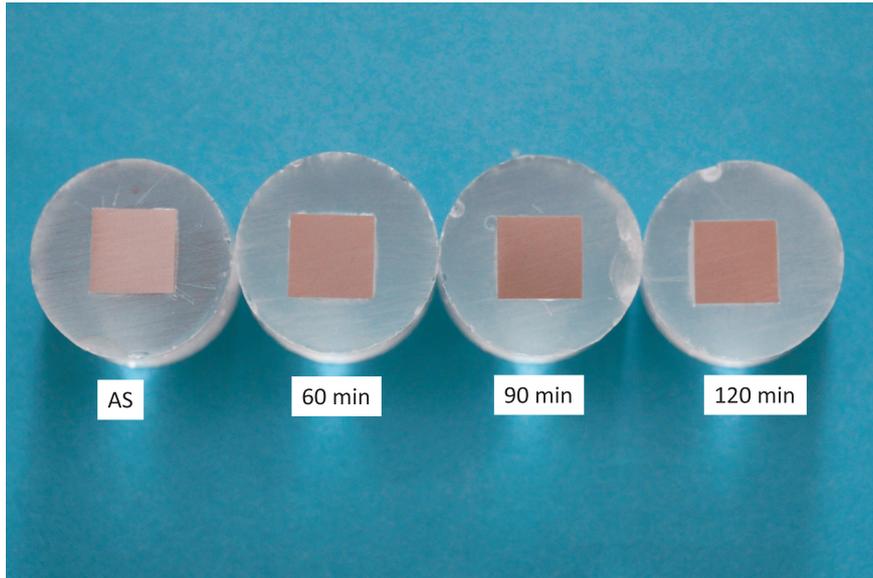


図5：浸漬後のチタン表面

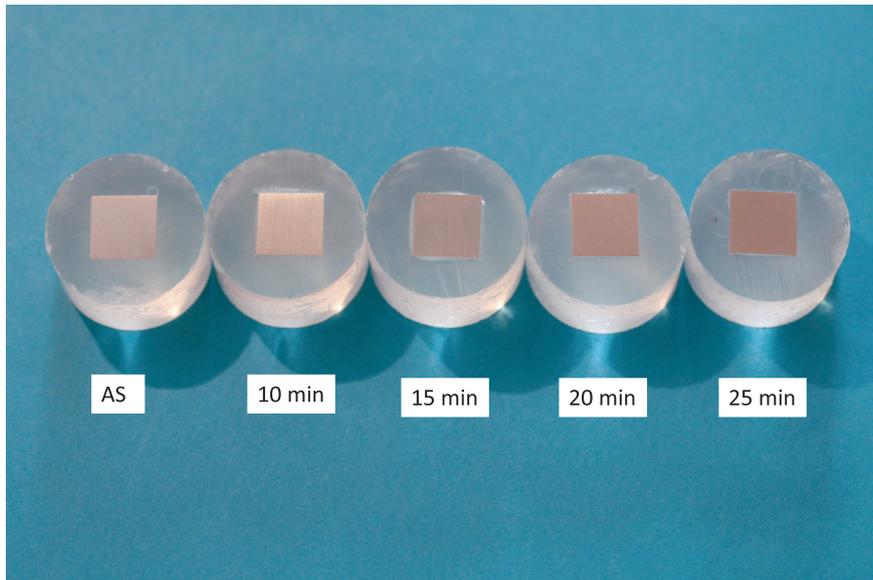


図6：LED光照射併用浸漬後の表面

考 察

本研究は、チタンを過酸化水素溶液中に浸漬した場合と技工用LED光重合器を併用して過酸化水素溶液に浸漬したチタンに対する、蒸留水の濡れ性について比較検討を行った。

過酸化水素溶液中に浸漬した時間と濡れ性の関係においては、浸漬前と比較してすべての浸漬時間で濡れ性は有意差が認められ改善されている結果であった。しかしながら、浸漬時間90分と120分の濡れ性は有意な差は認められなかった。一

方、LED光照射を併用した場合、わずか10分間の処理により処理前の濡れ性と比較して有意差が認められた。しかし、処理時間と濡れ性の間には有意差は認められなかった。浸漬したチタンの最も濡れ性が良好な処理は90分間浸漬の68.0%、LED光照射を併用した場合には20分間、25分間浸漬の71.8%であり、LED光照射の併用により濡れ性は急激に向上し、克つ最大となる結果であった。

過酸化水素溶液は、光や、温度によって分解が進みヒドロキシラジカルが発生し、さまざまな物

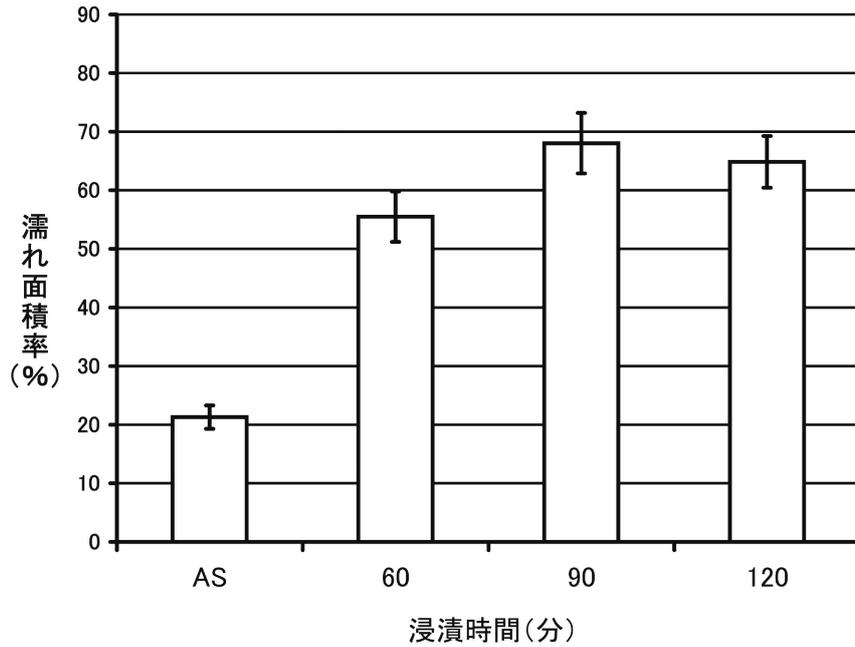


図7: 浸漬時間と濡れ性の関係

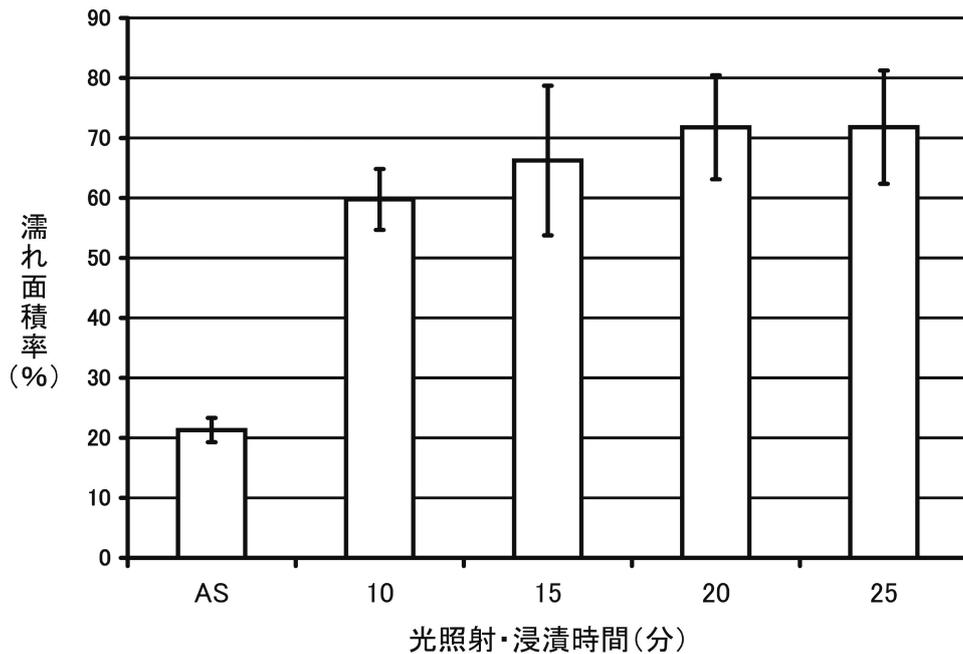


図8: LED光照射併用・浸漬時間と濡れ性の関係

を酸化することが知られている⁸⁾。しかしながら、光による分解は波長253nm以下の光によって生じるとされている⁹⁾。本研究で使用したLED光照射器の波長は375~495nm(メーカー公表値)であり、この波長の光によって反応が急激に進むとは考えにくい。一方、温度においては10℃の温度上昇により過酸化水素の分解速度が2.2倍になるとされている¹⁰⁾。本研究で使用した技工用

LED光重合器は、10分間で20℃(メーカー公表値)程度の温度上昇が生じる。したがって、LED光照射を併用した場合の10分間は浸漬のみの50分間に15分間は73分間に相当する。この時間は、濡れ性の時間変化とほぼ一致している。したがって、LED光照射を併用した場合の濡れ性の向上は、光照射による温度上昇が原因と考えられる。一方、近年405nmのレーザー光あるいはLED光

を、過酸化水素溶液に照射すると、殺菌性が大幅に向上することが知られ^{11,12)} 臨床に応用されつつある。この殺菌性の向上も過酸化水素と対象物界面の微小領域における温度上昇により、過酸化水素の分解が促進されたことが原因とも考えられるが、405nmの光が過酸化水素溶液の分解に影響を及ぼしている可能性も否定できない。いずれにしても、可視光の照射によって過酸化水素溶液の分解が促進されると考えられる。この現象を利用すれば、インプラント表面の改質や、被着材としてのチタン表面の改質に利用できる可能性が存在すると考えられる。今後は、より簡便なハンドピース型LED可視光線照射器による効果の検討が急務と考えられた。

結 論

チタンは過酸化水素溶液に浸漬すると、表面に酸化膜が形成される。本実験は過酸化水素溶液に浸漬する方法と過酸化水素溶液にチタンを浸漬した状態でLED光を照射する方法を用いて酸化膜の形成を行った。これらの方法で形成した酸化膜が濡れ性にどのように影響するのか検討した。その結果、以下の結論が得られた。

1. 過酸化水素溶液に浸漬した試験片の濡れ性は浸漬前よりも向上した。しかし各処理時間の間には有意差が認められなかった。
2. 過酸化水素溶液に浸漬し、LED光を照射すると濡れ性が急激に向上した。その原因は照射による温度上昇か、光による過酸化水素の分解によるものと考えられた。
3. チタンを過酸化水素溶液に浸漬し、可視LED光を照射する事により、チタン表面を簡便かつ急速に改質できる可能性が存在すると考

えられた。

文 献

- 1) 小田 豊 (2014) チタン歯科応用の最前線. 歯科学報 114 : 187-7.
- 2) 菅原明喜 (2011) 骨再生のテクノロジー 改訂新版, 第1版, 20-1, ゼニス出版, 東京.
- 3) 越中 優, 中村 かおり, 小園江芳之, 野口八九重 (1985) 合金の表面酸化と歯科用セメントの接着強さに関する研究. 歯材器 4 : 692-700.
- 4) Att W, Hori H, Iwasa F, Yamada M, Ueno T and Ogawa T (2009) The effect of UV-photo-functionalization on the time-related bioactivity of titanium and chromium-cobalt alloys. Biomater 30 : 4268-76.
- 5) 吉成正雄 (2003) インプラント材と材料とその表面 その3. インプラント表面と生体. 歯科学報 103 : 565-72.
- 6) 青山真理子 (1994) チタンの酸化処理が歯科合着用セメントとの接着に及ぼす影響. 昭歯誌 14 : 387-400.
- 7) 上條 都 (2004) 過酸化水素処理したチタン表面への接着性レジンの接着. 歯材器 23 : 508-19.
- 8) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 (1989) 化学大辞典, 第1版, 435, 東京化学同人, 東京.
- 9) 鈴木大士, 船山 斎 (2011) 発生ラジカルによるフェノールの分解. 秋田高専紀要 47 : 69-75.
- 10) 三菱ガス化学 (2010) 60wt% 過酸化水素製品安全シート. 3-06-0200-48.
- 11) Nakamura K, Yamada Y, Takada Y, Mokudai T, Ikai H, Inagaki R, Kanno T, Sasaki K, Kohono M and Niwano Y (2012) Corrosive effect of disinfection solution containing hydroxyl radicals generated by photolysis of H2O2 on dental metals. Dent Mater J 31 : 941-6.
- 12) 菅野太郎, 中村圭祐 (2013) ラジカル殺菌技術の歯科応用. 歯界展望 121 : 514-21.