

学位論文題名

Expansion of nano-technology for dentin adhesion:
application of Colloidal Platinum Nanoparticles for clinic use

(ナノテクノロジーの歯質接着への展開：白金ナノコロイドの臨床への応用)

学位論文内容の要旨

ナノテクノロジーは、情報、環境、エネルギー、医療など幅広い分野において、より快適かつ健康な社会を実現するための技術であると期待されている。一方、歯科では、コンポジットレジンのフィラー、カーボンナノチューブの生体への応用、エナメル質上へのアパタイト成膜などに応用されているが、歯質接着の領域ではこれまで、ナノテクノロジーを積極的に応用しようという気運はなかった。筆者らはこれまで、白金ナノコロイドの歯質接着への応用に関する研究を行い、白金ナノコロイド処理をすることで象牙質と 4META-MMA/TBB レジンの接着強さが未処理と比べ約 2 倍高くなるという結果を得た。しかしその際の条件は、白金ナノコロイドを 60 秒塗布し、20 秒水洗するというものであった。そこで、まず白金ナノコロイドの濃度、白金ナノコロイドの塗布時間を変え、最も接着強さの高い条件を検討した。また、白金ナノコロイド塗布は 4META-MMA/TBB レジン以外の材料に対しても有効かどうか検討した。

【材料と方法】

実験 1, 2 において、4META-MMA/TBB レジン (Super-Bond C&B、Sun Medical 社製)、表面処理剤として 10-3 水溶液(クエン酸 10%、塩化第二鉄 3%、Sun Medical 社製)、および白金ナノコロイド (アプト社製) を用いた。実験 3 において、PHOTO BOND (CLEARFIL 社製)、CLEARFIL AP-X (CLEARFIL 社製)、表面処理剤として K-etchant GEL (CLEARFIL 社製)、および白金ナノコロイドを用いた。

健全ヒト抜去大白歯の歯冠中央部をモデルトリマーを用いて切断し、健全な象牙質を露出させた後、#600 の耐水研磨紙を用い流水下にて研磨したものを被着面とした。

実験 1: 実験条件として、まず象牙質被着面に 10-3 水溶液を塗布した後水洗、乾燥させた群 (Control)。10-3 水溶液を塗布した後、水洗、乾燥し、白金ナノコロイド (100%、10%) をそれぞれ 60 秒塗布後、20 秒水洗し乾燥させた群 (Etch-Pt)。白金ナノコロイド (100%、10%) をそれぞれ 60 秒塗布後、20 秒水洗し乾燥させた後、10-3 水溶液を塗布し、水洗乾燥させた群 (Pt-Etch)。以上の 5 群を設定した。

実験 2: 実験条件として、象牙質被着面に 10-3 水溶液を塗布した後水洗乾燥させた群 (Control)。10-3 水溶液を塗布した後水洗乾燥し、10%白金ナノコロイド (60 秒、30 秒、20 秒、10 秒) を塗布後、20 秒水洗し乾燥させた群 (Etch-Pt)。10%白

金ナノコロイド(60秒、30秒、20秒、10秒)を塗布後、20秒水洗し乾燥させた後、10-3水溶液を塗布した後水洗乾燥させた群(Pt-Etch)。以上の9群を設定した。
実験3: 実験条件として、象牙質被着面にK-etchantを塗布し水洗、乾燥させた群(Control)。K-etchantを塗布後水洗し、完全には乾燥させないでおいた群(Re-wet water)。K-etchantを塗布し水洗、乾燥後、白金ナノコロイドを60秒塗布し20秒水洗後、完全には乾燥させないでおいた群(Re-wet CPN)。以上の3群を設定した。

実験1-3におけるそれぞれの表面処理後、実験1、2ではSuper-Bondを混和法にて用い、アクリル棒を接着させた。実験3ではPHOTO BONDを用いて光重合レジン接着させた。それぞれの材料で接着させた歯を37℃水中に24時間浸漬した。その後、Isometを用いて1mm×1mmのスティック状試料を作製し、微小引張り接着強さの測定を小型卓上試験機を用いて行い、クロスヘッドスピードは1mm/minの条件で測定した。微小引張り接着強さの測定によって得られた測定値は、Games-Howell検定、およびTukey検定を用いて有意水準5%にて統計処理を行った。

【結果と考察】

実験1において、Pt(10%)-Etch群が最も高い接着強さを示し、control群と比べて約2倍の値で有意差を示した。また、Etch-Pt、Pt-Etch両群とも100%よりも10%の白金ナノコロイドを用いた方が高い接着強さを示した。このことから、白金ナノコロイド濃度には依存性がある可能性が考えられる。

実験2において、Etch-Pt、Pt-Etch両群とも、白金ナノコロイドを30秒塗布したものが最も高い接着強さを示し、control群に対して有意差を示した。このことから、白金ナノコロイドの最適な塗布時間がある可能性が考えられる。

実験3において、Re-wet CPN群が、control群に対して約4倍の接着強さを示し、control群、Re-wet water群に対して有意に高い接着強さを示した。

白金ナノコロイド中の白金の触媒作用により接着界面の重合率上がった、またレジンの象牙質内への浸透が強くなったことが接着強さ向上の要因の可能性として考えられる。

【まとめ】

白金ナノコロイドの濃度、白金ナノコロイドの塗布時間を変え、最も接着強さの高い条件を検討した結果、

1. 100%よりも10%の白金ナノコロイドを用いた方が高い接着強さを示したため、白金ナノコロイド濃度を下げると高い接着強さが得られ、その際に白金ナノコロイドの至適濃度がある可能性が考えられた。

2. 30秒の白金ナノコロイド塗布が最も高い接着強さを示した。白金ナノコロイドの最適な塗布時間があることが示唆された。

また、白金ナノコロイド塗布は4META-MMA/TBBレジン以外の材料に対しても有効かどうか検討した結果、

3. PHOTO BONDを用いたtotal etching systemに対しても、接着強さが向上するという結果が得られたため、白金ナノコロイドは3 step system、wet bonding systemにも効果がある可能性が考えられた。

今後は接着強さ向上のメカニズムとともに、長期接着耐久性、生体適合性、他の製品に対する効果についても検討する予定である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 佐 野 英 彦

副 査 教 授 亘 理 文 夫

副 査 教 授 大 畑 昇

学 位 論 文 題 名

Expansion of nano-technology for dentin adhesion: application of Colloidal Platinum Nanoparticles for clinic use

(ナノテクノロジーの歯質接着への展開：白金ナノコロイドの臨床への応用)

審査は審査担当者が一同に会して約2時間かけて行った。まず申請者に本論文の概要の説明を求め、その後に口頭試問の形式で提出論文の内容及び関連分野について試問した。申請者は論文の概要を以下のように説明した。

第一部：白金ナノコロイド塗布は PHOTO BOND に対しても有効か

(1)材料と方法

PHOTO BOND、表面処理剤として K-etchant GEL、および白金ナノコロイドを用いた。ヒト抜去大臼歯の歯冠中央部を切断し、健全な象牙質を露出させた後、#600 の耐水研磨紙を用い研磨したものを被着面とした。実験条件として、象牙質被着面に K-etchant を塗布し水洗、乾燥させた群(Control)。K-etchant を塗布後水洗し、完全には乾燥させないでおいいた群(Re-wet water)。K-etchant を塗布し水洗、乾燥後、白金ナノコロイドを 60 秒塗布し 20 秒水洗後、完全には乾燥させないでおいいた群(Re-wet CPN)。以上の 3 群を設定。表面処理後、PHOTO BOND を用いて光重合レジン进行接着させたものを 37℃水中に 24 時間浸漬後、1mm×1mm のスティック状試料を作製し、微小引張り試験を行った。

(2)結果と考察

Re-wet CPN 群が、control 群に対して約 4 倍の接着強さを示し、Control 群、Re-wet water 群に対して有意に高い接着強さを示した。白金ナノコロイド中の白金の触媒作用により接着界面の重合率上がった、またレジンの象牙質内への浸透が強くなったことが接着強さ向上の要因の可能性として考えられる。

(3)結論

PHOTO BOND に対して接着強さが向上するという結果が得られたため、白金ナノコロイドは一部の total etching system にも効果がある可能性が示唆された。

第二部：白金ナノコロイド濃度の違いによる接着強さへの影響

(1)材料と方法

4META-MMA/TBB レジン (Super-Bond C&B)、表面処理剤として 10-3 水溶液、および白金

ナノコロイドを用いた。第一部と同様の被着面に、10-3 水溶液を塗布した後水洗、乾燥させた群 (Control)。10-3 水溶液を塗布した後、水洗、乾燥し、白金ナノコロイド (100%、10%) をそれぞれ 60 秒塗布後、20 秒水洗し乾燥させた群 (Etch-Pt)。白金ナノコロイド (100%、10%) をそれぞれ 60 秒塗布後、20 秒水洗し乾燥させた後、10-3 水溶液を塗布し、水洗乾燥させた群 (Pt-Etch)。以上の 5 群を設定。表面処理後、Super-Bond を混和法にて用い、アクリル棒を接着させた。その後第一部と同様に微小引張り試験を行った。

(2) 結果と考察

Pt (10%) -Etch 群が最も高い接着強さを示し、Control 群と比べて約 2 倍の値で有意差を示した。また、Etch-Pt、Pt-Etch 両群とも 100% よりも 10% の白金ナノコロイドを用いた方が高い接着強さを示した。接着強さを向上させる白金ナノコロイド濃度には、依存性がある可能性が示唆された。

(3) 結論

Etch-Pt、Pt-Etch 両群とも 100% よりも 10% の白金ナノコロイドを用いた方が高い接着強さを示した。

第三部：白金ナノコロイドの塗布時間の違いによる接着強さへの影響

(1) 材料と方法

材料、被着面は第二部と同様。実験条件として、象牙質被着面に 10-3 水溶液を塗布した後水洗乾燥させた群 (Control)。10-3 水溶液を塗布した後水洗乾燥し、10% 白金ナノコロイド (60 秒、30 秒、20 秒、10 秒) を塗布後、20 秒水洗し乾燥させた群 (Etch-Pt)。10% 白金ナノコロイド (60 秒、30 秒、20 秒、10 秒) を塗布後、20 秒水洗し乾燥させた後、10-3 水溶液を塗布した後水洗乾燥させた群 (Pt-Etch)。以上の 9 群を設定し、同様に微小引張り試験を行った。

(2) 結果と考察

Etch-Pt、Pt-Etch 両群とも、白金ナノコロイドを 30 秒塗布したものが最も高い接着強さを示した。

(3) 結論

30 秒の白金ナノコロイド塗布が最も高い接着強さを示した。接着強さを向上させる白金ナノコロイドの最適な塗布時間がある可能性が示唆された。

各審査委員が行った主な質問は、以下の通りである。

- 1) 白金ナノコロイドの組成、特徴について
- 2) 10-3 水溶液と白金ナノコロイドによるダブルエッチング効果について
- 3) 白金以外のナノコロイドについて
- 4) ナノコロイドの粒径について
- 5) 接着界面に白金が及ぼした作用の可能性について

これらの質問に対して、論文申請者から明快な回答ならびに説明が得られ、さらに今後の研究の発展性についても明確な方向性を持っていると判定した。

審査委員は全員、本研究が学位論文として十分値し、申請者が博士 (歯学) の学位を授与される資格を有するものと認めた。