

原 著

歯面漂白用レジンコート材の開発 —可視光応答型 TiO₂含有コート材の漂白効果—

亀 水 秀 男¹⁾ 駒 田 裕 子²⁾ 大 田 優³⁾ 加 藤 大 貴³⁾
 佐 藤 峻 介³⁾ 松 田 卓 朗³⁾ 大 元 秀 一¹⁾ 飯 島 まゆみ¹⁾
 若 松 宣 一¹⁾ 足 立 正 徳¹⁾ 澁 谷 俊 昭²⁾ 土 井 豊¹⁾

Resin-Based Coating Material for Bleaching —Bleaching Effect of Coating Material Containing Visible Light-activated TiO₂—

KAMEMIZU HIDEO¹⁾, KOMADA YUKO²⁾, OHTA YU³⁾, KATO TAIKI³⁾, SATO SYUNSUKE³⁾, MATSUDA TAKURO³⁾,
 OHMOTO SYUICHI¹⁾, IJIMA MAYUMI¹⁾, WAKAMATSU NOBUKAZU¹⁾, ADACHI MASANORI¹⁾,
 SHIBUTANI TOSHIAKI²⁾ and DOI YUTAKA¹⁾

この研究は、可視光応答型 TiO₂を含む歯面漂白用レジンコート材の開発とその漂白効果を検討することを目的としている。TiO₂はアナターゼ型を使用し、可視光応答化のために銀の光析出処理を行った。可視光応答型 TiO₂の光触媒活性は、可視光照射下（5～60分間）でのメチレンブルー水溶液（MB）の退色実験により評価した。また、可視光応答型 TiO₂含有レジンコート材は、可視光応答型 TiO₂と市販の MMA 系即時重合レジン粉末とを混和して作製した。このレジンコート材の硬化は、MMA 液の添加によって行った。試作レジンコート材の漂白効果は、2種類の実験モデル（レジンコート材着色モデル、アルミナ板着色モデル）により検討した。

光析出処理後、得られた TiO₂（Ag50, Ag100）は XRD により、アナターゼ型であることが確認できた。2種類の可視光応答型 TiO₂（Ag50, Ag100）とも、光触媒活性により MB 水溶液の退色が起こり、照射時間が長いほど退色の割合は大きかった。総じて、Ag50の方が Ag100より退色程度が大きかった。実験モデル 1：時間の経過とともに色差値 ΔE*ab が大きくなり、肉眼でも色調の変化が確認できた。また、b*値が減少し、それに伴い黄色の退色傾向を示した。ハロゲン照射の場合、b*値は照射前の +51.1 から 20 分間照射で +17.2 まで低下した。一方、キセノン照射の場合、b*値は照射前の +51.1 から、120 秒間照射で +31.1 まで低下した。また、両者とも、L*値の分析より照射後、明度の上昇が見られた。実験モデル 2：着色アルミナ板も光照射により色調の変化がわずかであったが、ΔE*ab の増加が観察された。b*値は、照射前の +21.0 から、20 分間照射または 40 分間照射でそれぞれ +15.9 または +12.6 まで低下した。これに伴い、黄色の退色傾向が観察された。これらの結果から、可視光応答型 TiO₂含有レジンコーティング材には、可視光照射下で着色面の色素を分解し、漂白作用を示すことがわかった。

キーワード：歯の漂白、光触媒、可視光応答型 TiO₂、レジンコート材、漂白効果

The purpose of this study was to develop resin-based coating materials containing visible light-activated TiO₂ photocatalyst for bleaching and to investigate the bleaching effect. Anatase-type TiO₂ was used. Visible light-activated TiO₂ was prepared by photo-deposition of silver (Ag) on the surface of TiO₂ particles. The

この研究の一部は2010年度歯学研究入門で行った。

¹⁾朝日大学歯学部口腔機能修復学講座歯科理工学分野

²⁾朝日大学歯学部口腔感染医療学講座歯周病学分野

³⁾朝日大学歯学部3年生

501-0296 岐阜県瑞穂市穂積1851

¹⁾Department of Dental Materials Science, Division of Oral Functional Science and Rehabilitation

²⁾Department of Periodontology, Division of Oral Infections and Health Sciences

³⁾Third grade students

Asahi University School of Dentistry

Hozumi 1851, Mizuho, Gifu 501-0296, Japan

(平成23年8月26日受理)

photocatalytic activity of the prepared TiO₂ was evaluated by degradation of methylene blue (MB) under visible light (the irradiation of 5-60 minutes). Resin-based coating material for bleaching was prepared by mixing visible light-activated TiO₂ powder with commercially available self-cured PMMA resin powder and was cured by adding MMA liquid. The bleaching effect of resin-based coating materials prepared was examined with two types of model studies and then coloring change of any samples was analyzed using CIE 1976 L*a*b* color system.

After Ag photo-deposition, anatase-type TiO₂ (Ag50, Ag100) was confirmed using an X-ray diffraction (XRD). Two different TiO₂ (Ag50, Ag100) exhibited photocatalytic degradation of MB under visible light and the degree of MB degradation increased with irradiation time. The degradation of MB in the case of Ag50 was greater than that in the case of Ag100. Model study1: on the surface of resin coating material coloring with methyl orange dye, the ΔE^*ab value increased with irradiation time. Color change was observed. The b^* value decreased with irradiation time, with accompanying yellow discoloration. In the case of halogen light irradiation, the b^* value decreased from +51.1 to +17.2 by irradiation for 20 minutes. On the other hand, with xenon light irradiation, the b^* value decreased from +51.1 to +31.1 by irradiation for 120 seconds. In addition, both showed an increase in brightness. Model study2: on the surface of alumina plate coloring with methyl orange dye, the ΔE^*ab value increased with irradiation time. Minor color change was observed. The b^* value obtained by irradiation for 20 or 40 minutes decreased from +21.0 to +15.9 and +12.6, respectively. Accompanying yellow discoloration was observed.

These results suggest that resin-based coating materials containing of visible light-activated TiO₂ demonstrated bleaching action by decomposing the dye on the surface of the alumina plates coloring or in the resin-based coating materials under visible light.

Key words: teeth bleaching, photocatalyst, visible light-activated TiO₂, coating material, bleaching effect

緒言

TiO₂ (酸化チタン) の光触媒 (酸化還元作用と超親水作用) は、様々な利用価値を生み、白色顔料や紫外線吸収剤としてそれぞれ化粧品やペンキなどに利用されている。また、TiO₂は食品添加物としても認められている安価で安全な材料である。一方、TiO₂はn型半導体性を示し、光電極の材料として、また太陽エネルギー変換材料としても注目されている¹⁾。TiO₂薄膜をコーティングした材料は、特別な光源を用意しなくても防汚効果を示す²⁾。また、日陰程度の太陽光や、通常の室内の照明光を利用した光触媒反応 (光化学反応) により防汚効果以外に殺菌・抗菌効果、消臭・分解効果なども示すことが知られている³⁾。

歯科領域でも TiO₂の利用範囲が拡大しており、特に審美歯科において、歯の漂白材として利用されている。歯の漂白は、古典的漂白法の時代から、酸素系漂白剤の登場を経て、現在の過酸化水素を使用した現代漂白法に変遷してきた。2000年、野浪らにより二酸化チタン光触媒法が考案され^{4,5)}、オフィスブリーチング法の一つとして用いられている。これは、TiO₂の光触媒反応を利用した技術であり、歯への塗布によって施術されている。オフィスブリーチング法は、一般に塗布法によって行われているが、治療時間や処置操作が制限される欠点がある⁶⁾。この欠点を補うためには、

新しい漂白法または歯面に長時間作用する漂白システムを開発する必要がある。そこで、レジンコート材に着目して、これと TiO₂との複合化を試みて、新しい歯面漂白用コート材の開発を行うこととした。

この研究では、TiO₂含有レジンコート材の歯面漂白材としての利用可能性について検討した。すなわち、まず配合する可視光応答型 TiO₂の調整とその光触媒活性能について退色実験 (色素分解実験) により評価した。次に、可視光応答型 TiO₂を配合したレジンコート材を試作し、漂白効果について、2種類の実験モデルで色調変化について評価した。

材料および方法

1 TiO₂の可視光応答化

TiO₂粉末 (ALDRICH) はアナターゼ型を使用した。TiO₂のアナターゼ型は、バンドギャップ以上の光エネルギーを当てると、すなわち387nm以下の短波長の光を照射することで光触媒反応が起こる。口腔内や生体に利用する場合、安全性の面で紫外光は避けるべきである。実用的には、TiO₂の可視光応答化が必要になってくる。そこで、銀の光析出法により可視光応答化を行った⁷⁾。すなわち、TiO₂スラリー (二酸化チタン3.0g, 蒸留水30ml) に AgNO₃溶液 (原子吸光分析用銀標準液1000ppm, ナカライテスク) を加え、攪拌しながら500Wキセノンランプ照射器 (UXL-500

SX, ウシオ電機)で光照射した。光照射は、TiO₂スラリーとAgNO₃溶液が入ったガラスサンプル管の側面から行い、紫外光で1時間行った。スラリー液へのAgNO₃溶液の滴下量は、50μg/gまたは100μg/gである。光照射後、スラリー液をろ過し、乾燥(60℃)させて試料粉末とした(50μg/gまたは100μg/gに対しそれぞれAg50, Ag100とした)。

得られた二酸化チタン粉末は、粉末X線回折法で同定した。粉末X線回折(XRD)は、X線回折装置(XD-3A, 島津)を用いて測定した。

2. 光触媒活性性能の評価

光触媒活性性能の評価は、退色実験(色素分解実験)により検討した。メチレンブルー水溶液(10ml)の入ったガラスサンプル管(内面テフロンコート処理)に可視光応答型TiO₂粉末(Ag50またはAg100)0.25gを加えた後、ガラスサンプル管側面から歯科用ハロゲン照射器(Super Astral®, DENTCRAFT)によって60分間光照射した。光照射開始から5分間毎にサンプリングを行い、紫外可視分光光度計(UV-1800, 島津)によりメチレンブルー水溶液の吸光度を測定して退色を調べた。吸光度は、メチレンブルーの極大吸収(λmax)である664.5nmで測定した。なお、メチレンブルー水溶液は、メチレンブルー粉末(C16H18N3SCL, 東京化成工業)を蒸留水に溶解させて作製した(1mg/1,000ml)。

3. レジンコート材の試作と漂白効果

1) レジンコート材の試作

TiO₂を固定化するベースレジンとして、市販のMMA系即時重合レジン(ユニファーストII® CREAR, GC)を使用した。レジン粉末50wt%と可視光応答型TiO₂粉末(Ag50)50wt%をメノウ乳鉢で混和してレジンコート材を試作した。

2) レジンコート材の漂白効果

漂白効果については図1に示した2種類の実験モデルで検討した。

実験モデル①：着色させたコート材への漂白効果

レジンコート材で片面を被覆したガラス板を作製した。すなわち、76×26mmのスライドガラス片面にプラスチックパチュラで練和泥(コート材粉末と即時重合レジンの液を適量混和)を広げて硬化させた。硬化1時間後、コート表面にメチルオレンジ水溶液を十分に塗布し、10分間静置して着色させた。1日乾燥させた後、漂白効果実験に使用した。着色面への光照射は、カバーガラスを被せた後、実験2で使用した歯科用ハロゲン照射器または、歯科用キセノン照射器

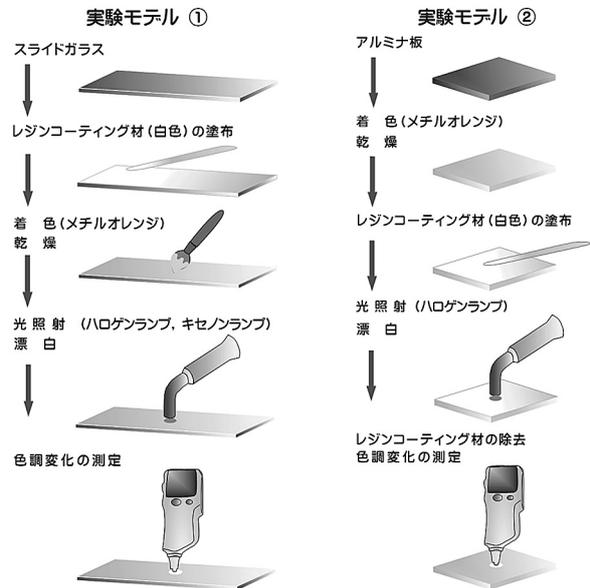


図1 漂白実験モデル

(Apolo®, DMD)のチップを接触させて行った。歯科用ハロゲン照射器での光照射は、20分間(総照射時間)行い、1, 2, 3, 5, 10, 20分間毎に色調の変化を同じ箇所でも測定した。また、歯科用キセノン照射器での光照射は、120秒間(総照射時間)行ったが、10, 20, 30, 60, 90, 120秒間毎に色調変化を同じ箇所でも測定した。なお、歯科用キセノン照射器では、1回のスイッチオンで最長6秒間しか照射できないため、6秒毎にスイッチオンを繰り返して光照射した。実験モデル②：着色アルミナ板に対する漂白効果

アルミナ板(50×50mm)をメチルオレンジ水溶液に24時間浸漬して着色させた。着色後、着色面にレジンコート材の練和泥を塗布した。レジンの硬化後、異なった場所でそれぞれ5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40分間光照射した。光照射後、レジンコート材をアルミナ板から除去し、光照射した各部位の色調変化を調べた。光照射には、歯科用ハロゲン照射器のみを使用した。

コート材またはアルミナ板表面の色調の変化は簡易型三刺激値直読式測色計である歯科用色彩計(シェードアイNCC®, 松風)により測定した。測色には、CIE1976 L*a*b*表色系を用い、漂白効果の評価は、得られたL*a*b*値と算出した色差により検討した。

4. 統計処理

測定は3回行い、その平均値を求めた。また、統計処理は一元配置分散分析を行い、有意差が求められたら、多重比較検定(Tukey-Kramer, P<0.05)を行った。

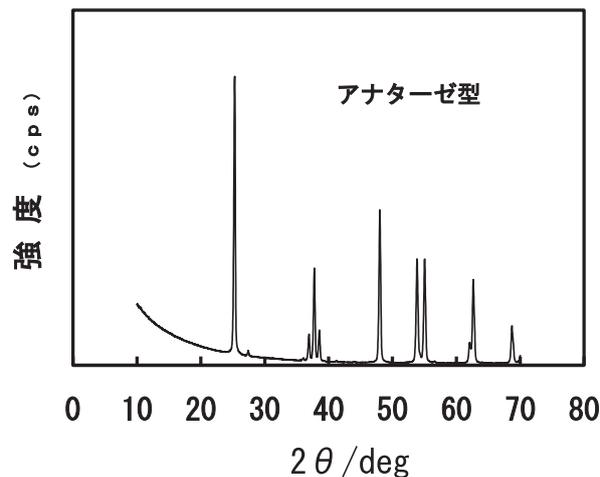
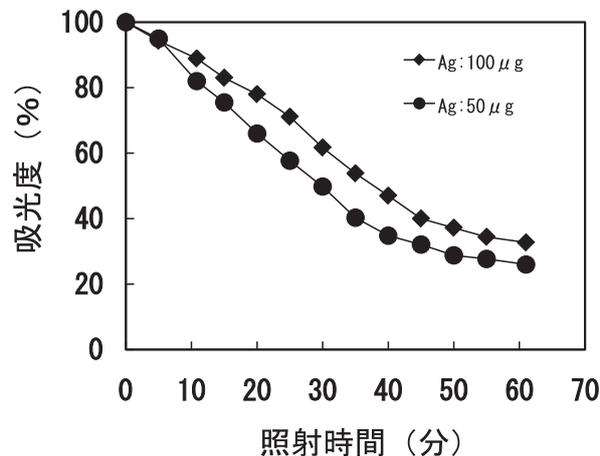
結 果

1 TiO₂の可視光応答化

TiO₂に対して銀の光析出法により可視光応答化を行った。得られた可視光応答型 TiO₂ (Ag50, Ag100) の粉末 X 線回折像から同定した結果、両者とも結晶構造の変化はなく、アナターゼ型であることが確認できた (図2)。また、X 線回折像からは、銀または銀化合物の析出は見られず、析出物は非常に微量または微細であることがわかった。

2. 光触媒活性性能の評価

2種類の可視光応答型 TiO₂ (Ag50, Ag100) について、退色実験 (色素分解能実験) の結果を図3に示す。吸光度は照射時間に伴い低下した。つまり、照射時間が長い程、退色が進行していることがわかった。Ag50の場合、吸光度は、光照射35分まで急激に低下し、40.3%を示した。その後、60分までは徐々に低下し、26.0%になった。Ag100の場合、吸光度は、光照

図2 光析出後の TiO₂ の粉末 X 線回折像図3 可視光応答型 TiO₂ の光触媒活性性能

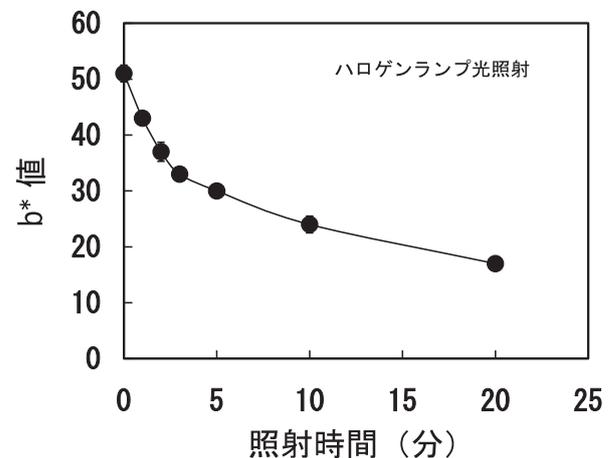
射45分まで急激に低下し、40.1%を示した。その後、60分までは徐々に低下し、32.7%になった。総じて、Ag50の方がAg100より色素分解能が高いことがわかった。

3. レジンコート材の試作と漂白効果

1) 実験モデル①

図4、5に、歯科用ハロゲン照射器による光照射時の L*a*b* 表色系の b* 値と L* 値の変化を示した。図6に、この時の色差値 (ΔE*ab 値) の変化を示した。a* 値については、あまり変化が見られなかったものの、照射時間に伴わずかに増加傾向が見られた。b* 値については、図4に示すように照射時間に伴い大きな減少傾向が見られた。照射前の +51.1 に対して20分間照射で +17.2 まで低下し、いわゆる黄色の退色傾向を示した (各照射時間での差異は、1分間と5分間以上、2分間と5分間以上、3分間と10分間以上、5分間と20分間との間でそれぞれ有意差が見られた (p < 0.05))。L* 値については、図5に示すように大きな変化は見られなかったものの、照射時間に伴わずかに増加傾向が見られた。照射前の 83.5 に対して20分間照射で 86.0 に変化し、明度の上昇が見られた。色差 (ΔE*ab) 値については、図6に示すように照射時間に伴い増加した。20分間照射で 34.2 まで増加し、大きな色調変化を示した (1分間と5分間以上、2分間と5分間以上、5分間と20分間との間でそれぞれ有意差が見られた (p < 0.05))。

図7、8に、歯科用キセノンランプ照射器による光照射時の L*a*b* 表色系の b* 値と L* 値の変化を示した。図9に、色差 (ΔE*ab) 値の変化を示した。a* 値については、照射時間に伴わずかに増加傾向が見られた (10秒間と60秒間との間で有意差が見られた (p

図4 照射時間による b* 値の変化
(モデル実験①: ハロゲンランプ光照射)

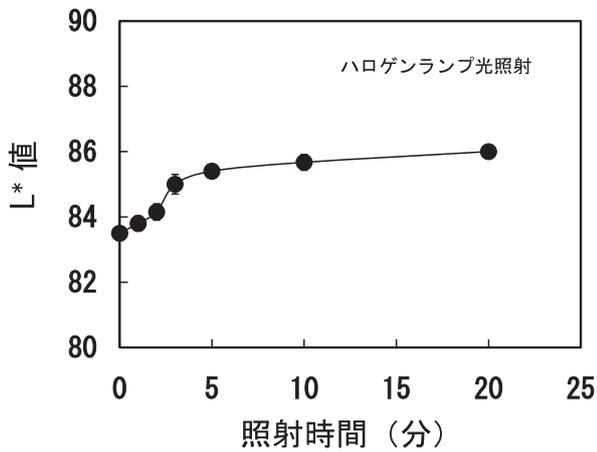


図5 照射時間によるL*値の変化
(モデル実験①: ハロゲンランプ照射)

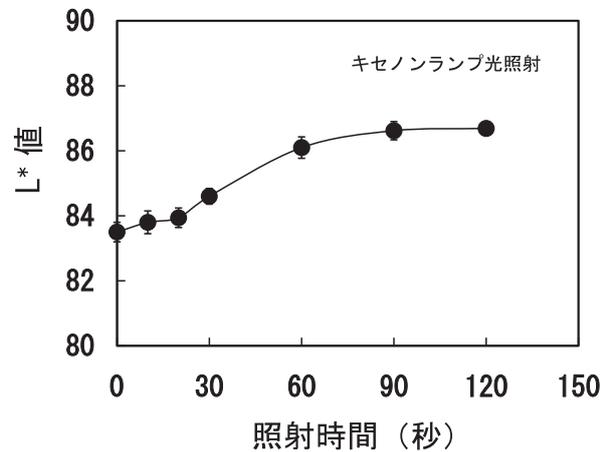


図8 照射時間によるL*値の変化
(モデル実験①: キセノンランプ照射)

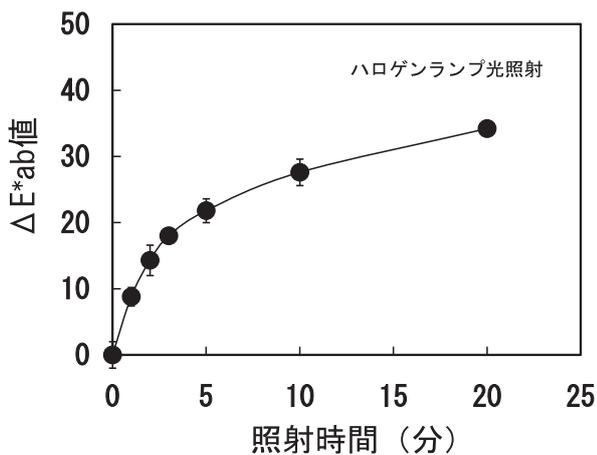


図6 照射時間によるΔE*ab値(色差値)の変化
(モデル実験①: ハロゲンランプ照射)

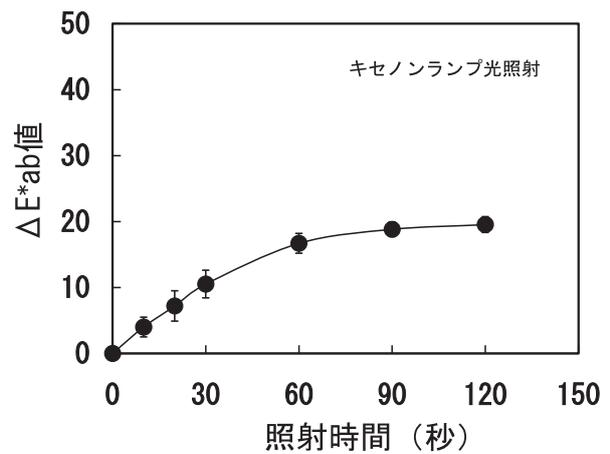


図9 照射時間によるΔE*ab値(色差値)の変化
(モデル実験①: キセノンランプ照射)

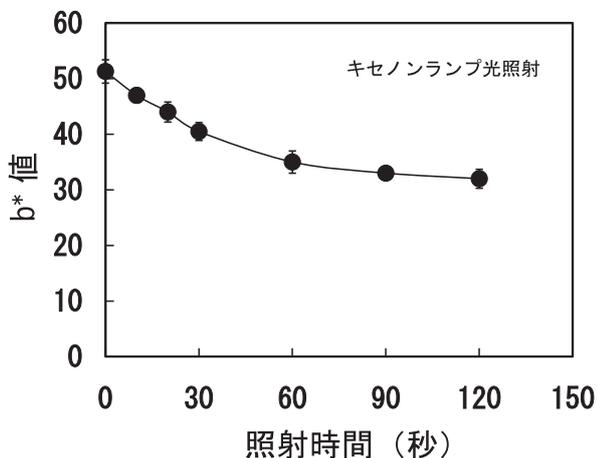


図7 照射時間によるb*値の変化
(モデル実験①: キセノンランプ照射)

<0.05)). また, b*値については, 図7に示すように照射時間に伴い減少傾向が見られた. 照射前の+51.1に対して, 120秒間照射で+31.1まで低下した.

歯科用ハロゲン照射器の場合と同様に, いわゆる黄色の退色傾向を示した(各照射時間での差異は, 10秒間と30秒間以上, 20秒間と60秒間以上, 30秒間と90秒間以上との間でそれぞれ有意差が見られた ($p < 0.05$)). L*値については, 大きな変化が見られなかったものの, 照射前の83.5に対して120秒間照射で86.7に変化し, 明度の上昇が見られた. 色差 (ΔE^*ab) 値については, 図9に示すように照射時間に伴い増加した. 120秒間照射で19.5を示し, 色調の変化が見られた(10秒間と30秒間以上, 20秒間と60秒間以上, 30秒間と90秒間以上との間でそれぞれ有意差が見られた ($p < 0.05$)).

2) 実験モデル②

図10, 11に, 歯科用ハロゲン照射器による光照射時のL*a*b*表色系のb*値とL*値の変化を示した. 図12は, この時の色差 (ΔE^*ab) 値の変化を示したものである. a*値については, 実験モデル①と同様にあまり変化が見られなかった. b*値については, 図10に

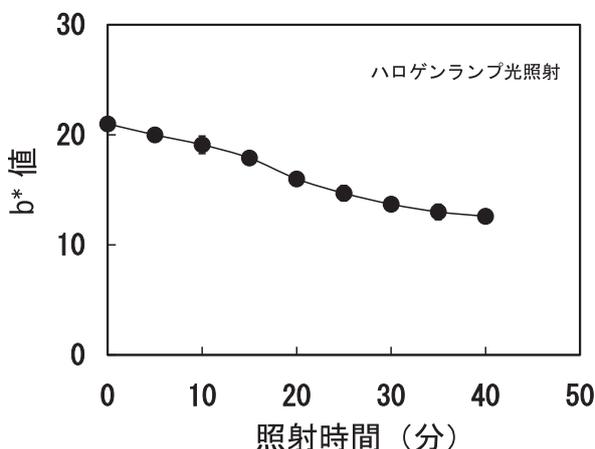


図10 照射時間による b* 値の変化
(モデル実験②：ハロゲンランプ光照射)

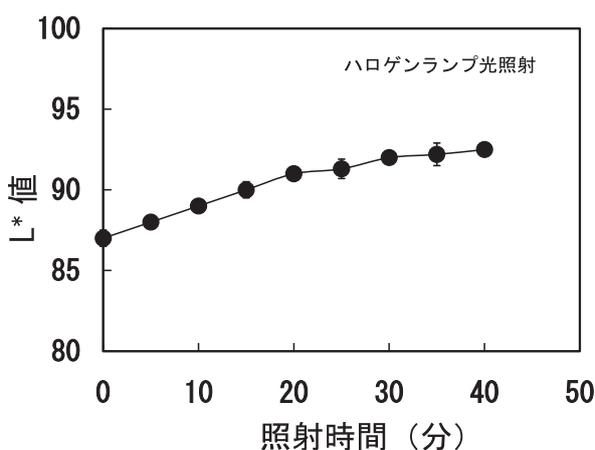


図11 照射時間による L* 値の変化
(モデル実験②：ハロゲンランプ光照射)

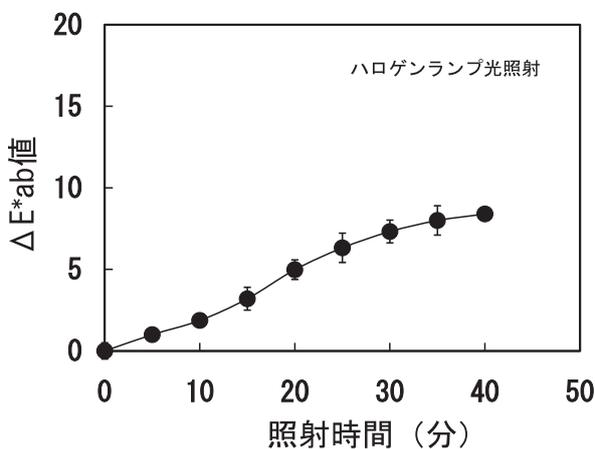


図12 照射時間による ΔE*ab 値 (色差値) の変化
(モデル実験②：ハロゲンランプ光照射)

示すように照射時間に伴い減少傾向が見られた。照射前の+21.0に対して、20分間照射で+15.9、40分間照射で+12.6まで低下し、黄色の退色傾向を示した(5分間と20分間以降、10分間と20分間以降、15分間と25

分間以降、20分間と35分間以降との間でそれぞれ有意差が見られた ($p < 0.05$)。L*値については、図11に示すように大きな変化が見られなかったものの、照射時間に伴い増加傾向が見られた。照射前87に対して、20分間照射で91、40分間照射で92.5に変化し、明度の上昇がわずかに見られた。色差 (ΔE^*ab) 値については、図12に示すように照射時間に伴い増加した。20分間照射で5.0に、40分間照射で8.4まで増加した(5分間と20分間以降、10分間と2分間以降、15分間と25分間以降、20分間と35分間以降との間でそれぞれ有意差が見られた ($p < 0.05$))。

考 察

今回、市販のアナターゼ型 TiO₂について可視光応答化を行ったが、結晶型は他にルチル型、ブルッカイト型がある。アナターゼ型(正方晶、低温安定)は、一般的には酸化硫酸チタン、硫酸チタン、テトラアルコキシチタン等を用いた湿式法で製造され、光触媒として一般に利用されている。ルチル型(正方晶、高温安定)は四塩化チタンの湿式加水分解やアナターゼ型の700℃以上の高温処理で製造されている⁸⁾。一方、ブルッカイト型(Pbca、板チタン石)は、合成や用途に関する研究例が少ない。これら結晶型の安定性については定説がなく、粒子径によって安定性が異なるとの報告もある⁹⁾。アナターゼ型を使用する理由としては、光触媒として有効な11nm以下の粒子径ではアナターゼ型がルチル型より安定していることが報告されているためである¹⁰⁾。ただし、一般に3種類の結晶の安定性は、ルチル型が最も優れており、アナターゼ型、ブルッカイト型は劣っている¹¹⁾。

1 TiO₂の可視光応答化について

1) 可視光応答化の目的と方法

アナターゼ型 TiO₂は、応答する波長域が紫外光であり、可視光では応答しないという問題がある。生体や口腔内で使用する場合、為害性のある紫外光は避けなければならない。TiO₂の可視光応答化は必然的な処理になる。今回の研究では、この処理方法として銀の光析出法(光電着法)を利用した。この方法は、比較的簡単に行え、コスト面、環境面でも非常に有利である。また、析出する銀自体は抗菌作用¹²⁾も示す点からも応用範囲も拡大する。その他、光析出法と同様に金属を担持させる方法に(1)混練法、(2)コロイド塩析法、(3)含浸-水素還元法などもある。光析出法は、これらの方法と比較しても高分散で微粒子の状態に担持しやすい。また、粒子表面上に電子が発生しやすく、金属が表面に集中的に担持されるため電子と正孔の電荷分離の観点からも効率の良い担持法でも

ある¹³⁾。光析出法によって可視光応答化した TiO₂では、本来ルチル型の方が光触媒効果が高いが¹⁴⁾、前述したようにナノサイズでの利用ではアナターゼ型の方が結晶が安定しており安定した光触媒効果が期待できる。

2) 光析出法

TiO₂の光析出処理後、X線回折結果において、回折像では銀または銀化合物の回折ピークは確認できなかった。この理由としては、結果で前述したように析出した銀が極微量であったことと、さらに銀粒子がナノサイズであったためである。たとえ析出量が多くても、粒子が小さいと回折ピークはブロードしてしまい、回折ピークとして確認できない。銀の析出反応は次式によって進行する。



析出量は、照射条件、特に紫外線の波長特性、照射時間ならびに光強度によって影響を受ける。今回の紫外光照射の条件（処理時間や光強度）でも、TiO₂表面に銀ナノ粒子の担持が十分行われ、高い光触媒活性を示していた。銀の析出量は、AgNO₃溶液の滴下量によっても影響を受けるが、AgNO₃溶液の滴下量が、50 μg/g (Ag50) と100 μg/g (Ag100) の場合では、やはり後者の濃度の高い方が析出量は多くなる。光析出法によって可視光応答化が可能になるのは、銀ナノ粒子のプラズモン共鳴に起因している。プラズモン共鳴は、金属と光がナノメートルレベルで相互作用を起こす共鳴現象で、この時の光吸収によって銀ナノ粒子から TiO₂への電子移動が起こる。この電子移動が可視光応答化のトリガーになる¹⁵⁾。プラズモン共鳴は、銀ナノ粒子の粒径・形状が関与していることから、可視光応答化の効率は析出量だけでなく、析出した粒子径と形状が重要になってくる。今回のように、AgNO₃溶液の濃度が高い場合 (Ag100)、析出量が多くなるとともに粒子径や形状にも影響が及んでおり、Ag50に比べてプラズモン現象が起こりにくくなったと考える。その結果、Ag50の場合の方が光触媒活性が高くなったと思われる。

2. 光触媒活性の評価

光触媒活性については、MB 溶液の退色試験（色素分解実験）によって評価したが、この時の光源の種類や光照射条件によっても退色の程度は影響される¹⁶⁾。特に、光の波長と光強度の要因が大きい。光照射器としてハロゲンランプ光源を使用したのが、この光照射器の波長ピークは470nm であるが、可視光応答型 TiO₂のバンドギャップは、その波長以下のエネル

ギーである。これについては漂白モデル実験①より、波長ピークが470nm よりも430nm の場合の方が漂白効率が高かったという結果からも説明できる。

退色実験では、光照射を60分間までしか行わなかったが、照射時間を延長することで、MB 溶液の退色がさらに進み、溶液は透明になる。この時の吸光度は一次関数的に減少すると考えられる。TiO₂の劣化がないとすれば、この実験で得られた吸光度の減少傾向は、照射光の光強度変化の影響を受けている。それは、45分間照射付近で、減衰曲線に変曲点が見られるからである。光照射器の光強度変化は、初期に急激に低下するタイプ、徐々に低下するタイプ、そしてほぼ一定に保つタイプなどに分類される。また、照射をやめ、再び照射を開始した場合、主電源を入れた初期の光強度に戻らないこともある¹⁷⁾。また、使用回数や照射時間の増加で、ハロゲンランプ自体の劣化が起きていることも予想される。ただ、今回の退色実験で十分な色素分解能を示したことは間違いなく、調整した可視光応答型 TiO₂はかなり高い光触媒活性を有していることを示している。

3. レジンコート材の試作と漂白効果

1) TiO₂担持法について

TiO₂の光触媒反応が歯の表面に効率的かつ持続的作用するためには、修復材や歯面処理材等への TiO₂の固定化が最良である。この方法によって、室内光や太陽光による光触媒反応も二次的に生じ得る。また、TiO₂の光触媒反応を効率よく利用するためには、光エネルギーの吸収特性からフィルム状で固定化することが最も好ましい¹⁸⁾。この観点からも歯冠修復用レジンやレジンセメントは薄膜状にも成形でき、固定化材として最適である。ただし、光触媒反応は有機質分解作用（チョーキング現象）が強いため、直接接触させて固定化できない問題もある。一般的に、このチョーキング現象についてはシリカやアパタイト等の無機物の被覆によって制御している^{19,20)}。今回試作したレジンコート材では、添加した TiO₂に被覆処理を行わなかったが、実験期間内ではチョーキング現象は観察されなかった。レジンコート材の適応が長期的にわたる場合も想定されるため、今後は最適な被覆法についても検討して行くつもりである。

2) 漂白実験モデルについて

実験モデル①は、レジンコート材自体が着色されたモデルで、簡単に TiO₂自体の色素分解能と同時に漂白効果も評価できる。レジンは吸水性が高いため、レジンの着色も短時間でできる利点がある。着色色素としては、メチルオレンジを選択したのは、退色試験に

も使用され²¹⁾、またメチレンブルーより着色性が良好であったからである。メチルオレンジによる着色系では、光照射により肉眼的にも色調の変化が観察され、黄色の退色と白色化が見られた。光照射による漂白作用が起こると+b*値(黄色)が減少し、0値に近づく。歯科用ハロゲン照射器の場合では、+b*値は約3分間の照射までにかかなり大きな減少を示し、その後は緩やかに減少した。高強度の光照射が可能ならば、10分間程度の照射で0値に近づくことも考えられる。b*値の変動は、L*値と色差値にも連動し、ほぼ同様の挙動を示している。a*値においては、+値は赤色要素、-値は緑色要素のため、あまり変化がないことは予想されていた。

歯科用キセノン照射器の場合では、短時間の光照射でも漂白効果が高い。キセノンランプ光自体、光強度が大きいとピーク波長が430nm付近で光エネルギーが高いためである。歯科用キセノン照射器では+b*値は約60秒間照射までにかかなり大きな減少を示し、その後緩やかな減少傾向を示した。歯科用ハロゲン照射器の場合と同様に、b*値の変動はL*値と色差値にも影響を及ぼし、同様の挙動を示した。ただし、歯科用ハロゲン照射器の場合に比べて、b*値の変化が少ないにもかかわらず、L*値は高くなった。この明度が高くなった原因は、60秒間照射によってa*値が-4.3から-0.2に変化し、わずかながら緑色が消失したからであると思われる。使用した歯科用キセノン照射器は、チップの交換で2種類の波長の光(430nmと470nm)が利用できる。予備実験では、430nmの波長の方が漂白効果が高かったため、本実験で使用した。今回調整したTiO₂の応答性は、470nm波長よりも430nm波長の可視光に対して効果が高いこともわかった。

実験モデル②は、被着色物への漂白効果を見るものである。着色歯のモデルとして考案した。歯牙以外への漂白効果を調べる方法としては、一般にヘマトポリフィリン染色紙法²²⁾が用いられるが、色素分解実験に近いため今回は行わなかった。使用したアルミナ板は多孔質であるため、色素溶液の吸収が大きく、着色処理は容易に行えた。ただし、レジンコート処理すると、アルミナ板の表面の色素がレジン練和泥に少し吸着されて、処理面は退色した。光照射前の+b*値が低いのはこのためである。また、光照射による+b*値の変化は、実験モデル①に比べて小さかった。このモデルの場合、漂白作用は、アルミナ板の内部まで及びにくく、板の表面に限局していると思われる。実際のエナメル質への漂白効果は、歯面の表面形態や性状、またハイドロキシアパタイトの特性も反映されるため、

アルミナ板のような漂白効果とは異なると思われる。L*値については、着色前のアルミナ板自体の明度が高いため総じて高い値の範囲で変動していた。今回は、簡単な方法で漂白作用を検討できるモデルとして着色したアルミナ板を使用し、ある程度の漂白効果が得られた。今後は、レジンコート材の長期適用の効果について検討する必要がある。また、モデル実験を行う場合、荒井らが使用したアパタイト焼結体の利用²³⁾について考えている。最終的には天然歯に対して漂白効果を検討する予定である。

歯質を削除せずに変色歯、着色歯に対して審美性を回復したり、また健全歯に対して一層の白さを追求するには、漂白以外にマニキュア、コーティング等の処置がある²⁴⁾。しかしながら、これらの処置に使用する材料は未だに確かなものではなく、システム化されていないのが現状である。最近の新しい接着システムを導入することで、歯科用レジンのマニキュア材やコート材として歯冠部へ適用することが可能である。歯の漂白はチェアタイムが長く、また即効性がない等の欠点がある。そこで、白色レジンによる表面処理法(コーティング、マニキュア)と可視光応答型TiO₂とを併用することで長期的にホワイトニングが可能になる。また、レジン中のTiO₂は、色素などの有機物の分解だけでなく、抗菌性も示す。さらに超親水性を利用することで、レジンコート表面のセルフクリーニング効果も同時に期待できる。この歯面漂白用コート材は、歯科用レジンと併用した新しい材料であり、審美歯科の一手法、プロフェッショナルケアとなる可能性がある。また、レジン(樹脂)の審美性だけでなく、付加機能が発現するように材料設計することで審美歯科材料の利用価値も高め、歯科医療の需要を増加させるとと思われる。

結 論

1. 銀の光析出処理後、得られたTiO₂(Ag50, Ag100)は粉末X線回折法により、アナターゼ型であることが確認できた。
2. 2種類の可視光応答型TiO₂(Ag50, Ag100)について、メチレンブルーの退色は、照射時間が長いほど進行していることがわかった。総じて、Ag50の方がAg100より色素分解能が高いことがわかった。
3. 実験モデル①では光照射の経過とともに色差値(ΔE^*ab 値)が大きくなり、肉眼でも色調の変化が確認できた。
4. 実験モデル①では、b*値が減少し、黄色の減少傾向を示していた。それぞれ、ハロゲン照射器の

場合、照射前の+51.1に対して20分間照射で+17.2まで低下し、キセノン照射器の場合、照射前の83.5に対して照射後(120秒間)で86.7に変化した。また、両者とも明度の上昇が見られた。

5. 実験モデル②では、コーティング材で被覆された着色アルミナ板も光照射によって色差値(ΔE^*ab 値)が大きくなり、色調の変化がわずかであるが観察された。
6. 実験モデル②では、照射前の+21.0に対して、20分間照射で+15.9、40分間照射で+12.6まで低下し、黄色の退色傾向を示した。
7. レジンコーティング材には、可視光照射によって着色面の色素を分解し、漂白作用を示すことがわかった。

文 献

- 1) 工藤昭彦;橋本和仁,藤島昭編.光触媒のすべて.1版.東京:株式会社工業調査会;2003:30-38.
- 2) 安保正一;高機能光触媒創製と応用技術研究会編.酸化チタン光触媒.1版.東京:エヌ・ティー・エス;2004:297-312.
- 3) 入江 寛;川井知二編.ナノテクノロジーのすべて.1版.東京:工業調査会;2001:196-197.
- 4) 野浪 亨,埜田博史,石橋卓朗,石橋浩造,近藤 治.二酸化チタン光触媒による変色歯牙漂白.歯材器.2000;19:113.
- 5) 野浪 亨.二酸化チタン併用による新しい漂白法の試み. DE. 2002;143:17-20.
- 6) 山本達郎;近藤隆一編.歯界展望—ホワイトニング—.別冊.東京:医歯薬出版;2003:16-23.
- 7) Valentine Rupa A, Manikandan D, Divakar D and Sivakumar T. Effect of deposition of Ag on TiO₂ nanoparticles on the photodegradation of Reactive Yellow-17. *J Hazardous Materials*. 2007;147:906-913.
- 8) 清野 学.酸化チタン—物性と応用技術—.1版.東京.技報堂;1991:346.
- 9) Ye X, Sha J, Jiao Z and Zhang L. *Nano Structured Materials*. 1997;8:917-927.
- 10) Zhang H and Banfield J F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates —insights TiO₂—. *J Phys Chem*. 2000;104:3481-3487.
- 11) MITSUHASHI T and KLEPPA O J. Transformation enthalpies of the TiO₂ polymorphs. *J Am Ceram Soc*. 1979;62:356-357.
- 12) 横山久美,武井 泰,長谷川秀隆,築地真実,松木秀明,田爪正気.光触媒銀系酸化チタンコート剤による抗菌効果.東海大学健康科学部紀要.2006;12:37-41.
- 13) Teratani S, Nakamichi J, Taya K and Tanaka K. Photocatalytic dehydrogenation of 2-propanol over TiO₂ and metal/TiO₂ powders. *Bull Chem Soc Jpn*. 1982;55:1689-1694.
- 14) 西島一元.高感度可視光応答型二酸化チタンの開発に関する研究(学位論文).九州工業大学.2008.
- 15) Ohtani B. Preparing articles on photocatalysis—beyond the illusions, misconceptions and speculation. *Chem Lett*. 2008;37:216-229.
- 16) 渡辺紀子.各種酸化チタン光触媒のメチレンブルー分解性に及ぼす光源の影響.人間環境学会紀要.2008;10:63-76.
- 17) 野本恵理,内田馨子,森山圭介,平澤 忠.光照射器の光強度の経時的変化.歯材器.1998;17:62-66.
- 18) Sakata T;Serpone N and Pelizzetti E, ed. *Photocatalysis—Fundamentals and Applications—*. 1st ed. New York: Wiley;1989:311.
- 19) 埜田博史;技術情報センター.光触媒の最前線.1版.東京.エヌ・ティー・エス;2002:91-94.
- 20) 野浪 亨,船越邦夫,長谷博子,刀根如人.アパタイト被覆二酸化チタンとその応用例.表面技術.2004;55:335-340.
- 21) Arabatzisa IM, Stergiopoulou BT, Bernardc MC, Laboud D, Neophytidesd SG, and Falaras P. Silver-modified titanium dioxide thin films for efficient photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2003;42:187-201.
- 22) 中澤妙衣子,加藤純二,明石 豪,五十嵐章浩,平井義人.二酸化チタン含有低濃度過酸化水素剤の漂白効果.日歯保存誌.2007;50:562-569.
- 23) 荒井 宏,中村 聡,山下仁大.可視光作動型二酸化チタン光触媒を用いた漂白モデル研究.歯材器.2003;22:293-300.
- 24) 山岸一枝;河野 篤,福島正義,田上順次.歯界展望—変色歯・着色歯への対応—.別冊.東京:医歯薬出版;2000:79-84.