

## チタンアパタイトを担持させた口腔内マウスピース(MMP)の開発

有明工業高等専門学校 創造工学科 環境・エネルギー工学系 田中康徳  
 医療法人 大坪歯科医院 大坪健夫

### 【緒言】

口腔内マウスピース(MMP)はいびきや閉塞時無呼吸症候群の症状改善、児童への咬合誘導治療などを目的に開発され、近年では感染症予防効果も期待されている。MMP の課題として、使用時に傷が付きやすく、雑菌が繁殖することで変色や悪臭の原因となっている。そこでチタンアパタイト(TiHAP)の抗菌性能に着目し、MMPの材料であるエチレンビニルアセレート(EVA)樹脂に吹き付けて表面に担持させることにより、抗菌性能をもつ新たなEVA樹脂の開発を行う。

### 【実験方法】

EVAを熱により軟化させ、EVA表面に担持させる方法で施工するため、はじめにTiHAP粉末、EVA樹脂に対してTG-DTAによる熱分析を行いおおよその施工条件を決定した。

実際の施工では、ホットプレートで予熱後にTiHAPを噴射する方法(Fig. 1, HP法)およびヒータングガンの加熱空気中で加熱しながら噴射する方法(Fig. 2, HG法)で施工を行った。施工後の試料はSEM、EDXで観察しXRDで組成分析した。なおHG法で施工した試料については断面を観察するためにイオンミリングで3kV、30分間断面ミリングした。

HG法でTiHAPを担持したEVA(試料HG)と未加工のEVA(未加工試料)でJIS Z 2801:2010規格(抗菌加工製品-抗菌性試験・抗菌効果)を参考に大腸菌(*Escherichia coli*)による抗菌性能の確認を行った。

### 【結果と考察】

TG-DTAによる熱分析の結果、TiHAPでは800℃、EVAでは300℃で大きな重量減少をしたため、噴射施工を行う際は300℃以下で行う必要があるが、EVAの加熱実験から80℃以上の温度では軟化し、溶融してしまうため、噴射は80℃以下の温度で行った。

HP法で施工したEVA樹脂表面へのTiHAPの担持量を、EVAを熱分解させて求めたところ0.4 mg/cm<sup>2</sup>と非常に少なく、表面をSEM、EDXで観察しても密には担持されていなかった。原因としてTiHAP噴射時の空気によりEVA表面が冷却され、硬化し、TiHAPが表面に担持できなくなったと考えられた。そこでヒータングガンを用いて加熱空気を噴射し、加熱しながら噴射点にTiHAPを噴射するHG法で実験を行った。HP法およびHG法の施工中のEVA表面の温度変化をFig. 3に示す。HP法ではホットプレートで80℃まで加熱すると、EVA表面は70℃になるが、1回目の施工後に約50℃に低下し、

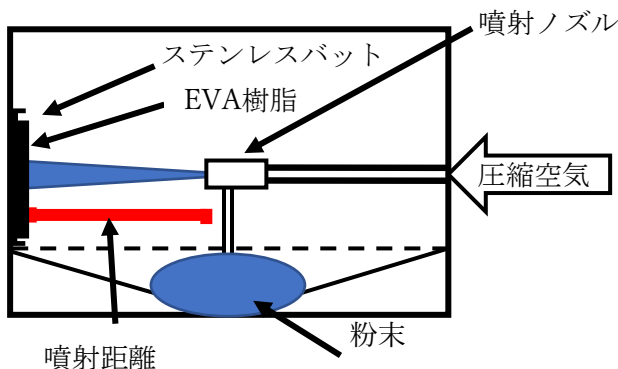


Fig. 1 HP法噴射装置図

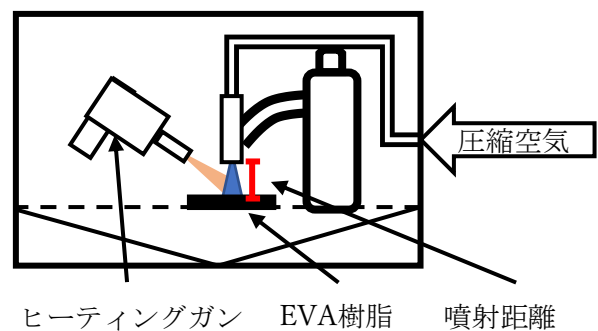


Fig. 2 HG法噴射装置図

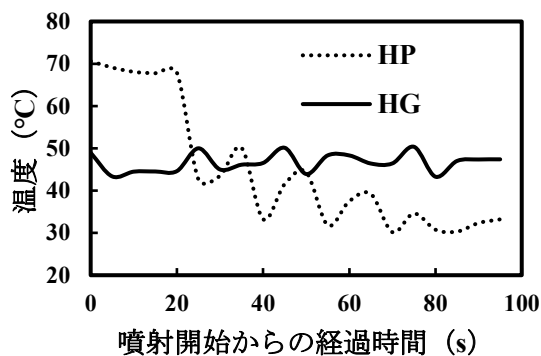


Fig. 3 HP法およびHG法における噴射中のEVA表面の温度変化

その後施工回数を重ねるごとに表面温度は下がり続け、4 回目の施工後には常温に戻っている。この結果から HP 法では同じ条件で連続的に担持することができず、表面が冷却されていくことから担持量も減っていくことが考えられる。一方 HG 法では連続して噴射を行っても EVA 表面の温度を 50 °C 程度に保つことができている。そのため HG 法では同じ条件で連続的に行うことができると考えられる。

HG 法での施工試料について、HP 法と同様に TiHAP の担持量を求めたところ、1.1 mg/cm<sup>2</sup> で HP 法の 4 倍程度に増加できた。

HG 法で施工した試料を SEM で観察したところ、HP 法よりも EVA 表面に TiHAP が密に担持されていることが確認できた。また、HG 法による試料を断面イオンミリングし、SEM、EDX により断面観察をしたところ、TiHAP は表面に付着しているだけではなく、表面から約 200 μm の深さまで埋設されていることが確認できた。これは圧縮空気噴射による EVA 表面の流動に起因するものと考えられる。

HG 法により連続的に噴射施工した試料について抗菌試験を行い、コロニーカウントした。その結果から生菌数を計算した結果を Fig. 4 に示す。通常通り遮光せず紫外線照射もない状態で培養した場合、TiHAP 担持 EVA の生菌数は担持のない試料の約 1/10 となっており、抗菌性能が期待される。しかしこの条件では自然光であるため光触媒反応に必要な紫外線強度が不明であり、また最初の大腸菌培養の際の NB 培地の希釈倍率が 1/500 のところ、1/5 で濃かった。そこで波長 365 nm のブラックライトを使用して紫外線強度を 500 μW/cm<sup>2</sup> に調整し、かつ NB 培地の希釈倍率を JIS 規格と同じ 1/500 にして抗菌試

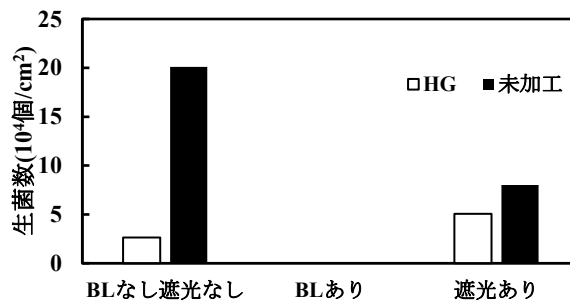


Fig. 4 抗菌試験結果

験を行った。紫外線照射下で培養した場合、TiHAP 担持の有無にかかわらず大腸菌の生菌数は 0 であった。TiHAP が担持されていない未加工の EVA を使用した場合でも大腸菌が死滅したため、この抗菌性は TiHAP の光触媒活性によるものではなく、照射した紫外線に起因すると考えられる。また暗所下では、HG 法の試料では未加工の試料の生菌数の約 0.6 倍でわずかに減少した。

これらの結果から通常の培養では初期の菌数に差があるものの、TiHAP 担持の試料を用いて培養した大腸菌数について遮光の有無による生菌数の差が確認できた。これはインキュベーターの窓から、もしくは扉の開閉時に太陽光由来の紫外線が差し込んでいた可能性が高い。また暗所下でも生菌数に差が生じているが、これは高い吸着性を持つ TiHAP による大腸菌の吸着によるものだと考えられる。

結果として光触媒活性のある TiHAP を EVA 上に担持させ、紫外線を照射することにより生菌数を減らすことができ、抗菌性を有する EVA 樹脂の作製が期待できる。しかしながら、抗菌試験において各条件での実験回数が少ないため再現性に問題が残っている。また担持後の EVA で繰り返し抗菌試験を行い、抗菌性能の繰り返し寿命を確かめるとともに、どの程度の紫外線で効果を発揮するのか知る必要があり、今後も検討が必要である。

#### 【謝辞】

本研究は、有明広域産業技術振興会令和3年度地場産業振興支援研究によりご支援を頂きました。ここに記して感謝の意を表します。