

二酸化チタン光触媒を混入したエピテーゼの耐候性と耐液性

Weather resistance and liquid tolerance in silicone mixed TiO₂ photocatalyst

○高柳壮志*,秋山孝夫*,里見孝**,冨塚謙一**

○Takeshi Takayanagi*, Takao Akiyama*, Takashi Satomi*, Ken-ichi Tomitsuka*

*山形大学

*Yamagata University

キーワード: エピテーゼ(Prosthesis), 光触媒(photocatalyst), 耐候性(*weather resistance*),
耐液性(*solvent resistance*)

連絡先: 〒992-8510 山形県米沢市城南4丁目3-16 山形大学理工学研究科生体センシング機能工学専攻
秋山研究室 高柳壮志, Tel.: 090-4203-3817, E-mail: tnh42177@st.yamagata-u.ac.jp

1. はじめに

近年、二酸化チタンの光触媒作用を利用した研究が行われている。二酸化チタン光触媒は光触媒表面に付着する汚れ、有機物を分解する働きがあり、さまざまな製品に利用されている。そこで、医療具であるエピテーゼの問題を光触媒の作用を利用することで解決できないか考えた。

エピテーゼとは医学用語で、病気や事故で体の表面に欠損が生じた時に、外科的手術を伴うことなく医療用シリコン材を用いて人工的にその部位を復元し補う補綴物のことである。欧米に比べ日本での歴史は浅く、ある特定の人しか必要としないので知名度は低い。

現在、このエピテーゼには長時間使用による色の劣化や汚れ、臭いの付着などの臨床上的の問題がある。この問題を解決し、エピテーゼを今よりも外観を損なわずに長時間使用することができれば、使用者の精神的、経済的負担を軽減することができるのではない

かと考えた。

そこで本研究では、二酸化チタン光触媒を混入したシリコンに対して装着時の外気接触環境である大気暴露試験、体液接触環境である浸漬試験を行い、二酸化チタン光触媒を混入したシリコンに長期使用の影響や効果がどの程度表れるか評価をする。



Fig.1. Prosthesis installation

2. 試験環境

本研究では、Fig.1に示すような額顔面に装着するエピテーゼを想定して試験環境を考える。エピテーゼ装着時の外気接触側を大気暴露試験、口腔内及び体液接触側を浸漬試験で再現する。

3. 大気暴露試験

エピテーゼ装着時の外気接触側環境における大気暴露試験を行う。光触媒の混入率を変えたシリコン4種において、色の劣化の経時的変化を調べることで混入率の違いによる耐候性の変化を評価する。試験方法は日本工業規格(JIS Z 2381)の大気暴露試験方法通則に則って行う。

試験片を屋内、屋外に自然状態で、0,3,6,9,12ヶ月間暴露する。暴露試験において開放大気環境下に暴露した条件を屋外条件、遮へい大気環境下に暴露した条件を屋内条件に分けて比較し評価をした。Fig.2 の大気暴露試験機を設置し、環境因子の測定項目については気温、日照時間、降水量、風速の4つの因子とした。

評価項目は色差と引張応力、伸び率を考え、色差試験を行い、エピテーゼの耐候性を評価する。

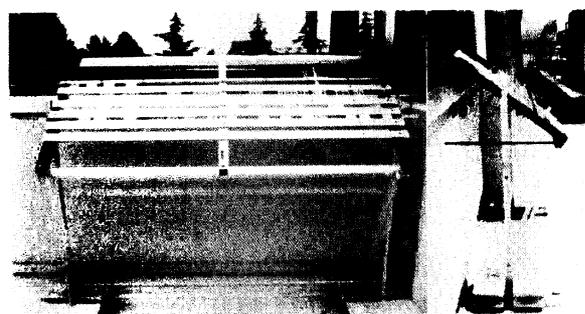


Fig.2 View of the test in the outdoor case

3.1. 暴露試験片について

エピテーゼの材料は、信越シリコン社製シリコン:KE-1310ST、測定色に Factor II 社製 Intrinsic II^R、さらに光触媒には、二酸化チタンにアパタイトをコーティングし汚れを吸着し分解する機能を持たせた太平洋化学産業株式会社製:PHOTOHAP^R 光触媒を使用する。これらとシリコン硬化剤を練和器で均一に混和したものを金型に加圧填入し、約100℃の温度で1時間加温し硬化させ試験片を製作する。色差試験片の形状は縦40mm×横10mm、厚さ3mmの薄板状に成形する。混和する際にシリコンに対し、光触媒を

重量パーセントで0,3,6,9%の割合で添加する。色差試験の測定色には赤、青、黄、白色及び無色の条件で、色差試験用に4個の試験片を用意した。

3.2. 色差試験

試験片を取り外し、表面の汚れをエタノールで軽く拭き取り乾燥させた後に色差測定を行う。基準色となる白色の校正板に対する色差を測定するものとし、一試料について三点計測し平均値を求めた。明度(L*)と色度(a*,b*)を測定し彩度(C*)を求めて、L*とC*によって色差の経時的変化を評価する。評価方法についてはJIS Z 8729「L*a*b*表色系及びL*u*v*表色系による物体色の表示方法」に則ることが可能な部分に関しては極力、それに則ったものとする。測色計はミノルタ製分光測色計CM-2600dを使用し、背景色は黒色、測定条件はTable.1に示す。

Table.1 Testing prerequisite

Evaluation method	L*a*b* color specification system
Processing direct reflection	SCE
Measurement diameter	3 (mm)
Angle of view	10°
UV component	100%
Environment	The room temperature

3.3. 測定結果

混入率別の色素：白、赤、青、黄、無色の明度(brightness)、彩度(chroma)の経時的変化の結果を以下のFig.3~12に示す。図には大気暴露試験での遮へい大気環境下屋内(indoor)、開放大気環境条件を屋外(outdoor)と示す。

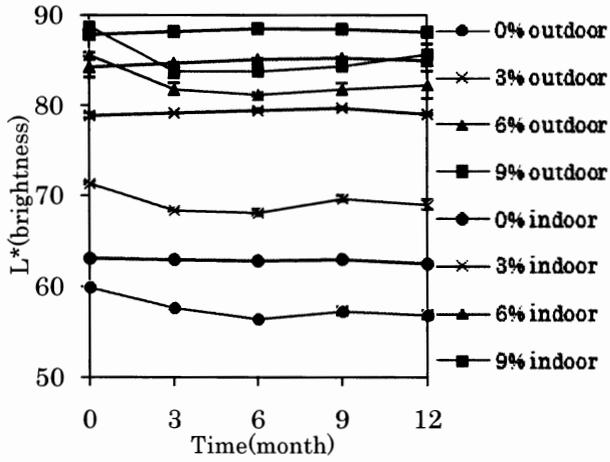


Fig.3 Time change of brightness for 0~9% Mixing rate in white

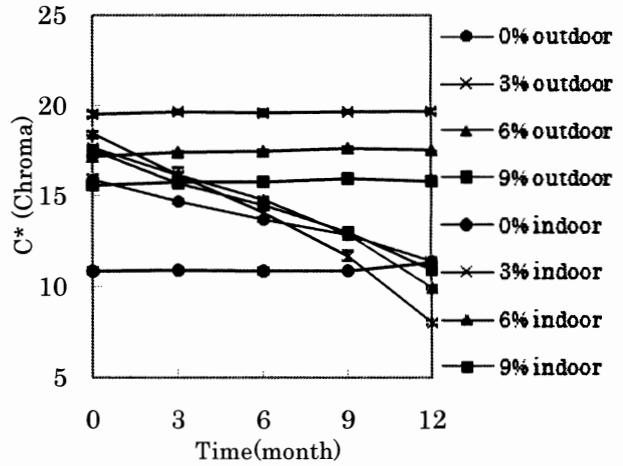


Fig.6 Time change of chroma for 0~9% Mixing rate in red

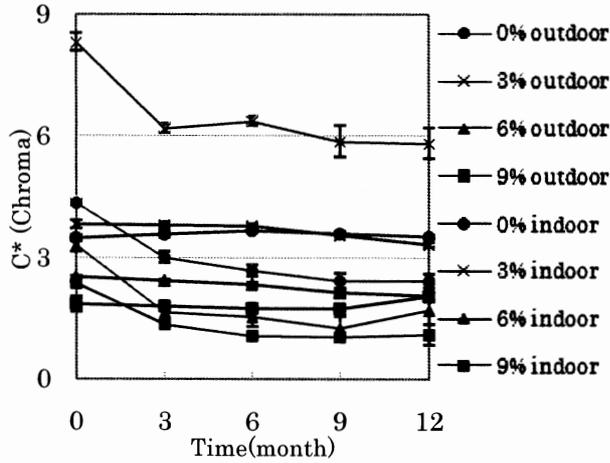


Fig.4 Time change of chroma for 0~9% Mixing rate in white

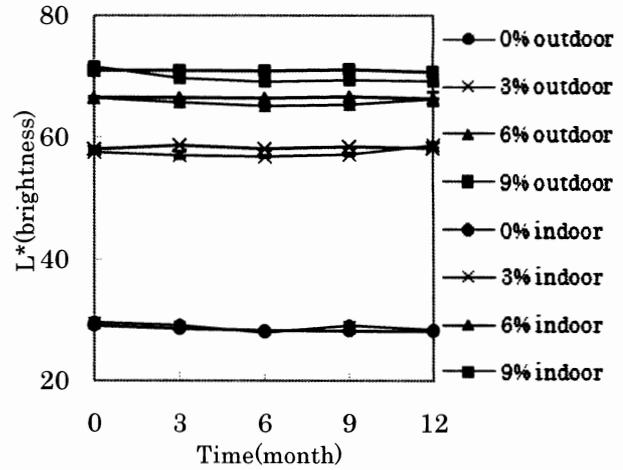


Fig.7 Time change of brightness for 0~9% Mixing rate in blue

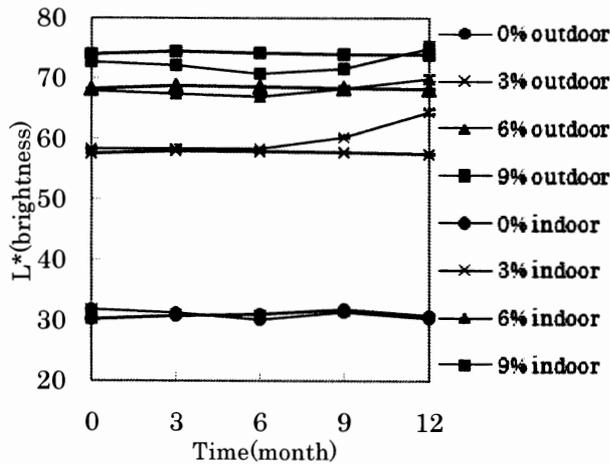


Fig.5 Time change of brightness for 0~9% Mixing rate in red

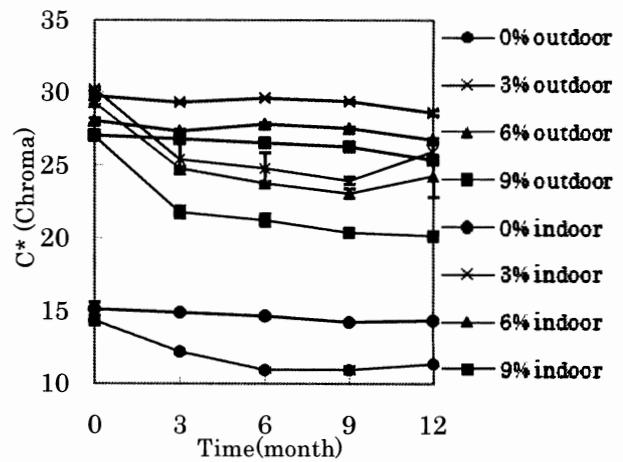


Fig.8 Time change of chroma for 0~9% Mixing rate in blue

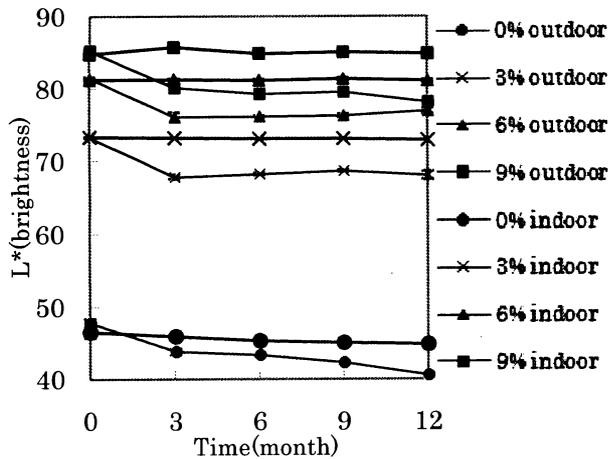


Fig.9 Time change of brightness for 0~9% Mixing rate in yellow

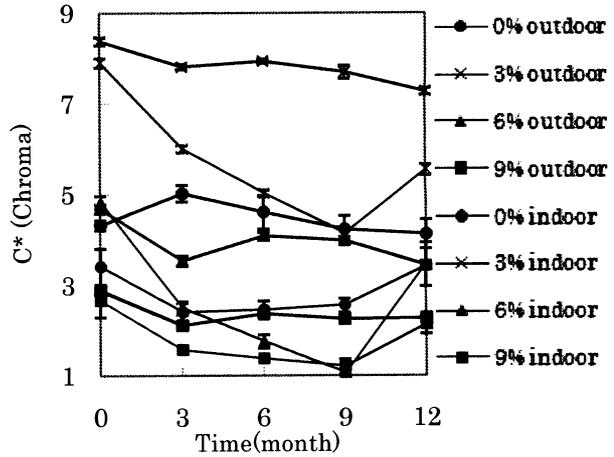


Fig.12 Time change of chroma for 0~9% Mixing rate in colorless

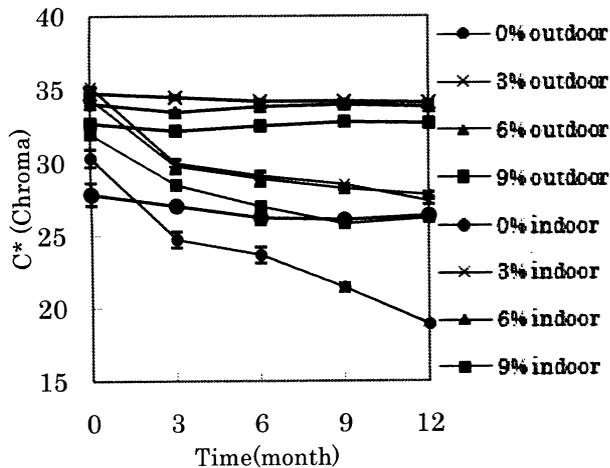


Fig.10 Time change of chroma for 0~9% Mixing rate in yellow

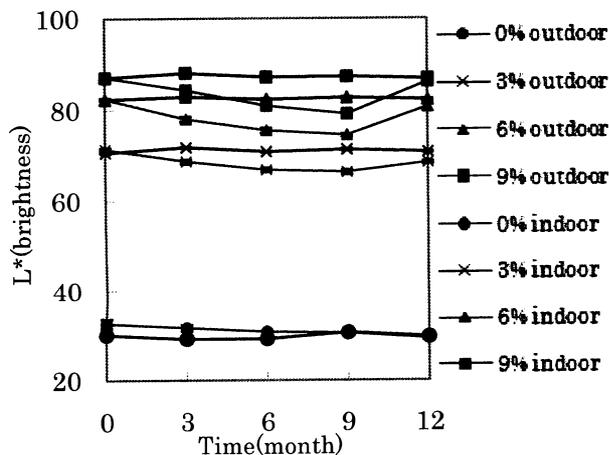


Fig.11 Time change of brightness for 0~9% Mixing rate in colorless

3.4. 考察

二酸化チタン光触媒が白色であるため、混入率によって明度・彩度の初期値が異なる。実験値の差異は統計的手法を用いて判定した。

1, 各グラフにおいて6-12ヶ月付近での明度、彩度が回復する傾向が見られる。二酸化チタン光触媒は紫外線に反応し、分解を促進させる効果を持っている。試験は2007年10月から2008年10月にかけて行い、気象庁のデータと比較すると紫外線量の多い時期と重なる。紫外線量が多いほど光触媒の反応が強い事が見て取れる。しかし、赤、黄色試験片は彩度の低下が収まらず、低下の傾向も光触媒の混入率での違いを見られなかった。このため、赤、黄色における光触媒の色を保つ効果は低いと言える。

2, 屋外条件、屋内条件と分けた結果、屋内では測定値に大きな差異は無かった。このため、屋外暴露における変化が環境因子の影響によるものだと考えられる。鷹股哲也ら⁶⁾のエピテーゼ用シリコンラバーに関する研究より、シリコンの色彩は太陽光線の影響を受けにくいとあるため、汚れの付着が光触媒作用による色の劣化と考えられる。

4. 口腔内環境浸漬試験

エプテーゼ装着時の体液接触側環境における浸漬試験を行う。光触媒の混入率を変えたシリコン4種において、色の劣化の経時変化を調べることで混入率の違いによる耐液性の変化を評価する。試験期間中は日光を遮断した恒温室(暗室内)で安置し、定時に2時間の紫外線を受ける時間を持たせる。液体の温度は36.8度を保つ。浸漬は各種液体に対して試験片の全面を浸漬する全面浸漬試験を行う。試験方法は日本工業規格(JIS K 6258)の加硫ゴム及び熱可塑性ゴム耐液性の求め方中の浸漬試験に則って行う。試験環境は JIS 規格より未硬化及び硬化シリコンゴムの試験方法 JIS K 6249 に沿う。

試験片は各浸漬液に1ヶ月間浸漬し、その間の0,1,4,7,14,21,28日に測定を行う。浸漬液には体液のみを考えた。口腔内の汚れとしてKEY COFFEE、タバコ:ピース(20)、ヤマザワ濃口醤油、Bull-Dog 中濃ソースを選択した。

4.1. 浸漬試験片について

エプテーゼの材料は、前述3.1.と同様のものを使用する。

混和する際にシリコンに対し、光触媒を重量パーセントで0,3,6,9%の割合で添加する。色差試験の測定色には白色を使用し、色差試験用に3個の試験片を用意した。

4.2. 色差試験

前述の大气暴露試験時と同様の試験を行う。

4.3. 試験結果

各浸漬液における光触媒混入率別の色素：白の明度(brightness)、彩度(chroma)の経時変化の結果を以下の Fig.13~20 に示す。図には恒温機での暗室内放置を室内(indoor)、2時間放置条件を屋外(outdoor)と示す。

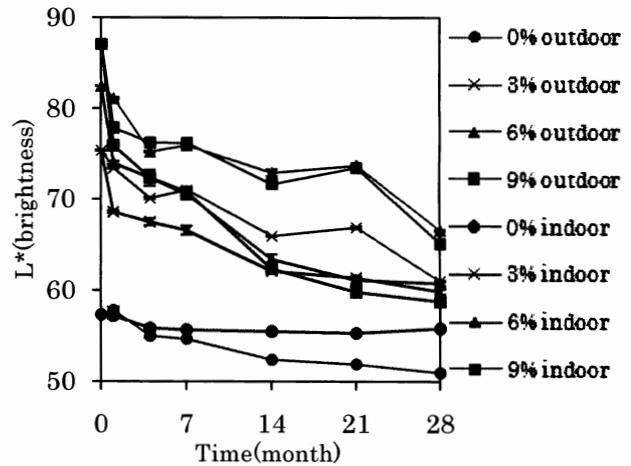


Fig.13 Time change of brightness for 0~9% Mixing rate in KEY COFFEE

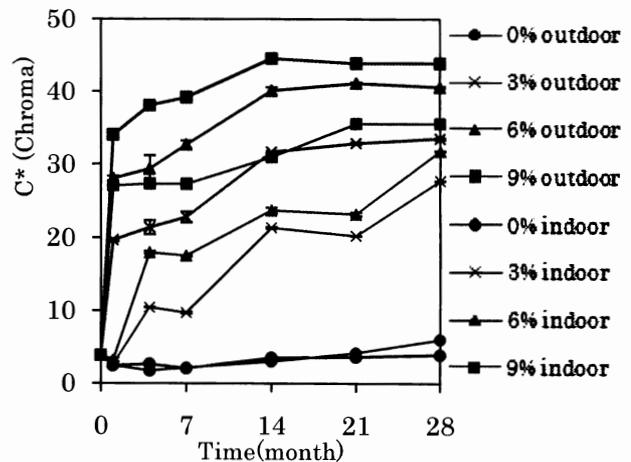


Fig.14 Time change of chroma for 0~9% Mixing rate in KEY COFFEE

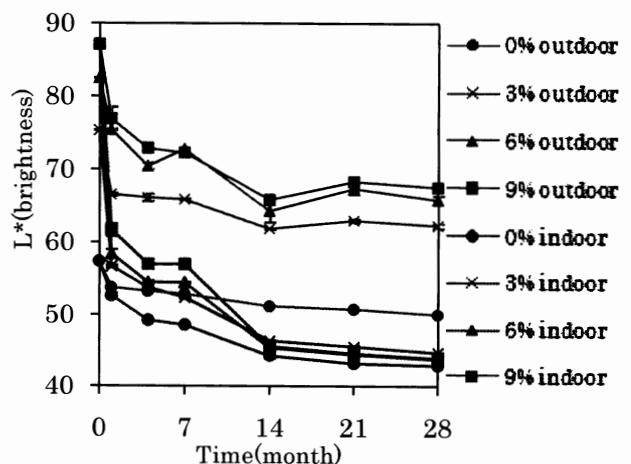


Fig.15 Time change of brightness for 0~9% Mixing rate in Peace(20)

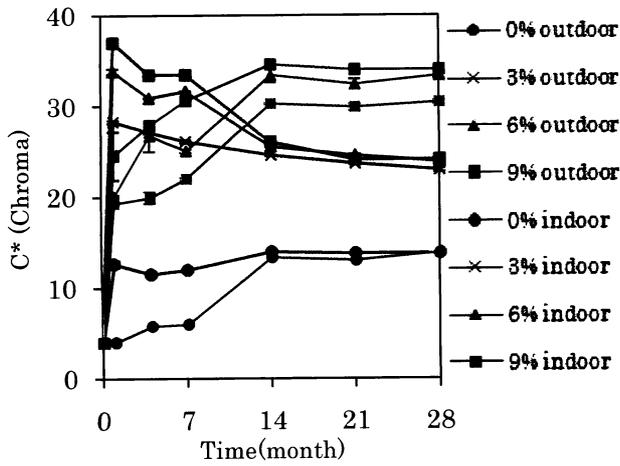


Fig.16 Time change of chroma for 0~9% Mixing rate in Peace(20)

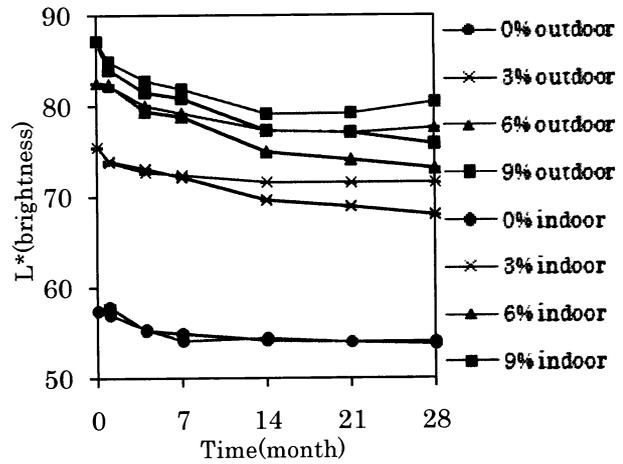


Fig.19 Time change of brightness for 0~9% Mixing rate in Worcester sauce

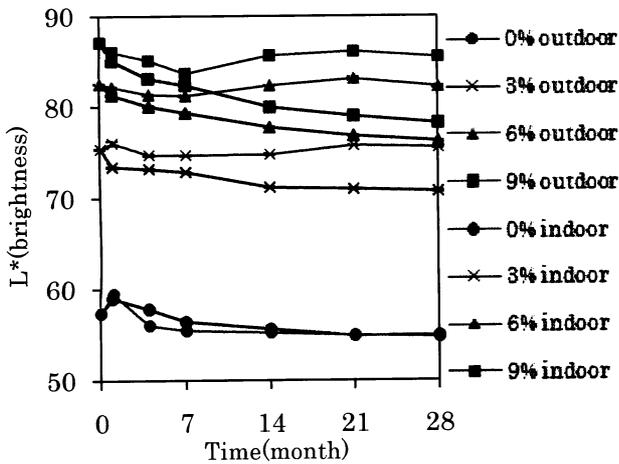


Fig.17 Time change of brightness for 0~9% Mixing rate in soy sauce

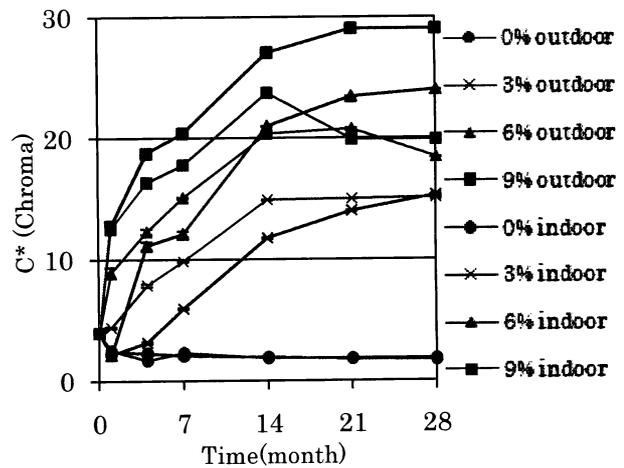


Fig.20 Time change of chroma for 0~9% Mixing rate in Worcester sauce

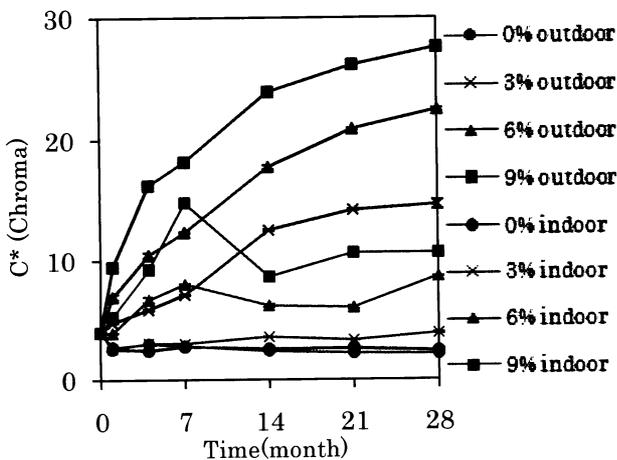


Fig.18 Time change of chroma for 0~9% Mixing rate in Soy sauce

4.4. 考察

全体的に光触媒を混入することで明度、彩度の変化が抑えられている。特に色が強いKEY COFFEE、タバコ:ピース(20)には目視で確認できる差になった。2時間の紫外線照射時間でも効果が得られることが分かる。

一方で、光触媒の混入率が多くなるにつれて色の吸着が強くなっているのがわかる。光触媒の混入率0%の試験片よりも混入率の多い試験片の明度、彩度変化が激しい。これはアパタイトの影響により汚れの吸着が多くなるためである。自浄作用以上の汚れの吸着により洗浄効果が抑えられたためであると

により洗浄効果が抑えられたためであると
考えられる。KEY COFFEE、タバコ:ピース
(20)では明度低下が激しく、色彩が染みのよう
になった。光触媒の効果はあるが、自浄作用
以上の汚れの吸着により洗浄効果が抑えら
れたために染みとなって残ると考えられる。

5. 結言

光触媒混入による自浄作用が見て取れた。
その一方で、光触媒の混入率増加に伴い汚れ
が付きやすいとの結果になった。汚れは付く
が洗浄効果は発揮されているため、過度に使用
しなければ十分な効果が得られると考え
られる。

参考文献

- 1) 伊藤邦雄: 改訂新版シリコーン—その
基礎と応用, アイシーエス株式会社
(1995)
- 2) 野坂芳雄, 野坂篤子: 入門光触媒, 東京
図書株式会社 (2004)
- 3) 橋本和仁: 光触媒応用技術, 東京図書
株式会社 (2007)
- 4) 須賀長一: 耐候光と色彩, 須賀試験機株
式会社 (1988)
- 5) 色を読む話, コニカミノルタセンシン
グ株式会社
- 6) T. TAKAMATA, MOORE B. Keith
Chalian Varoujan A.: An Evaluation
Color Changes of silicone Maxillofacial
Materials after Exposure to Sunlight,
Dental materials journal 8(2), 260-270,
288-289, 19891225
- 7) 気象庁ホームページ, 推定紫外線量月
別値グラフ