

令和 2 年 6 月 29 日現在

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K11777

研究課題名(和文) SiC繊維強化型歯科用高分子複合材料の開発

研究課題名(英文) Development of the SiC fiber reinforced resin composite

研究代表者

青柳 裕仁 (AOYAGI, Yujin)

新潟大学・医歯学系・助教

研究者番号：30460140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究で明らかになったことは、1)炭化ケイ素(SiC)繊維にシランカップリング処理が可能であること、2)市販のシランカップリング処理剤が使用できること、3)SiC繊維およびSiC朱子織シートを強化材として用いることで歯科用高分子材料の機械的強度が向上することである。

1)に関しては、SiC繊維が歯科用高分子材料と強固に化学結合をすることにより、高靱性かつ高耐久性の複合材料が開発できること、2)に関しては、煩雑な処理が簡単かつ短時間ででき、さらにチェアサイドで使用できることから臨床応用が可能であること、3)に関しては、状況に応じて使い分けが可能であることを示唆している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今般の貴金属の価格高騰により、歯科治療で多く使われている金銀パラジウム合金に変わる新規材料の開発が急務であり、工業界で用いられている炭化ケイ素(SiC)繊維強化型歯科用高分子複合材料の開発が本研究の目的である。

本研究で明らかになったことは、SiC繊維にシランカップリング処理が可能であること、市販のシランカップリング処理剤が使用できること、SiC繊維を強化材として用いることで歯科用高分子材料の機械的強度が向上することであり、これらの結果は今後、入れ歯(義歯)修理および補強材への応用、顎顔面欠損補綴用材料への応用や自動車および航空・宇宙工業界での車体および船体用複合材料の開発等が期待される。

研究成果の概要(英文)：The research results of this study were 1) silicon carbide (SiC) fiber could silanized, 2) commercially available silane coupling agents could silanized the SiC fiber and 3) SiC fibers reinforced the mechanical properties of the dental resin composite.

These results suggested that SiC fiber reinforced resin composite would give the prosthetic materials for high toughness, high durability, easy to treat at chairside in short time and could use in clinic, and widely used for resin composite materials.

研究分野：歯科理工学

キーワード：炭化珪素繊維 シランカップリング処理 機械的強度 繊維強化 コンポジットレジン アクリルレジン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 歯科臨床に適用される複合材を開発するに当たり、生体安全性、機械的強度、耐久性、加工性、経済性の他に、審美的、金属アレルギー、CT や MRI 検査時のアーチファクトなどの問題をクリアにしなければならない。

金属材料は、経済性の問題に対応できていない。例えば、金銀パラジウム合金は保険適用の材料であるが、成分に Au および Pd を含むため、価格が時価のため安定せず、かつ、国家財政を圧迫する原因となっている。また、審美的観点から、天然歯に近い色調を有する材料を用いた治療への要望が非常に高い。さらには、掌蹠膿疱症や口腔扁平苔癬の原因の一つに金属アレルギーの問題が挙げられている。皮膚科で金属アレルギーと診断された患者の口腔内にアレルギー(に該当する金属元素)を含有する補綴物が存在した場合、除去後にアレルギーを含まない材料で再補綴が必要となる。また、X線不透過性が高い材料もしくは磁性体を成分に含む材料が口腔内に存在した場合、検査時にアーチファクトが生じ、画像診断の妨げになることが広く知られている。

セラミックス材料は、金属アレルギーはなく、金属材料に代わる材料として注目されている。しかし、セラミックス材料の大きな問題点は、機械的強度、加工性と経済性である。セラミックス材料は基本的に脆性材料であるため、衝撃や引張応力に弱い。また、セラミックス製の補綴物を作製するには基本的に高温での焼結操作が必要であり、この操作の問題点は、焼結時の体積収縮が 20 vol%以上生じること(寸法安定性の問題)、および、焼成温度が高くなるほど設備投資および維持の費用が高くなること(上げられる。CAD/CAM 冠に代表されるセラミックスの切削加工は、セラミックス材料の耐摩耗性が高いことから、加工が困難なので、半焼結体のブロックを加工した後、焼成を行うなどの手間がかかる。さらには、脆性材料であることから、加工時の切削器具の回転数や送り速度が不適切な場合、チッピングが生じることもある。

歯科用高分子材料は、セラミックス材料とともに金属材料に代わる材料として注目されているが、生体安全性、機械的強度と耐久性に問題がある。歯科のレジン材料の多くはメチルメタクリレート(MMA)もしくはその誘導体で、メタクリロイル基が存在する。MMA は構造体としてカルボキシ基が存在することから吸水性を有するため、審美的や機械的強度などの問題が避けては通れない。しかしながら、MMA は共重合が可能であることから、他のモノマーとの組み合わせで、疎水性を付与することや強度を向上させることが可能である。さらには、メタクリロイル基を有するモノマーの他の分子末端に被着材に化学結合可能な基を導入することにより化学的接着が可能となる利点がある。本研究では新規の複合材を創製するに当たりこの利点に注目した。

(2) レジンを媒体とした複合材を作製するに当たり重要なことは、1) 添加する材料の強度、2) 添加する材料との接着が挙げられる。特に2)に関しては、機械的強度のみならず耐久性にも大きく関与するため、安全性の観点から口腔内で使用できる(使用実績のある)表面改質剤が非常に好ましい。近年、工業界では SiC 繊維の開発に成功している。SiC は砥粒(カーボラウンド)として歯科において使用実績があるので強化材として着目した。

この SiC 繊維の特徴は、1) 高靱性を有する、2) 高弾性率を有する、3) 耐熱性を有する、4) 低熱膨張性を有する、5) 化学的安定性を有する、6) 高熱伝導性を有する等が挙げられ、すでに原子力分野および宇宙航空分野での応用が始まっている。また、SiC 繊維は種々のフィラメント径および形態への加工性は自由であり、加工には問題ない。しかもその弾性率が 200 GPa 以上と Co-Cr 合金以上であり、一部の SiC 繊維には酸素が 10 mass%含有されていることから、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(-MPTS)を用いた表面改質(シランカップリング処理)が可能であれば、高靱性かつ高耐久性の複合材料が期待できる。実際に申請者らはこの仮説を元に研究を行い、シランカップリング処理が可能であることを突き止めた。

(3) 申請者は、歯科用コーンビーム CT における指標となる骨密度測定において金属由来によるアーチファクトをいかに軽減するかを検討した(学術研究助成基金助成金若手研究(B)平成 23~24 年度)研究を通じ、コンポジットレジンの調製に関しては実績があるため、SiC 繊維強化型コンポジットレジンの開発にほとんど障害はなく、実際に予備実験において作製技術を確認していることから、本研究の遂行に問題はないと考えている。

### 2. 研究の目的

(1) 今般の貴金属の価格高騰により、歯科治療で多く使われている金銀パラジウム合金に変わる新規材料の開発が急務である。金属の代替材料としてジルコニアやガラス繊維強化型コンポジットレジンの臨床応用が行われているが機械的強度、耐久性、加工性、経済性などの問題がある。近年、高靱性と高弾性率および耐熱性、耐酸化性と化学的安定性に優れる炭化ケイ素(SiC)繊維が開発され、これらの問題点が解決される可能性が見いだされた。そこで、この繊維を応用して、生体にやさしい新しい歯科材料、しかも従来のコンポジットレジンの特性を超える新しい複合材料の試作を提案する。すなわち、SiC 繊維強化型歯科高分子複合材料を開発することが本研究の目的である。

### 3. 研究の方法

## (1) 材料

マトリックスレジン：主成分がウレタンジメタクリレート (UDMA) および希釈剤としてトリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA) を用い (UDMA : TEGDMA = 70 mass% : 30 mass%)、光増感剤としてカンファーキノン、重合促進剤として N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート (DMAEMA) を添加した光重合型マトリックスレジンを試作 SiC 繊維強化型コンポジットレジン用に調製した。機械的強度を考慮すると、アクリルレジン (MMA) では機械的強度が低いため、上記コンポジットレジンに供するベースモノマーを採用した。なお、試作 SiC 朱子織シート強化型床用レジンのベースには市販のアクリルレジンを用いた。

SiC 繊維：既に予備実験で用いている市販の SiC 繊維および SiC 朱子織シート (両者共に直径約 13  $\mu\text{m}$ 、酸素含有量 10 mass%) を実験に供した。実験に際し、サイジング剤のポリビニルアルコールを除去するため、100 の温水で 3 回洗浄した。なお、SiC 繊維は 500 本で 1 束としてサイジングされており、先行研究より SiC 繊維強化型コンポジットレジンでの SiC 繊維埋入量は 1500 本 (約 4 vol%) で統一している。また、一般的に朱子織は平織と比較し曲面に適合することから、床用レジンの繊維強化材として用いた。実験に際し、SiC 朱子織シートは試験片に対し 1 枚埋入している。

シランカップリング処理：主に市販の  $\gamma$ -MPTS を用いて行った。また、市販されている歯科用シランカップリング処理剤も用いた。溶媒はエタノールと純水が体積比で 70:30 となるように調整したのを使用し、溶質には  $\gamma$ -MPTS を使用した。溶媒に対して  $\gamma$ -MPTS 含有量が 0.5、1.0、2.0、4.0 および 8.0 mass% になるように調製しこれらをシランカップリング処理剤とした。なお、調整時の pH が 4.2 になるように酢酸を使用した。SiC 繊維に対し風乾法および加熱法の 2 種類のシランカップリング処理法を試みた。風乾法は、シランカップリング処理剤に SiC 繊維を 1 時間浸漬後、大気中で 2 週間風乾する方法で、加熱法は SiC 繊維にシランカップリング処理剤を滴下後、電気炉内で 100 30 分係留する方法である。市販のシランカップリング処理剤に関してはメーカー指示に従って SiC 繊維に対してシランカップリング処理をした。

以上の材料を用い、試作 SiC 繊維強化型コンポジットレジンおよび SiC 朱子織シート強化型床用レジンを作製した。

## (2) 測定方法

FTIR 分析：SiC 繊維に対し、適切なシランカップリング処理が行われたかは、事前の  $\gamma$ -MPTS の被表面積に対する濃度計算および FTIR 分析にて検討した。シランカップリング処理を行った SiC 繊維に対し、FTIR 分析を行い、Si-O 結合のピークを確認した。

機械的強度の測定：万能試験機を用いて 3 点曲げ試験を試作 SiC 繊維強化型コンポジットレジンでは ISO4049:2009 に、試作 SiC 朱子織シート強化型床用レジンでは ISO20795-1 に基づき行った。

破断面の評価：シランカップリングの効果の可否に関し、破断様相の観察を SEM 画像で確認を行った。

## 4. 研究成果

研究成果に関して、当初より予定されていた SiC 繊維強化型コンポジットレジンの開発および追加された SiC 朱子織シート強化型床用レジンの開発について報告する。

### (1) SiC 繊維強化型コンポジットレジンの開発

#### 適切なシランカップリング処理条件

研究結果を図 1 に示す。同アルファベット間では有意差は認められない。本研究より、曲げ強さおよび弾性係数において 1.0 mass%  $\gamma$ -MPTS 含有シランカップリング処理剤を用い風乾法でシランカップリング処理したものが有意に大きかった。また、風乾法で 4.0 および 8.0 mass%  $\gamma$ -MPTS 含有シランカップリング処理剤と 1.0 mass%  $\gamma$ -MPTS 含有シランカップリング処理剤とでの SiC 繊維強化型コンポジットレジンの機械的強度を比較したが、1.0 mass%  $\gamma$ -MPTS 含有シランカップリング処理剤を用いたものが有意に大きかった。

FTIR 分析では、1.0 mass%  $\gamma$ -MPTS 含有シランカップリング処理剤において Si-O-CH<sub>3</sub> (1087  $\text{cm}^{-1}$ ) および Si-O-Si (815  $\text{cm}^{-1}$ ) の赤外吸収スペクトルが確認された。

破断面観察では、1.0 mass%  $\gamma$ -MPTS 含有シランカップリング処理剤において顕著なマトリックスレジン-SiC 繊維間の接着像を確認した。

#### 市販のシランカップリング処理剤に関して

国内外で市販されている 3 種類のシランカップリング処理剤に関して検証した。これらのシランカップリング処理剤を用いた SiC 繊維強化型コンポジットレジンと 1.0 mass%  $\gamma$ -MPTS 含有シランカップリング処理剤を用い風乾法でシランカップリング処理したものの曲げ強度および弾性係数を測定したが、全ての条件間で有意差はなかった。また、FTIR 分析および破断面観察において、いずれの市販のシランカップリング処理剤を用いても 1.0 mass%  $\gamma$ -MPTS 含有シランカップリング処理剤を用い風乾法でシランカップリング処理したものと同様の結果が得られた。

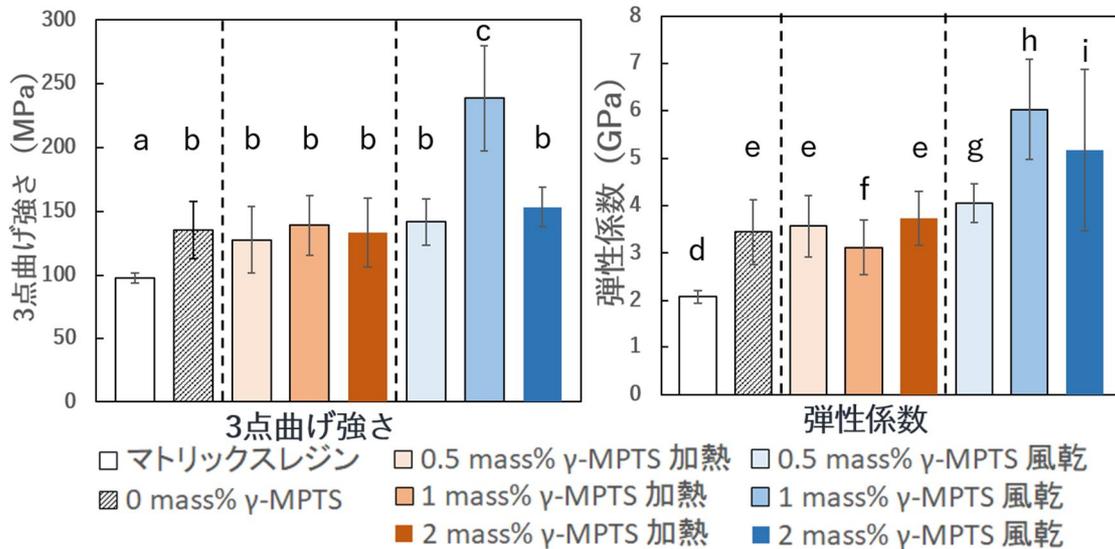


図1 SiC繊維強化型コンポジットレジンの機械的強度

(2) SiC 朱子織シート強化型床用レジンの開発

SiC 繊維強化型床用レジンとの機械的強度の比較

市販の床用アクリルレジンに SiC 繊維を埋入したものと SiC 朱子織シートを埋入したものとで機械的強度について検証した。なお、本研究においてシランカップリング処理はしていない。本研究より、曲げ強さおよび弾性係数において SiC 繊維を埋入したものが有意に大きく、また、床用アクリルレジンのみのものが有意に小さかった。

シランカップリング処理の効果

研究結果を図 2 に示す。なお、本研究では、上記の研究結果をもとに市販のシランカップリ

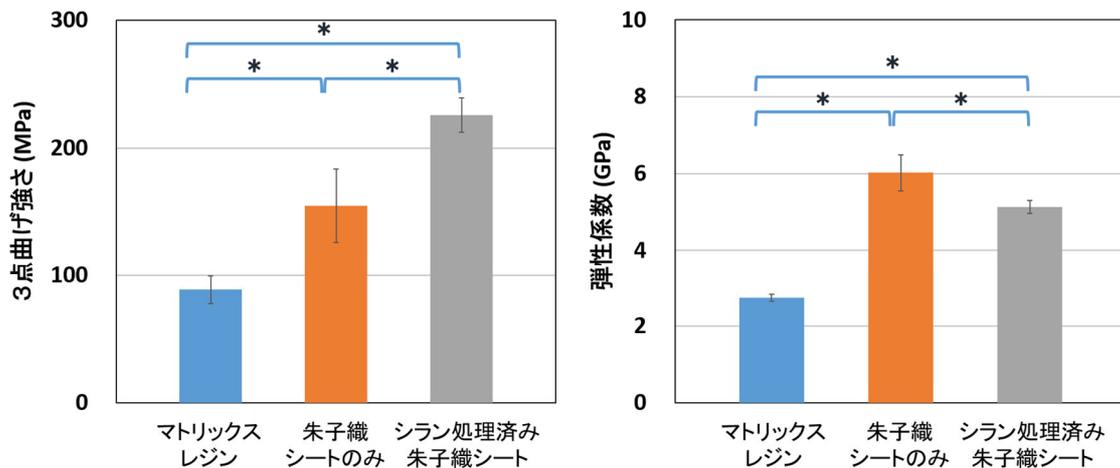


図2 SiC朱子織シート強化型床用レジンにおけるシランカップリング処理が機械的強度におよぼす影響

ング処理剤を用いてシランカップリング処理をした。曲げ強さに関しては、シランカップリング処理をした SiC 朱子織シートを埋入したものが有意に大きかったが、弾性係数に関してはシランカップリング処理をしていないものが有意に大きかった。

破断面観察では、シランカップリング処理をしたものにおいて顕著なマトリックスレジン-SiC 繊維間の接着像を確認した。

(3) 研究総括

以上の結果より、本研究の主な成果として今後以下の開発および発展に寄与すると考えられる。

- SiC 繊維強化型コンポジットレジンに関しては、
  - 高靱性かつ高耐久性の繊維強化型レジンコアへの応用
  - 義歯修理への応用
  - 義歯補強材への応用
- SiC 朱子織シート強化型床用レジン
  - ノンメタルデンチャーへの応用
  - 義歯修理への応用
  - 義歯補強材への応用

顎顔面欠損補綴用材料への応用

自動車および航空・宇宙工業界での車体および船体などの開発  
得られた成果の国内外における位置づけおよびインパクトとしては、

SiC 繊維にシランカップリング処理が可能であることを検証した。

SiC 繊維および SiC 朱子織シートによる複合化により、歯科用高分子材料の  
強度向上を検証した。

SiC 繊維および SiC 朱子織シートを強化材として、歯科で初めて検証した。

ことにより、歯科界において、国内外で独創性に富む世界で唯一の研究であることが挙げられる。

なお、今後の研究の展望としては、SiC 朱子織シートの特性を生かし、フェイスガード材料の開発、顎顔面欠損補綴用材料の開発および自動車および航空・宇宙工業界での車体および船体用複合材料の開発に注力する予定である。

<引用文献>

青柳 裕仁、高 昇将、岡田 直人、Mubarak Suliman、魚島 勝美、SiC 繊維のシラン処理  
について、平成 27 年度日本補綴歯科学会関越支部総会・学術大会プログラム・抄録集、2016、  
20

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

|  |                 |
|--|-----------------|
| 1. 著者名<br>Norimasa Taka, Yujin Aoyagi, Seigo Okawa, Katsumi Uoshima                                | 4. 巻<br>8       |
| 2. 論文標題<br>Effects of Silanization Conditions on Flexural Properties of Sic Fiber-Reinforced Resin | 5. 発行年<br>2018年 |
| 3. 雑誌名<br>Dentistry  | 6. 最初と最後の頁<br>- |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.4172/2161-1122.1000524   | 査読の有無<br>有      |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスとしている（また、その予定である）  | 国際共著<br>該当する    |

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 3件/うち国際学会 5件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yujin Aoyagi, Tatsuya Kimura, Seigo Okawa, Katsumi Uoshima                                      |
| 2. 発表標題<br>Flexural Strength of SiC Fiber Reinforced Resin Composite                                       |
| 3. 学会等名<br>4th Meeting of the International Association for Dental Research Asia-Pacific Region 2019（国際学会） |
| 4. 発表年<br>2019年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yujin Aoyagi, Norimasa Taka, Seigo Okawa, Katsumi Uoshima   |
| 2. 発表標題<br>Mechanical properties of SiC sheet reinforced acrylic resin |
| 3. 学会等名<br>IADR（国際学会）  |
| 4. 発表年<br>2018年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Norimasa Taka, Yujin Aoyagi, Seigo Okawa, Katsumi Uoshima     |
| 2. 発表標題<br>Mechanical Properties of SiC-fiber Reinforced Composite Resin |
| 3. 学会等名<br>IADR（国際学会）  |
| 4. 発表年<br>2018年  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Taka N., Aoyagi Y., Uoshima K.   |
| 2. 発表標題<br>Effect of silanization using commercial silane coupling agent for SiC fiber on mechanical properties of SiC fiber reinforced resin |
| 3. 学会等名<br>International Symposium on Development of human Resources in Practical Oral Health and Treatment (招待講演) (国際学会)                     |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>高 昇将, 青柳裕仁, 木村龍弥, 大川成剛, 魚島勝美 |
| 2. 発表標題<br>SiC纖維強化型コンポジットレジンについて        |
| 3. 学会等名<br>日本歯科理工学会中部支部会 (招待講演)         |
| 4. 発表年<br>2018年                         |

|                                 |
|---------------------------------|
| 1. 発表者名<br>青柳 裕仁                |
| 2. 発表標題<br>SiC 纖維 アクリル複合体の機械的強度 |
| 3. 学会等名<br>一般社団法人 日本歯科理工学会      |
| 4. 発表年<br>2017年                 |

|                                     |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>高 昇将, 青柳裕仁, 木村龍弥, 大川成剛   |
| 2. 発表標題<br>SiC 纖維強化型コンポジットレジンの機械的性質 |
| 3. 学会等名<br>一般社団法人 日本歯科理工学会          |
| 4. 発表年<br>2017年                     |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Taka N., Aoyagi Y., Uoshima K.   |
| 2. 発表標題<br>Effect of silanization on mechanical properties of experimental SiC fiber reinforced composite resin           |
| 3. 学会等名<br>International Symposium on Development of human Resources in Practical Oral Health and Treatment (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年<br>2017年   |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>高 昇将, 青柳裕仁, 魚島勝美                        |
| 2. 発表標題<br>SiC繊維に対するシラン処理がSiC繊維強化型レジンの機械的性質におよぼす影響 |
| 3. 学会等名<br>新潟歯学会                                   |
| 4. 発表年<br>2018年                                    |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|           | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                    | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)            | 備考 |
|-----------|--|----------------------------------|----|
| 研究<br>分担者 | 大川 成剛<br><br>(OKAWA Seigo)<br><br>(80143791) | 新潟大学・医歯学系・准教授<br><br><br>(13101) |    |