

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 7 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：17K11776

研究課題名(和文)無機有機融合体による機能的歯科材料の創製とその表面特性

研究課題名(英文)Formation of functional dental materials by inorganic-organic fusion and their surface properties

研究代表者

大川 成剛 (OKAWA, SEIGO)

新潟大学・医歯学系・准教授

研究者番号：80143791

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：次世代型の生体材料として期待されるポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、その炭素繊維強化体(CPEEK)とガラス繊維強化体(GPEEK)およびPEEKとハイドロキシアパタイトとの無機有機融合体(HAPEEK)を創製し、種々の表面改質がメチルメタアクリレート(MMA)系レジンとの接着強さにおよぼす影響について検討した。その結果、紫外線(UV)光重合開始剤を含むMMAを接着表面に塗布しUV光を照射する改質により、PEEK基材とMMAがグラフト重合し、強固な接着強さが得られた。この新しい表面改質は、PEEKおよびその強化体に強固な接着性を付与し、生体材料として広範囲に利用する一助となる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PEEKとその無機有機融合体に接着特性を付与させる新しい表面改質法を開発したことで、これらの材料を生体材料として広範囲に応用する可能性および金属アレルギーを回避できる点において学術的意義がある。また、近年歯科界に急速に普及しているCAD/CAMにこれらの材料が適用でき、生体にやさしく、精度に優れた歯科補綴物や骨代替材インプラント等の製作が可能となるので、その経済的なメリットが期待できる。また、これらの材料は、画像診断検査時におけるアーチファクトが生じにくいことも大きな利点である。PEEKの無機有機融合体に付与された接着特性により、生体材料の他に医療用デバイスに応用することも可能となる。

研究成果の概要(英文)：Poly(ether ether ketone) is expected for a future biomaterial. We investigated that the effect of modification of surfaces of PEEK, carbon fiber reinforced PEEK (CPEEK), glass fiber reinforced PEEK (GPEEK), and hydroxyapatite reinforced PEEK (HAPEEK) on adhesive properties. Pre-polymerization of methylmethacrylate (MMA) with UV initiator were used for surface modification. A MMA with UV initiator was coated at an adhesive area with a brush, and the area was irradiated with UV light with wavelength of 365 nm for 20 s. The bonding strength of PEEK increased to 20.1 MPa. Graft polymerization reaction will be carried out on the substrate. These results showed that the modification of pre-polymerization was suitable to increase to the bonding strength to PEEK. This new surface modification, which provided high adhesive properties to the PEEK and its compounds, is of some help for widely applications of PEEKs.

研究分野：歯科理工学

キーワード：接着 表面改質 PEEK UV光重合開始剤 接着強さ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

複雑な形状を容易に加工する方法として CAD/CAM (コンピューターで設計し加工すること) が着目されている。歯科領域においては鋳造に代わる新しい加工方法として歯科用 CAD/CAM システムが導入され、歯科補綴物の製作がおこなわれている。そのシステムで使用される主な材料は、従来から用いられている高分子材料と金属材料およびセラミックス材料である。ただ、それぞれの材料特性によって製作する歯科補綴物に限界があるが、加工特性などの観点からは、高分子材料が CAD/CAM 用材料に適している。そのため、歯科用 CAD/CAM システムでは高分子材料の加工が多い。

最近、新しい高分子材料のポリエーテルエーテルケトン(PEEK)が生体材料として注目されている。PEEK は医療機器の生物学的評価(ISO10993, USP Class VI)において生体親和性に優れることが確認されている。さらに化学的および機械的特性(機械的強度、耐疲労性、耐衝撃性と耐クリープ性など)は、他の高分子材料よりも優れている。そのため整形外科領域では椎骨の代替として、またヒップジョイントとしても使用されている。従来から、骨の代替材料としては、金属材料が多く用いられている。金属材料は機械的特性に優れるが耐食性に問題があり、今日では耐食性に優れるチタン合金が使用されている。ただ、合金の弾性係数が骨のそれよりも大きいので骨吸収が起こりやすいという欠点がある。いわゆる応力遮蔽効果といわれている現象が起こりやすい。ところが、PEEK の弾性係数は骨のそれよりも小さいので、応力遮蔽効果は起こりにくい。

このように優れた特性を持つ PEEK 材料は、歯科領域ではまだ広く応用されていない。それは PEEK の色調が歯科の審美的基準に合致しないことと、接着性に問題があるからである。なかでも PEEK の接着性に関する問題が解決できると、同時に審美性の欠点も解決される。これらの問題が解決されると、さらに歯科用インプラントや歯科用 CAD/CAM の切削ブロック材料に応用できる。生体親和性や機械的特性に優れる PEEK を歯科材料として広く応用するための基盤として、骨の物性に近い PEEK に接着性を付与する表面改質について検討する必要がある。そこでさらに機械的特性を向上させた繊維複合化 PEEK 材料について着目し、種々の表面改質が接着特性におよぼす効果について検討する。

2. 研究の目的

本研究の目的は、無機有機融合体の創製とその表面改質が接着強さにおよぼす影響について検討することである。

(1) 無機有機融合体の創製

PEEK は生体親和性に優れており生体材料として応用されている。ただ、骨と比べ機械的特性がやや劣ることが指摘されている。この欠点を解決することと PEEK の骨誘導能を向上させるために PEEK と炭素繊維との融合体(この融合体を CPEEK という)および PEEK とハイドロキシアパタイトとの融合体(この融合体を HAPEEK という)を試作し、それらの機械的特性について検討する。

(2) 表面改質と接着強さ; PEEK およびその繊維複合体の表面改質が接着強さにおよぼす影響について検討する。

ヘリウム大気圧プラズマ(PL)と波長 172 nm の紫外線(UV)光による表面改質

化学修飾; ヒドリド錯体による表面改質

UV 光重合開始剤を含む MMA の前重合による接着強化表面改質

3. 研究の方法

研究の方法を(1) 無機有機融合体の創製、(2) 表面改質と接着強さについて分けて記述する。

(1) 無機有機融合体の創製

ステンレス製の加圧溶融装置(内径 10 mm, 圧力 1.5 MPa, 最高溶融温度 500)を試作した。装置は加圧容器、シリンダーと油圧加圧装置および加圧容器を加熱するヒーターから成る。PEEK(ケトロン 1000 PEEK)のペレットと炭素繊維またはハイドロキシアパタイトの粉末とを混合し、加圧容器に填入した。次に種々の溶融温度にて CPEEK と HAPEEK をそれぞれ作製した。炭素繊維またはハイドロキシアパタイトの粉末の含有量は約 10 vol/%とした。試作した無機有機融合体から精密切断機を用いて 4 × 2 × 20 mm の試験片を切り出し、#500 SiC 耐水研磨紙を用いて流水下で研磨した。研磨後、37±1 の蒸留水中に一昼夜浸漬し、万能試験機を用いて曲げ強さを求めた。また、電子線マイクロアナライザー(EPMA)により破断面の二次電子(SE)像を観察した。

(2) 表面改質と接着強さ

試料: 直径 10 mm, 高さ約 5 mm の円柱状の PEEK, CPEEK と PEEK とガラス繊維との複合体(GPEEK という)を試料とした。試料の半数を円柱状の試料端面が表に出るようにサーマル樹脂で包埋し、試料表面を#1,000 SiC 耐水ペーパーを用いて流水下で研磨した。また、残

り半数の円柱状試料の片端面も同様に研磨し、これを被着体とした。研磨後、両者を蒸留水中で 20 分間超音波洗浄した。洗浄後、自然乾燥させた。

表面改質：ヘリウム大気圧プラズマ(PL)と波長 172 nm の紫外線(UV)光による表面改質、化学修飾；ヒドリド錯体による表面改質、UV 光重合開始剤を含む MMA の前重合による接着強化表面改質

接着操作：それぞれの表面改質後、接着面積を直径 6 mm とし MMA 系歯科用接着剤 (Super-Bond C&B)を用いて、PEEK 被着体を接着させた。接着後、約 1 h 大気中に放置し、その後 37±1 °C 水中に 24 h 浸漬し接着強さ試験に供した。

接着強さ試験：万能試験機を用いてクロスヘッドスピード 1.0 mm/min にて、圧縮せん断接着強さ試験をおこなった。

破面観察：EPMA により、接着強さ試験後の破面の SE 像を観察した。

表面分析：高速フーリエ変換赤外線分光(FIR)および光電子分光分析(XPS)にて分析した。

統計処理：接着強さに対して一元配置分散分析、の表面改質では UV 光重合開始剤と濃度に対して二元配置分散分析をおこない、多重比較検定には、Tukey's test ($\alpha = 0.05$)を用いて有意差検定をおこなった。

4. 研究成果

(1) 無機有機融合体の創製

溶融温度を 400 °C に設定し、CPEEK と HAPEEK をそれぞれ作製した。溶融法によって製作した CPEEK と HAPEEK の曲げ強さを図 1 に示す。CPEEK の曲げ強さは、PEEK(Control)のそれよりも有意に大きかった。ただ、HAPEEK の曲げ強さは、Control との間で有意差が認められなかった。実験した範囲内では Control, CPEEK および HAPEEK の弾性係数には有意差が認められなかった。

破断面の SE 像から(ここでは図示していない)、CPEEK および HAPEEK の無機有機融合体中に含有する炭素繊維およびハイドロキシアパタイトの粒子は不均一に分散しており、それらが局所に集中していた試料もあった。繊維や粒子の不均一な分布は、曲げ強さおよび弾性係数の機械的特性に影響をおよぼすと考えられる。特に不均一な分布は材料の破壊の起点となることが推測された。また、PEEK と炭素繊維および PEEK とハイドロキシアパタイトの間には化学的接着性は認められなかった。

金属材料は、一般にその弾性係数が骨よりも大きいので応力遮蔽効果により骨の吸収が起こりやすいと言われている。そこで、生体用金属材料に代わる新しい材料として、PEEK の無機有機融合体に着目した。ただ、骨に近似した弾性係数を持つ無機有機融合体は得られなかった。これは、強化材としての炭素繊維やハイドロキシアパタイト粒子の不均一分布と含有量に関係すると考えられる。

結論：CPEEK および HAPEEK の無機有機融合体を溶融法により作製し、その機械的特性について検討した。CPEEK の平均曲げ強さ値は 109.9 MPa、HAPEEK のその値は Control の PEEK と有意差が認められず 65.0 MPa であった。また、弾性係数は試料間で有意差がなかった。

(2) 表面改質と接着強さ

ヘリウム大気圧プラズマ(PL)と波長 172 nm の UV 光による表面改質

PL および UV 処理した PEEK の接着強さのワイブルプロットを図 2 に示す。ただし、略号の後の数値は照射時間を示す。

PL および UV 処理した PEEK の接着強さは、Control のそれよりも大きく、しかも、処理時間が長いほど大きかった。また、UV 処理ではオゾンの発生が確認された。

Control, PL60s および UV60s の試料破面から、接着性レジンが細く引き延ばされて破断し、レジンの端は PEEK の最表面に付着

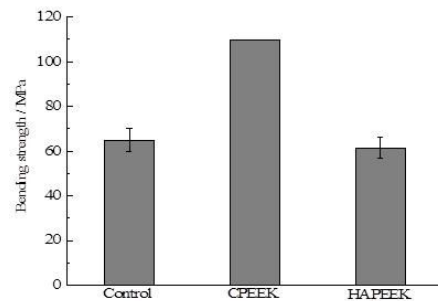


図 1 . CPEEK, HAPEEK の曲げ強さ

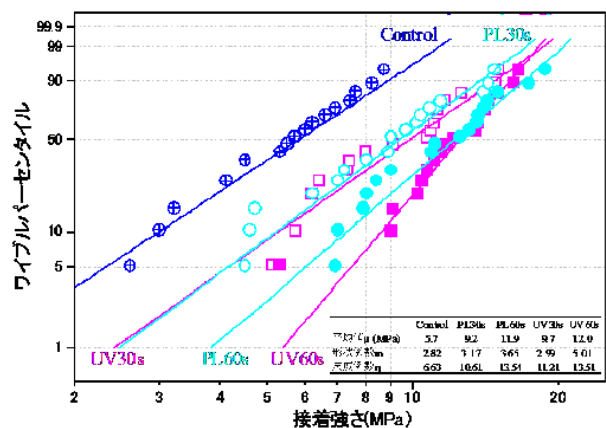


図 2 . PL および UV 処理後の PEEK の接着強さ

30s および 60s は、それぞれ照射時間 30 s と 60 s を示す。

していた。

XPS 分析結果から求めた O/C 原子比を表 1 に示す。PL および UV 処理後では、O 原子が増加し、しかも処理時間が長いほど増加した。

PL および UV 処理後の C1s XPS スペクトルを図 3 に示す。Control では PEEK の化学種に帰属する 285.0 eV (C-C, C-H 結合に由来する)、286.6 eV (C-O) と 287.3 eV (O=C) のピークが確認された。PL60s では、これらのピークの他に 288.7 eV に新たなピークが観察され、O-C=O に帰属すると推測された。UV60s の場合も PL60s と同じ結合エネルギー値にピークが観察された。

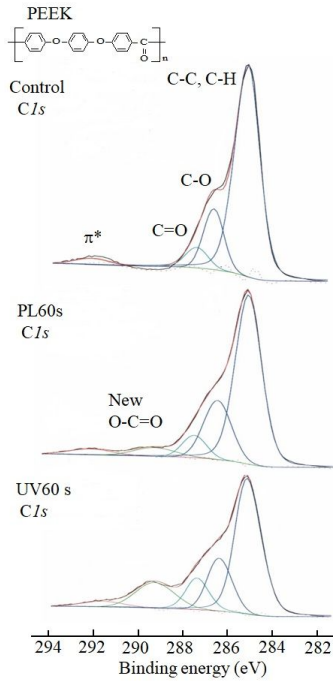


図 3 .PL および UV 処理後の C1s XPS スペクトル

表 1 . O/C 原子比

	Control	PL30s	PL60s	UV30s	UV60s
O/C	0.16	0.31	0.40	0.41	0.49

結論：PL を 60 s 照射した表面改質後の PEEK の接着強さは、未処理の場合の約 2 倍であった。また、処理表面に新たな化学種(O-C=O)が生成することがわかった。UV 処理の場合も同様であった。

つぎに、CPEEK および GPEEK の表面改質と圧縮せん断接着強さの関係を箱ひげ図として図 4 に示す。両試料とも

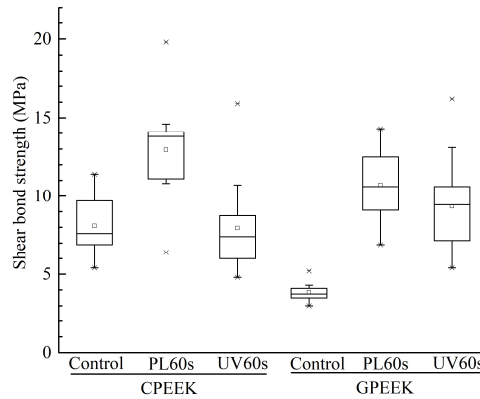


図 4 .CPEEK および GPEEK の接着強さ

PL60s の接着強さは Control と比べ有意に大きかった。ただ、CPEEK を UV60s で表面改質した場合、その接着強さは Control と有意差がなかった。ところが、GPEEK では PL60s とほぼ同じ接着強さであった。

研磨後の表面性状と圧縮せん断接着試験後の破面の SE 像を図 5 に示す。両試料の Control では、研磨条痕や繊維周辺の凹みに接着性レジンの破断片が観察された。PL60s では CPEEK と GPEEK とともに接着性レジンが研磨条痕に沿ってちぎれた状態で一層残っていたことから、母材との接着が確認できた。同様に、UV60s の

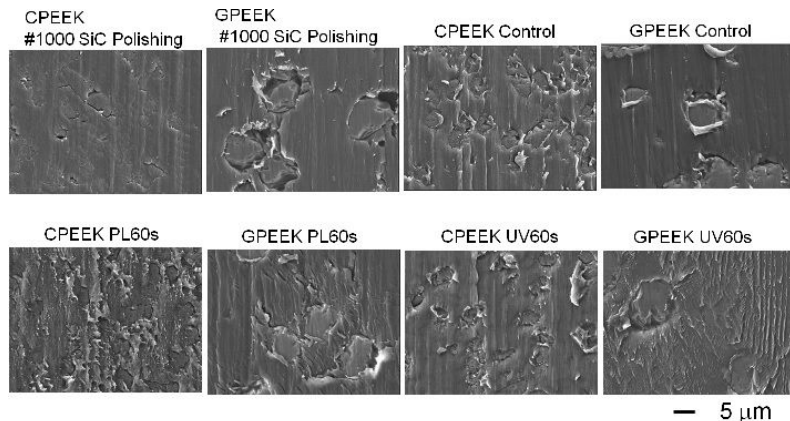


図 5 . 破面の SE 像

GPEEK の破面においても接着の痕跡が観察された。ところが UV60s の CPEEK では、Control の破面と類似し、繊維付近の凹みに接着性レジンの破断片が観察されたが、研磨条痕にはそれがほとんど観察されなかった。UV による炭素繊維の分解により、母材の PEEK と接着性レジンの機械的嵌合や化学的結合が起こりにくくなったと推察される。

結論：ヘリウムガス導入の大気圧プラズマと波長 172 nm の紫外線によって CPEEK および GPEEK を表面改質し、その接着特性について検討した。CPEEK では大気圧プラズマが、

GPEEK では両表面改質により、接着強さが向上した。表面改質により濡れ易くなり、さらに両者の表面には新たな化学種(O-C=O, O-H)が生成し接着性レジンとの化学結合が示唆された。

ヒドリド錯体 (NAH) による表面改質

圧縮せん断接着強さを図 6 に示す。実験の範囲内では、NAH および 10-NAH(10 倍希釈)による表面改質後の接着強さは、Control とほぼ同じであった。ところが、100-NAH(100 倍希釈)と 1000-NAH(1000 倍希釈)による表面改質後の接着強さは、Control よりも有意に大きかった。

UV 光重合開始剤を含む MMA の前重合による接着強化表面改質

前処理条件と圧縮せん断接着強さの関係を図 7 に示す。濃度 0.4 wt% の UV 光重合開始剤 PPD と TMDPO および BTMPO で前処理した接着強さは、Control のそれよりも有意に大きかった。

PPD では、調製液の濃度による接着強さに有意差がなかった。0.4 と 3.0 wt% TMDPO の接着強さを比較すると、0.4 wt% TMDPO の方が有意に大きかった。0.4 wt% BTMPO の接着強さは、1.0 と 3.0 wt% のそれらよりも有意に大きかった。これらの要因として、濃度が高い調製液では、Lambert-Beer の法則により光が透過しにくくなり、PEEK 界面での光重合が起こりにくいので接着強さが低下したと考えられる。また、調製液の濃度が同じ場合、UV 光重合開始剤の種類によらず接着強さには有意差がなかった。

破面の SE 像を図 8 に示す。Control では、研磨条痕に沿って接着性レジンの付着が観察された。一方、PPD および TMDPO では、研磨条痕に浸透した接着性レジンが引き裂かれたようなレジン破片が観察された。ところが、BTMPO は、接着レジン層内で破壊した様相が観察された。

これらのことから、低濃度の UV 光重合開始剤を含む MMA で前処理した後、UV 照射すると UV 光重合開始剤はラジカルを生じ、この際に MMA が PEEK とグラフト重合すると推察された。その結果、PEEK の接着強さが向上したと考えられる。

結論：本実験の範囲では、0.4 wt% の UV 光重合開始剤を含む MMA を PEEK の接着面に塗布後、波長 365 nm UV 照射による表面改質は PEEK の接着強さの向上に寄与した。

本実験の成果から、PEEK とその繊維強化材である CPEEK および GPEEK を表面改質することで、接着強さが向上した。なかでも UV 光重合開始剤を含む MMA を PEEK に塗布し

UV 光を照射すると、PEEK と MMA がグラフト重合し接着強さが向上した。この表面改質はチェアサイドで容易に可能であり、PEEK の審美性の欠点も改善される。また、優れた接着特性が付与されるので、近年歯科界に急速に普及している CAD/CAM による補綴物や医療用デバイスへの PEEK 材料の導入が期待できる。

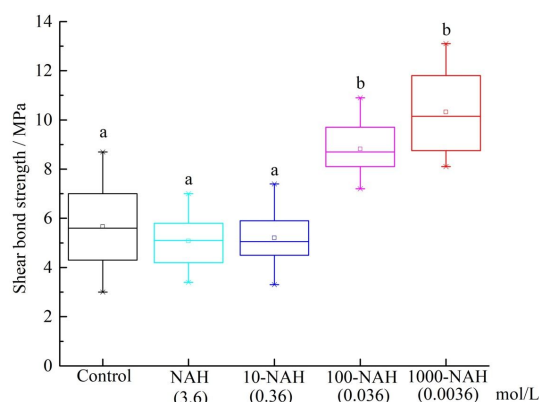


図 6 . 圧縮せん断接着強さ

同文字間には有意差がない

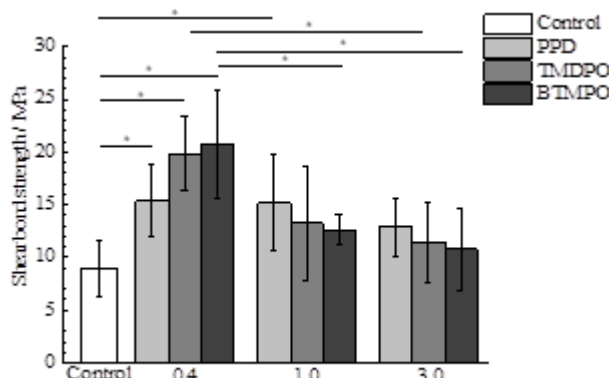


図 7 . UV 光重合開始剤と圧縮せん断接着強さ

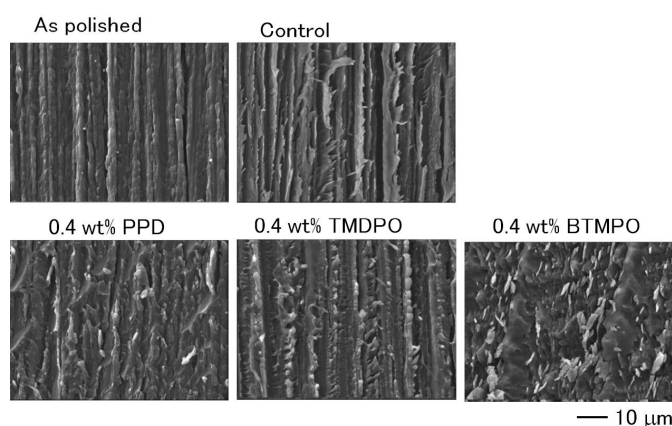


図 8 . UV 光重合開始剤と破面の SE 像

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 大川成剛, 高 昇将, 木村龍弥, 青柳裕仁, 泉 健次
2. 発表標題 化学修飾によるPEEK表面の改質とその接着特性
3. 学会等名 第73回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大川成剛, 木村龍弥, 高 昇将, 青柳裕仁, 泉 健次
2. 発表標題 紫外線光重合開始剤を含むMMAにより前処理したPEEKの接着強さ
3. 学会等名 第74回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Okawa S, Kimura T, Aoyagi Y, Izumi1 K
2. 発表標題 Effect of UV-irradiation time on PEEK adhesion by UV photo-initiators
3. 学会等名 4th Meeting of the International Association for Dental Research Asia Pacific Region 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大川成剛, 高 昇将, 青柳裕仁, 泉 健次
2. 発表標題 大気圧プラズマ処理したPEEKの接着特性
3. 学会等名 第71回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大川成剛, 青柳裕仁
2. 発表標題 大気圧プラズマ処理したPEEKの接着強さ - 接着性モノマーの効果
3. 学会等名 日本歯科技工学会第40回学術大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大川成剛, 高 昇将, 青柳裕仁, 泉 健次
2. 発表標題 表面改質した繊維強化PEEKの接着特性
3. 学会等名 第72回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 SEIGO. OKAWA, NORIMASA. TAKA, YUJIN. AOYAGI, KENJI. IZUMI
2. 発表標題 Surface characterization of He-plasma and deep-UV-treated polyetheretherketone(PEEK)
3. 学会等名 96th General Session & exhibition of the IADR (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大川成剛, 高 昇将, 青柳裕仁, 泉 健次
2. 発表標題 紫外線によって表面改質したPEEKの接着特性について
3. 学会等名 第70回日本歯科理工学会学術講演会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	青柳 裕仁 (Aoyagi Yujin) (30460140)	新潟大学・医歯学系・助教 (13101)	
研究 分担者	金谷 貢 (Kanatani Mitsugu) (40177499)	新潟大学・医歯学系・助教 (13101)	