

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 20 日現在

機関番号：37114

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K20466

研究課題名(和文)セルロースナノファイバーを用いた高強度義歯床用レジンの開発

研究課題名(英文)Development of high-strength denture base resin with cellulose nanofiber.

研究代表者

川口 智弘(KAWAGUCHI, TOMOHIRO)

福岡歯科大学・口腔歯学部・講師

研究者番号：50631701

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、セルロースナノファイバーを義歯の補強材として義歯床用レジン材料に使用した場合の曲げ特性および表面処理方法を検討することである。その結果、義歯床用レジン材料にセルロースナノファイバーは使用可能な材料であることが判明し、セルロースナノファイバーに対して、2ステップセルフエッチングプライマーシステムボンディング材を用いて表面処理を行うことで常温重合レジンの接着強さが向上することが示された。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study was to investigate the flexural properties and bonding treatment of denture base resin with cellulose nanofiber. The results of this study suggested that by cellulose nanofiber the flexural strength and flexural modulus were influenced, additionally it was effective for 2 step primer agent to bond autopolymerized resin to Cellulose nanofiber.

研究分野：医歯薬学

キーワード：義歯床用レジン セルロースナノファイバー

1. 研究開始当初の背景

PMMA(Polymethylmethacrylate) は義歯床用レジンとして現在広く使用されている。この材料は良好な操作性や審美性など多くの利点を持っている。しかし、義歯は落下などによって破折することがあり、繰り返し義歯の修理が必要とされ、通院回数の増加や修理による義歯不適合の発生など、快適な生活を営む上で患者に大きな問題を生じさせている。高い機械的強度を保つためには義歯床を厚めに作製しなくてはならず、未だ義歯床の破折は臨床において頻繁に見られ、義歯床用レジン自体のさらに高い強度が望まれる。そのため義歯床用レジンの機械的強度を高めるためレジンに新しい補強用繊維を添加することで解決を図ることを考えた。

セルロースナノファイバーは植物由来の材料で、植物細胞壁の骨格成分をナノサイズ(幅径: 4-20nm)まで機械的解繊することで得られる。セルロースナノファイバーは軽量(ガラス繊維の2/3の密度)、低熱膨張性(ガラス繊維の1/50の線熱膨張係数)、高弾性率(鋼鉄の2/3)、高強度(鋼鉄の5倍以上)という特性を有する。また非常に大きな比表面積(250m²/g以上)を有し三次元的な補強が可能となる。現在、セルロースナノファイバーは自動車部品や紙の補強材として利用する研究や、人工血管、人工腱、人工軟骨などの医療用途でも研究が進められているが、歯科材料としてセルロースナノファイバーが用いられた研究は皆無である。そこで、高強度のセルロースナノファイバーを補強用繊維として用いれば、義歯床の機械的強度を増加することが期待できると考えた。

従来の補強材料には金属材料や無機材料が主に用いられてきた。従来の補強材料は強度が比較的高い反面、生産過程による環境の負荷も大きく、近年の金属および石油の価格高騰によって持続的で安定した供給は難しい。セルロースナノファイバーは植物資源を原料とするため、環境負荷は少なく、膨大な持続的な21世紀型のバイオマテリアルである。

私はフィンランドのトゥルク大学と共同して義歯床用レジンの機械的強度を向上させる研究を行ってきた。これまでにやってきた研究において、より高強度な義歯床用材料を目指すには、さらなる補強が必要である。そこで、セルロースナノファイバーで補強することで三次元的な絡みつきが期待でき、高強度な義歯床用材料の開発が可能となると考えた。そこで今回、セルロースナノファイバーを義歯床用レジンの補強用繊維として用いて義歯床用レジンの機械的強度の増強を目指した。

義歯床用レジンの機械的性質の向上のため、過去に様々な研究が行われてきた。しかし義歯床の破折は臨床において頻繁に見られる。本研究では、超極細であるセルロースナノファイバーを義歯床用レジンの補強用

繊維として用いてレジンの機械的強度の向上を目的とした。これまでにセルロースナノファイバーを用いた義歯床用レジンの研究は皆無であった。将来的には、義歯床用レジン以外にも人工歯、修復用コンポジットレジン、接着性レジンセメントなどの他の歯科材料にも広く応用できる汎用性の高い研究である。また、セルロースナノファイバーは植物由来であるので、環境負担が少ない持続型資源として利用できる。

本研究で得られる成果によって、総義歯および部分床義歯の破折を減少することができ、これにより長期的使用においても義歯を良好な状態に保つことができると考えられる。さらに義歯の機能を高めることが可能となり残存組織の保護、歯科医療費の抑制ならびに高齢者の健康長寿にもつながる。また、この技術はレジンを用いた歯科および医療材料にも応用が可能となると考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、義歯の破折を減少させるために植物由来のセルロースナノファイバーを義歯床用レジンの補強用繊維として用いることで、レジンの機械的強度を向上させた義歯床用レジンを開発することである。

3. 研究の方法

本実験は、ISO20795-1に基づいた義歯床用レジンの試料を作製し、曲げ試験を行い評価した。研究計画として、セルロースナノファイバー(CNF)の処理条件の検討、義歯床用レジンとセルロースナノファイバーとの接着性を向上させるための適切なセルロースナノファイバー表面処理方法の開発、セルロースナノファイバー・義歯床用レジン複合材料の機械的性質の評価を行った。

平成27年度では初めに義歯床用レジンとセルロースナノファイバーの複合化技術の開発である および を中心に行い、複合化したセルロースナノファイバー添加方法の最適化を目指した。平成28年度では および を行い、市販の床用材料との曲げ強度の比較を行った。

(1) セルロースナノファイバーの処理条件の検討およびセルロースナノファイバー・義歯床用レジン複合材料の機械的性質の評価

各試料は、レジンの粉成分と液成分を粉液比 10g/7ml で混和した後、鋳型(3x10x65mm)に流し込み、55、0.4MPaの加圧下で20分間加温して重合させた後、SiC耐水研磨紙#800で研磨し試料とした。セルロースナノファイバーを各条件で処理した。

セルロースナノファイバー添加MMAの超音波洗浄機によるキャビテーション処理のモノマー液混和試料

加熱処理(70 12時間)後シート状セ

ルロースナノファイバーを包埋したレジン試料

セルロースナノファイバーおよび水混和後真空凍結乾燥処理（-50℃, 10Pa, 12時間）粉末混入試料

セルロースナノファイバーおよびレジン粉末混合物の真空凍結乾燥処理混入試料

シランカップリング剤およびセルロースナノファイバー添加エタノール溶媒置換モノマー液混和試料

セルロースナノファイバーおよび HEMA 混和後真空凍結乾燥処理（-50℃, 10Pa, 12時間）粉末混入試料

シランカップリング剤およびセルロースナノファイバー添加エタノール溶媒置換モノマー液の超音波洗浄機によるキャピテーション処理の混和試料

セルロースナノファイバー添加エタノール溶媒置換モノマー液混和試料

セルロースナノファイバーおよび MMA 含有液の超音波洗浄機によるキャピテーション処理の混和試料

MDP モノマーおよびセルロースナノファイバー添加 HEMA 溶媒置換モノマー液混和試料

水中に 37℃ で 24 時間保管後、万能試験機（AGS-J、島津製作所）を用いて三点曲げ試験を行い、曲げ強さおよび曲げ弾性係数を計測した。

(2) 義歯床用レジンとセルロースナノファイバーとの接着性を向上させるための適切なセルロースナノファイバー表面処理方法の開発

セルロースナノファイバーは、広葉樹漂白パルプを原料としたものを用いた。セルロースナノファイバーをシート状に成形し、定温乾燥器（SDN27P、三商）中で乾燥させた。加熱温度は 70℃ で、処理時間は 150 時間とした。恒量となったセルロースナノファイバーをブロック状に切断しアクリルリング中に包埋した。#600 耐水研磨紙で研磨し、被着面とした。被着面に円形の孔のあいたマスクングテープを貼り付け、内径 5mm、高さ 5mm のテフロンチューブを詰め込んだ。被着面に 2 ステップセルフエッチングプライマーシステムボンディング材（メガボンド、クラレノリタケデンタル）を用いて表面処理を行った。無処理をコントロールとした。表面処理はプライマーを塗布後 20 秒間放置し、弱圧で乾燥した。その後ボンディングを塗布後、照射器（G-ライトプリマ、ジーシー）を用いて 10 秒間照射し、硬化させた。常温重合レジン（ユニファスト クリア、ジーシー）を筆積み法にてテフロンチューブ内に填入し試料を完成した。重合は 37℃ 大気中 24 時間で行った。オートグラフ（AGS-J、島津製作所）を用いて剪断接着試験を行い、剪断接着強さの測定を行った。クロスヘッドスピードは 0.5mm/min とした。試料数は条件ごとに 10 個とした。統計処理は、Student

の t 検定を用い有意水準 5% にて有意差を判定した。また、剪断接着試験後の破断面を観察し、その代表例については SEM 観察を行った。

4. 研究成果

(1) セルロースナノファイバーの処理条件の検討およびセルロースナノファイバー・義歯床用レジン複合材料の機械的性質の評価

各 ~ 条件では曲げ強さが 58.2MPa から 99.7MPa、曲げ弾性係数が 1.65GPa から 2.60GPa の範囲に及んだ。最も曲げ強さが強かったものは条件 で、曲げ弾性係数では条件 であった。義歯床用レジン材料にセルロースナノファイバーは使用可能であった。しかしながらセルロースナノファイバー本来の強度から考えてまだ十分にセルロースナノファイバーの強度を義歯床用レジンに発揮できずにいる。これは乾燥やモノマー液添加の際にセルロースナノファイバーが凝集や分離を起こしていると思われる。セルロースナノファイバーの強度を十分に義歯床用レジンに発揮するにはセルロースナノファイバーの凝集を起こさずにレジンに混和および添加する方法が好ましいと思われる。

(2) 義歯床用レジンとセルロースナノファイバーとの接着性を向上させるための適切なセルロースナノファイバー表面処理方法の開発

統計解析の結果、実験群間に有意差が認められた ($p < 0.05$)。また、無処理群はすべて界面剥離であったが、処理群はすべて凝集破壊を示した。セルロースナノファイバーに対して 2 ステップセルフエッチングプライマーシステムボンディング材を用いて表面処理を行うことで常温重合レジンの接着強さが向上することが示唆された。これは親水性のプライマー成分が表面のぬれ性を向上させ、ボンディング成分が内部に浸透、硬化することで、樹脂含浸層を形成し常温重合レジンと接着することができたと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Sasaki H, Hamanaka I, Takahashi Y, Kawaguchi T. Journal of Prosthodontics. Effect of reinforcement on the flexural properties of injection-molded thermoplastic denture base resins. 査読：有, 2016, in print.

DOI: 10.1111/jopr.12419

Sasaki H, Hamanaka I, Takahashi Y,

Kawaguchi T. Effect of long-term water immersion or thermal shock on mechanical properties of high-impact acrylic denture base resins. Dental Materials Journal. 査読：有, 35:204-209, 2016

Yoshida K, Takahashi Y, Sasaki H, Hamanaka I, Kawaguchi T. Flexural strengths of reinforced denture base resins subjected to long-term water immersion. Acta Biomaterialia Odontologica Scandinavica. 査読：有, 2: 20-24, 2016.

[学会発表](計3件)

今村奈津子, 川口智弘, 清水博史, 高橋裕. 低融銀合金の成分金属に対する接着性レジンセメントの接着強さに及ぼす機能性モノマーの効果. 第35回日本接着歯学会学術大会(北海道大学), 2016年12月4日、札幌市

仲吉貴信, 川口智弘, 今村奈津子, 清水博史, 高橋裕. 金銀パラジウム合金とレジン添加型ガラスアイオノマーセメントの接着耐久性. 平成28年度日本補綴歯科学会九州支部, 中国・四国支部学術大会(熊本県歯科医師会館), 2016年9月3日、熊本市

川口智弘, 今村奈津子, 清水博史, 高橋裕: 低融銀合金と接着性レジンセメントの接着強さに及ぼすプライマーの効果. 第34回日本接着歯学会学術大会(東京都タワーホール船堀) 2015年12月19日 東京都

6. 研究組織

(1) 研究代表者

川口智弘 (KAWAGUCHI TOMOHIRO)
福岡歯科大学・口腔歯学部・講師
研究者番号：50631701