

令和 2 年 4 月 7 日現在

機関番号：37114

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K11771

研究課題名(和文)セルロースナノファイバー強化型義歯用材料の開発と義歯への実用化に向けた検討

研究課題名(英文) Examination for the development for cellulose nano fiber reinforcement dentures and the practical use to dentures

研究代表者

川口 智弘 (Kawaguchi, Tomohiro)

福岡歯科大学・口腔歯学部・准教授

研究者番号：50631701

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、義歯床の破折防止のためにセルロースナノファイバー(CNF)を繊維性補強材として用い義歯床用レジンの機械的強度への影響を明らかにすることである。CNF樹脂と熱可塑性アクリル系樹脂を混合して5種の異なるCNF配合量の試料を作製し、3点曲げ試験を行った。その結果、CNF23%まで配合すると曲げ強さが約2倍、曲げ弾性係数が約3倍まで向上した。義歯床用レジンに配合したセルロースナノファイバー配合量は義歯床用レジンに配合したセルロースナノファイバーの曲げ強さおよび曲げ弾性係数を向上させる相関関係があり、セルロースナノファイバーの配合量は義歯床用レジンに配合したセルロースナノファイバーの繊維性補強材として曲げ特性を向上させるのに有効であることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

義歯の破損は、義歯装着者にとって快適な生活を営む上で大きな問題である。そこで義歯の強度を向上させるためにセルロースナノファイバーという植物由来の補強用繊維を添加することで解決を図ることを考えた。5種類のセルロースナノファイバー配合量の材料を作製し、強度試験を行った。その結果、セルロースナノファイバーは義歯の材料に添加することで、セルロースナノファイバー配合量が多いほど強度は上昇し、最高23%まで配合すると約2～3倍の強度が向上することがわかった。セルロースナノファイバーは義歯の強度を向上させる補強用繊維として有効であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Cellulose nanofiber (CNF) made from wood-derived fiber is considered as a potential alternative reinforcing material to conventional fibers. The aim of this study was to investigate the effect of CNF on the flexural properties of CNF-reinforced, injection molded, PMMA denture base material. Test specimens were fabricated from thermoplastic denture base resin using the injection molding technique. The resin pellets were mixed with CNF (to obtain different weight percentages 5, 10, 15, and 23 wt.%). PMMA without CNF served as the control (0 wt.%). The flexural strengths and moduli of the specimens were determined using three-point bending tests. Statistical evaluation included one-way analysis of variance and the Student-Newman-Keuls test. The flexural strengths and moduli of the CNF-reinforced PMMA were significantly higher than those of pure PMMA ( $p < 0.05$ ). Hence, incorporation of CNF can significantly improve flexural properties of a thermoplastic PMMA denture base material.

研究分野：有床義歯学

キーワード：セルロースナノファイバー 義歯床用レジン 曲げ強さ 曲げ弾性係数

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

PMMA(Polymethylmethacrylate) は義歯床や人工歯の義歯用材料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、義歯床や人工歯は落下や強い咬合力などによって破損することがあり、繰り返し義歯の修理が必要とされ、通院回数の増加や破損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を厚めに製作しなくてはならず、未だ義歯の破損は臨床において頻繁に見られ、義歯床用レジンおよび人工歯自体のさらに高い強度が望まれる。

そこで義歯床用レジンおよび人工歯の機械的強度を向上させるため義歯用材料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。従来の技術として、義歯床に金属補強線やガラス繊維などの補強用材料を添加して義歯を製作することは行われてきたが、未だ十分な機械的強度を有する義歯用材料が得られていない。そこで注目したのがセルロースナノファイバー(CNF)である。

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の特徴として、

1. 高強度(鋼鉄の5倍以上)
2. 高弾性率(鋼鉄の2/3)
3. 軽量(ガラス繊維の2/3の密度)
4. 低熱膨張性(ガラス繊維の1/50の線熱膨張係数)
5. 大きな比表面積(250m<sup>2</sup>/g以上)などを有する。

その特徴のため、軽くて補強効果の高い複合材料の製作が可能となる。また複合材料として用いても透明で着色も可能な材料である。そこで、高強度のセルロースナノファイバーを義歯用材料の補強用繊維として用いれば、強くて軽い義歯用材料を開発することができると考えた。

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、低コストで環境負荷は少なく、膨大で持続的な21世紀型のバイオマテリアルである。さらに、2016年6月20日に閣議決定された「日本再興戦略2016」と「経済財政運営と改革の基本方針2016(骨太方針2016)」にセルロースナノファイバーが記載され、日本の国家戦略テーマの一つとして取り上げられている。

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を用いた研究はほとんどなかった。

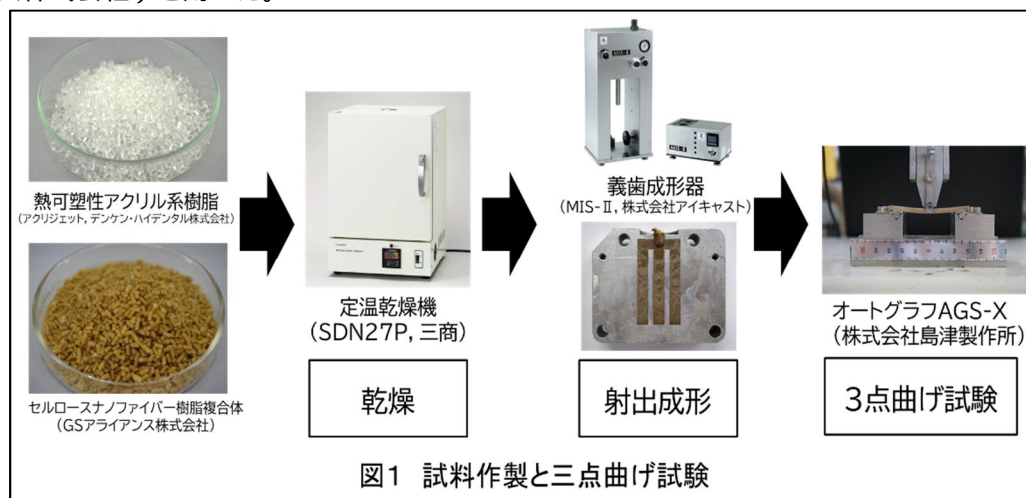
義歯用材料の機械的性質の向上のため、過去に様々な研究が行われてきたが、義歯の破損は臨床において頻繁に見られる。これまでにセルロースナノファイバーを用いて義歯を製作した研究は皆無であった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、セルロースナノファイバーを義歯床用レジンに配合し、セルロースナノファイバーが義歯床用レジンの曲げ特性に及ぼす影響を検討し、さらにセルロースナノファイバー含有量と義歯床用レジンの曲げ特性との相関性を明らかにすることである。

### 3. 研究の方法

試料作製から3点曲げ試験までの過程を図1に示す。義歯床用レジンには熱可塑性アクリル系樹脂(アクリジェット、デンケン・ハイデンタル株式会社)を用いた。セルロースナノファイバーにはペレット状アクリル混合樹脂(セルロースナノファイバー樹脂複合体、GSアライアンス株式会社)を用いた。

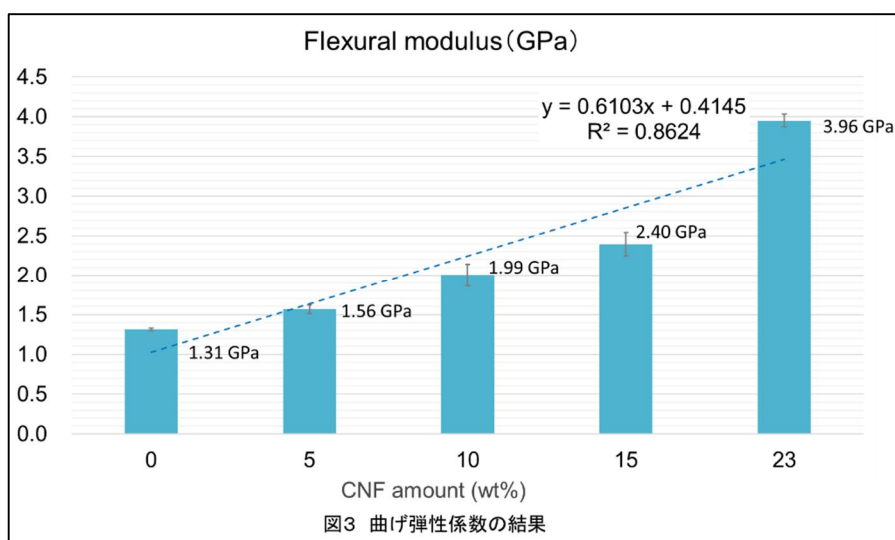
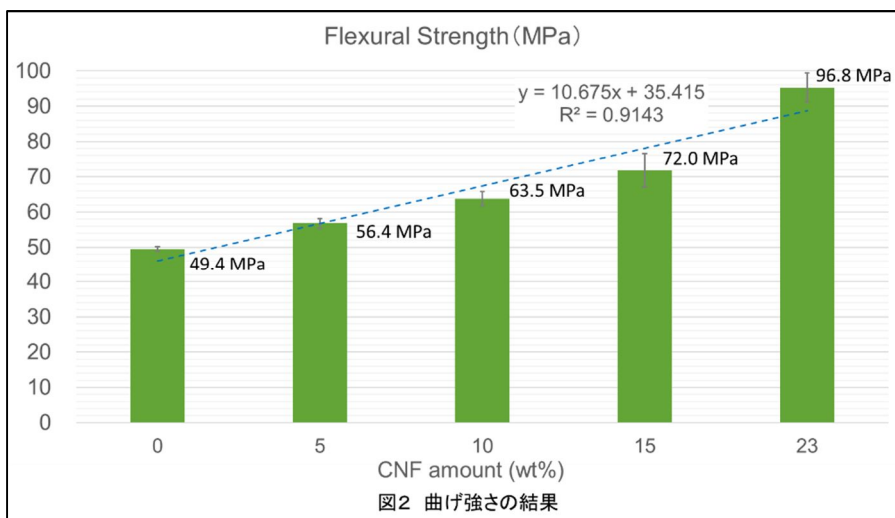


各試料製作には、5種の異なるセルロースナノファイバー配合量（0、5、10、15、23wt%）とした熱可塑性アクリル系樹脂およびセルロースナノファイバー樹脂の混合物を用いた。ペレット粒子の厚みを8mm以下になるように薄く広げ、定温乾燥機（SDN27P、三商）中で乾燥させた。加熱温度は85℃で、処理時間は4時間とした。ペレット樹脂は義歯成形器（MIS-、株式会社アイキャスト）を用いて鋳型に射出成形を行った。溶解温度は260℃で25分間とし、射出圧力は0.8MPaとした。取り出した成形体をSiC耐水研磨紙#800で研磨し試料（3.3×10×65mm）とした。試料数は同一条件ごとに12個とした。試料を37℃で50時間水中保管後、万能試験機（オートグラフAGS-X、株式会社島津製作所）を用いて三点曲げ試験を行い、曲げ強さと曲げ弾性係数を計測した。クロスヘッドスピードは5mm/minとした。

統計処理は、一元配置分散分析後、多重比較検定（Newman-Keuls法、有意水準5%）を行った。また、得られた曲げ強さと曲げ弾性係数の値と、セルロースナノファイバー含有量との相関関係をPearsonの積率相関係数を用いて分析した。さらに各セルロースナノファイバー含有量の試料をSiC耐水研磨紙#4000で研磨した表面形状を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。

#### 4. 研究成果

結果を図2と3に示す。曲げ強さはセルロースナノファイバー配合量23%が有意に高い値を示し、セルロースナノファイバー配合量0%の約2倍であった。曲げ弾性係数は、セルロースナノファイバー配合量23%が最も高い値を示し、セルロースナノファイバー配合量0%の約3倍を示した。曲げ強さおよび曲げ弾性係数ともセルロースナノファイバー配合量が多くなるにつれて値の上昇が見られた。射出成形における260℃の溶解温度ではセルロースナノファイバーの熱分解は生じていない状態のまま射出され、高強度のセルロースナノファイバーがアクリルレジジン中に凝集することなく分布し繊維性補強材として効果があったと考察される。



曲げ特性とCNF濃度との相関性では、義歯床用レジジンに配合したセルロースナノファイバー含有量と曲げ強さ（ $r = 0.91$ ）および曲げ弾性係数（ $r = 0.86$ ）とに有意な正の相関関係を認められた。また、曲げ試験試料のSEM表面観察（図4）より、義歯床用レジジン中にセルロースナノファイバーの繊維集合体が分散しているのが観察された。図5では、約10~20 $\mu\text{m}$ 程度の線維集合体の中に、約1 $\mu\text{m}$ の線維幅をもったセルロースナノファイバーが観察された。

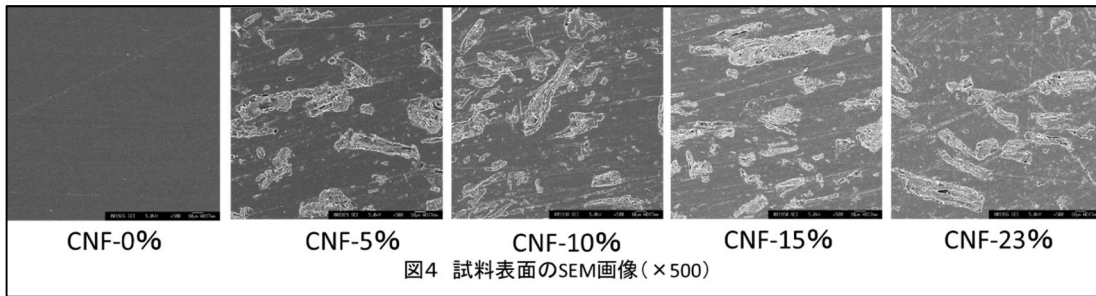


図4 試料表面のSEM画像(×500)

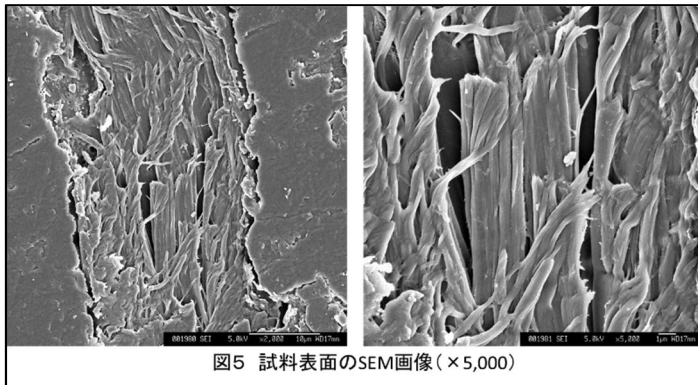


図5 試料表面のSEM画像(×5,000)

以上の結果から、義歯床用レジンに配合したセルロースナノファイバー含有量は義歯床用レジンの曲げ強さおよび曲げ弾性係数を向上させる相関関係があり、セルロースナノファイバーの含有量は義歯床用レジンの繊維性補強材として曲げ特性を向上させるのに有効であることが明らかになった。

今後の展望として、セルロースナノファイバー樹脂の色調の問題がある。セルロースナノファイバー自体の色調は無色透明であるため、試料の茶色の色調はリグニンによるものと考えられる。リグニンを除去したペレットを用いれば義歯床用レジンの色調は改善できる可能性があり、機械的強度に変化が生じると思われる。またセルロースナノファイバーの本来の強度から考慮すると、セルロースナノファイバーの分散状態を改善することでさらなる向上が期待できると思われる。今後セルロースナノファイバーを義歯に応用するためには、より歯科理工学的な詳細な分析が必要である。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kawaguchi Tomohiro, Lassila Lippo V.J., Baba Hirono, Tashiro Shu, Hamanaka Ippei, Takahashi Yutaka, Vallittu Pekka K.	4. 巻 102
2. 論文標題 Effect of cellulose nanofiber content on flexural properties of a model, thermoplastic, injection-molded, polymethyl methacrylate denture base material	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials	6. 最初と最後の頁 103513 ~ 103513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmbbm.2019.103513	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Kawaguchi T, Imamura N, Sasaki H, Tashiro S, Hamanaka I, Tsuzuki T, Shimizu H, Takahashi Y	4. 巻 44
2. 論文標題 Effect of metal priming agents for both precious and base metal alloys on the bond strength of adhesive resin cement to precious alloys.	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 福岡歯科大学学会雑誌	6. 最初と最後の頁 65-71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawaguchi T, Imamura N, Sasaki H, Tashiro S, Hamanaka I, Tsuzuki T, Shimizu H, Takahashi Y	4. 巻 44
2. 論文標題 Effect of a two-step self-adhesive on the bond strength of dental polymethyl methacrylate to cellulose nanofiber	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 福岡歯科大学学会雑誌	6. 最初と最後の頁 73-78
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kawaguchi T, Imamura N, Sasaki H, Tashiro S, Hamanaka I, Tsuzuki T, Shimizu H, Takahashi Y	4. 巻 44
2. 論文標題 Effect of airborne particle abrasion using the intraoral sandblaster on bond strength of autopolymerizing acrylic resin to cobalt-chromium alloy.	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 福岡歯科大学学会雑誌	6. 最初と最後の頁 97-102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Tomohiro Kawaguchi
2. 発表標題 Effect of cellulose nanofiber content on flexural properties of injection-molded polymethyl methacrylate denture base material
3. 学会等名 3rd TCBC Midwinter Meeting (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川口智弘
2. 発表標題 セルロースナノファイバーの歯科医療への応用可能性について
3. 学会等名 産業技術総合研究所ナノセルロースフォーラム第15回技術セミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川口智弘, 馬場浩乃, 田代 宗, 濱中一平, 高橋 裕.
2. 発表標題 義歯床用レジンの曲げ特性に及ぼすセルロースナノファイバーの効果
3. 学会等名 公益社団法人日本補綴歯科学会 第128回学術大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomohiro Kawaguchi
2. 発表標題 Influence of cellulose nanofiber on the properties of polymethyl methacrylate for denture base resin
3. 学会等名 2nd TCBC Midwinter Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018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	高橋 裕  (Takahashi Yutaka)  (50154878)	福岡歯科大学・口腔歯学部・教授    (37114)	