

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20592385

研究課題名 (和文) ナノマテリアルを応用した歯科矯正用 FRP ワイヤーの開発

研究課題名 (英文) Application of nanomaterials to the development of FRP esthetic orthodontic wire

研究代表者

山方 秀一 (YAMAGATA SHUICHI)

北海道大学・大学院歯学研究科・助教

研究者番号：70292034

研究成果の概要 (和文)：

矯正歯科治療に用いられるマルチブラケット装置の外観の審美的改善を目的として、金属ワイヤーの強さ等に匹敵する特性を有する透明な複合材料を開発している。当該研究課題を通して、層状珪酸塩のひとつであるモンモリロナイトとポリメチルメタクリレートとのナノスケールの強化構造を有する複合化に成功し、歯科矯正用透明樹脂ワイヤーの実現に向けて重要な成果を得ることができた。

研究成果の概要 (英文)：

To make the multibracket appliance used in orthodontic treatments more esthetically acceptable, we have been developing transparent composite materials with enough mechanical properties comparable with metal wires. Owing to the support by a Grant-in-Aid for Scientific Research (C), we successfully fabricated PMMA/layered silicate composites with nanoscale reinforcement architecture. The remarkable results obtained through this study encourage us to make them applicable for transparent FRP orthodontic wires.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：歯科矯正学

科研費の分科・細目：歯学・矯正・小児系歯学

キーワード：歯学・歯科矯正・複合材料・ナノ材料・モンモリロナイト・機械的特性・光学的特性・審美

1. 研究開始当初の背景

矯正歯科治療のなかでも特にマルチブラケット装置の外観に関して患者から不満の声を聞くことは少なくない。しかし、審美性に富む歯科矯正用ワイヤーの開発を目的とした報告は極めて少ない。Eliades は、我々の研究を含めた日米2つの研究チームが同時期に審美性に富む FRP ワイヤーの開発を行

っていることに言及し、今後もアーチワイヤーに関する開発研究のブレイクスルーとして期待されるものであると述べている*)。現在では、米国の Kusy らによる開発は頓挫しており、我々がいわゆるオンリーワンとして当該研究テーマを推進する立場にある。

*) Eliades T: Am J Orthod Dentofacial Orthop, 131, pp 253-262, 2007.

2. 研究の目的

金属以外の材料で歯科矯正用ワイヤーとして適切な機械的特性を備えた部材を成形するためには複合材料化が必須となる。既に開発しているガラス繊維を用いたFRPワイヤーは適切な剛性および弾性特性を有する反面、強化材料であるガラス繊維が破断することで不可逆的に強度特性を失うという欠点を持つ。本研究の目的は、小さな曲率半径のたわみが要求されるレベリング等の治療段階や、屈曲が必要となるフィニッシング等の治療段階に適用可能なFRPワイヤーの開発に向け、ナノマテリアルを応用することである。

3. 研究の方法

層状珩酸塩鉱物のうち、生体安全性に富み食品や医薬品などの添加物としても使用されているモンモリロナイト(MMT)に着目し、4級アンモニウム塩を用いて有機化したMMT(OMMT)とポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いたナノコンポジットの作製ならびに評価を行うために、以下の方法で研究を遂行した。

なお、OMMTにはS-BEN NZ-70(HOJUN)を、PMMAにはメルトフローレートが比較的高い(6.0g/10min)アクリペットMD(三菱レイヨン)を用いた。

(1) solution intercalation 法による複合化プロセスのプロトコールの確立

- ① PMMAの溶解および高疎水性であるOMMTとの溶媒和の両面に鑑み、高極性溶剤であるアセトンを選択し、溶液内でのOMMTの層剥離を目的として高い剪断力の負荷を可能とする高速攪拌により4時間の混練を行った。
- ② 揮発に際しては空気と接する面から固化が起こるため、これを避けるための一次揮発としてペトリ皿を用いた24時間の緩徐揮発を行った。
- ③ 恒温乾燥器を用い、60°Cで72時間の二次揮発を行った。
- ④ 得られたPMMA/MMTナノコンポジットの中間成形体を超高速粉碎機により微細に粉碎し、X線回折ならびに高温圧縮成形に供した。
- ⑤ 試料成形用ステンレススチール製金枠(15×40×1 mm)に粉体試料を圧入し、230°Cでの圧縮成形を行い、板状試験片を得た。なお、成形後の急冷に伴って試験片に内在する残留応力を解放するためのアニーリング処理のプロトコールは75°C/3分とした。なお、各板状試験片のOMMT含有率は0, 1, 2, 4, 6, 8, 10 wt%とした。

(2) 試料の微細構造の観察

① X線回折(XRD)

X線回折装置 Multi Flex/HS(理学電機)を用い、スキヤニングレート1°/minで0, 1, 2, 4, 20, 40 wt%の各粉体試料について測定を行った。

② Transmission electron microscopy (TEM) 観察

TEM H-800(日立製作所)を用い、加速電圧200 kVで試料の微細構造を観察した。

(3) 機械的特性の評価

万能試験機 Sv-52N-5L(今田製作所)を用い、標点間距離20.0 mm、クロスヘッドスピード1.0 mm/minの条件で3点曲げ試験を行った。なお、得られた結果に対してはMann-Whitney U検定による統計学的処理を施した。

(4) 光学的特性の評価

ヘーズコンピューターHZ-1(スガ試験機)を用い、C光源およびD65光源での全光線透過率およびヘーズを測定した。

4. 研究成果

ポリマー系歯科材料に関するナノコンポジットの応用は国内外を通して例がなく、先駆的研究として重要な意義を有するというばかりではなく、以下に記す成果は同材料開発の実用化に向けて非常に有益であるというインパクトを有するものであった。

(1) モンモリロナイト(MMT)について

MMTは約1 nmの薄い板状の結晶が積み重なった積層結晶構造を形成しており、1枚の結晶は $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ の四面体シートの間に $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ または $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ の八面体シートが挟まれたアルミノシリケート層である。八面体構造中の3価のAlが部分的に2価のMgまたはFeへ同形置換されているため、各単位格子平面の格子電荷は合計-2/3となっており、結晶層表面はマイナスの永久層電荷を帯びている。この電荷を補償するために結晶層間には Na^+ や Ca^{2+} のような交換性陽イオン存在が存在するという特徴を有する(図1)。

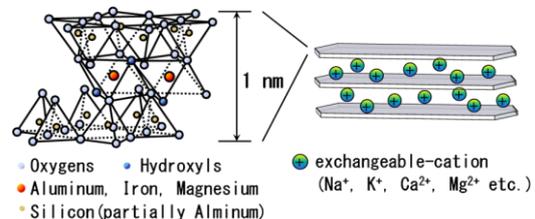


図1

MMTでは層間の交換性陽イオンへの水分子の水和が起こるが、有機分子を溶媒和または無機および有機陽イオンとのイオン交換を行うこと、すなわち有機化MMT(OMMT)化することによって様々な化合物を層間に挿入(インターカレーション)することが可能となる。このことを応用し、OMMTとPMMAとのナノコンポジット化を実現する手法として solution intercalation 法が有益であることを明らかにし、そのプロトコールの確立に成功した。

(2) PMMA/OMMT ナノコンポジットの構造につ

いて

①肉眼的観察

OMMT の PMMA 溶解液への目視による分散性は OMMT 含有率によらず良好であった(図 2)。



図 2 左: PMMA 単独、右: 2 wt%含有

また、PMMA/OMMT ナノコンポジット試料の透明度に関しても、OMMT の含有率が高いほど褐色の程度が増すものの十分に良好な透明度が保たれていた(図 3)。

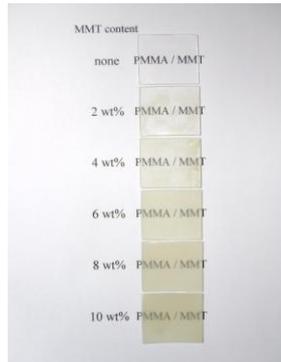


図 3

② X線回折(XRD)分析

本研究に用いた X線回折装置では $2\theta < 5^\circ$ の小角での測定は不可能であったが、XRD チャートの $5\sim 10^\circ$ におけるピークは、OMMT 含有率が 4 wt%以下の試料では非晶質によるハローパターンのために不明瞭であったが(図 4)、20 および 40 wt%まで含有率を高めた試料では明瞭に検出されており(図 5)、層間距離が増加した可能性があると考えられる。

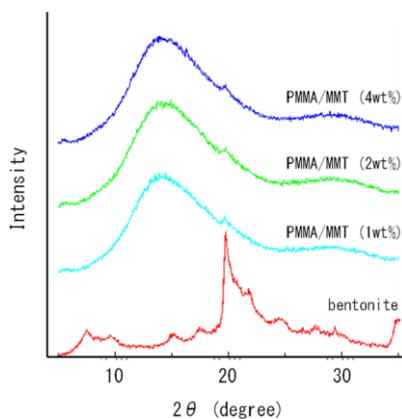


図 4

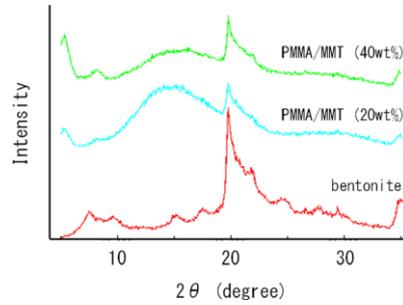


図 5

しかし、XRD 分析より得られたピークから Bragg's formula を用いて算出した OMMT 層間距離は 1.165 nm であり(表 1)、MMT の van der Waals gap よりわずかに 0.2 nm 増加したに過ぎない値であった。このことから、今回得られた XRD パターンのピークは、primary d-spacing のものではなく、層間距離の増加が測定されたものであった可能性がある。したがって、今後は小角散乱装置を備えた XRD 分析を行う必要があると考えている。

表 1

OMMT		weight fraction of OMMT			
		40		20	
2θ (deg.)	d (nm)	2θ (deg.)	d (nm)	2θ (deg.)	d (nm)
7.580	1.16537	5.419	1.62965	5.320	1.65979

		weight fraction of OMMT			
		2		1	
2θ (deg.)	d (nm)	2θ (deg.)	d (nm)	2θ (deg.)	d (nm)
5.468	1.61483	5.584	1.58143	5.819	1.51744

③TEM 観察

図 6, 7 は、OMMT 含有率が 2 wt%の PMMA/OMMT ナノコンポジットの TEM 写真である。5,000 倍での像(図 6)から、OMMT は必ずしも均一には分散しておらず、 $1\mu\text{m}$ を超える大きな凝集体もみられることが明らかとなった。一方、100,000 倍での像(図 7)から、一部に静電氣的結合によるいわゆる card-house structure の存在も確認されたが、珪酸塩層は底面間距離が 1.5-5 nm に広がった状態で PMMA 中に良好に分散しており、一部の層間には PMMA の分子鎖が入り込んだ層間挿入型ナノコンポジットの様相を呈する部分も認められた。これらのことから、PMMA/OMMT ナノコンポジットは複合材料の強さの向上に寄与し得る良好な微視的構造を有すると考えられる。

また、複合材料の強さの向上に対して、強化材のアスペクト比は重要な意味を持つ。TEM 観察によりさまざまな見かけアスペクト比の珪酸塩層が観察されたが、Fornes ら*)が報告している平均アスペクト比 76 を超えて大きなものが多く認められた。

*) Fornes TD and Paul DR. Polymer, 44,

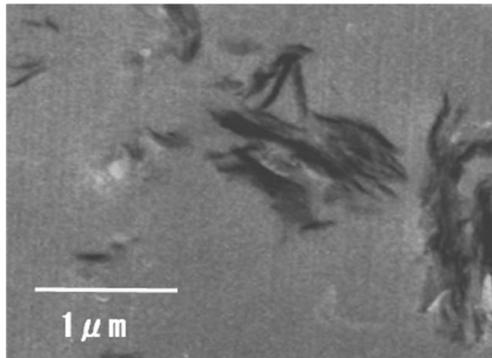


図6 □×5,000

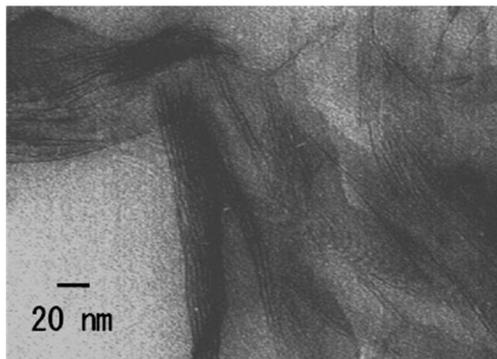


図7 ×100,000

(3) PMMA/OMMT ナノコンポジットの機械的特性について

3点曲げ試験の結果から、PMMA/OMMT ナノコンポジットの弾性率はすべて PMMA 単体より高く、かつ OMM の含有率が高いほど弾性率が高くなることが確認された(図8)。

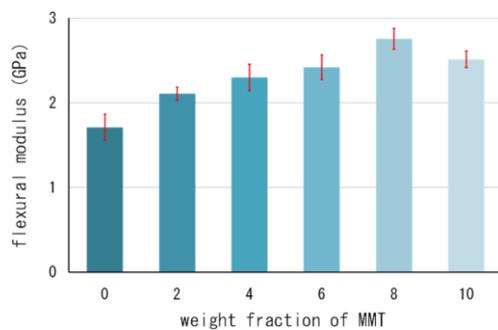


図7

しかし、統計学的には、有意水準 1%では 4, 6, 8 および 10wt% のいずれの組み合わせにおいても有意差は認められなかったが、有意水準 5%では 4wt%と 8wt%との間に有意差が認められた(表 2)。したがって、PMMA/OMMT ナノコンポジットの弾性率は OMMT 含有率の増加に伴って高くなり、8wt%付近でプラトースロープへ移行する可能性があると考えら

れる。

表 2

	0 wt%	2 wt%	4 wt%	6 wt%	8 wt%	10 wt%
0 wt%	—	**	**	**	**	**
2 wt%	—	—	NS	**	**	**
4 wt%	—	—	—	NS	*	NS
6 wt%	—	—	—	—	NS	NS
8 wt%	—	—	—	—	—	NS

NS : not significant, * : p < 0.05, ** : p < 0.01

(4) PMMA/OMMT ナノコンポジットの光学的特性について

図 8, 9 は、それぞれ C 光源、D65 光源を用いて行った PMMA/OMMT ナノコンポジットの光学的特性試験の結果である。これらの結果から、いずれの光源を用いた場合であっても、全光線透過率は OMMT の含有率の増加に伴って漸減するが、その変化は 100-81.6%の範囲に収まっており、良好な透明度が保たれることが明らかとなった。一方、ヘーズ値に関しては、いずれの光源を用いた場合であっても、OMMT 含有率が 0 から 4 wt%へと増加するまでの間に 1.3 から 75.9 へと急増するが、4 wt%以上の範囲における変化は最大で 88.0 までであり、機械的特性試験で明らかとした有効な OMMT 含有率の範囲の試料においては良好な透明度が損なわれることはないと考えられる。

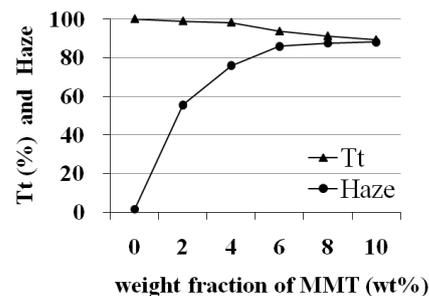


図8 C光源

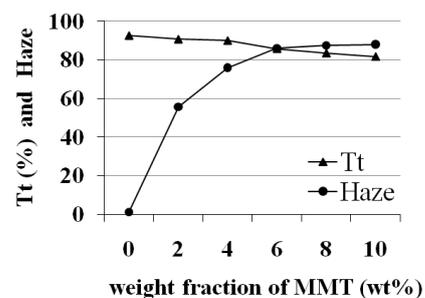


図9 D65光源

今後の展望として、OMMT ヘシランカップリング処理を施すことで PMMA 溶液内での分散

性を高めること、揮発時の OMMT の強い凝集力を低減させるための超音波照射を行うこと等の改良を加え、超高強度高弾性率ポリマー繊維との FRP 化を試みる予定である。

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 1 件)

Yamagata S, Akasaka T, Uo M, Ushijima N, Nodasaka Y, Iida J and Watari F: Preparation and Properties of Thermoplastic-resin-based Nanocomposites for the Development of Esthetic Orthodontic Wires, Nano Biomedicine, 1(2): 151-158, 2009

[学会発表] (計 2 件)

山方秀一, 佐藤嘉晃, 山本隆昭, 亘理文夫, 飯田順一郎: PMMA/MMT ナノコンポジットの機械的特性におよぼす MMT 含有率の効果, 第 69 回日本矯正歯科学会大会, パシフィコ横浜, 横浜市, 平成 22 年 9 月 29 日, プログラム・抄録集: 212, 2010

山方秀一, 赤坂 司, 宇尾基弘, 飯田順一郎, 亘理文夫: FRP 矯正ワイヤー開発に向けた熱可塑性樹脂のナノコンポジット化, 第 54 回日本歯科理工学会学術講演会, かごしま県民交流センター, 鹿児島市, 平成 21 年 10 月 2 日, 歯科材料・器械, 28(5): 384, 2009

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山方 秀一 (YAMAGATA SHUICHI)
北海道大学・大学院歯学研究科・助教
研究者番号: 70292034

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし