

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年5月29日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22592146

研究課題名（和文） 超高分子量ポリマーフィラーを用いた次世代歯科材料の開発

研究課題名（英文） Development of next-generation dental materials using the ultra-high molecular weight polymer filler

研究代表者

寺岡 文雄（TERAOKA FUMIO）

大阪大学・大学院歯学研究科・准教授

研究者番号：00099805

研究成果の概要（和文）：超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）粉末の表面をプラズマ処理して表面改質方法を確立することができた。表面改質した UHMWPE 粉末を義歯床用レジンの粉末および歯冠用硬質レジンに添加し、臨床サイドで理工学性質を調整することができた。また、表面処理した UHMWPE 粉末には抗菌性の竹エキスをコーティングすることができ、コーティングした粉末を金属やセラミックス表面に塗布することにより、抗菌性を付与することができた。

研究成果の概要（英文）：Surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) became possible by plasma treating. We were definitely improving quality of dental materials using the surface treated UHMWPE. Furthermore, we had developed a coating technology to make UHMWPE antibacterial activity. The metal and the ceramics applied the coated UHMWPE showed antibacterial activity.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|--------|-----------|---------|-----------|
| 2010年度 | 1,700,000 | 510,000 | 2,210,000 |
| 2011年度 | 600,000   | 180,000 | 780,000   |
| 2012年度 | 600,000   | 180,000 | 780,000   |
| 年度     |           |         |           |
| 年度     |           |         |           |
| 総計     | 2,900,000 | 870,000 | 3,770,000 |

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・補綴系歯学

キーワード：プラズマ処理，超高分子量ポリエチレン，理工学的性質，濡れ性

### 1. 研究開始当初の背景

材料表面の改質は異種材料との接着や足場材料の細胞接着、増殖には重要な役割を果たしている。材料表面の改質には薬剤を用いた湿式法やコロナ放電やプラズマ処理などのドライ法がある。湿式法では薬剤の毒性や使用時の水分や有機溶剤による劣化が指摘されている。我々は今までにプラズマ処理による材料の表面改質に関する研究を行い、大きな成果を上げてきている。このプラズマ処理の研究成果を踏まえて接着性が極めて乏

しい超高分子量ポリエチレンフィラーの表面処理を行い、優れた特性を有する複合材料を創製する。研究対象としては、自己潤滑性の特徴を利用してアルジネート印象材やシリコーン印象材のフロー及び硬化収縮の改善と寸法安定性の向上を行う。5GPa以上の高強度と耐衝撃性と耐摩耗性の特長を生かして義歯床用レジンや修復用レジンへの応用を行う。また、摺動性を利用して他のフィラーとの高充填を可能にし、コンポジットレジンに応用する。

複合材料はフィラーとマトリックスとの接着性がきわめて重要で、複合材料の性質を左右する。無機フィラーではシラン処理が一般に行われているが、シランカップリング剤は安全性は低く、口腔内で長時間使用するとシラン処理効果が低下し、劣化が進行する。一方、我々が今までに行ってきたプラズマ処理はドライで安全性が高く、水分などによる劣化もほとんどない。また、プラズマガス（空気、アルゴンガス、窒素ガス、酸素ガスなど）を変えることにより、修飾する親水性の官能基（-COOH, >CO, -OH など）を制御できる。また、ハフ化プロパンを用いるとフッ素化合物が修飾、疎水性の表面処理が可能である。

## 2. 研究の目的

超高分子量ポリエチレン（Ultra High Molecular Weight Polyethylene; 以下 UHMWPE と省略する）をフィラー（粒子、短繊維）としてマトリックス中に添加し、高機能を有する複合材料を創製することを本研究の目的としている。UHMWPE は安全性が極めて高く、耐摩耗性、自己潤滑性、耐衝撃性、耐薬品性などの優れた性質を有するエンジニアリングプラスチックである。しかし、最大の欠点は接着性がきわめて乏しいことである。本研究では、我々が今までに行ってきたプラズマ処理技術を用いて UHMWPE の表面処理を行い、UHMWPE の優れた性質を維持しながら接着性を向上させ、優れた性質の複合材料を創製することを目的としている。

## 3. 研究の方法

### (1) UHMWPE のプラズマ処理と濡れ性試験

プラズマ処理装置（Plasmastream, コロテック）のエア吹き出し管を通して UHMWPE（ミベロン, 三井化学）を電極部に供給してプラズマ処理を行った。プラズマ処理前後の UHMWPE を  $\phi 10 \times 60$ mm のポリエチレン管に充填後管の底面から 10mm までを水に浸漬し、水の上昇量を測定した。

### (2) UHMWPE 添加による機械的性質測定

プラズマ処理前後の UHMWPE を義歯床用レジンに 0~13wt% 添加してレジンプレート（ $10 \times 60 \times 2$ mm）を製作し、卓上試験機（EZ-Test, 島津製作所）を用いて三点曲げ試験を行った。支点間距離は 50mm でクロスヘッドスピードは 1mm/min とした。

### (3) UHMWPE の竹エキスコーティングと抗菌性

プラズマ処理した UHMWPE（25g）と竹エキス原液（ネオバンプス 2000, 白井松新薬）（250mL）を混和後スプレードライヤー（DL410, ヤマト科学）を用いて UHMWPE 表面に竹エキスをコーティングした。竹エキスをコーティングした UHMWPE を金属接着性プライマー（メタルリンク, 松風）と混和後チタンプレート表面に塗布した。また、レジ系

表面滑沢材（レジングレーズジェルタイプ, 松風）と混和後レジンプレート表面に塗布した。各試料表面に *Candida albicans* SC5314 を播種して抗菌性を検討した。抗菌性は SEM 像から菌数を測定して行った。試料上に  $1.0 \times 10^3$ CFU/mL の菌数を播種後、37°C のインキュベータ内で 15 時間培養した。菌を固定後走査型顕微鏡（JSM-6390BU）を用いて観察した。

## 4. 研究成果

### (1) UHMWPE のプラズマ処理と濡れ性試験

従来の UHMWPE の平均粒径は  $350 \mu\text{m}$  程度（図 1）であり、分散性が悪く目的とする機械的性質は得られなかった。しかし、平均粒径が約  $35 \mu\text{m}$  で粒度分布の少ない UHMWPE

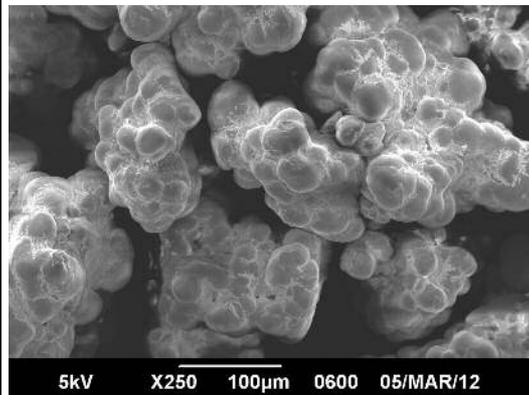


図 1. 平均粒径が約  $350 \mu\text{m}$  の UHMWPE

が開発された。本実験では平均粒径が約  $35 \mu\text{m}$  の UHMWPE を使用した。

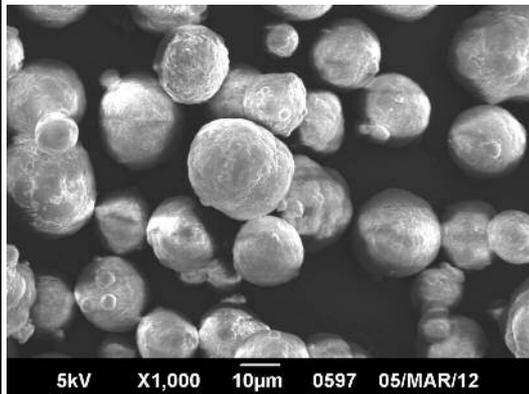


図 2. 平均粒径が約  $35 \mu\text{m}$  の UHMWPE

UHMWPE をプラズマ処理装置のエア吹き出し管を通して電極部に供給してプラズマ処理を行う場合、電極より上部に供給すると電極に焼き付いた。電極より 5mm 下部に UHMWPE を供給することにより焼き付くことなくプラズマ処理ができた。

プラズマ未処理の UHMWPE をポリエチレン管に充填後管の底面から 10mm までを水に浸漬しても水の上昇は見られなかった。一方、

プラズマ処理した UHMWPE の場合には約 7mm 水位が上昇した。電極と供給位置を 5~20mm 変化させたが、水位の上昇の変化はほとんど見られなかった。

(2) UHMWPE 添加による機械的性質

UHMWPE は比重が小さいため義歯床用レジジンへの最大添加量は 13wt%であった。プラズマ未処理の UHMWPE を添加した場合には曲げ強さと曲げ弾性率は急激に低下した。一方、プラズマ処理した UHMWPE を添加した場合には曲げ強さと曲げ弾性率の低下は少なく、靱性が向上した。硬さはプラズマ処理の影響はほとんどなく、UHMWPE の添加量と共に硬さは減少した。硬さと靱性を両立させるため、UHMWPE と共にシリカナノフィラーを添加させて実験を行った。その結果、硬さを向上させ、曲げ強さと曲げ弾性率を維持することができた (図 3, 4)。

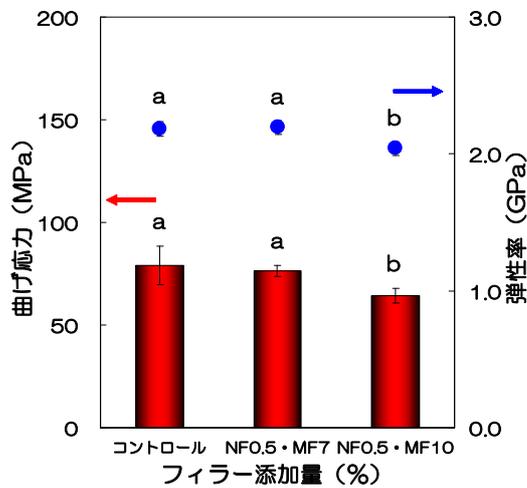


図 3. 義歯床用レジジンへのフィラー添加量と曲げ特性との関係

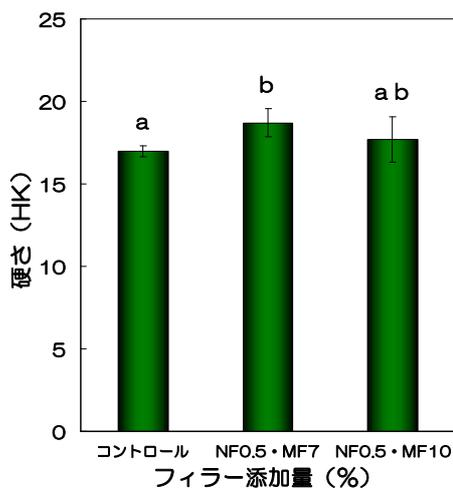


図 4. 義歯床用レジジンへのフィラー添加量と硬さとの関係

曲げ試験後の破断面を図 5 に示すが、プラズマ処理したと接着していることがわかる。

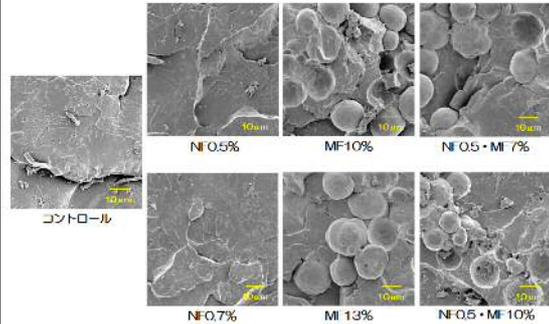


図 5. フィラーを添加した義歯床用レジジンの破断面の SEM 像 (NF ; ナノフィラー, MF ; マクロフィラー (UHMWPE) を示す)

(3) UHMWPE の竹エキスコーティングと抗菌性

UHMWPE をプラズマ処理することにより竹エキスをコーティングすることが可能になった。竹エキスは今まで液体として使用してきたが、液体として添加できない歯科材料には使用できなかった。例えば、金属やセラミックスには添加できなかった。また、液体として添加できる材料であっても添加により機械的性質などが変化する材料へは応用ができなかった。そのため、竹エキスを粉末にする必要があった。しかし、竹エキスはスプレードライヤーを用いた場合には収率はゼロで粉末は得られなかった。そのため、プラズマ処理した UHMWPE にコーティングし、プライマーなどに添加して試料表面に塗布してその抗菌性を検討した。プラズマ処理していない UHMWPE では竹エキスのコーティングはほとんど行われてなかった (FTIR)。

竹エキスをコーティングした UHMWPE を 2% 添加したメタルプライマーをチタンプレート表面に塗布することにより優れた抗菌性が得られた (図 6)。

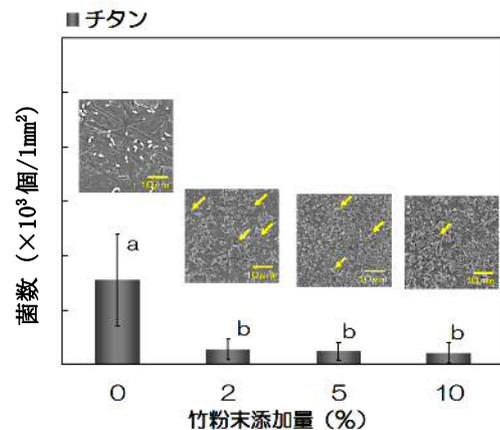


図 6. 竹エキスコーティング UHMWPE の添加量と抗菌性との関係 (チタンプレート)

また、竹エキスをコーティングした UHMWPE を 2% 添加したレジン系表面滑沢材をレジン床表面に塗布することにより優れた抗菌性が得られた (図 7)。

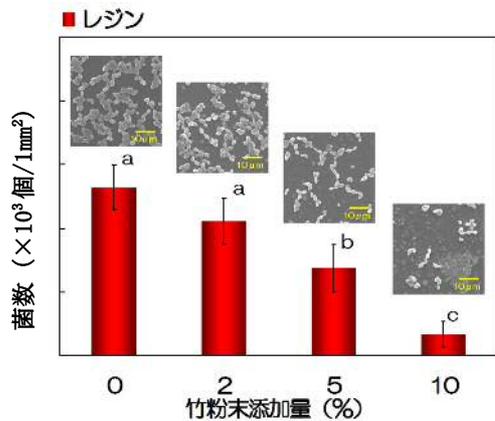


図 7. 竹エキスコーティング UHMWPE の添加量と抗菌性との関係 (レジン床)

#### (4) まとめ

超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 粉末の表面をプラズマ処理して表面改質方法を確立することができた。表面改質した UHMWPE 粉末を義歯床用レジンの粉末等に添加し、臨床サイドで理工学性質を調整することができた。UHMWPE 粉末の表面をプラズマ処理することにより、マトリクスとの親和性が増加し、その結果成形体の特性を向上することができた。また、UHMWPE 粉末にシリカやアルミナなどの微粉末を添加する (ハイブリッド化) ことにより、さらに目的とした特性を付与することができた。さらに、表面処理した UHMWPE 粉末には抗菌性の竹エキスをコーティングすることができ、コーティングした粉末を金属 (チタン) やセラミックス (ジルコニア) 表面に塗布することにより、抗菌性を付与することができた。UHMWPE 粉末を直接添加できない金属やセラミックスではプライマーや接着剤に添加して使用することにより、ほとんどの材料の表面改質ができることが明らかとなった。

市販の歯科材料に UHMWPE 粉末 (無機フィラーの複合体も含む) を添加することにより、臨床で必要とする性質を現場で付与することができるようになったことは、患者の QOL が向上し、歯科医療において有意義である。歯科材料ではバルクの性質だけでなく、表面の性質も極めて重要であるが、コーティングやハイブリッド化した UHMWPE 粉末を使用することによりバルクと表面の性質が成形時および成形後に変えることが可能になったことは意義があり、重要性も高い。

#### 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)

[学会発表] (計 6 件)

- ① 寺岡文雄, 中川正史, 他 6 名, ナノ・マクロフィラー添加による歯科材料の特性制御, 日本歯科技工学会, 2012 年 9 月 15 日, 岡山
- ② 寺岡文雄, 中川正史, 他 7 名, 歯科材料へのコーティングによる抗菌性発現, 日本歯科技工学会, 2012 年 9 月 15 日, 岡山
- ③ 寺岡文雄, 中川正史, 他 7 名, 粉末のプラズマ処理による歯科材料の改質, 日本歯科技工学会, 2011 年 10 月 1 日, 東京
- ④ 寺岡文雄, 中川正史, 他 8 名, 竹エキス添加義歯床用レジンの抗菌性, 日本歯科技工学会, 2011 年 10 月 1 日, 東京
- ⑤ 寺岡文雄, 中川正史, 他 7 名, フィラー添加による歯科材料の改質, 日本歯科技工学会, 2010 年 11 月 6 日, 名古屋
- ⑥ 寺岡文雄, 中川正史, 他 6 名, フィラーハイブリッド型レジンの特性評価, 日本歯科技工学会, 2010 年 11 月 6 日, 名古屋

#### 6. 研究組織

研究代表者

寺岡 文雄 (TERAOKA FUMIO)

大阪大学・大学院歯学研究科・准教授

研究者番号: 00099805