

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 28日現在

機関番号：17701

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23792287

研究課題名（和文） 超熱伝導グラファイトフィラーによる義歯床用レジンのコンプジット化

研究課題名（英文） Development of denture base composite resin with high thermal conductivity pyrolytic graphite

研究代表者

村原 貞昭 (MURAHARA SADAOKI)

鹿児島大学・大学院医歯学総合研究科・助教

研究者番号：80404490

研究成果の概要（和文）：本研究では、義歯床用材料の熱伝導性向上を目的として、超熱伝導グラファイトを応用する検討を行った。「PYROID® HT」をフィラーとして添加した義歯床用コンプジットレジン、および義歯床用合金と超熱伝導グラファイト「PYROID® HT」との複合体の試作を行い、いずれの試作材料においても熱伝導性の向上を認めた。これらの試作材料を実用化するには、加工性や強度の改善を要することが今後の課題である。

研究成果の概要（英文）：This study investigated the application of pyrolytic graphite thermal spreaders to denture base materials in order to improve their thermal conductivity. Denture base composite resin added PYROID® HT pyrolytic graphite thermal spreaders as filler and complex of denture base alloys and PYROID® HT were experimented. Both experimental materials with PYROID® HT showed high thermal conductivity. These experimental materials can stand further improvement in formation and intensity to make fit for practical use.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,000,000	600,000	2,600,000

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：超熱伝導グラファイト，義歯床用レジン，歯科用合金

## 1. 研究開始当初の背景

義歯床用材料としては、一般的にアクリル系のレジンが用いられる。これらは加工性、強度、耐久性などの所要性質を概ね満足させるものであるが、総義歯をはじめ口蓋部分の多くを被覆する症例では、その軟組織の感覚を遮断してしまうという欠点がある。実際に義歯を装着している患者側の意見として、「入れ歯になってから食べ物の味がわかりにくくなった。」という言葉をよく耳にする。食感の一番の要素は味覚であるが、食物の温度覚も重要な要素である。アクリル系のレジンには熱伝導性が悪く、義歯床で被覆された粘

膜にその温度感ほとんど伝わらない。

金属床義歯は床自体の厚みをレジン床と比較して薄くできることで装着感の改善を図るとともに、レジンに対して熱伝導性が良いことから、食物の温度感が伝達しやすく、食感が良いといわれている。しかしながら、金属床義歯はレジン床に比べて製造コストがかかる上、増歯・修理やリライニングに対応しにくいといった問題もあり、現在の床用レジンと同じ手軽さで扱うことができ、熱伝導に優れた材質の開発が望まれる。

超熱伝導グラファイトは、3000℃以上の減圧炉中で、炭素ガスを炭素基板上に堆積させて

造られるもので、炭素粉末と樹脂を焼き固めて作る従来のグラファイトの3倍以上の熱伝導率(1,700 W/mK)を有している。これは金属床に頻用されるコバルトクロム合金の約24倍以上、タイプIVの金合金の5倍以上、アクリルレジン(8,000倍以上の数値である。それに加えて本材料は機械的性質も極めて良好である。現在、工業界で実用化されているもので引張強度は40MPa、耐屈曲性が厚さ25 $\mu$ mで10,000回以上、耐熱温度が500 $^{\circ}$ C、吸水率が0.1%である。

こうした数々の長所を生かして、工業界では、携帯電話や携帯ゲーム機等の小型電子機器、またノートパソコン、プロジェクターや車載機器、その他電気電子機器の熱拡散・放熱などに応用されている。これらは、グラファイト単体で用いられるほか、プラスチックとコンポジット化することで高熱伝導プラスチックとして使用されている。

グラファイト単体で義歯に応用した場合、技工上新たな設備が必要となったり、金属床と同様の増歯・修理やリライニングに対応しにくいといった問題点を引きずることになる。そこで高熱伝導性プラスチックに着目し、超熱伝導グラファイトで義歯床用レジン(ユニファストトラッド、ジーシー)をコンポジット化することを発案するに至った。

## 2. 研究の目的

- 1) 数あるグラファイトの中から義歯床用材料として最適な種類を選定する。
- 2) 超熱伝導グラファイトをフィラーとして義歯床用レジンとコンポジット化する際、両者が化学的に接着していないと強度不足の原因となる。このため、グラファイトとレジンの接着に有効な表面処理法について検討する。
- 3) グラファイト材料の多くは外見はブロンズ色を呈しており、フィラーとして用いた場合、床用レジン(ユニファストトラッド、ジーシー)の審美性に問題を生じることが予想される。そのためフィラー表面のオペーク処理などで色調の問題を解決する。
- 4) コンポジット化した床用レジン(ユニファストトラッド、ジーシー)の機械的特性と熱伝導の様相を検討する。
- 5) 義歯床用合金とグラファイト材との複合体を作製する。

## 3. 研究の方法

### 1) グラファイト材の選定と加工

種々のグラファイト材のうち、ダイヤモンドと同等の熱伝導率1700W/mkを有するPYROID<sup>®</sup> HT(ミンテック)に着目した。これは、他のグラファイトと比較して、熱伝導率が圧倒的に高く、義歯床用材料と複合体を作製した場合にも、その効果が十分な効果が得られると考えられた。本材料を義歯床用レジン(ユニファストトラッド、ジーシー)のフィラーとして使用するため、株式会社サーモグラフィクスに依頼し、平均粒径

70 $\mu$ mのパウダー状に加工を行った。また、後述する接着試験に必要な板状試験片の作製を依頼した。

### 2) 接着試験

グラファイト材を義歯床用レジン(ユニファストトラッド、ジーシー)のフィラーとして使用するための接着用表面処理剤の検討を以下の手順で行った。

PYROID<sup>®</sup> HTにより、縦横10mm、厚さ3mmの板状試験片を作製し、その片面を600番のシリコンカーバイドペーパーにて平面に研削し、接着面とした。接着面にシランカップリング剤(クリアフィル<sup>®</sup>セラミックプライマー、クラレノリタケデンタル)にて表面処理を施した。比較対照として表面処理なしの試験片も作製した。接着面に直径5mmの孔の開いたマスキングテープを貼付して接着面積を規定した後、内径6mm、高さ3mmの真鍮リングを置き、内部に義歯床用レジン(ユニファストトラッド、ジーシー)を筆積み法にて充填し、常温重合させた。24時間後に剪断接着試験(ISO/TR11405)を行った。

### 3) 色調の改善

グラファイトの表面を義歯床用レジンと同系の歯肉色とするための表面処理法として、サンメディカル株式会社(ユニファストトラッド、ジーシー)に他の歯科材料で使用されている色調処理と同様の手法が適用できるかについて協力を依頼した。今回は歯科用レジン系材料で用いられている顔料を使用した色調改善について、検討を行った。

4) シランカップリング処理を施した平均粒径70 $\mu$ mの粉末状PYROID<sup>®</sup> HTを義歯床用レジン(ユニファストトラッド、ジーシー)の粉材に添加して、通法にて加熱重合操作を行い、コンポジット化した板状試験片(縦10mm、横50mm、厚さ2mm)の板状試験片を作製した。フィラーの添加率は10wt%~80wt%の間で10%刻みとし、比較対照として、フィラーを添加しないものも作製した。板状試験片の曲げ強さを3点曲げ試験法にて測定し、熱伝導率の測定をTCi Max-k type(株式会社リガク)を用いて行い、比較検討した。

5) 歯科用コバルトクロム合金(コバルタン、松風)、及び白金加金(キャストイングゴールドタイプIV、ジーシー)を板状に鋳造し、PYROID<sup>®</sup> HTとの2層構造の複合体を作製し、熱伝導率の評価を行った。

## 4. 研究成果

1) PYROID<sup>®</sup> HTは他のグラファイト材と比較して加工性にすぐれ、圧倒的に高い熱伝導率を有することから、義歯床用材料の熱伝導性向上への応用に適した材料であることが示唆された。

2) 接着試験の結果、シランカップリング処理群は対照群と比較して有意に高い接着強さを示した。このことから、PYROID<sup>®</sup> HTをフ

イラーとして義歯床用レジンに適用する際の接着用表面処理として、シランカップリング剤が有効であることが明らかとなった。

3) 歯科用接着性レジン(スーパーボンドC&B, サンメディカル) のオペークピンク色粉末で施されている顔料色調処理と同様の手法でグラファイトフィラー表面の色調を義歯床用レジンとして使用可能なものに改善できる可能性が示唆された。

4) 3点曲げ試験の結果、フィラー添加率30wt%以上では、対照群と比較して有意に曲げ強さが低下し、添加率50wt%では実用上必要な曲げ強さが得られないことが明らかとなった。熱伝導率については、添加率50wt%以上では、対照群と比較して有意に向上したものの、40wt%以下では対照群と有意差を認めなかった。

この結果より、試作したコンジットレジンにおいては、熱伝導率の向上が得られるまでに必要な量のフィラーを添加すると、曲げ強度が実用上問題となる程度まで低下することが明らかとなった。改善策として、フィラーのさらなる微細化、フィラーの表面処理剤としてもっと優れた接着強さを有するシランカップリング剤や他のカップリング剤の検討、床用レジンとしてアクリル系以外のスルホンやポリカーボネードを検討するなどの余地はあるものの、PYROID® HTを含むグラファイトそのものが脆性材料であることから、レジンに添加することでの物性低下は避けられず、改善には多大な時間を要することが予想された。いわゆるカーボンファイバーのような強靱な材料に加工することも検討したが、熱伝導率が大きく損なわれ、本研究の目的にはそぐわないことがわかった。そこで、超熱伝導グラファイトを使用して義歯床用材料の熱伝導率を向上させるという所期の目的はそのままに、ターゲットとなる床用材料をレジンから、金属に変更して検討することとした。

5) PYROID® HT は高圧化で特殊処理を施すことで金属と接合し、複合化することが可能である。今回2種類の義歯床用金属に対しての複合材料を試作した結果、熱伝導率の向上を認め、レジンの際に問題になったような曲げ強さの低下も実用上、問題とならない程度に止まることが明らかとなった。ただし、臨床において、金属床の作製は患者から採得した印象から起こした模型を使用して原型を作製し、鋳造法によって作製することで適合させている。一方、今回作製した複合体は平面の板状金属に圧接することで作製しており、複雑な曲面形態を有する金属床として、この手法で複合体を作製することは、現時点では技術上困難である。

これらの結果を総括して、今回行った研究で

は超熱伝導グラファイトは、義歯床用材料の熱伝導性向上に有効に応用できる可能性を有してはいるものの、実用化のためには加工性・強度の面の改善においてさらなる検討が必要であることが明らかとなった。

#### 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)

(1) Sadaaki Murahara, Hiroyuki Minami, Shiro Suzuki, Kenji Sakoguchi, Daisaku Shiomuki, Yoshihito Minesaki, Takuo Tanaka, Effect of adherend temperature on bond strengths of resin bonding systems to denture base resin and a semi-precious alloy, Dental Materials Journal, 査読有, Vol. 32, No. 2, 2013, 341-348  
PMID: 23538772

(2) Hiroyuki Minami, Sadaaki Murahara, Koichi Muraguchi, Kenji Sakoguchi, Shiro Suzuki, Takuo Tanaka, Effect of adhesion promoting monomer addition to MMA-TBBO resin on bonding to pure palladium, Dental Materials Journal, 査読有, Vol. 32, No. 1, 2013, 173-180  
PMID: 23370887

(3) Hiroyuki Minami, Sadaaki Murahara, Siro Suzuki, Takuo Tanaka, Effect of metal primers on the bonding of an adhesive resin cement to noble metal ceramic alloys after thermal cycling, The Journal of Prosthetic Dentistry, 査読有, Vol. 106, No. 6, 2011, 378-385  
PMID: 22133395

[学会発表] (計21件)

① 村原貞昭, 南弘之, 迫口賢二, 塩向大作, 柳田廣明, 村口浩一, 嶺崎良人, 田中卓男, 鈴木司郎, メタルフリーの修復物の装着に広く応用可能なプライマーの開発に関する研究, 日本接着歯科学会第31回学術大会, 2012年12月9日, 東京

② 南弘之, 村原貞昭, 柳田廣明, 村口浩一, 迫口賢二, 塩向大作, 嶺崎良人, 鈴木司郎, 田中卓男, 高パラジウム含有陶材焼付用合金とMMA/TBBOレジンの接着強さの改善に関する研究, 日本接着歯科学会第31回学術大会, 2012年12月9日, 東京

③ 柳田廣明, 村口浩一, 村原貞昭, 塩向大作, 迫口賢二, 大橋博文, 門川明彦, 南弘之, 嶺崎良人, 田上直美, 田中卓男, 鋳造純チタンに関する接着前処理の検討, 日本接着歯科学会第31回学術大会, 2012年12月9日, 東京

④門川明彦, 嶺崎良人, 大橋博文, 柳田廣明, 村原貞昭, 田中卓男, 表面処理剤の接着が軟性裏装材の機械的性質に及ぼす影響, 日本接着歯科学会第 31 回学術大会, 2012 年 12 月 9 日, 東京

⑤小熊亮介, 村口浩一, 南弘之, 村原貞昭, 迫口賢二, 塩向大作, 柳田廣明, 嶺崎良人, 鈴木司郎, 田中卓男, 金属接着性プライマーの金属面塗布に関する研究, 日本接着歯科学会第 31 回学術大会, 2012 年 12 月 9 日, 東京

⑥村原貞昭, 南弘之, 塩向大作, 迫口賢二, 小熊亮介, 鈴木司郎, 嶺崎良人, 田中卓男, 義歯修理時の被着体温度が補修用常温重合レジン<sup>®</sup>の接着強さに及ぼす影響, 平成 24 年度日本補綴歯科学会中国四国・九州支部合同学術大会, 2012 年 9 月 1 日, 広島

⑦柳田廣明, 村口浩一, 塩向大作, 村原貞昭, 迫口賢二, 大橋博文, 門川明彦, 南弘之, 嶺崎良人, 田中卓男, Au-Ag-Pt 系金合金の接着耐久性, 平成 24 年度日本補綴歯科学会中国四国・九州支部合同学術大会, 2012 年 9 月 1 日, 広島

⑧南弘之, 村原貞昭, 塩向大作, 迫口賢二, 村口浩一, 柳田廣明, 嶺崎良人, 鈴木司郎, 田中卓男, プライマーの混和使用が接着性レジンと金銀パラジウム合金の接着に与える影響, 平成 24 年度日本補綴歯科学会中国四国・九州支部合同学術大会, 2012 年 9 月 1 日, 広島

⑨村原貞昭, 南弘之, 村口浩一, 迫口賢二, 塩向大作, 柳田廣明, 嶺崎良人, 鈴木司郎, 田中卓男, 硬質レジン修復物の装着時の表面温度がレジンセメントでの装着強さに及ぼす影響, 日本補綴歯科学会第 121 回学術大会, 2012 年 5 月 26 日, 神奈川

⑩嶺崎良人, 南弘之, 村原貞昭, 村口浩一, 柳田廣明, 門川明彦, 鈴木司郎, 田中卓男, グラスポリアルケノエート系仮着材による仮着操作がメタルポストの接着に及ぼす影響, 日本補綴歯科学会第 121 回学術大会, 2012 年 5 月 26 日, 神奈川

⑪南弘之, 迫口賢二, 柳田廣明, 村口浩一, 村原貞昭, 塩向大作, 嶺崎良人, 鈴木司郎, 田中卓男, 種々の機能性モノマーが純パラジウムと MMA-TBBO レジンの接着に与える効果, 日本補綴歯科学会第 121 回学術大会, 2012 年 5 月 26 日, 神奈川

⑫村原貞昭, 南弘之, 村口浩一, 迫口賢二, 塩向大作, 嶺崎良人, 田中卓男, 鈴木司郎, 装着時の鑄造冠および硬質レジンジャケット冠の表面温度が接着性レジン<sup>®</sup>の接着強さに及ぼす影響, 日本接着歯科学会第 30 回学術大会, 2012 年 1 月 21 日, 北海道

⑬塩向大作, 南弘之, 迫口賢二, 村原貞昭, 村口浩一, 嶺崎良人, 田中卓男, 鈴木司郎, 修復物直下のデュアルキュアレジンセメントにおける光照射後の硬度の短時間的変化,

日本接着歯科学会第 30 回学術大会, 2012 年 1 月 21 日, 北海道

⑭村口浩一, 南弘之, 村原貞昭, 迫口賢二, 塩向大作, 柳田廣明, 田中卓男, 鈴木司郎, 歯冠用ハイブリッドレジン<sup>®</sup>の表面性状に熱サイクル負荷が与える影響, 日本接着歯科学会第 30 回学術大会, 2012 年 1 月 21 日, 北海道

⑮柳田廣明, 村口浩一, 村原貞昭, 南弘之, 塩向大作, 迫口賢二, 門川明彦, 嶺崎良人, 田中卓男, コンポジットレジン系接着材と純チタンの接着における表面処理の検討, 日本接着歯科学会第 30 回学術大会, 2012 年 1 月 21 日, 北海道

⑯迫口賢二, 南弘之, 村原貞昭, 塩向大作, 村口浩一, 柳田廣明, 嶺崎良人, 田中卓男, 支台築造材料の違いがコンポジットレジンジャケット冠の破折抵抗性に与える影響, 日本接着歯科学会第 30 回学術大会, 2012 年 1 月 21 日, 北海道

⑰村原貞昭, 迫口賢二, 南弘之, 村口浩一, 塩向大作, 嶺崎良人, 鬼塚雅, 田中卓男, 鈴木司郎, 各種暫間被覆冠用レジン<sup>®</sup>の摩耗, 日本補綴歯科学会第 121 回学術大会, 2011 年 5 月 21 日, 広島

⑱村口浩一, 村原貞昭, 迫口賢二, 塩向大作, 南弘之, 嶺崎良人, 鬼塚雅, 田中卓男, 諸星裕夫, サンドブラストのアルミナ粒径がジルコニア修復物の接着強さに及ぼす影響, 2011 年 5 月 21 日, 広島

⑲塩向大作, 南弘之, 迫口賢二, 村原貞昭, 村口浩一, 嶺崎良人, 鬼塚雅, 鈴木司郎, 田中卓男, 装着時の光照射が各修復物直下のデュアルキュアレジンセメントの硬化に及ぼす影響, 日本補綴歯科学会第 121 回学術大会, 2011 年 5 月 21 日, 広島

⑳嶺崎良人, 南弘之, 村原貞昭, 村口浩一, 門川明彦, 野村賢介, 鈴木司郎, 鬼塚雅, 田中卓男, ダイレクトボンディングブリッジに用いる各種ポンティックの維持力に関する実験的研究, 日本補綴歯科学会第 121 回学術大会, 2011 年 5 月 21 日, 広島

㉑南弘之, 村口浩一, 塩向大作, 迫口賢二, 村原貞昭, 嶺崎良人, 田口則宏, 鬼塚雅, 鈴木司郎, 非貴金属合金と補修用常温重合レジン<sup>®</sup>の接着に及ぼす非貴金属用プライマーの影響, 日本補綴歯科学会第 121 回学術大会, 2011 年 5 月 21 日, 広島

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村原貞昭 (MURAHARA SADA AKI)

鹿児島大学大学院医学歯学総合研究科・助教  
研究者番号：80404490