

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：17701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23592862

研究課題名(和文)機能材料化した酸化チタンナノファイバーの審美材料への応用

研究課題名(英文)Application of titania nano-fiber to dental prosthetic materials

研究代表者

柳田 廣明(YANAGIDA, HIROAKI)

鹿児島大学・医歯(薬)学総合研究科・助教

研究者番号：20380925

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：歯冠修復用材料についてファイバーを用いた補強法は検討されてきたが、いまだ解決に至ったとは言い難い。そこで本研究では歯冠修復用コンポジット材料の改善を目的としてナノサイズの酸化チタンファイバーの応用を試みた。結果として、表面処理にリン酸系モノマーの応用とマトリックスとしてはメチルメタクリレート系レジンとの組み合わせにおいて耐久性を得られた。

研究成果の概要(英文)：The fiber materials have been introduced into dental prosthetic materials. However, limited information is available about the application of nano-size titania fiber. The purpose of this study was the improvement of the prosthetic composite materials with the application of nano titania filler. The results of this study demonstrated that the use of phosphonate monomer as well as the methyl-methacrylate resin as matrix enhanced bonding durability.

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：表面改質 ファイバー チタン 補綴装置

### 1. 研究開始当初の背景

歯科治療においてう蝕や歯周病などで欠損するに至った歯牙を補うために人工材料を使用する。従来より強度や加工精度の観点から金属材料の使用が主流であった。しかしながら金属材料アレルギーの問題や審美的要求の高まりにより歯冠色材料の応用が模索され応用も進んでいる。

セラミックスやコンポジットが検討されてきたが欠損歯数が多い場合や装置が大型になる場合は強度が不十分であるのが実情である。この問題を克服するために種々の補強法が検討されてきた。

コンポジットに対して高密度にフィラーを含有させることで強度を高める方法は多く検討され臨床応用もなされてきたが1)経時的に微細なフィラーが露出し対合歯を摩耗させるなど問題が生じる(西野他, 1998) 2)セラミックスに性状が近似し脆性を呈するなどの問題が生じてきた。また重合体は橋義歯への応用には強度が不足していることがわかっている。

間接的補強材としてのグラスファイバーの応用についてはファイバーと高分子材料の接合および耐久性について問題が指摘されている(井手他, 2008)。

ナノカーボンファイバーなど他の間接的材料についての検討もなされているが(Emst CP et al., 2006), いまだ解決に至ってはいない。

以上のように何らかの改良により機械的強度・耐久性の問題を解決し、審美的材料の適応範囲を拡大することは術者・患者双方に有益であると考えられる。

### 2. 研究の目的

歯冠色材料に対しての様々な補強法が検討されてきたが、解決に至ったとは言えないのが現状である。今回申請者はナノサイズの酸化チタンに着目した。この材料は当初、太陽電池への応用検討で開発が進んだものである。フィラーとしての応用では靱性の獲得、高い光触媒能、破壊強度の向上についての報告もある(Kitano M et al. 2010)。

しかしフィラーとしてナノサイズチタン単体での使用には問題がある。酸化チタンの触媒作用は有機物分解を引き起こすため、材料との複合には長期安定性の点で問題があるとされている。このため、フィラーに対して何らかの表面改質が必要と考えられる。

申請者は今回、色素増感太陽電池電極における酸化チタンファイバー応用の手法に着目した。表面を化学的修飾としてシリカ種を添加した方法である。本研究ではシランカップリング剤を用いた表面改質を始めとして種々の処理を加え、ナノサイズ酸化チタンファイバーのフィラー材料としての応用を模索した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 貴金属に対する表面改質

比較として加工性に富む金属フィラーの代表としてAu-Ag-Pt合金表面改質を検討した。

過去の報告から、シリカ層改質ののち - methacryloxypropyl trimethoxysilaneの応用, 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate/6-(4-vinylbenzyl-n-propyl)amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol, dithione tautomer混合物, 10-methacryloxydecyl 6,8-dithiooctanoate/6-methacryloxyhexyl phosphonoacetate混合物を用いた。

#### (2) 非貴金属に対する表面改質

比較としてコバルトクロム合金を用いた。チタン, またはコバルトクロムに対する表面改質を検討した。シリカ層改質ののち - methacryloxypropyl trimethoxysilane の応用, 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate/6-(4-vinylbenzyl-n-propyl)amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol, dithione tautomer 混合物, 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate 単体, 6-methacryloxyhexyl phosphonoacetate 単体, 申請者らが作成した 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate/ - methacryloxypropyl trimethoxysilane 混合物, 6-methacryloxyhexyl phosphonoacetate/ -methacryloxypropyl trimethoxysilane 混合物について検討した。

#### (3) マトリックスに対する検討

methyl methacrylate, /Poly methyl methacrylate または TGDMA など二官能モノマーを含む架橋性高分子材料を検討した。methyl methacrylate, /Poly methyl methacrylate ではカルボン酸系モノマーの混合物についても検討を行った。

#### (4) 耐久性に対する検討

次の2種について検討した。  
熱変化(5°C-55 )各1分間浸漬による方法。

1kHz 間隔での繰返荷重を用いた stair-case 法

#### (5) 他種フィラーとの比較検討

ナノサイズシリカフィラーとの比較検討

### 4. 研究成果

金属に対する表面改質

#### (1) 貴金属に対する表面改質

比較として行った実験である。Au-Ag-Pt合金はほとんど非貴金属成分を含んでおらず、金属酸化膜に対する反応を期待できない。このため従来より報告のあるシリカ層改質ののち - methacryloxypropyl trimethoxysilane の応用とチオン・チオールやジスルフィドなど分子中にイオウを機能部に含有するモノマーの応用が期待できた。

これはマトリックスの検討にも関わってきたが、二官能モノマー系架橋材料においてはシリカ層改質/methacryloxypropyl trimethoxysilane の効果は低かった。一方で 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate/6-(4-vinylbenzyl-n-propyl) amino-1,3,5-triazine-2,4-dithiol, dithione tautomer 混合物, 10-methacryloyloxydecyl 6,8-dithiooctanoate/6-methacryloxyhexyl phosphonoacetate 混合物らは無処理と比較して顕著な効果を認めた。これについては改質層-シラン処理層が分子レベルにおいて柔軟性がないことにより、脆性材料については効果を示すが材料が変わると効果が落ちる原因ではないかと推測された。

#### (2) 非貴金属に対する表面改質

(1) 同様に二官能モノマー系架橋材料以外においてはシリカ層改質/methacryloxypropyl trimethoxysilane の効果は低かった。これに対する考察は(1)同様と推測される。また methacryloxypropyl trimethoxysilane には金属酸化膜に対する作用も期待できる (Ozcan M et al. 2012) ことから相乗固化を狙い、液剤を試作した。

単体応用では 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate が 6-methacryloxyhexyl phosphonoacetate よりも高い効果を示した。これについては処理層において、いわゆる疎水部における耐水性効果や分子レベルでの柔軟性によって違いが生じたのではないかと、との考察に至っている。

試作液剤の 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate/ - methacryloxypropyl trimethoxysilane 混合物, 6-methacryloxyhexyl phosphonoacetate/ - methacryloxypropyl trimethoxysilane 混合物については、二官能モノマー系架橋材料においては各モノマー単体応用と同等であったが methyl methacrylate, /Poly methyl methacrylate においては有意に高い効果を示した。陶材 (ポーセレン) などケイ素主体の構造物では酸性モノマーと MPTS の混和効果が高いことは多く報告がある。ひとつには酸性モノマーによる MPTS 機能部の活性化が考えられる。また、それぞれの架橋 (重合) が邪魔する事無く並行して進行したことが効果をあげたものと考察された。

#### (3) マトリックスに対する検討

前項でもふれているが、二官能モノマー系架橋材料以外の材料においてはシリカ層改質/methacryloxypropyl trimethoxysilane が低かった。これは金属因子ではなく、マトリックスの違いによるものであることが明らかとなった。原因としては処理層の分子レベルでの柔軟性が関わっているのではないかと考えられる。これは、処理液材に含まれるモノマーのいわゆる疎水部とされる部分の分子構造に大きな違いがあるためである。

#### (4) 耐久性に対する検討

熱変化 (5°C-55 ) 各 1 分間浸漬による方法。

比較的簡便であるため今回は多くは熱負荷を採用した。いずれの条件においても無処理ではマトリックスとの結合はほぼ喪失し、表面に対する修飾が必要なことが認められた。前項に示すように単体応用では 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, または試作である 2 種の液材に大きな作用効果を認めたが、熱負荷後においては効果の減弱を認め耐久性に問題が残った。

1kHz 間隔での繰返荷重を用いた stair-case 法

1) を加えた後に口腔における咀嚼を想定し繰返荷重を賦与し耐久性を評価した。効果を認めた 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate フィラー処理後, 含有濃度 1, 3, 5, 10% の methyl methacrylate, /Poly methyl methacrylate をトリブチルホウ素触媒下にて重合し接着耐久効果を評価した。フィラー含有濃度 3-10% においては重合効率の低下由来と推測される大幅な減少を認めた。1% では初期には効果を認めた。

#### (5) 他種フィラーとの比較検討

ナノサイズシリカフィラーとの比較検討  
前述の 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate/ - methacryloxypropyl trimethoxysilane 混合物, 6-methacryloxyhexyl phosphonoacetate/ - methacryloxypropyl trimethoxysilane 混合物処理を加え、実験が進行と報告準備が行われている。また、処理面に対する X 線光電子分光分析による化学修飾層の性状評価も早い報告準備中である。

補綴装置の臨床成績との比較が容易とされる接着耐久性を主な評価法として採用した。全てにおいて比較的明瞭な結果が得られた。本実験においては酸化チタンファイバーのフィラー応用において、前処理としての化学修飾の必要性、その種類について有用な知見を得ることができた。

#### 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 1 件)

Tanoue N, Matsuda Y, Yanagida H, Matsumura H, Sawase T. Factors affecting the bond strength of denture base and relines acrylic resins to base metal materials. J Applied Oral Sciences 2013; 21: 320-326, 2013. (査読有)

[学会発表](計 14 件)

(1) 柳田廣明, 村口浩一, 南 弘之, 塩向大作, 村原貞昭, 小熊亮介, 迫口賢二, 門川明彦, 田上直美, 嶺崎良人. 金合金の接着における表面処理の影響. 第32回日本接着歯学会学術大会. 2013年11月30日, 12月1日. 福岡県歯科医師会館.

(2) 南 弘之, 村原貞昭, 柳田廣明, 村口浩一, 迫口賢二, 塩向大作, 門川明彦, 嶺崎良人, 鈴木司郎. 試作モノマーが MMA/TBBO レジンの種々の合金への接着に及ぼす影響. 第32回日本接着歯学会学術大会. 2013年11月30日, 12月1日. 福岡県歯科医師会館.

(3) 村原貞昭, 南 弘之, 村口浩一, 迫口賢二, 塩向大作, 柳田廣明, 小熊亮介, 鈴木司郎, 嶺崎良人. 装着時の歯冠修復物の表面温度が接着性レジンの接着強さに及ぼす影響. 第32回日本接着歯学会学術大会. 2013年11月30日, 12月1日. 福岡県歯科医師会館.

(4) 柳田廣明, 南 弘之, 村口浩一, 峰元里子, 塩向大作, 村原貞昭, 迫口賢二, 門川明彦, 小熊亮介, 井戸規浩, 嶺崎良人. 純チタンに対する接着前処理の検討. 平成25年度日本補綴歯科学会九州支部学術大会. 2013年8月24, 25日. 佐賀市.

(5) 峰元里子, 南 弘之, 村原貞昭, 柳田廣明, 村口浩一, 迫口賢二, 塩向大作, 小熊亮介, 鈴木司郎, 嶺崎良人. 加熱酸化した金銀パラジウム合金と MMA-TBBO レジンの接着に及ぼすプライマーの効果. 平成25年度日本補綴歯科学会九州支部学術大会. 2013年8月24, 25日. 佐賀市.

(6) 小熊亮介, 村口浩一, 南 弘之, 村原貞昭, 村口浩一, 小熊亮介, 村原貞昭, 迫口賢二, 塩向大作, 柳田廣明, 門川明彦, 南 弘之, 嶺崎良人. Self-adhesive Cement の12% 金銀パラジウム合金に対する接着に関する研究. 平成25年度日本補綴歯科学会九州支部学術大会. 2013年8月24, 25日. 佐賀市.

(7) 村原貞昭, 南 弘之, 小熊亮介, 村口浩一, 迫口賢二, 塩向大作, 門川明彦, 柳田廣明, 峰元里子, 嶺崎良人, 鈴木司郎, 田中卓男. ジルコニア修復物の装着時表面温度が接着性レジンとの接着強さに及ぼす影響. 第122回日本補綴歯科学会学術大会. 2013年5月18, 19日. 福岡国際センター.

(8) 南 弘之, 村原貞昭, 村口浩一, 柳田廣明, 迫口賢二, 塩向大作, 小熊亮介, 嶺崎良人, 鈴木司郎, 田中卓男. 白金加金と4META レジンの接着に及ぼす加熱酸化処理と金属用プライマーの効果. 第122回日本補綴歯科学会学術大会. 2013年5月18, 19日. 福岡国際センター.

(9) 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, 峰元里子, 嶺崎良人, 鈴木司郎, 田中卓男. 金属接着性プライマー塗布後のアセトン洗浄が接着強さに及ぼす影響. 第122回日本補綴

歯科学会学術大会. 2013年5月18, 19日. 福岡国際センター.

(10) Tanoue N, Yanagida H, Sawase T. Influence of Nanofiller Loading Level on MMA-based Resin Cement. IADR General Session. 2013年3月20-23日. Seattle, WASH, USA.

(11) 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. 鑄造純チタンに対する表面処理の検討. 第31回日本接着歯学会学術大会. 2012年12月8, 9日. 日本歯科大学生命歯学部富士見ホール

(12) 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 合金の接着耐久性. 平成24年度日本補綴歯科学会中国九州支部合同学術大会. 2012年9月1, 2日. 広島南区民文化センター

(13) 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. 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. 第30回日本接着歯学会学術大会. 2012年1月20, 21日. 函館市民会館.

(14) 柳田廣明, 村口浩一, 村原貞昭, 南 弘之, 塩向大作, 迫口賢二, 大橋博文, 門川明彦, 嶺崎良人, 田中卓男. Au-Ag-Pt 合金に対する接着前処理の検討. 平成23年度日本補綴歯科学会九州支部学術大会. 2011年11月6日. 長崎件歯科医師会館.

〔その他〕

ホームページ等

<http://kuris.cc.kagoshima-u.ac.jp/414039.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

柳田 廣明 (YANAGIDA HIROAKI)

鹿児島大学大学院・医歯学総合研究科・助教

研究者番号: 20380925

### (2) 研究分担者

田上 直美 (TANOUE NAOMI)

長崎大学病院・冠補綴治療室・講師

研究者番号: 70231660