

セルロースナノファイバー  
 アクリルレジン  
 曲げ弾性率  
 動的粘弾性

## セルロースナノファイバーのアクリルレジンへの添加効果について

榎 原 潤<sup>1)</sup> 小 澤 僚太郎<sup>1)</sup> 大 野 晃 教<sup>1)</sup>  
 熊 坂 知 就<sup>1)</sup> 清 宮 一 秀<sup>2)</sup> 木 本 克 彦<sup>1,2)</sup>  
 二 瓶 智太郎\*<sup>3,4)</sup>

<sup>1)</sup> 神奈川歯科大学大学院歯学研究科口腔統合医療学講座補綴・インプラント学分野

<sup>2)</sup> 神奈川歯科大学附属病院技工科

<sup>3)</sup> 神奈川歯科大学大学院歯学研究科口腔科学講座クリニカル・バイオマテリアル学分野

<sup>4)</sup> 関東学院大学材料・表面工学研究所

<sup>1-3)</sup> 神奈川県横須賀市稲岡町82番地

<sup>4)</sup> 神奈川県小田原市荻窪1162-2

(受付: 2020 年 10 月 20 日, 受理: 2020 年 11 月 29 日)

### Effect of adding cellulose nanofiber to acrylic resin

Jun SAKAKIBARA<sup>1)</sup>, Ryotaro OZAWA<sup>1)</sup>, Akinori OHNO<sup>1)</sup>, Tomonari KUMASAKA<sup>1)</sup>,  
 Kazuhide SEIMIYA<sup>2)</sup>, Katsuhiko KIMOTO<sup>1, 2)</sup> and Tomotaro NIHEI\*<sup>3, 4)</sup>

<sup>1)</sup>Division of Prosthodontics & Oral Implantology, Department of Oral Interdisciplinary Medicine,  
 Graduate School of Dentistry, Kanagawa Dental University

<sup>2)</sup>Technical Department of Kanagawa Dental College Hospital

<sup>3)</sup>Division of Clinical Biomaterials, Department of Oral Science, Graduate School of Dentistry,  
 Kanagawa Dental University

<sup>4)</sup>Material & Surface Engineering Research Institute, Kanto Gakuin University

<sup>1)-3)</sup>82 Inaoka-cho, Yokosuka-shi, Kanagawa 238-8550 Japan

<sup>4)</sup>1162-2 Ogikubo, Odawara-shi, Kanagawa 250-0042 Japan

### Abstract

Although acrylic resin is frequently used as a denture material, its toughness is inferior to that of other materials and its water-absorbent properties cause significant clinical problems, such as fracture. Improvements in the mechanical strength of the acrylic resin without changing the operation as before are warranted; hence, this study aimed to introduce a new fibrillary reinforcement material.

Three-point bending, water absorption, and viscoelasticity tests were conducted on surface-treated acrylic resin samples with and without (control group) the addition of cellulose nanofibers (CNF). The obtained values were subjected to one-way or two-way ANOVA and t-test or multiple comparisons tests using the Bonferroni's test.

The results showed that the modulus of elasticity of the acrylic resin mixed with 1 g of CNF was significantly higher than that of the control. The storage modulus ( $E'$ ) in the CNF addition group was lower than that in the control group, and the loss tangent ( $\tan \delta$ ) showed a shift in the peak temperature to lower than that of the control group.

These results suggested that CNF could be used to create dentures with improved durability.

\*責任著者連絡先：〒 238-8580 神奈川県横須賀市稲岡町 82 番地  
神奈川歯科大学口腔科学講座クリニカル・バイオマテリアル分野  
二瓶智太郎  
TEL: 046-822-9503 e-mail: nihei@kdu.ac.jp

## 緒 言

歯科治療はさまざまな材料とともに発展を遂げた医療である。現在、歯科治療に使用されている代表的な歯科材料は以下のように 5 種に分類されている。アクリルレジン代表する高分子材料である有機材料、セラミックスやセメントに用いられている無機材料、歯冠修復材料として用いられているコンポジットレジンの複合材料、そして耐久性に信頼性の高い金属材料、また骨の再生に用いられているアパタイト系の生体材料が挙げられる<sup>1-3)</sup>。

超高齢者社会を迎えた本国では、歯の保存が不可能となり抜去に至った後は、義歯による欠損部の補綴処置が行われ、平成 28 年歯科疾患実態調査の喪失歯の状況とその補綴状況において、85 歳以上は部分床義歯装着者と全部床義歯装着者が同程度に多くなっている<sup>4)</sup>。また、義歯の装着は年齢階級が高くなるにつれて多くなる傾向となっている。そのような中、義歯材料としてアクリルレジンが頻用されているが、耐衝撃性が他材料と比べて劣り、吸水性も有するため機械的性質の劣化も著しい<sup>5)</sup>。しかしながら、現在まで技工操作上アクリルレジンとは簡便な材料であり、材料費も安価でもあることから、長年使用され続けてきた。現在までにアクリルレジンとは、より強度の高い材料が開発<sup>6-7)</sup>されており義歯破折の可能性が改善されているものの、現在も発生率が高いことが報告されている<sup>8)</sup>。

アクリルレジンとは強度を向上させるためには重合度を上げる、あるいは PMMA の分子量を高めるなどアクリルレジン自体の強度を高める方法や、カーボン繊維やアラミド繊維を強化材として用いることが考えられる<sup>9-12)</sup>。

われわれは、強化材としてセルロースナノファイバー（以下、CNF）に注目した。セルロースは植物細胞の繊維の主成分で紙の主原料（パルプ）であり、木材から得られ、化学的、機械的に処理をしてナノサイズまで細かく分離させたものである<sup>13)</sup>。特徴として軽量ながら鉄鋼の 5 倍以上の強さがあり、熱による変形が少なく、豊富な森林資源が原料となるため膨大な資源量であることなど挙げられる<sup>14)</sup>。この特徴を生かして、アクリルレジン内に CNF を含有させることは、従来の義歯製作と同様の操作で材料の強度の向

上が図れると想定できる。既にペレット状の CNF をアクリルレジンに混入した報告もあるが<sup>15)</sup>、本研究では CNF の繊維そのものを混入させる方法を試みた。

本研究の目的は、CNF を義歯用アクリルレジンに添加して機械的性質の向上の可能性について検討することである。

## 材料および方法

### 1. CNF の分散法

実験には竹を原料とした CNF（中越パルプ）を使用した。CNF 0.5 g（以下、A 群）、1.0 g（以下、B 群）、および 3.0 g（以下、C 群）をそれぞれ 25 ml のアセトン（FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation）に混入し、分散剤として無水コハク酸（Succinic Anhydride X6CLK-LM, TOKYO CHEMICAL INDUSTRY）を CNF の質量に対して 10 wt% の濃度で添加し調製した。混入させたガラス製容器を氷冷槽に入れ、CNF の凝集を阻害するために 60 分間超音波洗浄機（USC-1 OSADA, ELECTRIC）を用いて、スラリー液（液体中に CNF を混入したもの）を作製した。

### 2. CNF 添加アクリルレジン試料の作製

アクリルレジン（Palapress Vario, Lot.R010058, Heraeus Kulzer）は流し込み型を使用した。スラリー液を 25 ml 採取し、アクリルレジンとは MMA 溶液 25 ml と混和し、スターラー（50 Hz, Mag Mixer MA301, YAMATO SCIENTIFIC）にアセトンが揮発するまで攪拌させ、MMA に対する含有量を 2 wt%, 4 wt%, 10 wt% に調整した。その後、通法に従いアクリルレジンとは平板状に重合（55℃, 2 atm, 30 分）して試料を作製した。コントロール群（以下、N 群）は CNF を含まないアクリルレジンとした。

### 3. 三点曲げ試験

試料は長さ 25 mm、幅 3 mm、厚さ 1 mm の大きさに調整し、表面を耐水研磨紙にて #1,500 まで研磨を行った。試料作製後、小型卓上型試験機（EZ Test, Shimadzu）を用いて、支点間距離 15 mm、クロスヘッドスピード 1 mm/min で三点曲げ試験を行い、弾性率を算出した。また、5℃および 55℃の各水槽中に 40 秒間浸漬したサーマルサイクル試験を 5,000 回負荷した後の試料も同様に試験を行った。なお、各群の試料数は 10 個とした。

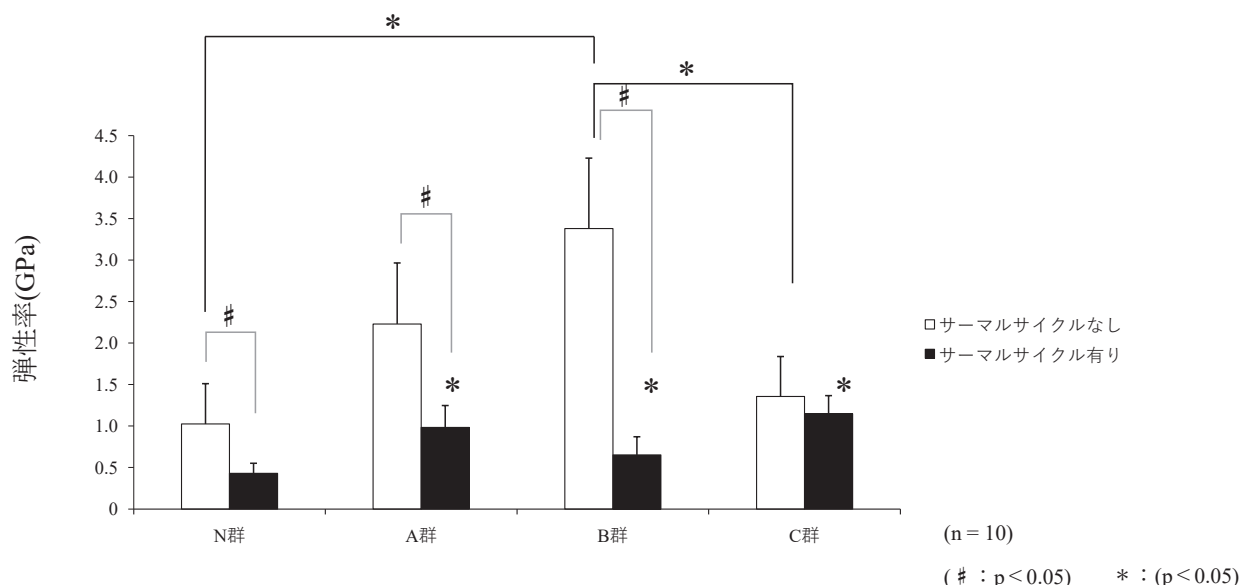


図1 各アクリルレジンの三点曲げ試験

サーマルサイクルなしではCNFを1.0 g添加したアクリルレジン (B群) は、無添加のコントロール群 (N群) および 3.0 g添加したアクリルレジン (C群) と比較して有意に高い弾性率であった。しかしながら、B群と0.5 gを添加した群 (A群) では弾性率に有意差は認められなかった。サーマルサイクル有りではN群と比較してCNF添加群では有意に高い弾性率であり ( $p < 0.05$ )、CNF添加群間では有意差は認められなかった ( $p > 0.05$ )。また、C群のみがサーマルサイクル有無に関係なく有意な低下は示されなかった ( $p > 0.05$ )。

#### 4. 吸水試験

試料は三点曲げ試験と同様に作製した。研磨後、5分間超音波洗浄し、デシケーター内で乾燥させ、その重量を精密電子自動天秤 (TYPE AUW120D, Shimadzu) にて測定した。恒量になったことを確認し、初期重量とした。その後、試料を37℃の脱イオン水に浸漬し、1, 3, 7, 14, 28, 60および90日経過後にその重量を測定した。吸水量の測定は水中から取り出した試料の表面の水分を拭い、20秒間空気中で振った後に行った。吸水量は各保管期間の重量から吸水前の重量を引いたものを試料表面積で除して算出した。なお、各群の試料数は10個とした。

#### 5. 動的粘弾性試験

試料を長さ10 mm、幅5 mm、厚さ1 mmの大ききで作製し、研磨した。試験はRheogel-E2500 (UBM) を用いて、1 Hz、昇温速度2℃/minの条件下で、30℃から150℃まで加熱し、貯蔵弾性率 ( $E'$ ) および損失正接 ( $\tan \delta$ ) を測定した。なお、各群の試験数は3個とした。

#### 6. 重合度測定

試料を長さ2 mm、幅2 mm、厚さ1 mmの大ききに調整し、DTG-60H (Shimadzu) を用いて、室温から600℃まで20℃/minの条件で加熱して熱分析を行い、示唆熱分析 (DTA) と熱重量分析 (TGA) を確

認した。なお、各群の試験数は3個とした。

#### 7. 試料のSEM観察

試料を切断し、その切断表面を金蒸着 (厚さ100 Å) し、走査型電子顕微鏡 (JOM-6000Plus, JEOL) にて加速電圧15 kVの条件で観察を行った。また、CNF自体も同様に観察した。

#### 8. 統計処理

各試験により得られた値は、それぞれの平均値および標準偏差を求め、グループ間の弾性率比較には二元配置分散分析後にBonferroniによる多重比較検定を、サーマルサイクル有無の比較にはt検定を行った。また、吸水量の比較には一元配置分散分析後にBonferroniによる多重比較を行った。これらの統計処理にはSPSS ver. 22 (IBM, USA) を使用した。

## 結 果

#### 1. 曲げ弾性率

三点曲げ試験により得られた弾性率の結果を図1に示す。サーマルサイクルなしのN群は1.02 GPaであった。B群は3.38 GPaとN群と比較して3倍の弾性率を示した ( $p < 0.05$ )。また、B群はC群と比較して有意に高い弾性率であった ( $p < 0.05$ )。サーマルサイクルを行った後の弾性率は、N群と比較してCNF添加群すべてで有意に高い値であったが ( $p < 0.05$ )、サー

サーマルサイクルなし      サーマルサイクル有り

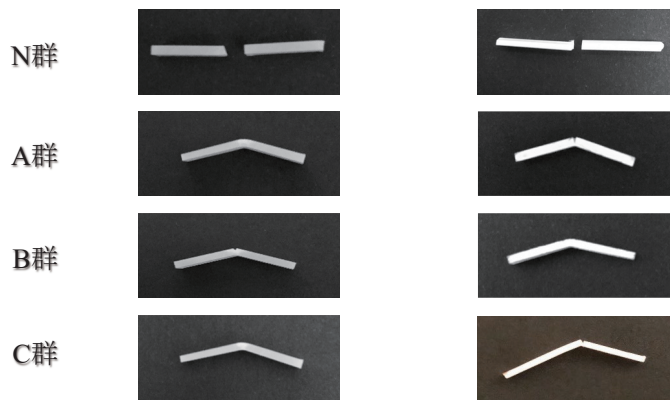


図2 三点曲げ試験後の試料片画像

N群は破断が見られたが、CNFを添加した各群は屈曲し破断しなかった。

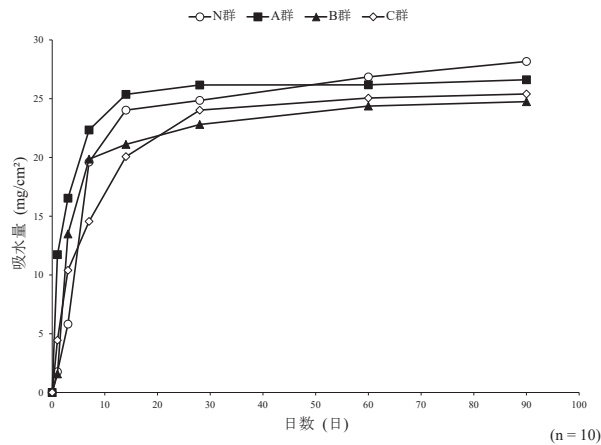


図3 各アクリルレジンの吸水量

アクリルレジンの吸水量を試験片の表面積で除して単位面積あたりの吸水量を算出した。28日経過後にはほぼ平衡な値を示した。また、28日後における吸水率での各群の有意差は認められなかった。

マルサイクルなしと比べてC群を除いて有意に低い弾性率であった ( $p < 0.05$ )。

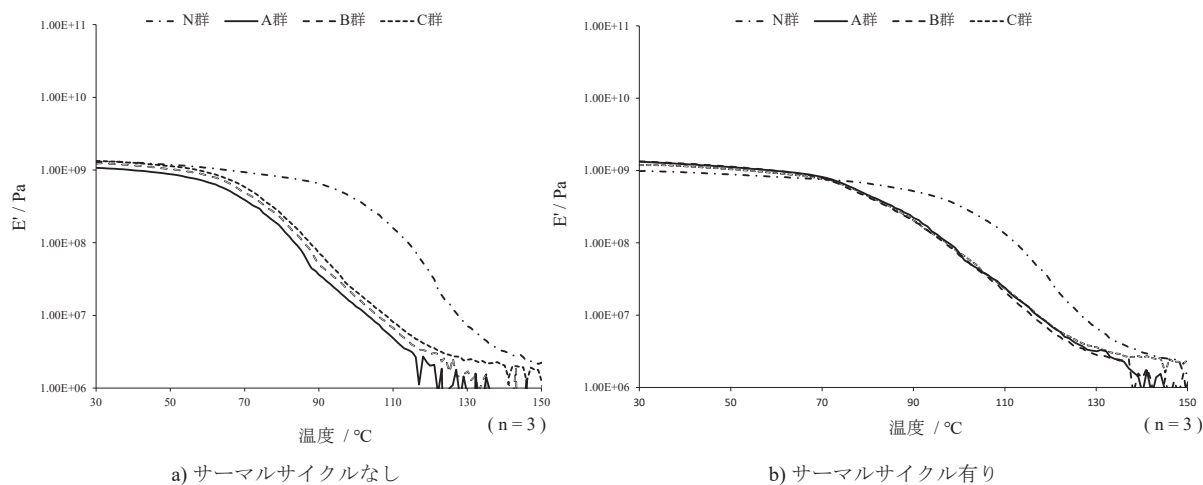
三点曲げ試験後の試料の状態を図2に示す。N群はサーマルサイクル有無で破断したが、各CNF添加群では破断は認められず、屈曲した状態であった。

## 2. 吸水量

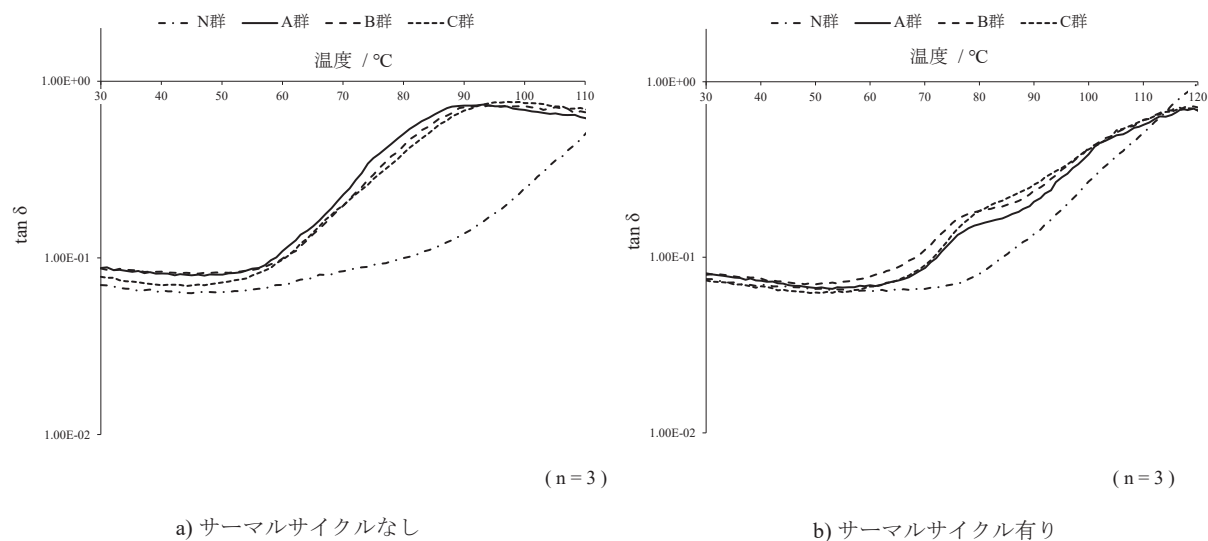
吸水試験の結果を図3に示す。吸水量はすべての群で浸漬初期において著明に増加し、7日経過時点でN群は  $19.6 \text{ mg/cm}^2$ 、A群では  $22.3 \text{ mg/cm}^2$ 、B群では  $19.9 \text{ mg/cm}^2$ 、C群では  $14.6 \text{ g/cm}^2$  となり、28日経過後にはほぼ平衡となった。また、28日後における吸水量は各群で有意差は認められなかった ( $p > 0.05$ )。

## 3. 動的粘弾性

粘弾性試験から貯蔵弾性率 ( $E'$ ) の結果を図4、損失正接の結果を図5にそれぞれ示す。サーマルサイクルなしのN群は開始温度  $30^\circ\text{C}$  で  $E'$  は平均  $1.28\text{E} + 09 \text{ Pa}$  であった。CNF添加群は  $30^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  の低温域において、 $E'$  の低下が開始され、 $70^\circ\text{C}$  付近で急激な低下を認めた。一方、N群は  $90^\circ\text{C}$  を越すと急激な  $E'$  の低下を認めた。また、 $\tan \delta$  はCNF添加群では  $55^\circ\text{C}$  付近から上昇し、N群では同様に  $55^\circ\text{C}$  から上昇を開始し、 $90^\circ\text{C}$  付近で上昇率は増加した。サーマルサイクルを行ったN群は開始温度  $30^\circ\text{C}$  における  $E'$  は平均  $0.98\text{E} + 08 \text{ Pa}$  であったが、 $90^\circ\text{C}$  を越すと急激な

図4 各アクリルレジンの貯蔵弾性率 ( $E'$ )

N 群と比較し CNF 群 (A 群, B 群, C 群) はガラス転移温度が低温側にシフトしている。サーマルサイクル有りでは貯蔵弾性率 ( $E'$ ) の低下は認められなかった。

図5 各アクリルレジンの損失正接 ( $\tan \delta$ )

サーマルサイクルなしでは CNF 添加群が N 群より粘性体に近い性質を示した。サーマルサイクル有りでは、各群がほぼ近似した  $\tan \delta$  の値を示した。

低下を認めたが、CNF 添加群は 70°C 付近から急激な  $E'$  の低下を認めた。また、 $\tan \delta$  は CNF 添加群では 60°C 付近から上昇し、70°C 付近でショルダーを生じたが、サーマルサイクルなしと比べて N 群の波形に近づいていた。

#### 4. 重合度

熱分析の結果を図 6 に示す。N 群と CNF 群は 350°C 付近までガラス転移状態にあり、発熱のピークが見られた。400°C 付近でゴム状態が生じていることが確認できた。また、B 群は融解から 450°C 付近において燃焼の曲線が僅かに生じた。

#### 5. 試料の SEM 像

試料断面の SEM 像を図 7 に示す。CNF の繊維の太さは約 5  $\mu\text{m}$  であった。A 群、B 群および C 群ではアクリルレジんに CNF が混在している状態が確認された。また、A 群と C 群では気泡 (図中矢印) を認めたが、B 群ではアクリルレジんと CNF の相溶性 (分離せず混ざり合う性質) が高い画像であった。

#### 考 察

義歯床は口腔内という過酷な環境下で咬合力に耐える機械的強度が必要とされる。そのため、アクリル



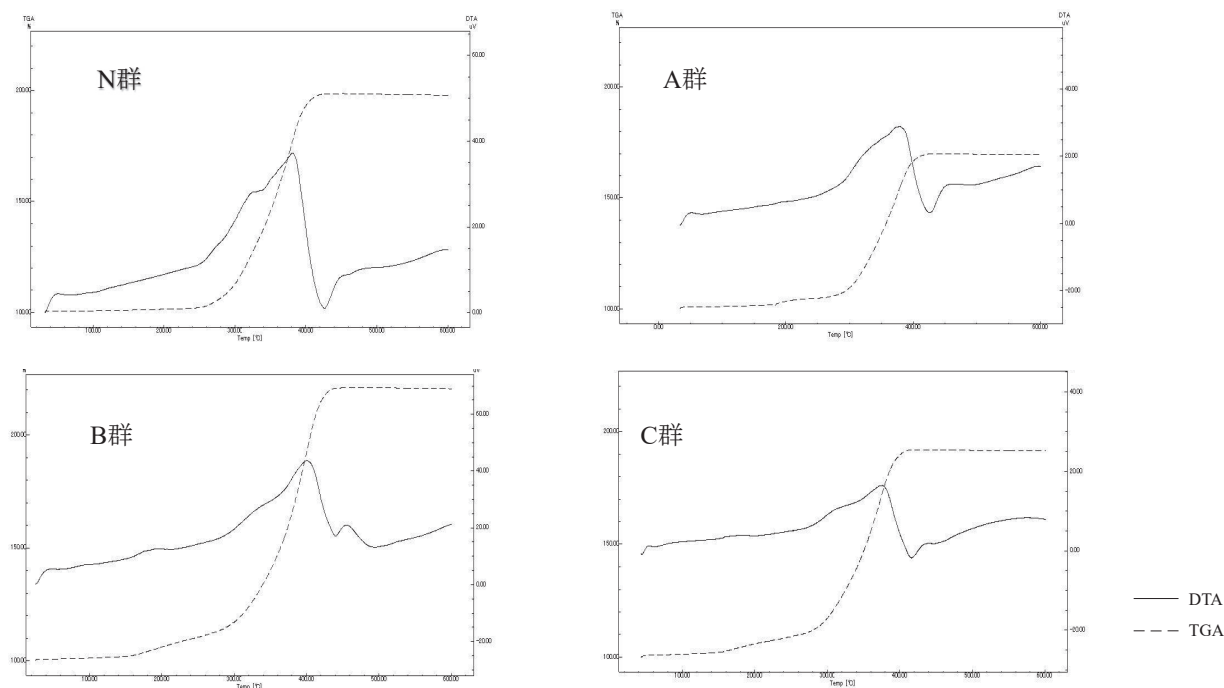


図6 熱分析による重合度の比較

N 群, CNF 群は 350℃ 付近までガラス転移状態にあり, 発熱のピークが見られた。400℃ 付近になると燃焼, 融解と連続して起きていることが確認できた。

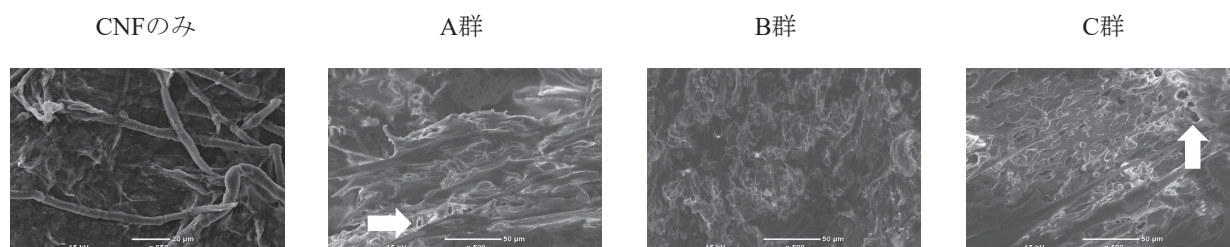


図7 各アクリルレジンの試料断面の SEM 画像

CNFの太さは5 $\mu$ mであった。A群, B群, C群ともにCNFはアクリルレジんに分散されている。特にB群は気泡の混入が認められず, 相溶性が高い。矢印は気泡を示す。

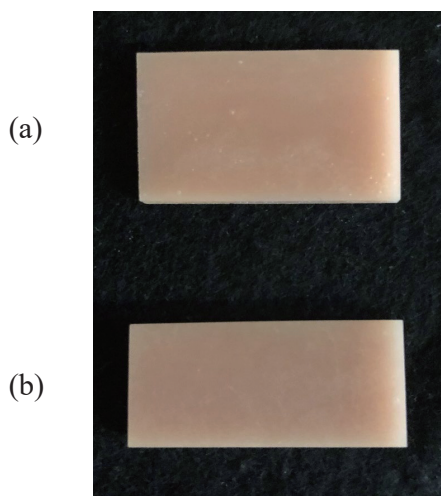
レジンに対して三点曲げ試験による物理的強度や吸水性などさまざまな基礎的な研究が報告されている<sup>16-18)</sup>。

本研究ではアクリルレジんにCNFを添加することにより, 機械的強度が向上するか検討した。CNFはその軽さと強さ, また, 熱による変形が少ないという特徴を有していることから工業界において, 自動車のボディや家電品筐体, 建築資材, 容器・コンテナ等の薄肉化, 軽量化など先端技術を駆使してさまざまな応用が進められている<sup>19)</sup>。

CNFは, 親水性であり乾燥させると凝集性が極めて高く, 一度凝集してしまうと再び元のファイバーにはほぐれない性質があるため<sup>20)</sup> 液性分が必須である。このことから本研究ではアクリルレジン重合前の

MMAにCNFを添加して凝集を抑制することを考案した。本研究で作製した試料は, 重合後においても視覚的な色調変化や斑紋等は認められなかった(図8)。したがってCNFは審美的な影響を及ぼさずに義歯床に添加することが可能と思われた。

アクリルレジンにCNFを添加することにより, 無添加であるN群と比較して弾性率が約3倍上昇することが認められた。JIST6501におけるアクリルレジンの試料の厚さは $3.3 \pm 0.2$  mmと設定されているが, 予備実験において試料の破断が認められなかったため, 本研究では試料の厚さを1 mmに設定した。通常の加熱重合レジンの弾性率は試験片の厚さ3 mmにおいて2.39 GPaであるのに対して<sup>21)</sup>, 1 mm厚となるB



(a) コントロール群 (N 群)

(b) CNF 3.0 g を添加 (C 群)

図8 試料画像

CNF 3.0 g を添加した C 群 (b) は N 群と同等の色調であった。

群は 3.38 GPa と高い弾性率であった。一方、C 群のように CNF の添加量の増加に伴いアクリルレジンの弾性率が低下することも確認された。その理由として C 群では SEM 像からレジン内に気泡が認められたため、これが弾性率低下の原因と推察した。

現在、CNF の樹脂複合化について世界中で研究開発が進められ、国内ではポリプロピレンとの複合化が主流である<sup>22,23)</sup>。このような性質が異なる物質の混合では界面活性剤が用いられており、CNF の表面改質とレジン界面の接着が重要であると考え。また、CNF の分散剤として無水コハク酸を 100℃ で乾溜させ CNF に作用させる報告<sup>24)</sup>があり、われわれの研究においても流し込みレジンの重合熱で同じ作用を得られるのではないかと期待した。三点曲げ試験後の N 群は破断したが、CNF を添加したレジンでは破断は認められず、屈曲した状態となった。われわれは予備実験において、アクリルレジンと CNF の混和に液成分は不必要と考え、CNF を乾燥させアクリルレジンを重合させた。その結果、N 群と曲げ弾性率を比較しても変化が認められなかった。一方、本研究で用いた重合方法では韌性が向上し、アクリルレジン全体に粘り強さが付与され均一に CNF が分散されたものと思われ、重合熱が有効であったと考えられた。さらに分散性に関しては、SEM 画像からも均一な分散が生じているものと示唆された。

一方、サーマルサイクルを行った後の弾性率は、N 群と比較して CNF 添加群すべてで有意に高い値で

あった結果からも CNF 添加の効果が認められたと考えられるが、サーマルサイクルなしと比べて C 群を除いて有意に低い弾性率であったことは、アクリルレジンの吸水、溶出などの劣化が生じたためであると考えられた。

吸水試験は、水中 28 日保管後においてすべての群間で有意差は認められなかった。通常の流し込みレジンは  $28 \sim 30 \mu\text{g}/\text{mm}^3$  の吸水量であり、今回試作したアクリルレジンは同等、CNF を添加したアクリルレジンは低い傾向を示した。吸水性が高いと義歯床用レジンとしては不衛生になりやすいとされており<sup>25)</sup>、CNF を含有したことで吸水性が高くなるとすれば大きなデメリットとなるが、A 群、B 群および C 群は N 群と同等であった。

CNF を添加したアクリルレジンにおいて、高分子材料としての力学的挙動について粘弾性試験により測定した。その結果、CNF を添加したアクリルレジンの外力とひずみにより生じたエネルギーのうち物体の内部に保存する成分である貯蔵弾性率 ( $E'$ ) と粘性を評価している損失正接 ( $\tan \delta$ ) は、N 群と比べて低温 (70℃) で低下が始まり、ガラス転移温度が低温側にシフトしている状態と考えられた。これは、ポリ塩化ビニルに可塑剤を添加した状態<sup>26)</sup>と近似しており、N 群と比べて CNF を添加した群では低温側で分子鎖の運動が開始されたと考えられる<sup>27)</sup>。また、サーマルサイクル有りでは CNF 群は 70℃ 付近で  $E'$  の低下と  $\tan \delta$  の上昇を認めた。これは、サーマルサイク

ルによるアクリルレジン重合が向上したことにより、分子鎖が剛直となり、加熱温度が高くなると分子鎖の運動が開始され、ゴム状領域になっていると考えられた<sup>28)</sup>。可塑剤は柔軟性を与え衝撃などに耐え得る働きをすることから<sup>29)</sup>、CNF がアクリルレジンに柔軟性を与え、破断し難くしているものと推察する。また、 $\tan \delta$  のサーマルサイクル有りの 70℃ 付近のショルダーは、加熱により分子鎖にたわみが生じたと思われた<sup>30)</sup>。

動的粘弾性試験より、CNF を添加することによりアクリルレジン重合度に差異が生じている可能性があるため熱分析 (DTA) を行った。その結果、N 群、CNF 群ともにガラス転移後、400℃ 付近でゴム状態が生じていることが確認された。また、すべての群で同様な変化を示し、CNF をアクリルレジンに添加することで重合度に影響は生じないと考えられた。

作製した試料断面の SEM 像において、CNF がアクリルレジンマトリックスに絡みつき連続的な接触を示し、疎水性のアクリルレジンに親水性の CNF が良好に分散されているため、弾性 (柔軟性) の向上に関わっていると考えられた。

以上の結果より、アクリルレジンに CNF を添加することにより過度な咬合力や衝撃に対して耐久性が向上した義歯の作製の可能性が示唆された。

## 結 論

本研究では、セルロースナノファイバー (CNF) をアクリルレジンに添加させ、機械的強度の向上を検討し、以下の結論を得た。

1. 一定量の CNF を添加したアクリルレジンには、非添加のコントロールと比較して弾性率は向上した。
2. CNF の添加によるアクリルレジンの吸水性はコントロールと同等であった。
3. 粘弾性試験から CNF はアクリルレジンに対して弾性 (柔軟性) を付与したと考えられた。
4. CNF の添加によりアクリルレジン重合度には影響を及ぼさないと示唆された。

以上のことから、CNF を添加したアクリルレジンには、破折し難く、機械的強度の向上に有効であることが示唆された。

## 利 益 相 反

本論文に関して申告すべき利益相反はありません。

## 参 考 文 献

1. Macchi RL, Craig RG: Physical and mechanical properties of composite restorative materials. *J Am Dent Assoc.* **78**(2): 328-334, 1969.
2. 川原春幸, 中村正明ほか: デンタルマテリアル. 医歯薬出版, 東京, 209-302, 1988.
3. Kong L, Gao Y, Cao W *et al.*: Preparation and characterization of nano-hydroxyapatite/chitosan composite scaffolds. *J Biomed Mater Res A.* **75**: 275-282, 2005.
4. 厚生労働省: 平成 28 年歯科疾患実態調査結果 喪失歯の状況とその補綴状況.
5. Hirono S, Hamanaka I, Takahashi Y *et al.*: Effect of long-term water immersion or thermal shock on mechanical properties of high-impact acrylic denture base resins. *Dent Mater J.* **35**(2): 204-209, 2016.
6. 宮入裕夫, 永井正洋, 福田秀昭ほか: 繊維強化義歯床の成形法と強度. 日本複合材料学会誌. **6** (4): 152-157, 1980.
7. 稲永昭彦, 中四 良, 高橋 裕ほか: カーボンおよびアラミド繊維クロスを応用した義歯床用レジンの強化に関する研究 第 1 報 繊維クロスの効果と表面処理について. 日補綴会誌. **37** (5): 1083-1090, 1993.
8. Sampa R, Pradip K, Manabendra M *et al.*: Incidence and causes of fracture of acrylic resin complete denture. *J Med Dent Sci.* **3**(69): 14787-14793, 2014.
9. 下里隆史: ポリアラミド繊維およびその改質分子で補強された複合 PMMA レジン. 歯科材料・器械. **4** (3): 179-198, 1985.
10. 高山義明: 口蓋部床用材料が上顎全部床義歯の機械的特性に及ぼす影響. 口腔病会誌. **55** (3): 471-477, 1988.
11. 福田秀昭, 宮入裕夫: 上顎レジン全部床義歯のカーボンおよびアラミド繊維織物による補強効果に関する研究 第 1 報 口蓋部の薄床化と静的強度特性. 歯科材料・器械. **7**: 167-175, 1988.
12. Yang An, Zhao Dan, Wu Y *et al.*: Effect of polyimide addition on mechanical properties of PMMA-based denture material. *Dent Mater J.* **36**(5): 560-565, 2017.
13. 渡邊政嘉: セルロースナノファイバーの調整, 分散・複合化と製品応用. 技術情報協会, 東京, 4, 2016.
14. 渡邊政嘉: セルロースナノファイバーの調整, 分散・複合化と製品応用. 技術情報協会, 東京, 5, 2016.
15. Kawaguchi T, Lippo VJ, Baba H *et al.*: Effect of cellulose nanofiber content on flexural properties of a model, thermoplastic, injection-molded, polymethyl methacrylate denture base material. *J Mech Behav Biomed Mater.* **102**: 103513, 2020.
16. 平沢 忠, 永田勝久: 歯科用メタクリルレジンに関する研究 (第 3 報) 流し込みレジン組成と物理的性質について. 日歯理工会誌. **15** (31): 31-38, 1974.
17. 近藤清一郎, 大川昭治, 菅原 敏ほか: 床用レジン



- 曲げ強度特性と AE 特性. 歯科材料・器械, **9** (3): 368-374, 1990.
18. 片倉直至, 泉田明男, 佐々木英夫ほか: 義歯床用レジンの吸水性と動的粘弾性. 東北大歯誌, **23** (2): 67-72, 2004.
19. 矢野浩文: セルロースナノファイバーとその利用. 日ゴム協誌, **85** (12): 376-381, 2012.
20. 田崎裕人: セルロースナノファイバーの調整, 分散・複合化と製品応用. 技術情報協会, 東京, 272, 2016.
21. 近藤清一郎, 大川昭治, 菅原 敏ほか: 汎用型と耐衝撃性型床用レジンの曲げ特性の比較. 歯科材料・器械, **11** (3): 536-543, 1992.
22. 遠藤貴士: バイオ燃料を木材からナノテクで生産するーセルロースの構造特性を利用した酵素糖化前処理技術. シンセシオロジー, **2** (4): 310-320, 2009.
23. Iwamoto S, Yamamoto S, Lee SH *et al.*: Mechanical properties of polypropylene composites reinforced by surface-coated microfibrillated cellulose: Composites part A. *Applied Science and Manufacturing*, **59**: 26-29, 2014.
24. Sakakibara K, Yano H, Tsujii Y: Surface Engineering of Cellulose Nanofiber by Adsorption of Diblock Copolymer Dispersant for Green Nanocomposite Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**: 24893-24900, 2016.
25. 大野弘機, 小園凱夫, 平野 進ほか: 要説 歯科材料学 7th edition. 医歯薬出版, 121, 1990.
26. 田崎裕人: 動的粘弾性チャートの解釈事例集. 技術情報協会, 東京, 16-17, 2016.
27. 飯阪捷義: ポリスチレンおよびポリメタクリル酸メチルのガラス転移挙動に及ぼす充てん材の効果. 高分子, **32** (1): 21-26, 1975.
28. 新保 實, 杉森 勝, 宮野 靖ほか: PMMA の熱粘弾性挙動による残留応力と変形. 日本機械学会, **56** (524): 971-977, 1990.
29. Guang H, Tsuka H, Maeda T *et al.*: The dynamic viscoelasticity and water absorption characteristics of soft acrylic resin materials containing adipates and a maleate plasticizer. *Dent Mater J*, **31**(1): 139-149, 2012.
30. 木島 剛, 今田清久, 高柳素夫: 高圧ガラス化ポリスチレンおよびポリメタクリル酸メチルのガラス状態およびガラス転移域における熱的挙動. 高分子, **31** (1): 19-26, 1974.
-