

平成 22 年 6 月 14 日現在

研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19592215
 研究課題名(和文) 新規シランカップリング剤の合成によるプライマーおよびコンポジットレジンの開発
 研究課題名(英文) Development of primer and resin composite by synthesized the novel silane coupling agent
 研究代表者
 二瓶 智太郎 (NIHEI TOMOTARO)
 神奈川歯科大学・歯学部・講師
 研究者番号：50237781

研究成果の概要(和文)：歯科修復材料として使用されているセラミック表面やコンポジットレジンに含まれるフィラーの改質で用いられているシランカップリング剤(層)の耐水性を向上させるために、新規のシランカップリング剤を合成し、評価を行った。その結果、長期に亘り耐水性を維持し、歯科修復材料として有効であることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：To enhance water resistance of silane coupling layer using ceramic surface or resin composite containing filler modifier at the dental restorative materials, the novel silane coupling agent was synthesized, and evaluated. From results, it was suggested to have advantage at dental materials that the novel silane coupling agents were kept water resistance for long term.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：医歯薬系

科研費の分科・細目：歯学・保存治療系

キーワード：シランカップリング剤, プライマー, コンポジットレジン, 接着性, 耐水性

1. 研究開始当初の背景

(1) 審美的歯科修復として高分子材料であるコンポジットレジン、長期間に亘り口腔内という過酷な環境下での装用により、フィラーとマトリックスレジンとの界面結合部(シランカップリング層)に加水分解が起こり、カップリング効果が低下する。この現象がコンポジットレジンの機械的強度を減少させる

一因であると多くの研究で指摘されている(Journal of Dental Research Vol. 65, p1308-1314, 1986., Journal of Dental Research Vol. 67, p836-840, 1988., Journal of Dental Research Vol. 71, p13-19, 1992.)。

(2) また近年、セラミックス修復も頻用されつつあるが、歯質とのセメントでの接着時にお

いてもセラミックス被着面をシランカップリング剤で処理を施し、接着強度を向上させる手法を用いているが、コンポジットレジンと同様にカップリング層に加水分解が生じ、経時的に接着強度が低下すると報告されている (Dental Material Vol.18, p179-188, 2002.) .

(3)申請者らは、このシランカップリング層に注目し、より耐水耐久性を向上させるために研究を継続している。現在までに、優れた撥水、撥油性および耐酸性を有するポリフルオロアルキル基をもつ疎水性シランの鎖長を変え、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (3-MPS) に添加し、種々の割合で混合したシランカップリング剤の調製を行った。この混合シランを使用して改質したガラス面に対する処理効果と耐水耐久性を3-MPS単独処理と比較検討したところ、ある特定の混合割合において優れた接着性と耐水耐久性を示した。また、この特定の混合割合でフィラーの処理を施し調製した試作コンポジットレジンでは、水中5年後においても機械的強度は低下しないことを見出した (歯科材料・器械 第19巻, p495-501, 2000., 歯科材料・器械 第19巻, p509-518, 2000., Journal of Dental Research Vol.81, p482-486, 2002.) .

(4)しかし、ポリフルオロアルキル基を有するシランカップリング剤は高価であり、合成および精製が煩雑であること、さらに相反する性質のシランを混合するため、操作性や相溶性に問題が残る、1分子内に重合性基 (メタクリル基) と疎水性基を有するシランカップリング剤の早期の開発が期待される。

(5)なお、この分野の研究はいずれも従来から用いられているシランカップリング剤に位置づけられるが、本研究のように疎水性のシランカップリング剤を様々な表面改質として応用した研究は、申請者らを除いては歯科界はもとより工業界においても見られない。

2. 研究の目的

(1)本研究では、新たに1分子内に重合性基 (メタクリル基) と疎水性であるフルオロアルキル基もしくは芳香族系のベンゼン環をもつシランカップリング剤を合成し、上述の混合シランに比べ、さらに優れた処理効果と臨床において耐久性が高く、また信頼性の高いシランカップリング剤を開発する。

(2)新規のセラミックス・プライマーとして、またこの新規のシランカップリング剤を用

いた処理フィラーを含有したコンポジットレジンを実際に試作し、理工学的性質の長期安定性 (耐水性) が維持されるか、さらに臨床的に問題となる耐摩耗性や耐咬耗性 (トライボロジー) を含み期間内に検索し明らかにする。

3. 研究の方法

(1)シランカップリング剤の合成 (担当: 二瓶, 近藤)

①フルオロアルキル基含有シラン: 出発物質にオクタフルオロヘキシルジオールを用い、水酸化ナトリウムに滴下、加熱還流した。その後、アシルブロミドを加え還流し、反応終了後に濾過し、ナトリウムハイドライドを反応させ中間体を合成した。中間体にラジカル重合禁止剤としてブチルヒドロキノンを用い、触媒として塩化白金酸メタノールを添加して、トリメトキシシランを抽出、減圧濾過によりフルオロアルキル基含有シランカップリング剤を合成した (代表者ら著者, 歯科材料・器械 19巻, p509-518, 2000. を参考とした) .

②ベンゼン環含有シラン: 出発物質にエストラゴールを用い、そのメトキシ基をGrignard反応により水酸基に置換しカビコールを得た。その後、カビコールと酸塩化物を反応し、ヒドロシリル化し、ベンゼン環含有シランカップリング剤を合成した。また、オイゲノールを出発物質とし、メタクリル酸クロリドを加え加熱還流し、カラム分離により精製した。最後に塩化白金酸触媒を用いてヒドロシリル化し、重合禁止剤を加え、トリメトキシシランを滴下し、攪拌、減圧蒸留により2つ目のベンゼン環含有シランカップリング剤を合成した (分担者ら著者, 材料・技術 19巻, p197-202, 2001. を参考とした) .

(2)シランカップリング剤合成の確認 (担当: 近藤, 二瓶)

合成されたシランカップリング剤が目的物であるかを、NMR (現有設備), FT-IR (現有設備) にて確認した。また、収率、沸点、および性状も確認した。

(3)試作セラミックス・プライマーの接着性および耐水性の評価 (担当: 二瓶)

合成された各新規シランカップリング剤を用いてセラミックス表面を処理し、ステンレス接着子にてコンポジットレジンに接着し、37°C蒸留水中に1年間保管、および5°Cと55°Cのサーマルストレスを10,000回以上負荷させ、インストロン万能試験機 (現有設

備)にて引張接着試験を行い、シランカップリング剤の接着性および耐水性を 3-MPS 処理と比較して評価した。

(4) 試作コンポジットレジン製の製作 (担当: 二瓶)

ベースレジンには Bis-GMA と TEGDMA (3G) を 1 : 1 の割合で混合し、また光重合触媒にはカンファーキノン を 1wt% 配合し用いた。無機質フィラーとしては 0.04 μm の球状型と 3 μm の粉砕型の SiO₂ を混合し用い、シラン処理はフィラー重量比で 3wt% の合成された各新規シランカップリング剤をアセトンとヘキサン中に溶解して、フィラーを懸濁、攪拌しながら自然乾燥させた後、120°C で 2 時間加熱処理した。前述のベースレジンと各シラン処理されたフィラーを暗室中にて 80wt% になるように混合練和し、試作の光重合型コンポジットレジンを作製した (試作コンポジットレジンの組成、製法は申請者が発表した Journal of Dental Research Vol. 81, p482-486, 2002. と同様とした)。

(5) 試作コンポジットレジン製の物性 (担当: 二瓶)

試作したコンポジットレジン をダンベル型のモールド内に填入し、上下面より光照射し硬化させ、室温大気中に 1 日保管、7°C 蒸留水中に 1 年間、および 5°C と 55°C のサーマルストレスを 30,000 回負荷させた後にインストロン万能試験機 (現有設備) にて直接引張試験を行い、初期強度を 3-MPS 処理と比較して評価した。

(6) 処理ガラス面に対するレジンモノマーのぬれの評価 (担当: 近藤)

各新規シランカップリング剤にて処理されたガラス面の表面自由エネルギー、ならびにレジンモノマーに対するぬれを接触角計 (現有設備) にて測定し、接着性の関連性を検討した。

(7) 試作コンポジットレジン製の耐摩耗性および耐咬耗性 (担当: 研究協力者 K-H. Kunzelamn 教授 ミュンヘン大学歯学部)

試作したコンポジットレジン を臨床的に評価するために、Three-body-wear の ACTA wear machine (研究協力者現有設備) と Kausimulator (研究協力者現有設備) を用いた摩耗試験ならびに咬耗試験によりシランカップリング剤の違いをトライボロジーの分野からも評価を行った (協力者ら著者, Int J Paediatr Dent Vol. 13, p434-440, 2003. ,

Dental Materials Vol. 20, p277-285, 2004.)。

(8) 処理層のミクロ的解析 (担当: 二瓶)

重合性基と疎水性基の相反する性質を 1 分子内にもつため、処理層内でのマイクロドメイン構造の形成が考えられるため、TEM (現有設備) を用いて観察した。また、処理層表面のフッ素元素を EPMA (現有設備) にて定性した。

(9) 水中保管後に脱離したシラン分子の検索 (担当: 近藤)

処理フィラーを水中保管あるいは熱水中に保管し、フィラーから脱離した分子を TGA-mass (現有設備) にて測定し、シラン処理層の耐水性を評価した。

(10) 試作コンポジットレジン製の表面性状の評価 (担当: 二瓶)

試作コンポジットレジン硬化体の吸水量、硬さ、および接触角の測定を行い、3-MPS 処理との比較を表面性状からも検討した。

4. 研究成果

(1) 新規シランカップリング剤の分子構造の確認

¹H-NMR, FT-IR, Mass により目的物である 1 分子内に重合性基と疎水性基であるベンゼン環をもつシランカップリング剤であることを確認した。また、ベンゼン環を挟み加水分解性基と有機官能基の位置が異なる 3 種 (M-*p*-MBS, *p*-MBS, *o*-MBS) のシランカップリング剤の合成に成功した。

(2) ガラス面処理に対するレジン製のぬれ性について

新規シランカップリング剤で改質したガラス面に対するレジンモノマーの接触角は、M-*p*-MBS 群、*p*-MBS 群はコントロールの 3-MPS 群と同等であったが、*o*-MBS は有意に高い値であった ($p < 0.05$)。

(3) ガラス面処理に対するコンポジットレジン製の接着耐水性について

新規シランカップリング剤で改質したガラス面に対するコンポジットレジン製の引張接着強さは、水中 1 年間後、およびサーマルストレス 10,000 回負荷後においても M-*p*-MBS 群と *p*-MBS 群は 3-MPS 群と比べて有意に高い値であり ($p < 0.05$)、しかも初期強度と比較して有意な低下は認められなかった ($p < 0.05$)。

(4) 試作コンポジットレジン製の耐水耐久性について

接着強さで耐水性を有した新規シランカップリング剤の M-*p*-MBS 群と *p*-MBS 群で改質

したフィラーで新規コンポジットレジンを作製し、水中1年間後、およびサーマルストレス30,000回負荷後における引張強さから、*p*-MBS群は3-MPS群と比べて有意に高い値であり ($p < 0.05$)、しかも初期強度と比較して有意な低下は認められなかった ($p < 0.05$)。

(5) 試作コンポジットレジンの摩耗性について

Three-body-wear test の ACTA wear machine による摩耗試験の結果、引張試験の結果と同様に *p*-MBS群は3-MPS群と比較して有意に低い摩耗量であった ($p < 0.05$)。

(6) 処理層のミクロ的解析について

合成した新規シランカップリング剤は重合性基と疎水性基の相反する性質を1分子内に有することより、処理層のミクロ的解析として、マイクロドメイン構造が形成されている可能性があるが、TEMによりドメイン構造が観察されなかったため、分子構造上、ならびに操作上、耐水性を有するシランカップリング剤として有効と示唆された。

(7) 新規シランカップリング剤の耐水性について

合成した *p*-MBS で処理したフィラーは、水中あるいは熱水保管後においても、TGA-massの測定により、フィラーから脱離し分子が少なく、シラン処理層に耐水耐熱性を有することが認められた。

以上の結果を総括すると、ベンゼン環を挟み加水分解性基と有機官能基が対称性に位置する新規シランカップリング剤として合成した *p*-MBS は、シラン処理層の耐加水分解が向上し、しかもレジンマトリックスとの相容性が増し、フィラーとベースレジンの親和性が高められたことが示唆され、歯科高分子材料、セラミック材料、あるいは工業界においても有効なシランカップリング剤（プライマー）であると考えられた。

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4件)

- ① Nihei T, Dabanoglu A, Teranaka T, Kurata S, Ohashi K, Kondo Y, Yoshino N, Hichel R and Kunzelmann KH : Three-body-wear resistance of the experimental composites containing filler treated with hydrophobic silane coupling agents, Dental Materials, 査読有, 24, 2008, pp760-764.
- ② 二瓶智太郎, 倉田茂昭, 大橋 桂, 森 梨

江, 松沢 征, 澤 悦夫, 近藤行成, 好野則夫, 寺中敏夫, 重合性基およびフルオロアルキル基含有新規ジクロロシランカップリング剤の接着性, 日本歯科保存学雑誌, 査読有, 51, 2008, pp630-638.

- ③ 鈴木敏行, 二瓶智太郎, 大橋 桂, 倉田茂昭, 近藤行成, 好野則夫, 寺中敏夫, 豊田 實, 重合性基とフルオロアルキル基をもつ新規ジメトキシシランカップリング剤の合成と接着耐水性, 歯科材料・器械誌, 査読有, 28, 2009, pp8-17.
- ④ 大橋 桂, 二瓶智太郎, 森 梨江, 倉田茂昭, 榎本貢三, 寺中敏夫, シランカップリング処理時の添加触媒の違いとその濃度による効果, 日本歯科保存学雑誌, 査読有, 52, 2009, 161-167.

[学会発表] (計12件)

- ① Nihei T, Kunzelmann K-H, Ohashi K, Kondo Y, Yoshino N, Teranaka T : Water resistance of composites containing filler treated with hydrophobic silanes . International dental materials congress (November 23 , Bangkok) Vol.85 Special Issue, #24, 2007.
- ② 二瓶智太郎, K-H Kunzelmann, 大橋 桂, 逸村美紀, 森 梨江, 寺中敏夫 : 耐水性に優れたコンポジットレジンの開発—疎水性シランカップリング剤の効果—. 神奈川歯科大学学会第42回総会 (12月8日) 神奈川歯科大学学会雑誌 42 抄録集, 41, 2007.
- ③ Nihei T, Karl-Heinz Kunzelmann, Ohashi K, Mori R, Kurata S, Kondo Y, Yoshino N, Teranaka T : Water resistance of composites containing filler modified with novel hydrophobic silane . International symposium for adhesive dentistry 2008 in Kanazawa (February 16, 金沢) Special Issu, 45, 2008.
- ④ 二瓶智太郎, Karl-Heinz Kunzelmann, 大橋 桂, 森 梨江, 寺中敏夫 : Three-body-wear test による修復用コンポジットレジンの摩耗性について. 2008年度春季学会 (第128回) 日本歯科保存学会 (6月6日, 新潟) 講演抄録集 日本歯科保存学雑誌 51 春季特別号, 55, 2008.
- ⑤ Nihei T, Kunzelmann K-H, Dabanoglu A, Ohashi K, Mori R, Hichel R, and Teranaka T : Wear resistance of resin-based restorative composites. International association for dental research (July 03, Toronto) Vol.86 Special Issue, #1056, 2008.

- ⑥ 二瓶智太郎, Kunzelmann K-H, 大橋 桂, 鈴木敏行, 寺中敏夫: ACTA wear machine による修復用コンポジットレジンの摩耗性について. 2008 年度秋季第 52 回日本歯科理工学会学術講演会 (9 月 21 日, 大阪) 講演集 歯科材料・器械 27, 409, 2008.
- ⑦ 二瓶智太郎, Karl-Heinz Kunzelmann, 大橋 桂, 森 梨江, 近藤行成, 好野則夫, 寺中敏夫: 耐水性と耐摩耗性に優れた修復用コンポジットレジンの開発について—疎水性シランカップリング剤の効果—. 2008 年度秋季学会 (第 129 回) 日本歯科保存学会 (11 月 6 日, 富山) 秋季学術大会プログラム, 12, 2008.
- ⑧ 二瓶智太郎, Karl-Heinz Kunzelmann, 大橋 桂, 森 梨江, 寺中敏夫: 市販修復用コンポジットレジンの耐摩耗性について. 第 21 回日本歯科医学会学総会 (11 月 15 日, 横浜) プログラム・事前抄録集, 106, 2008.
- ⑨ 二瓶智太郎, Karl-Heinz Kunzelmann, 大橋 桂, 森 梨江, 田中隆博, 山口真一郎, 近藤行成, 好野則夫, 寺中敏夫: 耐水性に優れた修復用コンポジットレジンの開発について—疎水性シランカップリング剤の効果—. 2009 年度春季学会 (第 130 回) 日本歯科保存学会 (6 月 12 日, 札幌) 春季学術大会プログラム, 69, 2009.
- ⑩ Nihei T, Kunzelmann K-H, Dabanoglu A, Ohashi K, Mori R, Tanaka T, Kondo Y, Yoshino N, Kurata S, Hickel R, and Teranaka T: Wear and thermal stress resistance of hydrophobic silanized resin composites. 44th Meeting of the IADR-Continental European Division with the Scandinavian Division and Israeli Division (September 12, Munich) Special Issue, #0309, 2009.
- ⑪ 二瓶智太郎, K-H Kunzelmann, 大橋 桂, 田中隆博, 鈴木敏行, 近藤行成, 好野則夫, 寺中敏夫: 重合性基含有芳香族系シランカップリング剤に関する研究 (第 6 報) —試作コンポジットレジンの耐水性について—. (10 月 2 日, 鹿児島) 講演集 歯科材料・器械 28, 318, 2009.
- ⑫ 二瓶智太郎, K-H Kunzelmann, 大橋 桂, 清水統太, 森 梨江, 三宅 香, 芹田枝里, 山口真一郎, 鈴木敏行, 寺中敏夫: 疎水性シランカップリング剤を用いた試作コンポジットレジンの研究—摩耗性と表面硬さの相関性について—. 神奈川歯科大学学会第 44 回総会 (12 月 5 日) 神奈川歯科大学学会雑誌 44 抄録集, 33, 2009.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

二瓶 智太郎 (NIHEI TOMOTARO)
神奈川歯科大学・歯学部・講師
研究者番号: 50237781

(2) 研究分担者

近藤 行成 (KONDO YUKISHIGE)
東京理科大学・工学部・講師
研究者番号: 70277276