

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 6月 5日現在

機関番号：32703

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22592132

研究課題名（和文） 接着耐水性を有する新規シランカップリング剤の開発とコンポジットレジンへの応用

研究課題名（英文） Development of the novel silane coupling agents having the adhesion and wataer resistance and application of dental resin composites

研究代表者

二瓶 智太郎（NIHEI TOMOTARO）

神奈川歯科大学・歯学部・准教授

研究者番号：50237781

研究成果の概要（和文）：シランカップリング層の耐水性を向上させるために、新規疎水性シランカップリング剤を合成し、その接着耐水性やフィラー処理に用いて試作コンポジットレジンの耐水性について評価した。その結果、コントロールである3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン単独処理に比較して有意に耐水性が向上した。その理由として、カップリング層の耐加水分解が向上し、しかもマトリックスレジンとの相溶性も増し、フィラーとベースレジンの親和性が高められたと示唆された。

研究成果の概要（英文）：For enhanced water resistance on the silane coupling layer, the resin composites containing with filler treated with synthesized novel hydrophobic silane coupling agents was investigated adhesion and water resistance. As a results, the novel hydrophobic silanes were enhanced water resistance compared with 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane alone, it was suggested that this layer had produced with the hydrolytic stability and high affinity of the interface between filler and matrix resin.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2011年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2012年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：医歯薬学

科研費の分科・細目：歯学・保存治療系歯学

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

1. 研究開始当初の背景

(1) 審美性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 Dent

al Research Vol. 71, p13-19, 1992.) . 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.) .

(2) 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., 日本歯科保存学会誌 第51巻, p630-638, 2008., 歯科材料・器械 第28巻, p8-17, 2009.) .

さらに, 3-MPS分子骨格中に疎水性を有する芳香族系のベンゼン環を導入したシランカップリング剤を合成, 開発し, このシランを使用しても改質したガラス面と修復用セラミックスに対する処理効果と耐水耐久性は, 3-MPS単独処理と比較して優れた接着性と耐水耐久性を示した (歯科材料・器械 第24巻, p1-8, 2005., 歯科材料・器械 第24巻, p247-252, 2005.) . しかしながら, 疎水性基を含むシラン, 特に撥水性に優れた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り, 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さらに期待される.

2. 研究の目的

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のような疎水性基を有する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の高く, また信頼性のあるシランカップリング剤を開発し, 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た. 特に近年, 市販されているコンポジットレジンと同系統のナノハイブリッドタイプのフィラーを含むコンポジットレジンを試作して研究を進めた.

3. 研究の方法

1. シランカップリング剤の合成

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, アリルブロミドを加え還流し, 反応終了後に濾過し, ナトリウムヒ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, 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

合成したシランカップリング剤が目的物であるかを, NMR, FT-IR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

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接着し, 37°C蒸留水中に3ヶ月以上の長期間保管, および5°Cと55°Cのサーマルストレスを30,000回以上負荷させ, インストロン万能試

験機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. 試作ナノハイブリッドコンポジットレジンの製作

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ナノサイズのフィラーと球状型あるいは粉砕型の 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、製法は申請者らが発表した Journal of Dental Research Vol. 81, p482-486, 2002. と同様とした)。

5. 試作ナノハイブリッドコンポジットレジンの物性

試作したコンポジットレジンをモールド内に填入し、上下面より照射し硬化させ、室温大気中に 1 日保管した後にインストロン万能試験機にて直接引張試験と曲げ試験を行い、初期強度を 3-MPS 処理と比較して評価した。また、SEM にてナノサイズフィラーの分散性についても観察した。

6. 処理ガラス面に対するレジモノマーのぬれの評価

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、ならびにレジモノマーに対するぬれを接触角計にて測定し、接着性の関連性を検討した。

7. 試作プライマーの長期水中保管後の物性

平成 22 年度にガラス面処理し接着させた試料を水中 1 年保管した後に同様に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。また、ガラス破断面を SEM ならびに EPMA にて観察、分析し破断状態を解析した。

8. 試作ナノハイブリッドコンポジットレジンの長期水中保管後の物性

試作コンポジットレジンを 37°C 蒸留水中に 6 ヶ月以上、および 5°C と 55°C のサーマルストレスを 30,000 回以上負荷させた後に直接引張試験と曲げ試験を行い、初期強度ならびに 3-MPS 処理と比較して耐水性を評価した。

9. 試作ナノハイブリッドコンポジットレジンの耐摩耗性および耐咬耗性 (担当: 研究協力者 R. HICKEL 主任教授ならびに

K-H. Kunzelmann 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 と Kausimulator 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.)。

10. 試作ナノハイブリッドコンポジットレジンの表面性状の評価

試作したコンポジットレジ硬化体の吸水量、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。

11. 水中保管後に脱離したシラン分子の検索

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 にて測定し、シラン処理層の耐水性を評価した。

12. 処理層のミクロ的解析

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、処理層内でのミクロドメイン構造の形成が考えられるため、TEM を用いて観察した。

4. 研究成果

(1) 合成した新規疎水性シランカップリング剤は、¹H-NMR, FT-IR, Mass により目的物であるフルオロアルキル基もしくはベンゼン環を含有するシランカップリング剤であることを確認した。また、ベンゼン環を挟みフルオロアルキル基を有するシランカップリング剤 (*p*-MBFBS) の合成に成功した。

(2) 上記に合成した新規疎水性シランカップリング剤を用いて、市販並板ガラスに処理を施し、コンポジットレジンの初期接着強さを水中保管およびサーマルストレス後に計測した結果、一般的なシランカップリング剤である 3-MPS と比較して、*p*-MBFBS は有意に高い値であった ($p < 0.05$)。また、ガラス面処理後に加熱してからコンポジットレジンを接着した試料も同様な結果であったことから、カップリング層とレジマトリックスとの相溶性が増し、フィラーとベースレジンの親和性が高められ、さらにカップリング層の疎水性が向上したことが示唆された。

(3) Three-body-wear test の ACTA wear machine による摩耗試験の結果、引張り試験の結果と同様に、新規シラン群は 3-MPS 群と比較して有意に少ない摩耗量であった。

(4) 試作ナノハイブリッドコンポジットレジ

ン硬化体の吸水量、硬さ、および接触角は、3-MPS処理と比較して同等であった。

(5)水中保管後の脱離したシラン分子は、新規疎水性シランカップリング剤が3-MPS処理と比較して有意に低かった。

(6)処理層のミクロ的解析において、TEM観察により新規疎水性シランカップリング剤はミクロドメイン構造を呈していた。

以上の結果より、フルオロアルキル基含有シランならびに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シランカップリング剤で処理されたフィラーを含むコンポジットレジン、カップリング層の耐加水分解が向上し、しかもマトリックスレジンとの相溶性も増し、フィラーとベースレジンの親和性が高められたと示唆された。

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7件)

1 山口真一郎, 二瓶智太郎, 大橋 桂, 倉田茂昭, 近藤行成, 好野則夫, 寺中敏夫, シランカップリング処理後のコンポジットレジン接着までの経過時間の影響について, 日本歯科保存学雑誌, 査読有, 53 巻, 2010, 320-32.

2 清水統太, 二瓶智太郎, 倉田茂昭, 大橋 桂, 近藤行成, 好野則夫, 寺中敏夫, 重合性基を有しフルオロアルキル基とベンゼン環を導入した新規シランカップリング剤の合成と接着耐水性効果, 査読有, 日本歯科保存学雑誌, 54 巻, 2011, 177-186.

3 三宅 香, 大橋 桂, 二瓶智太郎, 清水統太, 山口真一郎, 近藤行成, 好野則夫, 寺中敏夫, 抗菌性シランカップリング剤の細胞毒性, 日本歯科保存学雑誌, 査読有, 54, 2011, 393-398.

4 倉田茂昭, 二瓶智太郎, 大橋 桂, 寺中敏夫, 近藤行成, 好野則夫, シランカップリング処理層の構造改質と処理効果, 神奈川歯科大学 基礎科学論集, 29 巻, 査読有, 2011, 1-8.

5 倉田茂昭, 森下久美子, 松澤光洋, 二瓶智太郎, 大橋 桂, 寺中敏夫: 機能性生体材料の開発に関する研究—材料表面の親水性・疎水性と細胞増殖—, 神奈川歯科大学 基礎科学論集, 29 巻, 2011, 17-24.

6 Nihei T, Omoto N, Ohashi K, Kondo Y, Yoshio N and Teranaka T, Effect of enamel surface modification by novel aqueous phosphate-type fluoride surfactants . Dental Materials Journal, 査読有, 31 巻

2013, 83-87, 2013.

7 大橋 桂, 二瓶智太郎, 三宅 香, 清水統太, 寺中文字子, 芹田枝里, 原 健一郎, 近藤行成, 好野則夫, 寺中敏夫, 疎水性基含有シランカップリング剤の細胞毒性, 日本歯科保存学雑誌, 査読有, 56 巻, 2013, 2013, 25-30, 2013.

[学会発表] (計15件)

1 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7報)—試作コンポジットレジンの摩耗量と表面硬さの相関について—, 2010 年度春季第55回日本歯科理工学会学術講演, 2010 年4月18日, 東京.

2 二瓶智太郎, K-H Kunzelmann, 大橋桂, 倉田茂昭, 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8報)—フルオロアルキル基を導入した効果について—, 2010 年度秋季第56回日本歯科理工学会学術講演会, 2010 年10月9日, 長良川.

3 二瓶智太郎, 清水統太, 岡田周策, 鈴木敏行, 寺中敏夫, 新規重合性基含有疎水性シランカップリング剤の合成と接着耐水性効果について, 平成22年度日本補綴歯科学会西関東支部会総会・学術大会, 2010 年11月28日, 甲府.

4 二瓶智太郎, 大橋 桂, 山中秀起, 寺中敏夫, 接着耐水性を有するシランカップリング剤の開発について, 第29回日本接着歯学会学術大会, 2010 年2月5日, 岡山.

5 Nihei T, Karl-Heinz Kunzelmann, Ohashi K, Tamanaka H, Kondo Y, Yoshino N, Teranaka T, Water resistance of newly synthesized hydrophobic silane coupling agents, The 4th International Congress on Adhesive Dentistry, 2010 April 16, Seoul, Korea.

6 Nihei T, Kunzelmann K-H, Shimizu T, Ohashi K, Miyake K, Kurata S, Kondo Y, Umemoto K, Yoshino N, Teranaka T, Water resistance of novel silane having hydrophobic and polymerizable group, International dental materials congress 2011, 2010 May 29, Seoul, Korea.

7 Nihei T, Kunzelmann K-H, Yamaguchi S, Ohashi K, Miyake K, Shimizu T, Suzuki T, Hickel R, and Teranaka T, Wear resistance of resin-based

commercially restorative composites, 45th Meeting of the IADR-Continental European Division with the Scandinavian Division and Israeli Division, 2011 September 1, Budapest, Hungary.

8 二瓶智太郎, K-H Kunzelmann, 倉田茂昭, 山口真一郎, 大橋 桂, 三宅 香, 清水統太, 芹田枝里, 原 健一郎, 近藤行成, 好野則夫, 寺中敏夫, フッ化炭素鎖を含む表面処理剤の歯科への応用 (XX) -混合シランの物理化学的特性-, 2011 年度秋季学会 (第 135 回) 日本歯科保存学会, 2011 年 10 月 21 日, 大阪.

9 二瓶智太郎, 清水統太, 岡田周策, 鈴木敏行, 寺中敏夫, 疎水性基含有シランカップリング剤の接着耐水性の効果, 平成 23 年度日本補綴歯科学会西関東支部会総会・学術大会, 2012 年 1 月 8 日, 横浜.

10 二瓶智太郎, 大橋 桂, 三宅 香, 田中隆博, 山中秀起, 寺中敏夫, 耐水性を有するシランカップリング剤の物理化学的特性について, 第 30 回日本接着歯学会学術大会, 2012 年 1 月 21 日, 函館.

11 二瓶智太郎, Kunzelmann KH, 大橋 桂, 三宅 香, 大橋崇明, 寺中文子, 芹田枝里, 原 健一郎, 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 (第 2 報) -新規レジンモノマーを含む市販コンポジットレジンの摩耗性-, 2012 年度春季学会 (第 136 回) 日本歯科保存学会, 2012 年 6 月 29 日, 沖縄.

12 Nihei T, Kunzelmann K-H, Ohashi K, Hickel R, and Teranaka T, Wear resistance of commercial restorative flowable composites. 6th Annual Congress of the Pan European of the IADR, 2012 September 14, Helsinki, Finland.

13 二瓶智太郎, Kunzelmann KH, 大橋 桂, 押川亮宏, 鈴木敏行, 好野則夫, 寺中敏夫, ポリフルオロアルキル鎖を含むシランカップリング剤に関する研究 (第 14 報) -混合シランカップリング剤処理層の微細構造について-, 2012 年度秋季第 60 回日本歯科理工学会学術講演会, 2012 年 10 月 14 日, 福岡.

14 二瓶智太郎, Kunzelmann KH, 大橋 桂, 三宅 香, 原 健一郎, 芹田枝里, 寺中文子, 鈴木敏行, 寺中敏夫, 混合シランカップリング剤処理層の微細構造について. 神奈川歯科大学学会第 47 回総会, 2012 年 12 月 1 日, 神奈川.

15 二瓶智太郎, 岡田周策, 清水統太, 鈴木敏行, 寺中敏夫, 疎水性シランカップリング剤処理層の運動性と微細構造について, 平成 24 年度日本補綴歯科学会西関東支部会総会・学術大会, 2013 年 1 月 20 日, 横浜.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]
○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等

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・准教授
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・准教授
研究者番号: 70277276

(3) 連携研究者
()

研究者番号:

