

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：32703

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25462973

研究課題名(和文) 新規疎水性シランカップリング剤の合成によるコンポジットレジンの開発と接着性効果

研究課題名(英文) Development of resin composite using synthesized novel hydrophobicity-type silane coupling agents and adhesion effect

研究代表者

二瓶 智太郎 (NIHEI, TOMOTARO)

神奈川県大学・歯学研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50237781

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

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.

研究分野：医歯薬学

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) 審美性修復材料として複合材料であるコンポジットレジンでは、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.)。また近年、無機質材料である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、複合材料の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、新規の無機素材のセラミックス・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

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、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)。

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を接着し，37 蒸留水中に3ヶ月以上の長期間保管，および5 と55 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碎型の 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 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，上下面より光照射し硬化させ，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25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 蒸留水中に6ヶ月以上，および5 と55 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.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 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ポ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に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ン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には、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 5 件)

三宅 香、熊田秀文、二瓶智太郎、大橋 桂、清水統太、好野則夫、浜田信城、寺中敏夫、第 4 級アンモニウム塩をもつ新規抗菌性シランカップリング剤の口腔微生物に対する抗菌活性、日本歯科保存学雑誌、査読有、56、2013、461-467。

芹田枝里、大橋 桂、二瓶智太郎、ワンステップ研磨材によるコンポジットレジンの表面性状、日本歯科保存学雑誌、査読有、57、2014、510-518。

原 健一郎、大橋 桂、二瓶智太郎、フロアルコンポジットレジンの着色性、神奈川歯学、査読有、50、2015、9-19。

緑野智康、大橋崇明、三宅 香、大橋 桂、山口紘章、向井義晴、鈴木敏行、井野 智、二瓶智太郎、疎水性シランカップリング剤による接着耐水性の効果 - 各種芳香族基の効

果 -、神奈川歯学、査読有、50、2015、29-36。

Shiyya T, Tomiyama K, Iizuka J, Hasegawa H, Kuramochi E, Fujino F, Ohashi K, Nihei T, Teranaka T, Mukai Y : Effects of resin-based temporary filling materials against dentin demineralization. Dent Mater J. 査読有、35、2016、70-75。

〔学会発表〕(計 19 件)

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：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 9 報) - 試作コンポジットレジンの物性 - . 2013 年度春季第 61 回日本歯科理工学会学術講演会、2013 年 4 月 14 日、東京。

二瓶智太郎、Kunzelmann KH、大橋 桂、三宅 香、押川亮宏、山中秀起、鈴木敏行、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 10 報) - 水中保管後の試作レジンの物性 - . 2013 年度秋季第 62 回日本歯科理工学会学術講演会、2013 年 10 月 20 日、新潟。

二瓶智太郎、大橋 桂、三宅 香、山中秀起：疎水性基を有するシランカップリング剤のコンポジットレジンへの応用。第 32 回日本接着歯学会学術大会、2013 年 11 月 30 日、福岡。

大橋 桂、Kunzelmann KH、峯 篤史、三宅 香、押川亮宏、下山和夫、下里隆史、好野則夫、二瓶智太郎：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(その 2) - 水中保管後の引張強さと摩耗性について - . 神奈川歯科大学学会第 48 回総会、2013 年 11 月 30 日、横須賀。

緑野智康、大橋崇明、菅原剛志、大橋 桂、鈴木敏行、二瓶智太郎：芳香族系シランカップリング剤による接着耐水性の効果。神奈川歯科大学学会第 48 回総会、2013 年 11 月 30 日、横須賀。

二瓶智太郎、Kunzelmann KH、大橋 桂、三宅 香、押川亮宏、山中秀起、鈴木敏行、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 11 報) - 長期水中保管後の試作レジンの物性 - . 2014 年度春季第 63 回日本歯科理工学会学術講演会、2014 年 4 月 13 日、東京。

大野晃教、小林弘明、二瓶智太郎、木本克彦：各種市販前処理材の接着強さに関する研究。日本補綴歯科学会第 123 回学術大会、2014 年 5 月 25 日、仙台。

Nihei T, Ohashi K, Miyake K, Yamaguchi H, Teranaka A, Yoshino N, Hickel R, and Kunzelmann K-H : Strength and wear of resin composites with hydrophobic silane . 7th Annual Congress of the Pan European of the IADR, 2014 September 11, Dobrovnik。

大橋 桂、三宅 香、山口紘章、押川亮宏、下山和夫、鈴木敏行、木本克彦、二瓶智太郎：マルチプライマーによる表面改質に関する

研究 - ガラス面処理に対するレジンの接着強さについて - . 2014 年度秋季第 64 回日本歯科理工学会学術講演会, 2014 年 10 月 4 日, 広島 .

山口紘章, 大橋 桂, 三宅 香, 押川亮宏, 下山和夫, 二瓶智太郎: シランカップリング剤による表面改質に関する研究 - 市販シランカップリング剤によるレジンの接着強さについて - . 2014 年度秋季第 64 回日本歯科理工学会学術講演会, 2014 年 10 月 4 日, 広島 .

大野晃教, 小林弘明, 大橋 桂, 山口紘章, 三宅 香, 二瓶智太郎, 木本克彦; 市販マルチプライマーによる接着強さに関する検討 . 神奈川歯科大学学会第 49 回総会, 2014 年 11 月 29 日, 広島 .

二瓶智太郎, 三宅 香, 山口紘章, 大橋 桂, 向井義晴: 疎水性基を有するシランカップリング剤のコンポジットレジンへの応用 () - 長期水中保管後の物性について - . 第 33 回日本接着歯学会学術大会, 2014 年 12 月 14 日, 神戸 .

二瓶智太郎, 緑野智康, 寺中文字, 三宅 香, 山口紘章, 押川亮宏, 大橋 桂, 原 健一郎, 下山和夫; 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物性 . 神奈川県歯科医師会第 13 回学術大会, 2015 年 1 月 25 日, 横浜 .

二瓶智太郎, Kunzelmann KH, 大橋 桂, 三宅 香, 山口紘章, 寺中文字, 押川亮宏, 富山 潔, 下山和夫, 鈴木敏行, 向井義晴: 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 12 報) - フィラー・レジン界面の変化について - . 2015 年度春季第 65 回日本歯科理工学会学術講演会, 2015 年 4 月 12 日, 仙台 .

大橋 桂, 三宅 香, 山口紘章, 寺中文字, 押川亮宏, 下山和夫, 鈴木敏行, 木本克彦, 二瓶智太郎: マルチプライマーによる表面改質に関する研究 (第 2 報) - レジンブロック面処理に対するレジンの接着強さについて - . 2015 年度春期第 65 回日本歯科理工学会学術講演会, 2015 年 4 月 12 日, 仙台 .

岡崎智世, 中山大介, 小泉寛恭, 二瓶智太郎, 松村英雄: シランカップリング剤が二酸化ケイ素とアクリルレジンとの接着耐久性に及ぼす影響 . 2015 年度秋季第 66 回日本歯科理工学会学術講演会, 2015 年 10 月 3 日, 東京 .

二瓶智太郎, 緑野智康, 清水統太, 寺中文字, 三宅 香, 山口紘章, 大橋 桂: 試作レジンセメントの性能について . 神奈川歯科大学学会第 50 回総会, 2015 年 12 月 5 日, 横須賀 .

大橋 桂, 山口紘章, 三宅 香, 緑野智康, 和田悠希, 亀山祐佳, 大野晃教, 小林弘明, 向井義晴, 木本克彦, 二瓶智太郎: シランカップリング剤の保存法が接着に及ぼす影響 . 第 34 回日本接着歯学会学術大会, 2015 年 12 月 19 日, 東京 .

二瓶智太郎: シンポジウム「かたまつたレジンに接着できるのか」 「CAD/CAM 用コンポジットレジンブロック材料の接着」 第 34 回日本接着歯学会学術大会, 2015 年 12 月 20 日, 東京 .

〔図書〕(計 3 件)

二瓶智太郎, 技術情報協会, シランカップリング剤の使いこなすノウハウ集, 第 5 節新規疎水性シランカップリング剤の合成, 開発 . 2016, pp71-81 .

二瓶智太郎, The Journal of Dental Engineering, 特集「ナノテクノロジーの歯科応用」コンポジットレジンのナノフィラー・テクノロジー . 2016, pp5-8 .

二瓶智太郎, 日本接着歯学会, 「特集: 第 34 回日本接着歯学会学術大会シンポジウムより」CAD/CAM 用コンポジットレジン材料の接着, 2016, pp24-29 .

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・大学院歯学研究科・准教授

研究者番号: 50237781

(2) 研究分担者

峯 篤史 (MINE Atsushi)

大阪大学・歯学研究科・助教

研究者番号: 60379758

(3) 連携研究者

()

研究者番号: