



# 高性能シランカップリング剤の ナノ・レベルでの開発

(課題番号 18592090)

平成 18 年度～平成 19 年度 科学研究費補助金 (基盤研究(C)) 研究成果報告書

平成 20 年 3 月

研究代表者 白井憲一  
(広島大学大学院医歯薬学総合研究科 助教)



# はじめに

近年の歯科医療は、Minimal Intervention(MI)歯学の概念が主流となっている。それに加え、患者の歯冠修復に対する“審美的要求”の高まりに伴い、コンポジットレジンやポーセレン等に代表される天然歯に近い色調を有する材料が臨床応用されている。なかでも、コンポジットレジン操作性に優れ、安価であること等により保存修復をはじめ各分野において幅広く用いられている。しかし、コンポジットレジン口腔内という過酷な環境下においてポーセレン等に比べ化学安定性や物性が劣り、摩耗、変色、破折、脱落等の問題が数多く報告されている。また、近年コンポジットレジン臼歯部の修復にも多用されているが、咬合圧等により破壊に至る場合もあり、現状では咬頭を被覆するような臨床応用には推奨されていない。さらに、耐久性を評価する長期間の浸漬試験において、フィラー表面処理剤であるシランカップリング剤が水の影響により加水分解され、フィラーとマトリックスレジンが剥離することが報告され、両者の結合の改善が必要となっている。そこで今後のコンポジットレジン臨床応用を拡大するためには材質改善が急務であり、フィラーとマトリックスレジンより強固な結合を得ることが必要不可欠である。しかし、フィラーとマトリックスレジンとの接合界面に関する研究は同界面におけるフィラーあるいはマトリックスレジンに接する単分子層のみを分析する必要があることから、従来より断片的な検討しかなされておらず、フィラーとマトリックスレジンより強固な結合を得るためには、その接合部の化学的諸性質を解析する必要があると思われる。

## 研究組織

研究代表者 白井憲一 (広島大学大学院医師歯薬学総合研究科 助教)

研究分担者 荒川 真 (広島大学病院 助教)

## 研究経費

	直接経費	間接経費	合計
平成18年度	2,600千円	0千円	2,600千円
平成19年度	1,000千円	300千円	1,300千円
総計	3,600千円	300千円	3,900千円

## 研究発表

学会誌等

1. J. De Munck, A. Arita, K. Shirai, KL. Van Landuyt, E. Coutinho, A. Poitevin, M. Peumans, P. Lambrechts, B. Van Meerbeek. Microrotary fatigue resistance of a HEMA-free all-in-one adhesive bonded to dentin. *J Adhes Dent.* 9 (4): 373-379, 2007.
2. S. Shibata, I. Hirata, Y. Nomura, K. Shirai, M. Fujitani, H. Shintani, M. Okazaki. Immobilization of simulated reducing agent at the surface of SiO<sub>2</sub> fillers in dental composite resins. *Dent. Mater. J.* 26(4): 568-574, 2007.
3. K. Nagakane, Y. Yoshida, I. Hirata, R. Fukuda, Y. Nakayama, K. Shirai, T. Ogawa, K. Suzuki, B. Van Meerbeek. Study on Chemical Interaction between 4-MET and Hydroxyapatite Using XPS. *Dent. Mater. J.* 25(4): 645-649, 2006.
4. J. De Munck, K. Shirai, Y. Yoshida, S. Inoue, KL. Van Landuyt, P. Lambrechts, K. Suzuki, H. Shintani, B. Van Meerbeek. Effect of water storage on the bonding effectiveness of 6 adhesives to Class I cavity dentin. *Operative Dentistry*, 31:456-465, 2006.
5. 下田哲子, 臺信花菜, 島田昌枝, 原 奈緒美, 北川解士, 柴田曉輝, 畠山知子, 矢野加奈子, 宮川久美, 山下聖子, 尾田 良, 白井憲一, 上田浩大, 本山智得, 田村裕子, 富士谷盛興: 接着性歯面コート材の臨床評価 ―失敗例

における原因と対策—：歯科審美19(1), 45-50, 2006.

口頭発表

1. 柴田 暁輝 , 白井憲一, 荒川 真, 岩泉 宏和, 河野 卓司, 富士谷 盛興, 西村 英紀：アルカリ環境下における界面機能性ガラスフィラーを含有するコンポジットレジンの劣化に関する研究：第 126 回日本歯科保存学会, 2007年6月7, 8日
2. 白井 憲一 , 柴田 暁輝 , 富士谷 盛興, 西村 英紀：アルカリ環境下におけるコンポジットレジンの劣化について：第 40 回広島大学歯学会総会, 2007年6月16日
3. 柴田 暁輝, 白井 憲一, 荒川 真, 富士谷 盛興：界面機能性ガラスフィラーの表面特性およびそれを含有するコンポジットレジンの長期耐久性：第 124 回日本歯科保存学会, 2006年5月25, 26日

## 緒言

コンポジットレジンは複合材料であり、フィラーとマトリックスレジンとの界面における親和性および接着性の良否が複合材料の諸物性に大きな影響を与えることが報告されている。従って、フィラー表面の処理を行い、フィラーとマトリックスレジンとの界面での接着性を向上させることで、物性の向上が図られている。歯科用コンポジットレジンにおけるフィラーはシランカップリング剤による表面処理が一般的である。シランカップリング剤は  $\text{RSiX}_3$  で表される化合物であり、R はマトリックスレジン側に配向する反応性に富んだ官能基を有し、代表的なものにメタクリロキシ、エポキシ、ビニル基等がある。一方、X はフィラー側に配向するクロル、アルコキシルおよびアセトキシル基等の官能基で、フィラー表面に存在する水酸基と脱水縮合ならびに水素結合によって吸着される。このようにシランカップリング剤は異種界面での両者の結合を導く重要な材料である。通常、大気中に保存されているフィラー表面は様々な不純物によって汚染されており、その材料本来の表面が露出していることは非常に稀である。本研究課題に着手する以前に研究代表者は X 線光電子分光分析装置 (XPS) を用い、フィラー表面が約 20% の汚染物質で覆われており、フィラーとシランカップリング剤との間に構造上の欠陥が生じることを報告した。この欠陥部位への唾液等の侵入により、コンポジットレジンの構成成分であるフィラーが脱落し、変色および劣化を招くことが報告されている。そこで、フィラー表面洗浄法の有無によるフィラー表面へのシランカップリング剤の化学的吸着量および化学結合状態について、XPS を用いて検討した。

## 材料および方法

### (1) 実験材料

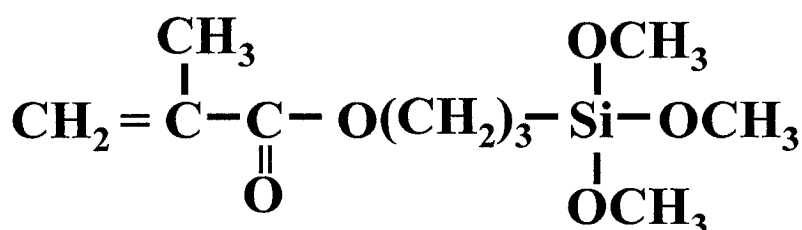
シリカフィラー（粒径：約 4  $\mu\text{m}$ ，不定形，GC，東京），シリコンパウダー（Si-150 mesh, Lot. No.90826-ATS-45, レアメトリック，東京）を用いた。また，より正確なシランカップリング剤の吸着量を求めるため，高純度かつ表面が極めて平滑な  $\text{SiO}_2$  板（10×10×2.5 mm, Lot.No. SK-4304, 住金石英，東京）を使用した。シランカップリング剤にはフッ素を指標元素として有する (Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl) dimethylchlorosilane (TTDCS,  $\text{C}_{10}\text{F}_{13}\text{H}_{10}\text{SiCl}$ , Lot.No.95F-930, チッソ，東京)，および歯科領域で多用されている  $\gamma$ -methacryloxypropyl trimethoxysilane ( $\gamma$ -MPTS,  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{Si}$ , Lot.No.5J87, 東芝シリコーン，東京) を用いた。それらのシランカップリング剤の化学構造式を示した(図 1)。 $2 \times 10^{-3}$  M TTDCS は四塩化炭素（片山化学，大阪）とクロロホルム（片山化学，大阪）を 3:2 の割合で配合した溶媒に TTDCS を溶解させることにより作製した。約 2% $\gamma$ -MPTS は 0.28g の  $\gamma$ -MPTS を 17.2g のエタノール（片山化学，大阪），および 1.2g の超純水で溶解することにより作製した。また，シリコンパウダー最表層には酸化膜が形成されていることから，10%フッ化水素酸（片山化学，大阪）を酸化膜除去のために用いた。

### (2) 方法

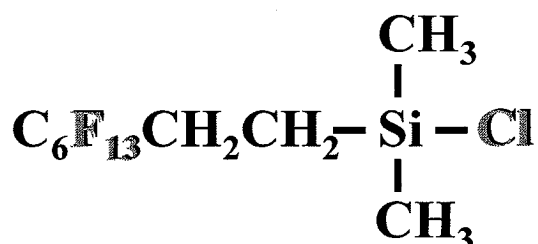
シリカフィラーおよび  $\text{SiO}_2$  板を先述の 0.5%ペルオキシソニ硫酸ナトリウム水溶液中にて 15 分間加熱処理後，アセトン中にて 30 分間超音波洗浄を行い，表面汚染物質除去し実験群とした。未洗浄のシリカフィラーおよび  $\text{SiO}_2$  板を対照群とした。実験群および対照群を室温で  $2 \times 10^{-3}$  M TTDCS 中に 2 時間放置し，クロロホルム中にて 5 分間超音波洗浄を 2 回を行い，室温で乾燥後，XPS でそれぞれ

れ測定した。

次に実験群としてシリカフィラー，対照群としてシリコンパウダーを用いたが，シリコンパウダーは大気中に保存されていたため最表層に酸化膜が形成されており，Si 清浄表面を得るためにはこの酸化膜を除去する必要がある，これにはフッ化水素酸による表面 SiO<sub>2</sub> 層の溶解が最も効果的である。そこで，シリコンパウダーを 0.5%ペルオキシニ硫酸ナトリウム水溶液による加熱処理とアセトンによる超音波洗浄の併用により清浄表面を得た。その後 10%フッ化水素酸処理および超純水洗浄の過程を 3 回繰り返し行い，表面の酸化膜を除去した。上記の処理を行ったシリコンパウダーおよび先述の方法にて表面汚染物質除去を行ったシリカフィラーをそれぞれ  $\gamma$ -MPTS 中に室温で 120 分間，70°Cで 60 分間，110°Cで 180 分間処理し，XPS で測定した。



$\gamma$ -methacryloxypropyl trimethoxysilane  
 $\gamma$ -MPTS



(Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)  
dimethylchlorosilane

TTDCS

図 1 2 種類のシランカップリング剤の化学構造

## 2. X線光電子分光分析装置 (XPS)

未処理および各処理後のフィラーおよびプレート表面を XPS (AXIS-HS, Kratos, Manchester, UK) を用い定性および定量分析を行った。測定条件は  $1 \times 10^{-7}$  Pa 以下の真空中にて Al-K $\alpha$  モノクロメーター X 線を使用, 加速電圧 15 kV, フィラメント電流 10 mA, 150 W パスエネルギーはワイドスキャン 80 eV, ナロースキャン 40 eV とした。ナロースキャンにより得られたピークの結合エネルギー値とピーク分割により化学的結合状態について検討した。定量評価はそれぞれのピーク面積から算出した値により検討した。シランカップリング剤の接着能力の差は t 検定 ( $\alpha=0.01$ ) にて検討した。



## 結果

上段に対照群である未洗浄 SiO<sub>2</sub> 板に TTDCS 処理後の測定結果，下段には実験群である表面汚染物質除去を行った SiO<sub>2</sub> 板に TTDCS 処理後の結果を示した (図 2)。シランカップリング剤の吸着量を示す F 1s のピークはそれぞれ検出されたが，対照群と比較すると実験群は約 4 倍のピーク強度を示した。また，定量分析を行った結果，対照群では F/Si=10.2±1.1，実験群では F/Si=40.1±2.5 であり，統計学的にも有意差が認められた (*t*-test, *p*<0.05)。上段に対照群である未洗浄シリカファイラーに TTDCS 処理後の測定結果，下段には実験群である表面汚染除去を行ったシリカファイラーに TTDCS 処理後の結果を示した (図 3)。シランカップリング剤の吸着量を示す F 1s のピークはそれぞれ検出されたが，対照群と比較すると実験群は約 1.5 倍のピーク強度を示した。また，定量分析を行った結果，対照群では F/Si=37.4±3.8，実験群では F/Si=59.4±4.5 であり，統計学的に有意差が認められた (*t*-test, *p*<0.05)。

上段にシリカファイラー洗浄処理後の XPS 測定結果および模式図，下段にはその表面に  $\gamma$ -MPTS 処理を行った結果を示した (図 4)。C 1s のピークは検出限界以下であり，表面汚染物質が除去され，Si-OH 基が露出していることが確認された。その表面を  $\gamma$ -MPTS 処理後，超純水中にて 5 分間，2 回超音波洗浄を行った結果，シリカファイラー表面の Si-OH 基と  $\gamma$ -MPTS が化学的に反応している結果を得た。次に，上段にシリコンパウダー表面の汚染物質および酸化膜除去後の XPS 測定結果および模式図，中段にその表面に  $\gamma$ -MPTS 処理後の結果，下段には  $\gamma$ -MPTS 処理後，超音波洗浄を行った結果を示した (図 5)。汚染物質除去および酸化膜除去により，シリコンパウダー表面に Si-H 基が露出していることが確認された。その表面に  $\gamma$ -MPTS 処理を行った結果，先のシリカファイラーと同様， $\gamma$ -MPTS はシリコンパウダー表面の Si-H 基と化学反応を起こしている結果を得

た。しかし、超純水中にて超音波洗浄後の表面にはシランカップリング剤の構成元素である C が検出されなかった。

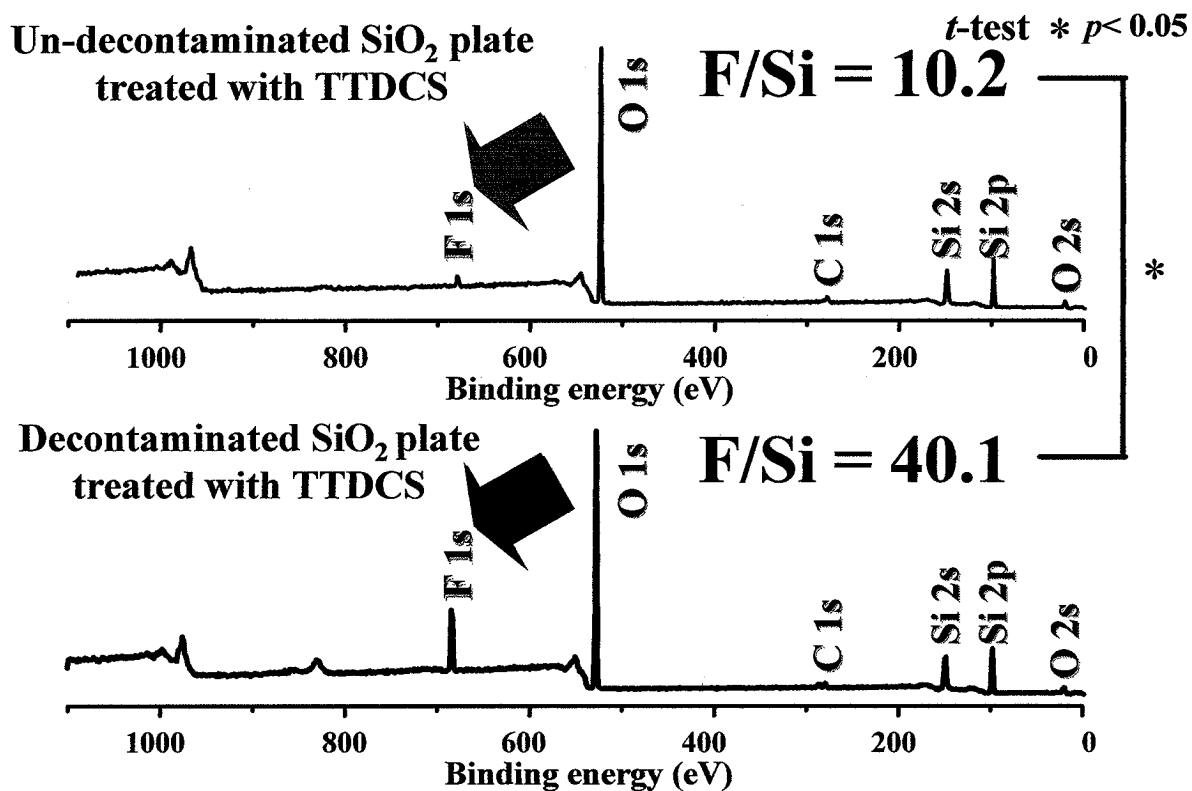
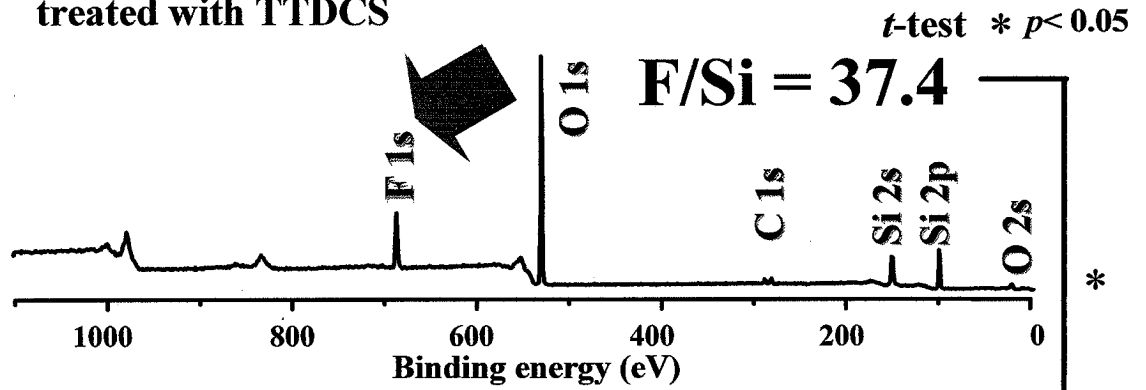


図2 本洗浄法の有無による SiO<sub>2</sub> 板への TTDCS 吸着量測定結果  
上段：対照群 (F/Si = 10.2)，下段：実験群 (F/Si = 40.1)  
統計学的に有意差が認められた ( $t$ -test,  $p < 0.05$ )。

Un-decontaminated SiO<sub>2</sub> filler  
treated with TTDCS



Decontaminated SiO<sub>2</sub> filler  
treated with TTDCS

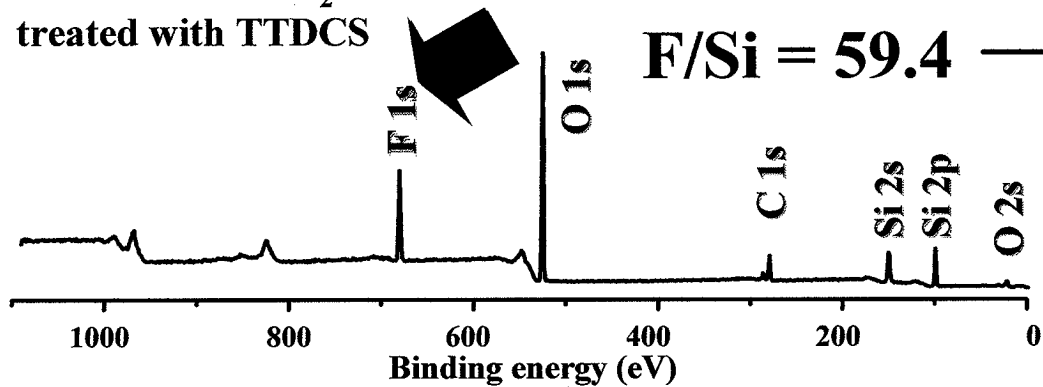


図3 本洗浄法による有無によるシリカフィラーへのTTDCS吸着量のXPS測定結果  
上段：対照群 (F/Si = 37.4)，下段：実験群 (F/Si = 59.4)  
統計学的に有意差が認められた ( $t$ -test,  $p < 0.05$ )。

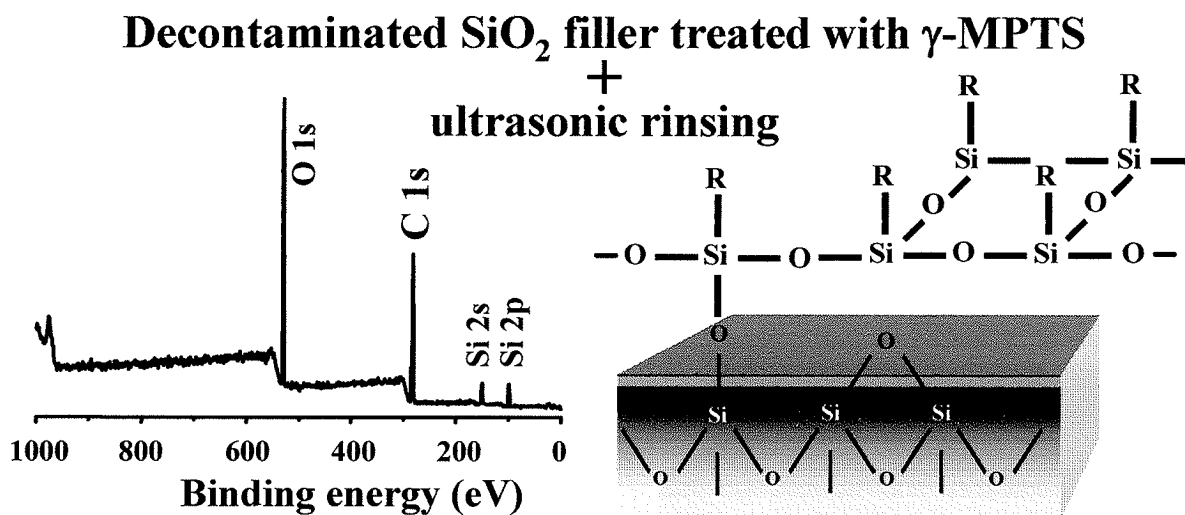
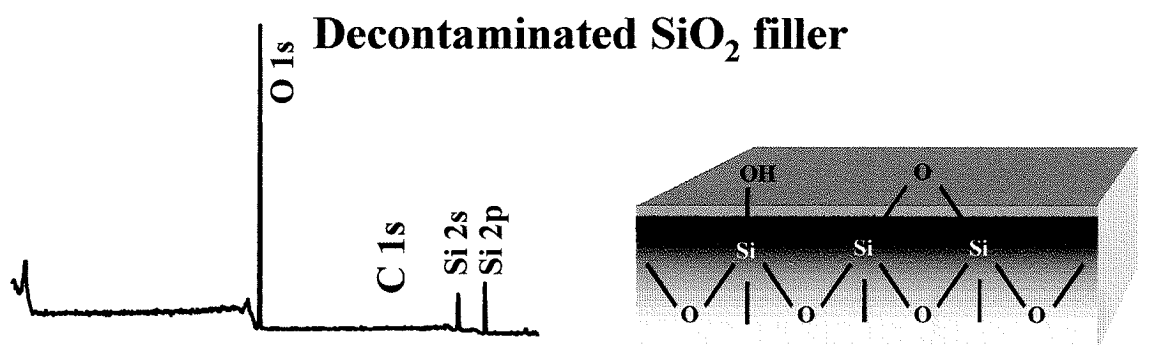


図4 上段：洗浄処理後，下段： $\gamma$ -MPTS 処理後のシリカ  
フィラー表面の XPS 測定結果およびその表面の模式図

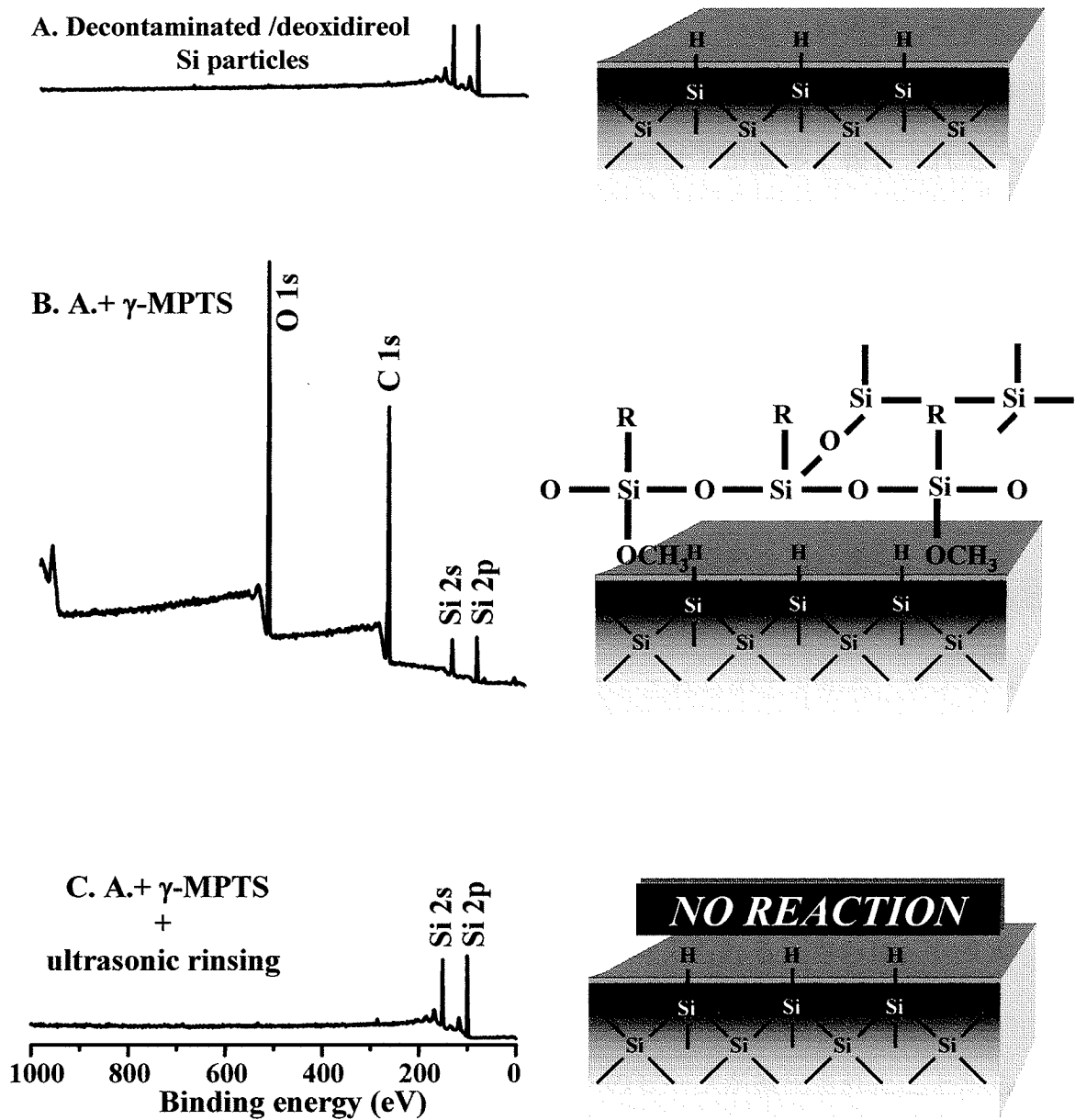


図5 上段：洗浄処理後 10%HF にて酸化膜除去，中段： $\gamma$ -MPTS 処理後，下段： $\gamma$ -MPTS 処理後，超音波洗浄を行ったシリコンパウダー表面の XPS 測定結果およびその表面の模式図

## 考察

コンポジットレジンは冷温刺激および機械的刺激を繰り返し受けながら、唾液にさらされるという過酷な口腔内環境下で用いられているため劣化しやすく、特にフィラーとマトリックスレジンの両者を結合するシランカップリング層が加水分解することによるコンポジットレジンの物性低下が数多く報告されている。フィラーとマトリックスレジンの両者がより強固に結合するためには、同界面の安定した化学的結合、すなわち、同界面に介在するシランカップリング剤とフィラーならびにマトリックスレジンの欠陥のない、より理想的な結合が必要不可欠であり、同界面における分子層レベルでの検討が熟望されている。

今回の測定結果から、 $\text{SiO}_2$  板において、洗浄を行った  $\text{SiO}_2$  板へのシランカップリング剤の化学的吸着量は対照群と比較して約 4 倍であった。また、シリカフィラーにおいては洗浄を行ったシリカフィラーへのシランカップリング剤の化学的結合量は対照群と比較して 1.5 倍であった。これらのことから、フィラー表面洗浄法はシランカップリング前処理として非常に有益な方法であることが明らかとなった。また、不定形フィラーと比較して  $\text{SiO}_2$  板がシランカップリング剤の化学的吸着量において明確な差が得られたのは、今回使用した  $\text{SiO}_2$  板が高純度かつ表面が極めて平滑なものであるためと考えられる。さらに、シリカフィラーおよびシリコンパウダーを  $\gamma$ -MPTS 処理した結果では、シリカフィラー表面汚染物質除去時には検出されなかった C 1s のピークが検出されたことから、この C は  $\gamma$ -MPTS 由来のものであると思われ、シリカフィラー表面の Si-OH 基と  $\gamma$ -MPTS は化学的に結合していることが示唆された。一方、シリコンパウダーにおいて、表面に Si-H 基を露出させるために表面汚染物質および酸化膜除去を行い、 $\gamma$ -MPTS 処理した結果、先述のシリカフィラーと同様の結果が得られ、Si-H 基と  $\gamma$ -MPTS が化学的に結合しているように思われる。しかし、その表面を超純

水中にて超音波洗浄を行うと、 $\gamma$ -MPTS は完全に除去された。同シランカップリング剤とフィラー表面との化学的結合状態を評価していくためには、その結合様式および処理前後の  $\gamma$ -MPTS の構造上の違いを明確に解析する必要がある。しかしながら、本実験に使用した XPS のみでなく他の測定分析手法を用いてもそれらを明確に解析することは極めて困難であるが、TTDCS の結合様式の結果から、シリコンパウダー表面の Si-H 基と  $\gamma$ -MPTS は化学的に反応しておらず、 $\gamma$ -MPTS 分子同士が相互反応を起こし、シリコンパウダー表面に残存したものである (図 5)。以上より、フィラーとシランカップリング剤との強固な結合にはフィラー表面の Si-OH 基およびその数が非常に重要であることが明らかとなった。

一般にシランカップリング処理における濃度はフィラー表面積によって決定されているが<sup>22-28)</sup>、実際のコンポジットレジンに使用されているフィラーはコスト面などから高純度のシリカフィラーが用いられていない場合がある。今回、用いた TTDCS はフィラー表面の Si-OH 基と 1:1 で反応することから、Si-OH 基の数を定量することが可能であり、今までのようにシランカップリング処理の濃度をフィラー表面積に依存するのではなく、Si-OH 基の数によって決定することが重要であることが示唆された。以上のことより、シランカップリング剤の種類、濃度、処理時間および処理温度を検討する上で重要な基礎的知見の集積が可能となった。

## 緒言

複合材料は構造欠陥や機械的性質の大きく異なる部位に歪みが集中し、破壊に至ることが予想される。材料の破壊現象および変形は原子間結合力や結晶等、構造上の特性に強く依存し、材料によりそれぞれ特有の変形や破壊が起こる。歯科用コンポジットレジン是一般に無機フィラーと有機マトリックスレジンから構成されており、フィラーとして多用されているシリカ系ガラスは弾性率が大きく脆性的に破壊に至る。一方、マトリックスレジンではメタクリレート系レジンが主流でガラスに比べて弾性率が小さく、塑性変形後に加工硬化しながら破壊に至る。2相により構成されるコンポジットレジンでは負荷を受けるとフィラーとマトリックスレジンの変形挙動の違いからフィラー周囲に歪みが生じ破壊に至ると考えられる。また、構造上欠陥がある場合、その部位からクラックが進展し破壊することが予想される。このことからコンポジットレジンでは物性向上のためには、マトリックスレジンでは物性向上、フィラーとマトリックスレジンがより近似した弾性率をもつこと、フィラーとマトリックスレジン各相の結合力強化および構造欠陥のない材料の作製等多くの点が考えられる。本章ではフィラーとマトリックスレジン界面に焦点を絞り、構造欠陥の原因の1つと考えられる表面汚染物質をフィラー表面洗浄により除去し、それに伴って、フィラー表面へのシランカップリン剤の化学的吸着量が増加した結果を得た。そこで、本章ではフィラーを本洗浄法の有無によるコンポジットレジンを試作し、ダイアメトラル引っ張り試験およびビッカース硬さ試験にて長期耐久性を検討した。



## 材料および方法

### (1) 材料

粒径約 4  $\mu\text{m}$ の不定形シリカフィラー (GC, 東京), 70 wt% Bis-GMA および 30 wt% TEGDMA の混合マトリックス, 重合開始剤, 還元剤等を使用してコンポジットレジンを試作した。また, フィラー表面洗浄にはペルオキシニ硫酸ナトリウム水溶液 (Lot.No.24-2610, 片山化学工業, 大阪) を, その後の超音波洗浄には 99.5%アセトン (片山化学工業, 大阪) を使用した。

### (2) 方法

実験群として表面洗浄を行ったシリカフィラー, 対照群として未洗浄シリカフィラーを前述した材料とともに用い, それぞれコンポジットレジンを試作した。ダイアメトラル引っ張り試験およびビッカース硬さ試験に用いる高さ 3 mm, 直径 6 mmの円柱形試料を作製するために, テフロンモールドを用い, 光照射器 OPTILUX 500 (Demetron/Kerr, Danbury, CT) にて表裏からそれぞれ1分間光照射を行った。上記のように作製された各群60個の試料を37°C, 蒸留水中1日間浸漬後, 各群10個をAutograph AGS-5kNG (島津, 京都) にてクロスヘッドスピード1 mm/minでダイアメトラル引っ張り試験, 各群10個をHMV-2000 (島津, 京都) にて荷重100 gfでビッカース硬さ試験を行った。また, コンポジットレジンの長期耐久性を検討するため温度負荷試験であるサーマルサイクリング (5°C および55°C各30秒間浸漬, 1サイクル71秒間) を行い, 5000および10000回負荷後の機械的性質を上記の方法で測定した。それぞれの測定結果に対して, two-way ANOVAおよびTukey HSD testを用い統計学的処理を行った。

## 結果

ダイアメトラル引っ張り試験およびビッカース硬さ試験による測定結果を示した(図6, 7)。ダイアメトラル引っ張り試験の結果において, 37°C, 蒸留水中に1日間浸漬後の値はフィラーの表面洗浄を行った試作コンポジットレジンにおいては  $43.1 \pm 4.2$  MPa, 洗浄処理を行わなかった試作コンポジットレジンでは  $40.9 \pm 6.2$  MPa であった。それに対し, サーマルサイクリング 5000 および 10000 回を負荷した後の引っ張り強さを比較した結果, フィラーの表面洗浄を行った試作コンポジットレジンはそれぞれ  $40.4 \pm 5.2$  および  $38.5 \pm 4.2$  MPa, 洗浄処理を行わなかった試作コンポジットレジンは  $36.1 \pm 5.5$  および  $28.8 \pm 4.0$  MPa であった。two-way ANOVA および Tukey HSD test を用い統計学的処理を行った結果, フィラーの表面洗浄を行った試作コンポジットレジン間において有意差は認められなかったが, 洗浄処理を行わなかった試作コンポジットレジン間では 37°C水中に1日間浸漬と比較して 10000 回において有意差が認められた ( $p < 0.05$ )。また, フィラーの表面洗浄を行った試作コンポジットレジンと洗浄処理を行わなかった試作コンポジットレジン間では 10000 回において有意差が認められた ( $p < 0.05$ )。

ビッカース硬さ試験の結果において, フィラーの表面洗浄を行った試作コンポジットレジンと洗浄処理を行わなかった試作コンポジットレジンとの間に有意差が認められた ( $p < 0.05$ )。また, それぞれの試作コンポジットレジン間におけるサーマルサイクリング 0, 5000 および 10000 回間には有意差は認められなかった。

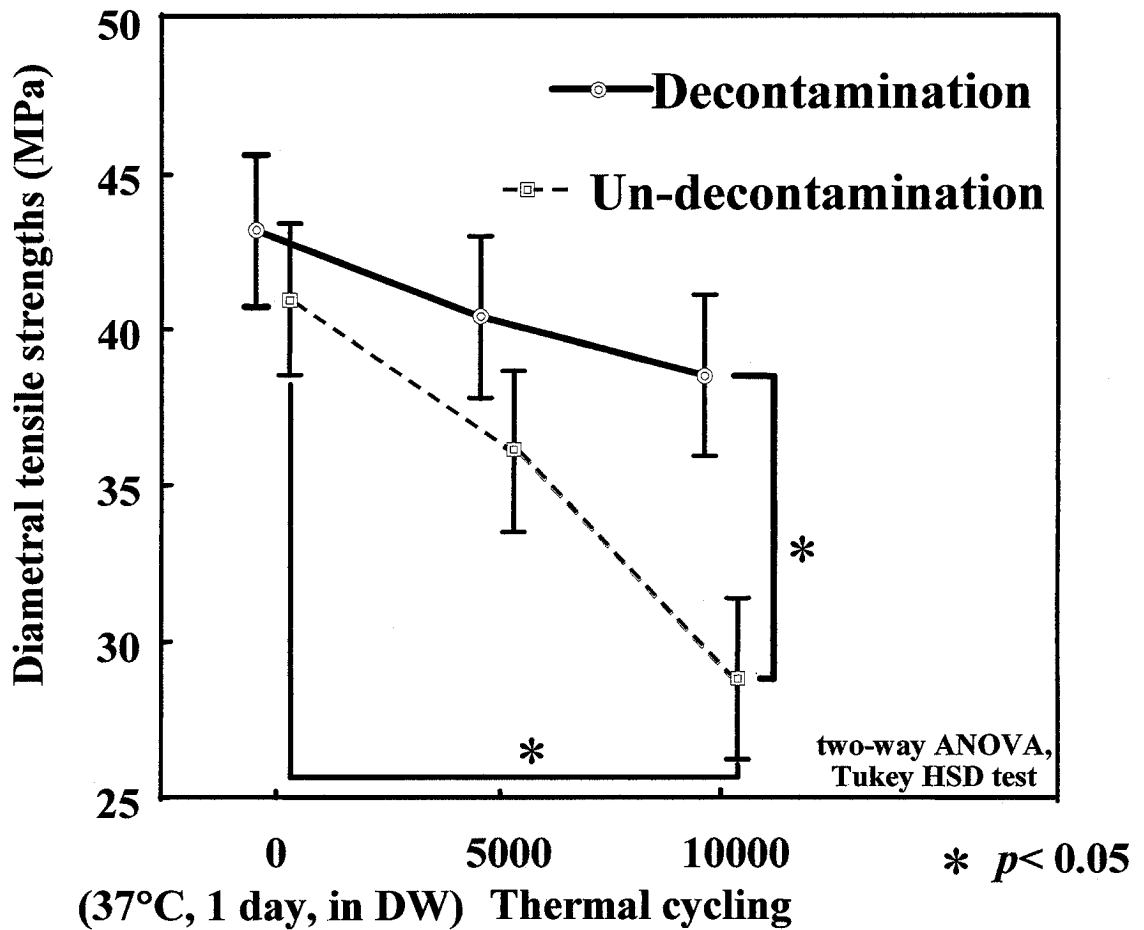


図6 ダイアメトラル引っ張り試験測定結果  
 サーマルサイクリング 10000 回における実験群と対照群の間および、  
 対照群におけるサーマルサイクリング 0 と 10000 回の間には有意差が認められた (two-way ANOVA, Tukey HSD test,  $p < 0.05$ )。

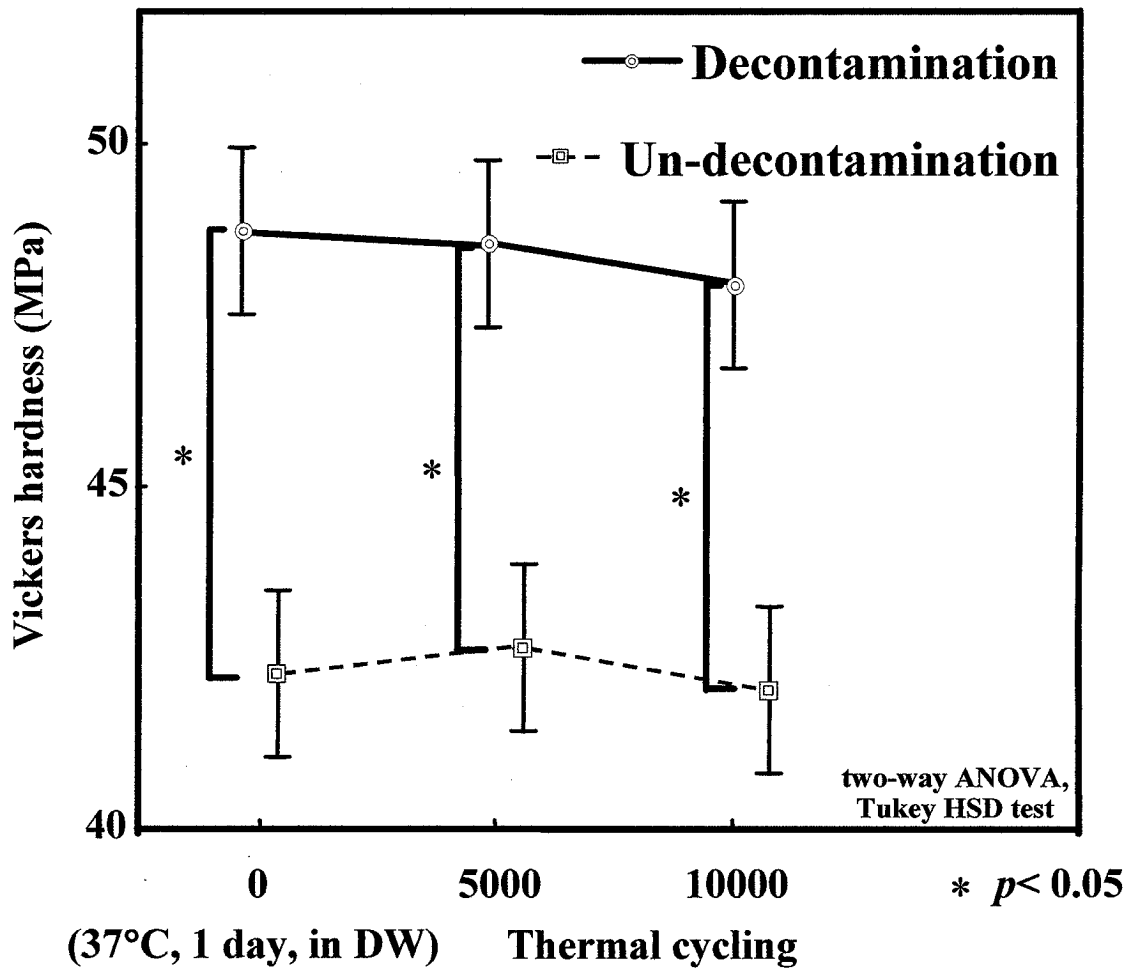


図7 ビッカース硬さ試験測定結果

実験群と対照群との間に有意差が認められた  
(two-way ANOVA, Tukey HSD test,  $p < 0.05$ )。

## 考察

コンポジットレジンは異種材料により構築される複合材料であり、フィラー、シランカップリング層、マトリックスレジンの各相の構造および物性がコンポジットレジンの変形および破壊現象に大きな影響を与えている。現在までに、マトリックスレジンにおいてはモノマーの合成や機械的性質の測定など多方面から検討されており、また、フィラーに関しても粉体製造技術の発展に伴って、石英、窒化珪素、ガラス等の無機フィラーだけでなく、有機質複合フィラー等多種のものが用いられるようになり、それらの平均粒径、粒度分布、形状等についても改良が行われている。しかし、フィラーおよびマトリックスレジンの物性等の改善はなされてきたが、特にコンポジットレジンの破壊が主としてフィラーとマトリックスレジン界面、すなわち、シランカップリン層およびフィラーとの界面あるいは構造欠陥等を起点として生じることを考え併せると、フィラーおよびシランカップリング剤との理想的な結合の獲得がコンポジットレジンの材質改善に必要不可欠である。しかし、フィラーとマトリックスレジン界面における化学的諸性質の検討は分析手法の困難さから、断片的にしか行われていないのが現状である。

今回のダイアメトラル引っ張り試験の結果より、試作コンポジットレジンの初期物性およびサーマルサイクリングによる温度負荷試験5000回に関しては統計学的に有意差は認められなかったが、サーマルサイクリング10000回においては実験群における引っ張り強さは $38.5 \pm 4.2$  MPaであり、対照群である $28.8 \pm 4.0$  MPaと比較して有意差が認められた ( $p < 0.05$ )。コンポジットレジン等の材料における長期耐久試験として、一般にサーマルサイクリングによる温度負荷試験が行われているが<sup>52, 53)</sup>、これは口腔内を想定し、5°Cおよび55°Cの浴槽にそれぞれ30秒間浸漬を繰り返し行い、材料の劣化を評価するものである。この試験に

より、フィラーとマトリックスレジジン界面、特にフィラーとシランカップリング剤界面が劣化していき、冷水および特に温水がコンポジットレジジン内へ侵入することにより、シランカップリング層の一部もしくは全部が破壊に至り、フィラーの脱落を招くものである。口腔内においてはこのような過酷な環境下にさらされるためコンポジットレジジンの物性の低下を引き起こすと考えられる。また、ビッカース硬さ試験については、フィラーの影響を考慮し、今回は100 gfという荷重を使用した。初期物性からサーマルサイクリング10000回まで全てにおいて実験群、対照群間に有意差が認められ、表面硬さも向上していることが明らかとなった。

以上の結果より、本実験で用いたフィラー表面洗浄法はフィラーとマトリックスレジジン界面での構造欠陥の原因の1つと考えられる表面汚染物質除去として優れており、それに伴うフィラー表面のSi-OH基数の増加、すなわち、フィラーとシランカップリング剤との間に形成されるシロキサン結合の増加により、フィラーとマトリックス界面における理想の結合を獲得できる可能性が示唆され、高強度のコンポジットレジジンを作製していく上で有用であると考えられる。

## 緒言

歯冠色の修復材料としてシリケートセメントが 20 世紀の初めに利用されていたが硬化体の化学安定性、機械的性質等に問題が認められ、1940 年代に合成高分子材料であるアクリルレジンが登場し、義歯床をはじめ歯質の充填材料としても使用された。しかし、硬化体はシリケートセメントよりも安定であるが、大きな硬化収縮と熱膨張係数のため辺縁漏洩が生じ、加えて耐摩耗性にも優れなかった。これらを改善するために、マトリックスレジンの中に硬さの大きいセラミック粒子を分散配合した複合材料化が図られ、コンポジットレジンが誕生した。しかしながら、マトリックスレジンにセラミックフィラーを分散させただけでは両者は化学的に結合していないため一時的な機械的性質の改善しか期待できなかった。そこで両者の強固な化学的結合を得るために、シランカップリング処理を行いフィラー表面コーティングすることにより、機械的性質等は格段に解決された。その後、マトリックスレジン単体、フィラーに関しては形状、大きさ、種類等、シランカップリング剤においては官能基の種類、個数等多方面から検討されて重合収縮等による辺縁漏洩および審美的な問題も解消されてきた。さらに患者の‘審美的要求’に伴い、臨床の場で幅広くコンポジットレジンが用いられてきたことも急速な発展につながった。

一方、複合材料であるコンポジットレジンにはフィラーの脱落等により長期耐久性および審美性に問題があることも多数報告されている。この原因の一つとして、シランカップリング剤の劣化が考えられる。口腔内は湿潤および咬合等による過酷な環境下である。特にシランカップリング剤は浸水により加水分解が起こり、コンポジットレジン劣化を引き起こす。そのため強い咬合圧がかかる臼歯部においては使用する際注意を払わなければならないことも事実である。

コンポジットレジンの長期耐久性を試験する種々の方法の中にマトリックスレジンからフィラーを脱落させる要因の一つと考えられるシランカップリング剤の劣化がある。この加水分解を助長させる方法としてアルカリ水溶液に浸漬させることおよび温度負荷試験が報告されている。本章では劣化を助長させる0.1 規定 NaOH 水溶液(60°C)を用い、4 種のコンポジットレジンを浸漬し、その内部構造および表面の経時的変化を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察した。

## 材料および方法

### (1) 材料

CLEARFIL AP-X (Kuraray; **APX**), GC SOLARE (GC; **GCS**), Filtek Supreme XT (3M ESPE; **FS**)および S-PRG フィラーを含有するコンポジットレジンを、BEAUTIFIL II (Shofu; **Be**)を用いた。

### (2) 方法

高さ 3 mm, 直径 6 mm の円柱形試料を、テフロンモールドを用い OPTILUX 500 (Demetron/Kerr, Danbury, CT)にて表裏より 1 分間光照射を行い作製した。各試料を 37°C, 蒸留水中 1 日間浸漬後、その上下底面を耐水シリコンカーバイドペーパー(#600, 800, 1000, 1200, 1500 および 2000), 次いでダイヤモンドペースト(9, 6, 3, 1, 0.5 および 0.25 $\mu$ m)を順次用いて湿潤下で仕上げ研磨し、60°C, 0.1 規定 NaOH 溶液(pH:12.7)中に浸漬保管した。3 日間後、1 週間後、2 週間後および 1 ヶ月後に各種レジンとも 1 個ずつ取り出し、試片中央で半切後、断面を下にしてエポキシ樹脂包埋した。この断面は上記手法同様仕上げ研磨後、SEM を用い 500 倍および 1000 倍にて観察した。



## 結果

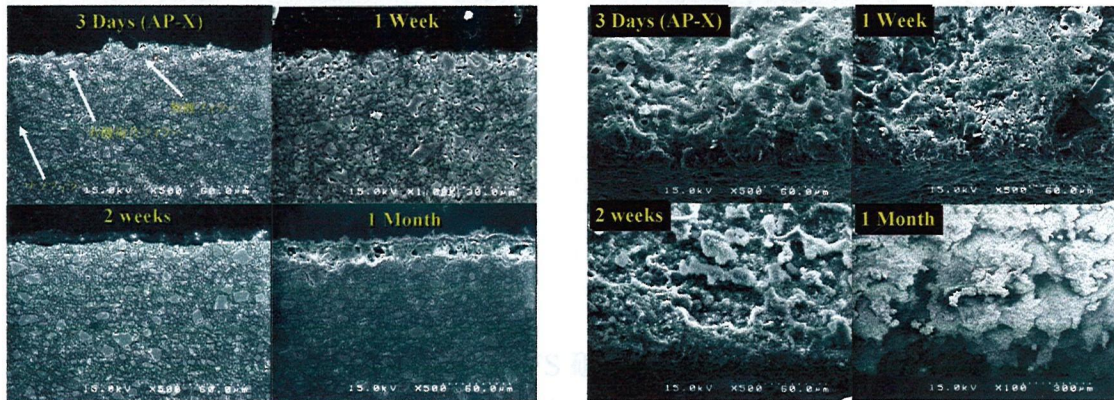


図8 アルカリ水溶液浸漬後のAPX破断面（左）および表面（右）  
（左上：1日間 右上：1週間 左下：2週間 右下：1ヶ月間）

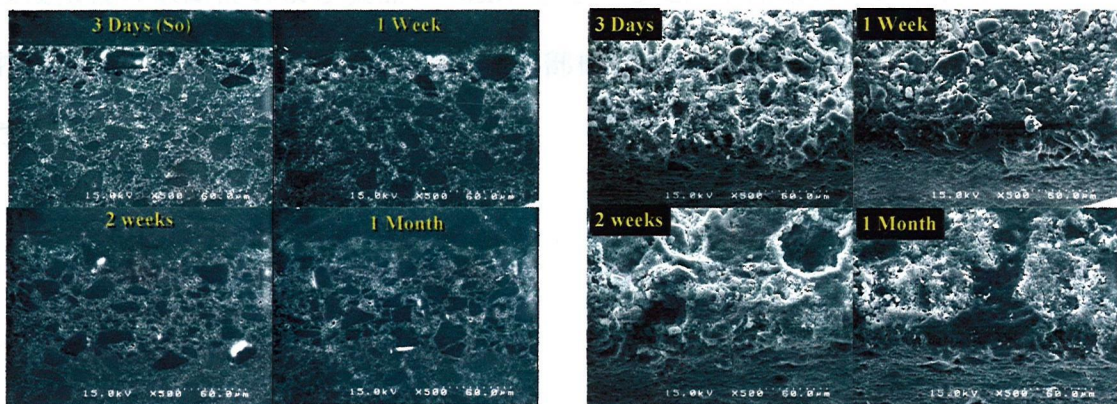


図9 アルカリ水溶液浸漬後のGCS破断面（左）および表面（右）  
（左上：1日間 右上：1週間 左下：2週間 右下：1ヶ月間）

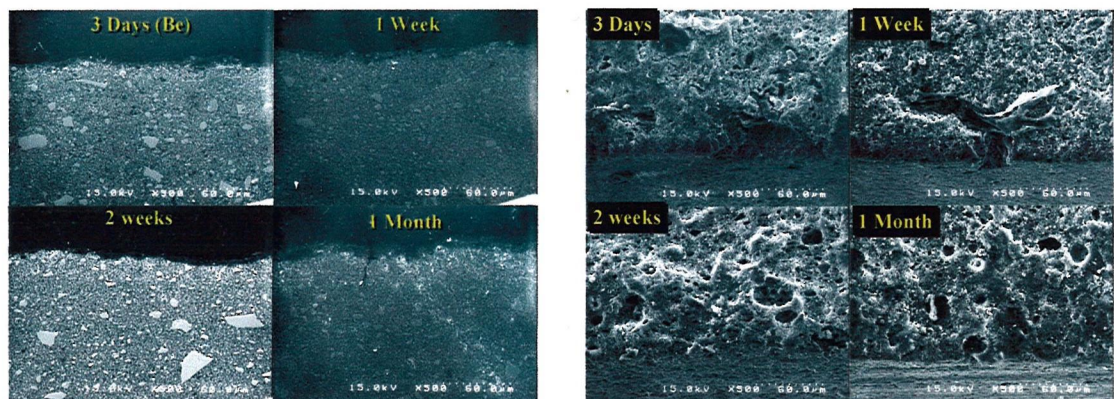


図10 アルカリ水溶液浸漬後のBe破断面（左）および表面（右）  
（左上：1日間 右上：1週間 左下：2週間 右下：1ヶ月間）



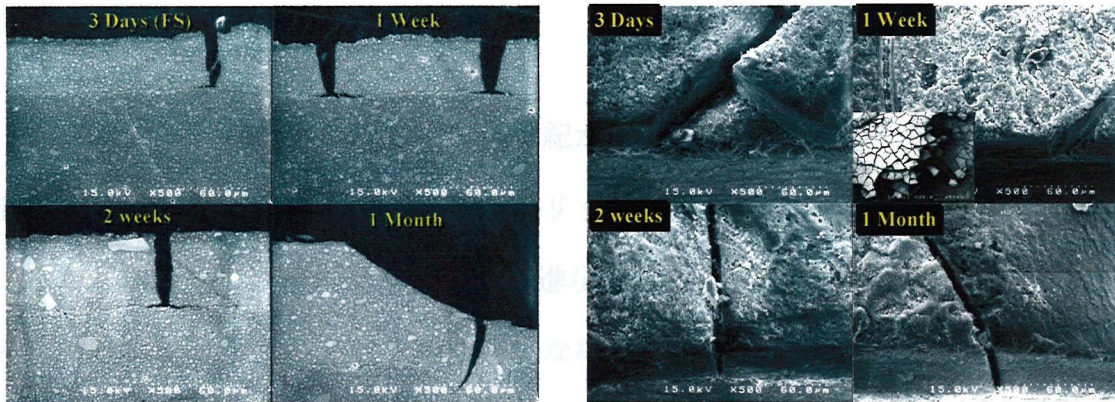


図 11 アルカリ水溶液浸漬後の FS 破断面（左）および表面（右）  
 （左上：1 日間 右上：1 週間 左下：2 週間 右下：1 ヶ月間）

図 8, 9, 10 および 11 に APX, GCS, BEAUTIFIL II および FS のアルカリ溶液浸漬後の破断面および表面の SEM 像を示した。4 種類のコンポジットレジにおいて、アルカリ環境下で経時的に内部構造および表面構造の劣化が観察された。

## 考察

コンポジットレジンの誕生から半世紀が経過した。その間、基礎研究者、製造業者および臨床家の努力によりマトリックスレジン、フィラー、シランカップリング剤自体の改善により目覚ましい進歩を遂げている。S-PRG フィラーに代表されるフッ素などの元素を徐放可能な材料を用い、高強度なコンポジットレジンに加え、特性を有する材料が現在市場で望まれている。そこで本章ではフィラー表面処理方法が異なる各種コンポジットレジンについての劣化挙動を検討した。

APX に代表されるように、シランカップリング剤の劣化によりフィラーが脱落している (図 8)。逆に、SOLARE は全くシランカップリング処理を行っておらず、マトリックスレジンの劣化が始まりフィラーが脱落していくことも明らかとなった (図 9)。また、Be に関しては APX および GCS の中間的な劣化の挙動を示した (図 10)。先の 3 種類のコンポジットレジンの劣化挙動とは異なり、FS は数十  $\mu\text{m}$  程度の切れ込みが入り、その後数、深さおよび太さが増加して 1 ヶ月後にはその部分が剥離され、さらにそこから同様の劣化機構が開始される (図 11)。APX は典型的なシランカップリング処理を行うコンポジットレジンであるが有機複合フィラー内のフィラーにはシランカップリング処理が行われていない。アルカリ溶液の侵入によりナノおよび無機フィラーが脱落、その後有機複合フィラーのレジン部分が劣化していくため、先述のように急速な機械的性質の低下は生じない。逆にシランカップリング処理を全く行わない GCS は大きな有機複合フィラーの間隙をナノ・フィラーが埋める。GCS はこれらのフィラーとマトリックスレジンの結合がシランカップリング処理を行わないにもかかわらず強固であり、比較的粘性のあるコンポジットレジンである。APX とは劣化挙動が異なりマトリックスレジンおよびナノ・フィラーが脱落して行き、

APX のようにフィラー脱落后の空砲は存在せず，上部から下部へと破壊が進展する。Be は上記二つの中間的な劣化挙動を示す。S-PRG フィラーのガラスイオノマー的性質に依存するものであると考えられる。FS において審美性のため各サイズの球状フィラーが配合されている（図 11）。これによりアルカリ水溶液の侵入により，形状が同じため劣化の進行が他のコンポジットレジジンより進展しやすいと考えられる。