

反応性の高い加水分解性基をもつ シランカップリング剤の処理効果

Effect of Coupling agents having active hydrolyzable groups on silica surface

倉田 茂昭, 藤原 努, 根岸 秀幸
山崎 升, 奥山 典生

Shigeaki Kurata, Tsutomu Fujihara, Hideyuki Negishi,
Noboru Yamazaki, Tsuneo Okuyama

緒言

シランカップリング剤は、歯科修復材として用いられている充填用コンポジットレジン複合材の無機フィラーとマトリックスレジンとのヌレ(結合)を改善するための無機フィラーの表面改質剤として、あるいは陶材とレジンを接着するための接着プライマーとして使われている。しかしながら、口腔内のような高湿度下では、吸水によりフィラーや陶材と処理剤との結合が加水分解し、複合材の機械的性質やレジンとの接着を低下させると報告されている¹⁻⁴⁾。著者らは、シランカップリング剤の化学構造と処理効果および耐水耐久性の関係を明らかにし、優れた処理効果と耐水性をもつ処理剤を得ることを目的とし、基礎的研究を行っている^{5,6)}。シランカップリング剤の構造は、ケイ素原子を中心とし、マトリックスレジンと反応する有機官能基と無機表面シラノール基等と反応する加水分解性基からなる。これまで加水分解性基としては、アルコキシ基をもつシラン化合物が主に用いられてきた。

本報では加水分解性基として、アルコキシ基に比べ反応性の高いイソシアナト基をもつ新しいシランカップリング剤について、その処理効果と耐水耐久性を次の2つの方法により検討した。第1は、これら処理剤により処理したフィラーを用いコンポジットレジン調製し、水中浸漬した試料の経時的な圧縮強さから、第2は、これら処理剤を塗布したガラス面に対するレジンの接着性から検討した。

実験材料および方法

1. コンポジットレジン調製と圧縮強さの測定

1) 処理剤およびフィラーの処理

用いた処理剤の種類と略号を表1に、化学式を図1に示す。アルコキシ系シランには従来より用いられている3-MPSの他に、ブタジエンの二重結合をもち、処理後重合し、フィラー表面にポリブタジエン膜の形成を計った Buta-S、処理層の耐水性を高めるために3-MPSに20モル%のPSを混合した8M+2P、そして8M+2P混合物をTHF溶媒中、塩酸性下で加水分解して得ら

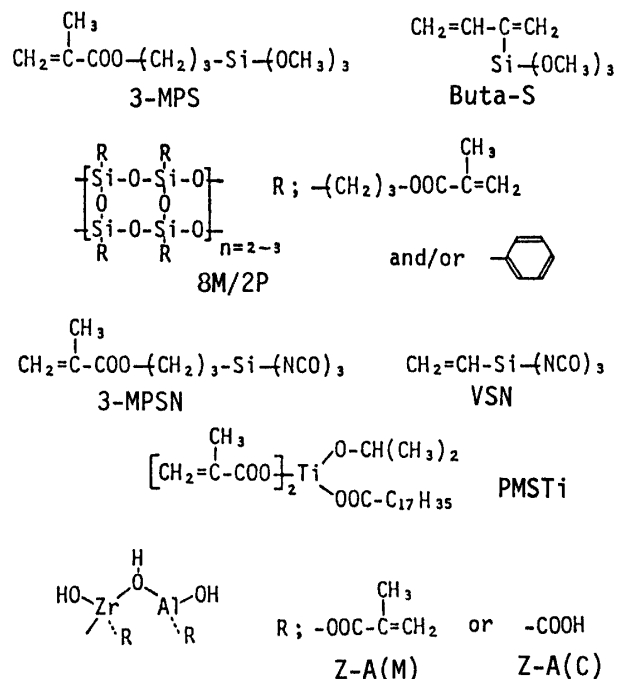


Fig. 1 Structural formulas of various coupling agents

Table 1 Coupling agents and the codes

Coupling agent	Code	Note
3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane	3-MPS	Alkoxy silane
2-Trimethoxysilyl-1,3-butadiene	Buta-S	
Siloxane oligomer* ¹	8M/2P	
Mixture of 3 MPS and PS	8M+2P	
3 Methacryloxypropylsilyltriisocyanate	3-MPSN	Isocyanates silane
Vinylsilyltriisocyanate	VSN	
Isopropylidimethacrylisostearoyltitanate	PMSTi	Titanate
CAVCO MOD M* ²	Z-A(M)	Zirconalminate
CAVCO MOD C* ²	Z A(C)	

*1: Hydrolyzed 3-MPS and phenyltriethoxysilane(PS) in the molar ratio 8:2 with HCl soln., molecular weight : about 1000

*2: Containing methacryloxy (M) and carboxy (C) radical

れるオリゴマー（分子量約1000）の8M/2Pである。

イソシアナト系シランには、3-MPSのアルコキシ基を加水分解性の高いイソシアナト基に変えた3-MPSN、および有機官能基にビニル基をもつVSNの2種である。その他の比較として、最近市販されたチタネート系のPMSTiおよびジルコアルミネート系のZ-A(M)とZ-A(C)を用いた。

処理は、フィラーのクリスタライトA-2（龍森社製、石英粉末、平均粒径10 μ ）100gをフィラーに対し1wt%の処理剤を含む有機溶媒中に約20時間懸濁し、溶媒を除去後、100°Cで乾燥を行った。溶媒は処理剤の種類により変え、3-MPS, Buta-S, 8M+2Pおよび8M/2Pではアセトン、イソシアネートおよびチタネート系はヘキサン、ジルコアルミネート系はメタノールを用いた。ただし、アルコキシ系の3-MPS, Buta-S, 8M+2Pには、反応性を高めるために溶媒中に酢酸0.5ml、水20mlを加えた。

2) コンポジットシランの調製

常温硬化のために表2に示すごとく、BPOとアミンを別々に添加したベースレジンA, Bを調製し、それぞれに上述の各処理フィラーを表3に示した割合で複合し、ペースト状のコンポジットレジンA, Bを調製した。

3) コンポジットレジンの硬化と試験片の作成

上述のコンポジットレジンAとBを等重量秤量し、30秒間練和し所定のテフロンモールドに充填し、そのまま室温で硬化し、30分後、100°C、3時間加熱した。得られたコンポジットレジン硬化体は所定の寸法（圧縮用4 ϕ ×8mm）に切断した。

Table 2 Composition of base resin A and B

Composition	Resin A (g)	Resin B (g)
Bis-GMA	10.0	10.0
3G	12.5	12.5
BPO	-	0.675
p-Toyldiethanolamine	0.675	-
4-Methoxyphenol	0.034	0.011
p-tert-Butylcatechol	0.011	0.011
2-Hydroxy-4-methoxyphenone	0.011	0.011

Table 3 Filler contents

Treated filler	Content (wt%)	Treated filler	Content (wt%)
Non	76	Z-A(M)	76
3-MPS	78	Z-A(C)	76
PMSTi	78	Buta-S	75
3-MPSN	78	8M/2P	78
VSN	76	8M+2P	78

4) 試験

試験片を37°C水中に保存後、経時的に圧縮強さを測定した。なお、試験機は島津製IS 500、クロスヘッドスピード2.5mm/minで行った。

2. 接着方法と試験条件

被着体としては、市販並板ガラス（3×15×15mm、アルカリと酸に各一昼夜浸漬後、水洗、60°Cで乾燥）および陶歯（GC社製ユニルックス前歯、唇面を#1000で研磨、水洗、60°Cで乾燥）を用い、処理溶液を塗布後、5mm ϕ の穴開きテープを貼り、接着面積を規定した。接着剤としては、オルソマイトスーパーボンドを用い、モノマー液は付属品を用いず、市販MMA（和光純薬特級）を使用した。被着体を接着面がメッシュ加工された金属と接着し⁵⁾、37°C水中保存後、クロスヘッドスピード1mm/minで引張り試験を行った。

3. シランの加水分解反応性

3-MPSおよび3-MPSNの0.5mlを別々のポリビーカーにとり、室温（約30°C）に放置し、大気中の水分により加水分解、縮合する過程を

GPC を用い検討した。GPC 装置は、カラムに昭和電工社製 shoudex A-80M, 検出基は同社製 shoudex RI SE-30, 溶媒は THF, 基準物質は 180, 10, 0.4×10^4 の分子量をもつポリスチレンを用いた。

結果および考察

1. コンポジットレジン中の圧縮強さからみた処理効果

各種処理剤で処理したフィラーを含む調製コンポジットレジン中の圧縮強さを図 2 に示す。その強

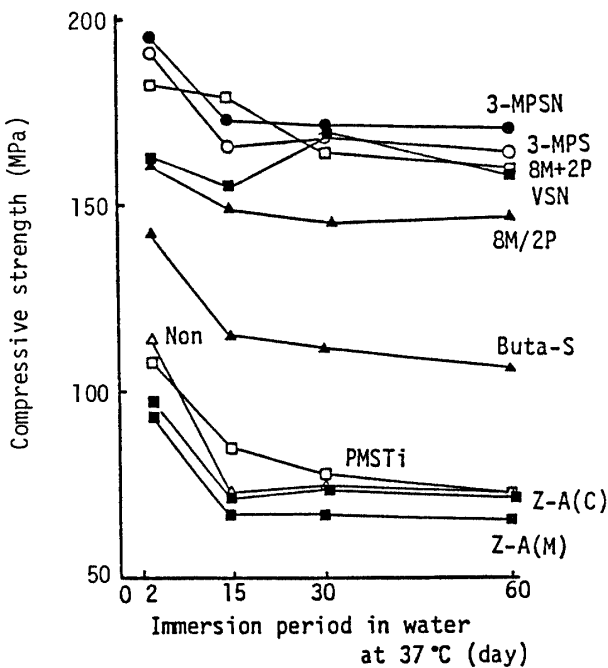


Fig. 2 Compressive strength of the composites contained fillers treated with various coupling agents

度はほぼ 3 つのグループに分けることができる。すなわち、PMSTi, Z-A (M) および Z-A (C) は未処理と同程度の強度を示し、3-MPSN, VSN, 8M/2P および 8M+2P は従来より用いられている 3-MPS と同程度の、そしてその中間の強さを示す Buta-S である。

シラン系の処理剤がシリカ系フィラーに優れた処理効果を示すことはこれまでも知られており、ここで得られた結果も同様である。シロキサンオリゴマーの 8M/2P やシランモノマーの混合物である 8M+2P で処理されたフィラーを含む複合材は、疎水性のフェニル基をもつことから、さらに長期の耐水性が期待できる。

ブタジエンタイプのシラン処理剤は、あまり効

果が認められなかった。この理由としては、ブタジエンとマトリックスレジンとのメタクリロキシ基の二重結合の重合性に差があるため、処理層とマトリックス間の結合が十分に行えなかったものと考えられる。

一方、チタネートやジルコアルミネートの処理剤は、処理フィラーの溶剤に対する分散性は優れているものの、本研究の処理量および処理条件では、機械的強度に効果が認められなかった。

2. 処理ガラス面に対するレジンの接着性による評価

充填コンポジットレジンのような粒子補強複合材の機械的強度は、複合するフィラーの形、大きさ、粒径分布そして複合量などのほか、用いたマトリックスレジン分子構造などにより、著しく影響されるため、粒子表面の処理剤の効果を機械強度の比較から、詳細に把握するのは難しい。そこで、処理効果の差をより明確にするために、各処理剤を塗布したガラス面に対するレジン接着強さから検討した。

処理剤を塗布したガラス面に対するレジン接着強さは、先のコンポジットレジン中の圧縮強さの結果によく対応し、イソシアナト系シランで処理した試料の強度が大きい (図 3)。ビニル系シランの VSN で処理した試料の強度は、3-MPS や 3-MPSN に比べ大きい。ビニル系シランはメタクリル酸系シランに比べ、マトリックスモノマーとの反応性が低いこと、またビニル系シランは処理表面上で配列しやすく、そのためマトリックスモノマーが処理層へ浸透できず、ビニル系シラン処理層とマトリックスレジンとの結合は低いと報告されている⁷⁾。処理界面および処理層の作用機構がまだ十分に解明されていないことから、上述の差を説明するのは難しい。しかし、著者らはこの差を処理剤の優れた反応性とそれにより形成されるポリシロキサン網目構造からなる多分子層の形成によると考えている。すなわち、反応性の高い加水分解性基をもつシラン処理剤は、材料表面および空気中の水分により、速やかに加水分解し、材料表面のシラノール基と強い親和性 (結合) をもつと考えられる。また、架橋したシロキサン網目構造からなる多分子層は、外部応力を緩和し⁸⁾、マトリックスモノマーを取り込み、重合によりレジンとシロキサン分子が共有結合するだけでな

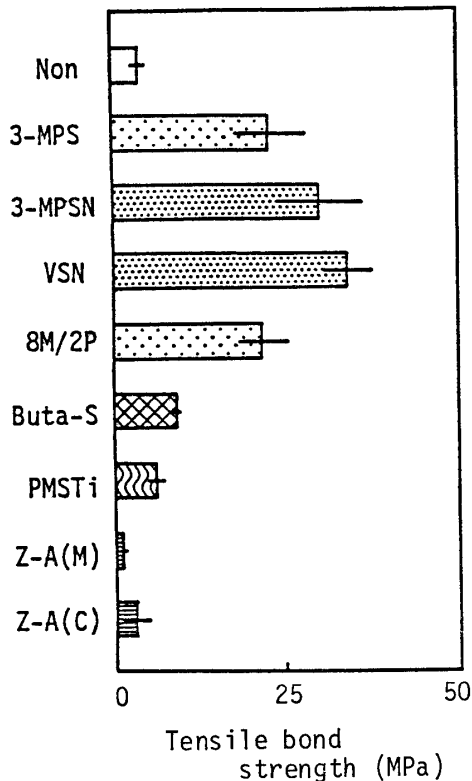


Fig. 3 Tensile adhesive strength of the resin to glass plates treated with various coupling agents after 2 days in water at 37°C

く、Interpenetrating Polymer Networks

(IPN: 相互侵入網目構造)を形成し、複合材の機械的性質を向上させるのであろう。これに対し、アルコキシ系シランのように加水分解性の低い官能基をもつものは、水との反応によるシラノール基の生成や材料表面との十分な結合が得られないだけでなく、一部のアルコキシ基は未反応のまま処理層中に残り、応力によるマイクロクラックの発生源となり、複合材の機械的性質を低下させると考えられる。

3. シランの加水分解反応性と処理効果

上述したようにイソシアナト系シランはアルコキシ系のものに比べ高い接着性を示す。これは各シランの加水分解性官能基の反応性の差によると考えた。この点を明らかにするために、空気中の水分による各シランの加水分解に続く縮合反応の経過を GPC による分子量の測定により検討した (図 4)。加水分解に続く縮合反応による分子量の変化は、3-MPS では変化が認められないのに対し、イソシアナト系シランの 3-MPSN では、経時的に分子量が増加している。イソシアナト基の反応性は、アルコキシ基に比べ高いことが分か

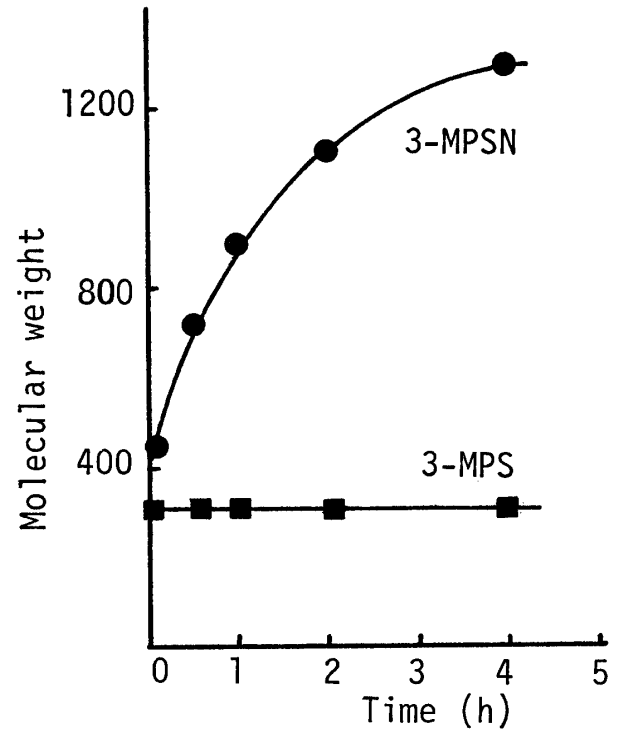


Fig. 4 Changes of molecular weight of 3-MPSN and 3-MPS stood at room temperature

る。

次に、これら反応性の異なるシランの濃度を変えて処理したガラス面に対するレジンの接着強さから処理効果の差を検討した (図 5)。イソシアナト系の 3-MPSN は低濃度においても比較的高い強度を与えるのに対し、アルコキシ系の 3-MPS 場合、濃度の低下と共に強度が減少し、バラツキも大きい。上述したように、アルコキシ系の処理剤は材料表面のシラノール基ならびにシラン分子間との反応性が低いため、材料表面

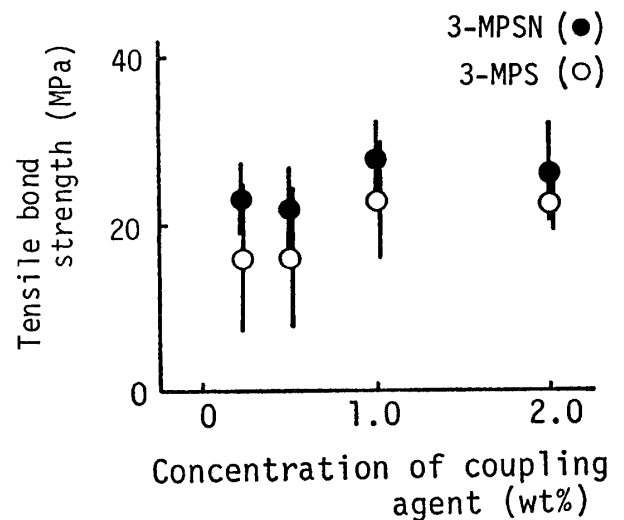


Fig. 5 Effect of concentration of the coupling agents on tensile bond strength of the resin to glass plates

を均一に被覆できないためと考えられる。

一方、ビニルアルコキシシランは、イソシアナト基をもつ VSN とは異なり、その単独処理ではほとんど効果を示さない。しかしながら、酸触媒を添加しアルコキシ基の加水分解性を高めると処理効果を示すようになる。図6は、2 wt %のビ

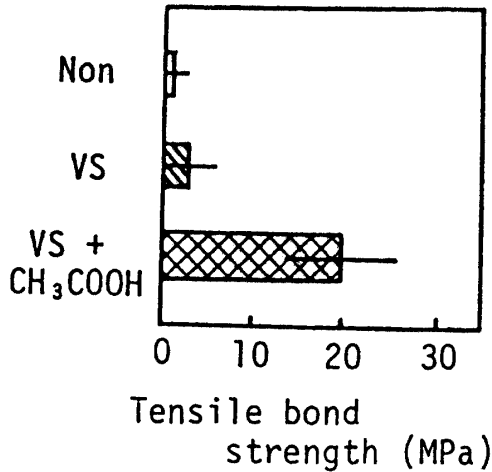


Fig. 6 Tensile bond strength of the resin to glass plates treated with vinyltrimethoxysilane (VS) containing acetic acid after 2 days in water at 37°C

ニルアルコキシシラン溶液に酢酸を等体積混合した溶液で処理した場合で、酸触媒の添加により高い接着強さを与える。シランの加水分解性基の反応性が処理効果に著しい影響をおよぼすことが分かる。

4. 陶歯への応用

実際に歯科で用いられている陶歯に2つのシランを応用した。陶材に対するレジンの接着強さの水中保存の経日変化と60日後の剥離面の状態を図7, 8に示す。3-MPSN および 3-MPS の水中2日後の接着強さは、それぞれ約 320 kg/cm², 180kg/cm² で、いずれの場合もすべて被着体である陶歯の破壊であった。その後、保存日数と共に強度は一様に減少し、30日後でほぼ一定の値を示した。30日以後では、3-MPSN が接着治具用金属とレジン間の界面破壊であるのに対し、3-MPS は陶材とレジン間の界面破壊であり、3-MPSN は陶歯に対し優れた処理効果を示す。

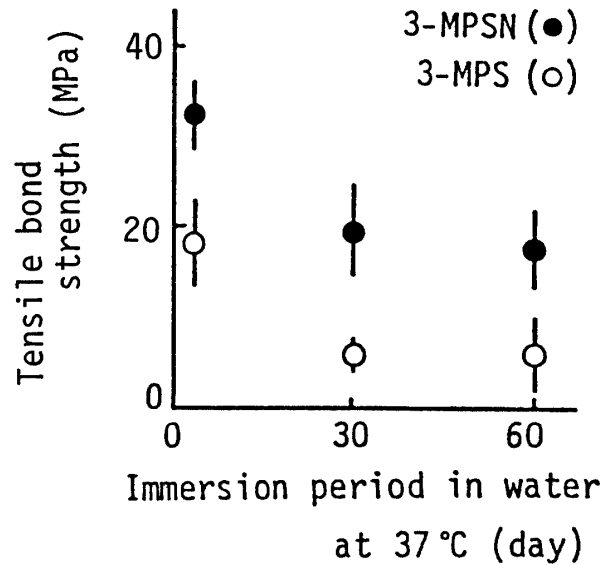


Fig. 7 Tensile adhesive strength of the resin to porcelain teeth treated with 3-MPS and 3-MPSN

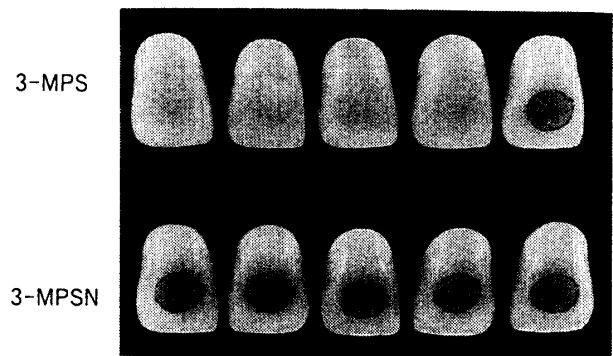


Fig. 8 Photograph of the glass surface fractured by adhesive tests after immersion in water at 37°C for 60 days

文 献

- 1) 石田初男：分子論的にみた複合材料の界面，高分子，36(1)，205-209，1981
- 2) 新井浩一，八木恭司，坂本 功，浅田真琴，橋本弘一：市販コンポジットレジンフィラーの表面処理状態について，歯材器誌，30(1)，22-28，1973
- 3) Clark, H. A. and Plueddeman, E. P. : Bonding of silane coupling agents in glass reinforced plastics, Modern plastics, 1963, 40, 133-138.
- 4) Krolikowski, W. and Czoch. Z. : Einfluder Adhasion zwischen Glasfaser und Harz sowie von Wassen auf das Eigenschaftsbild glasfaserverstarkter Up-Harze, Kunststoffe, 71, 1981, 442-448.
- 5) 倉田茂昭，山崎 升：イソシアナトおよびアルコキシシラン系ならびにジルコアルミネート系カッ

- プリング剤の処理効果, 歯科材料・器械, 6 (5), 1987, 679—684.
- 6) 倉田茂昭, 山崎 升: イソシアナト系シランカップリング剤をプライマーとして用いたセラミックスとレジンの接着, 歯科材料・器械, 1988, 7(5), 729—735.
- 7) Ishida, H. and Koenig, J. L.: An investigation of the coupling agent/matrix interface of fiberglass reinforced plastics by FOURIER transform infrared spectroscopy, J Polym Sci-phys, 1979, 17, 615-626.
- 8) 中尾一宗: 複合材料の強度に対する界面の役割, 無機高分子シンポジウムポリマーと無機物質の相互作用 (第6回), 講演要旨集, 1986, 13—18.