

# 疎水性基を有するシロキサンオリゴマーで表面改質されたセラミックスに対するレジンの接着性

## Adhesion of Poly(methyl methacrylate) to Ceramics treated with Siloxane Oligomers with Hydrophobic Groups

倉田 茂 昭、藤原 努、根岸 秀 幸  
川瀬 俊 夫

S.Kurata, T.Fujihara, H.Negishi and T.Kawase

神奈川歯科大学歯科生体工学

### 緒言

審美性修復の要求の高まりなどにより、歯科材料は金属に代わりレジンやセラミックスが多用されるようになってきた。たとえば、充填用コンポジットレジンと呼ばれる複合材は、う蝕治療のために削除された歯牙部分を補うための材料として今日広く臨床で用いられている。この複合材は、有機質レジンのマトリックスに硬さなどの物性を向上させるために、コア材としてシリカやアルミナなどの硬い無機粒子（フィラー）を分散させたものである。このような複合材では、無機質フィラーと有機質レジンを強固に結合させることが優れた強度を得るために必要となる。無機質フィラーと有機質レジンは異質なものであるから、フィラーをレジんに分散させただけでは高い強度をもつ複合材は得られない。無機質フィラーと有機質レジンの結合を計るために、シランカップリング剤が通常用いられている。また、シランカップリング剤の別の用途には、義歯材料などの陶材に対するレジ系接着材のためのプライマーがある。

シランカップリング剤はケイ素原子を中心にシリカなどの無機質フィラーと反応する加水分解性官能基とレジンと反応する有機官能基を合わせもつ（図1）。コンポジットレジンのフィラーや陶材の主成分がシリカ、すなわちケイ素酸化物であり、シランカップリング剤の加水分解性官能基が加水分解により同様な構造となりフィラーと反応する。また、シランカップリング剤の有機官能基は、有機質レジンと反応し、無機質フィラーと有機質レジンが結ばれる。

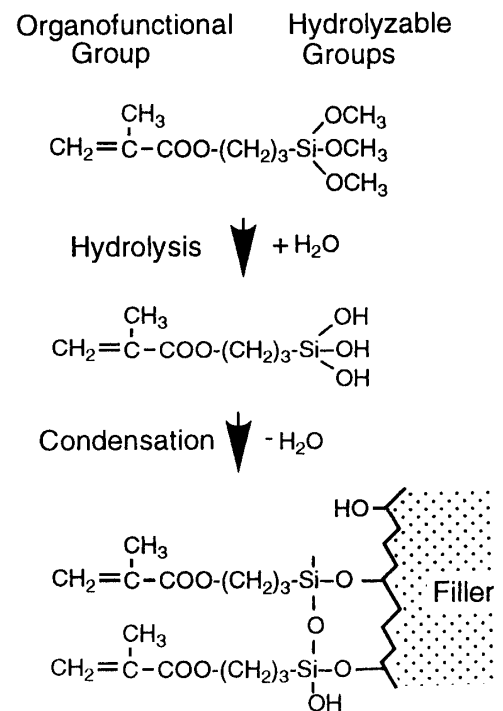


Fig. 1 Silane coupling agent and Hydrolysis followed by condensation of the silane

しかしながら、口腔内は常に高湿潤下で、しかも咬合圧などの応力が加わる過酷な条件下にあり、上述した材料の耐水耐久性が常に問題となる。その原因はシランカップリング剤の処理層内あるいは処理界面におけるシロキサン結合の加水分解にあると指摘されている<sup>1-4</sup>。著者らは、処理剤の化学構造と処理効果およびその耐水性と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<sup>5-8</sup>。シランカップリング剤処理層に耐水性を付

与することができれば、材料の耐水耐久性を一段と向上できるであろう。

本研究では、シラン処理層の耐水耐久性を向上させるために疎水性のフェニル基を有するフェニルトリエトキシシラン (PS) を従来より用いられている3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (3-MPS) と種々のモル割合で縮合し、シロキサンオリゴマーを調製し、それらオリゴマーで処理したセラミックスに対するレジンの接着性から、疎水性基の導入によるシロキサンオリゴマー処理剤の処理効果と耐水耐久性の基礎的検討を行った。

### 実験材料および方法

#### 1. 用いたシランおよびシロキサンオリゴマーの調製

フェニル基ならびに3-メタクリロキシプロピル基をもつシランの化学式と略号を図2に示す。

シロキサンオリゴマーの調製は、3-MPSとPSを種々のモル割合で反応させ、二重結合およびフェニル基の数を変えたオリゴマーを調製した。すなわち、3-MPSとPSの混合物0.150molを300mℓのTHFに溶解し、攪拌しながらシランの3モル倍量の水と濃塩酸5mℓの混合液を滴下する。滴下後、

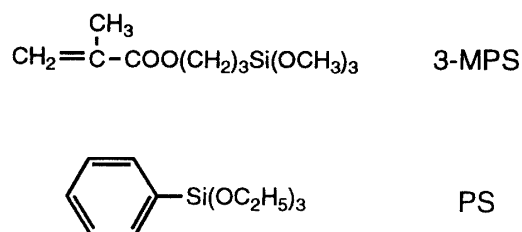


Fig.2 Silanes used and the abbreviation

Table 1 Mole ratio of silanes and the codes of the obtained siloxane oligomers

3-MPS	PS	Code
10	0	10M/0P
8	2	8M/2P
6	4	6M/4P
4	6	4M/6P

室温で24時間放置する。次に飽和食塩水にて中性となるまで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで脱水後、脱溶媒しシロキサンオリゴマーを得た。シロキサンオリゴマー中の二重結合は接着剤レジンの反応、フェニル基は処理層の疎水性を高める。反応に用いた各シランのモル比と得られたオリゴマーの略号を表1に示す。

得られたオリゴマーは、NMRおよびGPCを用い分析した。NMRの装置は日立社製H-90、溶媒に四塩化炭素、基準物質にTMSを用いた。GPCの分析は、カラムに昭和電工製Shodex A-80M、検出器に同社製ShodexRI SE-31、溶媒にTHF、基準物質に180、10、および0.4×10<sup>4</sup>のポリスチレンを用いた。

#### 2. 処理溶液の調製

各シロキサンオリゴマーの2wt%エタノール溶液を調製した。なお比較のために3-MPSとPSの各シランの2wt%エタノール溶液を所定の重量割合混合した混合シラン処理溶液を比較として実験に用いた。混合シラン処理溶液による表面処理に際しては、処理剤の加水分解性官能基の反応性を高めるために、混合シラン溶液に対し、約10wt%の酢酸を処理直前に添加したものを処理溶液として用いた。

#### 3. 接着方法と試験条件

被着体は、市販並板ガラス(約3×15×15mm)を用いた。ガラスは1M-水酸化ナトリウムと1M-硝酸に各一昼夜浸漬後、水洗、60℃で乾燥した。被着体に処理溶液を塗布し、表面が乾いたら(約5分後)、ただちに5mmφの穴の開いたテープ(3M社製スコッチメンディングテープ)を貼り、接着面積を規定した。接着剤は、歯科で用いられているトリ-n-ブチルボランを開始剤とするPMMA/MMA系の粉液混合タイプのオルソマイトスーパーボンド(サンメディカル社製)を用いた。なお、MMAは付属品を用いず市販MMA(和光純薬特級)をさらに精製せず用いた。接着剤をメーカー指示の方法により調製し、接着面をメッシュ加工した金属に盛り被着体と突き合わせ接着した。なお、金属にメッシュ加工を施したのは接着強さの測定の際に金属と接着剤レジン間の破断を避け、被着体とレジン間との接着性を評価したいためである。接着後、30分室温に放置、次いで37℃水中保存し、島津社製オートグラフAGS-500を用い、

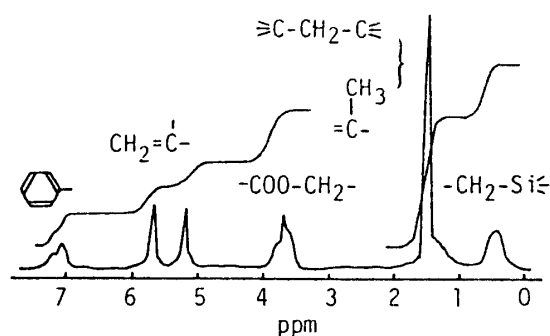



Fig.3 NMR spectrum of 8M/2P siloxane oligomer

Table 2 Composition and mean molecular weight of the siloxane oligomers

Code	CH <sub>2</sub> =C- / calc.	 / obs.*	Molecular weight
10M/0P	-	-	1100
8M/2P	1.60	1.61	1040
6M/4P	0.60	0.61	1020
4M/6P	0.27	0.27	1020

\*Obtained by NMR

クロスヘッドスピード1mm/minで引張り試験を行った。接着強さは、試験体5個の平均値とした。

### 結果および考察

#### 1. シロキサンオリゴマーの分析

種々の割合の3-MPSとPSの混合物から定量的収率で無色透明、無臭、粘性のある液状オリゴマーが得られた。

8M/2PオリゴマーのNMRスペクトル、各ピークの積分曲線およびプロトンの帰属を図3に示す。各プロトンの帰属も明瞭で、積分値も計算値（仕込量）と良く一致している。各オリゴマーについて、5~6ppmの二重結合由来のプロトンと7ppm付近のフェニル基由来のプロトンの積分値の高さの比を表2に示す。各オリゴマーともそのプロトン比 (obs.) は、計算値 (calc.) 良く一致した。

GPC分析では、4種のオリゴマーの平均分子量は基準のポリスチレン換算で約1000~1100であり、Si単位としておよそ8個のシランが縮合したものと考えられる。

#### 2. 疎水性基の導入によるシロキサンオリゴマーの処理効果

フェニル基およびメタクリロキシ基をもつ各種シロキサンオリゴマーで処理したガラス面に対するレジンの37°C水中に60日間浸漬した後の経時的接着強さを図4に示す。フェニル基をもたない3-MPSのみの10M/0P処理剤に比べ、フェニル基を導入した処理剤の方が比較的高い値を示した。3-MPSに疎水性基を混合した処理剤は、レジンの親和性を高め強い接着強さが得られる<sup>10</sup>。

一方、図5は3-MPSにフェニルトリエトキシシラン (PS) を混合し、オリゴマーとせずそのまま処理した場合の結果である。初期（水中2日）の接着強さは、オリゴマー処理に比べ高い値を示したが、水中浸漬時間の延長とともに強度は低下し、30日間を経過すると逆にオリゴマー処理の方が高い値を示した。

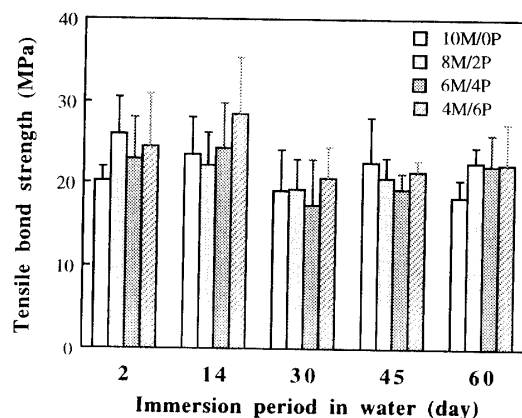


Fig.4 Tensile bond strength of resin to glass plate treated with various siloxane oligomers

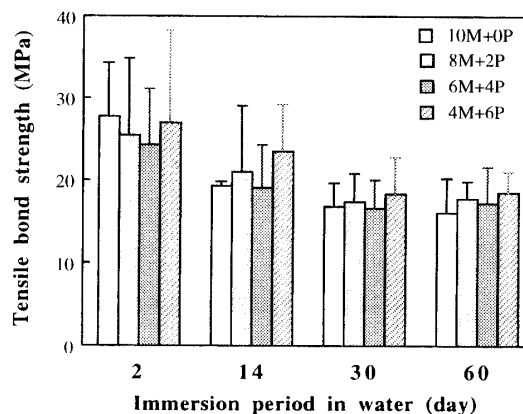


Fig.5 Tensile bond strength of resin to glass plate treated with various siloxane oligomers

混合処理では、処理時にガラス面上で二種のシランを加水分解させ、ガラス表面のシラノール基と反応させる。しかしながら、本実験で用いたアルコキシシランは、加水分解反応性が低く<sup>6)</sup>、処理層中で未反応のアルコキシ基を残し、ガラス表面のシラノール基と十分に反応しないことが考えられる。しかし、二種のシランを前もって加水分解し、続いて縮合し得たオリゴマーの処理では、各シラン間できちんとしたシロキサン結合を形成し、しかも加水分解により生じたシラノール基は、ガラス面上のシラノール基と縮合し結合するために、長期の(30日以降)水中保存期間においても高い接着強さを示したものと考えられる。

### 3. 処理破断面の観察

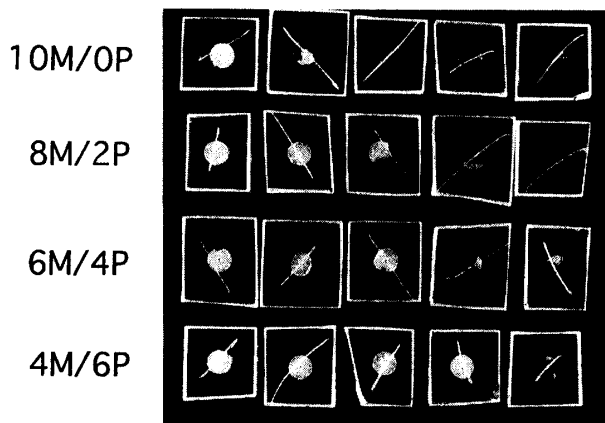


Fig.6 Photograph of fraction face of glass plate after tensile test

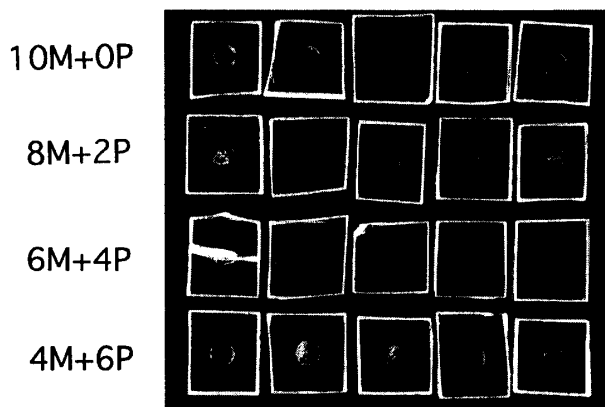


Fig.7 Photograph of fraction face of glass plate after tensile test

シロキサンオリゴマーの処理と各シランを混合した処理とでは、長期の水中保管後の接着強さに差が認められることを上述した。接着試験後の各試料のガラス側破断面の写真を図6、7にそれぞれ示す。図から分かるように、接着強さの差だけでなく、オリゴマー処理した試料の接着試験後の破断面は、ほとんど接着剤レジンの凝集破壊であった。しかし、混合シラン処理試料では、一部接着剤レジンとガラス面の界面破壊が認められる。図6のガラス試験片中の斜めの線は、試料の区別をするために裏面につけた傷である。

このように疎水性基を導入したシロキサンオリゴマー処理は、シランの混合処理に比べ、高い接着強さと耐水耐久性を有することが分かる。

### 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 Plueddmann, E. P.: Bond-ing of silane coupling agents in glass reinforced plastics, Modern-plastics, 40, 133-138(1963)
4. Krolikowski, W. and Czoch, Z.: Einfluder adhesion zwischen glasfaser und harz sowie von wasser auf das eingenschaftsbild glasfaserverstärkter up-harze, Kunststoffe, 71, 442-448(1981)
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・機械、6(5)、679-684(1987)
6. 倉田茂昭、山崎 升：イソシアナト系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・機械、7(5)、729-735(1988)
7. 倉田茂昭ら：有機官能基および加水分解性官能基の違いによるシランカップリング剤の処理効果と耐水性、歯科材料・機械、11(6)、916-921(1992)
8. 倉田茂昭、山崎 升：加水分解反応性の高い官能基をもつシランカップリング剤の処理効果 - 処理層および接着破断面の分析 -、歯科材料・機械、12(3)、352-357(1993)
9. KUMEMOTO, S. KURATA: Effect of silane coupling agents with various functional groups on various dental alloys, BKDC, 24(2), 65-71(1996)
10. 疎水性シラン/3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン混合系カップリング剤を用いたセラミックスの接着における耐水耐久性の向上、49(3)、143-147(1993)