

表題（和）：重合性基含有芳香族系シランカップリング処理を施したフィラーを含有する
試作コンポジットレジン耐水性および耐摩耗性に関する研究

片山裕太*，大橋 桂*，二瓶智太郎*，**

*神奈川歯科大学 歯学部 臨床科学系 歯科診療支援学講座 クリニカル・バイオマテリア
ル学分野（〒238-8580 神奈川県横須賀市稲岡町 82 番地）。

**関東学院大学材料・表面工学研究所

表題（英）：Study on the water and wear resistance of experimental resin composites
containing filler treated with polymerizable benzene group silane coupling agent.

Yuta KATAYAMA*, Katsura OHASHI*, Tomotaro NIHEI*, **

*Department of Clinical Biomaterials, Kanagawa Dental University (82 Inaoka-cho, Yokosuka,
Kanagawa 238-8580)

**Materials & Surface Engineering Research Institute, Kanto Gakuin University

キーワード：シランカップリング剤，コンポジットレジン，引張強さ，摩耗

Keywords: Silane coupling agent, Resin composite, Tensile strength, Wear

英文抄録

The aim of this study was to evaluate tensile strength, the waterproofing, and wear-resistance of an experimental resin composite with a filler surface treated with silane comprising hydrophobic phenyl group 3-(3-methoxy-4-methacryloyloxyphenyl) propyltrimethoxysilane (*p*-MBS). Additionally, a tensile test, two types of wear tests, and electron spin resonance (ESR) spectroscopy were conducted. The results were analyzed using one-way analysis of variance and Bonferroni's post-hoc tests; Pearson's correlation coefficient as used to compare the results of the two types of wear tests. The tensile strength of the experimental resin composite was not affected by immersion in water due to the improved effect of the coupling layer treated with silane. The wear resistance of the experimental resin composite was comparable to that of a commercial resin composite. No difference in the separation width of the absorption spectrum or signal intensity was observed between the conventional silane coupling agent and *p*-MBS. Likewise, no change in the separation width of the absorption spectrum or signal intensity of the ESR spectrum of *p*-MBS was observed before and after the thermal stress. These findings indicated that the water resistance of the resin was improved following the treatment of the coupling layer with silane.

和文抄録

疎水性のベンゼン環を導入した重合性基含有芳香族系シランカップリング剤 hydrophobic phenyl group 3-(3-methoxy-4methacryloyloxyphenyl) propyltrimethoxysilane (以下, *p*-MBS)にて表面改質を施した球状フィラーを含有する試作コンポジットレジンについて引張試験, 2種の摩耗試験, 電子スピン共鳴法(以下, ESR)によるシランカップリング処理層の運動性測定を行った。また, 従来のシランカップリング剤で処理された球状フィラーを含む試作コンポジットレジンと比較, 試作コンポジットレジンの引張強さと耐摩耗性を検討した。統計分析として, 一元配置分散分析および多重比較検定を行い, 2種の摩耗試験の相関関係について, Pearson の席率相関係数にて分析した。試作コンポジットレジンの引張強さは, シランカップリング処理層のカップリング効果の向上により, 水中浸漬の影響を受けず, 摩耗深さにおいても市販コンポジットレジンと同程度の耐摩耗性を示した。シランカップリング処理層の運動性は, 従来のシランカップリング剤と *p*-MBS 間で吸収スペクトルの分離幅やシグナル強度に差異が認められなかった。また, サーマルストレス負荷後においても *p*-MBS の ESR スペクトルに変化が認められなかったことから, 耐水性を有するシランカップリング処理層が構築されたと示唆された。

緒 言

シランカップリング剤は、複合材料であるコンポジットレジンに含有されるフィラー表面を処理する表面改質剤やセラミックスによる歯冠補綴装置の装着時に使用する表面処理剤として使用されている。シランカップリング剤の特徴は、1分子中に有機質および無機質と結合する異種の反応性基を有し、有機化合物および無機化合物の化学結合を促進させる役割をもつ。現在、歯科領域で代表的なシランカップリング剤である 3-methacryloyloxypropyltrimethoxysilane（以下、3-MPS）^{1,2)}は、吸水によりシランカップリング処理層のシロキサン結合が加水分解し、マトリックスレジンとフィラー界面の劣化により、コンポジットレジンの機械的性質の低下などが報告^{3~8)}されている。この問題の解決策として、シランカップリング剤自体に疎水性を付与することによる耐水性の向上などが検討^{9~11)}されてきた。Nihei¹²⁾は、シランカップリング処理層の耐水性の向上を目的とし、フルオロカーボン鎖を有するメトキシシランを 3-MPS に添加したことにより、優れた接着性と耐水性が向上したと報告している。しかし、フルオロカーボン鎖を有するメトキシシランは高価であり、合成および精製が煩雑であること、さらに重合性基を有さないため、3-MPS と混合する操作性などにも課題が示された。そこで我々は、一分子内にメタクリロイルオキシ基とトリメトキシ基との間にベンゼン環を導入した重合性基含有芳香族系シランカップリング剤に着目し、これまでに重合性基含有芳香族系シランカップリング剤の処理効果、耐水性および耐摩耗性について報告^{13,14)}した。

近年、歯冠修復材料であるコンポジットレジンには、フィラーの含有量、種類、粒径および形状を改良したことにより、機械的強度や耐摩耗性が向上し、咬合負担の大きい大白歯

部にも対応が可能となっている。また、コンポジットレジンの機械的性質に関する研究については、これまでに多くの報告^{15~18)}がされてきた。しかし、重合性基含有芳香族系シランカップリング剤である 3-(3-methoxy-4methacryloyloxyphenyl)propyltrimethoxysilane (以下, *p*-MBS) にてフィラーをシランカップリング処理したコンポジットレジンについて検討した報告は少ない。

本研究では、*p*-MBS にて表面改質を施した球状フィラーを含有する試作コンポジットレジンを作製し、引張試験と 2 種の摩耗試験および電子スピン共鳴法 (以下, ESR) を用いたシランカップリング処理層の運動性測定から試作コンポジットレジンの引張強さ、耐摩耗性および耐水性について検討した。また、本研究の帰無仮説は、*p*-MBS にて表面改質を施した球状フィラーを含有する試作コンポジットレジンの引張強さ、耐摩耗性および耐水性は他のコンポジットレジンと差がないこととした。

材料および方法

1. 材料

本研究で用いた 2 種のシランカップリング剤の分子構造と各試験に供した 4 種の試作コンポジットレジンおよび市販コンポジットレジンを Table 1 および 2 に示した。

2. 方法

1) 試作コンポジットレジンの作製

マトリックスレジンは、Bisphenol A-glycidylmethacrylate（以下、Bis-GMA）と Triethylene Glycol Dimethacrylate（以下、TEGDMA）を 50:50（容積比）の割合で混合し、光重合触媒にはカンファーキノン を 1.0 wt% 配合した。また、フィラーには平均粒径 0.4 μm の球状シリカを用い、シランカップリング剤には 3-MPS および *p*-MBS を使用した。シランカップリング処理は、フィラー重量比で 3.0 wt% の各シランをエタノール中に溶解した後、フィラーを室温にて 7 日間懸濁し、エバポレーターで溶媒を減圧蒸留後、100 $^{\circ}\text{C}$ 、2 時間の加熱処理を施した。シランカップリング処理後、マトリックスレジンに対し、フィラーを 65 wt% になるよう含有し、光重合型の試作コンポジットレジン（以下、3M および PM）を作製した。またシランカップリング処理を行わず、フィラーを含有させた試作コンポジットレジン（以下、UN）も併せて作製した。

2) 引張試験および破断面の SEM 観察

各コンポジットレジンを長さ 25 mm、幅 2 mm、厚さ 2 mm のダンベル型分割金型モールド内に填塞し、上下面にカバーガラスを用いて、1 kg の荷重にて 1 分間加圧した。次いで光照射器（オプチラックス LCT, Kerr, アメリカ）にて光強度 600 mW/cm^2 、60 秒間光照射し、重合、硬化させた後、試料表面を耐水研磨紙 #2,000 まで研磨を施し、蒸留水中にて 15 分間超音波洗浄した。その後、24 時間室温大気中にて保管した群（以下、Control）、37 $^{\circ}\text{C}$ 水中に 7、28 日、90 日および 180 日保管した群（以下、Day 7、Day 28、Day 90 および Day 180）、5 $^{\circ}\text{C}$ と 55 $^{\circ}\text{C}$ の各水槽にそれぞれ 40 秒間ずつ浸漬するサーマルサイクルを 10,000 回負荷した群（以下、TC）にて保管したものを試料とした。引張試験は、卓上精密万能試験機（Autograph AGS-500, 島津製作所, 日本）を使用し、クロスヘッドスピード 0.5

mm の試験条件にて行った。なお、試料数は各群 10 個とした。また、180 日保管後における引張試験後の試料に対し、Au・Pd 蒸着を行い、加速電圧 10 kV の条件で卓上走査電子顕微鏡 (JCM, 6000 Plus NeoScope, 日本電子, 日本) を用いて、破断面の観察 (5,000 倍) を行った。

3) 2 体摩耗試験

各コンポジットレジンを内径 12 mm, 厚さ 3 mm のモールド内に填塞し, 1 kg の荷重で 1 分間圧接後, 引張試験の試料作製と同様の方法で重合, 硬化させた。その後, 耐水研磨紙 #2,000 まで研磨を施し, 蒸留水中にて 15 分間超音波洗浄した後, 24 時間室温大気中にて保管したものを試料とした。試料は衝突摩耗試験機 (K655, 東京技研, 日本) に装着させ, アンタゴニストに半球状アルミナロッドを使用し, 37 °C 水中で荷重 5 kg, 駆動距離を 3 mm として 10,000 回の 2 体摩耗試験を行った後, レーザー顕微鏡 (VKX-250, キーエンス, 日本) による表面観察から摩耗最深部の深さを測定し, 最大摩耗深さとした。なお, 各群の試料数 5 個とした。

4) 3 体摩耗試験

3 体摩耗試験は, Nihei ら¹⁴⁾の方法に準じて行った。各コンポジットレジンを長さ 10 mm, 幅 7 mm, 厚さ 5 mm の金型枠内に填塞し, 1 kg の荷重で 1 分間圧接後, 引張試験の試料作製と同様の方法で重合, 硬化させた。Three-body-wear-test 用の wheel のジグに各試料を取り付けた後, ACTA Wear machine (ACTA3, Willlytec, ドイツ) に装着した。その後, Table 3 に示す 4 種類の研磨ディスク (Ems winter & Shon GmbM & Co. , ドイツ) を使用し, 研磨速度 206 rpm, サンプル速度 60 rpm, 合計 500 サイクルの条件にて研磨を施した。次い

で研磨ディスクを取り付けていた軸をアンタゴニストホイールに交換し、スラリーには蒸留水 220 ml に 150 g のミレットを入れた溶液を用いた。試験条件は、実際の咀嚼回数を想定し、1 Hz で荷重 15 N の条件にて 200,000 回まで摩耗試験を行った。試験後、試料が装着されていたジグを 3D-scanner (Laserscan 3D Pro, Willytec, ドイツ) に取り付け、各試料の摩耗部と未摩耗部の段差をスキャンし、PC 上で摩耗量を測定した。なお、試料数は 10 個とした。

5) ESR を用いたシランカップリング処理層の運動性測定

シランカップリング処理層の運動性を測定するため、ESR を用いた。スピンラベル剤の合成は、Nishiyama ら¹⁹⁾の方法に準じ、4-Hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinoxyl (以下, HTP) に γ -isocyanato-propyl-triethoxysilane (以下, γ -IPTES) を Fig.1 のように付加させ、4 - [N - [3-triethoxy -silyl-propyl] -carbamoxyloxy] -2, 2, 6, 6-tetramethyl-1-piperidinoxyl (以下, TESPCP) を合成した。その後、TESPCP に 3-MPS および *p*-MBS を 0.04 mol/L 添加し、試作コンポジットレジンの作製におけるシランカップリング処理と同様の方法にて、シリカプレートにシランカップリング処理を施した。電子スピン共鳴装置 (JES-FR100, JEOL, 日本) を使用し、シランカップリング処理後のシリカプレート (Asahi glass Co. , 日本) を石英管に挿入した後、測定条件をマイクロ波出力 2.5 mW, 中心磁場 335.5 mT, 変調幅 0.1 mT, 掃引幅 20 mT, 掃引時間 1 分, 応答時間 0.03 秒とし、室温にて ESR スペクトルの測定を行った。また、5 °C と 55 °C の各水槽にそれぞれ 40 秒間ずつ浸漬するサーマルサイクルを 10,000 回負荷したシリカプレートも併せて測定を行った。

6) 統計処理

得られた値は、それぞれの平均値と標準偏差を求め、引張試験、2体摩耗試験および3体摩耗試験の値について、一元配置分散分析を行った。それぞれの統計分析において、有意差が認められた場合、引張試験には Dunnett 法、2種の摩耗試験には Bonferroni 法を用いて多重比較検定を行った。また、Pearson の積率相関係数にて各コンポジットレジンの2種の摩耗深さの相関関係を分析した。なお、統計分析には統計解析ソフト (SPSS statistics version23, IBM, アメリカ) を使用した。

結 果

1) 引張試験および破断面の SEM 観察

各コンポジットレジンの引張強さの結果および破断面の SEM 画像を Fig.2 および 3 に示す。一元配置分散分析の結果、自由度、F 値、有意確率について、UN は ($F(5,54) = 3.215, p < 0.05$), 3M は ($F(5,54) = 19.766, p < 0.05$), PM は ($F(5,54) = 1.397, p > 0.05$), PE は ($F(5,54) = 15.391, p < 0.05$) であった。それぞれの引張強さにおいて、Control と比較し、UN および 3M は、いずれの保管条件において有意な低下を認め ($p < 0.05$), PE は Day 28, 90, 180, TC で有意な低下を認めた ($p < 0.05$)。一方で、PM の引張強さは、Control と比較して、いずれの保管条件においても有意な低下は認められなかった ($p > 0.05$)。また、破断面の SEM 観察では、UN および PE において、フィラーの脱離が顕著に確認されたが、PM ではフィラーとマトリックスレジンの剥離は他のコンポジットレジンと比較し

て少なかった。

2) 2体摩耗試験

各コンポジットレジンの2体摩耗深さを Fig.4 に示す。一元配置分散分析の結果、自由度、F 値、有意確率は ($F(3,16) = 11.542, p < 0.05$) であった。各コンポジットレジンの2体摩耗深さは、UN が最も高い値を示し、PE が最も低い値を示した。また、UN および 3M の2体摩耗深さは、他のコンポジットレジと比較して有意に高い値を示した ($p < 0.05$)。

3) 3体摩耗試験

各コンポジットレジンの3体摩耗深さを Fig.5 に示す。一元配置分散分析の結果、自由度、F 値、有意確率は ($F(3,36) = 14.729, p < 0.05$) であった。各コンポジットレジンの3体摩耗深さは、UN が最も高い値を示し、PE が最も低い値であった。UN の3体摩耗深さは他のコンポジットレジと比較して有意に高い値を示した ($p < 0.05$)。

4) スピンラベル法を用いたシランカップリング処理層の運動性の測定

ESR スペクトルを Fig.6 に示す。シランカップリング処理層の運動性は、3-MPS と *p*-MBS との間に吸収スペクトルの分離幅やシグナル強度の大きな違いは認められなかった。また、サーマルサイクル負荷後の 3-MPS はシランカップリング処理直後の ESR スペクトルと比較し、シグナル強度が低下した。一方で *p*-MBS の ESR スペクトルの分離幅とシグナル強度はサーマルサイクル負荷後もシランカップリング処理直後と比較し、変化が認められなかった。

5) 相関関係

2種の摩耗深さの値の相関関係を分析した結果を Table 4 に示す。2体摩耗深さと3体摩耗深さの値には正の相関が認められた ($p < 0.01$)。

考 察

疎水性の付与を目的として合成，開発されたシランカップリング剤である *p*-MBS は，3-MPS の重合性基にメタクリロイルオキシ基を有し，ベンゼン環が有機官能基として導入されている．極性が低いベンゼン環は，一般的に水に不溶であり，疎水性とされる．さらに六員環構造により安定し，加水分解性基の *p*-位に重合性基を有することにより，分子同士の配向性が高く，シランカップリング処理層の耐水性が向上すると考えられる．これまでに *p*-MBS は 3-MPS と比較して優れたカップリング効果や耐水性を示し^{13,14,20)}，また *p*-MBS にてシランカップリング処理を施したフィラーを含有するコンポジットレジンが象牙質接着耐久性の向上に有効であることも報告されている²¹⁾．しかし，*p*-MBS にてシランカップリング処理を施したフィラーを含有するコンポジットレジンの水中浸漬による影響や機械的性質に関する報告は少ない．したがって本研究では，*p*-MBS をフィラーに対してシランカップリング処理した試作コンポジットレジンを作製し，引張試験と 2 種の摩耗試験および電子スピン共鳴法を用いたシランカップリング処理層の運動性測定を行い，各コンポジットレジンにおける耐水性および耐摩耗性を検討，評価した．

脆性材料であるコンポジットレジンの機械的性質を測定する評価法において，引張試験は，材料における欠陥の特性を強く表すとされる²²⁾．したがって，本研究では，引張試験がコンポジットレジンの劣化によるフィラーとマトリックスレジンの界面の状態を把握することが最適であると考え，引張試験によりシランカップリング剤のカップリング効果を検討した．

また、コンポジットレジンの引張強さを評価する際に用いられる引張試験は、円柱状の試料に対し、直径方向に圧縮荷重を負荷することにより、破断時の最大荷重から求めた値を引張強さとするダイアメトラル法が一般的である。ダイアメトラル法は、試料の作製が容易である一方、フィラーの種類などにより正確な値を評価することが困難な方法と指摘されている²³⁾。したがって、本研究ではダンベル型の両端に把持部のある棒状の試料を作製し、直接引張試験により引張強さを測定することとした。また、試料を Control と併せて最大 180 日水中保管することにより、各コンポジットレジンにおけるカップリング効果を経時的に観察し、さらにサーマルサイクルを 10,000 回負荷することにより、シランカップリング処理層の耐水性を検討した。その結果、PM を除く各コンポジットレジンの引張強さは、Control と比較して水中浸漬の経過とともに有意に低下し、サーマルサイクルを 10,000 回負荷した場合も有意な値の低下を示した。一方、PM の引張強さは、Control と比較していずれの保管条件において有意な値の低下を示さなかった。また、SEM を用いた各コンポジットレジンの水中 180 日保管後における引張試験後の破断面において、PM は他のコンポジットレジンと比較してフィラーの脱離が少ないことが観察された。親水性で加水分解性が低いアルコキシ系シランカップリング剤である 3-MPS は、すべてのアルコキシ基がフィラー表面のシラノール基と反応せず、フィラーに対し、均一に表面処理が施されないため、カップリング効果は高くないとされている²⁴⁾。さらに 3-MPS におけるシランカップリング処理層に水が侵入した場合、シランカップリング剤とフィラーとの間のシロキサン結合が加水分解を起こし、結果として複合材料の強度や耐水性が低下すると指摘されている^{25,26)}。また、藤島ら²⁷⁾および藤島²⁸⁾は、引張試験からシランカップリング剤によるカップリング効果を検討し、水中浸

漬後の強度の低下はフィラーとマトリックスとの界面の変化やマトリックスレジン自体の吸水による劣化が原因であると報告している。二瓶らは、*p*-MBS で処理したガラス面に対するコンポジットレジンの接着強さが水中 180 日保管およびサーマルサイクルを 10,000 回負荷した場合においても有意な低下を示さず、また、*p*-MBS で処理したガラス面に対するレジンモノマーの接触角は、3-MPS で処理した場合と同程度を示し、*p*-MBS におけるシランカップリング処理層の耐水性の向上を報告¹³⁾しており、本研究と同様の傾向が示唆された。したがって、シランカップリング剤として 3-MPS を添加した場合と比較して *p*-MBS におけるシラカップリング処理層の耐水性が向上したことにより、水中浸漬およびサーマルサイクルを負荷した後の PM の引張強さは低下しなかったと考えられる。

本研究では 2 種の摩耗試験を用い、各コンポジットレジンの耐摩耗性を評価した。摩耗は、凝着摩耗 (Adhesive wear)、アブレイシブ摩耗 (Abrasive wear)、疲労摩耗 (Fatigue wear) および腐食摩耗 (Corrosive wear) の 4 つに分類できることが報告されている²⁹⁾。口腔内における歯科材料の摩耗挙動は、媒体物や歯の摩耗など複数の要因から影響を受けるとされ³⁰⁾、様々な因子を考慮した上で摩耗性を評価する必要がある。したがって、本研究では、媒体物による影響などを排除した状態で疲労摩耗を観察する 2 体摩耗試験および媒体物を介した状態でアブレイシブ摩耗を観察する 3 体摩耗試験を用いて、シランカップリング剤とフィラーの界面における表面改質の効果を検討した。その結果、いずれの摩耗試験において、PE が最も低い最大摩耗深さを示し、PM の最大摩耗深さは PE の値と有意差は認められず、同程度を示した。また、本研究において、2 体摩耗試験と 3 体摩耗試験との間で相関関係が認められ、異なる摩耗性の評価においても同様の傾向を示したことが示唆された。したがって、

PM は市販コンポジットレジンは PE と同様の摩耗性を示し、*p*-MBS で処理したフィラーを含む試作コンポジットレジンの耐摩耗性は臨床においても効果が発揮されると示唆された。

シラン処理したフィラーおよびプレートに対して ESR を測定した。ESR は、ラジカルなどの不対電子を選択的に観察することにより、磁気モーメントの大きさや他の電子スピンの相互作用を通じ、反応性、運動性および構造を解明する磁気共鳴分光法である³¹⁾。その中でも、本研究では計測する分子にラジカルを結合させ、ESR を測定するスピンラベル法を用いて、シランカップリング処理層の運動性を評価した。西山³²⁾は、フィラー表面に吸着した各シランカップリング剤に添加されたスピンラベル剤の吸着量および吸着状態を評価し、フィラー表面に対するスピンラベル剤の吸着状態がマトリックスレジンの接着強さに影響を及ぼす影響について報告している。また ESR スペクトルの分離幅はラジカルの回転運動の相関時間に依存し、スピンラベル剤とフィラーとの相互作用の度合いに影響するとされている¹⁹⁾。つまりシランカップリング剤とフィラーとの界面における相互作用が大きい場合、相関時間が長くなるため、異方性が大きくなり、ESR スペクトルはブロード化し、分離幅が大きくなる。逆に相互作用が小さければ、相関時間が短くなるため、異方性が平均化され、シャープな ESR スペクトルを示し、分離幅は狭くなる。本研究では、*p*-MBS に添加した TESPCP の ESR スペクトルが 3-MPS に添加した場合と同様の分離幅やシグナル強度が観測されたことから運動性に関して、従来のシランカップリング剤と差異はないことが示唆された。また、3-MPS におけるサーマルサイクル負荷後の ESR スペクトルでは、シグナル強度が低下した。これは加水分解によりシランカップリング処理層から 3-MPS の脱離量が増加

した可能性が示唆される。一方、*p*-MBS ではサーマルサイクル負荷後の ESR スペクトルは、分離幅やシグナル強度に変化が認められなかったことから、シランカップリング処理層における *p*-MBS の脱離量は少なく、耐水性を有するシランカップリング処理層が構築されたと考えられる。

本研究の結果から、PM は 3M と比較し、重合性基と疎水性基を有する *p*-MBS にてシランカップリング処理を施したことにより、フィラーとマトリックスレジンの相溶性が高まり、引張強さおよび耐摩耗性が向上したことが示唆された。さらにカップリング効果の向上により、PM のシランカップリング処理層は耐水性を有することが示された。したがって、本研究における帰無仮説は棄却された。

結 論

p-MBS にて表面改質を施した球状フィラーを含有する試作コンポジットレジンのカップリング効果の違いおよび耐摩耗性について比較、検討した結果、以下の結論が得られた。

1. 試作コンポジットレジンの引張強さは、球状フィラーに疎水性であるベンゼン環を導入した *p*-MBS で表面改質を施すことにより、カップリング効果と疎水性が向上した。
2. *p*-MBS で表面改質を施した球状フィラーを含有する試作コンポジットレジンは、市販コンポジットレジンと同程度の耐摩耗性であった。

本研究に関連して開示すべき COI 関係にある企業はない。

参考文献

- 1) Ozcan M, Matinlinna JP, Vallittu PK, Huysmans MC: Effect of drying time of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane on the shear bond strength of a composite resin to silica-coated base/noble alloys. *Dent Mater.* 20(6): 586-590, 2004.
- 2) Chen JH, Matsumura H, Atsuta M: Effect of etchant, etching period, and silane priming on bond strength to porcelain of composite resin. *Oper Dent.* 23(5): 250-257, 1998.
- 3) Pilliar RM, Smith DC, Maric B: Fracture toughness of dental composites determined using the short-rod fracture toughness test. *J Dent Res.* 65(11): 1308-1314, 1986.
- 4) 石田定勝, 西山典宏 : シリカフィラーの表面処理に関する研究—シラン処理剤の水による劣化—。 *歯材器* 8 : 601-607, 1989.
- 5) Ferracane JL, Marker VA: Solvent degradation and reduced fracture toughness in aged composites. *J Dent Res.* 71(1): 13-19, 1992.
- 6) Kildal KK, Ruyter IE: How different curing methods affect mechanical properties of composites for inlays when tested in dry and wet conditions. *Eur J Oral Sci.* 105(4): 353-361, 1997.
- 7) Debnatha S, Wundera SL, McCoolb JI, Baranc GR: Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Dent Mater.* 19(5): 441-448, 2003.
- 8) 平野 進 : わが国のコンポジットレジンの研究。 *日歯理工誌* 29(4) : 356-369, 2010.

- 9) 好野則夫：新規フッ素系界面活性剤と表面改質剤．表面 32：792-806，1994.
- 10) Nihei T, Kurata S, Kondo Y, Umemoto K, Yoshino N, Teranaka T: Enhanced hydrolytic stability of dental composites by use of fluoroalkyltrimethoxysilanes. *J Dent Res.* 81(7): 482-486, 2002.
- 11) Nihei T, Omoto N, Ohashi K, Kondo Y, Yoshino N, Teranaka T: Effect of enamel surface modification by novel aqueous phosphate-type fluoride surfactants. *Dent Mater J.* 32(1): 83-87, 2013.
- 12) Nihei T: Dental applications for silane coupling agents. *Journal of oral science*, 58(2): 151-155, 2016.
- 13) 二瓶智太郎，倉田茂昭，大橋 桂，近藤行成，榎本貢三，好野則夫，寺中敏夫：重合性基を置換した新規芳香族系シランカップリング剤の耐水性．*歯材器* 24(1):1-8, 2005.
- 14) Nihei T, Dabanoglu A, Teranaka T, Kurata S, Ohashi K, Kondo Y, Yoshino N, Hickel R, Kunzelmann KH: Three-body-wear resistance of the experimental composites containing filler treated with hydrophobic silane coupling agents. *Dent Mater.* 24(6): 760-764, 2008.
- 15) Kawano F, Ohguri T, Ichikawa T, Matsumoto N: Influence of thermal cycles in water on flexural strength of laboratory-processed composite resin. *J Oral Rehabil* 28(8): 703-707, 2001.
- 16) Lauvahutanon S, Takahashi H, Shiozawa M, Iwasaki N, ASAKAWA Y, Meiko O: Mechanical properties of composite resin blocks for CAD/CAM. *Dent Mater J.* 33(5): 705-710, 2014.
- 17) Alamoush RA, Silikas N, Salim NA, Al-Nasrawi S, Satterthwaite JD: Effect of the

- composition of CAD/CAM composite blocks on mechanical properties. *BioMed Research International* 2018(3): 1-8, 2018.
- 18) Ghavami-Lahiji M, Firouzmanesh M, Bagheri H, Jafarzadeh Kashi TS, Razazpour F, Behroozibakhsh M; The effect of thermocycling on the degree of conversion and mechanical properties of a microhybrid dental resin composite. *Restor Dent Endod.* 43(2): e26, 2018.
- 19) Nishiyama N, Katsuki H, Horie K, Asakura T: Adsorbed behavior of spin - labeled silane coupling agent on colloidal silica studied by electron spin resonance. *Journal of biomedical materials research* 21(8): 1029-1038, 1987.
- 20) Okazaki T, Koizumi H, Nogawa H, Kodaira A, Nihei T, Matsumura H. Effect of silane compounds on bonding to fused quartz of tri-n-butylborane initiated resin. *Dent Mater J.* 37(3): 429-436, 2018.
- 21) 田尻裕子, 峯 篤史, 松本真理子, 上村(川口)明日香, 東 真未, 中谷早希, 三浦治郎, 二瓶智太郎, 矢谷博文: 新規シラン処理フィラー含有コンポジットレジン of 象牙質接着能評価 異なる水中保存方法による長期耐久性の検討. *接着歯学* 35(1): 6-12, 2017.
- 22) Nielsen LE, 小野木重治訳: 高分子と複合材料の力学的性質; 初版, 化学同人, 京都, 1995, pp.157-208, 233-276.
- 23) Zidan O, Asmussen E, Jørgensen KD: Tensile strength of restorative resins. *European Journal of Oral Sciences* 88(3): 285-290, 1980.
- 24) 二瓶智太郎: コンポジットレジンの耐水耐久性向上に関する研究—ポリフルオロアルキルシラン混合処理剤の効果—. *神奈川歯学* 38(4): 154-166, 2003.

- 25) 大橋 桂, 二瓶智太郎, 森 梨江, 倉田茂昭, 榎本貢三, 寺中敏夫: シランカップリング処理時の添加触媒の違いとその濃度による効果. 日歯保存誌 52(2):161-167, 2009.
- 26) 藤井万弘, 新井浩一: 長期水中浸漬が臼歯部修復用コンポジットレジンの崩壊に及ぼす原因に関する研究. 歯材器 9: 561-576, 1990.
- 27) 藤島昭宏, 宮崎 隆, 高玉真理子, 鈴木 暎, 宮治俊幸: Bis-GMA Tri EDMA 系コンポジットレジンの引張特性. 日歯保存誌. 31: 1589-1596, 1988.
- 28) 藤島昭宏: 直接引張試験による可視光線重合型コンポジットレジンの水に対する環境耐久性の評価. 歯材器. 7: 44-61, 1988.
- 29) Mair LH, Stolarski TA, Vowles RW, Lloyd CH: Wear: mechanisms, manifestations and measurement. Report of a workshop. J Dent 24: 141-148, 1996.
- 30) Heintze SD: How to qualify and validate wear simulation devices and methods. Dent Mater 22(8): 712-734, 2006.
- 31) 奥村清和: 電子スピン共鳴法によるガラスイオノマーセメントの硬化過程に関する研究. 歯材器 10(4): 518-528, 1991.
- 32) 西山典宏: シリカ/メタクリレート界面でのシランカップリング剤の吸着に関する研究. 歯材器 5(4): 519-528, 1986.

Table 1 Used silane coupling agents in this study

Formula	Code
$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{COO} - (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3-MPS
$\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{COO} \text{ } (\text{CH}_2)_3 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	<i>p</i> -MBS

Table 2 The experimental and commercial resin composite used in this study

Materials	Contents	Lot No.	Manufacturer	Code
	Bis-GMA, TEGDMA, Camphorquinone, 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylate, Spherical filler (0.4 μm)	—	—	UN
Experimental resin composite	Bis-GMA, TEGDMA, Camphorquinone, 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylate, Spherical filler (0.4 μm), 3-MPS	—	—	3M
	Bis-GMA, TEGDMA, Camphorquinone, 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylate, Spherical filler (0.4 μm), <i>p</i> -MBS	—	—	PM
Commercial resin composite (Palfique Estelite LV)	Bis-GMA, TEGDMA, Ethoxylated bisphenol A glycol dimethacrylate, Urethane dimethacrylate, silica-zirconia, silica-titania filler	35051	Tokuyama Tokyo, Japan	PE

Table 3 Specifications of grinding abrasive wheel

No.	Lot No.	Mean particles size (µm)	Procedure
4	1A1-20-15-2-6/D126/K-Plus/C100	126	Coarse processing
3	1A1-20-15-2-6/D91/K-Plus/C100	91	Coarse processing finer unevenness
2	1A1-20-15-2-6/D64/K-Plus/C100	64	Smoothing through the surface
1	1A1-20-15-2-6/D25/K-Plus/C100	25	Polishing

All grinding abrasive wheel produced by Ems Winter & Sohn GmbH & Co.

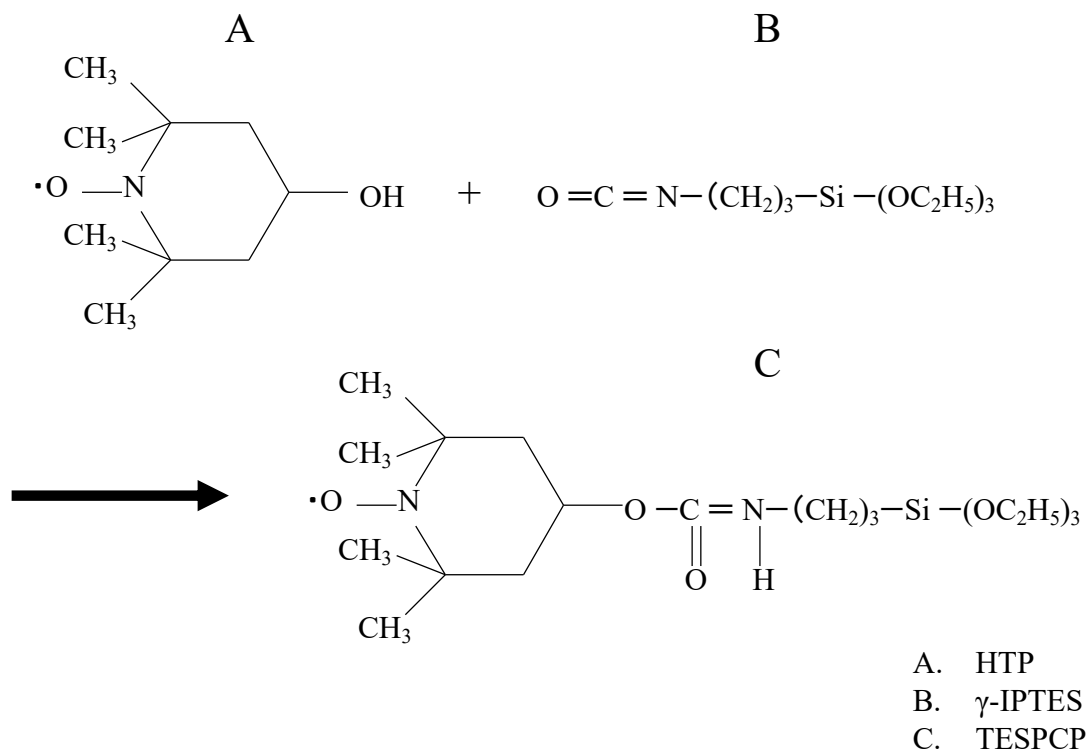


Fig. 1. Spin-labeled 4-[N-[3-triethoxysilylpropyl]carbamoyloxy]-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinoxyl

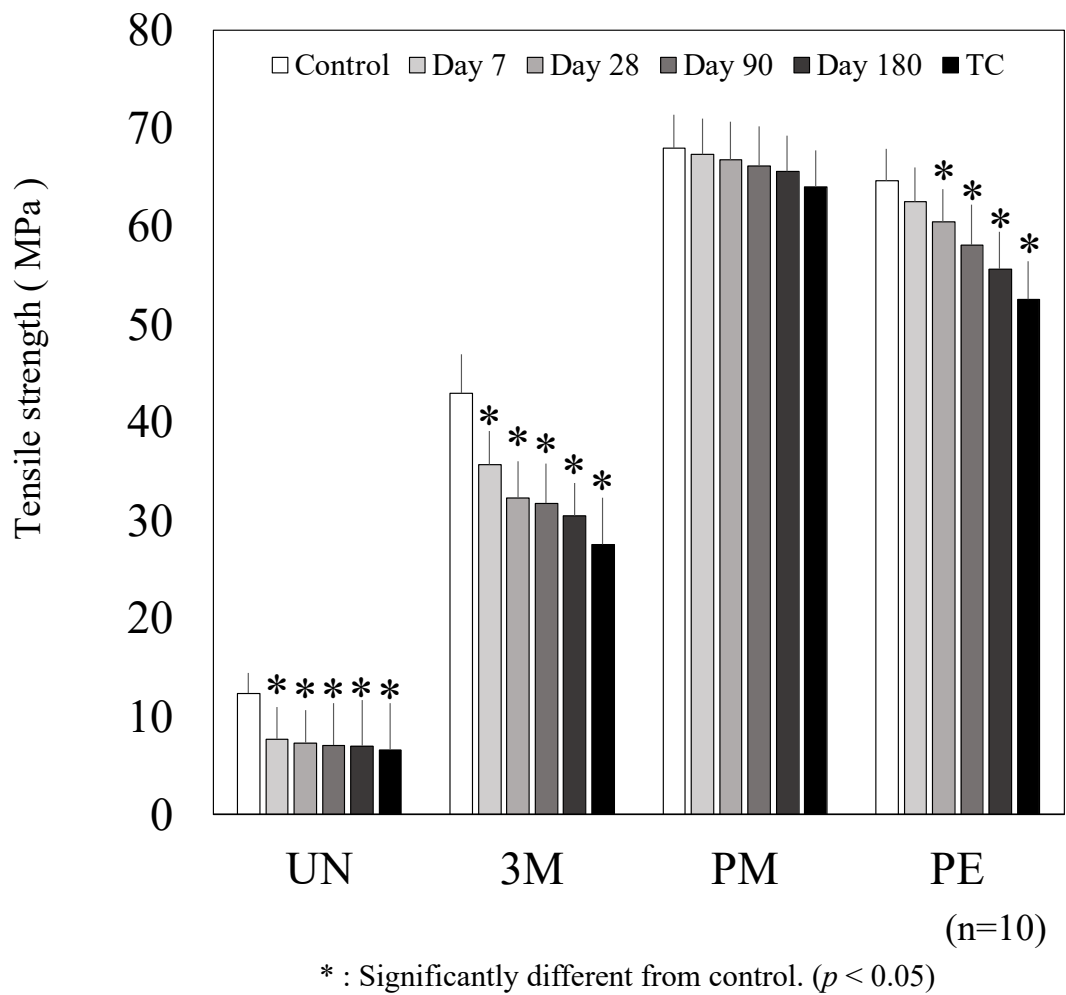
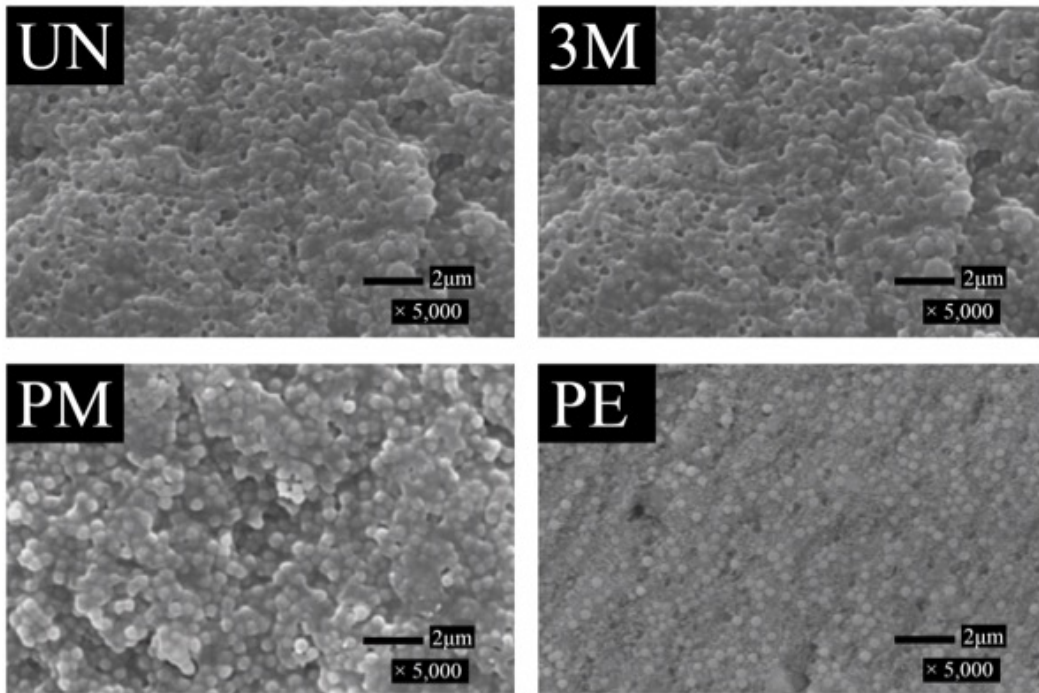
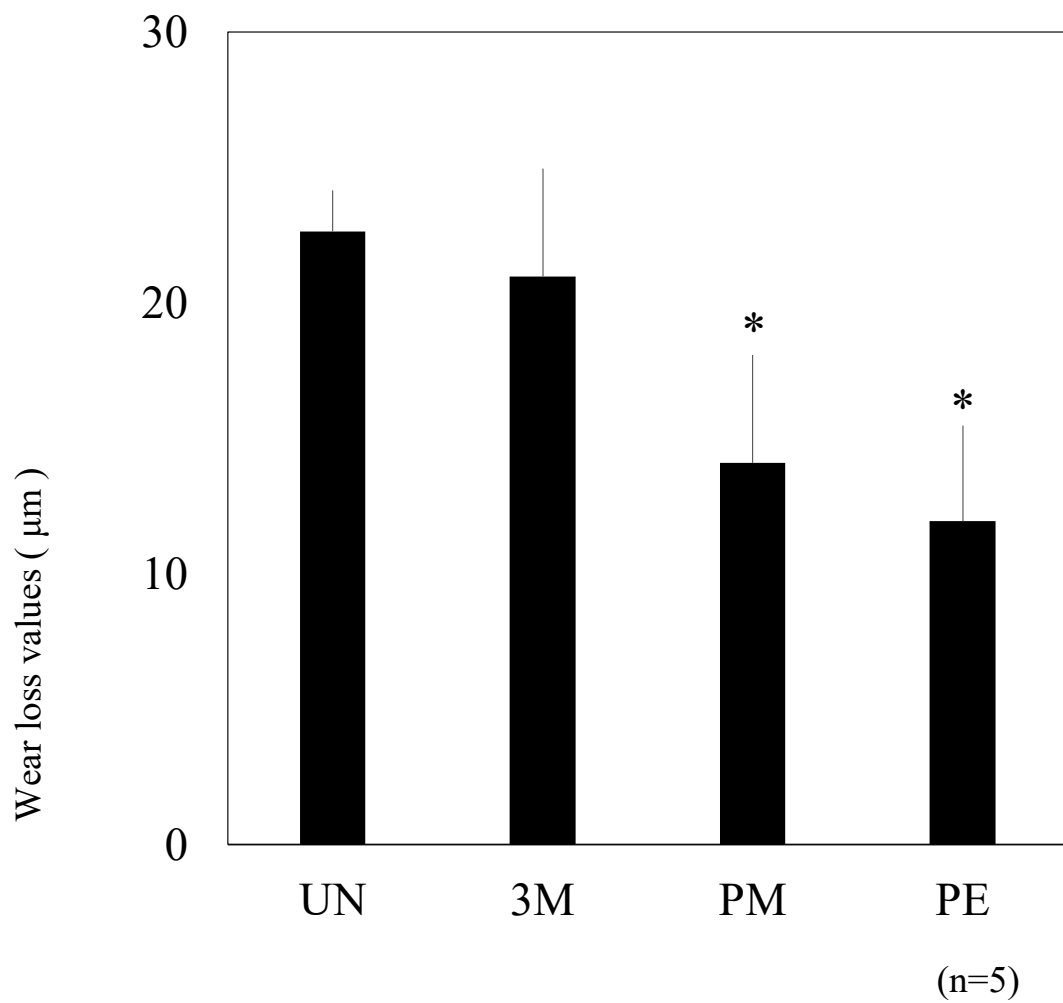


Fig. 2. Tensile strength of the experimental and commercial resin composites



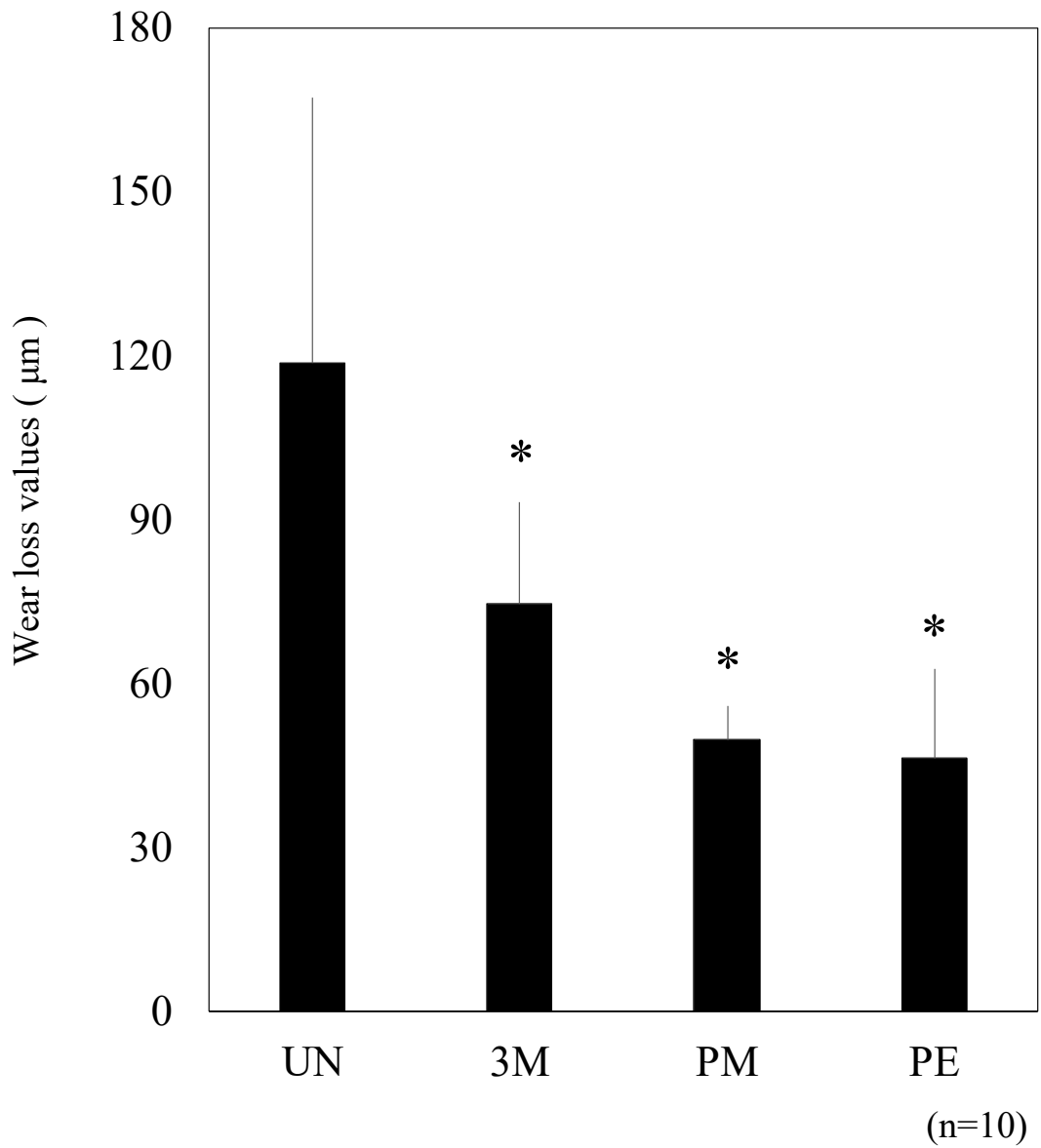
Magnification; $\times 5,000$

Fig. 3. SEM images of fracture surface on each resin composite after tesile test



* : Significantly different from UN and 3M. ($p < 0.05$)

Fig. 4. Wear loss values of the experimental and commercial resin composites by two-body wear test



* : Significantly different from UN. ($p < 0.05$)

Fig. 5. Wear loss values of the experimental and commercial resin composites by three-body wear test

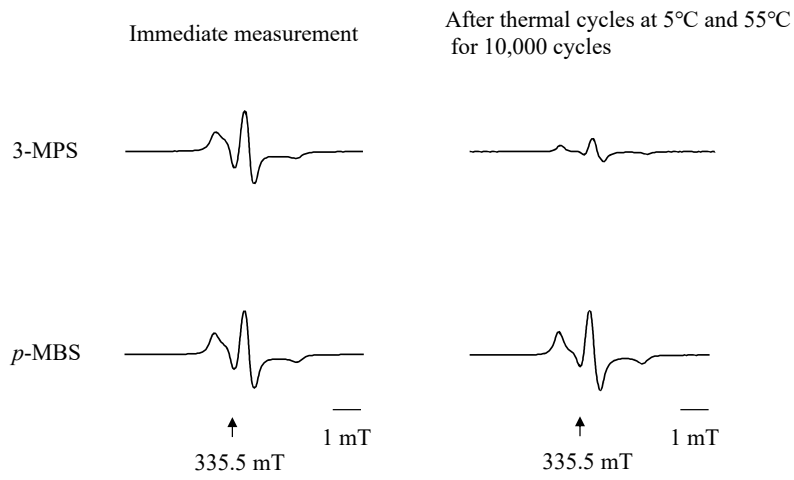


Fig.6. ESR Spectrum of the radical on the silica plate modified with each silane coupling agent

Table 4 Pearson's correlation coefficient

	Three-body wear test
Two-body wear test	$r = 0.65$ ($p < 0.01$)