

## セラミックス系材料の接着耐久性向上を目指したプライマーの創製

大 橋 桂

神奈川歯科大学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・准教授

Invention of Primers with Adhesion and Water Durability for Ceramic Materials

Katsura OHASHI

Department of Clinical Biomaterials, Kanagawa Dental University,  
82 Inaoka-cho, Yokosuka, Kanagawa 238-8580, Japan

## Abstract

This paper describes the use of hydrophobic silane coupling agents for surface modification of silica-based and other materials. Silane coupling agents change the properties of the surface of an inorganic material modified by an organic functional group and a hydrolyzable group with the silanes. The representative silane with methacryloxy group has been used  $\gamma$ -methacryloyloxypropyltrimethoxysilane ( $\gamma$ -MPTS) in dentistry. In the reaction of silane coupling agent in dentistry, an organic functional group is bonded to a resin through a polymerization reaction. Then, the other hydrolyzable group forms a siloxane bond with the silica-based inorganic material through hydrolysis and dehydration condensation. However, it has been reported that silane coupling agents chemically bonded to inorganic materials lose their bonds due to hydrolysis in water storage.

We have developed novel silane coupling agents with hydrophobic groups to improve the water resistance of the coupling layer, such as the silanes with a hydrophobic fluoroalkyl group or a hydrophobic phenyl group. We reported that these compounds showed no significant decrease in the tensile bond strength of resin composites to the glass surface modified with the hydrophobic silanes compared to  $\gamma$ -MPTS after long-term water storage.

The resin composites containing silica fillers treated with the hydrophobic silane coupling agents could inhibit diffusion into the matrix and prevent hydrolysis of the silane by water, and these resin composites increased wear resistance and mechanical properties.

\* 責任著者連絡先：〒 238-8580 神奈川県横須賀市稲岡町 82 番地  
神奈川歯科大学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・准教授  
大橋 桂  
e-mail: ohashi@kdu.ac.jp

---

## 1. シランカップリング剤の反応様式

シランカップリング剤は、有機物と無機物を一体化させるための処理剤として工業分野では幅広く使用されている。基本構造としては、アミノ基やメタクリロイル基などの有機官能基とメトキシ基やエトキシ基などの加水分解性基から構成されており、有機官能基は有機物と、加水分解性基は無機物と反応する。メタクリロイル基を有する代表的なシランカップリング剤として「 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（以下、 $\gamma$ -MPTS）」がさまざまな分野で応用され、歯科においても主に $\gamma$ -MPTSが用いられている<sup>1-3)</sup>。

シランカップリング剤の反応は、 $\gamma$ -MPTSのメタクリロイル基が有機質側のメタクリロイル基と重合反応により強固に結合する。そして、もう一方のメトキシ基が加水分解によりシラノール基（Si-OH）へ変化し、アルコールが副生成される。続いてシラノール基は、隣接するシランカップリング剤分子や無機物表面のシラノール基との間で脱水反応によりシロキサン結合（Si-O-Si）が生じる。有機官能基の重合反応は、一度反応すると分解が困難であるのに対し、加水分解性基の反応で生じるシロキサン結合は、長期間水中に晒されると加水分解によりその結合が切断されることが報告されている<sup>4-8)</sup>。また、無機質表面のシランカップリング剤で処理された層（シランカップリング処理層）は、単層構造ではなく多分子層構造を有していることが、原子間力顕微鏡により観察されている<sup>9)</sup>。これにより化学的に結合している層に加え、物理吸着層が存在しており、その存在がさらに処理層の性能に関与していることが分かってきた。

われわれの研究室では、 $\gamma$ -MPTSで処理したガラス表面にコンポジットレジン接着剤を接着した後の接着強さを測定した。ガラス表面に $\gamma$ -MPTSを処理した後に、そのままコンポジットレジン接着剤を接着した群（non-wash群）とシランカップリング剤の物理吸着層を機械的に除去するためにテトラヒドロフラン（THF）で洗浄処理した後にコンポジットレジン接着剤を接着した群（wash群）で引張接着強さを比較すると、non-wash群と比較しwash群は有意な接着強さの低下が認められた（Fig. 1）。このことから、物理吸着層と考えられている多分子層はシランカップリング剤の処理効果を低下させるものではなく、接着に対して有益なものであると示唆された。

## 2. シランカップリング処理層の耐水性

上述の通り、シランカップリング剤の無機物と反応するメトキシ基を代表とする加水分解性基は非常に反

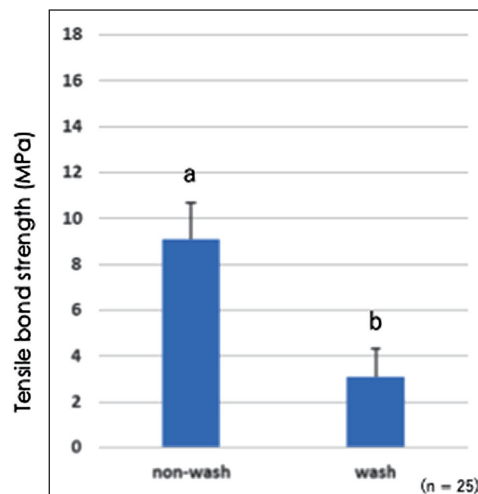


Fig. 1  $\gamma$ -MPTS処理ガラス面に対するレジンの接着強さ

応が複雑で、無機物表面とシランカップリング剤との間でシロキサン結合により化学的な結合が得られても、加水分解によりその結合が失われてしまうことが分かっている。これがシランカップリング処理層の耐水性に影響すると考えられている<sup>3,7)</sup>。例えば、 $\gamma$ -MPTSで処理したフィラーを含む歯科用コンポジットレジンでは、重合硬化させた後に水中に保管するとその機械的性質が経時的に低下する<sup>10)</sup>。

そこでわれわれの研究室では、種々の分子構造を有するシランカップリング剤を用いてシランカップリング処理層の耐水性の有無を検討してきた<sup>11-21)</sup>。代表的な耐水性を有するシランカップリング剤としてフッ化炭素鎖やベンゼン環を含有するものがある。これらを用いて無機物表面をシランカップリング処理し、コンポジットレジン接着剤を接着した後、室温に保管する群（室温保管群）、水中に保管する群（水中保管群）および5℃と55℃の水中に繰り返し浸漬する群（サーマルサイクル群）に分け、保管後に引張接着試験を行った。その結果、 $\gamma$ -MPTSで処理した試験群では、室温保管群と比較し水中保管群やサーマルサイクル群では有意な接着強さの低下を認められたが、フッ化炭素鎖やベンゼン環を含有するシランカップリング剤で処理した試験群では、室温保管群と比較し水中保管群やサーマルストレス群でも有意な接着強さの低下は認められなかったことを報告した<sup>13,14,17,18,21)</sup>。

また、 $\gamma$ -MPTSの有機官能基と加水分解性基との間のバインダーであるアルキル基の鎖長を変えたシランカップリング剤（1-メタクリロイルオキシメチルトリメトキシシラン（以下、1-MMS）、8-メタクリロイルオキシオクチルトリメトキシシラン（以下、8-

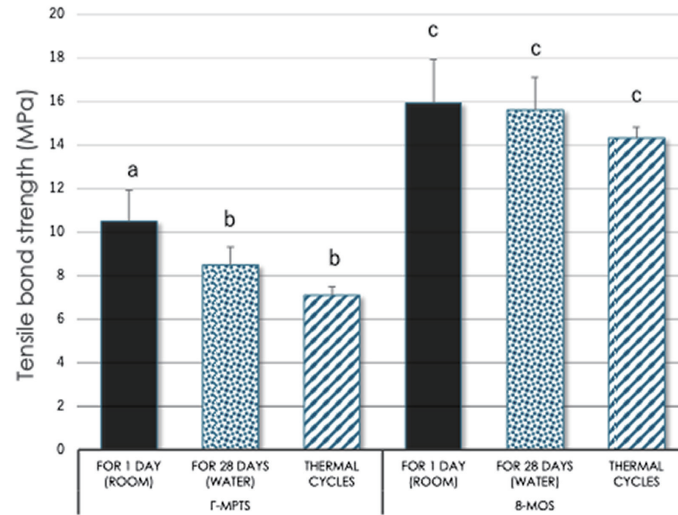


Fig. 2  $\gamma$ -MPTSおよび8-MOS処理ガラス面に対するレジンの接着強さ (n=10)

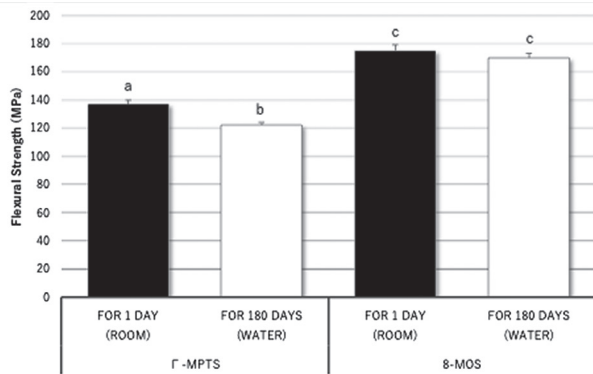


Fig. 3 試作コンポジットレジンの3点曲げ強さ (n=10)

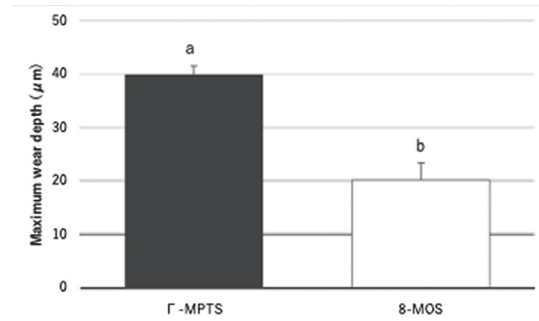


Fig. 4 試作コンポジットレジンの最大摩耗深さ (n=10)

MOS))を用いて上記と同様にそれぞれの接着耐水性を検討したところ、水中保管後も接着強さの有意な低下は認められなかった (Fig. 2)。前述の結果からわれわれは、シランカップリング処理層の耐水性は分子構造内に耐水性を示す分子鎖を導入することや無機物表面の結合だけでなくシランカップリング剤の分子同士のシロキサン結合の反応の良否が、接着耐水性に影響を及ぼすと考えている。

### 3. 耐水性シランカップリング剤の歯科応用

歯科臨床におけるシランカップリング剤の使用用途は、コンポジットレジンに含有されるシリカフィラーの表面処理、ガラスセラミックスを接着性レジンセメントで接着する前の前処理およびファイバーポストコアの前処理などである。近年では、歯科用CAD/CAMシステムと修復材料の発展によりセラミックスやレジンプロックなど天然歯に近似した色調を持つ非

金属系歯冠修復材料の使用頻度が増加しており、接着操作の前処理としてシランカップリング剤の使用頻度も同じく増加している。しかし口腔内の環境は、機械的刺激や温熱刺激、水分に晒されるなど歯冠修復材料や接着界面にとって過酷な条件であり、特にシランカップリング剤の耐水性の向上が求められている。

これまでの基礎研究から得られた耐水性を有するシランカップリング剤を用いて処理したフィラーを含むコンポジットレジンを試作し、これらを用いて2体摩耗試験および水中保管後の3点曲げ試験を行った<sup>22)</sup>。その結果、アルキル基を長くしたシランカップリング剤 (8-MOS) で処理したフィラーを含有するコンポジットレジンには、高い疎水性のシランカップリング処理層が構築されたため、長期水中保管後においても耐水耐久性が向上し、機械的強度が維持され、さらに耐摩耗性も得られることが示唆された (Fig. 3, 4)。

## 謝 辞

本研究の一部は、神奈川歯科大学学会令和6年度宿題報告研究費により実施された。また、文部科学省令和4年度科学研究費補助金基盤研究(C)課題番号22K10044の援助を受けたことを付記し、謝意を表します。

本研究にあたり御指導頂いた神奈川歯科大学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二瓶智太郎教授に深く感謝を申し上げます。

## 文 献

- 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**: 250-257, 1998.
- Jo H, Bium FD: Characterization of the interface in polymer-silica composites containing an acrylic silane coupling agent. *Chem Mater*. **11**: 2548-2553, 1999.
- Ozcan M, Matinlinna JP, Vallittu PK *et al.*: 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**: 586-590, 2004.
- 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.
- Ferracane JL, Marker VA: Solvent degradation and reduced fracture toughness in aged composites. *J Dent Res*. **71**: 13-19, 1992.
- 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**: 353-361, 1997.
- Debnatha S, Wundera SL, McCoolb JI *et al.*: Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths. *Dent Mater*. **19**: 441-448, 2003.
- 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**: 356-369, 2010.
- 好野則夫: フッ素系表面改質剤による撥水撥油性表面の創製と歯科への応用. *色材*. **70**: 35-45, 1997.
- Nihei T, Kurata S, Kondo Y *et al.*: Enhanced hydrolytic stability of dental composites by use of fluoroalkyltrimethoxysilanes. *J Dent Res*. **81**: 482-486, 2002.
- 倉田茂昭, 山崎 升: 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. *繊維*. **49**: 143-147, 1993.
- 山中秀起, 寺中敏夫, 倉田茂昭ほか: ポリフルオロアルキルシラン混合シランカップリング剤の接着強さと耐水性向上. *日歯保存誌*. **39**: 218-226, 1996.
- 二瓶智太郎, 倉田茂昭, 山中秀起ほか: ポリフルオロアルキルシランと3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン混合処理によるシランカップリング剤層の長期耐水性向上. *歯材器*. **19**: 495-501, 2000.
- 二瓶智太郎, 倉田茂昭, 近藤行成ほか: 側鎖にフルオロアルキル基をもつメタクリレート系シランカップリング剤の合成とそれらのガラス板に対する処理効果. *歯材器*. **19**: 509-518, 2000.
- 岡田英之, 近藤行成, 好野則夫: 重合性基を有する芳香族系シランカップリング剤の合成. *材料技術*. **19**: 197-202, 2001.
- 二瓶智太郎, 倉田茂昭, 近藤行成ほか: ポリフルオロアルキルシラン/3-メタクリロイルオ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で処理したフィラーを含むコンポジットレジンの水中保管による性状変化. *日歯保存誌*. **45**: 797-807, 2002.
- 二瓶智太郎, 倉田茂昭, 大橋 桂ほか: 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**: 1-8, 2005.
- 大橋 桂, 二瓶智太郎, 倉田茂昭ほか: 重合性基含有芳香族系シランカップリング剤で処理されたセラミックスとレジン接着. *歯材器*. **24**: 247-252, 2005.
- 二瓶智太郎, 倉田茂昭, 大橋 桂ほか: 重合性基およびフルオロアルキル基含有新規ジクロロシランカップリング剤の接着性. *日歯保存誌*. **51**: 630-638, 2008.
- 鈴木敏行, 二瓶智太郎, 大橋 桂ほか: 重合性基とフルオロアルキル基をもつ新規ジメトキシシランカップリング剤の合成と接着耐水性. *歯材器*. **28**: 8-17, 2009.
- 清水統太, 二瓶智太郎, 倉田茂昭ほか: 重合性基を有しフルオロアルキル基とベンゼン環を導入した新規シランカップリング剤の合成と接着耐水性効果. *日歯保存誌*. **54**: 177-186, 2011.
- 二瓶智太郎, 片山裕太, 緑野智康ほか: 長鎖アルキル基を有するシランカップリング剤で処理したフィラーを含有する試作コンポジットレジンの機械的性質. *日歯保存誌*. 第160回抄録集: 57, 2024.