

ポリフルオロアルキルシランカップリング剤を用いたセラミックス接着の耐水耐久性

Water-resistance by Using of Polyfluoroalkylsilane on Tensile Bond Strength of Poly(methyl methacrylate) to Ceramics

倉田 茂 昭、山 崎 升、藤 原 努
根 岸 秀 幸、奥 山 典 生

S. Kurata, N. Yamazaki, T. Fujihara,
H. Negishi and T. Okuyama

神奈川歯科大学歯科生体工学

緒言

レジンの硬さなどの物性を向上させるために、レジン中にシリカやアルミナなどの硬い無機粒子を分散する。有機質レジンをマトリックス、無機質フィラーをコア材とする複合材である。歯科においてもシリカなどの無機質フィラーをコア材とし、アクリルエステル系樹脂をマトリックスとする充填用コンポジットレジンと呼ばれる複合材が今日広く用いられている。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。一般に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、フィラーをレジン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。この無機質フィラーと有機質レジンを結合させるために、カップリング剤が用いられる。特に歯科ではシリカ系の無機質フィラーを用いているので、フィラーの表面改質剤としてはシラン系のカップリング剤が使われる。一方、歯科においてシランカップリング剤は、陶材に対するレジン系接着材のためのプライマーとしても使われている。陶材の主成分がシリカと同様のケイ素酸化物であるから、上述の複合材の場合とシランカップリング剤の作用は同じである。

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の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)。このカップリング剤を介し無機質フィラーと有機質レジンは共有結合で結ばれる。しかしながら、口腔内は常に高温潤下であり、それ



Fig 1 Structure of Silane Coupling Agent

ら材料の耐水耐久性は必ずしも十分ではない。その原因はシランカップリング剤処理層内あるいは処理界面における結合の加水分解にあると指摘されている⁽¹⁻⁴⁾。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。反応性の高い加水分解性官能基をもつイソシアナトシランは、従来のアルコキシシランに比べ充填用コンポジットレジンの無機質フィラーの表面改質剤として、あるいはセラミックスに対するレジンの接着性プライマーとして優れた効果をもつことを報告した^(5,6)。優れた処理効果をもつだけでなく、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。処理層の耐水性を計るには、疎水性のマトリックスレジンを用水の侵入を防ぐこと⁽⁷⁾、あるいは処理層そのものを疎水性にすることが考えられる。

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高いポリフルオロアルキル基を有するシラン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)に混合し、それら処理剤で処理したセラミックスのレジンに対する接着性から、疎水性シラン混合による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. ポリフルオロアルキルシランおよび処理溶液の調製

用いたポリフルオロアルキルシランの化学式と略号を表1に示す。なお、フルオロ基をもたない

Table 1 Hydrophobic Silanes and the Abbreviation

Formula	Abbr.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	3-MPS
$\text{CF}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	LP1-T
$\text{C}_4\text{F}_9-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	LP4-T
$\text{C}_8\text{F}_{17}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	LP8-T
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_8\text{F}_{17}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_2 \end{array}$	LP8-D
$\text{O}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	PS
$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Oct

疎水性のフェニル基ならびにオクチル基をもつシランを比較として用いた。シラン処理溶液は、各シランの2wt%エタノール溶液を調製した。混合シラン溶液は調製した各シラン溶液を所定の重量割合混合し調製した。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、各シランおよび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。

2. 接着方法と試験条件

被着体は、市販並板ガラス(約3×15×15mm)および陶歯(GC社製ユニルックス前歯)を用いた。ガラスはアルカリと酸に各一昼夜浸漬後、水洗、60°Cで乾燥した。陶歯は唇面を#1000エメリーペーパーで研磨、水洗、60°Cで乾燥した。各被着体に処理溶液を塗布後、表面が乾いたら(約5分後)、ただちに5mm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°C水中保存あるいは4°Cと60°Cの水浴中に各1分間の浸漬を1サイクルとする熱負荷(サーマルサイクル)を2000回行った後、島津社製オートグラフAGS-500を用い、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. ポリフルオロアルキルシランの処理効果

各種ポリフルオロアルキルシランおよびフェニル基ならびにオクチル基をもつシランを単独で処理したガラス面に対するレジンの37°C水中に7日間浸漬した場合の接着強さを図2に示す。いずれの処理剤においても接着強さは、未処理の場合に比べて低く、シラン処理の効果は認められなかった。また酸触媒の有無による差も認められなかった。これら疎水性シラン単独処理により効果が認められなかった理由は、これらシランには接着剤中のMMAモノマーと反応し、結合する二重結合がないためと考えられる。

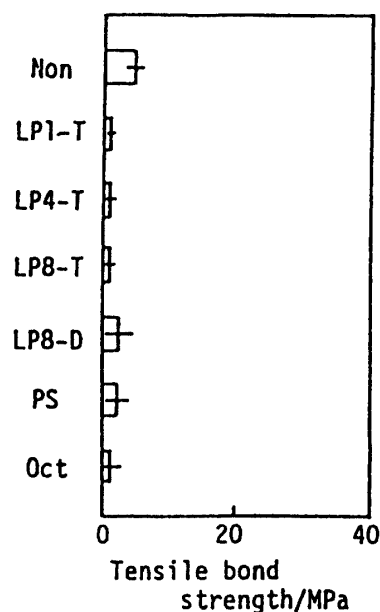


Fig 2 Tensile bond strength of resin to glass plate treated with hydrophobic silanes after 7 days in 37% water (with and without acetic acid).

2. 3-MPSへの疎水性シランの混合と処理効果 シランの混合による処理効果について

Plueddemannらは、アルキル基をもつシランを3-MPSに混合した処理剤は、架橋密度を向上させ、処理層を疎水性とするものの、混合により処理層中の二重結合を減少させ、大きな効果は期待できないと示唆している。すなわち、ガラス繊維で強化されたポリエステル系複合材において、3-MPSにアルキル基、ビニル基およびフェニル基をもつ三官能性シランを50%混合した処理剤を用いた場合、あまり効果を示さなかったと報告し⁽⁸⁾、さらにアミノ基を有するシランは、シランの加水分解性を促進する触媒として働き優れた効果を示すだろうと述べている。

本研究のポリフルオロアルキルシランのLP1-TおよびLP4-T、フェニル基をもつPS、そしてオクチル基をもつOCTの各シランを3-MPSに種々の割合混合した処理剤で処理したガラス面に対するレジンの接着強さを図3のA~Dに示す。疎水性シランの種類によらず同様な傾向を示した。すなわち、疎水性シランの混合量とともに強度は増

大し、約40%混合で最大を示し、その後強度は僅かに低下し、80%混合しても3-MPS単独処理の強度と同程度の値であった。一方、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(NH₂)を混合した系では、混合量とともに強度は急激に低下した(図4)。これらの結果は、上述のPlueddemannらの報告と異なる。

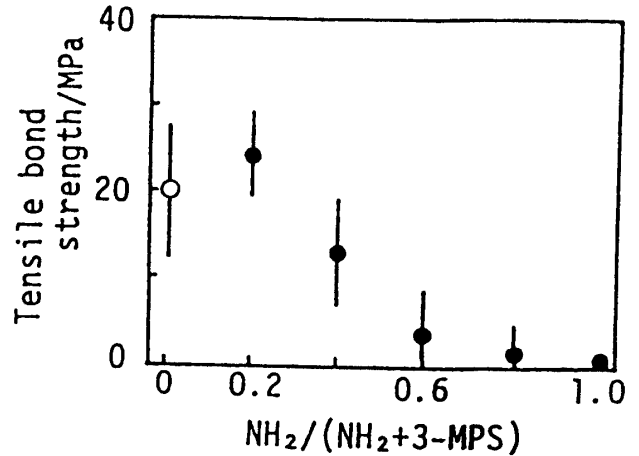


Fig 4 Effect of concentration of 3-amino-propyltrimethoxysilane in mixed silane on tensile bond strength of resin to glass plate 7 days in 37°C water.

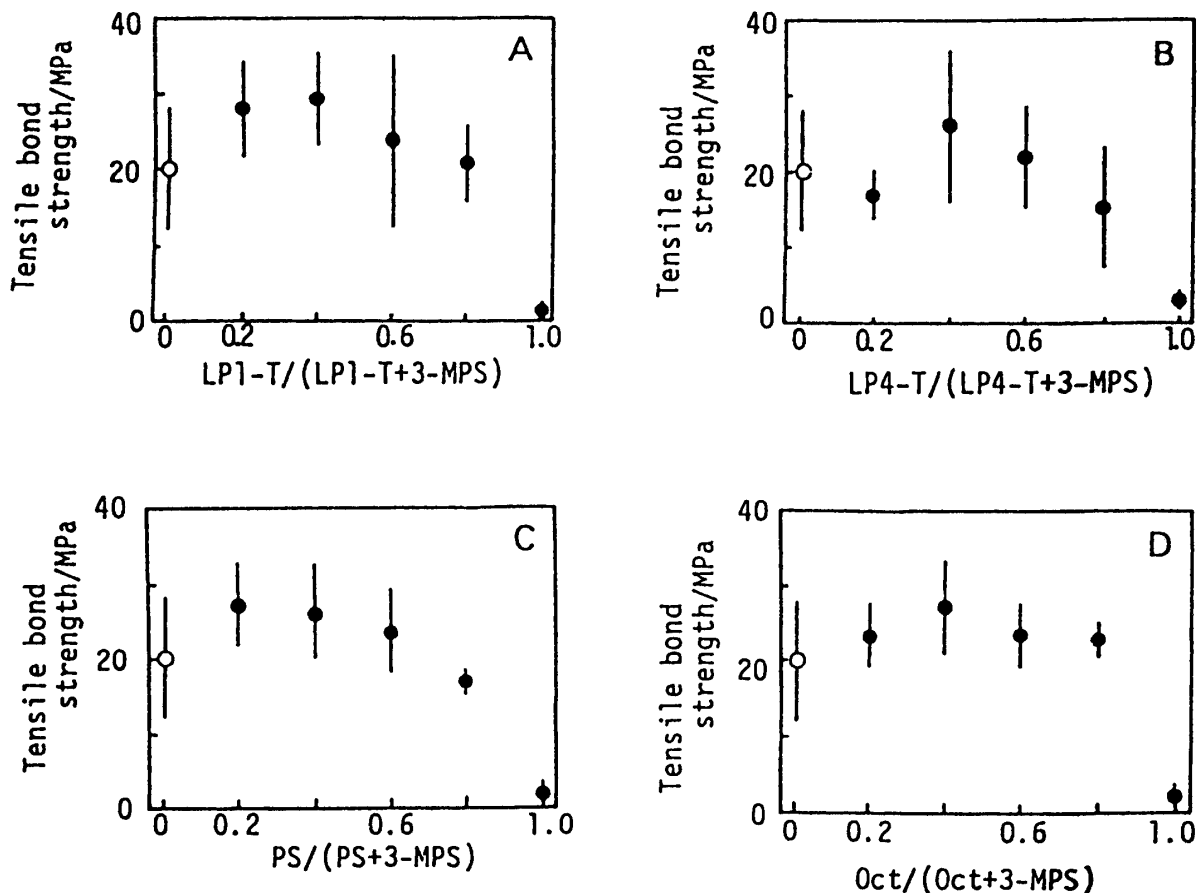


Fig 3 Effect of concentration of hydrophobic silane in mixed silane on tensile bond strength of resin to glass plate after 7 days in 37°C water; A:LP1-T, B:LP4-T, C:PS and D:Oct.

3. 疎水性シラン混合処理剤の耐水耐久性

図5は、種々の疎水性シランをそれぞれ3-MPS

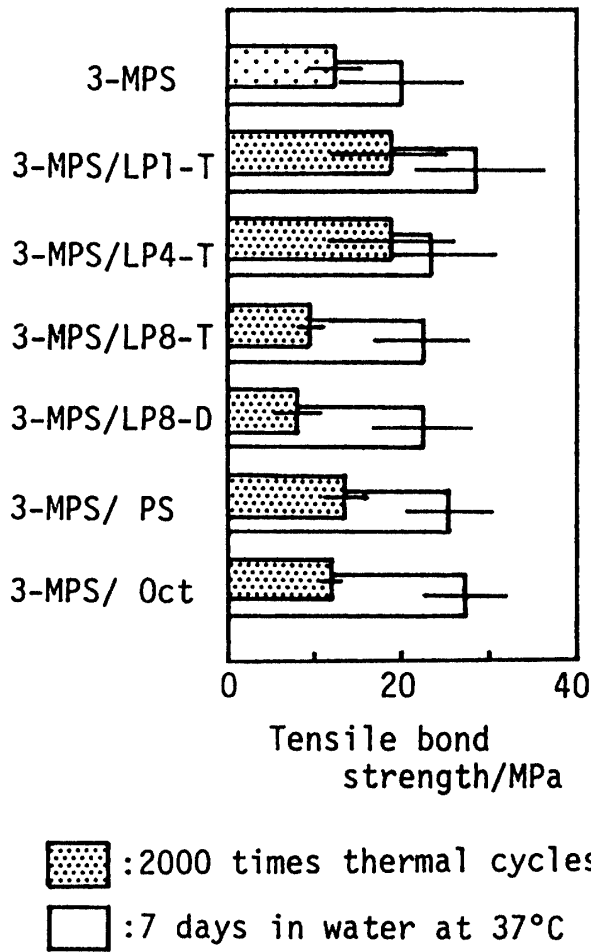


Fig 5 Tensile bond strength of resin to glass plate treated with 3-MPS and hydrophobic silane mixtures (60:40 wt. ratio).

に40%混合した処理剤で処理したガラス面に対する接着強さで、サーマルサイクル2000回後の結果を水中保存7日のものと比較し示した。ポリフルオロアルキル鎖長の違いにより、接着強さの耐水耐久性に差が認められた。LP1-TおよびLP4-Tで処理したものは、3-MPS単独処理に比べ強度が大きく、耐水耐久性に優れている。しかしながら、LP8-TおよびLP8-Dなどの長鎖のポリフルオロアルキルシランを含む処理剤の接着強さは、3-MPSに比較し低い。一方、二重結合をもたない鎖長の異なるアルキルトリクロロシランを単独でガラス面に処理した同様な実験では、鎖長の長いアルキルシランほど処理効果が劣ること(図6)、また、3-MPSおよびビニルトリメトキシシラン(VS)をエタノール溶液中、酢酸触媒下で加水分解すると、3-MPSに比べVSの方が高分子の縮合物を与えること(図7)⁽⁹⁾などから、アルキル鎖長

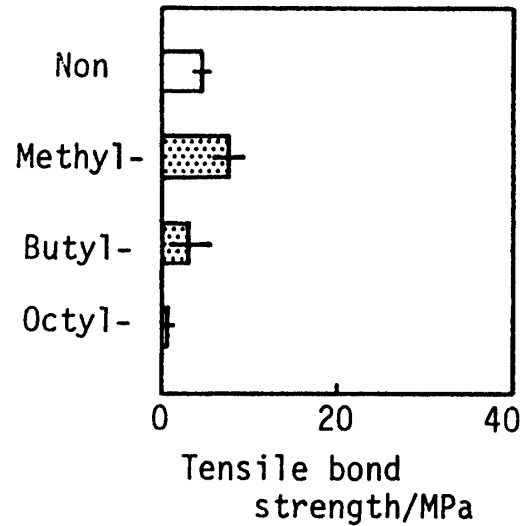


Fig 6 Tensile bond strength of resin to glass plate treated with various alkyltrichlorosilanes after 3 days in 37°C water.

によるカップリング剤処理層の分子構造の違いも影響すると考えられる。

4. 陶歯への応用

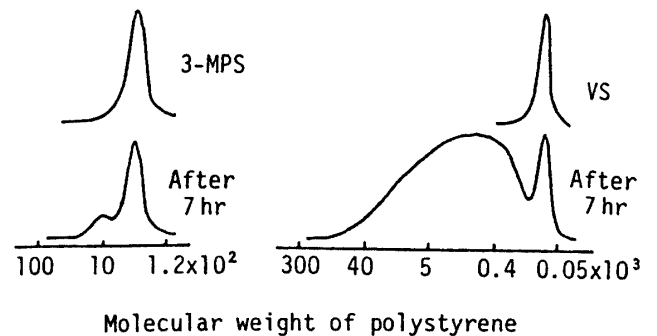


Fig 7 GPC curves of 3-MPS and VS contained 10wt% acetic acid before and after standing at room temperature.

歯科で用いられている陶歯に混合シランを応用した。図8、9は、37°C水中保存2日間、およびサーマルサイクル2000回後のレジンの接着強さと接着試験時における剥離面の状態の結果である。混合シランを用いた試料の水中2日後の接着強さは、いずれも同程度の値を示した。サーマルサイクル後、各処理剤とも強度に低下が認められた。LP1-TおよびLP4-Tを含む処理剤の場合、3-MPS単独処理に比べて強度は同じだが、破壊の様子が異なった。図8から明らかのように3-MPS処理の場合、被着体とレジン間で、疎水性シランを含む処理剤の場合、レジンと金属間で破断する傾向が強かった。このように疎水性シランを混合し

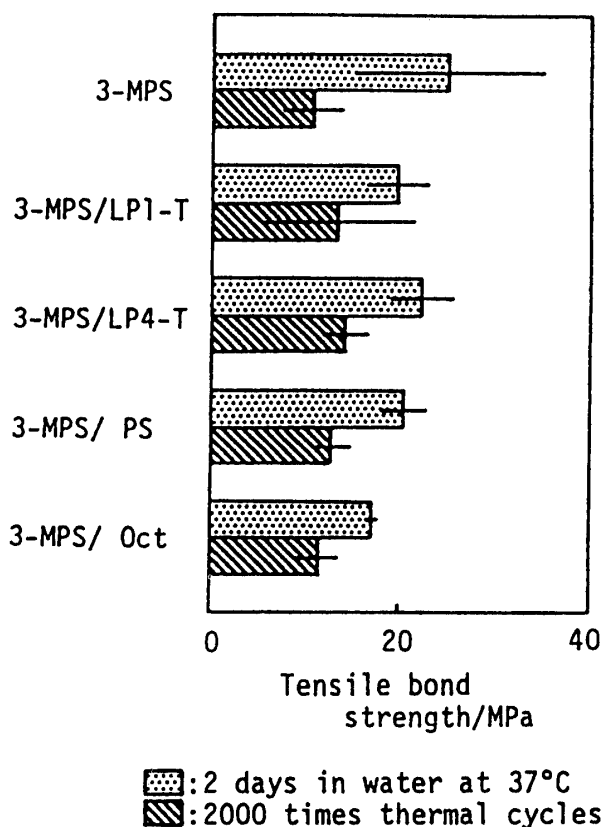


Fig 8 Tensile bond strength of resin to porcelain teeth treated with 3-MPS and hydrophobic silane mixtures (60:40 wt. ratio).

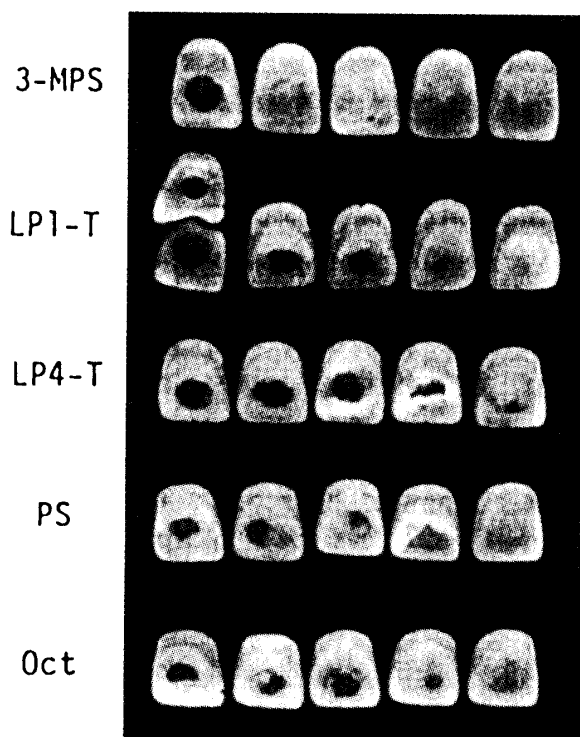


Fig 9 Photographs of the porcelain teeth surface fractured by the tensile tests.

た処理剤は、高い接着性と耐水耐久性を与えた。その原因は、疎水性シランの混合によるマトリックスレジンのヌレの変化⁽¹⁰⁾、シランの有機官能基の違いによる加水分解性の差から生じるカップリング剤処理層の分子構造の違い、疎水性の増加による耐水耐久性の向上などが考えられる。

まとめ

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (3-MPS) に鎖長の異なるポリフルオロアルキル基をもつ疎水性シランを混合し、シランカップリング剤処理層の耐水耐久性の向上の可能性について、処理ガラス面に対するアクリルレジンの接着強さから検討した。ポリフルオロアルキルシランには、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (LP1-T)、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン (LP4-T)、ヘプタデカフルオロデカニルトリメトキシシラン (LP8-T)、そしてヘプタデカフルオロデカニルメチルジメトキシシラン (LP8-D)、さらに比較としてフェニルトリエトキシシラン (PS) およびオクチルトリメトキシシラン (OCT) を用いた。

各疎水性シランの単独処理では、処理効果は認められなかった。3-MPSに各疎水性シランを混合した処理剤では、疎水性シランの混合量と共に接着強さは向上し、3-MPS単独処理で約20MPaであるのに対し、約40~50%混合で強さは最大となり約30MPaであった。さらに混合量を増すと強度は最大値より低下し、約80%の混合で3-MPS単独処理と同程度の強度となった。耐水耐久性を検討する目的で4℃と60℃の水浴に各1分間を1サイクルとするサーマルサイクル2000回を行った場合、各疎水性シラン試料間に差が認められた。LP1-TおよびLP4-T混合処理剤は良好な耐水性を示し、PSおよびOCTでは僅かに、LP8-TおよびLP8-Dではほとんど効果が認められなかった。

3-MPSに疎水性シランを混合した処理剤により得られる高い接着強さと耐水耐久性の向上の理由は、処理界面に対する接着剤マトリックスレジンのヌレの向上と、マトリックスレジンのシロキサン分子との相互侵入網目構造の形成によるものと考えられる。

本研究の一部は、第11回日本歯科理工学会学術講演会 (昭和63年4月、名古屋) で発表した。

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 Plueddmann, E.P. : Bonding of silane coupling agents in glass reinforced plastics, Modernplastics, 40, 133-138(1963)
4. Krolkowski, W. and Czoch, Z. : Einfluder adhasion zwischen glasfaser und harzsowie von wassen auf das eingen schaftsbild glasfaserverstarkterup-harze, Kunststoffe, 71, 442-448(1981)
5. 倉田茂昭ら：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. 倉田茂昭ら：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：フルオロ基の導入による接着剤の耐水耐久性の向上、接着歯学、6(2)73-74(1988)
8. E.P.Plueddmann and P.G.Parpe : The use of mixed silane coupling agents, 40th Annual Conference, Reinforced Plastics/Composites Institute, The society of the Plastics Industry, Inc., Jan. 28-Feb. 1(1985)
9. 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)