

# シランカップリング処理層の構造改質と処理効果

Study on structural modification of silane coupling treatment  
layer and the treatment effects

倉田茂昭,<sup>1</sup>二瓶智太郎,<sup>1</sup>大橋 桂,<sup>1</sup>寺中敏夫,<sup>2</sup>近藤行成,<sup>2</sup>好野則夫  
神歯大・生材器,<sup>1</sup>保存修復,<sup>2</sup>東理大・工業化学

S.KURATA,<sup>1</sup>T.NIHEI,<sup>1</sup>K.OHASHI,<sup>1</sup>T.TERANAKA,<sup>2</sup>Y.KONDO,<sup>2</sup>N.YOSHINO

Department of Biomaterials and Devices, Kanagawa dental college

<sup>1</sup>Department of oral medicine, Kanagawa dental college

<sup>2</sup>Department of Industrial Chemistry, Tokyo University of Science

## 要 旨

シランカップリング剤の処理効果を高めるために、処理時における水、架橋剤、そして塩基性のアンモニア触媒の添加効果を、さらにシランカップリング剤の有機官能基を変えたシランの処理効果を検討した。その結果、処理時にはある程度の水の存在が必要であり、架橋剤や塩基性触媒の添加は処理効果を高めた。一つの二重結合と二つの加水分解性官能基をもつシラン N-Bis は、3-MPS に比べ良好な耐水耐久性を示した。

キーワード：シランカップリング剤、処理効果、水、架橋剤、塩基性触媒

## Abstract

This study evaluated the effects of the existence water, cross-linking agents, basic catalyst,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , and the silane with the different organic functional group on the treatment of the silane coupling agent. As a result, the existence of some water was necessary, and the addition of the cross-linking agent and the basic catalyst to the coupling agent raised the treatment effect. The silane with one double bond and two hydrolysable functional groups, N-Bis, showed better waterproof durability compared with that of 3-MPS.

Keywords: Silane coupling agent, Treatment effect, Water, Cross-linking agent, Basic catalyst

## 緒言

歯科において、シランカップリング剤の3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (3-MPS) は、充填用コンポジットレジン中のフィラーの表面改質剤として、あるいは陶材とレジンとの接着における陶材表面のプライマーとして使われている。しかしながら、3-MPSのようなアルコキシ基をもつシランの加水分解反応性は低く、処理時に酸触媒を添加し反応性を高めている<sup>1)</sup>。例えば、ビニルトリメトキシシランのように分子鎖長の短い、処理剤としてはあまり使われていないシランでも、酸触媒を加えることにより、飛躍的に処理効果を高めることができる (Fig.1)。一方、アルコキシ基でなく加水分解反応性の高い官能基、例えば、クロル基やイソシアナト基をもつシランを用いることにより処理効果を高めることができる<sup>2)</sup> (Fig.2)。例えば、反応性の高いシランで処理したガラス面に対するレジンの接着強さの場合、加水分解性官能基を3つもつ 3-MPSC<sub>3</sub> や 3-MPSN では、サーマルサイクル 2,000 回負荷後も約 20MPa の接着強さを示したと報告している。加水分解性官能基を1つあるいは2つもつ

3-MPSC<sub>1</sub> や 3-MPSC<sub>2</sub> では耐久性が得られなかった。しかしながら、反応性が高いクロル基やイソシアナト基をもつシランは、大気中の水分と素早く反応するため保存安定性に欠け、非常に取り扱いにくい。

アルコキシ系シランに酸触媒を添加することにより、アルコキシ基の加水分解反応性を高めることができ、その処理効果を向上できることは先述したが、その反応性は必ずしも十分ではなく、処理層中に未反応のアルコキシ基 ( $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) やシラノール基 ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ) が残る。これらの基は、親水性が比較的高いため、処理層中への水の浸透を容易にし、フィラーと処理剤間とで形成されたシロキサン結合 ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) が加水分解され、接着耐久性が低下すると指摘されている<sup>3-6)</sup>。

本研究では、シランカップリング剤の処理効果を高めることを目的とし、3-MPS 処理時における湿度環境と処理効果、ならびに処理剤に水や架橋剤を添加した効果、加水分解反応性を高める触媒として塩基性のアンモニア水の効果、および 3-MPS の有機官能基である 3-メタクリロキシプロピル基の分子構造を変えた効果について検討した。

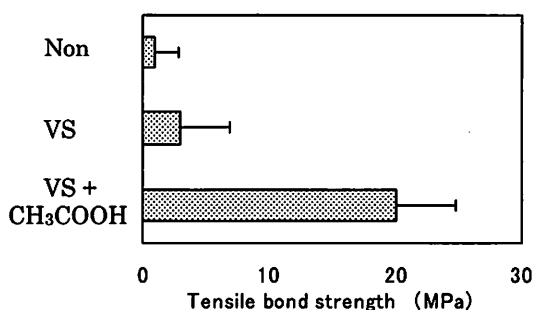


Fig.1 Tensile bond strength of the resin to glass plates treated with vinyltrimethoxysilane (VS) and VS containing acetic acid after 2 days in 37°C water.

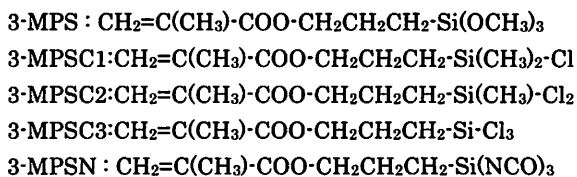
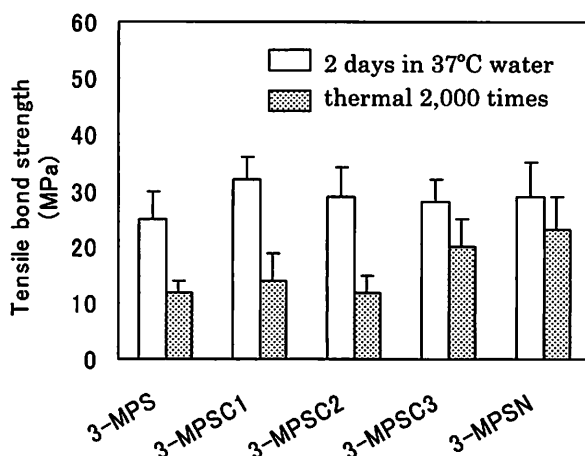


Fig.2 Tensile bond strength of the resin to glass plates treated with various silanes.

## 材料および方法

### 1. 被着体とシラン処理溶液の調製

被着体に使用したガラスのサイズは、 $3 \times 15 \times 15$  mm で、中性洗剤で洗浄、1M-NaOH 水溶液に1週間保管し、水で洗浄後、1M-HCl 水溶液に1日以上保管した。使用時に塩酸溶液より取り出し、水道水ついでイオン交換水で洗浄し、乾燥器中 50℃ で乾燥した。実験に用いたシランおよび多官能性モノマーの化学式を Table 1 に示す。処理溶液は、シランの2および4 wt%エタノール溶液とした。

### 2. 処理と接着試料の調製

処理直前に2wt%処理溶液 200  $\mu$  L に対し、酢酸（和光試薬特級）を 20  $\mu$  L 加え、ペンダブラシマイクロレギュラー（モリタ社製）で攪拌後、そのブラシでガラス面に処理溶液を塗布し、室温下で放置し、エタノールを揮発させ、5mm  $\phi$  の穴開きス

コッチメンディングテープで接着面積を規定した。接着材は化学重合型クリアフィルニューボンド F II を用い、同重量の A,B ペーストを練和紙に測り、練和後、接着面が金属製のメッシュ加工された金属棒と突き合わせ接着した。接着面をメッシュ加工した理由は、処理層とガラス界面の接着強さを評価するために、金属棒とレジン間での破断を避けるためである。水を添加した系では、3-MPS の 4wt% エタノール溶液 100  $\mu$  L に水を 0 ~ 100  $\mu$  L とエタノールを 100 ~ 0  $\mu$  L を加えた。例えば、10wt% 水含有処理剤は、3-MPS の 4wt% エタノール溶液 100  $\mu$  L に水 20  $\mu$  L とエタノール 80  $\mu$  L を加え、全量を 200  $\mu$  L とし処理溶液を調製した。調製後の3-MPS の濃度は2wt%となる。混合シランを用いた系では、3-MPS の 2wt% エタノール溶液に同濃度の各シランの 2wt% エタノール溶液を所定の体積比で混合し 200  $\mu$  L とした。

Table 1 Polyfunctional monomers and silanes used in this study and the codes.

Formula	Code
Silane:	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	3-MPS
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	1-MMS
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3-APS
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COO}-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \searrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array} \end{array}$	Bis
Polyfunctional monomer:	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	EGDMA
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{OC}-\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$	TEGDMA
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{C}_2\text{H}_5 \qquad \text{CH}_3 \\   \qquad \qquad   \qquad   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OOC}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad   \qquad \qquad   \\ \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \end{array}$	TMPT

3. 接着試験条件

試験片は、37℃水中に2日間保管、および保管後、4℃と60℃との各水槽に40sec保管を1サイクルとするサーマルサイクル後、引張り接着試験に用いた。各試験の試料数は6個とし、試験機は島津社製オートグラフAGS-500、試験速度は1mm/minで行った。

4. 統計処理

実験により得られた値は、それぞれの平均値および標準偏差を求め、一元配置分散分析後、Student-Newman-Keuls 多重比較を行い、危険率5%未満でデータ間の差の検定を行った。

結果および考察

1. シラン処理時における湿度や水の影響

3-MPS の 2wt% エタノール溶液に処理時 10wt% の酢酸を加え、ガラス面に室温下で処理し、レジンを接着した。室温および湿度とレジンの接着強さならびに接着試験後の破断面の状態を Table 2 に示す。接着強さに大きな差は認められないが、接着時の大気中の湿度が低いと、破断はガラス/レジンの界面破壊となり、レジンとガラス面とが十分に接着していないことが分かる。これは水が少ないとシランのアルコキシ基の加水分解反応が進まず、ガラス表面のシラノールと反応しないためと考えられる<sup>7)</sup>。低湿度環境下で 2%wt の 3-MPS エタノール溶液に水を添加し、さらに処理時に酢酸を 10wt% 添加し処理した結果を Table 3 に示す。10～30wt% の水の添加により、接着強さは高くなる。また、破断面もレジンの凝集破壊がほとんどであり、処理剤のシランとガラス面のシラノール基が反応すること

Table 2 Tensile bond strength of the resin to glass plates treated with 3-MPS under the different humidity.

Temperature, humidity	Strength*1 (MPa)	Fracture mode*2
23°C, 23%	16.2 (5.5) <sup>a</sup>	○○○○○○○
23°C, 48%	16.5 (3.9) <sup>a</sup>	●●●●●●●

\*1: After 2 days in 37°C water, and (SD). Super characters with different letters indicate a statistically significant difference for each test group (p<0.05).

\*2: ○ Adhesive failure between resin and glass.  
● Cohesive fracture of resin.

が分かる。また、サーマルサイクル 2,000 回後の接着強さと破断面の状態を Table 4 に示す。熱負荷により接着材の重合が進み、接着強さは増加する。水を 30wt% 添加したときの接着強さは、約 11MPa とあまり高くないが、被着体であるガラスがすべて破壊し、レジンがガラスに強く接着していることが分かる。このようにアルコキシ系のシラン処理には、加水分解および縮合反応を促進する触媒だけでなく、処理時に水が適度に存在しないと効果的処理が行えないことが分かる。

Table 3 Tensile bond strength of the resin to glass plates treated with 3-MPS under the existence of water.

Water (wt%)	Strength*2 (MPa)	Fracture mode*3
0*1	16.2 (5.5) <sup>ab</sup>	○○○○○○○
10	20.2 (3.5) <sup>a</sup>	●●●●●●●
20	19.7 (5.6) <sup>ab</sup>	●●●●●●●
30	19.9 (3.3) <sup>ab</sup>	●●●●●△
40	18.3 (2.6) <sup>ab</sup>	●●△△△△
50	15.2 (4.4) <sup>b</sup>	●●△△△△

\*1: Temperature and humidity in the adhesion; at 23°C, 23%.

\*2: After 2 days in 37°C water and (SD). Super characters with different letters indicate a statistically significant difference for each test group (p<0.05).

\*3: ○ Adhesive failure between resin and glass.  
● Cohesive failure of resin.  
△ Mixed failure of cohesive failure resin and adhesive failure between glass and resin.

Table 4 Tensile bond strength of the resin to glass plates treated with 3-MPS under the existence of the water.

Water (wt%)	Strength*2 (MPa)	Fracture mode*3
0*1	25.1 (5.2) <sup>a</sup>	●●●●●●●
10	26.8 (5.5) <sup>a</sup>	★ ★ ★ ● ● ●
20	18.7 (5.3) <sup>b</sup>	★ ★ ★ ★ ● △
30	10.8 (2.6) <sup>c</sup>	★ ★ ★ ★ ★ ★
40	11.1 (6.5) <sup>c</sup>	★ ★ ★ △ △ △
50	8.3 (2.7) <sup>d</sup>	★ ★ △ △ △ △

\*1: Temperature and humidity in the adhesion; @23°C, 23%.

\*2: After thermal 2,000 times and (SD). Super characters with different letters indicate a statistically significant difference for each test group (p<0.05).

\*3: ★ Cohesive failure of glass.  
● Cohesive failure of resin.  
△ Mixed failure of cohesive failure resin and adhesive failure between glass and resin.

2. シラン処理溶液中への多官能性モノマーの効果

シラン処理溶液に多官能性モノマーを少量添加し、接着材の重合反応後、処理層中に架橋構造を形成させ、処理層の強化を計った。Table 5 に多官能性モノマーの EGDMA、TEGDMA、そして TMPT を添加した処理剤におけるレジン接着強さと破断面の状態を示す。各試料において、接着強さに大きな差は認められないが、EGDMA や TMPT は、サーマルサイクル 10,000 回後においても接着材レジンの凝集破壊が多く認められたのに対し、TEGDMA はレジンとガラスの界面破壊とレジンの凝集破壊の混合破壊が主であった。三種のモノマーのうち、トリエチレングリコール鎖をもつ TEGDMA の親水性が最も大きいので、他のモノマーに比べ、界面破壊が多く認められたと考えられる。処理剤中への架橋性モノマー EGDMA や TMPT 添加は、接着耐久性に効果があると思われる。

3. シラン処理剤中へのシロキサン架橋化合物の添加効果

架橋反応により処理層の機械的強度を高めるもう一つの方法として、シランのアルコキシ基の加水分解に続く縮合反応により形成されるシロキサン結合の架橋密度の増加がある。すなわち、3-MPS と同様のアルコキシ基をもつメチルトリメトキシシラン ( $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) およびテトラメトキシシラン ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) とを処理溶液に 10wt% 添加した。2 つのシランは三および四官能性のシランであり、加水分解に続く縮合反応により、シリカのような三次元網目状のシロキサン結合を形成する。本実験では反応を十分に進ませるために、各処理溶液でガラス面を処理後、30 分から 14 日間大気中に放置後、接着材レジンで金属棒を接着した。Table 6 にサーマルサイクル 2,000 回後におけるガラス面に対するレジンの接着強さと破断面の状態を示す。3-MPS で

Table 5 Tensile bond strength of the resin to glass plates treated with 3-MPS containing polyfunctional monomers.

Treatment agent	Monomer (wt%)	Strength*2 (MPa)	Fracture mode*3
3-MPS	0*1	15.9 (2.7) <sup>a</sup>	★●△△△△
3-MPS+EGDMA	1	15.9 (4.9) <sup>a</sup>	●●●●●△
	2	16.3 (3.9) <sup>a</sup>	●●●●●△
	5	17.5 (3.6) <sup>a</sup>	●●●●△△
	10	17.5 (3.2) <sup>a</sup>	●●●●△△
3-MPS+TEGDMA	5	11.3 (1.7) <sup>b</sup>	△△△△△△
	10	17.0 (5.9) <sup>a</sup>	●△△△△△
3-MPS+TMPT	5	13.2 (5.3) <sup>a</sup>	●●●●●△
	10	15.1 (2.8) <sup>a</sup>	●●△△△△

\*1: Temperature and humidity in the adhesion; @23°C, 27%.  
\*2: After thermal 10,000 times and (SD).  
Super characters with different letters indicate a statistically significant difference for each test group (p<0.05).  
\*3:★ Cohesive failure of glass.  
● Cohesive failure of resin.  
△ Mixed failure of cohesive failure resin and adhesive failure between glass and resin.

Table 6 Tensile bond strength of the resin to glass plates treated with 3-MPS containing the silane,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  and  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

Standing time after treatment	Silane mixture*1		
	3-MPS	3-MPS + $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	3-MPS + $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
30 min	25.0 (4.7) <sup>ab*2</sup>	21.3 (4.9) <sup>abc</sup>	26.0 (5.1) <sup>a</sup>
3 days	20.1 (5.0) <sup>bcd</sup>	21.6 (6.4) <sup>abc</sup>	21.2 (3.5) <sup>bc</sup>
7 days	13.2 (5.5) <sup>de</sup>	21.8 (5.7) <sup>ab</sup>	21.6 (5.7) <sup>abc</sup>
14 days	2.0 (2.6) <sup>f</sup>	16.1 (1.8) <sup>de</sup>	16.4 (1.9) <sup>cde</sup>

\*1: 2wt% Silane mixture ethanol solution, 3-MPS/Silane = 9/1 wt ratio.  
\*2: Strength after thermal 2,000 times and MPa (SD).  
Mean values with the same superscript letters were not significantly different in each test group (p>0.05).

は放置時間と共に強度が減少する。一方、2つのシランを添加した処理溶液では7日間放置後も接着強さはほとんど減少しない。この差を明確に説明することはできないが、3-MPSのアルコキシ基の反応性は低いこと、また3-MPSは一部親水性の基をもつため、吸水によりガラス表面と処理剤のシロキサン結合が加水分解されたことなどにより、強度が低下したと考えられる。一方、2つの架橋性シランを添加した場合、3-MPSと加えたシランとによりシロキサン結合からなる三次元網目構造を形成し、処理層の耐水性の向上により、接着強さが低下しなかったと考えられる。さらにサーマルサイクルの回数を増し検討すべきであろう。

4. 加水分解促進塩基性触媒のNH4OHの効果

加水分解反応促進触媒として、酢酸ならびにアンモニア水を加えた処理剤で処理したガラス面に対す

るレジン接着強さを Table 7 に示す。酢酸ならびにアンモニア水のいずれの濃度においても、接着強さに有意差は認められなかった。触媒としては、酸および塩基のどちらでも良いことが分かる。大橋らは、酢酸の代わりにリン酸を触媒として使用し、酢酸より処理効果が大きいことを報告した<sup>8)</sup>。弱酸の酢酸に比べ、強酸であるリン酸の方が加水分解反応の触媒として効果が高いようだ。ただし、リン酸は不揮発性の酸であるから、処理後、揮発せずに処理層中に残る。酸は、モノマーやレジンのエステル結合を加水分解するとの報告があることから<sup>9)</sup>、処理層中に残存することは好ましくなくと思われる。さらに長期の耐久性の検討が必要であろう。

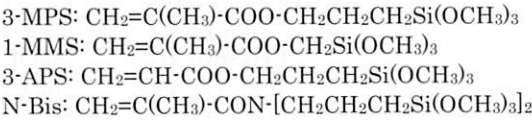
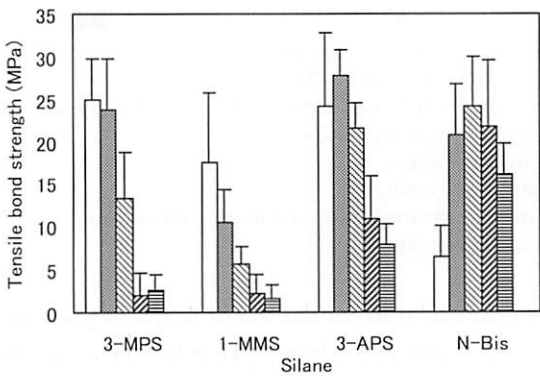
5. 種々の有機官能基をもつシランの処理効果

3-MPSの有機官能基を変え処理効果を検討した結果を Fig. 3 に示す。3-MPS および 1-MMS の強

Table 7 Tensile bond strength of the resin to the glass plates treated with 3-MPS containing NH4OH.

Immersion condition	Acetic acid	Concentration of NH4OH			
		1M	3M	6M	Conc
2 days*1	24.7 (6.0)*3	22.7 (5.3)	24.0 (4.5)	25.7 (3.1)	27.8 (6.3)
2,000 times*2	24.0 (4.0)	23.6 (2.6)	26.3 (4.0)	28.9 (3.1)	26.2 (7.4)

\*1: In water at 37°C.  
\*2: Number of thermal cycles.  
\*3: Strength: MPa (SD).  
There was no significantly different for each test group (p>0.05).



After the treatment, the specimens were permitted to stand for  
□ 30 min, ■ 1 day, ▨ 7 days, ▩ 14 days, ▪ 21 days.

Fig.3 Tensile bond strength of the resin to glass plates treated with the silane having various organic functional group.

度は、放置時間の延長と共に減少した。3-MPS の強度の低下は、3-MPS および 1-MMS に比べ小さい。これら 3 種のシランは、同様な直鎖状の有機官能基をもち、縮合反応後、放置時間と共に大気中の水によりシロキサン結合が加水分解したこと、あるいは有機官能基どうしが凝集配列し<sup>10)</sup>、接着材モノマーの浸透を妨げたことにより、減少したと考えられる。一方、N-Bis はその分子構造を見ても分かるように加水分解性トリアルコキシ基を 2 つもつため、縮合反応により形成される処理層の構造は、分子レベルで考えた場合、複雑な三次元構造を形成し、処理層の表面は凹凸をもち、接着材モノマーの浸透を容易にしたため、強度の低下が少なかったと考えられる。

## 6. 処理層の構造は？

ガラス板を酢酸触媒下 3-MPS 処理し、室温で放置し経日的にレジンに対する接着強さを測定した (Fig.4)。レジンの接着強さは、放置時間と共に直線的に減少し、14 日後ほぼゼロとなった。すなわち、カップリング剤の処理効果がなくなったのは何故だろうか。処理後、3-MPS は加水分解に続く縮合反応により、ガラス表面のシラノールおよび 3-MPS 自体のシラノールと縮合しシロキサン多分子層を形

成する。初期の多分子層は、3-MPS の縮合が不完全で 1～10 量体となり密に凝集することなく、処理層へのレジンモノマーの浸透を容易にする。一方、処理後の時間経過と共に分子間の水素結合、ファンデル・ワールス力や疎水性結合により、分子どうしが強く凝集し、処理層へのレジンモノマーの浸透を妨げ、さらに縮合が進んだ処理層中では約 8 量体の籠状オリゴマーの形成が増し、このオリゴマーは分子の外側にメタクリロキシ基をもち、シラノール基はほとんど持たず、存在しても分子の内側となるため、ガラス表面と反応した 3-MPS との結合は得られないため、長く放置した処理層では、カップリング剤の効果が低下すると考えられる。しかし、著者らはこの処理層の経時的構造変化を解析することにより、効果的な処理法、すなわち良好なレジンとの接着が得られると考えている。解析法としては、処理後、経日の異なる各処理面を溶媒抽出し、抽出量と抽出された分子の分子量を質量分析により測定し、処理層の構造を推察する。あるいは Tempo を結合したシランカップリング剤を 3-MPS 処理時に添加し、経日的に処理層の分子の運動性の変化（凝集状態）を ESR により解析することなどがあげられる。

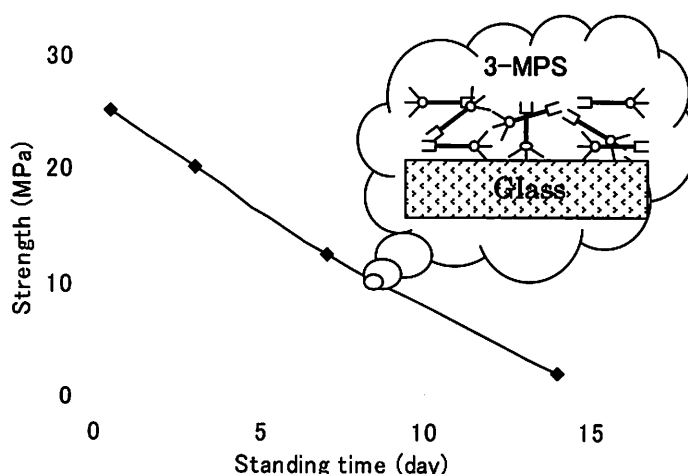


Fig.4 Tensile bond strength of the resin to the glass treated with 3-MPS followed by permitted to stand.

## 文 献

- 1) 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, 679-684, 1988.
- 2) 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, 7, 729-735, 1988.
- 3) 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, 1961.
- 4) 新井浩一, 八木恭司, 坂本 功, 浅田真琴, 橋本弘一: 市販コンボジットレジンフィラーの表面処理状態について, 歯科材料・器械, 30, 22-28, 1973.
- 5) Clark, H. A. and Plueddeman, E.P.: Bonding of silane coupling agents in glass reinforced plastics, Modern plastics, 40, 133-138, 1963.
- 6) Krolikowski, W. and Czoch, Z.: Einfluder adhesion zeischen glasfaser und Harzsowie von wassen auf das eingenschaftsbild glasfaserverstarkter up-harze, Kunststoffe, 71, 442-448, 1981.
- 7) 倉田茂昭, 山崎 升: 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 - 処理層および接着破断面の分析 -, 歯科材料・器械, 12, 352-357, 1993.
- 8) 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, 日本歯科保存学雑誌, 52, 161-167, 2009.
- 9) 藤田 光, 岩井仁寿, 岡田珠美, 鈴木英明, 西山典宏, 池見宅司: ワンステップボンディング材の劣化について, 日本歯科保存学雑誌, 53(6), 611-618, 2010.
- 10) Yshino, N.: Atomic force microscopy of glass surface modified with silane coupling agent containing fluorocarbon chain, Chem Lett, 735-736, 1994.