

論文内容の要旨

複合材料とは、物理的にも化学的にも異なる2種以上の素材を複合して、何らかの有効な機能を生み出した材料である。有機/無機複合材料は、プラスチックと無機充填材を組み合わせたもので、例えば航空機の部品や船舶のボディーの強化と軽量化のために使用される繊維強化プラスチック（FRP）、シリカ微粒子を添加することで耐磨耗性を向上させたタイヤ、バインダーに金属粒子を分散させた基板用の導電性ペースト、虫歯や事故などによって損傷を受けた歯を修復する際に使用する歯科補綴材料などに代表されるように、工業用分野、電子材料分野および医療用分野で幅広く応用されており、様々な高度なニーズに対応して発展してきている。

複合材料における無機粒子（以降、無機フィラーと称する）充填の欠点として、成型品の透明性、柔軟性、耐衝撃性の低下などが挙げられる。これらの低下には無機フィラーの分散性や粒子径が影響することが知られているが、無機フィラーの表面形状や表面処理条件の影響についての研究は十分ではない。また、複合材料の耐衝撃性に関しては多くの研究がなされているが、繰り返し衝撃による疲労が考慮された耐衝撃疲労性についての研究は少ない。そこで本研究では、無機フィラーとプラスチック複合材料の構造制御という観点から「表面の機能設計」に注目し、無機フィラーならびに金属（チタンなど）の表面状態が有機/無機複合材料の強度に及ぼす影響と、シランカップリング処理が強度に与える効果について検討した。また、新しい耐衝撃疲労試験方法を開発し、これを応用することにより、優れた性能を持つ新規歯科用複合材料（以降、歯科用複合レジンと称する）の開発を行った。本論文はこれらをまとめたものであり6章から成る。

第1章「緒言」では、歯科用複合レジンの現状や従来研究の概略と本研究の位置づけを述べた。

第2章「歯科用複合レジンの高透明化と強度向上の検討」では、歯科材料に求められる要件である強度と透明性が共に優れた歯科用複合レジンを開発するため、無機フィラーの表面状態について検討した結果を述べた。

歯科治療において歯科用複合レジンには、金属材料に見られるような金属アレルギーの問題や激しい価格変動がなく、光重合で容易に硬化でき、歯冠形態を造形する上での作業性にも優れているため、金属材料やセラミックス材料の代替として幅広い症例で使用されるようになってきている。このような歯科用複合レジンでは、強度の向上や口腔内の水分による劣化抑制のために、シランカップリング剤で表面処理したガラス微粉末などの無機フィラーを多官能性メタクリレートに混合して使用する。強度を向上させるためには、無機フィラーの高充填化、マトリックスとフィラーの接合の強固化、モノマーの二重結合の高反応率化などが必要となるが、無機フィラーの粒子径や形状および充填率がレジンの強度へ与える影響についての検討は少ない。

近年、歯の審美性に対する要求が高まっており、天然歯の機能だけでなく質感（色調、透明性）を再現できる材料が求められている。天然歯では、表面層のエナメル質はほぼ無色で透明性が高く1 mmの厚さで約70%の光を透過し、内側の象牙質は乳白色の半透明で1 mmの厚さでの透過率は30%以下である。このような天然歯の質感を再現するためには種々の透過率や色調の歯科用複合レジンが必要であるため、着色前のレジンにはできるだけ無色透明であることが求められる。一般に、歯科用複合レジンに使用されるマトリックス部分のモノマーは光硬化してポリマーになると、重合収縮によって密度増加を伴い、屈折率の増加が起こる。このため、硬化前後でマトリックスとフィラーとの屈折率差が変化することで、フィラーとの界面での光散乱量が変わり、結果として透明性の変化が起こる。従来品は、フィラーの屈折率を硬化後のポリマーに合わせている。このため、硬化前は透明性が低く濁った状態でありながら硬化後に透過率が10%以上高くなることから、硬化後に透明性が増した状態を想像しながら造形することになる。もし、硬化前後の透明性変化が小さければ、天然歯の透明性をより正確に再現することが容易になる。このような高審美性レジンを得るためには、透明性が高く、硬化前後での透明性の変化が小さくなければならない。レジンの透明性に最も影響する要因は、無機フィラーとマトリックスの屈折率

差であり、フィラー粒子径の光散乱への影響も考慮すべき因子である。他方、無機フィラーは、強度と透明性の発現以外にも大きな役割を果たす。X線造影性は、歯科用複合レジンで治療後の予後検診で虫歯の進行がないことの確認に必要であり、このためにX線造影性のあるジルコニア、バリウムなどを無機フィラー成分として加える。

そこで、無機フィラーに関するこれらの知見に基づき、ゾルーゲル法で合成した SiO_2 、 Al_2O_3 および ZrO_2 を成分とする無機凝集フィラーを使用し、フィラーの増量ではなくフィラーの表面状態の最適化による強度向上を目的として、焼成温度を変えて表面積の異なるフィラー粒子を作製した。これらをシランカップリング剤で処理後、光重合性モノマーとの混合物を光重合し、複合材料を創製してそれらの強度を評価した。さらに、硬化前後のマトリックスと無機フィラーの屈折率差および粒子径に注目し、高透過性付与の概念の確立と実証を試みた。

その結果、硬化前後における透過率変化の抑制には、硬化前後のマトリックスと無機フィラーの屈折率差の最小化に加えて、無機フィラーの一次粒子径の制御が極めて重要であることを明らかにした。また、無機フィラーの充填によるレジンの高強度化のためには、凝集フィラーの焼成温度を調整(1100℃)することによって一次粒子径を最適化し(120 nm)、無機フィラー表面の凹凸によるアンカー効果を強めることが有効であることが分かった。さらに、レジンに残存する二重結合の反応率を高めるため光硬化後に加熱硬化を行うことで、硬化前後ともに透過率が高く、レジンの基本的要件である曲げ強さを約250 MPaまで高めることができ、既存品よりも高強度(従来品は最大で約220 MPa)な試作歯科用複合レジンを開発することができた。

第3章「新しい衝撃疲労試験法の確立と歯科用複合レジン開発への応用」では、材料の新しい強度評価方法の確立と得た知見の新規材料開発への応用と検証について述べた。

臼歯部の補修で使用される歯科用複合レジンについては、咀嚼時に繰り返し衝撃荷重が加わることで材料が破折することがあり、複合レジンには、衝撃疲労に対する高い耐久性が求められている。しかし、これまで複合レジンの耐衝撃疲労性を向上させるための検討はほとんどされていない。従来の歯科用複合レジンでは、口腔内の咬合圧や水分による劣化抑制のために、モノマーにシランカップリング処理した無機フィラーを多量に充填しており、この無機フィラー量の増加に伴い強度は向上するが、柔軟性(靱性)は低下し、脆く破折しやすくなると言われている。しかし、無機フィラーの充填量と耐衝撃疲労性についての知見はほとんどない。これは、これまで検討されてきた耐衝撃疲労の評価方法が煩雑であり、試験に長時間を要するためと考えられる。そこでまず、簡易的に耐衝撃疲労強度が評価出来る試験法を考案した。この方法を用い市販品について評価したところ、これまで歯科材料の強度の指標として一般的に用いられている曲げ強さは、耐衝撃疲労強度と相関が無いことが分かった。一方、材料の粘り強さ(靱性)の指標とされている破断エネルギーについては、数値が大きくなるに従い、耐衝撃疲労強度が高くなる傾向があった。

市販複合レジンでは、無機フィラー充填率が約70 wt%のレジンが最も高く、70 wt%以下もしくは以上になると急激に低下した。次に、さらに詳細に耐衝撃疲労強度に影響を及ぼす要因を明らかにするため、 $2.1\mu\text{m}$ の球形シリカフィラーを用い、フィラーの充填率(0~80 wt%)が耐衝撃疲労強度に及ぼす影響を調べた。その結果、フィラー充填率は、65 wt%で耐衝撃疲労強度が最も高くなり、フィラー充填率がそれよりも少なくなってもそれ以上に多くなっても低下した。一方、曲げ強さはフィラー充填率に従い増加し、破断エネルギーは反比例した。フィラーが少なくなると耐衝撃疲労強度が低下した原因は、荷重に対しての変位量が大きくなるため疲労が蓄積されやすくなり、反対にフィラーが多いとフィラー自体の脆性が影響したものと考えられる。曲げ強さは、複合レジンの性能としてISO規格でも求められている重要な指標であるため、フィラー充填率以外に、曲げ強さを高めるための検討として、フィラー形状(凝集、不定形、球形)が曲げ強さに及ぼす影響を調べた。その結果、曲げ強さは、凝集>不定形>球形の順であり、フィラーの比表面積が大きくなるに従い、高くなる傾向がみられた。ここまでの結果を基に、増強効果に優れた凝集形状のフィラーを適度な充填率(70、76.5 wt%)に調整した試作レジンを作成した。これらのレジンでは、市販されている歯科用複合レジンよりも最も高い耐衝撃疲労強度を示す

複合レジンであることが分かった。また、試作品においても耐疲労衝撃強度は、破断エネルギーが大きくなるに従い高くなる傾向が確認された。即ち、曲げ強さと破断エネルギーの両方のバランスを考慮した材料設計に基づきフィラー充填率と形状の最適化によって、衝撃疲労強度の向上につながることを示した。

第4章「複合レジンとチタンの引張強さにおよぼすシランカップリング剤のプライマー効果」では、チタンの表面処理方法および表面酸化膜が複合化時の接着強度に及ぼす影響について検討した。

近年、デンタルインプラント治療では、生体適合性に優れたチタンが用いられている。チタンと複合レジンとの接着には、有効なプライマーが求められている。無機フィラーの表面処理で一般的なシランカップリング剤を金属用のプライマーとして使用した例はほとんどない。そこで、チタンなどの非貴金属表面に酸化膜が存在することに着目し、その酸化膜とシランカップリング剤との間での結合生成を検討した。その結果、シランカップリング剤をプライマーして使用することで、チタンと歯科用複合レジンとを強力に接着できることを見出した。また、引張り接着強さは、サンドブラスト処理を行うことで、約2倍に向上した。サンドブラストにより表面積を増したことにより非貴金属であるチタンの表面酸化物膜に含まれるOH基が大きく増加し、それらがシランカップリング剤と反応してSi-O-Ti およびSi-O-Si 結合を形成した結果接着強さが増したと考えられた。サンドブラスト後にシランカップリング剤を用いる方法を用いると、表面酸化膜が多いコバルトクロム合金およびニッケルクロム合金のオペークとの接着強さは高くなるが、酸化物層がほとんど存在しない金合金ではシランカップリング剤で表面処理を行っても接着強度は著しく低く、これらのことからシランカップリング剤が表面酸化膜と結合していることが明らかとなった。

第5章「本研究成果の実用複合レジンおよびプライマーへの応用」では、製品化への応用について述べた。

無機フィラーの一次粒子径と表面形状の最適化によりシランカップリング剤による表面処理の効果を高め、さらに高透明化と耐衝撃疲労強度にも配慮した材料設計を行った結果、既存製品よりも遙かに優れた性能を有する新規歯科用複合レジンを開発することに成功した。また、金属の表面処理方法および表面酸化膜について検討することで、これまで金属用として使用されていなかったシランカップリング剤を応用した接着強度と耐久性に優れた金属用プライマーの開発にも成功した。

第6章「総括」は、第2章から第5章までの研究内容の全体を総括としてまとめたものである。

表面状態を最適に設計した無機フィラーならびに表面酸化物膜の存在する金属にシランカップリング剤処理を行うことで、樹脂との強固な複合化が実現し、高性能な新規有機/無機複合材料が得られることを明らかにした。また、新しい耐衝撃疲労試験法を開発することで、これまで評価が困難であった耐衝撃疲労強度を簡易的に行うことができるようになり、材料開発において有効な知見を得ることができた。

今後の課題としては、本研究によって得られた新規材料は、従来の有機/無機複合材料と比べると最も高強度であるが、他の歯科材料（金属、セラミックス材料）と比べると強度的にはまだ劣るため、口腔内での使用の範囲が限定される。しかし、近年の貴金属の高騰や金属アレルギーや審美性の問題により、金属代替材料が求められており、ジルコニアなどのセラミックスの使用が増えている。しかし、ジルコニアは硬すぎて口腔内での加工が困難であったり、天然歯を摩耗するリスクもあり、強度、審美性、加工性、材料コスト、安全性などを高い次元で達成できる材料として、有機/無機複合材料のさらなる発展が求められている。本研究によって得られた表面設計の知見と試験方法を応用し、高機能性の新規無機フィラーや新規モノマーの探索および表面設計により金属やセラミックスに匹敵する高強度の新規無機/有機複合材料の開発が期待される。

本研究の成果として、下記の特許を取得し、製品を上市した。

特許：①特願 2012-027147、シラン含有組成物、「前記組成物を用いた接着方法および前記方法で接着した補綴物」、出願済（24年2月10日）

②特願 2013-150093、「歯科用接着性組成物、表面処理剤および歯科用レジン」、出願済（25年7月19日）

- 製品：①21年10月発売、ハイブリッド型歯冠用硬質レジン「ツイニー」
②22年11月発売、ハイブリッド型歯冠用硬質レジン「ツイニーフロー」
③24年 3月発売、歯科用非金属接着材料「プライマーペースト」
④26年 2月発売予定、歯科用金属接着材料「マルチプライマー」