

平成 25 年度学位論文

効果的な表面設計による新規有機/無機複合材料の開発

Development of new organic/inorganic composite materials
by effective surface design

高知工科大学 大学院
工学研究科基盤工学専攻 博士後期課程
基盤工学コース
学籍番号 1146002
加藤 喬大
Takahiro Kato

目 次

第1章 緒言	1
1-1. 有機/無機複合材料の現状	1
1-2. 歯科用有機/無機材料の特徴.....	1
1-2-1. 歯科用複合レジンの構造	2
1-2-2. フィラーの表面設計	3
1-2-3. 複合レジンの物理的性質	4
1-3. 複合レジンに関する従来研究	4
1-4. 研究の目的と本論文の構成	14
参考文献	16
第2章 歯科用複合レジンの高透明化と強度向上.....	17
2-1. 諸言	17
2-2. 実験方法	19
2-2-1. 試料作製方法	19
2-2-2. 測定方法	21
2-3. 結果と考察	22
2-3-1. マトリックス	22
2-3-2. フィラー	23
2-3-3. マトリックの透過率	27
2-3-4. 複合レジンの透過率	32
2-3-4-1. フィラー焼成温度の効果	32
2-3-4-2. 一次粒子径の影響	32
2-3-4-3. 焼成温度と屈折率の関係	33
2-3-4-4. 焼成温度ごとのレジン表面の SEM 像.....	35

2-3-5. 試作レジンの高強度化	37
2-3-5-1. フィラーの焼成温度とアンカー効果	37
2-3-5-2. レジンの硬化条件	38
2-4. 結論	40
参考文献	41
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.....	43
3-1. 諸言	43
3-2. 実験方法	44
3-2-1. 試料作製方法	44
3-2-2. 測定条件	46
3-3. 結果と考察	49
3-3-1. 新しい衝撃疲労強度の評価方法	49
3-3-2. 試験時間を短縮した試験方法	53
3-3-3. 新規歯科用複合レジンの試作	55
3-3-3-1. フィラー充填充填率	55
3-3-3-2. フィラー形状が強度に及ぼす影響.....	60
3-3-3-3. シランカップリング処理条件の強度に及ぼす影響.....	62
3-3-3-4. 試作レジンと市販レジンの比較.....	65
3-4. 結論	69
参考文献	70
第4章 複合レジンとチタンの接着強さに及ぼすシランカップリング剤の効果....	72
4-1. 諸言	72
4-2. 実験方法	75
4-2-1. 試料作製方法	76
4-2-2. 測定条件	77
4-3. 結果と考察	78

4-3-1.	シランカップリングとチタン表面粗さの効果	78
4-3-2.	メタクリロイルオキシトリメトキシシラン以外のシランカップリング剤	84
4-3-3.	サーマルサイクルにおける接着耐久性.....	84
4-3-4.	乾燥時間と加熱温度の影響	85
4-3-5.	サンドブラスト処理時にチタン表面に残留するアルミナの影響.....	85
4-3-6.	コバルトクロム合金, ニッケルクロム合金および金銀パラジウム合金への効果.....	86
4-4.	結論	87
	参考文献	88
第5章 研究成果の実用化		90
5-1.	諸言	90
5-2.	実験方法	90
5-2-1.	試料作製方法	90
5-2-2.	測定条件	91
5-3.	結果と考察	91
5-3-1.	開発品の性能	91
5-3-2.	試作および市販複合レジンの物性.....	93
5-3-3.	試作プライマーおよび試作接着性歯科用複合レジン.....	97
5-3-4.	他材質との性能比較.....	98
5-4.	結論	100
	参考文献	100
第6章 総括		101
	研究実績	105
	謝辞	110

第1章 緒言

1-1. 有機/無機複合材料の現状

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することで、個別の成分では発揮できなかった何らかの有効な機能を示すことのできる材料である。有機/無機複合材料の多くは、プラスチックと無機充填材（フィラー）を組み合わせたものであり、たと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金属に代わり使用される繊維強化プラスチック（FRP）、カーボンブラックを添加することで耐摩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の修復に使用する歯科補綴材料などがある。これらは、力学材料、電子材料および医療などの分野で幅広く応用されており、様々な高度な要求に対応して発展してきている。

複合材料は、複数の材料を組み合わせることにより特有の性能を発揮できるが、重要ことは、複合した材料の長所だけでなく短所をもつことにもなる。また、2種類以上の性質の異なる材料から構成されているため、分離や不均質化による問題が生じることも十分認識すべきことである。複合材料は、これらの問題を解決しながら、性能の向上を図らなければならない。高分子材料においても「複合化」は最も大きな技術的なテーマの一つであり、複合化技術の領域は幅広い。たとえば、ガラス繊維強化プラスチックのような巨視的な複合化だけでなく、ナノフィラーを用いるナノハイブリッド技術は素材間の化学的および機械的な結合も影響するために微視的な複合化も必要である。また、各分野からの要求の高度化に伴い、さらに新たな領域を開拓することが期待されている。このように複合化技術は多くの因子に影響される非常に複雑な分野ではあるが、共通することは、異種の材質が接触する表面（界面）が存在することであり、この界面の結合が複合材料の性能に大きく影響を及ぼすことである。

1-2. 歯科用有機/無機複合材料の特徴

複合材料は種類によっていろいろな名称で呼ばれ分類されるが、形態は大きく分けると以下の2つのタイプに分類される。

A. 粒子強化複合材料：粒子（フィラー）とマトリックスで構成

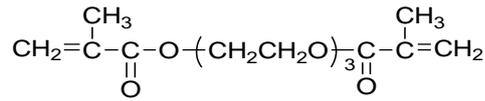
B. 繊維強化複合材料：繊維（ファイバー）とマトリックスで構成

これらの粒子あるいは繊維状の強化材を固定する役割の材料をマトリックスと呼び、強化材との相性や用途などからいろいろな材料が用いられる。この強化材（フィラー、ファイバー）とマトリックスの界面の力学的および化学的特性が複合材料の強度や靱性ならびに耐疲労性などの最終的な性能を左右するため、界面を制御することが複合材料設計で重要な技術となっている。

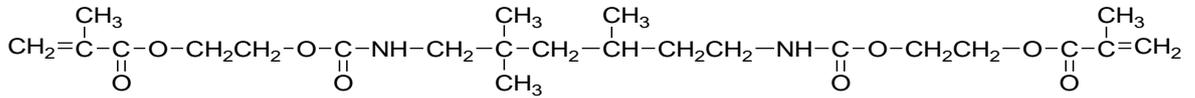
1-2-1. 歯科用複合レジン構造

歯科材料の分野において有機/無機複合レジン材料（以降、複合レジン）は、性能の向上とともに幅広く使用されるようになってきている。

歯科用の複合材料には、強化材としては粒子と繊維のどちらの形状も使用されているが、以下のように用途が使い分けられている。繊維強化型の複合材料は、おもにフレーム用素材として歯の内部で使用されており歯冠の表面では使用されないため、強度以外の要求はそれほど高くない。このため、現在すでに開発されている材料でも使用に十分な性能が得られている。しかし、粒子強化型の複合材料は、歯冠表面で使用されるため、歯科補綴材料として求められる種々の強度向上、天然歯と同等の透明性の実現が望まれている。そこで本研究では、技術課題の多い歯科用粒子強化型の複合レジンについて検討した。粒子強化型の複合レジンには、Figure 1-1 に示す多官能性のメタクリル酸エステル系モノマーを主成分とし、光開始剤（カンファーキノンなど）や促進剤（第3級アミン、たとえばメタクリル酸 *N,N*-ジメチルアミノエチルなど）を少量加えたマトリックスを用い、サブミクロンから数ミクロンのシリカ系フィラー、ナノサイズのコロイダルシリカなどが充填した前駆材料を調製し、可視光を照射することによって硬化させて複合材料を作成する¹⁾。また、あらかじめナノフィラーを樹脂に充填して重合硬化させた複合樹脂を粉砕した有機複合フィラーなど、さまざまな種類や形状ならびに粒子径のフィラーを組み合わせることで複合レジン性能や操作性が調整されている。Figure 1-2 に歯科用複合レジン構造の形態模式図を示すが、このように既存品に使用されているフィラーも多種多様である。

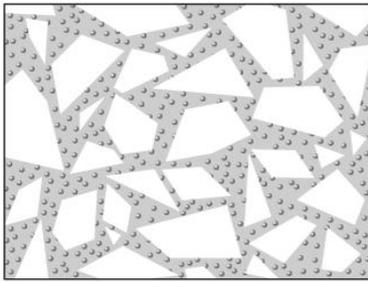


Triethyleneglycol Dimethacrylate (TEGDMA)

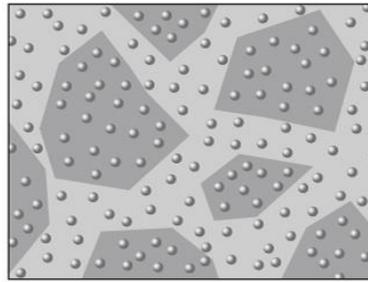


1,6-Bis[2-(methacryloyloxy)ethoxycarbonylamino]-2,4,4-trimethylhexane (UDMA)

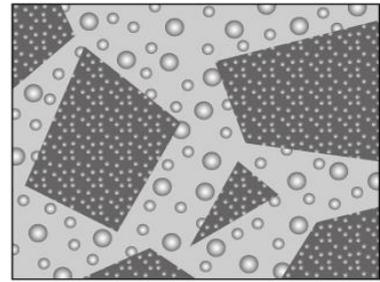
Figure 1-1. Structure of methacrylic acid ester monomer.



Inorganic filler particle diameter : 1 ~ 10 μm , Inorganic nanofiller particle diameter : 10 ~ 100 nm



Spherical inorganic filler particle diameter : 200 ~ 300 nm,
Organic composite filler including spherical inorganic filler of 200 ~ 300 nm of particle diameter : 20 ~ 30 μm

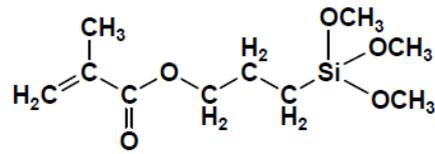


Spherical inorganic filler particle diameter : 0.5 ~ 1 μm ,
Organic composite filler including spherical inorganic filler of 10 ~ 30 nm of particle diameter : 10 ~ 50 μm

Figure 1-2. Schematic representation of dental composite resins.

1-2-2. フィラーの表面設計

このような無機フィラーの導入によって、複合材料の曲げ強さ、圧縮強さ、硬さ、耐摩耗性、低熱膨張性、低吸水性などを大幅に向上させることが可能である。しかし、これらの無機フィラーの表面はそのままでは樹脂と接着しないため、強度の向上が望めないだけでなく、吸水による劣化も起こる。そこで、一般的に無機フィラーは、表面に存在する OH 基と 3-メタクリロイルキシプロピルトリメトキシシラン (γ -MPTS, Figure 1-3) に代表されるようなシランカップリング剤の反応を利用した表面改質を施してから樹脂と複合化する^{1,2)}。



3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane (γ -MPTS)

Figure 1-3. Structure of silane coupling agent.

アルコール溶液中でシランカップリング剤の RO 基は、フィラー表面の OH 基に吸着、配位し、加水分解して OH 基になり、水素結合を介して脱水縮合しシロキサン結合 (Si-O-Si) を生成し、フィラー表面でシランカップリング剤同士の縮合により、フィラー表面にシロキサンの網目構造が形成される (Figure 1-4) ²⁾. 未処理では親水性のフィラーは、シランカップリング剤により有機官能基で覆われ親油性となるため、樹脂との濡れが改善する。その結果、フィラーの高充填が実現し、またマトリックスを形成するモノマーの重合時には共重合により化学結合することで、無機フィラーと樹脂とが強固に接着する。

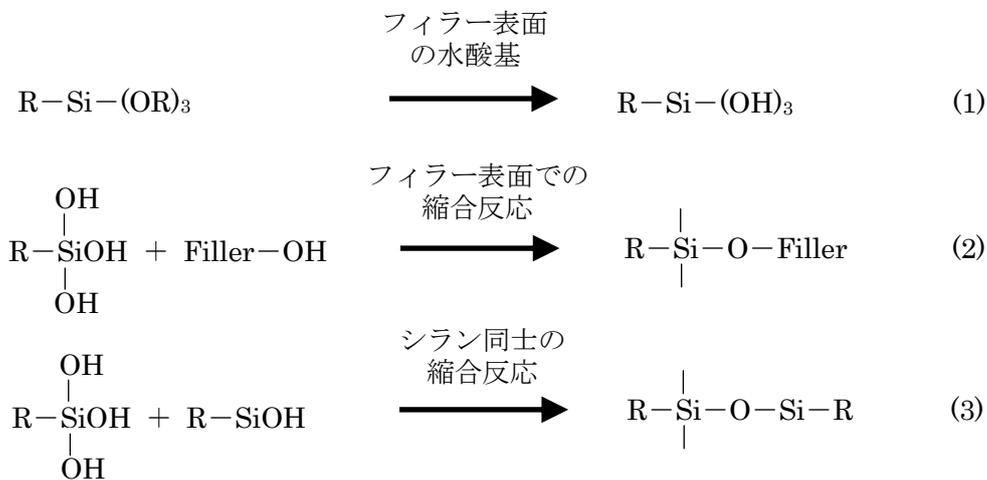


Figure 1-4. Schematic representation of a silane coupling treatment reaction with a filler surface.

1-2-3. 複合レジンの物理的性質

複合レジン¹⁾の基本的な機械的性質には、弾性率、伸び特性、靱性、硬さ、耐摩耗性、破壊強さ（引張り強さ、曲げ強さ、圧縮強さ、せん断強さ、衝撃強さ）などが挙げられる。また、物理的・化学的性質としては、熱膨張率、粘性、耐熱性、吸水性、溶解性、重合収縮率、光学特性などが評価されている。また、歯科用複合レジンでは、それらの基本的性能に加えて、表面を光沢が得られるまで研磨する際の研磨性、歯の形状に成形する際の造形性、色調、蛍光特性およびX線造影性などについての要求もある。

1-3. 複合レジンに関する従来研究

新規複合レジン²⁾の材料設計をする上で、これまでの複合レジンに関する技術の概要をまとめ、技術課題を整理する必要がある。ここでは、フィラーの表面処理以外に、歯科用複合レジン³⁾の性能（透明性、強度）に大きく影響を及ぼすことが知られているフィラーの屈折率、充填率、粒子径についての従来技術をまとめた。また、複合レジン⁴⁾の技術課題と本研究の位置付けを述べる。

(1) フィラーの屈折率

複合レジン⁵⁾の光学特性については、フィラーの粒子径や充填率が依存することが知られており^{3,4)}、またフィラーとマトリックスの屈折率の差が光の散乱に大きく影響することも報告されている⁵⁻⁷⁾。これらの研究の多くが、マトリックスの屈折率を変化させた検討がほとんどであるが、フィラーの屈折率を変化させた場合についての知見は極めて少ない。フィラーの屈折率を変化させる場合の複合レジン⁸⁾の透過率についての報告例では、フィラーとしてシリカ-ジルコニアの配合量を変えてゾルーゲル法を用いて合成した球形フィラーを用いている。フィラーの組成と屈折率を Table 1-1 を示し、Table 1-2 にはマトリックスの組成と硬化前後の屈折率を示す⁸⁾。

フィラーの屈折率を変えた複合レジン⁹⁾の透過率は、Figure 1-5 に示す通りフィラーの屈折率が硬化後のマトリックスの屈折率に一致すると最大となった。また、マトリックスにナノフィラーを添加したものでも、同じ傾向が確認されている。しかし、これらの研究は、硬化後のレジン¹⁰⁾の透過率についてのみ検討したものであり、重合前や重合途中の

透過率の変化については検討していない。重合後に透明性が高くても、重合前の透過率が低いと深部まで光が届かず重合が不十分になってしまう恐れがある。歯科用複合レジンは、未重合時のペースト状態で歯の形状を成型してから光硬化させるが、もし硬化前後で透明性が大きく変化してしまうと、成型中に硬化後の透明性や色調を予測できず、天然歯のもつ透明性や色調を正確に表現することが困難になるという問題が生じる。さらに、重合前や重合途中の複合レジンの透明性が低ければ、光がレジンの深部まで届かないため、重合度が低くなり、性能が十分に発揮できないことも懸念される。

このように、重合前や重合途中の透過性も光重合系の複合レジンにとっては、重要と考えられるため、第2章では光重合の前後でマトリックスの屈折率と透過率の関係を検討する。

Table 1-1. Compositions and refractive indices of spherical SiO₂-ZrO₂ fillers ⁸⁾

Compositon (wt%)		n_D^{25}
SiO ₂	ZrO ₂	
88	12	1.478
85	15	1.494
82	18	1.499
81	19	1.502
80	20	1.505
79	21	1.507
78	22	1.509
76	24	1.512
74	26	1.516
72	28	1.520
70	30	1.525

Table 1-2. Refractive indices of composites before and after cure ⁸⁾

Composition (wt%)			n_D^{25}	
UDMA	TEGDMA	Colloidal silica	Before cure	After cure
70	30	0	1.478	1.505
48	21	30	1.474	1.497

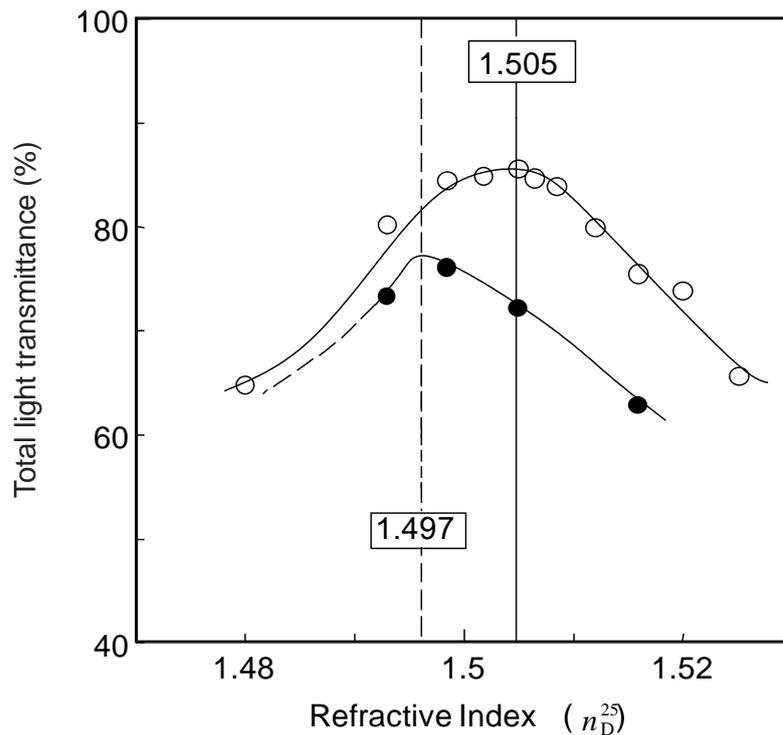


Figure 1-5. Relation between the refractive index of spherical fillers and the transmittances of the cured resin with spherical fillers (○) and the cured resin with spherical fillers and colloidal silica (10 nm) (●). The n_D^{25} values for UDMA/TEGDMA (70/30 wt/wt) mixture with colloidal silica (10 nm) and without colloidal silica are 1.497 and 1.505, respectively ⁸⁾.

(2) フィラー充填率

複合レジンにおいて、フィラーの充填率は性能に大きく影響を及ぼす因子であり、多くの知見が得られている。一般に充填率の増加に伴い、弾性率、圧縮強度、曲げ強度は増大する。しかし、反対に引っ張り強度、伸び、靱性、衝撃強度などの物性は低下する。これらのフィラー充填による物性の低下には、界面の接着力が大きく影響するといわれている¹⁾。たとえば引っ張り強度の変化については、さまざまな理論が提案されているが、代表的なものは Nielsen, Leidner らによって出された理論式であろう⁹⁾。

Nielsen の理論式に基づくフィラー系複合材料の破断伸び、引張強度と充填率ならびに界面接着力の関係性を Figure 1-6 および 1-7 に示し、さらに粒子径を考慮した実測値を Figure 1-8 および 1-9 に示す¹⁰⁾。Figure 1-6 に示した通り、フィラーの充填率が増えるに従い破断するまでの伸びは低下し、界面が接着している場合の方がこの傾向が大きい。

また、Figure 1-7 に示した引張り強度との関係では、界面に接着がない場合は伸びと同様に充填率に反比例して低下するが、界面に接着のある系ではフィラー充填率が 20 vol% 程度まではフィラーが増えるに従い低下するが、それ以上では一定もしくは増加する。この傾向は、実験的にも確認されており、界面接着がない場合は Figure 1-8 のように、フィラーの含有率に従い低下し、接着がある場合は Figure 1-9 に示したようにフィラーの粒子径ごとに若干変化するものの、一定の充填率で引張り強度が向上する。

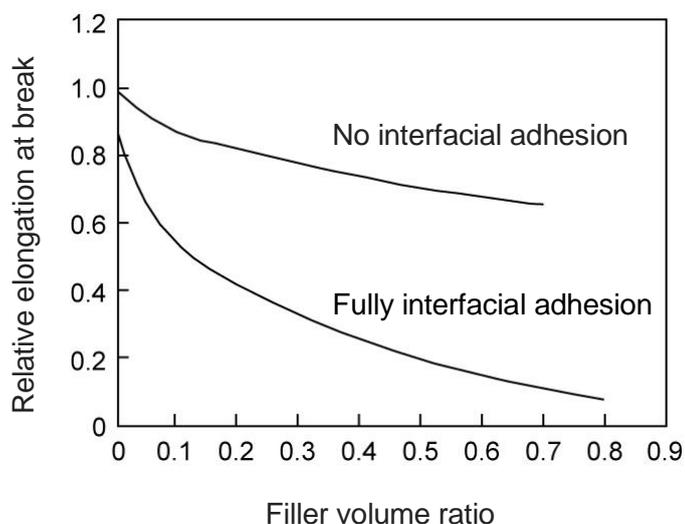


Figure 1-6. Theoretical relationship of filler volume ratio and break elongation at of the filler filled polymer⁹⁾.

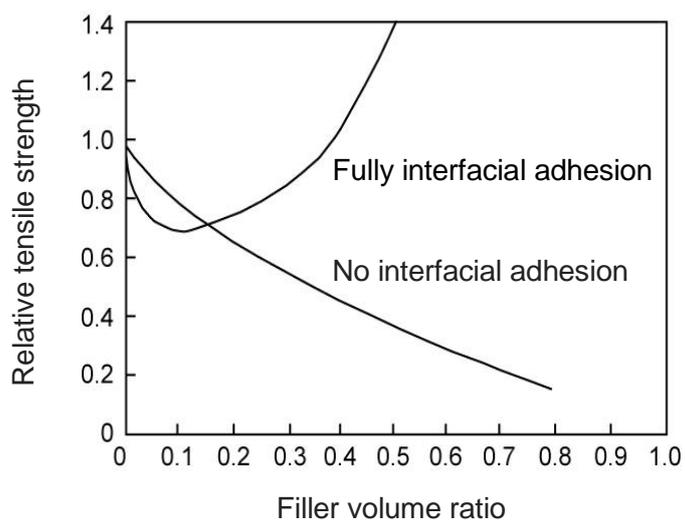


Figure 1-7. Theoretical relationship of filler volume ratio and tensile strength at of the filler filled polymer⁹⁾.

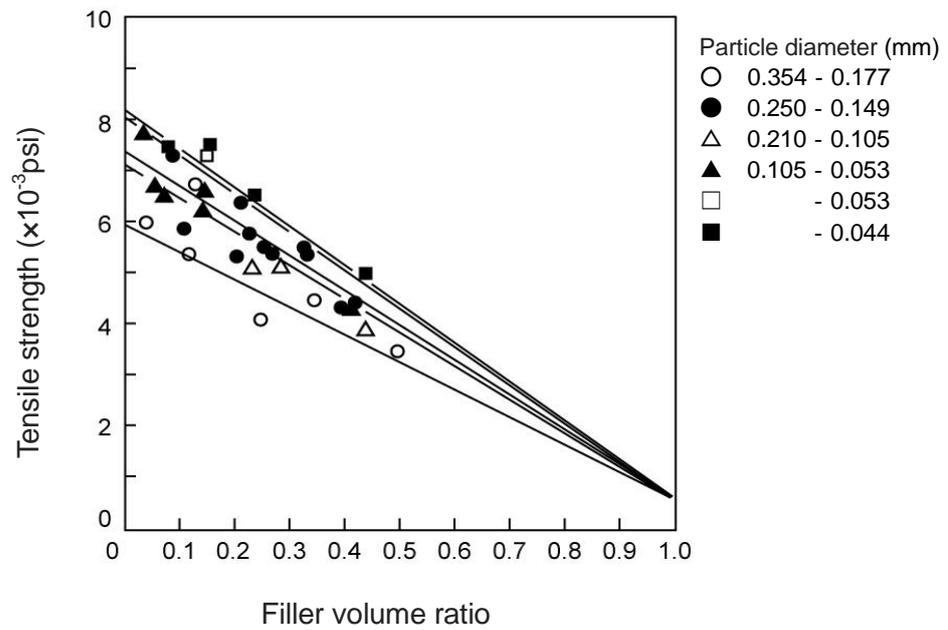


Figure 1-8. Relationship of tensile strength and filler content of each size of spherical filler (System with no interfacial adhesion) ¹⁰⁾.

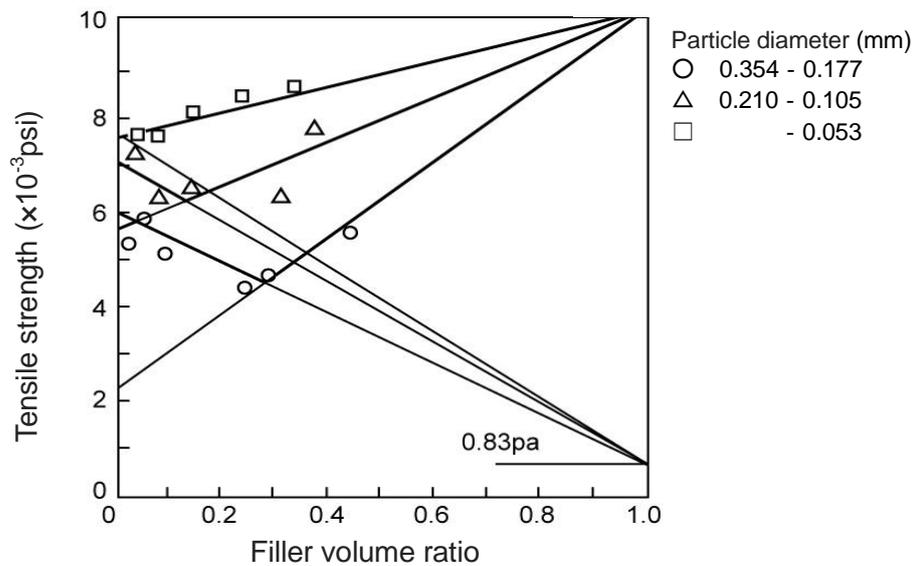


Figure 1-9. Relationship of tensile strength and filler content of each size of spherical filler (System of strong interfacial adhesion) ¹⁰⁾.

靱性については、破断強度と伸びと弾性率が影響するが、靱性も Figure 1-10 に示したように、理論的には引張強度と同様にフィラー充填率の増加に従い低下する⁹⁾。

しかし、ガラス充填系の破壊エネルギー (G_c) は、フィラーの添加量に応じて向上し、

ある含有量で最大の値が得らるとしている¹¹⁾。

また、界面接着の影響について、界面の接着が弱いと弾性率が低下し伸びが増えるため破壊エネルギーは増大するが、破壊強度は界面接着の強度に強く依存し、接着が弱い系では急激に低下し、接着が強い場合に最大値を示す¹²⁾。衝撃強度については、炭酸カルシウムを高密度ポリエチレンに充填する系の研究が知られている¹³⁾。界面の接着がない場合は、フィラーの充填量が増えると衝撃強度の低下が、界面接着があると反対に充填量の増加に伴い衝撃強度が増大した。これらの結果から剛性の高い無機フィラーを添加すると高い靱性が得られるのは、粒子周辺に形成される空洞と応力場の相互作用がポリマーの塑性変形を促し、衝撃エネルギーを拡散すると考察されており、そのためには界面の接着と分散性が重要とされている。また、亀裂の形成について、ピン停止機構が提唱されており¹⁴⁾、発生した亀裂が硬い無機フィラーに達するとフィラーを貫通できないので、亀裂の伝播が停止し、ガラスビーズによってエネルギーが吸収されていると説明されている。

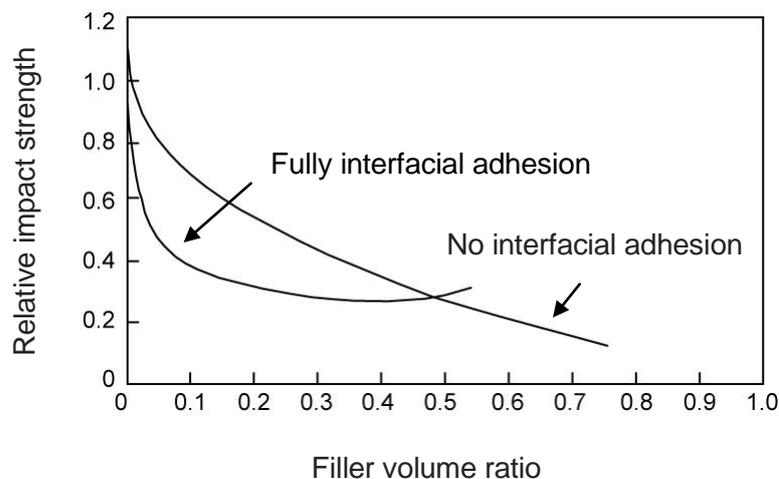


Figure 1-10 Theoretical relationship of relative impact strength and filler volume ratio of the filler filled polymer⁹⁾.

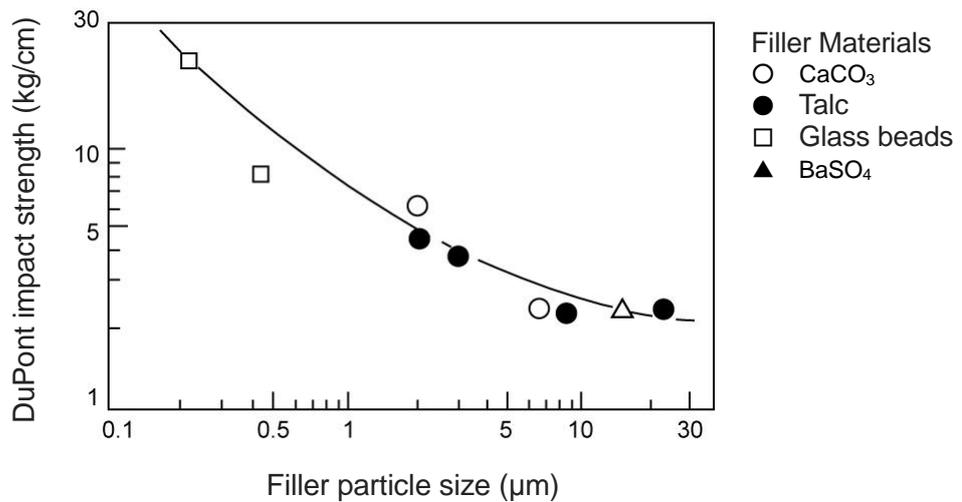


Figure 1-11. Relationship of relative impact strength and filler particle size¹⁵⁾.

衝撃強度は、フィラーの材質に関わらず粒子径が大きくなるに従い低下する傾向があった(Figure 1-11)¹⁵⁾。これは、フィラーの粒子径が小さくなるに従い、フィラーと樹脂の界面が増えるため、フィラーと樹脂間の衝撃エネルギー拡散効果や亀裂のピン停止機構がより強く発揮されると考えられる。

Table 1-3. Mechanical properties of the epoxy resin-based composite material¹³⁾

	20 °C			50 °C		
	Elastic modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Fracture energy (kJ/m ²)	Elastic modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Fracture energy (kJ/m ²)
Epoxy resin	3.3	90	0.16	2.8	71	0.5
Rubber-reinforced system ^{*1}	2.8	72	13.8	2.2	53	3.3
Glass sphere-reinforced system ^{*2}	3	72	2.8	2.6	54	4.5
Silane-treated glass spheres strengthening system ^{*3}	3	72	2.9	2.6	54	5.7

*1) Rubber (TBN) (terminal carboxylate of Bd / AN copolymer), 15 phr

*2) volume fraction 0.12

*3) γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane

また、エポキシ樹脂にゴム粒子もしくはガラス粒子を添加した系において、ゴム粒子では一般の理論の通り弾性率の低下に伴って靱性（破壊エネルギーまたは破断エネルギーともいう）が向上するのに対して、ガラス粒子では靱性が大きく向上するにもかかわらず

らず、弾性率の低下が小さいという特有の補強効果が示されている¹³⁾。このようにフィラーの靱性に及ぼす影響は、複雑で不明な点が多く、今後の解明に期待がもたれる部分である。そこで、第3章では、複合レジンの曲げ強さの測定の際に得られる応力ひずみ曲線 (Figure 1-12) を積分して求めた破断エネルギーとフィラー充填率の関係について詳しく検討した。

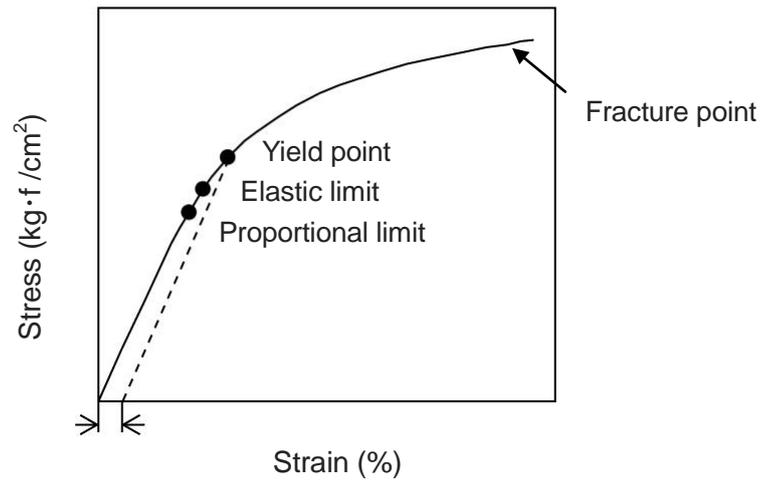


Figure 1-12. Stress-strain curves.

フィラー充填率は、強度だけでなくレジンの透過率に影響することが知られている⁸⁾。Table 1-4のように、マトリックスとフィラーの屈折率をほとんどに調整しても、フィラー充填率が高くなるに従い透過率が低下する傾向は避けられないため、フィラーの高充填化と高透過性を両立することはむずかしい。そこで、第2章において、屈折率以外に透過率に影響を及ぼすと考えられるフィラーの粒子径の影響についても検討した。

Table 1-4. Transmittances of composite resins at different filler contents⁸⁾

Filler content (wt%)	Transmittance (%)
0	100
20	91.6
45	84.5
60	78.5

(3) フィラー粒子径

複合レジンの強度は、フィラー粒子径に大きく影響され、Figure 1-13 に示すように一般的に粒子サイズが小さくなるに従い強度が増大する傾向があることが知られている¹⁶⁾。歯科用複合レジンにおいても¹⁷⁾、球形フィラーと不定形フィラーともに粒子径が小さくなるほど圧縮強度および引張強度が向上し、曲げ強さ¹⁸⁾も粒子径が小さいものほど増大する傾向が確認されている。この傾向は繊維強化型複合材料のグラスファイバーの径においても同じである。

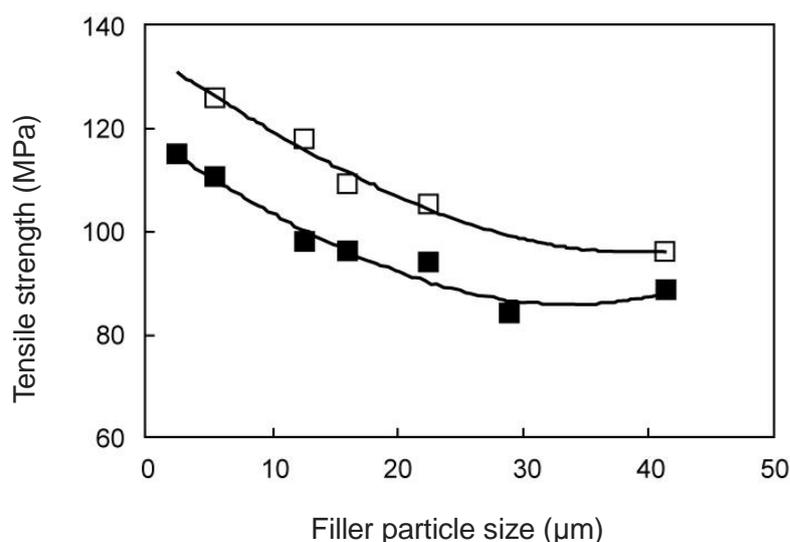


Figure 1-13. Relationship of tensile strength and filler particle size¹⁹⁾.

(4) 疲労強度，衝撃疲労強度

複合材料において、材料に加えられる応力が弱くても繰り返し応力が加わることで材料を劣化させ、破壊することが知られており、歯科複合レジンにおいてもこのような耐久性が検討されている¹⁹⁾。歯科用複合レジンの繰り返し荷重にかけた場合の疲労強度は、S-N 曲線により示され、繰り返しの応力により初期から比べると最大で約半分の強度でも破断する。また、初期の強度が高いものほど、繰り返し疲労の耐久性（疲労限界）は高い傾向が認められている¹⁹⁾。ぜい性材料である複合レジンのおもな破断の原因は、衝撃であるが、口腔内では咬合時に衝撃荷重も繰り返し発生するため、衝撃疲労強度についての評価が必要であるが、十分に検討されていない。そこで、第3章では、新しい衝撃疲労試験方法について述べた。

1-4. 研究の目的と本論文の構成

歯科用複合材料において無機粒子の充填は、複合レジンの強度や耐久性向上や操作性の付与のために必須であるが、無機粒子充填の欠点として、透明性、柔軟性、耐衝撃性などの低下などが挙げられる。これらは、無機フィラーの分散性や粒子径に影響され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特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されている。また、新しい耐衝撃疲労試験方法を開発し、これを評価に利用することにより優れた性能をもつ歯科用複合レジンを開発を行った。

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、優れた性能をもつ歯科用複合レジンを開発を行った。本論文は、これらをまとめたものであり6章からなる。

第1章「緒言」では、歯科用複合レジン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」では、歯科材料に求められる要求である強度と透明性がとも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。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。

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、材料の新しい衝撃疲労強度評価方法の確立と測定によって得た知見から新規材料開発への応用と検証について述べた。

第4章「複合レジンとチタンの接着強さにおよぼすシランカップリング剤の効果」では、シランカップリング剤と金属表面のOH基の反応に着目し、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。

第5章「研究成果の実用化」では、本研究を踏まえた製品化への応用について述べた。

第6章は本論文の総括である。

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、さらに高透明化と衝撃疲労強度にも配慮した材料設計を行うことで、既存製品よりも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、シランカップリング剤による金属の表面処理方法について検討することで、接着強度と耐久性に優れた金属用プライマーが得られた。これらの成果として、特許出願や新規製品の上市につながった。

参考文献

- 1) 西山實 監修, スタンダード歯科理工学—歯科生体材料・歯科材料— 第3版, 学研書院, 2007.
- 2) 福田博, 邊吾一, 末益博志 監修, 新版 複合材料・技術総覧, 産業技術サービスセンター, 2011.
- 3) 小島克則, 窪田敏之, 増原 英一, 門磨 義則, 歯材器 1(4), 373, 1982.
- 4) 平林茂, 平澤忠, 奈須郁代, 中西敏, 三宅裕昭, 歯材器, 3(5), 665, 1984.
- 5) 菊池久二, 広瀬英晴, 河野渡, 安斉碯, 大橋正敬, 日本歯学, 59, 741, 1985.
- 6) 藤田光, 並木勇次, 西山典宏, 勝木紘一, 堀江港三, 歯材器, 5, 427, 1986.
- 7) 平林茂, 歯材器, 6, 481, 1987.
- 8) Yamamoto, T Kato, A Miyazaki, T Hoshikawa, T Anraku. Proceeding of the 19th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, November 21-23, Seoul Korea, 2002.
- 9) Nielsen, E. E., *J.Appl. Polym. Sci.*, 10, 97, 1966.
- 10) Leidener, J., Woodham, R.T.:*ibid*, 18, 1639, 1974.
- 11) Maxwell, D., Young, R.J., Kinloch, A.J.:*J.Mat.Sci. Lett.*, 3, 9, 1984.
- 12) Spanoundakis, J., Young, R.J.:*J.Mat.Sci.*, 19, 487, 1984.
- 13) Fu, Q., Wang, G.:*Polym.Eng. Sci.*, 32, 94, 1992.
- 14) Kinloch, A. J., Maxwell, D., Young, R.J.:*J.Mat. Sci.Let.*, 4, 1276, 1985.
- 15) 由井浩: プラスチック・エージ エンサイクロペディア進歩編, 153, 1991.
- 16) Nakamura Y, Yamaguchi M, Okubo M, Mastumoto T. *J Appl . Polym. Sci*, 45:1281, 1992.
- 17) Miyasaka T, *Dent. Mat. J.*, 15(2), 98, 1996.
- 18) 佐藤雄司, 黒島寛之, 加藤喬大, 山内淳一, 山田文一郎, 安楽 照男, 歯材器, 31(5), 466, 2012.
- 19) 滝本大樹, 山本達郎, 西川出, 日本機械学会年次大会講演論文集, 313, 2007.

第2章 複合レジンの高透明化と強度向上

2-1. 諸言

プラスチックを無機充填材（フィラー）で強化して得られる複合材料は、さまざまな分野で使用されている。たとえば、歯科治療に使用される複合レジン材料は、金属アレルギーの問題や貴金属のような価格変動がなく、歯冠形態を成型する際の作業性にも優れているため、その性能の向上に伴い金属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には、ガラス微粉末などのフィラーを多官能性メタクリレートと混合し、光照射で硬化して得られる光重合型の材料が使用されることが多い。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¹⁾だけでなく質感(色調, 透明性)などを再現できる材料が求められている。

天然歯では、表面層であるエナメル質はほぼ無色で透明性が高く 1 mm の厚さで最大 70 % の光を透過するが、内側の象牙質は乳白色の半透明であり 1 mm の厚さでの透過率は 30 % 以下である²⁾。このように透過率と色調の異なる層構造が、天然歯に特有の質感を付与しており、これらを再現するために種々の透過率や色調の組成物を積層して盛りつけ、歯の形状に造形した後に光硬化する。歯科用レジンには種々の顔料や乳濁材により着色されているが、着色前はできるだけ無色透明であることが求められる。

一般に、歯科用レジンに使用されるモノマーが光硬化しポリマーになると、重合収縮による密度増加に伴う屈折率の増加が起こる。硬化前後でマトリックスとなるポリマー成分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光の散乱量が変わり、結果として透明性の変化が起こる³⁾。従来は、フィラーの屈折率を硬化後のポリマーに合わせた設計している。このため、硬化前は透明性が低く濁った状態であり、硬化後に透過率が最大で 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成型することになる。このような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しながら成形することができる。すなわち、作業性の良い高審美性レジンを得るには、透明性が高く、硬化前後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因子はフィラーとマトリックスの屈折率差であるが、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⁴⁾。

おもに前歯の治療に使用される硬質レジンについては、曲げ強さ、硬さ、吸水量および水への溶解量などが JIS で規定されている⁵⁾。しかし、JIS の数値は天然歯よりかなり低く、もっとも基本的で重要な曲げ強さの値は、咬合の起こらない前歯部用で 50 MPa 以上(臼歯咬合面用 80 MPa 以上)である。この値は、天然歯の象牙質の曲げ強さ(138 ~270 MPa)と大きな差があり¹⁾、歯科用レジンにも天然歯と同等の高強度が必要と考えられる。

歯科用レジンの強度を向上させるには、無機フィラーの高充填、マトリックスとフィラーの強固な接合、モノマー二重結合の高反応率などが条件となる。マトリックスとの接合を行う際の、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及ぼす影響については、検討が行われているが十分ではない⁶⁾。また、従来の歯科用レジンでは光照射のみで硬化されているが、最近では光硬化の後に 100 °C 程度の加熱処理を追加して、反応率を向上させると強度が増すことが知られている⁷⁾。しかし、加熱温度や加熱時間などと強度との関係についての検討は十分ではない。

無機フィラーは、強度発現以外にも大きな役割をはたす。X 線造影性は、歯科用レジンの治療後の予後検診で虫歯の進行がないことを確認するのに必要であり、このために X 線造影性のあるジルコニア、バリウムなどをフィラー成分として加える。また、モノマーがラジカル重合で光硬化する際の重合収縮で生じる残留応力は、口腔内での劣化や適合不良の原因となるため、多量のフィラーを加えてモノマー含有量を下げることによって硬化による残留応力を低減させる工夫が行われている。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 SiO₂、Al₂O₃ および ZrO₂ を成分とする無機凝集フィラーがレジンの高強度・高性能化に有効であることを著者らは見出されている⁸⁾。

本研究では、高審美性の複合レジンの開発を目的として、硬化前後のマトリックスとフィラーの屈折率差およびフィラー粒子径に注目し、光学特性の検討を行った。さらに、複合レジンの高強度化について、フィラーの表面形状および光硬化後のレジンの加熱条件の影響を明らかにした。

2-2. 実験方法

2-2-1. 試料作製方法

(1) 試薬

1,6-ビス(メタクリロイルオキシ-2-エトキシカルボニルアミノ)-2,4,4-トリメチルヘキサ
ン(UDMA, 純度 97 wt % 以上, 三菱レイヨン, 構造は第 1 章参照), 1,8-ジメタクリロイ
ルオキシ-3,6-ジオキサオクタン(TEGDMA, 純度約 100 wt %, 新中村化学), 2,2-ビス[4-(2-
ヒドロキシ-3-メタクリロイルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン(Bis-GMA, 純度 99
wt % 以上, 新中村化学), γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(γ -MPTS,
純度 97.5 wt % 以上, モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン, 構造は
第 1 章参照), コロイダルシリカ(シリカ含有量 30 wt % 以上, MEK-ST, 日産化学), メタ
クリル酸 *N,N*-ジメチルアミノエチル(DMAEMA, 純度約 99 wt %, 和光純薬), カンファ
ーキノン(CQ, 純度 98 wt % 以上, 東京化成)を使用した。また, ポリメトキシシロキ
サン(MKC シリケートケート, 99.8 wt %, 三菱化学), 硝酸アルミニウム九水和物(99.0
wt %, 和光純薬), オキシ硝酸ジルコニウム水溶液(ジルコニウム含有量 25~26 wt %, ジ
ルコゾール ZN, 和光純薬)を使用した。

(2) フィラー

フィラーは, Figure 2-1 に示すようにポリメトキシシロキサン, 硝酸アルミニウム九水
和物とオキシ硝酸ジルコニウム水溶液を原料として, ゼルーゲル法で合成した。得られ
た $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (一次粒子)を焼成(900~1200 °C)により凝集させた後に粉碎して二次
粒子(無機凝集フィラー)とし, これらを使用した⁸⁾。

焼成後のフィラーは, 二次粒子径が $3.5 \pm 0.05 \text{ }\mu\text{m}$ になるまで遊星ボールミルで乾式粉
砕した。その後のシランカップリング処理は, フィラーの比表面積と最小被覆面積から
求めた理論量の γ -MPTS を用いて行った。

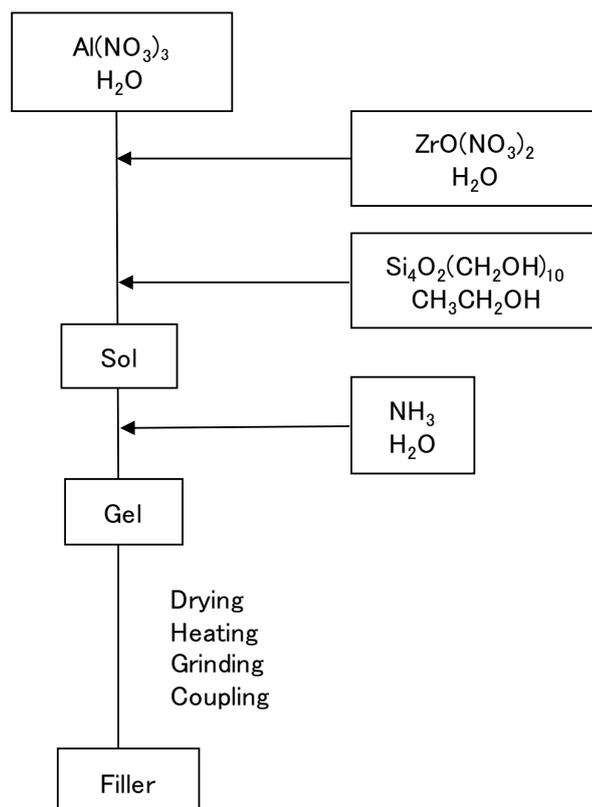


Figure 2-1. Flow chart of processing for the preparation of SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ cluster fillers.

(3) レジン

マトリックスとフィラー(50 あるいは 75.5 wt %)を真空混練し、直径 15 mm、厚さ 0.8 mm の金型に充填し、透明なポリエステル(PET)フィルムで挟み形状を保持し、光硬化前の試料として透過率を測定した。試料作製の過程は Figure 2-2 に示す。なお、天然歯のエナメル質の厚さは部位によって異なるが、薄い部分で 0.3 mm、厚い部分で 0.8 mm であることを考慮して⁹⁾、本研究では透過率測定用試料の厚さを 0.8 mm とした。光硬化は、CQ ($\lambda_{\max} = 469 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 46 \text{ L/mol}\cdot\text{cm}^{10}$)/DMAEMA 重合開始系を用い¹¹⁾、光重合器 (a-Light IIN, モリタ製作所)で可視光(400~600 nm)を上下両面にそれぞれ 3 分間照射し、PET フィルムに挟んだまま硬化後の透過率測定試料とした。光硬化後の加熱処理(80~130 °C)は、加熱重合器 (KL100, クラレ)を用いて 10~60 分行った。

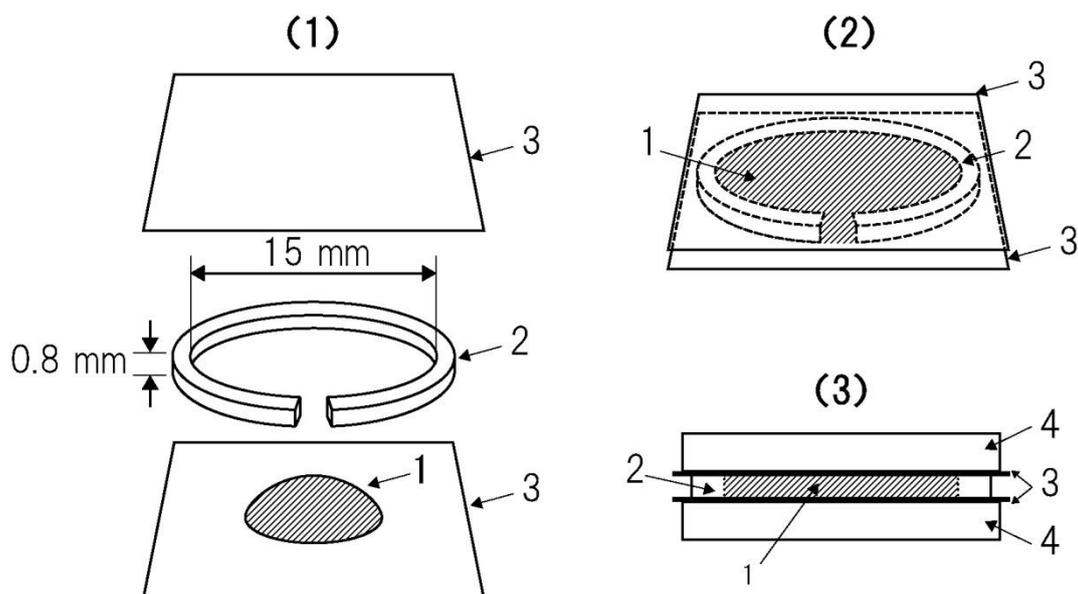


Figure 2-2. Preparation of matrix or (matrix + filler) samples via (1) filling the mold with a sample on a PET film, (2) attaching a PET film on the sample surface in the mold, and (3) pressing the sample to 0.8 mm thickness between the PET films: 1, the matrix or (matrix + filler); 2, a stainless steel mold; 3, a PET film; 4, a glass plate.

2-2-2. 測定方法

ナトリウム D 線(589 nm)を用いた 25 °C における屈折率(n_D^{25})は、アッペ屈折計(アタゴ, NAR-1T)を用いて測定した。さらに、フィラーの比表面積は、比表面積測定装置(NOVA2000, ユアサイオニクス)を用い窒素吸着量による BET 三点法で測定し、その値から一次粒子を球と仮定した場合の一次粒子径を算出した。二次粒子径は、レーザー式粒度測定装置(SALD-2200, 島津製作所)を用いて測定した。フィラーの結晶状態を調べるため、X 線回折装置(マックサイエンス, MXP3AHF CuK α)を用いて粉末の X 線回折パターンを得た。

一次粒子径は、以下の式を用いて、実測した比表面積 (S_m) から算出した。

$$S_m \text{ (m}^2\text{/g)} = 6/\rho \text{ (密度 g/cm}^3\text{)} \times d \text{ (直径 } \mu\text{m)} \quad (\text{シリカの密度: } \rho = 2.2\text{g/cm}^3)$$

硬化前後のレジンの透過率(全光線透過率と拡散光線透過率)は、JIS 規格の試験方法に従い¹²⁾、積分球測定方式の濁度計(日本電色, NDH2000)を用いて 550 nm の光で測定した。Figure 2-3 に積分球の概略を示す。全光線透過率は白色板で開口部をふさい

で測定し、拡散光線透過率は開口部を開けて測定した。平行光線透過率は、全光線透過率と拡散光線透過率の差として得られた。なお、特に断らない限り透過率は全光線透過率を意味する。SEM 観察は、走査型電子顕微鏡 (S-3500N, 日立ハイテクノロジーズ) を用いて、レジン表面に金-パラジウムを蒸着した試料で行った。レジンの曲げ強さを測定するための試験片 (2 mm×25 mm×2 mm) は、大きさと厚さを変えて透過率測定用試料と同様に作成し、レジンの曲げ強さは万能試験機(EZ-Test, 島津製作所) に試験片を取り付け 3 点法で測定した (スパン幅=20 mm, クロスヘッドスピード=1 mm/min) ⁵⁾。

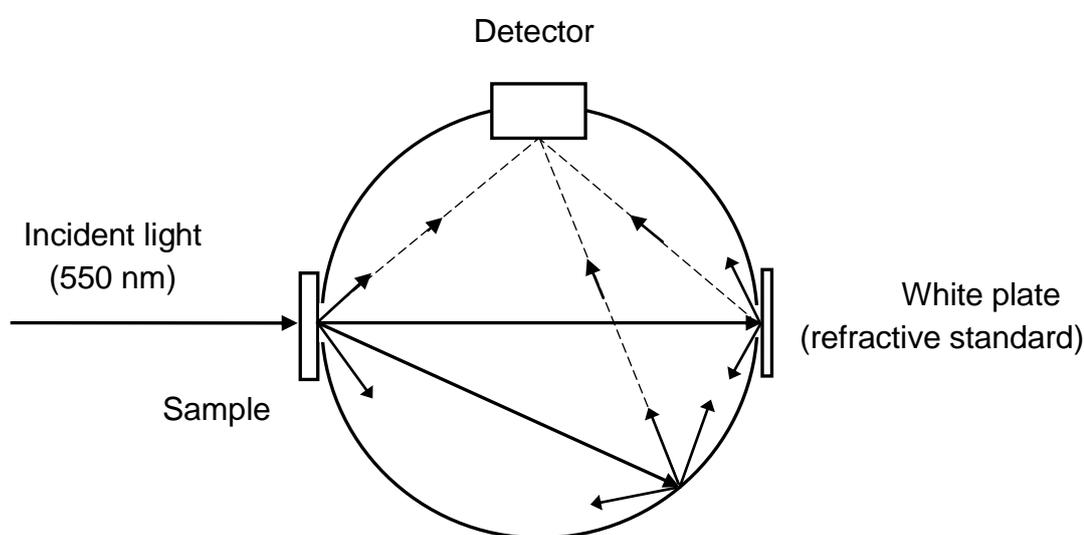


Figure 2-3. Schematic diagram for the measurement of the transmittances of whole light (with white plate), diffused light (without white plate), and parallel light (difference in transmittance between the whole light and the diffused light) of samples using an integrating sphere.

2-3. 結果と考察

2-3-1. マトリックス

本研究で用いたレジンのマトリックス(UDMA マトリックス)の組成は、歯科用レジンの一般的要件を考慮し、モノマーに UDMA を用いることとした(Table 2-1)。 γ -MPTS でシランカップリングしたコロイダルシリカは、マトリックスに充填するフィラーの増強効果を高めるために混合した。また、 γ -MPTS のメタクリロイルオキシ基は、硬化の際

に UDMA と共重合することから γ -MPTS もこの表に含めた。UDMA マトリックス(フィラー未充填)の n_D^{25} は、硬化前 1.480 で硬化後は 1.508 であった。

UDMA は、歯科用レジンに最も一般的に使用されるモノマーであり、硬化の際には未重合(同一分子の両方の二重結合が未反応)のモノマーが残ることはなく、重合率はほぼ 100 %であることが知られている。しかし、モノマーの一方の二重結合が重合しても他方は側鎖置換基として残ることがあるため、二重結合が定量的に消費されることはない¹³⁾。このため、CQ/アミン/可視光開始による UDMA の硬化では、二重結合の到達反応率は約 0.7 と報告されている¹⁴⁾。本実験では硬化における反応率は求めていないが、二重結合が残存していると考えられる。したがって、ここでいう光硬化後のレジンは、フィラーと側鎖二重結合を含む架橋構造のマトリックスが一体となり、二重結合の反応率の増加がなくなった状態である。

Table 1-1. Constitution and refractive indices of the matrix of composite resins

Compound	Content (wt%)	Refractive index (n_D^{25})	
		Before curing	After curing
UDMA	78.9	} 1.480	} 1.508
Colloidal silica	14.8		
γ -MPTS	4.9		
CQ	0.4		
DMAEMA	1.0		

2-3-2. フィラー

複合レジンにおいて、フィラーとマトリックスの屈折率を一致させると光の散乱(レイリー散乱およびミー散乱³⁾が起こらないため、理論的には透過率が最大となるはずであり、歯科用レジンでも屈折率差が大きくなるに従って透過率が低下することが確認されている⁴⁾。さらに、透過率を最大限の約 90 %にするにはフィラーとマトリックスの屈折率差を 0.007 以下にし、透過率を 70 %以上にするには屈折率差を 0.02 以下にする必要があることも知られている¹⁵⁾。

フィラーの屈折率はマトリックスの硬化によって変化しないので、本研究ではフィラーの n_D^{25} をマトリックスの硬化前 (1.480) と硬化後 (1.508) の中間である 1.494 (= (1.480 + 1.508) / 2) とすれば、硬化前の n_D^{25} 差が 1.494 (フィラー) - 1.480 (未硬化マトリック

ス) = 0.014 で、硬化後の n_D^{25} 差も 1.508 (硬化マトリックス) - 1.494 (フィラー) = 0.014 と硬化前と等しく、ともに n_D^{25} 差が小さくなるはずである。結果として硬化前後のフィラーとマトリックスの界面では光の散乱が少なく一定となり、透過率が高くしかも硬化による変化をなくすことができると考えた。フィラー (1100 °C 焼成) の n_D^{25} は、Table 2-2 に示すように組成により変化し、SiO₂ 87.1 wt %、Al₂O₃ 0.8 wt % および ZrO₂ 12.1 wt % の組成で所定の $n_D^{25} = 1.494$ とすることができた。なお、透過率測定の本波長 (550 nm) と n_D^{25} 測定の本波長 (589 nm) がともに可視光線領域であり且つ波長が近いので、本研究では n_D^{25} を透過率との関連についての考察に用いた。

Table 2-2. Ingredients of fillers and n_D^{25}

Content (wt%)			n_D^{25} a)
SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	
88.9	0.8	10.3	1.477
88.1	0.8	11.1	1.485
87.1	0.8	12.1	1.494
85.9	0.8	13.3	1.500
84.8	0.8	14.4	1.504

a) Measured after heating at 1100 °C.

次にフィラーの粒子径が透過率に及ぼす影響を知るため、粒子径の異なるフィラーを作成した。フィラーの二次粒子径は粉碎により一定(3.5 ± 0.05 μm)とした。一般に、焼成温度が高くなるに従い焼結が次第に進行し、二次粒子を構成する一次粒子の直径(比表面積より算出)は増加すると考えられている¹⁶⁾。そこで本 SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂ 系についても、焼成温度を変えて調製した。これらの一次粒子径を実測した比表面積 (S_m) から算出した。粒子径 (d) と比表面積の関係を Table 2-3 と Figure 2-4 に示した。予期したように、比表面積が小さくなるに従い、算出粒子径は大きくなった。また、フィラーの焼成温度が高くなると徐々に粒子径が小さくなり、Figure 2-4 から、粒子径が 200 nm 以下になると急激に比表面積が大きくなることがわかった。

Table 2-3. The primary particle sizes calculated from specific surface area

Particle size (nm)	Specific surface area (m ² /g)
600	4.5
500	5.5
400	6.8
300	9.1
200	14
150	18
100	27
90	30
80	34
70	39
60	45
50	55
40	68
30	91
20	136
10	273

Temperature (°C)	Specific surface area (m ² /g)	Particle size (nm)
900	85.11	32
1000	48.68	56
1100	22.46	121
1150	12.78	213
1200	4.84	563

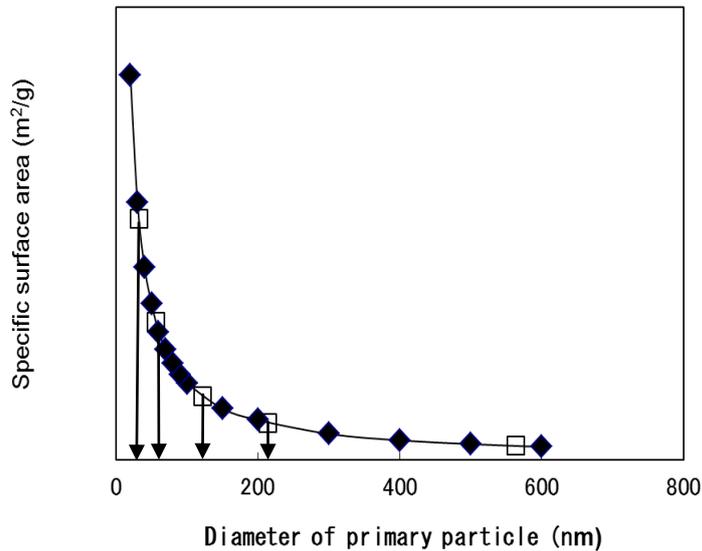


Figure 2-4. Relationship between the primary particle sizes (40–600 nm) and specific surface area.

- ◆: Particle sizes of the fillers calculated from specific surface areas
- : Particle sizes of the fillers sintered at different temperatures

Figure 2-5 には、焼成温度(900～1200 °C)に対する一次粒子径ならびに比表面積のプロットを示す。比表面積は温度上昇とともに次第に低下したが、粒子径は温度上昇とともに増加した。900 °C では一次粒子径は非常に小さく約 30 nm のナノサイズであるだったが、温度上昇とともに一次粒子径は増し、1100 °C 以上で急激に増加し 1200 °Cではサブミクロンサイズ(約 550 nm)に達した。

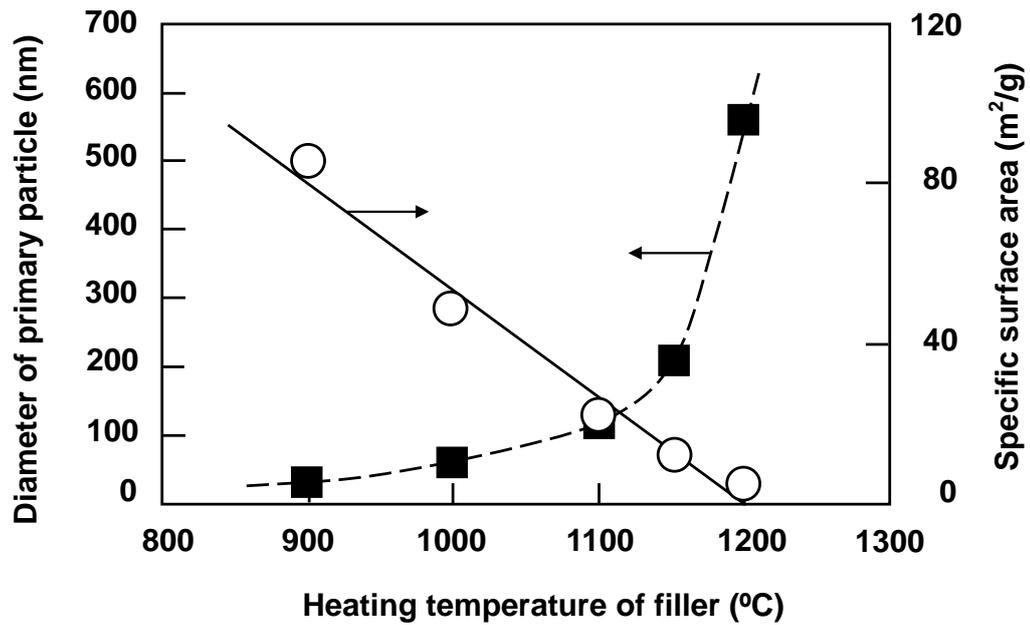


Figure 2-5. Effect of heating temperatures (between 900 and 1200 °C) on the specific surface area (○) and primary particle diameter (■) of a filler consisting of SiO₂ (87.1 wt%), Al₂O₃ (0.8 wt%), and ZrO₂ (12.1 wt%). Lines are drawn for a visual guide.

フィラーの結晶状態を調査するため、900～1200 °Cで焼成したフィラーの粉末 X 線回折測定を行った。Figure 2-6 に示すように非晶質シロキサンに基づく約 20° のハローパターンのほか、30, 50 および 60° (CuK α 2 θ) 付近にブロードな回折ピークが認められた。これらは、正方晶と単斜晶 ZrO₂ 結晶の両者あるいはどちらかに基づくと考えられる¹⁷⁾。900 °Cでは焼成した試料は、非晶質特有のハローパターンを示し、これが非晶質体であることがわかる。他方、1000 °Cと焼成温度が高くなるに従い ZrO₂ 正方晶が生成し、生成量は焼成温度の上昇に伴って増加していることが明らかとなった。

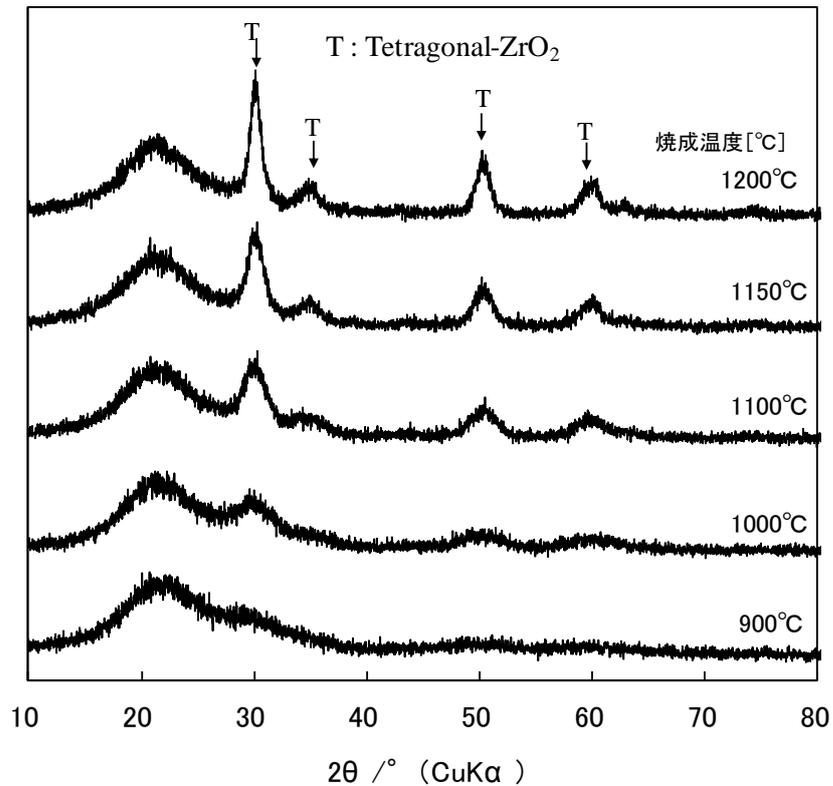


Figure 2-6. X-ray diffraction patterns of fillers heated between 900 and 1200 °C.

2-3-3. マトリックスの透過率の検討

Table 2-1 に組成を示したマトリックス (UDMA マトリックス) の硬化過程で, n_D^{25} は硬化前の 1.480 から硬化後の 1.508 まで増大した. そこで, フィラーの n_D^{25} を硬化前後のマトリックスの n_D^{25} の中間値の 1.494 に調整すると, (UDMA マトリックス+フィラー) は硬化途中で最も透過率が高くなり, 硬化前後の透過率は同じになると考えられる. しかし, 重合器中での光硬化は短時間 (両面各 3 分) であり, 硬化進行に伴う屈折率と透過率の変化を追跡することは困難であった. そこで, 光硬化過程でのマトリックスの透過率変化を再現するため, 屈折率の高い Bis-GMA ($n_D^{25} = 1.552$) と屈折率が低い TEGDMA ($n_D^{25} = 1.460$) あるいは UDMA ($n_D^{25} = 1.482$) の混合比を変え, Table 2-4 に示す n_D^{25} の異なる 8 種類のモデルマトリックス (フィラー非充填) を調製した.

Table 2-4. Constitution and refractive index of model matrices

Content (wt%)			n_D^{25} of model matrix
UDMA ($n_D^{25} = 1.482$)	TEGDMA ($n_D^{25} = 1.460$)	Bis-GMA ($n_D^{25} = 1.552$)	
80.9	19.1	0	1.480
87.1	0	12.9	1.491
82.9	0	17.1	1.494
78.6	0	21.4	1.497
74.3	0	25.7	1.500
61.4	0	38.6	1.508
57.1	0	42.9	1.512
45.7	0	54.3	1.520

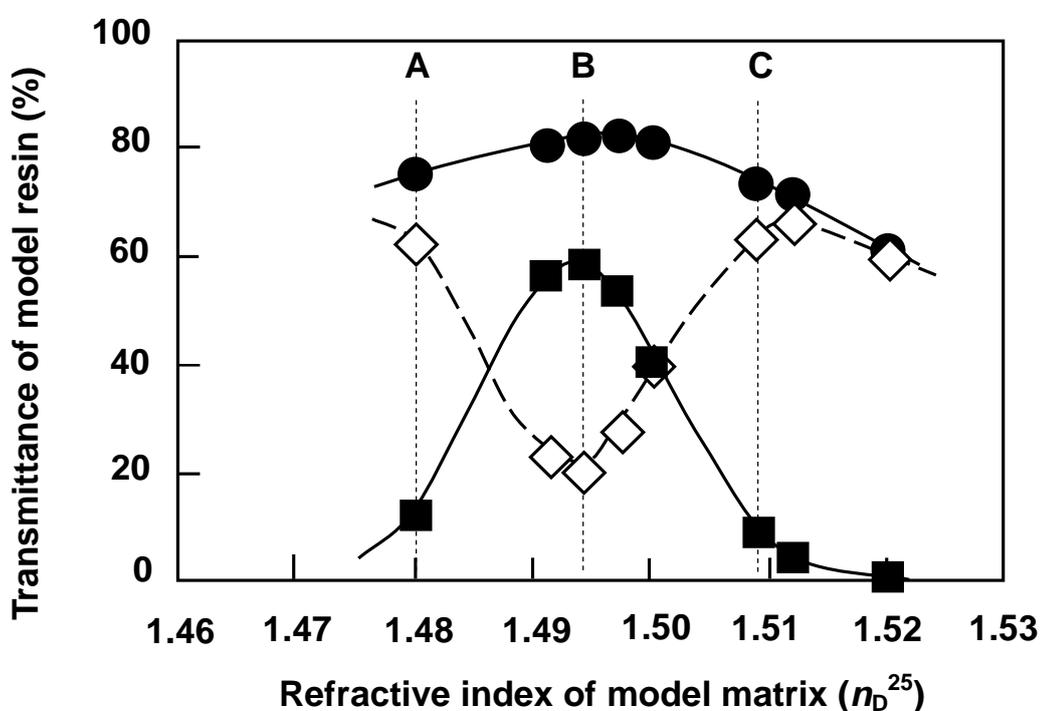


Figure 2-7. Plots of the transmittance of diffused light (\diamond), parallel light (\blacksquare), and total light (\bullet) of model resins (model matrix + 50 wt% filler, non-cure) vs the n_D^{25} of model matrices without filler (non-cure). Model matrices with different n_D^{25} were obtained by adjusting the amounts of UDMA, TEGDMA, and Bis-GMA. A, B, and C indicate refractive indices of the UDMA matrix without filler before curing, the filler, and the UDMA resin without filler after curing, respectively. Curves are drawn for a visual guide.

Figure 2-7 に、フィラー（1100 °C 焼成）を 50 wt % 充填したモデルレジジン（モデルマトリックス+フィラー, 未硬化）の透過率とモデルマトリックス（フィラー非充填）の n_D^{25} との関係を示す。全光線透過率（●）および平行光線透過率（■）の極大値と拡散光線透過率（◇）の極小値は、フィラーの n_D^{25} （図中 B）と一致する 1.494 付近に認められる。 $n_D^{25} = 1.480$ と 1.508 (UDMA マトリックスの硬化前後と同じ値) のモデルレジジン(未硬化) では、全光線透過率は約 75 % と約 74 % とほぼ等しい。

実際のレジジンにおいても、Figure 2-6 に示した結果と同様に、硬化の進行に伴いマトリックスの屈折率が増加して透過率が高くなり、フィラーの屈折率で極大となるが、それ以上硬化が進むと透過率が低下すると考えられる。したがって、レジジンの硬化前後で高透過率を保つには、フィラーの屈折率をマトリックスの硬化前後の屈折率の中間値とし、光の散乱を抑制することが有効と考えたことは妥当と思われる。また、この図に用いたモデルマトリックスの組成はすべて異なるが、モデルレジジン(未硬化)の透過率はフィラーとマトリックスの屈折率の差によってのみ変化し、マトリックスの成分(モノマーの種類)は影響しないことがわかった。

フィラーとマトリックスの n_D^{25} が 1.494 で等しくても、全光線透過率は最大で約 80 % であり 100 % とならない理由としては、屈折率に差のあるレジジン($n_D^{25} = 1.480 \sim 1.508$)と PET フィルム($n_D^{25} = 1.575$ ¹⁸⁾)および空気($n_D^{25} = 1.000$)との界面での反射、フィラー内部で生じる ZrO₂ 結晶による光散乱などが考えられる。

フィラーの屈折率は、レジジンの透過率に大きく影響することから、Table 2-2 に示したように屈折率が異なるフィラーをレジジン充填に使用できれば透過率変化の検討に有効であると考えられる。しかし、フィラー組成の変化に伴い融点が変化し、焼成温度が同じでも一次粒子径、比表面積、粒子の強度などが変化するため、屈折率のみが異なるフィラーの作成は困難である。このため、Figure 2-7 に示した結果を得るため、フィラーは固定し、モデルマトリックスの屈折率を変えて使用した。

フィラー自身の n_D^{25} は一定で一次粒子径により変化することはないが、マトリックスとの混合物中での光の散乱量は粒子径に依存するものと考えられる。Table 2-3 から、モノマー組成が異なる $n_D^{25} = 1.480$ (UDMA 80.9 wt %, TEGDMA 19.1wt %) および 1.508 (UDMA 61.4 wt %, Bis-GMA 38.6wt %) の 2 種類のモデルマトリックス (未硬化) を選び、フィラーを充填 (50 wt %) したモデルレジジン (未硬化) として試料を作成し、測定した透過率を一次粒子径に対してプロットして Figure 2-8 に示す。

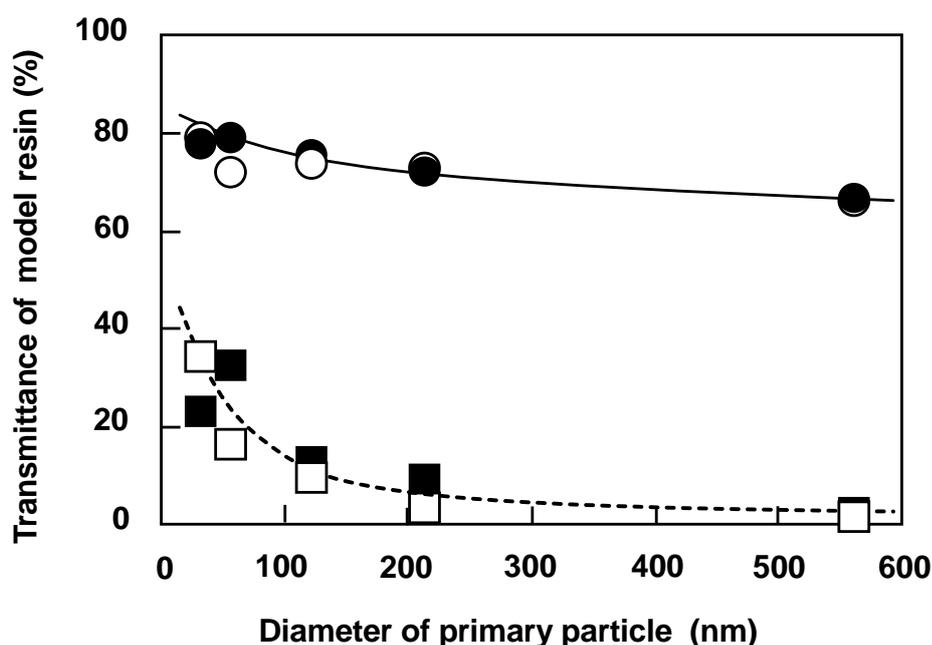


Figure 2-8. Plots of transmittance of total light (○, ●) and parallel light (□, ■) for model resins (model matrix + 50 wt% filler, non-cure) vs primary particle diameter of the filler: $n_D^{25} = 1.480$ (○, □) and 1.508 (●, ■) for model matrices consisting of UDMA, TEGDMA, and Bis-GMA. Curves are drawn for a visual guide.

フィラーの一次粒子径の増加に伴いどちらのモデルレジジンも透過率が低下したが、平行光線の透過率の低下が特に大きい。フィラーの焼成温度が上昇して一次粒子が大きくなり、粒子径 = 200 nm ではレイリー散乱が大きく、さらに粒子径 = 500 nm では透過率への影響の大きいミー散乱が考えられる^{3,17)}。平行光線透過率の著しい低下に比べ、全光線透過率の一次粒子径増加による低下は小さいが、これは拡散光線透過率が増すためである。これらの傾向は、どちらのモデルレジジンについても同様に認められることから、

ここでもマトリックスのモノマー組成は透過率挙動に影響しないことがわかった。なお、拡散光線透過率の曲線は、一次粒子径が 120 nm 以上では全光線透過率の曲線とほとんど重なるため図には描いていない。

透過率を高めることだけを考えれば、Figure 2-6 の X 線回折で示した白濁の原因となる結晶の析出が少なく、一次粒子径がナノサイズ (32 nm) で光の散乱の小さい 900 °C で焼成したフィラーを使用すべきである。しかし、一次粒子が小さいほど (焼成温度が低いほど) モノマーにフィラーを充填した際の粘度が高くなるため、スパチュラによる造形が可能である上限粘度での充填率 (最大充填率) は下がる。たとえば、900 °C で焼成したフィラー (一次粒子径=32 nm) と UDMA モノマーの混合物では最大充填率は約 70 wt % であるが、焼成温度が 1200 °C (一次粒子径=560 nm) のフィラーでは約 80 wt % となり、約 10 wt % の差が生じる (Figure 2-9)。マトリックスおよびレジンの透過率を高めるためには小さな一次粒子が有効であるが、フィラーの高充填による高強度化には適していない。したがって、フィラー粒子径を決める際には、このように相反する要求を考慮することが必要である。

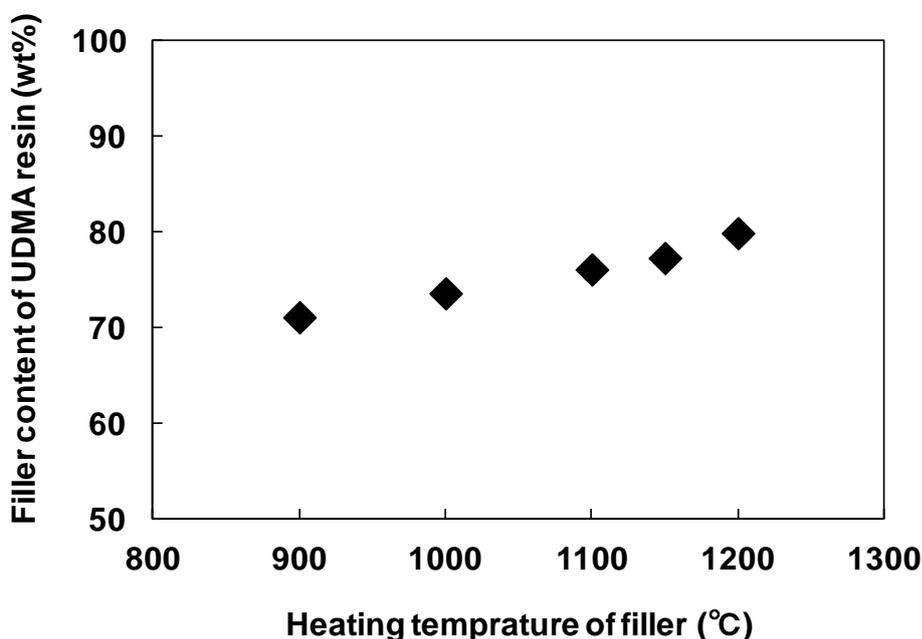


Figure 2-9. Plots of the filler content of UDMA resins vs. the sintering temperatures of the filler.

2-3-4. 複合レジンの透過率変化

2-3-4-1. フィラーの焼成温度が及ぼす効果

Table 2-1 に組成を示した UDMA マトリックスに焼成温度を変えたフィラー ($n_D^{25} = 1.494$ で一定) を充填 (50 wt %) した UDMA レジン (未硬化) について、硬化前後の透過率を測定した結果を Table 2-5 に示す. 実用のレジンではフィラーを最大充填率まで充填するが、ここでは両成分の効果を理解するため等量混合物 (フィラー充填率=50 wt %) を用いた. フィラー焼成温度 900~1200 °C (粒子径 30~500 nm) では、焼成温度が高くなり一次粒子径が増加するに従い透過率が低下した.

2-3-4-2. 一次粒子径の影響

Table 2-5 に示すように、一次粒子径が増加すると UDMA レジンの透過率が低下する傾向は、Figure 2-7 のモデルレジン (硬化) における傾向と同じであり、フィラー粒子による散乱の増加で説明できる^{3,18)}. しかし、UDMA レジンの硬化前後の透過率差は 1000°C で焼成したフィラーを使用すると小さくなるものの、それ以外の温度で焼成したフィラーでは硬化後の透過率が 5~8 % 高くなり、モデルレジンでの傾向と異なる. たとえば、焼成温度が 1100 °C のフィラーの場合では、モデルレジン (Figure 2-8) においては $n_D^{25} = 1.480$ と 1.508 の 2 種類のモデルレジン (未硬化) の透過率差は 1 % (=75 % - 74 %) と小さいが、UDMA レジン (Table 2-5) では硬化前後の透過率 73 % および 78 % と 5 % の差が生じた. この理由については、現在のところ不明である. しかし、1100 °C 以下で焼成したフィラーを用いた UDMA レジンでは散乱が抑制され、硬化前後ともに 70 % 以上の高い透過率が確保されており、フィラーの屈折率を硬化前後のマトリックスの中間値とする設計について妥当性が確認できた. さらに、天然歯のエナメル質の全光線透過率は 62~70 %、拡散光線透過率は 57~63 %、平行光線透過率は 5~6 % であり¹⁹⁾、天然歯のエナメル質と同等以上の透過率とするには、フィラーの焼成温度を 1100 °C 以下 (一次粒子径 200 nm 以下) とすべきであることがわかった. 1100 °C で焼成したフィラーを最大充填率の 75.5 wt% 充填した UDMA レジンの透過率は、50 wt% 充填した場合よりわずかに低下するが、硬化前が約 71 % で硬化後は約 74 % といずれも 70 % 以上のと天然歯のエナメル質をしのぐ高透過率であった. 透過率を高く保つことは、審美性のためばかりでなくレジンの光硬化が十

分な深さまで進むためにも必要である²⁰⁻²²⁾。透過率測定と硬化開始のための照射は可視光で行ったが、マトリックスとフィラーに可視光領域の吸収はなく無色であり、Figure 2-7 に示すように、光硬化の全過程に相当する $n_D^{25} = 1.480 \sim 1.508$ では全光線透過率は約 70 % 以上と予想される。一方、UDMA もモデルマトリックスに使用したモノマーと同様に可視光領域に吸収はなく、コロダルシリカ、 γ -MPTS や DMAEMA にも可視光の吸収はない。したがって、モデルレジンは高透過率であれば、UDMA レジンでも同様に硬化の全過程で高透過率となると考えられ、表面から離れた深部でも硬化が進むものと思われる²³⁾。さらに、フィラーの充填率が 75.5 wt % の UDMA レジンも、硬化前後で 70 % 以上の透過率を示すことから、硬化深度は十分であると考えられる。なお、レジン中の CQ は可視光を吸収するが、0.4 wt % と低濃度のため影響はないとみなせる。

Table 2-5. Transmittance of UDMA resin containing 50 wt% of fillers heated at different temperatures before and after curing

Filler		Transmittance before cure (%)			Transmittance after cure (%)		
Heating temperature (°C)	Primary particle diameter (nm)	Total light	Diffused light	Parallel light	Total light	Diffused light	Parallel light
900	30	74.5	17.0	57.5	81.5	18.4	63.1
1000	60	77.6	52.1	25.5	75.5	34.5	41.0
1100	120	73.3	62.6	10.7	78.0	44.1	33.9
1150	210	68.4	62.7	5.7	76.0	59.1	16.9
1200	560	60.8	56.4	4.4	68.6	60.8	7.8

2-3-4-3. 焼成温度と屈折率の関係

Table 2-5 および Figure 2-10 に示すように、フィラーをマトリックスの重合前後の中間の屈折率 ($n_D^{25} = 1.494$) に設計しているにも関わらず、1000 °C で焼成したフィラー以外を使用した UDMA レジンでは硬化前の透過率が硬化後よりも低く、1000 °C では反対に、硬化前の透過率が硬化後よりも高くなるという異なる傾向があった。この要因を明らかにするため、焼成温度ごとにシランカップリング処理前後のフィラーの n_D^{25} を測定し、比較した (Table 2-6)。シランカップリング処理前のフィラーの n_D^{25} は、焼成温度が高くなるに従い増加したが、シランカップリング処理後のフィラー n_D^{25} は、ほとんど同じ値であった。この原因としては、焼成温度が低いとフィラーの一次粒子がナノサイズ(100 nm

以下)であり，カップリング処理前のフィラーの n_D^{25} を浸液法で測定するとき，屈折率の低い溶媒（エタノール， $n_D^{25} = 1.35$ ）が多孔質のフィラー内部まで浸透するため加成剤の効果で過小評価され，反対に一次粒子が大きいと，溶媒浸透の影響がないため正確に粒子の屈折率を求めることができ，結果的に屈折率が高く，一定になったものと考えられる．あるいは，フィラー内部に微細（ナノサイズ）な空気（ $n_D^{25} = 1.00$ ）の気泡が混入することも考えられ，焼成温度が低いときに気泡が多い可能性もある．

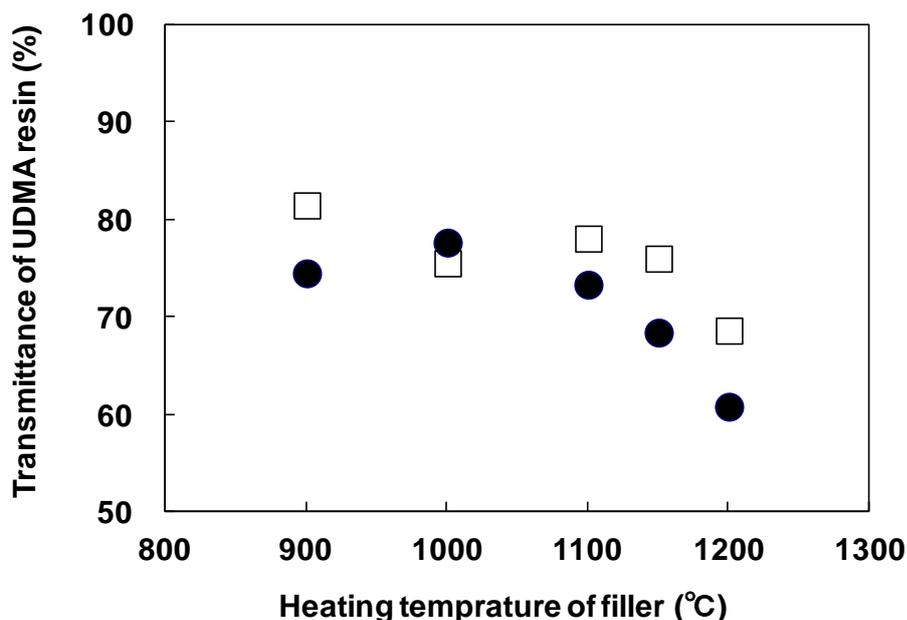


Figure 2-10. Plots of the transmittances of UDMA resins containing 50 wt% of fillers vs the heating temperatures of the fillers; before (●) and after cure (□).

Table 2-6. n_D^{25} of fillers heated at different temperatures; before(A) and after(B) silane coupling

Heating temperature(°C)	n_D^{25} of before silane coupling (A)				n_D^{25} of after silane coupling (B)			
	1	2	3	Average	1	2	3	Average
900	1.485	1.483	1.487	1.485	1.496	1.497	1.495	1.496
1000	1.489	1.490	1.490	1.490	1.494	1.493	1.494	1.494
1100	1.494	1.494	1.494	1.494	1.496	1.496	1.496	1.496
1150	1.494	1.494	1.494	1.494	1.495	1.496	1.496	1.496
1200	1.493	1.493	1.494	1.493	1.496	1.495	1.496	1.496

Table 2-7. Difference in n_D^{25} between matrix before or after curing and filler heated at different temperatures after silane coupling

Heating temperature (°C)	n_D^{25} of filler after silane coupling	Difference in n_D^{25} between matrix and filler	
		Before curing of matrix (1.480)	After curing of matrix (1.508)
900	1.496	0.016	0.012
1000	1.494	0.014	0.014
1100	1.496	0.016	0.012
1150	1.496	0.016	0.012
1200	1.496	0.016	0.012

Table 2-7 に、カップリング処理後のフィラーの n_D^{25} と UDMA レジンのマトリックスの硬化前後の n_D^{25} との差を示した。注目すべきは、1000 °C ではマトリックスの硬化前後との差がどちらも 0.014 と一定であり、それ以外では硬化後の屈折率差が小さくなっていることである。このことが、Figure 2-10 の 1000 °C の透過率の変化が小さく、それ以外が硬化後の透過率が高くなった要因である。つまり、1000 °C で焼成したフィラーの屈折率が低くなる原因は、900 °C まではフィラーの焼結が不十分で内部に微細な気泡があっても隙間が多いため、シランカップリング処理を施す際に、溶媒中で超音波によって分散する際に気泡が取り除かれ、カップリング剤がフィラー内部まで浸み込むが、1000 °C では焼結がある程度進行しているためフィラー内部に微細な気泡を閉じ込めてしまい、その気泡の影響でフィラーの n_D^{25} が低くなり、さらに高温の 1100 °C 以上になると、焼結が十分に進行するためフィラー内部の気泡が無くなったものと考えられる。

2-3-4-4. 焼成温度ごとのレジン表面の SEM 像

Figure 2-11 に硬化後の UDMA レジン (フィラー充填率 50 wt%) の SEM 像 (4000 倍) を示す。焼成温度が高くなるに従い、フィラーのマトリックスのコントラストが鮮明になり焼結密度が増大していることがわかる。これらのフィラーの解砕後の二次粒子径は、すべて平均 3.5 μm で同じである。1100 °C で焼成したフィラーを充填したレジン (フィラー充填率 75.5 wt%) の硬化後について、倍率を上げ 10000 倍で観察した SEM 像から、二次粒子は微小な一次粒子の凝集体であり、表面に凹凸をもつことが確認された。

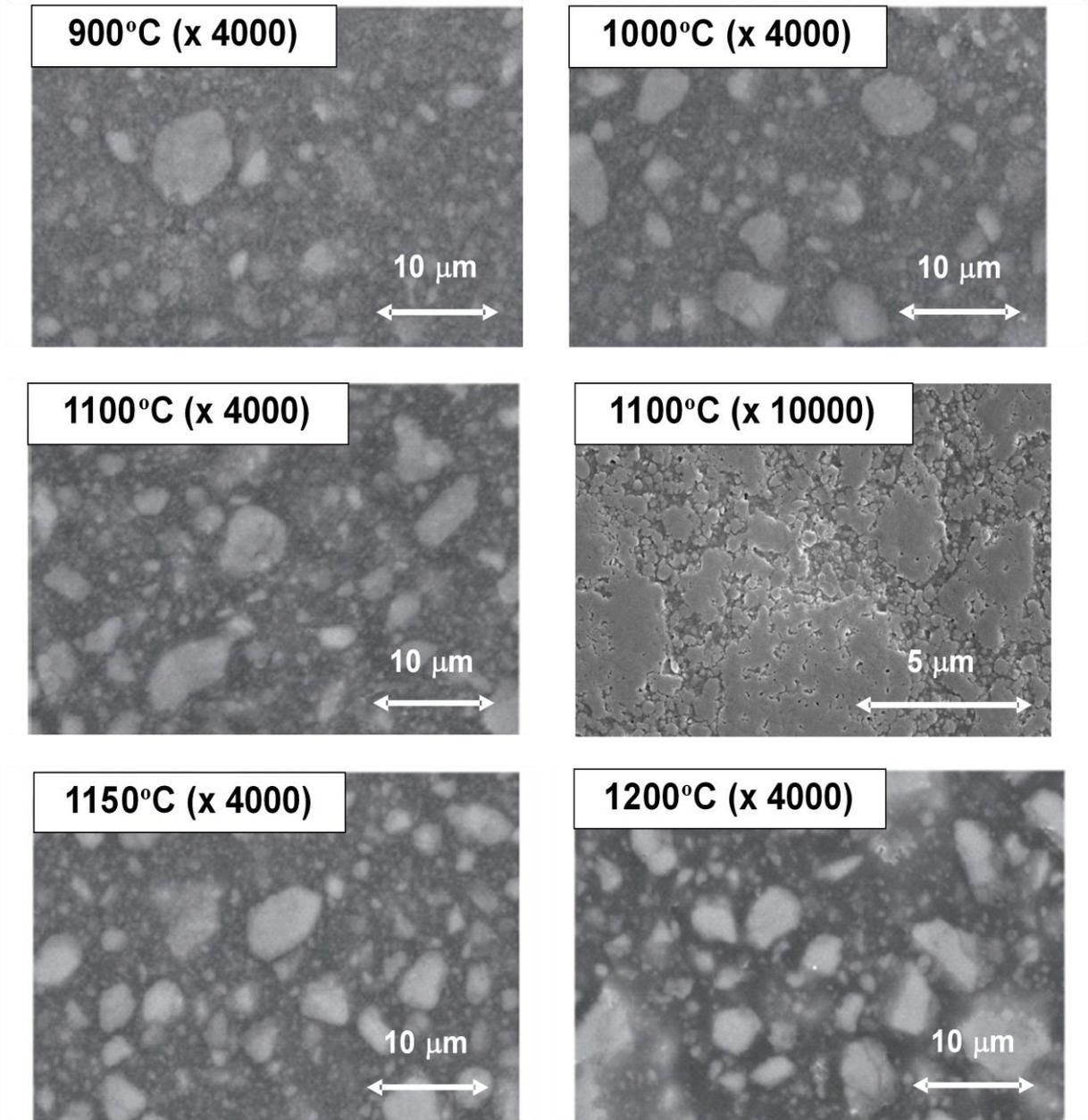


Figure 2-11. SEM pictures of cured UDMA resins (UDMA matrix + filler) containing 50 wt% of fillers heated at 900, 1000, 1100, 1150, and 1200 °C (x 4000), and that of a resin contained 75.5 wt% of a filler heated at 1100 °C (x 10000).

2-3-5. 試作レジンの高強度化の検討

2-3-5-1. フィラーの焼成温度とアンカー効果

フィラーの焼成温度毎の複合レジンの強度を検討するため、焼成温度を変えたフィラーを充填した UDMA レジン（硬化後）の曲げ強さを測定した。結果を Figure 2-12 に示す。この場合も、フィラーとマトリックスの両成分の効果が十分に発揮できる等量混合物（充填率 50 wt %）を用いた。焼成温度が 900~1100 °C では、曲げ強さは温度上昇とともに増加するが 1150 °C 以上では低下する。この原因として、900 °C ではフィラーの焼結が不十分のため無機凝集フィラー自体の強度が低く、温度が上昇するに従い焼結が進行して凝集フィラーが強固になるが、1150 °C 以上ではフィラーの焼結がさらに進み一次粒子が大きくなることで、フィラー表面の凹凸が減少しマトリックスとの接合面積の減少でアンカー効果が低下したことが考えられる。

焼成温度の上昇は、凝集フィラーを強固にするが比表面積は減少させるため、レジン強度へ相反する影響を与え、1100 °C で焼成したフィラーを充填したレジンで最も高い曲げ強さが得られた。したがって、最適温度（1100 °C）で焼成した凝集フィラー（一次粒子径 120 nm）を一定粒子径（ 3.5 ± 0.05 mm）に粉砕してレジンに使用することで、フィラー自体の強度、一次粒子径、比表面積に依存するアンカー効果の要求を満たし、さらにレジンの粘度増加を抑制して、既に述べた高透過率ばかりでなく高強度となることが明らかとなった。

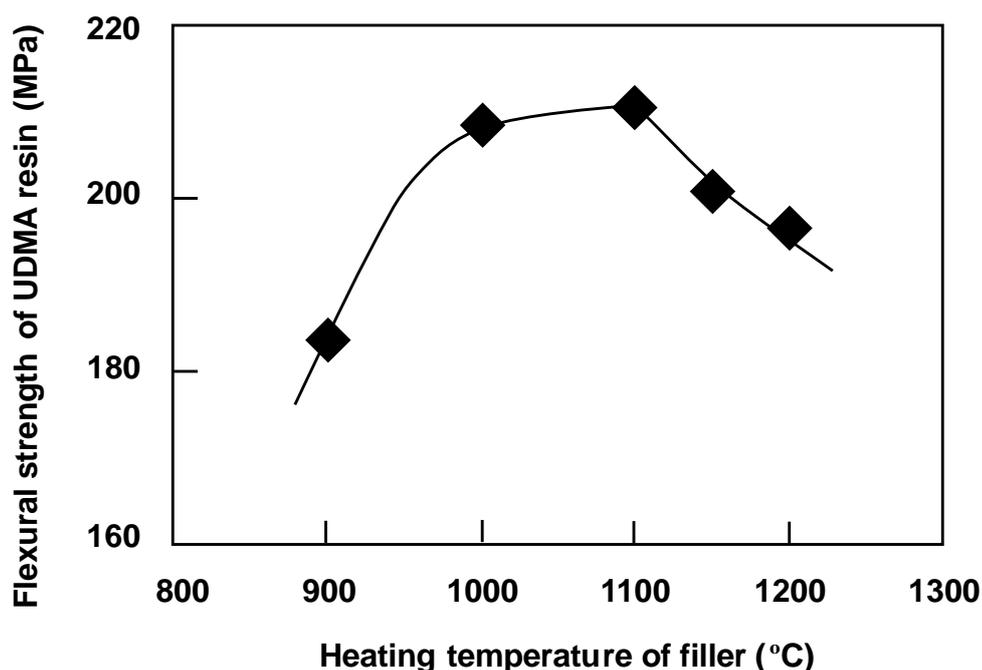


Figure 2-12. Dependence of the flexural strength of cured UDMA resins, containing 50 wt% of a filler after post-curing for 15 min at 110 °C, on heating temperature of the filler between 900 and 1200 °C. Curve is drawn for a visual guide.

2-3-5-2. レジンの硬化条件

ジビニルモノマー (UDMA, Bis-GMA, TEGDMA など) の重合では、不溶不融の高度に架橋したポリマーが生成する。ジビニルモノマーの一方の二重結合が重合すると、側鎖置換基として残ったもう一方の二重結合の反応性は低い (約 1/2) との見積もりがある²⁴⁾。この状態では高濃度の成長ラジカルが残っているが、光照射を続けても反応率は増加しない^{13,25)}。しかし、Bis-GMA のみを硬化して得られる芳香環を含む剛直な架橋構造では到達反応率が約 0.3 であるのに対し、TEGDMA のみを硬化した場合に得られる柔軟なエーテル結合を含む架橋構造では、二重結合やラジカルの運動性が大きく向上するため、到達反応率は約 0.7 に上がることが知られている¹⁴⁾。既に述べたように、光硬化で得られる UDMA レジンでも二重結合の残存は避けられないが、加熱によって熱運動が増し架橋構造が緩み、残存二重結合の重合がさらに進むことが期待される^{26,27)}。

UDMA マトリックスに、最適温度である 1100 °C で焼成したフィラーを使用し、実用のレジンを想定した強さに高めるとともに硬化による収縮を小さくするため、フィラ

一を最大充填率である 75.5 wt % 充填した。この UDMA レジン (硬化) について、光硬化後の加熱処理による曲げ強さの変化を Figure 2-12 に示す。加熱により曲げ強さが増加し、110 °C で 10 分以上の加熱により歯科レジンとしては最高水準の約 250 MPa にまで達した。加熱温度を 80 °C から 100 °C に上げると強度の増加がみられるが、さらに加熱温度を上げ 130 °C としても、加熱時間を 30 分以上と長くしても曲げ強さが増加することはない。架橋構造の緩みによる残存二重結合を含む硬化の進行には限界があった。

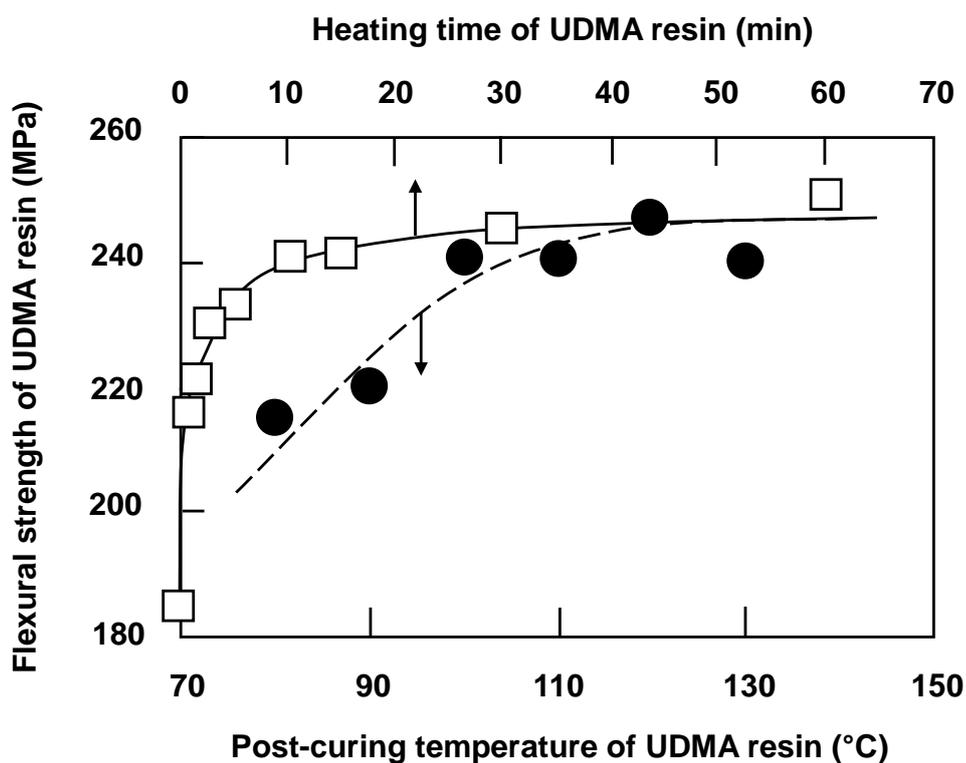


Figure 2-13. Flexural strength of cured UDMA resins (UDMA matrix + filler) containing 75.5 wt% of a filler heated at 1100 °C after post-curing for different times at 110 °C (□) and for 15 min at different temperatures (●). Curves are drawn for a visual guide.

2-4. 結論

複合レジンの透過率と曲げ強さに及ぼすフィラーの屈折率と一次粒子径の影響および光硬化後の加熱による曲げ強さの増加について検討した結果、以下のような結論が得られ、高透過率でかつ高強度（曲げ強さ）の根幹となる設計概念として確立することができた。

- (1) 凝集フィラーの屈折率を硬化前後のマトリックの屈折率の中間値とすることで、硬化前後でのレジンの透過率の変化が小さく、硬化前後ともに目標とした高い透過率(70%以上)を実現できる。
- (2) 焼成温度が低く凝集フィラーの一次粒子径が小さいと、レジンの光の散乱が低減され透過率は高くなるが、焼成温度が高くなるに従い焼結が進行し、一次粒子径が増大してレジンの透過率が低下する。
- (3) レジンの透過率を高くするには、フィラーによる散乱の少ない小さな一次粒子が必要となるが、一次粒子が小さいとマトリックスとの混合物の粘度が増し、フィラーの高充填ができずレジンの高強度化は難しい。この相反する要求は、フィラーを最適温度(1100℃)で焼成した無機凝集フィラー(一次粒子径, 120 nm)を用いて解決できる。
- (4) 焼成温度は、凝集フィラーの焼結状態と表面状態を変化させレジンの曲げ強さに影響し、900~1200℃の温度範囲では1100℃で焼結したフィラーを使用して得たUDMAレジンの曲げ強さが最も高くなった。焼成温度が1100℃より低いと焼結が不十分でフィラー自体の強度が低下し、反対に高すぎると表面の凹凸が減りアンカー効果の減少によりレジンの強度が低下する。
- (5) UDMA レジンの曲げ強さは、光硬化後の加熱処理(110℃)で増加し、最大で250 MPa(従来の曲げ強さは最大で約220 MPa)に達した。しかし、110℃以上に温度を上げても加熱時間を30分以上長くしてもレジンの曲げ強さはほとんど変化せず、残存二重結合を含む硬化の加熱による進行には限度がある。

参考文献

- 1) 歯科器材調査研究委員会, 歯材器, 16, 554, 1997.
- 2) 宮崎隆, 中蔦裕, 河合達志, 小田豊, “臨床歯科理工学”, 医歯薬出版, 2006.
- 3) “セラミックハンドブック”, 日本セラミック協会編, 第2版, 技報堂出版, 2002.
- 4) 平林茂, 歯材器, 6, 481, 1987.
- 5) 歯冠用硬質レジン, JIS T6517, 2011.
- 6) T. Miyasaka, Dent. Mater. J., 15, 98, 1996.
- 7) 鷹尾智典, 石田安宏, 小島理恵, 藤井孝政, 田中順子, 田中昌博, 川添堯彬, 歯科医学, 68, 262, 2005.
- 8) 星川武, 宮崎愛, 加藤喬大, 安楽照男, 山本裕久, (山本貴金属地金(株)), 特開 2005-263648, 2005.
- 9) 岡田直人, 福島正義, 渡邊清志, 飛田滋, 新潟歯学会誌, 33, 69, 2003.
- 10) Y. -C. Chen, J. L. Ferracane, and S. A. Pahl, Dent. Mater., 23, 655, 2007.
- 11) J. Jakubiak, X. Allonas, J. P. Fouassier, A. Sionkowska, E. Andrzejewska, L. Å. Linden, and J. F. Rabek, Polymer, 44, 5219, 2003.
- 12) プラスチック—透明材料の全光線透過率の試験方法— 第1部・シングルビーム法, JIS K7361-1, 1997.
- 13) W. D. Cook, Polymer, 33, 2152, 1992.
- 14) I. Sideridou, V. Tserk, and G. Papanastasiu, Biomaterials, 23, 1819, 2002.
- 15) 西本由美子, 星川武, 安楽照男, 山本裕久, 歯技工誌, 22, 106, 2001.
- 16) 作花濟夫, “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社, 1988.
- 17) 宮崎愛, 岸本吉則, 西本由美子, 星川武, 安楽照男, 山本裕久, 歯技工誌, 22, 112, 2001.
- 18) J. C. Seferis, “Polymer Handbook”, 4th edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke eds., Wiley-Interscience, VI-571, 1999.
- 19) 堀田正人, 関根源太, 堀雅晴, 関根一郎, 日歯保存誌, 46, 181, 2003.
- 20) 藤田光, 並木勇次, 西山典宏, 勝木紘一, 堀江港三, 歯材器, 4, 608, 1985.
- 21) 藤田光, 並木勇次, 西山典宏, 勝木紘一, 堀江港三, 歯材器, 5, 427, 1986.
- 22) S. Hirabayashi and T. Hirasawa, Dent. Mater. J., 9, 203, 1990.

- 23) H. Yamamoto, T Kato, A Miyazaki, T Hoshikawa, T Anraku. Proceeding of the 19th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, November 21-23, Seoul Korea, 2002.
- 24) D. T. Landin and C. W. Macosko, *Macromolecules*, 21, 848, 1988.
- 25) K. A. Berchtold, T. W. Randolph, and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 38, 6954, 2005.
- 26) H. Lu, L. G. Lovell, and C. N. Bowman, *Macromolecules*, 34, 8021, 2001.
- 27) H. Lu, J. W. Stansbury, J. Nie, K. A. Berchtold, and C. N. Bowman, *Biomaterials*, 26, 1329, 2005.

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

3-1. 諸言

これまでに、ポリマーに性質の異なる素材を組み合わせることにより優れた性能を発揮するさまざまな複合材料が開発されている。たとえば、歯科で応用されている複合レジンでは、ポリマーに無機フィラーを充填することで剛性（弾性率）、強度（曲げ強さおよび硬さ）、耐熱性などが向上する¹⁻³⁾。しかし、フィラー充填により可とう性の高いポリマー成分が少なくなるため、耐衝撃性は低下することが知られている⁴⁻⁶⁾。このため、複合レジンの強度と耐衝撃性を同時に向上させることは困難な要求である。

歯科用複合レジンには、鋳造や焼成が必要な金属やセラミックス、金属材料など他の歯科用材料と比べて、光重合という簡便で、かつ短時間の操作で歯の修復物を得ることができるため、近年幅広く使用されるようになってきている。このような複合レジンでは、メタクリル酸エステル系モノマーを使用し、あらかじめシランカップリング処理したガラス粒子などを複合化することで、強度と耐久性を向上させている⁷⁻⁹⁾。近年は、低粘度モノマーの開発やフィラー表面処理技術の向上によって、無機フィラー含有量が90 wt%以上の製品も存在している。

しかし、複合レジンの強度は金属と比べると劣っており、特に金属のような強さと柔軟性を併せもつ優れた強靭性をレジンに付与することが大きな課題となっている。これは、歯科修復材に求められる物性上の要求のなかで、咬合や咀嚼時に発生する応力や衝撃によって、破折しないことが必要不可欠だからである。もし、口腔内で破折してしまうと、歯として機能しなくなるだけでなく、誤飲し食道を傷つけてしまう恐れもある。歯科用の複合レジンとして要求される機械的な物性値はISO規格で定められているが、¹⁰⁾規格で要求されている機械的な物性は静的強度である三点曲げ強さとビッカース硬さのみであり、口腔内で咬合時に発生する衝撃に対する耐久性の評価についての指針はまったく示されていない。

これまでの研究で、フィラー含有率を高めることで曲げ強さや硬さ、圧縮強さなどの機械的性質が向上することが知られている¹⁻³⁾。しかし、これらの研究では、機械的性質の測定は静的な力を加えることによって行われており、このような力は口腔内で繰り返さ

れる咀嚼では発生しない。また、亀裂の成長の容易さは、多くの因子に影響され、複合レジンの曲げ強さや硬さなどの一般的な物性との間には高い相関関係はないとされている^{11,12)}。このため、複合レジンの機械的性質では、衝撃強度や疲労強度が静的な機械的強度よりも重要な意味をもつとの指摘もある^{13,14)}。

しかし、これまで歯科用複合レジンの衝撃疲労強度についての検討は、十分ではない。それは、従来の衝撃疲労強度の評価方法では、実験方法や解析方法が複雑で長時間が必要なことが原因と考えられる。そこで、本研究では、耐衝撃疲労性の簡便な評価方法を確立し、耐衝撃疲労性に影響を及ぼす要因を明らかにするとともに、その結果に基づき、衝撃疲労強度に優れた新規材料を開発することを目的とした。

3-2. 実験方法

3-2-1. 試験片作製方法

市販の歯科用複合レジン (A, B, C, D ならびに E) を直径 15 mm, 厚み 1 mm の金型に充填し、各メーカー指定の方法で重合硬化させ、耐水研磨紙 (#2000) で表面を研磨した後、ダイヤモンドペーストで鏡面研磨して円盤状試験片を作製した。試験片は、簡便性とデータの精度を考慮し、できるだけ誤差が発生せず、簡単に同じ形状を製作できるシンプルなものとして円盤状を選定した。また、治具への固定もセメントなどは用いず、キャップのねじ嵌合で、試験片の付け替えが簡単にできるようにした。

光重合性マトリクスは、ウレタンジメタクリレート (UDMA) に光重合開始剤のカンファーキノン (CQ) と重合促進剤のメタクリル酸 *N,N*-ジメチルアミノエチルをそれぞれ 0.5 wt% 添加して調製した。このマトリクスに対して、理論量 (2.8 wt%) の 3-メタクリロイルプロピルトリメトキシシラン (γ -MPTS) で表面をシランカップリング処理した平均粒子径 2.1 μm の球形シリカフィラー (HS-301, マイクロン) を 0, 20, 40, 60, 65, 70, 75 および 80 wt% 添加した。次いで、攪拌脱泡装置 (あわとり練太郎, シンキー) を用いて、混合・脱泡し、フィラー充填率の異なる 8 種類の複合レジン材料を得た。試験片は、さらに試験時間の短縮化を図るため、試験片の厚みを 3/5 の 0.6 mm としたのも作成した。

3-2-2. 測定方法

(1) フィラー含有率測定

市販の歯科用複合レジンを実験用アルミ製のるつぼに約 0.2 g 精秤し、電気炉で室温から 650 °C に 30 分で昇温し、650 °C で 2 時間保持した。その後、るつぼを取り出し、デシケーターで室温まで放冷した。放冷後、るつぼの重量を秤量した。

再度、650 °C で 1 時間焼成し、デシケーター内で放冷後、重量を測定した。1 回目と 2 回目の質量の差が 1 回目の質量に対して 0.3 mg 以下になれば恒量とし、質量差が 0.3mg 以上の場合は、焼成を 1 時間追加し、重量を測定した。焼成前重量と焼成後の重量からフィラー充填率を算出し、3 回の平均値を用いた。

(2) 比表面積測定

フィラーの比表面積は、比表面積測定装置 (NOVA2000, ユアサイオニクス) を用い窒素吸着量による BET 三点法で測定した。また、その値を基に一次粒子を球と仮定した場合の一次粒子径を求めた。

(3) 衝撃疲労試験

繰り返し衝撃試験は、治具 (Figure 3-1) に固定した試験片に対して、衝突摩耗試験機 (K655, 東京技研製, Figure 3-2) を用いて先端が半球状のステンレス棒 (直径 4 mm) の治具を繰り返し落下させ、材料が割れるか又は目視で 0.5 mm 以上の亀裂が認められるまでの回数 (耐衝撃疲労回数) を計測した。衝撃試験の繰り返し条件は、咀嚼時に加わるエネルギーを想定して^{17,18)}、落下速度 40 mm/s, 落下距離 10 mm, 治具重量 1.5 kgf, 最大負荷荷重 5 kgf とした。亀裂の有無の確認は、10 回までは毎回、10 - 100 回までは 10 回ごと、100 - 500 回までは 50 回ごと、500 回以上は 100 回ごとに、亀裂発生の有無を 8 倍の拡大レンズを用い、慎重に目視確認した。

天然歯では、Figure 3-3 に示すように歯根部組織として歯根膜 (Periodontal membrane) があるが、この歯根膜は柔軟性があり咀嚼や咬合の衝撃を受け止め吸収し緩和する構造となっている。そこで、歯冠部に用いる材料評価を少しでも現実の条件に近づけるため、天然歯の衝撃緩和構造を参考に、Figure 3-4 に示す位置にシリコンラバー製シートを用いた。それぞれの試験は各レジンについて 5 回ずつ繰り返し行い、その平均値を求めた。また、試験時間を短縮するため、衝撃が強く材料に加わるであろうシリコンラバーなしの加速試験条件下でも測定した。



Figure 3-1. Fixture.



Figure 3-2. Impact abrasion testing machine.

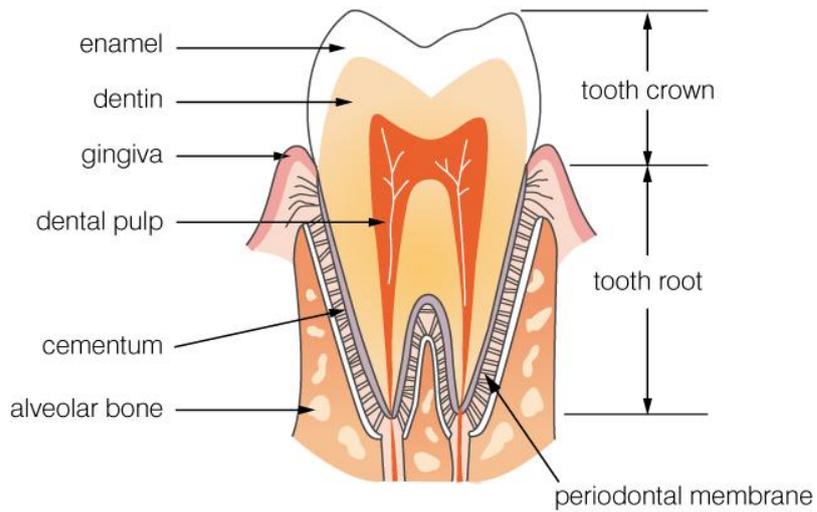


Figure 3-3. Constitution of a natural tooth.

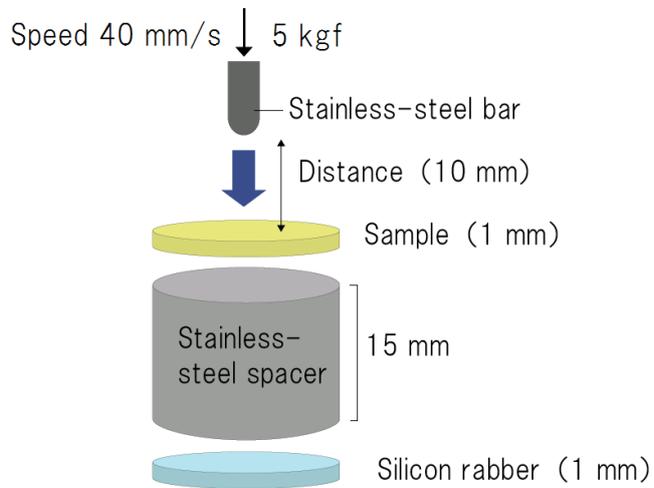


Figure 3-4. Assemble of sample.

(4) 曲げ強さ, 曲げ弾性率

レジンの曲げ強さは, ISO10477¹⁰⁾に従い, 2 mm×2 mm×25 mm の試験片を万能試験機 (島津製作所, EZ Test) に取り付け (スパン幅 = 20 mm, クロスヘッドスピード = 1 mm/min) 3点法で測定した (N=5). 曲げ弾性率は, 5 - 15 N の試験力の応力 - 変位曲線の傾きから求めた.

(5) 破断エネルギー

Figure 3-5 に示すように, 破断エネルギー (W) は, 曲げ強さを測定する際の破断時における最大荷重 (F) とその荷重によって材料が歪んだ値 (変位量 : u) から荷重 - 変位曲線をもとめその積分値 (面積値) として下記の式で算出した¹⁹⁾.

$$W = \int_0^u F(u) du$$

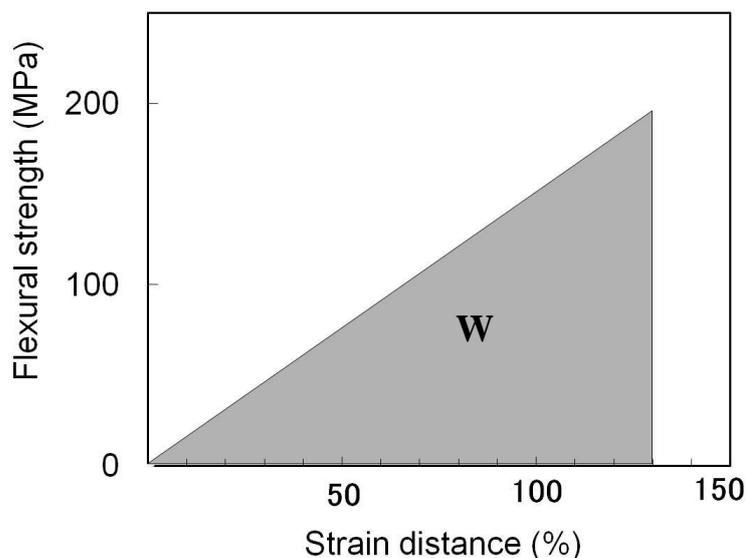


Figure 3-5. Calculation of breaking energy.

3-3. 結果と考察

3-3-1. 天然歯構造を考慮した新しい新しい衝撃疲労強度試験方法

材料の耐衝撃性の評価としては, 一般的に Charpy 試験や Izod 試験が用いられること

が多い²⁰⁾。しかし、これらの試験は、振り子の高さによって衝撃強さを変えて、試料の破壊を計測する方法である。したがって、耐衝撃性を評価する方法であるが、1回の衝撃力によって材料が破壊するまでの強度評価なので、口腔内の咬合や咀嚼による繰り返しの衝撃疲労を模倣することはむずかしい。別の耐衝撃試験として、落錘試験がある。通常の落錘試験では、試料に亀裂を生じさせる重りの重量と重りの落下距離を耐衝撃性の尺度に用いる²¹⁾。しかし、この評価方法も1回の落錘で測定を行うので咬合や咀嚼による繰り返しの衝撃に対する耐久性には相当しない。

疲労強さに関しては、3点あるいは4点法の曲げ試験を繰り返し行うことで評価されている。一定荷重で繰り返し応力を加えて、その応力ごとに破断するまでの回数を求めることによってS-N曲線を求め、疲労限界応力（破断しない応力）を求めている²²⁻²⁴⁾。

一方、歯科材料の破損の原因は口腔内での咀嚼や咬合による衝撃であるが²⁴⁾、口腔内の咬合圧は接触単位面積あたり約940Nと見積もられており^{26,27)}、このような衝撃力あるいは圧縮応力が短時間であるが長期にわたって繰り返される。このように、歯科材料には咬合によって、ストレスが繰り返されることによる蓄積疲労が影響するはずである。繰り返し応力によって、微小な亀裂などが発生し、その後の衝撃でさらに大きな亀裂へと変化する。繰り返し加わる衝撃によって、最終的に歯科修復物の致命的な障害が発生する。このため、これまでの衝撃試験や疲労試験は、一回だけの衝撃強度や静的な応力に対する疲労の評価はできるが、繰り返し衝撃疲労強度の評価は出来ない。

そこで、従来の1回の落錘試験による耐衝撃性の評価と繰り返し曲げ試験による疲労強さの評価の両方の特徴を有し、同じ衝撃荷重を亀裂の発生するまで繰り返し落錘させれば、亀裂が発生するまでの回数が衝撃疲労強度の尺度になると考え、新しい衝撃疲労試験法を考案した。本研究に関連して、口腔内での繰り返し衝撃を再現した落錘による衝撃疲労試験方法がすでに考案されている^{28,29)}。しかし、これまでの試験方法では、試験片の形状が複雑であり、試験回数が多く試験に長期間を要し、さらに煩雑なデータ解析方法や特殊な画像解析装置やソフトウェアが必要であるため、多くの実験をすることが困難であり、一般化されていない。また、治具に固定する際に用いるレジンセメントのが大きく影響し、材料そのものについての評価を著しく困難にしている。そこで本研究

では、衝撃疲労強度をできるだけ簡易的に評価するため、単純な形状の試験片で、接着は行わず、亀裂の判別は目視にて行うこととした。

現在市販されている歯科用複合レジンには、無機フィラーの高充填化により、曲げ強さや硬さを向上させているが、フィラーを高充填したレジンには、衝撃が加わると亀裂やチッピングによって破折しやすいことが知られている。

そこで本研究ではまず、市販の歯科用複合レジンの衝撃疲労強度とフィラー充填率や曲げ強さ、硬さおよび破断エネルギーとの関係について評価した。次に、衝撃疲労強度に影響を及ぼす基礎的な要因を明らかにするため、フィラーの充填率、曲げ強さ、曲げ弾性率、ビッカース硬さおよび破断エネルギーと衝撃疲労強度の関係を調べた。

Figure 3-6 に、天然歯の歯根膜構造を模してシリコンラバーを使用した際の繰り返し衝撃荷重によって材料に亀裂が発生するまでの衝撃回数（以降、衝撃疲労強度）を示す。亀裂が発生するまでの回数で表した衝撃疲労強度は、 $A < E < D < C < B$ の順に増加した。

Figures 3-7, 3-8 および 3-9 に、衝撃疲労強度と各複合レジンの無機フィラー充填率、曲げ強さおよび破断エネルギーの関係を示す。

A は無機フィラー充填率が最も高いから、他の歯科用レジンと比べてセラミックスのように脆性破壊が発生しやすいと、衝撃疲労強度が小さくなったものと考えられる。フィラー充填率に対するプロットすると、充填率が約 70 wt% の B で衝撃疲労強度が最も高く 70 wt% 以下もしくは以上になると急激に低下した。このように、フィラー充填率に対して衝撃疲労強度が変化し 70 wt% 付近で極大を示す傾向は、フィラー充填率 40–85 wt% の範囲では衝撃疲労強度の極大が 75 wt% に認められたとの報告²⁸⁾と一致した。

これまで歯科材料の強度の指標として用いられてきた曲げ強さと衝撃疲労強度との相関関係は見られなかったが、衝撃疲労強度は、破断エネルギーが高くなるに従い増加する傾向が見られた(Figure 3-9)。破断エネルギーは、材料が破断するまでに必要な単位体積あたりのエネルギー量である。この値が大きければ粘り強く破壊しにくく、反対に小さければ脆いため、破断エネルギーは材料の靱性を示す値といわれているが、衝撃疲労強度に影響をおよぼしている可能性がある。また、E のフィラー充填率は、B や C と近く 70 wt% 付近であるが、E の衝撃疲労強度は低い。これは、Figure 3-9 に示すように E は破断エネルギーが最も小さいことが影響していると考えられる。

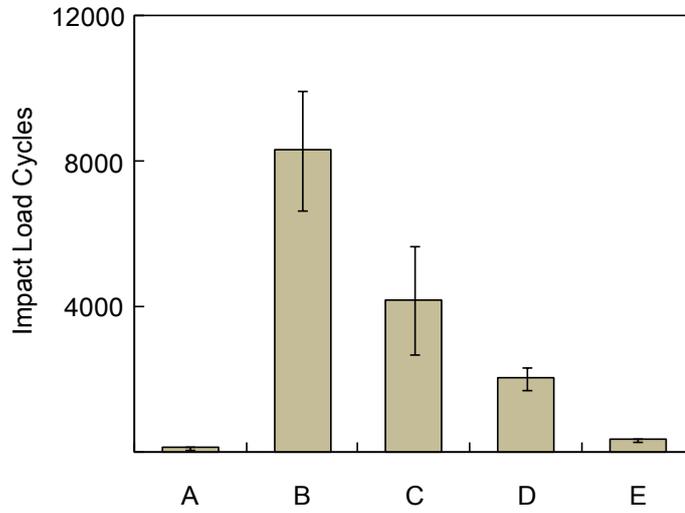


Figure 3-6. Impact fatigue strength of commercial composite resins (with a silicon rubber).

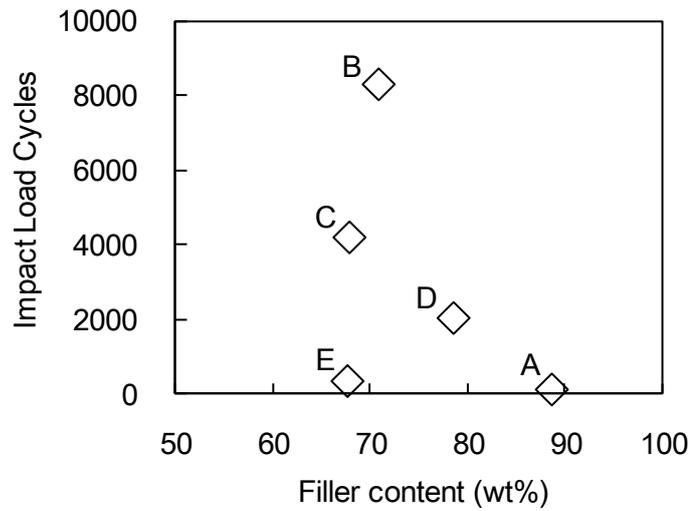


Figure 3-7. Plot of the impact fatigue strength vs the filler content of commercial composite resins (with a silicon rubber).

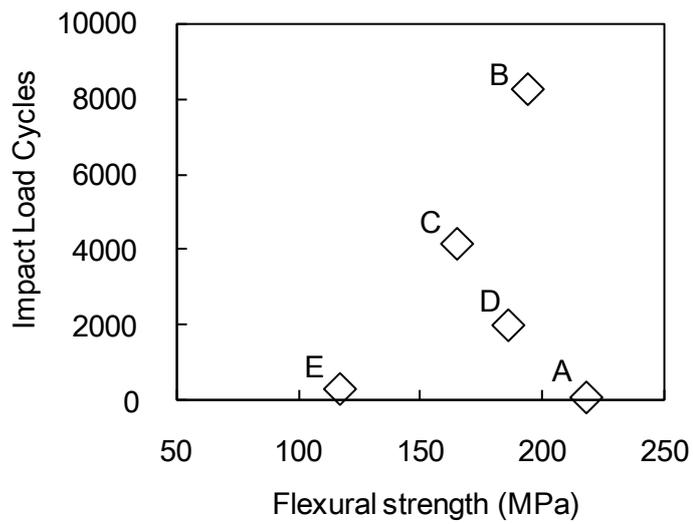


Figure 3-8. Plot of the impact fatigue strength vs the flexural strength of commercial composite resins (with a silicon rubber).

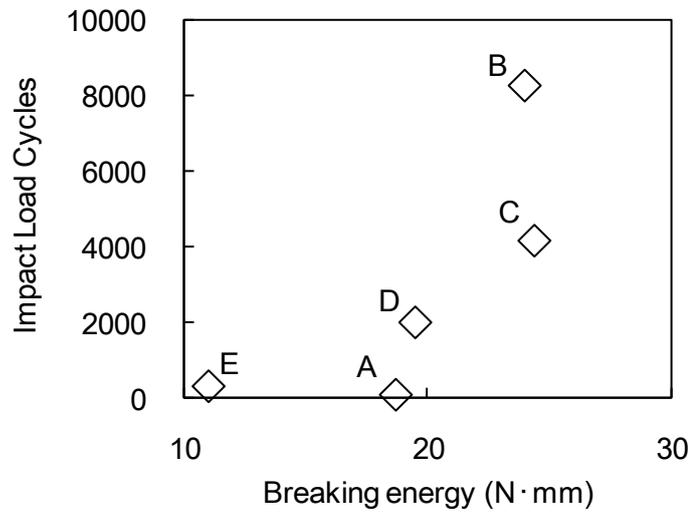


Figure 3-9. Plot of the impact fatigue strength vs the breaking energy of commercial composite resins (with a silicon rubber).

3-3-2. 試験時間を短縮した試験方法

天然歯の歯根膜の構造を模擬的に再現するためにシリコンラバーを使用して試験したが、シリコンラバーによって衝撃が緩和され、亀裂発生までの衝撃回数が多くなり測定に時間を要した。そこで、時間短縮のためシリコンラバーを使用しないで測定を行った。その結果、Figures 3-10 に示すように、衝撃回数はシリコンラバーを使用した場合に比べて 1/3 - 1/5 に低下したが、測定時間を大幅に短縮することができた。衝撃回数の順序は、シリコンラバーがある場合とまったく同じであり $A < E < D < C < B$ であり、ファイラー充填率、曲げ強さおよび破断エネルギーとの関係もシリコンラバー使用の場合と同じであった(Figures 3-11, 3-12 および 3-13)。これらの結果は、シリコンラバーを用いないことにより、衝撃疲労強度の促進試験ができることを示している。

一方、インプラント治療では、チタン製の人工歯根を直接顎骨に埋め込んでおり、天然歯のような歯根膜による衝撃吸収がないため上部の歯冠材料に加わる衝撃や荷重が数倍になるといわれている。このようなインプラント歯冠材料の衝撃疲労強度は、シリコンラバーを用いない試験法によって評価でき、この試験方法の有用性が確認できた。

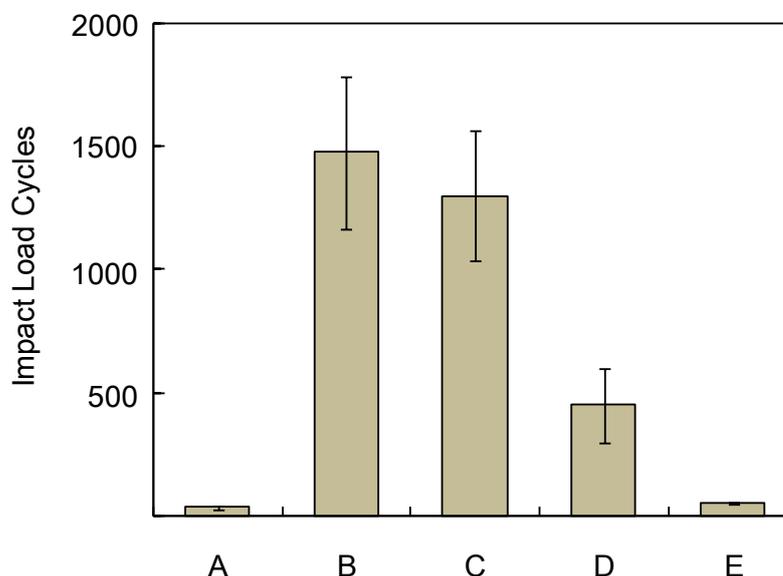


Figure 3-10. The impact fatigue strength of commercial composite resins (without a silicon rubber).

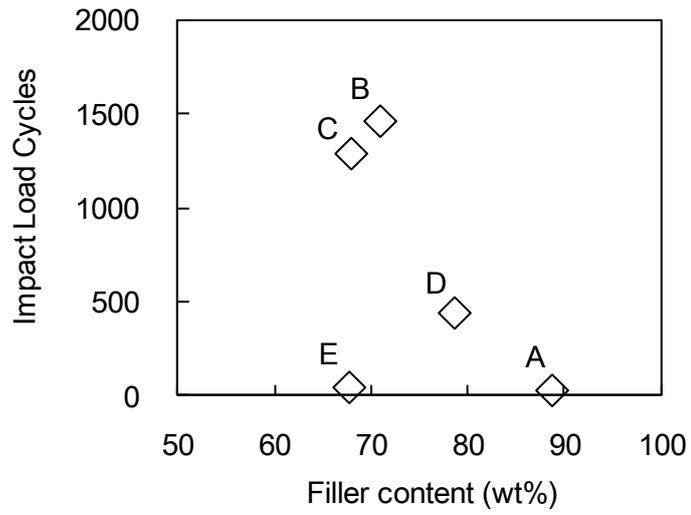


Figure 3-11. Plot of the impact fatigue strength vs the filler content of commercial composite resins (without a silicon rubber).

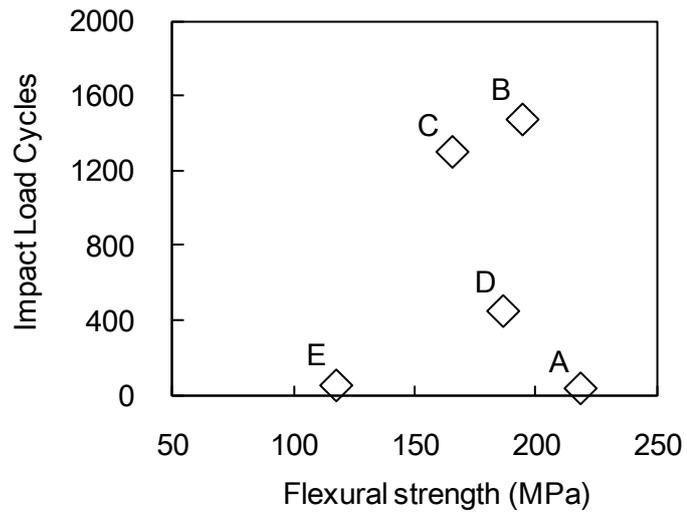


Figure 3-12. Plot of the impact fatigue strength vs the flexural strength of commercial composite resins (without a silicon rubber).

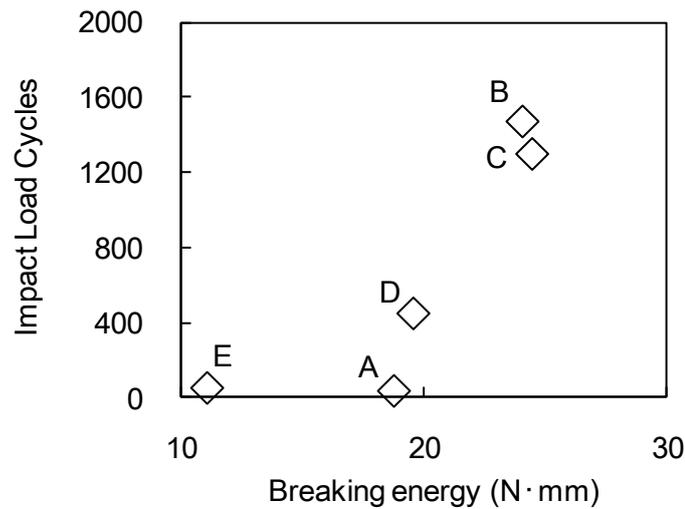


Figure 3-13. Plot of the impact fatigue strength vs the breaking energy of commercial composite resins (without a silicon rubber).

3-3-3. 新規歯科用複合レジンの試作

3-3-3-1. フィラー充填率

セラミックス材料に比べて、複合レジンは樹脂を含むため衝撃に強い材料と考えられている。しかし、物性を向上させるための無機フィラーの高充填化に伴い、脆さが増す、

したがって、Figure 3-7 に示したように、フィラー充填率が高い A および D は、B および C に比べて耐衝撃性が低下したと考えられる。しかし、用いた市販品は含まれるモノマーやフィラー成分が異なるうえに、フィラーの粒子径³⁰⁾や表面処理方法も異なるため、衝撃疲労強度に影響を及ぼす因子を明確にすることは困難である。

そこで、衝撃疲労強度に影響を及ぼす因子を明らかにするため、球形のシリカフィラーを用い、フィラーの充填率が衝撃疲労強度に及ぼす影響を調べた。

比表面積が小さいため、フィラーを用いると、高充填しても複合レジンの粘度が高くなりやすく、複合レジンの作成が容易である。また、フィラー粒子径が小さくなりすぎたり、反対に大きすぎると、モノマーとの混合が困難となり、フィラー含有率を高めることができない。このため、本研究では、比較的比表面積の小さい球形フィラーを用いて、大きさはフィラーの充填性を考慮し 2.1 μm を選んだ。

Table 3-1 に、球形フィラーの充填率を変えた場合の衝撃疲労強度の測定結果を示す。また、衝撃疲労強度の変化の範囲が非常に大きいため、Figure 3-14 は耐衝撃疲労強度の対数をフィラー充填率に対してプロットして示す。衝撃疲労強度はフィラー充填率 65 wt% (48 vol%) で極大を示し、フィラー充填率がそれ以上でもそれ以下でも急激に低下した。

Table 3-1. The impact fatigue strength and spherical silica filler contents(wt%, vol%)

Filler content (wt%)	Filler content ^{※)} (vol%)	Impact fatigue strength	Standard deviation
0	0.0	430	157
20.0	11.1	470	172
40.0	25.0	820	164
60.0	42.9	2780	890
65.0	48.1	7600	1636
70.0	53.8	1060	462
75.0	60.0	610	246
80.0	66.7	370	120

※) The content of the filler (vol%) was calculated from the specific gravity of the polymer 1.1 g/cm³ and the silica filler 2.2 g/cm³.

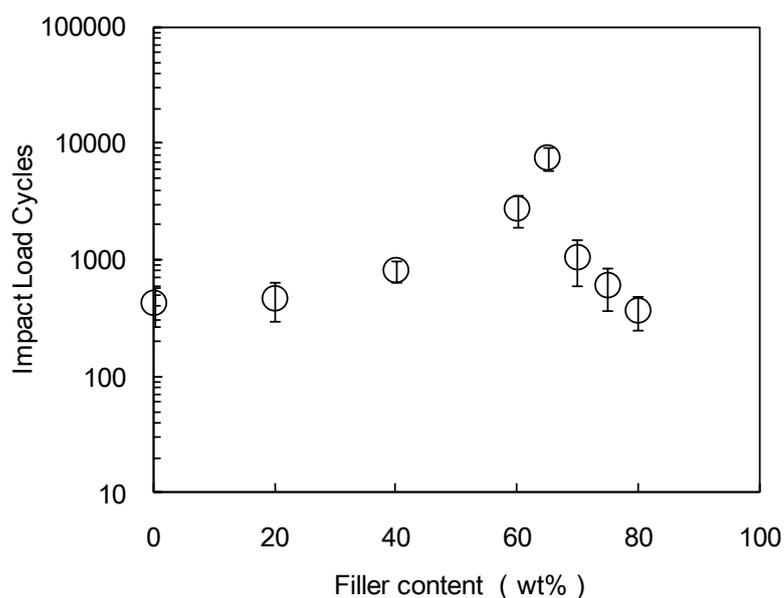


Figure 3-14. The relationship between the impact fatigue strength of composite resins filled with different amounts of and the spherical silica filler contents.

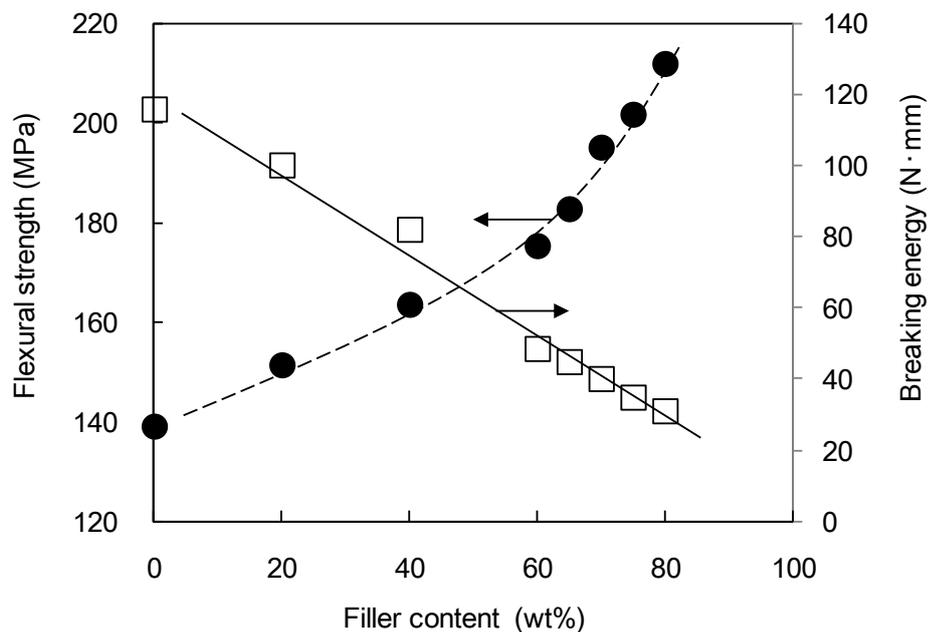


Figure 3-15. Plot of the spherical silica filler content vs the flexural strength and breaking energy.

Figure 3-15 に示すように、曲げ強さは、球形シリカフィラーの充填率が高くなるに従い増加したが、破断エネルギーはフィラー充填率とは反比例する。この結果より、複合レジンにおいて、曲げ強さと破断エネルギーは、フィラー充填率の変化に対し相反する傾向を示すことが明確になった。Figure 3-16 に示すように、フィラー充填率が高くなると弾性率が高くなり耐荷重性は増大するが、柔軟性が低減し破断するまでの変位量が小さくなるため、破断エネルギーが低下したと考えられる。一方、フィラー充填率が少ない場合は曲げ弾性率が低く変位が大きいため破断エネルギーは大きくなるが、衝撃による変位も大きく材料の疲労の蓄積による劣化が起りやすくなったと考えられる。

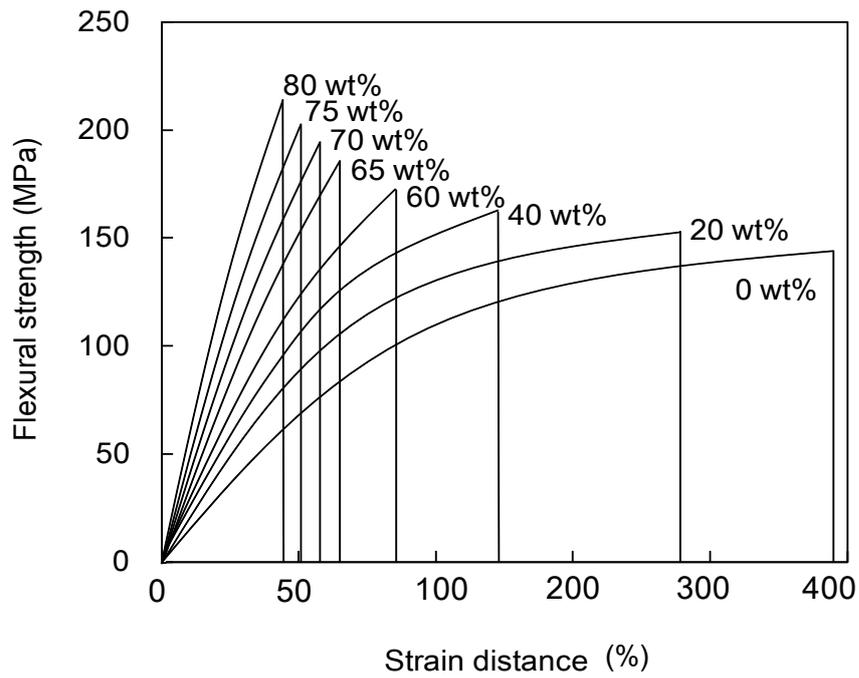


Figure 3-16. Stress-strain curves for composite resins filled with a different content of spherical silica filler.

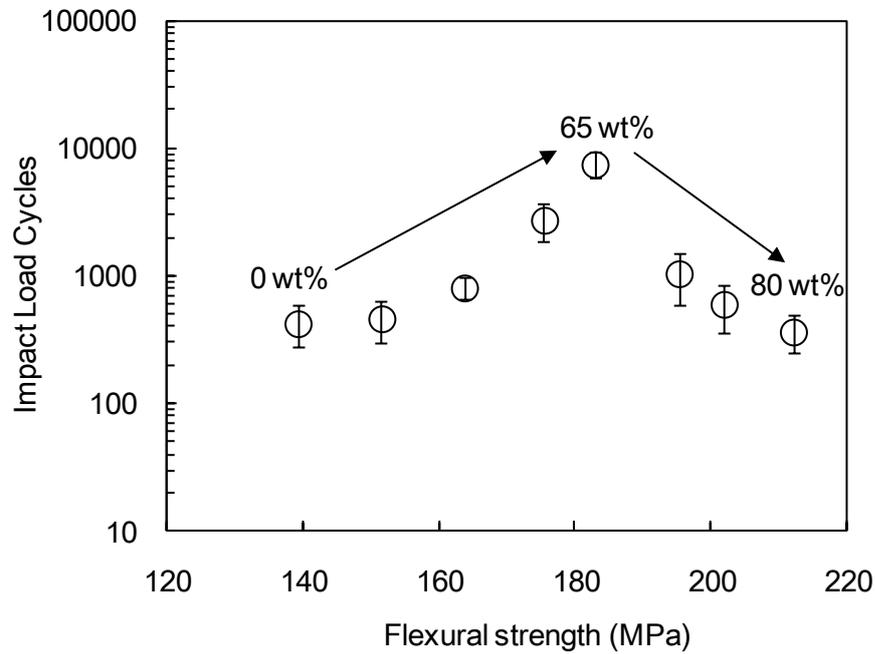


Figure 3-17. Plot of the impact fatigue strength vs the flexural strength of composite resin with a different spherical silica filler contents.

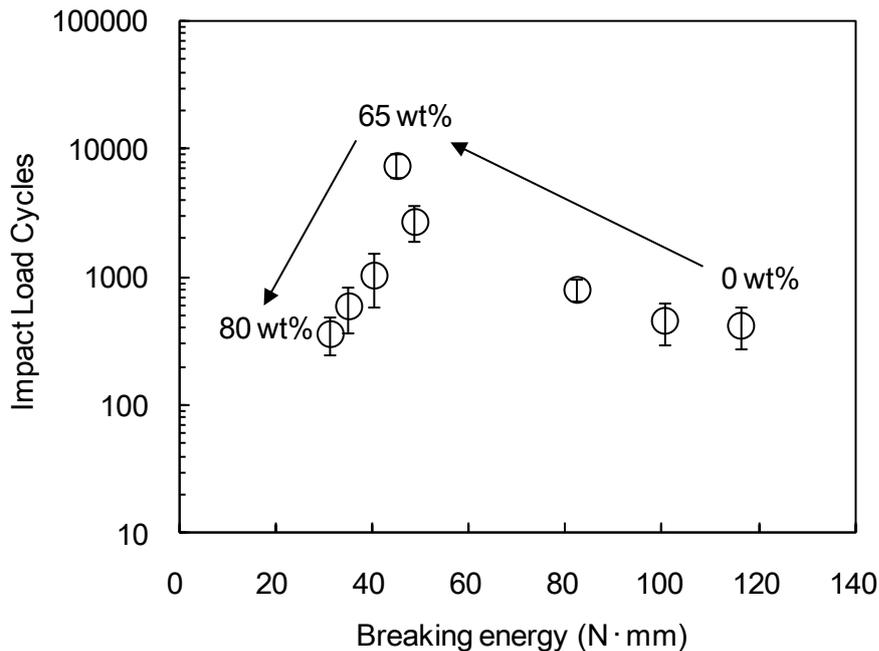


Figure 3-18. Plot of the impact fatigue strength vs the breaking energy with a different spherical silica filler contents.

Figure 3-17 に示すように、フィラー充填率が 0 から 65 wt% までは、曲げ強さとともに衝撃疲労強度も増加したが、フィラー充填率が 65 % 以上では、曲げ強さは引き続き増加したが、衝撃疲労強度は低下した。反対に破断エネルギーは、Figure 3-18 に示すように、フィラー充填率が増えるに従い、低下したが、衝撃疲労強度は増加した。すなわち、衝撃疲労強度は、0 から 65wt% までは曲げ強さの増加による影響が大きく^{12, 31, 32)}、65 wt% 以上では破断エネルギーの低下が大きく影響していると思われる。

フィラー充填率が少ないものは曲げ弾性率が低く変位が大きいため、材料に繰り返し疲労が加わると、変位により材料の疲労劣化が蓄積し、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。すなわち、65 wt% 以下ではフィラー量が増すとマトリックスよりも変形しにくいシリカフィラーが寄与し、衝撃エネルギーがフィラーとマトリックスに分散されることで耐衝撃性が増すが、65 wt% 以上ではマトリックス量が減少し、シランカップリングしたフィラー粒子間の結合が弱くなり耐衝撃性が低下すると考えられる。以上より、強度と耐衝撃性を両立させるには、フィラー充填率を

高くしすぎず最適化することが重要であることがわかった。

有機/無機複合材料の相対的衝撃強度は、理論的には界面接着の有無を問わず無機充填材の含有量増加に伴い低下することが知られている⁴⁾。しかし、実際の検討ではフィラーの添加量によって靱性が変化し、ある含有量で最大値が得られるとしている。さらに界面接着の影響についての検討では、次のような結果が得られている³³⁾。破断エネルギー（靱性）は、界面結合が弱いと曲げ弾性率が低下するため増大するが、破壊強度は界面接着に強く依存し、界面結合の弱いとフィラー含有量の増大に伴い急激に低下するが、界面結合が強いと、破壊強度は反対に増加し、極大値を示す。したがって、破断エネルギーと破壊強度を同時に高めることはむずかしいと指摘されている。

複合レジンを臼歯のような咬合部の歯科材料として使用するには、ISO規格¹⁰⁾では曲げ強さは80 MPa以上と規定されている。しかし、レジン材料は疲労によって劣化し、最終的に初期の半分程度まで低下することを考慮すると²²⁻²⁴⁾、160 MPa以上の初期曲げ強さが望まれている。また、天然歯の曲げ強さや硬さなどの比較に基づけば、複合レジンが必要な機械的強度を示すには、少なくとも60 vol%以上の無機フィラーの含有が必要であると指摘されている^{34, 35)}。しかし、フィラー量が増加し65 wt%以上になると、Figure 13に示した通り65 wt%を超えると破断エネルギーが低下し、耐衝撃性も低下する。そこで、フィラー充填率以外に、曲げ強さを向上させるため、フィラー形状^{30, 36, 37)}に注目した。

3-3-3-2. フィラー形状が強度に及ぼす影響

フィラー充填率が高くなりすぎると耐衝撃性が低下するが、フィラーを十分多く充填しなければ、複合レジンの基本的な強度を発揮することは困難である。そこで、無機フィラーの増強効果への、凝集状、破碎状および球状の3種類の形状の異なる3.5 μmの無機フィラーを用いて複合レジンを調製し、フィラー形状が強度に及ぼす影響を評価した。フィラーの大きさも複合レジンの曲げ強さに影響するため、粒子径はすべて平均粒子径が3.5 μmのものを用いた。

Table 3-2に示すように、曲げ強さは、凝集>不定形>球形の順であった。Figure 3-19に示すとおり、フィラーの比表面積が増すに従い高くなる傾向がみられた。フィラー形状

が複雑になり、比表面積が大きくなることで、曲げ強度が高くなっている。これは、比表面積が増えたことで、シランカップリング剤を介した無機フィラーと樹脂の化学的な結合量が増えたことと、凝集フィラーの特殊な凹凸表面形状によって機械的な結合（アンカー効果）が増強されたことによって界面の結合力が向上し、同じ充填率であっても曲げ強度が高くなったと考えられる。このため、凝集フィラーを使用することで、フィラーを多量に充填しなくても、高い曲げ強度を示す歯科用複合レジン製の製作が可能になり、耐衝撃性と強度の両立が達成できるものと考えられる

Table 3-2. Relationship between the properties of composite resins and the shape of the fillers

Filler shape	Filler content (wt%)	Specific surface area (m ² /g)	Flexural strength (MPa)	Breaking energy (N·mm)
Cluster	76.0	22	234	31.0
Irregular	76.0	4.2	214	27.4
Spherical	76.0	2.4	199	24.4

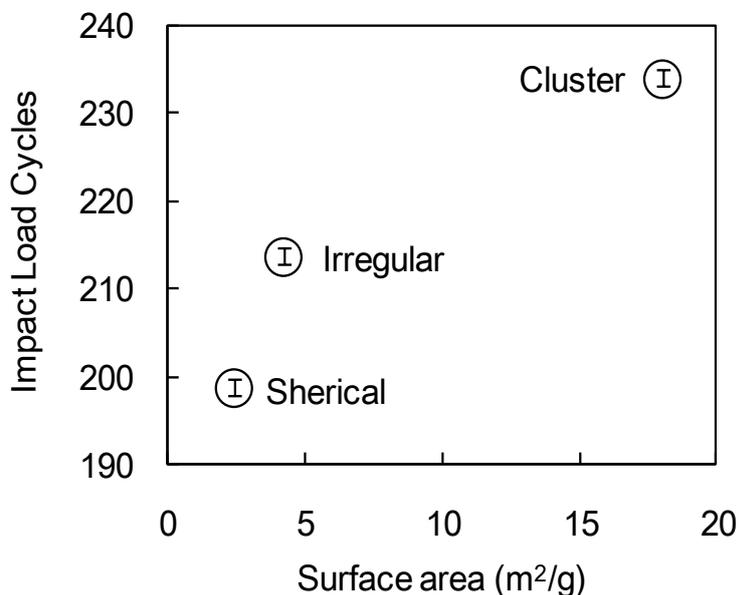


Figure 3-19. Relationship between the flexural strength of composite resins and the surface area of the fillers.

3-3-3-3. シランカップリング処理条件が強度に及ぼす影響

フィラーとマトリックスの界面の接着強さが破壊強度に影響することは、すでに前頁で述べたが、フィラーに関してはシランカップリング処理条件もレジンの強度に影響する可能性がある。そこで、本章の予備実験としてカップリング処理条件ごとの複合レジンの曲げ強さを調査した。

(1) フィラー解砕の有無

シランカップリング処理を行う際に、フィラーはアルコールなどの溶媒中に超音波分散させて γ -MPTS と混合し、エバポレーターで溶媒を除去してから 100 °C で乾燥・熱処理を行う。このような操作で、カップリング剤はフィラー表面で加水分解し、脱水縮合が起こる。この溶媒除去と乾燥・熱処理をするとフィラーは、大きな凝集体を形成しフィラー粒子径が小さいほど固くなり、モノマーを混合する際の分散が不十分になることが考えられる。この凝集体が大きいとレジンの強度に影響を及ぼす可能性がある。そこで、モノマーと混合する前に行う凝集体の解砕効果について検討した。カップリング処理後のフィラーの解砕は、カップリング処理したフィラー100 g に対し 500 g の ϕ 3 mm ガラスビーズを使用し、プラスチックケース中で 20 分間混合機 (CM-3, ツカサ) を用い、混合して行った。なお、解砕中に強い衝撃でフィラーやガラスビーズが粉砕されないよう、低速 (20 rpm) で混合した。

解砕前後のフィラーをそれぞれ 20, 40, 60 および 80 wt% UDMA に混合して調製した複合レジンの曲げ強さを Figure 3-19 に示す。この図から、解砕を行うことで各充填率での曲げ強さが 20–30 MPa 向上することがわかった。

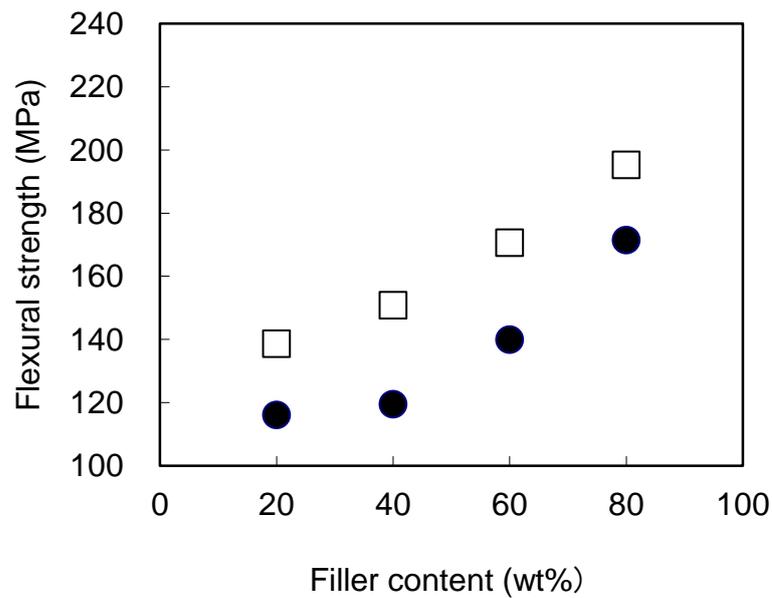


Figure 3-20. Effect of crushing the filler on flexural strength ; crushing (□) and without crushing (●).

(2) カップリング時の加熱処理温度

シランカップリング剤は、加熱処理を行うことでフィラーとシランカップリング剤 (γ -MPTS) の化学結合生成が促進されるが、温度が低い (80 °C以下) と反応が不十分になり、反対に高すぎる (130 °C以上) とカップリング剤の二重結合が反応してしまい、フィラーへの固着率が低下し、モノマーとの接着効果が小さくなったり³⁸⁾、あるいはフィラーが黄色く着色することもあるため、カップリング後の加熱処理温度は 100 °C程度が最適とされている。ここでは、処理温度をさらに最適化するため加熱温度を 90–100 °Cと 100–110 °Cで処理したフィラーを複合レジンに使用して曲げ強さを比較した結果を Figure 3-21 に示す。カップリングの加熱処理温度は、90–100 °Cよりも 100–110 °Cで曲げ強さが約 10 MPa 高くなることがわかった。

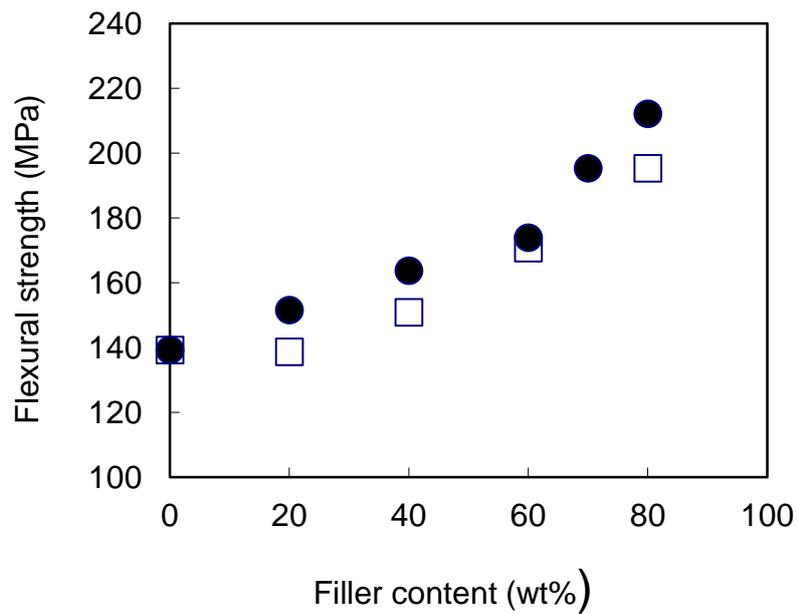


Figure 3-21 Effect of the heat temperature for coupling treatment on the flexural strength; 90-100°C (□) and 100-110°C (●).

(3) カップリング剤濃度

シランカップリング剤は、フィラーに対して少なすぎると効果が少なく、また過剰になっても複合レジンの性能が低下する。カップリング剤の添加量は、一般的にフィラーの表面積を基にカップリング剤の構造と分子量から得られる被覆面積から算出される理論量で用いる場合が多いが、シランカップリング剤の種類や処理方法だけでなく、使用目的でも最適量が変わるため、その実験ごとに調べる必要がある。そこで、2.1 μm のシリカフィラーについて、理論量 (2.76 wt%) の 0.5, 1, 2 と 3 倍量のシランカップリング剤で処理したフィラーを使用した複合レジンの曲げ強さを測定し Figure 3-22 に示す。

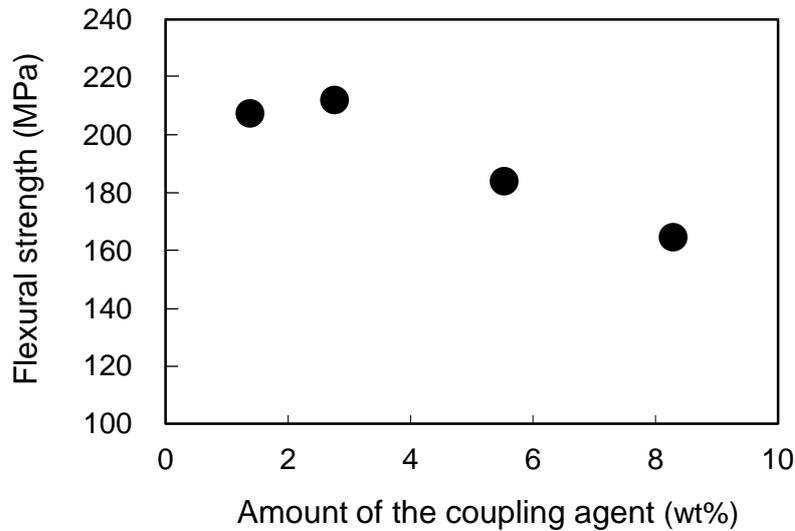


Figure 3-22 Effect of the amount of a coupling agent on the flexural strength; inorganic filler / UDMA = 77.84/20 wt% (Coupling agent is ignored).

理論量のカップリング剤で処理したフィラーを用いたレジンに比べて 0.5 倍量で処理したフィラーを用いたレジンの曲げ強さはほとんど同じであり有意差は無かったが、2 倍量と 3 倍量で処理したフィラーを用いた場合には、カップリング剤の添加量が増えるに従い曲げ強さが低下した。このように、曲げ強さは、カップリング剤が理論量のときに最も高く、理論量に対して過剰になると大きく低下することがわかった。

3-3-3-4. 試作レジンと市販レジンの比較

これまでの結果に基づき、凝集フィラーを用いて 2 種類の試作品 TR-1 (フィラー充填量 70 wt%) および TR-2 (フィラー充填量 76.5 wt%) 複合レジンを作製し、市販品の中で最も衝撃疲労強度の高い B と比較した。試作品の衝撃疲労強度は、TR-1, TR-2 ともに、市販品に比べ有意に高く、 $B < TR-2 < TR-1$ の順であった (Table 3-3)。Figure 3-23 には、試作品と市販品 (A, B, C, D および E) の応力-歪み曲線からも、試作品は最大荷重が高くかつ荷重に対する歪み距離も大きいことから韌性に優れた材料であることがわかる。すなわち、結合効果とアンカー効果両者に対する増強効果に優れた凝集フィラーを使用し、また無機フィラー充填率が高くなりすぎないように 70.0–76.5 wt% に調節す

ることで、高い曲げ強度と耐衝撃性を両立することができることがわかった。

Table 3-2. Impact fatigue strength and properties of composite resins

Composite resin	Filler content (wt%)	Impact load cycles	Flexural strength (MPa)	Breaking energy (N•mm)
TR-1	70.0	14400	217	35
TR-2	76.5	11900	239	32
B	70.8	8300	194	24

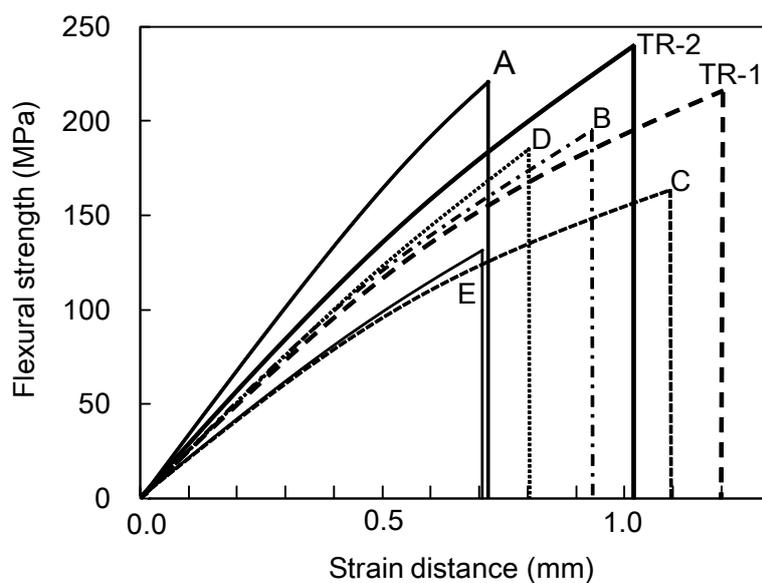


Figure 3-23. Stress-strain curves of trial and commercial composite resins.

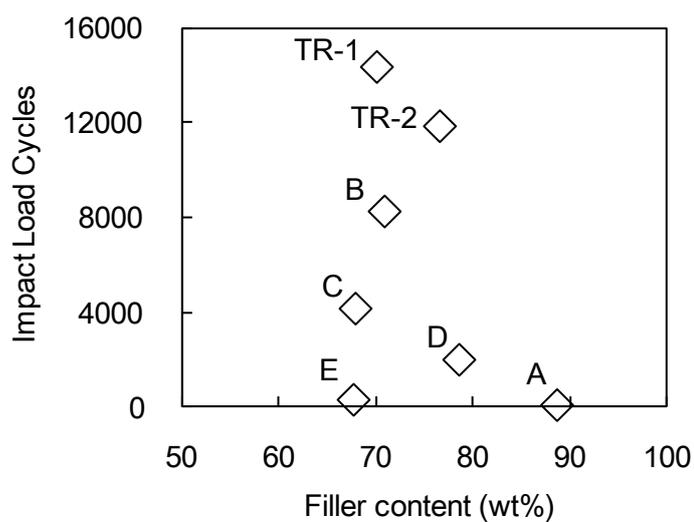


Figure 3-24 Plot of the filler content vs the breaking energy of trial and commercial of the composite resins.

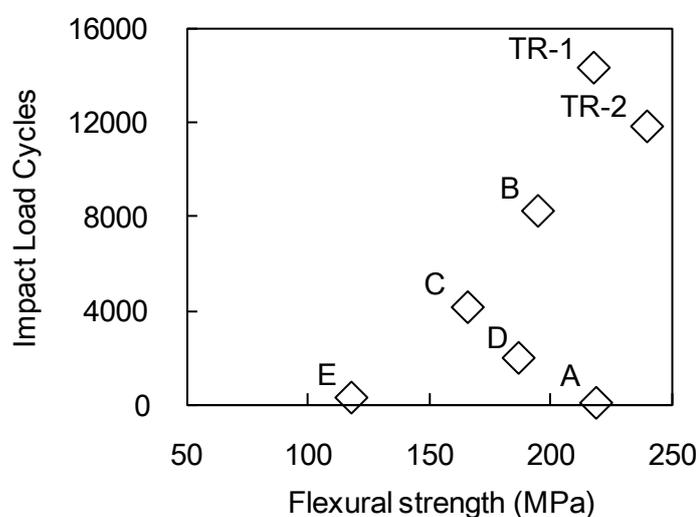


Figure 3-25. Plot of impact fatigue strength vs. flexural strength of trial and commercial of the composite resins.

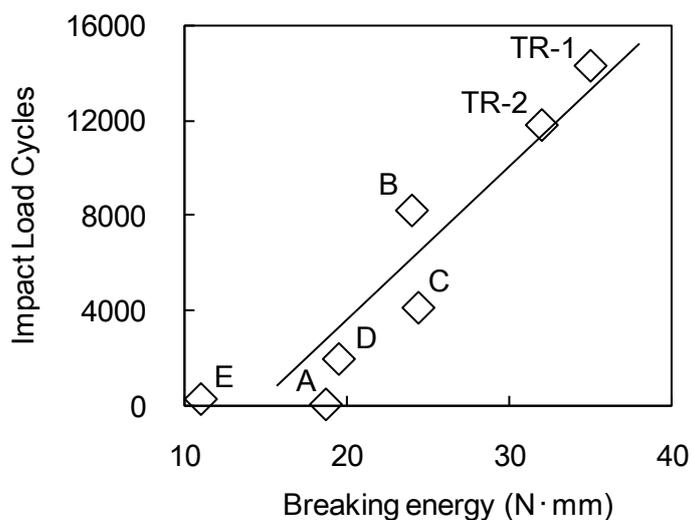


Figure 3-26. Plot of the impact fatigue strength vs the breaking energy of the trial and commercial composite resins.

また、衝撃疲労強度とフィラー充填率や曲げ強さおよび破断エネルギーとの関係は、試作品を加えた場合においても、市販品の傾向と同じであり、フィラー充填率が約 70 wt% で極大になること (Figure 3-24)、衝撃疲労強度と曲げ強さとの相関は無いが (Figure

3-25) 破断エネルギーに対して衝撃疲労強度をプロットすると直線が得られ、破断エネルギーと高い相関関係があること (Figure 3-26) が再確認できた。直線関係ならびに勾配についての説明はできないが、耐衝撃疲労性と破断エネルギーの相関関係は明らかである。フィラー充填率が 65 wt% 以下では、複合レジンに実用上必要な強度（硬さ、曲げ強さ）を実現することができないため、フィラーは 65 wt% 以上充填する必要あり、ここで得られた知見は複合レジンに物性を総合的に判断した組成決定に非常に有用である。すなわち、破断エネルギーを評価することで、衝撃疲労強度を予想することができるものと思われる。このため、臼歯部やインプラント上部構造などの衝撃に対する高い耐久性が要求される歯冠材料については、硬さや曲げ強さなどの基本的な物性に加え、破断エネルギーも評価することが有効と考えられる。

3-4. 結論

本研究では、新しい簡便な衝撃疲労試験方法の確立と、衝撃疲労強度に及ぼす要因を明らかにするため、フィラー充填率、フィラー形状、曲げ強さおよび破断エネルギーについて検証した結果、以下の結論が得られた。

- (1) 衝突摩耗試験機を用い、口腔内での繰り返し衝撃を再現した落錘による新しい試験方法を考案した。市販複合レジンについて、簡便な繰り返し衝撃疲労試験方法で評価した結果、歯根膜を模したシリコンラバーの使用の有無のどちらの条件でも同じ傾向の結果が得られ、作成が容易な円盤状の試験片を用いて、特別な装置を用いず目視で亀裂の発生を確認することによって、簡便かつ短時間で衝撃疲労に対する耐久性を評価ができることを見出した。
- (2) また、シリコンラバーを用いない時は、用いる場合よりも試験時間を 1/3-1/5 に大幅に短縮できる、促進試験となることがわかった。
- (3) フィラー充填率によって衝撃疲労強度が変化し、市販品での比較では 70 wt%、試作レジンでは 65 wt% で極大値を示す傾向が確認された。これまで一般に歯科材料の強度の指標として用いられてきた曲げ強さは、衝撃疲労強度と相関関係は見られなかった。一方、破断エネルギーが高くなるに従い、衝撃疲労強度が増加する傾向が確認された。
- (4) 3 種類の異なるフィラー形状（凝集、不定形、球形）を比較検討した結果、比表面積の大きな凝集形状フィラーが最も増強効果が高いことがわかった。
- (5) そこで、凝集形状のフィラーを使用して最適な充填である約 70 wt% に調整したレジンを試作したところ、市販されている歯科用複合レジンよりも高い衝撃疲労強度と曲げ強度を実現することができた。
- (6) また、試作品でも衝撃疲労強度は、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、フィラー充填率 65 wt% 以上では、破断エネルギーの値が衝撃疲労強度を判断する上での一つの指標になると考えられる。
- (7) フィラー充填率と形状の最適化によって、曲げ強さと破断エネルギーの両方の均衡を考慮した材料設計をすることができ、衝撃疲労強度の向上にもつながることがわかった。

参考文献

- 1) Braem M, Finger W, Van Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G. Dent Mater; 5(5):346-8, 1989.
- 2) Germain H, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA. J Dent Res; 64(2):155-60, 1985.
- 3) Chung KH, Greener EH. J Oral Rehabil ; 17(5):487-94, 1990.
- 4) L. E. Nielsen, J. Appl. Polym. Sci 1966; 10: 97-103.
- 5) Maxwell D, Young RJ, Kinloch AJ. J Mater Sci Lett; 3:9-12, 1984.
- 6) Liu ZH, Kwok KW, Li RKY, Choy CL; 43:2501-6, 2002.
- 7) Calais JG, Söderholm KJ. J Dent Res; 67:836-840, 1988.
- 8) Söderholm, K-J, Zigan, M., Ragan, M; 63:1248-1259, 1984.
- 9) Arksornnukit, M, Takahashi, H, Nishiyama, N; 23:31-36, 2004.
- 10) Dentistry - Polymer-based crown and bridge materials, ISO10477, 2004.
- 11) Fujishima A, Ferracane JL, Dent Mater; 12(1):38-43, 1996.
- 12) Kim KH, Ong JL, Okuno O. J Prosthet Dent; 87(6):642-9, 2002.
- 13) Pilliar RM, Smith DC, Maric B. J Dent Res; 65(11):1308-14, 1986.
- 14) Pilliar RM, Vowles R, J Biomed Mater Res; 21(1):145-54, 1987.
- 15) 本論文第2章
- 16) 星川 武, 宮崎 愛, 加藤喬大, 安樂照男, 山本裕久, "フィラー, 該フィラーを用いた複合レジン, および該複合レジンを用いた歯科補綴物", 山本貴金属地金株式会社, 特開 2005-263648, 2005.
- 17) Anderson D J. J Dent Res; 35(5):664-670, 1956.
- 18) Anderson D J. J Dent Res;35(5):671-673, 1956.
- 19) Nielsen L. E. Mechanical Properties of Polymers, New York:Reinhold Publishing Corp;1962
- 20) Shao-Yun Fu; Xi-Qiao Feng; Bernd Lauke; Yiu-Wing Mai. Composites Part B.39, 933, 2008.
- 21) Kim SH, Watts DC. J Prosthet Dent; 91(3):274-80, 2004.
- 22) Staninec M, Kim P, Marshall GW, Ritchie RO, Marshall SJ. Dent Mater.; 24(6):799-803, 2008.
- 23) Lohbauer U, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. J Biomed Mater Res B Appl Biomater; 76(1):114-20, 2006.
- 24) Lohbauer U, von der Horst T, Frankenberger R, Krämer N, Petschelt A. Dent Mater;

- 19(5):435-40, 2003.
- 25) Burke FJ. Tooth fracture in vivo and in vitro. J Dent; 20(3):131-9, 1992.
- 26) Goto TK, Yamada T, Yoshiura K. J Oral Rehabil; 35(8):594-603, 2008.
- 27) Motegi E, Nomura M, Tachiki C, *et al.* Bull Tokyo Dent Coll.; 50(3):135-40, 2009.
- 28) Htang A, Ohsawa M, Matsumoto H, Dent Mater. ;11(1):7-13, 1995.
- 29) 新海航一, 平賢久, 加藤千景, 鈴木雅也, 鈴木司郎, 135th 日本歯科保存学会学術大会プログラムおよび講演抄録集(Web) ; 158, 2011.
- 30) Miyasaka T. Effect of shape and size of silanated fillers on mechanical properties of experimental photo cure composite resins. Dent Mater J; 15(2):98-110, 1996.
- 31) Cross M, Douglas WH, Fields RP. The relationship between filler loading and particle size distribution in composite resin technology. J Dent Res; 62(7):850-2, 1983.
- 32) Fu Q, Wang G. Polyethylene toughened by rigid inorganic particles. Polym. Eng. Sci. 1992 Jan; 32:94-7
- 33) Spanoundakis J, Young R. J, J. Mat. Sci ;19, 487, 1984.
- 34) Willems G, Lambrechts P, Braem M, Vanherle G, Quintessence Int; 24(9):641-58.1993.
- 35) Adabo GL, dos Santos Cruz CA, Fonseca RG, Vaz LG. J Dent; 31(5):353-9, 2003.
- 36) Masouras K, Akhtar R, Watts DC, Silikas N, J Mater Sci Mater Med; 19(12):3561-6, 2008.
- 37) Li Y, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA, J Dent Res; 64(12):1396-401, 1985.
- 38) 幾田 信生, 臼杵 有光, 星野 勝義, 小林 敏勝, 川島 徳道, ポリマーフロンティア 21 シリーズ 15 ; 無機/高分子ナノ界面制御, 株式会社エヌ・ティー・エス出版, 15, 2003.

第4章 複合レジンとチタンの接着強さに及ぼすシランカップリング剤の効果

4-1. 諸言

第1章で述べたように、複合レジンにおいては、フィラーをメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (γ -MPTS) などでシランカップリング処理することで、フィラーとモノマーの濡れ性が高まり、それに伴いフィラーの充填性や分散性が向上する。また、 γ -MPTS は、シリカフィラー表面の水酸基と反応してシロキサン結合 (Si-O-Si) を形成し、さらに近傍の Si-OH 基間で縮合して同じ結合を生じてフィラー表面を覆う。その結果、モノマーと混合して硬化すると末端の有機官能基 (メタクリロイル基) がモノマーと共重合し、マトリックスとフィラーが強固に接着し、複合レジンの機械的強度や耐久性を大きく向上させている。

本研究では、チタンおよび非貴金属に対する、 γ -MPTS を用いた表面処理の効果について検討した。これまで歯科材料としては、一般的に安全性や鋳造性に優れた金合金や金銀パラジウム合金などの貴金属が用いられている。また、前歯の治療では審美性の観点から、天然歯の色調を再現できる歯科用複合レジンが使用されているが、レジンの補強の目的で支台として貴金属が用いられている。この場合、貴金属表面に複合レジン进行接着させて使用されている。もし、口腔内で貴金属支台から複合レジンが外れてしまうと、審美性が損なわれるだけでなく、誤飲により痛みや食道に裂傷を負う危険があるため、貴金属と複合レジンを実際に接着させる必要がある。そこで、両者間の接着力を向上させるために、機械的手法や化学的手法が用いられている。機械的手法では、貴金属鋳造時にリテンションビーズを用いて金属表面へ凹凸を作り機械的嵌合力を増加させる、あるいはアルミナ粒子を用いたサンドブラスト処理などで接着面積を増加させる方法がある。化学的手法としては、プライマーで金属の表面処理を行う方法がある。表面処理剤としては、金と結合する効果のあるイオウ系化合物を含むプライマーを塗布する方法がある。これらの機械的な表面処理と化学的な表面処理の両方を併用することで、相乗効果で金属と複合レジンを実際に接着させることができる。

近年インプラント手術などが普及し、生体適合性に優れたチタンやチタン合金などの非貴金属を用いることが多くなっている。また、近年の貴金属の高騰により、ニッケル

クロム合金、コバルトクロム合金などの非貴金属合金の使用も増えている。しかし、これまでのイオウ系化合物を含むプライマーは、非貴金属と複合レジンの接着には使用できない。

また、チタンやチタン合金の場合、チタンは融点が高いため、鋳造が困難であり、実際には、CAD/CAMシステムで削りだして形成されおり、造形物に対してリテンションビーズを用いた凹凸表面を付与することができない。このため、歯科用非貴金属には、化学的な表面処理によって接着力を向上させる技術が最重要視されている。非貴金属用のプライマーとしては、リン酸構造を末端にもつ接着性モノマーが有効であることが知られている。他に、シランカップリング剤を用いたプライマーもあるが、金属表面に直接処理しても有効ではないとされており^{1,2)}、特殊な前処理が必要になる。たとえば、ロカテックTMシステムによるシリケート処理などがある。このロカテックTMシステムとは、トライボケミカル処理と呼ばれる表面処理方法であり、まずチタンのように造形物に対して凹凸の形成が困難な歯科用非貴金属表面でも、シリカ皮膜に覆われたアルミナ粒子を高速で金属に噴射することでシリカ被膜を非金属表面にコーティングし、そのシリカ被膜の水酸基(OH基)に対して γ -MPTSを含むプライマーで表面処理する方法である。このように、 γ -MPTSを含むプライマーは、金属表面のシリカ皮膜に対しては有効であるが、歯科分野においてシランカップリング剤で金属を直接処理する方法は、実用化されていない。

一方、非貴金属蒸着表面のX線光電子分光分析(XPS)によって、チタンなどの非貴金属の表面にはOH基を含む薄い酸化物膜が存在することが示されている(Table 4-1)³⁾。非貴金属の表面酸化膜にはOH基も存在するため、シランカップリング剤を酸触媒で加水分解した後で使用すると、カップリング効果が認められることも報告されている^{4,6)}。また、 γ -MPTSをチタン表面に塗布すると、IRスペクトルのSiOHによる吸収は10分後に減少しさらに加熱により消滅し、試料表面はSi-O-Si結合とメタクリロイル基の炭素-炭素二重結合の吸収を示すシロキサンフィルムで覆われることも知られている^{7,8)}。これらの先行研究を基に、チタン表面のOH基は、シリカ表面のOH基と同様に γ -MPTSとの高い反応性を有しているはずであり、Si-O-Tiの結合が形成されることにより γ -MPTSがチタンの表面処理剤として有用に働くと考えられた。

Table 4-1. Oxygen content and thickness of the surface layer of vapor deposited metals (Quoted from Ref. 3)

Metal	Content (%)		Thickness of surface layer (nm)
	Metal	Oxygen	
Au	100.0	0	-
Ag	91.8	8.2	< 5
Cu	34.1	65.9	< 5
Ni	29.6	70.4	1.08
Cr	32.1	67.9	1.08
Ti	59.7	40.3	3.70

そこで、本研究では、表面酸化膜が存在するチタンなどの非貴金属表面の OH 基に対して γ -MPTS を中心にシランカップリング剤の反応を詳細に検討した。シランカップリング剤としては、 γ -MPTS に加えて、トリメトキシシリル基を含有するビニルトリメトキシシラン (VTMS) およびテトラメトキシシラン (TEMS) を用いた。また、複合プレレジンの中に、あらかじめシランカップリング剤を添加することで、プライマーによる金属の表面処理を行うことなしに、金属と複合プレレジンの接着効果が得られるのではないかと考えた。そこで、表面処理の短縮化と接着強化を目的として、接着性をもつ複合レジンの開発についても検討した。なお、本論文において複合レジンとは、歯冠修復用の高粘度のペースト材料を示し、複合プレレジンは、歯科分野では一般にオペークレジンと呼ばれている金属色遮蔽用の低粘度のペースト材料を示す。

これまでの γ -MPTS とチタン表面の OH 基との反応に関する研究では、 γ -MPTS をプライマーとして使用する前に酸などで加水分解して反応性を高めてから使用されていた。しかし、 γ -MPTS は、加水分解反応が進行しすぎるとカップリング剤同士が二量体→三量体→四量体と徐々に縮合が進み、最終的に大きな凝集を形成し沈殿するため、金属表面で被膜を形成することができず、表面処理効果が低下する。このため、 γ -MPTS を含む溶液と酸を含む溶液の 2 液を使用直前に混合する必要がある。

しかし、第 2 章および第 3 章で述べたように、シリカなどの無機フィラーのカップリング処理において、 γ -MPTS は酸による加水分解を行わなくても十分反応し、カップリング処理効果が出ることを見出ししている。そこで、本研究では、エタノール中に溶解した γ -MPTS を用い、酸による加水分解を行わない方法でチタンに対する表面処理の効果を調べた。

4-2. 実験方法

4-2-1. 材料

シランカップリング剤は, γ -MPTS (モメンティブパホーマンスマテリアルズ), VTMS (東京化成), および TEMS(東京化成)を用いた. 歯科用複合プレレジンは, ツイニー インビズブルオペーク (山本貴金属地金)を用いた. その組成は, ウレタンジメタクリレート(UDMA, 三菱レイヨン)を 55 wt%, トリエチレングリコール (TEGDMA, 新中村化学) 2 wt%, 光開始剤であるカンファーキノン (東京化成)を UDMA に対して 2 wt%, 重合促進剤である *N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート(和光純薬) を UDMA に対して 1 wt%, 乳濁材として酸化チタン微粒子を UDMA に対して 1 wt%, シランカップリング処理した平均粒子径 15 nm のコロイダルシリカ(MEK ゴル, 日産化学)を 7 wt%および平均粒子径 100 nm のシリカフィラー (1-FX, 龍森) を 32.5 wt%である. これらの成分を十分混合し, 脱泡して使用した. 接着対象の金属は, Table 4-2 に示したチタン, コバルトクロム合金, ニッケルクロム合金, 金銀パラジウム合金および金合金である. また, 比較試料として石英ガラス (直径 12 mm, アストロン) を用いた.

Table 4-2. Metal and alloys used as adherends

Metal or alloy	Components (wt%)	Code	Manufacturer or supplier
Ti	Ti 99.0, other 1.0	JIS 4 grade	Shinsho Corporation
Ni-Cr alloy	Ni 65.0, Cr 22.5, Mo 9.5, Nb 1.5, Si 1.0, Fe 0.5, Ce 0.5	Wiron 99	BEGO
Co-Cr alloy	Co 61.0, Cr 26.0, Mo 6.0, W 5.0, Si 1.0, Fe 0.5, Ce 0.5	Wirobond C	BEGO
Au-Ag-Pd alloy	Au 12.0, Ag 49.5, Pd 20.0, Cu 16.85, other 1.65	Para Z12-n	Yamamoto Precious Metal
Au alloy	Au 83.0, Ag 12.0, Cu 5.0	YP-Gold type I-n	Yamamoto Precious Metal

4-2-2. 試料作製方法

直径 6 mm, 厚さ 5mm の各金属を, 片面を残して樹脂に埋め込んで, 硬化した. 各金属円盤の露出面を #600 番の研磨紙で研磨し, サンドブラスト仕上げは, その後 0.3 MPa の空気圧 (ジェットミルⅢ, モリタ) で 50 μm のアルミナ粒子を約 20 mm の距離から吹きつけた. #1000 番の研磨紙仕上げは, #600 番の研磨紙で研磨後に #1000 番の研磨紙で研磨した. 鏡面仕上げは, #2000 番の研磨紙での研磨後に, 1 μm のダイヤモンド粒子 (アクアダイヤ液, マルトー) を含む懸濁液でバフ研磨を行った. 各試験片は, 10 分間超音波槽中で蒸留水により洗浄し, 風乾した.

接着強度の試験片形状を Figure 4-1 に示す. ステンレス鋼棒と試料の接着には, 市販のレジンセメント(パナビア F2.0, クラレノリタケデンタル)を使用した. 試料の接着面積は, 表面調整後, 直径 3 mm の穴をあけた粘着テープを金属円盤に貼り付け接着面積を一定とした. テープの開口部に γ -MPTS の 6 wt% エタノール溶液 (TP-1) を 1 μl 滴下した後, 25 $^{\circ}\text{C}$ で 2 分間乾燥した. 風乾後, γ -MPTS 処理した金属表面に少量の複合プレレジン塗布して覆い, 光重合器 (α -Light II, モリタ) を用い 可視光 (400 - 600 nm) を 3 分間照射し, 硬化した. 複合プレレジンに 3 wt% の γ -MPTS を混合した試作複合プレレジン (TP-2) は, プライマー処理を行っていない金属表面に直接うすく塗布して覆ったのちに, 光照射によって硬化した. TVMS と TEMS はエタノール溶液とし γ -MPTS のエタノール溶液と同じモル濃度に調整して使用した.

金属円盤上に硬化した複合プレレジンに, コンポジットレジンセメントを用いて 10 N の圧力でステンレス鋼棒を圧着させながら, 光照射によって硬化した. 接着した試験片は, 37 $^{\circ}\text{C}$ で 1 日間蒸留水に浸漬後, 1 分間ずつ 4 - 60 $^{\circ}\text{C}$ の水中に交互に浸漬させサーマルサイクル処理を 5000 回行った.

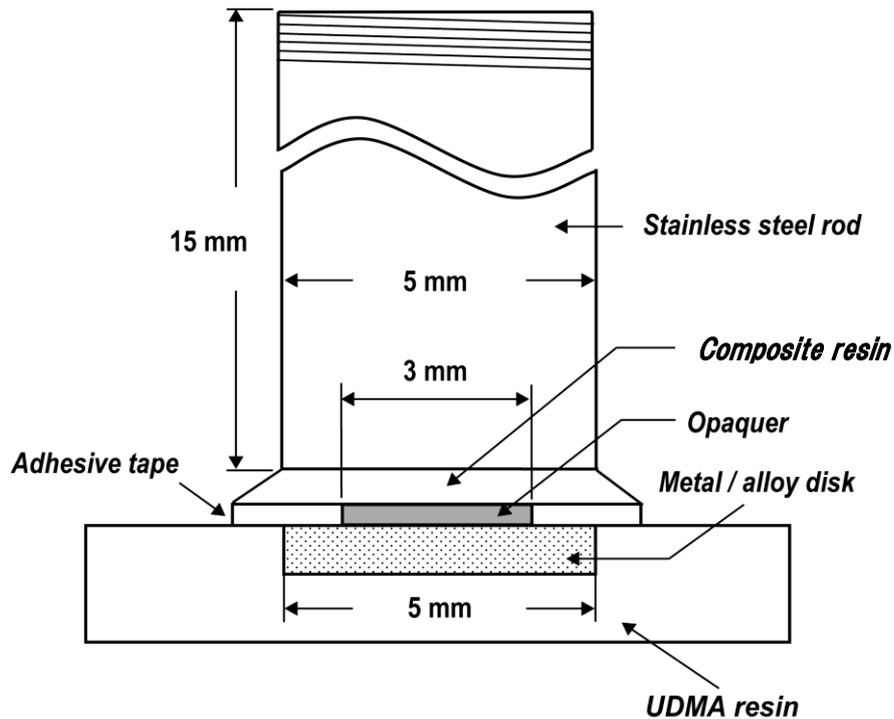


Figure 4-1. Assembly of the specimen for tensile bond strength measurement of a composite resin and a metal as adherend. ^{APP)}

4-2-2. 測定方法

金属の表面観察は、レーザー走査顕微鏡 (LSM700 , カールツァイス) を用いた。また、同じ装置で金属片の表面全体の表面積と算術平均粗さ (RS_a) も測定した^{9,10)}。

RS_c は、すべての表面の平均高さを表す。 N_x と N_y は、XとY方向の画素数である。

$$RS_c = \frac{1}{N_x \cdot N_y} \cdot \sum_{i=1}^{N_x} \cdot \sum_{j=1}^{N_y} z(x_i, y_j)$$

$$RS_a = \frac{1}{N_x \cdot N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \cdot \sum_{j=1}^{N_y} [z(x_i, y_j) - RS_c]$$

引張接着強さは、万能試験機 (EZ-グラフ, 島津製作所製) を用いクロスヘッドスピード0.5 mm/minで測定した。5個の試験片を測定し、平均値と標準偏差を求めた。ビッカース硬度は、硬度計 (HV- 113, ミットヨ) を用いて角錐ダイヤモンド圧子で200 g, 15秒間の荷重をかけて測定した^{11,12)}。

4-3. 結果と考察

4-3-1. シランカップリング処理とチタン表面粗さの効果

表面粗さ(RS_a)の異なる研磨紙、サンドブラスト、鏡面仕上げのそれぞれのチタン表面と複合プレレジンの接着強度は、サンドブラスト > 研磨紙 > 鏡面仕上げの順であり、 RS_a が大きほど接着強度が高くなる傾向があった (Table 4-3)。これらの表面処理ごとの RS_a と表面積の測定結果をTable 4-4に示す。第3章で述べたように、フィラーを充填した複合レジンにおいても、増強効果が高い凝集フィラー (3.5 μm) の比表面積は、約20 m^2/g ¹³⁾と、増強効果が小さい球状シリカフィラーの比表面積2.4 m^2/g と比べ8倍以上の差があったが、これと同じくチタン表面でも表面積が大きいほど界面の接着効果が向上した。

Table 4-3. Tensile bond strength of after each surface finished titanium with/without treatment with a primer

Finishing treatment	RS_a (μm)	Tensile bond strength (MPa)		
		None	TP-1	TP-2
Sandblasting (Ti)	0.701 \pm 0.009	21.3 \pm 2.6	43.3 \pm 4.6	45.9 \pm 6.2
#1000-grit paper finishing (Ti)	0.672 \pm 0.033	21.9 \pm 11.9	33.6 \pm 7.8	29.6 \pm 8.7
Mirror finishing (Ti)	0.051 \pm 0.003	1.8 \pm 0.5	29.7 \pm 3.6	26.7 \pm 10.5
Mirror finishing (Quartz)	0.040 \pm 0.002	2.1 \pm 2.0	23.4 \pm 5.1	8.9 \pm 1.2

γ -MPTS 処理を行わない場合、接着強さはサンドブラスト (21.3 MPa) および研磨紙仕上げ (21.9 MPa) と鏡面仕上げ (1.8 MPa) の間では大きな差があった。 γ -MPTS で表面処理することによって、さらに接着強度が大きく増加し、サンドブラスト仕上げ後の γ -MPTS 処理で最大になり、TP-1 で 43.3 MPa、TP-2 で 45.9 MPa まで増加した。サンドブラスト仕上げ表面ほどではないが、研磨紙仕上げおよび鏡面仕上げの表面でも、 γ -MPTS 処理で接着強さは 33.6 と 29.7 MPa に増加した。また、 γ -MPTS を使用しない場合の鏡面仕上げの接着強さは、研磨紙仕上げよりも大きく劣るが、 γ -MPTS 処理後は鏡面仕上げと研磨紙仕上げの接着強さは同程度となり、 γ -MPTS 処理による化学的な接着増強効果が非常に大きいことがわかった。すなわち、 γ -MPTS を使用しない場合では表面積および RS_a 値が接着強度におおきく影響したが、 γ -MPTS 処理後は表面積および RS_a 値の相違はあまり影響せず、すべての表面状態で接着強度を大きく向上させることがわかった。

Table 4-4. Ti surface area after a different treatment estimated by laser scanning microscopy^{APP)}

Surface treatment	Surface area ^{a)} (μm^2)	Relative surface area ^{b)}	RS_a (μm)
Sandblasting (Ti)	0.05875 ± 0.00161	3.59	0.701 ± 0.009
Sandblasting + MPTS treatment (Ti)	0.05610 ± 0.00547	3.42	0.672 ± 0.033
#1000-grit paper finishing (Ti)	0.01891 ± 0.00040	1.16	0.193 ± 0.018
Mirror finishing (Ti)	0.01630 ± 0.00001	1.00	0.051 ± 0.003
Mirror finishing (Quartz)	0.01631 ± 0.00001	1.00	0.040 ± 0.002

a) Surface area of field of vision.

b) Relative to the field of vision ($128 \mu\text{m} \times 128 \mu\text{m} = 0.01638 \mu\text{m}^2$).

本研究において、チタンと複合プレレジンの接着強度を正確に評価するためには、複合プレレジンの材料自体ではなく必ずチタンと複合プレレジンの界面で破断しなければならない。そこで、複合プレレジン単体の引張り強さを測定した結果、引張り強さが 106 MPa であり、Table 4-3 に示したような界面の接着強度よりも、十分に高いため、複合プレレジンと金属との接着強度への影響を考察する際に、複合プレレジン自体の破断については考慮する必要はないといえる。

チタンは空気に触れると瞬間的に酸化膜 (Table 4-1) を形成するので、サンドブラストによるチタンの表面積の増加は、表面の OH 基の数の増加をもたらす可能性がある^{3,14)}。

Figure 4-2 に、サンドブラスト、サンドブラスト γ -MPTS 処理後、研磨紙仕上げ、鏡面仕上げのチタン試験片の表面性状を SEM 像で示す。なお、目視でも鏡面仕上げと比べてサンドブラストや研磨紙仕上げによって明らかに表面積が明らかに増加していることが確認できる。

一方、 γ -MPTS 処理による表面状態の変化については、AFM による表面観察では γ -MPTS 処理でチタン表面上に皮膜が形成されていることが観察されたが¹⁵⁾、Figure 4-2 の観察や Table 4-4 の比表面積および RS_a 値については、 γ -MPTS 処理前後で変化はほとんど見られなかった。

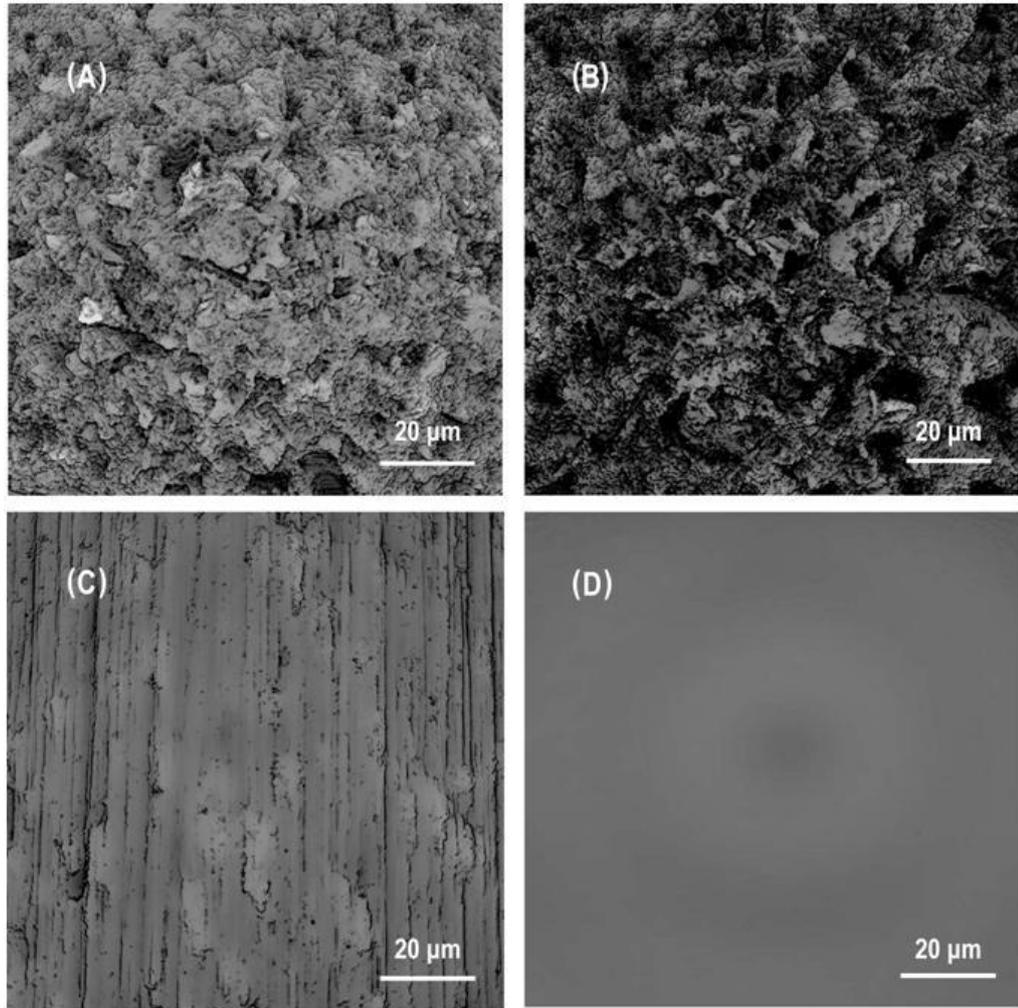


Figure 4-2. Laser scanning microscopic images of Ti disks after sandblasting only (A), sandblasting/MPTS treatment (B), #1000-grit paper finishing (C), and mirror finishing (D).

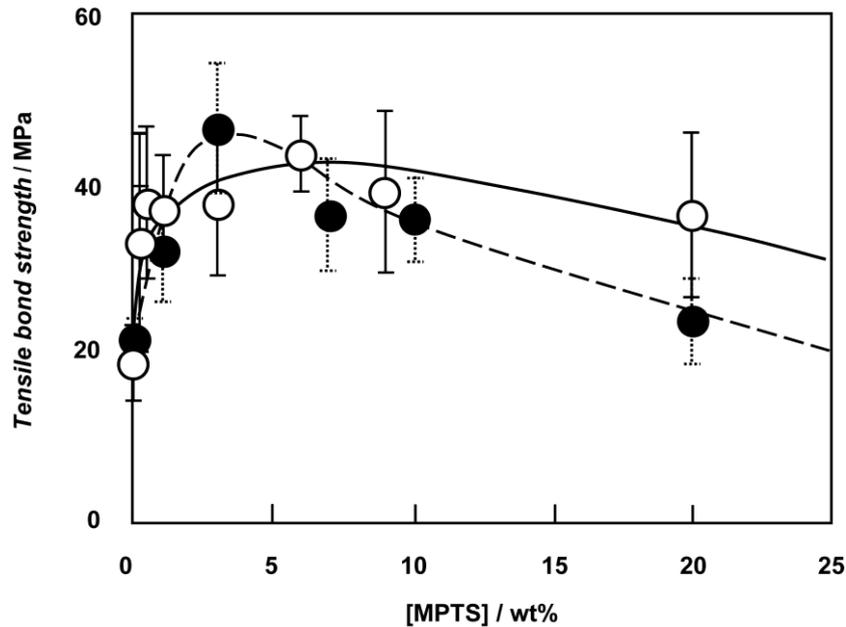


Figure 4-3. Effect of MPTS concentration in ethanol (○) and in a mixture with the composite resin (●) on tensile bond strength between Ti adherend and the composite resin.

Figure 4-3 に、 γ -MPTS の添加量毎のチタンと複合プレレジンの接着強度を示した。 γ -MPTS をエタノール溶液 (TP-1) あるいは複合プレレジンと混合 (TP-2) してサンドブラスト後に使用すると、接着強さは γ -MPTS 濃度が 3 - 5 wt% で最大の約 40 MPa に達したが、 γ -MPTS 濃度がさらに増すと接着強さは低下した。 γ -MPTS を 30 wt% まで添加すると接着強さは 22.1 MPa まで低下し、 γ -MPTS を添加していないサンドブラストのみ値と同程度になった。 γ -MPTS は、まずチタンの表面上で OH 基と水素結合を形成し反応するが¹⁶⁾、 γ -MPTS を 5 wt% 以上に増しても、接着強度が増加しなかったことから、 γ -MPTS がチタンの表面上で、OH 基と水素結合するのに必要な量以上に用いて積層しても接着を強化しないと考えられる¹⁷⁾。

チタン表面の OH 基量は過酸化水素処理で増加することが知られており、末端に $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 基と γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランを加水分解後にセグメント化ポリウレタンとチタンとの接着に使用して、OH 基量の増加による接着効果が研究されている¹⁸⁾。その結果によれば、過酸化水素処理で OH 基量は増し、せん断接着強さは増すが、シランカップリング剤がチタン表面に過剰に重積しても接着強さは一定であった。すなわち、Figure 4-3 に示したように、 γ -MPTS 濃度が 10 % 以上での接着強度の低下は、

γ -MPTS がチタン表面に過剰に重積することによって引き起こされたと考えられる。

あらかじめ γ -MPTS を添加した複合プレレジン (TP-2) の接着力は、最大値を除き、エタノールに溶解した γ -MPTS (TP-1) で処理したチタンに複合プレレジンを塗布した場合の接着力よりも低かった。TP-1 は、 γ -MPTS 溶液がチタンの表面を覆い、エタノールの蒸発後にチタン表面上の OH 基と反応する。一方、TP-2 のペースト中の γ -MPTS は、あらかじめペースト中に分散しているため、チタン表面で OH 基と反応するのは一部の γ -MPTS である。このように TP-1 と TP-2 において、実際にチタン上で反応する γ -MPTS の量は TP-1 の方がかなり多いはずであるが、Figure 4-3 に示す接着強度では、TP-1 と TP-2 の γ -MPTS 濃度ごとの差が小さい。これは、TP-2 中において γ -MPTS が効率的にチタンの表面の OH 基と反応していることに由来すると考えられる。TP-2 において、 γ -MPTS が過剰になるとより大きく接着強度が低下する要因としては、 γ -MPTS 単体は光照射でまったく硬化しないほど重合性が低いことによるものと考えられる。すなわち、複合プレレジン中に γ -MPTS を過剰に添加することは接着強度を低下させるだけでなく、重合性の低下により複合プレレジン自体の強度までも低下させる可能性があることがわかった。

γ -MPTS 分子は、濃度によって金属上に垂直もしくは平行に配向して固定されることが知られている^{16,17,19}。 γ -MPTS 分子の被覆面積は、表面に垂直に固定されると $0.24 \text{ nm}^2/\text{分子}$ と見積もられており、平行配向では $0.59 \text{ nm}^2/\text{分子}$ と推定されている¹⁶。しかし、 γ -MPTS の最小被覆表面は基質や評価方法で異なる $0.24 \sim 1.11 \text{ nm}^2$ が報告されている^{17,20,21}。

チタン試料に $1 \mu\text{L}$ の TP-1 溶液 (γ -MPTS, 6 wt%) を塗布すると、エタノールが蒸発後は 1.6×10^{13} 分子の γ -MPTS が表面を覆うことになる。 γ -MPTS 分子の占有面積が 0.55 nm^2 ならば、チタン表面の $8.8 \times 10^{12} \text{ nm}^2$ を 1 分子膜で覆うことができる。同様に直径 3 mm の鏡面研磨後のような平滑な試料の面積は $7.065 \times 10^{12} \text{ nm}^2$ ($1.5 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm} \times 3.14 = 7.065 \text{ mm}^2$) であり、 $1 \mu\text{L}$ の TP-1 溶液中の γ -MPTS でチタン表面をほぼ 1 分子膜で被覆されることがわかった。しかし、Table 4-4 に示したように、サンドブラスト処理などで表面積が 3 倍以上に増加すれば、試料表面のほとんどを γ -MPTS 分子が覆うには TP-1 溶液が $3 \mu\text{L}$ 以上もしくは濃度を 3 倍にする必要があるはずであるが、本研究では 6 wt% ($1 \mu\text{L}$) が最大値となっている。これらのことから、 γ -MPTS を用いると、すべての金属面を 1 分子膜で完全に覆う量よりも少ない量でもカップリング効果が十分発現するとい

う新しい知見が得られた。

一方、鏡面研磨したチタン表面の OH 基濃度は 285 nm^{-2} ¹⁴⁾ であり、表面酸化物層の主成分のチタン酸化物の表面では 4.4 nm^{-2} との見積もりがある²⁰⁾。この OH 基濃度の見積もりの大きな違いは、表面酸化物層に活性と不活性の両方の OH 基が存在することと、測定法が異なるためである。しかし、シリカ表面の OH 基濃度は 4.9 nm^{-2} ²²⁾ および 8.20 nm^{-2} ²³⁾ と見積もられていることから、チタン表面の OH 基濃度がシリカ表面の OH 基濃度を大きく下回ることはないと考えられる。

Table 4-3 に示したように、エタノール溶液 (TP-1) /複合プレレジンと複合プレレジン混合液 (TP-2) の接着強さは、 RS_a 値および表面積が同条件下のチタンに対しては同等であったが、石英に対しては明らかな差があった。鏡面仕上げの石英に対して TP-1 で処理すると $2.1 \text{ MPa} \rightarrow 23.4 \text{ MPa}$ まで向上したが、TP-2 では、 8.9 MPa であり値は半分以下であった。

これは、エタノール溶液の TP-1 が複合プレレジン混合物の TP-2 に比べて接着に関与する γ -MPTS の量が大きく異なることが影響し、TP-2 の γ -MPTS 量は石英に対しては不十分であったと考えられる。また、エタノール溶媒の TP-1 では粘性が低く濡れ性がよいが、TP-2 はフィラーを含むモノマーとの組成物であるため粘性が高く、石英表面への濡れ性が低いことが起因している可能性も考えられる。しかしながら、チタンの表面では、TP-1 と TP-2 の効果は同等であることから、被覆面積や表面の OH 基量や表面粗さ以外にも、金属と石英の材質自体がもつ性質の違いが γ -MPTS との反応性や結合状態を変化させ、接着強度に影響しているものと考えられる。

このように石英においては劣るものの、チタンと複合プレレジンの接着において、TP-2 のように複合プレレジンに γ -MPTS をあらかじめ混合し、 γ -MPTS とチタン酸化膜の OH 基の反応で Si-O-Ti および Si-O-Si 結合を生成させ、さらにその後の光重合でマトリクスのメタクリロイル基と γ -MPTS のメタクリロイル基を共重合させることによって一体化する接着システムは、今までにないものである。

4-3-2. γ -MPTS 以外のシランカップリング剤

Table 4-5 に、種々のシランカップリング剤のエタノール溶液で処理したチタン表面と複合プレレジンの接着強度を示す。VTMS は、複合プレレジンとチタンの接着を強化することができるが γ -MPTS よりわずかに接着強度が劣る。これは、VTMS が γ -MPTS より加水分解されやすく、縮合による二量体あるいはオリゴマー生成により消費しやすいことによると考えられる^{24, 21, 25}。非共役モノマーである VTMS がジメタクリレートと共重合し難いことも、 γ -MPTS より効果が小さいことの一因である。また、ビニル基を有さない TEMS は、共重合出来ないため接着強度が低く、表面処理なしの値と大差がなかった。以上のように、Table 4-5 に示した接着強度が MPTS > TEMS > VTMS の順で増加する傾向は、共重合の反応性と副反応の反応性に基づいて説明できる。

Table 4-5. Tensile bond strength of ti and composite resin using trimethoxysilyl coupling agents before and after thermal cycling

Silane coupling agent		Tensile bond strength (MPa)	
Compound	Molar amount	Before thermal cycling	After thermal cycling
None ^{a)}	—	21.3 ± 2.6	16.5 ± 4.6
TP-1 (MPTS, 6 wt%)	1.94 × 10 ⁻¹⁰	43.3 ± 4.6	27.9 ± 3.8
TP-2 (MPTS, 3 wt%)	3.63 × 10 ⁻⁸	45.9 ± 6.2	34.7 ± 7.7
VTMS (5.1 wt%)	2.75 × 10 ⁻¹⁰	38.5 ± 7.2	26.6 ± 5.4
TEMS (3.7 wt%)	1.94 × 10 ⁻¹⁰	22.9 ± 7.8	19.7 ± 5.6

a) Sandblasting only.

4-3-3. サーマルサイクルにおける接着耐久性

Table 4-5 には、サーマルサイクル前後の接着強さを示す。サンドブラスト後に γ -MPTS 未処理の場合は、サーマルサイクル（5000回）で接着強さは21.3から16.5 MPaまで低下した。サンドブラスト後に、MPTS処理した場合は、TP-1使用ではサーマルサイクル前後では43.3 MPa から 27.9 MPaまで低下し、TP-2使用では45.9 MPa から 34.7 MPaまで低下するものの、 γ -MPTS 処理によって接着の耐久性が向上したことが確認された。破壊については、 γ -MPTS 処理後の試験片はおもに凝集破壊であるが、 γ -MPTS 未処理の試験片ではサーマルサイクル後には界面破壊の割合が増加した。サンドブラスト後/ γ -MPTS 処理を行ったチタンのサーマルサイクル後の接着強さは、非貴金属と接着することが知られている 10-メタクリロイルオキシデシルジハイドロゲンホスフェート (MDP) の0.1 mol% アセト

ン溶液を用いて表面処理した鏡面研磨したチタンとMMA/PMMAレジンとの接着強さは、37.9 MPa および 38.7 MPaと同等の値であった²⁶⁾。このようにMDPを含むプライマーと比べても、サンドブラスト γ -MPTS 処理によるチタンと複合プレレジンの接着が実用上で有効であることがわかった。

4-3-4. 乾燥時間および加熱温度の影響

γ -MPTS の反応速度は、温度や放置時間に影響されると考えられる。しかし、Figure 4-4 に示したように、 γ -MPTS 処理したチタンの接着強さは加熱温度を 25 °C から 100 °C に変えてもほとんど変わらなかった。また、乾燥時間については、2分後の接着強度が最も高くそれ以上では一定もしくはわずかに低下した。このように、接着強さが加熱温度ならびに加熱時間でほとんど変化しないことから、 γ -MPTS の反応は十分早いといえる。なお、1分までの接着強さが低いのは、エタノールの揮発が不十分であったためと考えられる。

4-3-5. サンドブラスト処理によりチタン表面に残留するアルミナの影響

Table 4-3 に示したように、サンドブラストと鏡面仕上げのチタンの γ -MPTS 処理後の接着強さの比較から、サンドブラストの有効性が明らかした。しかし、サンドブラスト処理に用いられるアルミナ粒子は、チタン表面に残るので、残留アルミナ量について研究されてきた^{36,37)}。

残留アルミナ量は粒子径ごとに調査されているが、たとえば、本研究で用いたアルミナの粒径と同じ直径 50 μm の場合には、サンドブラスト後にチタン表面の 42% がアルミナで覆われ、残りの 58 % の面積がチタンであると報告されている^{27,28)}。また、歯科用樹脂に対するアルミナの接着が γ -MPTS 処理により強化されることから^{7,8)}、本研究でもサンドブラストによる複合プレレジンとチタンの接着に対する γ -MPTS の効果には、アルミナの寄与分も含まれている可能性がある。しかしながら、Table 4-3 に示したように、チタンの表面にアルミナがまったく存在しない鏡面仕上げのチタンとの接着強度でも、 γ -MPTS 処理によって 1.8 MPa から 29.7 MPa まで大きく増加した。このことを基に、本研究では、 γ -MPTS 処理による接着強さの強化を考察するうえで、チタン表面に残存するアルミナの影響は、除外できると考えた。

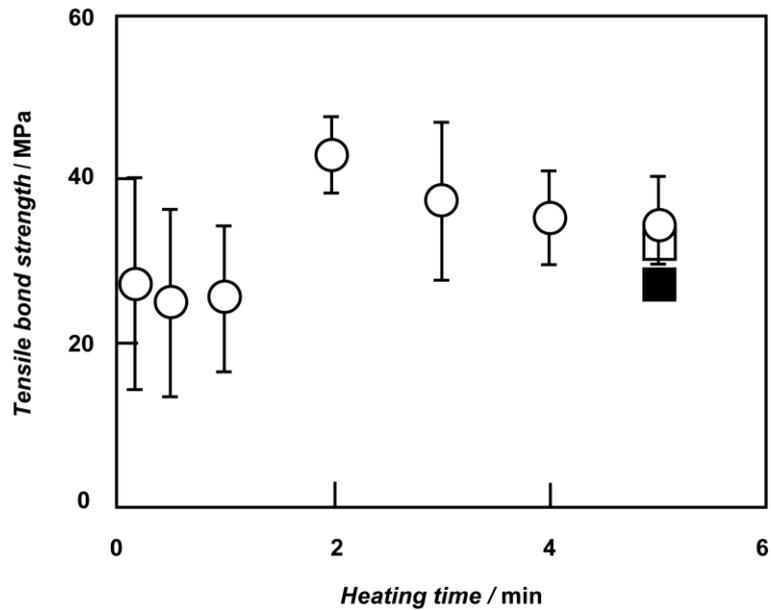


Figure 4-4. Dependence of tensile bond strength between Ti and the resin on heating time of MPTS (6 wt% ethanol solution) on a Ti adherend at 25 (○), 37 (□), and 110 °C (■). ^{APP}

4-3-5. コバルトクロム合金, ニッケルクロム合金および金銀パラジウム合金への効果

金属の蒸着表面の XPS 分析から, チタン以外の非貴金属でも表面酸化物膜を生成することが知られている (Table 4-1) ³⁾. チタン, クロム, ニッケルおよび銅表面では TiO_2 , Cr_2O_3 , NiO_2 および CuO が存在し, これらの酸化物層は OH 基を含む. Table 4-6 に示すように, サンドブラスト/ γ -MPTS 処理により, コバルトクロム合金, ニッケルクロム合金および銅を含む金銀パラジウム合金とオパークとの接着が強化された. サンドブラスト/ γ -MPTS 処理したコバルトクロム合金およびニッケルクロム合金とオパークの接着強さはいずれも 30 MPa 以上と高く, MDP で表面処理したコバルトクロム合金およびニッケルクロム合金と MMA/PMMA レジンとの接着強さの 31.2 MPa および 34.6 MPa (5000 回のサーマルサイクルの後) と同程度であり ²⁶⁾, これらの非貴金属合金でも複合プレレジンとの接着において γ -MPTS での表面処理が実用レベルで有効であることがわかった. (Table 4-6)

一方, サンドブラスト / γ -MPTS 処理による複合プレレジンとの接着の強化は, 金合金ではまったく効果が見られなかったことから, γ -MPTS による接着強化においても重要な条件は, 表面の OH 基が十分存在することであると結論できる. 一般的に貴

金属合金として分類されている金銀パラジウム合金でも、サンドブラスト γ -MPTS 処理によってコバルトクロム合金ならびにニッケルクロム合金と同程度の接着強さが得られたが、これは表面層に多くの割合で含まれている CuO の OH 基の関与によるものと考えられる。(Table 4-1).

Table 4-6 . Effects of MPTS on tensile bond strength between compsite resin sandblasted alloy and gold

Matal or Alloy ^{a)}	Tensile bond strength (MPa)		
	None	TP-1	TP-2
Ni-Cr alloy	22.6 ± 4.1	31.2 ± 8.6	33.2 ± 4.4
Co-Cr alloy	27.0 ± 6.0	34.6 ± 9.0	31.9 ± 4.9
Au-Ag-Pd alloy	24.5 ± 5.4	27.9 ± 8.4	31.6 ± 12.6
Au alloy	13.6 ± 2.7	14.7 ± 3.9	11.0 ± 5.0

a) Compositions are given in Table 4-2.

4-4. 結論

本研究によって、 γ -MPTS をプライマーとして用いることでチタンと複合プレレジンを接着できることを見出した。また、複合プレレジン中に γ -MPTS を含有させることで、接着性の複合プレレジンが得られることも明らかにした。

(1) プライマーを用いない場合のチタンとレジンとの接着強度は、表面の粗さによって変化し、鏡面仕上げで 1.8 MPa、#1000 番の研磨紙仕上げで 21.9 MPa、サンドブラスト仕上げで 21.3 MPa であった。チタン表面に、 γ -MPTS 混合エタノール溶液 (TP-1) または MPTS 混合複合プレレジン (TP-2) で処理することで接着強さは、サンドブラスト仕上げで最大となり TP-1 使用で 43.3 MPa、TP-2 使用で 45.9 MPa まで向上した。

(2) 4 および 60 °C の 5000 サイクルのサーマルサイクル後の接着強度は、 γ -MPTS 未処理では 16.5 MPa まで低下したが、TP-1 使用で 27.9 MPa であり、TP-2 使用では 34.7 MPa と低下するものの、耐水性が大きく向上することを確認した。

(3) チタンだけでなく、ニッケルクロム、コバルトクロムおよび金銀パラジウム合金などの表面に酸化膜をもつ合金においても、サンドブラスト後の γ -MPTS 処理によって接着強度が大きく向上し、 γ -MPTS が金属表面の OH 基に対しての表面処理においても有効であることがわかった。

参考文献

- 1) Tsuchimoto, Y.; Yoshida, Y.; Mine, A.; Nakamura, M.; Nishiyama, N.; van Meerbeek, B.; Suzuki, K.; Kuboki, T. *Dent.Mater. J.* 2006, 25, 120.
- 2) Koizumi, H.; Furuchi, M.; Tanoue, N.; Yanagida, H.;Yoneyama, T.; Matsumura, H. *Dent. Mater. J.* 2006, 25, 286.
- 3) 越前谷 亨, 齒材器,1992, 11, 628.
- 4) Silikas, N.; Wincott, P. L.; Vaughan, D.; Watts, D. C.; Eliades, G. *Dent. Mater.* 2007, 23, 665.
- 5) Ulman, A. *Chem. Rev.* 1996, 96, 1533.
- 6) Ikemura, K.; Fujii, T.; Negoro, N.; Endo, T.; Kadoma, Y. *Dent. Mater. J.* 2011, 30, 300.
- 7) Matinlinna, J. P.; Lassila, L. V. J.; Kangasniemi, I.; Vallittu, P. K. *J. Dent. Res.* 2005, 84, 360.
- 8) Tanoglu, M.; McKnight, S. H.; Palmese, G. R.; Gillespie, J. W., Jr. *Inter. J. Adhes. Adhes.* 1998, 18, 431.
- 9) LSM 700 Operating Manual, Carl Zeis Micro Imaging GmbH, Jena, Germany, 2010, Capter 4, 211.
- 10) Geometrical product specifications (GPS) - surface texture: Profile method - terms, definitions and surface texture parameters, ISO 4287: 1997, 4, 10.
- 11) JIS T6517: 2011, 齒冠用硬質レジン, 7.5, 6.
- 12) Dentistry - Polymer-based crown and bridge materials, ISO10477: 1992, 7.4, 3.
- 13) 本論文第2章
- 14) Tanaka, Y.; Saito, H.; Tsutsumi, Y.; Doi, H.; Imai, H.;Hanawa, T. *Mater. Trans.* 2008, 49, 805.
- 15) Matinlinna, J. P.; Laajalehto, K.; Laiho, T.; Kangasniemi, I.; Lassila, L. V. J.; Vallittu, P. K. *Surf. Interface Anal.* 2004, 36, 246.
- 16) Miller, J. D.; Ishida, H.; *Surf Sci*, 1984, 148, 601.
- 17) Sideridou, I. D.; Karabela, M. M. *Dent. Mater.* 2009, 25, 1315.
- 18) Tsutsumi, H.; Hirohashi, Y.; Noda, K. *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.* 2008/2009, 57, 859.
- 19) Ishida, H. *Polym. Compos.* 1984, 5, 101.
- 20) Sanuki, S.; Miyano, M.; Yoshinaga, T.; Majima, H. *J. Surf. Finish Soc. Jpn.* 2004, 55, 186.
- 21) K.-J. M. Söderholm, S.-Shang, W. J. *Dent. Res.* 1993, 72, 1050.
- 22) Zhuravlev, L. T. *Colloids Surf. A* 2000, 173, 1.
- 23) Peng, L.; Qisui, W.; L. Xiand Chaocan, Z. *Colloids Surf. A* 2009, 334, 112.
- 24) Altmann, S.; Pfeiffer, J. *Monat. Chem.* 2003, 134, 1081.

- 25) Kurata, S.; Yamazaki, N. J. Jpn. Dent. Mater. 1992, 11, 916.
- 26) Kadoma, Y. Dent. Mater. J. 2002, 21, 156.
- 27) Sanuki, S.; Miyano, M.; Yoshinaga, T.; Majima, H. J. Surf. Finish Soc. Jpn. 2004, 55, 186.
- 28) Canabarro, A.; Diniz, M. G.; Paciornik, S.; Carvalho, L.; Sampaio, E. M.; Beloti, M. M.; Rosa, A. L.; Fischer, R. G.; J Biomed Biomater Res, 2008, 87A, 588.
- 29) Fujishima, A.; Miyazaki, T.; Fujishima, Y. J. Jpn. Dent. Mater. 1997, 16, 227.
- 30) Fujishima, A.; Miyazaki, T.; Fujishima, Y.; Shiba, A. J. Jpn. Dent. Mater. 1997, 16, 218.

第5章 研究成果の実用化

5-1. 諸言

本章では、これまで得られた知見に基づく実用化のため、試作品について市販品と比較した結果を述べる。まず、第2章および第3章の研究により、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界面接着を極限まで高めることができ、さらに衝撃疲労強度にも優れた高性能の試作品が完成した。そこで、歯科用複合レジン材料に求められる物理的、化学的性質について既存品と比較検討した。

次に、第4章の研究により、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、これまで金属には使用されていなかったシランカップリング剤を用い、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。さらに、シランカップリング剤を複合プレレジンのマトリックス中に含有させることで、歯科用レジンに金属との接着効果を持たせることに成功し、これまでのようなプライマー処理自体が必要ないまったく新しい歯科用レジンも得られた。

5-2. 実験方法

5-2-1. 試料作製方法

(1) 試作レジンの物性

曲げ強さ、破断エネルギーおよび疲労強度には、各レジンを金型に満たし、メーカー指定の方法で重合硬化させ、耐水研磨紙(#2000)で表面に光沢が出るまで研磨し、2×2×25 mmの角柱状の試験片を作製した。ビッカース硬さ、光重合前後の透明性変化およびSEM観察には、試作複合レジン(TR-1, TR-2)および市販歯科用複合プレレジン(A, B, CならびにD)を円柱状の金型に充填し、メーカー指定の方法で重合硬化させ、耐水研磨紙(#2000)で表面を研磨後、ダイヤモンドペーストで鏡面研磨し円盤状試験片を作製し、直径15 mm, 厚み1 mmの試験片を得た。

(2) 試作プライマーおよび試作接着性歯科用レジンの接着強さ

試作プライマー (P-1), 試作接着性複合プレレジン (P-2) および市販非貴金属用プライマー (E, F, G, H, I ならびに F) を使用し, 接着強度測定用試料を作製した. 作製方法は, 第 3 章 4-2-2 を参照とする.

5-2-2 測定条件

試料表面の SEM 観察は, 金-パラジウムで蒸着 (Ion sputter E-1010, 日立製作所) した後, 走査型電子顕微鏡 (S-3500N, 日立ハイテクノロジーズ) を用いて加速電圧 15.0 kV で 2 次電子像を観察した. 曲げ弾性率は, 応力が 5 から 10 N の間の応力-変位曲線の傾きから求めた. レジンのビッカース硬さは, JIS T 6517(ISO10477)に従い, 荷重 200g, 15 秒, ビッカース硬度計 (HV-113, ミットヨ) を用いて 3 カ所測定し, 平均値を求めた. 疲労強度は, 試験片を 37 度の水中に 24 時間浸漬後, 小型万能試験機 (EZ-Test, 島津製作所) を用いて 3 点曲げ試験と同じ治具を使用し疲労試験を行った. 試験片ごとに繰り返し速度が約 1 Hz になるようにクロスヘッドスピードを調節した. 光重合前後の透過率は濁度計 (Haze Mater NDH2000, 日本電色) で測定した. なお, 曲げ強さおよび破断エネルギーの測定条件は第 3 章 3-2-2.を参照とする.

5-3. 結果と考察

5-3-1. 試作および市販複合レジンの SEM 像

複合レジンにおいて, フィラーの形状および充填率が性能に密接に関係しているため, 試作および市販複合レジンの SEM 観察を行った. Figure 5-1 に示した通り, すべて異なるフィラー形状であった. 試作複合レジン (TR-1) のフィラーは, 1 から 6 μm のやや丸みを帯びた形状であり, 1 μm 以下のナノサイズからサブミクロンサイズの微細な 1 次粒子が凝集し, 焼結した凹凸表面をもつ特殊な形状である. A は, 1 から 10 μm の破碎状の不定形フィラー, B は 2 から 10 μm の有機複合フィラーと 0.5 から 5 μm の球形フィラー, C は 0.5 から 5 μm の球形フィラー, D はサブミクロンサイズの球形フィラーと 1 から 3 μm の不定形フィラーで構成されていることがわかる.

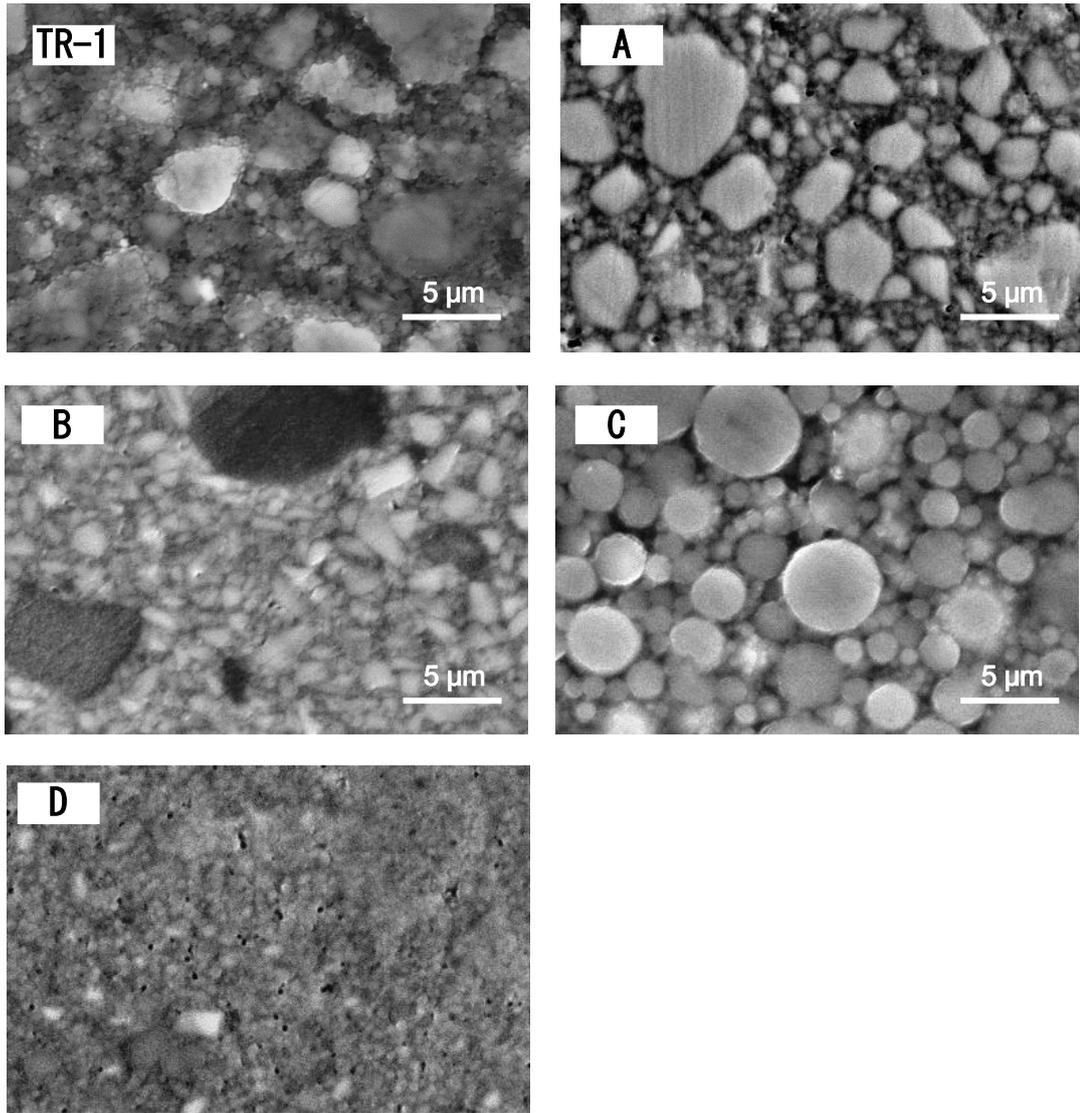


Figure 5-1. SEM photographs of surface of trial (TR-1) and commercial composite resins (A, B, C, and D).

5-3-2. 試作および市販複合レジンの物性

Table 5-1 に試作および市販複合レジンのフィラー充填量と物性を示す¹⁾。複合レジンでは、フィラー充填率が各種物性に大きく影響することは知られているが、試作 (TR-1,TR-2) および市販複合レジンにおいても、硬さや曲げ弾性率は、Figure 5-2 および 5-3 に示すようにフィラー充填率が増えるにしたがい増大し、比例関係が観察された。Figure 5-4 および 5-5 に示すように市販複合レジンでは、曲げ強さに関してもフィラー充填率に比例関係があるが、破断エネルギーに対しては、反比例する傾向があった。このように、フィラーの充填率に対してまったく反対の傾向を示した曲げ強さと破断エネルギーの関係は、第3章の Figure 3-15 と同じ傾向が確認されている。試作複合レジン (TR-1,TR-2) の曲げ強さと破断エネルギーの両方ともが、市販複合レジンのプロットの近似直線よりも高い値であった。

このような試作複合レジンが市販品と異なる傾向は、Figure 5-1 の SEM 像でもわかるように、市販品に含有されているフィラーが従来の不定形もしくは球形であるのに対して、試作複合レジンでは、特殊な凝集形状のフィラーであることにより、界面の接着強度の向上による効果が発揮されていると考えられる。この凝集フィラーの凹凸表面によるアンカー効果は、第3章で述べたように、耐衝撃疲労強度の著しい向上にも貢献している。

また、歯科材料には口腔内での衝撃だけでなく、咬合で噛み締めるような強い力も繰り返し加わるため、疲労強度も評価した結果、Figure 5-6 に示す通り、試作複合レジンでは最大の疲労耐久性を示した²⁾。

Table 5-1. Mechanical property and filler content of the trial and commercial composite resins¹⁾

	Filler content (wt%)	Vickers hardness (HV0.2)	Flexural modulus (MPa)	Flexural strength (MPa)	Breaking energy (N・mm)
TR-1	76.5	107	8378	239	32
TR-2	70	80	7991	217	35
A	88.6	163	10198	218	18.7
B	70.8	85	7805	194	24
C	67.8	71	7211	165	24.4
D	78.5	117	8611	186	19.5

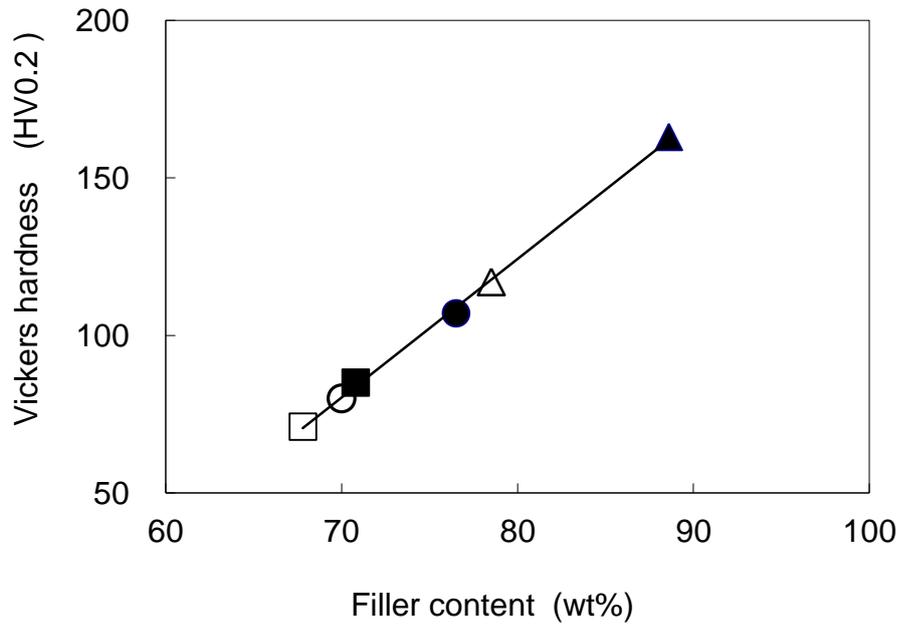


Figure 5-2. Relationship between the Vickers hardness and filler content of trial (TR-1 : ● and TR2 : ○) and commercial resins A : ▲, B : ■, C : □, and D : △).

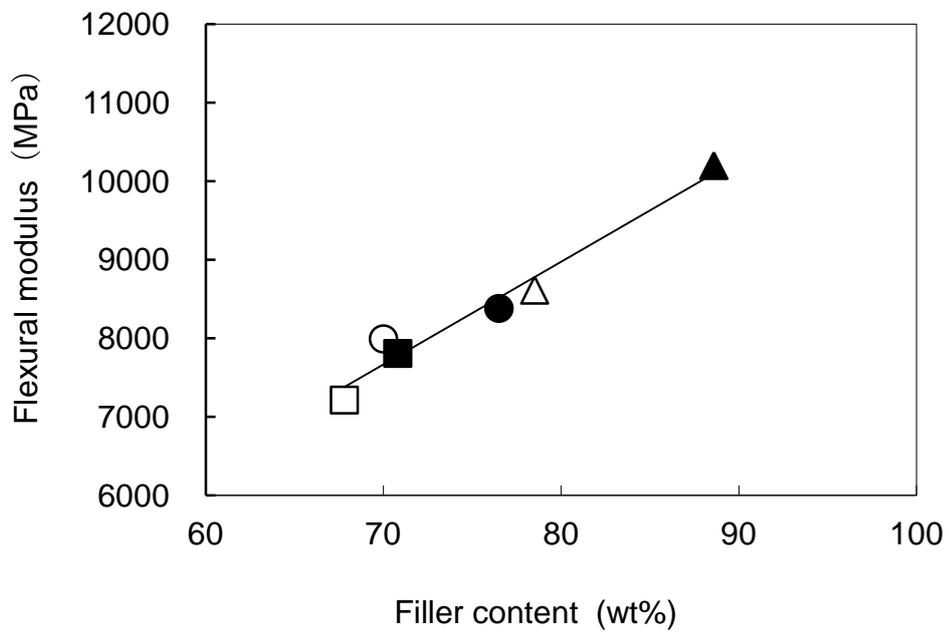


Figure 5-3. Relationship between the flexural modulus and filler content of trial (TR-1 : ● and TR2 : ○) and commercial resins A : ▲, B : ■, C : □, and D : △).

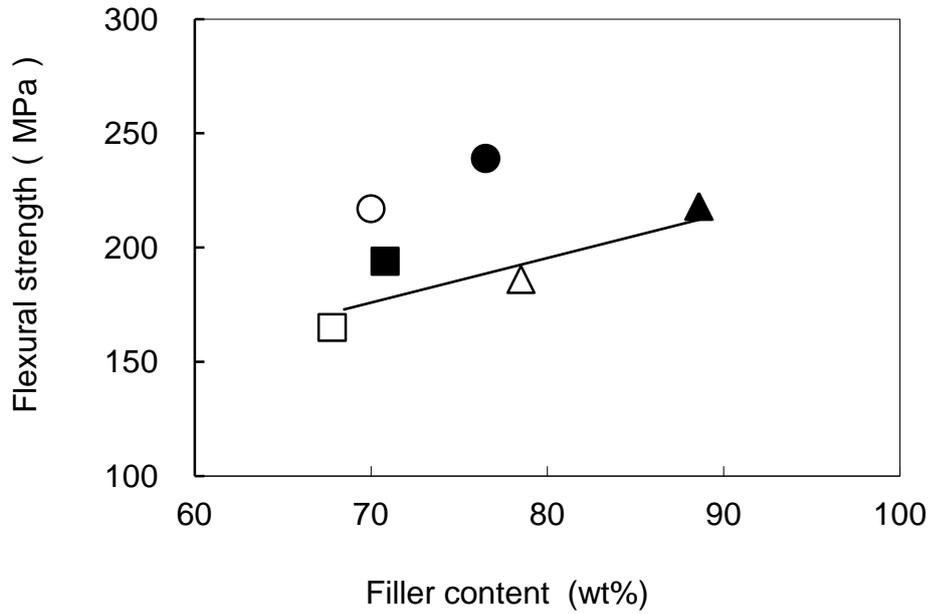


Figure 5-4. Relationship between the flexural strength and filler content of trial (TR-1 : ● and TR2 : ○) and commercial resins A : ▲, B : ■, C : □, and D : △).

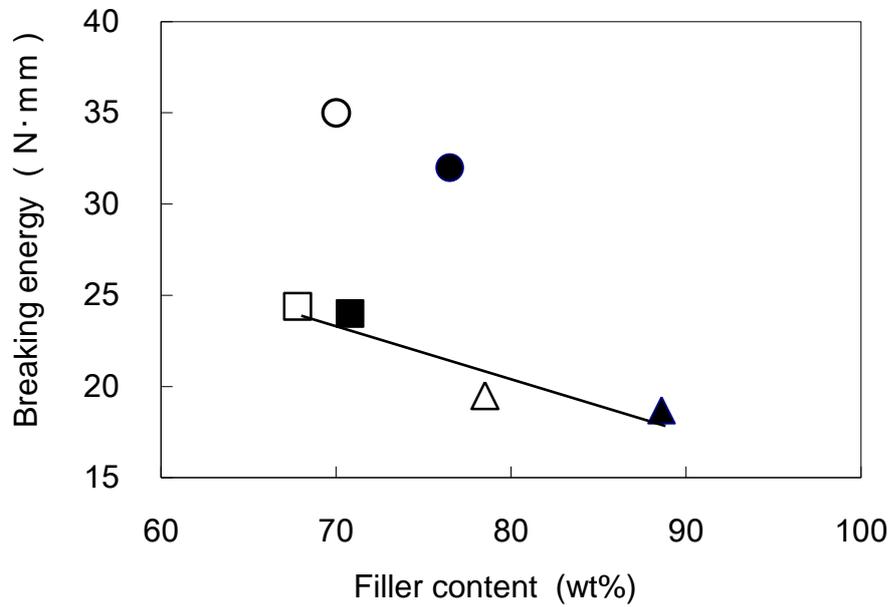


Figure 5-5. Relationship between the breaking energy and filler content of trial (TR-1 : ● and TR2 : ○) and commercial resins A : ▲, B : ■, C : □, and D : △).

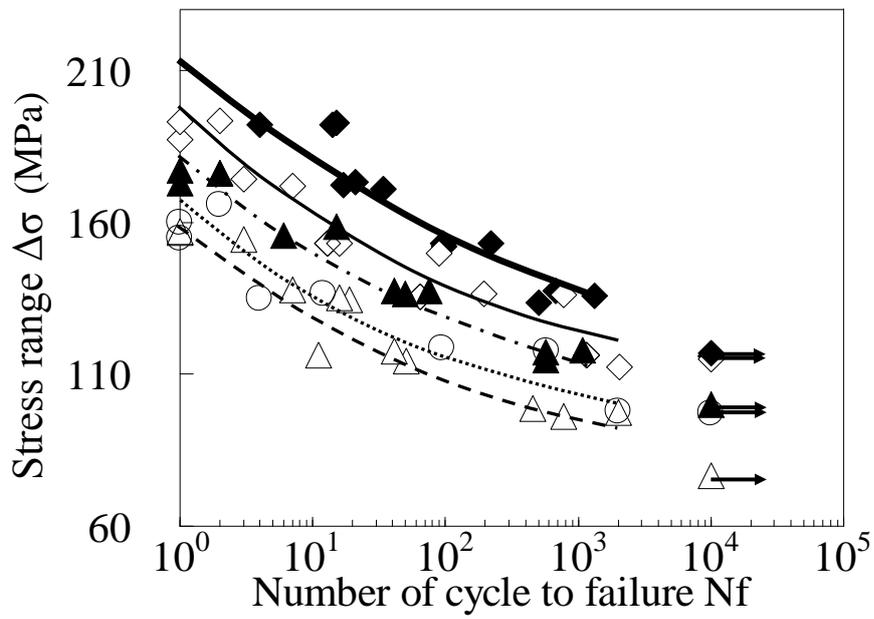


Figure5-6. *S-N* curves of the trial (TR-1: \blacklozenge) and commercial composite resins (A: \diamond , B: \blacktriangle , C: \triangle , D: \circ)²⁾.

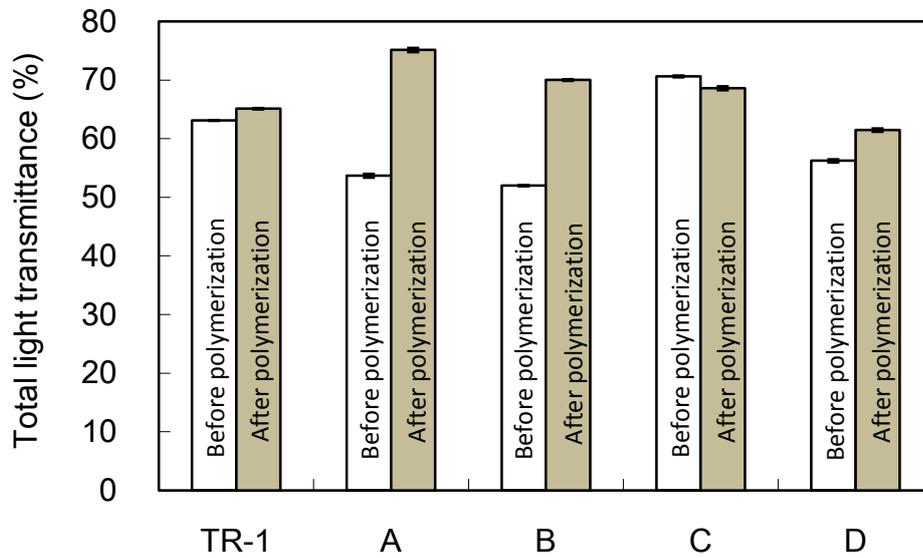


Figure 5-7. Total light transmittance before and after the polymerization of the trial and commercial composite resins³⁾.

歯冠修復材としての複合レジンは、強度や耐久性に加えて審美性が重要な課題となっている。Fig. 5-7は各レジンの全光線透過率（散乱光を含む）を示す³⁾。重合後(補綴物)の透過率はいずれも61～75%と高く、天然歯のエナメル質の外観（審美）再現に配慮した設計となっている。とくに、TR-1とCは重合前後での光透過率（≒色調）の差が小さく、補綴物作製過程における色合せが容易な設計となっている。光透過率には、第2章で述べたフィラーとマトリックスの屈折率のバランスと、フィラーの1次粒子径依存する光の散乱が影響する。すなわち、TR-1およびCは、フィラーの屈折率をマトリックス相の重合前後の屈折率の中間に調節されていると考えられた。以上の結果から、試作複合レジンは、主要な市販4製品と比較して、最も要求度の高い破壊強さの指標となる曲げ強さ、靱性（破断エネルギー）、疲労強さならびに衝撃疲労強さのすべてにおいて最も高い性能が得られており、重合前後での透過率変化が小さいことから、審美修復にも適した材料であることが確認できた。

5-3-3. 試作プライマーおよび試作接着性歯科用複合レジン

シランカップリング剤(γ -MPTS)を含有するP-1およびP-2をチタンの表面処理に用い、レジンとの接着性を市販のプライマーを使用した場合と比較検討した。試作および市販プライマーの組成をTable5-2に示す⁴⁾。市販品にはリン酸やイオウ系モノマーが含まれているものが多いことがわかる。なお、Eにも試作品と同様に、シランカップリング剤が含まれているが、Eの接着システムはまったくことなり、最初に、ロカテックTM処理という機械的な力で金属表面にシリカコーティングを行ってから、その表面に付着したシリカの酸化膜に対してシランカップリング剤で処理する方法であり、試作品のように直接金属表面の酸化膜に反応させる機構とは異なる。Iにもレジンが含まれているが、これは2液タイプであり最初に1液目でプライマー処理を行ってから2液目のレジンペーストで強化するものであり、P-2のように1液のみのものとは異なる設計である。

Table 5-2. Adhesive components of commercial and trial primers ⁴⁾

Component	Trial primers			Commercial primers				
	P-1	P-2	E	F	G	H	I	J
Silane coupling agent	○	○	○	○	—	—	—	—
Phosphoric acid	—	—	—	○	○	○	○	○
S containing monomer	—	—	—	○	○	○	○	—
Carboxylic acid monomer	—	—	—	—	—	—	—	○
Resin paste	—	○	—	—	—	—	○	—

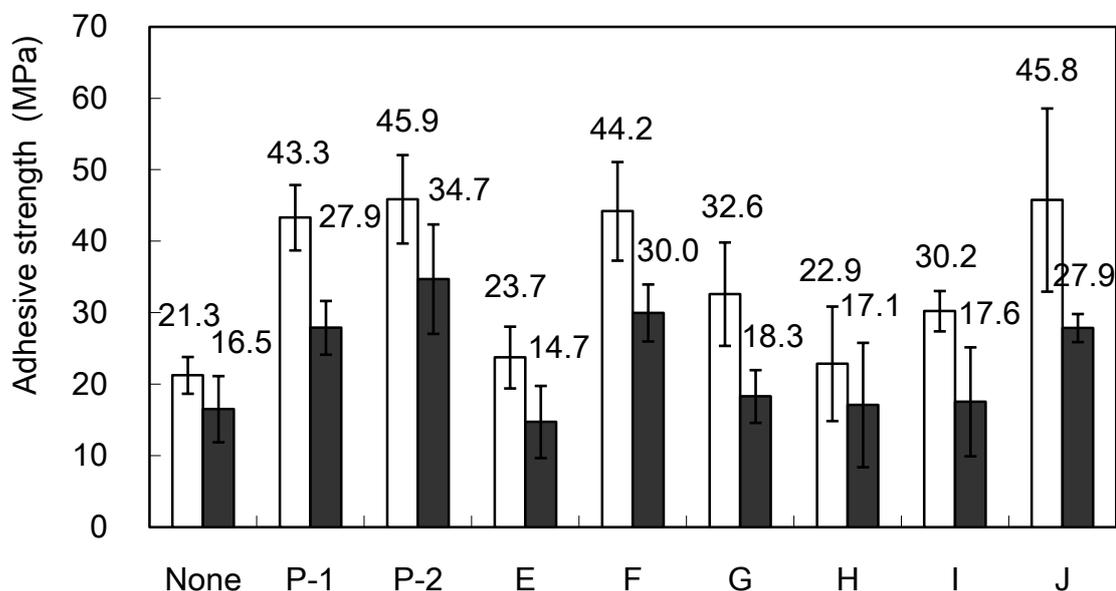


Figure 5-8. Comparison of adhesive strength using trial and commercial primers for Ti before (□) and after thermal cycling (5000) (■) ⁴⁾.

Figure. 5-8 に、サーマルサイクル前後のチタン-レジンの接着強さを示す。プライマー成分が γ -MPTS のみである TP-1 および TP-2 は、市販のプライマーを使用した場合と同以上の接着強さとなることがわかった ⁴⁾。

シランカップリング剤が市販のプライマーと同様にチタンとの接着に用いることができることが明らかとなり、これまで実現されていなかった接着性をもつ歯科用レジンを開発することに成功した。

5-3-4. 他材質との性能比較

試作複合レジンの性能は工業材料として使用されているプラスチック材料と比較しても高く、粒子強化型でありながら繊維強化型複合レジン（曲げ強さ 70～280 MPa）に匹敵するほどの強度があるため、歯科以外への応用化も期待できる。

Table 5-3 に、新規複合レジンと金属およびセラミックス系歯冠材料の性能比較のイメージを示しているが、歯科で求められる性能である色調、透明性、加工性および材料コストについては、他の材質と比べて優れており、複合材料はバランスに優れていることがわかる。しかし、強度と靱性に関しては、金属材料と比べると劣るため、さらに改良の余地がある。

Table 5-3. Performance comparison of a new composite resin and ceramic and metals for crown materials

Materials	Flexural strength (MPa)	Toughness	Color, Transparency	Workability	Material cost
Composite resin (Cured TR-1)	240	○	○	◎	○
High Precious (Gold alloy)	300	◎	×	○	×
Semi Precious (Gold-silver-palladium alloy)	500	◎	×	○	△
Metal baking porcelain	110	×	◎	×	△
Press porcelain	400	×	○	△	○
Zirconia	1200	△	△	○	○

5-4. 結論

研究成果をもとに歯科用複合レジンおよび歯科用プライマーの実用化を検討した結果、得られた結論を以下に示す。

- (1) 試作と市販の複合レジンでは、フィラー形状および粒子径がまったく異なっており、試作レジンに使用したフィラーは、凹凸表面をもつ凝集状であるが、市販品には不定形や球形フィラーが使用されていることがわかった。
- (2) 試作複合レジンの機械的強度および耐久性は、最も高い値であった。
- (3) 試作複合レジンの曲げ強さと破断エネルギーは、フィラー充填率に対してのプロットが市販品よりも高い位置にあり、フィラー充填率以外にフィラー表面形状による増強効果が発揮されていることがわかった。
- (4) 試作プライマーをチタンの表面処理に使用した場合、レジンとの接着性は市販プライマーと比較して同等以上の接着強さであった。この結果からも、シランカップリング剤の有用性が確認された。
- (5) これまで、金属表面にプライマー処理を行ってから歯科用複合レジン塗布する必要があったが、シランカップリング剤をレジンに含有させて1液でプライマーと歯科用複合レジンの両方の機能を兼ね備えた新規接着性複合レジンが得られた。

参考文献

- 1) Kato T, Saigo K, Yamada B, Yamauchi J, Nagai M, Yamamoto S, International Dental Materials Congress 2011, 351, 2011.
- 2) 佐藤雄司, 加藤喬大, 星川武, 日本歯科理工学会学術講演会 第54回秋期大会 歯材器, 28(5), 242, 2009.
- 3) 加藤喬大, 星川武, 日本歯科理工学会学術講演会 第54回秋期大会, 歯材器, 28(5), 241, 2009.
- 4) 木村洋明, 加藤喬大, 西郷和彦, 山田文一郎, 山内淳一, 山本樹育, 日本歯科理工学会学術講演会 第58回秋期大会, 歯材器, 30(5), 344, 2011

第6章 総括

歯科用複合材料において無機粒子をフィラーとして樹脂に充填することは、複合レジンの強度や耐久性向上や操作性の付与のために必須であるが、その欠点として、フィラーとマトリックスの界面での光の散乱による透明性の低下や柔軟性の低下にともなう耐衝撃性の低下などが挙げられる。透過率や強度には、無機フィラーの屈折率や粒子径が影響することも知られているが、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かった。また、フィラー充填系の複合材料の耐衝撃性については、フィラー充填率の増加に伴い低下するため、フィラー充填率の増加に伴い上昇する強度とは両立できないとされてきた。口腔内では、繰り返し衝撃疲労が加わるが、衝撃疲労強度については評価方法が確立されていなかった。このため、複合レジンの衝撃疲労強度に及ぼす要因についての検討はほとんどなかった。また、フィラーの表面処理に関しては、シランカップリング剤が用いられているが、このシランカップリング剤はシリカ系フィラーの表面酸化膜のOH基と反応するが、同様にOH基を含む表面酸化膜もチタンなどの非貴金属について、歯科材料ではほとんど検討されていなかった。

そこで本研究では、無機フィラーと樹脂との複合材料の構造制御の観点から「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条件が強度に与える効果について検討した。また、新しい衝撃疲労試験法を確立し、これを応用することにより、優れた性能をもつ歯科用複合レジンの開発を行った結果、いくつかの知見が得られた。

第1章「緒言」では、歯科用複合レジンの現状や従来研究と本研究と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とも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。

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きわ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、使用する凝集フィラーの焼成温度を調整(1100 °C)することによって一次粒子径を最適化でき(120 nm)、無機フィラー表面の凹凸によるアンカー効果が高くなることがわかった。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に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に基づく新規材料の開発について述べた。

まず、簡便に衝撃疲労強度が評価できる試験方法を考案し、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、耐衝撃疲労強度とは相関がないことがわかった。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確認された。市販複合レジンでは、無機フィラー充填率が約 70 wt%のレジンの耐衝撃疲労強度が最も高く、70 wt%以下もしくは以上になると急激に低下した。次に、耐衝撃疲労強度に影響を及ぼす要因をさらに詳細に明らかにするため、2.1 μm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%で衝撃疲労強度が極大となり、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の増加に従い増加し、破断エネルギーは反比例した。フィラーが少なくなると衝撃疲労強度に対してフィラー充填率に最適値が存在する理由は、フィラーが少ないと、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するためと考えられる。

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で曲げ強さを高めるため、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。これらの結果に基づき、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。これらのレジンは、市販されている歯科用複合レジン

ンよりも最も高い衝撃疲労強度を示す複合レジンであることがわかった。また、試作品においても疲労衝撃強度は、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。すなわち、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く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接着強さに及ぼすシランカップリング剤の効果」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。

シリカ系無機フィラーと同様に、チタンなどの非貴金属表面にも OH 基を含む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を強力に接着できることを見出した。また、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、表面積が増したことにより非貴金属であるチタン表面の 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 結合を形成したためプライマーの効果が増し、接着強さが大幅に向上したと考えられる。また、サンドブラスト後にシランカップリング処理をする方法で、表面酸化膜を生じるコバルトクロム合金およびニッケルクロム合金はレジンとの接着強さが向上したが、酸化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なった。これらのことから、シランカップリング剤が表面酸化膜の OH 基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、さらに高透明化と衝撃疲労強度にも配慮した材料設計を行ったその結果、既存製品よりもはる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した結果、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使用した高い接着強度を実現するとともに耐久性にも優れた金属用プライマーの開発にも成功した。さら

に、シランカップリング剤を複合レジンマトリックス中に含有させることで、歯科用レジンに金属との接着効果を発揮させることができ、これまでのようなプライマー処理を必要としないまったく新しい歯科用レジンを開発した。

以上のように、フィラーの表面形状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衝撃疲労強度を簡易的に見積ることができるようになり、試作品や市販品の評価が出来ただけでなく、これまで明確になっていなかった衝撃疲労強度に及ぼすフィラー充填率の影響や曲げ強さや破断エネルギーとの関係など複合材料の開発において有効な多くの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、従来のフィラーを用いる有機/無機複合材料と比べると最も高強度ではあるが、他の歯科材料（金属やセラミックス材料）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から、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り、天然歯を摩耗する恐れもある。強度、審美性、加工性、材料コスト、安全性などの要求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。そこで、本研究によって得られた表面設計の知見と新しい試験方法を応用し、高機能性の新規無機フィラーや新規マトリックスの探索、および新たな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。

研究実績

論文

- (1) 加藤 喬大, 西郷 和彦, 恒石 真里, 山田 文一郎, 山本 樹育「審美性にすぐれた高強度歯科用複合レジンに関する研究」, 高分子論文集, 69, 3, 113-121, 2012.
- (2) 加藤喬大, 松浦理太郎, 安楽照男, 山本哲也, 「高機能性ハイブリッド型硬質レジンの新しい可能性と臨床応用 [前編] –セラミックス・クラスター・フィラーによる性能向上の効果–」, 歯科技工, 40, 2, 160-178, 2012.
- (3) Takahiro Kato, Hiroaki Kimura, Kazuhiko Saigo, Bunichiro Yamada, Jyunichi Yamauchi, Teruo Anraku, 「Effects of a Silane Coupling Agent on the Tensile Adhesive Strength Between Resin and Titanium」, J. Appl. Polym. Sci. 129, 5, 2922–2930, 2013.
- (4) Takahiro Kato, Kazuhiko Saigo, Teruo Anraku, 「A new method for the evaluation of fatigue impact strength and its application to the development of a new type of dental composite resins」, J. Res. Updates Polym. Sci. 2014. (投稿済み審査中)

学会発表

- (1) H. Yamamoto, T. Kato, A. Miyazaki, T. Hoshikawa and T. Anraku
「Synthesis of SiO₂-ZrO₂ fillers by emulsion method and optical properties of composite resins with fillers」, Proceeding of the 19th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, November 21-23, 2002, Seoul Korea.
- (2) 加藤喬大, 星川武, 「新規歯冠用ハイブリッド型硬質レジンの開発 (第1報) 基礎的物性」, 日本歯科理工学会学術講演会 第54回秋期大会 (2009.10.1-2) 歯材器, 28(5), P.241
- (3) 佐藤雄司, 加藤喬大, 星川武, 「新規歯冠用ハイブリッド型硬質レジンの開発 (第2報) 疲労強度について」, 日本歯科理工学会学術講演会 第54回秋期大会 (2009.10.1-2) 歯材器, 28(5), P.242

- (4) 加藤喬大, 星川武, 永井雅浩, 山本樹育, 「新規歯冠用ハイブリッド型硬質レジン
の開発(第4報) 構成成分の屈折率とレジンの透明性との関係」, 日本歯科理工学会
学術講演会 第55回春期大会 (2010.4.17-18) 歯材器, 29(2), P.183
- (5) 加藤喬大, 山田文一郎, 永井雅浩, 山本樹育, 「新規歯冠用ハイブリッド型硬質レジン
の開発(第5報) -耐久性について-」, 日本歯科理工学会学術講演会 第56
回秋期大会 (2010.10.9-10) 歯材器, 29(5), P.425
- (6) 恒石 真里, 加藤喬大, 山田文一郎, 永井雅浩, 山本樹育, 「加熱時間処理時間が新規
歯冠用ハイブリッド型レジンの曲げ強さおよび色調に及ぼす影響」, 第32回日本歯科技工
学会学術大会 (2010.11.6)
- (7) Kato T, Saigo K, Yamada B, Yamauchi J, Nagai M, Yamamoto S, 「Development of New
Hybrid Resins for Crown (Part 6) : Impact Resistance」, IDMC 2011 International Dental
Materials Congress 2011, P.351 (2011.5.29)
- (8) 木村洋明, 加藤喬大, 西郷和彦, 山田文一郎, 山内淳一, 山本樹育, 「シランカッ
プリング剤含有プライマーを用いたチタン—レジン接着強さの評価」, 第58回日本
歯科理工学会学術講演会 (2011.10.22-23) 歯材器, 30(5), P344
- (9) 加藤 喬大, 西郷 和彦, 恒石 真里, 山田 文一郎, 山内 淳一, 安楽 照男, 「新規
歯冠用フロアブルレジン「ツイニーフロー」の歯ブラシ摩耗性について」, 第59回
日本歯科理工学会学術講演会 (2012.4.14-15) 歯材器, 31(2), P.173
- (10) 加藤喬大, 西郷和彦, 山田文一郎, 山内淳一, 安楽 照男, 「硬質レジンの接着強さ
に及ぼすリテンションビーズの粒子径と接着材厚さの影響」
第60回日本歯科理工学会学術講演会 (2012.10.13-14) 歯材器, 31(5), P.474
- (11) 木村洋明, 加藤喬大, 西郷和彦, 山田文一郎, 山内淳一, 安楽 照男
「ハイブリッド型硬質レジン用シランカップリング剤含有追加築盛液の開発」
第60回日本歯科理工学会学術講演会 (2012.10.13-14) 歯材器, 31(5), P.469
- (12) 黒島寛之, 佐藤雄司, 加藤喬大, 山内淳一, 山田文一郎, 安楽 照男
「複合レジンの透過率と研磨性に及ぼすフィラー粒子径の影響」
第60回日本歯科理工学会学術講演会 (2012.10.13-14) 歯材器, 31(5), P.465
- (13) 佐藤雄司, 黒島寛之, 加藤喬大, 山内淳一, 山田文一郎, 安楽 照男

- 「複合レジンの機械的特性と耐久性に及ぼすフィラー粒子径の影響」
第 60 回日本歯科理工学会学術講演会 (2012. 10.13-14) 歯材器, 31(5), P.466
- (14) 木村洋明, 加藤喬大, 西郷和彦, 山田文一郎, 山内淳一, 安楽 照男
「ハイブリッド型硬質レジン用シランカップリング剤含有追加築盛液の開発」
第 60 回日本歯科理工学会学術講演会 (2012. 10.13-14) 歯材器, 31(5), P.469
- (15) 野村 恵, 山中 敬太, 西川 出, 加藤 喬大, 安楽 照男, 高橋 英和, 「歯科用コンポジットレジンの疲労強度におよぼすフィラー寸法・形状の影響(レジン・コンポジットレジン, 第 60 回日本歯科理工学会学術講演会 (2012. 10.13-14) 歯材器, 31(5), P.464
- (16) 野村恵, 西川出, 山中敬太, 加藤喬大, 安楽照男, 高橋英和, 「歯科用コンポジットレジンの疲労強度向上法に関する研究」, 第 44 回 応力・ひずみ測定と強度評価のシンポジウム (2013. 1.22-23)
- (17) 木村洋明, 加藤喬大, 西郷和彦, 山田文一郎, 山内淳一, 安楽 照男
「シランカップリング剤を用いたジルコニア用プライマーの開発」
第 61 回日本歯科理工学会学術講演会 (2013. 4.13-14) 歯材器, 32(2), P.157
- (18) 加藤喬大, 西郷和彦, 安楽 照男, 「切削加工用レジンの開発」(第 1 報) レジン内部の気泡検出方法, 第 62 回日本歯科理工学会学術講演会 (2013. 10.19-20) 歯材器, 32(5), P.346
- (19) 恒石真里, 加藤喬大, 安楽 照男, 歯冠用硬質レジン「ルナウィング」の歯ブラシ摩耗性について, 第 62 回日本歯科理工学会学術講演会 (2013. 10.19-20) 歯材器, 32(5), P.340
- (20) 木村洋明, 加藤喬大, 西郷和彦, 山田文一郎, 山内淳一, 安楽 照男, 「新規接着用プライマーを使用した貴金属, 非貴金属およびセラミックスに対するレジンの接着強度評価」, 第 62 回日本歯科理工学会学術講演会 (2013. 10.19-20) 歯材器, 32(5), P.357

特許出願

- (1) 星川武, 宮崎愛, 加藤喬大, 安楽照男, 山本裕久, 「フィラー, 該フィラーを用いた複合レジン, および該複合レジンを用いた歯科補綴物」, 特許番号 4502673
- (2) 加藤喬大, 木村洋明, 安楽照男, 山田文一郎, 山内淳一, 山本樹育, 西郷和彦
「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」
日本特許出願 特願 2012-027147

(3) 加藤喬大, 木村洋明, 安楽照男, 山田文一郎, 山内淳一

「歯科用接着性組成物, 表面処理剤および歯科用レジン」, 特願 2013-150093

(4) 加藤喬大, 安楽照男, 中嶋 英陽, 平林 巧造, 笹川 淳, 「歯科切削加工用複合レ

ジン材料および作製方法」, 日本特許出願 特願 2013-20055

実用化

(1) 平成 18 年 10 月発売, 歯冠用硬質レジン「製品名: ルナウイング」

(2) 平成 22 年 10 月発売, 歯冠用硬質レジン「製品名: ツイニー」

(3) 平成 23 年 11 月発売, 歯冠用硬質レジン「製品名: ツイニーフロー」

(4) 平成 24 年 3 月発売, 歯科用非金属接着材料「製品名: プライマーペースト」

(5) 平成 24 年 11 月発売, 歯科用技工用リテンションビーズ「製品名: ゼットビーズ」

(6) 平成 26 年 4 月発売予定, 歯科用金属接着材料「製品名: マルチプライマー」

(7) 平成 26 年 4 月発売予定, 歯科切削加工用レジン材料「製品名: KZR-CAD ハイブリッドレジンディスク」

受賞

(1) 経済産業省第 2 回「ものづくり日本大賞」四国経済産業局長賞, 「『ナノテクノロジー』と生物学的安全性が生んだ最先端歯科材料『ルナウイング』」, 山本貴金属地金株式会社(山崎 啓嗣, 宮崎愛, 加藤喬大), 平成 19 年 3 月 26 日発表

(2) 第 20 回 中小企業優秀新技術・新製品賞 技術・製品部門奨励 賞を受賞『ルナウイング』, 山本貴金属地金, 平成 20 年 3 月発表

(3) 第 4 回ものづくり日本大賞四国経済産業局長賞, 製品・技術開発部門, 「高い耐衝撃性と審美性を兼ね備えた新規歯科用複合材料の開発」, 山本貴金属地金株式会社(加藤喬大, 隅田昌志, 日浦隆太, 植田高志, 小松洋介, 三輪えりこ, 恒石真里, 佐藤雄司) 平成 24 年 2 月 10 日発表

本研究以外の研究実績

論文

- (1) 坂井原巖, 土居一徳, 藤戸裕次, 加藤喬大, 安楽照男, 「ハイブリッド型歯冠修復用硬質レジン向け研磨材の検証—新規開発硬質レジン, 「ツイニー」および C&B ナノダイヤモンド研磨材」の研磨性の評価と臨床—」
歯科技工, 39, 7, 793-807, 2011. 歯科技工, 40, 2, 160-178, 2012.
- (2) 藤戸裕次, 恒石真理, 加藤喬大, 土居一徳, 山添正稔, 「新規開発したハイブリッド型硬質レジンの物性と技工操作 —高強度フロアブルレジンを用いた審美表現—」,
日本歯, 511, 284-301, 2012.
- (3) 恒石真理, 水田悠介, 岡山純子, 加藤喬大, 岩澤伸之, 「新しい LED 型光重合器により重合した歯冠用硬質レジンの物理的評価, 前編: 光重合器の基礎知識と LED 光源による重合効率化」, 歯科技工, 40, 12, 1406-1414, 2013.

学会発表

- (1) 隅田昌志, 加藤喬大, 星川武, 「新規歯冠用ハイブリッド型硬質レジンの開発 (第3報) オペークレジンの基礎的物性」, 日本歯科理工学会学術講演会 第 54 回秋期大会 (2009.10.1-2) 講演集 P.243
- (2) 佐藤雄司, 加藤喬大, 星川武, 「レジン分離材の特性」, 日本歯科理工学会学術講演会 第 54 回秋期大会 (2009.10.1-2) 講演集 P.351
- (3) 加藤喬大, 星川武, 「ダイヤモンド研磨材の特性」, 日本歯科理工学会学術講演会 第 54 回秋期大会 (2009.10.1-2) 講演集 P.369
- (4) 林邦彦, 加藤喬大, 田中秀和, 山本樹育, 「オールセラミックス用陶材とメタルセラミックス用陶材の色調の違いについて」, 日本歯科理工学会学術講演会 講演集 第 58 回秋期大会 30(5), P337

謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり，多くの助言と懇切なご指導，ご鞭撻をを賜りました高知工科大学総合研究所 物質創成工学研究センター長 西郷和彦教授に深甚なる感謝の意を表します。

また，本論文の作成にあたり，有益なるご指導を賜りました高知工科大学工学研究科 工学研究科基盤工学専攻 谷脇教授，西脇教授，小廣教授，角准教授に深く感謝いたします。

博士課程への進学のを快く与えて下さいました山本貴金属地金株式会社 代表取締役会長 山本裕久氏，代表取締役社長 山本隆彦氏に深く感謝いたします。

また，本研究を進める上で有益なるご助言と多大なるご指導を賜りました山本貴金属地金株式会社顧問 山田文一郎氏に心より感謝いたします。

本研究論文の作成にあたり，懇切丁寧なご指導を頂きました山本貴金属地金株式会社常務取締役 安楽照男氏に誠に感謝いたします。

本研究に関する最初の研究テーマを与えて頂き，多くのご指導ご鞭撻を賜りました元山本貴金属地金株式会社顧問 星川武氏に誠に感謝いたします。

また，本研究に関する共同研究者として，ともに試行錯誤していただきました山本貴金属地金株式会社の恒石真里さん，木村洋明さん，佐藤雄司さんに深く感謝いたします。

最後に，本研究に関してさまざまな部分でご協力をいただいた会社や大学の皆様と応援してくれた家族に心より感謝いたします。

加藤 喬大