

高分子技術レポート

Vol. 7

重合性シランカップリング剤—
メタクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシラン

目 次

1. はじめに	2
2. トリアルコキシシランの反応	2
3. フィラーのシラン処理とレジン生成	8
4. メタクリロイルオキシアルキルトリメトキシシランのオリゴマー	15
5. Tiなどのシランカップリング処理の効果	16
6. おわりに	21

重合性シランカップリング剤— メタクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシラン

山本貴金属地金株式会社 開発部 顧問
工学博士 山田 文一郎

1. はじめに

歯科修復材レジンのおおよその構成は、無機フィラー、マトリックスとしての有機ポリマーと両者の界面であり、それぞれの役割が発揮されねばならない。モノマーの硬化(重合)によるマトリックス生成については、これまでの本シリーズで種々の観点から述べてきた (vol. 1～6)。今回は、無機フィラーとマトリックスの接着に必要な、カップリング剤としてのメタクリロイルオキシトリアルコキシシランを取り上げる。この種の化合物で、最も一般的に使用されているのは3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (MPTS) であり、フィラーとマトリックスを形成するモノマーの両方と反応することができる。トリメトキシシリル (Si(OCH₃)₃) 基は、シリカなどのフィラー表面の OH 基と反応して Si-O-Si 結合を形成することで、親水性のフィラー表面を親油性に変え、さらに、フィラーに結合したメタクリロイル基がモノマーであるメタクリル酸エステルと共重合してマトリックス網目とフィラーの接着が実現する。

一方、金属あるいは合金では、シランの処理を直接行っても有効ではないとされてきた¹⁾。このため、種々の方法が提案されているが、特に Rocatec 法として知られるトライボ化学コーティング法とそれにつづくシラン処理が広く使われている²⁾。また、非貴金属ではリン酸やカルボン酸モノマーがプライマーとして使われている。しかし、非貴金属で表面酸化膜が生じる場合には OH 基も存在するから、シランカップリング剤を酸触媒で加水分解して活性化すれば反応が進み、カップリング効果が認められることが明らかになっている³⁻⁵⁾。さらに、サンドブラスト後に事前の加水分解をすることなく MPTS を使用しても、効果が現れることも最近見出されている⁶⁾。今回はこのような状況を考慮し、MPTS を中心にシランカップリング剤の反応の詳細と金属への使用について述べる。

2. トリアルコキシシランの反応

(a) 中性での反応

トリアルコキシシラン (R¹Si(OR²)₃) は水と反応 (加水分解) して、SiOR² 基は SiOH 基に変わりアルコール (R²OH) を生成する (スキーム 1)。図 1 には、MPTS と OTES の加水分解速度の比較を示す。MPTS の加水分解は OTES より速く、その他については MRPMS > APES > MPMS > OTES である⁷⁾。図 1 の結果によれば、24 時間後の反応率は 10% 以下であり未反応の MPTS が回収され、この条件下での加水分解が遅いことがわかる。また、²⁹Si-NMR による観察 (pH 6.5) によれば、室温で 12 時間後も MPTS は変化しない。フーリエ変換赤外吸収 (FT-IR) スペクトルで、MPTS と少量の水 (2.6 wt%) との反応が追跡されている (図 2)⁸⁾。

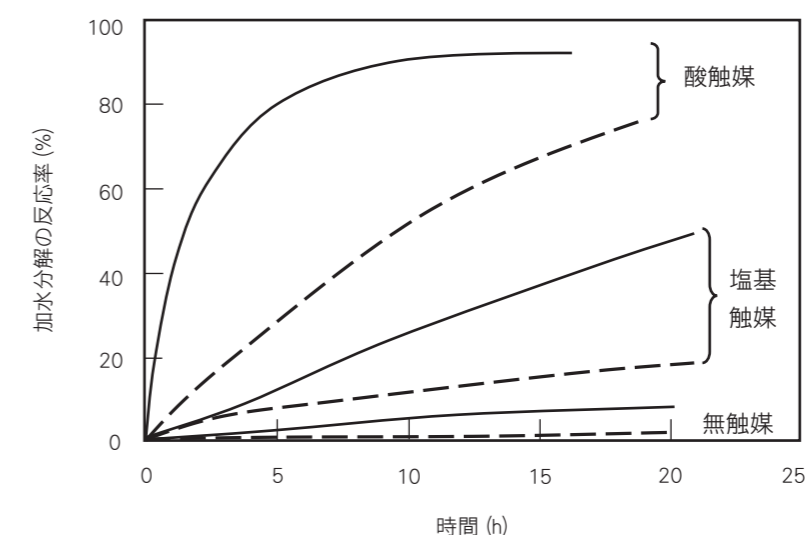
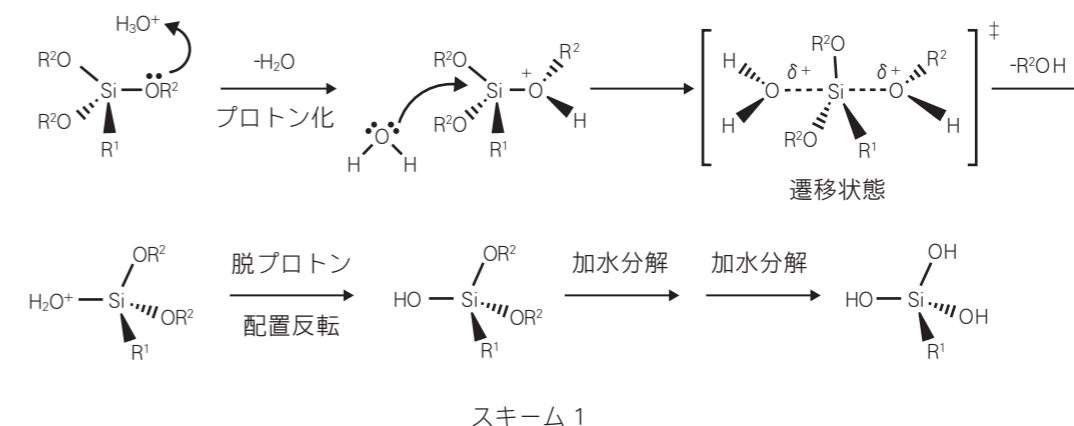


図1 エタノール-d₆ (CD₃CD₂OD)/重水 (D₂O) (80/20 (w/w))中の25℃における MPTS (—)およびOTES (---) の中性、酸触媒 (CD₃CO₂D, 溶媒に対して 5 wt%) および塩基触媒 (トリエチルアミン (TEA), 溶媒に対し2 (MPTS) あるいは20 wt% (OTES)) による加水分解におけるSiOCH₃の消費とCH₃ODの生成量を¹H-NMRで追跡して得た反応率-時間プロット

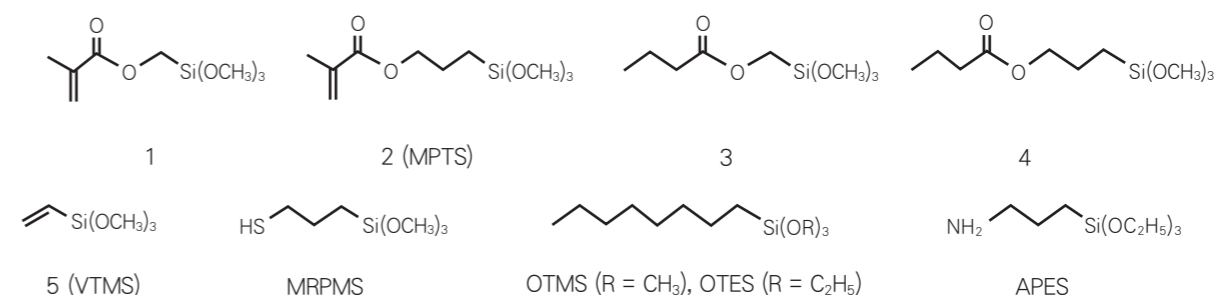


図2に示すように、混合から2分後で水の濃度は低下し始め、SiOCH₃基のSiOH基への加水分解で水が消費されていることがわかる。しかし、6時間後には加水分解で生成したシラノールの縮合で水とSi-O-Si結合が生じるため、水濃度は増加に転じる。図1に示すように中性のエタノール/水混合溶媒中では、20時間以上経過してもMPTSがほとんど変化していないが、図2に見られる水の消費と生成は起こっている。FT-近赤外(NIR)スペクトルでは、SiOCH₃に帰属される吸収(4401 cm⁻¹)の強度低下と新たに生成したSi-O-Si結合(4351 cm⁻¹)による吸収の強度の増加から、MPTSオリゴマー(OMPTS)生成も確認できる⁸⁾。

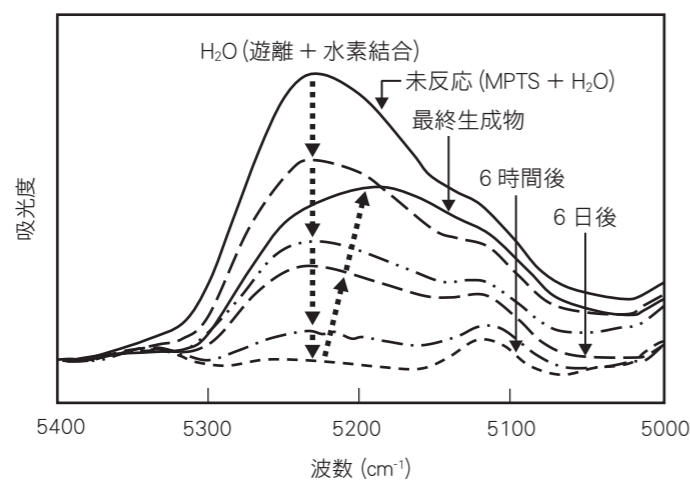


図2 MPTSと少量の水(2.6 wt%)を混合後のFT-NIRにおける水の吸光度の減少と増加

(b) 酸触媒反応

いくつかのトリアルコキシシラン(10%)の、エタノール-d₆と重水の80/20(w/w)混合溶媒中での反応(25°C)が¹H-, ¹³C-および²⁹Si-NMRで追跡されている⁹⁾。図1に示すように、MPTSの加水分解はOTESより速く、その他のトリメトキシシランについてはMRPMS > APES > MPMS > OTESである。酸触媒で加水分解は加速されるが、生成するSiOHの縮合の加速は限られる。また、表1には構造による加水分解の容易さを示すが⁹⁾、R¹CO₂基の電子吸引性のためR¹CO₂CH₂Si(OCH₃)₃の反応は、R¹の構造にかかわらずR¹CO₂CH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃より速い。

表1 トリメトキシシランについての最初のメトキシ基の加水分解速度定数

化合物	加水分解速度定数 (h ⁻¹)	
	pH = 4	pH = 9
CH ₂ =C(CH ₃)CO ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃ (1)	21.8	24.0
CH ₂ =C(CH ₃)CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃ (2, MPTS)	1.6	1.2
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃ (3)	31.5	27.7
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃ (4)	4.9	1.6
CH ₂ =CHSi(OCH ₃) ₃ (5, VTMS)	13.7	6.4

メタクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシランの加水分解と縮合については、次のような特徴が認められる⁹⁾。アルコキシ基の酸素がまずプロトン化され、最初のアルコキシ基の加水分解はその後のアルコキシ基の加水分解より早く、加水分解速度は脱離基の構造に影響され、SiOMe > SiOEt > SiOCH₂CH₂OMeとなる。プロトン化されたアルコキシシランのS_N2機構が考えられ(スキーム2)、アルコキシ基の立体障害が水の攻撃を抑制する(図3)。

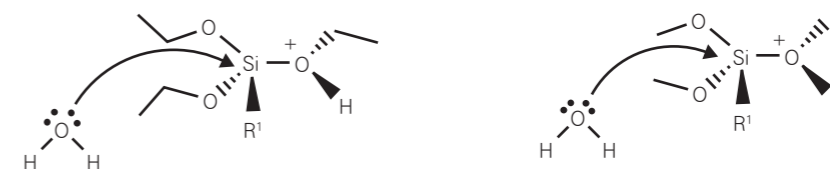
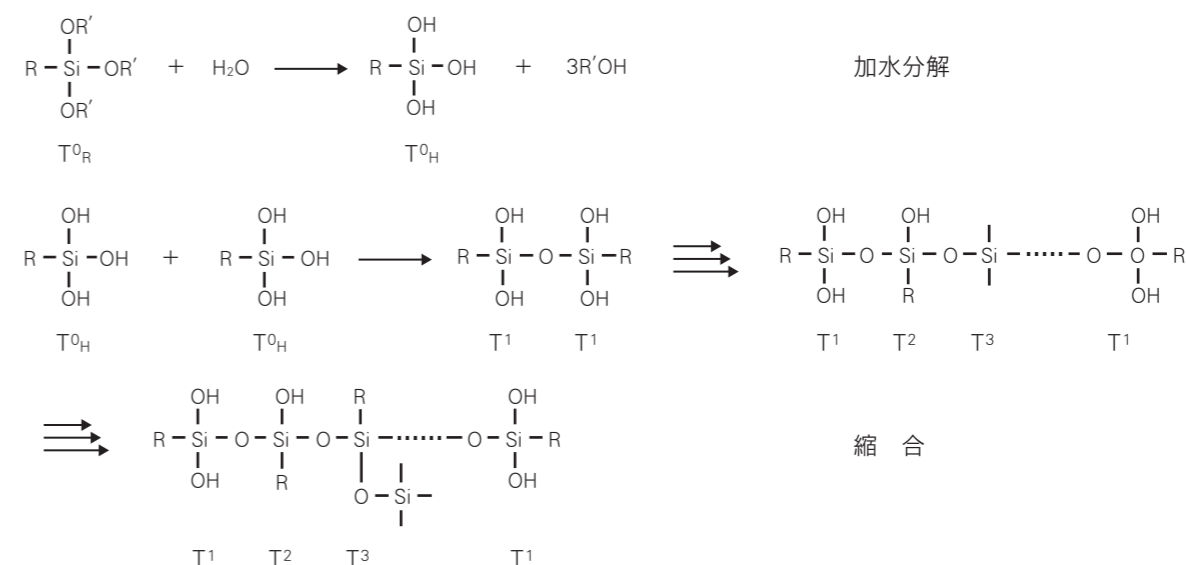


図3 R¹Si(OC₂H₅)₃とR¹Si(OCH₃)₃の酸触媒加水分解における立体障害



スキーム2

加水分解で生成するトリシラノール(-Si(OH)₃)の縮合速度はpH 4で最小となり、ジシラノール(=Si(OH)₂)は約pH 6でもっとも安定であり、モノシラノール(≡SiOH)はpH 6.5 ~ 7で縮合速度が最も小さくなる。ほとんどの場合、加水分解は縮合より速い(表1)。図4には、酸触媒による加水分解におけるSiOH基の生成と縮合によるSiOH基の消費によるSiOH基濃度の変化を示す。なお、加水分解と縮合とも平衡反応である。図1ではシラノールの合計生成量に基づく反応率を求めているが、加水分解生成物のシラノール(T⁰_H)はさらに反応する(自己縮合、スキーム2参照)。

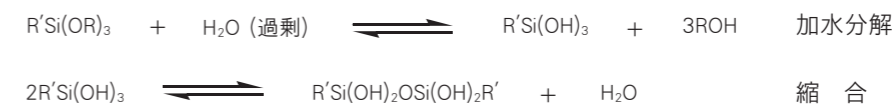


図4の条件下のMPTSの反応では、3～4時間後にシラノール(T^0_H)濃度が極大(75%)に達し、未反応のMPTS(T^0_R)は10時間後には完全に消失する。 T^1 は2時間後に現れ、12時間後も主生成物であり、1日後には T^2 が15%となり、 T^3 単位は1ヶ月経過するまでは検出されない(記号の意味はスキーム1参照)。したがって、酸性条件では加水分解生成物が安定化されるといえる。AMPSはMPTSと似た挙動を示すが、VTMSではSiOHの消失が早い¹⁰⁾。図には示していないが、OTESの反応性はMPTSより低く、24時間後も反応前のシラン(T^0_R)の10%が未反応で溶液中に残る。シラノール(T^0_H)は、13～16時間で極大(60%)に達し、2量体単位(T^1)は8時間後にしか現れない。1日後にはシラノール(T^0_H)が主成分となり、 T^1 が主成分となるのは31時間後であり、未反応シランの完全消失には2日が必要である。OTESの6日反応後の溶液組成は、 T^0_H (9%)、 T^2 (18%)と T^1 (73%)である。APESは、加水分解でも縮合でも反応性が高い。しかし、酸性条件ではSiOH基が安定化されるため、24時間反応後の T^0_H と T^1 濃度が30%および55%で極大値となり、 T^2 単位は反応の開始時から存在する⁷⁾。

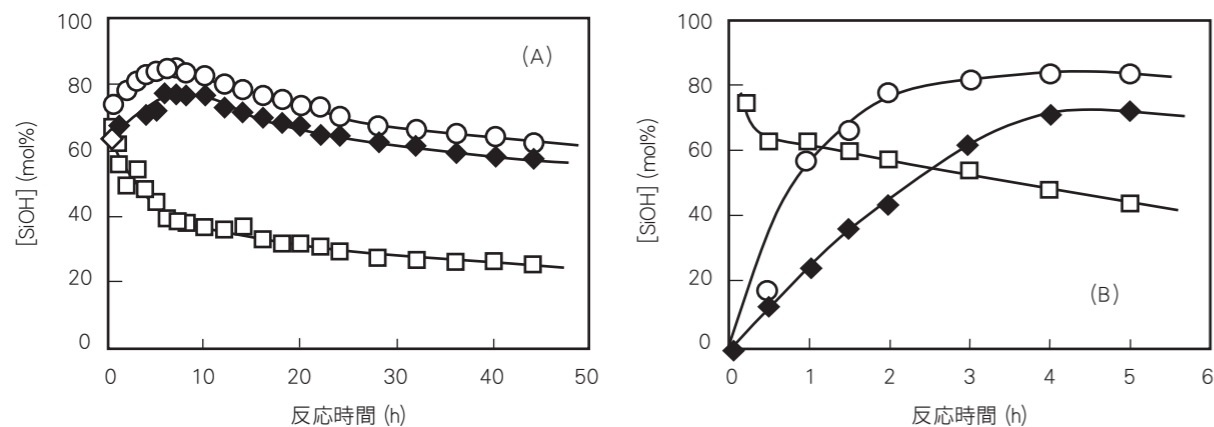


図4 D_2O/C_2H_5OH (80/20 w/w) 中での25°CにおけるAPMS (○), MPMS (◆) およびVTMS (□)の酸触媒添加での加水分解と自己縮合で生成する活性シラノール濃度の50時間 (A) および6時間 (B) 反応での変化: [シラン] = 10 wt% (溶媒に対し), $[CD_3CO_2D] = 5$ wt% (溶媒に対し)

酸性条件での加水分解速度は、MPTS初濃度が20%でも10%でもあまり変わらない。しかし、生成するシラノール(T^0_H)量の極大値は、MPTS濃度が10%では約89%であるが、20%になるとおそらく自己縮合速度が増すため50%に減少する(図5)。これらの結果から、シラノールの濃度をなるべく高くし、フィラー表面のOH基との反応を促進し、自己縮合によるSiOHの消費を抑制するにはMPTS濃度10%が望ましい⁷⁾。

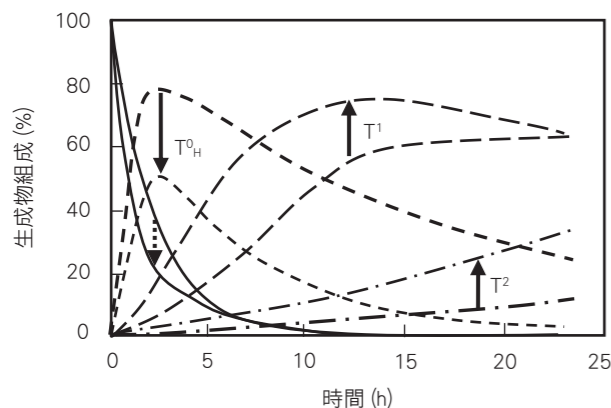


図5 ^{29}Si -NMRで求めたエタノール- d_6 中で酢酸(5%)を触媒とする25°Cにおける10および20%のMPTSの加水分解による T^0_R (—), T^0_H (----), T^1 (---) および T^2 (-·-·-) 濃度の変化。→はMPTS濃度の10%から20%への変化の方向を示し、---→は T^0_R について示す

MPTS (2.5%) を、95%エタノール溶液とし酢酸触媒で加水分解し、その溶液のIRスペクトルの変化が追跡されている(表2)。スペクトルから、24時間後には $SiOCH_3$ が完全に消失しSiOHとSi-O-Siによる吸収の吸度が増し、反応が予想通り進んでいることが確認できる。MPTSが低濃度のためか、加水分解後の溶液は1年保存後も活性は失わない¹¹⁾。

表2 MPTSの加水分解とその後の時間経過による赤外吸収スペクトル変化

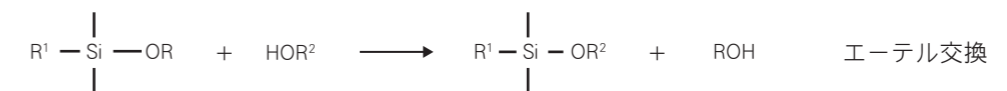
加水分解前のスペクトル		酢酸触媒で加水分解後のスペクトル	
波数 (cm ⁻¹)	帰属	波数 (cm ⁻¹)	帰属
—	—	3432	Si-OHと水のO-H (保存24時間後に出現)
2835	SiOCH ₃ のC-H	2835	保存後に強度低下
1720	C=O	1697	水素結合したC=O (保存24時間後に出現)
1638	C=C	1635	C=C
1297, 1325	エステル結合	1297, 1325	エステル結合
1167, 1192	C-O-C (エステル結合)	1167, 1192	C-O-C (エステル結合)
1089	Si-O-CH ₃	1087	Si-O-Si (保存後にブロード)
941	C=C	938	C=C
—	—	902	Si-OH (長期保存で強度増加)
818	Si-O-CH ₃	815	保存後に強度著しく低下

(c) 塩基触媒反応

pH 9 (ホウ酸/塩化カリウム/水酸化ナトリウム緩衝溶液)での加水分解の速度定数(表1)は、アルコキシシランの構造で変化するが、酸触媒(pH 4)による反応とほぼ同じ傾向である。アミン触媒は、アルコキシシランの加水分解と自己縮合の両方を加速し、特に縮合が速くなるため中間体のシラノール、ダイマー、トリマーおよび低分子量オリゴマーの検出がむずかしくなる。したがって、加水分解でシラノール溶液を前もって作成するのにアミン触媒は適していない。塩基性溶液でのシラノール生成は、アルコキシ基の最初の加水分解が律速段階であろう(スキーム1)。トリアルコキシ置換の極性効果はこの段階を加速するが、酸素の分子内配位(O---Si)はケイ素の電子密度を高めるため、5配位の中間体の生成には不利に作用する。 S_{i-2} -Si機構が考えられるが、pH 10以上では加水分解で生じるSiOH基のイオン化が影響する。縮合は、アルコキシシランが完全に加水分解される以前に始まる。なお、図1でOTESは非常に加水分解されにくいいため、TEA量は10倍に増やしている。この触媒量では自己縮合は非常に早く T^0_R と T^3 単位のみが検出される⁷⁾。

(d) エーテル交換反応

MPTSとビスフェノールA-グリシジルジメタクリレート(bis-GMA)を例にとると、エーテル交換反応のため、IRスペクトルでMPTSの $SiOCH_3$ 基とbis-GMAのOH基の消費とSi-O-Si結合の生成が確認できる。しかし、C-O-Si結合に由来する吸収は帰属されていない¹²⁾。酸触媒を加えたエタノール溶液では、MPTSの $SiOCH_3$ が加水分解性の低い $SiOC_2H_5$ へ変化する。



3. フィラーのシラン処理とレジン生成

(a) MPTS とフィラーの反応

シリカ、石英、E-ガラス、ボロアルミノシリケートおよびジルコニアシリケートでは十分な表面シラノールがあり、MPTS との反応が効果的に起こりフィラーの表面改質を行うことができる。容易にシラン化されない基質としては、オキシド、炭酸、リン酸などのカルシウム塩およびソーダガラスのようなアルカリガラスが含まれる。アルカリあるいはリン酸塩を多量に含むガラスは、安定なオキサン(Si-O)結合を生成しないばかりでなく、自己縮合で生成した Si-O-Si 結合の切断と再配列の触媒となるためシランカップリングには適さない¹³⁻¹⁵⁾。通常、フィラーに対し 1~5% の MPTS を使用し、活性を高めるためあらかじめ酸触媒による加水分解を行ってから使用することもあるが、加水分解後の MPTS は反応性が高いため、時間の経過とともに溶液が白濁し使用できなくなることもある。このような問題を防ぐため、加水分解していない MPTS と酢酸水溶液を別の容器に入れ、使用直前に混合する方法をとる場合もある。

Aerosil OX50(一次粒子径 = 40 nm, pH 3.8 ~ 4.8)を、n-プロピルアミンを触媒としシクロヘキサン中で MPTS 処理すると、C=O の伸縮振動の吸収が 1722 cm⁻¹ と 1706 cm⁻¹ に現れる(図6)¹⁶⁾。MPTS 自身が 1720 cm⁻¹ に吸収を示し、溶液中の MPTS 濃度が増すと 1722 cm⁻¹ の吸収が現れ強くなるから、1722 cm⁻¹ と 1706 cm⁻¹ の吸収は遊離の C=O と水素結合した C=O による伸縮振動に帰属される。

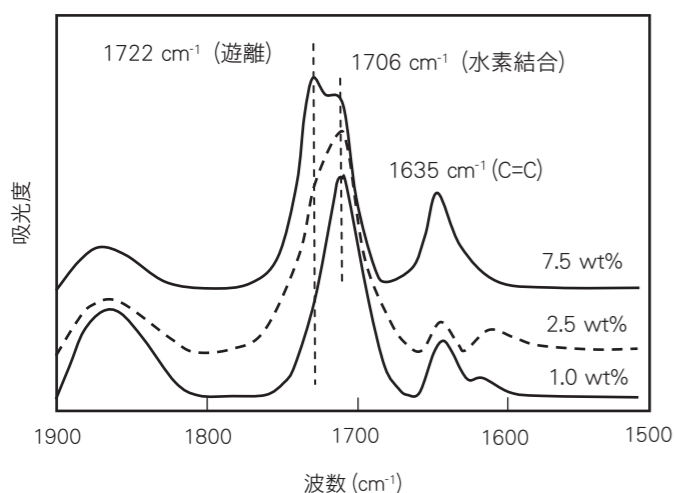


図6 MPTS濃度を変えて処理したシリカ表面のFT-IRスペクトル

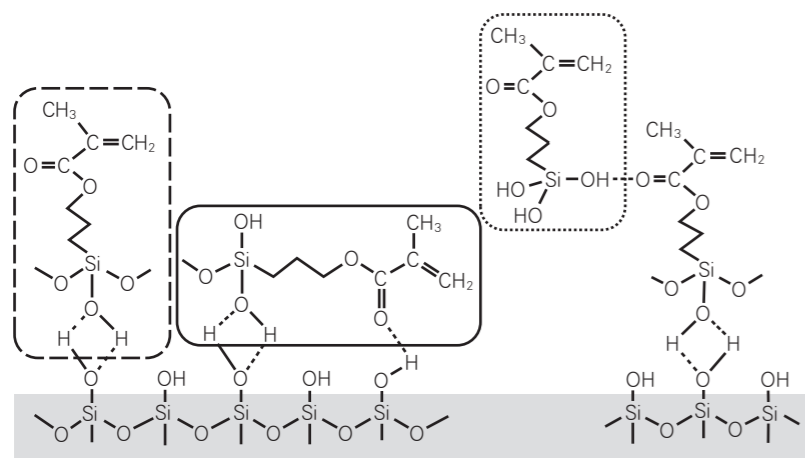


図7 シリカ表面に垂直配列(---), 1722 cm⁻¹ と平行配列(□), 1706 cm⁻¹ による化学吸着と物理吸着(□), 1722 cm⁻¹ したMPTSの模式図

MPTS 濃度が 2.5 wt% 以下では、1706 cm⁻¹ の吸収しか認められないから、MPTS は 2 種類の水素結合(C=O...HO と SiOH...HO)で固定されシリカ表面に平行に配列しているといえる。2.5 wt% 以上では、遊離の C=O(垂直配列)と水素結合した C=O(平行配列)による吸収が現れ、垂直と平行な配列が混ざってシリカ表面を覆う。図7に、フィラー表面での平行配列と垂直配列の模式図を示す。

遊離の SiOH 基による吸収(3740 cm⁻¹)と、隣接し互いに水素結合あるいは水と相互作用している SiOH 基による吸収も現れる(3600 cm⁻¹ 中心でブロード)。シリカのシロキサン結合は 1870 cm⁻¹ と 1630 cm⁻¹ に吸収を示すが、これらが表面処理で影響されることはない。シリカがシラン化されると 3740 cm⁻¹ の吸収は消失するから、3740 cm⁻¹ と 1870 cm⁻¹ の吸収強度比をシラン化の効率の表示に使うことができる。OTMS でシリカを処理した場合には、メタクリロイル基による 1720 cm⁻¹ (C=O) と 1470 cm⁻¹ (C=C) の吸収は現れない¹⁷⁾。フィラー表面と水素結合した MPTS は、最終的には共有結合の Si-O-Si でフィラーと結合する。

フィラー粒子の均一被覆に必要なシラン量(X, g)は、フィラーの表面積(A, m²/g)、シランの 1 g あたりの占有面積(ω, m²/g)とシリカの使用量(f, g)で次式より計算される¹⁸⁾。

$$X = (A/\omega)f$$

Aerosil OX50 の比表面積は 50 m²/g であり、使用した MPTS 濃度が 2.5 wt% あるいは 2.5 mg/g または 6.064 x 10¹⁹ 分子/g では平行配列のみである。平行配列した MPTS が表面を覆うなら、1.2 分子/nm² の MPTS が必要となるから、この値から MPTS の専有面積を計算すると 0.83 nm²/分子 (= 1/(1.2 x 10¹⁸)) となる。MPTS の分子量は 248.3 であるから、ω = (6.02 x 10²³/248.3) x 1.2 x 10⁻¹⁸ = 2425 m²/g となる。粘土と鉛の表面では、MPTS の専有面積は 0.60 と 0.59 nm² と得られており、これらは平行配列について分子模型で計算して求めた 0.55 nm² に近く¹⁹⁾、シリカコロイドでは 1.11 nm²²⁰⁾ と 0.5 ~ 0.67 nm²²¹⁾ が得られている。垂直配列では、MPTS 分子あたりの専有面積は小さく 0.24 nm² となる¹⁹⁾。

Aerosil OX50 表面には、遊離の SiOH 基と水素結合した SiOH 基が存在する。SiOH 基の合計は 2.1 OH 基/nm² であり、そのうち 1.8 OH 基/nm² が遊離した状態である²²⁾。すべての OH 基が MPTS と反応するなら、1 g の Aerosil あたり 0.0433 g の MPTS が必要となるが、遊離の OH 基のみが反応するなら、1 g の Aerosil に 0.0371 g の MPTS が必要である。反応してフィラー表面を完全に覆うには、2.5 wt% の MPTS が必要なことが FT-IR スペクトルでわかるから、1 g のシリカあたり 0.025 g (< 0.0433 g)が必要になる。この結果から、MPTS 濃度が 2.5 wt% なら遊離の OH 基のみが反応するが、おそらく 2 個の遊離した OH 基が MPTS のシラノールとカルボニル基と水素結合する(平行配列)。同様の結論は、コロイダルシリカと MPTS でも得られている²⁰⁾。したがって、フィラーのシリル化に使用した MPTS 濃度が 2.5 wt% 以上の ~ 5.45 wt% の範囲で増せば、フィラーに物理吸着した MPTS が増加するがこれらは溶媒で洗浄すると除かれ、フィラーに結合(化学吸着)した MPTS 量は一定となる²³⁾。フィラー表面のカップリング剤の結合状態は、カップリングの溶媒、温度、触媒ならびに乾燥方法で変わるが、これらの解明には FT-IR 分析のみでは不十分であり、条件を変えて MPTS で Aerosil OX50 を処理し熱重量分析(TGA)が行われている(表3)²⁴⁾。

表3 Aerosil OX50とMPTSの反応条件と後処理

溶媒	[MPTS] (%)	表面処理の方法 ^{a)}	TEA
水/エタノール (95%)	1	A	なし
水/エタノール (95%)	5	A	なし
水/エタノール (95%)	5	B	0.4%
アセトン	1	A	なし
アセトン	5	A	なし
アセトン	5	B	0.4%

a) A: (1) シリカ懸濁液に超音波照射, (2) MPTSを添加して20時間攪拌, (3) 遠心分離でシリカを分離, (4) 室温 (25°C) で真空乾燥, (5) 110°Cで2時間常圧乾燥, (6) メタノールで3回洗浄, (7)真空乾燥.
B: (1) シリカ懸濁液に超音波照射, (2) TEA (0.4%) 添加, (3) MPTSを添加して20時間攪拌, (4) 遠心分離でシリカを分離, (5) 室温で真空乾燥, (6) 110°Cで2時間常圧乾燥, (7) メタノールで3回洗浄, (8) 真空乾燥

エタノール水溶液およびアセトン中で、フィラーと MPTS の反応(表3に示す A)の条件で、(1)と(2)のみ実施)後に、メタノールで洗うと TGA に 50 ~ 150°Cの重量減は現れず、フィラーに物理吸着した MPTS が除かれたことがわかる。メタノール洗浄を行わないと、最初の重量減 (50 ~ 150°C) が見られ、次いで 350 ~ 425°Cでも重量減が認められる。メタノールで洗浄を行わず 25°Cで真空乾燥を行うと (A, (1)~(4)), 低温と高温の重量減が認められる。エタノール中よりアセトン中で ([MPTS] > 5%), シリカ表面の多層構造が生じやすくシリカに結合した層の上に水素結合してもう一層が生じるが (図7参照), それ以上の累積はないであろう。110°Cにおける加熱は SiOH と表面の OH 間および SiOH 間の縮合を促進し、弱く結合した MPTS が失われる。エタノール中で TEA を加えると、シリカに弱く結合した MPTS (重量減が 50 ~ 150°C) は増加するが全結合量は増えない。これに対しアセトン中では、強く結合した MPTS は増すが、弱く結合した MPTS 量は減少する。エタノール中では、MPTS の低反応性のトリエトキシ置換体への変化とシリカとの反応が競争するのであろう。真空乾燥 (110°C) すると TEA の効果はなくなることから、加熱処理と TEA の SiOH の縮合への効果が類似していると考えられる。なお、弱く結合した MPTS はフィラーとマトリックスの結合には寄与せず、溶媒として乾燥したトルエンを溶媒として使用しても、含水エタノールあるいはアセトンと比較して優れた点は認められない²⁴⁾。

表4に結果を示す試料は、シクロヘキサンを溶媒とし n-プロピルアミンを触媒に使い MPTS による処理されている¹⁶⁾。この条件では化学結合したシランのみが表面に残っており、TGA では 270 ~ 500°C(窒素中)あるいは 260 ~ 470°C(空気中)で重量減が起こる。平行配列 (FT-IR スペクトルで 1706 cm⁻¹ に単一ピーク) のみとなる 2.5 wt% の MPTS を用いた場合には、シリカ表面の MPTS の分子数は 1.10 nm⁻² である。この値は、MPTS 分子あたり 0.91 nm² の占有面積に相当する。さらに多量のシランを使用すると、垂直配列が増し MPTS の分子数は 1.90 ~ 2.22 nm⁻² となり、MPTS 分子あたり専有面積は 0.53 ~ 0.45 nm² となる。TGA 曲線には、表面シラノールの縮合による重量減が約 500°Cに現れ、この傾向は空気中でもほぼ同じである。なお、コロイダルシリカとのカップリング剤の水素結合生成ならびに結合したシランとシランカップリング剤との相互作用が、不対電子をもち ESR による検出・定量が可能なトリメトキシシリルスピラベル剤を用いるスピラベル法でも明らかにされている²¹⁾。このシランカップリング剤溶液で処理し、メチルエチルケトン洗浄するとカップリング剤は完全に除去されるから、この段階ではシリカ表面との間の結合は弱く、縮合による共有結合生成は起こっていない。

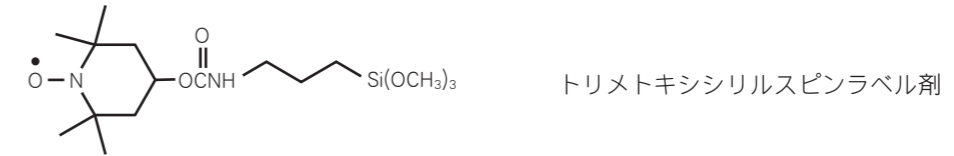


表4 窒素中のTGAで求めたn-プロピルアミン触媒 (2 wt%) を用いてシラン化した Aerosil OX50表面に結合したMPTS量

[MPTS] (wt%)	TGAの重量減 ^{a)} (%)	シリカ表面に結合した MPTS		
		wt%	μmol/m ²	分子/nm ²
1.0	0.49	0.96	0.77	0.46
2.5	1.16	2.27	1.83	1.10
5.0	2.00	3.91	3.15	1.90
7.5	2.21	4.32	3.48	2.09
10.0	2.34	4.57	3.68	2.22

a) 270~470°Cでの重量減であり、低温 (50~150°C)の重量減はない

(b) カップリングしたフィラーを用いるレジンの生成

Aerosil OX50 (11.5 wt%), Aerosil 200 (一次粒子径 = 12 nm, 比表面積 = 175 m²/g, 5.0 wt%) とバリウムガラスフィラー (一次粒子径 = 700 nm, 比表面積 = 3 m²/g, 83.5 wt%) を混合したフィラーを MPTS 処理し (メタノール溶液で 25°Cにおいて反応後, 125°Cで 45分加熱), エトキシ化 bis-GMA/ ポリカーボネートジメタクリレート (70/30 w/w) レジンに使用する。Aerosil OX50 では 2.5 wt% の MPTS が必要であったが、この混合フィラーの平均比表面積は小さいので、0.6 wt% の MPTS の使用でシリカ表面が覆われ、MPTS が 0.6 wt% 以上では遊離の MPTS の存在を示す 1720 cm⁻¹ の吸収が現れる。試料の加水分解性が、60°C の 0.1 N NaOH 水溶液に 1 週間ならびに 4 週間浸漬した後、歯ブラシによる磨耗で加水分解した部分を除去して求められている。その結果、加水分解された層の厚さ (深さ) が MPTS によるカップリングで大きく減少し、耐加水分解性の向上が確かめられる²⁵⁾。

加水分解後の歯ブラシ磨耗で失われる層の厚さは、MPTS 濃度が 1.1 wt% で最小となり MPTS 濃度が 4.3 wt% での増加はわずかであるから、1.1 wt% でフィラー表面の OH 基の反応が完結するのであろう。フィラー表面は OH 基が存在し本来親水性であるが、MPTS との反応で親水性を示す箇所が減少するはずである。加水分解による分解は、吸収した水による界面層の加水分解を伴い水の拡散経路を作るが、シランカップリングをしないと加水分解の進行は速くさらに内部に及ぶ。カップリングしたフィラーではシラン層が水の拡散を妨げるから、水の拡散を効率よく抑制するにはフィラー表面のカップリング剤による完全な被覆が条件になり、耐加水分解性にもとづけば 1.1 wt% が完全被覆に必要な MPTS 濃度である²⁵⁾。水およびエタノール/水の吸着量と脱着量への効果が調べられている (表5)¹⁷⁾。ここで、OTMS はメタクリロイル基をもたないカップリング剤であり、単独で使用しても水の吸着量と脱着量は MPTS を使用した場合と大きな差はない。しかし、エタノール/水 (75 vol%) では、OTMS を使用した場合に溶解性が特に大きく、マトリックスを形成する bis-GMA およびトリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA) と共重合しないことが反映されている¹⁷⁾。

表5 水およびエタノール/水 (75%)の吸着/脱着パラメーター

溶媒	シラン化合物	吸収量 (WI) ^{a)} (%)	脱着量 (WD) ^{b)} (%)	溶解性 (SL) ^{c)} (%)	体積増加 (VI) ^{d)} (%)	膨潤比 (f) ^{e)}
水	MPTS	1.83	1.80	0.31	2.36	0.78
水	OTMS	1.79	1.76	0.52	1.69	0.58
水	MPTS/OTMS	1.92	1.89	0.37	1.58	0.50
エタノール / 水 (75 vol%)	MPTS	2.94	2.86	0.10	4.70	0.82
エタノール / 水 (75 vol%)	OTMS	6.15	5.91	2.00	9.38	0.81
エタノール / 水 (75 vol%)	MPTS/OTMS	3.43	3.32	0.25	6.03	0.92

- a) $WI (\%) = 100(m_s - m) / m$ (m_s : 溶媒で飽和した試料の重さ, m : 溶媒を含まない試料の重さ)
 b) $WD (\%)$ および $EWD (\%) = 100(m_s - m_d) / m_s$ (m_s : 溶媒を30日間脱着後の試料の重さ)
 c) $SL (\%) = 100(m - m_d) / m$
 d) $VI = \{100(\rho_d - \rho_s) + w\rho_d\} / \rho_s$ (w : 吸収した水の%, ρ_d と ρ_s は乾燥と溶媒で飽和した試料の密度)
 e) $f = (VI/w\rho_d)\rho_s$ (ρ : 溶媒の密度)

レジンの曲げ強さは、MPTS の使用量がフィラー表面を覆うのに不足でも十分な場合と大きな差はないが、MPTS 非使用の場合より著しく高くなる。したがって、耐加水分解性についての MPTS の必要量と機械的性質の観点から必要な MPTS 量は一致しないことがわかる²⁵⁾。シリカフィラー (粒子径 1.5 μm , 比表面積 2.06 m^2/g) を、MPTS のエタノール溶液で処理し 25°Cで乾燥し、完全被覆に必要な濃度より過剰に使用すると過剰分は THF による洗浄で除去され、一定量の約 7 分子/ nm^2 の MPTS がフィラーに結合して残る。MPTS が過剰でも、曲げ強さや曲げモジュラスの増加はわずかである²⁵⁾。

平均粒子径が 7, 14, 16, 20 および 40 nm の Aerosil を 10 wt% の MPTS で処理し、bis-GMA/TEGDMA (50/50 wt/wt) に対し 55 wt% 加えてレジンを作成し、フィラー粒子径の影響が調べられている。粒子径が変わっても、表面の 1 nm^2 あたりに結合している MPTS の分子数は一定である。フィラー充填量が同じなら、レジンの曲げ強さと曲げモジュラスは一定であるが、粒子径が 7 nm の場合は他の場合と異なり小さい。フィラー粒子が小さいと、モノマーの反応率と水の吸収量は増加が認められる²⁶⁾。

MPTS とメタクリレートとの共重合では、どちらも共役モノマーでありほぼ同程度の反応性を示すことが予測できる。しかし、フィラーの OH 基との反応ならびに自己縮合により、フィラーと反応後の MPTS のメタクリロイル基の運動は制限されるからモノマーより反応性は低いとも考えられる。MPTS 処理したジルコニア / シリカフィラー (0.6 μm) を 4 ~ 20 wt% 使用した bis-GMA/TEGDMA (50/50 w/w) レジンで、モノマーの C=C についての反応率が FT-IR で求められている¹⁵⁾。この場合、レジンマトリックスのみの反応率である 65.1% から、MPTS の添加量が 20 wt% の場合には反応率は 52.7% に低下するから、フィラー表面に結合した MPTS から生じたラジカルの反応性が低いことが示唆される。しかし、MPTS 由来のメタクリロイル基が少量でも、マトリックスのメタクリロイル基と共重合すれば物性の改善に寄与するであろう。この条件下で、MPTS 使用量が 4 wt% ならフィラー 1 g あたりの MPTS 分子数は 1×10^{20} となり、一部が共重合して架橋構造に含まれる可能性は十分ある²⁷⁾。

共重合が可能な MPTS で処理した Aerosil OX50 は、共有結合と水素結合でマトリックスに結合するが、OTMS を用いたフィラーでは van der Waals 力などの弱い相互作用しか期待できないため、界面の接着が弱くレジんに用いると機械的性質(曲げ強さと曲げモジュラス)が劣る。しかし、MPTS/OTMS 等量混合物でカップリングしたフィラーで充填すると、レジンの曲げ強さは明らかに増加し、曲げモジュラスは MPTS を単独で使用した場合と変わらない²⁸⁾。カップリング剤の機械的性質への影響から、フィ

ラー表面を覆うカップリング剤のすべてが重合性二重結合をもつ必要はないことがわかる。なお、MPTS/OTMS でカップリングしたフィラーを使用したレジンの動的機械的性質の分析も行われており、カップリング剤の併用の有効性が示されている¹⁸⁾。

MPTS と混合して OTMS を使用すると、(図 8 のように、表面処理したシリカフィラー (Aerosil OX50) を 60% 含む bis-GMA/TEGDMA レジンの曲げ強さが、カップリング剤混合物中の OPTS の含有量が MPTS と同じか少ないとレジンの曲げ強さと曲げモジュラスが MPTS のみの場合より増加する。なお、レジンを硬化後に二重結合の反応率が増加するが、硬化直後も 24 時間経過後も混合カップリング剤を使用した場合のモノマーの反応率は MPTS のみの場合より高い (図 9)。OTMS は二重結合をもたずモノマーとは共重合しないから、界面の柔軟性が増し重合収縮の歪みが低減することが予想される²⁹⁾。

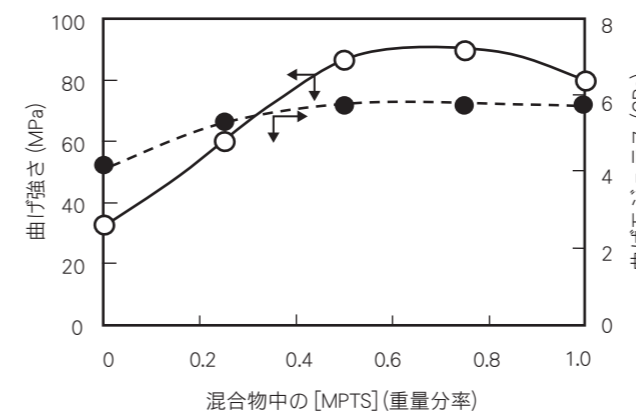


図8 MPTSとOTMSの混合カップリング剤をフィラーに使用したレジンの硬化後24時間後の機械的性質

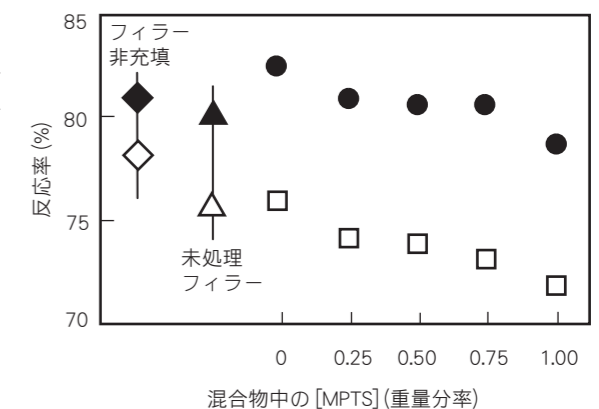
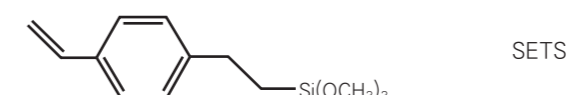


図9 シラン処理したフィラー (60%)で作成したレジンの硬化後1分 (□) および24時間後 (●) のモノマー二重結合の反応率と未処理フィラー (50%, ◇, ▲) およびフィラー非充填 (60%, △, ▲) の場合の反応率

硬化前のレジンの操作性も、カップリング剤の種類あるいは組成に影響される。シランカップリングした Aerosil OX50 を含む bis-GMA/TEGDMA の組成物について、スパチュラによる成型の操作性は、MPTS, SETS および OTMS のいずれかを単独で使用すると粘着性の強い液体 (MPTS), ワックス (硬すぎる) (SETS) およびクリーム状ペースト (OTMS) となり良好ではない。しかし、2種類のシランカップリング剤の等量混合物を使用すると、MPTS/SETS, MPTS/OTMS および SETS/OTMS の混合物で、操作性が良好なペーストが得られる²⁷⁾。操作性は硬化前の組成物で評価しているから、カップリング剤のモノマーとの共重合性の問題ではなく、トリメトキシシリル基に結合したメタクリロイルオキシプロピル ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) 基、スチリルエチル ($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2$) 基およびオクチル基 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$) の効果といえる。さらに、カップリング剤の構造は硬化による収縮とそれに伴う歪みにも影響する。2種類のカップリング剤を使用する場合、一方が重合性の二重結合をもたないと、硬化による収縮と歪みの低減が可能となる^{29, 30)}。

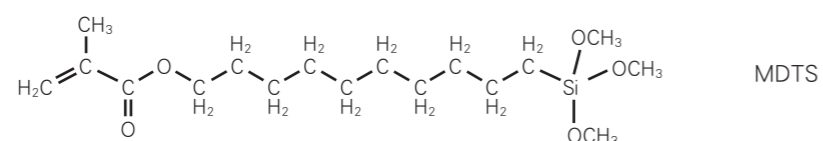


表面処理によりフィラーとマトリックスの強固な接着が実現しても、硬化前の組成物および硬化後のレジンの透明性が高いことが求められる。このため、モノマーは硬化により屈折率が増加することを考慮し、表面処理後のフィラー、モノマーおよび硬化後のマトリックスの屈折率の差はできるだけ小さく調整することが求められる^{31,32)}。

ウレタンジメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレートをモノマーとし、ガラス球状フィラー (3.1 μm) とシリカ (0.04 μm) をフィラーとして得たレジンにつき、フィラー充填率を変え、荷重を 50 ~ 300 g の範囲で変化させてビッカース硬度が測定されている³³⁾。その結果、MPTS 処理したフィラーを使用するレジンでは、シラン非処理のフィラーの場合より硬度は明らかに高く、測定の際の荷重が増すほど硬度が高くなる。これは、硬度計の圧子で圧縮された部分でフィラーの充填密度が高くなるためと考えられる。また、MPTS/OTMS あるいは MPTS/SETS を使用したレジンの表面硬度は、MPTS 単独の場合よりわずかに低いが、OTMS あるいは SETS を単独でカップリングしたフィラーを用いた場合のレジンの硬度はずっと低い²⁷⁾。

(c) 10-メタクリロイルオキシデシルトリメトキシシラン (MDTS) および疎水性カップリング剤

MDTS では、メタクリロイルオキシ基 (CH₂=C(CH₃)COO) とトリメトキシシリル基 (Si(OCH₃)₃) が (CH₂)₁₀ 鎖の両端に結合している。疎水性の (CH₂)₁₀ 鎖は (CH₂)₃ 鎖より長いから、MDTS は MPTS に比べて疎水性が高いと予想されるが、官能基の反応性は MPTS と類似しているであろう。



MDTS の場合には、SiOH 基がフィラーの OH 基と水素結合しても、カルボニル基と Si の間の距離が長いため、メタクリロイル基のカルボニル基が別の OH 基に水素結合してフィラー表面に平行な配列となる可能性は MPTS より少ないであろう。さらに、MPTS との相違点としては、MDTS がフィラー表面に結合した場合に近傍の MDTS 単位の (CH₂)₁₀ 鎖が疎水結合する可能性がある。これらを考えただけでも、MDTS と MPTS のカップリング剤としての挙動に違いが予想される。等量の bis-GMA と TEGDMA を用い、バリウムボロシリケート (粒子径 = 0.94 μm) と石英 (一次粒子径 = 28 μm) をフィラーとし、n-プロピルアミン (フィラー量の 2 wt%) を触媒として MPTS と MDTS で処理して使用したレジンの曲げ強さが比較されている (表 6)⁸⁾。

表6 フィラー (75 wt%)をMPTSあるいはMDTSで処理したbis-GMA/TEGDMAレジンの曲げ強さ

前処理	曲げ強さ (MPa)			
	石英 /MPTS	石英 /MDTS	ガラス /MPTS	ガラス /MDTS
水中 (37°C), 24 時間	123	126	88	98
水中 (37°C), 24 時間 + 水中 (90°C), 408 時間	95	109	57	79

この表から、フィラーの種類、カップリング剤およびレジンの保存条件が曲げ強さに影響することがわかる。さらにMDTSの使用により長時間の水中での処理後の曲げ強さの低下が少なくなり、水存在の環境での歯科コンポジットの耐久性は、MDTSのような疎水性カップリング剤の使用による改善が著しいことがわかる³⁴⁾。表7に示すように、MPTSの使用では67 vol%のフィラー充填率をMDTSでは71と74 vol%に高めることができ、硬化収縮の低減にも寄与することが期待できる⁸⁾。レジンの耐水性は、OTMSなどの疎水性カップリング剤をMPTSと混合して使用し界面層の疎水性が増すことでさらに向上する²⁹⁾。フィラーの混合による疎水性の増加は、MPTSとフッ素を含むトリメトキシシランとの混合物でも行われている³⁵⁾。

表7 MPTSあるいはMDTSの充填量を変えたbis-GMA/TEGDMA (1 : 1) レジンのダイアメトラル引張り強さおよび曲げ強さ

カップリング剤	MPTS あるいは MDTS (vol%)	ダイアメトラル引張り強さ 24 h (MPa)	曲げ強さ ^{a)} (MPa)	
			24 h	2 week
MPTS	67	57	100	80
MPTS	67	62	103	95
MDTS	71	61	118	100
MDTS	74	64	137	—

a) 所定時間, 37°C浸漬後の曲げ強さ

4. メタクリロイルオキシアルキルトリメトキシシランのオリゴマー

(a) 合成と同定

MPTS は加水分解/縮合で、オリゴマー (OMPTS) を生じる。水性有機溶媒中の 23°C から 70°C で触媒および非触媒加水分解-縮合反応で、シルセスキオキセン (silsesquioxene ([RSiO_{1.5}]_n)) が得られ³⁶⁾、カップリングの副生成物として関心がもたれる。たとえば、11% 水と 46% アセトン混合溶媒中で 42% の MPTS を 1% の n-プロピルアミンを触媒として 23°C で 3 日間反応し、溶媒と副生成物を除去すると透明で淡黄色の粘稠液体として OMPTS が > 90% 収率で得られる。図 10 に、シルセスキオキサンを単純化した 3 次元構造を示す³⁷⁾。

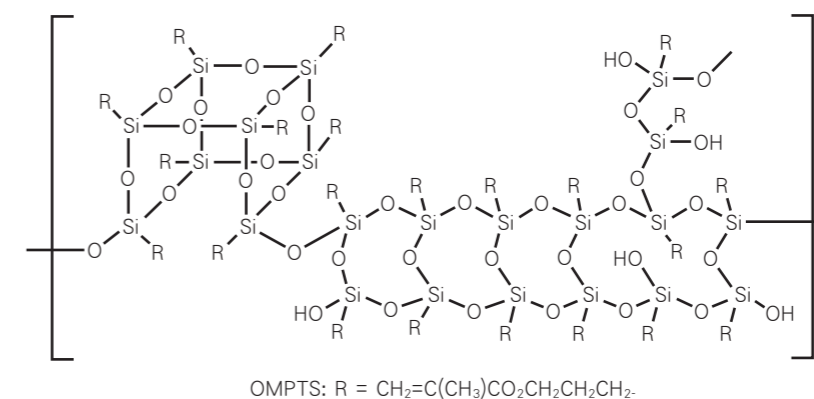


図10 MPTSと水から生成したシルセスキオキサンのMALDI-TOF質量分析で決定した3次元一般構造。シルセスキオキサンオリゴマーとポリマーの本質的な違いはSiOH基間の縮合の程度

同様の条件で、MDTS のオリゴマー(液体)(OMDTS)も合成できる³⁶⁾。酸触媒(酢酸, ギ酸あるいは塩酸)も、有機シランからシルセスキオキサン重合体を合成するのに有効である。シルセスキオキサンが生成すると¹H-NMR のメトキシシリル基(SiOCH₃)のシグナルが、未反応シランの MPTS の鋭いメトキシシグナル(3.6 ppm)から 3.5 ppm を中心とする中の広いシグナルに変化する。ピークの積分値から、加水分解や重合によるメタクリル基の損失はないことが証明される。オリゴマーである OMPTS と OMDTS は水に不溶であるが、多くの有機溶媒と一般的なアクリルモノマーに可溶である。これらに開始剤を加えて可視光を1分間照射すると、有機溶媒に不溶で架橋していると思われる透明な硬いガラス状固体が生成する。これに対し、MPTS と MDTS の重合はゆるやかで、可視光を10分間照射するとやわらかく簡単に溶解するポリマーが生成する。

(b) OMPTS を含むレジン

OMPTS を含む bis-GMA/TEGDMA レジン(フィラーなし)では、OMPTS 量の増加とともに曲げ強さは低下する(表8)⁸⁾。石英フィラー(粒子径 = 28 μm)を、充填率 75%で使用した場合の結果を表9に示す。曲げ強さはフィラーの充填で増加するが、OMPTS を含まない場合のフィラー含有と非含有の曲げ強さ比が 136.2/88.0 = 1.55 であるのに対し、36.3%の OMPTS を加えた場合の比は 2.08 と増加することから、フィラーと OMPTS の相互作用が予想される⁸⁾。

表8 OMPTS を含むbis-GMA/TEGDMA レジン(フィラー非充填)の曲げ強さと曲げモジュラス

OMPTS 濃度 (wt%)	曲げ強さ (MPa)	曲げモジュラス (MPa)
0	88.0	2.3
9.1	83.0	2.4
18.2	74.1	2.3
36.3	45.1	2.3

表9 OMPTSを含むbis-GMA/TEGDMA レジン(フィラー充填)の曲げ強さと弾性モジュラス

OMPTS 濃度 (wt%)	曲げ強さ (MPa)	弾性モジュラス (MPa)
0	136.2	13.3
9.1	136.8	14.3
18.2	129.4	13.9
36.3	93.8	13.6

5. Ti などのシランカップリング処理の効果

(a) Ti など非貴金属の表面処理

Ti と Ti の合金は生体適合性とその他の特徴により、歯科インプラントに適した材料として注目されている。その際に、Ti および Ti 合金と有機ポリマーとしてのレジンとの強力な接着を行うには、サンドブラストや研磨紙使用のみでは不十分であり³⁸⁾、いくつかの表面処理の方法が知られておりそれらの選択が必要になる^{2, 39)}。シリカで表面処理したアルミナによるサンドブラストでトライボ化学シリカコー

ティング後に、シランカップリングを行う Rocatec 法、リン酸モノマーなどのプライマーの使用による表面処理などが一般的である。しかし、非貴金属の蒸着表面の X 線光電子分光分析(XPS)によれば、Ti などの表面は OH 基を含む薄い酸化膜で覆われているから(表10)⁴⁰⁾、MPTS とこれらの OH 基の反応が進めば、SiOCH₃ 基の加水分解とそれに続く Si-O- 金属結合生成により、MPTS が金属についても有用なカップリング剤となるであろう。

表10 金属の蒸着層の組成と表面層の厚さ

金属	含有量 (%)		表面層の厚さ (nm)
	金属	酸素	
Au	100	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

表面に OH 基をもつ金属との反応についての研究では、MPTS はしばしば酸加水分解で活性化後に使用される。加水分解した MPTS を Ti 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^{41, 42)}。原子間力顕微鏡観察によれば、研磨で生じた粗い表面は加水分解した MPTS による処理で平滑になり、研磨で生じた筋も消える⁴¹⁾。したがって、加水分解した MPTS による処理は、OH 基との反応で金属表面に結合し隣接する MPTS 基間での縮合で薄い膜を生じると考えられる。加水分解したシランカップリング剤が、鏡面研磨の Ti とセグメント化ポリウレタンの接着に使われ、接着強さが増加することも確かめられている³⁻⁵⁾。

(c) MPTS 処理した Ti の接着

表面粗さ(RS_a)の異なる Ti 試料を作成し、オペーク(山本貴金属地金(株), IvO)との接着試験に使用されている。RS_a 値が大きいほど表面は粗いから、表面粗さの増す順序はサンドブラスト > #1000 研磨紙仕上げ > 鏡面仕上げであろう(表11)。これらの表面処理の異なる Ti と、オペークの接着強さの測定結果を表12に示す。

表11 レーザー顕微鏡で求めた表面処理後のTi 表面積

表面処理	表面積 (μm ²)	比表面積 ^{a)}	RS _a (μm)
サンドブラスト仕上げ	0.05878	3.59	3.59
サンドブラスト + MPTS 処理	0.05610	3.42	3.42
#1000- 研磨紙仕上げ	0.01893	1.16	1.16
鏡面仕上げ	0.01630	1.00	1.00
鏡面仕上げ(石英)	0.01631	1.00	1.00

a) 視野に対する相対値 (128 μm × 128 μm = 0.01638 μm²)。)

表12 MPTS 処理および非処理の表面仕上げ後の引張強さ

表面処理	R _{Sa} (μm)	接着強さ (MPa)		
		表面処理なし	MPTS エタノール 溶液 (6 wt%)	MPTS オペーク 混合 (3 wt%)
サンドブラストのみ (Ti)	0.701	21.3	43.3	45.9
#1000-研磨紙仕上げ (Ti)	0.193	21.9	33.6	29.6
鏡面仕上げ (Ti)	0.051	1.8	29.7	26.7
鏡面仕上げ (石英)	0.040	2.1	23.4	8.9

MPTS 処理を行わないと、サンドブラスト仕上げあるいは #1000-研磨紙仕上げと鏡面仕上げの試料では接着強さに大きな差があり (21.3 あるいは 21.9 MPa と 1.8 MPa), 表面が粗く R_{Sa} 値が大きいほど、インターロッキング効果が増し接着が強くなることわかる。サンドブラストした Ti との接着では、MPTS をオペークと混合 (45.9 MPa) あるいはエタノール溶液 (43.3 MPa) の使用で接着強さが大きく増加する。ここで、MPTS をオペークに混合するとペーストとなり、カップリング剤が液体でない点で有用である。#1000-研磨紙仕上げおよび鏡面仕上げでも、MPTS 処理で接着強さは 33.6 と 29.7 MPa に増加するが、サンドブラスト/MPTS 処理の場合より劣る。なお、オペーク自体の引張強さは 106 MPa であり、接着強さの測定の際にオペーク部分が破断することはない。

MPTS 処理をしないと、鏡面仕上げの接着強さ (1.8 MPa) は #1000-研磨紙仕上げ (21.9 MPa) よりもかなり低いが、MPTS 処理後は鏡面仕上げと #1000-研磨紙仕上げの接着強さは同程度となる (29.6 と 26.7 MPa)。ただし、サンドブラスト後に MPTS 処理した場合の 45.9 MPa と 43.3 MPa よりは明らかに低い。MPTS 処理を行わないと、インターロッキング効果が顕著であるが、MPTS 処理後の接着は表面積や R_{Sa} 値にかかわらず強化されることがわかる。図 11 で、少量の MPTS (> 5 wt%) をエタノール溶液あるいはオペークと混合して使用すると、接着強さは約 40 MPa に達するが、使用量がさらに増すと接着強さは低下する。この図には示していないが、30%のエタノール溶液を使用すると接着強さは 22.1 MPa に低下する。これらより、濃度が約 5%の溶液あるいは混合物で OH 基との反応に十分な MPTS が存在することがわかる。

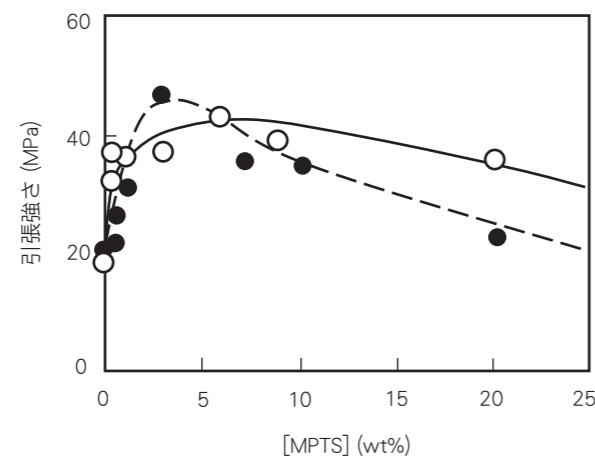


図11 エタノール溶液 (○) およびオペークとの混合物 (●) 中の MPTS 濃度の Ti とオペークの引張接着強さへの影響

Ti 試料に、1 μl の MPTS 溶液 (たとえば 6 wt%) を塗布すれば、エタノールが蒸発後は 1.6×10^{13} 分子の MPTS が表面を覆うことになる。MPTS 分子の占有面積が 0.55 nm^2 なら、Ti 表面の $9 \times 10^{12} \text{ nm}^2$ を一分子膜で覆うことができる。直径 3 mm の平滑な試料の面積は $7 \times 10^{12} \text{ nm}^2$ であり、表 11 に示すようにサンドブラストで表面積が増加すれば、試料表面のほとんどを覆うには MPTS の 6 wt% 溶液が 1 μl 以上に必要となる。一方、鏡面研磨した Ti 表面の OH 基濃度は 285 nm^{-2} ⁴³⁾ であり、表面酸化層の主成分の TiO₂ 表面では 4.4 nm^{-2} との見積りがある⁴⁴⁾。OH 基濃度の見積りサイズの大きな違いは、表面酸化層に活性と不活性 OH 基が存在することと、測定法が異なるためである。Ti 表面の OH 基濃度はサンドブラストで増加するが、種々の条件で変化するシリカ表面の OH 基濃度は、 4.9 nm^{-2} ⁴⁵⁾ および 8.20 nm^{-2} ⁴⁶⁾ と見積もられており、Ti 表面の OH 基濃度がシリカ表面を大きく下回ることはないと考えられる。

VTMS は、オペークと Ti の接着を強化することができるが MPTS より効果が劣る (表 13)。これは、VTMS が縮合による二量体あるいはオリゴマー生成により劣化しやすく MPTS より加水分解されやすいことによる (表 1 参照)^{9,44,47)}。さらに、非共役モノマーである VTMS とジメタクリレートとの共重合の可能性が低いことも、MPTS より効果が小さいことの一因であろう。

表13 トリメトキシシリルカップリング剤を用いた場合のTiとオペークのサーマルサイクル前後の引張接着強さ

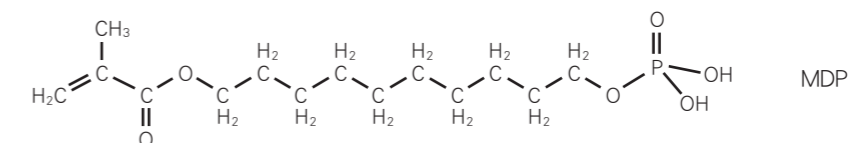
種類	カップリング剤 モル量 (mol)	引張強さ (MPa)	
		サーマルサイクル前	サーマルサイクル後
サンドブラストのみ	—	21.3	16.5
MPTS (6 wt%) ^{a)}	1.94×10^{-10}	43.3	27.9
MPTS (3 wt%) ^{b)}	3.63×10^{-9}	45.9	34.7
VTMS (5.1 wt%) ^{a)}	2.75×10^{-10}	38.5	26.6

a) サンドブラスト後にMPTSあるいはVTMSのエタノール溶液 (1 μl) を使用。
b) オペークとMPTSの混合物 (0.3 mg) をサンドブラスト後に使用

(d) サーマルサイクルの影響

表 13 には、サーマルサイクル前後の接着強さも示す。サンドブラストし MPTS 未処理の場合、サーマルサイクル (2000 回) で接着強さは 21.3 から 16.5 MPa に低下する。サンドブラスト/MPTS 処理した場合には、サーマルサイクル前後では $43.3 \text{ MPa} \rightarrow 27.9 \text{ MPa}$ と $45.9 \text{ MPa} \rightarrow 34.7 \text{ MPa}$ の低下が起こるが、MPTS 処理により接着の耐水性が増したことがわかる。なお、MPTS 処理の試料では主として凝集破壊で界面破壊も起こるが、サーマルサイクル後には界面破壊の割合が増す。

サンドブラスト/MPTS 処理を行った Ti のサーマルサイクル後の接着強さは、0.1 mol% アセトン溶液の 10-メタクリロイルオキシデシルジヒドロゲンホスフェート (MDP) を用いた場合の MMA/PMMA レジンと鏡面研磨 Ti の接着強さである 37.9 MPa および 38.7 MPa (硬化の開始剤で変わる) に近い⁴⁸⁾。MDP は非貴金属用プライマーの有効成分であるから、サンドブラスト/MPTS 処理で Ti とオペークの接着が実用上の強さを達成できることがわかる。



サンドブラストした Ti を VTMS 処理すると、接着強さはサーマルサイクル前の 38.5 MPa からサーマルサイクル後には 26.6 MPa と低下するが、シラン処理を行わない場合の 16.5 MPa と比較する耐水性の向上が認められる。サーマルサイクルへのシラン処理の効果は、MPTS 処理したシリカフィラーをウレタンジメタクリレート /TEGDMA レジンに用いた場合にも認められており、シラン処理したレジンの曲げ強さはサーマルサイクルでわずかに低下し、シラン未処理のフィラーを使用するとサーマルサイクルにより曲げ強さは著しく低下する²³⁾。

サンドブラスト /MPTS 処理は Ti とオパークの接着に有効であるが、サンドブラストに使用したアルミナが Ti 表面に残存するであろう⁴⁹⁻⁵³⁾。bis-GMA レジン⁵⁴⁾ および有機ポリマー⁵⁵⁾ へのアルミナの接着におけるせん断強さは、加水分解した MPTS による処理で強化されることから、サンドブラスト /MPTS 処理の効果にアルミナの寄与が含まれているかもしれない。しかし、アルミナを使用しない鏡面仕上げ Ti とオパークの接着強さが、MPTS 処理のみで 1.8 MPa から 29.7 MPa に増加し、サンドブラスト /MPTS 処理による 21.3 MPa から 43.3 MPa への増加と同程度である (表 12)。したがって、アルミナ残存の接着強さ向上への寄与の可能性は排除できる。

(e) Co-Cr, Ni-Cr および Au-Ag-Pd 合金の MPTS による処理

金属の蒸着表面の XPS 分析から、Ti 以外の非貴金属でも表面酸化物膜を生成する可能性があることがわかる (表 10)⁴⁰⁾。Ti, Cr, Ni および Cu 表面では TiO₂, Cr₂O₃, NiO₂ および CuO が検出されており、これらの酸化物層が活性な OH 基を含むことが予想される。表 14 に示すように、サンドブラスト /MPTS 処理により Co-Cr 合金, Ni-Cr 合金および Cu を含む Au-Ag-Pd 合金とオパークとの接着が強化される。サンドブラスト /MPTS 処理した Co-Cr 合金および Ni-Cr 合金とオパークの接着強さはいずれも 30 MPa 以上であり、MMA/PMMA レジンと MDP を用いる Co-Cr 合金および Ni-Cr 合金との接着強さの 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⁴⁸⁾、これらの合金とオパークの MPTS を用いる接着が実用可能な十分な強さであることがわかる。

表14 サンドブラストした合金とオパークの接着強さへのMPTS処理の効果

合金	引張強さ (MPa)		
	サンドブラストのみ	MPTS エタノール溶液 (6 wt%)	MPTS オパーク混合物 (3 wt%)
Ni-Cr ^{a)}	22.6	31.2	33.2
Co-Cr ^{b)}	27.0	34.6	31.9
Au-Ag-Pd ^{c)}	24.5	27.9	31.6
Au ^{d)}	13.6	14.7	11.0

a) Ni 65, Cr 22.5, Mo 9.5, Nb 1.5, Fe 0.5, Ce 0.5 wt%. b) Co 61, Cr 26, Mo 6, W 5, Si 1, Fe 0.5, Ce 0.5 wt%.
c) Au 12, Ag 49.5, Pd 20.0, Cu 16.85 wt%. d) Au 83, Ag 11.97, Cu 5 wt%.

Au 合金以外では、すべてサンドブラスト処理のみでは同程度の接着強さを示し、オパークと粗さの増した表面とのインターロッキング効果の寄与が認められる。しかし、サンドブラスト /MPTS 処理によって Au 合金以外ではオパークとの接着が強化されることから、MPTS による接着強化のもっとも重要な条件の一つが、表面の十分な OH 基の存在であることがわかる。Co-Cr 合金は Ti よりも表面 OH 基濃度がかなり高いのに⁴³⁾、Co-Cr 合金とオパークの接着強さは Ti よりも劣る。FT-IR による研究では、Co-Cr 合金を加水分解した MPTS 処理して現れる Si-O の FT-IR ピークは Ti を同様に処理した場合より弱く⁴¹⁾、

MPTS の反応率に差がある可能性がある。Au-Ag-Pd 合金でも、サンドブラスト /MPTS 処理によって Co-Cr 合金ならびに Ni-Cr 合金と同程度の接着強さが得られるが、この場合の効果は表面層に含まれる CuO の関与による (表 10)。

6. おわりに

歯科材料における無機フィラーと有機マトリックスの複合化における役割を、MPTS をはじめとするシランカップリング剤について化学反応の観点から述べてきた。複合化は、レジンに要求される性能の達成ばかりでなく、マトリックスを形成するモノマーの重合(硬化)収縮をフィラー充填によって低減する重要な役割をもち多様な効果も発揮する。このため、MPTS ばかりでなく MDTS を始め、2 種類のカップリング剤の組合せによる新たな効果の発現など今後の発展が期待される。

《参考文献》

- 1) Lung CYK, Matinlinna JP: Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. *Dent. Mater.*, 28: 467-477, 2012.
- 2) Molitor P, Barron V, Young T: Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: A review. *Inter. J. Adhes. Adhes.*, 21: 129-136, 2001.
- 3) 堤 晴美, 廣橋洋平, 野田和彦: シランカップリング剤を用いた金属-高分子複合材料の創出. 材料, 57: 859-867, 2008.
- 4) Sakamoto H, Doi H, Kobayashi E, Yoneyama T, Suzuki Y, Hanawa T: Structure and strength at the bonding interface of a titanium-segmented polyurethane composite through 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate for artificial organs. *J. Biomed. Mater. Res.*, 82A: 52-61, 2007.
- 5) Sakamoto H, Hirohashi Y, Saito H, Doi H, Tsutsumi Y, Suzuki Y, Noda K, Hanawa T: Effect of active hydroxyl groups on the interfacial bond strength of titanium with segmented polyurethane through γ -mercapto propyl trimethoxysilane. *Dent. Mater. J.*, 27: 81-92, 2008.
- 6) Kato T, Saigo K, Yamada B, Yamauchi J, Anraku T: Effects of a silane coupling agent on the tensile adhesive strength between resin and titanium. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2013, 印刷中.
- 7) Salon M-CB, Bayle P-A, Abdelmouleh M, Boufi S, Belgacem MN: Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. *Colloids Surf. A*, 312: 83-91, 2008.
- 8) Antonucci JM, Dickens SH, Fowler BO, Xu HHK, McDonough WG: Chemistry of silanes: Interfaces in dental polymers and composites. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 110: 541-558, 2005.
- 9) Altmann S, Pfeiffer J: The hydrolysis/condensation behaviour of methacryloyloxyalkyl functional alkoxysilanes: Structure-reactivity relations. *Monat. Chem.*, 134: 1081-1092, 2003.
- 10) Salon M-CB, Belgacem MN: Competition between hydrolysis and condensation reactions of trialkoxysilanes, as a function of the amount of water and the nature of the organic group. *Colloids Surf. A*, 366: 147-154, 2010.
- 11) Hooshmand T, van Noort R, Keshvad A: Storage effect of a pre-activated silane on the resin to ceramic bond. *Dent. Mater.*, 20: 635-642, 2004.
- 12) Antonucci JM, Fowler BO, Dickens SH, Richards ND: Novel dental resins from trialkoxysilanes and dental monomers by in situ formation of oligomeric ethers and silsesquioxanes. *Polym. Prepr.*, 43: 633-634, 2002.
- 13) Söderholm KJM, Zigan M, Ragan M, Fischlschweiger W, Bergman M: Hydrolytic degradation of dental composites. *J. Dent. Res.*, 63: 1248-1254, 1984.
- 14) Söderholm KJM: Degradation of glass filler in experimental composites. *J. Dent. Res.*, 60: 1867-1875, 1981.
- 15) Halvorson RH, Erickson RL, Davidson CL: The effect of filler and silane content on conversion of resin-based composite. *Dent. Mater.*, 19: 327-333, 2003.
- 16) Sideridou ID, Karabela MM: Effect of the amount of 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane coupling agent on physical properties of dental resin nanocomposites. *Dent. Mater.*, 25: 1315-1324, 2009.
- 17) Karabela MM, Sideridou ID: Effect of the structure of silane coupling agent on sorption characteristics of solvents by dental resin-nanocomposites. *Dent. Mater.*, 24: 1631-1639, 2008.
- 18) Sideridou ID, Karabela MM: Effect of the structure of silane-coupling agent on dynamic mechanical properties of dental resin-nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.*, 110: 507-516, 2008.
- 19) Miller JD, Ishida H: Quantitative monomolecular coverage of inorganic particulates by methacryl- functional silanes. *Surf. Sci.*, 148: 601-622, 1984.
- 20) Söderholm K-JM, Shang S-W: Molecular orientation of silane at the surface of colloidal silica. *J. Dent. Res.*, 72: 1050-1054, 1993.
- 21) Nishiyama N, Katsuki H, Horie K, Asakura T: Adsorbed behavior of spin-labeled silane coupling agent on colloidal silica studied by electron spin resonance. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 21: 1029-1038, 1987.
- 22) Mathias J, Wannemacher G: Basic characteristics and applications of aerosil: 30. The chemistry and physics of the aerosil surface. *J. Colloid Interface Sci.*, 125: 61-68, 1988.
- 23) Arksornnukit M, Takahashi H, Nishiyama N: Effects of silane coupling agent amount on mechanical properties and hydrolytic durability of composite resin after hot water storage. *Dent. Mater. J.*, 23: 31-36, 2004.
- 24) Liu Q, Ding J, Chambers DE, Debnath S, Wunder SL, Baran GR: Filler-coupling agent-matrix interactions in silica/polymethylmethacrylate composites. *J. Biomed. Mater. Res.*, 57: 384-393, 2001.
- 25) Karmaker A, Prasad A, Sarkar NK: Characterization of adsorbed silane on fillers used in dental composite restoratives and its effect on composite properties. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 18: 1157-1162, 2007.
- 26) Karabela MM, Sideridou ID: Synthesis and study of properties of dental resin composites with different nanosilica particles size. *Dent. Mater.*, 27: 825-835, 2011.
- 27) Wilson KS, Antonucci JM: Interphase structure-property relationships in thermoset dimethacrylate nanocomposites. *Dent. Mater.*, 22: 995-1001, 2006.
- 28) Wilson KS, Allen AJ, Washburn NR, Antonucci JM: Interphase effects in dental nanocomposites investigated by small-angle neutron scattering. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, 81A: 113-123, 2007.
- 29) Wilson KS, Zhang K, Antonucci JM: Systematic variation of interfacial phase reactivity in dental nanocomposites. *Biomaterials*, 26: 5095-5103, 2005.
- 30) Condon JR, Ferracane JL: Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials*, 23: 3807-3815, 2002.
- 31) 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. 高論集, 69: 113-121, 2012.
- 32) Shortall AC, Palin WM, Burtcher P: Refractive index mismatch and monomer reactivity influence composite curing depth. *J. Dent. Res.*, 87: 84-88, 2008.
- 33) McCabe JF, Wassell RW: Hardness of model dental composites – the effect of filler volume fraction and silanation. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 10: 291-294, 1999.
- 34) McDonough WG, Antonucci JM, Dunkers JP: Interfacial shear strengths of dental resin-glass fibers by the microbond test. *Dent. Mater.*, 17: 492-498, 2001.
- 35) Nihei T, Kurata S, Kondo Y, Umamoto K, Yoshino N, Teranaka T: Enhanced hydrolytic stability of dental composites by use fluoroalkyltrimethoxysilanes. *J. Dent. Res.*, 81: 482-486, 2002.
- 36) Eisenberg P, Erra-Balsells R, Ishikawa Y, Lucas JC, Mauri AN, Nonami H, Riccardi CC, Williams RJJ: Cagelike precursors of high-molar-mass silsesquioxanes formed by the hydrolytic condensation of trialkoxysilane. *Macromolecules*, 33: 1940-1947, 2000.

- 37) Wallace WE, Guttman CM, Antonucci JM: Molecular structure of silsesquioxanes determined by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, 10: 224-230, 1999.
- 38) Lim BS, Heo SM, Lee YK, Kim CW: Shear bond strength between titanium alloys and composite resin: Sandblasting versus fluoride-gel treatment. *J. Biomed. Mater. Res., Part B-Appl. Biomater.*, 64B: 38-43, 2003.
- 39) Ikemura K, Fujii T, Negoro N, Endo T, Kadoma Y: Design of a metal primer containing a dithiooctanoate monomer and a phosphonic acid monomer for bonding of prosthetic light-curing resin composite to gold, dental precious and non-precious metal alloys. *Dent. Mater. J.*, 30: 300-307, 2011.
- 40) 越前谷亨: 金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジンの界面. *歯材器*, 11: 628-641, 1992.
- 41) Matinlinna JP, Laajalehto K, Laiho T, Kangasniemi I, Lassila LVJ, Vallittu PK: Surface analysis of Co-Cr-Mo alloy and Ti substrates silanized with trialkoxysilanes and silane mixtures. *Surf. Interface Anal.*, 36: 246-253, 2004.
- 42) Matinlinna JP, Özcan M, Lassila LVJ, Vallittu PK: The effect of a 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane and vinyltriisopropoxysilane blend and tris (3-trimethoxysilylpropyl)isocyanurate on the shear bond strength of composite resin to titanium metal. *Dent. Mater.*, 20: 804-813, 2004.
- 43) Tanaka Y, Saito H, Tsutsumi Y, Doi H, Imai H, Hanawa T: Active hydroxyl groups on surface oxide film of titanium, 316l stainless steel, and cobalt-chromium-molybdenum alloy and its effect on the immobilization of poly(ethylene glycol). *Mater. Trans.*, 49: 805-811, 2008.
- 44) 佐貫須美子, 宮野真英, 好永俊宏, 真島 宏: アルキルトリメトキシシランのドライカップリングによる金属酸化物の疎水化処理. *表面技術*, 55: 186-191, 2004.
- 45) Zhuravlev LT: Surface characterization of amorphous silica-a review of work from the former USSR. *Colloids Surf. A*, 74: 71-90, 1993.
- 46) Peng L, Qisui W, Xi L, Chaocan Z: Investigation of the states of water and OH groups on the surface of silica. *Colloids Surf. A*, 334: 112-115, 2009.
- 47) 倉田茂昭, 山崎 升: 有機官能基および加水分解性官能基の違いによるシランカップリング剤の処理効果と耐水性. *歯材器*, 11: 916-921, 1992.
- 48) Kadoma Y: Surface treatment agent for dental metals using a thirane monomer and a phosphoric acid monomer. *Dent. Mater. J.*, 21: 156-169, 2002.
- 49) 吉田貴光, 田村 郁, 出口雄之, 白鳥徳彦, 溝口利英, 早野圭吾, 寺島伸佳, 永沢 栄, 矢ヶ崎 裕, 伊藤充雄: サンドブラスト処理を施したチタンと金銀パラジウム合金の表面性状の変化. *歯材器*, 25: 236-245, 2006.
- 50) Canabarro A, Diniz MG, Paciornik S, Carvalho L, Sampaio EM, Beloti MM, Rosa AL, Fischer RG: High concentration of residual aluminum oxide on titanium surface inhibits extracellular matrix mineralization. *J. Biomed. Biomater. Res.*, 87A: 588-597, 2008.
- 51) 藤島昭宏, 宮崎 隆, 藤島由香里: アルミナ・サンドブラスト処理がチタンと硬質レジンの接着性に及ぼす影響. *歯材器*, 16: 227-231, 1997.
- 52) 藤島昭宏, 宮崎 隆, 藤島由香里, 芝 燁彦: チタンの表面性状に及ぼすアルミナ・サンドブラスト処理の影響. *歯材器*, 16: 218-226, 1997.
- 53) Jabbari YSA, Zinelis S, Eliades G: Effect of sandblasting conditions on alumina retention in representative dental alloys. *Dent. Mater. J.*, 31: 249-255, 2012.
- 54) Matinlinna JP, Lassila LVJ, Kangasniemi I, Vallittu PK: Isocyanato- and methacryloxysilanes promote Bis-GMA adhesion to titanium. *J. Dent. Res.*, 84: 360-364, 2005.

- 55) Tanoglu M, McKnight SH, Palmese GR, Gillespie Jr JW: Use of silane coupling agents to enhance the performance of adhesively bonded alumina to resin hybrid composites. *Inter. J. Adhes. Adhes.*, 18: 431-434, 1998.

《著者主な研究業績》

1. Yamada B, Zetterlund PB, "General chemistry of radical polymerization". In *Handbook of Radical Polymerization*, Matyjaszewski K, Davis TP, eds, Wiley-Interscience, New York, pp.117-186, 2002.
2. Yamada B, Zetterlund PB, Sato E, Utility of propenyl groups in free radical polymerization: Effects of steric hindrance on formation and reaction behavior as versatile intermediates. *Prog. Polym. Sci.*, 31:835-877, 2006.
3. Kubota B, Kajiwara A, Zetterlund PB, Kamachi M, Treurnicht J, Tonge MP, Gilbert RG, Yamada B: Determination of the propagating radical concentration. *Macromol. Chem. Phys.*, 208: 2403-2411, 2007.
4. McHale R, Carroll WM, Aldabbagh F, Yamada B, A Study of efficient synthesis and copolymerization of polyacrylic acid and polyacrylic ester macromonomers: Manipulation by steric factor. *Macromol. Chem. Phys.*, 206: 2054-2066, 2005.

《著者職歴》

昭和40年 4月 大阪市立大学工学部応用化学科助手, 講師, 助教授を経て

平成 6年 4月 大阪市立大学工学部教授

平成13年 4月 組織替えにより大阪市立大学大学院工学研究科教授

平成13年 4月 大阪市立大学大学院工学研究科科長

平成16年 3月 定年退職 大阪市立大学名誉教授

平成16年 7月～平成17年 6月 アイルランド国立大学ゴールウェイ校化学科教授
(アイルランド国立科学財団)

平成19年 3月 山本貴金属地金株式会社 歯科材料開発部理事

平成23年10月 山本貴金属地金株式会社 歯科材料開発部顧問

ラジカル重合による高分子生成過程の研究, 新規アクリルモノマーの合成と重合挙動に関する研究などに従事

《高分子技術レポート 既刊》

Vol.1 歯科材料モノマーの重合—ラジカル重合の基礎(1)(2009年10月)

Vol.2 歯科材料モノマーの重合—ラジカル重合の基礎(2)(2010年2月)

Vol.3 歯科材料モノマーの重合—修復材モノマー(1)(2010年3月)

Vol.4 歯科材料モノマーの重合—修復材モノマー(2)(2010年7月)

Vol.5 歯科材料モノマーの重合—酸素の影響(2011年8月)

Vol.6 歯科材料モノマーの重合—開始剤と開始(2012年10月)

Vol.7 重合性シランカップリング剤—メタクリロイルオキシアルキルトリアルコキシシラン(2013年6月)

編集者 安楽 照男

発行者 山本 隆彦

印刷所 株式会社 小西印刷所

発行年月日 2013年6月19日

YAMAKIN株式会社

本社：〒543-0015 大阪市天王寺区真田山町3番7号 TEL.(06)6761-4739(代) FAX.(06)6761-4743
生体科学安全研究室：〒783-8505 高知県南国市岡豊町小蓮 高知大学医学部 歯科口腔外科学講座研究室内
東京・大阪・名古屋・福岡・仙台・高知・生体科学安全研究室
<http://www.yamakin-gold.co.jp>

ISO 9001/13485 ISO 14001 認証取得



認証範囲
本社及び支店工場



QAC/JP/0455
認証範囲：高知工場

営本20130619
20170707W