

コンポジットレジン[®]の無機充填剤に対するシラン処理技術の評価 Evaluation of the technology of surface treatment on inorganic filler of composite resin materials



樋口晃司, 上野貴之, 熊谷知弘 株式会社ジーシー

目的

2017年3月に日本歯科材料工業協同組合により、団体規格JDMAS 245:2017「CAD/CAM冠用歯科切削加工用レジン材料」が発行され、CAD/CAM冠の性能基準が示された。弊社では2017年7月に団体規格タイプ2(小臼歯及び大臼歯)に適合しており、優れた物性を有している「セラスマート300」を発売した。2017年12月1日にはCAD/CAM冠が下顎第1大臼歯という限定ではあるが保険適用された。

弊社のコンポジットレジン製品には新規表面処理技術：FSC(Full-coverage Silane Coating)テクノロジーを導入することによってガラスファイラー表面にシランカップリング剤を均一に被覆している。これにより、自社のシラン処理ガラスはガラスファイラー表面を疎水性にすることでレジンマトリックスとなじみやすく、ガラスファイラー高充填が可能となった。

本報告では、ガラスファイラー表面へのシランカップリング剤の表面処理状態を確認するため、シラン処理ガラス及び試作レジンブロックを用いて物性評価を実施した。

材料・試験方法

☆使用材料と作製方法

GCとA社がそれぞれシラン処理した歯科用ガラスファイラーとレジンモノマーを混練し、重合開始剤を用いて反応させることでレジンブロックを作製した。シラン処理ガラスとレジンブロックは下記の方法で評価した。

Table 1 レジンブロック作製に使用した材料

会社名	ガラスファイラー充填率(wt.%)	シランカップリング剤	レジンモノマー	Lot
GC	70	γ-MPTS	メタクリル基含有モノマー	190314-1
A社(原料メーカー)	70	γ-MPTS	メタクリル基含有モノマー	190314-2

i)シラン処理ガラスの分析

・フーリエ変換赤外分光法 (Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR薄膜法)

KBr錠剤法にて4000~1500 cm⁻¹の範囲でFT-IR (Nicolet iS50 FT-IR, Thermo Fisher Scientific)分析を実施した(n=11)。測定結果は検定による統計解析をTukey-Kramerによる有意差検定(p<0.05)にて確認した。

ii)レジンブロックの物性評価

・3点曲げ試験(Three-Point Bending Test)

JDMAS 245：2017「CAD/CAM冠用歯科切削加工用レジン材料」に準拠し、作製した試験片を精密万能試験機(AG-IS, 島津製作所)を用いて試験を実施した(n=10)。乾燥したサンプルを「control」とし、7日間37℃の蒸留水中に浸漬させたサンプルを「水中浸漬後」という条件とした。測定結果は統計解析を実施し、Tukey-Kramerによる有意差検定(p<0.05)にて確認した。

・走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)

3点曲げ試験に使用した試験片を使用し、SEM(Miniscope TM3000, HITACHI)を用いて1kVの条件にて300倍率と1000倍率でサンプル表面をそれぞれ観察した。

試験結果・考察

FT-IR(薄膜法)、3点曲げ試験、SEM

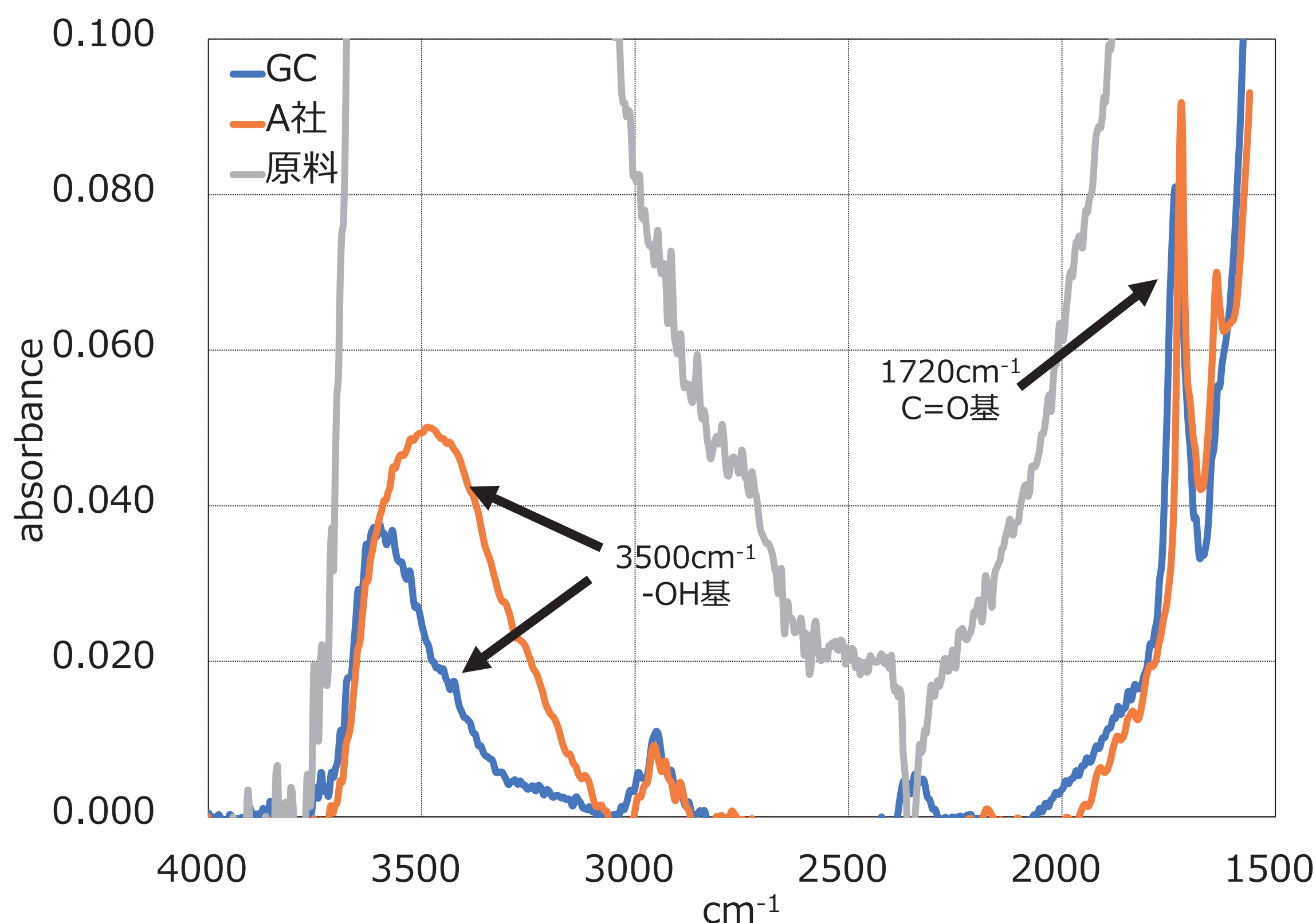


Fig. 1 各シラン処理ガラスのFT-IR結果(4000-1500cm⁻¹)

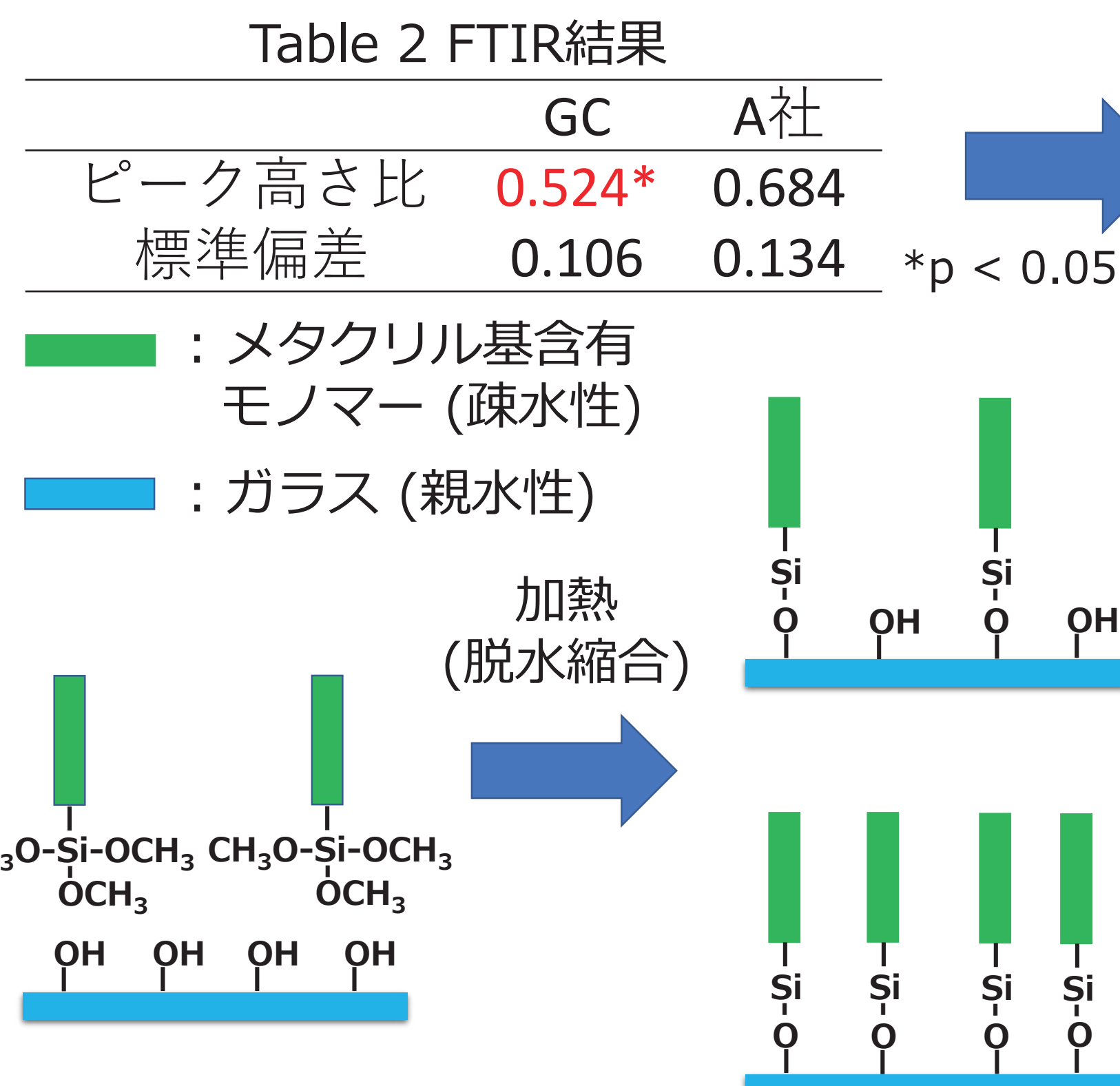


Fig. 2 新規表面処理技術：FSC(Full-coverage Silane Coating)テクノロジー

GC処理品は水酸基残存率が低下
⇒ガラスファイラー表面が疎水性になっている。

従来技術(A社)

未反応のシランカップリング剤とガラスファイラーが存在
⇒水酸基残存量が多い

FSCテクノロジー(GC)

均一にシランカップリング剤とガラスファイラーを処理
⇒ガラスファイラー表面の水酸基含有率が低い

FT-IRの結果から、1640cm⁻¹(C=C)、1720cm⁻¹(C=O)、2900cm⁻¹(C-H)、3500cm⁻¹(-OH)にそれぞれピークが検出された(Fig. 1)。1720cm⁻¹(C=O)を基準として3500cm⁻¹(-OH)付近のピーク高さ比を算出したところ、有意に低い水酸基含有率を示した(Table 2)。GC処理ガラスはA社と比較してカルボニル基と水酸基のピーク高さ比が減少している。これは、FSCテクノロジーにより最適なシラン処理をすることでガラスファイラー表面の疎水化を促進させていると考えられる(Fig. 2)。ただし、シラン処理ガラスの中で、GC処理品にも3500cm⁻¹付近にピークが確認された。これは、KBr由来の吸湿性が影響し、-OH基にピークが検出されたと考えられる。これらの結果から、カップリング剤がガラスファイラー表面に適切に表面処理されていることが確認できる。

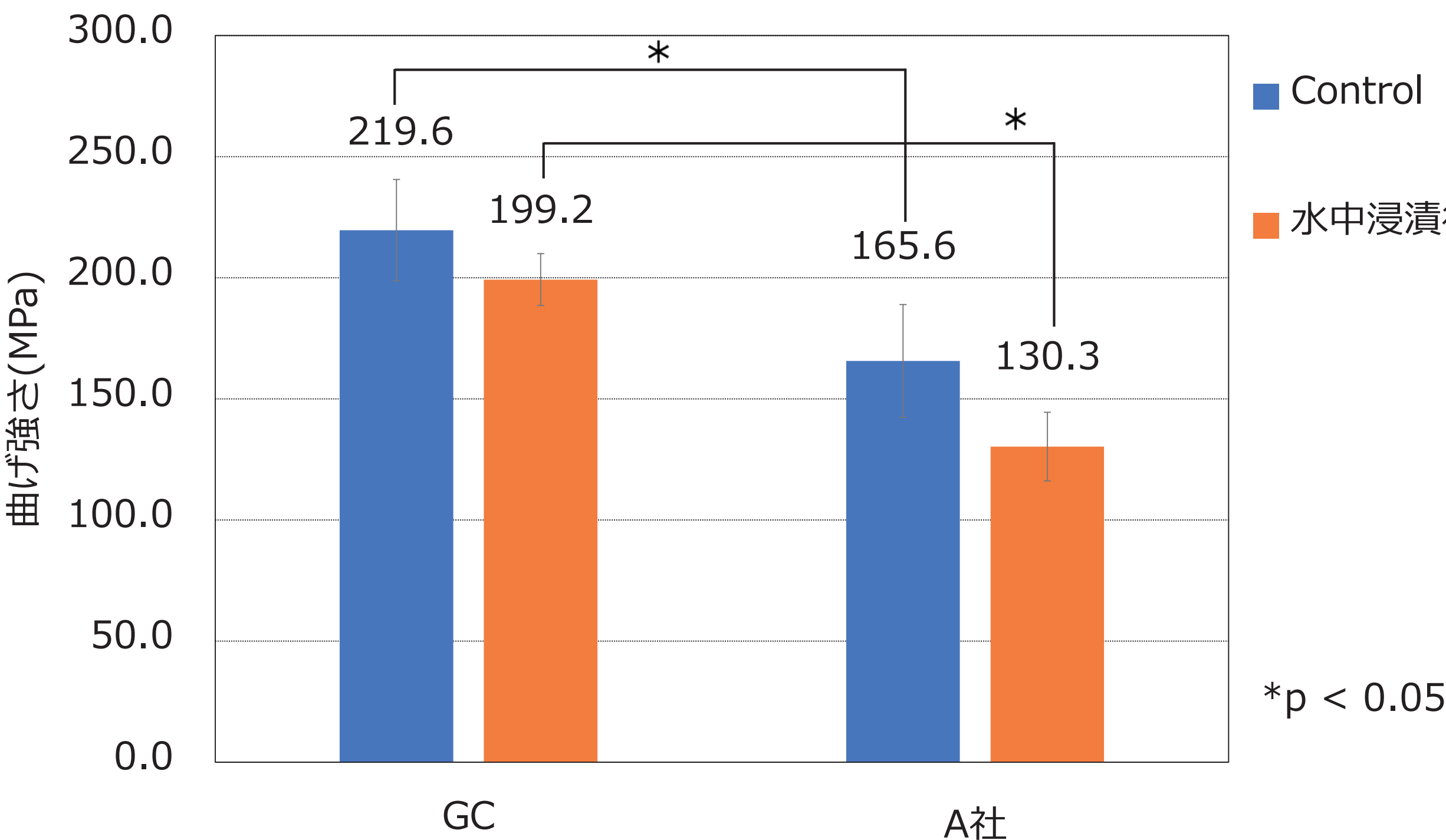


Fig. 3 各レジンブロックの曲げ強さ

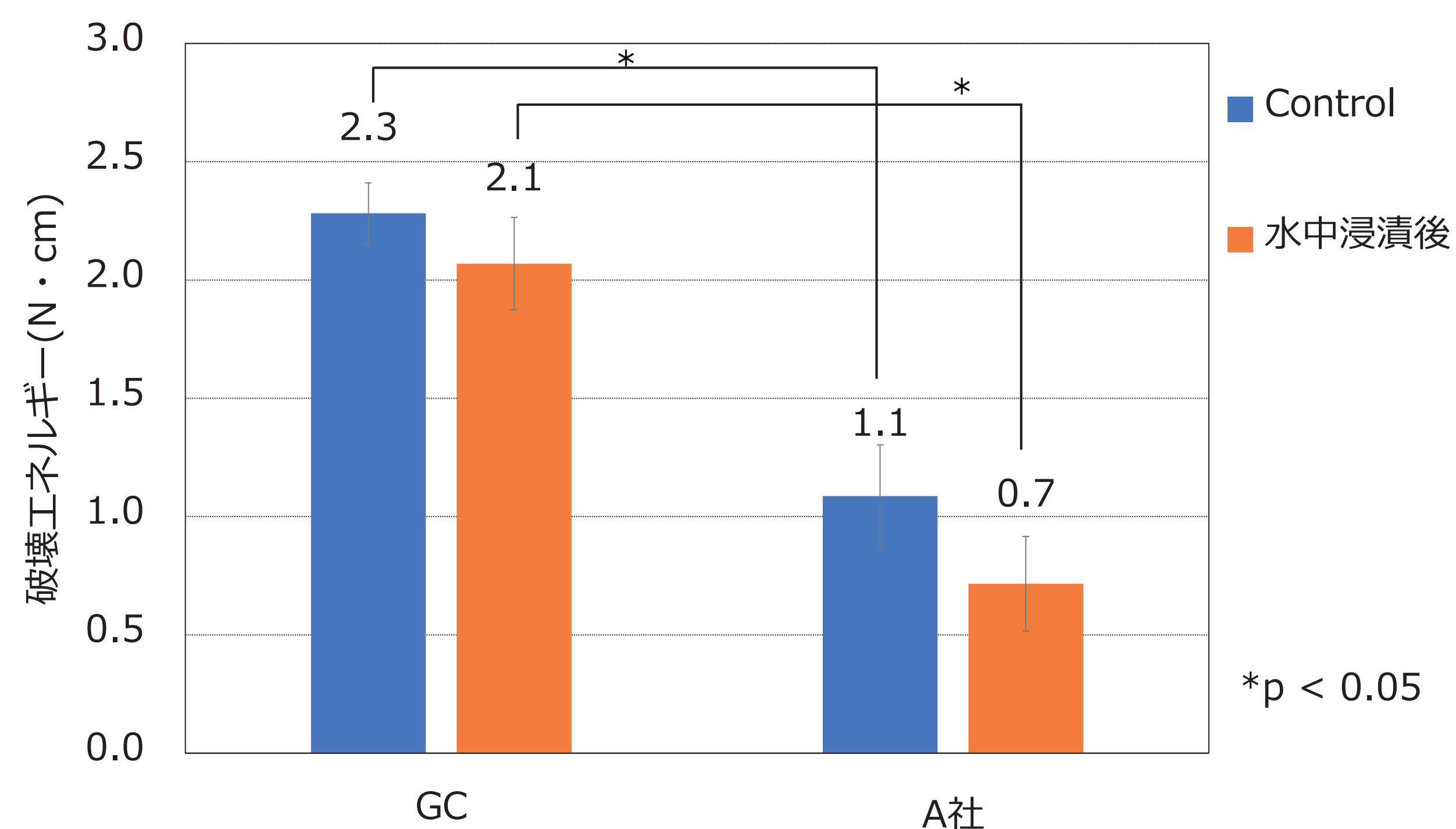


Fig. 4 各レジンブロックの破壊エネルギー値

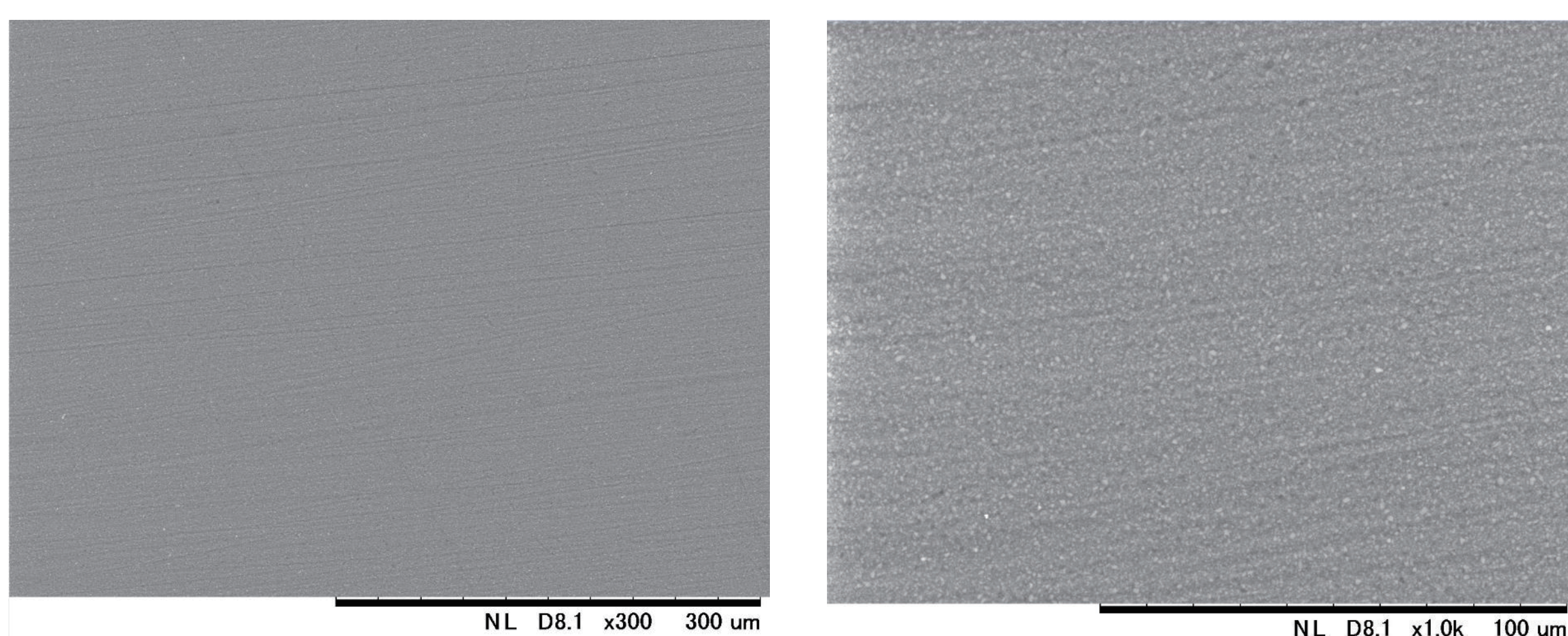


Fig. 5 GC処理した試験片表面のSEM観察(×300, ×1000)

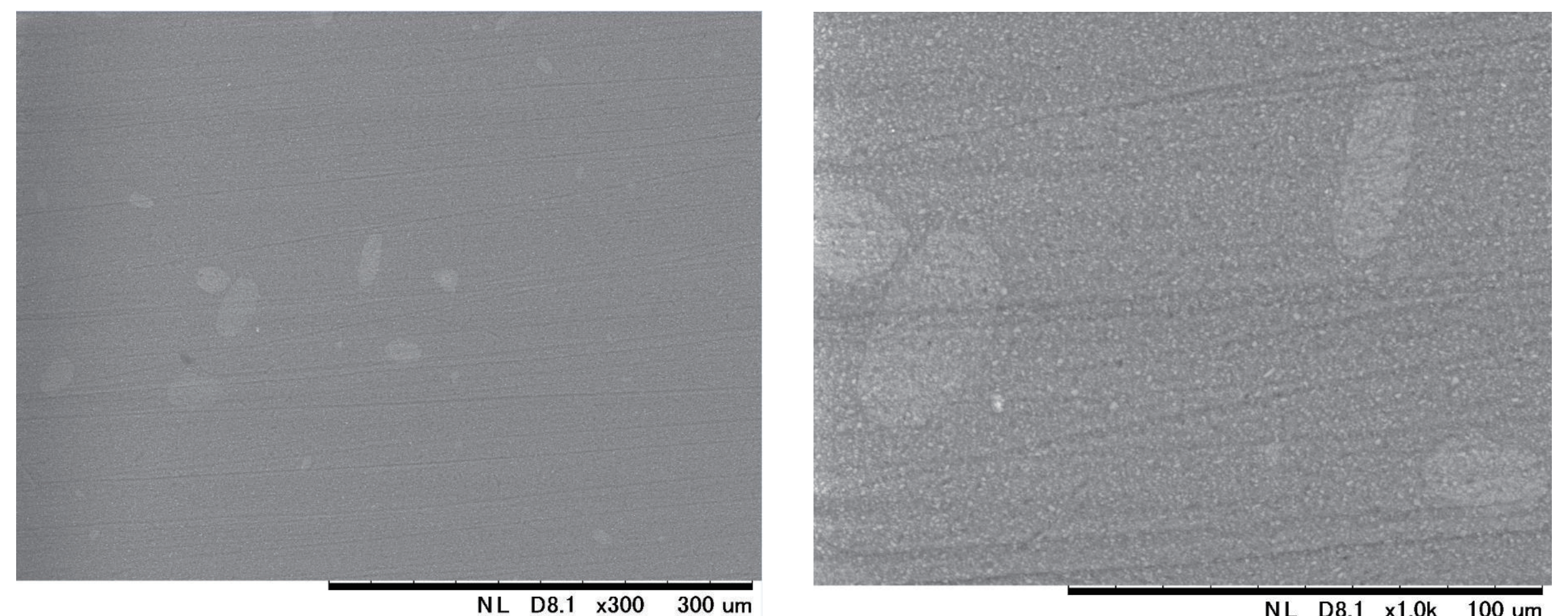


Fig. 6 A社処理した試験片表面のSEM観察(×300, ×1000)

3点曲げ試験の結果から、GC処理ガラスを使用したコントロール及び水中浸漬させたレジンブロックは高い曲げ強さや高い破壊エネルギー、耐久性を有していることを確認した(Fig. 3, Fig. 4)。SEMを用いてサンプル表面を観察した結果、GC処理と比較してA社処理にはガラスの凝集体が確認された(Fig. 5, Fig. 6)。これは、GC処理の場合はガラスとレジンマトリックスとのなじみが良くなっているのに対し、A社処理はガラスファイラー表面に多くの-OH基が残存し、極性の高いガラスファイラー同士が凝集したことが考えられる。物理的特性向上には最適な条件でガラスファイラーをシラン処理し、ガラスファイラーとレジンマトリックスの化学的結合を得る必要がある。

結論

弊社のシラン処理ガラスを充填したレジンブロックは高い曲げ強さを有し、ガラスファイラー表面に適切にシランカップリング剤を表面処理していることを確認した。高い物性を有する材料を創るためには最適な条件でシラン処理する必要があると言える。