

博士論文の要旨及び審査結果の要旨

氏名 高昇将
学位 博士(歯学)
学位記番号 新大院博(歯)第439号
学位授与の日付 平成31年3月25日
学位授与の要件 学位規則第4条第1項該当
博士論文名 Effect of silanization conditions on flexural properties of SiC fiber reinforced resin
シランカップリング処理の条件がSiC繊維強化型レジンの曲げ特性に及ぼす影響

論文審査委員 主査 教授 魚島 勝美
副査 教授 野杵 由一郎
副査 准教授 大川 成剛

博士論文の要旨

【背景】

高靱性、高耐摩耗性を有する歯科用合金は、歯冠修復および欠損補綴治療において広く用いられている。しかしながら、金属アレルギーを惹起する可能性や審美性に問題がある。近年、これらの問題を解決するために、メタルフリー治療が推し進められており、歯科用合金の代替としてガラス繊維強化型レジンが用いられている。ガラス繊維強化型レジンには、審美的であること、シランカップリング処理により長期的な耐久性が期待できること、などの長所がある。しかし、ガラス繊維強化型レジンには歯科用合金と比べ機械的強度が劣るため、その歯科臨床への応用には限界がある。

そこで、近年、ガラス繊維に比べ機械的強度および化学的安定性に優れたSiC繊維が新規に開発され、工業界では複合材料に用いられていることに着目した。このSiC繊維には酸素を含有するものがあり、繊維表面にはSi-OHの化学結合が存在すると考えた。したがって、SiC繊維はガラス繊維と同様にシランカップリング処理が可能であると推察した。シランカップリング処理したSiC繊維とマトリックスレジンとは化学的に結合するため、SiC繊維強化型レジンでは機械的強度は、ガラス繊維強化型レジンよりも高くなると推察される。しかしながら、SiC繊維へのシランカップリング処理の詳細についてはほとんど報告がない。

【目的】

本研究の目的は、SiC繊維へのシランカップリング処理の有効性検証と、その条件がSiC繊維強化型レジンに及ぼす影響を検討することである。

【材料および方法】

マトリックスレジンには、ウレタンジメタクリレート（UDMA）を主成分とし、希釈剤のトリエチレングリコールジメタクリレート（TEGDMA）を混合し、これに光重合開始剤としてカンファーキノン、第三級アミンのN,Nジメチルアミノエチルメタクリレート（DMAEB）を添加し、調製した。SiC繊維は酸素を10 mass%含有するNicalonを用いた。試作シラン処理剤として、0.5、1.0と2.0 mass% 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（ γ -MPTS）溶液を調製し、酢酸を加えてpH=4.2 \pm 0.1とした。SiC繊維のシランカップリング処理は2つの方法で行った。一つはシランカップリング処理後大気中で2週間乾燥する乾燥法、他方はシランカップリング処理後100 $^{\circ}$ Cの電気炉中で30分加熱する加熱法である。両方法で処理したSiC繊維と調製したマトリックスレジンを用いて、ISO4049:2009に準拠し、試験片を作成した。SiC繊維（約4 vol%）は試験片の引張側に配置した。試験片の重合には技工用光重合器を用い、重合後、試験片を37 \pm 1 $^{\circ}$ Cの水中に24 \pm 1時間保管し、これを3点曲げ試験に供した。乾燥法の試験片をシランカップリング処理剤の濃度毎にそれぞれ0.5D、1.0Dと2.0Dとし、同様に加熱法の試験片をそれぞれ0.5H、1.0Hと2.0Hとした。

乾燥法および加熱法で処理した SiC 繊維の表面分析には、フーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) を用いた。試験片の 3 点曲げ強さおよび曲げ弾性係数は ISO4049 : 2009 に準拠して求めた。試験片の破面観察には、電子線マイクロアナライザーを用いた。

得られたデータの統計処理には、一元配置分散分析および Tukey' s test を用いた ($\alpha = 0.05$)。

【結果】

FTIR の結果から、1.0D および 0.5H の両者において、 815 cm^{-1} で Si-O-CH₃ に由来する吸収および 1087 cm^{-1} で Si-O-Si のシロキサン結合に由来する吸収が認められた。1.0D の 3 点曲げ強さおよび曲げ弾性係数は、それぞれ $238.7 \pm 41.1\text{ MPa}$ 、 $6.0 \pm 1.1\text{ GPa}$ であり、これらは最大であった。また、0.5H のそれらは、それぞれ $131.9 \pm 25.0\text{ MPa}$ 、 $3.1 \pm 0.6\text{ GPa}$ であった。破面観察から、1.0D および 0.5H において、SiC 繊維表面にマトリックスレジンへの接着が認められた。

【考察】

FTIR および破面観察より、1.0D および 0.5H の場合、SiC 繊維とマトリックスレジン間での化学結合が推察される。さらに 1.0D は曲げ強さおよび曲げ弾性係数の値が最大であったことから、1.0D ではシランカップリング反応の条件が至適だったと推察される。一方、0.5H の曲げ強さおよび弾性係数は、1.0D に比べ有意に低かった。これは、 γ -MPTS の物理吸着層が SiC 繊維とマトリックスレジンとの化学結合を一部阻害していたためと推察される。シリカフィラーに 110°C でシランカップリング処理すると、 γ -MPTS がシリカ表面に物理吸着し、シリカフィラー強化型レジンに機械的性質が低下するとの報告があることもこの可能性を支持する。また、乾燥法の試験片の曲げ弾性係数は、加熱法のそれと比べて高い傾向を示した。これは、乾燥法と加熱法ではシランカップリング反応の効率が異なり、これが試験片の曲げ弾性係数に影響を与えたためと推察した。

以上のことから、SiC 繊維へシランカップリング処理は、乾燥法の 1.0 mass% γ -MPTS が最も有効であることが示唆された。

【結論】

SiC 繊維に対するシランカップリング処理は有効であり、乾燥法を用いて 1.0 mass% γ -MPTS で処理した SiC 繊維とレジンとの複合体である SiC 繊維強化型レジンに優れた機械的特性を示した。以上により、SiC 繊維強化型レジンへの歯科臨床応用への可能性が示唆された。

審査結果の要旨

歯科の臨床においては人工材料による機能回復が重要な役割を担っている。ところが、唾液の存在や温度、咬合力による繰り返し荷重などの過酷な条件に耐えうる物性が、人工材料には求められている。本研究は従来のファイバーによるレジン補強より、さらに補強効果の高い SiC 繊維に着目し、その効果を測定したものである。その際に大きな問題となる SiC 繊維とレジンとの接着に關与するシランカップリング処理の最適条件を見出し、その上で物性の評価をしている。臨床的な意義が大きい研究である。

審査にあたって各審査員が個別に以下のような質問をし、回答を得た。

1. 本研究では繊維を約 4 vol%配置しているが、より多くの繊維を入れたほうが強度は上がるのではないかと。4 vol%とした根拠を説明せよ。

ご指摘の通り、繊維含有率を上げたほうが繊維強化型レジンに機械的性質は向上します。しかしながら、本研究で用いた SiC 繊維は色が黒く、光をあまり通しません。このため、SiC 繊維強化型レジンに繊維含有率を上げすぎると、光照射を行った際に未重合のレジンが残ってしまいます。このことから、本研究では表面および裏面からそれぞれ 3 分ずつ光照射を行った際に重合するように、4 vol%の含有率としました。

2. SiC 繊維の前処理の際、PVA を除去するため SiC 繊維を 800°C まで加熱しているが、これにより繊維劣化の可能性について説明せよ。

SiC 繊維は航空宇宙産業でも用いられる繊維であり、耐熱性に優れます。参考文献によるとおよそ 1200°C まで加熱しても機械的性質に変化はないとの報告がありました。このため、 800°C で 5 分加熱したとしても、試験結果に影響が出るほどの劣化は無いと判断しました。

3. 試験片作製の際、気泡が混入しないようにとの記載があるが、気泡が入った場合の問題点とはどのようなものか。

気泡が混入してしまうと、曲げ試験を行った際に気泡のある場所で応力集中を起し、気泡が入らないように作製した試験片に比べ、曲げ強さが低下します。このため、気泡が混入しないように試験片作製を行いました。

4. 本研究では長繊維を使用しているが、シート状のもので補強した場合、機械的性質におよぼす影響は予測できるか。

今回は曲げの力に対し、最も補強効果を発揮する方向に長繊維を配置しました。繊維には配向性があるため、繊維の走行と直交方向に加わる力には補強効果がありますが、繊維の走行と平行方向に加わる力には補強効果を発揮しません。このことから、支台歯間のポンティック部でたわんだ際に掛かる力の方向のみに着目した場合、平行方向にも繊維が入っているシート状のものでは、平行方向に配置された繊維が補強効果を発揮しないため、長繊維のみの場合と機械的性質が変わらない可能性があります。しかしながら、実際の口腔内では、多方向からの力が補綴物に対して加わります。このため、多方向に補強効果を発揮するように繊維を配置した方がより良いと考えられるため、シート状のものを応用することも今後検討予定です。

5. 本研究におけるシランカップリング剤の定義を解説せよ。

本研究のシランカップリング処理剤の定義は、Si-OHとレジンとを接着させるために用いられる処理剤としました。シランカップリング処理に用いられるモノマーは多数の種類がありますが、その中で γ -MPTSを用いた理由は、歯科臨床で用いるためには、ヒトの生体への安全性が求められます。このため、現在歯科臨床で用いられているシランカップリング処理剤に含まれている成分である γ -MPTSに着目し、試作シランカップリング処理剤の成分として γ -MPTSを用いました。

6. 繊維表面にはSi-OHの化学結合が存在すると考えたところがあるが、本研究の仮説を説明せよ。

本研究の仮説は、SiC繊維の表面にはSi-Oの結合が存在しており、この結合に対し、 γ -MPTSを含む試作シランカップリング処理剤による処理が有効であるということです。

7. このSi-O結合の数が多ければ多いほどシランカップリング処理も有効になり、強度も上がると理解して良いか。

Si-O結合の数が増えるほど、シロキサン結合の数を増やすことができるため、SiC繊維とマトリックスレジン間での化学的結合は強化できると考えられます。しかしながら、メーカー公表値では、酸素含有量の少ないSiC繊維のほうが繊維自体の機械的性質は優れていました。このため、酸素含有量を増やしてしまうとSiC繊維自体の機械的性質が低下し、結果としてSiC繊維強化型レジンの強度が低下する可能性があるため、酸素含有量を増やしすぎることも問題であると考えられます。

8. 本研究のFirst discovery新規性は何か。

本研究の新規性は二つあると考えます。一つは、現在、SiC繊維に対して γ -MPTSを用いてシランカップリング処理を行った研究はなく、 γ -MPTSによるシランカップリング処理の有効性について言及できたこと、もう一つは、SiC繊維強化型レジンの機械的性質について検討し、ガラス繊維強化型レジンに比べ優れた曲げ強さを有することが発見できたことです。

9. 本実験のみで、ガラス繊維強化型レジンに比べ優れていると言い切れるか。

ガラス繊維強化型レジンの曲げ強さに関する報告が、提出学位論文の文献の16, 17)にあります。これらの実験と比較すると、SiC繊維強化型レジンでは、より少ない繊維含有率で、より優れた曲げ強さを得ることができました。このことから、繊維含有率を増やすことができれば、更に機械的性質を改善することができるものと考えています。上記より、曲げ強さに関してはガラス繊維強化型レジンよりも優れていると言って差し支えないものと判断しました。

10. 物理的特性試験の中で曲げ試験を選択した理由は何か。

材料の評価には、種々の試験が用いられますが、今回準拠した規格であるISO4049に規定された試験が曲げ試験だったため、3点曲げ試験を行いました。ISO4049に準拠した理由ですが、歯科材料の評価基準において、繊維強化型レジンの評価についての基準は今の所ありません。このため、本研究を行うにあたり、評価についての参考文献を探しました。そこで、繊維強化型レジンのベースレジンを変更した際の機械的性質の変化についての論文において、ISO4049に準拠して実験を行ったとの報告がありました。これがISO4049に準拠して曲げ試験を実施した理由です。

11. シランカップリング処理において γ -MPTSを使用した理由は何か。

工業界では、使用用途に応じて多種多様なシランカップリング処理剤が用いられている。一方、

歯科臨床では、従来から γ -MPTSが主なシランカップリング処理剤として使用されている。そこで、本研究では信越シリコン社製の γ -MPTS (KBM-503)を選択した。

12. 歯科用に市販されているシランカップリング処理剤を使用しなかった理由は何か。

歯科用のシランカップリング処理剤は、陶材のほかにジルコニアや貴金属との接着に対応するようにMDPやイオウ含有モノマーが添加されていることが多い。このため、歯科用のシランカップリング処理剤を使用した場合、その処理剤に含まれるどの成分がシランカップリング反応に寄与するか不明である。試作したシランカップリング処理剤であれば、どの成分が有効であるか容易に検討できる。この理由で、 γ -MPTSを使用した試作シランカップリング処理剤を本研究に供した。

13. シランカップリング処理を行う際に、溶液のpHを約4.2に調整した。この理由を問う。

シランカップリング処理を行う際には、 γ -MPTSを加水分解させることが必要である。この場合の加水分解反応は、溶液のpHを低くするとその反応速度が大きくなると言われている。このため、メーカーが推奨するpH=4.2に調整した。

14. 曲げ試験の際に参考としたISO4049は、充填用コンポジットレジンを対象としている。本研究でこの規格を採用した理由は何か。

歯科材料としての繊維強化型レジンに関するISOは制定されていない。繊維強化型レジンの曲げ試験におけるJISとISOの規格について検討した論文を参考に、本研究ではISO4049に準拠して繊維強化型レジンの機械的性質を検討した。

15. マトリックスレジンとしてUDMAとTEGDMAを混合したレジンを用いた。これをマトリックスレジンとして選択した理由を問う。

論文検索から、UDMAにTEGDMAを加えて粘性を調整したレジンが多く使用されていることが分かった。また、UDMAとTEGDMAを含有するコンポジットレジンが歯科臨床で用いられている。したがって、本研究においてもUDMAとTEGDMAを混合したレジンマトリックスレジンとして使用した。また、両者の組成比が既知であるために、マトリックスレジンの物性が実験結果におよぼす影響についての考察は、容易となるメリットがある。

16. SiC繊維強化型レジンを作成する際に繊維を引張側に配置した理由を問う。

歯科臨床で製作される高強度硬質レジンプリッジでは、支台歯間に配置するガラス繊維は、ポテンティック底面を通るようにする。これは、曲げ荷重が作用したときにガラス繊維側に引張力が作用し、この力による破壊が起こりにくい繊維の配置である。そこで、本研究においても、試験片の引張側に繊維を配置した。実際の口腔内では垂直的な咬合力による曲げ荷重だけでなく、側方運動時にかかる斜めからの荷重などが作用する。これらの荷重による応力解析を有限要素法FEMなどにより行えば、理想的な繊維の配置が検討できると考えられる。

17. 本研究の成果を歯科臨床へ応用するために必要なことは何か。

本研究の結果から、SiC繊維強化型レジン、その機械的性質がガラス繊維強化型のそれと比べ優れているので、多数歯欠損の補綴に応用できると思う。ただ、SiC繊維が黒色であるので、そのまま使用すると審美性に問題がある。そこで、繊維表面にオパークレジン塗布し、色の遮蔽を行うことで、審美性に問題がないか検討する必要がある。さらに、歯科臨床においては長期的な耐久性が要求されるため、サーマルサイクル試験等による耐久性について検討する必要があると思う。また、SiCの機械的特性から、義歯の金属製補強線に代わる新しい補強材としてSiC繊維を使用することも可能である。この際、義歯床の弾性係数に近似するようにSiC繊維の量を調節することで、補強材周辺からの破折が防げる。

以上の結果、本研究の学術的意義、臨床的意義が高いと考えられ、学位論文としての価値を認める。