

学位論文

高強度コンポジットレジンのフィラー表面特性に関する物理・化学的研究

白井憲一

広島大学歯学部歯科保存学第一講座

1999年

謝辞

本研究に際し、終始御懇篤なる御指導ならびに御校閲を賜りました本学歯学部歯科保存学第一講座新谷英章教授ならびに終始御懇篤なる御指導を賜りました山木昌雄広島大学名誉教授に衷心より感謝の意を表します。

本研究遂行上および本論文作成上、御教示、御校閲を賜りました本学歯科補綴学第一講座赤川安正教授ならびに本学口腔生化学講座加藤幸夫教授に深甚なる謝意を表します。

また、本研究遂行上および本論文作成上、終始御助言と御鞭撻を賜りました本学歯科理工学講座若狭邦男助教授ならびに吉田靖弘助手に厚く御礼を申し上げます。

最後に、御支援頂きました本学歯科理工学講座ならびに歯科保存学第一講座の両教室員各位に御礼申し上げます。

目次

第I章 概要	1
第II章 Filler (SiO ₂)表面の表面洗浄法について	
第1節 序言	3
第2節 実験材料および方法	
(1) 実験材料	5
(2) 方法	5
第3節 結果	8
第4節 考察	16
第III章 表面洗浄法が SiO ₂ 表面に与える影響について	
第1節 序言	20
第2節 実験材料および方法	
(1) 実験材料	20
(2) 方法	21
第3節 結果	22
第4節 考察	23
第IV章 Filler(SiO ₂)とシランカップリング剤との化学的結合状態について	
第1節 序言	25
第2節 実験材料および方法	

(1) 実験材料	26
(2) 方法	26
第3節 結果	28
第4節 考察	33
第V章 シランカップリング層の力学的特性について	
第1節 序言	38
第2節 実験材料および方法	
(1) 実験材料	40
(2) 方法	40
第3節 結果	44
第4節 考察	49
第VI章 総括	51
文献	53

第I章 概要

歯冠修復に対する審美的要求が著しく高まり、この要求を満たすため、コンポジットレジンやポーセレン、キャストブルセラミックス等に代表される天然歯に近い色調を有する材料が臨床応用されている。なかでも、コンポジットレジンには操作性に優れること、色調審美性を有すること、安価であること等により、保存修復をはじめ幅広く用いられている¹⁻⁶⁾。しかし、コンポジットレジンには歯科用セラミックスに比べ化学安定性や物性が劣り、摩耗⁷⁻¹³⁾、変色¹⁴⁻¹⁶⁾、破折¹⁷⁻¹⁹⁾、脱落等の問題点が指摘されている。また近年、このコンポジットレジンには白歯部の修復にも多用されているが、咬合圧等により破壊に至る場合もあり臨床応用が著しく制限されている²⁰⁻²¹⁾。さらに、耐久性を種々の加速試験あるいは長期間の浸漬試験で評価した報告では、フィラー処理剤であるシランカップリング剤が加水分解されることによりフィラーとマトリックスレジンが剥離することも明らかにされており²²⁻²⁸⁾、両者の結合が十分ではないのが現状である。そこで今後のコンポジットレジン臨床応用を拡大するためには材質改善が急務であり、マトリックスの物性向上ならびにマトリックスとフィラーのより強固な結合を得ることが必要である。マトリックスに関しては、現在までモノマーの合成やレジン機械的性質の測定等多方面から検討されているが²⁹⁻³²⁾、フィラーとマトリックスとの接合界面に関する研究は同界面におけるフィラーあるいはマトリックスに接する分子一層（原子数層）のみを分析する必要があることから、従来より断片的な検討しかなされていない。フィラーとマトリックスのより強固な結合を得るためには、その接合部の機械的および化学的諸性質を解析する必要があり、同界面分子層の化学的および力学的分析が特

に望まれる²²⁻²⁸⁾。

本研究では、高強度コンポジットレジンの開発のための基礎的知見を得ることを目的として、特にフィラーとマトリックスとの界面に注目しながら以下の3つの検討を行った。

1. フィラーの表面洗浄法の検討
2. シランカップリング剤とSiO₂との化学的な結合状態についての検討
3. シランカップリング剤 γ -MPTSの処理時間による層の厚さの変化およびその層の弾性率についての検討

第Ⅱ章 Filler (SiO₂)表面の表面洗浄法について

第1節 序言

複合材料とは、適切な操作により 2 種類以上の素材を合体したもの、あるいは 2 つ以上の相を形成し得られたものであり、素材より優れた特性を有する材料である³³⁻³⁷⁾。現在用いられている歯科用コンポジットレジンも無機フィラーとメタクリレート系等のレジンから成る複合材料であり、フィラーとマトリックスレジンとの界面における両者の親和性および結合性の良否がその物性に大きな影響を与えることが知られている³³⁻³⁵⁾。しかし、フィラーはその表面が親水性であり、一方のマトリックスレジン疎水性であるため両者の結合性に問題があり、そこで一般にはフィラー表面の改質を行い、同界面での結合性の向上が図られている^{22-28, 38)}。このフィラーの表面改質には広くシランカップリング剤が用いられており、これはフィラーとマトリックスレジンとの界面での両者の結合を強固にしている。しかし、同界面の結合性が不良であると、界面に介在するシランカップリング剤が水の侵入によって加水分解し、コンポジットレジンの劣化を招くこともあることから²²⁻²⁸⁾、耐久性をもつフィラー表面処理法の確立はコンポジットレジンの物性の向上に重要な条件である。

通常、大気中に保存されている材料の表面はいろいろな不純物によって汚染されており、材料本来の表面が露出していることは極めてまれである³⁹⁾。このことはフィラー表面においても例外ではなく、模式図に示すように、フィラー表面が汚染されているとシランカップリング剤との接合面積が減少するばかりかマトリックスとの接合面積も減少する(図 1)。そこで本章ではフィラー表面

の汚染除去法について、X線光電子分光分析装置（XPS）を用いて検討した。

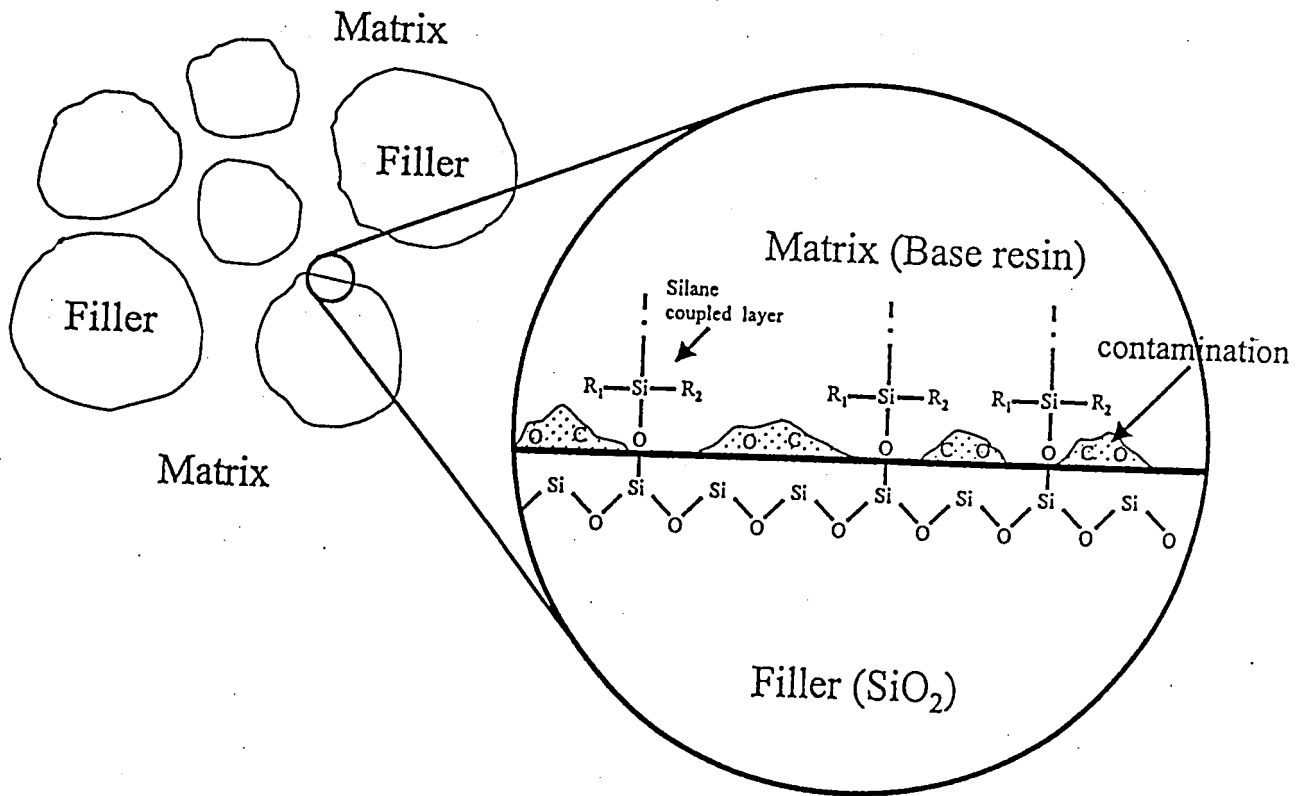


図1 フィラー表面におけるシランカップリング剤と汚染の関係

第2節 実験材料および方法

(1) 実験材料

高純度かつ表面が極めて平滑な SiO_2 板 (10×10×2.5mm, Lot.No. SK-4303, 住金石英, 東京) を用い, 表面を洗浄する洗浄剤として界面活性剤, 1 および 2 N シュウ酸水溶液 (Lot.No.23-0890, 片山化学工業, 大阪), 5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液 (Lot.No.28-3690, 片山化学工業, 大阪), 35%リン酸水溶液 (Lot.No.24-2610, 片山化学工業, 大阪) および 12 N 塩酸 (片山化学工業, 大阪) を, また, その後の超音波洗浄にはアセトン (片山化学工業, 大阪), エタノール (片山化学工業, 大阪) ならびに超純水を使用した。

(2) 方法

図 2 のように表面および界面の分子層のみを測定するためには XPS³⁹⁻⁴⁷⁾ (AXIS-HS, Kratos, マンチェスター, イギリス) を用い, 汚染除去法として以下の 16 の方法を用いて行った表面洗浄前後の SiO_2 板表面の化学的性状を検討した。

1. アセトン中にて超音波洗浄
2. 界面活性剤を用いて機械的洗浄後, 超純水中にて超音波洗浄
3. 界面活性剤を用いて機械的洗浄後, アセトン中にて超音波洗浄
4. 5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後, 超純水中にて超音波洗浄
5. 5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後, エタノール中にて超音波洗浄

6. 5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後、アセトン中にて超音波洗浄
7. 1 Nシュウ酸水溶液中にて加熱処理後、超純水中にて超音波洗浄
8. 1 Nシュウ酸水溶液中にて加熱処理後、エタノール中にて超音波洗浄
9. 1 Nシュウ酸水溶液中にて加熱処理後、アセトン中にて超音波洗浄
10. 2 Nシュウ酸水溶液中にて加熱処理後、超純水中にて超音波洗浄
11. 2 Nシュウ酸水溶液中にて加熱処理後、エタノール中にて超音波洗浄
12. 2 Nシュウ酸水溶液中にて加熱処理後、アセトン中にて超音波洗浄
13. 35%リン酸を用いて機械的洗浄後、超純水中にて超音波洗浄
14. 35%リン酸を用いて機械的洗浄後、アセトン中にて超音波洗浄
15. 35%リン酸中にて加熱処理後、超純水中にて超音波洗浄
16. 35%リン酸中にて加熱処理後、アセトン中にて超音波洗浄

なお、機械的洗浄時間は1分間、加熱処理時間は15分間、超音波洗浄時間は30分間とした。

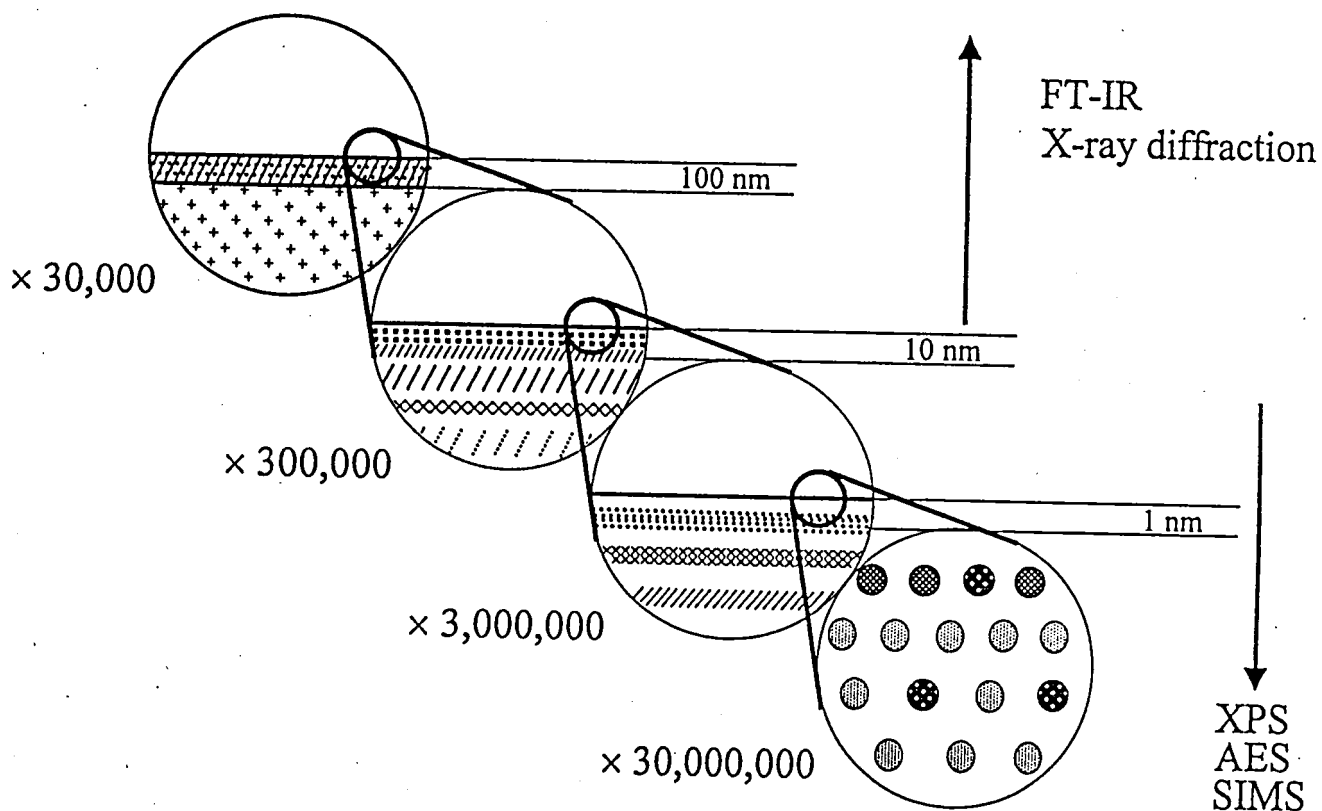


図2 表面と界面の分析

第3節 結果

未洗浄 SiO_2 板表面の XPS による測定結果から、 SiO_2 由来の Si および O 以外に C が検出された(図 3)。さらに、その C 1s の測定結果より C-C, C-H(284.6eV), C-O(286.0eV), C=O(287.6eV), -COO-(288.3eV) のピークに分割された(図 4)。洗浄法 3 の界面活性剤を用い機械的洗浄後、アセトン中にて超音波洗浄を行った測定結果を示した(図 5)。界面活性剤による機械的洗浄方法では C 1s のピークは未洗浄 SiO_2 に比べてわずかに減少しているものの、大きな除去効果は認められなかった。洗浄法 4 の 5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後、超純水中にて超音波洗浄を行った測定結果、洗浄法 6 の 5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後、アセトン中にて超音波洗浄を行った測定結果を図 6, 7 に示した。5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後、超純水にて洗浄した方法では表面の汚染を効果的に除去できたが、さらにアセトンによる洗浄を併用した場合には C は検出限界以下まで除去されていた。洗浄法 6 の C 1s の測定結果より、C-C, C-H のピークはわずかに認められるものの、C-O, C=O, -COO- のピークは検出限界以下であった(図 8)。表 1 には今回試みた各種洗浄後の SiO_2 表面の C, Si, O 元素の定量結果を示した。洗浄法 6 が表面の C を最も効果的に除去できていた。

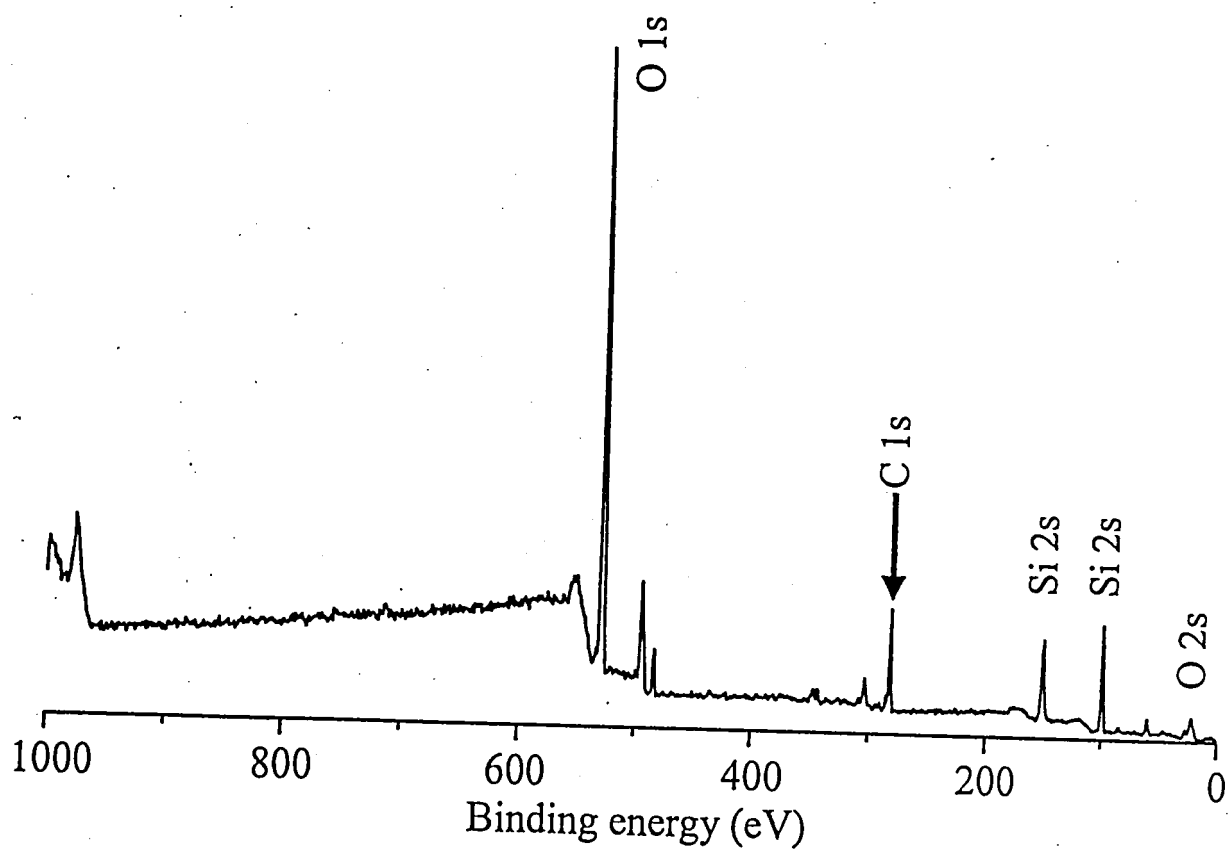


図3 未洗浄 SiO₂表面の XPS 測定結果

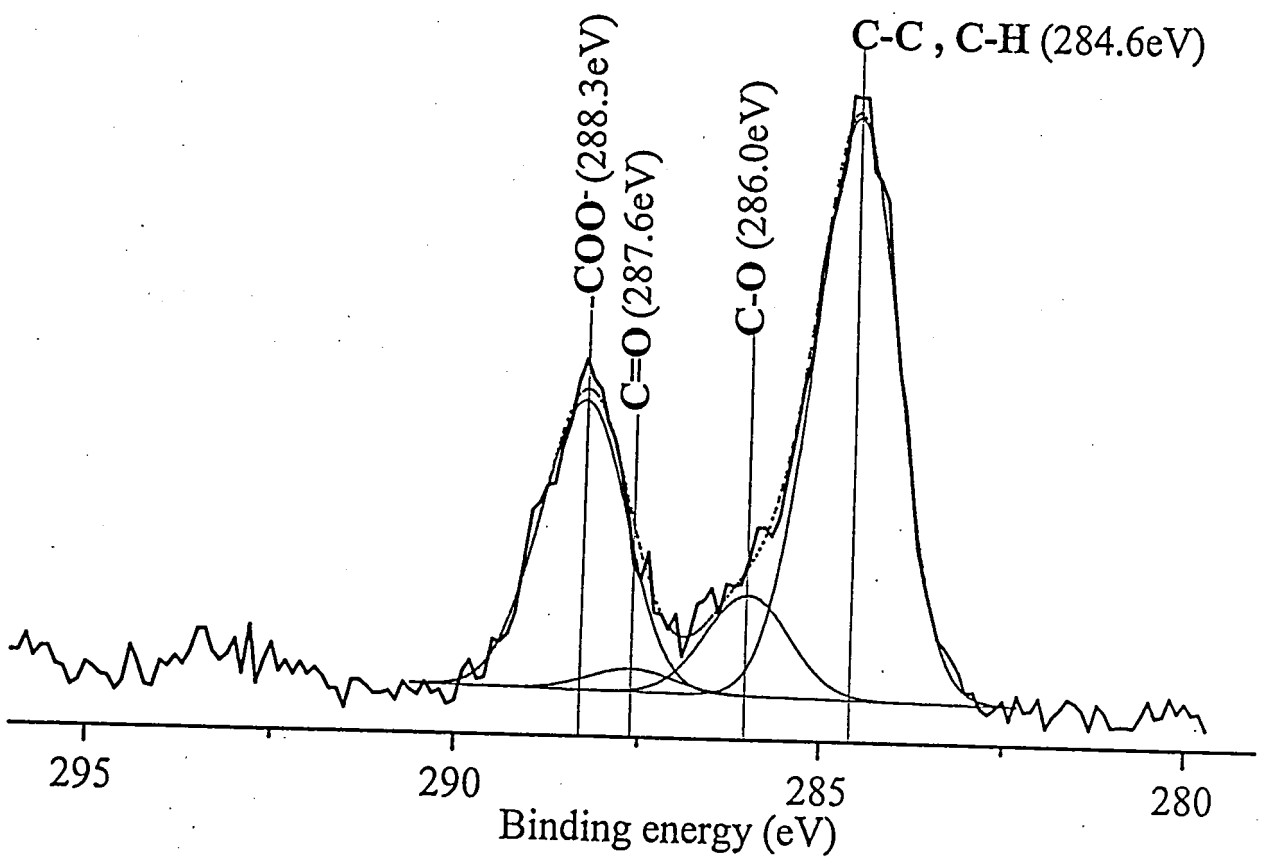


図4 未洗浄 SiO₂表面の C 1s の XPS 測定結果

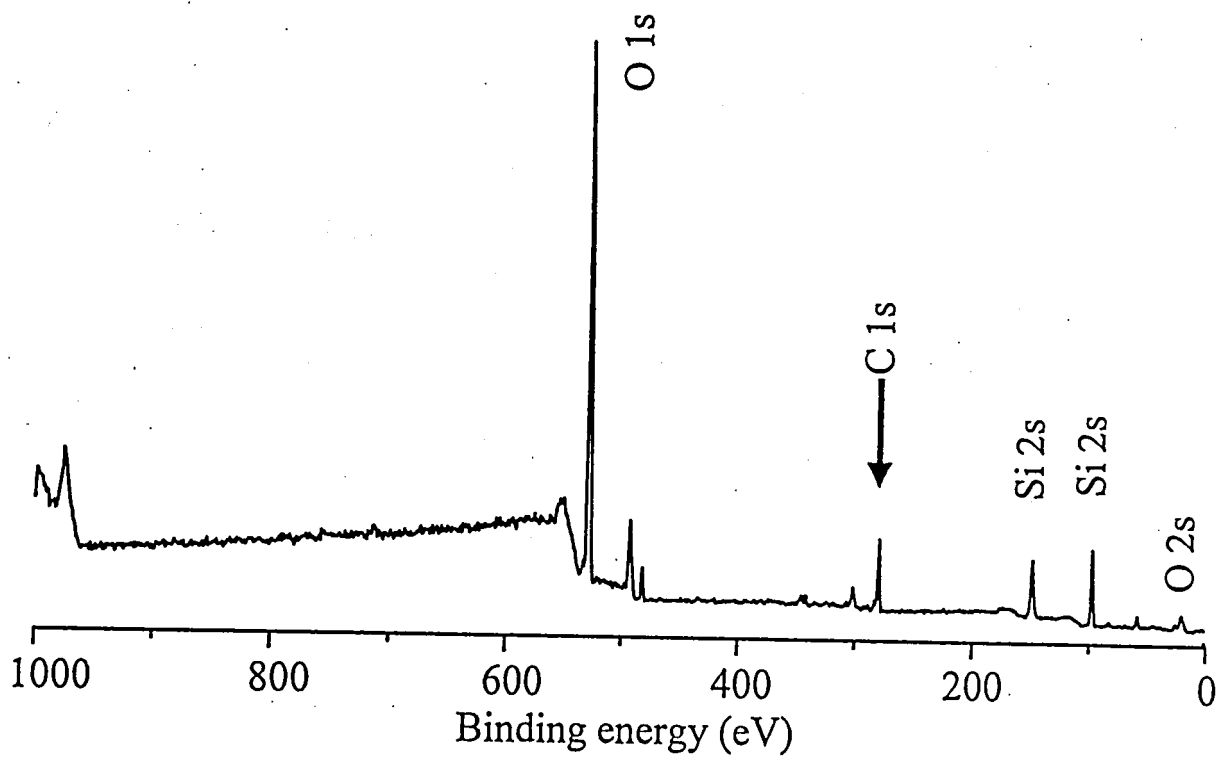


図5 界面活性剤による機械的洗浄後、アセトン中にて超音波洗浄を行った
SiO₂ 表面の XPS 測定結果

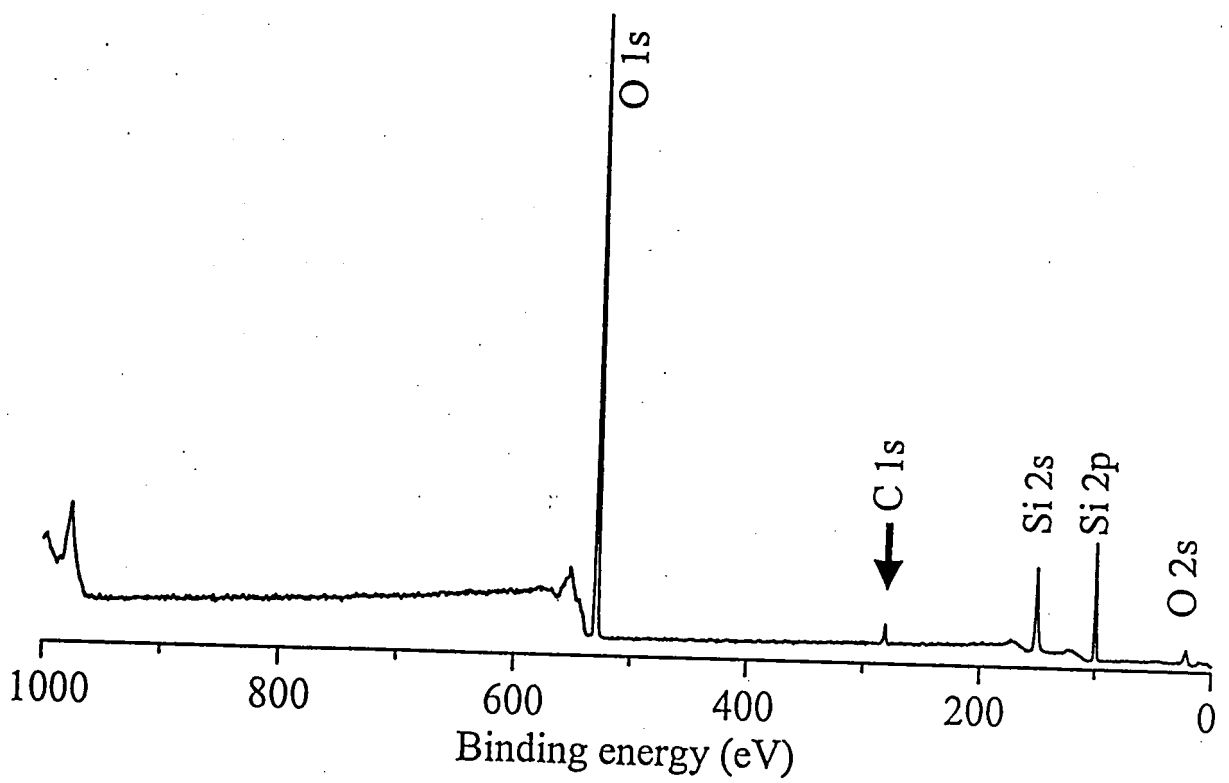


図6 5%ペルオキシ二硫酸水溶液中にて加熱処理後，超純水中にて
超音波洗浄を行った SiO_2 表面の XPS 測定結果

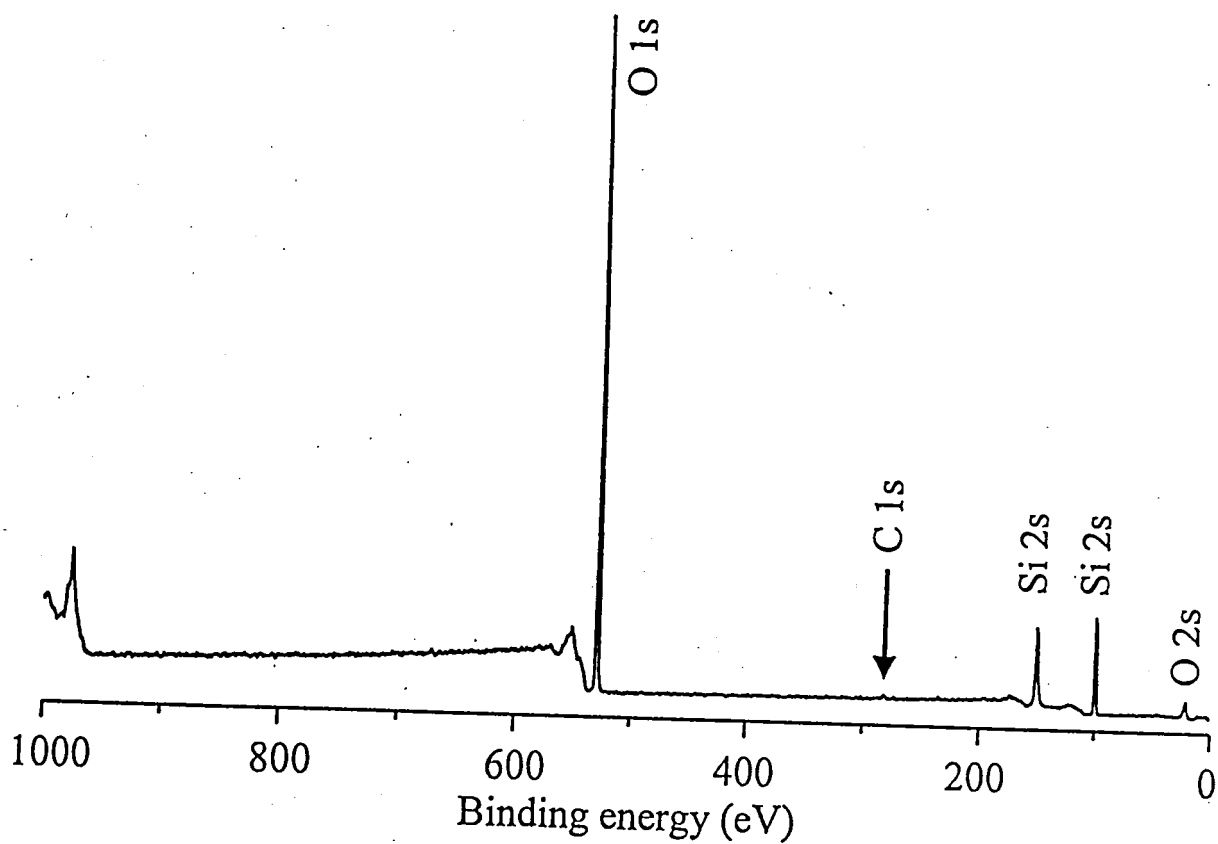


図7 5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後、アセトン中にて超音波洗浄を行ったSiO₂表面のXPS測定結果

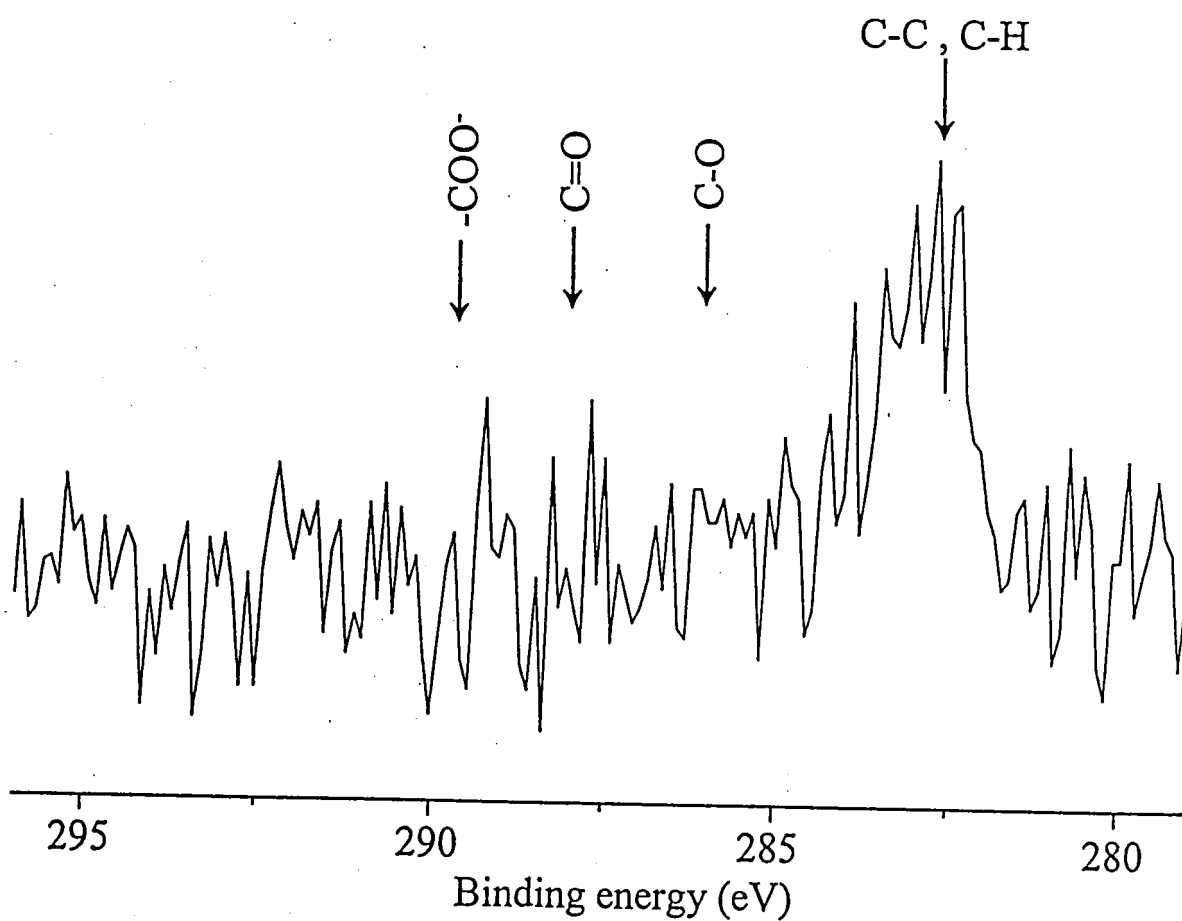


図8 5%ペルオキシソニ硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後、アセトン中にて超音波洗浄を行った SiO_2 表面の C 1s の XPS 測定結果

表 1 各洗浄法による定量分析

	Atom (%)		
	C 1s	Si 2p	O 1s
Untreated	26.79	19.13	54.08
1	14.71	22.91	62.39
2	13.72	23.54	62.75
3	13.22	23.67	63.11
4	2.09	29.39	68.52
5	2.13	29.33	68.54
6	1.47	31.39	67.35
7	5.50	27.18	67.33
8	4.02	28.18	67.81
9	3.02	28.68	68.31
10	5.50	28.34	66.16
11	4.15	28.83	67.03
12	3.02	28.68	68.31
13	8.19	25.62	66.16
14	4.42	20.40	75.18
15	4.97	28.02	67.01
16	4.31	29.17	66.52

第4節 考察

今回の測定から、未洗浄の SiO_2 板表面には汚染物質由来と考えられる C-O (286.0eV) , C=O (287.6eV) , -COO- (288.3eV) 等のピークが検出されたことより、 SiO_2 表面は有機物質等に汚染されている可能性があると考えられた。また、未洗浄の無機フィラー表面においても同様の結果であった(図9)。このようにフィラー表面に汚染物質が付着していると、フィラーとシラン処理剤、さらにマトリックスとの接合面積が減少し、フィラーとマトリックスとの界面における接着力の低下につながると考えられる。また、従来より報告されている²¹⁻²³⁾ フィラー表面洗浄方法である 12 N 塩酸中にて 12 時間浸漬後、蒸留水で洗浄する方法では表面汚染を効果的に除去できなかったことも示された(図10)。

今回、汚染除去法として 16 の方法を試みたが、今後の汎用性を考慮し、処理剤には塩酸等の強酸を使用せず、比較的安全なものを選んだ。その結果、界面活性剤による機械的洗浄方法では未洗浄の場合と比較して C 1s のピークがわずかに減少しているものの大きな効果は認められず、洗浄剤として広く用いられている界面活性剤もフィラーの清浄な表面を得るためには有用でないことが示唆された。シリコン基盤の洗浄方法としても報告されている³⁹⁾5%ペルオキソ二硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後、超純水中にて超音波洗浄を行った洗浄法 4 は効果的に汚染を除去できたが、その方法にさらにアセトンによる洗浄を併用した洗浄法 6 では C 1s のピークは検出限界以下であった。また、この方法の C 1s のピークの分析結果からも、C-C, C-H のピークはわずかに認められるものの有機物質由来のエステル(-COO-)あるいはカルボキシル基 (-COOH) のピークは消失していた(図8)。XPS 分析上の特性から C-C, C-H, のピーク

は大気中のみでなく、 1×10^{-8} Pa 以下の超高真空下においても経時的に増加することが知られており、これは C の試料表面への再付着によるためと思われる。以上より、洗浄法 6 では有機物質等の SiO_2 表面汚染をほぼ除去できたものと考えられた。今回試みた洗浄法のなかでは、5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて 15 分間加熱処理後、アセトン中にて 30 分間超音波洗浄を行った方法が SiO_2 表面の C 1s の割合が 1.47%と極めて減少しており、最も効果的に表面の汚染を除去できていた。この洗浄に用いた 5%ペルオキシ二硫酸水溶液は比較的安全でかつ洗浄時間も短く、フィルター表面の汚染除去法を含めて、今後の広い範囲での応用が可能であると考えられる。

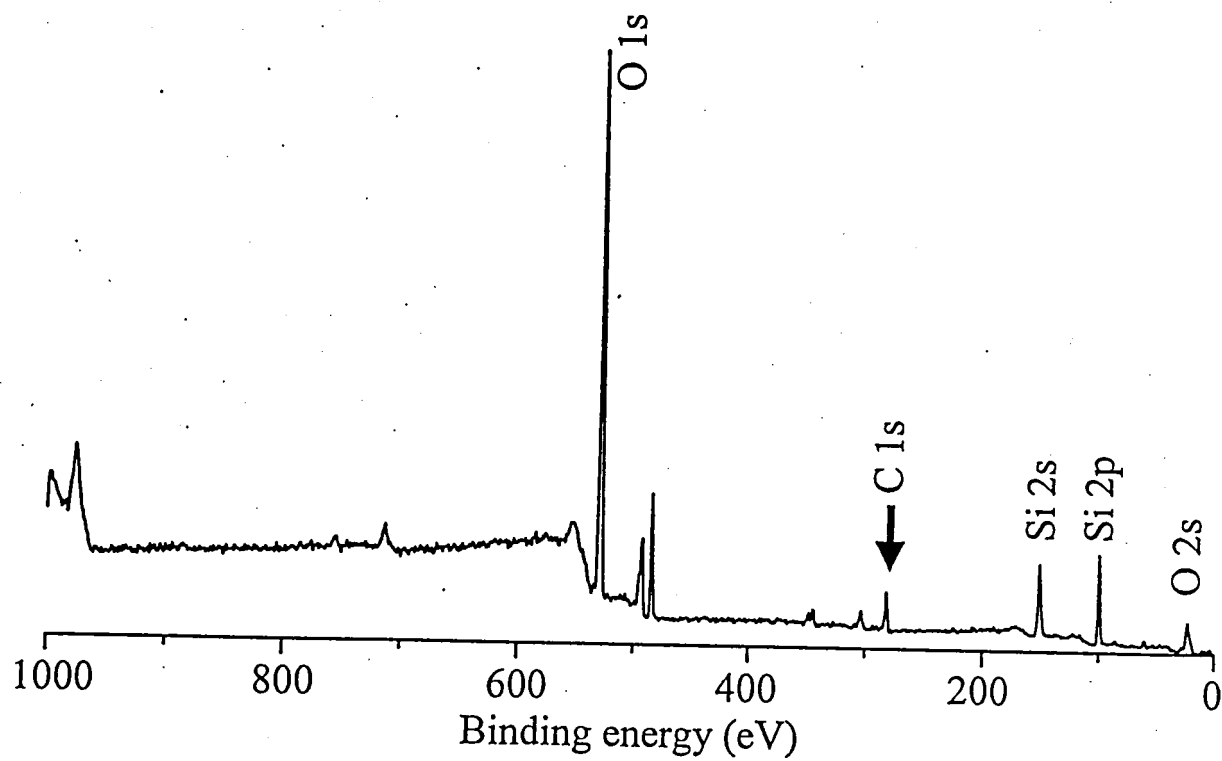


図9 未洗浄の無機フィラー表面のXPS測定結果

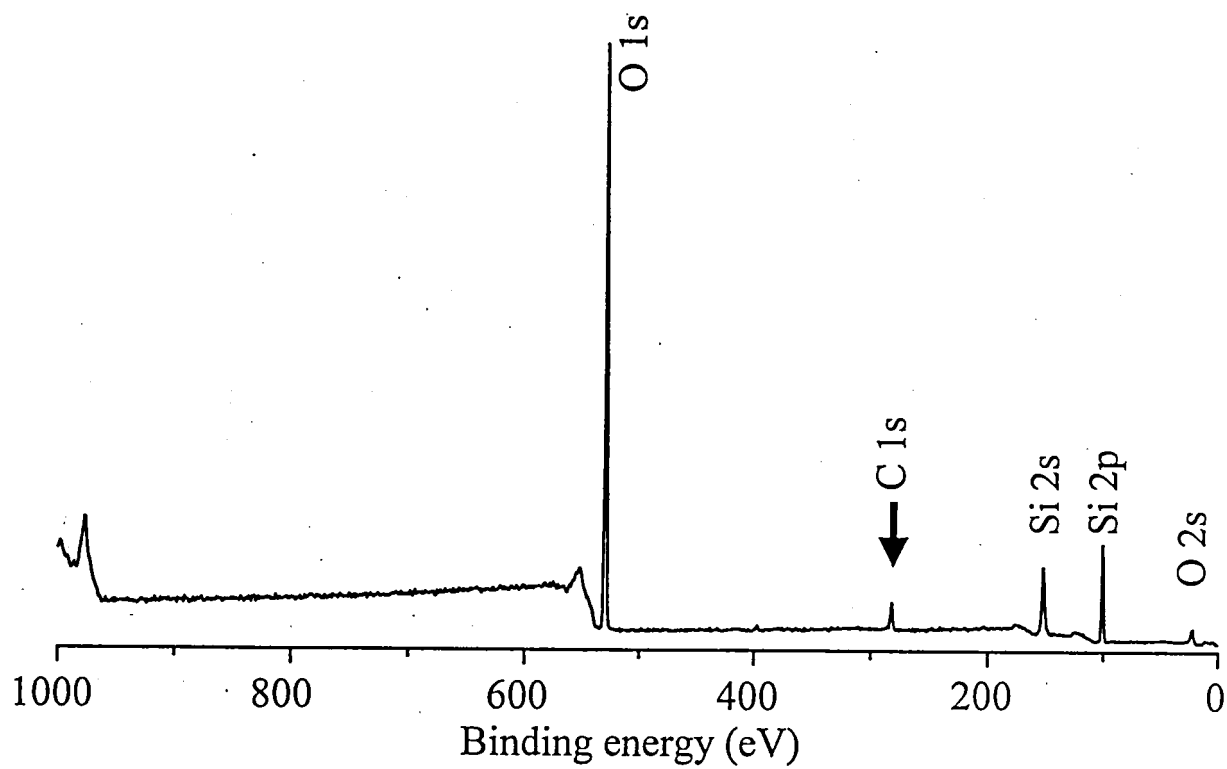


図 10 12 N 塩酸中にて 12 時間浸漬後、蒸留水で洗浄した
SiO₂表面の XPS 測定結果

第 III 章 表面洗浄法が SiO₂ 表面に与える影響について

第 1 節 序言

日常、我々が肉眼でみている物体とは、ほとんどの場合その物性の表面であるが、この表面は通常、炭素、硫黄、金属等が付着したいわゆる汚れた表面である³⁹⁾。これらの付着物を取り除いた表面が清浄な表面といわれるものであり、この清浄な表面を得るためには表面の付着物質と表面との結合エネルギーが 1-10eV とかなり大きいことから表面を超高真空下におくだけでなく、電子やイオン粒子で表面を衝撃したり、高温加熱および水素や酸素を導入して表面を化学的に処理することが必要となる³⁹⁾。しかし、同時にこれらの処理は表面の物性そのものを低下させる恐れもある。特に、歯科用コンポジットレジン是非常に大きな負荷を受けると構造欠陥のある部位に歪みが集中することから、フィラー表面を劣化させない表面洗浄法の確立が望まれている。第 II 章においては SiO₂ 表面の各種汚染除去法について検討したが、洗浄に用いた酸、加熱処理および超音波洗浄等が表面性状に与える影響に関する報告はほとんど見あたらない。そこで本章では、洗浄処理前後の SiO₂ 表面の機械的性質について、超微小硬度計を用いて表面硬さを測定することにより検討した。

第 2 節 実験材料および方法

(1) 実験材料

洗浄処理前後の SiO₂ 表面の機械的性質を検討するため、均一で平坦な試料と

して前章と同様の SiO_2 板 (10×10×2.5mm, Lot.No.SK-4303, 住金石英, 東京) を用いた。表面洗浄剤には第 II 章の結果から, 最も効果的であった 5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液 (Lot.No.28-3690, 片山化学工業, 大阪) およびアセトン (片山化学工業, 大阪) を用いた。

(2) 方法

SiO_2 板を 5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて 15 分間加熱処理後, アセトン中にて 30 分間超音波洗浄を行った。処理前後の SiO_2 表面の硬さを超微小硬度計 (DUH-201, 島津製作所, 京都) を用い, 1, 5, 10, 50, 100 および 200gf の各荷重について測定した。負荷荷重による表面硬さの差は t 検定により統計学的に分析した。

第3節 結果

未洗浄および5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後、アセトン中にて超音波洗浄を行った後の各荷重における SiO_2 表面の硬さの測定結果を示した(図1)。各荷重において未洗浄と5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて加熱処理後、アセトン中にて超音波洗浄を行った処理との間に有意差は認められなかった($P > 0.01$)。

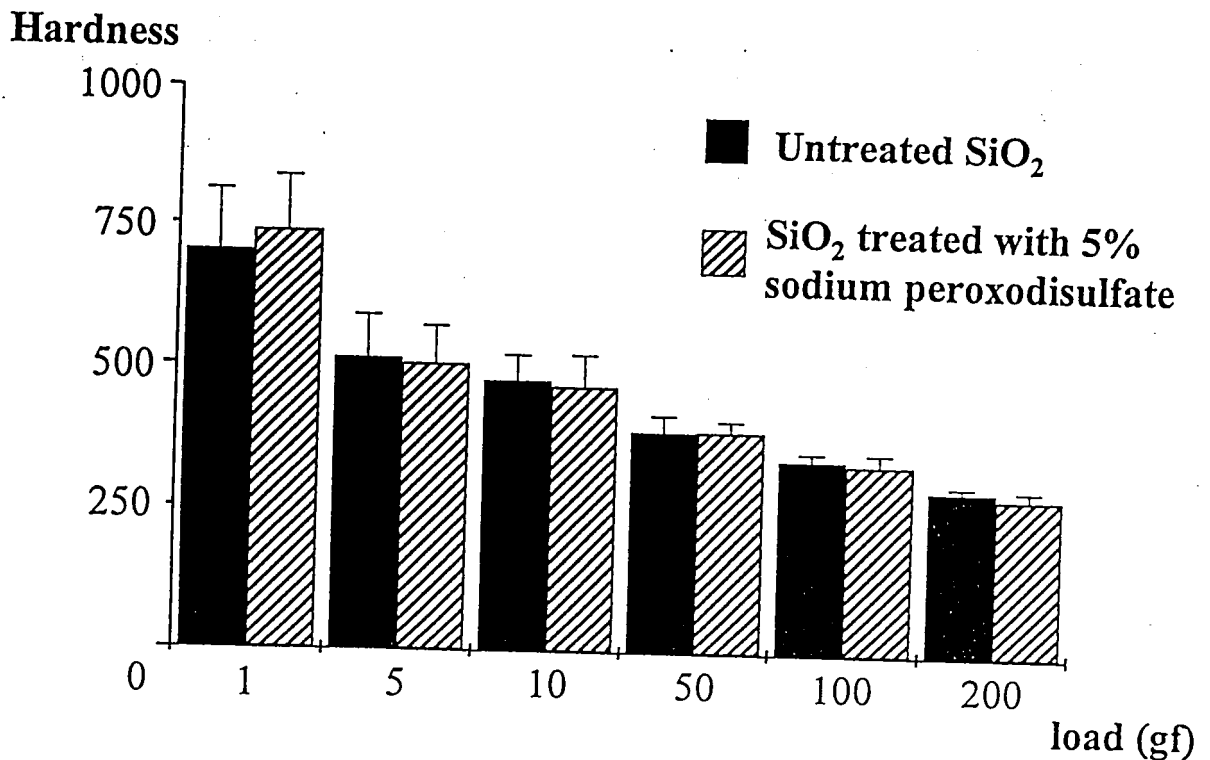


図1 洗浄処理前後の SiO_2 表面の硬さの比較

第4節 考察

前章の洗浄法 6 を用いての SiO_2 板の処理前後の表面硬さについて検討した今回の測定結果から各荷重において有意差は認められず、今回用いた表面洗浄により SiO_2 表面は劣化していないことが示唆された。

表面汚染を除去するためには、加熱、酸、紫外線等様々な方法がよく用いられている。第 II 章では比較的安全でかつ短時間で効果的に除去できる方法を検討したところ、5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて 15 分間加熱処理後、アセトン中にて 30 分間超音波洗浄を行う方法が効果的であったが、この方法では酸により加熱処理を行い、かつ超音波洗浄を行うことにより SiO_2 表面の物性の変化が懸念された。その処理により SiO_2 表面が劣化すれば、実際のフィルターにおいても同様のことが考えられ、コンポジットレジンの物性に大きく影響する。そこで本章では、 SiO_2 最表面の機械的性質を検討するため超微小硬度試験を行った。これは従来からの硬さ試験のように、圧子圧入により生じた材料表面の圧痕表面積から硬さを算出する方法ではなく、圧子を押し込んでいく過程の荷重と押し込み深さから得られる硬さ、すなわち、圧子の試料への侵入量により決定されるダイナミック硬さを測定する方法であり、試料の塑性変形だけでなく弾性変形をも含む材料の機械的性質を検討することができる。また、その機構上の特性から超微小荷重(0.01gf)による μm オーダーでの測定が可能であり、試料最表面の物性を検討する上では極めて有用である⁴⁸⁻⁵³⁾。洗浄処理前後における SiO_2 板の表面から深さ方向への機械的性質の変化を検討したところ、処理前後の SiO_2 板の表面から約 $5\ \mu\text{m}$ の深さの範囲においては両者の硬さに有意差は認められなかった($P > 0.01$)。これにより、前述の洗浄法 6、すなわ

ち酸による加熱処理および超音波によってSiO₂表面は劣化しないことが示された。

以上より、今回行った洗浄処理法はSiO₂表面洗浄法として有用であり、今後の無機フィラー表面洗浄への応用が期待される。

第 IV 章 Filler(SiO_2)とシランカップリング剤との化学的結合状態について

第 1 節 序言

コンポジットレジンとは複合材料であり、フィラーとマトリックスレジンとの界面における親和性、接着性の良否が複合材料の諸物性に大きな影響を与えることが報告されている²¹⁻²⁸⁾。したがってフィラー表面の処理を行い、フィラーとマトリックスレジンとの界面での接着性を向上させ、物性の向上が図られている。フィラー表面の処理方法には種々の方法³³⁻³⁷⁾があるが、歯科においてはシランカップリング剤による表面処理が一般的である^{38),54-56)}。シランカップリング剤は RSiX_3 で表される化合物であり、X はフィラー側に配向するクロル、アルコキシル、アセトキシル基等の官能基で、フィラー表面に存在する水酸基と脱水縮合ならびに水素結合によって吸着される。また、R はマトリックスレジン側に配向する有機官能基で、その末端にはマトリックスレジンと結合しうるようメタクリロキシ、エポキシ、アミノ、ビニル基等の反応性に富んだ官能基を有している⁵⁴⁻⁶¹⁾。このようにシランカップリング剤は異種界面で両者の結合を導く重要な材料である。しかし、フィラー表面へのシランカップリング剤の吸着機構ならびにシランカップリング剤を介するフィラーとマトリックス界面での接着機構には、種々の理論および仮説が提起されているものの⁵⁵⁻⁶⁰⁾、未だ不明な点が多い。そこで本章では、 SiO_2 とシランカップリング剤との化学的な結合状態について、XPS を用いて検討した。

第 2 節 実験材料および方法

(1) 実験材料

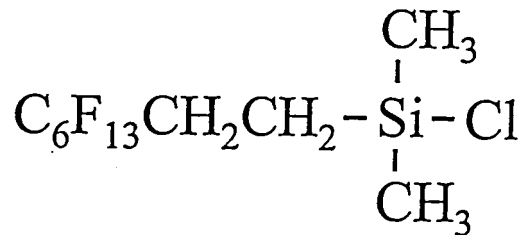
Si および SiO₂ にはシリコンウエハ (LOT.No.780106687, JEOL, DATUM, 東京) を用いた。このシリコンウエハは Si および SiO₂ の両面を有し、高純度かつ表面が極めて平滑であることから、表面処理剤の化学的な結合状態を検討する上で有用である。シランカップリング剤には、ラベル化元素として F を有する TTDCS((Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl) dimethylchlorosilane, C₁₀F₁₃H₁₀SiCl, LOT.No.95F-0930, チッソ, 東京) および歯科領域で多用されている γ -MPTS(γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane, C₁₀H₂₀O₅Si, LOT.No.5J87, 東芝シリコーン, 東京) を用いた。それらのシランカップリング剤の化学構造式を示した(図 1)。2×10⁻³ M TTDCS の溶媒は四塩化炭素 (片山化学, 大阪) とクロロホルム (片山化学, 大阪) を 3:2 の割合で用いた。約 2% γ -MPTS は, 0.28g の γ -MPTS を 17.2g のエタノール (片山化学, 大阪) および 1.2g の超純水に溶解することにより作製した。また, 対照群として用いるシリコンウエハの Si 面は最表面が酸化していることから, 10%フッ化水素酸 (LOT.No.066125, 片山化学, 大阪) を酸化層除去のために用いた。

(2) 方法

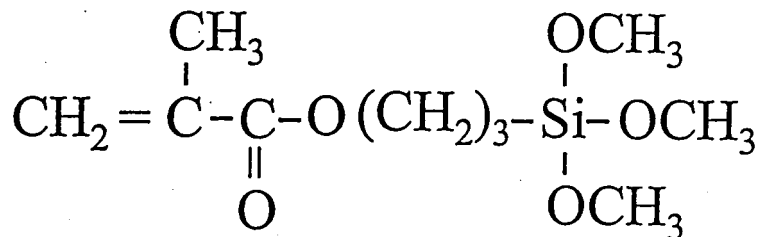
シリコンウエハを先述の 5%ペルオキシ二硫酸ナトリウム水溶液中にて 15 分間加熱処理後, アセトン中にて 30 分間超音波洗浄を行い表面汚染を除去し, これを SiO₂ の実験群とした。対照群の Si 表面は試料を大気中に保存していたことにより表面の酸化層が形成されており, Si 清浄表面を得るためにはこの酸化層

を除去する必要がある。これにはフッ化水素酸による表面 SiO₂ 層の溶解が最も効果的である。そこで、シリコンウエハを 5%ペルオキソ二硫酸ナトリウム水溶液による加熱処理とアセトンによる超音波洗浄の併用により清浄表面を獲得し、その後 10%フッ化水素酸処理および超純水洗浄の過程を 3 回繰り返し行い、Si 上の酸化層を除去した。上記の方法で得られた Si および SiO₂ 清浄試料を室温で 2×10⁻³ M TTDCS 中に 2 時間放置した後、クロロホルム中にて 5 分間超音波洗浄を 2 回行い、その後室温乾燥させた後 XPS でそれぞれ測定した。

TTDCS と同様の処理を行った後、試料を 2%γ-MPTS 中に室温で 120 分間、70℃で 60 分間、110℃で 180 分間処理し、XPS で測定した。



(Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl) dimethylchlorosilane
(TTDCS)



γ-methacryloxypropyl trimethoxysilane
(γ-MPTS)

図 1 2つのシランカップリング剤の化学構造式

第3節 結果

上段に洗浄処理後の Si 表面を，中段に 10%フッ化水素酸処理後を，下段にその表面に TTDCS 処理後の結果を示した(図 2)。洗浄処理後の Si 表面には O が検出されたことから，最表層部は酸化層で覆われていることが示唆された。10%フッ化水素酸処理を行った結果，O のピークはほぼ検出限界以下となり，酸化層は除去されたものと思われた。その表面に TTDCS 処理を行った場合，F のピークは検出されなかった。上段に洗浄処理後の SiO₂表面を，下段にはその表面に TTDCS 処理した結果を示した。TTDCS 処理後の SiO₂上には C および F のピークは検出されたものの，Cl は検出されなかった(図 3)。

上段に洗浄処理後の Si 表面，中段に 10%フッ化水素酸処理後，下段にその表面に γ -MPTS 処理後の結果を示した(図 4)。TTDCS と同様，酸化層除去後の Si 上には C および O は検出されなかった。上段に汚染除去後の SiO₂表面を，下段にはその表面に γ -MPTS 処理した結果を示した(図 5)。 γ -MPTS 処理前の SiO₂表面には C は検出限界以下であったが，処理後は C 1s のピークが認められた。

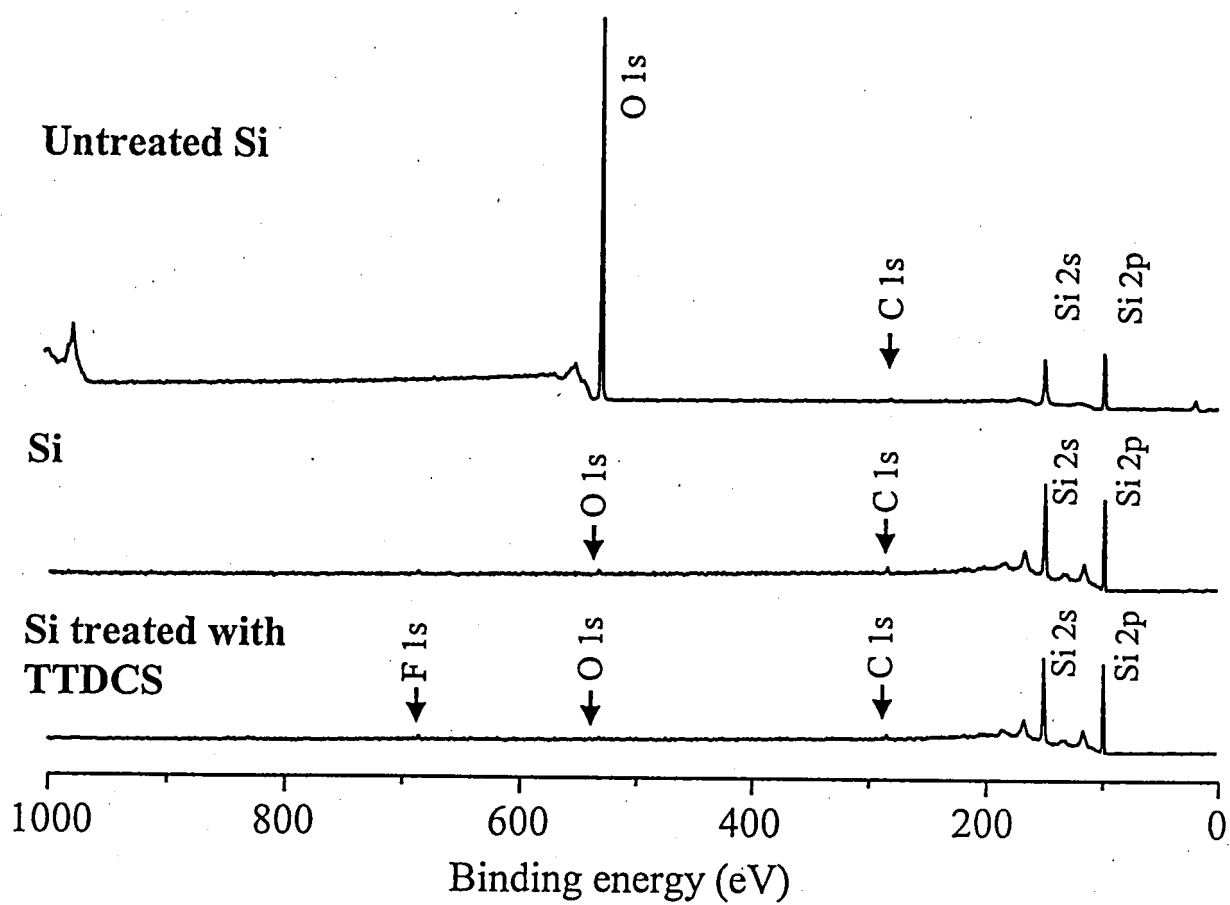


図2 TTDCS 処理後の Si 表面の XPS 測定結果

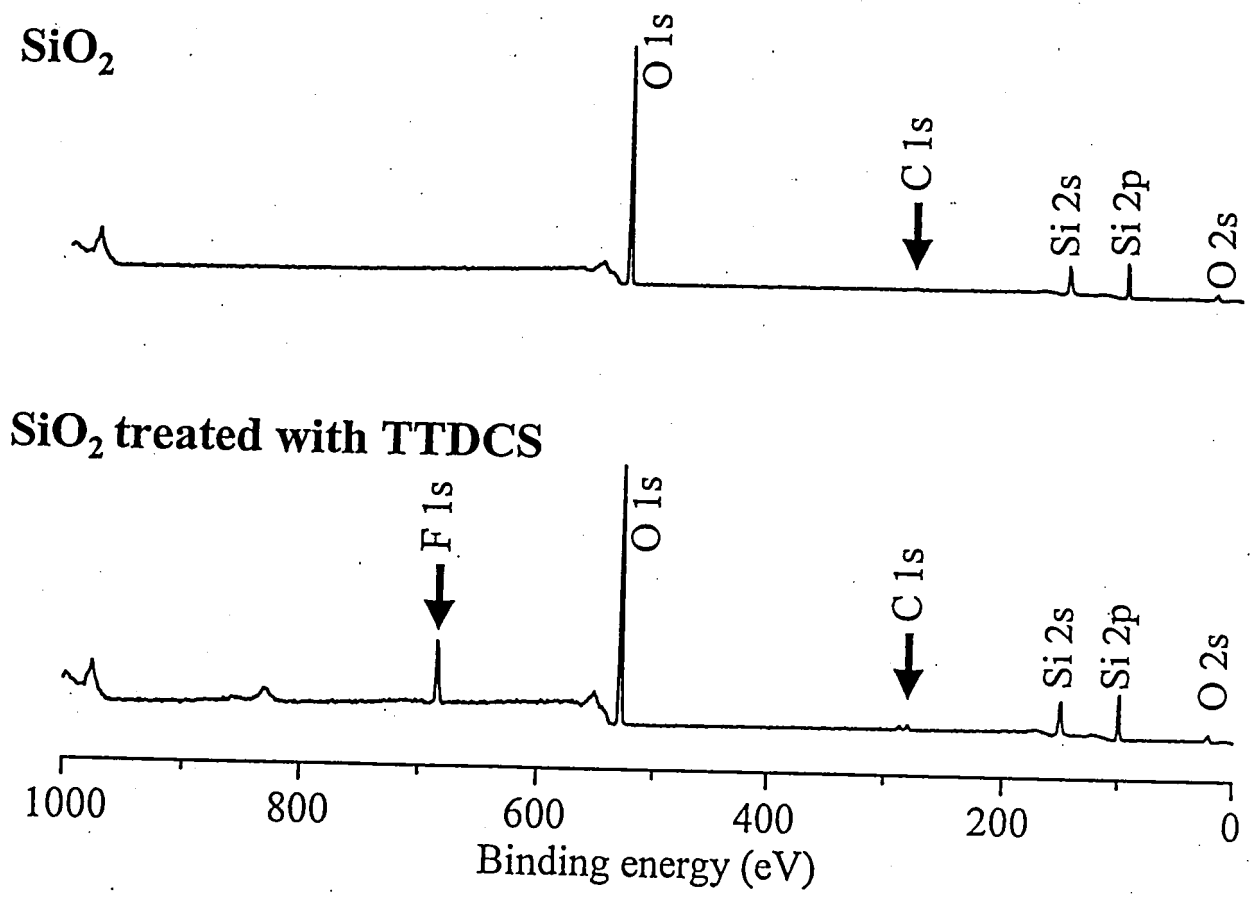


図3 TTDCS 処理後の SiO_2 表面の XPS 測定結果

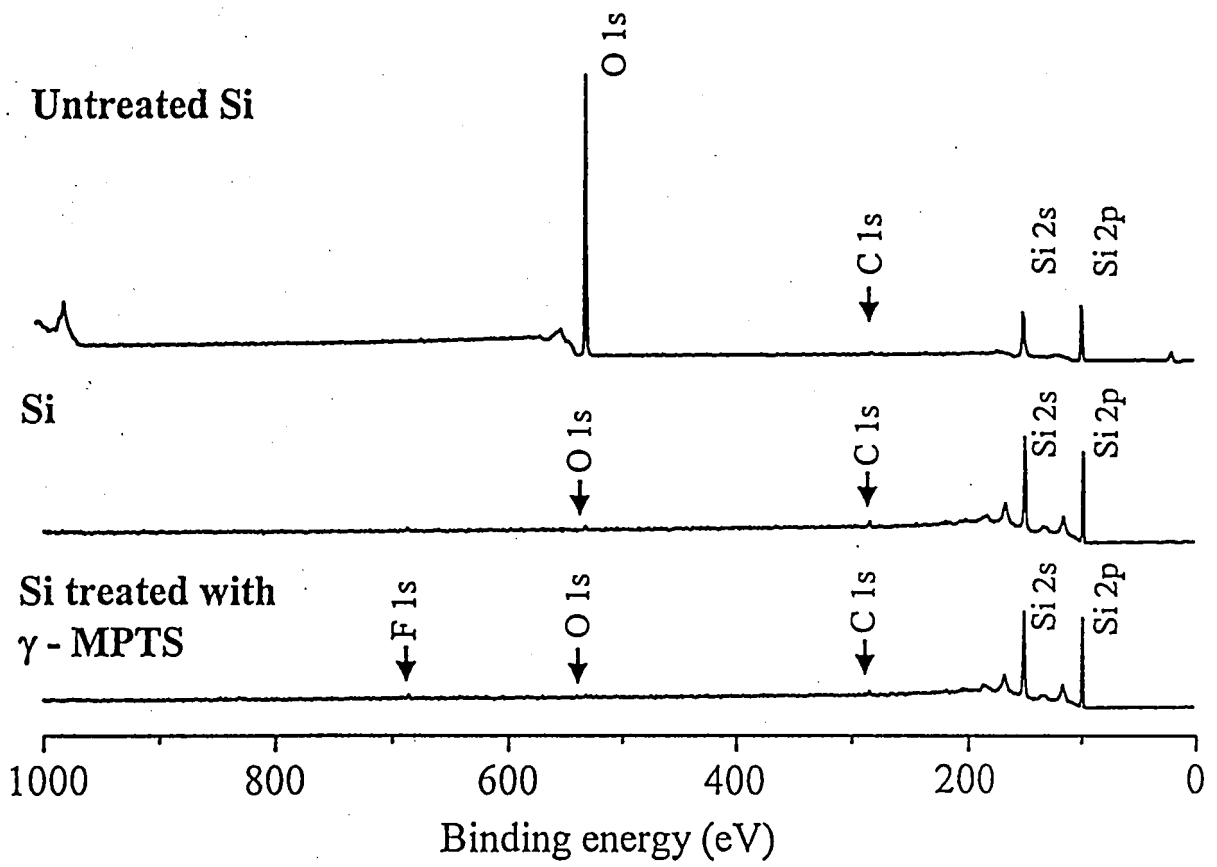


図4 γ -MPTS 処理後の Si 表面の XPS 測定結果

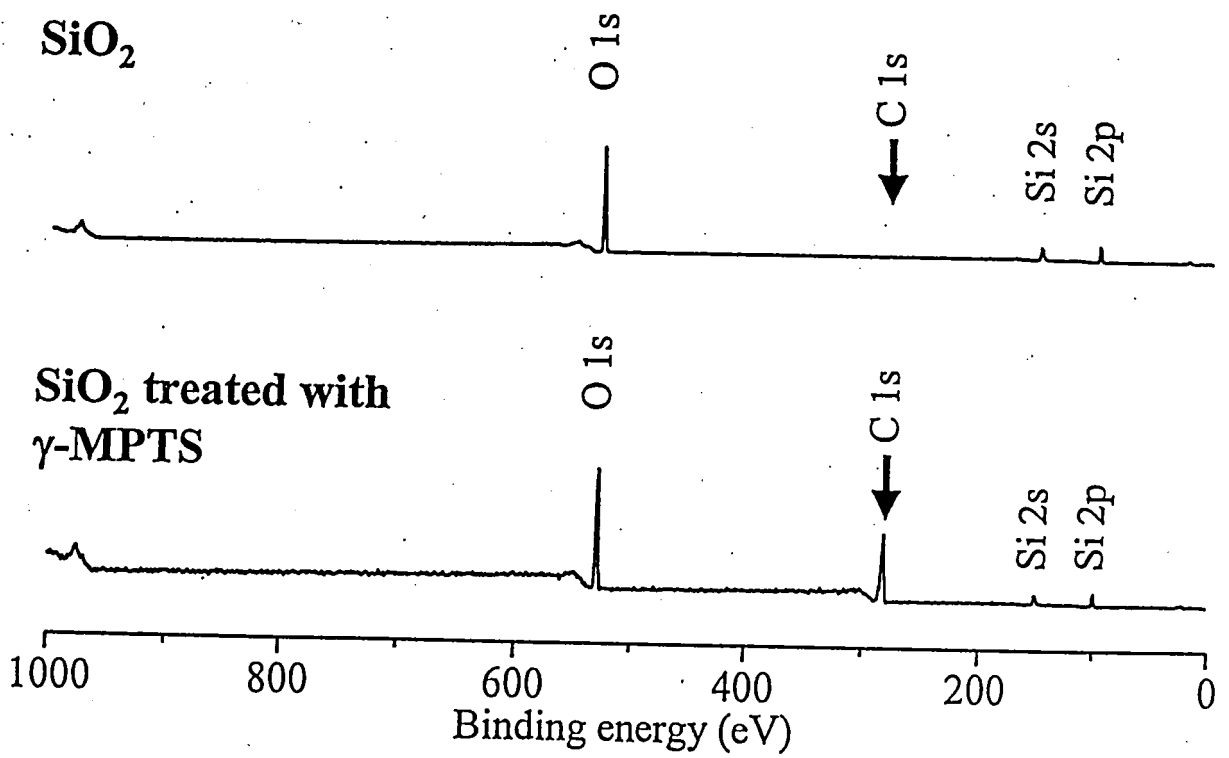


図5 γ -MPTS 処理後の SiO₂ 表面の XPS 測定結果

第4節 考察

コンポジットレジン⁵⁴⁻⁵⁸⁾は冷温刺激、機械的刺激を繰り返し受けながら、唾液中にさらされるといふ過酷な口腔内環境下で用いられているため、劣化しやすく、特にフィラーとマトリックスの両者を結合するシランカップリング層が加水分解することによるコンポジットレジンの物性低下がよく報告されている²²⁻²⁸⁾。フィラーとマトリックスがより強固に結合するためには、同界面の安定した化学的結合、すなわち、同界面に介在するシランカップリング剤とフィラーならびにマトリックスとの欠陥のないより理想的な結合が必要不可欠であり、同界面分子層の化学的分析が望まれている。

今回の測定結果から、TTDCS 処理後の Si 表面にはラベル化元素である F は検出されなかった。Si 表面には Si-H 基が存在すると考えられており、F が検出されなかったことから Si-H 基とシランカップリング剤は化学的に反応しないことが示唆された(図 6)。これに対して、TTDCS 処理後の SiO₂ 表面には F が検出されたが Cl は検出されなかった。さらに、SiO₂ 表面には Si-OH 基が存在すると考えられており、TTDCS は Si-OH 基と化学的に反応することが示唆された(図 7)。また、TTDCS は O を有していないにもかかわらず(図 1)、TTDCS 処理後の SiO₂ 表面には O のピークが検出されたことから、検出された O は SiO₂ 由来と考えられる。XPS の検出深さは 10nm 以下であることから、TTDCS 中の唯一の SiO₂ 配向側の官能基は SiO₂ 表面の Si-OH 基と化学反応を起こしており、TTDCS が相互反応を起こし層を構築していないと思われる。また、このシランカップリング剤は常温かつ低濃度という条件下においても Si-OH 基と易反応性であった。

γ -MPTS は C, O, H, Si の元素より構成されていることから、 γ -MPTS 処理後の SiO_2 表面に検出される C は γ -MPTS 由来であると思われる。同シランカップリング剤と SiO_2 表面との化学的な結合を評価するためには、その結合状態ならびに処理前後の γ -MPTS の構造の違い等を解析する必要があるが、これらは XPS のみでなく他の測定分析手法を用いても極めて困難である。しかし、シランカップリング剤 TTDCS の結合様式の検討結果より γ -MPTS においても同様に SiO_2 配向側のメトキシ基と SiO_2 表面の Si-OH 基と化学的な反応が起きているものと考えられる(図 8)。

現在、シランカップリング剤の濃度はフィラーの表面積に対して決定されている²²⁻²⁸⁾。しかし、実際コンポジットレジンに用いられているフィラーは純粋な SiO_2 でない場合もありうる。今回用いたシランカップリング剤 TTDCS の 1 分子に対してフィラー表面の Si-OH 基 1 個が反応していることから、化学修飾法によりフィラー表面の Si-OH 基の数を定量することも可能である。上記の方法を応用すれば、シランカップリング剤の種類、濃度、処理時間および処理温度を検討する上で重要な知見の集積が可能となる。このことから本法はフィラーのシランカップリング処理法を確立する上で極めて有用であることが示唆された。

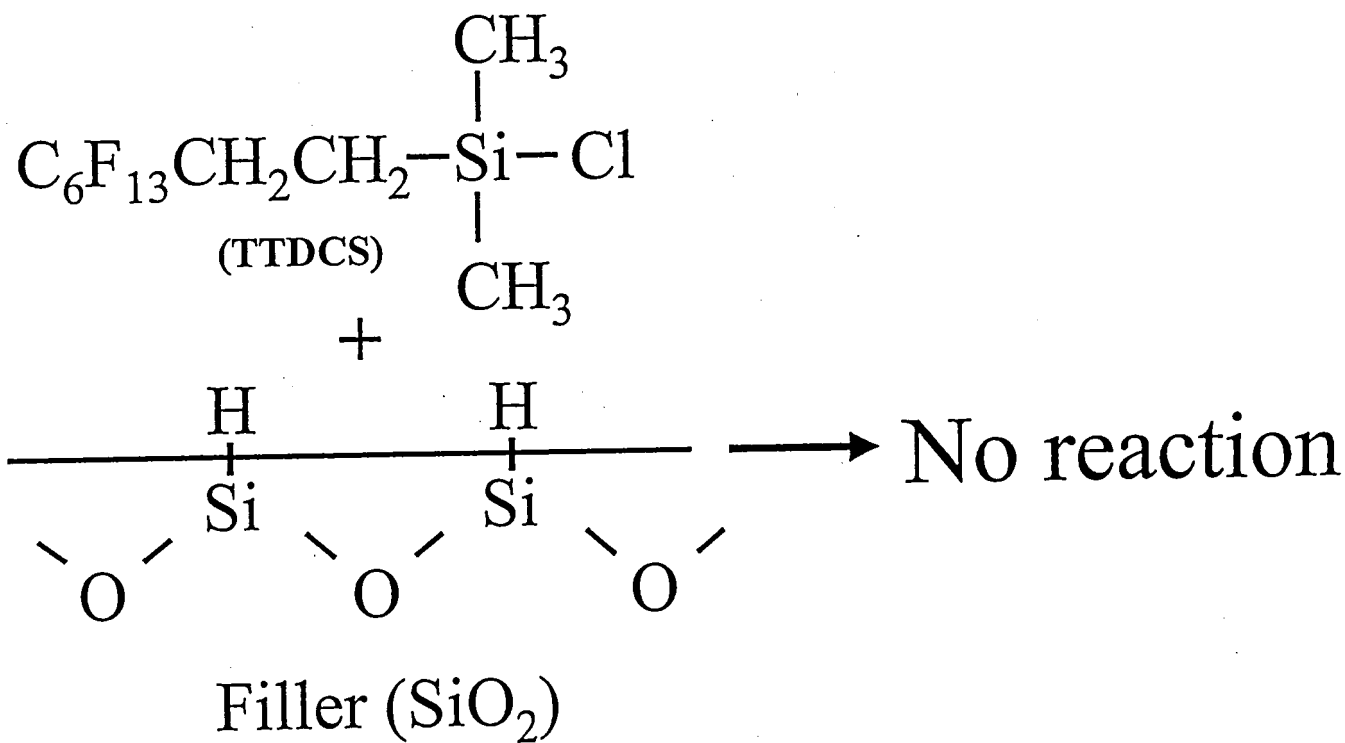


図6 Si表面とTTDCSとの反応模式図

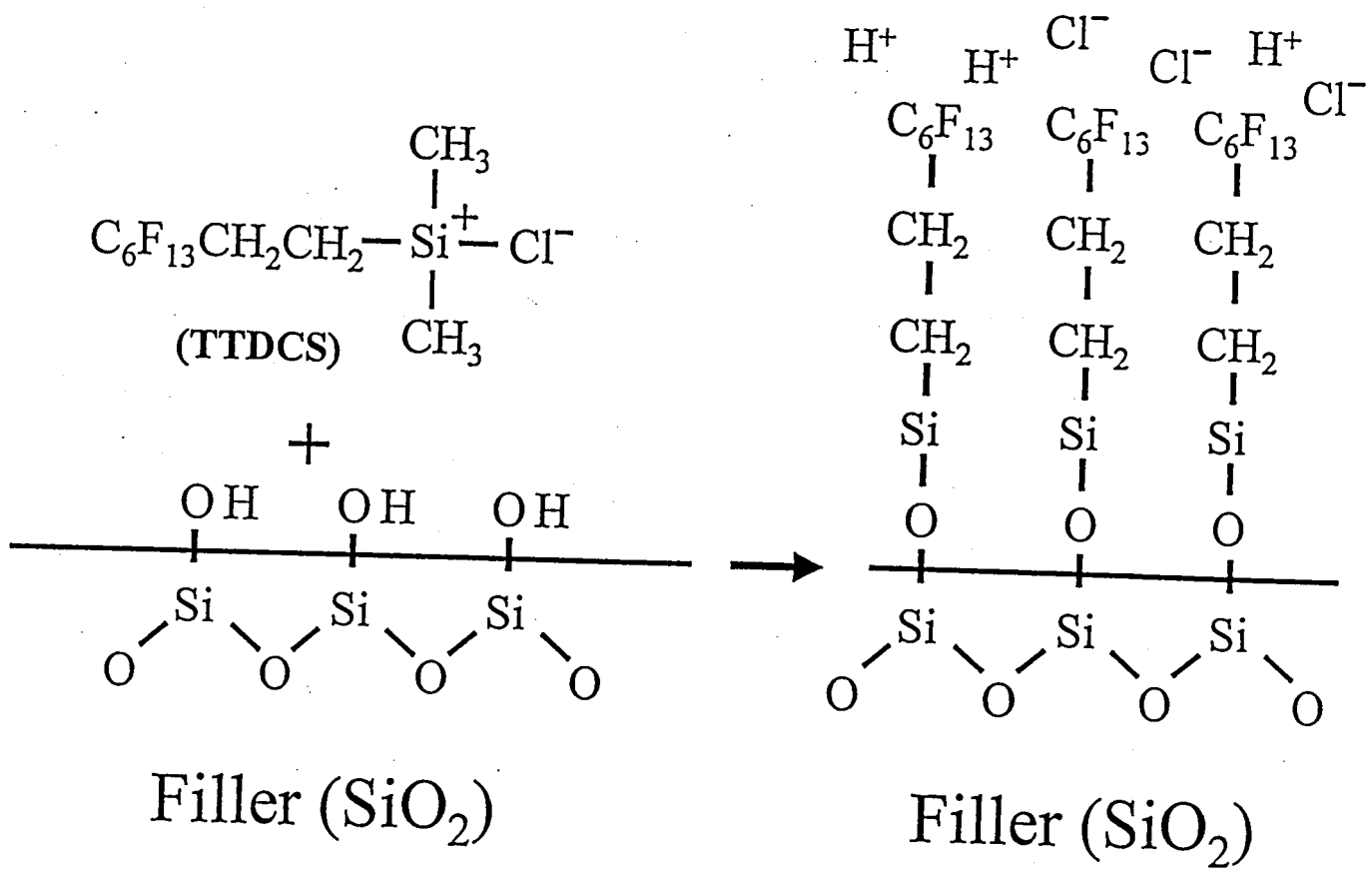


図7 SiO₂表面とTTDCSとの反応模式図

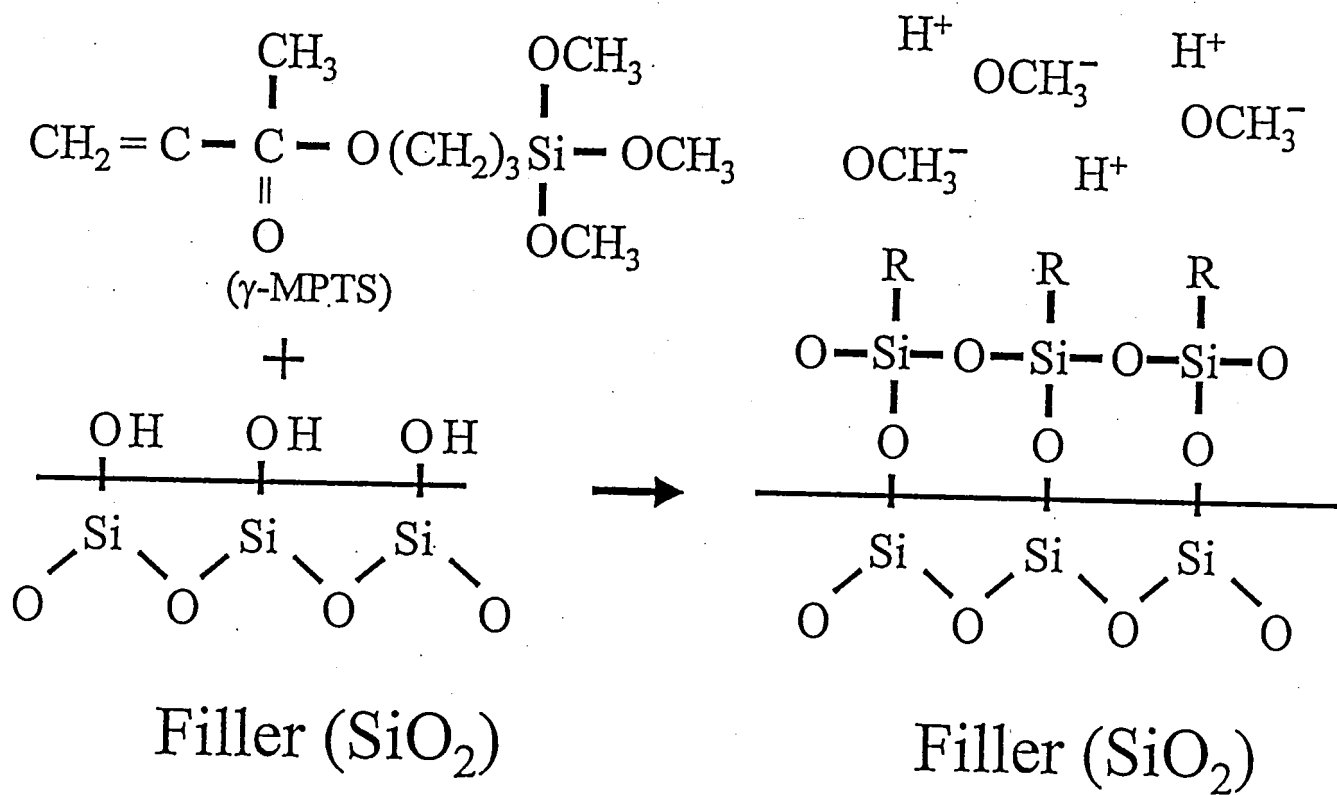


図8 SiO₂表面とγ-MPTS との反応模式図

第V章 シランカップリング層の力学的特性について

第1節 序言

材料の変形および破壊現象は原子間結合力や結晶等，構造上の特性に強く依存し，材料によりそれぞれ特有の変形や破壊が起こる。とりわけ複合材料は，構造欠陥や機械的性質の大きく異なる部位に歪みが集中し破壊に至ることが予想される。歯科用コンポジットレジンは一般に無機フィラーと有機マトリックスより構成されており，フィラーに用いられているシリカ系ガラスは弾性率が大きく，脆性的に破壊する。これに対して，マトリックスに用いられているメタクリレート系レジンは SiO_2 に比べて弾性率が小さく，塑性変形を生じた後に加工硬化しながら破壊する。これら物性の異なる相により構成されるコンポジットレジンは，負荷を受けるとフィラーとマトリックスの変形挙動の違いからフィラー周囲に歪みが生じ破壊すると考えられる(図1)。これらの変形挙動には個々の弾性率が大きく影響するが，フィラーとマトリックスの間に介在するシランカップリング剤の層の厚さや弾性率に関しては未だ検討されていない。そこで本章では，歯科領域で多用されているシランカップリング剤 γ -MPTSを用い，処理時間と層の形成状態ならびに弾性率について超微小硬度計を用い検討した。

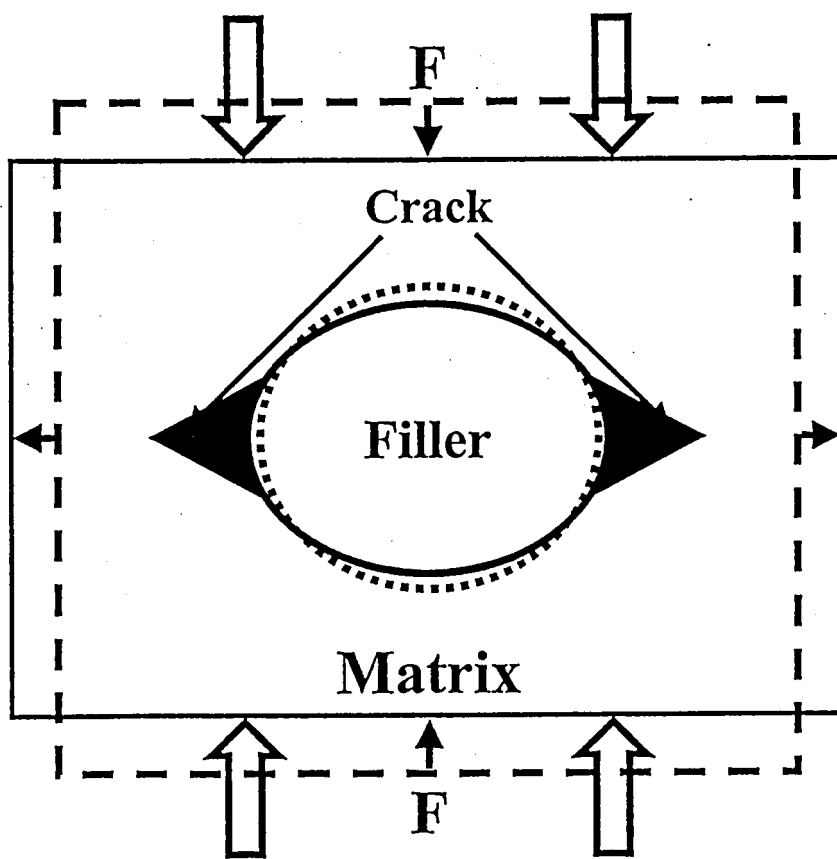


図1 コンポジットレジンの変形挙動

第 2 節 実験材料および方法

(1) 実験材料

シリカガラスには SiO_2 板 (10×10×2.5mm, Lot.No.SK-4303, 住金石英, 東京) を, シランカップリング剤には γ -MPTS (LOT.No.5J87, 東芝シリコーン, 東京) を用いた。0.28 g の γ -MPTS を 17.2g のエタノールおよび 1.2 g の超純水に溶解し, 約 2% γ -MPTS を作製した。

(2) 方法

約 2% γ -MPTS 中に SiO_2 板を室温にて 120 分間浸漬後, 70℃にて 60 分間, 110℃にて 1, 5, 10, 30, 60, 120, 180 分間および 1 日間処理を行った(図 2)。模式図の左と中央のように γ -MPTS 層内に圧子がある場合と右のようにその下部の SiO_2 に圧子が到達した後とでは, γ -MPTS 層と SiO_2 の機械的性質が異なり, 応力-ひずみ曲線上に変曲点が生じる(図 3)。そこで, これを基準に層の厚さを測定した。また, γ -MPTS 層の弾性率を測定するための計算モデルを示した(図 4)。超微小硬度試験による負荷および除荷時の荷重/変位曲線をもとに γ -MPTS 層と SiO_2 の弾性率を算出した。負荷荷重はシランカップリング層の厚さと荷重/変位曲線をもとに, 図 3 の中央のようにインデンターの先端が層内に存在するように選択した。

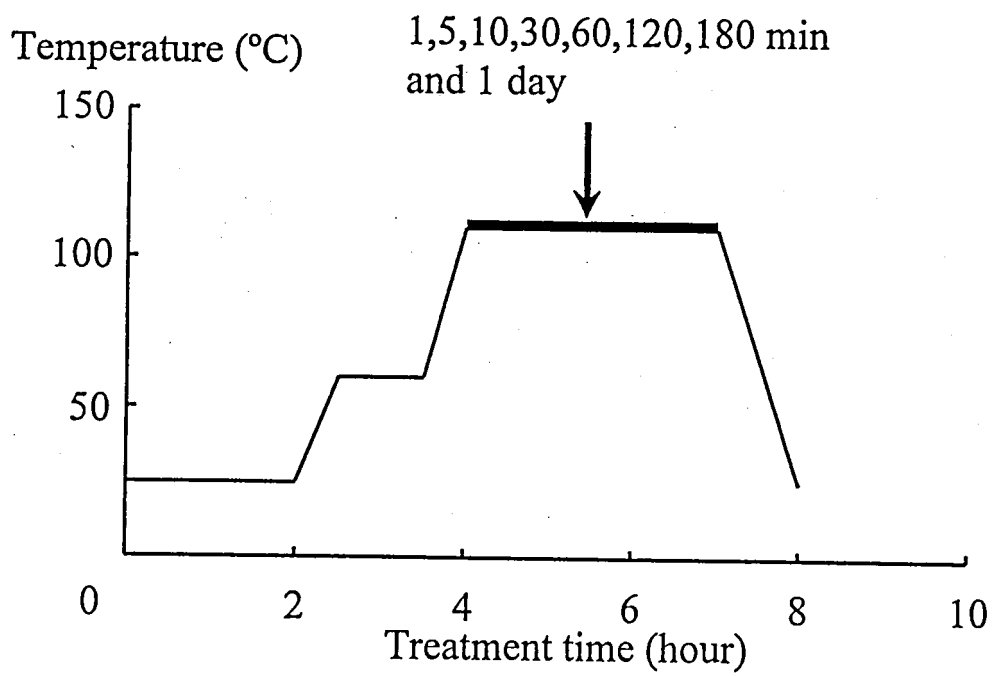


图 2 γ -MPTS 处理

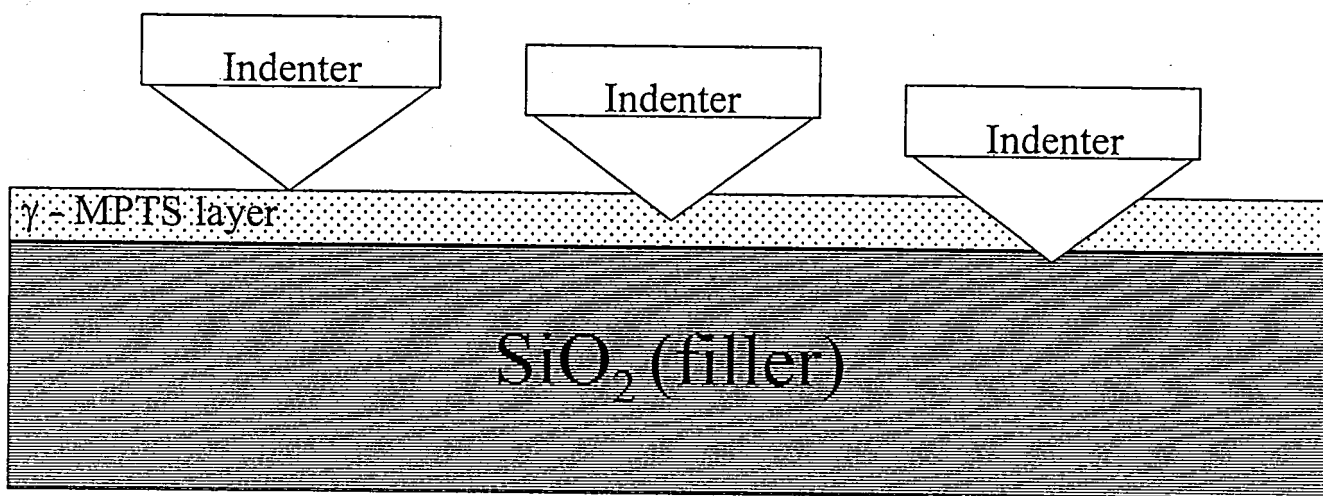
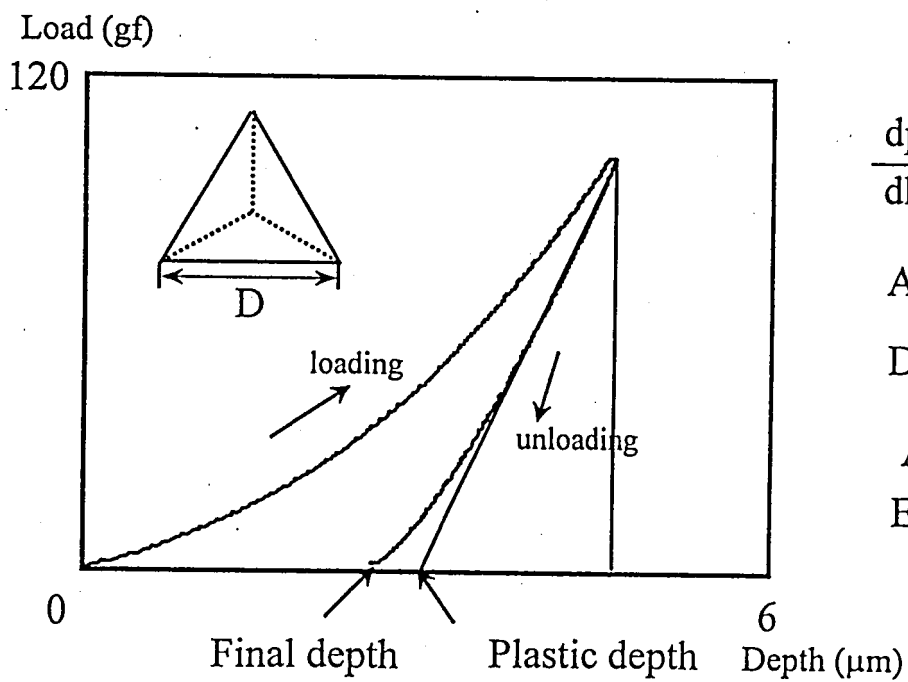


図3 γ -MPTS層への圧子圧入



$$\frac{dp}{dh} = 0.7803 \cdot Er$$

$$A = \frac{49.0084}{2} h^2$$

$$D^2 = 2A$$

A : Area

Er : Elasticity

図4 超微小硬度試験による弾性率の算出モデル

第3節 結果

超微小硬度試験による γ -MPTS 処理時間1分間および1日間の荷重/変位曲線の結果を示した(図5, 図6)。処理時間1分間の場合, 0から約 $0.03\ \mu\text{m}$ の範囲で荷重/変位曲線の傾きは小さく, その後傾きは大きくなった。また, 処理時間1日間の場合約 $6\ \mu\text{m}$ の深さで傾きが変化した。これより, 処理時間1分間での γ -MPTS層の厚さは約 $0.03\ \mu\text{m}$, 処理時間1日間での厚さは約 $6\ \mu\text{m}$ と考えられた。処理時間(1分間から180分間)と γ -MPTS層の厚さとの関係を見ると, 時間の増加に伴い層の厚さは増加していた(図7)。

γ -MPTS層と SiO_2 の弾性率の測定結果を示した(表1)。 SiO_2 の弾性率は $35.3\pm 0.7\text{GPa}$ であったのに対して, γ -MPTS層の弾性率は $25.0\pm 2.6\text{GPa}$ であった。

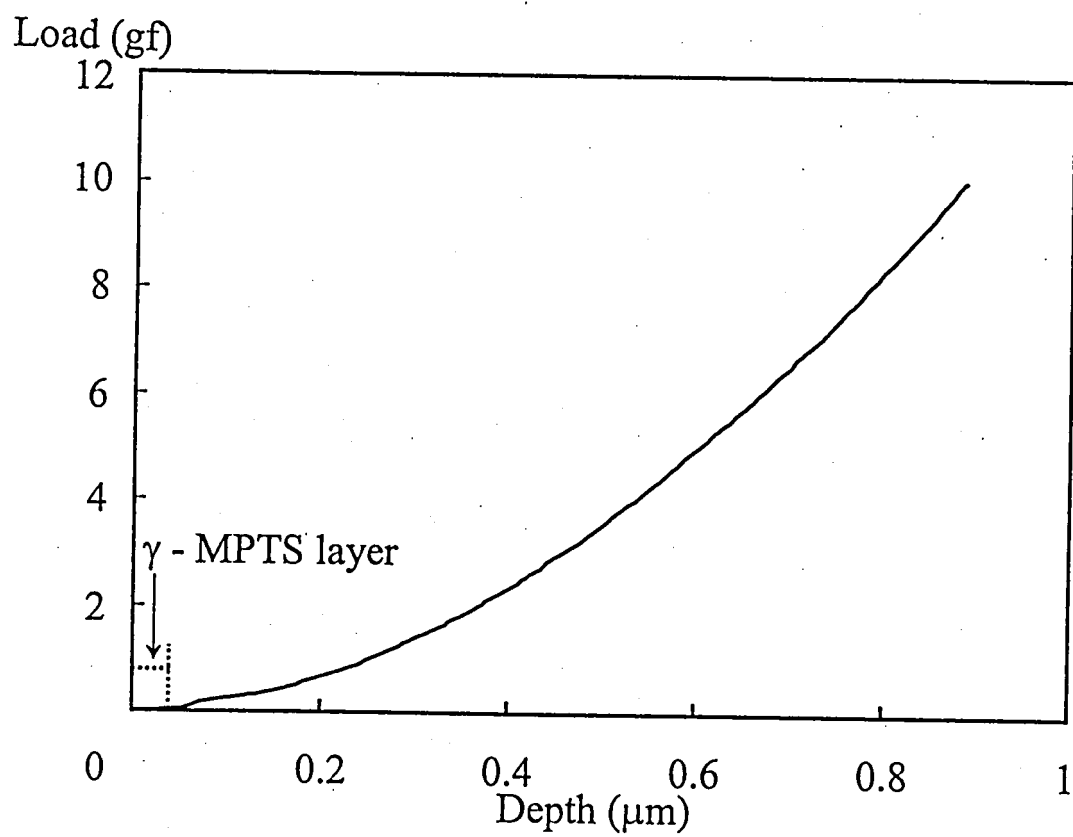


図5 γ -MPTS 処理時間 1 分間における荷重/変位曲線

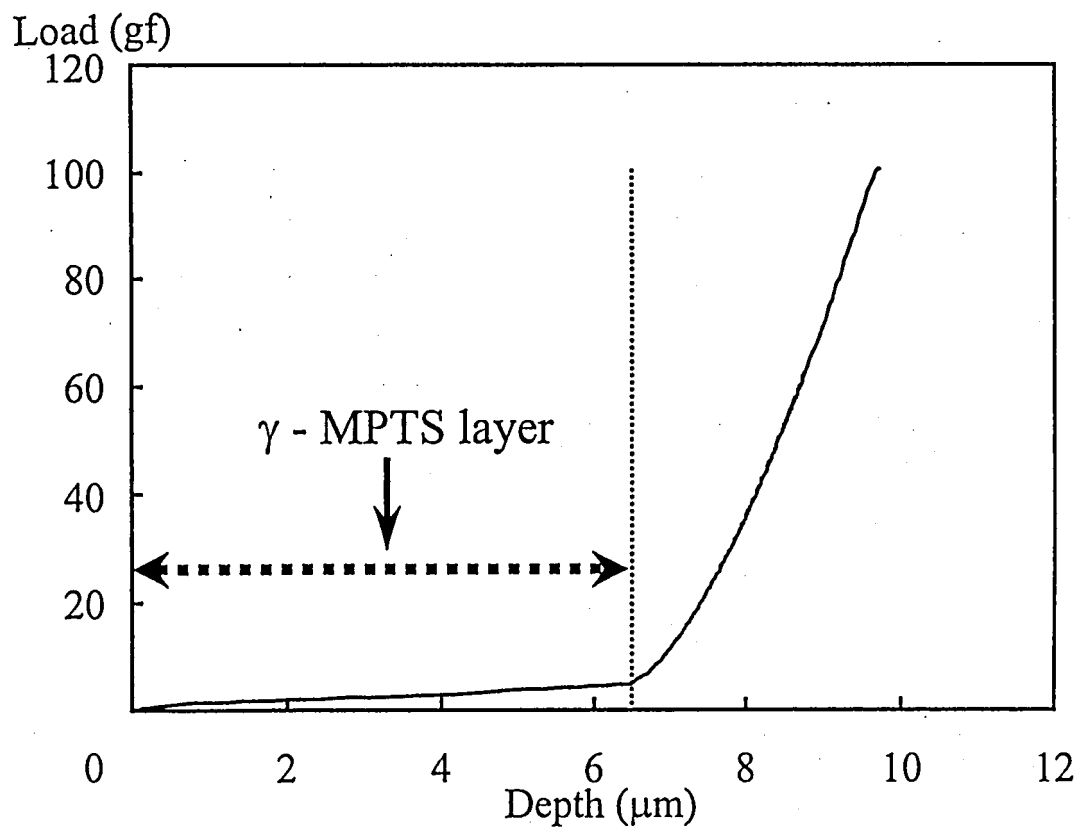


図6 γ -MPTS 処理時間 1 日間における荷重/変位曲線

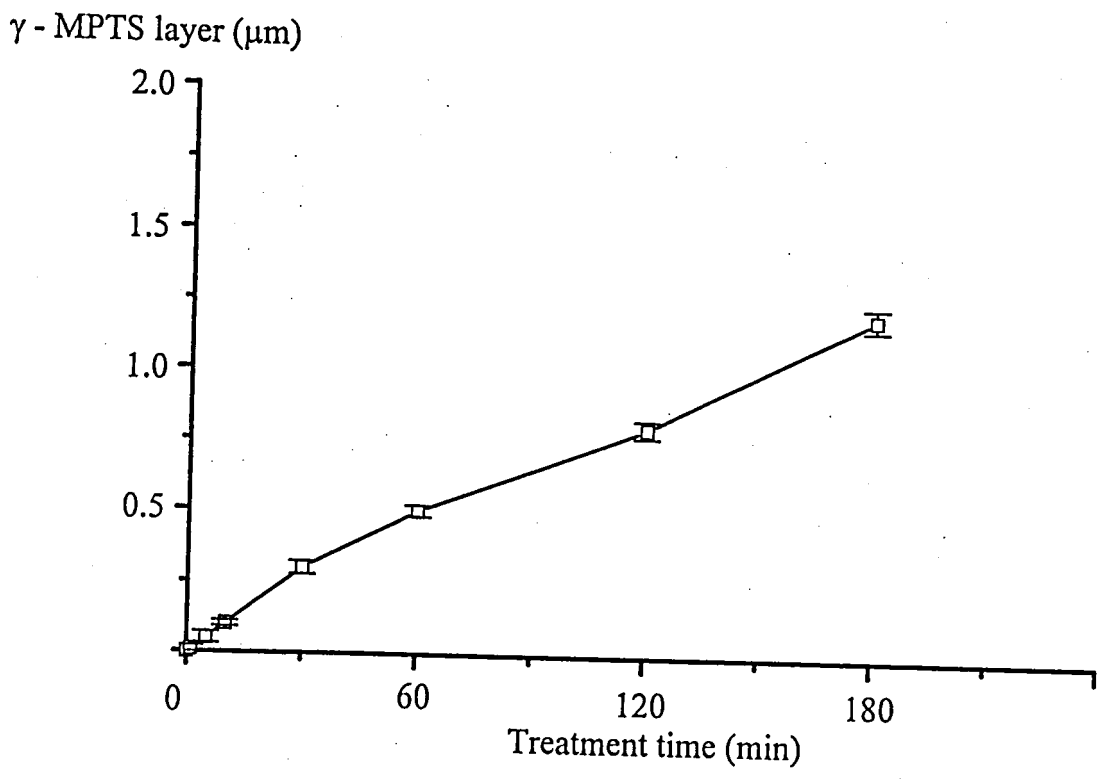


図7 γ -MPTS 層の厚さと処理時間との関係

表1 SiO₂と γ -MPTS層の弾性率

(GPa)	
SiO ₂	γ -MPTS層
35.3±0.7	25.0±2.6
Mean±S.D.	

第4節 考察

コンポジットレジンとは異種材料により構築される複合材料であり、その変形および破壊現象はフィラー、マトリックス等の各相の構造および物性に強く影響される。このような複合材料が負荷を受けると、弾性率が大きく異なる部位に歪みが生じる。また、構造上欠陥がある場合、その部位からクラックが進展し破壊することが予想される。このことからコンポジットレジンの物性向上のためには、1) マトリックスの物性向上、2) フィラー、マトリックス等がより近い弾性率になるような材料の選択、3) フィラー、マトリックス等の各相の結合強化、4) 構造欠陥のない材料の作製等、多くの点が考えられる。特にコンポジットレジンの破壊がフィラーとマトリックスとの界面あるいは構造欠陥等を起点として生じる場合があることを考え併せると、フィラーおよびマトリックスの理想的な結合の獲得はコンポジットレジンの材質改善において必要不可欠であると考えられる。現在、同界面の結合向上のためにはフィラーのシランカップリング処理が行われているが、シランカップリング剤の SiO_2 配向側の官能基が1つの場合には、 SiO_2 表面に化学吸着したシラン処理剤分子上に水素結合ならびにファンデルワールス力等によって別の分子が物理吸着して多分子層を形成するのに対して、 SiO_2 配向側の官能基が複数ある場合には、 SiO_2 表面に化学吸着したシラン処理剤分子に別の分子が容易に縮合ならびに水素結合し、3次元的に架橋した多分子層を形成すると考えられている²²⁻²⁶⁾。歯科で一般に用いられているシランカップリング剤 γ -MPTS は SiO_2 配向側の官能基を3つ有しており、後者のような多分子層を形成すると報告されている²²⁻²⁸⁾。この吸着層のうちの物理的吸着層がマトリックスレジンとの接着強さに大きな

影響を与えることが報告されているが²⁵⁻²⁸⁾、シランカップリング層の厚さおよび弾性率については解明に直接有効な手段がなかったことから検討されていなかった。今回、超微小硬度試験により SiO₂上に構築された γ -MPTS 層を測定した結果、SiO₂と γ -MPTS 層の弾性率が異なることから、荷重/変位曲線に変曲点が生じ、これにより γ -MPTS 層の厚さおよび弾性率の算出が可能となった。今回用いた処理法では 110℃での処理時間の増加とともに γ -MPTS 層の厚さも増加した。これは、 γ -MPTS のフィラー配向側、すなわち、Si 原子の周囲に存在する 3つの官能基がすべて SiO₂表面の Si-OH 基と反応しているのではなく、 γ -MPTS のフィラー配向側の官能基が相互反応し、層を構築したものと考えられる。現在、コンポジットレジンに用いられているマトリックスメタクリレート系等の高分子であり、両者に比べて弾性率は非常に小さいと考えられる。 γ -MPTS はレジン配向側としてメタクリロイル基を有しているにもかかわらず、今回の測定結果では γ -MPTS 層の弾性率がマトリックスメタクリレート系より SiO₂に近似していた。これは、シランカップリング剤と SiO₂表面とが強固に結合しているためと思われる。このことから、異種材料により構築されるコンポジットレジンの物性向上のためには、各相のより強固な結合の獲得が望まれる。

以上の結果より、今回用いた方法は γ -MPTS によるシランカップリング処理法を確立するための基礎的知見の集積を可能とすることが判明し、新たなシランカップリング剤の開発評価をしていく上で有用であると考えられる。

第 VI 章 総括

歯科用コンポジットレジンに負荷を受けるとフィラーとマトリックスの変形挙動の相違等からフィラー周囲に歪みが生じ破壊に至ることが報告されている²⁰⁻²¹⁾。そこで、フィラーとマトリックスのより強固な結合を得る目的から、フィラーとマトリックスの両者を結合するシランカップリング剤の化学的結合状態およびシランカップリング層の機械的性質を検討し、以下の結果を得た。

(1) XPS でフィラー表面を測定すると汚染物質が付着していることが明らかとなった。この汚染は従来のフィラー表面洗浄法では除去できていなかったため、各種洗浄法を試みた結果、5%ペルオキソ二硫酸ナトリウム水溶液中にて 15 分間加熱処理後、アセトン中にて 30 分間超音波洗浄を行った方法が最も効果的に汚染を除去できた。この汚染除去効果はフィラーとシランカップリング剤、さらにはマトリックスとの接合面積の増加につながると考えられる。

(2) 前述の処理後の SiO_2 表面の硬さを測定した結果、処理前と比べて有意差は認められなかった。このことから、この表面洗浄法は無機フィラーの表面を劣化させないことが示唆された。

(3) F をラベル化元素として有するシランカップリング剤 TTDCS を用い、Si および SiO_2 とシランカップリング剤との化学的な結合状態について検討したところ、Si には無反応であったが SiO_2 には化学的に反応していた。また、 γ -MPTS についても TTDCS と同様の結果を得た。これにより、シランカップリング剤の SiO_2 配向側の官能基は Si-OH 基と化学的に結合し、Si-H 基とは結合しないことが示唆された。さらに、シランカップリング剤は室温および低濃度の条件下においても易反応性であることが明らかとなった。

(4) γ -MPTS 層の機械的性質を検討した結果、処理時間とともに γ -MPTS 層の厚さは増加し、その層の弾性率は $25.0 \pm 2.6 \text{ GPa}$ でありマトリックスの弾性率よりも SiO_2 の弾性率に近似していることが明らかとなった。そこで今回用いた方法は、 γ -MPTS によるシランカップリング処理法の確立ならびに新しいシランカップリング剤開発のための評価法としても有用であると考えられる。

以上のことから、フィラー周囲より起こる破壊を防ぐための効果的なフィラー前処理法およびシラン処理法の確立が可能となり、さらにはフィラー表面処理剤としての γ -MPTS 層の弾性率を明らかにできたことなど、ノンポジトレジンの変形挙動等の力学的特性を解析する上で有益な知見を得られた。

文献

1. 津留宏道, 長澤 亨, 大川周二 : 光重合型歯冠用硬質レジンについて. 広
大歯誌 18, 412-413, 1986.
2. 中林宣男, 熱田 充, 安田 登, 鈴木司郎編 : 硬質レジンの世界—その基
礎・臨床・技工—QDT別冊. クインテッセンス出版, 東京, 11-269, 1989.
3. 横塚繁雄, 高橋英登, 巨理 薫, 五味治徳 : 3元系・ハイブリッド型歯冠用
硬質レジン「セシード」の物理的検討と臨床応用. 歯科技工 17, 729-740,
1989.
4. 熱田 充 : 材料学アトラス(6) クラウン・ブリッジ前装用コンポジットレ
ジン. QDT 16, 738-743, 1991.
5. 熱田 充, 安田 登, 遠山佳之, 小林國彦, 内田洋一, 安藤伸直, 村上利
満 : レジン前装冠は陶材焼付冠を越えるか. 補綴臨床 25, 636-682, 1992.
6. 新谷明善, 千葉栄一, 横塚繁雄 : 硬質レジン審美歯冠修復マテリアル・リサ
ーチ, 別冊. クインテッセンス出版, 東京, 99-130, 1994.
7. Staffnou, R.S., Hembree, J.H., Rivers, J.A. and Myers, M.L. : Abrasion
resistance of three types of esthetic veneering materials. *J.
Prosthet.Dent.* 53, 309-310, 1985.
8. 鈴木司郎, 芝 華彦, 安田 登, 藍 稔, 友田浩三, 中林宣男 : 新しい硬質
レジンの臨床への応用 第2報 耐摩耗性の検討. 補綴誌 30, 1419-1425,
1986.
9. 松浦智二, 右近晋一, 緒方稔泰, 本池直行, 三井 敏, 赤木幸一, 宮崎光治,
堀部 隆, 中原立博 : 光重合型歯冠用硬質レジンに関する研究 第二報
Dentacolor の理工学的検討. 補綴誌 31, 116-125, 1987.

10. Finger, W. and Thiemann, J. : Correlation between *in vitro* and wear of posterior restorative materials. *Dent. Mater.* 3, 280-286, 1987.
11. 川原光正, 吉田圭一, 熱田 充 : 歯冠用硬質レジンの耐歯ブラシ摩耗性について. *歯材器* 6, 788-794, 1987.
12. Berge, M. and Silness, J. : The pattern and severity of wear of resin facings in fixed prosthetic restorations *in vivo*. *Int. J. Prosthodont.* 5, 269-276, 1992.
13. Matsumura, H. and Leinfelder, K.F. : Localized three-body wear of six types of composite resin veneering materials. *J. Prosthet. Dent.* 70, 207-213, 1993.
14. Ruyter, I.E., Nilner, K. and Moller, B. : Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. *Dent. Mater.* 3, 246-251, 1987.
15. 上斗米 博 : 前装用硬質レジンの色調に関する研究. *補綴誌* 33, 193-207, 1989.
16. 堺 誠, 恩田眞司, 岩堀正俊, 山内六男 : 光重合型硬質レジンの重合および経時的な色調変化. *補綴誌* 33, 193-207, 1989.
17. Ruyter, L.E. and Oyssaed, H. : Conversion in different depth of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta. Odontol. Scand.* 40, 179-192, 1982.
18. 宮崎光治, 古本孝博, 堀部 隆, 松浦智二 : 光重合型硬質レジンの組成と物理的および化学的性質との関係. *補綴誌* 33, 510-516, 1989.
19. 平林 茂, 野本理恵, 原嶋郁朗, 平澤 忠 : 熱サイクルによる各種光重合

- 型コンポジットレジンの耐久性評価. 歯材器 9, 53-64, 1990.
20. 鈴木司朗 : 硬質レジンは咬合面に使えるか—各種歯冠用硬質レジンの耐摩耗性について—QDT 3, 471-479, 1988.
 21. John, R.C. and Jack, L.F. : Factors effecting dental composite wear *in vitro*. *J. Biomed. Mater. Res.* 38, 303-313, 1997.
 22. 谷岡泰弘, 西山典宏 : シリカフィラーの表面処理に関する研究. 歯材器 6, 737-746, 1987.
 23. 坂梨公彦, 西山典宏 : ガラス表面処理に関する研究. 歯材器 3, 284-294, 1984.
 24. 石田定勝, 西山典宏 : シリカフィラーの表面処理に関する研究. 歯材器 8, 601-607, 1989.
 25. 長嶋正博, 西山典宏 : シリカフィラーの表面処理に関する研究. 歯材器 11, 415-422, 1992.
 26. 西山典宏, 小松光一, 手島英貴, 根本君也, 堀江港三 : シラン処理剤に関する研究. 歯材器 12, 169-173, 1993.
 27. 西山典宏 : シリカ/メタクリレート界面でのシランカップリング剤の吸着に関する研究. 歯材器 5, 519-528, 1986.
 28. 宮崎紀代美 : 表面処理したシリカの粉粒体としての物性. 歯材器 12, 250-256, 1993.
 29. Ratanasathien, S., Wataha, J.C., Hanks, C.T. and Dennison, J.B. : Cytotoxic interactive effects of dentin bonding components on mouse fibroblasts. *J. Dent. Res.* 74, 1162-1167, 1995.
 30. Labella, R., Barden, M., Clarke, R.L., Davy, K.W. : THFMA in dental

- monomer systems. *Biomaterials*. 17, 431-436, 1996.
31. Sekiya, K., Okamoto, A., Fukushima, M., Iwaku, M. : *In vivo* wear pattern of experimental composite resins based on different resin monomers. *J. Dent. Mater.* 12, 145-158, 1993.
 32. Priyawan, R., Wakasa, K., Chowdhury, N.A. and Yamaki, M. : Improvement of bis-GMA based resins by urethane linkage : DTA and DSC thermal properties. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 6, 1-4, 1995.
 33. 林 毅 : 界面問題, 複合材料工学. 第2版, 日科技連, 東京, 139-191, 1971.
 34. 井上凱夫 : シランカップリング剤による接着, ポリマーと無機物質の相互作用について (第2回) ; 無機高分子研究会シンポジウム講演要旨集, 13-16, 1982.
 35. 石田初男 : 分子論的にみた複合材料界面. 高分子 30, 205-209, 1981.
 36. 中尾一宗 : 複合材料における界面構造と強化機構, 多相組織の制御と分子機能 (その2) 多相高分子材料の新たな展開. 高分子可能性講座講演要旨集, 13-18, 1983.
 37. 石田初男 : 複合材料界面の接着. 高分子 35, 348-351, 1986.
 38. 東芝シリコーン : シランカップリング剤. 東芝シリコーン技術情報 S-0002, 東京, 1986.
 39. 日本表面科学会編 : 表面科学の基礎と応用. 第1版, フジテクノシステム, 東京, 762-781, 1991.
 40. Seah, M.P. : The quantitative analysis of surface by XPS. *Surface Interface Anal.* 2, 222-239, 1980.

41. Susan, J.S. and Edward, W.M. : Grafting of PEO to polymer surfaces using electron beam irradiation. *J. Biomed. Mater. Res.* 40, 153-163, 1998.
42. Van der Heiden, A.P., Willems, G.M., Lindhhout, T., Pijpers, A.P. and Koole, L.H. : Adsorption of proteins onto poly (ether urethane) with a phosphorylcholine moiety and influence of preadsorbed phospholipid. *J. Biomed. Mater. Res.* 40, 195-203, 1998.
43. Lee, J.H., Ju, Y.M., Lee, W.K., Park, K.D. and Kim, Y.H. : Platelet adhesion onto segmented polyurethane surfaces modified by PEO- and sulfonated PEO-containing block copolymer additives. *J. Biomed. Mater. Res.* 40, 314-323, 1998.
44. Kilpadi, D.V., Raikar, G.N., Liu, J., Lemons, J.E., Vohra, Y., and Gregory, J.C. : Effect of surface treatment on unalloyed titanium implants ; Spectroscopic analyses. *J. Biomed. Mater. Res.* 40, 646-659, 1998.
45. Lhoest, J.B., Detrait, E., Van den Bosch de Aguilar, P. and Bertrand, P. : Fibronectin adsorption, conformation, and orientation on polystyrene substrates studied by radiolabeling, XPS, and ToF SIMS. *J. Biomed. Mater. Res.* 41, 95-103, 1998.
46. Christopher, R.J., Kristin, M.D., Erica, C., James, M.A. : Human monocyte/macrophage adhesion, macrophage motility, and IL-4-induced foreign body giant cell formation on silane-modified surfaces in vitro. *J. Biomed. Mater. Res.* 41, 171-184, 1998.

47. Midy, V., Rey, C., Bres, E. and Dard, M. : Basic fibroblast growth factor adsorption and release properties of calcium phosphate. *J. Biomed. Mater. Res.* 41, 405-411, 1998.
48. 吉沢武男 : 硬さ試験法とその応用. 第3版, 裳華房, 東京, 275-278, 1977.
49. 島津製作所 : ダイナミック超微小硬度計. 試験計測事業部, 京都, 5-12, 1998.
50. Wakasa, K., Yamaki, Y. and Matsui, A. : Calculation models for average stress and plastic deformation zone size of bonding area in dentine bonding systems. *Dent. Mater.* 14, 152-165, 1995.
51. Balooch, M., Magidi, W., Balazs, A., Lundkvist, A.S., Marshall, S.J., Marshall, G.W., Siekhaus, W.J. and Kinney, J.H. : Viscoelastic properties of demineralized human dentin measured in water with atomic force microscope (AFM)-based indentation. *J. Biomed. Mater. Res.* 40, 539-544, 1998.
52. Van Meerbeek, B., Willems, G., Celis, J.P., Braem, M., Lambrechts, P. and Vanherle, G. : Assessment by nano-indentation of the hardness and elasticity of the resin-dentin bonding area. *J. Dent. Res.* 72, 1434-1442, 1993.
53. Willems, G., Celis, J.P., Lambrechts, P., Braem, M., and Vanherle, G. : Hardness and Young's modulus determined by nanoindentation technique of filler particles of dental restorative materials compared with human enamel. *J. Biomed. Mater. Res.* 27, 747-755, 1993.
54. Kurth, D.G. and Bein, T. : Monomolecular layers and thin films of

- silane coupling agents by vapor-phase adsorption on oxidized aluminium. *J. Phys. Chem.* 96, 6707-6712, 1992.
55. Tesoro, G. and Wu, Y. : Silane coupling agents ; The role of the organofunctional group. *J. Adhesion Sci. Technol.* 5, 771-784, 1991.
56. Timothy, B.M., Hong, S.S., Kinam, P. : Grafting of PEO to glass, nitinol, and pyrolytic carbon surfaces by γ irradiation. *J. Biomed. Mater. Res.* 38, 289-302, 1997.
57. Beatty, M.W., Swartz, M.L., Moore, B.K., Phillips, R.W., Roberts, T.A. : Effect of microfiller fraction and silane treatment on resin composite properties. *J. Biomed. Mater. Res.* 40, 12-23, 1998.
58. Dupraz, A.M.P., Wijn, J.R.d., Meer, S.A.T.v.d., and Groot, K.d. : Characterization of silane-treated hydroxyapatite powders for use as filler in biodegradable composites. *J. Biomed. Mater. Res.* 30, 231-238, 1996.
59. Ishida, H. : A review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive joints. *Polymer. Composites* 5, 101-123, 1984.
60. Nishiyama, N., Shick, R. and Ishida, H. : Adsorption behavior of a silane coupling agent on colloidal silica studied by gel permeation chromatography. *J. Colloid Interface Sci.* 143, 146-156, 1991.
61. Nishiyama, N., Katsuki, H., Horie, K. and Asakura, T. : Adsorbed behavior of spin-labeled silane coupling agent on colloidal silica

surface studied by electron spin resonance. *J. Biomed. Mater. Res.* 21,
1029-1038, 1987.