

接着理論の新しい展開

—smear layer の解析—

若 狭 邦 男

New Development of Adhesion Theory

—Analysis of smear layer—

Kunio Wakasa

(平成16年3月1日受付)

緒 言

歯科領域における象牙質接着強さを評価する方法として通常行われている方法では、shear (せん断) 及び tensile (引張) 試験がある¹⁾。前者の方法は接着部位を含む試験片の簡便な評価法として使用される^{2,3)}。さらに、新しい試験方法として micro-tensile bond 試験も提唱されている⁴⁻¹⁵⁾。著者は接着理論の新たな展開のために、象牙質及びその諸性質を評価する計算モデルを創案し、接着界面はレジン/象牙質界面として interface I, II, III の三つの interface を考えることとした⁴⁾。その上で、界面IIの界面強さは象牙質接着界面の接着強さに相当すると定義した⁴⁻⁹⁾。

界面モデルは resin composite/adhesive resin layer 界面 (以下、界面IIIとする)、adhesive resin layer/hybrid layer 界面 (界面II)、hybrid layer/dentine 界面 (界面I) の三つの界面である。通常行われている試験方法では、shear (せん断) 試験と tensile (引張) 試験が提案されているので¹⁾、測定値は「見かけ」の強さであり、micro-tensile bond 試験 (接着面積を限定した試験方法である) は「真」の値とされる。そこで、Wakasa の報告では⁴⁾、象牙質試験片の接着部の形状に

注目して、I-section model と non I-section model の二つに分類された。前者の方法では接着面積 = $1.0 \times 1.0 \text{ mm}^2$ での接着強さは 60 MPa (平均値)^{10,11)} や 20 MPa (歯頸部接着)¹²⁾ の報告がある) である。後者の non I-section model による方法 (beam 法)¹³⁾ によれば、20 MPa 以上であった。本研究では、すでに報告した通常の試験方法の中で smear layer が「見かけ」の強さの大きさに与える影響を調べるために、shear 試験によって象牙質接着試験を評価した。その計算モデルを創案するために、著者らが健全象牙質に対する接着強さを求める方法としての micro-tensile bond 試験による強さの評価方法を従来の試験方法に対して応用する。既報¹⁾と同様に、Mori et al の方法を応用して^{16,17)}、

1) 従来の方法によって接着強さではなくて、測定される破壊時の加重から計算する

2) micro-tensile bond 試験方式で求めた計算モデルを応用する

という二つの考えに基づいて行うものとする。従って、smear layer が「見かけ」の応力値を求める計算モデルを提唱することができる。

材料および方法

1. 試験片としての象牙質

既報^{1,5-15)} (通常行なわれている試験と micro-tensile bond 試験) では、Sano et al の報告と同様に対照とする象牙質は bovine dentine である^{10,11)}。本研究では shear 試験を用いて、「真」の接着強さではなく、「見かけ」の強さを評価することとした。

広島大学大学院医歯薬学総合研究科創生医科学専攻 (歯科理工学) (主任: 岡崎正之教授) 本論文の要旨の一部は平成8年度秋期第28回 (平成8年9月) 及び平成15年度春期第41回日本歯科理工学会学術講演会 (平成15年4月) において発表した。なお、本稿は著者による『接着理論』(全15章構成) に所収される予定である章のひとつであることを注記する。

2. shear 試験方法

中林¹⁸⁾, Pashley et al¹⁹⁾ や Vargas et al²⁰⁾ の研究を参考にして, 理論的に計算するための, コンポジットレジン (resin composite), 接着レジン (adhesive resin), 樹脂含浸層 (hybrid layer) を構成する模式図を図1に示した¹⁾。接着試験片の直径の大きさに局所的に脱灰することにより hybrid layer を形成した時の状態を示す。

micro-tensile bond 試験の場合^{1,4-9)}, レジン/象牙質界面 (interface I, II, III) を仮定しているのので, これらの表示を従来の方法である shear 試験片に用いることにした。

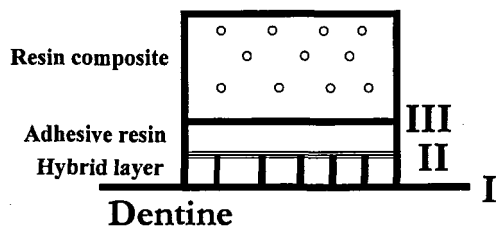


図1 接着試験片の直径の大きさに局所的に脱灰後, 試験片として作成した時の模式図である。このモデルは著者らが広島大学歯学雑誌 (35巻2号, 2003年) において示している。

3. 試験片モデル

(1) shear 試験片モデル

図2は shear 試験モデルの座標を(a) smear layer が完全に除去されている場合, (b) smear layer が存在する場合について示したものである。座標軸は x 軸 - z 軸系とした。本研究では象牙質の上に bonding area (接着領域として定義する) とする領域を考えるので, hybrid layer を smear layer に置きかえることによって, bonding area を構成する「composite」を想定する

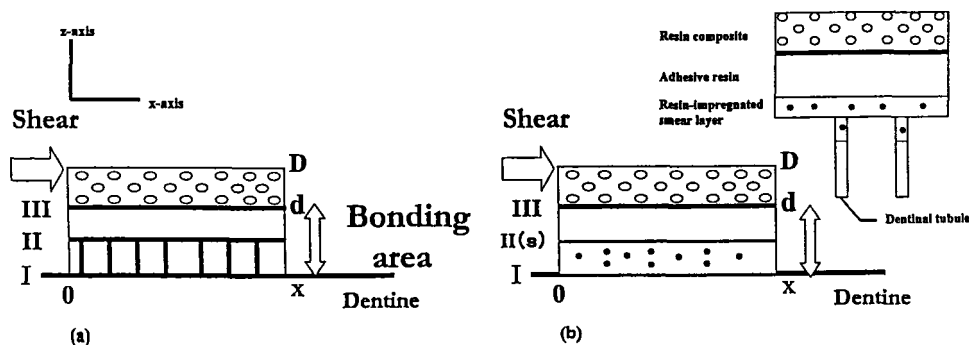


図2 shear 試験モデルの座標を (a) smear layer が完全に除去されている場合, (b) smear layer が存在する場合について示したものである。詳細は本文を参照のこと。

ものとする。従って, 外からの力が接着試験片にかかる場合には応力と象牙質の性質, 接着試験片にかかる応力 (計算できる応力は平均応力である) を Eshelby's inclusion 問題 (一般には, matrix のなかに弾性率が異なる inclusion が存在している場合, すなわち「composite」を仮定している) を応用することができる¹⁴⁻¹⁷⁾。

(2) 計算モデル

shear 試験と同様な試験片における座標を用いて, 応力とひずみの関係を求める計算モデルから smear layer の影響を明らかにする式は 応力・ひずみ曲線の関係を表わすことになる¹⁾。その計算式を次節で詳細に述べた。

結果および考察

1. 応力・ひずみ曲線について

図3 (応力とひずみの関係) は shear 試験の結果である。界面破壊 (adhesive failure) は降伏現象のまま破壊する場合であり, 凝集破壊 (cohesive failure) は降伏後の応力とひずみの増加を伴っているのので, その応力・ひずみ曲線を見るとそれらの現象を区別することができる。弾性領域では yielding (降伏現象; その時の値が降伏応力に相当する) が生じて, fracture に至る場合, 低い値では adhesive failure であり, それよりも高い値では cohesive failure である^{1,4)}。これらの結果を参考にして, 図に示した曲線を見ると, τ_0 (降伏せん断応力) に達したあと, smear layer を含む場合には応力の増加とともに破壊に至る凝集破壊を伴うものである。また, τ_0^m (降伏せん断応力) のところでレジン・マトリックス自体は応力一定のまま破壊に至った。従って, 強さの大きさと「見かけ」の強さについて, 既報に従い, micro-tensile 試験と従来の shear 試験での強さの評価から検討する。例えば, 前者による健全象牙質の降伏応力は約 100 MPa であり, その値

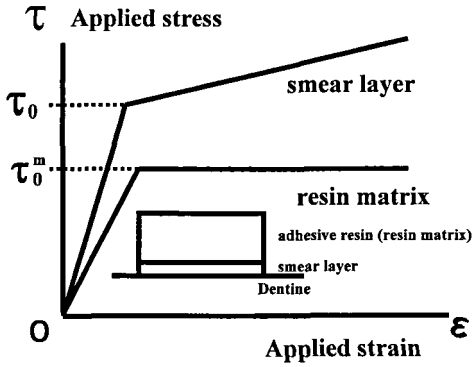


図3 shear 試験による応力とひずみの関係を示したものである。yielding (降伏現象) が生じて fracture に至るので、smear layer を含む場合には応力が増加するが、resin matrix のみでは応力が一定となった。

に達した後、破壊に至った¹⁹⁾。他方、接着試験を従来の shear 試験によって行くと、その強さの大きさは2~20 MPaであった。これらのことから、接着過程で導入される欠陥や内部の欠陥は「見かけ」の強さを与えることになる^{1,5-7)}。

以上に基づいて、従来の方法による結果と文献での報告を参考にし、次のことが判明した。smear layer 含有試験片の shear 試験により求められた値は接着領域 (bonding area) を含む試験片の「見かけ」の強さであり、界面上の欠陥ではなくて、smear layer 及び smear layer を含む試験片の内部欠陥に依存することから、材料自体の「見かけ」の強さであることが判明した。従って、smear layer 含有試験片の「見かけ」の強さを計算することが可能であると思われる。

2. smear layer を含む試験片における応力変化の計算 (計算モデル)

(1) shear 試験による計算モデル (図3参照)

本研究では、smear layer を含む場合を想定するので、図2(b)の試験片モデルを応用する。すなわち、bonding area に相当する部分を「composite」としての変形挙動として求めるので、Wakasa が導入した式を応用して⁴⁾、次のように算出する。

① smear layer と adhesive resin からなる領域を考える (図3)。そこで、smear layer の厚さを d とし、 D は試験片の厚さ (高さ=6 mm) に相当する。以下の式では、剛性率を μ 、弾性率を E と表わすこととして、それぞれ、smear layer の場合には、添字として s を付けることにした

② 応力方向を3軸方向 (z 軸方向)、それに垂直な方向を1軸 (x 軸)、厚さ方向を2軸 (y 軸) と想

定する。 x 軸方向では試験片の長さは L とする

③ 塑性変形による応力を平均値として求めることとして、それを $\langle \sigma \rangle$ として求めた

従って、Wakasa が表わした式^{4,24)} 及び Eshelby の考え方をういた若狭^{14,15)} や Mori et al の方法^{16,17)} を応用して、次のような式が与えられた。

$$\langle \sigma_s \rangle = \sigma_A^0 \{1 + (B-1) (\tanh(B_S L) / B_S L)\} \quad (1)$$

が導びかれる。ここで、 σ_A^0 は $D = d$ の時の上の面にかかる応力値である。なお、shear 試験での応力は象牙質表面に平行に働いていると仮定した。

$$B_S = \left\{ 2^{1/2} / (Dd)^{1/2} \right\} \cdot (\mu / E_S)^{1/2} [1 / \ln(D/d)]^{1/2} \quad (2)$$

である。ここで、

$$B = \sigma_0 / E_S \varepsilon$$

として与えられた。 σ_0 はその時の降伏引張応力である。なお、 E_S は弾性率を表わし、 ε は塑性変形を示している。以上の式から

$$\frac{\langle \sigma_s \rangle}{\sigma_A^0} = \{1 + (B-1) (\tanh(B_S L) / B_S L)\} \quad (3)$$

を用いるならば、shear 試験によって外からの力が接着試験片 (smear layer 含有) にかかる時の平均応力を normalize された値として考えられた。

(2) smear layer の諸性質の影響

若狭¹⁾ や Wakasa が表わした式⁴⁾ 及び Eshelby の考え方をういた方法^{16,17)} を応用して、次のように、外からの力は、

$$\tau_A = \tau_0 + f \cdot \mu \cdot K \cdot \gamma_p \quad (4)$$

として導びかれる。ここで、 τ_0 は smear layer の dentine tips 自体の降伏応力値であり、 f はその dentine tips の volume fraction である。 $(\tau_A - \tau_0)$ を S と置きかえる。 γ_p は shear 試験でのひずみである。なお、 K の値は

$$K = (\mu / \mu^*) \{ (7-5\nu) / K' \}$$

として与えられる。ここで、 K' の値は

$$K' = 2(\mu^* / \mu) \{ (4-5\nu) + (7-5\nu) \}$$

と置き換えた値である。ここで、 μ^* 及び ν は smear layer の剛性及びポアソン比であり (ここから、 E^*/E の値が導入される)、 μ 及び ν は matrix (smear layer 以外の領域) の剛性及びポアソン比である。

3. shear 試験での理論計算結果

(1) shear 試験の応力変化

図4は shear 試験における、それぞれ、式(3)を用いて計算した値、すなわち $\langle \sigma_s \rangle / \sigma_A^0$ を示したものである。これらの値は shear strain = 0.01, $E_S = 10^3$ MPa において、interfacial stress = 10, 20, 50 MPa での応力値の比（ここでは応力変化とする）として求められた。その結果、以下のことが要約された。

- ① それぞれの interfacial strength に対して応力変化は smear layer の厚さ（1～10ミクロン）の増加とともに漸次に増加する
- ② smear layer の厚さが一定の場合、その応力変化は interfacial strength の増加とともに大きくなった

図5は shear 試験の場合、smear layer での dentine tips の体積量 (f) = 0.10, 0.25, 0.75 ごとに、smear

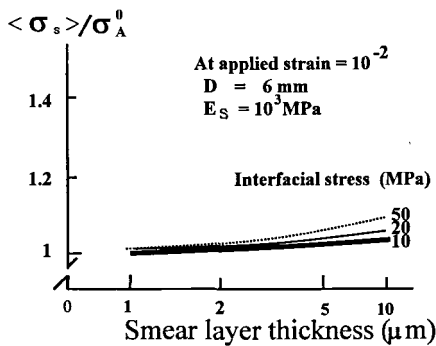


図4 shear strain=0.01での shear 試験における、interfacial stress=10, 20, 50 MPa での $\langle \sigma_s \rangle / \sigma_A^0$ を smear layer 厚さに対して示した。なお、 $E_S = 10^3$ MPa とする。

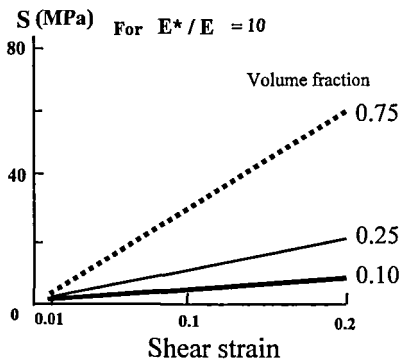


図5 shear 試験による smear layer での応力を smear layer での dentine tips の体積量 = 0.10, 0.25, 0.75 ごとに shear strain に対して計算したものである。 $E^* / E = 10$ とした。

layer 内の応力 S を式(4)を用いて shear strain に対して計算したものである。以下のように要約される。

- ① smear layer のひずみの増加とともにその応力は増加した
- ② 一定の f 値で見ると、smear layer 内の応力はその体積量の増加とともに大きくなった

従って、従来の shear 試験（図4, 5）では計算される平均応力は smear layer の厚さ、その内部の dentine tips 量や interfacial stress の大きさによって影響される。つまり、shear 試験によって測定された smear layer 含有試験片での「見かけ」の強さが bonding area を構成する smear layer の性質により影響されることが理論的に計算された。

4. 従来の方法で求めた smear layer の影響

著者らの研究では^{1,4-9)}、micro-tensile bond 試験では、「真」の象牙質接着強さが求められて、界面 II (adhesive resin layer/hybrid layer 界面) でのクラック形成に伴う界面破壊が生じて、その時の値が「真」の象牙質接着強さであることを求めた。さらに、象牙質の micro-tensile 試験方法では、dental tubule と外からの応力の関係から、dental tubule の方向と応力負荷方向が平行と垂直の場合、dental tubule が composite としての象牙質の強さに影響することがわかった⁶⁾。つまり、従来の方法 (shear 及び tensile 試験) と micro-tensile bond 試験を比較すると、前者では界面の強さが測定されなくて、後者の試験では界面の強さが求められる^{1,4-9)}。

図6は shear 試験における shear strain に対して $E^* / E = 1, 5, 10$ での smear layer 内の応力を式(4)を用いて、S (MPa) を計算したものである。unfilled resin の弾性率を 10^3 MPa, f を 0.75 と仮定すると、その結果、応力は直線的に増加することがわかった。

図7は shear 試験における smear layer の volume fraction に対して E^* / E (1, 5, 10) について、shear strain (0.10) で smear layer 内の応力を計算したものである。その結果、それぞれのひずみに対して応力は直線的に増加することがわかった。

それらの結果（図6, 7）を見ると、smear layer を含有する試験片の shear 試験を行うと、その時の応力は smear layer の弾性率やそのなかの dentine tips の体積量などに影響されることが判明した。その計算モデルは有用であることがわかる。micro-tensile 試験は象牙質の性質や dental tubule の方向と応力・ひずみの挙動が明らかにされる有用な方法である¹⁵⁾。他方、従来の shear 試験では「真」の接着強さの評価されないけれども、smear layer を含有する試験片の応力計算モ

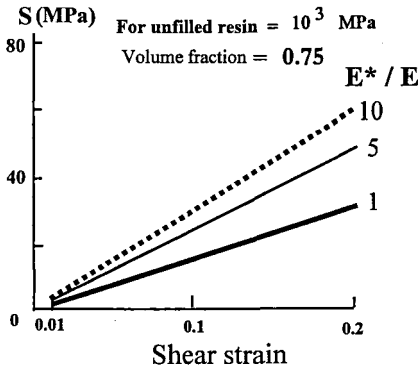


図6 shear 試験における shear strain に対して E^*/E (1, 5, 10) の値ごとに smear layer 内の応力を計算したものである。unfilled resin の弾性率は 10^3 MPa として、 f の値は 0.75 とした。

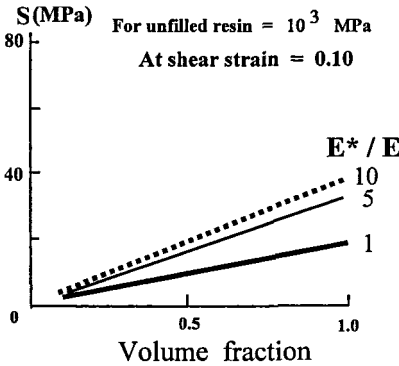


図7 shear 試験における smear layer の volume fraction に対して E^*/E (1, 5, 10) について、shear strain (0.10) での smear layer 内の応力を計算したものである。unfilled resin の弾性率は 10^3 MPa とした。

デルを創案することができた。

結 論

本研究の結果は以下のように簡潔に要約された。

(1) 従来の試験方法, shear 試験を用いて, 「真」の接着強さではなく, 「見かけ」の強さを評価できるので, 凝集破壊を生じる試験片による評価として, smear layer を含有する bonding area を含む領域での破壊挙動が求められた。すなわち, smear layer を含めた欠陥を内在する材料自体の「見かけ」の強さが計算されることが明らかになった。

(2) smear layer を含む試験片での平均応力 (破壊時の強さに相当する) が評価された。すなわち, smear layer の存在が表現できる layer を仮定することによって, その応力は volume fraction 及び interfacial stress

などに影響されることを理論的に明らかにした。

謝 辞

本研究では広島大学歯学部大学院 (当時) 最先端設備「バイオマテリアル複合解析システム」を使用したので, 感謝する。佐野英彦教授 (北海道大学大学院歯学研究科) には, その提唱された試験方法を参考にした共同研究であることを付記して, 感謝する。

文 献

- 1) 池田敦治, 若狭邦男: 接着理論の新しい展開—従来の場合, shear 及び tensile 試験—。広大歯誌 35, 177-183, 2003.
- 2) Cheng DSF, Bradley TG, Eliades T: Effect of a bonding agent on shear strength to contaminated enamel. *J Dent Res* 81, Abst. No. 0044, 2002.
- 3) Yamauti M, Senawongse P, Otsuki M, Tagami J, Carvalho RM: Effect of composite thickness and curing units on bond strength. *J Dent Res* 81, Abst. No. 0048, 2002.
- 4) Wakasa K: Calculation model of fracture stress during bond test. *J Dent Res* 75, Abst. No. 1764, 1996.
- 5) 若狭邦男, 吉田靖弘, 池田敦治, 山崎保彦, 福田竜一, 吉岡雅之, 野村雄二, 岡崎正之, 佐野英彦: 象牙質接着システム—脱灰象牙質, 特に collagen fibre 密度の解析 (micro-tensile bond test)—。歯材器 18 特別号34, 229, 1999.
- 6) 若狭邦男: 歯質接着性—脱灰象牙質の界面モデル (micro-tensile bond test 解析)。接着歯学 17, 324-325, 1999.
- 7) 若狭邦男: 歯質接着性—象牙質の諸性質と応力解析 (micro-tensile bond test モデル)。接着歯学 18, 308-309, 2000.
- 8) Wakasa K, Shintani H, Matsui A, Yamaki M: Calculation model of fracture stress during bond test. *J Dent Res* 75, Abst. No. 1764, 1996.
- 9) Wakasa K, Yoshida Y, Ciucchi B, Sano H, Pashley DH: Calculation of stress zone during crack propagation. *J Dent Res* 76, Abst. No. 1946, 1997.
- 10) Sano H, Shono T, Sonoda H, Takatsu T, Ciucchi B, Carvalho RM, Pashley DH: Relation between surface area for adhesion and tensile bond strength—Evaluation of a micro-tensile bond test. *Dent Mater* 10, 236-240, 1994.
- 11) Sano H, Ciucchi B, Matthews WG, Pashley DH: Tensile properties of mineralized and demineralized human and bovine dentin. *J Dent Res* 73, 1205-1211, 1994.
- 12) Yoshiyama M, Sano H, Ebisu S, Tagami J, Ciucchi B, Carvalho RM, Johnson MH, Pashley DH:

- Regional strengths of bonding agents to cervical sclerotic root dentin. *J Dent Res* **75**, 1404–1413, 1996.
- 13) Shono Y, Yano J, Ogawa T, Bori K, Kawano N, Terashita M: Regional microtensile bond strengths of newly developed dentin bonding system made to superficial versus root dentin. *Proceedings of ICCE 7*, 803–804, 2000.
- 14) 若狭邦男, 佐野英彦: 歯質接着性—象牙質の諸性質と応力解析 (micro-tensile bond test モデル) その1. 健全象牙質の弾性変形. *接着歯学* **19**, 94–101, 2001.
- 15) 池田敦治, 若狭邦男: 健全および脱灰象牙質の変形挙動—micro-tensile test による解析—. *広大歯誌* **34**, 141–146, 2002.
- 16) Tanaka K, Mori T: The hardening of crystals by non-deforming particles and fibres. *Acta Metallurgica* **18**, 931–941, 1970.
- 17) Mori T, Tanaka K: Average Stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica* **21**, 571–574, 1973.
- 18) 中林宣男: 接着界面の象牙質側に生成した樹脂含浸象牙質について. *歯材器* **1**, 78–81, 1982.
- 19) Pashley DH, Sano H, Ciucchi B, Yoshiyama M, Carvalho RM: Adhesion testing of dentin bonding agents. *Dent Mater* **11**, 117–125, 1995.
- 20) Vargas MA, Armstrong SR, Campbell J, Laffoon JE, Van Meerbeek B: Resin-dentin interfacial morphology of a total-etch 3-step adhesive after 4-year water storage. *J Dent Res* **81**, Abst. No. 0188, 2002.
- 21) Wakasa K, Yoshida Y, Nakayama Y, Nakatsuka A, Yamaki M: Stress analysis after yielding at the resin composite/dentine interface. *Computer methods in biomechanics & Biomedical engineering-2*, (ICBN: 90-5699-206-6), Gordon & Breach Publishers, UK, pp 673–680, 1998.