

象牙質接着界面の力学的モデル解析

池 田 敦 治

A Dynamic Model Analysis of Dentine Adhesive Interface

Atsuharu Ikeda

(平成17年2月2日受付)

緒 言

近年の接着歯学の進歩発展は目を見張るものがあり、歯科医療にとって接着技法は重要な役割を演じている。特に、マイルドな歯科修復が期待される象牙質では、接着システムの改良は意義深い。そのためには、接着性評価に当たり正確な試験方法の確立や接着に関与する因子を詳細に解析することが必要である。ところが、従来から行われているマクロの一般的接着試験では、数多くの力学的因子が関与するため、正確に象牙質接着性が評価されていないのが現状である。接着領域における象牙質接着強さを評価する方法には従来の試験方法である shear 試験及び tensile 試験があり、この従来の試験方法で得られる破壊強さの値は一般に予想されているよりもかなり低い値を示すことが知られている¹⁻⁸⁾。このように、従来の試験方法で実測される値は「見かけ」の値であって、「真」の接着強さではないのではないかと疑問が浮上してきた^{9, 13-19)}。すなわち、従来の方法では接着部位を含む試験片自体の強さを測定することになり、「見かけ」の強さとしての接着強さしか評価されていないことがある^{1, 16-18)}。そこで、より「真」の値に近い破壊強さの値を呈する micro-tensile bond 試験方法がよく用いられるようになってきた^{9, 12, 19, 20)}。ただ、この試験方法における破壊強さの大きさと外部からの力がかかる部位に焦点をあてると、象牙質接着性を評価する試験方法に関する新たな以下のような疑問点が指摘されるようになってきた。すなわち、(1)試験時に象牙質接着試験片にかか

る力は、歯科用材料 (resin composite, adhesive resin) や歯科接着技法によって形成された hybrid layer (樹脂含浸層) のどの部位にかかるのか、(2)象牙質接着試験片を構成する部位の材質の違いが区別されていないのではないかと、といった疑問である。

従って、これらの疑問点を解決するために、象牙質接着試験片の材質ごとの構成要素に注目し、従来の shear 試験及びより微小な接着領域における試験精度の高いと考えられている新定義 micro-tensile bond 試験を導入した。そのために、象牙質接着界面モデルを立て、象牙質接着試験片は4つの layer (層) から構成され、3つの interface (界面)、すなわち、dentine/hybrid layer interface (界面Ⅰ)、hybrid layer/adhesive resin layer interface (界面Ⅱ)、adhesive resin layer/resin composite interface (界面Ⅲ) を呈すると考えた。ここで、micro-tensile bond 試験 (bonded area = 1.0 × 1.0 mm²) では、平均接着強さは 60 MPa⁵⁾ (冠冠部) や 20 MPa (歯頸部接着)⁷⁾ であることが実測されているので、これらの値が接着された象牙質の接着界面としてレジジン/象牙質界面 (界面Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ) のうちの、どの界面の強さか、あるいはどの layer の凝集破壊強さであるのか否かが検討でき、それらの値を正確に実測することが可能となり、歯科用接着材を臨床的に正しく使用するためにもきわめて意義深いことと思われる。さらに、界面強さと考えている界面Ⅱは adhesive resin layer と hybrid layer 界面で構成されており、その layer のひとつである hybrid layer の内部の変形についても検討することが可能となる。

そのために、本研究では、実験に加えて理論的考察が必要となり、象牙質接着界面における力学的解析を行い、歯科用接着材の新たな接着評価方法を力学的モデル解析により検討することにした。

広島大学大学院医歯薬学総合研究科創生医科学専攻・探索医科学講座 (生体材料学) (指導: 岡崎正之教授) 本論文の要旨の一部は第36回広島大学歯学会総会 (広島, 平成15年6月) 及び第37回広島大学歯学会総会 (広島, 平成16年6月) において発表した。

材料及び方法

実験1：micro-tensile 試験方法の確立

1. 材 料

Sano et al^{16,17)}と同様の方法で成熟 bovine dentine (coronal) 試料を用いることにした。試験片としては、この1個の bovine dentine 試料から micro-tensile 試験に用いる長方形板を5~6個切り出して用いている (n=10)。

2. 方 法

健全象牙質及び脱灰象牙質の試験片は次のように作製した。健全象牙質試験片は低速ダイヤモンドブレード (BUEHLER LTD, USA) を用いて厚さ1 mmの長方形板 (1×2×10 mm) を切り出し、中央部側面から半円形の切込みを入れて作製した (図1)。他方、脱灰象牙質試験片の場合、このようにして得た象牙質試験片をネールコートして硬化後、試験片中央部のみコーティングを除去して、4日間、EDTA 溶液中に浸漬して作製した。これらの試験片は引張試験まですべて生理食塩水中に保管した。試験は小型卓上試験機 (EZ Test 島津製作所) を用い、クロスヘッドスピード 1 mm/min にて行った。

Micro-tensile test

- Thickness = 1 mm
- Dimension

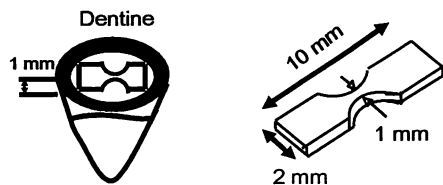


図1 micro-tensile 試験片作製方法とそのサイズ

実験2：従来の shear 試験及び新定義 micro-tensile bond 試験による接着強さの評価

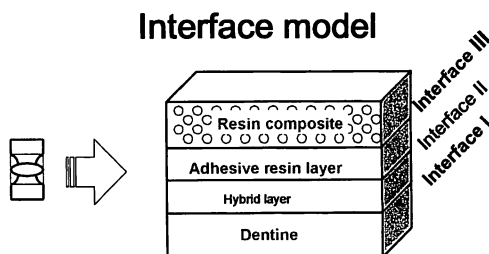
1. 材 料

用いた象牙質の試験材料は実験1と同様で、対照とする象牙質は bovine dentine とした (n=10)。これを従来の shear 試験と新定義 micro-tensile bond 試験のための象牙質接着試験片に供した。接着材料としては、それぞれ市販の5種類の接着材システム、すなわち、UDMA系光重合方式の Imperva Bond (Shofu Inc, C1 と略記)、bis-GMA系 Scotchbond MP (3M, C2 と略記)、bis-GMA系 Light Bond (Tokuyama Soda Co, C3 と略記)、bis-GMA系 Clearfil Liner Bond II (Kuraray, C4 と略記)、化学重合方式の Superbond D-Liner (Sunmedi-

cal, CC と略記) を用いた。さらに、本研究では、試作 adhesive resin として、bis-GMA系 (60 wt% bis-GMA/40 wt% TEGDAMA) 及び UDMA系 adhesive resin (60 wt% UDMA/40 wt% TEGDAMA) を用い、ベースレジンとした。なお、この2種類のベースレジンには重合開始剤、0.5 wt% CQ (カンファーキノン, Tokyo Kasei Co)/0.5 wt% DMAEMA (重合促進剤, Tokyo Kasei Co) を添加して、光重合ベースレジンとした。

2. 方 法

すでに報告されている試験方法 (Wakasa^{9,13)}, Sano et al¹⁶⁾, Nakabayashi²⁾ や Pashley et al^{5,6)} を参考に、界面及び layer を定義した象牙質接着界面モデルである新定義 micro-tensile bond 試験モデル (図2) と、従



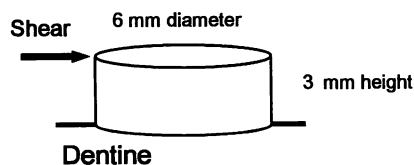
Hybrid layer

: demineralized dentine and adhesive resin

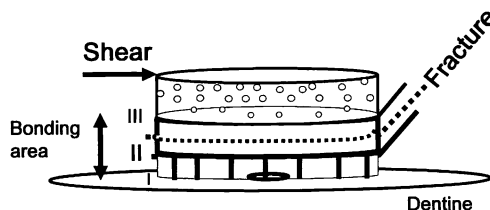
図2 新定義 micro-tensile bond 試験の試験片モデル

Conventional test (shear)

- Etching ⇒ Priming ⇒ Bonding



(a)



(b)

図3 従来の shear 試験方法

(a) 試験片, (b) その試験片モデル

来の shear 試験に相当するモデル (図 3) を検討した。

図 3 には従来の shear 試験 (a) 及び試験片を構成する層と破壊部分 (b) を示した。接着部の位置・大きさは規定されておらず、その接着面積は約 30 mm^2 である。従来の shear 試験の場合の円柱状試験片は牛歯象牙質を露出させ、耐水研磨紙 #600 まで行い、超音波洗浄し、メーカーの指示通り表面処理を行った後、象牙質接着面上にマスキングテープを貼り、内径 6 mm、厚さ 3 mm のテフロン製モールドに composite resin を填入し、光照射器 Day-light Lamp (Shofu Inc) を用いて 60 秒照射し重合を行った。試験はオートグラフ (DCS 島津製作所) を用い、クロスヘッドスピード 0.5 mm/min にて行った ($n=10$)。

図 4 には bonded area (1 mm^2) を持つ U 字型マクロ試験片である新定義 micro-tensile bond 試験片と、その作製方法を示す。試験片は牛歯冠部を低速ダイヤモンドブレードで切断後、耐水研磨紙 #600 まで行いエッチング、プライマー処理して試作 adhesive resin を塗布後、composite resin を菌冠状に築成、光照射にて重合を行った。また、被着面に対し垂直方向に試験片を切り出し接着界面に沿って半円形に切り込みを入れて、できるだけ外からの力が接着試験片の中央部分にかかるように U 字型の部位を持つ試験片を実験 1 と同じサイズで作製した。試験は実験 1 と同様に行った。

Micro-tensile bond test

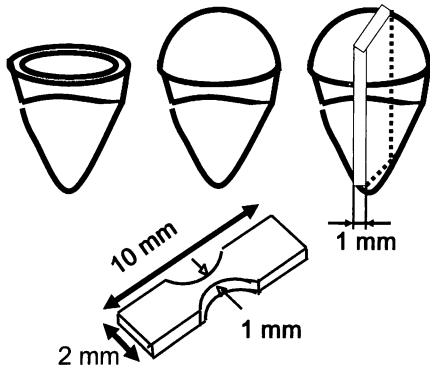


図 4 新定義 micro-tensile bond 試験片とその作製方法

実験 3 : hybrid layer の力学的性質の検討

1. 材 料

実験 1 及び 2 と同様に、用いた象牙質は bovine dentine である。実験 2 では、評価する象牙質接着強さを界面 II としているため、ここでは、実験 2 と同様な組成をもつ 2 種類の試作 adhesive resin (bis-GMA 系及び UDMA 系) を使用した。

2. 方 法

(1) nano-indentation 試験による弾性率の推算

実験 2 で実測したように、象牙質露出全面を脱灰後、試験片として作成した場合には、外からのかかる力は界面 II を想定しているため、界面 II を構成する adhesive resin layer 及び hybrid layer を対照材料とした。

図 5 は nano-indentation 試験で作用する力を試験片サンプルにかけたときの模式図を示したものである。外からの力が試験片にかかる場合の load/deflection 曲線を求めて、侵入深さ (indentation depth)、硬さ (indentation hardness) や弾性率を求めることにした。

Nano-indentation technique

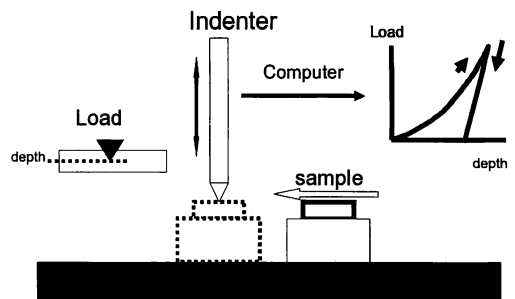
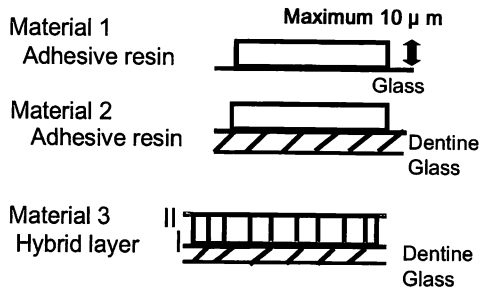


図 5 nano-indentation 試験方法 (模式図)

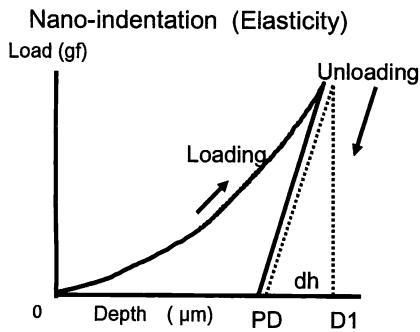
図 6 (a) は試験サンプルを示したものである。試験サンプルとして、Material 1 (ガラス板に adhesive resin を塗布する)、Material 2 (ガラス板の上に dentine を固定して adhesive resin を塗布する)、Material 3 (ガラス板の上に dentine を固定して脱灰後、HEMA によりプライマー処理して、adhesive resin を塗布する) において実験 2 と同じ条件で adhesive resin を光重合した。なお、Material 2 と 3 では dentine を耐水研磨紙 #600 まで行い超音波洗浄後、乾燥して行った。試験は超微小硬度計 (DUH-201 島津製作所) を用いて三角圧子で負荷速度 1 [7.2 (gf/sec)]、試験荷重 1.0 gf、保持時間 1 (sec) の条件で行った。図 6 (b) はこの時得られる load/deflection 曲線の例を示したものである。

(2) nano-indentation 試験による塑性変形量の推算

図 7 は 2 種類の adhesive resin を resin matrix とする hybrid layer の塑性変形を正確に実測するための nano-indentation 試験の模式図を示している。あらかじめ、予備実験として、hybrid layer の塑性変形が実測されるかどうか調べるために、case 1 (負荷加重を 1.0 gf とする) と case 2 (負荷加重を 1.5 ~ 20 gf とする) に区別して検討したところ、case 2 では塑性変形のみを示す case 1 と比べて、塑性変形の後、hybrid layer 自



(a)



(b)

図6 nano-indentation 試験
(a) 3種類の試験片, (b) load/deflection 曲線

Plastic deformation

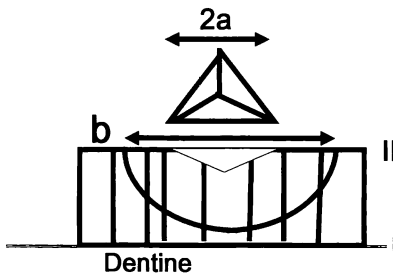


図7 hybrid layer の塑性変形を計算するための模式図

体が破壊するため、弾性領域及び塑性領域での変形挙動が実測できなかった。そこで、本研究では、case 1での条件下で hybrid layer の塑性変形量について実測値を基に推算することにした。

結果及び考察

実験 1

1. 健全及び脱灰象牙質の応力解析

図8は micro-tensile 試験により得られた健全象牙質及び脱灰象牙質の応力・ひずみ曲線である。健全象牙質での応力は平均 79.7 (5.8) MPa まで増加して降

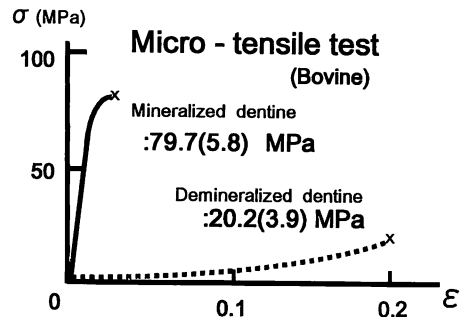


図8 micro-tensile 試験による健全象牙質及び脱灰象牙質の応力・ひずみ曲線

伏後、破壊に至る。この時のひずみは極めて小さく、0.025 (0.005) であった。この場合には、健全象牙質の構造として dentine matrix 及び dentinal tubule から構成されると想定されるので¹⁾、dentinal tubule の部分に対して elasticity (弾性率) をゼロとして仮定することができ、dentine matrix のみの変形が応力・ひずみ曲線に反映すると考えられる。このことはレジンマトリックスの中にフィラーがある場合のように、材料全体の変形はマトリックスとそのなかに弾性率が異なる部分 (phase) によって生じると考えられた。他方、脱灰象牙質の応力・ひずみ曲線を見ると、応力値は平均 20.2 (3.9) MPa まで増加し、破壊した (ひずみは 0.20 (0.01) である)。

2. 本研究での結果の検討

(1) 応力・ひずみ曲線について

象牙質接着試験片を用いた micro-tensile bond 試験では界面 II (adhesive resin layer/hybrid layer 界面) でのクラック形成に伴う界面破壊が測定されている^{9, 13, 23, 24)}。このことを考慮すると、健全象牙質の micro-tensile 試験評価では次のように考えられる。試験片中央部で破壊が生じているので、破壊に至るまでの応力の大きさは dentine matrix 自体の大きさに匹敵することがわかる。この得られた値について、dentinal tubule の存在とその応力方向を考えた場合、健全象牙質の変形挙動が与えられる。若狭らは、dentinal tubule の方向と外からの応力の関係を明らかにし²⁰⁾、dentinal tubule と外からの応力の負荷する角度が直角の場合にはそれらが平行の場合に比べて大きくなると報告している。他方、脱灰象牙質の応力・ひずみ関係を見ると、その応力変化は dentine matrix を脱灰した後に残る collagen fibres に相当する部位の塑性変形によって生じることを示唆している。

(2) 予想される接着強さについて

すでに報告したように⁸⁾、試験片内部では外からの引

張方向に対して最大せん断応力面に沿って鋸歯状に（ギザギザ状に）破壊が生じることを示している。すなわち、実測された値は凝集破壊強さであり、その値が基準の値になる。このことから、象牙質接着試験片を構成する個々の layer の値を見ると、resin composite と adhesive resin layer の破壊強さはおおよそ 100 MPa であるので^{16, 17, 24)}、健全象牙質や脱灰象牙質の平均破壊強さより大きい。従って、接着された象牙質の破壊強さを考慮に入れ、それらの layer から構成される象牙質接着試験片の強さを比較すると、実測される象牙質接着強さはおおよそ 20~100 MPa の範囲であり、本研究では接着強さの下限の基準値を 20 MPa 程度であると想定した。

実験 2

1. 従来の shear 試験の場合

(1) 応力・ひずみ曲線と破壊過程について

図9は従来の shear 試験による破壊強さとしての平均接着強さ（標準偏差値）を示す。その平均値は材料（C1, C2, C3, C4, CC）ごとに異なり、C3の2.7からCCの6.0 MPa までの範囲にあった。この値の意味を以下のように検討した。すなわち、従来の試験方法では円柱状試験片を用いているので、接着材・接着材層・被接着材層という層を考え、それらを歯科材料から見ると、resin composite, adhesive resin, hybrid layer から構成されている（図2, 3）。この場合には smear layer が完全に除去されているものを試験片に供している。なお、若狭¹¹⁾は、smear layer が存在する shear 試験片モデルを用いて破壊強さに及ぼす smear layer の影響を計算し、smear layer の厚さが大きいと得られる試験片の破壊強さは低下する、と報告している。

本研究では、象牙質の上に bonding area（本研究で

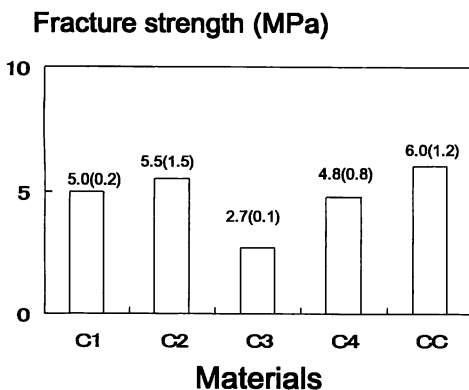


図9 従来の shear 試験による平均破壊強さ（標準偏差値）

はこの領域を接着領域として定義する）を考えているので、hybrid layer を含む bonding area を構成する「composite」が想定される。その場合には、bonding area はそれぞれの layer を含むので、新定義 micro-tensile bond 試験と同様に^{7, 9, 11, 13)}、従来の shear 試験にも適用するならば、図9で得られた値は接着強さではなく、layer の凝集破壊強さに相当すると考えてよい。

図10は従来の試験での応力・ひずみ曲線を示す。界面に microcracks が存在すると、従来の shear 試験では yielding（降伏現象；その時の値が降伏応力に相当する）に達して破壊に至るので、降伏引張応力に達したあと、応力一定のまま破壊すると考えられる。図3(b)（模式図）には、破壊が生じる部位として、凝集破壊（点線）と破壊が界面Iで生じる界面破壊を示している。そこで、図9の接着強さは従来の shear 試験や引張試験における破壊強さの値と比較すると、2~10 MPa（「見かけ」の値）であるので、象牙質あるいは「真」の接着強さよりも極めて小さいことがわかる。従来の引張試験をおこなった場合、接着過程で導入される欠陥や内部の欠陥のため、得られた破壊強さの値は「見かけ」の強さ^{9-15, 23)}であるので、hybrid layer の厚さが極めて薄い場合にも、得られる値は小さくなり、従って、「真」の値ではなくて、「見かけ」の値になることがわかった。

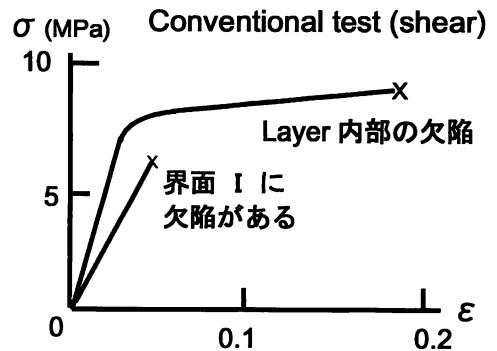


図10 従来の shear 試験による応力・ひずみ曲線

2. 新定義 micro-tensile bond 試験の場合

(1) 応力・ひずみ曲線について

図11には、新定義 micro-tensile bond 試験によって引張試験片が破壊に至るまでの過程を示す。凝集破壊が降伏後の応力とひずみの増加を伴って、最大せん断応力面における最大せん断応力のもとで破壊するので、引張方向と45度の最大せん断応力面に沿って鋸歯状に（ギザギザ状に）破壊が生じることになる。引張試験片の界面（I, II, III）を含む試験片全体を見る

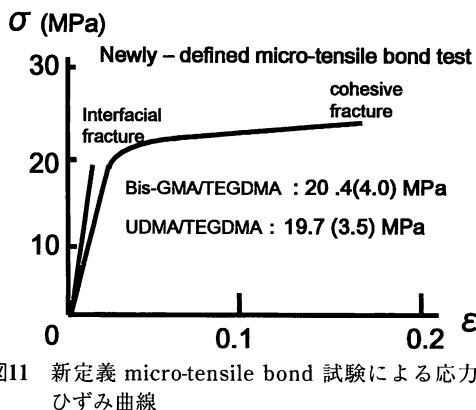


図11 新定義 micro-tensile bond 試験による応力・ひずみ曲線

と、応力は界面ではなくて試験片を構成している layer に外からの力がかかることになる。他方、界面 II に達したならば、界面に沿って破壊する（界面破壊）ので、2つの破壊様式が生じることを意味している。図11に示したように、2つの値、すなわち、界面破壊強さと凝集破壊強さが実測されることがわかった。象牙質接着技法により得られる試験片の構造を見ると、レジン／象牙質界面として 界面 I, II, III の3つがあり、4つの layer が想定される^{9, 23, 24}。本研究では、レジン／象牙質界面モデル（界面 I, II, III）のうち界面 II に注目しているのので、その部位に均一に外からの応力が負荷することから、象牙質接着材の接着強さとしての破壊強さを正しく求めた値であると考えられる。

さらに、破壊様式を見ると、界面破壊は界面 II で生じて破壊に至り、他方、adhesive resin layer で破壊が生じるような凝集破壊では、降伏後の応力とひずみの増加とともに最大せん断応力面における最大せん断応力による破壊が生じる。すなわち、引張方向と45度の最大せん断応力面に沿って破壊が生じることから、界面 II 及び III において破壊が突きあたって破壊することになる。凝集破壊及び界面破壊の「混在」を生じるという報告²⁵⁻³²）を検討すると、破壊の起点が adhesive resin layer 内部の「欠陥」に起因して破壊がはじまることを示唆し、この場合には測定された値は「見かけ」の強さであり、「真」の接着強さに相当しないことを意味している。従って、接着界面の概念を明確にすることはきわめて重要である。

(2) 象牙質接着強さを決めるメカニズム

象牙質接着強さを決めるメカニズムを象牙質接着界面モデルから検討する（図12）。最初に接着界面に隣接する layer 内部で microcracks が生じ（stage I とする）、次いで界面 II で main crack が形成される（stage II）。この時、局所的に σ_{ij}^{local} , ϵ_{ij}^* が microcracks 周辺

Mechanism of adhesive strength

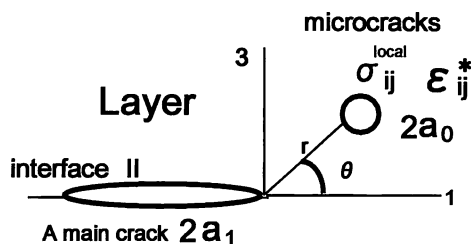


図12 接着強さを決定するメカニズム

に生じ、その結果として相互作用（interaction energy）が生じて（stage III）、破壊が発生し、界面破壊が生じた時の値が「真」の象牙質接着強さとして与えられる。しかしながら、界面 II に外からの力がかからないと、stage I のみの現象で、破壊は layer における凝集破壊となる。すなわち、界面 II での界面強さは界面 II での main crack（長さ $2a_1$ ）の発生ではじめて界面破壊が生じることになり、他方、layer 内部で microcracks（直径 $2a_0$ ）の発生に伴って凝集破壊が生じる。

すでに報告されているように^{7, 10, 11}）、従来の試験の場合、測定される「見かけ」の強さの値が bonding area の性質により影響され、従来の試験方法では、「真」の象牙質接着強さが得られないことが理論的に明らかにされている。この時得られる値は凝集破壊の強さに相当しており、他方、新定義 micro-tensile bond 試験では、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いなければ、その時の値は「見かけ」の値を意味する。その反面、界面 II での破壊をともなう接着界面での破壊強さは「真」の強さに相当することがわかる。

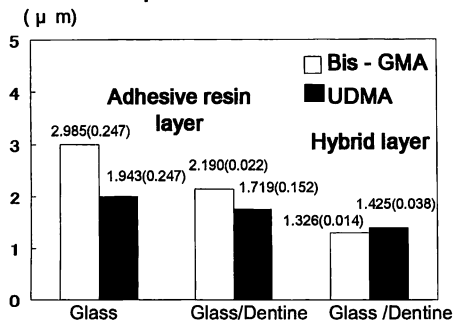
実験 3

1. Hybrid layer の力学的性質の検討

(1) indentation depth 及び indentation hardness

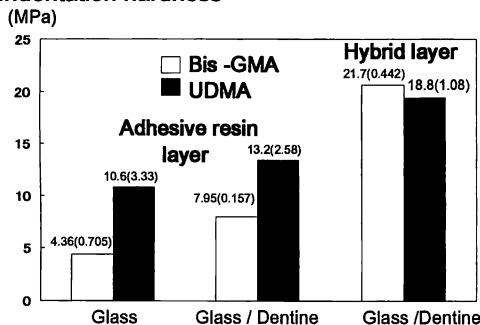
図13(a)は adhesive resin layer 及び hybrid layer の nano-indentation 試験（負荷加重 = 1.0 gf）による indentation depth を表し、図中の数字は平均値（標準偏差値）を示す。bis-GMA 系及び UDMA 系 hybrid layer での値は adhesive resin layer における値よりも小さいことがわかる。図13(b)は adhesive resin layer 及び hybrid layer の nano-indentation 試験（負荷加重 = 1.0 gf）による indentation hardness を表し、図中の数字は平均値（標準偏差値）を示す。bis-GMA 系及び UDMA 系 hybrid layer での値は adhesive resin layer における値よりも大きいことがわかった。従って、そ

Indentation depth



(a)

Indentation hardness



(b)

図13 nano-indentation (負荷加重=1.0 gf)
(a) indentation depth, (b) indentation hardness

これらの layer における indentation depth 及び indentation hardness の大きさの違いを明らかにする力学的性質として弾性率を求めることとした³³⁻³⁹⁾。

(2) 弾性率の算出

一定の負荷加重のもとで adhesive resin layer 及び hybrid layer の nano-indentation 試験による loading 及び unloading での load/deflection 曲線 (図4) において unloading での deflection を D1 とし, unloading 後の deflection の値を PD とし, その差を dh とした。その時に得られる弾性率, E_s は $0.19 \cdot \{(dP/dh)/hp\}$ である。

本研究では, hybrid layer の弾性率は次のように求められる。nano-indentation 試験 (島津製作所 DUH-201) に用いたダイヤモンド圧子は正三角形状である。load/deflection 曲線における unloading 時の勾配 (slope) は,

$$(dP/dh) = (2/\pi)^{1/2} D \cdot E_s$$

で与えられる⁴⁰⁾。ここで, D は nano-indentation でのダイヤモンド長さ, E_s は hybrid layer の弾性率であ

る。hp を nano-indentation による深さ (plastic depth) とすると, 一定の加重をかけた時に圧子 (圧子角度 $\beta = 65^\circ$) による hybrid layer の圧痕 (projected area) は

$$\text{Area} = 3^{1/2} D^2 / (4 \sin \beta)$$

$$D = (2 \cdot \text{Area})^{1/2}$$

となるので, indentation depth を用いるならば,

$$E_s = 0.19 \cdot \{(dP/dh)/hp\}$$

が得られる。本研究では nano-indentation 試験によって indentation depth, diagonal length を測定して, hybrid layer の弾性率を算出するので, bis-GMA 系及び UDMA 系 hybrid layer での弾性率の値が計算され, adhesive resin layer との違いや resin matrix における値からそれらの matrix の影響が推測されるものと思われる。

図14は弾性率の推算結果であり, 図中の数字は平均値 (標準偏差値) を示す。adhesive resin layer と同一の resin matrix である hybrid layer の弾性率の値は resin matrix 自体よりも高くなることが示された。

Elasticity

(GPa)

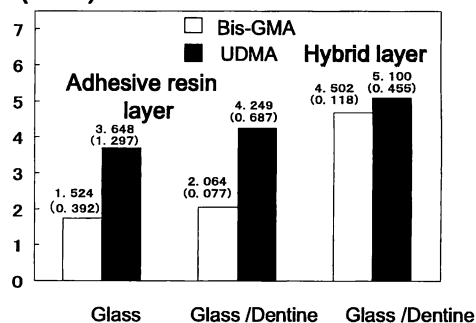


図14 adhesive resin layer 及び hybrid layer の elasticity

2. nano-indentation 試験による hybrid layer の塑性変形

図15は, 2種類の adhesive resin に対する塑性変形を求める際に必要な hybrid layer の弾性率の計算値を示す。UDMA 系 hybrid layer での値は bis-GMA 系での値よりも大きくなるのがわかる。図16に示した hybrid layer の正規化した弾性率の値を見ると, UDMA 系での値は bis-GMA 系での値に比べて, 極めて小さい。この場合, それぞれの値は, Glass 及び Glass/Dentine 上で求めた adhesive resin の弾性率で割ったものである。そこで, 正規化した弾性率は対照としている resin matrix が異なることから, 両者を比較するために次の

Elasticity (GPa)

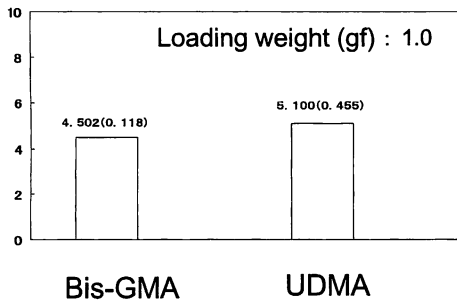


図15 bis-GMA 及び UDMA 系 hybrid layer の elasticity

Normalized effective elasticity of hybrid layer

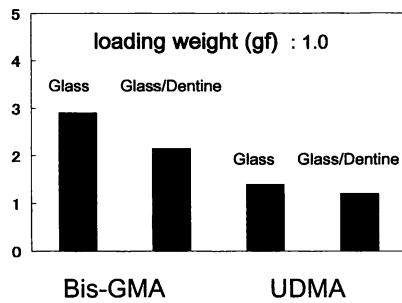


図16 hybrid layer の正規化した elasticity

ように算出した。

すでに示した図7をもとに、hybrid layer の塑性変形の大きさを、 $(b/2a)$ として算出すると、次のように求められる。はじめに nano-indentation による硬さ (H_D) として

$$H_D = 0.371 P/h^2$$

が与えられる。ここで、 P は負荷加重、 h は indentation depth である。また、

その時に hybrid layer に加重が負荷した場合にかかる力は応力とひずみの関係として、Taya らの考え方^{33,34)} に従い、indentation の3軸 (z 軸) 方向では、 $\sigma_{33} = -\{8E/15(1-\nu^2)\} \cdot \epsilon_{33}$ となる。そこで、加重 (圧縮方向での値) P が $-2\pi(r)^2\sigma_{33}$ となるので、

$$P = K \{E/(1-\nu^2)\} \cdot (1/b)^3 \cdot h^5$$

として与えられる。ここで、 r は nano-indentation による圧子の体積痕に相当する体積に置き換えた時の半球の直径であり、計算された K (定数) の値は 31.2 であり、 ν はポアソン比 (0.3) である。さらに、加重の変化を上式の式から計算すると、定数の部分を K' に置き換

えることによって、

$$(dP/dh) = K' \{E/(1-\nu^2)\} \cdot (1/b)^3 \cdot h^4$$

が与えられた。従って、以上の式を用いて、 $(b/2a)$ を算出すると、

$$(b/2a) = K' \{(1/(1-\nu^2))^{1/3}\} \cdot (E/H_D)^{1/3}$$

を求めることができた。そこで図17に $(b/2a)$ の式を用いて計算した hybrid layer の塑性変形の値を定数 K' に対して計算したところ、bis-GMA 系及び UDMA 系 hybrid layer での値の大きさには違いがなく、異なる硬さ及び弾性率を示す hybrid layer がおよそ同じ塑性変形挙動を呈することが判明した。また、それ以上の加重が最大 $10 \mu\text{m}$ までの厚さをもつ hybrid layer にかかる時、破壊にいたることも判明した。そのため、正確に塑性変形の大きさを実測するにあたり、加重の負荷条件を最初に決めた。その結果、それらの resin matrix が異なる hybrid layer の塑性変形には resin matrix の種類によって大きな差が認められなかった。

Plastic deformation size ($b/2a$)

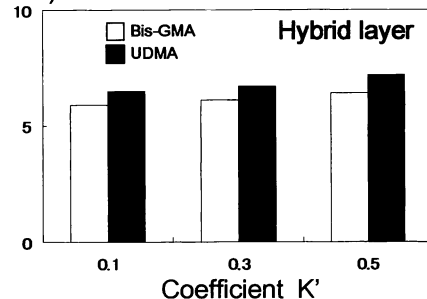


図17 hybrid layer の塑性変形

結 論

(1) 象牙質接着試験片モデルを作成し、応力・ひずみ曲線を求める micro-tensile 試験を行ったところ、健全象牙質及び脱灰象牙質の破壊時の強さを評価することができた。

(2) 健全象牙質の平均破壊強さは 79.7 (5.8) MPa であり、脱灰象牙質の平均破壊強さは 20.2 (3.9) MPa であった。その脱灰象牙質の強さは接着試験片の界面破壊・凝集破壊を決める基準値に相当する。この micro-tensile 試験片を用いれば、従来の試験片 (直径 6 mm × 高さ 3 mm) よりも正しく象牙質接着試験の接着強さを求めることが可能となった。

(3) 従来の試験方法である shear 試験では、micro-cracks が resin composite 内部にある場合、resin com-

posite 内のフィラーの周辺における破壊時の応力はレジマトリックスの破壊強さよりも大きな応力で壊れ、破壊の進行とともに凝集破壊と界面破壊が「混在」していることが判った。一方、microcracks が界面 I (mineralized dentine/hybrid layer 界面) にある場合、界面破壊は小さな応力で生じて、界面 I 上の欠陥による破壊であることから、求められる値は「真」の接着強さではなく、「見かけ」の強さ(破壊強さ)であると考えられた。

(4) 新定義 micro-tensile bond 試験では、界面 II での界面強さが実測されることから、界面 II において main crack が発生することが想定され、破壊様式として界面破壊と凝集破壊が生じ、かつ界面強さと凝集破壊強さが与えられることが明らかとなった。

(5) hybrid layer (樹脂含浸象牙質)の力学的性質を nano-indentation 試験によって実測したところ、adhesive resin と collagen fibres からなる hybrid layer の硬さや弾性率は bis-GMA 系及び UDMA 系 resin matrix からなる hybrid layer の実測値に違いが見出されることが判明した。

(6) 弾性率及び硬さの大きさが異なる hybrid layer の塑性変形大きさを nano-indentation 試験によって実測したところ、resin matrix が異なる hybrid layer の塑性変形は resin matrix の種類によって大きな差のないことが判明した。

以上のように、はじめに従来の試験方法による破壊強さの意味を明らかにし、次に正確に接着強さを求める新定義試験方法を確立、さらに、hybrid layer の界面強さを解析することにより、その接着界面と内部構造の力学的性質を象牙質接着界面モデルから解析・検討することができた。

謝 辞

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大学院医歯薬学総合研究科創生・探索医科学講座(生体材料学)岡崎正之教授に深甚なる謝意を表します。本研究に際して、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展開・顎口腔頸部医科学講座(先端歯科補綴学)赤川安正教授ならびに展開・顎口腔頸部医科学講座(小児歯科学)香西克之教授に衷心より感謝の意を表します。また、本研究遂行上および本論文作成上、御助言、御校閲と御鞭撻を賜りました本学創生・探索医科学講座(生体材料学)若狭邦男助教授に厚く御礼を申し上げます。最後に、本学創生・探索医科学講座(生体材料学)関係者各位および本学展開・顎口腔頸部医科学講座(保存修復学)関係者各位に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 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.
- 2) Nakabayashi, N.: Bonding of restorative materials to dentine: the present status on Japan. *Int. Dent. J.* 35, 145-154, 1985.
- 3) Tagami, J., Tao, L. and Pashley, D.H.: Correlation among dentin depth, permeability and bond strength. *Dent. Mater.* 6, 45-60, 1989.
- 4) 佐野英彦, 庄野常一, 園田秀一, 高津寿夫, Ciucchi, B., Horner, J.A., Carvalho, R.M. and Pashley, D.H.: レジン系接着剤の被着面積と接着強さとの関係—微小な被着面を用いた接着試験の検討一. 日歯保存誌 37, 882-887, 1994.
- 5) Pashley, D.H., Sano, H., Ciucchi, B., Yoshiyama, M. and Carvalho, R.M.: Adhesion testing of dentin bonding agents. *Dent. Mater.* 11, 117-125, 1995.
- 6) Pashley, D.H., Carvalho, R.M., Sano, H., Nakajima, M., Yoshiyama, M., Shono, Y., Fernandes, C.A. and Tay, F.: The microtensile bond test: a review. *J. Adhesive Dent.* 1, 299-309, 1999.
- 7) 若狭邦男: 接着理論の新しい展開—従来の試験方法による破壊強さに及ぼす bonding area (接着領域)の厚さの影響. 広大歯誌 36, 192-198, 2004.
- 8) 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 による解析一. 広大歯誌 34, 141-146, 2002.
- 9) Wakasa, K., Shintani, H., Matsui, A. and Yamaki, M.: Calculation model of fracture stress during bond test. *J. Dent. Res.* 75, Abst. No. 1764, 1996.
- 10) 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 試験一. 広大歯誌 35, 177-183, 2003.
- 11) 若狭邦男: 接着理論の新しい展開—smear layer の解析一. 広大歯誌 36, 106-111, 2004.
- 12) Wakasa, K.: Analytical model of micro-tensile bond strength and factors in dental adhesive systems. Proceeding of ICCE/9 (San Diego, USA), pp. 827-828, 2002.
- 13) Wakasa, K., Yoshida, Y., Ciucchi, B., Sano, H. and Pashley, D.H.: Calculation of stress zone during crack propagation. *J. Dent. Res.* 76, Abst. No. 1946, 1997.
- 14) 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.
- 15) 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.
- 16) Sano, H., Shono, T., Sonoda, H., Takatsu, T., Ciucchi, B., Carvalho, R.M. and Pashley, D.H.:

- Relation between surface area for adhesion and tensile bond strength-Evaluation of a micro-tensile bond test. *Dent. Mater.* **10**, 236-240, 1994.
- 17) Sano, H., Ciucchi, B., Matthews, W.G. and Pashley, D.H.: Tensile properties of mineralized and demineralized human and bovine dentin. *J. Dent. Res.* **73**, 1205-1211, 1994.
- 18) Yoshiyama, M., Sano, H., Ebisu, S., Tagami, J., Ciucchi, B., Carvalho, R.M., Johnson, M.H. and Pashley, D.H.: Regional strengths of bonding agents to cervical sclerotic root dentin. *J. Dent. Res.* **75**, 1404-1413, 1996.
- 19) 若狭邦男, 池田敦治, 福田竜一, 野村雄二, 吉田靖弘, 岡崎正之, 佐野英彦: 象牙質接着システム—脱灰及び健全象牙質の応力解析と諸因子の影響 (micro-tensile bond test モデル)—. *歯材器* **19** 特別号36, 117, 2000.
- 20) 若狭邦男, 池田敦治, 野村雄二, 平田伊佐雄, 岡崎正之, 佐野英彦: 象牙質接着システム—破壊様式の定義 (接着理論モデル)—. *歯科材料・器械* **23**, 409, 2004.
- 21) 海野垂由子, 池田正臣, 二階堂徹, 田上順次: 新規ワンステップボンディング材の象牙質接着性について. *歯科材料・器械* **23**, 410, 2004.
- 22) 吉田英史, 宇野滋, 野田坂佳伸, 山田敏元, 加我正行: all-in-one adhesive /dentin 接着に及ぼすスミア層の影響. *歯科材料・器械* **23**, 411, 2004.
- 23) 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.
- 24) 若狭邦男, 山木昌雄: 歯質接着性—微小な被着面における接着界面モデル (micro-tensile bond test). *接着歯学* **15**, 318-319, 1998.
- 25) 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.
- 26) 杉崎順平, 細田裕康: 露出根面塗布材に関する基礎的研究 (第1報) 接着性と耐磨耗性について. *日歯保存誌* **32**, 666-676, 1989.
- 27) 柴岡永子: 露出歯根部象牙質におけるコンポジットレジン修復システムの接着強さに関する研究. *日歯保存誌* **40**, 1183-1199, 1997.
- 28) 早川徹, 菊竹一代, 根本君也: 試作ワンステップ接着システムに関する研究. *接着歯学* **18**, 239-248, 2000.
- 29) Hashimoto, M., Ohno, H., Sano, H., Endo, K., Araki, Y., Kubota, M. and Oguchi, H.: Fracture surface characterization: wet vs. dry bonding. *J. Dent. Res.* **80**, Abst. No. 0017, 2001.
- 30) Ikeda, T., Takahashi, A., Sato, Y., Kawamoto, C. and Sano, H.: Micro-tensile strengths of adhesives before and after irradiation through composite. *J. Dent. Res.* **80**, Abst. No. 0494, 2001.
- 31) 山田満憲, 宮崎真至, 安藤進, 小野瀬英雄: 光重合型レジンに関する研究—とくにセルフエッチングシステムにおけるプライマーとボンディング材の交叉使用について—. *歯材器* **21**, 12, 2002.
- 32) 今宮智恵子, 石川礼乃, 島田康史, 田上順次: 新規審美修復材 TMX-200 のエナメル質に対する接着性. *歯材器* **22**, 64, 2003.
- 33) Taya, M. and Mura, T.: On stiffness and strength of an aligned short-fiber reinforced composite containing fibre-end cracks under uniaxial applied stress. *J. Applied Mechanics* **48**, 361-367, 1981.
- 34) Taya, M. and Arsenault, R.J.: A comparison between a shear lag type model and Eshelby type model in predicting the mechanical properties of a short fibre composite. *Scripta Metallurgica* **21**, 349-354, 1987.
- 35) Lian, J., Jiang, Z. and Liu, J.: Theoretical model for the tensile work hardening behaviour of dual-phase steel. *Mater. Sci. Eng.* **A147**, 55-65, 1991.
- 36) Tanaka, K. and Mori, T.: The hardening of crystals by non-deform in particles and fibres. *Acta Metallurgica* **18**, 931-941, 1970.
- 37) Mori, T. and Tanaka, K.: Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta Metallurgica* **21**, 571-574, 1973.
- 38) Doerner, M.F. and Nix, W.D.: A method for interpreting the data from depth sensing indentation instruments. *J. Mater. Res.* **1**, 601-608, 1986.
- 39) 山田嘉昭: 塑性力学, 第3章 降伏条件, ひずみ硬化, 応力—ひずみ方程式. 日刊工業新聞社, pp 44-97, 1964.
- 40) Wakasa, K., Yoshida, Y., Nakayama, Y., Nakatsuka, A. and 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.