接着試験法に関する基礎的研究

西島 奉一 新谷 明喜 横塚 繁雄

Basic Studies on the Testing Method of Adhesives

Tomokazu Nishijima, Akiyoshi Shinya and Shigeo Yokozuka

Abstract : Four different types of methods for testing adhesives for binding to 18-8 stainless steel (SUS 304) were performed using two kinds of dental adhesives, Panavia EX (PE) and Superbond C & B (SB), and the coefficient of variation (CV%) of the values determined and the destructive mode were compared among the testing methods.

Furthermore, using the Type III method with high reproducibility that produced a lower coefficient of variation and surface destruction among the above testing methods, the effect of surface treatment on the bond strength was studied, and the following results were obtained.

1. When the bond strength was compared according to the coefficient of variation, it was low for both PE and SB when testing method Type III or IV was used, revealing that they produced little variation.

2. Evaluation of the effect of surface treatment using method Type III which induced surface destruction revealed that the bond strength of PE was increased by ca. 50% by sand-blast treatment or silane-coupling treatment, and that Sn-electro deposition had no effect.

3. There was no difference in the bond strength of SB due to sand-blasting or silane-coupling treatment as forms of surface treatment, but the strength was decreased by Sn-electro deposition.

Key words : testing method of adhesives, bond strength, adhesive resin, surface processing, wetting characteristics

I. 緒 言

接着性レジンを用いた歯科臨床例が年々増加している。補綴領域でも接着を応用した臨床術式が広く行われるようになった。歯科用接着剤は、従来の合着用セメン

日本歯科大学歯学部歯科補綴学教室第2講座（主任：横塚繁雄教授）

Department of Crown and Bridge, School of Dentistry at Tokyo, The Nippon Dental University (Chief: Prof. Shigeo Yokozuka)

昭和62年10月5日受付

トと異なり、歯質および合金に対して化学的接着力を有しているため、嵌合効果を得るための広範囲に及ぶ歯質の削除を必要とせず、従来の支台歯形成理論にとらわれない補綴物の設計が可能となった。しかし接着力のみによって維持させている補綴物は、脱離を生じることがあり、これが現在臨床上の大きな問題になっている。したがって、接着補綴物が咬合その他の応力に対して十分な強度を持つためには、接着補綴物に加わる応力とそれに対する接着強度や接着界面における破壊挙動などを把握することが必要であろう。

接着補綴物の接着界面には、主に引張応力とせん断応

表 1 実験 I, II に使用した接着剤

メーカー	商品名	Lot No.	略 号
クラレ	パナビア EX	ポリマー PN-0383	PE
		モノマー PL 224	
		ポリマー 50801	
サンメディカル	スーパーボンド C & B	モノマー 51002	SB
		キャタリスト 526

図 1 TYPE I, II, III, IV 試験片の形態

力が作用し、それらによって破壊が生じるものと思われる、これまでの接着研究報告も引張試験およびせん断試験を用いたものが大部分である¹⁾。しかし、歯科領域では、接着試験方法に関する接着条件・接着環境・測定条件等の規格化が行われていないために、研究者によって測定方法が異なりこれらの測定値を単純に比較することが難しい。さらに接着試験の特性として、接着試験方法は接着系の破壊という過程で接着強さを評価するために、接着剤、被着体、接着条件など、多くの因子が交絡するため、不可避的な誤差が測定値に關与して測定値がバラツキやすく、実験結果をそのまま臨床に結び付けるのが難しく、これが接着補綴を行う上で安全性を把握できず臨床応用を躊躇させる原因の 1 つであった。したがって、精度の高い試験方法を開発することにより、界面における正確な接着強さおよび表面処理の効果が解析できれば、臨床応用の指標になると考える。

以上のような観点から、本研究では接着結合部の接着強さを追求するのではなく、再現性があり精度の高い接着試験方法を確立することを目的として実験を行った。実験 I では、代表的な試験方法である引張試験とせん断試験の中から、2 種類ずつ、計 4 種類の試験形態を考案、作製してバラツキの少ない実験方法について比較検討し、実験 II では、実験 I より選択した検出力の高い試

験方法を用いて、ニッケルクロム合金に対する表面処理方法の接着強さに及ぼす影響について検討を行った。

II. 実験材料と方法

実験 I の計画では、2 種類の歯科用接着剤にて形態の異なる 4 種類の試験方法を用いて、接着強さおよび破壊形態を求めどの試験方法が最適であるかを比較検討した。

実験 II の計画では、実験 I によって確立された界面破壊を生じる試験方法を用い、合金の表面処理の影響を調べた。

1. 実験 I

1) 実験材料

実験 I に使用した接着剤は、リン酸エステル系接着剤パナビア EX (以下 PE と略す) と、4-META 系接着剤スーパーボンド C & B (以下 SB と略す) の 2 種類で、被着材料には、18-8 ステンレス鋼 (SUS 304) を使用した。2 種類の接着剤のロットナンバーを表 1 に示した。

2) 実験 I における試験片の形態および実験方法

実験 I に用いた試験片の形態は、図 1 に示した TYPE I, TYPE II, TYPE III, TYPE IV の 4 種類である。TYPE

Iの試験方法は接着界面に垂直な応力の加わる引張試験法である。被着材料には縦 20 mm, 横 15 mm, 厚さ 2 mm の SUS 304 製の板状試験片と, 外径 8 mm, 内径 6 mm, 長さ 20 mm の端面が平行加工されたアルミニウム製円筒試験片を用いた。試験片保持部は試験片の軸に垂直になるように, 直径 3 mm の孔を上部から 3 mm の位置に明け, 直径 2.5 mm, 長さ 12 mm のロッド鋼を即時重合レジンにて固定した。TYPE II は TYPE I と同様の試験方法であるが, JIS K-6849 に規定されている引張方向の接合公差が $0^{\circ} 10'$ 以内におさまるよう設計した接着ジグおよび試験片保持部を持つ形態である。被着材料の板状試験片は TYPE I と共通のものを使用し, 円筒試験片は SUS 304 製で外径 6 mm, 内径 5 mm の内部にネジ山によるアンダーカットが付与された試験片を用いた。試験片保持部は円筒試験片にネジ止めされるようになっている。TYPE III, TYPE IV は接着界面に平行な応力の加わる引抜き試験法である。TYPE III は岩間が行った陶材の焼付強さの研究²⁾に用いた引抜き法を接着試験用に改良したもので, 界面にせん断応力を加える方法である。被着材料は直径 3 mm 長さ 30 mm の SUS 304 製円柱状試験片を用い接着剤基底部に厚さ 1 mm のエポキシシートを敷き, 接着面全体に均一な荷重が加わるようにして測定を行った。つかみ部は被着材料を直接取付具にチャッキングする形態とした。TYPE IV の被着材料は TYPE III と共通のものを使用し, 接着剤層が $50\ \mu\text{m}$ と一定な厚さになるよう調整され, より臨床に近い条件となっている。また, 接着ジグ, 試験片保持部装着用ジグ, 試験片保持部を付与することにより試料を接合公差 $0^{\circ} 10'$ 以内に接着し, また直接保持できないセラミックスなどのぜい性材料に対する接着試験に応用できる形態としたものである。

3) 試験片の作製

PE, SB 共に, それぞれの実験方法に対する必要量をメーカー指定粉液比にて計量し接着試験を行った。TYPE I, TYPE II の試験片は, PE ではポリマーを計量カップ大 1 杯, モノマー 2 滴と付属の練和紙にて 90 秒間練和し, 接着面積が一定となるように, マスキングテープを介して接着を行った。接着後直ちに余剰部分を除去し, オキシガードを塗布して硬化させた。SB では付属のダッペンングラスにモノマー 8 滴をとり, その中にキャタリスト 2 滴を滴下し攪拌後, 筆を用い被着材料に活性化されたモノマーを塗布してから筆積法にて, マスキングテープを介して接着し余剰部分を除去した。TYPE II は接着に際し, 図 2 に示した接着ジグを用い

図 2 TYPE II 接着用ジグ

図 3 TYPE III 填入用二分割金型

て被着面と垂直になるよう調整し割裂の影響を少なくした。

TYPE III の試験片は, 図 3 に示した二分割填入金型を用い, 金型の溝の部分に被着材料を入れ, マトリックスとして底面にビニールシートを敷き, 側面にビニールチューブを入れて填入を行った。接着剤は, PE ではポリマーを計量カップ大 6 杯 (1.3 g), モノマー 12 滴をとり, 実験 I と同一条件にて練和後パイプレーター上で金型内に填入し, ガラス練板上に 150 g の荷重をかけ, 金型とガラス練板の境界にオキシガードを塗布して嫌気性雰囲気とした状態で硬化させた。SB ではモノマー 20 滴, キャタリスト 5 滴を使用して TYPE I と同一条件にてパイプレーターを用いて筆積法で填入を行った。すべての試験片は 30 分室温中に放置後, 37°C 水中に 24 時間保存して測定を行った。TYPE IV の試験片は, TYPE I, TYPE II 試験片作製時に使用した接着剤と同量の接着剤を用い, 被着材料が下部つかみ部と $50\ \mu\text{m}$ の均等なセメント厚さにて垂直になるよう図 4 に示した接着ジグを用いて接着した。接着後の試験片は, 上部つかみ部を図 5 に示した上部つかみ部装着ジグにて即時重合レジンを用いて装着した。接着後の TYPE I, II, III, IV 試験片を図 6

図 4 TYPE IV 接着用ジグ

図 5 TYPE IV 上部つかみ部装着ジグ

図 6 TYPE I, II, III, IV の接着後の試験片

に示す。

4) 接着強さの測定方法

接着強さの測定には、島津社製万能試験機 IS 5000 を使用し、クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min と一定にした。図 7 に示した取付具を用いて荷重をかけると自動的に位置が調整され、荷重方向が試験片の軸と一致するようユニバーサルジョイント付のものを使い、金属と接着界面に純粋な引張応力およびせん断応力が加わる構造として測定を行った。接着強さ S (kgf/cm²) は、破壊荷重 P (kgf) を用いて下記の式より算出した。

図 7 引抜き試験の模式図

TYPE I, TYPE II

$$S = P / \pi (d/2)^2$$

d : 接着剤被着面の平均直径 (cm)

TYPE III, TYPE IV

$$S = P / \pi d L$$

d : 被着体の平均直径 (cm)

L : 被着面の長さ (cm)

2. 実験 II

1) 因子と水準

実験 II では、合金表面処理の影響を調べるため、表 2 に示した因子と水準について二元配置による要因配置実験を行った。因子 A は表面処理で、# 600 耐水研磨紙研

表 2 実験Ⅱの因子と水準

因 子	水 準			
	1	2	3	4
A：表面処理	#600	サンドブラスト	スズ電析	シラン
B：接着剤	PE	SB		

表 3 表面処理の実験に使用した材料

メーカー	商品名	Lot No.
トーワ技研	SB ボンドロイ I	85168
関東研磨材	ホワイトパウダーWA #320	850107
日本アビオニクス	クラエース	012600
グルツァー	シリコーターシステム	シリブレイム 506021
		シリカカップ 507021

磨処理（以下 #600 と略す）、50 μm 酸化アルミナサンドブラスト処理（以下サンドブラストと略す）、スズ電析処理（以下スズ電析と略す）、シランカップリング処理（以下シランと略す）の 4 水準とした。因子 B は接着剤の種類で、実験Ⅰと同様にリン酸エステル系接着剤、4-META 系接着剤の 2 水準とした。また、実験Ⅱに使用したニッケルクロム合金は SB ボンドロイ I で、表面処理法に用いた材料名、メーカーおよびロットナンバーを表 3 に示した。被着材料表面は、#600 耐水研磨紙にて研磨後水洗し、99% アセトン、精製水にてそれぞれ 15 分間ずつ超音波洗浄を行い自然乾燥後実験に供した。

2) 実験Ⅱの試験方法

実験Ⅱでは、界面破壊を起こし測定値の最も安定していた TYPEⅢ 試験方法を用いて、#600 耐水研磨紙研磨処理、50 μm 酸化アルミナサンドブラスト処理、スズ電析処理、およびシランカップリング処理したニッケルクロム合金の表面処理効果について検討した。

3) 実験Ⅱの被着材料作製

a) 埋没および鑄造方法

実験Ⅱに用いる TYPEⅢ の被着材料を作製するために、円柱状試験片を 40 mm に切断し、パラフィンワックスで薄くコーティングしたのち、セラベスト（GC 社製）をメーカー指定の混液比にて、塩化ビニール製割型リングを使用し、リングレス埋没を行った。硬化後パターンを引抜き、マイコンファーマス（ユニカ社製）をメーカー指定の昇温スケジュールにプログラムして脱ロウ加熱を行い、アルゴンキャスター（松風社製）を用いてニッケルクロム合金の鑄造を行った。表面清浄、研磨は実験Ⅰと同一条件とした。

b) 表面処理

#600 耐水研磨紙研磨面を基準面として各処理は重複

することなく施した。サンドブラスト処理は、平均粒度 50 μm の酸化アルミナ粒を 3 kgf/cm^2 の圧力で 30 秒間被着材料に垂直に 10 mm の距離にて行い、15 分間超音波洗浄した。スズ電析処理は、クラエースのモード 2 を選んで電析し、その後、5 分間精製水にて洗浄した。シランカップリング処理は、シリコーターシステムを使用して円柱試験片をホルダーにて火炎反射リングと平行に保持し、表裏 2 分間ずつ被着面にテトラエトキシシランを火炎分解蒸着処理し、5 分間冷却してからシリカカップを筆にて塗布し接着を行った。

III. 実験結果

1. 実験Ⅰの接着強さ測定結果

接着剤に PE、SB を用いたときの接着強さの平均値、不偏分散、標準偏差 95% 信頼区間、変動係数を TYPE 別に表 4 に示した。また平均値と標準偏差をグラフ化し図 8 に示した。PE を用いたときの接着強さの平均値は、TYPEⅡ の接着ジグを用いた引張強さ測定法を利用した場合の場合最大で 139 kgf/cm^2 、TYPEⅠの接着ジグを用いない引張強さ測定法を利用した場合の場合最小で 89 kgf/cm^2 であった。SB を用いたときの TYPEⅣ の引抜きせん断法の場合最大で 363 kgf/cm^2 、TYPEⅡ の接着ジグを用いた引張強さ測定法を利用した場合の場合最小で 183 kgf/cm^2 であった。各試験方法の変動係数をグラフ化し図 9 に示す。PE を用いたときは TYPEⅠの場合最大で 18.9 (%)、TYPEⅢ が最小で 6.2 (%) であり、SB を用いたときには TYPEⅡ が最大で 13.5 (%)、TYPEⅣ が最小で 2.7 (%) であった。PE の測定値の不偏分散は、平均値と同様に TYPEⅡ が最大で 517 (Kgf/cm^2)²、TYPEⅢ が最小で 78 (kgf/cm^2)² である。SB を

表 4 各試験方法の測定値 (kgf/cm²)

	Type I		Type II		Type III		Type IV	
	PE	SB	PE	SB	PE	SB	PE	SB
1	61	178	156	150	133	265	105	354
2	110	243	120	212	115	266	121	380
3	78	231	105	213	137	274	110	357
4	92	235	146	155	124	276	127	353
5	84	215	166	186	136	282	129	365
6	106	181	141	181	136	248	128	370
$\bar{X}$	89	214	139	183	130	269	120	363
V	334	791	517	725	78	142	104	112
SD	16.7	25.7	20.8	24.6	8.1	10.9	9.3	9.7
Qi	±19.2	±29.5	±23.9	±28.3	± 9.1	±12.6	±10.6	±11.3
CV	18.9	12.0	14.9	13.5	6.2	4.0	7.8	2.7

表 5 分散比 F_0 と検定結果

接着剤		TYPE I	TYPE II	TYPE III	TYPE IV	接着剤
PE	TYPE I	1.54 4.46 3.32	1.05	5.53	6.82	SB
	TYPE II			5.08	6.27	
	TYPE III		6.88		1.23	
	TYPE IV		5.11	1.34

図 8 実験 I 試験方法に対する接着強さ

用いたときは、TYPE I が最大で 791 (kgf/cm²)²、TYPE IV が最小で 112 (kgf/cm²)² である。測定値の不偏分散に有意な差があるかどうかを調べるため、分散比の検定を行った。すなわち、水準 1, 2 の不偏分散をそれぞれ V_1 , V_2 とし、 $V_2 > V_1$ ならば、分散比 F_0 は $F_0 = V_2/V_1$ で、これを有意水準 $\alpha/2$ で検定した。検定結果は表 5 のとおりである。危険率 $\alpha = 0.05$ のとき両側検定における F 値は 7.15 であるから、計算された F_0 値は、いずれも F 値 7.15 よりも小さく、各 TYPE 間の不偏分散に差があ

図 9 試験方法の変動係数

るとはいえない。すなわち、TYPE I と TYPE II はバラツキはかなり大きい、統計的に差があるとはいえない。つぎに分散の違いがないと考えて、統計量 t_0 を求め、計算された t_0 と $t(10.0.01) = 3.169$ を比べ $t_0 \geq t_1$ ならば、 $H_0: \bar{x}_1 t_0 \geq t_1$ ならば、 $H_0: \bar{x}_1 = \bar{x}_2$ を棄却する平均値の差の検定を行った。検定結果は表 6 のとおりである。

危険率 $\alpha = 0.01$ の t 値は 3.169 であるから、PE の平均値の差は、TYPE I と TYPE II, III, IV において高度に有意となり、SB の平均値の差は、TYPE I と TYPE II

表 6 平均値の差の検定 (t_0)

接着剤		TYPE I	TYPE II	TYPE III	TYPE IV	接着剤
PE	TYPE I	4.22**	1.95	4.38**	12.17**	SB
	TYPE II			7.13**	15.27**	
	TYPE III		0.84		14.57**	
	TYPE IV		1.87	1.34		

** 信頼率 99% で有意

表 7 実験Ⅱの測定値 (kgf/cm²)

接着剤	表面処理			
	# 600 耐水研磨紙	50 μ m サンドブラスト	スズ電析	シラン カップリング
パナビア	101	142	99	139
	99	143	118	149
	99	136	89	161
	89	132	103	150
スーパーボンド	215	187	77	236
	190	216	77	209
	195	202	75	206
	210	193	74	251

表 8 実験Ⅱの分散分析法

要 因	ss	df	ms	Fo
A : 表面処理	43899	3	14633	110.86**
B : 接着剤	23328	1	23328	176.73**
A $\times$ B	19316	3	6439	48.77**
e	3168	24	132	
T	89711	31		

** 信頼率 99% で有意

表 9 平均値の差の検定 (q_0)

接着剤	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	接着剤
PE	A ₁	0.42	17.75**	3.22	SB
	A ₂	9.82**	17.33**	3.64	
	A ₃	1.25	8.57**	20.98**	
	A ₄	12.56**	2.74	11.31**	

** 信頼率 99% で有意

を除く全ての部位において高度に有意となった。

2. 実験Ⅱ：表面処理の効果

実験Ⅱの測定値を表 7 に示す。各表面処理の $\bar{X}$ -R 管理限界を求め、等分散の検定を行い等分散していることを確認したのち、二元配置分散分析を行った。表 8 に分散分析表を示す。表面処理 (因子 A), 接着剤 (因子 B), およびそれらの交互作用効果 A $\times$ B すべてが高度に有意

図 10 実験Ⅱ表面処理に対する接着強さ

となった。接着剤に PE, SB を用いたとき最も効果的な表面処理方法は、いずれもシランカップリング処理を行った場合でそれぞれ平均値で 149 kgf/cm², 225 kgf/cm² の接着強さを示した。表面処理と接着強さの関係をグラフ表示し図 10 に示す。95% 信頼区間 Q_{ij} は ± 11.9 kgf/cm² であった。

スチューデント化された範囲を用いて各水準間の平均値の差の検定を行い、統計量 q_0 を求め、計算された q_0 と $q(4, 12, 0.01) = 5.50$ を比べ $q_0 \geq q_1$ ならば, $H_0 : \bar{x}_1 = \bar{x}_2$ を棄却する平均値の差の検定を行った。# 600 耐水研

図 11 各表面処理の SEM 像

磨紙研磨面の平均値を $\bar{A}_1$, 50 μm サンドブラスト処理面の平均値を $\bar{A}_2$, スズ電析処理面の平均値を $\bar{A}_3$, シランカップリング処理面の平均値を $\bar{A}_4$ とした検定結果を表 9 に示した。

危険率 $\alpha=0.01$ の q 値は 5.50 であるから, PE の平均値の差は $\bar{A}_1$ と $\bar{A}_2$, $\bar{A}_1$ と $\bar{A}_4$, $\bar{A}_2$ と $\bar{A}_3$, $\bar{A}_3$ と $\bar{A}_4$ において高度に有意となり, SB の平均値の差は $\bar{A}_1$ と $\bar{A}_3$, $\bar{A}_2$ と $\bar{A}_3$, $\bar{A}_3$ と $\bar{A}_4$ において高度に有意となった。

3. SEM 像観察について

SEM 像による観察を図 11 に示した。# 600 耐水研磨紙研磨面は, 研磨による条痕が平行に一方方向に走行している。50 μm サンドブラスト処理面は, # 600 耐水研磨紙研磨による条痕は消失して鋭利な梨状を呈している。スズ電析処理面は平行な条痕の状態を残しながら, その上に粒状の電析されたスズが付着している像が観察され, その付着状態は一樣ではなく活性点となった条痕や異物にそってコロニーのような多量に付着している部位が見られる。シランカップリング処理面においても条痕を残しながら, その上に鋭利な細かい SiOx-C 層が一樣に付着している。

IV. 考 察

1. 試験方法が接着強さに及ぼす影響

接着強さとは, 接着系の破壊強度により得られる値であり, 多くの因子の影響をうけ本質的にバラツキを持つ値である。また破壊形態によって, 得られた接着強さの

力学的意味が違ってくことから, 規格化が必要であると思われる。このような理由から, 一般に用いられている破壊形態の異なる 4 種類の試験方法について検討した。

引張試験方法は, 有効接着面積があまり確保できない歯牙と接着剤との接着試験には有効であるが, 接着面を正確に平行加工しないと曲げまたは割裂力が働くので, 構造物用の試験方法として用いられることは少ない³⁾。つまり引張試験方法は, その構造から偏曲の可能性を含んだ試験方法であり, 実験の精度をあげることが難しい。この偏曲を防ぐものとして, 特殊な形態も考案されているが加工が難しく一般的ではない。これに対してせん断試験は, 被着面積を自由に設定できることから広く用いられている。せん断試験には, 本研究で TYPE III, TYPE IV に使用した引抜き試験法や, 種々の重ね合わせ試験法があるが, これらのすべての試験法が均等な応力分布を持っているわけではなく, 例えば単純重ね合わせ法は, 軸線外力の方法と一致しない⁴⁾ ので, 曲げモーメントを生じたり, 端面に応力が集中しやすい欠点がある。上記の欠点を防ぐものとして, 二重重ね合わせ法や管の重ね合わせ法が考案され, 本研究の TYPE III, TYPE IV は, 二重重ね合わせ法や管の重ね合わせ法を改良したものである。

引張試験法は, 有限要素法で調べた結果⁵⁾ から, 応力が不均一になり端面付近で応力集中を起こすことが報告されている。このことより引張試験法は, 試験形態と応力分布の両面から, 割裂や偏曲が起こりやすい試験法であるといえる。TYPE I, TYPE II は引張試験法であり, 接着ジグを用いない TYPE I は割裂の影響が強く現れた結果, 測定値のバラツキが大きくなったものと思われる。また PE はコンポジット系のぜい性材料であるので, 割裂に伴いクラックが急激に進展し, TYPE I の接着強さを低下させ TYPE II と平均値の差が生じたものと考ええる。したがって, 引張方向を 0° $10'$ 以内になるように規定した TYPE II の試験片が TYPE I に比べて大きな接着強さを示したと思われる。一方 SB は線状ポリマー状に重合しているために弾性を有し, 弾性変形をすることにより応力緩和が起こり, 割裂の影響が現れにくく TYPE I, TYPE II の平均値に差が生じなかったものと考ええる。

TYPE III, TYPE IV はせん断試験法で, 断面の形態が近似している 2 重重ね合わせ試験法において, 端面にやや応力集中部が認められるものの, 単純重ね合わせ試験法に比べて応力集中が少ない⁶⁾ ことから, ほぼ均等にせん断応力が分布していると考えられる。また野口ら⁷⁾ は,

図 12 各試験方法における破壊形態

引張試験法は試験機の引張方向などの微小な違いが、大きく結果に影響することが懸念されると報告しており、これらのことから、試験方法としてせん断試験法自体が、引張試験法に比べてバラツキにくいのではないかとと思われる。これは、せん断試験法は力の方向がぜい性でなく、接着面積を大きくとれることが主な原因と考えられる。したがって、接着試験法としてはせん断試験法が、より安定した試験方法だと思われる。以上のことより、TYPE III、TYPE IV の変動係数が小さくなったものとする。

つぎに TYPE III と TYPE IV の差であるが、PE では TYPE III、TYPE IV がほぼ同じ接着強さを持つのに対して、SB では TYPE III、TYPE IV で大きく変化した。これは、PE がフィラー含有のコンポジットレジン系接着剤であるために、接着剤層の厚さの影響を受けにくいに対して、線状ポリマーである SB は、熱田らの報告⁹⁾と同様に接着剤層の影響が現れたものと思われる。この接着剤層の厚さによる影響については、今後解決すべき問題の1つであろう。

2. 接着破壊面による評価

図 12 に PE、SB の実験 I の破壊形態を示し、図 13、14 に各接着剤の破壊形態の比率を示す。試験片の形態か

図 13 PE の破壊形態の比率

図 14 SB の破壊形態の比率

ら分類すると、

- (1) 凝集破壊 (Cohesive Failure CF と略す)
- (2) 界面破壊 (Interface Failure IF と略す)
- (3) 混合破壊 (CF・IF と略す)

の3形態に大きく分けることができ、接着剤間、試験片形態間で特徴的な破壊面をみることができる。すなわち、PE において TYPE I ではすべての試験片で端面付近に IF、内部に CF の状態となった被着材料上に、接着剤が弧状に残留した CF・IF の破壊形態を示した。これは曲

げモーメントにより端面に応力が集中した結果、PE のようなぜい性材料ではここから亀裂が生じ接着剤内部に破壊が進展し破断したものと思われる。TYPE II では CF と IF の比率が 50% ずつとなり、接着ジグを使用することにより応力の集中が少なくなり、精度が上がったためと思われる。

SB において、TYPE I では CF・IF が 67% CF が 33% の破壊形態となったが、このことは SB が弾性体であるために応力のある程度緩和できるため、TYPE I においても CF が表れたものと思われる。TYPE II では CF が 83% IF が 17% となり PE と同様接着ジグにより曲げモーメントが減少したために CF の比率が上がったものと考えられる。TYPE III、TYPE IV では、PE、SB ともすべての試験片において IF の破壊形態を示し、破壊部の安定性に伴い変動係数が低くなったと考えられる。すなわち、一般に同じ所で破壊する方が、毎回違う所で破壊するよりも測定値が安定する⁹⁾。したがって破壊面の状態からも、TYPE III、TYPE IV の変動係数が小さくなった原因が示唆された。また、接着の良否を接着効率 η_a から考えると、引張接着効率 $\eta_a\sigma$ とせん断接着効率 $\eta_a\tau$ はつぎのように表すことができる¹⁰⁾。

$$\eta_a\sigma = \sigma_j / \sigma_a \times 100 (\%)$$

σ_j : 引張接着強さ

σ_a : 接着剤自体の引張強さ

$$\eta_a\tau = \tau_j / \tau_a \times 100 (\%)$$

τ_j : せん断接着強さ

τ_a : 接着剤自体のせん断強さ

接着部が凝集破壊を生じる場合は接着剤自体が破壊するのであるから、接着効率はほぼ 100% となるが、界面破壊の接着効率は 100% 以下となる。接着の良否の判定や接着剤の物性を考察するには接着効率の良い凝集破壊を生じる試験方法 (TYPE I, TYPE II) が適し、界面における接着効果や表面処理の効果を考察するには、界面破壊を生じ再現性の高い試験方法 (TYPE III, TYPE IV)

が適すると考える。TYPE I, TYPE II で両接着剤の接着効率について比較すると、SB の方が凝集破壊率が良いことがわかる。

3. 表面処理の影響が接着強さに及ぼす影響

接着系の破壊にはさまざまな破壊形態があるが、破壊試験結果として現れる接着強さは、接着剤がある程度以上の凝集力を有していることと、接着剤と被着体の界面に強い相互作用力があることにより発現する。そして凝集破壊を起こす試験方法では接着強さはその接着剤が持つ凝集力に依存するため、測定結果から接着力を論ずることはできず、この場合接着強さを上げるには、接着剤の強度 (凝集力) を上げればよいだけである。一方、界面破壊を起こす試験法では、接着強さは被着体と接着剤の界面性状、力学的性質に依存するために接着強さは接着力の重要な因子となる。このように力学的性質については、界面破壊を起こす試験方法により一応の評価が可能であるが、界面破壊においても接着強さを測定して界面の相互作用力を測定したことはない。現状では界面の相互作用力を直接測定する方法はないが、しかし幸いなことに接触角 (表面張力) は分子間力の別の表現であり、界面化学との別の接点を見出すことができる。

以上のような理由から、TYPE III の試験方法を採用して表面処理の効果については接着強さの測定とともに、同条件における接触角を調べ接着強さと界面の相互作用力との関連についても検討した。表面処理の影響を定性的ならびに定量的に検討する目的で、実験 I と同一条件にて縦 20 mm、横 10 mm、厚さ 2 mm の板状試験片を鋳造作製した。定性的検討には、日立社製 560 型走査型電子顕微鏡を用い、電子顕微鏡写真を撮影した。定量的検討には、東京精密社製表面粗さ、形状測定器サーフコム 300 B を用い研磨方向に直角に中心線平均粗さ (Ra) の測定を行った。接触角の測定は、PE の比重 1.90 と SB の比重 1.05 を利用して 0.05 ml の重量を電子天秤上で

図 15 PE の接触角測定試料

図 16 SB の接触角測定試料

表 10 各種表面処理に対する接着強さ, Ra, 接触角 (kgf/cm², μm, °)

接着剤		表面処理			
		#600	サンドブラスト	スズ電析	シラン
	Ra	0.08 (0.01)	0.43 (0.01)	0.04 (0.01)	0.09 (0.01)
PE	接着強さ	97 (5.3)	138 (4.9)	89 (6.5)	149 (9.0)
	接触角	72 (4.6)	48 (2.1)	57 (2.7)	61 (5.4)
SB	接着強さ	202 (11.9)	199 (12.7)	76 (1.6)	225 (21.6)
	接触角	46 (5.3)	46 (15.7)	54 (10.1)	31 (13.1)

(SD)

検量しながら試験片に滴下し、それを水平方向から写真撮影を行い、写真をトレースして接触角を計測した。図 15, 16 に PE と SB の接触角測定に用いた写真を示す。測定はくり返し 3 回、計 12 回行い平均値と標準偏差を求めた。表 10 に測定値の平均値と標準偏差を示す。

表面粗さの接触角に対する影響には 2 種類あり、数 μm までは Wenzel 型の効果を考慮し、10 μm 前後では Bartell 型に注意しなければならない¹¹⁾。今回行った表面処理の粗さは、スズ電析処理の 0.04 μm からサンドブラスト処理の 0.43 μm の間にあり、Wenzel 型の影響が接触角に作用していると考えられる。毛細管現象の式を変形することにより Wenzel 型の次式が導かれる。

$$r = \cos\theta / \cos\theta' \text{ (Wenzel 型)}$$

r : 接着面積増加の因子

cos θ : 真の接触角

cos θ' : みかけの接触角

0 < θ < π/2 ならば θ' < θ

π/2 < θ ならば θ' > θ

上記の式は、表面粗さが増大すればぬれ易い液体 (θ < 90°) の場合は一層ぬれ易くなり、ぬれ難い液体の場合は一層ぬれ難くなることを示している。今回の実験における接触角の範囲は SB に対するシリコーター処理面の 31° から PE に対する #600 耐水研磨紙研磨面の 72° の範囲にあり、表面粗さが大きくなればぬれ易くなる傾向にあると考えられる。実際の測定値においても、PE のスズ電析処理面と SB のシリコーター処理面を除いて、Wenzel 型の効果が認められた。完全に表面粗さと接着強さが一致しなかったのは、それぞれの接着剤中に含まれる接着性モノマーの極性基が、表面処理に対して特異的に配向するものを含むためと考える。また接触角と接着強さの相関関係を調べた結果、SB においては相関係数 $r = -0.776$ となり、接触角が小さくなるに伴い接着強さが大きくなるという、負の高度な相関が認められた。しかし、PE にはそのような相関関係は認められ

なかった。以上のことから、SB ではぬれ性の向上が接着強さの向上に関与し、臨床においてもぬれ性を向上させる表面処理法が有効になると考える。一方 PE は、ぬれ性が接着強さと直接関連しなかったことから、他の因子との影響について今後検討する必要がある。また接触角と極性の関係については、θ = 0~21° は極性、θ = 22~44° はわずかに極性、θ = 45~70° はかなり非極性、θ = 71~100° は非極性¹²⁾といわれているが、本研究において SB のシリコーター処理面が 31° で、最もぬれが良くわずかに極性の状態であり、PE の #600 耐水研磨紙研磨面が 72° で、最もぬれが悪く非極性の状態であり、他の条件はこの間であるが、かなり非極性の状態である。

以上のように、接着剤に対する表面処理は特異的な反応であり、各種接着剤に有効な固有の表面処理を把握しておく必要がある。

1) #600 耐水研磨紙研磨面について

表面処理に対する基準面にアズ・キャストを用いた研究がいくつか散見されるが、アズ・キャストの状態では表面性状が粗造で、鑄造時に生成した厚い酸化膜、ガスの吸着などにより、再現性が乏しいために基準面として用いるには不適当と思われる。そこで基準面には、実験 I と同一条件にて研磨、洗浄を行った清浄面を採用した。今回基準面とした #600 耐水研磨紙研磨面の表面粗さ (Ra) は 0.08 μm であり、0.10 μm 以下の凹凸は接触角に影響を与えない¹²⁾といわれていることから、粗さ因子 (roughness factor) の見地からは、基準面として採用して良いと考えた。PE では平均値で 97 kgf/cm² の接着強さが得られたが、歯質に対する接着強さが 150~200 kgf/cm² 得られている⁷⁾ことから、この表面処理では最終的には接着剤と金属間からの破壊が考えられ強度不足である。これは PE がコンポジットレジン系の接着剤であり、フィラーの含有率が 70% と高く、その影響により接着モノマーのぬれ性が悪くなっているためと思われる。またニッケルクロム合金の研磨面被膜の状態は、X

表 11 スズ電析の因子と水準

因 子	水 準		
	1	2	3
C: 電析条件	モード 2	モード 4	モード 6

表 12 電析条件の測定値 (kgf/cm²)

電析条件	モード 2	モード 4	モード 6
	118	114	115
接着強さ	103	116	93
	86	110	114

表 13 電析条件の分散分析表

要 因	ss	df	ms	Fo
C: 電析条件	182	2	91	0.65
e	840	6	140	
T	1022	8		

線光電子分光法 (ESCA) の観察によると、下地からの解析された電子線を乱さず、コバルトクロム合金と比較すると被膜の状態は緻密でない¹³⁾。このような条件の被膜に対して、PE の接着性モノマーが十分に作用できず、ぬれ性が悪くなり、その結果接着強さが低い値を示したものと考えられる。

SB では平均値で 202 kgf/cm² の高い接着強さが得られたが、これは SB の接着機構の 1 つであるカルボキシル基と酸化被膜表面に化学吸着された水の OH 基との水素結合が強固な結合セグメント鈎 (anchor segment) として働き、高い接着強さを示したと思われる。接着角は 46° で被着面を充分にぬらすことができるが、これも上記の理由によるものと思われる。また TBB 系は水に接したところから重合を開始する特性があり、これが接着系を形成するうえで有利に働き、高い接着強さの発現となったものと思われる。

2) 50 μm サンドブラスト処理について

接着補綴を行うに際しサンドブラスト処理は、金属の種類を問わず必須条件となっている。これはサンドブラスト処理を行うことにより、金属表面に付着している有機物の除去、自然発生的な酸化物層 (さび) の除去、表面に吸着されたガスの除去、表面の活性化、被表面の拡大などの効果が簡便にしかも確実に行われるからである。

PE において接着強さが向上したのは、接触角が 72° ~ 48° に変化しぬれ性が改善されたためと考える。ぬれ性の改善は、サンドブラスティング後に生じるクレーマー効果 (エキソエレクトロン放電) により、表面エネルギーが増大し、PE の官能基と触媒的に作用して¹⁴⁾ 表面反応を起こし、その結果ぬれ性が改善されたものと思われる。そして細部までぬらされたにかわ線 (gule line) の形成による被表面の拡大と、PE の特徴である大きな凝集力によりアンカリングの効果が現れたと考えられる。

SB において接着強さの改善が認められなかったのは、接触角に変化がなかったことから、SB にはサンドブラストが # 600 耐水研磨紙研磨面と同程度のぬれ性の改善効果しかなかったためと思われる。つまり、表面処理が同じであっても、接着剤によって効果が異なる構造敏感

性 (structure sensitive) の影響である。また、アンカリングの効果があったとしても、接着強さが大きいことや、凝集力が弱いために効果として現れにくかったことが考えられる。

3) スズ電析処理について

表面処理法の 1 つにスズ電析処理があるが、これは通常では不動態化しにくい金属表面にスズを電析することにより、スズの不動態化被膜と接着させる方法である。スズ電析装置にはクラエースを用いたが、この装置は (+) 電極の金属容器の中に硫酸第一スズと安定剤を加えた酸性浴で、電流密度 12~20 A/dm²、電圧 6 V にて電析を行うものである。予備実験において、クラエースのモードを 2, 4, 6 と変化させて電析を行い、PE を接着させる一元配置による要因配置実験を行った結果、差が認められなかったため被膜の最も薄いと思われるモード 2 を選んで電析を行った。表 11 に因子と水準、表 12 に測定値、表 13 に分散分析結果を示す。

純金属に対する接着強さは、茂木¹⁵⁾、山下¹⁶⁾ によって報告されているが、スズはクロムと遜色ない高い接着強さを示していることから、被着体に対して適切な電析が行われるならば、強い接着強さが期待できる。しかし、本研究で行ったニッケルクロム合金に対する電析は PE、SB ともに効果が認められなかった。上記の原因を解明するために、試験後の破断面を観察したところ、両接着剤ともに接着剤側にほとんどの電析されたスズが残り、一部は金属側に残留していたことから、スズに対する接着剤の接着強さは十分であったが、合金に対するスズの電析力が弱く電析層が WBL (week boundary layer) となり凝集破壊したものと考えられる。電析力が弱くなった原因として、電析されるスズと母合金は固溶体を作り易い金属ほど電着性が良い¹⁷⁾ が、スズとニッケルクロム合金

を構成する元素において、原子の大きさ因子、電気化学的因子、価電子濃度が違うために固溶体を作りにくく¹⁸⁾、その結果電着性が悪くなったものと思われる。またニッケルクロム合金の被膜の安定性が電析を阻害したことや¹⁹⁾、酸性浴がアルカリ浴に比較して、陰極電流密度が大きく密着性が悪いこと、また、酸性浴の最適電流密度が4~5 A/dm²である²⁰⁾のに対して、クラエースでは12~20 A/dm²と高く設定されていることから、水素ガスの電析層への吸蔵による水素ぜい性を起こし電析力が弱くなったと考えられる。

以上の理由により、本来貴金属合金用に開発されたクラエースの電析条件が、ニッケルクロム合金に対しては不利な条件として重複したために、効果が現れにくかったものと考えられる。

4) シランカップリング処理について

被着体表面のプライマー処理は、より確実な表面処理法の1つであり、接着に適さない表面を、物理的または化学的なエッチング法(メリーランドブリッジ)²¹⁾などに代わって、接着に適した表面へと改質する方法である。プライマー処理の目的は、清浄な被着体表面の保護、接着剤と被着体との間の化学反応の促進、親和性の改善などがあり、工業界では広く用いられている。1%以下の添加量で、接着強さが50~100%増加する²²⁾ことが知られているシランカップリング処理は、歯科界においても有効な表面処理法になるとと思われる。そこで今回新しく開発された、シリコーターシステムによってシランカップリング処理を用いた実験を行った。

シラン系接着促進剤は、 RSiX_3 という式で表せる特殊シリコン単量体で、R:有機性反応基にはアミノ基、ビニル基、エポキシ基などがあり、X:加水分解基にはアルコキシル基、ハロゲン基などがある。X:で示されるアルコキシル基は加水分解されて水と反応してシラノール基(SiOH)を生じ、ガラスまたは無機質表面と反応してシロキサン結合(Si-O-Si)を形成するか、表面の吸着水と反応して水素結合を生じ、無機質表面を有機化する²³⁾。

シリコーターシステムは、まず金属表面にテトラエトキシシラン $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ を火災分解蒸着させ、金属表面を下地の SiOx-C 層で覆ってガラス化し、シロキサン結合することにより化学結合を生じ、その結果疎水化されて耐久性に富む安定した界面が生じる。次に SiOx-C 層を、メタクリロキシシラン $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OH})_3$ でカップリングすることにより表面を有機化させ、金属と接着剤に化学結合による接着系を形成させる。

PE において接触角が 61° と大きくぬれが悪いにもかかわらず高い接着強さを示したのは、化学結合が接着系に存在するためと思われる。ただし、ぬれが悪いことから、PE との相性があまり良くなく、シランカップリング剤の適確な選択により、さらに高い接着強さの得られる可能性が示唆された。

SB において、接触角が 31° と非常に良いぬれ性を示し、高い接着強さが得られたが、ぬれ性の改善程には高い接着強さが得られていない。これは SB がシリコーターシステムに対する接着強さの限界値に達したか、あるいはぬれ性はひとつの尺度に過ぎないため、共有結合、イオン結合などの化学結合は、ぬれ性のみではとらえきれない面があるためと考える。

V. 結 論

2種類の歯科用接着剤パナビア EX (PE) とスーパーボンド C & B (SB) を用いて、4種類の異なる形態について接着試験を行ったときの接着強さを比較検討した。TYPE I, TYPE II の試験片は接着界面に垂直な応力の加わる引張試験方法で、TYPE III, TYPE IV の試験片は接着界面に平行な応力の加わる引抜き試験方法である。TYPE II, TYPE IV は JIS 6849 に規定されている引張公差 $0^\circ 10'$ 以内におさまるように接着ジグにより試験片の作製を行った。その中から界面破壊を生じる TYPE III を用いて表面処理方法が接着強さに及ぼす効果について判定した。結果を要約すると次のようになる。

1. 接着強さの測定値は、PE を用いた場合 TYPE I が $89 \pm 19.2 \text{ kgf/cm}^2$ と最小を示し、TYPE II が $139 \pm 23.9 \text{ kgf/cm}^2$ と最大を示した。SB を用いた場合 TYPE II が $183 \pm 28.3 \text{ kgf/cm}^2$ と最小を示し、TYPE IV が $363 \pm 11.3 \text{ kgf/cm}^2$ と最大を示した。

2. 接着強さを変動係数 (CV%) で比較すると、PE, SB とも TYPE III, TYPE IV が小さくバラツキの少ない試験方法である。

3. バラツキの少ない TYPE III, TYPE IV の破断面は PE, SB とも界面破壊であった。

4. 界面破壊を生じる TYPE III を用いて表面処理の効果判定したところ、PE の接着強さはサンドブラストやシランカップリングを用いると約 50% 増加し、スズ電析による効果は認められなかった。

5. SB の接着強さは表面処理にサンドブラストやシランカップリングを用いても効果が認められず、スズ電析で減少した。

稿を終えるに臨み、終始ご懇篤なるご指導、ご校閲を賜りました日本歯科大学新潟歯学部歯科理工学教室中村健吾教授に深甚なる謝意を表します。また、本研究に種々のご助言を頂いた、日本歯科大学付属歯科専門学校歯科技工士科尾崎順男講師に深謝致します。さらに、種々のご協力を頂きました日本歯科大学補綴学教室第2講座高橋英登講師ならびに日本歯科大学補綴学第2講座教室員諸兄に感謝の意を表します。

なお、本論文の要旨は昭和60年度日本補綴歯科学会総会にて発表した。

文 献

- 1) 長谷部伸一, 中村健吾: 接着ブリッジ用 Ni-Cr-Co-Mo 合金の諸性質, 歯材器, 5: 773~790, 1986.
- 2) 岩間英仁: 貴金属と陶材の焼付強さ (第1報) 焼付強さの測定法, 歯理工誌, 14: 82~89, 1973.
- 3) 金丸 競: 新版接着と接着剤, 102~103, 大日本図書, 東京, 1976.
- 4) 高分子学会編: 接着と積層, 65~71, 地人書館, 東京, 1965.
- 5) 高分子学会編: 接着—理論と応用, 254~268, 丸善, 東京, 1966.
- 6) 杉村俊雄, 池上皓三: 二重重ね合わせ継手の引張せん断による変形と強度, 日本接着協会誌, 18: 102~109, 1982.
- 7) 野口八九重, 越中 優, 中村かおり, 小園江芳之, 菊地敬成: 最新の歯質接着性セメントをテストする, DE, 69: 18~29, 1984.
- 8) 熱田 充, 須堯 博, 田中卓男: 接着ブリッジの維持力に影響する因子について, 補綴誌, 28: 109~116, 1984.
- 9) 宮入裕夫: 構造用接着の理論と応用 (5), 接着, 14: 411~417, 1970.
- 10) 日本接着協会編: 接着ハンドブック第2版, 580~584, 日刊工業新聞社, 東京, 1982.
- 11) 酒井哲也: 固体における“ぬれ”挙動について, 日本接着協会誌, 18: 28~29, 1985.
- 12) 芝崎一郎: 接着百科 (下), 228~232, 高分子刊行会, 東京, 1985.
- 13) 大野弘機, 神澤康夫, 川島 巧, 山根由郎, 相良昌宏: ESCA および反射電子解析によって解析された合金表面構造と接着性レジン接着強さの関係, 第5回日本歯科理工学会学術講演会講演集: 12~13, 1985.
- 14) 日本金属学会編: 界面物性, 222~223, 丸善, 東京, 1976.
- 15) 茂木知治: メタクリルレジン床用 Co-Cr 合金の接着に関する基礎的研究, 4メタクリロキシエチルトリメット酸無水物の効果, 補綴誌, 23: 660~676, 1979.
- 16) 山下 敦, 近藤康弘, 藤田元英: 歯科接着性レジン・パナビア EX の歯科用合金に対する接着強さ その2 貴金属合金との接着について, 補綴誌, 28: 43~53, 1984.
- 17) 大谷南海男: 金属表面加工理論, 195, 塙書店, 東京, 1968.
- 18) 日本金属学会編: 金属物性入門, 94~95, 丸善, 東京, 1977.
- 19) 藤野武彦: メッキ技術入門, 2~19, 理工社, 東京, 1983.
- 20) 日本プレーティング協会編: 現場技術者のための実用メッキ (I) 増強版, 341~352, 丸善, 東京, 1985.
- 21) Livaditis, G.J.: Resin-bonded cast retraction, clinical study, Int, J Perio and Rest Dent, 4: 71, 1981.
- 22) 芝崎一郎: 接着百科 (下), 85~86, 高分子刊行会, 東京, 1985.
- 23) 吉岡 博: シランカップリング剤, 日本接着協会誌, 21: 252~260, 1985.