

ガラスアイオノマーセメントの表面処理が
表面自由エネルギーと
コンポジットレジンとの接着性に及ぼす影響

日本大学大学院歯学研究科歯学専攻

大塚 詠一郎

(指導：宮崎 真至 教授)

概 要

ガラスアイオノマーセメント（以後、GIC）は、歯質接着性とともにフッ化物イオンを徐放するところから多方面にわたって臨床使用されている。その一つとして本セメントをコンポジットレジン充填におけるライニングとして用いるサンドイッチテクニックが行われている。この修復法に用いられる GIC は、当初は従来型が主流であったが、最近ではレジン成分を配合したレジン添加型 GIC（以後、RMGIC）が用いられる頻度が高くなった。また、コンポジットレジン修復に用いられる歯質接着システムは、接着操作を簡略化することを目的としてシングルステップセルフエッチアドヒーズ（以後、セルフエッチアドヒーズ）の臨床使用頻度が増加している。このように、コンポジットレジン修復におけるサンドイッチテクニックに用いられる GIC の種類や接着システムに改良が加えられているものの、GIC とコンポジットレジンとの接着性に関しては新たな知見が不足しているのが現状である。

そこで著者は、GIC の表面処理がコンポジットレジンとの接着性に及ぼす影響について、表面自由エネルギーおよび接着強さを測定することによって検討するとともに、レーザー顕微鏡（以後、LSM）および走査電子顕微鏡（以後、SEM）観察を行い考察資料とした。

実験に供試した GIC は、Fuji IX GP（ジーシー、以後 GP）、Fuji II LC EM（ジーシー、以後 EM）および Fuji Fill LC Flow（ジーシー、以後 FL）の 3 製品とした。セルフエッチアドヒーズとしては G-Bond Plus（ジーシー）を、表面処理材としては Gel

Etchant (sds Kerr) およびコンポジットレジンは光重合型の Clearfil AP-X (クラレノリタケデンタル) を使用した。

常温重合レジン (トレーレジン, 松風) に規格窩洞を形成し, 製造者指示に従って練和した GIC を填塞し, 透明マトリックスを介して硬化させた。なお, RMGIC については, 圧接後に製造者指示時間照射することによって硬化させた。表面処理として, シリコンカーバイドペーパーの #600 で研削したもの, 研削面を 35%リン酸水溶液で 10 秒間処理したもの, および研削面を 10 秒間サンドブラスト処理 (50 μm アルミナ, 噴射角 45°, 噴射圧 0.3 MPa) を行ったものの 3 条件とし, 被着面に対し表面処理を行わない試片を Control とした。接触角の測定は, 全自動接触角計 (Drop Master DM 500, 協和界面科学) を用い, セシルドロップ法で各液滴を 1 μL 滴下し, 装置に付属するソフトウェア (FAMAS, 協和界面科学) を用いて $\theta/2$ 法で接触角の測定を行った。表面自由エネルギーは, 得られた接触角と理論式とから求めた。

接着試験に際しては, 表面自由エネルギー測定用試片と同様に調整した GIC を被着面とし, コンポジットレジンを填塞して接着試験用試片を製作した。これらの試片を 37°C 精製水中に 24 時間保管後, 万能試験機 (Type 5500R, Instron) を用いてクロスヘッドスピード毎分 1.0 mm の条件で剪断接着強さを測定した。また, 接着強さ測定後の破断試片については, その破壊形式を分類, 評価した。さらに, 各表面処理後の GIC 表面について, 通法に従ってレーザー走査顕微鏡 (VK-9710, キーエンス, 以後 LSM) および走査電子顕微鏡 (ERA-8800 FE, エリオニクス, 以後 SEM) を用いて観察した。

その結果、従来型 GIC である GP の表面自由エネルギーは、各表面処理によって Control と比較して有意に高い値を示した。また、Lewis 酸性成分は表面処理による影響は認められなかったものの、Lewis 塩基性成分は表面処理によって Control と比較して有意に高い値を示した。ここで、Lewis 酸性成分は固体表面の電子受容性を、Lewis 塩基性成分は固体表面の電子供与性を示すものである。GP における Lewis 塩基性成分は、各表面処理により電子供与性を示すフルオロアルミノシリケートガラスの水酸基が表面に配向することで、有意に高い値を示した可能性が考えられた。

一方、RMGIC である EM および FL の表面自由エネルギーは、表面処理によって Control と比較して有意に低い値を示した。また、Lewis 酸性成分は、表面処理によって Control と比較して有意に低い値を示したものの、Lewis 塩基性成分は各表面処理によって Control と比較して有意に高い値を示した。RMGIC である EM および FL は、レジン成分として HEMA が含有されており、これは硬化体内部に水分を含有した状態で重合硬化することが知られている。したがって、EM および FL に対する表面処理は、レジン成分が除去されたことによって、電子受容成分が相対的に減少したため、電子供与成分が有意に高い値を示したものと考えられた。

GIC に対する表面処理がコンポジットレジンとの接着強さに及ぼす影響の成績からは、GP の接着強さは表面処理によって Control と比較して有意に高い値を示した。また、LSM および SEM 観察からも、表面処理によって Control と比較して粗な表面性状を呈していた。これらのことから従来型ガラスアイオノマーセメントに対する各表面処理によって、接着界面において機械的な嵌合力を得られるとともに表面自由エ

エネルギーが向上したために、その接着強さも高くなったと考えられた。一方、EM および FL の接着強さは、Control と比較して表面処理によって有意に低い値を示した。この理由としては、RMGIC の Control では、表層に未反応のレジン成分が存在し、これがコンポジットレジンとの良好な接着性につながっているものの、表面処理によってこの層が除去されたために接着強さが低下したものと考えられた。

以上のように、本実験の結果から、従来型 GIC に対する表面処理は、表面自由エネルギーおよびコンポジットレジンとの接着強さを向上させるものの、RMGIC では逆にこれらを低下させることが明らかとなった。したがって、臨床においてセルフエッチアドヒーズンを用いたサンドイッチテクニックを行う際には、使用する GIC の種類に留意して、その表面処理法を選択する必要があることが示唆された。

なお、本論文は、原著論文 Otsuka E, Tsujimoto A, Takamizawa T, Furuichi T, Yokokawa M, Tsubota K, Miyazaki M. Influence of surface treatment of glass-ionomers on surface free energy and bond strength of resin composite. Dent Mater J 2013 (in press) を基幹論文とし、これに表面処理の実験データを新たに加えることによって総括したものである。

緒 言

ガラスイオノマーセメント（以後、GIC）は、歯質接着性とともにフッ化物イオンを徐放するところから、抗齲蝕性を有する修復材料として多方面にわたって臨床使用されている^{1,2)}。この修復材が有している特性を活かして、本セメントをコンポジットレジン充填におけるライニングとして用いるサンドイッチテクニックが行われている^{3,4)}。サンドイッチテクニックに用いられるGICは、当初は酸-塩基反応を用いた従来型が主流であったが^{5,6)}、最近ではレジン成分を配合したレジン添加型(RM)GICが用いられる頻度が高くなった^{7,8)}。また、コンポジットレジン修復に用いられる歯質接着システムは、接着操作を簡略化することを目的としてシングルステップセルフエッチアドヒーシブ^{9,10)}（以後、セルフエッチアドヒーシブ）の臨床使用頻度が増加している^{11,12)}。このように、コンポジットレジン修復におけるサンドイッチテクニックに用いられるGICの種類や接着システムに改良が加えられているもの¹³⁾、この手法にとって重要と考えられているGICとコンポジットレジンとの接着性に関しては新たな知見が少ないのが現状である¹⁴⁾。

そこで著者は、GICの表面処理がその表面自由エネルギーに及ぼす影響とともにコンポジットレジンとの接着性について検討することによって、サンドイッチテクニックにおいて重要なGICとコンポジットレジンの接着性の詳細について明らかにすることを目的とした。さらに、レーザー走査顕微鏡（以後、LSM）および走査電子顕微鏡（以後、SEM）観察を行い考察資料とした。

材料および方法

1. 供試材料および照射器

供試した GIC は、Fuji IX GP (ジーシー, 以後, GP) , Fuji II LC EM (ジーシー, 以後, EM) および Fuji Fill LC Flow (ジーシー, 以後, FL) の 3 製品である (Table 1) 。

セルフエッチアドヒーシブとしては G-Bond Plus (ジーシー) を, 表面処理材としては Gel Etchant (sds Kerr) , およびコンポジットレジンとしては光重合型の Clearfil AP-X (クラレノリタケデンタル) を使用した (Table 1) 。

可視光線照射器としては Optilux 501 (sds kerr) を用い, その光強度が 600 mW/cm^2 以上であることを確認して使用した。

2. 表面自由エネルギーの測定

表面自由エネルギー測定用試片の製作に際して, 常温重合レジン (トレーレジン, 松風) に上底直径 8 mm, 下底直径 10 mm, 深さ 3 mm の円錐台形の規格窩洞を形成した。次いで, 各 GIC を製造者指示に従って練和し, 規格窩洞に填塞した後に透明マトリックスを介して硬化させた。なお, RMGIC については, 圧接後に製造者指示時間照射した。

被着面に対する表面処理は, シリコンカーバイドペーパーの #600 で研削したもの (以後, #600) , 研削面を 35%リン酸水溶液で 10 秒間処理したもの (以後, PE) , および研削面を 10 秒間サンドブラスト処理 (50 μm アルミナ, 噴射角 45°, 噴射圧

0.3 MPa) を行ったもの (以後, AB) の 3 条件とし, 被着面に対し表面処理を行わない試片を Control とした。

表面自由エネルギーの測定には, 表面自由エネルギーが既知の液体として, 1-ブromoナフタレン, エチレングリコールおよび蒸留水を使用した (Table 2)。接触角の測定は, 全自動接触角計 (Drop Master DM 500, 協和界面科学) を用い, セシルドロップ法でそれぞれの液滴を 1 μ L 滴下し, 装置に付属するソフトウェア (FAMAS, 協和界面科学) を用いて $\theta/2$ 法で測定を行った¹⁵⁾ (Fig. 1)。なお, 各条件における試片数は 5 個とした。

表面自由エネルギーと接触角の関係は, 接着仕事量, 液体の表面自由エネルギー, 固体の表面自由エネルギーおよび接触角とから, 拡張 Fowkes の理論式で定義される。この拡張 Fowkes の理論式を用いて, 表面処理後のガラスアイオノマーセメントにおける表面自由エネルギーの各成分を算出した。

3. 接着強さの測定

接着試験には, 表面自由エネルギー測定用試片と同様に調整した GIC を被着面とした。被着面積を規定するために, 直径 4 mm の穴の開いたテープを貼付し, 製造者指示条件に従ってアドヒーズブを塗布し, 照射を行った。次いで, 内径 4 mm, 高さ 2 mm の円筒形テフロン型を置き, これにコンポジットレジンを填塞, 透明マトリックスを介して照射を行い, 接着試験用試片とした。なお, 接着試片の数は各条件につき 10 個とした。

これらの接着試験用試片は, 照射直後から 37°C 精製水中に 24 時間保管した。そ

の後、万能試験機 (Type 5500R, Instron) を用いてクロスヘッドスピード毎分 1.0 mm の条件で剪断接着強さを測定し、その平均値を各条件における接着強さとして評価した。

接着強さ測定後の破断試片については、その破壊形式を知るために、実体顕微鏡を用いて 10 倍の倍率でセメント側破断面を観察し、界面破壊、コンポジットレジンあるいは GIC の凝集破壊に分類した。

4. LSM 観察

各表面処理後の GIC 表面について、LSM (VK-9710, キーエンス) を用いて観察した。

5. SEM 観察

表面自由エネルギー測定用試片と同様に処理した試片を、*tert*-ブタノール上昇系列に順次浸漬した後、臨界点乾燥 (凍結乾燥機, Model ID-3, エリオニクス) を行った。次いで、イオンコーター (Quick Coater Type SC-201, サンヨー電子) で金蒸着を施し、SEM (ERA-8800 FE, エリオニクス) を用いて加速電圧 10 kV の条件で観察した。

6. 統計処理

分散分析および Tukey HSD Test によって有意水準 5 % の条件で検定を行った。

成 績

GIC の表面処理が，表面自由エネルギーに及ぼす影響の成績を Table 3 に示した。

GP の表面自由エネルギーは，Control の $39.6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と比較して表面処理によって $43.3 \sim 45.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と有意に高い値を示した。一方，EM および FL においては，Control の $49.1 \sim 49.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と比較して表面処理によって $42.6 \sim 44.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と有意に低い値を示した。

表面自由エネルギーを構成する各成分で比較すると，分散成分は $38.2 \sim 42.0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ であり，製品および表面処理法による違いは認められなかった。また，酸 - 塩基成分は，GP において Control では認められなかったものの，表面処理によって $4.7 \sim 5.1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ の値を示し，EM および FL においては Control の $7.1 \sim 8.4 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と比較し表面処理によって $3.6 \sim 4.0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と有意に低い値を示した。酸 - 塩基成分で比較すると，GP における Lewis 酸性成分は，表面処理による影響は認められなかったものの，Lewis 塩基性成分は Control の $52.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と比較して，表面処理によって $60.1 \sim 65.0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と有意に高い値を示した。一方，EM および FL における Lewis 酸性成分は Control の $1.0 \sim 1.1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と比較して，表面処理によって $0.1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と有意に低い値を示し，Lewis 塩基性成分は Control の $12.7 \sim 16.0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と比較して表面処理によって $39.5 \sim 56.7 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ と有意に高い値を示した。

GIC の表面処理がコンポジットレジンとの接着強さに及ぼす影響の成績および接着試験後の破壊形式を Table 4 に示した。GP に対する表面処理後のシングルステップ

アドヒーシブの接着強さは、8.5~8.8 MPa であり、Control の 4.7 MPa と比較して表面処理によって有意に高い値を示した。また、接着試験後の破壊形式はいずれの試片においてもセメント内での凝集破壊が大勢を占めた。一方、EM に対する表面処理後のセルフエッチアドヒーシブの接着強さは、13.6~15.8 MPa であり、Control の 20.5 MPa と比較して表面処理によって有意に低い値を示した。FL に対する表面処理後のセルフエッチアドヒーシブの接着強さは 10.3~11.6 MPa であり、Control の 14.2 MPa と比較して表面処理によって有意に低い値を示した。また、接着試験後の破壊形式はいずれの試片においてもセメント内での凝集破壊が最も多かったが、界面破壊も認められた。

GIC 表面の代表的な LSM および SEM 像を Figs. 2~4 に示した。いずれの製品においても、Control では平滑面を呈していたが、表面処理を行うことで粗造な面を呈した。また、Control と比較して#600 研削条件では、研削時に生じた削状痕が散見され、PE および AB においては、マトリックスが除去されてフィラーおよびガラス成分が露出した像が観察された。

考 察

臨床において、その有効性が示されているサンドイッチテクニックであるが、GIC に対してセルフエッチアドヒーシブを用いた際のコンポジットレジンとの接着性については不明な点が多い。そこで著者は、GIC の表面処理がセルフエッチアドヒーシ

ブを用いた際のコンポジットレジンとの接着性におよぼす影響について、処理面の表面自由エネルギーおよび接着強さを測定することによって検討した。

その結果、従来型 GIC である GP の表面自由エネルギーは、各表面処理によって Control と比較して有意に高い値を示した。一般に、被着面に対する化学的および機械的 surface 処理によって、固体表面のぬれ性が向上するとともに表面積が増大する¹⁶⁾。したがって、GP においては表面処理によってぬれ性が向上し、表面自由エネルギーが上昇したものと考えられた。一方、RMGIC である EM および FL の表面自由エネルギーは、表面処理によって Control と比較して有意に低い値を示した。RMGIC の硬化反応は、酸 - 塩基反応に加えて、レドックス系の重合反応が付加されている¹⁷⁾。したがって、硬化したセメント表層には大気中の酸素によって重合阻害を受けた低重合層が形成されることになる¹⁸⁾。Control 試片の表層に存在する低重合層が、表面処理が行われることによって除去され、表面自由エネルギーが有意に低下したものと考えられた。

表面自由エネルギーのうちで酸 - 塩基成分を構成する各成分で比較すると、従来型 GIC である GP における Lewis 酸性成分は、表面処理による影響は認められなかったものの、Lewis 塩基性成分は表面処理によって Control と比較して有意に高い値を示した。一方、RMGIC である EM および FL における Lewis 酸性成分は、表面処理によって Control と比較して有意に低い値を示したものの、Lewis 塩基性成分は各表面処理によって Control と比較して有意に高い値を示した。ここで、Lewis 酸性成分は固体表面の電子受容性を、Lewis 塩基性成分は固体表面の電子供与性を示すものである^{19,20)}。

したがって、GPにおけるLewis塩基性成分は、各表面処理により電子供与性を示すフルオロアルミノシリケートガラスの水酸基が表面に配向することで、有意に高い値を示した可能性が考えられた。一方、RMGICであるEMおよびFLは、レジン成分としてHEMAが含有されており^{21,22)}、これは硬化体内部に水分を含有した状態で重合硬化することが知られている²³⁾。EMおよびFLに対する表面処理は、レジン成分が除去されたことによって、電子受容成分が相対的に減少したため、電子供与成分が有意に高い値を示したものと考えられた。

GICに対する表面処理がコンポジットレジンとの接着強さに及ぼす影響の成績からは、GPの接着強さは表面処理によってControlと比較して有意に高い値を示した。このことから従来型ガラスアイオノマーセメントに対する各表面処理によって、接着界面において機械的な嵌合力を得られるとともに表面自由エネルギーが向上したために、その接着強さも高くなったと考えられた^{24,25)}。一方、EMおよびFLの接着強さは、Controlと比較して表面処理によって有意に低い値を示した。この理由としては、RMGICのControlでは、表層に未反応のレジン成分が存在し、これがコンポジットレジンとの良好な接着性につながっている²⁶⁾ものの、表面処理によってこの層が除去されることによって接着強さが低下したと考えられた。

以上のように、本実験の結果からGICの表面処理条件がコンポジットレジンとの接着性に及ぼす影響について検討した結果、従来型GICに対する表面処理は、表面自由エネルギーおよびコンポジットレジンとの接着強さを向上させるものの、RMGICでは逆にこれらを低下させることが明らかとなった。したがって、臨床においてセルフ

エッチアドヒーシブを用いたサンドイッチテクニックを行う際には、使用する GIC の種類に留意して、その表面処理法を選択する必要があることが示唆された。

結 論

グラスアイオノマーセメントの表面処理条件が、表面自由エネルギーおよびコンポジットとの接着強さに及ぼす影響について検討した結果、以下の結論を得た。

1. 従来型グラスアイオノマーセメントの表面自由エネルギーは Control で $39.6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ であったものが、表面処理によって有意に向上した。一方、レジン添加型では Control で $49.1 \sim 49.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ であったものが、表面処理によって有意に低い値を示した。
2. 従来型グラスアイオノマーセメントの接着強さは、Control で 4.7 MPa であったものが、表面処理によって向上したが、レジン添加型では Control で $14.2 \sim 20.5 \text{ MPa}$ であったものが、表面処理によって有意に低い値を示した。
3. LSM 観察および SEM 観察から、いずれの GIC においても Control では平滑面を呈しているが、表面処理を行うことで粗造となり、フィラーおよびガラス粒子の露出が観察された。

文 献

- 1) Wiegand A, Buchalla W, Attin T. Review on fluoride-releasing restorative materials – Fluoride release and uptake characteristics, antibacterial activity and influence on caries formation. *Dent Mater* 2007; 23: 343-362.
- 2) Mickenautsch S, Mount G, Yengopal V. Therapeutic effect of glass-ionomers: An overview of evidence. *Aust Dent J* 2011; 56: 10-15.
- 3) Loguercio AD, Reis A, Mazzocco KC, Dias AL, Busato ALS, Singer J da M, Rosa P. Microleakage in class II composite resin restorations: total bonding and open sandwich technique. *J Adhes Dent* 2002; 4: 137-144.
- 4) Francisconi LF, Scaffa PM, de Barros VR, Coutinho M, Francisconi PA. Glass ionomer cements and their role in the restoration of non-carious cervical lesions. *J Appl Oral Sci* 2009; 17: 364-369.
- 5) Subrata G, Davidson CL. The effect of various surface treatments on the shear strength between composite resin and glass-ionomer cement. *J Dent* 1989; 17: 28-32.
- 6) Hinoura K, Suzuki H, Onose H. Factors influencing bond strengths between unetched glass ionomers and resins. *Oper Dent* 1991; 16: 90-95.
- 7) Sidhu SK, Watson TF. Resin-modified glass ionomer materials. A status report for the *American Journal of Dentistry*. *Am J Dent* 1995; 8: 59-67.
- 8) Li J, Liu Y, Liu Y, Söremark R, Sundström F. Flexure strength of resin-modified glass ionomer cements and their bond strength to dental composites. *Acta Odontol Scand* 1996;

54: 55-58.

- 9) Van Meerbeek B, Van Landuyt K, De Munk J, Hashimoto M, Peumans M, Lambrechts P, Yoshida Y, Inoue S, Suzuki K. Technique-sensitivity of contemporary adhesives. *Dent Mater J* 2005; 24: 1-13.
- 10) Van Landuyt KL, Mine A, De Munck J, Jaecques S, Peumans M, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Are one-step adhesives easier to use and better performing? Multifactorial assessment of contemporary one step self-etch adhesives. *J Adhes Dent* 2009; 11: 175-190.
- 11) Peumans M, Kanumilli P, De Munck J, Van Landuyt KL, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Clinical effectiveness of contemporary adhesives: A systematic review of current clinical trials. *Dent Mater* 2005; 21 864-881.
- 12) Kurokawa H, Miyazaki M, Takamizawa T, Rikuta A, Tsubota K, Uekusa S. One-year clinical evaluation of five single-step adhesive systems in non-cariou cervical lesions. *Dent Mater J* 2007; 26: 14-20.
- 13) Sidhu SK. Clinical evaluations of resin-modified glass-ionomer restorations. *Dent Mater* 2010; 26: 7-12.
- 14) Yap AU, Quek CE, Kau CH. Repair of new-generation tooth-colored restoratives: Methods of surface conditioning to achieve bonding. *Oper Dent* 1998; 23: 173-178.
- 15) Tsujimoto A, Iwasa M, Shimamura Y, Murayama R, Takamizawa T, Miyazaki M. Enamel bonding of single-step self-etch adhesives: Influence of surface energy characteristics. *J Dent* 2010; 38: 123-130.
- 16) Nakae H, Inui R, Hirata Y, Saito H. Effects of surface roughness on wettability. *Acta*

Materialia 1998; 46: 2313-2318.

- 17) Wan ACA, Yap AUJ, Hastings GW. Acid-base complex reactions in resin-modified and conventional glass ionomer cements. *J Biomed Mater Res* 1999; 48: 700-704.
- 18) Gauthier MA, Stangel I, Ellis TH, Zhu XX. Oxygen inhibition in dental resins. *J Dent Res* 2005; 84: 725–729.
- 19) Volpe CD, Siboni S. Some reflections on acid-base solid surface free energy theories. *J Colloid Interface Sci* 1997; 195: 121-136.
- 20) Greiveldinger M, Shanahan ME. A critique of the mathematical coherence of acid/ base interfacial free energy theory. *J Colloid Interface Sci* 1999; 215: 170-178.
- 21) Lee YK, Zhao GF, Lim JI. Effects of aging and HEMA content on the translucency, fluorescence, and opalescence properties of experimental HEMA-added glass ionomers. *Dent Mater J* 2010; 29: 9-14.
- 22) Berzins DW, Abey S, Costache MC, Wilkie CA, Roberts HW. Resin-modified glass-ionomer setting reaction competition. *J Dent Res* 2010; 89:82-86.
- 23) Matsuya S, Maeda T, Ohta M. IR and NMR analyses of hardening and maturation of glass-ionomer cement. *J Dent Res* 1996; 75: 1920-1927.
- 24) Sun C, Berg JC. A review of the different techniques for solid surface acid-base characterization. *Adv Colloid Interface Sci* 2003; 105: 151-175.
- 25) Asmussen E, Peutzfeldt A, Sahafi A. Bonding of resin cements to post materials: Influence of surface energy characteristics. *J Adhes Dent* 2005; 7: 231-234.
- 26) Gopikrishna V, Abarajithan M, Krithikadatta J, Kandaswamy D. Shear bond strength

evaluation of resin composite bonded to GIC using three different adhesives. Oper Dent
2009; 34: 467-471.

図および表

Table 1 Materials tested

Glass ionmer cement			
Materials (Manufacturer)	Lot No.	P/L(P)ratio	Main component
Fuji IX GP (GC Corp.)	P: 1009021 L: 1110201	3.6g/1.0g	P: aluminosilicate glass L: polyacrylic acid, water
Fuji II LC EM (GC Corp.)	P: 1010261 L: 1102241	3.0g/1.0g	P: aluminosilicate glass L: HEMA, polyacrylic acid, water, initiator
Fuji Fill LC Flow (GC Corp.)	A: 1106081 B: 1106081	3.3g/1.0g	Paste A: aluminosilicate glass, HEMA, UDMA, initiator, pigment Paste B: polyacrylic acid, distilled water, UDMA, filler, initiator
Pretreatment agents, single-step self-etch adhesive and resin composite			
Materials (Manufacturer)	Lot No.	Main components	
Gel Etchant (sds Kerr)	3676600	35% phosphoric acid	
G-Bond Plus (GC Corp.)	0910051	4-MET, UDMA, TEGDMA, water acetone, phosphoric acid monomer, silanated colloidal silica, initiator	
Clearfil AP-X (Kuraray Noritake Dental)	00987A	Bis-GMA, TEGDMA, silanete silica, Silaneted barium glass, pigments, <i>dl</i> -camphorquinone	

HEMA; 2-hydroxyethyl methacrylate, UDMA; di(methacryloxyethyl)trimethylhexamethylene diurethane, 4-MET; 4-methacryloxyethyl trimellitate, TEGDMA; triethylene glycol dimethacrylate, Bis-GMA; 2,2bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propane.

Table 2 Surface free energies and parameters of test liquids (mN·m⁻¹)

Liquid	Lot no.	Manufacture	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-
1-bromonaphthalene	ALH4513	Wako Pure Chemical Industries	43.5	43.5	0.0	0.0	0.0
Ethylene glycol	KWF0703	Wako Pure Chemical Industries	47.9	29.0	18.9	1.9	47.0
Water	—	—	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5

γ_L ; surface free energy, γ_L^{LW} ; Lifshitz-Van der Waals force, γ_L^{AB} ; Lewis acid/base interaction, γ_L^+ ; Lewis acid, γ_L^- ; Lewis base.

Table 3 Influence of surface treatment of GICs on surface free energies (mN·m⁻¹)

Cement	Surface treatment	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-
GP	Control	39.6 (0.7)	39.6 (0.7)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	52.8 (0.8)
	#600	43.3 (0.4)	38.2 (0.4)	5.1 (0.5)	0.1 (0.3)	65.0 (1.3)
	PE	45.1 (0.9)	40.4 (0.5)	4.7 (0.1)	0.1 (0.1)	60.1 (0.8)
	AB	45.5 (1.2)	40.6 (0.3)	4.9 (0.2)	0.1 (0.1)	60.5 (0.4)
EM	Control	49.2 (1.3)	40.8 (0.9)	8.4 (0.9)	1.1 (0.2)	16.0 (0.9)
	#600	44.5 (0.8)	40.5 (0.6)	4.0 (0.1)	0.1 (0.1)	40.3 (2.0)
	PE	44.1 (0.9)	40.5 (0.6)	3.6 (0.1)	0.1 (0.1)	52.3 (1.8)
	AB	44.0 (1.1)	40.2 (0.3)	3.8 (0.1)	0.1 (0.1)	56.7 (0.4)
FL	Control	49.1 (0.7)	42.0 (0.5)	7.1 (0.5)	1.0 (0.1)	12.7 (1.0)
	#600	42.8 (0.4)	38.8 (0.7)	4.0 (2.1)	0.1 (0.2)	39.5 (1.3)
	PE	42.6 (1.8)	38.8 (0.7)	3.7 (0.1)	0.1 (0.1)	54.5 (3.4)
	AB	43.6 (1.3)	39.9 (0.4)	3.7 (0.1)	0.1 (0.1)	55.0 (1.3)

n = 5, values in parenthesis indicate standard deviations.

#600; ground with #600 SiC paper, PE; phosphoric acid etching, AB; airborne particle abrasion.

γ_S ; surface free energy, γ_S^{LW} ; Lifshitz-Van der Waals force, γ_S^{AB} ; Lewis acid/base interaction, γ_S^+ ; Lewis acid, γ_S^- ; Lewis base.

Table 4 Influence of surface treatment of GICs on bond strength (MPa) to resin composite

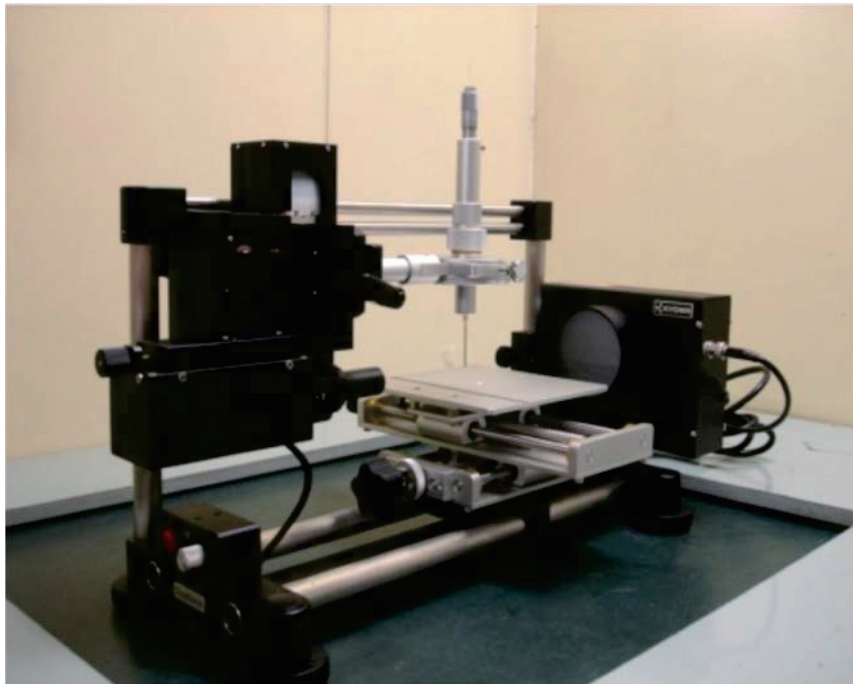
Cement	Control	#600	PE	AB
GP [fracture mode]	4.7 (0.6) ^a [3/0/7]	8.8 (1.7) ^b [0/0/10]	8.8 (1.7) ^b [0/0/10]	8.5 (1.0) ^b [0/0/10]
EM [fracture mode]	20.5 (2.7) ^c [3/0/7]	13.6 (2.3) ^d [4/0/6]	14.7 (1.8) ^d [4/0/6]	15.8 (2.7) ^d [3/0/7]
FL [fracture mode]	14.2 (2.6) ^e [2/0/8]	11.0 (3.2) ^f [4/0/6]	10.3 (2.9) ^f [3/0/7]	11.6 (2.7) ^f [4/0/6]

n = 10, values in parenthesis indicate standard deviations.

#600; ground with #600 SiC paper, PE; phosphoric acid etching, AB; air abrasion.

[failure mode] ; [adhesive failure/cohesive failure in resin/cohesive failure in glass ionomer]

(a)



(b)



Fig. 1 Drop Master DM500 apparatus fitted with a charge-coupled device camera (a) allowing automatic measurements of the contact angles to be made (b).

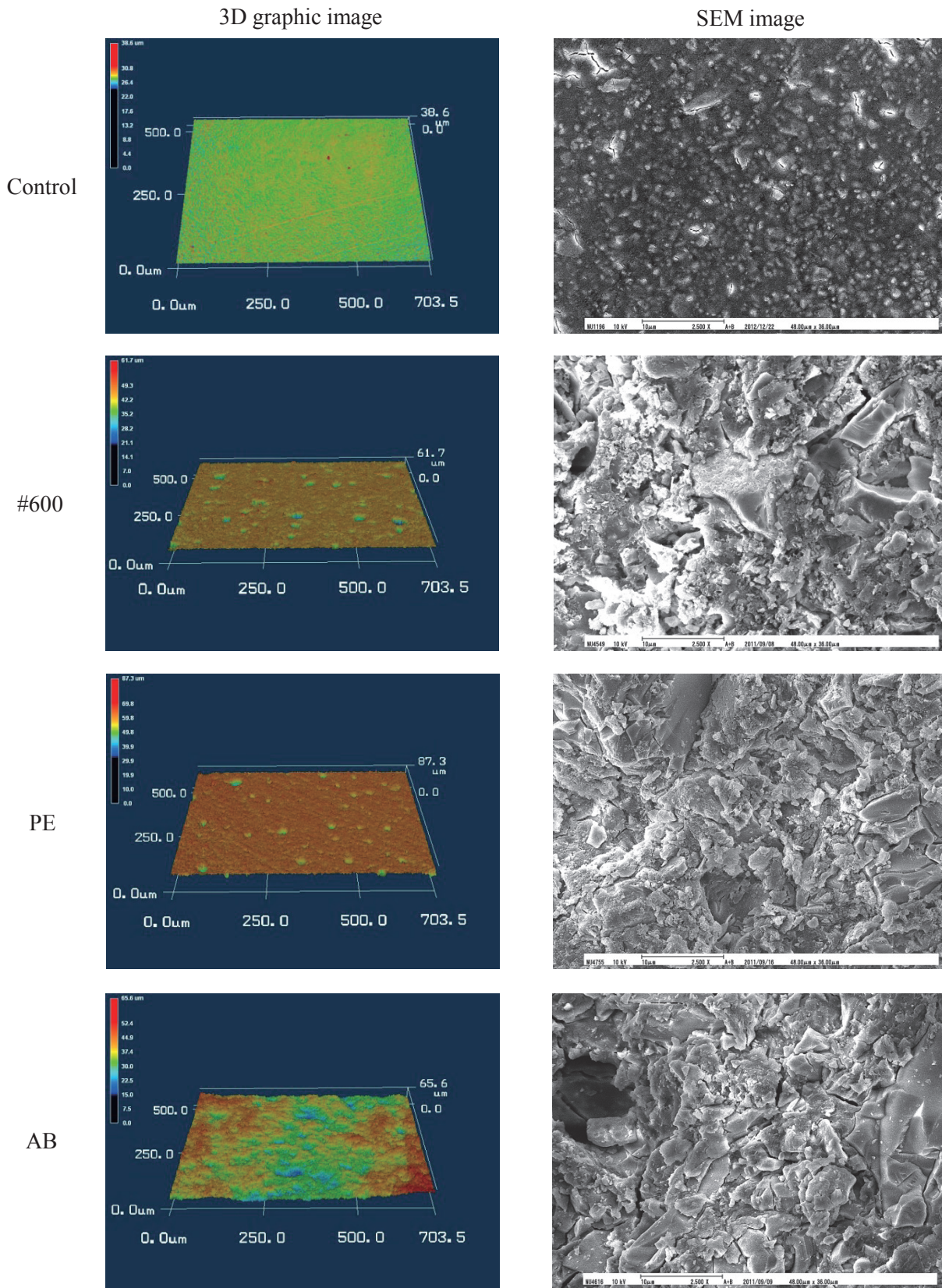


Fig. 2 Representative three-dimensional laser scanning and scanning electron microscopy images of GP surface after the treatments.

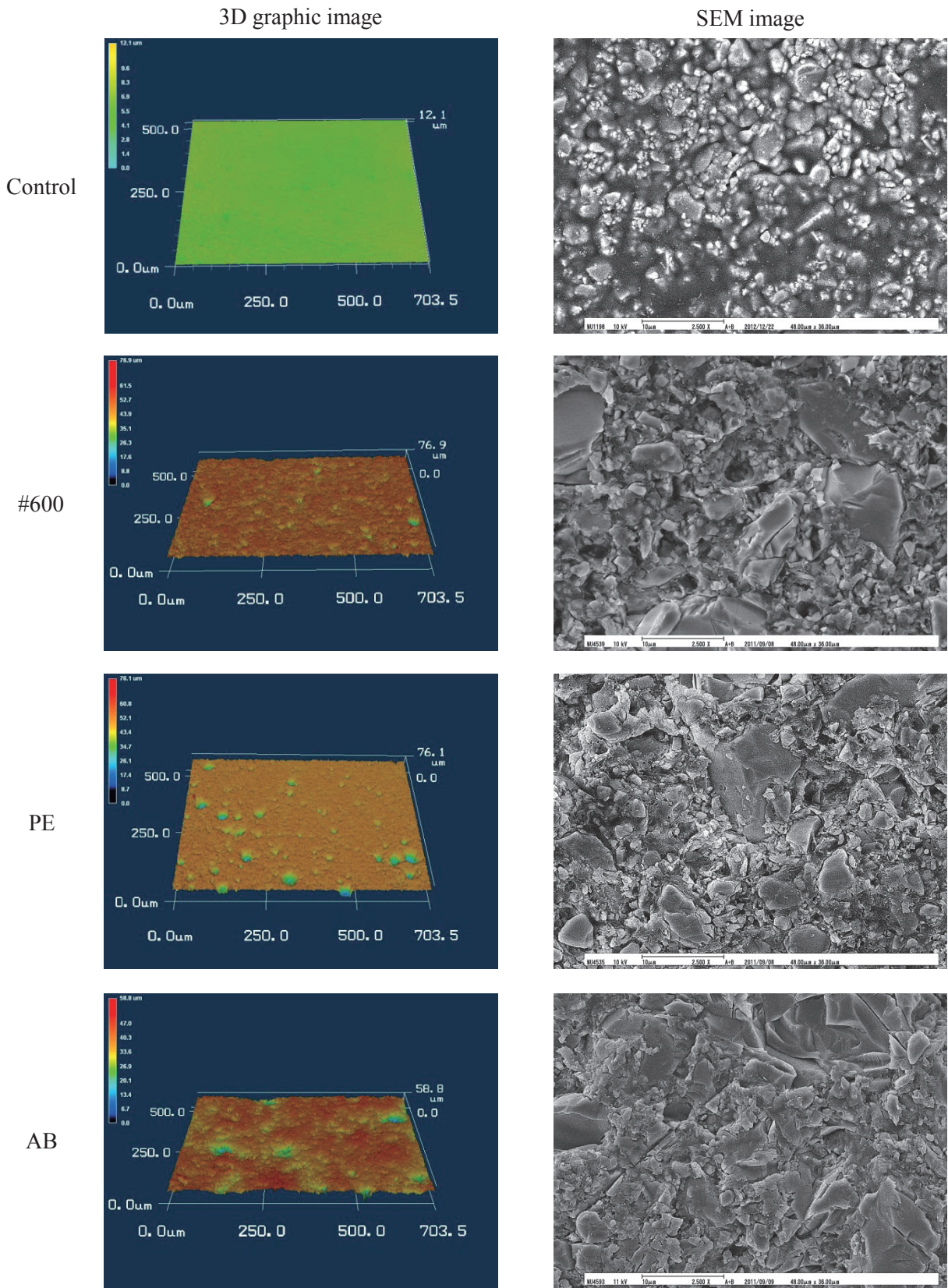


Fig. 3 Representative three-dimensional laser scanning and scanning electron microscopy images of EM surface after the treatments.

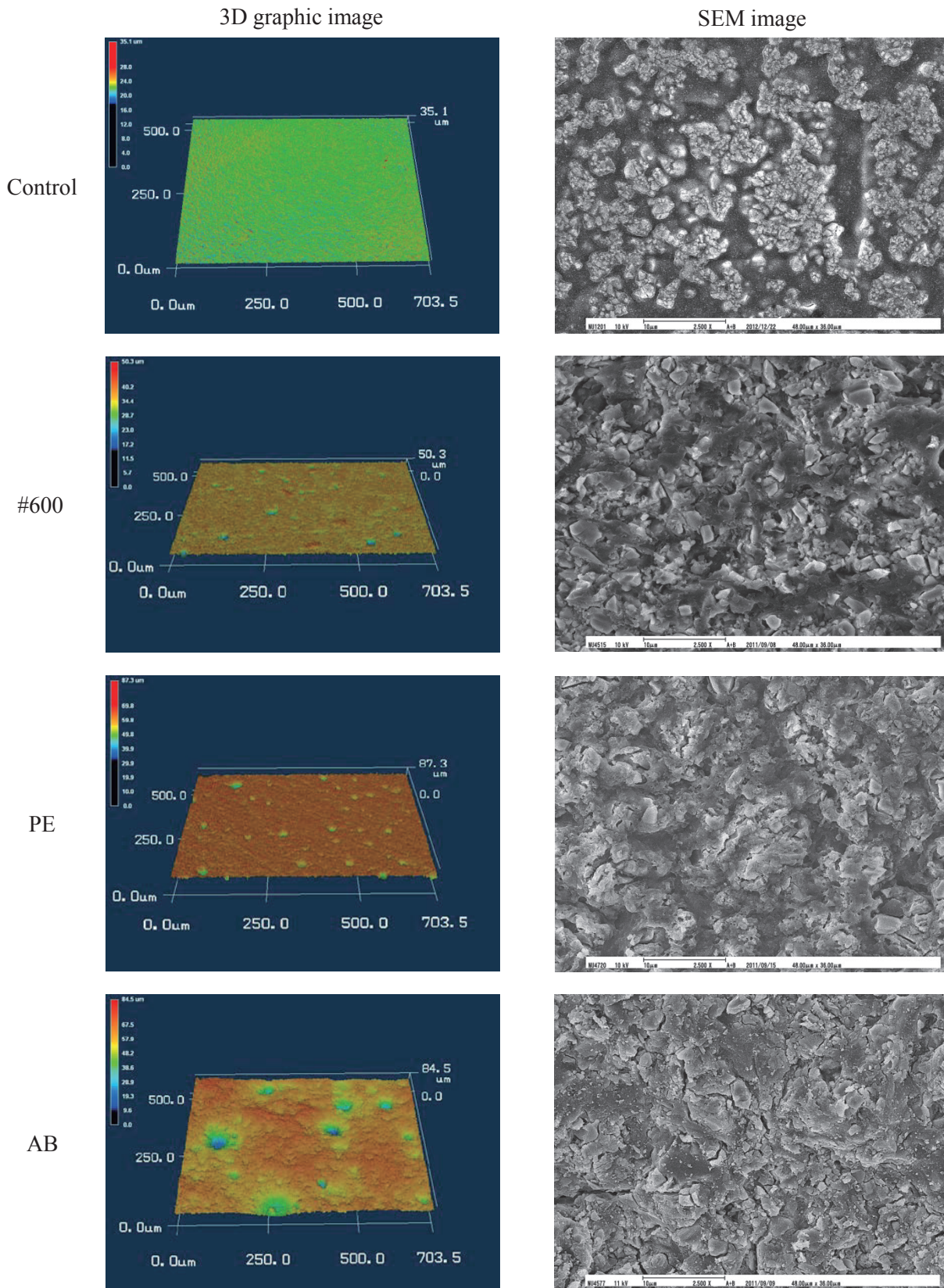


Fig. 4 Representative three-dimensional laser scanning and scanning electron microscopy images of FL surface after the treatments.