

セルフエッチシステムの表層低重合層が
化学重合型コンポジットレジンの
象牙質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

山路 歩

(指導：宮崎 真至 教授，辻本 暁正 助教)

概要

近年、歯質接着システムとして、エッチング、プライミングおよびボンディング操作を簡略化した 2 ステップあるいはシングルステップのセルフエッチシステムの臨床使用頻度が増加している。これらの接着システムのボンディング材表層には、大気中の酸素によって重合阻害を受けた低重合層が存在し、これによって填塞されるコンポジットレジンとの化学的接着が可能と考えられている。一方、ボンディング材表層の低重合層には酸性機能性モノマーが残留する可能性があり、とくに化学重合型コンポジットレジンを用いて修復する際には、その残留によって接着性が低下することが指摘されているものの、その詳細は不明な点が多い。

そこで、セルフエッチシステムの表層低重合層が化学重合型コンポジットレジンの象牙質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、走査電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。

実験に供試したセルフエッチシステムは、シングルステップの Clearfil tri-S Bond (クラレノリタケデンタル, 以後 CT) および G-Bond Plus (ジーシー, 以後 GB), 2 ステップシステムの Clearfil Mega Bond (クラレノリタケデンタル, 以後 MB) および Unifil Bond (ジーシー, 以後 UB) の合計 4 製品とした。また、化学重合型コンポジットレジンとしては、Clearfil F II (クラレノリタケデンタル) を用いた。

被験歯としてウシ (2~3 歳齢) の下顎前歯を用い、その歯冠部のみを常温重合型レジン (トレーレジン, 松風) に包埋し、象牙質平坦面が得られるように、モデルトリマーを用いて研削した。さらに、この面を耐水性シリコンカーバイドペーパーの #600

まで研削して、被着歯面とした。

表面自由エネルギーの測定は、セルフエッチシステムのボンディング材を、製造者指示条件に従って被着歯面に塗布して光照射を行い、低重合層を有する試片（残存群）およびボンディング材表層の低重合層をエタノール綿で除去した試片（除去群）の 2 条件を設定した。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 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。

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残存群および除去群の 2 条件を設定し、化学重合型コンポジットレジンを用いて接着試片を製作した。これらの試片を、37 $^{\circ}$ C 精製水中に 24 時間保管後、万能試験機（Type 5500R, Instron）を用い、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、コンポジットレジンと象牙質との接合界面について、通法に従ってフィールドエミッション型 SEM（ERA-8800FE, エリオニクス）を用いて観察した。

その結果、ボンディング材の表面自由エネルギーは、いずれの製品においても、除去群と比較して残存群で有意に低い値を示した。また、Lewis 酸性成分はいずれの製品においても残存群では認められなかったものの、除去群で高い値を示した。一方、Lewis 塩基性成分は、いずれの製品においても除去群と比較して残存群で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。セルフエッチシステムのボンディング材は、光重合開始剤で

あるカンファーキノンが光照射によって励起され、還元剤であるアミンと励起錯体を形成し、ラジカルを生じることで多官能性モノマーの重合反応を開始させる。このことから、ボンディング材に未反応の還元剤成分が多く存在し、これによって電子受容体成分が減少したため、相対的に電子供与体成分が有意に高い値を示したものと考えられた。

シングルステップシステムの化学重合型コンポジットレジンに対する接着強さは、残存群が除去群と比較して有意に低い値を示した。シングルステップシステムの pH は、象牙質のハイドロキシアパタイトと反応することによってその pH は中性領域まで上昇するが、ボンディング材の表層低重合層における pH は低いまま残留することになる。これは、ボンディング材の低重合層に残留した酸性機能性モノマーによるものであり、化学重合型コンポジットレジンの重合開始剤のひとつであるアミンと酸性機能性モノマー由来の水素イオンとが反応することによって電荷移動錯体を形成され、重合反応が阻害される可能性がある。この現象は、化学重合型コンポジットレジンと象牙質との接合界面における SEM 観察からも、界面付近における重合不良層として確認された。

一方、2 ステップシステムの化学重合型コンポジットレジンに対する接着強さは、残存群と除去群との差は認められず、表層低重合層の影響は認められなかった。2 ステップシステムのボンディング材は酸性機能性モノマーの存在下においても、スルフィン酸塩などを添加することなどによって硬化反応が進行するような組成となっている。したがって、2 ステップシステムのボンディング材においては、その表層低重合層は界面科学的観点からは高い電子供与性を有するものの、化学重合レジンの重合反応への

影響は少なかったものと考えられた。

以上のように、セルフエッチシステムのボンディング材表層に存在する低重合層が化学重合レジンとの接着性に及ぼす影響について検討した結果、シングルステップシステムにおいてはその存在によって接着性が低下するものの、2ステップシステムにおいては影響が無いことが明らかとなった。今後、セルフエッチシステムの歯質接着機構の詳細を明らかにするためにも、重合反応がより複雑なデュアルキュア型コンポジットレジンの接着性についても同様な検討が必要と考えられた。

本論文は、2編の原著論文 Yamaji A et al. Influence of the oxygen-inhibited layer on dentin bond strength of chemical-cured resin composite. *Eur J Oral Sci* 2013; 121: 497-503 および Yamaji A et al. Effect of oxygen inhibition in two-step self-etch systems on surface free energy and dentin bond strength with a chemically cured resin composite. *J Oral Sci* (in press) を総括したものである。

緒 言

ミニマルインターベンション¹⁾という治療概念が普及するのに伴って、コンポジットレジンを用いた修復処置を行う頻度が高くなった。その背景には、歯質接着技術の進歩があり、現在でも接着性あるいは操作性の改良が継続されている^{2,3)}。歯質接着システムにおける改良の方向性としては、テクニックセンシティブ因子の減少とチェアタイムの短縮が挙げられている^{4,5)}。そこで、エッチング、プライミングおよびボンディング操作を簡略化した2ステップあるいはシングルステップのセルフエッチシステムが開発され、臨床使用されている⁶⁾。

これらセルフエッチシステムの歯質接着性は、含有されている機能性モノマーによってスミア層を溶解、除去するとともに歯質表層を脱灰し、その部にボンディング材が浸透、硬化することによって機械的および化学的接着を獲得するものである^{7,8)}。さらに、ボンディング材とコンポジットレジンとの接着は、ボンディング材が大気中の酸素と接触することによって形成された表層低重合層の存在が重要と考えられている^{9,10)}。一方、セルフエッチシステムのボンディング材表層の低重合層には、酸性機能性モノマーも残留している可能性があり、その残留量の多寡によっては填塞されるコンポジットレジンとの接着が阻害される可能性がある^{11,12)}。とくに、化学重合型コンポジットレジンを用いて修復を行う際には、酸性機能性モノマーの存在によってその重合反応が阻害されることが指摘されている^{13,14)}ものの、それらの報告は歯質接着試験による検討がほとんどであるところから、これとは異なる観点からの検討も必要と考えられる。

そこで著者は、セルフエッチシステムの象牙質接着機構を解明する研究の一環として、セルフエッチシステムのボンディング材表層に存在する低重合層が化学重合型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、走査電子顕微鏡（以後、SEM）観察を行った。

材料および方法

1. 接着システム

供試したセルフエッチシステムは、シングルステップの Clearfil tri-S Bond（クラレノリタケデンタル，以後 CT）および G-Bond Plus（ジーシー，以後 GB），2 ステップシステムの Clearfil Mega Bond（クラレノリタケデンタル，以後 MB）および Unifil Bond（ジーシー，以後 UB）の合計 4 製品とした（Table 1）。また，化学重合型コンポジットレジンとしては，Clearfil F II（クラレノリタケデンタル）を用いた。

2. 表面自由エネルギーの測定

被験歯としてウシ（2～3 歳齢）の下顎前歯を用い，その歯冠部のみを常温重合型レジン（トレーレジン，松風）に包埋した。次いで，直径 6～8 mm 程度の象牙質平坦面が得られるように，モデルトリマー（TC 251，アロー電子）を用いて唇側中央部を研削した。さらに，この面を耐水性シリコンカーバイドペーパーの #600 まで研削して，被着歯面とした。

供試したセルフエッチシステムのボンディング材を，製造者指示条件に従って被着

歯面に塗布して光照射を行い、低重合層を有する試片（残存群）およびボンディング材表層の低重合層をエタノール綿で除去した試片（除去群）の 2 条件を表面自由エネルギー測定用試片とした。

表面自由エネルギーが既知の液体として、1-ブロモナフタレン、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、接着仕事量を W_{SL} 、液体の表面自由エネルギーを γ_L 、固体の表面自由エネルギーを γ_S および接触角を θ としたとき、拡張 Fowkes の理論式で次のように定義される¹⁶⁾。

$$W_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L(1 + \cos\theta)$$

この拡張 Fowkes の理論式を用いて、残存群および除去群における表面自由エネルギーの各成分を次に示す理論式から算出した。

$$\gamma_{SL} = \gamma_L + \gamma_S - 2(\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW})^{1/2} - 2(\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-)^{1/2} - 2(\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+)^{1/2}$$

$$W_{SL} = 2(\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-)^{1/2} + 2(\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+)^{1/2}$$

$$\gamma_L = \gamma_L^{LW} + 2(\gamma_L^+ \cdot \gamma_L^-)^{1/2}$$

$$\gamma_S^{AB} = 2(\gamma_S^+ \cdot \gamma_S^-)^{1/2}$$

3. 接着強さの測定

被着試片には、被着面積を規定するために直径 4 mm の穴の開いた両面テープを貼

付し，各製造者指示条件に従ってアドヒーズを塗布，光照射を行った。次いで，表面自由エネルギー測定用試片と同様に残存群および除去群の 2 条件を設定した。これらの試片に内径 4 mm，高さ 2 mm の円筒形テフロン型を置き，化学重合型コンポジットレジンで充填し，透明マトリクス（エピテックス，ジーシー）を介して加圧，成型し硬化させ，これを接着試片とした。

接着試片は，化学重合型コンポジットレジンの硬化後 37°C 精製水中に 24 時間保管した。接着試片の数は各条件につき 10 個とし，その製作は $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ，相対湿度 $50 \pm 5\%$ の恒温恒湿室で行った。所定の保管時間が経過した後，万能試験機（Type 5500R, Instron）を用い，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，得られた平均値を各条件における接着強さとして評価した。また，接着強さ測定後の破断試片については，その破壊形式を知るために，実体顕微鏡を用いて 10 倍の倍率で歯質側破断面を観察した。破壊形式の判定は，界面破壊，コンポジットレジンの凝集破壊あるいは混合破壊として分類した。

4. SEM 観察

コンポジットレジンと象牙質との接合界面の観察には，接着試験と同様に製作した試片を 24 時間水中保管した後，エポキシ樹脂に包埋したものをを用いた。樹脂が硬化した後，硬組織精密低速切断機を用いて注水下で縦断し，この面をダイヤモンドペーストの $1.0 \mu\text{m}$ まで順次研磨して観察面とした。これらの試片は，通法に従って *tert*-ブタノール上昇系列に浸漬した後，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

着を施した後、フィールドエミッション型 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。

5. 統計処理

得られた測定値から平均値および標準偏差を求め、一元配置分散分析および Tukey HSD Test によって有意水準 5% の条件で検定した。

成 績

1. 表面自由エネルギー

セルフエッチシステムのボンディング材表層に存在する低重合層が、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。表面自由エネルギーは、いずれの製品においても除去群 (45.0 ~ 50.0 mN · m⁻¹) と比較して残存群 (38.4 ~ 42.6 mN · m⁻¹) で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、Van der Waals 力については 38.4 ~ 43.0 mN · m⁻¹ であり、製品の違いおよび表層低重合層の有無による影響は認められなかった。一方、酸-塩基成分は、いずれの製品においても残存群では認められなかったが、除去群では 5.2 ~ 7.0 mN · m⁻¹ の値を示した。また、酸-塩基成分を構成する各成分で比較すると、Lewis 酸性成分は、いずれの製品においても残存群 (0.0 mN · m⁻¹) と比較して除去群 (0.3 ~ 1.1 mN · m⁻¹) で高い値を示した。Lewis 塩基性成分は、いずれの製品においても除去群 (9.3 ~ 22.2 mN · m⁻¹) と比較して残存群 (27.4 ~ 56.6 mN · m⁻¹) で有意に高い値を示した。

2. 接着強さ

セルフエッチシステムのボンディング材表層に存在する低重合層が、化学重合型コンポジットレジンの象牙質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。シングルステップシステムの化学重合型コンポジットレジンに対する接着強さは、残存群 (5.0 ~ 5.2 MPa) が、除去群 (7.6 ~ 8.0 MPa) と比較して有意に低い値を示した。一方、2 ステップシステムの化学重合型コンポジットレジンに対する接着強さは、残存群 (9.7 ~ 10.4 MPa) および除去群 (11.3 ~ 11.5 MPa) とともに低重合層の有無による影響は認められなかった。また、接着試験後の破壊形式は、いずれの条件においてもすべて界面破壊であった。

3. SEM 観察

化学重合型コンポジットレジンと象牙質との接合界面について、その代表的な SEM 像を Figs. 2, 3 に示した。Fig. 2 に示すようにシングルステップシステムにおける化学重合型コンポジットレジンと象牙質との接合界面で、残存群において 2 ~ 3 μm 程度の低重合層が観察され、除去群とは異なる像として観察された。一方、Fig. 3 に示すように 2 ステップシステムにおける化学重合型コンポジットレジンと象牙質との接合界面は、製品によってボンディング材層の厚みは異なるものの接合状態は良好であり、残存群と除去群との明瞭な違いは認められなかった。

考 察

歯質接着システムのボンディング材表層には、大気中の酸素によって重合阻害を受けた低重合層が存在し、これによって填塞されるコンポジットレジンとの化学的接着

が可能と考えられている^{9,10)}。一方、セルフエッチシステムのボンディング材表層に存在する低重合層には、酸性機能性モノマーが残留する可能性があり、とくに化学重合型コンポジットレジンをを用いて修復する際には、機能性モノマーの残留によって接着性が低下することが指摘されている^{13,14)}。しかし、セルフエッチシステムのボンディング材表層に存在する低重合層が化学重合型コンポジットレジンとの接着性に及ぼす影響の詳細については不明な点が多く、接着試験以外の観点からの検討が必要と考えられる。そこで、セルフエッチシステムのボンディング材表層に存在する低重合層が化学重合型コンポジットレジンとの接着性に及ぼす影響について、界面科学的手法を用いることによって検討した。

その結果、ボンディング材の表面自由エネルギーは、いずれの製品においても、除去群と比較して残存群で有意に低い値を示した。表面自由エネルギーは、固体表面の分子が有するエネルギーであり、その値は内部分子間の凝集エネルギーに依存する^{17,18)}。そのため、モノマーの重合反応が不十分で分子間の架橋結合が完成していないボンディング材の表層低重合層においては、その内部分子の凝集エネルギーも低く、結果として表面自由エネルギーも低くなったものと考えられた。

表面自由エネルギーを構成する各成分で比較すると、いずれの製品においても Van der Waals 力が支配的であり、低重合層の有無による違いは認められなかった。この Van der Waals 力は、物体の凝集力に依存するものであり、固体において一定の値を示すとされる。一方、酸-塩基成分を構成する各成分で比較すると、Lewis 酸性成分はいずれの製品においても残存群では認められなかったものの、除去群で高い値を示した。ま

た、Lewis 塩基性成分は、いずれの製品においても除去群と比較して残存群で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^{19,20)}。ボンディング材の光重合開始剤には、可視光線照射によって励起されるカンファーキノンが広く用いられている²⁹⁾。光照射によって励起したカンファーキノンは、還元剤であるアミンと励起錯体を形成し、ラジカルを生じることで多官能性モノマーの重合反応を開始させる^{21,22)}。このことから、ボンディング材に未反応の還元剤成分が多く存在し、これによって電子受容体成分が減少したため、相対的に電子供与体成分が有意に高い値を示したものと考えられた。

シングルステップシステムの化学重合型コンポジットレジンに対する接着強さは、残存群が除去群と比較して有意に低い値を示した。シングルステップシステムは、ボンディング材が酸として機能することによって被着歯面を脱灰するために、その pH が 1.5~2.5 に設定されている⁴⁾。ボンディング材の pH は、象牙質のヒドロキシアパタイトと反応することによって中性領域まで上昇する²³⁾。一方、ボンディング材の表層低重合層では、pH が低いままとなる可能性がある。これは、ボンディング材の低重合層に残留した酸性機能性モノマーによるものであり、その残留量の多寡によっては填塞される化学重合レジンとの接着阻害因子となる^{13,14)}。すなわち、化学重合型コンポジットレジンの重合開始剤のひとつであるアミンと酸性機能性モノマー由来の水素イオンとが反応することによって電荷移動錯体を形成し、重合反応が阻害される²⁴⁾。この現象は、化学重合型コンポジットレジンと象牙質との接合界面における SEM 観察からも、界面付近における重合不良層として確認された。

一方、2ステップシステムの化学重合型コンポジットレジンに対する接着強さは、残存群と除去群との差は認められず、表層低重合層の影響は認められなかった。2ステップシステムの象牙質接着は、セルフエッチングプライマーがスマー層を溶解除去し、象牙質表層を脱灰することによってその部にボンディング材が浸透、硬化することによって獲得される⁶⁾。また、ボンディング材は酸性機能性モノマーの存在下においても、スルフィン酸塩などを添加するなどによって硬化反応が進行するような組成となっている²⁵⁾。したがって、2ステップシステムのボンディング材においては、その表層低重合層は界面学的観点からは高い電子供与性を有するものの、化学重合型コンポジットレジンの重合反応への影響は少なかったものと考えられた。

以上のように、セルフエッチシステムのボンディング材表層に存在する低重合層が化学重合型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、シングルステップシステムにおいてはその存在によって接着性が低下するものの、2ステップシステムにおいては影響が無いことが明らかとなった。今後、セルフエッチシステムの歯質接着機構の詳細を明らかにするためにも、重合反応がより複雑なデュアルキュア型コンポジットレジンの接着性についても同様な検討が必要と考えられた。

結 論

セルフエッチシステムの象牙質に対する接着機構を解明する研究の一環として、ボンディング材の表層低重合層が表面自由エネルギーおよび化学重合型コンポジットレジンとの接着強さに及ぼす影響を検討した結果、以下の結論を得た。

1. ボンディング材の表面自由エネルギーは、いずれの製品においても低重合層を除去した群で残存群と比較して高い値を示した。
2. シングルステップシステムの象牙質接着強さは、ボンディング材の表層低重合層を残存させた群で除去群と比較して有意に低い値を示した。
3. 2ステップシステムの象牙質接着強さは、ボンディング材の表層低重合層の有無による影響を受けなかった。
4. セルフエッチシステムの接合界面における SEM 観察から、シングルステップシステムではボンディング材と化学重合型コンポジットレジンとの間に低重合層様構造物が認められたものの、2ステップシステムでは認められなかった。

文献

1. Tyas M, Anusavice KJ, Frencken JE, Mount GJ. Minimal intervention dentistry –a review. FDI Commission Project 1-97. *Int Dent J* 2000; 50: 1-12.
2. Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials* 2007; 28: 3757-3785.
3. Miyazaki M, Tsujimoto A, Tsubota K, Takamizawa T, Kurokawa H, Platt JA. Important compositional characteristics in the clinical use of adhesive systems. *J Oral Sci* 2014; 56: 1-9.
4. Van Meerbeek B, Van Landuyt KL, De Munck 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.
5. Cardoso MV, de Almeida Neves A, Mine A, Coutinho E, Van Landuyt K, De Munck J, Van Meerbeek B. Current aspects on bonding effectiveness and stability in adhesive dentistry. *Aust Dent J* 2011; 56: 31-44.
6. Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater* 2011; 27: 17-28.
7. Inoue N, Tsujimoto A, Takimoto M, Ootsuka E, Endo H, Takamizawa T, Miyazaki M. Surface free-energy measurements as indicators of the bonding characteristics of single-step self-etching adhesives. *Eur J Oral Sci* 2010; 118: 525-530.

8. Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Irie M, Ogawa T, Van Landuyt KL, Osaka A, Suzuki K, Minagi S, Van Meerbeek B. Nanolayering of phosphoric acid ester monomer on enamel and dentin. *Acta Biomater* 2011; 7: 3187-3195.
9. Van Landuyt KL, Cardoso MV, De Munck J, Peumans M, Mine A, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Optimization of the concentration of photo-initiator in a one-step self-etch adhesives. *Dent Mater* 2009; 25: 982-988.
10. Koga K, Tsujimoto A, Ishii R, Iino M, Kotaku M, Takamizawa T, Tsubota K, Miyazaki M. Influence of oxygen inhibition on the surface free-energy and dentin bond strength of self-etch adhesives. *Eur J Oral Sci* 2011; 119: 395-400.
11. Suh BI. Oxygen-inhibited layer in adhesion dentistry. *J Esthet Restor Dent* 2004; 16: 316-323.
12. Endo T, Osada T, Finger WJ, Hoffmann M, Kanehira M, Komatsu M. Effect of oxygen inhibition of self-etching adhesives on enamel-dentin polymer bond. *J Adhes Dent* 2007; 9: 33-38.
13. Suh BI, Feng L, Pashley DH, Tay FR. Factors contributing to the incompatibility between simplified-step adhesives and chemically-cured of dual-cured composites. Part III. Effect of acid resin monomers. *J Adhes Dent* 2003; 5: 267-282.
14. Endo T, Finger WJ, Hoffmann M, Kanehira M, Komatsu M. The role of oxygen inhibition of a self-etch adhesive on self-cured resin composite bonding. *Am J Dent* 2007; 20: 157-160.

15. Tsujimoto A, Iwasa M, Shimamura Y, Murayama R, Takamizawa T, Miyazaki M. Enamel bonding single-step self-etch adhesives: influence of surface free energy characteristics. *J Dent* 2010; 38: 123-130.
16. Fowkes FM. Quantitative characteristics of the acid-base properties of solvent, polymers, an inorganic surfaces. *J Adhes Sci Technol* 1990; 4: 669-691.
17. Baier RE. Principles of adhesion. *Oper Dent* 1992; 5: 1-9.
18. Marshall SJ, Bayne SC, Baier RE, Tomsia AP, Marshall GW. A review of adhesion science. *Dent Mater* 2010; 26: 11-16.
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. Andrzejewska E. Photopolymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog Polym Sci* 2001; 26: 605-665.
22. Watts DC. Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerized networks. *Dent Mater* 2005; 21: 27-35.
23. Iwasa M, Tsubota K, Shimamura Y, Ando S, Miyazaki M, Platt JA. pH changes upon mixing of single-step self-etching adhesives with dentin powdered dentin. *J Adhes Dent* 2011; 13: 207-212.
24. Ikemura K, Endo T. A review of our development of dental adhesives –Effects of radical

polymerization initiators and adhesive monomers on adhesion. Dent Mater J 2010; 29:

109-121.

25. Ikemura K Endo T. Effect on adhesion of new polymerization initiator systems comprising 5-monosubstituted barbituric acids, aromatic sulfinic amides and tert-butylperoxymaleic acid in dental adhesive. J Appl Polym Sci 1999; 72: 1655-1668.

表および図

Table 1 Self etch adhesives used in this study

Adhesive	Lot No.	Main components	Manufacturer
Clearfil tri-S Bond	00140A	MDP, bis-GMA, HEMA, ethanol, water, initiator, colloidal silica	Kuraray Noritake Detal Inc..
G-Bond Plus	0910051	4-MET, phosphoric ester monomer, UDMA, TEGDMA, acetone, water, initiator, colloidal silica	GC Corp.
Clearfil Mega Bond	Primer (250019) Bond (2R0035)	MDP, HEMA, water, ethanol, initiator, accelerators, dyes MDP, HEMA, bis-GMA, colloidal silica, initiator, accelerators	Kuraray Noritake Dental Inc.
Unifil Bond	Primer (130641) Bond (130631)	4-MET, HEMA, water, ethanol, initiator HEMA, UDMA, TEGDMA, filler, initiator	GC Corp.

MDP: 10-methacryloyloxydecyl di-hydrogen phosphate,

Bis-GMA: 2,2-bis[4-(2-hydroxyl-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl]propane,

HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-MET: 4-methacryloyloxyethyl trimellitate,

UDMA: urethane dimethacrylate, TEGDMA: triethyleneglycol dimethacrylate.

Table 2 Surface free energy and their components values of test liquids

Liquid	Lot No.	Manufacturer	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	40.7
Distilled water	—	—	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5

Unit: $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

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 Surface free energies and their parameters of cured adhesive surface

Adhesive	Oxygen inhibition	γ_S	γ_S^{LW}	γ_S^{AB}	γ_S^+	γ_S^-
CT	Present	38.1 (0.8)	38.1 (0.8)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	35.0 (0.7)
	Absent	46.5 (0.7)	39.5 (0.4)	7.0 (0.6)	0.7 (0.1)	17.5 (1.8)
GB	Present	38.4 (0.9)	38.4 (0.9)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	56.6 (1.6)
	Absent	45.0 (1.2)	39.8 (0.8)	5.2 (0.9)	0.3 (0.1)	22.2 (1.7)
MB	Present	41.1 (5.3)	41.1 (1.1)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	27.4 (3.7)
	Absent	47.8 (2.3)	41.4 (0.8)	6.4 (2.2)	1.1 (0.5)	9.3 (4.7)
UB	Present	42.6 (0.5)	42.6 (0.5)	0.0 (0.1)	0.0 (0.0)	47.4 (4.3)
	Absent	50.0 (1.1)	43.0 (0.4)	7.0 (1.0)	1.0 (0.2)	12.1 (2.4)

Unit: $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, values in parenthesis are standard deviations ($n = 5$).

Values connected by vertical lines indicate no significant difference ($p > 0.05$).

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 Dentin bond strengths of single-step self-etch adhesives

Oxygen inhibition	CT	GB	MB	UB
Present	5.0 (1.3) [10/0/0]	5.2 (1.2) [10/0/0]	9.7 (2.4) [10/0/0]	10.4 (3.2) [10/0/0]
Absent	7.6 (1.7) [10/0/0]	8.0 (1.9) [10/0/0]	11.5 (3.1) [10/0/0]	11.3 (2.5) [10/0/0]

Unit: MPa, values in parenthesis are standard deviations (n = 10).

Values connected by vertical lines indicate no significant difference (p > 0.05).

[] : failure mode [adhesive failure/ cohesive failure/ mixed failure]

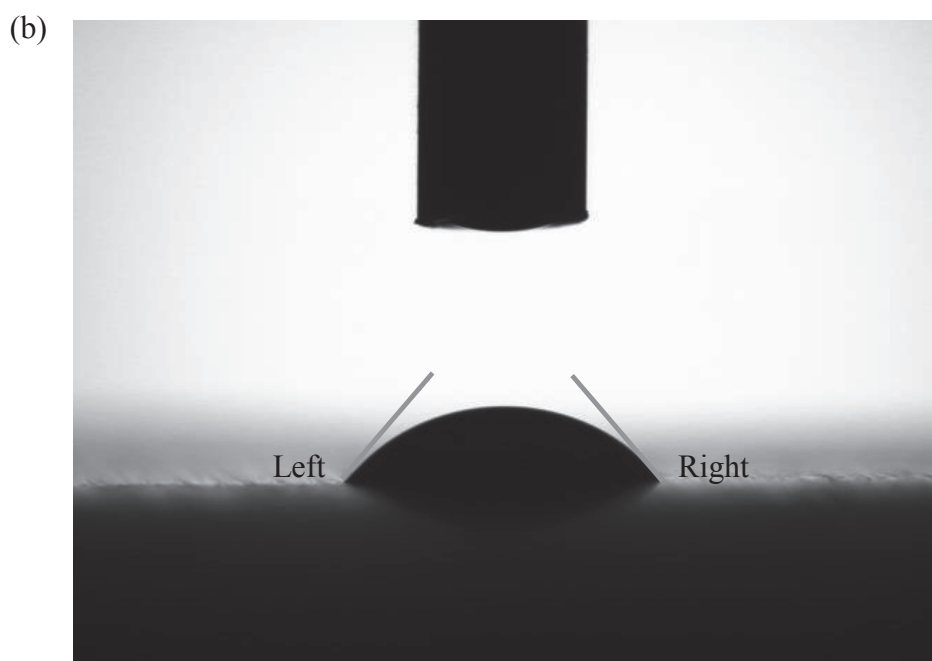
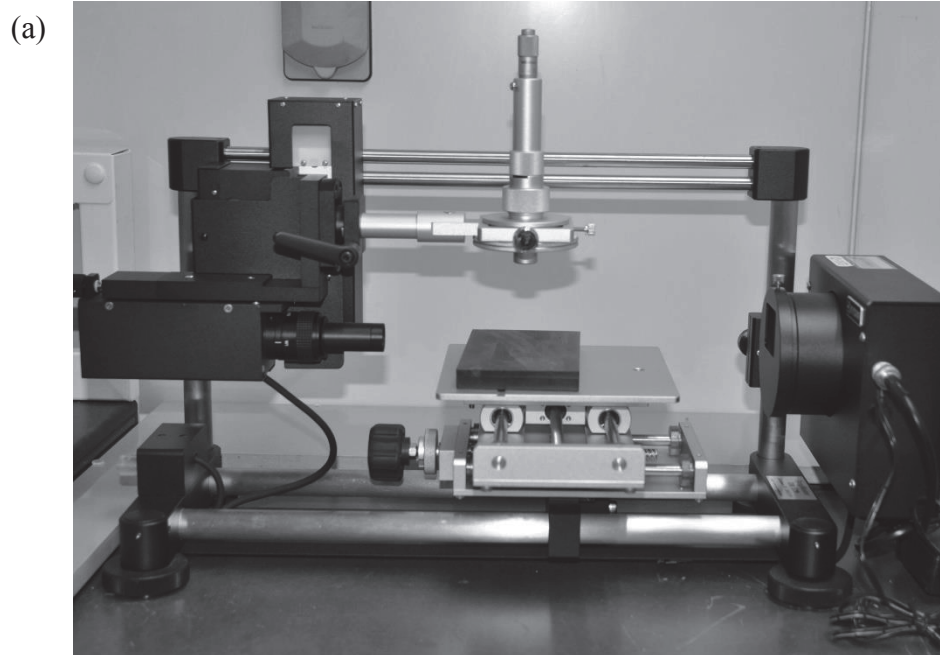


Fig. 1 Drop Matser DM500 apparatus fitted with a charge-coupled device camera (a) allowing automatic measurements of the contact angles to be made (b).

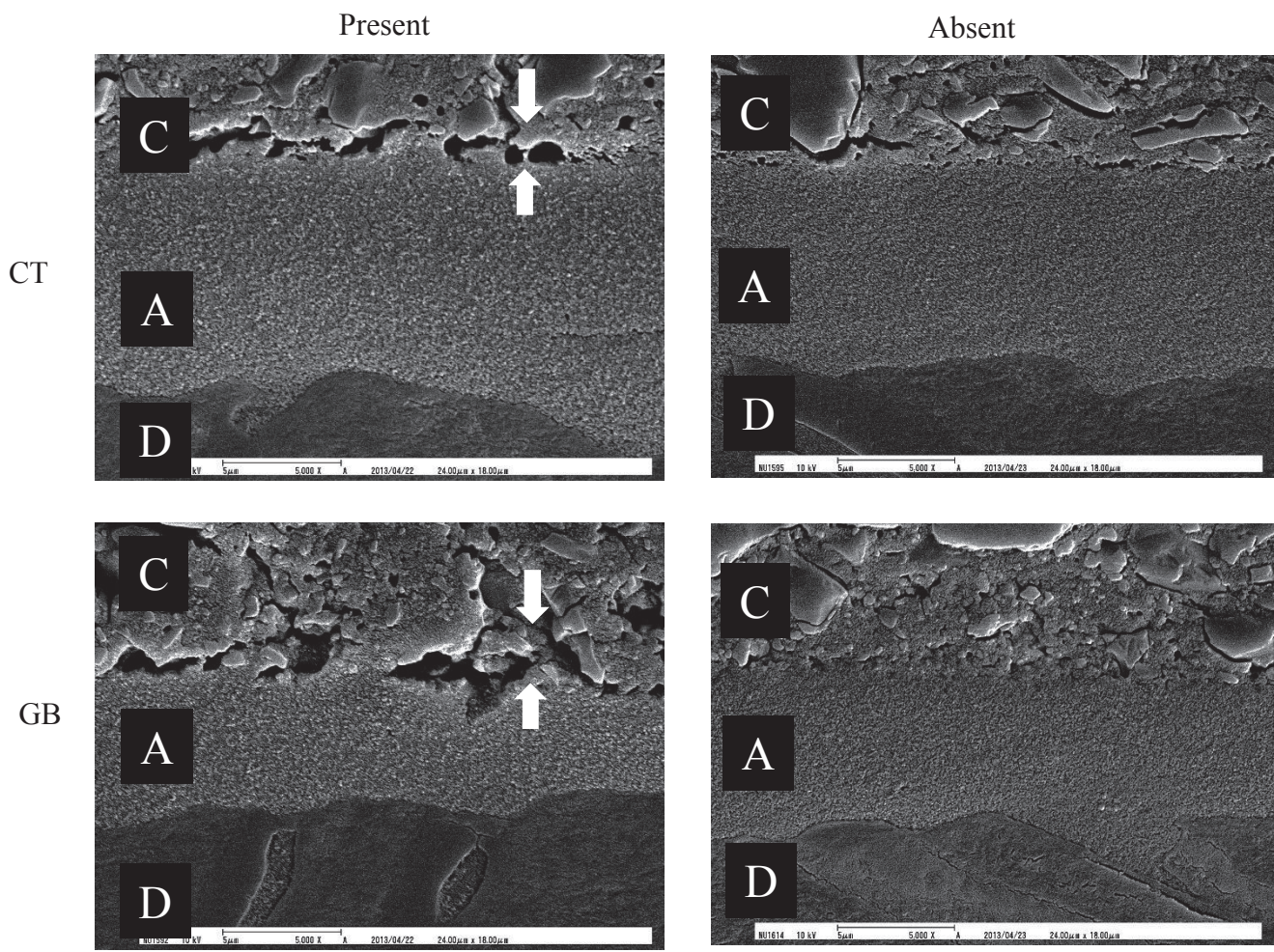


Fig. 2 Representative SEM images of composite/ dentin interface of CT and GB (C: resin composite A: adhesive D: dentin). Arrows indicate oxygen-inhibited layer.

Present

Absent

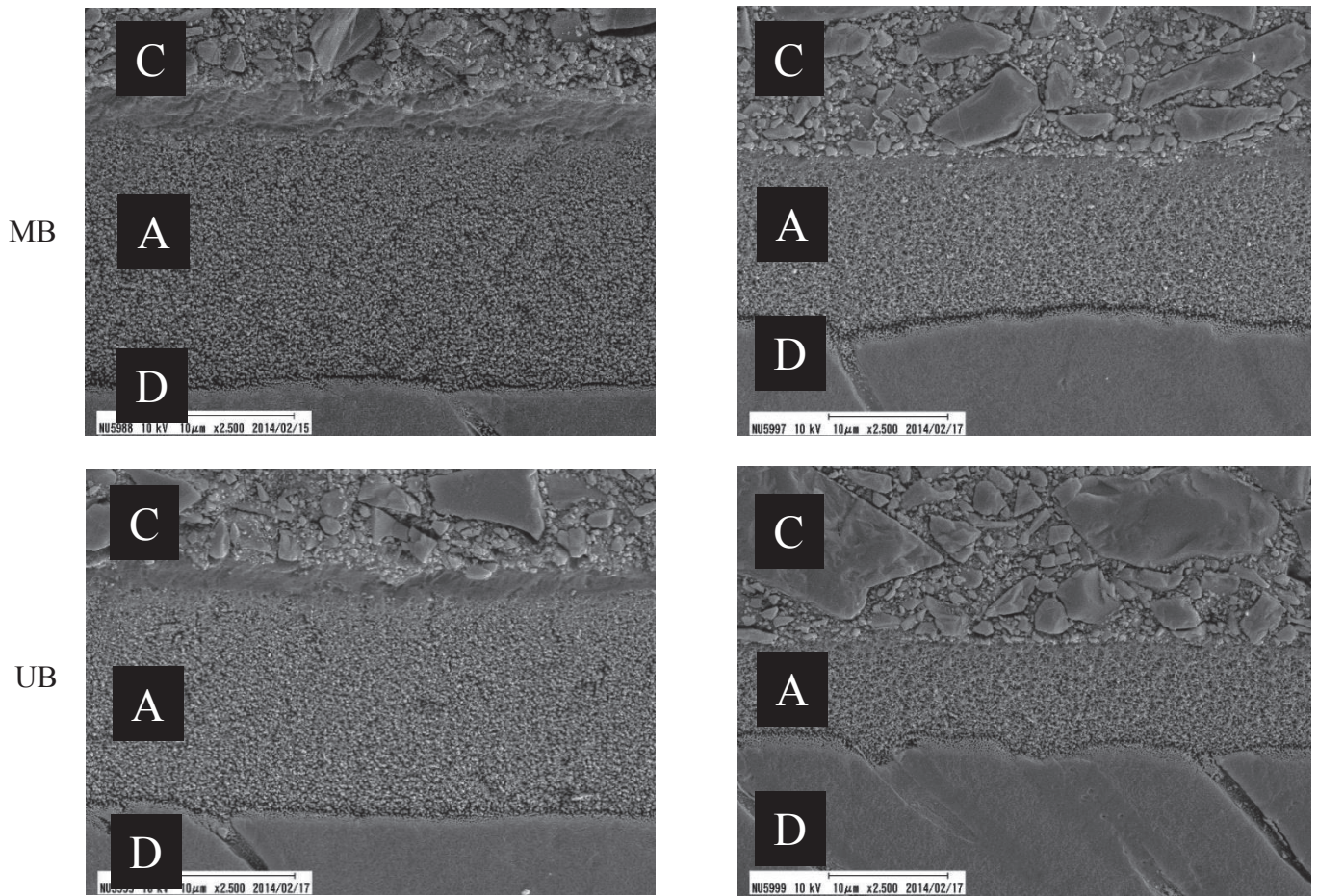


Fig. 3 Representative SEM images of composite/ dentin interface of MB and UB (C: resin composite A: adhesive D: dentin).