

リン酸処理液とセルフエッチングプライマーが
ヒトエナメル質とトリ-*n*-ブチルホウ素重合開始型レジ
ンとの接着におよぼす影響

日本大学大学院歯学研究科歯学専攻

野 川 博 史

(指導：松村 英雄 教授, 小泉 寛恭 専任講師)

概 要

リン酸による酸処理（エッチング）は、エナメル質とレジンの接着において有効であると報告されている。エナメル質とレジンとの接着は、固定装置、接着ブリッジ、ポーセレンラミネートベニアなどの装着に必須である。

リン酸はエナメル質を脱灰するが、その濃度はエナメル質の表面性状や脱灰深さに影響をおよぼすことが報告されている。また、リン酸濃度の違いがエナメル質とレジンとの接着強さにおよぼす影響についても報告されており、エナメル質とレジンとの接着は機械的嵌合が主たる要因であるとされている。近年では、エナメル質と象牙質を同時に処理するセルフエッチングプライマーが開発されている。セルフエッチングプライマーは、接着機能性モノマーを含んでおり、モノマーが酸処理効果を有することにより、エナメル質に対する接着を可能としている。また、エナメル質に対してリン酸エッチングとセルフエッチングプライマーを併用することにより機能性モノマーによる脱灰の弱さを補い、高い接着強さを得るという報告もある。

無水トリメリト酸 4-メタクリロイルオキシエチル（4-META）、リン酸二水素 10-メタクリロイルオキシデシル（MDP）などは、接着機能性モノマーとして知られている。機能性モノマーを含むプライマーで処理した歯の接着強さについては、現在までに多くの報告がある。トリ-*n*-ブチルホウ素（TBB）を重合開始剤とするメタクリル酸メチル（MMA）系レジン（4-META/MMA-TBB レジン、スーパーボンド C&B、サンメディカル）は、接着ブリッジおよび矯正用ブラケットの装着材料として使用されている。このレジンの液剤には

4-META が添加されており，エナメル質に対する酸処理液として 60-65%リン酸水溶液が市販されている。しかしながら，エナメル質と補綴装置との接着におけるリン酸処理の条件については不明な点が残されている。

一方，エナメル質に対する 4-META/MMA-TBB レジンの接着強さは多数報告されているが，4-META を含有するプライマーによる表面処理がエナメル質に対するレジンの接着強さにおよぼす影響についての報告は少ない。本研究の目的は，リン酸エッチングおよび 4-META 含有セルフエッチングプライマー処理が，ヒトエナメル質と TBB 重合開始型レジンの接着強さならびに接着耐久性におよぼす影響を評価することである。

本研究では，被着体として，ヒトエナメル質を使用し，装着材料として 4-META/MMA-TBB レジン，または 4-META を含まない MMA-TBB レジンを使用した。表面処理液として 1 種類のセルフエッチングプライマー（ティースプライマー，以下 TP）と 2 種類のリン酸エッチング液（K エッチャント，以下 KE，表面処理剤レッド，以下 RA）を採用した。KE と RA のリン酸濃度はそれぞれ 35-45%と 60-65%である。対照群として表面処理液を使用しなかった条件を加え，水中熱サイクル負荷前後のせん断接着強さを測定した。また，エナメル質処理面，エナメル質-レジン接着界面および破断面の観察は，走査電子顕微鏡（SEM）を用いて行った。

熱サイクル負荷 0 回のせん断接着強さは，対照群，TP 群と比較し KE 群，RA 群が有意に高い値を示した。熱サイクル 20,000 回負荷後のせん断接着強さでは，TP 群が他の群と比較して有意に高い値を示し，KE 群が RA 群と比較して有意に高い値を示した。また，KE 群に

対して、4-META/MMA-TBB レジンおよび MMA-TBB レジンを装着材料として使用した場合のせん断接着強さは、熱サイクル負荷前後において、4-META/MMA-TBB レジン群が MMA-TBB レジン群と比較して有意に高い値を示した。

SEM によるエナメル質の各表面処理面の観察では、対照群の表面は、研削による擦過痕が認められた。KE によりエッチングされたエナメル質表面は、エナメル小柱間質の優先的脱灰により、エナメル小柱間の凸凹の構造が確認できた。RA によりエッチングされたエナメル質表面は、エナメル小柱ならびに小柱間質の弱い脱灰が観察された。TP により処理されたエナメル質表面は、対照群と同様の擦過痕が認められた。

SEM による接着界面の観察では、対照群の試料は、レジンを横断されたエナメル小柱内に深く浸透しておらず、間隙が観察された。KE 群と RA 群の試料は、長いレジンタグの形成が明瞭に確認でき、KE 群がより長かった。TP 群の試料には短いレジンタグが観察された。

SEM による破断面の観察では、対照群の試料は界面破壊が認められた。KE 群、RA 群および TP 群の試料は、凝集破壊が認められた。

本研究の結果より、リン酸エッチングと 4-META 含有セルフエッチングプライマー処理が、ヒトエナメル質とトリ-*n*-ブチルホウ素 (TBB) 重合開始型レジンの接着強さにおよぼす影響について検討した結果、以下の結論を得た。

1. TP (4-META-Na₂SO₃ 溶液) 処理群の熱サイクル負荷後のせん断接着強さが他の群と比較して有意に高い値を示した。
2. KE (35-45%リン酸) 処理群の熱サイクル負荷後のせん断接着強さが RA (60-65%リン

酸) 処理群と比較して有意に高い値を示し、リン酸濃度は接着強さに影響した。

3. エナメル質とレジンの接着界面の観察より、TP 群は短いレジントグの存在が認められた。また、KE 群と RA 群は共に長いレジントグを形成していたが、KE 群はより長いレジントグを形成していた。
4. KE 処理後の 4-META/MMA-TBB レジン群のせん断接着強さは、MMA-TBB レジン群と比較して有意に高い値を示し、装着材料に含まれる 4-META の有効性が認められた。

なお、本論文は原著論文 Nogawa H, Koizumi H, Saiki O, Hiraba H, Nakamura M, Matsumura H.

Effect of a self-etching primer and phosphoric acid etching on the bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to human enamel, Dent Mater J 2015, (*in press*)を基幹論文とし、4-META を含まない MMA-TBB レジンの接着に関わる新たな実験データを加えることによって総括したものである。

緒 言

リン酸による酸処理（エッチング）は、エナメル質とレジンの接着において有効であると報告されている^{1,2)}。エナメル質とレジンとの接着は、固定装置³⁾、接着ブリッジ⁴⁻⁷⁾、ポーセレンラミネートベニア^{8,9)}などの装着に必須である。

リン酸はエナメル質を脱灰するが、その濃度はエナメル質の表面性状や脱灰深さに影響をおよぼすことが報告されている¹⁰⁻¹⁵⁾。また、リン酸濃度の違いがエナメル質とレジンとの接着強さにおよぼす影響についても報告されており、エナメル質とレジンとの接着は機械的嵌合が主たる要因であるとされている^{16,17)}。

近年では、エナメル質と象牙質を同時に処理するセルフエッチングプライマーが開発されている。セルフエッチングプライマーは、接着機能性モノマーを含んでおり、モノマーが酸処理効果を有することにより、エナメル質に対する接着を可能としている。また、エナメル質に対してリン酸エッチングとセルフエッチングプライマーを併用することにより機能性モノマーによる脱灰の弱さを補い、高い接着強さを得るという報告もある¹⁸⁻²⁰⁾。

無水トリメリト酸 4-メタクリロイルオキシエチル（4-META）、リン酸二水素 10-メタクリロイルオキシデシル（MDP）などは、接着機能性モノマーとして知られている。機能性モノマーを含むプライマーで処理した歯の接着強さについては、現在までに多くの報告がある^{18,20-24)}。

トリ-*n*-ブチルホウ素（TBB）を重合開始剤とするメタクリル酸メチル（MMA）系レジン（4-META/MMA-TBB レジン、スーパーボンド C&B、サンメディカル）は、接着ブリッジ

4-7) および矯正用ブラケット²¹⁻²³⁾の装着材料として使用されている。このレジンの液剤には 4-META が添加されており、エナメル質に対する酸処理液として 60-65%リン酸水溶液が市販されている。しかしながら、エナメル質と補綴装置との接着におけるリン酸処理の条件については不明な点が残されている。

一方、エナメル質に対する 4-META/MMA-TBB レジンの接着強さは多数報告されているが^{21-23, 25-30)}、4-META を含有するプライマーによる表面処理がエナメル質に対するレジンの接着強さにおよぼす影響についての報告は少ない^{24, 31)}。

本研究の目的は、リン酸エッチングおよび 4-META 含有セルフエッチングプライマー処理が、ヒトエナメル質と TBB 重合開始型レジンとの接着強さならびに接着耐久性におよぼす影響を評価することである。表面処理液として、4-META 含有のセルフエッチングプライマーならびに濃度の異なる 2 種類のリン酸溶液を採用し、これらの効果を判定している。

帰無仮説は、以下の二つである。1) 各表面処理液はエナメル質と TBB 重合開始型レジンとの接着強さならびに接着耐久性に影響しない。2) リン酸溶液の濃度は、エナメル質と TBB 重合開始型レジンとの接着強さならびに接着耐久性に影響しない。

材料および方法

材 料

本研究に使用した材料を表に示した (Table 1)。表面処理液として 1 種類のセルフエッチングプライマー (ティースプライマー, 以下 TP) と 2 種類のリン酸エッチング液 (K エッチャント, 以下 KE, 表面処理剤レッド, 以下 RA) を採用した。TP は機能性モノマーである 4-META と還元剤として亜硫酸ナトリウム (Na_2SO_3) を含む 1 液型のセルフエッチングプライマーである。KE と RA のリン酸濃度はそれぞれ 35-45% と 60-65% である。装着材料として 4-META/MMA-TBB レジン, または 4-META を含まない MMA-TBB レジンを使用した。被着体として, 55 本のヒト大臼歯を抜去後 6 か月以内に使用した。ヒト抜去歯の使用については, 日本大学歯学部倫理委員会の承認を得た (倫許 2014-4)。

接着試験

せん断接着試験の試料作製過程を図に示した (Fig. 1)。大臼歯の歯根を切断し歯冠部を頬舌的に二分割した。その後, 歯冠部を直径 13 mm, 高径 7.5 mm のアルミニウム円筒内に常温重合型アクリルレジンで包埋した。さらに, 平坦な頬舌側面が得られるよう耐水研磨紙 (# 800, Wetordry Tri-M-ite, 3M) で注水研削し, 110 個の試料とした。各試料には直径 3 mm の孔をあけたマスキングテープを貼付し, 接着面積を規定した。

表面処理は製造者指示に従って行った。TP は塗布後 20 秒湿潤した状態を維持したのち圧縮空気で乾燥した。KE は塗布後 40 秒, RA は塗布後 30 秒経過後に精製水で水洗し, 圧縮

空気で乾燥した。また、研削した被着体を精製水で水洗し、圧縮空気で乾燥した条件を対照群とした。以上の4表面処理群について、各群22個の試料を作製した。

表面処理後の試料にステンレス鋼製 (SUS303) リングに固定し、リング内に筆積み法にて 4-META/MMA-TBB レジンを充填した。なお、KE 群については 4-META を含まない MMA-TBB レジンを充填した試料も作製した。レジン充填 30 分後、各試料を 37°C 精製水中に 24 時間浸漬した。この状態を熱サイクル負荷 0 回とみなし、各条件 11 個の試料に対してせん断試験を行った。残りの試料は水中熱サイクル (5-55°C 各 1 分間) を 20,000 回負荷した後、せん断試験を行った。試験には万能試験機 (Type 5567, Instron) を使用し、クロスヘッドスピードは 0.5 mm/min とした。

各条件におけるせん断接着強さの中央値を記録し、平均値と四分位範囲を算出した。せん断接着強さの結果に対し、はじめに Kolmogorov-Smirnov 検定 (GraphPad Prism 6.0, GraphPad Software Inc.) を行った。Kolmogorov-Smirnov 検定結果をもとに、ノンパラメトリック統計法の Kruskal-Wallis 検定 (GraphPad Prism 6.0) を行った。さらに、Kruskal-Wallis 検定の結果に基づき、熱サイクル負荷 0 回と 20,000 回負荷後それぞれの 4 条件の結果を比較するため、Steel-Dwass 多重比較検定 (Kyplot5.0, KyensLab) を行った。

試料の凝集破壊面積率

せん断接着試験後、試料破断面を光学顕微鏡 (57x, SZX9, オリンパス) で観察した。規定した接着面積に対する凝集破壊面積の割合を、画像解析ソフト (LMeye, レーザーテック)

を用いて算出した。各条件における凝集破壊面積率の中央値を記録し、平均値と四分位範囲を算出した。凝集破壊面積率に対しても同様に Kruskal-Wallis 検定と Steel-Dwass 多重比較検定を行った。同一条件間での熱サイクル負荷前後の凝集破壊面積率の比較として、Mann-Whitney *U* 検定 (GraphPad Prism 6.0) を行い、有意水準 5% で有意差を判定した。

電子顕微鏡による試料観察

表面処理後の試料, 接着界面観察用の試料およびせん断接着試験後の一部試料を減圧デシケーター内に保管し乾燥したのち, 表面にオスミウム蒸着処理を 30 秒行った。その後, SEM を用いて加速電圧 15 kV の条件にて表面処理面, 接着界面ならびに破断面の観察を行った。

エナメル質処理面, エナメル質-レジンを接着界面および破断面の観察は, 走査電子顕微鏡 (SEM, S-4300, 日立ハイテクノロジーズ) を用いて行った。処理面を観察する試料はせん断接着試験試料と同様の方法で製作した。接着界面観察用試料については, 表面処理した試料表面に 4-META/MMA-TBB レジンを直接充填し, 30 分後に 37°C 精製水中に 24 時間保管した。その後, 試料を接着界面に垂直にダイヤモンドディスクで切断した。切断した試料を, 耐水研磨紙 (# 800, 1,000, 1,200, 1,500 および 2,000, Wetordry Tri-M-ite, 3M) で注水研削後, フェルト (TexMet 1500, Bueler) 上でダイヤモンドペースト (MetaDi, 粒径 1 および 3 μm , Bueler) を用いて研磨した。研磨後, 試料を 5 分間精製水中にて超音波洗浄した後, 6 mol/L 塩酸で 25 秒間表面処理を行い, 精製水にて水洗, 乾燥した。

結 果

せん断接着試験の結果に対して行った Kolmogorov-Smirnov 検定の結果、熱サイクル負荷 20,000 回後の KE の条件で正規分布が認められなかった。Kruskal-Wallis 検定の結果、 χ^2 の値は熱サイクル負荷 0 回において 23.55、熱サイクル負荷 20,000 回後において 37.59 であった。

せん断接着試験の結果ならびに統計結果を表に示した (Table 2)。熱サイクル負荷 0 回の各条件のせん断接着強さの中央値は、29.1 から 31.5 MPa であった。熱サイクル負荷 0 回の接着強さは 2 グループに分類された (categories a, b)。熱サイクル負荷 0 回のせん断接着強さは、対照群, TP 群と比較し KE 群, RA 群が有意に高い値を示した。熱サイクル負荷 20,000 回後の各条件のせん断接着強さの中央値は、4.6 から 26.2 MPa であった。熱サイクル負荷 20,000 回後の接着強さは 4 グループに分類された (categories c-f)。TP 群の接着強さは他の群と比較して有意に高い値を示し (category c), KE 群の接着強さは RA 群と比較して有意に高い値を示した (category d)。Mann-Whitney U 検定の結果、KE 群と RA 群において、対照群と同様に熱サイクル負荷前後の接着強さに有意差が認められた。TP 群においては熱サイクル負荷前後の接着強さに有意差が認められなかった ($p=0.43>0.05$)。各条件の熱サイクル負荷 0 回の接着強さに対する、熱サイクル負荷 20,000 回後の接着強さの比率 (Post-/Pre-thermocycling bond strength ratio, %) は 15.8 から 93.4% であった。

凝集破壊面積率の結果に対して Kruskal-Wallis 検定を行った。Kruskal-Wallis 検定の結果、 χ^2 の値は熱サイクル負荷 0 回において 6.85、熱サイクル負荷 20,000 回後において 32.84 であ

った。凝集破壊面積率の結果ならびに統計結果を表に示した (Table 3)。熱サイクル負荷 0 回の各条件の凝集破壊面積率の中央値は、57 から 77%であった。Kruskal-Wallis 検定では熱サイクル負荷 0 回の 4 条件の間に有意差は認められなかった。熱サイクル負荷 20,000 回後の各条件の凝集破壊面積率の中央値は、7 から 63%であった。熱サイクル負荷 20,000 回後の凝集破壊面積率は 3 グループに分類された (categories h-j)。熱サイクル負荷 20,000 回後の面積率は、TP 群と KE 群が他の群より有意に高い値を示し (category h)，RA 群は対照群と比較して有意に高い面積率を示した (category i)。対照群は最も低い凝集破壊面積率を示した (category j)。

KE 群に対して、4-META/MMA-TBB レジンおよび MMA-TBB レジンを装着材料として使用した場合のせん断接着強さの結果を表に示した (Table 4)。MMA-TBB レジン群の熱サイクル負荷 0 回のせん断接着強さの中央値は、14.0 MPa であり、熱サイクル 20,000 回負荷後では、10.8 MPa であった。熱サイクル負荷前後において、4-META/MMA-TBB レジン群が MMA-TBB レジン群よりも有意に高い接着強さを示したが、接着強さの比率は MMA-TBB レジンの方が高かった。

SEM によるエナメル質の各表面処理面の観察像を図に示した (Fig. 2)。対照群の表面は、研削による擦過痕が認められた (Fig. 2a)。KE によりエッチングされたエナメル質表面は、エナメル小柱間質の優先的脱灰により、エナメル小柱間の凸凹の構造が確認できた (Fig. 2b)。RA によりエッチングされたエナメル質表面は、エナメル小柱ならびに小柱間質の弱い脱灰が観察された (Fig. 2c)。TP により処理されたエナメル質表面は、対照群と同様の擦過痕

が認められた (Fig. 2d)。

SEMによる接着界面の観察像を図に示した (Fig. 3)。対照群の試料は、レジンが横断されたエナメル小柱内に深く浸透しておらず、間隙が観察された (Fig. 3a)。KE群とRA群の試料は、長いレジンタグの形成が明瞭に確認でき、KE群がより長かった (Figs. 3b, 3c)。TP群の試料には短いレジンタグが観察された (Fig. 3d)。

SEMによる破断面の観察像を図に示した (Fig. 4)。対照群の試料は界面破壊が認められた (Fig. 4a)。KE群、RA群およびTP群の試料は、凝集破壊が認められた (Figs. 4b-4d)。

考 察

本研究は、リン酸エッチングおよび 4-META 含有セルフエッチングプライマー処理がヒトエナメル質と TBB 重合開始型レジンとのせん断接着強さならびに接着耐久性におよぼす影響を評価することを目的とした。

熱サイクル負荷前後のせん断接着強さの結果に対し Kruskal-Wallis 検定を行った結果から、 p 値が共に 0.01 以下であったため、第一の帰無仮説は棄却され、エナメル質に対する各表面処理は、4-META/MMA-TBB レジンの接着強さおよび接着耐久性に影響を与えることが明らかとなった。多重比較検定の結果より、熱サイクル負荷 0 回のせん断接着強さは、対照群、TP 群と比較し KE 群、RA 群が有意に高い値を示した。さらに、熱サイクル負荷 20,000 回後のせん断接着強さは、TP 群が他の群と比較して有意に高い値であるとともに、KE 群が RA 群と比較して有意に高い値を示した。この結果により、ティースプライマーは本研究で採用した材料の中ではヒトエナメル質と TBB 重合開始型レジンとの接着耐久性において最も有効な処理液であることが明らかとなった。また、第二の帰無仮説は棄却され、リン酸エッチングにおいて、リン酸濃度の違いはエナメル質に対する 4-META/MMA-TBB レジンの接着強さおよび接着耐久性に影響をおよぼし、60-65%と比較して 35-45%のリン酸濃度が有効であることが明らかとなった。KE 群に対して、4-META/MMA-TBB レジンおよび MMA-TBB レジンを装着材料として使用したせん断接着強さの結果において、熱サイクル負荷 0 回と熱サイクル負荷 20,000 回後の接着強さは 4-META/MMA-TBB レジン群が MMA-TBB レジン群と比較して有意に高い値を示した。

リン酸エッチングについては、リン酸の濃度がヒトエナメル質の接着におよぼす影響について多数報告されている^{2,7,10-16)}。Silverstone¹¹⁾は、リン酸濃度が50%を超えるとエナメル質表面の脱灰深さが減少すると報告した。Manson-Rhemtullaら¹⁴⁾は、リン酸エッチングによるカルシウムの総溶解量は40%濃度のリン酸で最大になり、それ以上の濃度では総溶解量は減少すると報告した。KE群の表面処理面のSEM像(Fig. 2b)では、エナメル小柱ならびに小柱間質の脱灰像が観察された。さらに、エナメル小柱間質の優先的脱灰により敷石状のエッチングパターンが観察された。KE群の表面処理面と比較して、RA群の表面処理面のSEM像(Fig. 2c)では、エナメル小柱と小柱間質の弱い脱灰が確認できた。RA群がKE群と比較して接着強さが有意に低い値を示したのは、60-65%リン酸による弱い脱灰作用により、エナメル小柱構造が不明瞭になり接着面積が低下したことが原因であると考えられた。加えて、接着界面のSEM像で、RA群のレジンタグの長さは、KE群と比較して短かかった(Figs. 3b, 3c)。

本研究で用いた4-META/MMA-TBBレジン³²⁾は、元来矯正用ブラケットをエナメル質に接着する材料として発売された。ブラケットは後日撤去されるため、撤去可能な接着強さに設定する必要があり、健全歯質に対する脱灰作用が小さい65%リン酸溶液がエッチング液として採用された³²⁾。一方、本研究においては補綴装置装着を想定して評価材料を選択した。したがって、本研究の結果、4-META/MMA-TBBレジンで接着ブリッジを装着するような症例においては、35-45%のリン酸でエナメル質を処理すべきであることを示す結果を得たことになる。

TPは機能性モノマーである4-METAを含有している。中性の酸無水物である4-METAは、水の存在下で加水分解されて酸性の4-METになる³³⁾。エナメル質は、加水分解された4-META,すなわち酸性の4-METによって脱灰されたと考えられる。処理面のSEM像では、TP群の処理面(Fig. 2d)は対照群の研削面(Fig. 2a)と同様の擦過痕が観察された。そのため、TPによるエナメル質の脱灰はわずかであることが確認できた。Hottaら³⁴⁾は4-METが小柱間質へのモノマーの浸透ならびに重合を促進させるとともに、4-METレジンエナメル小柱を覆うことで脱灰に対する抵抗性を改善させると報告した。Nurrohmanら³⁵⁾は、還元剤が界面からの重合を促進すると報告し、Nagakaneら³⁶⁾は、4-METがヒドロキシアパタイトと4-METCaを形成すると報告した。TP群の接合面のSEM像では、短いレジントグが観察された(Fig. 3d, 白矢印)。TPに含まれる4-METAが加水分解された4-METがエナメル質をわずかに脱灰させ、小柱間質にモノマーが浸透したところに4-META/MMA-TBBレジンが重合し、硬化体を形成したと考えられる。また、TPに含まれている亜硫酸ナトリウムは、4-METによって浸透したモノマーの界面からの重合を促進させていると考えられた。従って、TPに含まれている4-METと亜硫酸ナトリウムが、エナメル質と4-META/MMA-TBBレジン接着耐久性ならびに接着界面における4-META/MMA-TBBレジン重合後の物性を改善させたと考えられた。また、KE群の装着材料の比較において、4-META/MMA-TBBレジン群がMMA-TBBレジン群と比較して有意に高い接着強さを示したことから、装着材料に含まれる4-METAは、プライマーに含有されている場合と同様に、モノマーの浸透を促進していることが示唆された。

画像解析を行った破断面の凝集破壊面積率の結果より、各条件間での熱サイクル負荷 0 回の面積率には有意差は認められなかったが、熱サイクル負荷 20,000 回後の面積率は、TP 群と KE 群が他の群より有意に高い値を示し、RA 群は対照群と比較して高い面積率を示した。この結果からも、ティースプライマーならびに K エッチャントが表面処理剤として有効であり、破断面の凝集破壊面積率は、せん断接着強さと関連があると考えられた。

結 論

リン酸エッチングと 4-META 含有セルフエッチングプライマー処理が、ヒトエナメル質とトリ-*n*-ブチルホウ素 (TBB) 重合開始型レジンの接着強さにおよぼす影響について検討した結果、以下の結論を得た。

1. TP (4-META- Na_2SO_3 溶液) 処理群の熱サイクル負荷後のせん断接着強さが他の群と比較して有意に高い値を示した。
2. KE (35-45%リン酸) 処理群の熱サイクル負荷後のせん断接着強さが RA (60-65%リン酸) 処理群と比較して有意に高い値を示し、リン酸濃度は接着強さに影響した。
3. エナメル質とレジンの接着界面の観察より、TP 群は短いレジントグの存在が認められた。また、KE 群と RA 群は共に長いレジントグを形成したが、KE 群でより長いレジントグが認められた。
4. KE 処理後の 4-META/MMA-TBB レジン群のせん断接着強さは、MMA-TBB レジン群と比較して有意に高い値を示し、装着材料に含まれる 4-META の有効性が認められた。

文 献

- 1) Buonocore MG. A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces. *J Dent Res* 1955; 34: 849-853.
- 2) Zhu JJ, Tang AT, Matinlinna JP, Hagg U. Acid etching of human enamel in clinical applications: A systematic review. *J Prosthet Dent* 2014; 112: 122-135.
- 3) Rochette AL. Attachment of a splint to enamel of lower anterior teeth. *J Prosthet Dent* 1973; 30: 418-423.
- 4) Shimizu H, Takahashi Y. Retainer design for posterior resin-bonded fixed partial dentures: a technical report. *Quintessence Int* 2004; 35: 653-654.
- 5) Matsumura H, Shimizu H, Tanoue N, Koizumi H. Current bonding systems for resin-bonded restorations and fixed partial dentures made of silver-palladium-copper-gold alloy. *Japanese Dent Sci Rev* 2011; 47: 82-87.
- 6) Minami H, Minesaki Y, Suzuki S, Tanaka T. Twelve-year results of a direct-bonded partial prosthesis in a patient with advanced periodontitis: a clinical report. *J Prosthet Dent* 2012; 108: 69-73.
- 7) Nakamura M, Matsumura H. Fifteen-year clinical performance of a resin-bonded fixed partial denture seated with a thione primer and a tri-n-butylborane-initiated luting agent. *J Oral Sci* 2013; 55: 263-266.
- 8) Dumfahrt H. Porcelain laminate veneers. A retrospective evaluation after 1 to 10 years of service: Part I--Clinical procedure. *Int J Prosthodont* 1999; 12: 505-513.
- 9) D'Arcangelo C, De Angelis F, Vadini M, D'Amario M. Clinical evaluation on porcelain laminate veneers bonded with light-cured composite: results up to 7 years. *Clin Oral Investig* 2012; 16: 1071-1079.
- 10) Chow LC, Brown WE. Phosphoric acid conditioning of teeth for pit and fissure sealants. *J Dent Res* 1973; 52: 1158.
- 11) Silverstone LM. Fissure sealants. Laboratory studies. *Caries Res* 1974; 8: 2-26.
- 12) Silverstone LM, Saxton CA, Dogon IL, Fejerskov O. Variation in the pattern of acid etching of human dental enamel examined by scanning electron microscopy. *Caries Res* 1975; 9: 373-387.

- 13) Denys FR, Retief DH. Variations in enamel etching patterns produced by different concentrations phosphoric acid. *J Dent Assoc S Afr* 1982; 37: 185-189.
- 14) Manson-Rahemtulla B, Retief DH, Jamison HC. Effect of concentrations of phosphoric acid on enamel dissolution. *J Prosthet Dent* 1984; 51: 495-498.
- 15) Gardner A, Hobson R. Variations in acid-etch patterns with different acids and etch times. *Am J Orthod Dentofacial Orthop* 2001; 120: 64-67.
- 16) Wang WN, Yeh CL, Fang BD, Sun KT, Arvystas MG. Effect of H₃PO₄ concentration on bond strength. *Angle Orthod* 1994; 64: 377-382.
- 17) Shinchi MJ, Soma K, Nakabayashi N. The effect of phosphoric acid concentration on resin tag length and bond strength of a photo-cured resin to acid-etched enamel. *Dent Mater* 2000; 16: 324-329.
- 18) Van Landuyt KL, Kanumilli P, De Munck J, Peumans M, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Bond strength of a mild self-etch adhesive with and without prior acid-etching. *J Dent* 2006; 34: 77-85.
- 19) Fitzgerald I, Bradley GT, Bosio JA, Hefti AF, Berzins DW. Bonding with self-etching primers--pumice or pre-etch? An in vitro study. *Eur J Orthod* 2012; 34: 257-261.
- 20) Sheets JL, Wilcox CW, Barkmeier WW, Nunn ME. The effect of phosphoric acid pre-etching and thermocycling on self-etching adhesive enamel bonding. *J Prosthet Dent* 2012; 107: 102-108.
- 21) Sirirungrojying S, Saito K, Hayakawa T, Kasai K. Efficacy of using self-etching primer with a 4-META/MMA-TBB resin cement in bonding orthodontic brackets to human enamel and effect of saliva contamination on shear bond strength. *Angle Orthod* 2004; 74: 251-258.
- 22) Sirirungrojying S, Hayakawa T, Saito K, Meguro D, Nemoto K, Kasai K. Bonding durability between orthodontic brackets and human enamel treated with megabond self-etching primer using 4-META/MMA-TBB resin cement. *Dent Mater J* 2004; 23: 251-257.
- 23) Saito K, Sirirungrojying S, Meguro D, Hayakawa T, Kasai K. Bonding durability of using self-etching primer with 4-META/MMA-TBB resin cement to bond orthodontic brackets. *Angle Orthod* 2005; 75: 260-265.

- 24) Iwai H, Fujita K, Iwai H, Ikemi T, Goto H, Aida M, Nishiyama N. Development of MDP-based one-step self-etch adhesive--effect of additional 4-META on bonding performance. *Dent Mater J* 2013; 32: 1-9.
- 25) Sen D, Nayir E, Pamuk S. Comparison of the tensile bond strength of high-noble, noble, and base metal alloys bonded to enamel. *J Prosthet Dent* 2000; 84: 561-566.
- 26) Clark SA, Gordon PH, McCabe JF. An ex vivo investigation to compare orthodontic bonding using a 4-META-based adhesive or a composite adhesive to acid-etched and sandblasted enamel. *J Orthod* 2003; 30: 51-58; discussion 23.
- 27) Hayakawa T, Nemoto K. Adhesion of 4-META/MMA-TBB resin to ground enamel treated with self-etching primer containing amino acid methacrylate. *J Adhes Dent* 2003; 5: 113-120.
- 28) Hayakawa T, Fukushima T, Nemoto K. Tensile bond strength of 4-META/MMA-TBB resin to ground bovine enamel using a self-etching primer. *Dent Mater J* 2004; 23: 271-277.
- 29) Iijima M, Ito S, Muguruma T, Saito T, Mizoguchi I. Bracket bond strength comparison between new unfilled experimental self-etching primer adhesive and conventional filled adhesives. *Angle Orthod* 2010; 80: 1095-1099.
- 30) Iijima M, Ito S, Nakagaki S, Muguruma T, Kohda N, Saito T, Mizoguchi I. Effects of the addition of fluoride to a 4-META/MMA-TBB-based resin adhesive on fluoride release, acid resistance of enamel and shear bond strength in vitro. *Dent Mater J* 2013; 32: 156-164.
- 31) Hosoya Y, Tay FR. Bonding ability of 4-META self-etching primer used with 4-META/MMA-TBB resin to enamel and dentine: Primary vs permanent teeth. *J Dent* 2014; 42: 425-431.
- 32) 茂木正邦. 4-META/MMA-TBB レジンの歯科矯正学的研究 (I) エナメル質に対する接着性について. *日矯歯誌* 1982 ; 41 : 260-271.
- 33) 松村英雄. 歯科用合金の接着に関する研究 II. 酸無水物基およびカルボキシル基を有するモノマーの効果. *歯材器* 1986 ; 5 : 65-70.
- 34) Hotta K, Mogi M, Miura F, Nakabayashi N. Effect of 4-MET on bond strength and penetration of monomers into enamel. *Dent Mater* 1992; 8: 173-175.

- 35) Nurrohman H, Nikaido T, Takagaki T, Sadr A, Waidyasekera K, Kitayama S, Ikeda M, Tagami J. Dentin bonding performance and ability of four MMA-based adhesive resins to prevent demineralization along the hybrid layer. *J Adhes Dent* 2012; 14: 339-348.
- 36) Nagakane K, Yoshida Y, Hirata I, Fukuda R, Nakayama Y, Shirai K, Ogawa T, Suzuki K, Van Meerbeek B, Okazaki M. Analysis of chemical interaction of 4-MET with hydroxyapatite using XPS. *Dent Mater J*. 2006; 25: 645-649.

表および図

Table 1 Materials assessed

Material/Trade name	Abb.	Manufacturer	Lot	Composition (%)
Primer				
Teeth Primer	TP	Sun Medical Co., Ltd.	ER2	4-META 10-30%, sodium sulfite (Na ₂ SO ₃) 1-5%, acetone 20-40%, water
Etchant				
K-Etchant Gel	KE	Kuraray Noritake Dental Inc.	0495AA	phosphoric acid 35-45%, colloidal silica
Super-Bond C&B Red Activator	RA	Sun Medical Co., Ltd.	EL2	phosphoric acid 60-65%, PVA
Luting material				
Super-Bond Monomer*		Sun Medical Co., Ltd. Tokyo	VT2	MMA, 4-META
Methyl methacrylate*		Chemical Ind. Co., Ltd.	ZJ3WJII	MMA 99.8%
Super-Bond Opaque Ivory powder		Sun Medical Co., Ltd.	EF1	polyMMA, titanium oxide
Super-Bond Catalyst		Sun Medical Co., Ltd.	VV61F	TBB, TBB-O, hydrocarbon

Abb, Abbreviation; 4-META, 4-methacryloyloxyethyl trimellitate anhydride; PVA, poly(vinyl alcohol); MMA, methyl methacrylate; TBB, tri-*n*-butylborane; TBB-O, partially oxidized tri-*n*-butylborane; *Either Super-Bond Monomer or MMA was used as the monomer liquid of the TBB initiated resin.

Table 2 Shear bond strength to human enamel of 4-META/MMA-TBB resin (MPa)

	Pre-thermocycling			Post-thermocycling			Post-/Pre-TC bs ratio (%)
	Mean	Median	IQR	Mean	Median	IQR	
Control	29.1	29.1 ^b	1.7	4.6	4.6 ^f	0.7	15.8*
TP	29.9	30.4 ^b	2.2	27.9	26.2 ^c	10.0	93.4
KE	31.4	31.4 ^a	1.3	20.8	18.4 ^d	4.8	66.4*
RA	31.6	31.5 ^a	1.6	15.1	14.7 ^e	3.4	47.9*

$n=11$; IQR, Interquartile range; Identical superscript letters indicate values that are not significantly different (Steel-Dwass multiple comparisons; $p>0.05$); *Significant difference between the pre- and post-thermocycling bond strengths was found. (Mann-Whitney U test; $p<0.05$); Post-/Pre-TC bs ratio, Post-/Pre-thermocycling bond strength ratio

Table 3 Cohesive failure ratio

Group	Pre-thermocycling			Post-thermocycling		
	Mean	Median	IQR	Mean	Median	IQR
Control	67%	57% ^g	18	7%	7% ^j	5
TP	75%	77% ^g	12	60%	63% ^h	14
KE	67%	66% ^g	15	58%	63% ^h	26
RA	67%	69% ^g	27	29%	30% ⁱ	12

$n=11$; IQR, interquartile range; Identical superscript letters indicate that the values are not significantly different (Steel-Dwass multiple comparisons; $p>0.05$).

Table 4 Shear bond strength to etched enamel of TBB initiated resins (MPa)

Luting materials	Pre-thermocycling			Post-thermocycling			Post/Pre- bs ratio(%)
	Mean	Median	IQR	Mean	Median	IQR	
4-META/MMA-TBB	31.4	31.4	1.3	20.8	18.4	4.8	66.4**
MMA-TBB	14.9	14.0	2.9	11.1	10.8	3.3	74.5**

$n=11$; IQR, interquartile range; Statistical method is Mann-Whitney U test. *Significant differences between bond strengths of 4-META/MMA-TBB resin and MMA-TBB resin were found ($p<0.05$). **Significant difference between pre- and post-thermocycling bond strengths was found ($p<0.05$).

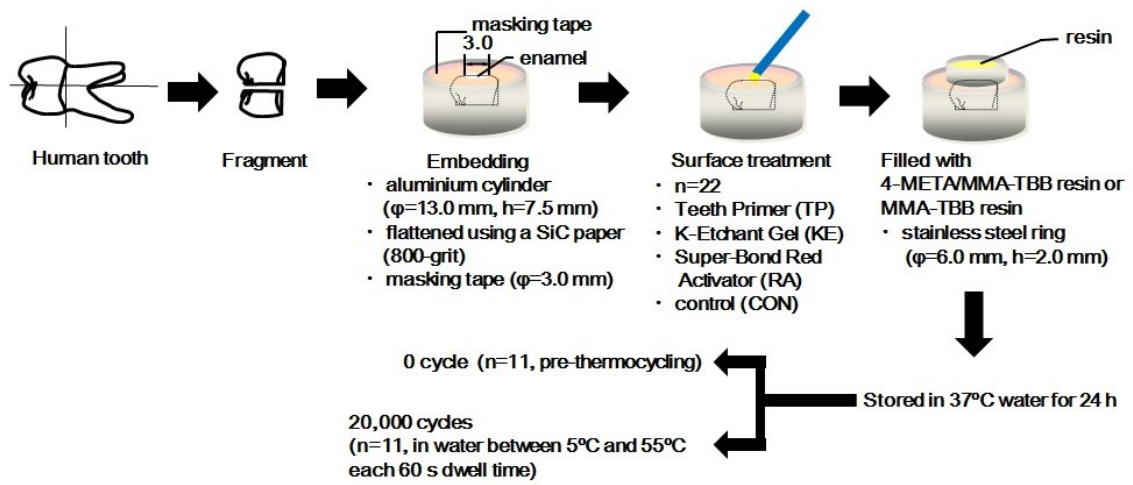


Fig. 1 Specimen preparation procedure for shear bond strength.

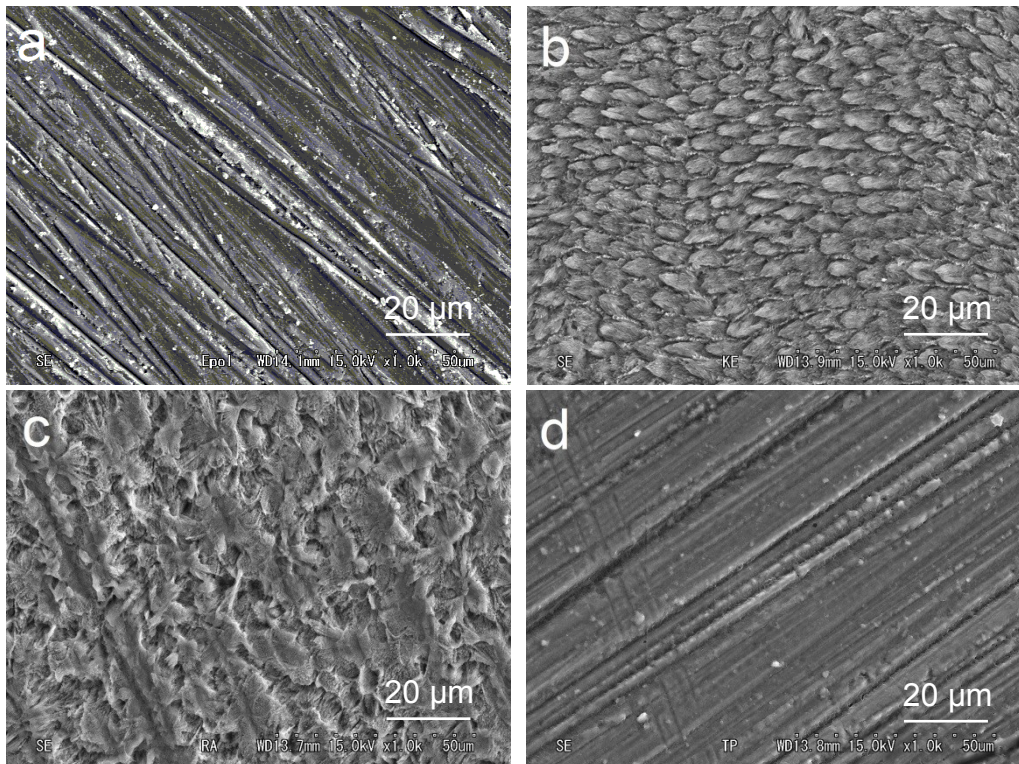


Fig. 2 SEM images of the enamel surfaces treated as follows: (a) wet-ground with #800 SiC abrasive paper, (b) etched with KE, (c) etched with RA, and (d) primed with TP (original magnification x1,000).

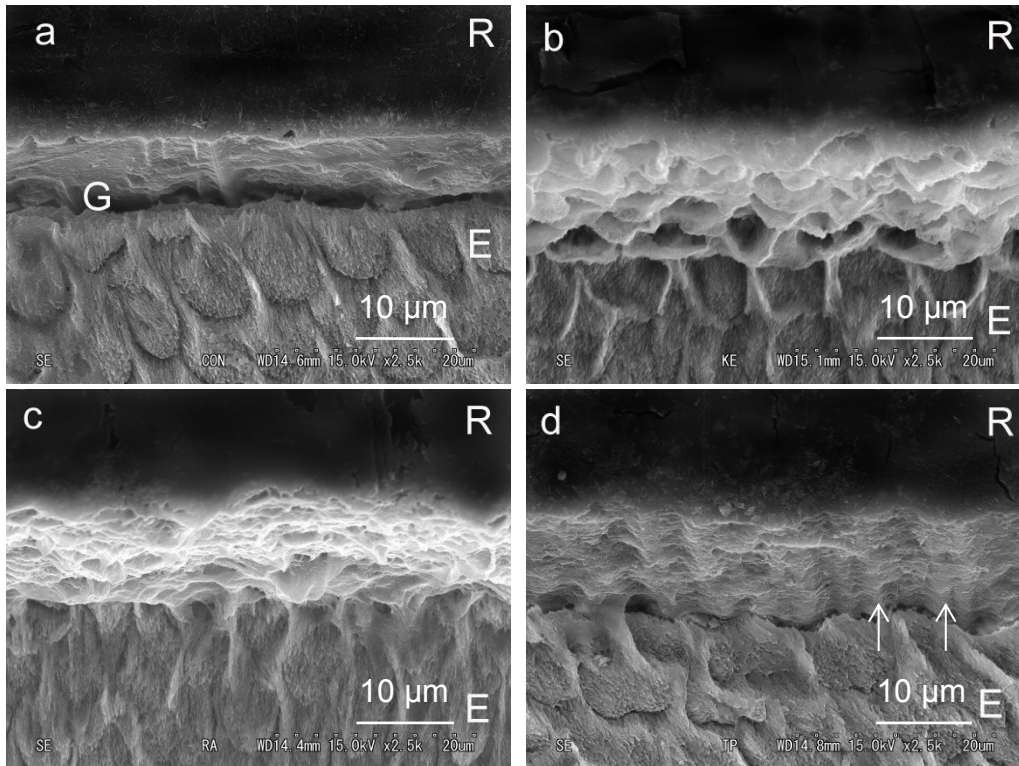


Fig. 3 SEM images of the resin-enamel interfaces treated by hydrochloric acid. E: Enamel, R: 4-META/MMA-TBB, and G: Gap. Enamel surfaces were treated as follows: (a) wet-ground with #800 SiC abrasive paper, (b) etched with KE, (c) etched with RA, and (d) primed with TP (original magnification x2,500). Short resin tags were observed (white arrows).

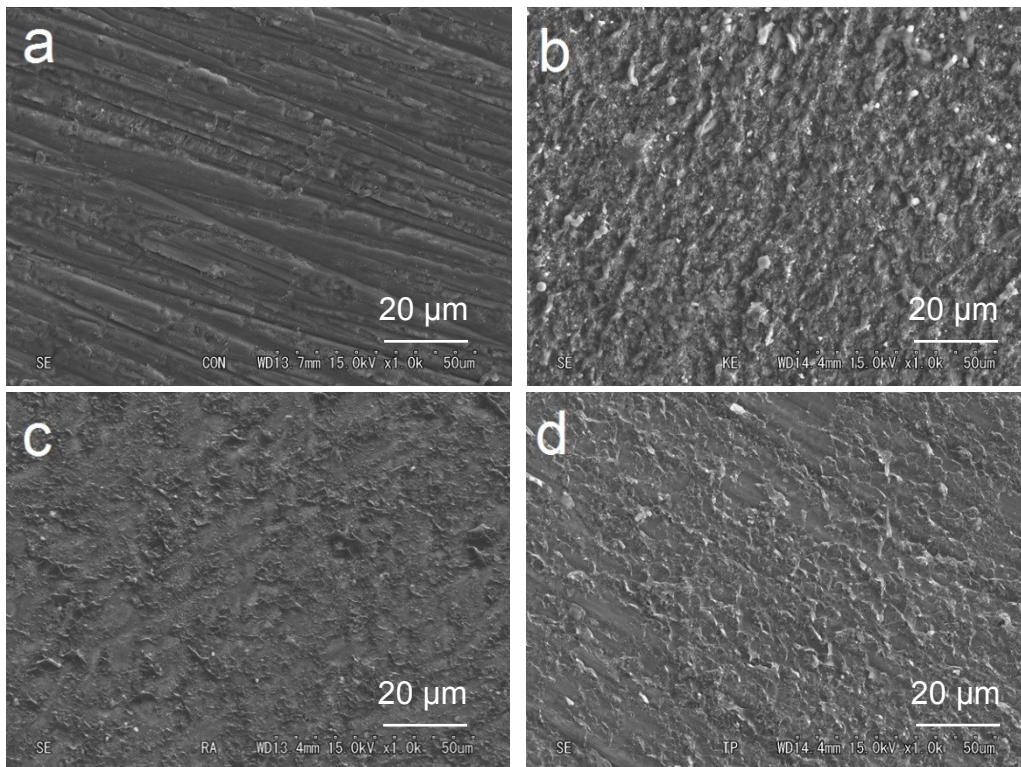


Fig. 4 SEM images of the enamel surfaces debonded after: (a) grinding with #800 SiC abrasive paper, (b) etching with KE, (c) etching with RA, and (d) priming with TP and thermocycled (original magnification x1,000).