

ユニバーサルアドヒージブの表層低重合層が
エナメル質接着疲労耐久性および
界面科学的性質に及ぼす影響

日本大学大学院歯学研究科歯学専攻

大内 元

(指導：宮崎 真至 教授，辻本 暁正 助教)

概 要

歯質接着システムとして、ユニバーサルアドヒーシブ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アドヒーシブ表層には、大気中の酸素によって影響を受けた表層低重合層が存在し、これがコンポジットレジンとの接着に必要であると考えられている。一方、歯質接着システムの表層低重合層に酸性機能性モノマーが残存すると、これがコンポジットレジンの重合硬化反応を阻害し、接着界面における欠陥となる可能性が指摘されている。このように、歯質接着システムの表層低重合層の存在がエナメル質接着性に及ぼす影響については不明な点が多い。

そこで著者は、ユニバーサルアドヒーシブの表層低重合層がエナメル質接着性に及ぼす影響について、接着疲労耐久性およびアドヒーシブに対する蒸留水の接触角を測定することによって検討した。また、走査電子顕微鏡（以後、SEM）観察を行うことによって、その考察資料とした。

実験に供試したユニバーサルアドヒーシブは、Adhese Universal (Ivoclar Vivadent) , All-Bond Universal (Bisco) , G-Premio Bond (GC) および Scotchbond Universal Adhesive (3M ESPE) の4製品である。また、リン酸エッチング剤としては Ultra-Etch (Ultradent Product) を、コンポジットレジンとしては Z100 Restorative (3M ESPE) を用いた。

被着歯面としては、抜去歯の歯冠部を近遠心的に切断し、常温重合型レジンを用いて真鍮リング内に包埋した。次いで、エナメル質平坦面が得られるようにモデルトリマーを用いて唇側中央部を研削した。さらに、耐水性シリコンカーバイドペーパーの#4,000まで順次研削し、被着エナメル質面とした。供試したアドヒーシブを、製造者指示条件に従って

被着エナメル質面に塗布，光照射を行い，表層低重合層を有する試片（残存群）およびアドヒーシブの表層低重合層をエタノール綿で除去した試片（除去群）とした。次いで，内径 2.36 mm，高さ 2.5 mm のステンレス鋼製モールドをアドヒーシブ塗布面にクランプを用いて固定し，コンポジットレジンで充填して 40 秒間照射を行い，これを接着試験用試片とした（セルフエッチ群）。また，アドヒーシブの塗布に先立って，リン酸エッチングを 15 秒間行った条件についても同様に接着試片を製作した（トータルエッチ群）。

静的荷重負荷後の剪断接着強さ（接着強さ）の測定は，接着試片に対して，エレクトロダイナミック万能試験機（ElectroPuls E1000 Machine, Instron）を用いて，クロスヘッドスピード毎分 1.0 mm の条件で接着強さを測定した。動的荷重負荷後の接着強さ（接着疲労強さ）の測定は，接着強さ試験と同様に試片を製作し，万能試験機を用いて staircase method を応用して行った。すなわち，得られた接着強さの約 50～60% の値の荷重を 10 Hz の正弦波で繰り返し 50,000 回試片に負荷した。その際，規定回数に達する前に試験片が破断した場合と，破断することなく経過した場合で，段階的に荷重負荷を変動させた。最終的に，試験片の脱落個数および負荷荷重からその接着疲労強さを求めた。なお，接着強さおよび接着疲労強さ試験後の破断試片については，その破壊形式を分類評価した。また，接着試片と同様に処理したアドヒーシブ面に対し，蒸留水を用いて接触角の測定を行った。さらに，疲労試験終了後の破断面と接合界面について，通法に従ってフィールドエミッション SEM（ERA-8800 FE, エリオニクス）を用いて観察した。

その結果，ユニバーサルアドヒーシブの接着強さおよび接着疲労強さは，いずれのアドヒーシブにおいてもエッチング条件にかかわらず残存群は除去群と比較して有意に高い値を

示した。歯質接着システムの表層低重合層は、その後に填塞されるコンポジットレジンとのヌレ性を向上させ、アドヒーシブとコンポジットレジンとの界面における拡散層を形成する。このことは、ユニバーサルアドヒーシブに対する蒸留水の接触角の測定結果から、除去群と比較して残存群で有意に低い値を示したことによって確認された。したがって、ユニバーサルアドヒーシブの表層低重合層は、化学的接着のみならずコンポジットレジンとの界面における拡散層を形成することで、ヌレ性とともアドヒーシブとコンポジットレジンとの相溶性を高め、結果として接着疲労耐久性の向上に寄与したものと考えられた。

一方、歯質接着システムの接着疲労耐久性に影響を及ぼす因子としては、アドヒーシブの界面科学的性質とともにアドヒーシブ層の厚さも挙げられる。エナメル質とコンポジットレジンとの接合界面の SEM 観察から、アドヒーシブ層の厚さはいずれのアドヒーシブにおいてもエッチング条件にかかわらず、残存群は除去群と比較して厚かった。したがって、ユニバーサルアドヒーシブの表層低重合層の存在は、アドヒーシブ層の厚さが確保されることによって良好な接着疲労耐久性を示したものと考えられた。

以上のように、ユニバーサルアドヒーシブの表層低重合層がエナメル質接着性に及ぼす影響を検討した結果、いずれの歯面処理法においても低重合層の存在によって接着疲労耐久性および界面科学的性質を向上することが明らかとなった。

本論文は、原著論文 Ouchi H, Tsujimoto A, Nojiri K, Hirai K, Takamizawa T, Barkmeier WW, Latta MA, Miyazaki M. Effect of oxygen inhibition layer of universal adhesives on enamel bond fatigue durability and interfacial characteristics with different etching modes. Oper Dent 2017; 42-6:

636-645. を基幹論文とし，これに異なる製品についてエナメル質接着疲労耐久性およびアドヒーシブに対する蒸留水の接触角の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

光重合型コンポジットレジン (以後、コンポジットレジン) の歯質接着システムとして、ユニバーサルアドヒーシブの臨床使用頻度が増加している。ユニバーサルアドヒーシブは、トータルエッチング、セルフエッチングあるいはセレクトィブエッチングなど、異なるエッチングモードにおいても安定した接着性を示すことを特徴としている¹⁻³⁾。これらのアドヒーシブのエナメル質に対する接着は、脱灰されたエナメル質にアドヒーシブが浸透、硬化することによって機械的嵌合とともに化学的接着を形成することで獲得される⁴⁾。一方、硬化したユニバーサルアドヒーシブには、大気中の酸素によって重合阻害を受けた表層低重合層が存在し、この層はコンポジットレジンとの接着に必要であると考えられている⁵⁾。しかし、歯質接着システムの表層低重合層に酸性機能性モノマーが残存すると、これがコンポジットレジンの重合硬化反応を阻害し、接着界面における欠陥となる可能性が指摘されている⁶⁾。

これまで、歯質接着システムの表層低重合層が接着性に及ぼす影響に関する検討は、剪断あるいは引張などの静的荷重負荷を用いた接着試験によるものがほとんどであった⁷⁻⁹⁾。しかし、口腔内において修復物に負荷される荷重は動的なものあり、接着界面で生じる塑性変形あるいは亀裂進展を静的荷重負荷による接着試験で知ることは困難である¹⁰⁾。したがって、歯質接着システムの表層低重合層が接着性に及ぼす影響の検討として、口腔内環境をシミュレートした動的荷重負荷による接着試験を用いた評価も必要と考えられる¹¹⁾。

そこで本論文の著者は、ユニバーサルアドヒーシブの表層低重合層がエナメル質接着性に及ぼす影響について、静的荷重負荷による接着試験に加えて動的荷重負荷を応用した接

着疲労試験（以後、疲労試験）を行うことによって検討した。また、アドヒーシブに対する蒸留水の接触角を測定するという界面科学的手法を用いることによって検討するとともに、接着試験終了後の破壊形式の判定、破断面および接合界面の走査電子顕微鏡（以後、SEM）観察を行った。

材料および方法

1. 供試材料および可視光線照射器

供試したユニバーサルアドヒーシブは、 Adhese Universal (Ivoclar Vivadent) , All-Bond Universal (Bisco) , G-Premio Bond (GC) および Scotchbond Universal Adhesive (3MESPE) の4製品である (Table 1)。また、リン酸エッチング剤としては Ultra-Etch (Ultradent Product) を、コンポジットレジンとしては Z100 Restorative (3MESPE) を用いた (Table 1) 。可視光線照射器 (Spectrum 800, Dentsply Caulk) は、その光強度が 600 mW/cm^2 以上であることを Curing Radiometer (Model 100 Curing Radiometer, Kerr) で確認して使用した。

2. 接着試験

1) 被着歯面の調整

ヒト抜去大白歯の歯根部を除去した後、歯冠部を近遠心的に切断し、常温重合レジンを用いて直径 25 mm の真鍮リングに包埋した。次いで、直径 4~5 mm のエナメル質平坦面が得られるようにモデルトリマー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#4,000 まで順次研削し、これを被着エナメル質面とした。なお、本研究の実施にあたっては、Biomedical Institutional Review Board at Creighton University,

(No. 760765-1) および日本大学歯学部倫理委員会の承認を得ている (倫許 2015-06)。

2) 接着試片の製作

供試したユニバーサルアドヒーズを、製造者指示条件に従って被着エナメル質面に塗布、光照射を行い、表層低重合層を有する試片 (残存群) およびアドヒーズ表層低重合層をエタノール綿で除去した試片 (除去群) とした。次いで、内径 2.36 mm, 高さ 2.5 mm のステンレス鋼製モールドをアドヒーズ塗布面にクランプを用いて固定し、コンポジットレジンで充填して 40 秒間照射を行い、これを接着試験用試片とした (セルフエッチ群)。また、アドヒーズの塗布に先立って、リン酸エッチングを 15 秒間行った条件についても同様に接着試片を製作した (トータルエッチ群)。これらの接着試片は、照射後から 37°C 精製水中に 24 時間保管した。なお、接着試片の製作は室温 $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 相対湿度 $50 \pm 10\%$ の恒温恒湿室において赤色ランプ照明下で行った。

3) 剪断接着強さの測定

所定の保管期間が終了した接着試片に対して、エレクトロダイナミック万能試験機 (ElectroPuls E1000, 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 (以後、接着強さ) を測定した。また、接着強さ試験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 20 倍の倍率でエナメル質側およびレジン側破断面を観察し、界面破壊、エナメル質あるいはコンポジットレジンの凝集破壊および混合破壊として分類した。なお、試片の数は各条件についてそれぞれ 15 個とした。

4) 接着疲労強さの測定

疲労試験は、所定の保管期間が経過した接着試片に対して、万能試験機を用いて staircase

method を応用して行った。すなわち、得られた接着強さの約 50~60%の値の荷重を 10 Hz の正弦波で、波形最下点が最大負荷荷重とした条件で繰り返し 50,000 回試片に負荷した。その際、規定回数に達する以前に試験片が破断した場合は、初期荷重の 10% を減じた荷重を次の試験片に負荷し、逆に破断することなく経過した場合は、荷重を 10% 増すことで段階的に荷重負荷を変動させた。最終的に、試験片の脱落個数および負荷荷重からその接着疲労強さを求めるとともに試験後の試片については、接着強さ試験と同様に破壊形式を分類評価した。なお、試片の数は各条件についてそれぞれ 20 個とした。

3. 接触角の測定

接着試片と同様に処理したアドヒーズ面に対し、蒸留水を用いて接触角の測定を行った。接触角の測定は、全自動接触角計 (Drop Master DM 500, Kyowa Interface Science) を用い、セシルドロップ法で蒸留水を 1.0 μL 滴下し、装置に付属するソフトウェア (FAMAS, Kyowa Interface Science) を用いて $\theta/2$ 法で測定を行った。なお、接触角の測定は液滴滴下から 0.5 秒後とし、試片の数は各条件についてそれぞれ 10 個とした。

4. SEM 観察

接着試片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。樹脂が硬化した後、硬組織精密低速切断機 (Isomet-400, Buehler) 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粒径 0.25 μm 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*-ブタノール濃度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, Elionix) を行った。次いで、加速電圧 1.0 kV, イオン流密度 1.2 mA/cm² の条件でアルゴンイオンエッチング (EIS-200 ER, Elionix) を 40 秒間行い、イオンコータ

一 (Quick Coater Type SC-201, Sanyu Electric) で金蒸着し, 接合界面観察用試片とした。また, 疲労試験終了後の破断面の SEM 観察は, レジン側破断試片を 3 分間超音波洗浄した後, 金蒸着を施した。これらの試片は, フィールドエミッション SEM (ERA-8800 FE, Elionix) を用いて加速電圧 10 kV の条件で観察した。

5. 統計処理

得られた接着強さについて, 等分散性を確認した後, 分散分析および Tukey HSD test を用いて有意水準 5% の条件で統計分析を行った。また, 接着疲労強さに関しては, modified *t*-test および Bonferroni correction を用いて有意水準 5% の条件で統計処理を行った。また, 接触角については, 等分散性を確認した後, 分散分析および Tukey HSD test を用いて有意水準 5% の条件で統計分析を行った。

成 績

1. 接着強さ

ユニバーサルアドヒージブの接着強さの成績を Table 2 に示した。すなわち, いずれのアドヒージブにおいても, エッチング条件にかかわらず残存群は除去群と比較して有意に高い値を示した。また, エッチング条件で比較すると, セルフエッチ群では 19.7~27.2 MPa およびトータルエッチ群では 33.1~44.3 MPa であり, いずれのアドヒージブにおいても表層低重合層の有無にかかわらず, トータルエッチ群はセルフエッチ群と比較して有意に高い値を示した。

2. 接着疲労強さ

ユニバーサルアドヒーズの接着疲労強さの成績を Table 3 に示した。すなわち、いずれのアドヒーズにおいても、エッチング条件にかかわらず残存群は除去群と比較して有意に高い値を示した。また、エッチング条件の違いで比較すると、トータルエッチ群では 15.5~22.2 MPa およびセルフエッチ群では 9.1~13.8 MPa であり、いずれのアドヒーズにおいても表層低重合層の有無にかかわらず、トータルエッチ群はセルフエッチ群と比較して有意に高い値を示した。

3. 破壊形式

接着および疲労試験終了後の破断面における破壊形式を Table 4 に示した。すなわち、試験終了後の破断面における破壊形式は、接着試験法、エッチング条件、アドヒーズの種類および表層低重合層の有無にかかわらず界面破壊が大勢を占めた。

4. 接触角測定

ユニバーサルアドヒーズにおける蒸留水の接触角の成績を Table 5 に示した。すなわち、いずれのアドヒーズにおいても除去群では 53.7 ~ 59.5° であり、残存群の 46.4 ~ 53.3° と比較して有意に高い値を示した。一方、いずれのアドヒーズにおいてもリン酸エッチングの有無による接触角への影響は認められなかった。

5. 疲労試験終了後の破断面の SEM 観察

疲労試験終了後の破断面の SEM 像を Fig. 1 に示した。すなわち、疲労試験終了後の破断面の低倍率による SEM 観察では、いずれのアドヒーズにおいてもエッチング条件および表層低重合層の有無にかかわらず界面破壊を示した。これを高倍率で観察すると、トータルエッチ群においてエナメル質の凝集破壊が一部散見されるとともにアドヒーズ内

に波状の亀裂進展が認められた。

6. エナメル質とコンポジットレジンの接合界面の SEM 観察

エナメル質とコンポジットレジンの接合界面における SEM 像を Fig. 2 に示した。すなわち、いずれのアドヒーズにおいても、エッチング条件の違いおよび表層低重合層の有無にかかわらず接合状態は良好であった。また、トータルエッチ群では、いずれのアドヒーズにおいても表層低重合層の有無にかかわらず、エッチングパターンおよびレジントグの形成が明瞭に観察された。また、アドヒーズ層の厚みは、いずれのアドヒーズにおいてもエッチング条件にかかわらず、残存群では約 9 μm および除去群では約 4 μm であった。

考 察

ユニバーサルアドヒーズの表層には、大気中の酸素によって重合阻害を受けた表層低重合層が存在し、これが接着耐久性に影響を及ぼすことが指摘されている¹²⁾。すなわち、この表層低重合層に酸性機能性モノマーが残存すると、填塞されるコンポジットレジンの重合硬化反応が阻害される可能性がある¹³⁾。一方、アドヒーズの表層低重合層の存在は、コンポジットレジンの接着には必要であるとする考え方もあり^{14,15)}、この層をどのように扱うかに関しては議論が残っている。

これまで、歯質接着システムの表層低重合層に関する検討は、静的荷重負荷を応用した接着試験によるものがほとんどであった^{16,17)}。しかし、口腔内における咀嚼および咬合などによって生じる疲労の蓄積は、歯質との接合界面近傍における構造的欠陥となることで、

亀裂を進展させることにつながる可能性がある^{18,19)}。したがって、ユニバーサルアドヒーズの表層低重合層が歯質接着性に及ぼす影響の検討においても、従来から行われてきた静的荷重を負荷した接着試験に加えて動的荷重負荷を応用した疲労試験を行うことが必要と考えられる。そこで、ユニバーサルアドヒーズの表層低重合層がエナメル質接着耐久性に及ぼす影響について、静的荷重負荷を用いた剪断接着試験とともに動的荷重負荷を応用した疲労試験を行うことによって検討した。

その結果、ユニバーサルアドヒーズの静的試験および動的荷重負荷後の接着強さは、いずれのアドヒーズにおいてもエッチング条件にかかわらず残存群は除去群と比較して有意に高い値を示した。ユニバーサルアドヒーズの光重合開始剤としては、470 nm 付近の特定波長域の可視光線によって励起されるカンファーキノンが主に用いられている²⁰⁾。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、ラジカルを発生させることで多官能性モノマーの重合反応を開始させる²¹⁾。一方、ユニバーサルアドヒーズの表層低重合層には、重合硬化が阻害されることで未反応の還元性成分が多く存在すると考えられている²²⁾。これらの還元性成分は、表層低重合層における電子受容体成分を減少させ、相対的にコンポジットレジンとの接着性獲得に重要な電子供与体成分を増加させる可能性がある²²⁾。このように、ユニバーサルアドヒーズの表層低重合層は、填塞されたコンポジットレジンと強固な化学的接着系を形成することで、エナメル接着耐久性が向上したものと考えられた。

歯質接着システムの表層低重合層は、その後に填塞されるコンポジットレジンとのヌレ性を向上させ、アドヒーズとコンポジットレジンとの界面における拡散層を形成する。

このことは、ユニバーサルアドヒーズに対する蒸留水の接触角の測定結果から、除去群と比較して残存群で有意に低い値を示したことによって確認された。したがって、ユニバーサルアドヒーズの表層低重合層は、化学的接着のみならずコンポジットレジンとの界面における拡散層を形成することで、ヌレ性とともアドヒーズとコンポジットレジンの相溶性を高め、結果として接着耐久性の向上に寄与したものと考えられた。

一方、歯質接着システムの接着疲労耐久性に影響を及ぼす因子としては、アドヒーズの界面科学的性質とともにアドヒーズ層の厚さも挙げられる²³⁾。エナメル質とコンポジットレジンの接合界面の SEM 観察から、アドヒーズ層の厚さはいずれのアドヒーズにおいてもエッチング条件にかかわらず、残存群は除去群と比較して厚かった。破壊力学的観点からは、静的あるいは動的荷重負荷によって生じた亀裂の先端には塑性変形領域が形成され、その大きさは亀裂の進展に関連するとされている²⁴⁾。すなわち、アドヒーズの厚さが亀裂先端に形成された塑性変形領域に対して十分に厚い条件では応力を分散させることが可能となり、亀裂進展に対する抵抗性も高まるものと考えられる。したがって、ユニバーサルアドヒーズの表層低重合層の存在は、アドヒーズ層の厚さが確保されることによって良好な接着疲労耐久性を示したものと考えられた。

以上のように、ユニバーサルアドヒーズの表層低重合層がエナメル質接着耐久性に及ぼす影響を検討した結果、いずれの歯面処理法においても表層低重合層の存在によって接着疲労耐久性を向上することが明らかとなった。今後、ユニバーサルアドヒーズの接着耐久性を明らかにするためにも、表層低重合層が象牙質接着疲労耐久性に及ぼす影響についても同様な検討が必要と考えられた。

結 論

ユニバーサルアドヒーシブのエナメル質接着耐久性を解明する研究の一環として、アドヒーシブの表層低重合層が接着疲労耐久性および界面科学的性質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. ユニバーサルアドヒーシブの接着強さおよび接着疲労強さは、残存群で除去群に比較して有意に高い値を示した。
2. ユニバーサルアドヒーシブに対する蒸留水の接触角は、残存群で除去群と比較して有意に低い値を示した。
3. 疲労試験終了後の破断面の SEM 観察からは、いずれのアドヒーシブにおいても表層低重合層の有無にかかわらず界面破壊を示した。
4. コンポジットレジジンとエナメル質の接合界面の SEM 観察からは、残存群は除去群と比較して、アドヒーシブ層が厚くなる傾向を示した。

文 献

- 1) Rosa WL, Piva E, Silva AF. Bond strength of universal adhesives: a systematic review and meta-analysis. *J Dent* 2015; 43: 765-776.
- 2) Tsujimoto A, Barkmeier WW, Takamizawa T, Wilwerding T, Latta MA, Miyazaki M. Interfacial characteristics and bond durability on universal adhesives to various substrates. *Oper Dent* 2017; 42: e59-e70.
- 3) Tsujimoto A, Barkmeier WW, Hosoya Y, Nojiri K, Nagura Y, Takamizawa T, Latta MA, Miyazaki M. Comparison of bond fatigue durability to enamel of universal adhesives and two-step self-etch adhesives in self-etch mode. *Am J Dent* 2017; 30: 279-284.
- 4) Alex G. Universal adhesives: the next evolution in adhesive dentistry?. *Compend Contin Educ Dent* 2015; 36: 15-26.
- 5) Suh BI. Oxygen-inhibited layer in adhesion dentistry. *J Esthet Restor Dent* 2004; 16: 316-323.
- 6) Hashimoto M, Fujita S, Endo K, Ohno H. In vitro degradation of resin-dentin bonds with one-bottle self-etching adhesives. *Eur J Oral Sci* 2009; 117: 611-617.
- 7) Mair L, Padipatvuthikul P. Variables related to materials and preparing for bond strength testing irrespective of the test protocol. *Dent Mater* 2010; 26: e17-e23.
- 8) De Munck J, Mine A, Poitevin A, Van Ende A, Cardoso MV, Van Landuyt KL, Peumans M, Van Meerbeek B. Meta-analytical review of parameters involved in dentin bonding. *J Dent Res* 2012; 91: 351-357.
- 9) Tsujimoto A, Barkmeier WW, Takamizawa T, Latta MA, Miyazaki M. Influence of the oxygen-

- inhibited layer on bonding performance of dental adhesive systems: surface free energy perspectives. *J Adhes Dent* 2016; 18: 51-58.
- 10) Mutluay MM, Yahyazadehfar M, Ryou H, Majd H, Do D, Arola D. Fatigue of the resin-dentin interface: a new approach for evaluating the durability of dentin bonds. *Dent Mater* 2013; 29: 437-449.
- 11) Tsujimoto A, Barkmeier WW, Erickson RL, Takamizawa T, Latta MA, Miyazaki M. Influence of number of cycles on shear fatigue strength of resin composite bonded to enamel and dentin using adhesives in self-etch mode. *Dent Mater J* 2018; 37: 113-121.
- 12) Tsujimoto A, Barkmeier WW, Takamizawa T, Latta MA, Miyazaki M. Effect of oxygen inhibition in universal adhesives on bond durability and interfacial characteristics. *Am J Dent* 2017; 30: 71-76.
- 13) Li J. Effects of surface properties on bond strength between layers of newly cured dental composites. *J Oral Rehabil* 1997; 24: 358-360.
- 14) 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.
- 15) Oyama K, Tsujimoto A, Otsuka E, Shimizu Y, Shiratsuchi K, Tsubota K, Takamizawa T, Miyazaki M. Influence of oxygen inhibition on the surface free energy and enamel bond strength of self-etch adhesives. *Dent Mater J* 2012; 31: 26-31.
- 16) Braga RR, Meira JB, Boaro LC, Xavier TA. Adhesion to tooth structure: a critical review of

"macro" test methods. *Dent Mater* 2010; 26: e38-e49.

17) Armstrong S, Geraldeli S, Maia R, Raposo LH, Soares CJ, Yamagawa J. Adhesion to tooth structure: a critical review of "micro" bond strength test methods. *Dent Mater* 2010; 26: e50-e62.

18) Scherrer SS, Cesar PF, Swain MV. Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: a critical literature review. *Dent Mater* 2010; 26: e78-e93.

19) Poitevin A, De Munck J, Cardoso MV, Mine A, Peumans M, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Dynamic versus static bond-strength testing of adhesive interfaces. *Dent Mater* 2010; 26: 1068-1076.

20) Pongprueksa P, Miletic V, Janssens H, Van Landuyt KL, De Munck J, Godderis L, Van Meerbeek B. Degree of conversion and monomer elution of CQ/amine and TPO adhesives. *Dent Mater* 2014; 30: 695-701.

21) Andrzejewska E. Polymerization kinetics of multifunctional monomers. *Prog Polym Sci* 2001; 26: 605-665.

22) 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.

23) Coelho Santos MJ, Navarro MF, Tam L, McComb D. The effect of dentin adhesive and cure mode on film thickness and microtensile bond strength to dentin in indirect restorations. *Oper Dent* 2005; 30: 50-57.

Wakasa K, Yamaki M, Matsui A. Calculation models for average stress and plastic deformation zone size of bonding area in dentine bonding systems. *Dent Mater J* 1995; 14: 152-165.

表および図

Table 1 Materials used in this study			
Material	Type of adhesive (Code)	Main components	Manufacturer
Adhese Universal	Universal Adhesive (AU)	Bis-GMA, HEMA, MDP, MCAP, Decanediol dimethacrylate, Dimethacrylate, Ethanol, Water, Initiators, Stabilizers, Silicon dioxide	Ivoclar Vivadent, Schaan, Lichtenstein
All-Bond Universal	Universal Adhesive (AB)	Bis-GMA, HEMA, MDP, Ethanol, Water, Initiator, Silanated colloidal silica	Bisco Inc., Schaumburg, IL, USA
G-Premio Bond	Universal Adhesive (GP)	MDP, 4-MET, MEPS, Methacrylate monomer, Acetone, Water, Initiator, Silica	GC Corp., Tokyo, Japan
Scotchbond Universal Adhesive	Universal Adhesive (SU)	Bis-GMA, HEMA, MDP, Vitrebond copolymer, Polyethylene glycol, Water, Initiators, Silica	3M ESPE, St. Paul, MN, USA
Ultra-Etch	Pre-etching agent	35% phosphoric acid, Glycol, Cobalt aluminate blue spinel	Ultradent Products Inc., South Jordan, UT, USA
Z100 Restorative (Shade: A2)	Resin composite	Bis-GMA, TEGDMA, Silane-treated ceramic, Benzotriazolyl methylphenol	3M ESPE
<p>Bis-GMA: bisphenol A glycidyl methacrylate; HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate; MDP: 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate; MCAP: methacrylated carboxylic acid polymer; 4-MET: 4-methacryloyloxyethyl trimellitate; MEPS: methacryloyloxyalkyl thiophosphate; TEGDMA: triethyleneglycol dimethacrylate.</p>			

Table 2: Initial shear bond strengths (MPa) and standard deviations (in parentheses) of universal adhesives

Pre-etching	Oxygen inhibition	AU	AB	GP	SU
with	Presence	40.6 (3.9) ^{a,A}	39.8 (4.4) ^{a,A}	42.4 (5.5) ^{a,A}	44.3 (4.8) ^{a,A}
	Absence	34.8 (4.4) ^{b,A}	33.1 (3.9) ^{b,A}	34.1 (3.1) ^{b,A}	36.6 (4.2) ^{b,A}
without	Presence	25.4 (3.5) ^{a,A}	24.3 (3.8) ^{a,A}	26.1 (2.4) ^{a,A}	27.2 (2.3) ^{a,A}
	Absence	20.3 (3.7) ^{b,A}	19.7 (3.3) ^{b,A}	20.4 (3.1) ^{b,A}	22.0 (3.0) ^{b,A}

Same small letter within individual column indicates no significant difference ($p>0.05$). Same capital letter within individual rows indicates no significant difference ($p>0.05$).

Table 3: Shear fatigue strengths (MPa) and standard deviations (in parentheses) of universal adhesives

Pre-etching	Oxygen inhibition	AU	AB	GP	SU
with	Presence	20.3 (2.3) ^{a,A}	18.9 (3.3) ^{a,A}	21.1 (2.1) ^{a,A}	22.2 (2.6) ^{a,A}
	Absence	17.1 (2.5) ^{b,A}	15.5 (2.9) ^{b,A}	16.0 (2.1) ^{b,A}	18.1 (2.2) ^{b,A}
without	Presence	12.6 (1.6) ^{a,A}	11.9 (2.1) ^{a,A}	13.8 (2.4) ^{a,A}	13.8 (2.7) ^{a,A}
	Absence	9.8 (0.8) ^{b,A}	9.1 (2.0) ^{b,A}	10.3 (1.0) ^{b,A}	11.0 (1.0) ^{a,A}

Same small letter within individual column indicates no significant difference ($p>0.05$). Same capital letter within individual rows indicates no significant difference ($p>0.05$).

Table 4: Failure mode analysis of debonded specimens after initial shear bond strength and shear fatigue strength tests

Pre-etching		Oxygen inhibition	AU	AB	GP	SU
Initial shear bond strength test	with	Presence	[93/0/7/0]	[86/0/14/0]	[86/0/7/7]	[67/0/13/20]
		Absence	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[86/7/7/0]
	without	Presence	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
		Absence	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
Shear fatigue strength test	with	Presence	[90/0/10/0]	[100/0/0/0]	[80/0/10/10]	[60/10/20/10]
		Absence	[90/0/10/0]	[100/0/0/0]	[85/0/5/10]	[80/0/15/5]
	without	Presence	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[90/0/10/0]	[100/0/0/0]
		Absence	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
Percentage of failure mode [adhesive failure/cohesive failure in resin/cohesive failure in enamel/mixed failure]. There was no significant differences in failure mode with presence or absence of oxygen inhibition layer, type of adhesive, or pre-etching status.						

Table 5: Water contact angles (°) and standard deviations (in parentheses) of the universal adhesives under all experimental conditions

Pre-etching	Oxygen inhibition	AU	AB	GP	SU
with	Presence	49.2 (3.1) ^{a,A,B}	53.3 (4.4) ^{a,B}	46.4 (3.9) ^{a,A}	51.1 (3.8) ^{a,B}
	Absence	55.1 (2.1) ^{b,A,B}	59.1 (4.3) ^{b,B}	54.3 (2.6) ^{b,A}	58.5 (2.4) ^{b,B}
without	Presence	49.1 (3.5) ^{a,A,B}	53.3 (4.1) ^{a,B}	47.9 (3.0) ^{a,A}	51.4 (3.2) ^{a,A,B}
	Absence	55.8 (3.0) ^{b,A,B}	59.5 (4.1) ^{b,B}	53.7 (2.2) ^{b,A}	57.9 (2.5) ^{b,B}

Values in parentheses are standard deviations. Same small letter in same column indicates no significant difference ($p>0.05$). Same capital letter within individual rows indicates no significant difference ($p>0.05$).

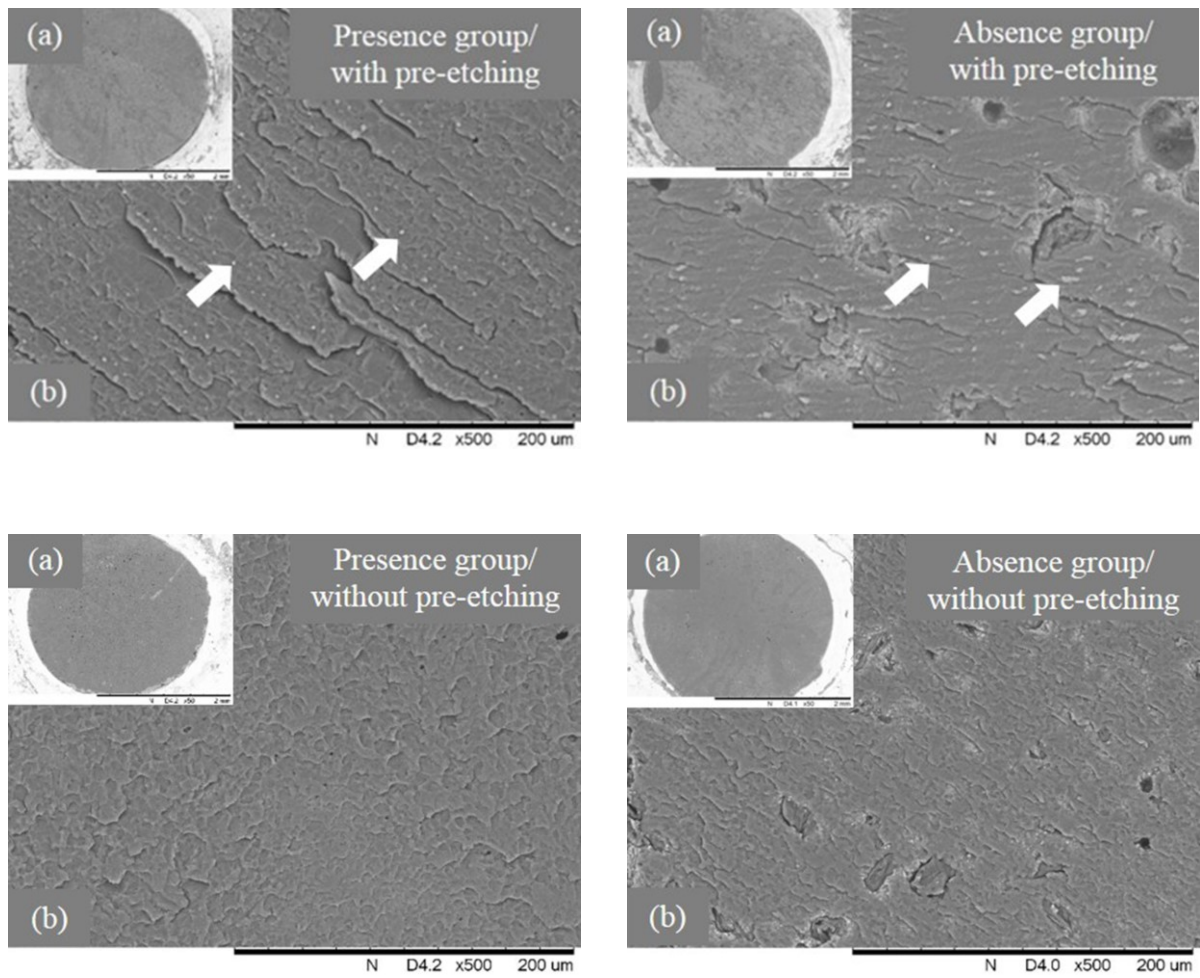


Fig. 1: Representative SEM images of debonded specimens after shear fatigue strength tests.

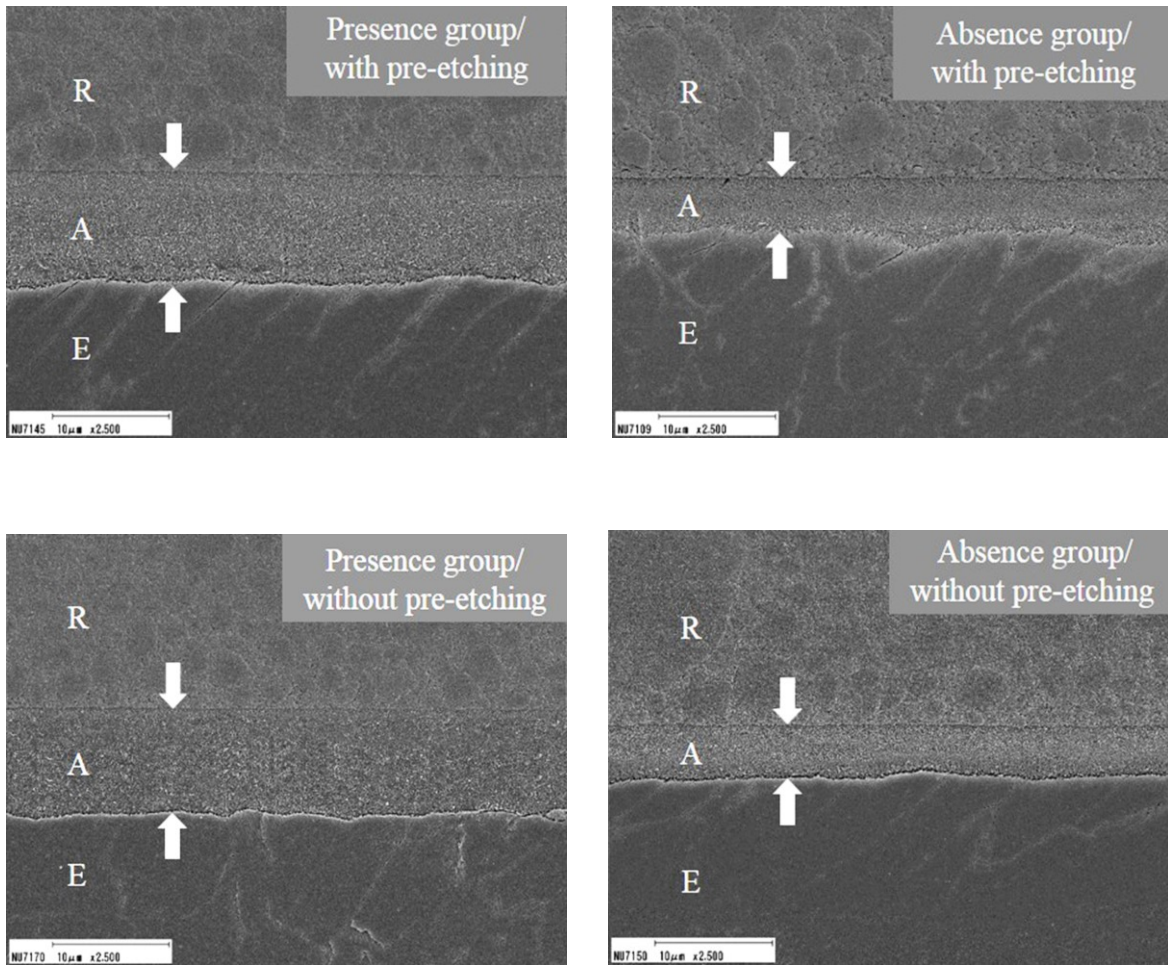


Fig. 2: Representative field-emission SEM images of the resin-dentin interface (A: adhesive layer; E: enamel; R: resin composite).