

温熱負荷ならびに長期水中浸漬が
ユニバーサルアドヒージブの
象牙質接着耐久性に及ぼす影響

日本大学大学院歯学研究科歯学専攻

崔 慶一

(指導：宮崎 真至 教授，高見澤俊樹 准教授)

概 要

口腔内において、コンポジットレジン修復物は物理的、生物学的あるいは化学的な劣化因子の影響を受ける。これらの劣化因子は、コンポジットレジン修復物とともに、歯質との接着界面の耐久性にも影響を及ぼすものと考えられる。したがって、接着システムの評価に関しては、接着操作後から比較的早期なものに加え、その予後を示唆する長期的な接着耐久性に関する検討も必要と考えられる。この接着耐久性の評価として、口腔内において修復物を継時的に観察する臨床研究の実施は必ずしも容易ではない。そこで、口腔内における劣化条件を実験室環境でシミュレートすることで接着耐久性を客観的に評価する試験法が検討されてきた。

近年、セラミックス、ジルコニア、歯科用合金などの異なる被着体にも接着するとともに、歯質に対してトータル、セレクトィブあるいはセルフエッチングといったいずれのエッチングモードにおいても使用可能なユニバーサルアドヒージブの使用頻度が増加している。しかし、ユニバーサルアドヒージブは開発されて日も浅いところから、その接着耐久性の詳細については不明な点が多いのが現状である。そこで本論文の著者は、異なる劣化試験を応用した際のユニバーサルアドヒージブの接着耐久性について、長期水中浸漬およびサーマルサイクル負荷という劣化条件を負荷した後の剪断接着試験から、その象牙質接着耐久性について検討した。

供試したユニバーサルアドヒーズは、All Bond Universal (AB, Bisco) , G-Premio Bond (GP, GC) および Scotchbond Universal (SU, 3M ESPE) の 3 製品であり、対照として 2 ステップセルフエッチングシステムの Clearfil Mega Bond (MB, Kuraray Noritake Dental) を用いた。接着試験には、ウシ下顎前歯を使用し、歯冠部に直径 4~5 mm の象牙質平坦面が得られるように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#320 まで順次研削し、被着象牙質面とした。供試したアドヒーズをそれぞれの製造者指示に従って被着象牙質面に塗布し、ウルトラデント接着試験用治具に設置した。次いで、内径 2.38 mm および高さ 2.0 mm のプラスチック型にコンポジットレジンで充填し、30 秒間光照射した。製作した試片は、24 時間精製水中に保管した後、5℃および 60℃に設定された水中に、それぞれ係留時間 30 秒の条件で浸漬するサーマルサイクル試験を 3,000 回、10,000 回、20,000 回および 30,000 回負荷し、これらを TC 群とした。また、37℃精製水中に 3 ヶ月、6 ヶ月、1 年および 2 年間保管した試片を WS 群とした。なお、試片製作後 24 時間 37℃精製水中に保管した後、剪断接着試験を行った群をベースラインとした。所定の保管期間が終了した試片に対して、万能試験機を用いて、クロスヘッドスピード 1.0 mm/min の条件で剪断接着強さを測定した。また、接着界面および接着試験後のコンポジットレジンの破断面について走査電子顕微鏡 (SEM) 観察した。

供試した全てのユニバーサルアドヒーズは、いずれの劣化条件においても MB に比較して有意に低い接着強さを示した。しかし、MB の接着強さは TC 群

において TC 回数の増加に伴って低下した。一方、いずれのユニバーサルアドヒーズンにおいても、TC 負荷後の接着強さはベースラインと比較して有意な低下は認められなかった。WS 群においては、ユニバーサルアドヒーズンのうち SU でベースラインと比較して 1 年後および 2 年後の接着強さが有意に低下したものの、他のアドヒーズンにおいては安定した接着強さを示した。接着強さ試験後の破壊形式の観察からは、劣化条件の違いにかかわらずいずれのアドヒーズンおよび保管期間においても界面破壊が大勢を占めた。また、象牙質とコンポジットレジンにおける接着界面の SEM 観察からは、いずれのアドヒーズンにおいても、接着界面における接合状態は良好であった。一方、アドヒーズン層の厚さは用いた製品によって異なり、MB のアドヒーズン層はユニバーサルアドヒーズンと比較して約 4~8 倍の厚さであった。

以上のように、サーマルサイクルおよび長期水中浸漬という異なる劣化条件がユニバーサルアドヒーズンの接着強さに及ぼす影響は、製品によって異なるものであった。したがって、接着耐久性を評価するにあたっては、複数の劣化因子をそれぞれ負荷することで、その組成成分を含めて総合的に検討すべきであることが示唆された。

なお、本論文は原著論文 Sai K, Shimamura Y, Takamizawa T, Tsujimoto A, Imai A, Endo H, Barkmeier WW, Latta MA, Miyazaki M. Influence of degradation

conditions on dentin bonding durability of three universal adhesives. J Dent 2016; 54:

56-61.を基幹論文とし，これに 2 年間の長期水中浸漬条件の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

コンポジットレジン修復物は、口腔内において物理的、生物学的あるいは化学的な劣化因子の影響を受ける¹⁻³⁾。これらの劣化因子は、コンポジットレジン修復物とともに、歯質との接着界面の耐久性にも影響を及ぼすものと考えられる^{4,5)}。したがって、接着システムの評価に関しては、接着操作後から比較的早期なものに加え、その予後を示唆する長期的な接着耐久性に関する検討も必要であると考えられる。この接着耐久性の評価として、口腔内において修復物を経時的に観察する臨床研究が最も信頼性が高いとされている⁶⁾。しかし、適切な評価項目の設定、術者および観察者の標準化、患者選択、観察期間あるいは研究に要する経費などの観点から、臨床研究の実施は必ずしも容易ではない。そこで、口腔内における劣化条件を実験室環境でシミュレートすることで、接着耐久性を客観的に評価する試験法が検討されてきた^{7,8)}。

近年、セラミックス、ジルコニアあるいは歯科用合金などの異なる被着体に接着するとともに、歯質に対してトータル、セレクトィブあるいはセルフエッチングという異なるエッチングモードで使用可能なユニバーサルアドヒーシブ⁹⁻¹¹⁾の使用頻度が高くなっている。ユニバーサルアドヒーシブは、従来のシングルステップセルフエッチングアドヒーシブとの類似点も多いと考えられているものの^{12,13)}、開発されて日も浅いところから、とくにその接着耐久性についての詳細に関しては不明な点が多い。

そこで本論文の著者は、ユニバーサルアドヒーシブの歯質接着性に関する研究の一環として、その象牙質接着耐久性について検討した。すなわち、口腔内環境をシミュレートした耐久条件として、サーマルサイクル負荷および長期水中保管という異なる劣化条件を採用し¹⁴⁾、剪断接着強さ（接着強さ）試験を行うことによってユニバーサルアドヒーシブの象牙質接着耐久性を検討した。また、接着界面および試験終了後の破断面の走査電子顕微鏡（SEM）観察を行うことによって考察資料とした。

材料および方法

1. 材料および可視光線照射器

供試したアドヒーシブシステムは、ユニバーサルアドヒーシブの All Bond Universal (AB, Bisco) , G-Premio Bond (GP, GC) および Scotchbond Universal (SU, 3M ESPE) の 3 製品であり、対照として 2 ステップセルフエッチングシステムの Clearfil Mega Bond (MB, Kuraray Noritake Dental) を用いた (Table 1)。コンポジットレジンとしては、Clearfil AP-X (Kuraray Noritake Dental) を用いた。可視光線照射器 (Optilux 501, Kerr) は、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. 接着試験

1) 被着歯面の調整

接着試験に使用した歯は、ウシ（2～3歳齢）下顎前歯で¹⁵⁻¹⁷⁾、抜歯後直ちに抜髓し、歯根部を切断して歯冠部のみを常温重合型レジン（Tray Resin II, Shofu）に包埋した。次いで、直径4～5 mmの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唇側中央部を研削した後、この面を耐水性シリコンカーバイドペーパーの#320まで順次研削し、被着象牙質面とした。

2) 接着試験用試片の製作および保管条件

接着試験用試片（接着試片）の製作および剪断接着強さ試験は、ISO 29022: 2013 Dentistry — Adhesion — Notched-edge shear bond strength test¹⁸⁾に準じて行った。

接着試片の製作に際して、アドヒーシブを各製造者指示に従って被着象牙質面にセルフエッチングモードで塗布し、照射を行った（Table 2）。アドヒーシブ塗布面にウルトラデント治具（Ultradent Products）を設置し、内径 2.38 mm および高さ 2.0 mm のプラスチック型にコンポジットレジンを填塞して 30 秒間光照射を行った。これらの試片は、37℃精製水中に 24 時間保管した後、5℃および 60℃に設定された水中にそれぞれ係留時間 30 秒の条件で浸漬するサーマルサイクル試験を 3,000 回（3,000 TC）、10,000 回（10,000 TC）、20,000 回（20,000 TC）および 30,000 回（30,000 TC）負荷した（TC 群）。また、製作した試片を、37℃精製水中に 3 ヶ月（3-m WS）、6 ヶ月（6-m WS）、1 年（1-y WS）および 2 年間（2-y WS）保管した（WS 群）。なお、接着試片製作後 24 時間、37℃精製水中に保管した試片をベースラインとした。

3) 接着強さの測定

所定の保管期間が終了した試片について、万能試験機 (Type 5500R, Instron) を用いてクロスヘッドスピード 1.0 mm/min の条件で接着強さを測定した。得られた値から、各条件における平均値および標準偏差を求めた。なお、各条件における試片の数は 10 個とし、接着試験終了後の試片については、実体顕微鏡を用いてレジジン側破断面を観察し、界面破壊、象牙質あるいはコンポジットレジジンの凝集破壊および混合破壊として分類評価した。

3. SEM 観察

象牙質接着界面の SEM 観察用試片は、接着試片と同様に製作し、これを 37°C 精製水中に 24 時間保管した後に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 4000, 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 まで順次研磨した。これらの試片は、*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, 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、イオンコーター (Quick Coater Type SC-201, Sanyu Electric) で金蒸着した。また、接着試験終了後の破断面の SEM 観察として、コンポジットレジジン側破断試片を 3 分間超音波洗浄し、これを乾燥させた後に金蒸着を行った。次いで、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。

4. 統計解析

TC 群および WS 群の接着強さの測定値については、それぞれ等分散性を確認した後、製品毎あるいは保管条件毎に一元配置分散分析および Turkey HSD test を用いて有意水準 5% として多重比較検定を行った。

成 績

1. 接着強さ

TC 群および WS 群における接着強さの成績を Table 3, 4 に示す。

ベースラインでは、供試したいずれのユニバーサルアドヒーズにおいても、MB と比較して有意に低い接着強さを示した。ユニバーサルアドヒーズ間で比較すると、SU と AB 間に有意差は認められなかったものの、SU は GP に比較して有意に高い接着強さを示した。

TC 群における接着強さは、SU および GP ではいずれの TC 回数においても接着強さに有意差は認められなかったものの、AB の 20,000 TC および 30,000 TC では、ベースラインおよび 3,000 TC に比較して有意に高い値を示した。一方、MB は TC 回数の増加にともなってその接着強さが低下する傾向を示し、30,000 TC で有意に低下した。

WS 群における接着強さは、SU では保管期間の延長にともなって低下する傾向を示し、ベースラインと比較して 1-y WS 以降で有意に低下した。一方、GP および AB では、水中保管によって接着強さが向上する傾向を示した。すなわ

ち、GP ではベースラインと比較して 3-m WS および 6-m WS で有意に高い値を示したものの、2-y WS では有意差が認められなくなった。AB では、ベースラインと比較して 3-m WS で有意に高い値を示し、6-m WS 以降でベースラインと有意差が認められなくなった。また、コントロールとした MB においても同様の傾向を示し、水中保管によって有意に向上した接着強さは、2-y WS でベースラインとの間に有意差が認められなくなった。

2. 破壊形式の分析

接着強さ測定後の破断面における破壊形式の成績を Table 5, 6 に示す。TC 群および WS 群の違いにかかわらず、いずれのアドヒーズ、いずれの保管期間においても界面破壊が大勢を占めた。

3. SEM 観察

象牙質とコンポジットレジンにおける接着界面の代表的な SEM 像を Fig. 1 に示した。いずれのアドヒーズにおいても、接着界面における接合状態は良好であった。一方、アドヒーズ層の厚さは製品によって異なり、SU と GP では約 10 μm 、AB では約 5 μm であり、MB のアドヒーズ層の厚さは、約 40 μm であった。

接着試験後の破断面における代表的な SEM 像を Fig. 2 に示した。いずれのアドヒーズにおいてもベースラインでは、象牙質とアドヒーズ界面での破壊が認められ、アドヒーズには波状の亀裂進展と象牙細管へ一部浸透した像が観察された。また、30,000 TC および 1-y WS においてもベースラインと同様な

破断面像を呈していた。2-y WS 群の破断面においては、MB では他の群と同様な破断面像を呈していたものの、SU および AB ではアドヒーズの亀裂進展および象牙細管への浸透は不明瞭であった。

考 察

ユニバーサルアドヒーズは、汎用性を有するとともに初期接着性も高いところから、臨床における使用頻度が高くなっている。しかし、このアドヒーズは市販されてから間もないこともあり、とくに長期耐久性に関する詳細については不明な点が多いのが現状である。そこで本研究においては、ユニバーサルアドヒーズの接着耐久性について、TC および WS という異なる劣化条件を負荷することによって検討した。

TC は、口腔内環境を模した劣化条件のひとつと考えられており、口腔内経過期間との関係は、口腔内温度変化を基準として算定されている¹⁹⁾。また、TC を短期間で負荷するという加速劣化試験は、接着耐久性を知るためにも必要なものであり、供試したユニバーサルアドヒーズに同一の負荷を行うことによって相対的な評価が可能であると考えられている²⁰⁾。一方、TC によって生じる熱的膨縮負荷は、口腔内での接着界面における劣化状況とは異なるものであり、劣化試験としては極めて過酷であるとする考え方もある²¹⁾。そこで、接着試片を長期間にわたって水中保管することによってこれを劣化条件とする試験も行われている²²⁾。しかし、これらの異なる劣化条件の負荷が、ユニバーサル

アドヒーシブの接着耐久性に及ぼす影響については不明な点が多いのが現状である。そこで本研究では、劣化試験として TC および WS を用いることによって接着耐久性を検討した。

その結果、ユニバーサルアドヒーシブの SU および GP においては、いずれの TC 回数においても有意差は認められなかった。一方、AB では TC 回数の増加に伴ってその接着強さは向上する傾向を示し、20,000 TC および 30,000 TC ではベースラインに対して有意に高い値を示した。また、2 ステップセルフエッチングシステムである MB においては、TC 回数の増加にともなって接着強さは低下傾向を示し、30,000 TC で有意に低い値を示した。

本実験に供試したいずれのアドヒーシブも、機能性モノマーとして 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate (MDP) を含有している。この MDP は、比較的短時間のうちに歯質の Ca と化学的結合を形成し、この結合は超音波洗浄を行っても分断されないことが示されている²³⁾。この強固な結合が、MDP を含有したアドヒーシブの接着耐久性に大きく影響しているものと考えられた。一方、TC 回数が接着強さに及ぼす影響がアドヒーシブの種類によって異なった理由としては、各アドヒーシブのフィラー含有の有無とともに、その厚みの違いが関与している可能性がある。すなわち、SEM 観察から SU および GP のアドヒーシブ層の厚さは約 10 μm であり、アドヒーシブ内にはフィラーが観察された。アドヒーシブにフィラーを含有させることは、この層における機械的性質を向上、すなわち亀裂進展に対する迂回効果が期待される²⁴⁻²⁶⁾。

一方、AB のアドヒーシブ層内にはフィラーが含有されていないものの、その厚さは 5 μm と極めて薄いものであり、温熱刺激が負荷されたとしても膨縮変化の影響は小さかったと考えられた。

MB においては、いずれの TC 回数においてもユニバーサルアドヒーシブに比較して高い接着強さを示したが、TC 回数の増加に伴って低下傾向を示し、30,000 TC でベースラインと比較して有意に低下した。SEM 観察の結果からは、MB のアドヒーシブ層は約 40 μm と、供試したユニバーサルアドヒーシブの 4～8 倍の厚さであった。破壊力学的観点からは、接着試験時の応力によってアドヒーシブ層内に生じた亀裂先端には塑性変形領域が形成され、この領域の大きさは亀裂の進展と接着界面における破壊に関連するとされている²⁷⁾。すなわち、アドヒーシブの厚さが塑性変形領域に比較して十分に厚い場合では、応力を分散させる能力が大きくなることから、MB では高い接着強さを示した可能性がある。しかし、比較的厚いアドヒーシブ層を有する MB の接着強さは 30,000 TC で有意に低下したところから、この層が温熱ストレスを受けることによって塑性化し、接着強さの低下につながったものと考えられた。

ユニバーサルアドヒーシブは、歯質の脱灰とレジンモノマーの浸透を同時に行うために、アドヒーシブ組成中には水分および溶媒が多く含まれている。したがって、ユニバーサルアドヒーシブは、3 ステップあるいは 2 ステップ接着システムのアドヒーシブに比較して水分の影響を受けやすいとされている²⁸⁾。本実験において、SU では WS 期間の延長に伴ってその接着強さは低下する傾向

を示し、1-y WS および 2-y WS でベースラインと比較して有意な低下が認められたものの、TC 条件では安定した接着性を示した。このことは、TC 条件と比較して水中での保管期間の長い WS 条件では、SU の組成成分中の HEMA などの吸水によってアドヒーズ層の劣化が進行した可能性が考えられた²⁹⁾。一方、GP においては 6-m WS まで、AB においては 3-m WS までベースラインと比較して有意に高い接着強さを示し、それ以降では有意差が認められなかった。このように、長期水中浸漬においても比較的安定した接着性を得られた理由としては、GP においては HEMA を含有していないこと、AB においてはアドヒーズ層が薄いことが関連しているものと考えられた^{30,31)}。

以上のように、TC および WS という異なる劣化条件がユニバーサルアドヒーズの接着強さに及ぼす影響は、製品によって異なるものであった。したがって、接着耐久性を評価するにあたっては、複数の劣化因子をそれぞれ負荷することで、その組成成分を含めて総合的に検討すべきであることが示唆された。

結 論

ユニバーサルアドヒーズの象牙質接着耐久性について、サーマルサイクルおよび長期水中保管した後の接着強さを検討した結果、以下の結論が得られた。

1. 試片製作後 24 時間の接着強さは、ユニバーサルアドヒーズで 32.1~38.5 MPa であり、2 ステップセルフエッチングシステムでは 51.4 MPa であった。
2. サーマルサイクルの負荷は、ユニバーサルアドヒーズの接着強さに影響を

及ぼさなかったが 2 ステップセルフエッチングシステムにおいては、30,000 回の負荷条件でベースラインと比較して有意に低い値を示した。

3. 長期水中浸漬は、ユニバーサルアドヒージブの接着強さに影響を及ぼし、1 年以降の浸漬で有意に低下するもの、あるいは有意に向上した後に、再びベースラインと有意差が認められなくなるものなど、製品によって違いが認められた。
4. 接着試験後の破壊形式は、サーマルサイクル回数あるいは水中保管期間にかかわらず、界面破壊が大勢を占めた。

文 献

- 1) Breschi L, Mazzoni A, Ruggeri A, Carencro M, Di Lenarda R, De Stefano Dorigo E. Dental adhesion review: Aging and stability of the bonded interface. *Dent Mater* 2008; 24: 90-101.
- 2) Ferracane JL. Resin composite - State of the art. *Dent Mater* 2011; 27: 29-38.
- 3) Carvalho RM, Manse AP, Geraldeli S, Tay FR, Pashley DH. Durability of bonds and clinical success of adhesive restorations. *Dent Mater* 2012; 28: 72-86.
- 4) Tezvergil-Mutluy A, Pashley D, Mutluray MM. Long-term durability of dental adhesives. *Curr Oral Health Rep* 2015; 2: 174-181.
- 5) Takamizawa T, Barkmeier WW, Tsujimoto A, Scheidel DD, Watanabe H, Erickson RL, Latta MA, Miyazaki M. Influence of water storage on fatigue strength of self-etch adhesives. *J Dent* 2015; 43: 1416-1427.
- 6) Peumans M, De Munck J, Mine A, Van Meerbeek B. Clinical effectiveness of contemporary adhesives for the restorations of non-carious cervical lesions. A systematic review. *Dent Mater* 2014; 30: 1089-1103.
- 7) De Munck J, Van Landuyt K, Peumans M, Poitevin A, Lambrechts P, Braem M, Van Meerbeek B. A critical review of the durability of adhesion to tooth tissue: Methods and results. *J Dent Res* 2005; 84: 118-132.
- 8) Amaral FLB, Colucci V, Palma-Dibb RG, Corona SAM. Assessment of in vitro methods used to promote adhesive interface degradation: A critical review. *J Esthet Restor Dent* 2007; 19: 340-354.

- 9) Rosa WL, Piva E, Silva AF. Bond strength of universal adhesives: A systematic review and meta-analysis. *J Dent* 2015; 43: 765-776.
- 10) Takamizawa T, Barkmeier WW, Tsujimoto A, Berry TP, Watanabe H, Erickson RL, Latta MA, Miyazaki M. Influence of different etching modes on bond strength and fatigue strength to dentin using universal adhesive systems. *Dent Mater* 2016; 32: e9-e21.
- 11) Suzuki T, Takamizawa T, Barkmeier WW, Tsujimoto A, Endo H, Erickson RL, Latta MA, Miyazaki M. Influence of etching mode on enamel bond durability of universal adhesive systems. *Oper Dent* 2016; 41: 520-530.
- 12) Muñoz MA, Luque-Martinez I, Malaquias P, Hass V, Reis A, Campanha NH, Loguercio AD. In vitro longevity of bonding properties of universal adhesives to dentin. *Oper Dent* 2015; 40: 282-292.
- 13) McLean DE, Meyers EJ, Guillory VL, Vandewalle KS. Enamel bond strength of new universal adhesive bonding agents. *Oper Dent* 2015; 40: 410-417.
- 14) 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.
- 15) Schilke R, Bauß O, Lisson JA. Bovine dentin as a substitute for human dentin in shear bond strength measurements. *Am J Dent* 1999; 12: 92-96.
- 16) Yassen GH, Platt JA, Hara AT. Bovine teeth as substitute for human teeth in dental research: A review of literature. *J Oral Sci* 2011; 53: 273-282.
- 17) Soares FZ, Follak A, da Rosa LS, Montagner AF, Lenzi TL, Rocha RO. Bovine tooth is a

- substitute for human tooth on bond strength studies: A systematic review and meta-analysis of in vitro studies. *Dent Mater* 2016; 32: 1385-1393.
- 18) International Organization for Standardization. Dentistry — Adhesion — Notched-edge shear bond strength test, ISO 29022, 2013.
 - 19) Gale MS, Darvell BW. Thermal cycling procedures for laboratory testing of dental restorations. *J Dent* 1999; 27: 89-99.
 - 20) Takamizawa T, Barkmeier WW, Tsujimoto A, Scheidel D, Erickson RL, Latta MA, Miyazaki M. Effect of phosphoric acid pre-etching on fatigue limits of self-etching adhesives. *Oper Der* 2015; 40: 379-395.
 - 21) Burrow MF, Harada N, Kitasako Y, Nikaido T, Tagami J. Seven-year dentin bond strengths of a total- and self-etch system. *Eur J Oral Sci* 2005; 113: 265-270.
 - 22) Deng D, Yang H, Guo J, Chen X, Zhang W, Huang C. Effects of different artificial ageing methods on the degradation of adhesive-dentine interfaces. *J Dent* 2014; 42: 1577-1585.
 - 23) Yoshida Y, Van Meerbeek B, Nakayama Y, Snauwaert J, Hellems L, Lambrechts P, Vanherle G, Wakasa K. Evidence of chemical bonding at biomaterial-hard tissue interfaces. *J Dent Res* 2000; 79: 709-714.
 - 24) Ferracane JL, Antonio RC, Matsumoto H. Variables affecting the fracture toughness of dental composites. *J Dent Res* 1987; 66: 1140-1145.
 - 25) Miyazaki M, Ando S, Hinoura K, Onose H, Moore BK. Influence of filler addition to bonding agents on shear bond strength to bovine dentin. *Dent Mater* 1995; 11: 234-238.

- 26) Condon JR, Ferracane JL. Reduced polymerization stress through non-bonded nanofiller particles. *Biomaterials* 2002; 23: 3807-3815.
- 27) 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.
- 28) Scotti N, Cavalli G, Gagliani M, Breschi L. New adhesives and bonding techniques. Why and when?. *Eur J Esthet Dent* 2017; 12: 524-535.
- 29) Itoh S, Nakajima M, Hosaka K, Okuma M, Takahashi M, Shinoda Y, Seki N, Ikeda M, Kishikawa R, Foxton RM, Tagami J. Dentin bond durability and water sorption/solubility of one-step self-etch adhesives. *Dent Mater J* 2010; 29: 623-630.
- 30) 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.
- 31) Bacelar-Sá R, Sauro S, Abuna G, Vitti R, Nikaido T, Tagami J, Ambrosano GMB, Giannini M. Adhesion evaluation of dentin sealing, micropermeability, and bond strength of current HEMA-free adhesives to dentin. *J Adhes Dent* 2017; 19: 357-364.

表および図

Table 1 Materials used in this study

Code	Adhesive (Lot No.)	Main components	Manufacturer
AB	All-Bond Universal (1300008503)	MDP, bis-GMA, HEMA, ethanol, water, initiators	Bisco Schaumburg, IL, USA
GP	G-Premio Bond (1501221)	MDP, 4-MET, MEPS, BHT, acetone, dimethacrylate resins, initiators, water	GC Tokyo, Japan
SU	Scotchbond Universal (41256)	MDP, HEMA, dimethacrylate resins, Vitrebond copolymer, filler, ethanol, water, initiators, silane	3M ESPE St. Paul, MN, USA
MB	Clearfil Mega Bond (011613)	Primer: MDP, HEMA, water, initiators Bond: MDP, HEMA, bis-GMA, initiators, microfiller	Kuraray Noritake Dental Tokyo, Japan
Resin composite			
	Clearfil AP-X (CC0043)	bis-GMA, TEGDMA, silanated barium glass filler, silanated silica filler, silanated colloidal silica, catalysts, accelerators, CQ, pigments, others Filler load: 84.5 weight %	Kuraray Noritake Dental

MDP: 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate, 4-MET: 4-methacryloxyethyl trimellitate, MEPS: methacryloyloxyalkyl tiophosphate methylmethacrylate, BHT: butylated hydroxytoluene, bis-GMA: 2-2-bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)phenyl] propane, TEGDMA: triethyleneglycol dimethacrylate, CQ: *dl*-camphorquinone

Table 2 Application protocol for tested adhesive

Adhesive	Adhesive application protocol
AB	Adhesive was applied to dentin surfaces with rubbing action for 10-15 s per coat without light curing between coats. A gentle stream of air was then applied over the liquid for at least 10 s. Light irradiation was applied for 10 s.
GP	Adhesive was applied to air-dried dentin surfaces for 10 s. A strong stream of air was then applied over the liquid adhesive for 5 s or until the adhesive no longer moved and the solvent had completely evaporated. Light irradiation was then applied for 10 s.
SU	Adhesive was applied to air-dried dentin surfaces with a rubbing action for 20 s, and then medium air pressure was applied to surfaces for 5 s. Light irradiation was then applied for 10 s.
MB	Primer was applied to air-dried dentin surfaces for 20 s followed by medium air pressure to surfaces for 5 s. Adhesive was then applied to primed surfaces and was air thinned for 5 s. Light irradiation was applied for 10 s.

Table 3 Influence of thermal cycling on SBS in MPa (SD)

	Baseline	3,000 TC	10,000 TC	20,000 TC	30,000 TC
AB	33.9 (3.9) ^{bcA}	35.5 (1.8) ^{bcA}	37.8 (1.8) ^{bAB}	40.1 (3.6) ^{bB}	39.4 (2.5) ^{abB}
GP	32.1 (2.9) ^{cA}	32.9 (4.3) ^{cA}	33.4 (4.4) ^{cA}	35.1 (3.6) ^{cA}	31.8 (2.9) ^{cA}
SU	38.5 (6.7) ^{bA}	38.0 (3.7) ^{bA}	39.3 (2.8) ^{bA}	37.9 (2.0) ^{bcA}	36.6 (2.0) ^{bA}
MB	51.4 (1.8) ^{aA}	52.7 (2.2) ^{aA}	49.5 (1.8) ^{aA}	49.0 (2.4) ^{aA}	42.7 (2.3) ^{aB}

Same small case letters in vertical columns indicate no significant differences; $p > 0.05$.
 Same capital letters in horizontal rows indicate no significant differences; $p > 0.05$.

Table 4 Influence of long-term water storage on SBS in MPa (SD)

	Baseline	3-m WS	6-m WS	1-y WS	2-y WS
AB	33.9 (3.9) ^{bcBC}	39.8 (3.3) ^{bA}	37.5 (2.7) ^{bcAB}	37.3 (1.7) ^{bAB}	34.8 (1.5) ^{bB}
GP	32.1 (2.9) ^{cC}	41.7 (2.8) ^{bA}	41.4 (3.4) ^{bA}	36.1 (3.6) ^{bcB}	30.2 (4.3) ^{cC}
SU	38.5 (6.7) ^{bA}	37.9 (3.5) ^{bA}	34.5 (6.1) ^{cAB}	32.4 (2.7) ^{cB}	28.3 (2.9) ^{cC}
MB	51.4 (1.8) ^{aB}	55.2 (1.9) ^{aA}	55.1 (3.7) ^{aA}	54.6 (1.9) ^{aA}	48.8 (2.2) ^{aB}

Same small case letters in vertical columns indicate no significant differences; $p > 0.05$.
 Same capital letters in horizontal rows indicate no significant differences; $p > 0.05$.

Table 5 Failure mode analysis of de-bonded specimens for thermal cycling test

Adhesive	Thermal cycles				
	Baseline	3,000 TC	10,000 TC	20,000 TC	30,000 TC
AB	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
GP	[80/0/10/10]	[90/0/10/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
SU	[80/0/0/20]	[90/0/10/0]	[90/0/10/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
MB	[80/0/0/20]	[80/0/10/10]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]

Failure mode : [adhesive failure/cohesive failure in resin composite/cohesive failure in dentin/mixed failure]

Table 6 Failure mode analysis of de-bonded specimens for long-term water storage

Adhesive	Water storage				
	Baseline	3-m WS	6-m WS	1-y WS	2-y WS
AB	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
GP	[80/0/10/10]	[90/0/10/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
SU	[80/0/0/20]	[90/0/10/0]	[90/0/10/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
MB	[80/0/0/20]	[100/0/0/0]	[90/0/10/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]

Failure mode : [adhesive failure/cohesive failure in resin composite/cohesive failure in dentin/mixed failure]

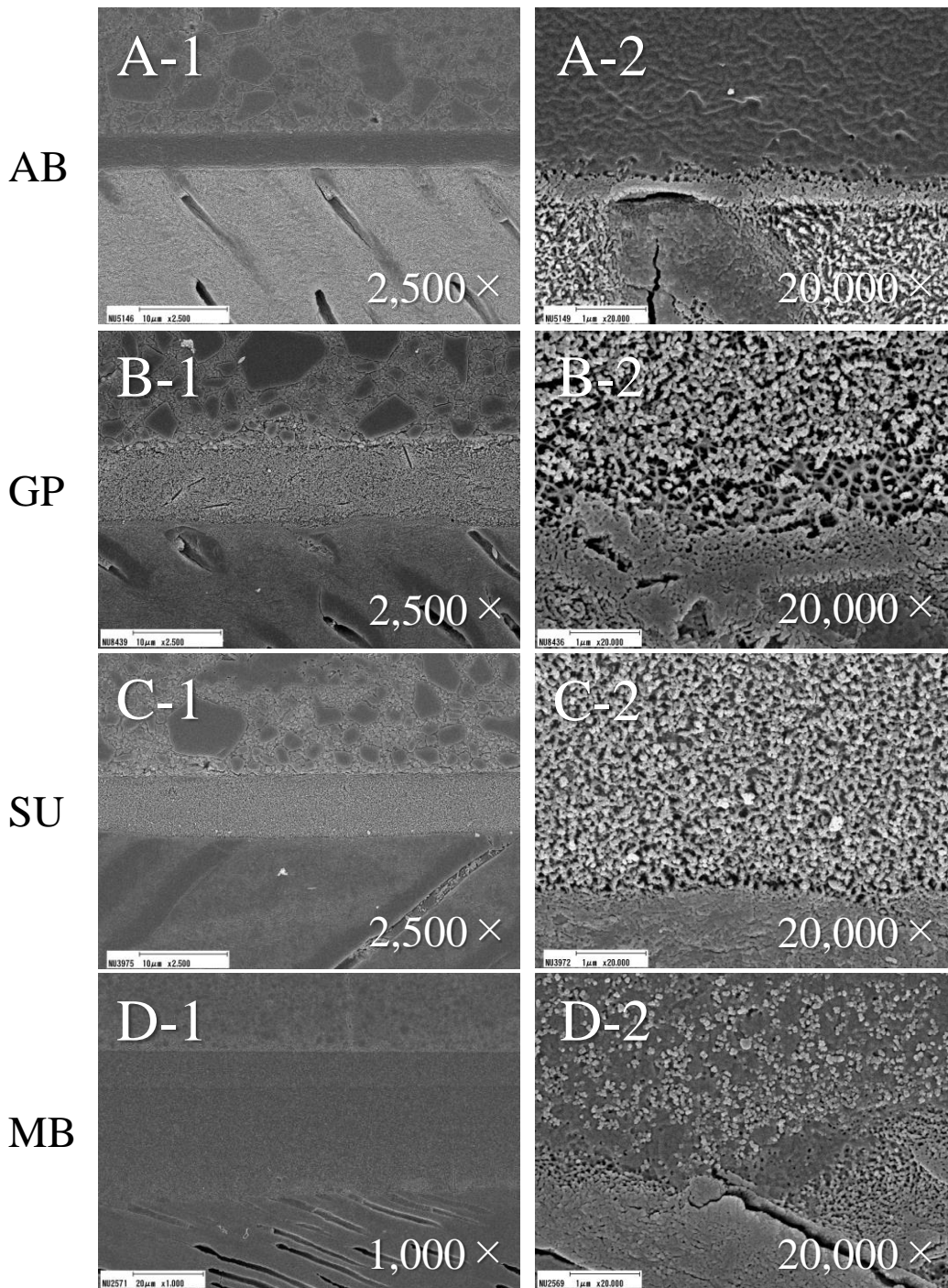


Fig. 1 Representative SEM micrographs of resin–dentin interfaces of the restored materials
 (A) AB at magnifications of (A-1) 2,500 × and (A-2) 20,000 ×
 (B) GP at magnifications of (B-1) 2,500 × and (B-2) 20,000 ×
 (C) SU at magnifications of (C-1) 2,500 × and (C-2) 20,000 ×
 (D) MB at magnifications of (D-1) 1,000 × and (D-2) 20,000 ×