

ユニバーサルアドヒージブの塗布法が
エナメル質接着強さおよび表面自由エネルギー
に及ぼす影響

日本大学大学院歯学研究科歯学専攻

今井 亜理紗

(指導：宮崎 真至 教授，高見澤 俊樹 准教授)

概 要

ユニバーサルアドヒーシブは、エッチ&リンス (ER)、セルフエッチング(SE)あるいはエナメル質のみをリン酸エッチングするセレクトティブエッチングという、異なったエッチングモードで使用できることを特徴としている。アドヒーシブを歯面に塗布する際に、ブラシを用いて擦るように塗布するアクティブ処理は、ユニバーサルアドヒーシブの製造者の多くが指示している。一方、アクティブ処理が歯質接着性に及ぼす影響についての報告は、その多くが接着強さ試験からの検討であり、界面科学的な観点からの検討は少ない。また、アクティブ処理を異なるエッチングモードで行った条件におけるユニバーサルアドヒーシブの接着性についての報告は少ない。そこで本論文では、エッチングモードおよびアドヒーシブ塗布法の違いがユニバーサルアドヒーシブのエナメル質接着性に及ぼす影響について、接着強さ試験およびアドヒーシブ塗布後のエナメル質面における表面自由エネルギー測定から検討した。さらに、走査電子顕微鏡(SEM) 観察を行うこととした。

供試したユニバーサルアドヒーシブは、Scotchbond Universal (SU, 3M Oral Care), All-Bond Univesal (AB, Bisco), Adhese Universal (AU, Ivoclar Vivadent), G-Premio Bond (GP, GC) および Clearfil Universal Bond Quick (CU, Kuraray Noritake Dental) である。リン酸エッチング材として Ultra Etch (Ultradent Products), コンポジットレジンとして Clearfil AP-X (Kuraray Noritake Dental) を用いた。接着試験には、ウシ下顎前歯唇側面をエナメル質平坦面が得られるよ

うに研削した後、耐水性 SiC ペーパーの#400 まで順次研削し、これを被着エナメル質面とした。ユニバーサルアドヒーズの塗布に際しては、製造者指示条件を基準として、(i) ER モード+アクティブ処理、(ii) ER モード+アクティブ処理なし、(iii) SE モード+アクティブ処理および (iv) SE モード+アクティブ処理なし、の 4 条件とし、アドヒーズ塗布後に光照射を行った。次いで、アドヒーズ塗布面に内径 2.4 mm および高さ 2.5 mm のプラスチック型を用いてコンポジットレジン充填を 30 秒間光照射を行った。これらの接着試片は、37℃ 精製水中に 24 時間保管後、万能試験機を用いてクロスヘッドスピード 1.0 mm/min の条件で接着強さを測定した。

表面自由エネルギーの測定に際しては、接着試験と同様の条件でアドヒーズ塗布を行った被着面をアセトンおよび蒸留水で 15 秒間ずつ交互洗浄し、これを接触角測定用試片とした。測定に際しては、表面自由エネルギーが既知の液体として 1-ブロムナフタレン、ジヨードメタンおよび蒸留水を使用し、セシルドロップ法で測定を行った。なお、未処理面およびリン酸エッチング処理面についても同様に測定を行った。また、アドヒーズ処理面およびエナメル質接着界面について通法に従って観察用試料を製作し、SEM 観察した。

その結果、いずれのアドヒーズにおいても、塗布法の違いにかかわらず、ER モードは SE モードに比較して有意に高い接着強さを示した。ER モードにおける、SU、AB および AU のアクティブ処理群は、これを行わなかった群に比較して有意に低い接着強さを示したが、他のアドヒーズでは塗布法の違いによ

る有意差は認められなかった。SE モードにおいては、AB のアクティブ処理群では、これを行わなかった群に比較して有意に高い接着強さを示した。一方、他のアドヒーズシブにおいては、有意差は認められなかったものの、アクティブ処理群でその接着強さが向上する傾向を示した。エナメル質研削面およびリン酸エッチング処理面の表面自由エネルギー (γ_s) は、それぞれ $59.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ および $78.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ であり、リン酸エッチングによって表面自由エネルギーは有意に高くなった。各アドヒーズシブ塗布後の γ_s は、いずれのエッチングモードおよびアドヒーズシブにかかわらず、アクティブ処理群はこれを行わなかった群に比較して低下する傾向を示した。SEM 観察から、ER モードではいずれのアドヒーズシブおよび塗布法にかかわらずエッチングパターンが観察されたものの、アクティブ処理群のエッチングパターンはこれを行わなかった群に比較して不明瞭であった。

以上のように、ユニバーサルアドヒーズシブのエナメル質接着強さおよび表面自由エネルギーは、エッチングモードおよび塗布法によって異なるものであった。したがって、ユニバーサルアドヒーズシブを用いるにあたっては、適切なエナメル質接着性を獲得するためにも使用する製品に適したエッチングモードおよび塗布法を選択することが重要であることが示唆された。

なお，本論文は原著論文 Imai A, Takamizawa T, Sai K, Tsujimoto A, Nojiri K, Endo H, Barkmeier WW, Latta MA, Miyazaki M. Influence of application method on surface free-energy and bond strength of universal adhesive systems to enamel. *Eur J Oral Sci* 2017; 125: 385-395. を基幹論文とし，これに異なる製品の接着強さおよび表面自由エネルギー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

ユニバーサルアドヒーシブは、組成とともに術式においても従来のシングルステップセルフエッチアドヒーシブと類似点が多いとされている^{1,2)}。このユニバーサルアドヒーシブは、エッチ&リンス (ER)、セルフエッチング (SE) あるいはエナメル質のみをリン酸エッチングするセレクトィブエッチングという、異なったエッチングモードで使用できることを特徴としている³⁻⁶⁾。したがって、窩洞の大きさ、深さ、位置あるいは窩洞におけるエナメル質と象牙質との割合などを考慮してエッチングモードを選択することが可能である^{4,5)}。

アドヒーシブを歯面に塗布する際、ブラシを用いて擦るように塗布するアクティブ処理は、製造者の多くが指示している臨床技法である。このアクティブ処理は、歯質の脱灰とともにレジンモノマーの浸透性を促進させる効果を有し、そのため接着性が向上すると考えられている⁷⁻¹¹⁾。しかし、アクティブ処理の効果に関する報告⁷⁻¹¹⁾の多くは、接着強さ測定からの検討であり、界面科学的な観点からの検討は少なく、異なるエッチングモードにおける効果についても不明な点が多い。

そこで著者は、ユニバーサルアドヒーシブの臨床術式の確立に関する研究の一環として、エッチングモードおよびアドヒーシブ塗布法がエナメル質接着性に及ぼす影響について、接着強さ試験およびエナメル質における表面自由エネルギー測定から検討した。また、アドヒーシブ処理面および接着界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. 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ズは、Scotchbond Universal (SU, 3M Oral Care), All Bond Universal (AB, Bisco), Adhese Universal (AU, Ivoclar Vivadent), G-Premio Bond (GP, GC) および Clearfil Universal Bond Quick (CU, Kuraray Noritake Dental) の 5 製品である (Table 1)。コンポジットレジンとしては Clearfil AP-X (Kuraray Noritake Dental) を、リン酸エッチング材としては Ultra Etch (Ultradent Products) 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 以上であることを試片製作前に確認して使用した。

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、抜歯後直ちに抜髄し、歯根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、この面を耐水性 SiC ペーパーの #400 まで順次研削して、被着エナメル質面とした。

2) 接着強さ測定用試片 (接着試片) の製作および保管条件

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 test に準じて行った¹²⁾。接着試片の製作に際しては、製造者指示条件を基準として、被着面に対してユニバーサル

アドヒーシブを (i) ER モード+アクティブ処理, (ii) ER モード+アクティブ処理なし, (iii) SE モード+アクティブ処理および (iv) SE モード+アクティブ処理なし, の 4 条件で塗布した後, 光照射を行った (Table 2)。次いで, 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 2.4 mm および高さ 2.5 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。これらの接着試片は, 37°C 精製水中に 24 時間保管した。

3) 接着強さの測定

所定の保管期間が終了した接着試片について, 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ン側破断面を観察し, 破壊形式を分類した。

3. 表面自由エネルギーの測定

表面自由エネルギーの測定は, 接着試験と同様の条件でアドヒーシブを塗布した処理面を, アセトンおよび蒸留水で 15 秒間ずつ交互洗浄することを 3 回繰り返して行い, これを接触角測定用試片とした。表面自由エネルギーが既知の液体として 1-ブロムナフタレン, ジョードメタンおよび蒸留水を使用した (Table 3)。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各液滴を 1 μ L 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、各条件における試片数は 10 個とし、未処理面およびリン酸エッチング処理面についても同様に測定を行った。

表面自由エネルギーと接触角との関係は、接着仕事量を W_{SL} 、液体の表面自由エネルギーを γ_L 、個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、次の拡張 Fowkes の理論式で定義される。

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

この拡張 Fowkes の理論式を用いて、各条件における表面自由エネルギー (γ_S) を分散 (γ_S^d)、双極子 (γ_S^p) および水素結合 (γ_S^h) の各成分を、次に示す理論式から算出した¹³⁾。

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

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h$$

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p + \gamma_S^h$$

4. SEM 観察

各条件におけるアドヒーズブ塗布後のエナメル質処理面の SEM 観察用試片は、表面自由エネルギー測定用試片と同様に製作した。エナメル質接着界面の SEM 観察用試片は、接着試片と同様に製作し、これらを 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、自動精密切断機 (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、凍結乾燥 (Model ID-3, Elionix) を行った。接着界面観察用

試片には、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 秒間行った。その後、すべての試片に対してイオンコーター (Quick Coater Type SC-201, Sanyu Electric) を用いて金蒸着し、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. 統計解析

得られた接着強さについて、等分散性を確認した後、三元配置分散分析および Tukey HSD test を用いて有意水準 5% の条件で多重比較検定を行った。また、表面自由エネルギーについては、等分散性を確認した後、一元配置分散分析および Tukey HSD test を用いて有意水準 5% の条件で多重比較検定を行った。

成 績

1. 接着強さ

異なるエッチングモードおよび塗布法が、ユニバーサルアドヒーズの接着強さに及ぼす影響の成績を Table 4 に示す。三元配置分散分析の結果から、エッチングモード ($P < 0.001$) は、接着強さへの有意な影響因子であったものの、アドヒーズの種類 ($P = 0.107$) およびアドヒーズの塗布法 ($P = 0.083$) は接着強さへの有意な因子ではなかった。また、各因子間での相互作用においては、エッチングモードとアドヒーズの種類およびエッチングモードと塗布法とには、

相互作用が認められた ($P < 0.050$)。一方、他の因子における相互作用は認められなかった ($P = 0.568$)。

各アドヒージブのエナメル質接着強さは、ER モード+アクティブ処理群では 37.9~41.7 MPa、ER モード+アクティブ処理なし群では 38.7~43.5 MPa、SE モード+アクティブ処理群では 28.1~29.9 MPa および SE モード+アクティブ処理なし群では 26.5 MPa~28.6 MPa であった。いずれのアドヒージブにおいても、塗布法の違いにかかわらず ER モードは SE モードに比較して有意に高い接着強さを示した。ER モードにおいては、SU、AB および AU のアクティブ処理群は、これを行わなかった群に比較して有意に低い接着強さを示した。一方、GP および CU では、アドヒージブの塗布法の違いに有意差は認められなかった。SE モードでは、AB のアクティブ処理群はこれを行わなかった群に比較して有意に高い接着強さを示すとともに、他のアドヒージブにおいてもアクティブ処理群はアクティブ処理なし群に比較して接着強さが高くなる傾向を示した。また、供試したアドヒージブを塗布法の違いで比較すると、SE モードではいずれの塗布法においてもアドヒージブ間に有意差は認められなかった。一方、ER モードにおいてはアクティブ処理群で、CU は他のアドヒージブに比較して有意に高い接着強さを示すとともに、アクティブ処理なし群では、GP と AU 間に有意差は認められないものの、GP は他のアドヒージブに比較して有意に低い接着強さを示した。

2. 破壊形式

接着試験終了後の破断面における破壊形式の成績を Table 5 に示す。ER モードでは、アドヒーズブの種類および塗布法の違いにかかわらず、界面破壊が大勢を占めたものの、GP 以外のアドヒーズブでは混合破壊が散見された。一方、SE モードではアドヒーズブの種類および塗布法の違いにかかわらず、その破壊形式は全て界面破壊であった。

3. 表面自由エネルギー

異なるエッチングモードおよび塗布法が、ユニバーサルアドヒーズブ塗布前後のエナメル質における表面自由エネルギーに及ぼす影響の成績を Table 6 に示した。エナメル質研削面およびリン酸エッチング処理面の表面自由エネルギー (γ_s) は、それぞれ $59.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ および $78.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ であり、リン酸エッチングによって表面自由エネルギーは有意に高くなった。また、各アドヒーズブ塗布後の γ_s は、いずれのエッチングモードおよびアドヒーズブにおいてもアクティブ処理群はアクティブ処理なし群に比較して γ_s が低下する傾向を示した。また、その傾向は SU, AB および AU で著明であり、アクティブ処理群で有意な γ_s の低下が認められた。一方、分散成分 (γ_s^d) はいずれのアドヒーズブにおいても、エッチングモードおよび塗布法にかかわらず、 $41.0 \sim 42.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ と差は認められなかった。双極子成分 (γ_s^p) は、アドヒーズブの種類および塗布法の違いにかかわらず、ER モードは SE モードに比較して高い値を示した。また、水素結合成分 (γ_s^h) は、いずれのエッチングモードおよびアドヒーズブにかかわらず、アクティブ処理群はアクティブ処理なし群に比較して低い値を示した。

4. SEM 観察

ユニバーサルアドヒーズブ塗布前後のエナメル質処理面の SEM 像の代表例を Figs. 1~3 に示す。リン酸エッチング処理面は、スミアー層が完全に除去され、明瞭なエッチングパターンが観察された (Fig. 1a)。一方、SiC ペーパー研削面は、削条痕とともにスミアー層の残留が観察された (Fig. 1b)。SE モードでのエナメル質処理面は、GP を除いたいずれのアドヒーズブにおいても SiC ペーパー研削面と同様な像を示した。すなわち、アクティブ処理の有無にかかわらずエッチングパターンは観察されず、部分的にスミアー層が残留した像を示した (Figs. 2c, 2d)。一方、ER モードではいずれのアドヒーズブおよび塗布法においてもエッチングパターンは観察されたものの、アクティブ処理群ではエッチングパターンは不明瞭であった (Figs. 2a, 3a)。

エナメル質接着界面の代表的な SEM 像を Figs. 4, 5 に示す。いずれのアドヒーズブにおいてもエッチングモードあるいは塗布法の違いにかかわらず接合状態は良好であったが、その詳細は異なるものであった。すなわち、ER モードにおけるアクティブ処理なし群では、アクティブ処理群に比較してレジンタグが明瞭であった。また、SE モードにおけるスミアー層の状態は、塗布法の違いによって異なり、アクティブ処理なし群で比較的厚いスミアー層が観察された (Figs. 4D, 5D)。アドヒーズブ層の厚さは、AB (Fig. 4) では 3~5 μm と比較的薄かったものの、他の製品では 7~10 μm であった。また、AB 以外のアドヒーズブ層中には、無機質フィラーが散在する像が観察された。

考 察

近年、ユニバーサルアドヒーシブは簡便な操作性とともに汎用性が高いところから使用頻度が増加している。ユニバーサルアドヒーシブは、窩洞の状況に合わせて最適なエッチングモードを選択することでエナメル質および象牙質への接着耐久性の向上が期待できる^{4,5)}。一方、ユニバーサルアドヒーシブの塗布に関しては、塗布時間、塗布法あるいはエアブロー圧が製品によって異なっている。とくに、ユニバーサルアドヒーシブを塗布する際のアクティブ処理は、歯質接着性を向上させることを目的として多くの製造者が指示している。しかし、異なるエッチングモードにおけるアクティブ処理がエナメル質接着性に及ぼす影響に関する報告は少ない。そこで本研究では、異なるエッチングモードおよび塗布法がユニバーサルアドヒーシブのエナメル質接着性に及ぼす影響について、接着強さおよびアドヒーシブ塗布後の表面自由エネルギーを測定することによって検討した。

接着強さ試験の結果から、ERモードのエナメル質接着強さは、アドヒーシブの種類およびアクティブ処理の有無にかかわらず、SEモードに比較して高い値を示した。この結果は、リン酸エッチングを併用したセルフエッチングシステムのエナメル質接着性に関するこれまでの研究結果と一致するものであった^{5,7,14,15)}。エナメル質へのリン酸エッチングは、ヌレ性を向上させるとともに投錨効果を発揮することで強固な機械的嵌合力を得ている¹⁶⁻¹⁸⁾。表面自由エネルギー測定結果からも、リン酸エッチング処理面は、SiCペーパー研削面に比較して

γ_s が、約 30% 上昇したが、これは双極子成分 (γ_s^p) および水素結合成分 (γ_s^h) の有意な上昇によるものであった。

一方、ER モードにおいてアクティブ処理の有無を比較すると、SU、AB および AU ではアクティブ処理群で有意に接着強さが低下し、他のアドヒージブにおいても低下する傾向を示した。この理由として、リン酸エッチングによって形成されたエッチングパターンが、アクティブ処理によって一部が崩壊することで、投錨効果が減弱したためと考えられた。SEM 観察からも、リン酸エッチング後のアクティブ処理面はエッチングパターンが押しつぶされたような像が認められたとともに、接着界面においてもレジンタグの形成が不明瞭であった。一方、ER モードでの表面自由エネルギー測定からは、全てのアドヒージブでアクティブ処理後の γ_s は、アクティブ処理を行わなかった群に比較して低い値を示した。これは、アクティブ処理によって機能性モノマーと歯質との化学的結合が促進されたことで疎水性化し^{19,20)}、結果として γ_s^h の値が低下したことによるものと考えられた。

SE システムのレジンモノマーは、残留したスミアー層内に浸透することで「レジン・スミアー複合体」を形成する^{21,22)}。歯質の脱灰に関与するアドヒージブ中の水素イオンは、pH が比較的高いマイルドタイプでは、スミアー層によって中和される²³⁾。したがって、マイルドタイプに属すユニバーサルアドヒージブにおいては、アクティブ処理を行うことによって歯質の脱灰、HAp との化学的反応およびレジンモノマーの浸透性が促進されると考えられる²⁴⁾。SE モー

ドでの接着試験の結果からは、ABを除くユニバーサルアドヒーシブではアクティブ処理の有無で接着強さに有意差は認められなかったものの、ABにおいてはアクティブ処理によって有意に高い接着強さが得られた。ABは、供試したユニバーサルアドヒーシブの中でもpHは3.2と最も高い。しかし、ABのアドヒーシブ塗布時間は20~30秒と他のアドヒーシブに比較して長いため、アクティブ処理によって歯質脱灰能の不足を補うとともに化学的反応性が向上する可能性があり、このため接着強さが有意に高くなったものと考えられた。

製造者がアクティブ処理を指示しているユニバーサルアドヒーシブでは、いずれのエッチングモードにおいてもアクティブ処理群は、これを行わなかった群に比較して有意に低い γ_s および γ_s^h を示した。しかし、アクティブ処理を指示していないGPおよびCUでは、異なるエッチングモードにおける γ_s および γ_s^h に有意差は認められなかった。一方、 γ_s^p はすべてのアドヒーシブのアクティブ処理群において、これを行わなかった群に比較して低い値を示した。ここで γ_s^h はエナメル質表面の水と水酸基成分に関係し、 γ_s^p は双極子相互作用に加えて電気的および金属的相互作用を示す成分である¹⁸⁾。一般に、高い極性を有する物質は水溶性を示し、極性が低い物質は有機溶媒に可溶性を示す。このように、固体歯面における極性の特徴を知ることによって表面処理後の界面科学的性状が親水性あるいは疎水性のどちらを示すかを知ることができる。この観点からは、ユニバーサルアドヒーシブを用いたアクティブ処理後のエナメル質表面は、製品による違いはあるものの疎水性を示す傾向にあったと考えられ

る。とくに、アクティブ処理を指示するユニバーサルアドヒーシブにおいては、塗布時間も他の製品に比較して長いところから、機能性モノマーと歯質との化学的反応が進行することによってより高い疎水性を示したものと考えられた。

以上のように本実験の結果から、ユニバーサルアドヒーシブのエナメル質接着強さおよびアドヒーシブ塗布後の表面自由エネルギーは、エッチングモードおよびアドヒーシブの塗布法によって異なることが示された。今後、アドヒーシブ塗布におけるアクティブ処理の臨床的効果について、さらなる検討が必要と考えられた。

結 論

異なるエッチングモードおよび塗布法が、ユニバーサルアドヒーシブのエナメル質接着性に及ぼす影響について、接着強さおよび表面自由エネルギーの測定を行うことによって検討した結果、以下の結論を得た。

1. いずれのアドヒーシブにおいても、塗布法の違いにかかわらず、ERモードはSEモードに比較して有意に高い接着強さを示した。
2. ERモードにおける、SU、ABおよびAUのアクティブ処理群は、これを行わなかった群に比較して有意に低い接着強さを示したが、他のアドヒーシブでは塗布法の違いによって有意差は認められなかった。
3. SEモードにおいては、ABのアクティブ処理群では、これを行わなかった群に比較して有意に高い接着強さを示した。また、他のアドヒーシブにお

いても有意差は認められなかったものの、アクティブ処理群でその接着強さが向上する傾向を示した。

4. エナメル質研削面およびリン酸エッチング処理面の表面自由エネルギーは、それぞれ $59.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ および $78.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ であり、リン酸エッチングによって表面自由エネルギーが有意に高くなった。
5. 各アドヒーズシブ塗布後の γ_s は、いずれのエッチングモードおよびアドヒーズシブにかかわらず、アクティブ処理群はこれを行わなかった群に比較して低下する傾向を示した。
6. SEM 観察から、ER モードではいずれのアドヒーズシブおよび塗布法にかかわらずエッチングパターンが観察されたものの、アクティブ処理群のエッチングパターンはこれを行わなかった群に比較して不明瞭であった。

文 献

- 1) 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.
- 2) McLean DE, Meyers EJ, Guillory VL, Vandewalle KS. Enamel bond strength of new universal adhesive bonding agents. *Oper Dent* 2015; 40: 410-417.
- 3) Rosa WL, Piva E, Silva AF. Bond strength of universal adhesives: A systematic review and meta-analysis. *J Dent* 2015; 43: 765-776.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) Nagarkar S, Theis-Mahon N, Perdigão J. Universal dental adhesives: Current status, laboratory testing, and clinical performance. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2019; doi: 10.1002/jbm.b.34305.
- 7) Ando S, Watanabe T, Tsubota K, Yoshida T, Irokawa A, Takamizawa T, Kurokawa H, Miyazaki M. Effect of adhesive application methods on bond strength to bovine

enamel. *J Oral Sci* 2008; 50: 181-186.

- 8) Torres CRG, Barcellos DC, Pucci CR, Lima GMG, Rodrigues CM, Siviero M. Influence of methods of application of self-etching adhesive systems on adhesive bond strength to enamel. *J Adhes Dent* 2009; 11: 279-286.
- 9) Loguercio AD, Stanislawczuk R, Mena-Serrano A, Reis A. Effect of 3-year water storage on the performance of one-stop self-etch adhesives applied actively on dentine. *J Dent* 2011; 39: 578-587.
- 10) Loguercio AD, Muñoz MA, Luque-Martinez I, Hass V, Reis A, Perdigão J. Does active application of universal adhesives to enamel in self-etch mode improve their performance. *J Dent* 2015; 43: 1060-1070.
- 11) Moritake N, Takamizawa T, Ishii R, Tsujimoto A, Barkmeier WW, Latta MA, Miyazaki M. Effect of active application on bond durability of universal adhesives. *Oper Dent* 2019; 44: 188-199.
- 12) International Organization for Standardization. *Dentistry – Adhesion – Notched – edge shear bond strength test*, ISO 29022, 2013.
- 13) Hata T, Kitazaki Y, Saito T. Estimation of the surface energy of polymer solids. *J Adhes* 1987; 21: 177-194.
- 14) Watanabe T, Tsubota K, Takamizawa T, Kurokawa H, Rikuta A, Ando S, Miyazaki M. Effect of prior acid etching on bonding durability of single-step adhesives. *Oper Dent* 2008; 33: 426-433.

- 15) Takamizawa T, Barkmeier WW, Tsujimoto A, Endo H, Tsuchiya K, Erickson RL, Latta MA, Miyazaki M. Influence of pre-etching time on fatigue strength of self-etch adhesives to enamel. *J Adhes Dent* 2016; 18: 501-511.
- 16) Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, Van Landuyt KL, Lambrechts P, Vanherle G. Buonocore memorial lecture, Adhesion to enamel and dentin: current status and future challenges. *Oper Dent* 2003; 28: 215-235.
- 17) Barkmeier WW, Erickson RL, Kimmes NS, Latta MA, Wilwerding TM. Effect of enamel etching time on roughness and bond strength. *Oper Dent* 2009; 34: 217-222.
- 18) 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.
- 19) Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, Inoue S, Tagawa Y, Suzuki K, De Munck J, Van Meerbeek B. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. *J Dent Res* 2004; 83: 454-458.
- 20) Yoshihara K, Hayakawa S, Nagaoka N, Okihara T, Yoshida Y, Van Meerbeek B. Etching efficacy of self-etching functional monomers. *J Dent Res* 2018; 97: 1010-1016.
- 21) Tay FR, Pashley DH. Aggressiveness of contemporary self-etching systems. I: Depth of penetration beyond dentin smear layers. *Dent Mater* 2001; 17: 296-308.
- 22) Mine A, De Munck J, Cardoso MV, Van Landuyt KL, Poitevin A, Van Ende A,

Matsumoto M, Yoshida Y, Kuboki T, Yatani H, Van Meerbeek B. Dentin-smear remains at self-etch adhesive interface. *Dent Mater* 2014; 30:1147-1153.

23) Mine A, De Munck J, Cardoso MV, Van Landuyt KL, Poitevin A, Kuboki T, Yoshida Y, Suzuki K, Van Meerbeek B. Enamel-smear compromises bonding by mild self-etch adhesives. *J Dent Res* 2010; 89: 1505-1509.

24) Yoshihara K, Yoshida Y, Hayakawa S, Nagaoka N, Irie M, Ogawa T, 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.

表および図

Table 1 Materials used in the study

Code	Adhesive (Lot No.)	Main components	Manufacturer
SU	Scotchbond Universal (41256)	MDP, HEMA, dimethacrylate resins, Vitrebond copolymer, filler, ethanol, water, initiators, silane	3M Oral Care St. Paul, MN, USA
AB	All-Bond Universal (1300008503)	MDP, bis-GMA, HEMA, ethanol, water, initiators	Bisco Inc. Schaumburg, IL USA
AU	Adhese Universal (U49302)	MDP, bis-GMA, HEMA, MCAP, D3MA, ethanol, water, initiators, stabilisers, silicon dioxide	Ivoclar Vivadent Schaan, Lichtenstein
GP	G-Premio Bond (4G0011)	MDP, 4-MET, MEPS, BHT, acetone, dimethacrylate resins, initiators, water	GC Corp. Tokyo, Japan
CU	Clearfil Universal Bond Quick (3E0007)	bis-GMA, ethanol, HEMA, MDP, hydrophilic amide monomer, colloidal silica, silane coupling agent, sodium fluoride, CQ, water	Kuraray Noritake Dental Inc. Tokyo, Japan
	Etching agent Ultra-Etch (G017)	35% phosphoric acid	Ultradent Products Inc. South Jordan, UT, USA
	Resin composite Clearfil AP-X (N416713)	bis-GMA, TEGDMA, silane barium glass filler, silane silica filler, silanated colloidal silica, CQ, pigments, others	Kuraray Noritake Dental Inc.

MDP: 10-methacryloyloxydecyl dihydrogen phosphate, HEMA: 2-hydroxyethyl methacrylate,
bis-GMA: 2,2-bis [4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy) phenyl] propane, MCAP: methacrylated carboxylic acid
polymer, D3MA: decandiol dimethacrylate, 4-MET: 4-methacryloxyethyl trimellitate,
MEPS: methacryloyloxyalkyl thiophosphate methylmethacrylate, BHT: butylated hydroxytoluene,
CQ: *dl*-camphorquinone, TEGDMA: triethyleneglycol dimethacrylate

Table 2 Application protocol for pre-etching and self-etching adhesives

Method	Pre-etching protocol	
Etch & rinse (ER)	Enamel surface was conditioned with phosphoric acid for 15 s. Conditioned surface was rinsed with water for 15 s and air-dried.	
Self-etch (SE)	Phosphoric acid pre-etching was not performed.	
Code	Application method	Adhesive application protocol
SU	Active	Adhesive applied to air-dried enamel surface with rubbing action for 20 s, followed by application of medium air pressure for 5 s. Light irradiated for 10 s.
	Inactive	Adhesive applied to air-dried enamel surface without rubbing action for 20 s, followed by application of medium air pressure for 5 s. Light irradiated for 10 s.
AB	Active	Adhesive applied to enamel surface with rubbing action for 10-15 s per coat. No light cure between coats. Gentle stream of air applied over the liquid for at least 10 s. Light irradiated for 10 s.
	Inactive	Adhesive applied to enamel surface without rubbing action for 10-15 s per coat. No light cure between coats. Gentle stream of air applied over the liquid for at least 10 s. Light irradiated for 10 s.
AU	Active	Adhesive applied to the air-dried enamel surface with rubbing action for 20 s, followed by application of medium air pressure for 5 s. Light irradiated for 10 s.
	Inactive	Adhesive applied to the air-dried enamel surface without rubbing action for 20 s, followed by application of medium air pressure for 5 s. Light irradiated for 10 s.
GP	Active	Adhesive applied to air-dried enamel surface with rubbing action for 10 s, followed by application of a strong stream of air for 5 s or until the adhesive no longer moved and the solvent had completely evaporated. Light irradiated for 10 s.
	Inactive	Adhesive applied to air-dried enamel surface without rubbing action for 10 s, followed by application of a strong stream of air for 5 s or until the adhesive no longer moved and the solvent had completely evaporated. Light irradiated for 10 s.
CU	Active	Adhesive applied to air-dried enamel surface with rubbing action for 10 s, followed by application of a mild stream of air for 5 s or until the adhesive no longer moved and the solvent had completely evaporated. Light irradiated for 10 s.
	Inactive	Adhesive applied to air-dried enamel surface without rubbing action for 10 s, followed by application of a mild stream of air for 5 s or until the adhesive no longer moved and the solvent had completely evaporated. Light irradiated for 10 s.

Table 3 *Surface free energy and their component values of tested liquids*

Liquid	Lot No.	Manufacturer	γ_L	γ_L^d	γ_L^P	γ_L^h
1-bromonaphthalene	ALH4513	Wako Pure Chemical Industries	44.6	44.4	0.2	0.0
Diiodomethane	ALL2310	Wako Pure Chemical Industries	50.8	46.8	4.0	0.0
Distilled water	—	—	72.8	29.1	1.3	42.4

Unit: mN · m⁻¹

γ_L : surface free energy, γ_L^d : dispersion force, γ_L^P : polarity force, γ_L^h : hydrogen-bonding force

Table 4 *Influence of application condition on enamel bond strength*

	Etch & rinse mode		Self-etch mode	
	Active	Inactive	Active	Inactive
SU	38.9 (2.7) ^{bb}	42.6 (1.6) ^{aA}	28.9 (2.0) ^{aC}	28.3 (2.3) ^{aC}
AB	39.6 (2.1) ^{bb}	42.9 (2.8) ^{aA}	29.9 (2.7) ^{aC}	26.5 (2.0) ^{ad}
AU	39.3 (1.1) ^{bb}	41.6 (1.6) ^{abA}	28.1 (2.8) ^{aC}	27.7 (1.8) ^{aC}
GP	37.9 (1.3) ^{ba}	38.7 (2.5) ^{ba}	28.5 (2.9) ^{ab}	28.6 (2.1) ^{ab}
CU	41.7 (1.7) ^{aA}	43.5 (3.7) ^{aA}	29.1 (4.3) ^{ab}	28.0 (2.5) ^{ab}

Unit: MPa, n = 10, values in parentheses indicate standard deviations.

Same lower-case letter in vertical columns indicates no difference at 5% significance level.

Same capital letter in horizontal columns indicates no difference at 5% significance level.

Table 5 Failure mode analysis of de-bonded specimens

	Etch & rinse mode		Self-etch mode	
	Active	Inactive	Active	Inactive
SU	[90/0/0/10]	[90/0/0/10]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
AB	[90/0/0/10]	[80/0/0/20]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
AU	[90/0/0/10]	[90/0/0/10]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
GP	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]
CU	[90/0/0/10]	[80/0/0/20]	[100/0/0/0]	[100/0/0/0]

n = 10

Failure mode: [adhesive failure/cohesive failure in resin composite/cohesive failure in enamel/mixed failure] percentage of each failure mode.

Table 6 *Effect of application condition on surface free energy*

Application condition	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s^h
Baseline (Initial)	59.5 (1.8) ^{de}	41.6 (0.2) ^a	3.1 (0.2) ^d	14.8 (2.8) ^{cd}
Baseline (Pre-etch)	78.7 (2.6) ^a	41.8 (0.2) ^a	9.4 (1.3) ^{ab}	27.5 (2.2) ^a
SU Etch & rinse (Active)	60.7 (3.0) ^{de}	41.6 (0.2) ^a	10.6 (1.4) ^a	8.5 (2.8) ^e
SU Etch & rinse (Inactive)	75.5 (4.0) ^a	41.7 (0.2) ^a	10.5 (1.4) ^a	23.3 (3.7) ^b
SU Self-etch (Active)	60.2 (2.5) ^{de}	41.6 (0.3) ^a	8.9 (1.6) ^{ab}	9.7 (1.9) ^e
SU Self-etch (Inactive)	67.2 (3.0) ^{bc}	41.6 (0.3) ^a	9.2 (1.8) ^{ab}	16.4 (2.4) ^{cd}
AB Etch & rinse (Active)	59.9 (4.1) ^{de}	41.8 (0.3) ^a	9.2 (1.6) ^{ab}	8.9 (3.8) ^e
AB Etch & rinse (Inactive)	67.6 (3.2) ^{bc}	41.5 (0.5) ^a	10.8 (1.5) ^a	15.3 (2.8) ^{cd}
AB Self-etch (Active)	56.6 (2.8) ^{ef}	41.7 (0.3) ^a	5.8 (1.5) ^e	8.5 (2.4) ^e
AB Self-etch (Inactive)	64.0 (3.4) ^{bcd}	41.6 (0.3) ^a	8.2 (1.5) ^b	13.8 (3.0) ^{de}
AU Etch & rinse (Active)	65.4 (3.0) ^{bc}	41.6 (0.2) ^a	10.7 (1.4) ^a	12.1 (2.8) ^e
AU Etch & rinse (Inactive)	76.5 (3.5) ^a	41.6 (0.2) ^a	10.8 (1.4) ^a	24.1 (3.2) ^{ab}
AU Self-etch (Active)	63.4 (3.8) ^{cd}	41.6 (0.3) ^a	9.5 (1.4) ^{ab}	12.3 (2.5) ^{de}
AU Self-etch (Inactive)	68.9 (3.0) ^b	41.8 (0.2) ^a	9.2 (1.3) ^{ab}	17.9 (2.7) ^c
GP Etch & rinse (Active)	52.2 (1.8) ^{fg}	41.5 (0.5) ^a	10.3 (0.5) ^a	1.6 (0.3) ^f
GP Etch & rinse (Inactive)	55.8 (2.2) ^{ef}	41.7 (0.2) ^a	10.7 (1.4) ^a	3.4 (0.7) ^f
GP Self-etch (Active)	52.8 (1.8) ^{fg}	41.7 (0.2) ^a	9.7 (0.2) ^{ab}	1.4 (0.5) ^f
GP Self-etch (Inactive)	53.8 (1.9) ^f	41.5 (0.2) ^a	10.4 (1.4) ^a	1.9 (0.5) ^f
CU Etch & rinse (Active)	47.8 (2.3) ^h	41.0 (1.6) ^a	7.0 (3.7) ^{bc}	0.1 (0.1) ^g
CU Etch & rinse (Inactive)	49.3 (1.5) ^{gh}	42.3 (0.5) ^a	6.2 (0.6) ^{bc}	0.3 (0.2) ^g
CU Self-etch (Active)	45.0 (1.6) ^h	42.5 (0.6) ^a	3.2 (0.5) ^d	0.3 (0.5) ^g
CU Self-etch (Inactive)	46.8 (1.6) ^h	41.7 (0.7) ^a	4.6 (1.0) ^{cd}	0.7 (0.1) ^g

Unit: mN · m⁻¹, n = 10, values in parentheses indicate standard deviations.

γ_s : total free energy, γ_s^d : dispersion force, γ_s^p : polar force, γ_s^h : hydrogen-bonding force

Same letter in a column indicates no significant difference.

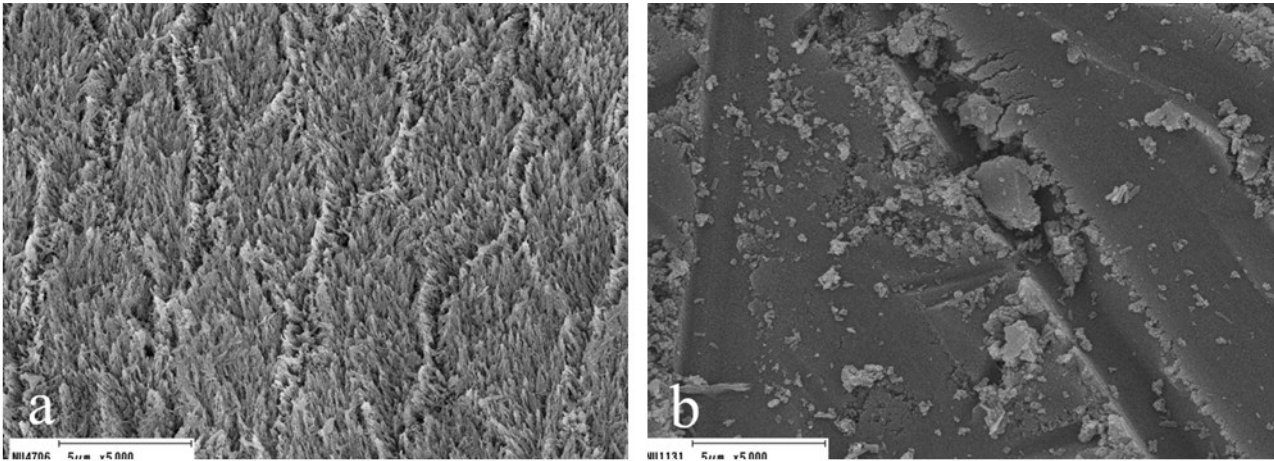


Fig. 1. Representative scanning electron microscopy images of initial and treated enamel surfaces. (a) Surface pre-etched using phosphoric acid for 15 s (baseline sample) ($\times 5,000$ magnification). (b) Surface ground with #400 SiC paper (baseline sample) ($\times 5,000$ magnification).

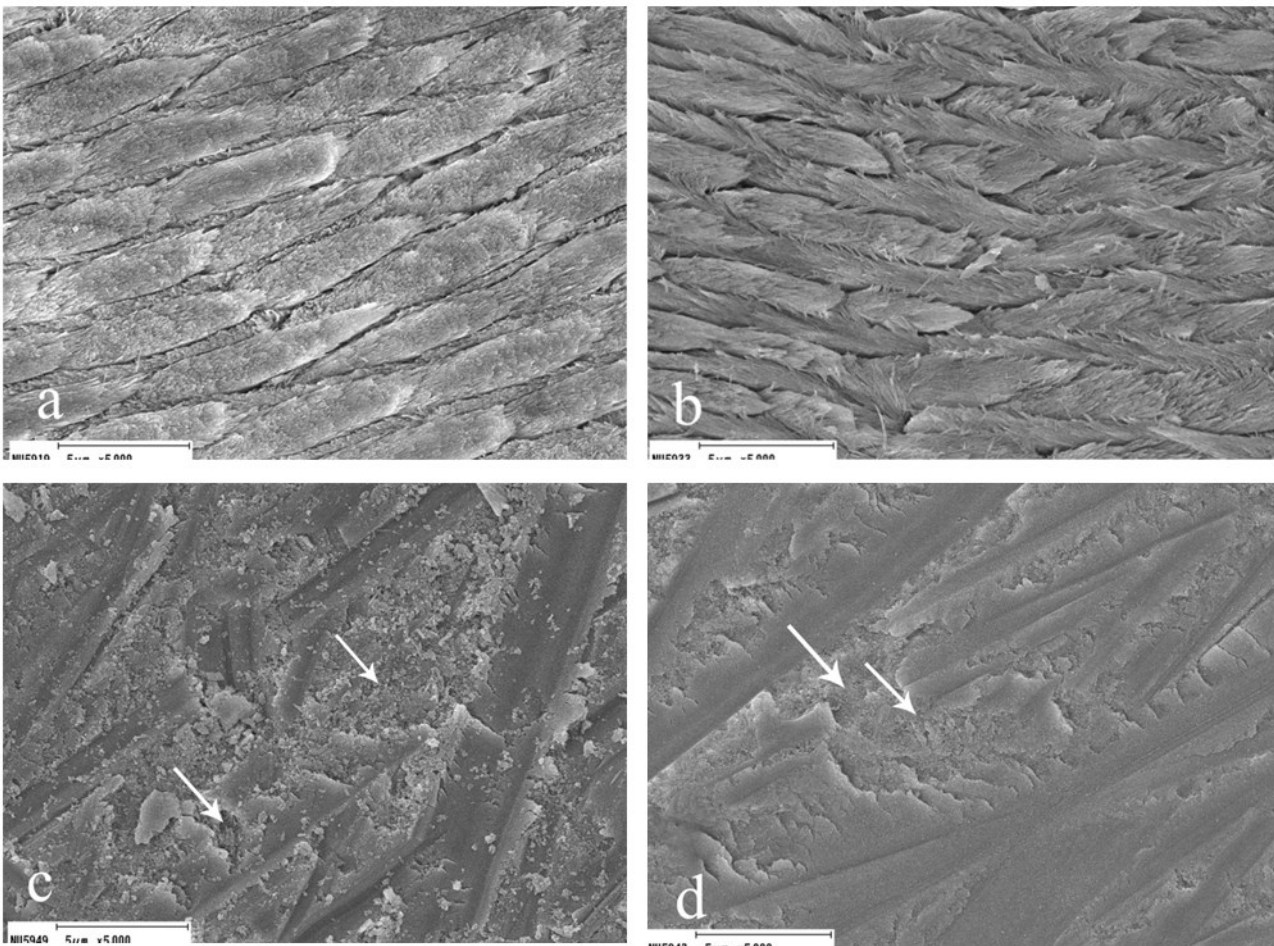


Fig. 2. Representative scanning electron microscopy images of enamel surfaces treated with AB. (a) Etch & rinse mode with active application ($\times 5,000$ magnification). (b) Etch & rinse mode with inactive application ($\times 5,000$ magnification). (c) Self-etch mode with active application ($\times 5,000$ magnification). (d) Self-etch mode with inactive application ($\times 5,000$ magnification). Arrows indicate the dissolved smear layer (c, d).

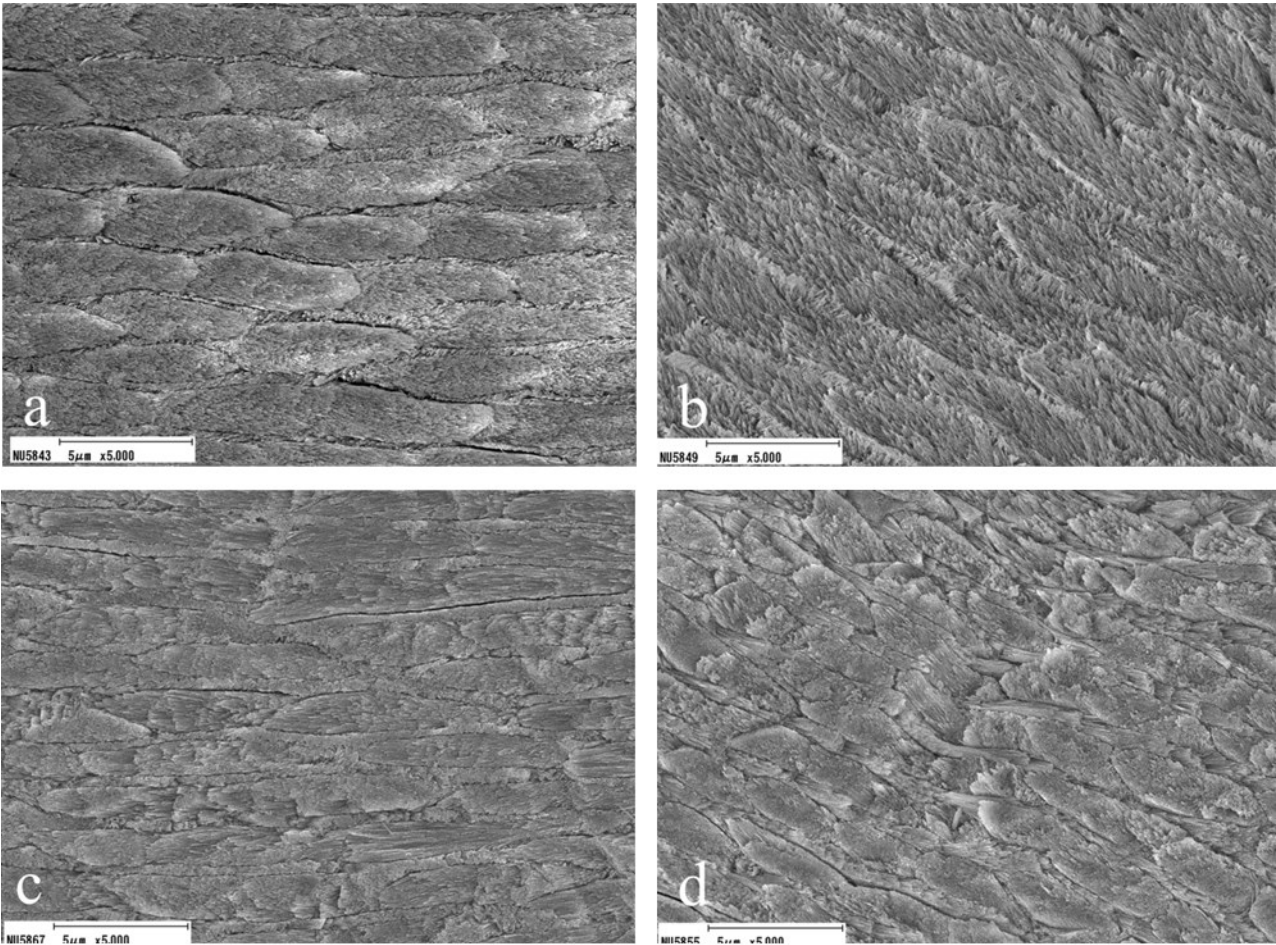


Fig. 3. Representative scanning electron microscopy images of enamel surfaces treated with GP. (a) Etch & rinse mode with active application (×5,000 magnification). (b) Etch & rinse mode with inactive application (×5,000 magnification). (c) Self-etch mode with active application (×5,000 magnification). (d) Self-etch mode with inactive application (×5,000 magnification).

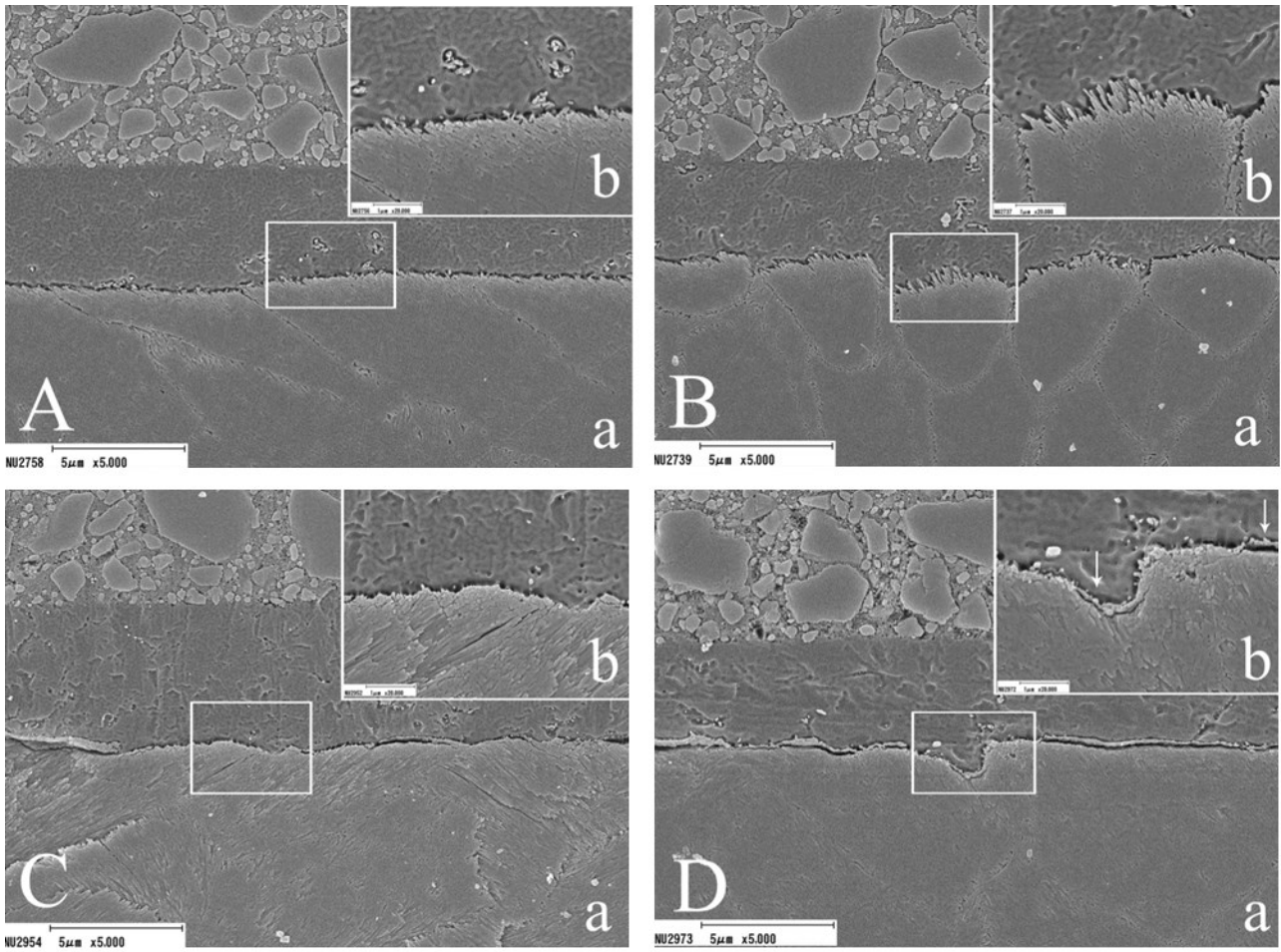


Fig. 4. Representative scanning electron microscopy images of the resin-enamel interfaces for AB (A) Etch & rinse mode with active application [(a): ×5,000 magnification and (b): ×20,000 magnification]. (B) Etch & rinse mode with inactive application [(a): ×5,000 magnification and (b): ×20,000 magnification]. (C) Self-etch mode with active application [(a): ×5,000 magnification and (b): ×20,000 magnification]. (D) Self-etch mode with inactive application [(a): ×5,000 magnification and (b): × 20,000 magnification]. Arrows indicate the smear layer.

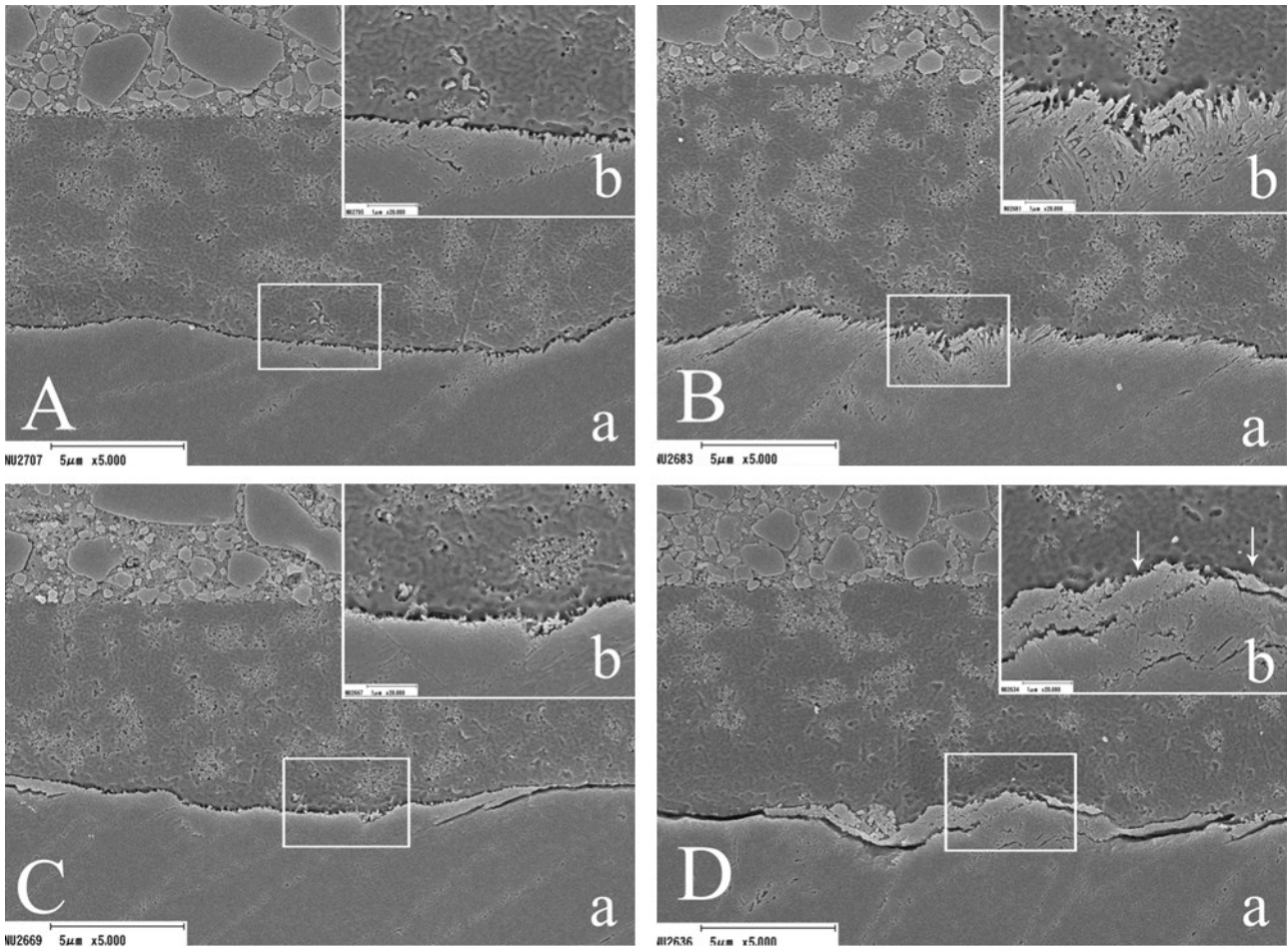


Fig. 5. Representative scanning electron microscopy images of the resin-enamel interfaces for AU. (A) Etch & rinse mode with active application [(a): $\times 5,000$ magnification and (b): $\times 20,000$ magnification]. (B) Etch & rinse mode with inactive application [(a): $\times 5,000$ magnification and (b): $\times 20,000$ magnification]. (C) Self-etch mode with active application [(a): $\times 5,000$ magnification and (b): $\times 20,000$ magnification]. (D) Self-etch mode with inactive application [(a): $\times 5,000$ magnification and (b): $\times 20,000$ magnification]. Arrows indicate the smear layer.