

接着性モノマーのカルシウム塩を配合した
新規ボンディング材の開発

平成 29 年度

北海道医療大学大学院歯学研究科

藤田裕介

【要旨】

本実験では、接着性モノマーである MDP に Ca を結合させた Ca 塩 (MDP-Ca) を開発し、4-META からなるオールインワンシステム (HC) に配合した新規ボンディング材の検討を目的とした。

MDP とエタノールの混合溶液に水酸化カルシウムを滴下後、濃縮、濾過し MDP-Ca を作製した。MDP-Ca を異なる濃度で HC に配合したボンディング材をヒト大臼歯の象牙質面に処理し、CR 築造後の微小引張試験を行った結果、1.5% MDP-Ca 配合 HC (MDCP) が高値を示した。HC, MDCP, 1.5% 4-META-Ca 配合 HC (CMET) の比較するため以下の実験を行った。接着界面の SEM 観察において、歯面処理後、人工唾液中へ浸漬前後の各試料にイオンエッチング処理を行った。MDCP は浸漬 24 時間後から構造変化を認めたが、HC および CMET では浸漬 1 か月後で同様の変化を認めた。ボンディング材の硬化体における押し込み硬さは MDCP で高値を示した。蒸留水中に保管し微小引張試験を行った結果、HC および CMET よりも MDCP は 1 年後も高値を保った。ボンディング材中の溶媒成分を除去し、硬化させた試料の初期質量測定後、蒸留水中へ浸水させ吸水率、吸水後に乾燥させ溶解率をそれぞれ算出した。MDCP は吸水率・溶解率ともに CMET より低値を示した。ボンディング材の硬化体を蒸留水中に一週間保管し溶液中の Ca^{2+} 量を測定した。CMET は Ca^{2+} の放出を認めたが MDCP は認めなかった。

本結果より、MDCP は HC と比較し初期接着強さが高く、イオンエッチング処理後、早期にボンディング層内の破壊部を埋める構造物を認めたため、MDCP がボンディング層の機械的構造を強化したと示唆される。MDCP は吸水率・溶解率が HC と比較し低いことから、1.5% MDP-Ca がボンディング材の疎水性を高め接着力を向上させたと考えられる。CMET は吸水率が高いことから溶媒成分の分離を妨げ、操作性の観点から安定したボンディング層の作製が困難となることが示唆される。CMET は歯質側に Ca^{2+} を放出させナノスペースを封鎖することで接着力を向上させる。実験より CMET は Ca^{2+} を放出したが MDCP は放出しなかったため、MDCP は CMET とは異なる機構で接着力を向上させたと考えられる。以上より MDCP はオールインワンシステムの初期接着力と長期耐久性を向上させ、良好なボンディング層を形成することが示唆された。

目 次

【緒言】	1
【材料および方法】	3
1. MDP-Ca の精製	
2. MDP-Ca 適正配合量の検討.....	3
1) 微小引張り試験	
2) 象牙質接着界面の観察	
3) 象牙質側破断面の観察	
3. MDCP, CMET の機械的物性.....	4
4. MDCP, CMET の押し込み硬さ	5
5. MDCP, CMET の長期耐久性.....	5
1) 微小引張り試験	
2) 経時的な象牙質接着界面の観察	
3) 経時的な象牙質側破断面の観察	
6. MDCP, CMET の吸水率・溶解率.....	6
7. MDCP, CMET の重合率	7
8. MDCP, CMET カルシウム放出量.....	8
【結果】	9
1. MDP-Ca の精製	
2. MDP-Ca 適正配合量の検討.....	9
1) 微小引張り試験	
2) 象牙質接着界面の観察	
3) 象牙質側破断面の観察	
3. MDCP, CMET の機械的物性.....	10
4. MDCP, CMET の押し込み硬さ	10

5. MDCP, CMET の長期耐久性.....	11
1) 微小引張り試験	
2) 経時的な象牙質接着界面の観察	
3) 経時的な象牙質側破断面の観察	
6. MDCP, CMET の吸水率・溶解率.....	12
7. MDCP, CMET の重合率.....	12
8. MDCP, CMET のカルシウム放出量.....	12
【考察】.....	13
【結論】.....	18
【文献】.....	19
【表・付図】	
【図表説明文】	

I. 緒言

今日の歯科臨床では接着性修復材料が多用されており、特にコンポジットレジン（以下 CR）と歯質を接着させる歯面処理の技術は必要不可欠な存在となっている。象牙質接着システムは、歯質を脱灰させるエッチング、歯質にモノマー成分を浸透させるプライミング、そして接着層を作るボンディングの 3 ステップで構成させている。エッチング、プライミング、ボンディングの順でそれぞれ処理を行う 3 ステップのシステム（トータルエッチングシステム）から、エッチング作用を持つプライマー（セルフエッチングプライマー）とボンディングの 2 ステップからなるセルフエッチングシステム、さらにセルフエッチングプライマーとボンディングを混在させた、1 ステップのオールインワンシステムが開発され、操作の簡略化が行われてきた (Kugel & Ferrari, 2000)。これまでの研究から、オールインワンシステムはセルフエッチングシステムと比較し、象牙質への接着強さが弱く、長期耐久性能に劣る (Bouillaguest et al., 2001, Frankenberger et al., 2001, Fritz et al., 1999)。オールインワンシステムは、水と有機溶媒が 1 つのボトルに納められているため、歯面処理操作の際、有機溶媒をエアブローにより揮発させる必要があるが、ボンディング中に有機溶媒が残留してしまい、接着性能を低下させる原因となる (Fujita & Nishiyama, 2006, Yoshihara et al., 2010, Frankenberger et al., 2001, Hashimoto et al., 2007)。

Sano et al (1995), はボンディング材と象牙質との接着界面でナノスペースが発生することを報告している。象牙質に塗布したボンディング材のモノマー成分が、象牙質を脱灰しながら浸透・重合することにより樹脂含浸層を形成する。ボンディング材の浸透や重合が不十分であると経時的に象牙質中のコラーゲン線維およびボンディング材が加水分解を起し、接着界面が崩壊してナノスペースとなり、ボンディング材の耐久性能を阻害する (Pashley et al., 2004, Ito et al., 2005a.b)。ナノスペースの発生を阻止するため、象

牙質およびボンディング材の接着性能を高めることが、より長期耐久性を向上させることとなる (Sano et al., 1999) .

接着性モノマーである 4-MET (4-methacryloxyethyl trimellitic acid) にカルシウムを結合させた 4-MET-Ca が開発され (大熊ら, 2009) , この 4-MET-Ca には象牙質再石灰化誘導能があることが明らかにされた (Ito et al., 2012) . Ito et al (2012) は, 4-MET-Ca がナノスペースを緊密に封鎖し, コラーゲン線維の加水分解を抑制する可能性を示唆している. シーリングコート材に 4-MET-Ca を配合した実験では, 初期微小引張り接着強さと長期耐久性が向上している (甕ら, 2011, 2015) .

リン酸エステル系の接着性モノマーである MDP (10-Methacryloxydecyl dihydrogen phosphate) は, 高い歯質脱灰量をもつため, オールインワンシステムによく用いられている (Nishikura et al., 2005, 2007, Iwai et al., 2012) . MDP は 4-MET よりもカルシウムとの結合能が高く, 化学的に安定した構造をとることが知られ, MDP と歯質の化学的な強い接着が象牙質封鎖性を高め, 長期耐久性を向上させる (Yoshida et al., 2001, 2004, Yoshioka et al., 2001) . MDP は歯質のカルシウムと結合することで接着にいたるが, 一部の MDP は接着せずにボンディング内に残留しカルシウム塩 (MDP-Ca) が生じる (Nishiyama et al., 2007, Iwai et al., 2012) . MDP-Ca がボンディング材にもたらす具体的な作用は, 未だ解明されていない.

本研究では, 接着性能と長期耐久性を兼ね備えたオールインワンシステムを開発するため, MDP-Ca を配合したボンディング材を新たに作製し, 同じカルシウム塩である 4-MET-Ca と比較・検討することで, MDP-Ca 配合ボンディング材の各種性質を明らかにすることを目的とした.

II. 材料および方法

1. MDP-Ca の精製

2.85 ml の MDP とエタノール 81.54 ml を，冷却管，温度計，滴下ロートを取り付けた攪拌装置（スリーワンモータ 1200G，HEIDON，Tokyo）に注入し内温 10℃ 下で攪拌した．さらに蒸留水 400 ml を混入し，内温 10℃ で保持しながら 30 分かけて水酸化カルシウム 740 mg を滴下した．得られた試料を濃縮した後に濾過し，残渣をエタノールで洗浄した．その後乾燥させ，白色粉末を精製した．白色粉末は，フーリエ変換赤外分光分析（Spectrum Two，Perkin Elmer，MA，USA；以下 FT-IR）にて分析し，MDP のカルシウム塩（MDP-Ca）であることを確認した．

2. MDP-Ca 適正配合量の検討

1) 微小引張り試験

試料の作製には，治療上抜去が必要であったう蝕のないヒト抜去大臼歯を用いた．なお，本研究は北海道医療大学歯学部・大学院歯学研究科倫理委員会に承認されている(第 138 号)．

抜去歯は精密低速切断器 (Isomet low speed saw, 11-1280-170, Buehper. Co., Ltd, Lake Bluff, IL, USA) を用いて，歯冠部中央から歯軸に対して垂直に切断し健全象牙質を露出させ，注水下にて # 600 耐水研磨紙を用い 1 分間研磨した．

実験にはワンステップボンディング材として，ハイブリッドコート（Sun Medical, Shiga, 以下 HC）単体をコントロールとし，HC に MDP-Ca を 0.75%，0.50%，3.00%，4.50% 配合した試作ワンステップボンディング材（以下 MDCP）を実験群とした．表 1 に HC の組成を示す．

健全象牙質には HC および MDCP を HC のメーカー添付文章に従い，歯面処理を行った．その後，ハロゲン照射器 (JETLITE1000, J. Morita USA, Tustin, CA, USA) を用いてボンディング材を重合し，コンポジットレジ

ン（ファンタジスタ，Sun Medical，Shiga，以下 CR）を 1 mm の厚さに盛り上げ，60 秒間光照射を行った．これを 5 回繰り返して積層させたものを試験用接着試料とし，37℃にて 24 時間蒸留水中で保管した．

試験用接着試料は精密低速切断機を用いて，接着界面に対し垂直かつ接着面積が 1 mm²のスティック状になるよう切断した．その後，シアノアクリレート接着剤（モデルリペアーII，Dentsply-Sankin，Hokkaido）を用いてデバイスに接着し，37℃にて 24 時間蒸留水中保管後，クロスヘッドスピード 1 mm/min に設定した万能試験機（EZ-test，EZ-L，Shimadzu，Kyoto）を用いて接着強さを測定した．

統計学的解析は一元配置分散分析を行った後，Dunnett test にて，危険率 5%以下を有意とした．試料数はそれぞれ 15 とした．

2) 象牙質接着界面の観察

微小引張り試験と同様の方法で作製した試験用接着試料を，37℃にて 24 時間蒸留水中保管した．試験用接着試料は，精密低速切断機を用いて接着界面に対して垂直に切断した．切断面は#600 耐水研磨紙を用いて注水下にて 1 分間研磨後，35%リン酸でエッチングし，超音波洗浄を 1 分間行った．その後，アルコール脱水にて十分に乾燥させ，イオンコーター（QUICK AUTO COATER，SC-701AT，SANYO DENSHI，Tokyo）にて金蒸着し，走査型電子顕微鏡（SSR-550，Shimadzu，Kyoto，以下 SEM）を用いて接着界面の観察を行なった．

3) 象牙質側破断面の観察

微小引張り試験後の象牙質側破断面を SEM にて観察し，CR 内での破断，混合的破断，ボンディング層の破断および象牙質内の破断に分類し，カイ二乗検定を行った．試料数はそれぞれ 15 で，危険率 5%以下を有意とした．

3. MDCP，CMET の機械的物性

抜去歯は精密低速切断器を用いて，歯冠部中央から歯軸に対して垂直に切

断し健全象牙質を露出させ、注水下にて#600 耐水研磨紙を用い 1 分間研磨を行った。実験にはワンステップボンディング材として、HC、MDCP および過去の研究により開発された 4-MET のカルシウム塩である 4-MET-Ca を配合した HC (以下、CMET) を用いた。HC のメーカー添付文章に従い健全象牙質面に歯面処理を行い、ハロゲン照射器を用いて光照射を行ってボンディング材を重合した。歯面処理した試料は、それぞれ 37°C の人工唾液にて浸漬前 (0 日)、浸漬後 24 時間、1 週間、1 か月保管した後、精密低速切断機を用いて接着界面に対して垂直に切断した。その後、切断面へアルゴンエッチング処理 (SEDE-CE, Meiwafosis, Osaka) (0.25 W/cm^2 , 10 mA, 30 分) を行い、アルコール脱水にて十分に乾燥させ、イオンコーターにて金蒸着後に SEM を用いて接着界面の観察を行なった。

4. MDCP, CMET の押し込み硬さ

HC の単体をコントロールとし、MDCP と CMET を実験群とした。各ボンディング材を円形状 (直径 18 mm, 厚さ 1 mm) のシリコン製包埋板上に滴下しエアブロー後、ハロゲン照射器を用いて 60 秒間光照射を行った。ボンディング材をシリコン包埋板から取り出してから、裏面も 60 秒間光照射を行い、各ボンディング材の硬化体を作製した。これらをプラスチックモールドにエポキシ樹脂を用いて包埋後、注水下にて試料表面を#600~#1200 の耐水研磨紙を用いて試料の中心部まで研磨を行った。次に $0.05\sim 3 \mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストにて鏡面研磨を行い、硬度測定用試料とした。各試料の押し込み硬さはナノインデンテーション試験機 (ENT-1100a, Elionix, Tokyo) により、試料中央から $50 \mu\text{m}$ 間隔で 3 回測定した平均を測定値とした。なお測定条件は、28°C の環境下で押し込み荷重 0.5 mN, Berkovich 圧子を用いた。

統計学的解析は一元配置分散分析を行った後、Dunnett test にて、危険率 5%以下を有意とした。試料数はそれぞれ 5 とした。

5. MDCP, CMET の長期耐久性

1) 微小引張り試験

HC の単体をコントロールとし、MDCP と CMET を実験群とした。試験用接着試料は実験 2 で行った微小引張り試験の方法に準じ作製した。その後、シアノアクリレート接着剤(モデルリペアーII, Dentsply-Sankin, Hokkaido)を用いてデバイスに接着し、37°Cの蒸留水中にてそれぞれ 24 時間, 3 か月, 6 か月, 1 年保管した後, クロスヘッドスピード 1 mm/min に設定した万能試験機を用いて接着強さを測定した。

統計学的解析は一元配置分散分析を行った後, Dunnett test にて, 危険率 5%以下を有意とした。試料数はそれぞれ 15 とした。

2) 経時的な象牙質側接着界面の観察

実験 2 と同様の方法で作製したコントロール, MDCP, CMET の試料を, 37°Cにて 24 時間, 3 週間, 6 か月および 1 年蒸留水中に保管した。SEM による観察も実験 2 と同様に行った。

3) 経時的な象牙質側破断面の観察

24 時間, 3 か月, 6 か月, 1 年間蒸留水に浸漬したコントロール, MDCP, CMET の試料は, 微小引張り試験後, 象牙質側破断面を観察し, CR 内での破断, 混合的破断, ボンディング層の破断および象牙質内の破断に分類して, カイ二乗検定を行った。試料数はそれぞれ 15 で, 危険率 5%以下を有意とした。

6. MDCP, CMET の吸水率・溶解率

HC の単体をコントロールとし, MDCP と CMET およびセルフエッチングタイプ (2 ステップ) のボンディング材で MDP が配合されている SE-BOND (Kuraray, Tokyo) を実験群とした。表 2 に SE-BOND の組成を示す。SE-BOND は歯面へなじませる目的のプライマーと接着層を作る目的のボンディングに役割が分かれているが, ボンディングはモノマー、フィラー、触媒からなり, 水や有機溶媒はプライマーに含まれている。本実験では

ボンディングのみを使用し、溶媒成分が含まれないボンディング材の指標とした。各ボンディング材を円形状（直径 18 mm，厚さ 1 mm）のシリコン製包埋板上に滴下しエアブロー後，ハロゲン照射器を用いて 60 秒間光照射を行った。ボンディング材をシリコン包埋板から取り出してから，裏面も 60 秒間光照射を行い，各ボンディング材の硬化体を作製した。得られた試料は，デシケーター内で 24 時間保管し，初期質量を測定後，蒸留水中へ浸水させ最大吸水量時の質量から吸水率を算出した。その後，デシケーター内で乾燥させ，減少した質量から最大溶解率を算出した。

統計学的解析は一元配置分散分析を行った後，Dunnett test にて，危険率 5%以下を有意とした。試料数はそれぞれ 5 とした。

計算式

$$\text{吸水率} = (M_2 - M_1) / V$$

$$\text{溶解率} = (M_1 - M_3) / V$$

M_1 : 初期ディスクの重量(mg)

M_2 : 浸漬後ディスクの重量(mg)

M_3 : 浸漬後乾燥させたディスクの重量(mg)

V_3 : 試料体積(mm³)

7. MDCP, CMET の重合率

HC の単体をコントロールとし，MDCP, CMET および SE-BOND を実験群とした。PET フィルム（ルミラー® #25T60, TORAY, Tokyo）に各ボンディング材を滴下し，20 秒間のエアブローで厚みを整えた。ボンディング材上に PET フィルムを貼り，膜状の試料を作製した。重ねたフィルムは 6 × 30 mm に切り出し，アセトニトリル 1 ml に 1 時間浸漬した試料を高速液体クロマトグラフ（NSP-800-3, Nihon Seimitsu Co, Saitoma 以下 HPLC）にて未重合モノマーのピークを測定した。

PET フィルムに各ボンディング材を滴下し、20 秒間のエアブローで厚みを整え、5 秒間光照射にて重合させた。ボンディング上に CR を $6 \times 30 \times 1$ mm に築造し、20 秒間光照射にて硬化させた。CR 試料は PET フィルムから取り出し、3 日間常温にて保存した。その後、試料はアセトニトリル 1 ml に 1 時間浸漬した、HPLC にて重合したモノマーのピークを測定した。

重合率の計算式は下記の通りである。

$$\text{重合率} = \left(1 - \frac{\text{光照射後のピーク面積}}{\text{光照射前のピーク面積}} \right) \times 100$$

得られた 2 つのピークの面積から重合率を算定した。

統計学的解析は一元配置分散分析を行った後、Dunnett test にて、危険率 5%以下を有意とした。試料数はそれぞれ 5 とした。

8. MDCP, CMET のカルシウム放出量

HC の単体をコントロールとし、MDCP と CMET を実験群とした。実験 5 で行ったボンディング硬化体の作製方法に準じ、各ボンディング材の硬化体を作製した。これらを蒸留水 5 ml に 7 日間浸漬し、得られた溶出液を $0.20 \mu\text{m}$ Cellulose Acetate フィルター (Toyo Roshi Kaisha, Ltd, Tokyo) にて濾過して、各硬化体から得られた溶出液を試料とした。試料中のカルシウム量は原子吸光分析装置 (5100, Perkin-Elmer, Boston, MA, USA) を用いて測定した。

統計学的解析は一元配置分散分析を行った後、Dunnett test にて、危険率 5%以下を有意とした。試料数はそれぞれ 5 とした。

III. 結果

1. MDP-Ca の精製

精製した白色粉末が MDP-Ca であるか同定するために、FT-IR にて測定を行った。図 1 は測定した MDP (図 1 a) と粉末試料 (図 1 b) の波形である。粉末試料は 1100 cm^{-1} 付近で MDP とは異なる波形を示した。

2. MDP-Ca 適正配合量の検討

1) 微小引張り試験

初期接着性能を評価するため、コントロールである HC 単体と 0.75%, 1.50%, 3.00%, および 4.50% MDCP の微小引張り試験を行った。コントロールと比較して、1.50% MDCP が最も高い接着力を示し、有意差を認めた ($p<0.05$)。一方、0.75%, 3.00%, 4.50% MDCP はコントロールと有意差を認めなかった (図 2)。

2) 象牙質接着界面の観察

試料ごとの接着界面を SEM にて観察し、ボンディング層と象牙質の接着状態を確認した。SEM 像にてコントロールではボンディング層と象牙質の界面に亀裂は認めず、均一なボンディング層を認めた (図 3)。すべての MDCP 試料でも、ボンディング層と象牙質の界面に亀裂は認めなかった (図 4)。

3) 象牙質側破断面の観察

微小引張り試験後、象牙質側破断面の形態を SEM にて観察した。典型的な破断面の SEM 像を図 5a に示す。拡大像では白い粗造な構造物が CR (図 5 b ①), 濃い灰色で滑らかな構造物がボンディング (図 5 b ②), そして細管と研磨傷を認める部分が象牙質 (図 5 b ③) として観察した。

コントロールおよび MDCP の破壊様式が、CR 内での破断、混合的な破断、ボンディング層での破断、象牙質内での破断のいずれかを評価した。コント

ロールでは混合的破断が最も多く、次いで CR での破壊像であった。すべての MDCP 試料の破断面は、混合的破断が数多くみられ、次いで CR での破壊像を認めた（表 2）。すべての試料で有意差は認めなかった。

3. MDCP, CMET の機械的物性

コントロール, MDCP, および CMET の機械的物性を調べるため、イオンエッチング処理を施した接着界面の SEM 観察を行った。コントロールの典型的なイオンエッチング処理前（図 6 a）, イオンエッチング処理後の接着界面 SEM 像において（図 6 b）, イオンエッチング処理を行うことで、接着界面のボンディング層が破壊されることを確認した。

コントロールの試料は人工唾液浸漬前（図 7 a）から浸漬 24 時間後および 1 週間後までボンディング層全域に破壊像がみられた（図 7 b, c）。人工唾液浸漬 1 か月後では、部分的に密集した構造物への変化を認めた（図 7 d）。MDCP の人工唾液浸漬前では、ボンディング層全域に破壊像がみられた（図 8 a）。人工唾液浸漬, 24 時間後に破壊部を埋める構造物を認め（図 8 b）, 浸漬 1 週間後（図 8 c）, および 1 か月後も構造物が確認できた（図 8 d）。CMET では、浸漬前から、浸漬 24 時間後および 1 週間後において、ボンディング層全域に破壊像が観察された（図 9 a, b, c）。浸漬 1 か月後ではボンディング層全域に密集した構造物を認めた（図 9 d）。

4. MDCP, CMET の押し込み硬さ

機械的物性を確認するため、コントロール, MDCP および CMET の押し込み硬さをナノインデンテーション装置にて測定を行った。コントロールと比較して、MDCP は有意に高い硬度を示した。コントロールと CMET の間に有意差はなく、MDCP と CMET の間にも有意差は認められなかった ($p < 0.05$)（図 10）。

5. MDCP, CMET の長期耐久性

1) 微小引張り試験

MDCP および CMET の長期的な接着耐久性を評価するため、24 時間、3 か月、6 か月、および 1 年ごとの微小引張り試験を行った。コントロールと比較して、MDCP はすべての期間で有意な接着力の上昇がみられた ($p < 0.05$)。一方 CMET ではコントロールと比較して、すべての期間で有意差を認めなかった (図 11)。

2) 経時的な象牙質接着界面の観察

24 時間、3 か月、6 か月および 1 年間保管したコントロール、MDCP および CMET の接着界面を SEM にて観察した。

コントロールでは 24 時間、3 か月および 6 か月保管した試料の接着界面で、ボンディング層と象牙質の界面に亀裂は認められなかった (図 12 a, b, c)。しかし、1 年間保管した試料の接着界面では一部で亀裂を観察した (図 12 d)。MDCP では、すべての期間の試料で接着界面に亀裂は確認できなかった (図 13 a, b, c, d)。CMET でも、すべての期間の試料において接着界面の亀裂はみられなかった (図 14 a, b, c, d)。

3) 経時的な象牙質破断面の観察

24 時間、3 か月、6 か月および 1 年間保管したコントロール、MDCP および CMET それぞれの試料の微小引張り試験後、象牙質側破断面の状態を SEM にて観察した。各試料を期間ごとにまとめた破断様式の結果を表 3 に示す。

コントロールの破断面形態は、24 時間、3 か月および 6 か月で混合的破壊が最も多く、次いで CR 内での破壊がみられた。1 年間保管した試料では混合的破壊が多く、次いでボンディング層での破壊が観察された。MDCP の破断面形態は、全ての期間で混合的破壊が最多であり、次いで CR 内での破壊が認められた。CMET の破断面形態もまた、全ての期間で混合的破壊が多かった。それぞれに有意差はなかった。

6. MDCP, CMET の吸水率・溶解率

MDCP, CMET の長期耐久性を詳細に検討するため、吸水率および溶解率の測定を行った。コントロールと比較して、MDCP と SE-BOND の最大吸水率は有意に低かった ($p<0.05$)。CMET はコントロールと比較して、有意に最大吸水率が高値を示した ($p<0.05$) (図 15)。

最大溶解率の測定では、コントロールと比較して、MDCP, CMET, SE-BOND いずれも有意に低い値であった ($p<0.05$) (図 16)。

7. MDCP, CMET の重合率

MDCP, CMET の長期耐久性を検討するため、コントロール, MDCP および CMET の重合率を HPLC 法にて測定した。コントロールと比較して、MDCP もしくは CMET で有意差を認めず、MDCP と CMET の間でも有意差は無かった (図 17)。

8. MDCP, CMET のカルシウム放出量

石灰化誘導能を検証するため、コントロール, MDCP および CMET から放出されるカルシウムを、原子吸光分散分析装置にて測定した。コントロールと MDCP からはカルシウムは検出されなかった。CMET からはカルシウムの放出が検出され、コントロールおよび MDCP と有意差を認めた (図 18)。

IV. 考察

本研究では、接着性能と長期耐久性を兼ね備えたオールインワンシステムを開発するため、既存の 4-META を主としたオールインワンシステムのボンディング材に、これまで報告されていない MDP のカルシウム塩である MDP-Ca を配合した MDCP を新たに作製し、初期接着強さ、長期耐久性および物性に優れたボンディング材を得ることができた。

1. MDP-Ca の精製

MDP と精製された白色粉末を FT-IR にて測定した結果、白色粉末は MDP とは異なる 1100 cm^{-1} 付近にピークがある波形を示した。ピークの伸縮振動はリン酸基が化学反応を起こし、リン酸基塩になる際に現れる (堀口, 1989)。MDP の分子構造にはリン酸基があるため (Yoshida et al., 2004), MDP のリン酸基に添加したカルシウムが化学結合して MDP-Ca が生じ、リン酸基塩に変化するピークが現れたと考えられた。

2. MDP-Ca 配合ボンディング材の初期接着性

1.50% MDCP はコントロールと比較して高い初期接着性を示した。MDP-Ca は MDP が歯質と反応し接着する際、副産物として生じ、ボンディング材中の残留 MDP-Ca が多量になると、接着力の低下を招くと報告されている (Takahashi et al., 2014)。3.00% MDCP および 4.50% MDCP は MDP-Ca の増加に伴い、接着力の低下を認めたため、残留 MDP-Ca が接着力を阻害する報告と類似した結果であった。この接着力の低下は MDP-Ca がボンディング材中で、溶解または分散できる許容量を超えたためと推測された。0.75% MDCP および 1.50% MDCP では MDP-Ca の増加に伴い接着力が上昇したため、MDP-Ca が十分に溶解または分散していることが推測された。

象牙質接着界面の観察では、コントロールおよび各濃度の MDCP 試料でボンディング層と象牙質の界面に亀裂は認めなかった。ボンディング材は象牙質への高い浸透性が必要とされる (Gwinnet, 1994, Ehaided et al., 2001)。

MDP-Ca をボンディング材に配合しても、象牙質への浸透性を妨げないことが、本実験より明らかになった。

象牙質側破断面の観察ではコントロールおよび各濃度の MDCP 試料で混合的破断を多く認めた。破断面の様式はボンディング材の象牙質に対する接着強さで変化する。接着力が弱い試料はボンディング層内での破断、強い試料はボンディング層に一部 CR が接着した混合的な破断や、CR 内での破断および象牙質内での破断がみられた。コントロールおよび各 MDCP 試料は混合的破断が多いため、良好な接着状態であると考えられた。

3. MDCP・CMET の機械的物性

コントロール、MDCP および CMET の接着界面にイオンエッチング処理を施し、SEM 観察を行った結果、人工唾液浸漬前の HC、MDCP および CMET のボンディング層はどれも同様の破壊像を認めた。イオンエッチング処理は象牙質とボンディングの構造を明瞭にさせる手法であり、ボンディング層は特に強く破壊される（猪越ら、1990）。ボンディング材の成分や物性により破壊像に違いが認められる（荏野ら、2003）。

コントロールおよび CMET は人工唾液浸漬 1 か月後、破壊部を埋める構造物を認めた。MDCP は人工唾液浸漬後 24 時間で密集した構造物を認め、浸漬 1 週間後および 1 か月後もイオンエッチング処理部に構造物を確認した。イオンエッチングは物理的に表層を破壊する処理法で、対象物がボンディング層であれば、物性の弱い未重合のモノマー成分が選択的に破壊される（杉崎ら、2002）。人工唾液浸漬 1 か月後、HC、MDCP および CMET で認めた構造物はイオンエッチング処理後も構造を維持したため、高い機械的物性を持つと推測された。MDP および 4-MET は Ca を介在することで数量体の構造となることから（Yokota & Nishiyama, 2015, 甕ら、2015）、本研究でイオンエッチング処理部に認めた構造物は、接着性モノマーと人工唾液中の Ca^{2+} が反応してできたものであると考えられた。さらに、MDP は 4-MET より Ca^{2+} との結合が早く起こるため（Yoshida et al., 2004）、MDCP に配合された MDP-Ca が密集した構造物の形成を早めたと推測された。

ナノインデンテーションにて測定したコントロール, MDCP および CMET の押し込み硬さでも, コントロールと比較して, MDCP は押し込み硬さが高値を示し, CMET は有意差を認めなかった. 1.5% MDP-Ca の添加により, 未重合のモノマーが減少し, 結果としてボンディング材の機械的物性を高めることが示唆された.

4. MDCP・CMET の長期耐久性

微小引張試験測定では, コントロールと比較して, MDCP は 24 時間, 3 か月, 6 か月および 1 年において有意に高い接着力を示した. ボンディング材の長期耐久性は象牙質封鎖性と関係があり (Sano et al., 1995, 1999), 接着性モノマーと歯質の化学的結合力も長期耐久性に大きく関与する (吉田ら, 2010) .

通常, 樹脂含浸層底部にしばしば発生するナノスペースは経時的に拡大し, ボンディング層の崩壊を招く (Tey et al., 2003) . 象牙質接着界面の観察において, 1 年間水中保管したコントロールの樹脂含浸層底部で, 一部亀裂を認めた. MDCP ではすべての保管期間で亀裂を認めることはなく, 良好なボンディング層を確認した. MDCP に配合された 1.5% MDP-Ca がボンディング層の物性を高め, 亀裂となりうる空隙の拡大を阻止したと考えられた.

実験の結果より, MDP-Ca 配合の HC は HC 単体よりも押し込み硬さが高く, 機械的物性に優れていた. MDP と Ca^{2+} の結合は強く安定性が高いという性質が, ボンディング材へ反映されたためであると考えられた (Yoshida et al., 2004) . 物性の向上により, ナノスペースの拡大が阻止され, 長期的耐久性の上昇に結び付いたと推測された.

MDCP はすべての保管期間の試料で混合的破断を多く認めたため, 1 年後もボンディング層の劣化が少ないことが考えられた. コントロールとの比較では, すべての保管期間で有意差は認めなかったが, 1 年保管した試料でボンディング層内の破壊が増加する傾向を認めた. 接着界面の亀裂やボンディング層内の破壊は, ボンディング材の劣化を示しており, MDP-Ca はボンディング材の劣化を抑制していると考えられた.

MDCP はコントロールと比較して、全ての保管期間で有意に高い接着力を示したが、CMET は全ての保管期間で有意差を認めなかった。CMET は象牙質側接着界面の観察では 1 年保管した試料から、良好なボンディング層が観察され、象牙質側破断面では、すべての保管期間の試料で混合的破壊を多く認めた。CMET に配合された 4-MET-Ca が象牙質再石灰化能によりナノスペースを封鎖したことで、接着界面の劣化を防ぎ、破断面の形態を維持したと考えられた。

5. MDCP・CMET の吸水率・溶解率・重合率

MDCP はコントロールと比較して、最大吸水率および最大溶解率ともに低い値を示し、重合率は有意差を認めなかった。MDCP に配合される MDP-Ca は疎水性であり水にほとんど溶解しないため (Yoshida et al., 2004) , MDP-Ca の性質がボンディング材に反映されたと考えられた。MDCP の溶解率は 2 ステップシステムである SE-BOND と近い値であるため、MDP-Ca の配合がボンディング中の有機溶媒の除去を促したと推測された。

CMET はコントロールと比較して、最大吸水率は高値を示し、最大溶解率は低値で、重合率は有意差を認めなかった。CMET に配合される 4-MET-Ca はカルシウムを介して 4-MET-Ca 同士が弱い分子間結合をおこすことで、ボンディング材の粘弾性を増大させる (甕ら, 2015) 。 4-MET-Ca の前駆体である 4-MET は親水性の高い接着性モノマーであるため (阿部ら, 1985, 阿部, 1986) , CMET は高い粘弾性と親水性のため、溶媒成分との分離が困難となり、吸水率を向上させたと考えられた。

6. MDCP・CMET のカルシウム放出量

CMET はカルシウムの放出を認めたが、MDCP および HC からはカルシウムは検出されなかった。MDP-Ca は MDP とカルシウムが強く結合しているため、分離が起こらず、カルシウムが検出されなかったと考えられた。MDP-Ca はボンディング層内でカルシウムが分離し、MDP となって歯質の接着に関与する反応は困難であるため、放出されたカルシウムがナノスペース

スを封鎖し、接着性を向上させる 4-MET-Ca の機構とは異なる仕組みで初期接着力を向上させていると推測された。

7. 本研究のまとめ

1.5% MDP-Ca を HC に配合した新規ボンディング材は、高い初期接着力を示した。MDP-Ca は MDP とカルシウムが強く結合しているため、カルシウムを分離しにくく、MDP として直接歯質と接着することは困難であると予想された。しかし、1.5% MDP-Ca 配合による物性の向上により、結果として接着力を高めていた。4-MET-Ca は象牙質再石灰化能によるカルシウムが放出され、ナノスペースが緊密に封鎖した。MDP-Ca と 4-MET-Ca とは異なる機構により、高い接着力を示したと推測された。

MDP-Ca を含む新規ボンディング材は、吸水率・溶解率の低下、押込み硬さの上昇といった物性の向上が見られた。このような物性の向上がイオンエッチング処理によるボンディング層の破壊を軽減させ、早期に密集した構造物が形成されたと推測された。MDP-Ca はボンディング層の安定性を高め、ナノスペースの拡大を防いだため、長期耐久性を上昇させたと考察された。

V. 結論

1.5% MDP-Ca はオールインワンシステムの初期接着力および長期耐久性を向上させ、良好なボンディング層を形成することが示唆された。MDP-Ca は 4-MET-Ca と異なる機構で接着力を向上させたと考えられる。

【文献】

- 阿部義人. 象牙質への接着性モノマーの浸透性と接着強さの関係— 4-META, (4-MET), Phenyl-P, HPPM の比較—. 歯材器 5: 839-851, 1986.
- 阿部義人, 中林宣男. 歯科材料モノマーの浸透性と歯質への接着の関係—HPPM, HNPM, 4-META/MMA-TBB レジンについて—. 歯材器 4: 106-111, 1985.
- Bouillaguet S, Gysi P, Wataha JC, Ciccuhi B, Cattani M, Godin C & Ehaideb AA & Mohammed H. Microleakage of "One Bottle" dentin adhesive. Oper Dent 26: 172-175, 2001.
- Frankenberger R, Perdigao J, Rosa BT & Lopes M. 'No bottle' vs 'multi-bottle' dentin adhesives—a microtensile bondstrength and morphological study. Dent Mater 17: 373-380, 2001.
- Fritz UB & Finger WJ. Bonding efficiency of single-bottle enamel/dentin adhesive. Am J Dent 12: 277-282, 1999.
- Fujita K & Nishiyama N. ¹³C NMR analysis of the etching efficacy of acidic monomers in self-etching primers. J Dent 34: 123-133, 2006.
- Gwinnet A J: Dentin bond strength after air drying and rewetting. Am J Dent 7: 144-148, 1994.
- 堀口博. 赤外吸光図説総覧. 東京: 三共出版株式会社; 1989.
- Hashimoto M, Fujita S, Kaga M & Yawaka Y. In vitro durability of one-bottle resin adhesives bonded to dentin. Dent Mater J 26: 677-686, 2007.
- 猪越重久, 細田裕康, バニラッサイチョンタチャ, 島田康史, 巽哲二郎. 樹脂含浸層に関する研究 第1報 脱灰薄切標本と未脱灰研磨標本における比較観察とアルゴンイオンビームエッチング法の応用. 日歯保存誌 33: 427-442, 1990.
- Ito S, Iijima M, Motai F, Mizoguchi I & Saito T. Effects of calcium salts of acidic monomers on mineral induction of phosphoprotein immobilized to agarose beads. J Biomed Mater Res A 100: 2760-2765, 2012.

- Ito S, Hashimoto M, Wadgaonkar B, Svizero N, Carvalho RM, Yiu C, Rueggeberg FA, Foulger S, Saito T, Nishitani Y, Yoshiyama M, Tay FR & Pashley DH. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and change in modulus of elasticity. *Biomaterials* 26: 6499-6459, 2005.
- Ito S, Saito T, Endo K, Ohno H, Hashimoto M, Yoshiyama M, Tay FR & Pashley DH. Effects of water sorption on modulus of elasticity of unfilled dental resins. *Arch Bioceram Res* 5: 412-415, 2005.
- Iwai H & Nishiyama N. Effect of calcium salt of functional monomer on bonding performance. *J Dent Res* 91: 1043-1148, 2012.
- 苅谷憲明, 杉崎順平, 森上誠, 近藤正, 山田敏元. アルゴンイオンエッチングによるレジンボンディング材硬化物表面の形態変化について. *接着歯学*, Vol.21 No.1: 7-16, 2003
- KugelG & FerrariM. The science of bonding: from first to sixth generation. *J Am Dent Assoc* 131 (suppl): 20-25, 2000.
- 甕富美子, 伊藤修一, Nahid A NOMANN, 斎藤隆史. 新規接着性モノマー CMET 配合シーリングコート材の象牙質接着性および再石灰化誘導能. *日歯保存誌* 58: 143-156, 2015.
- 甕富美子, 伊藤修一, 塚本尚弘, 斎藤隆史. 視覚過敏抑制剤の象牙質接着強さと象牙質封鎖性. *Adhes Dent* 29: 69-76, 2011.
- Nishiyama N, Aida M, Fujita K, Suzuki K, Tay FR, Pashley DH & Nemoto K. NMR study on the adhesive efficacy of experimental phosphonic acid monomers. *Dent Mater J* 26: 382-387, 2007.
- Nishiyama N, Fujita K, Ikemi T, Maeda T, Suzuki K & Nemoto K. Efficacy of varying the NMEP concentrations in the NMGly - NMEP selfetching primer on the resin-tooth bonding. *Biomaterials* 26: 2653-2661, 2005.
- 大熊一豊, 伊藤修一, 塚本尚弘, 斎藤隆史. 象牙質再石灰化促進作用を有するモノマーの開発に関する研究. *日歯保存誌* 52: 330-339, 2009.
- Pashley DH, Tay FR, Yiu C, Hashimoto M, Breschi L, Carvalho RM & Ito S. Collagen degradation by host-derived enzymes during aging. *J Dent Res*. Mar 83: 216-21, 2004.

- Sano H, Takatsu T, Ciucchi B, Horner JA, Matthews WG & Pashley DH. Nanoleakage: leakage within the hybrid layer. *Oper Dent* 20: 18–25, 1995.
- Sano H, Yoshikawa T, Pereira PN, Kanemura N, Morigami M, Tagami J & Pashley DH. Long-term durability of dentin bonds made with a self-etching primer, in vivo. *J Dent Res* 78: 906–911, 1999.
- Sano H, Yoshiyama M, Ebisu S, Burrow MF, Takatsu T, Ciccuchi B, Carvalho RM & Pashley DH. Comparative SEM and TEM observations of nanoleakage within the hybrid layer. *Oper Dent* 20: 160-167, 1995.
- 杉崎順平. コンポジットレジン象牙質接着性に及ぼす各種プライマーの効果に関する研究 -特に樹脂含浸層の SE および TEM 観察プライマーの接着向上効果について-. *日歯保存誌* 34: 228-265, 1991.
- 杉崎順平, 山田敏元. アルゴンイオンエッチングによる歯質の構造変化について. *接着歯学* 20: 141-149, 2002.
- Smith DK. A mathematical model of photometric oxygen consumption in photopolymer. *Photogr Sci Engng* 12: 263-266, 1968.
- Takahashi H. Effect of calcium salt of 10-methacryloxydecyl dihydrogen phosphate produced on the bond durability of one-step self-etch adhesive. *Dent Mater J* 33: 394-401, 2014.
- Tay FR, Gwinnet AJ & Wei SH: Micromorphological spectrum from overdrying to overwetting acid-conditioned dentin in water-free, acetone-based, single-bottle primer/adhesives. *Dent Mater J* 12: 236-244, 1996.
- Tay FR & Pashley DH: Water treeing-a potential mechanism for degradation of dentin adhesives. *Am J Dent* 16: 6-12, 2003.
- Yokota Y & Nishiyama N. Determination of molecular species of calcium salts of MDP produced through decalcification of enamel and dentin by MDP-based one-step adhesive. *Dent Mater J* 34(2): 270-279, 2005
- Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, Inoue S, Tagawa Y, Suzuki K, de Munck J & Van M B. Comparative

- study on adhesive performance of functional monomers. *J Dent Res* 83: 454–458, 2004.
- Yoshida Y, Van Meerbeek B, Nakayama Y, Yoshioka M, Snauwaert J, Abe Y, Lambrechts P, Vanherle G & Okazaki M. Adhesion to and decalcification of hydroxyapatite by carboxylic acids. *J Dent Res* 80: 1565–1569, 2001.
- Yoshihara K, Yoshida Y, Nagaoka N, Fukegawa D, Hayakawa S, Mine A, Nakamura M, Minagi S, Osaka A, Suzuki K & Van M B. Nano-controlled molecular interaction at adhesive interfaces for hard-tissue reconstruction. *Acta Biomater* 6: 3573-3582, 2010.
- Yoshioka M, Yoshida Y, Inoue S, Lambrechts P, Vanherle G, Nomura Y, Ozaki M, Shintani H & Van M B. Adhesion/decalcification mechanisms of acid interactions with human hard tissues. *J Biomed Mater Res* 59: 56–62, 2001.

表・付図

表1 HCの組成

構成品	性状	組成
リキッド	液状	アセトン, メタクリル酸エステル類, アクリル酸エステル類, 4-META, 水
コート スポンジ	粉末	芳香族アミン, 芳香族スルフィン酸塩

表2 微小引張試験の象牙質側破断面形態

	CR fracture	Mix fracture	Bond fracture	Dentine fracture
HC	2	13	0	0
MDCP 0.75 %	2	12	1	0
MDCP 1.50 %	4	11	0	0
MDCP 3.00 %	3	12	0	0
MDCP 4.50 %	2	12	1	0

表3 微小引張試験の象牙質側破断面形態

	Bonding	CR fracture	Mix fracture	Bond fracture	Dentin fracture
HC	1 day	2	13	0	0
	3 months	3	10	2	0
	6 months	2	13	0	0
	1 year	1	8	6	0
MDCP	1 day	3	12	0	0
	3 months	3	12	0	0
	6 months	2	13	0	0
	1 year	3	10	2	0
CMET	1 day	6	9	0	0
	3 months	0	15	0	0
	6 months	3	12	0	0
	1 year	1	13	1	0

表4 SE-BONDの組成

構成品	性状	組成
ボンド	液状	フィラー, Bis-GMA, MDP, HEMA, 光重合触媒
プライマー	粉末	HEMA, MDP, 水, 光重合触媒

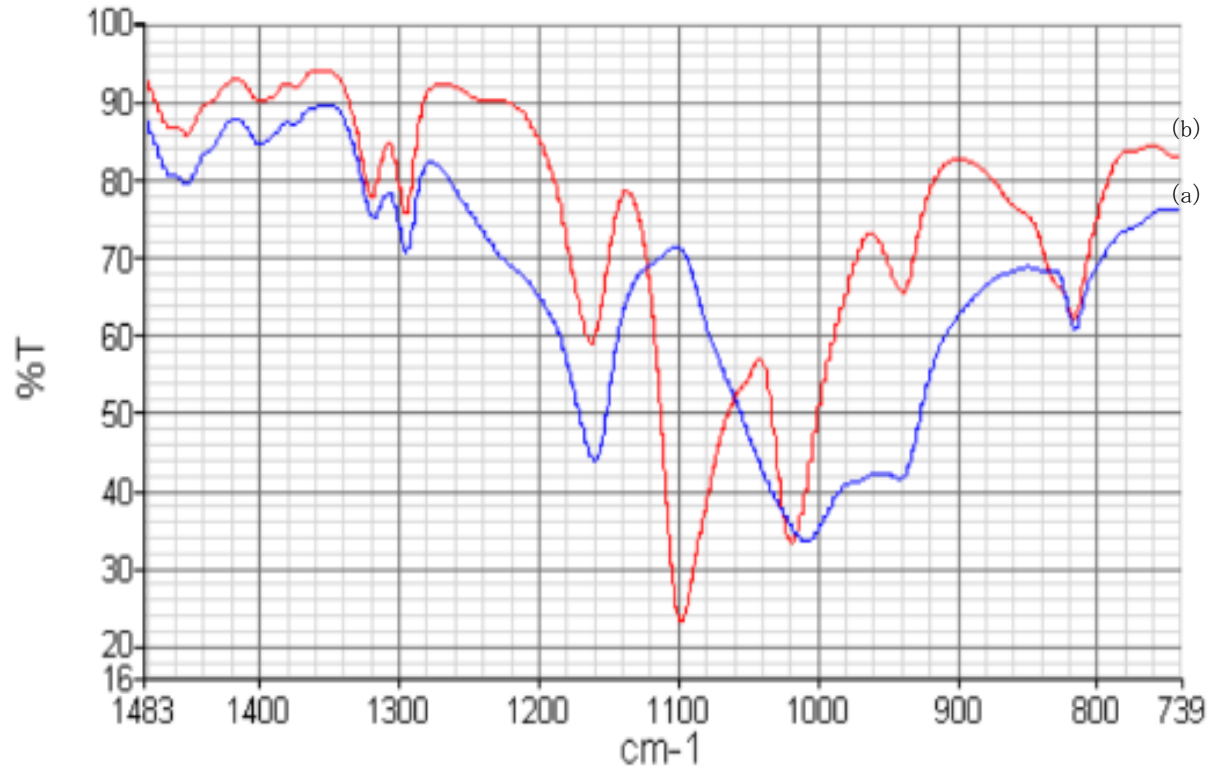


図1, フーリエ変換赤外分光分析法によるMDP-Caの特定

(a) はMDPのスペクトル波形, (b) はMDP-Caスペクトル波形である.
(b) では1100 cm-1付近でMDPにはない波形を示した.

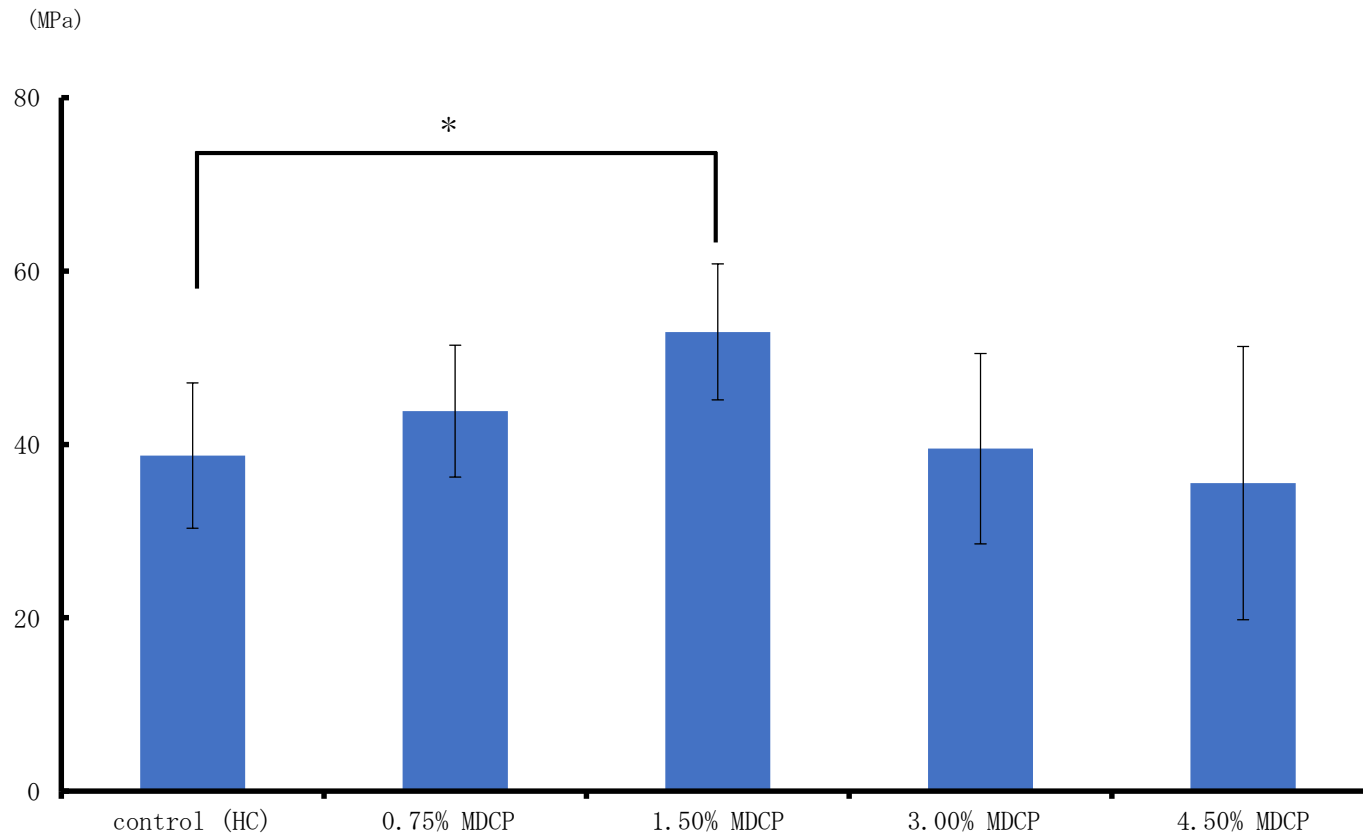


図2, MDP-Ca配合HCの初期微小引張試験測定結果
controlと比較して, 1.50% MDCPが最も高い接着力を示した.

Dunnett test *: $p < 0.05$

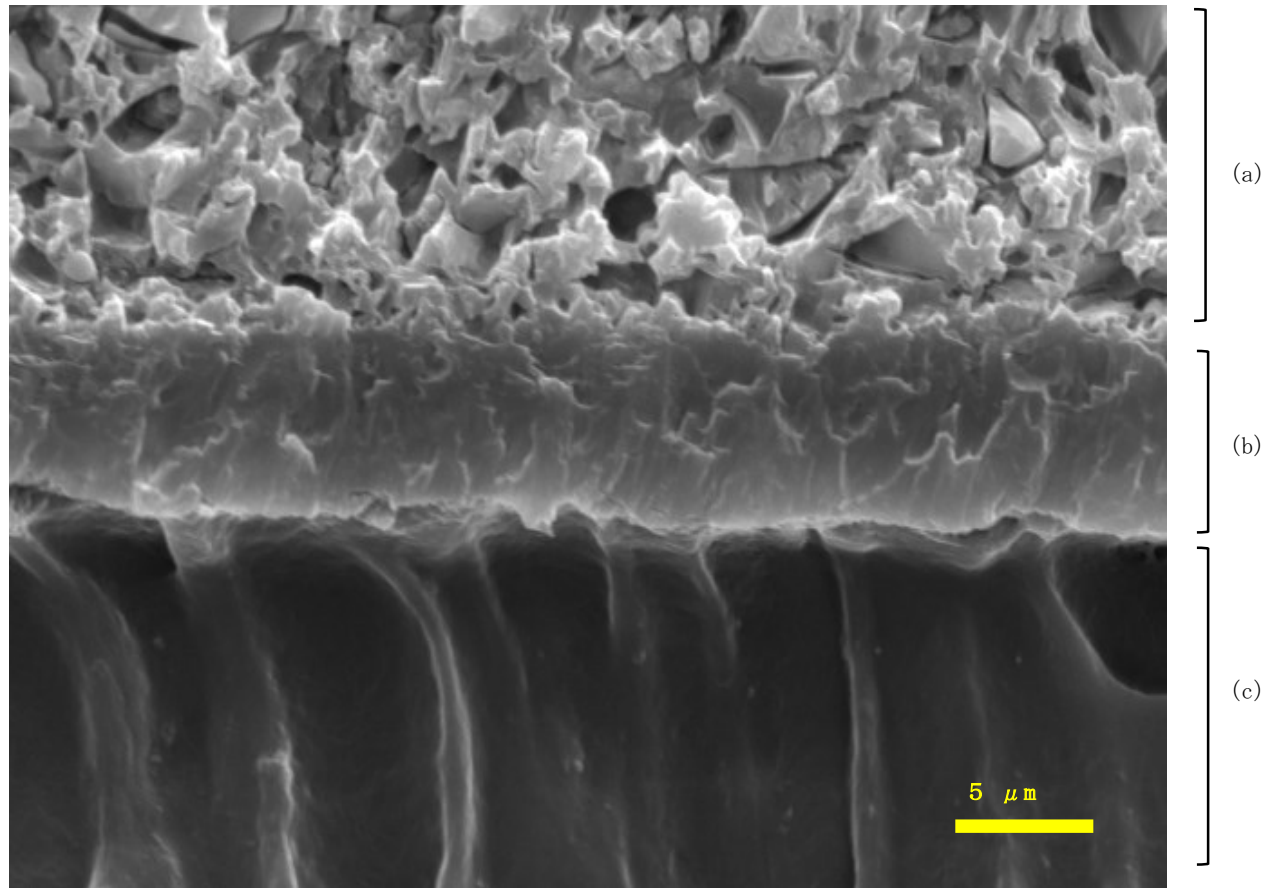


図3 HCにおける接着界面のSEM像

(a) コンポジットレジン, (b) ボンディング層, (c) 象牙質である.
HCの接着界面は均一なボンディング層が認められ, ボンディング層-象牙質の界面には亀裂は認めなかった.

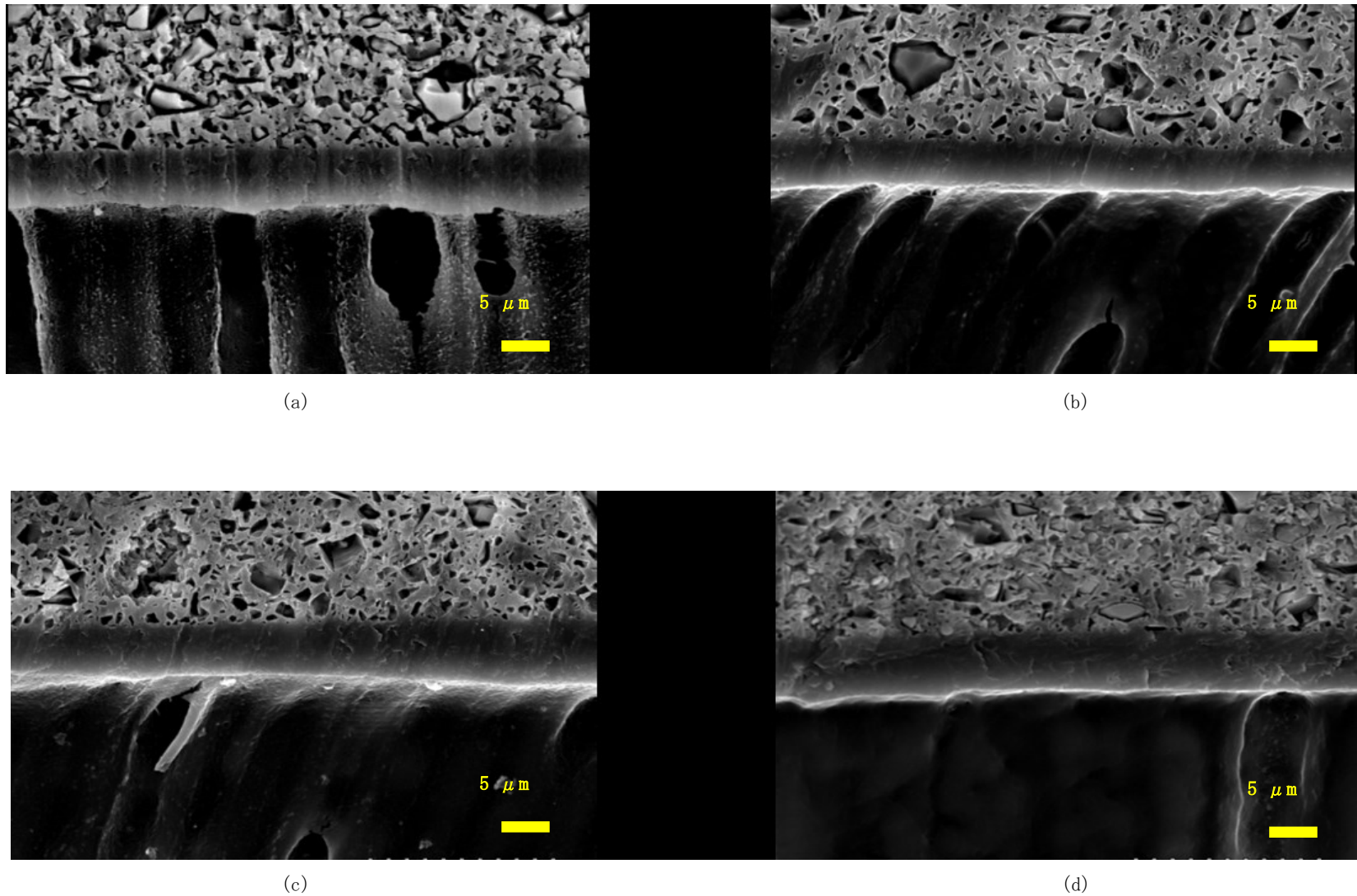


図4 各MDP-Ca配合HCにおける接着界面のSEM像

(a)0.75% MDCP, (b)1.50% MDCP, (c)3.00% MDCP, (d)4.50% MDCP

すべての試料で接着界面は均一なボンディング層が認められ、ボンディング層-象牙質の界面には亀裂は認めなかった。

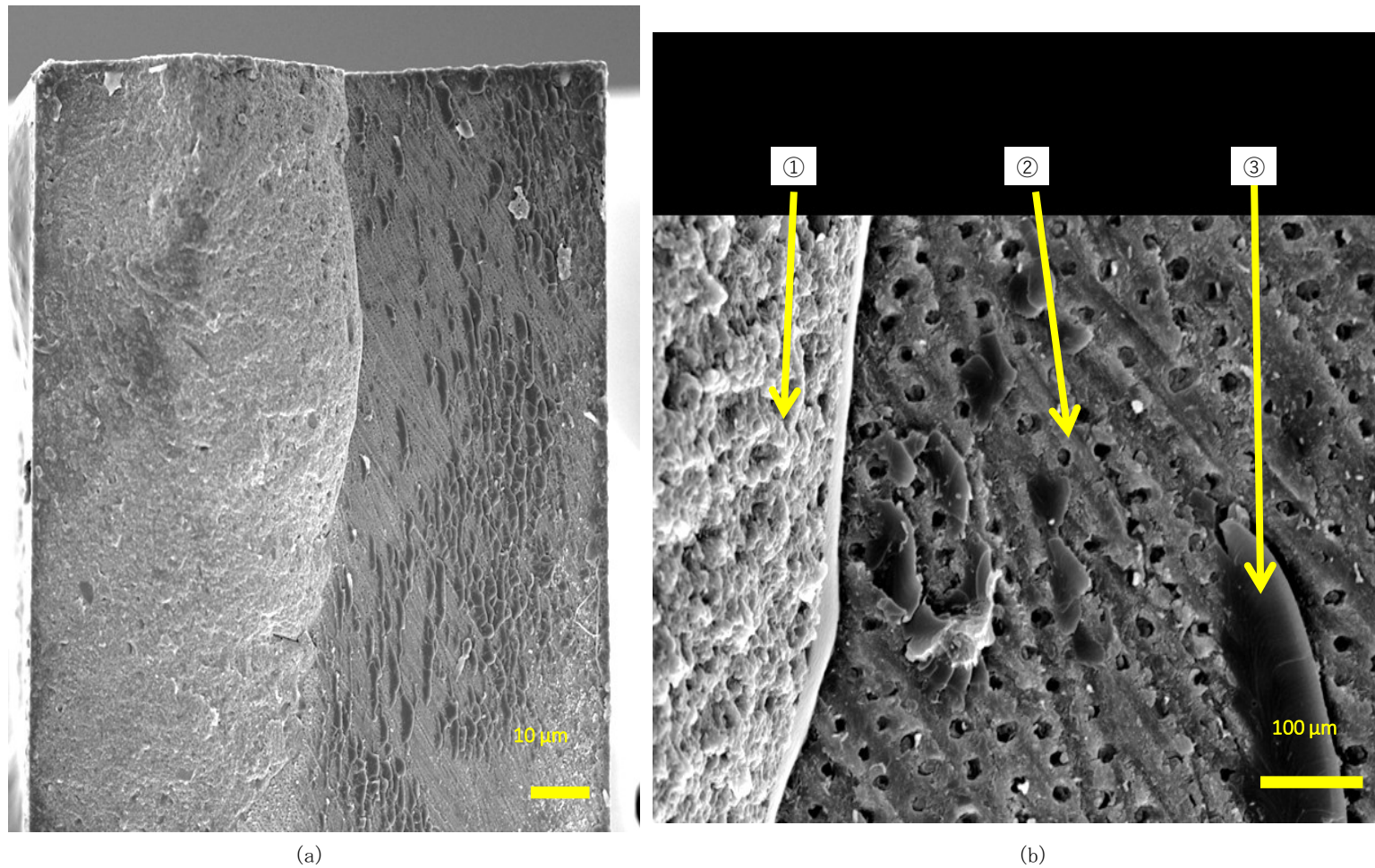
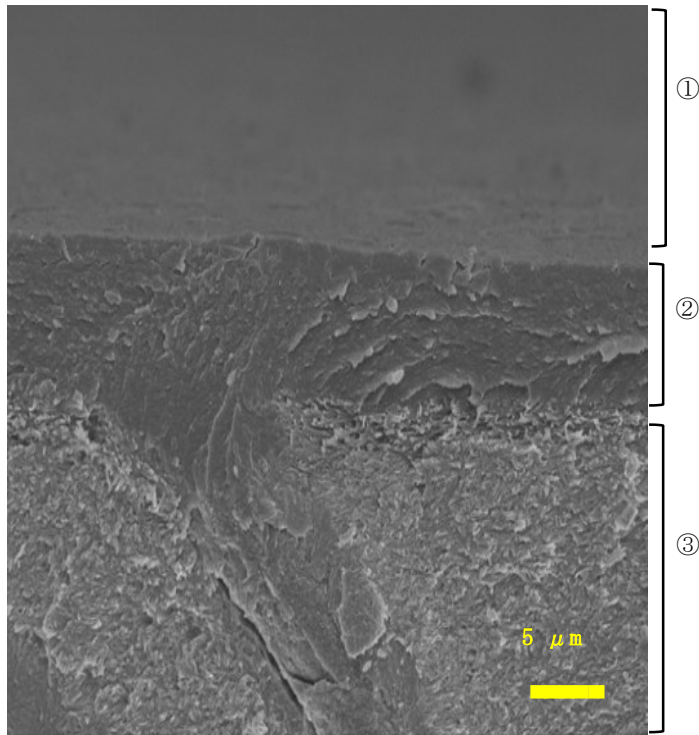
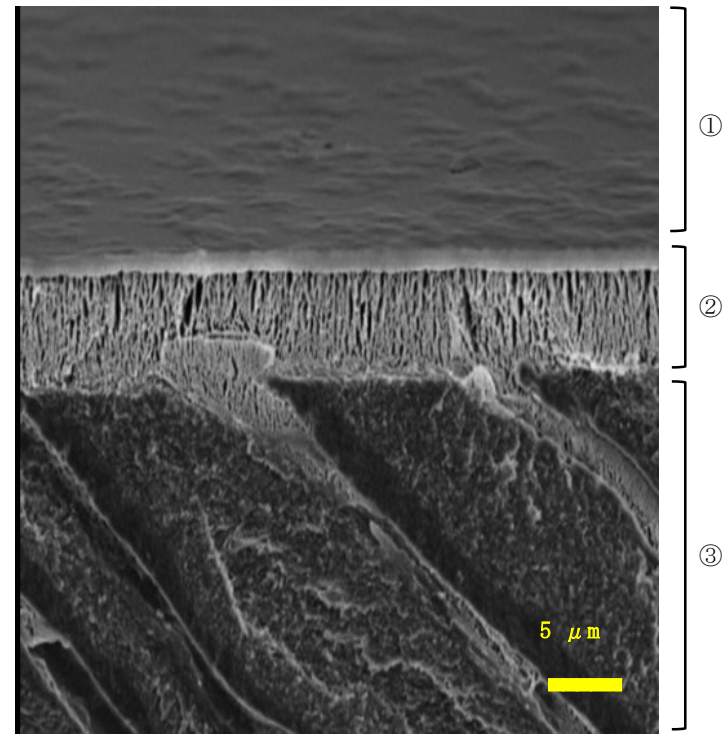


図5 代表的な破断面のSEM像
(a) 混合的な試料破断面のSEM像 (b) 試料破断面の拡大像 ①コンポジットレジジン ②象牙質 ③ボンディング



(a)



(b)

図6 代表的なイオンエッチング処理をした接着界面のSEM像

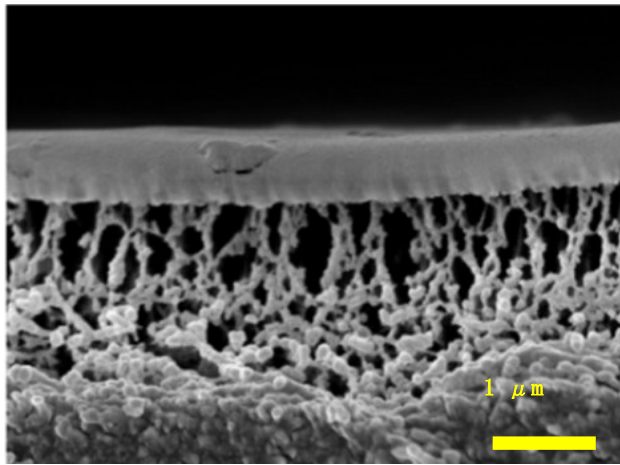
接着界面はアルゴンエッチング処理を行うことでボンディング層が破壊されることを確認した.

(a) イオンエッチング処理前の接着界面

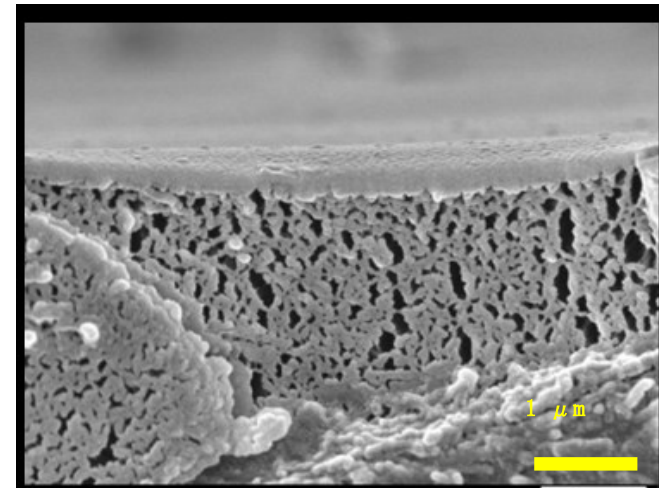
- ①ボンディング表面
- ②ボンディング層
- ③象牙質

(b) イオンエッチング処理後の接着界面

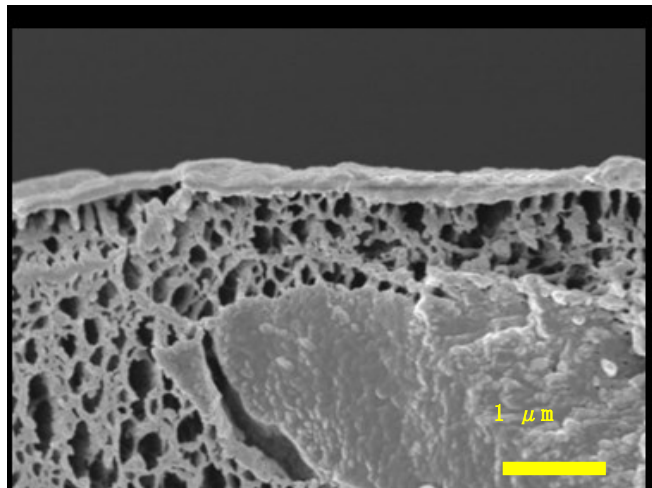
- ①ボンディング表面
- ②ボンディング層
- ③象牙質



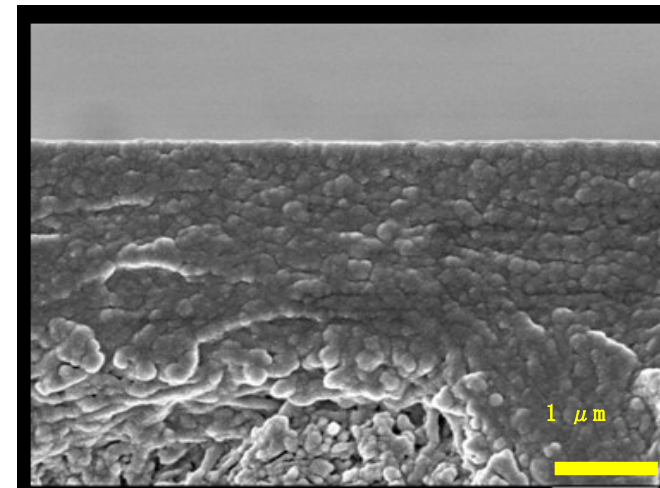
(a)



(b)



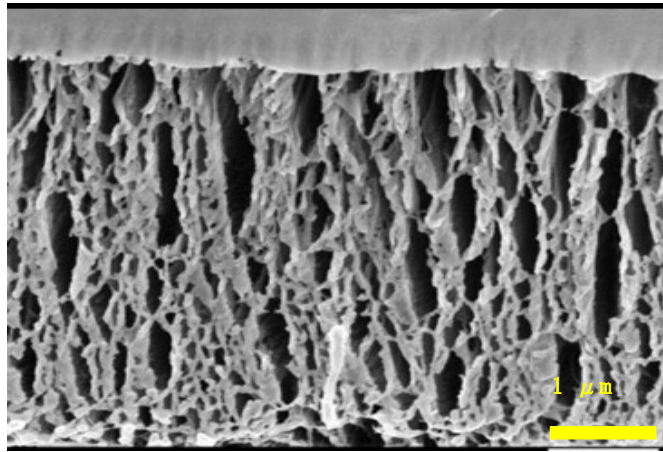
(c)



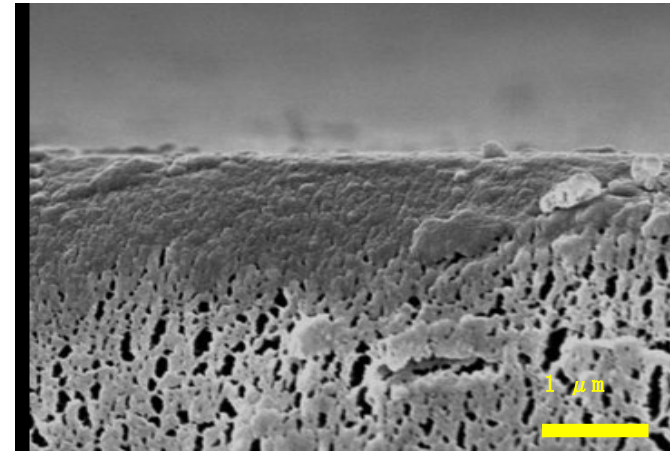
(d)

図7 controlの経時的接着界面のSEM像

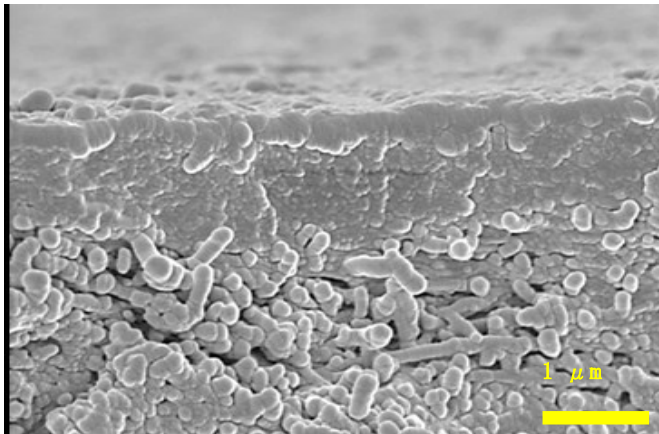
(a) 浸漬前, (b) 24時間, (c) 1週間, (d) 1か月
controlの試料は浸漬前から浸漬後、1週間まで、ボンディング層全域に破壊像を認めた(図7(a)-(c))。浸漬後、1か月(図7(d))では部分的に密集した構造物への変化を認めた。



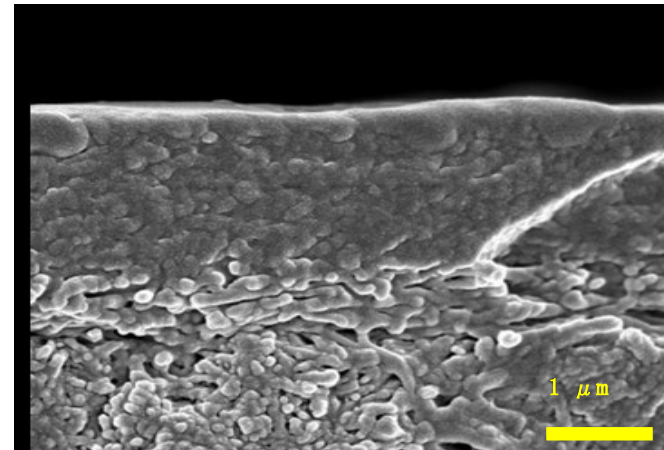
(a)



(b)



(c)



(d)

図8 MDCPの経時的接着界面のSEM像

(a) 浸漬前, (b) 24時間, (c) 1週間, (d) 1か月

MDCPの試料は浸漬前では、ボンディング層全域に破壊像を認めた(図8(a))。浸漬後、24時間後に破壊部を埋める構造物を認めた(図8(b))。浸漬1週間後、および1か月後も構造物が確認できた(図8(c)-(d))。

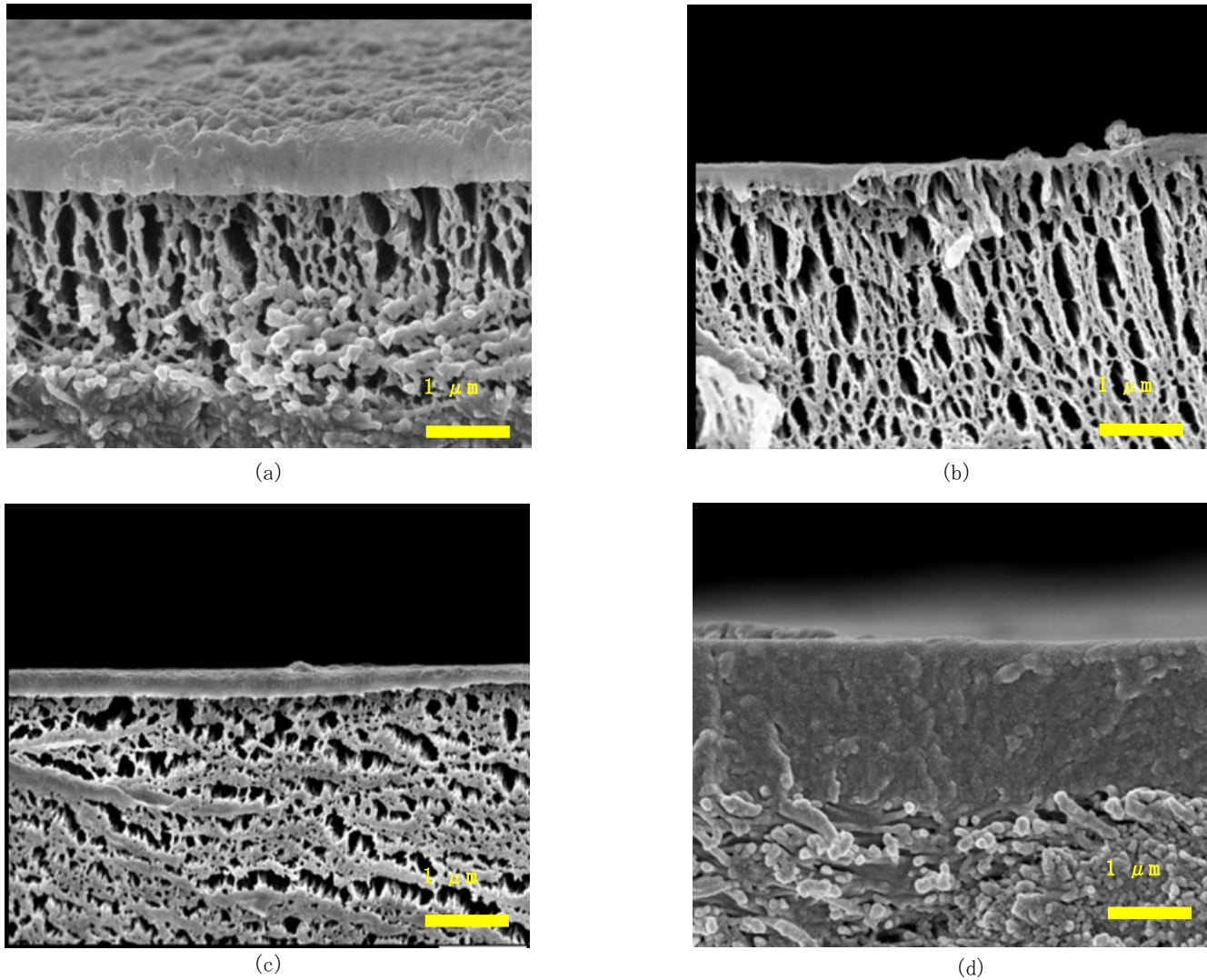
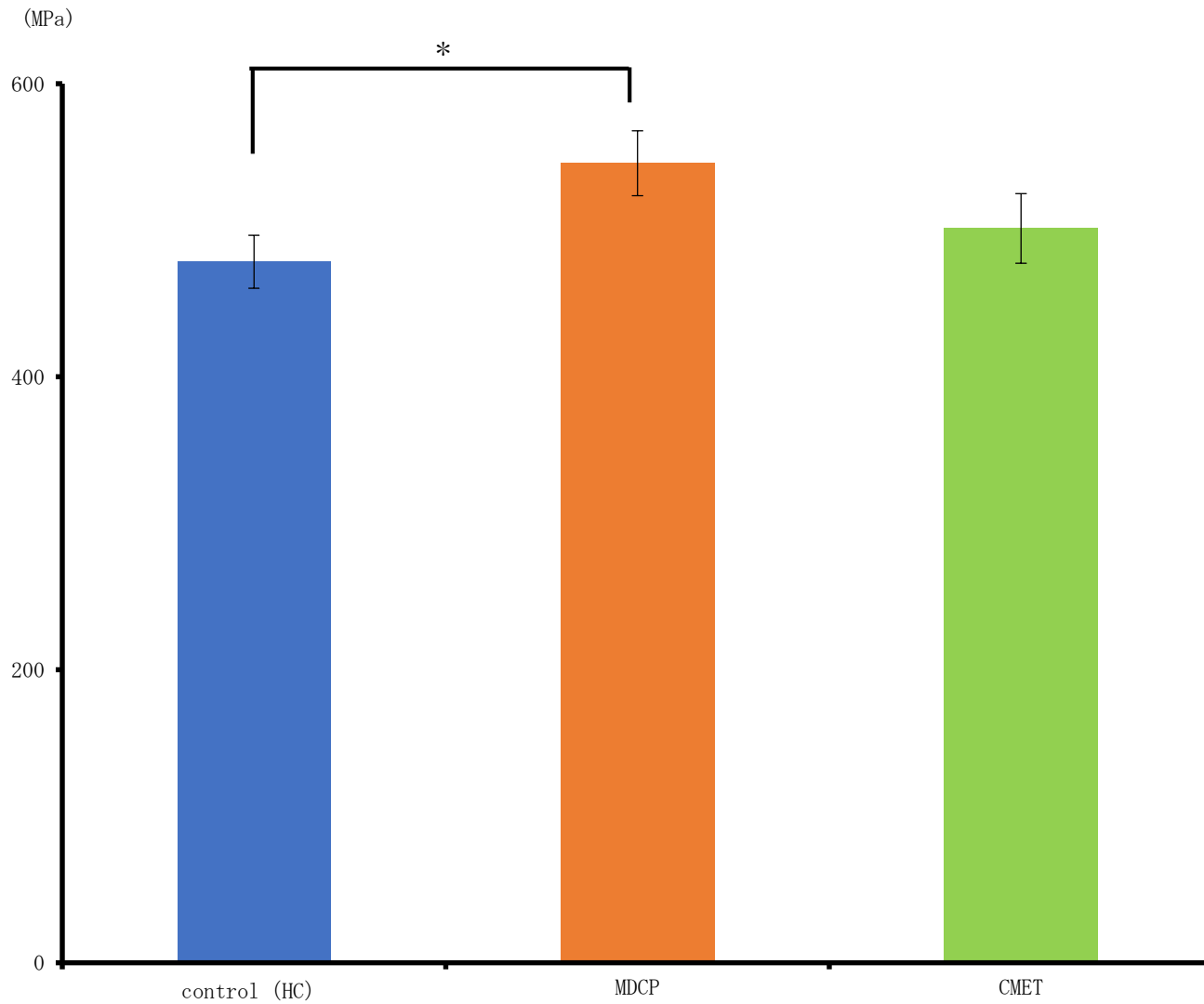


図9 CMETの経時的接着界面のSEM像

(a) 浸漬前, (b) 24時間, (c) 1週間, (d) 1か月
CMET試料では, 浸漬前から浸漬後, 1週間において, ボンディング層全域に破壊像を認めた (図9 (a)-(c)). 浸漬後, 1か月後ではボンディング層全域に密集した構造物への変化を認めた (図9 (d)).



Dunnett test *: $p < 0.05$

図10 各ボンディング材の微小硬度測定結果
controlと比較して、MDCPは有意に高い硬度を示した。

(MPa)

図10
藤田裕介

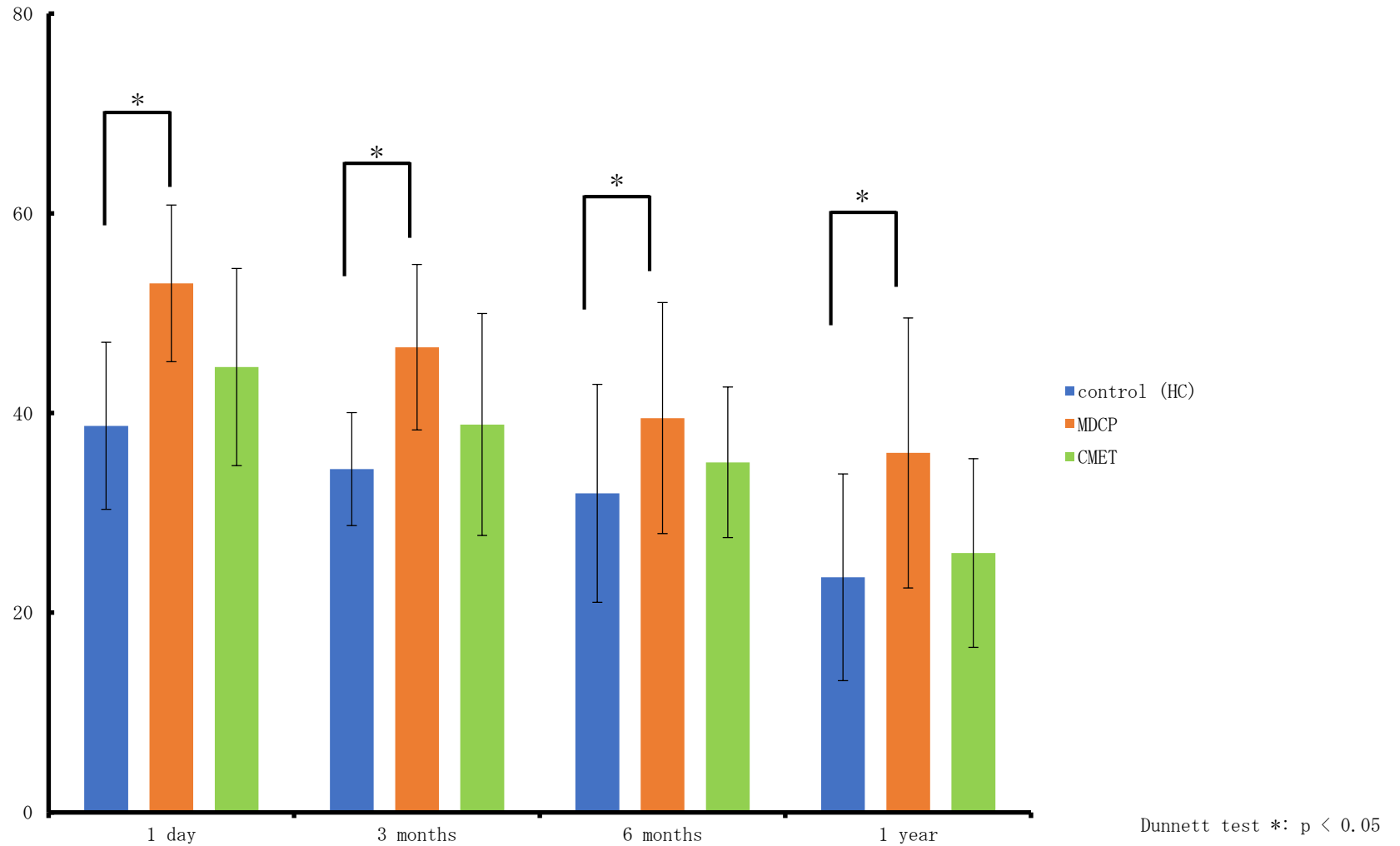
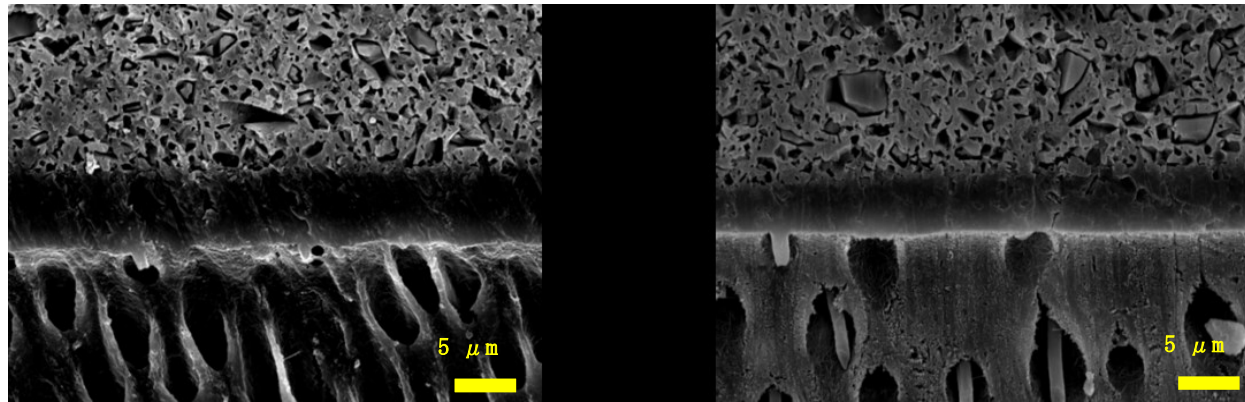


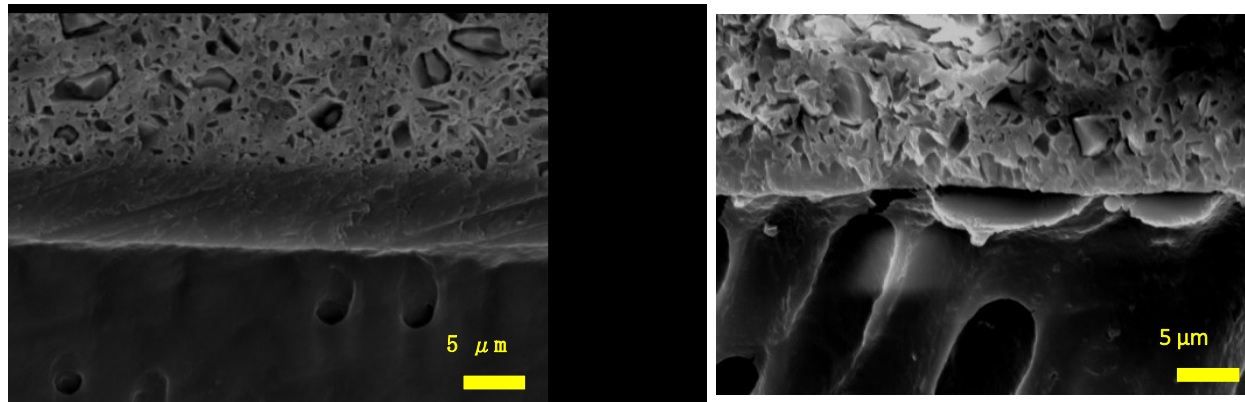
図11 各ボンディング材の長期微小引張試験測定結果

controlと比較して、MDCPはすべての期間で高い接着力を示し、有意差を認めた。一方、CMETはcontrolと比較して、有意差は認めなかった。



(a)

(b)

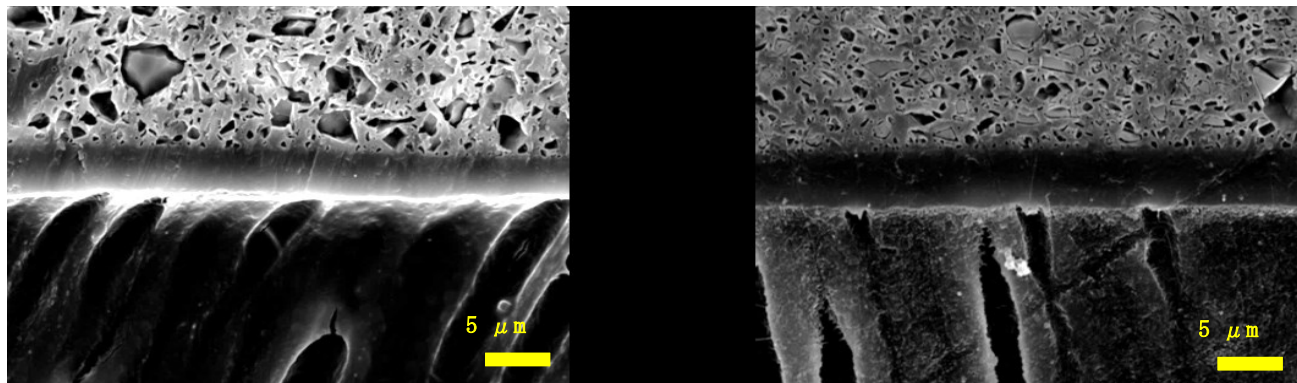


(c)

(d)

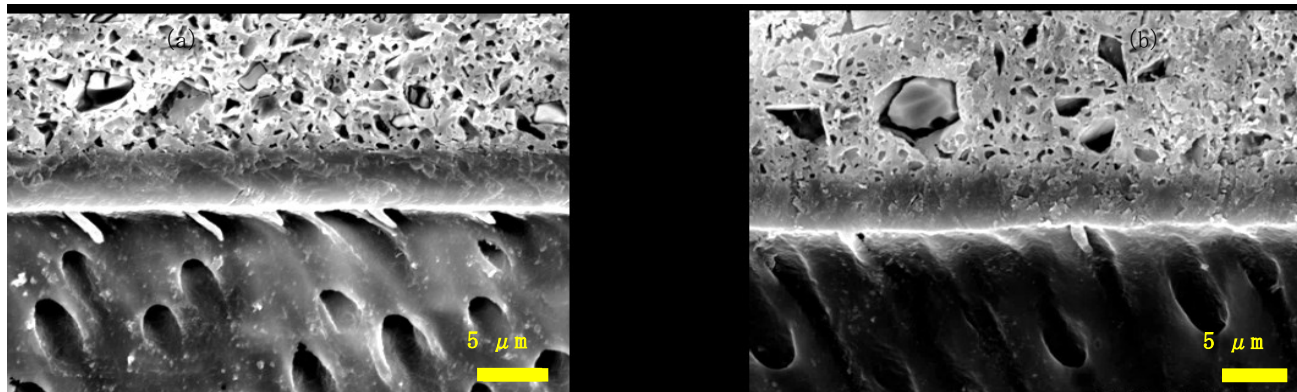
図12, HCの接着界面のSEM像

(a)24時間, (b)3か月, (c)6か月, (d)1年
HCのボンディング層-象牙質の界面は24時間後, 3か月後, および6か月後で亀裂は認めず, 均一なボンディング層を認めた. しかし, 1年後では接着界面の一部に亀裂を認めた (図11 (d)).



(a)

(b)

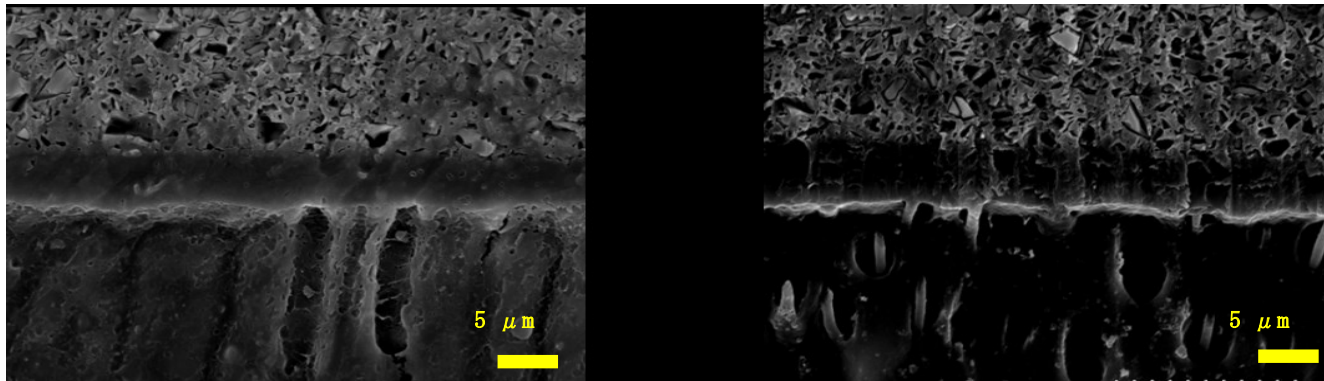


(c)

(d)

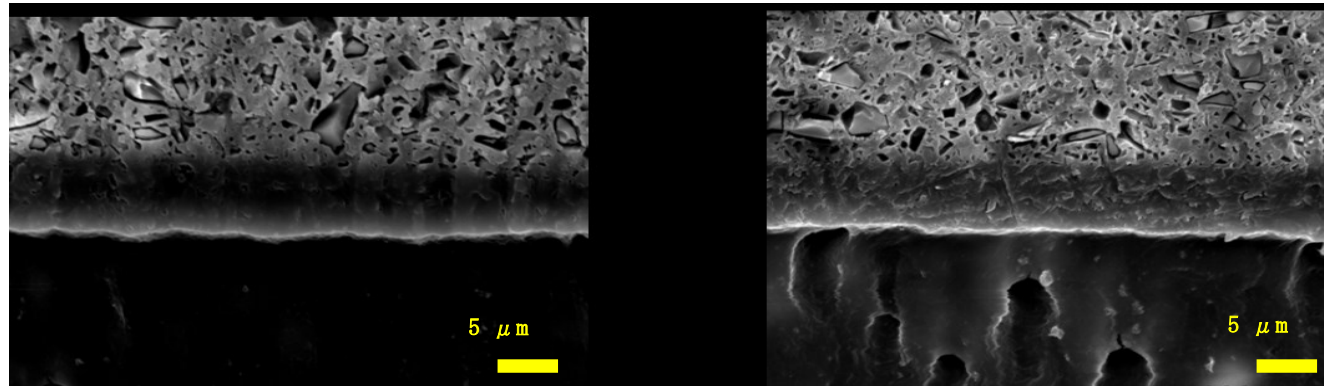
図13 MDCPの接着界面のSEM像

(a)24時間，(b)3か月，(c)6か月，(d)1年
MDCPのボンディング層-象牙質の界面は，すべての期間で亀裂は認めず，均一なボンディング層を認めた．(図12 (a)-(d))．



(a)

(b)



(c)

(d)

図14 CMETの接着界面のSEM像

(a) 24時間, (b) 3か月, (c) 6か月, (d) 1年
CMETのボンディング層-象牙質の界面もまた, すべての期間ですべての期間で亀裂は認めず, 均一なボンディング層を認めた (図13 (a)-(d)).

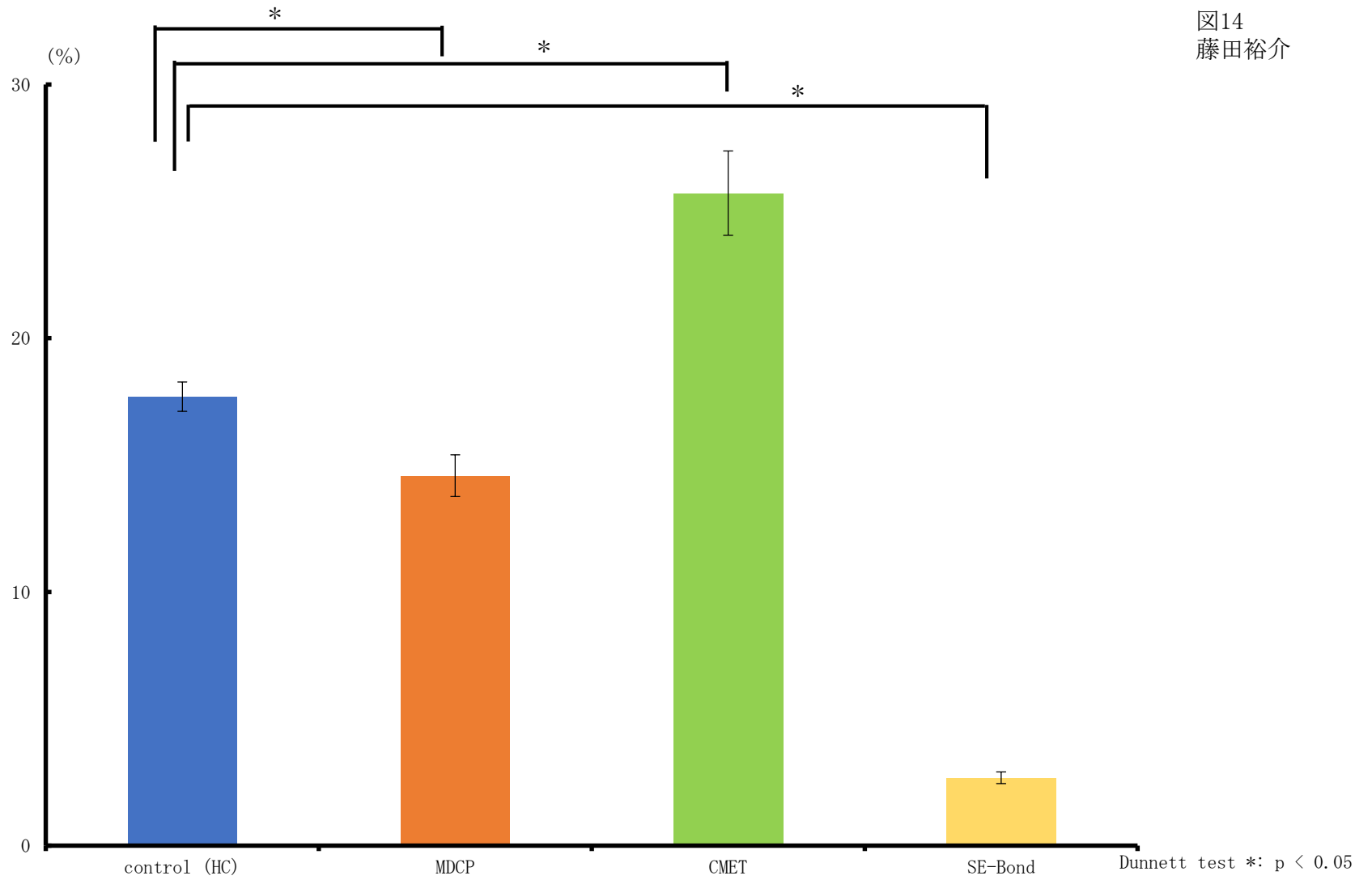
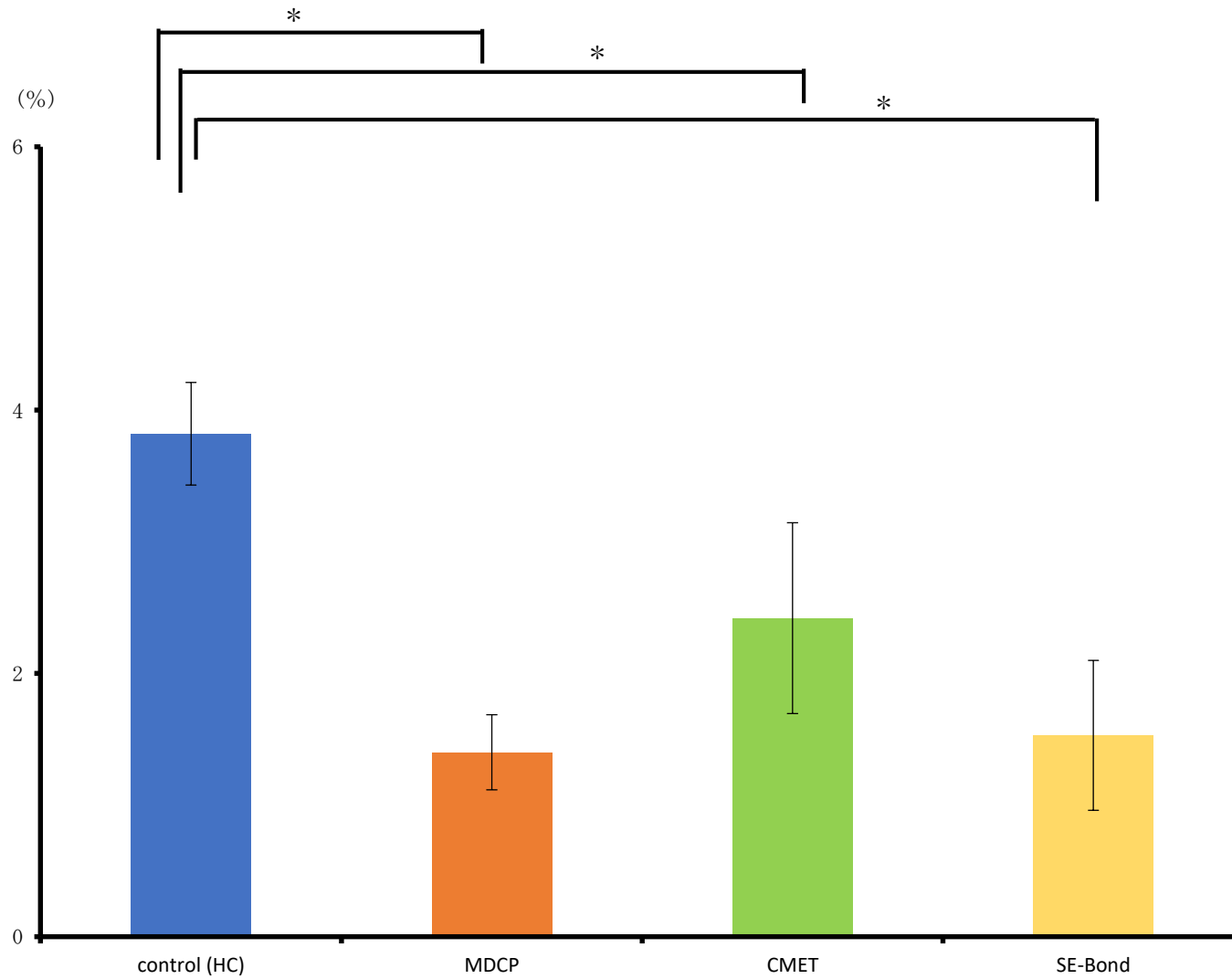


図15 各ボンディング材の最大吸水率測定結果

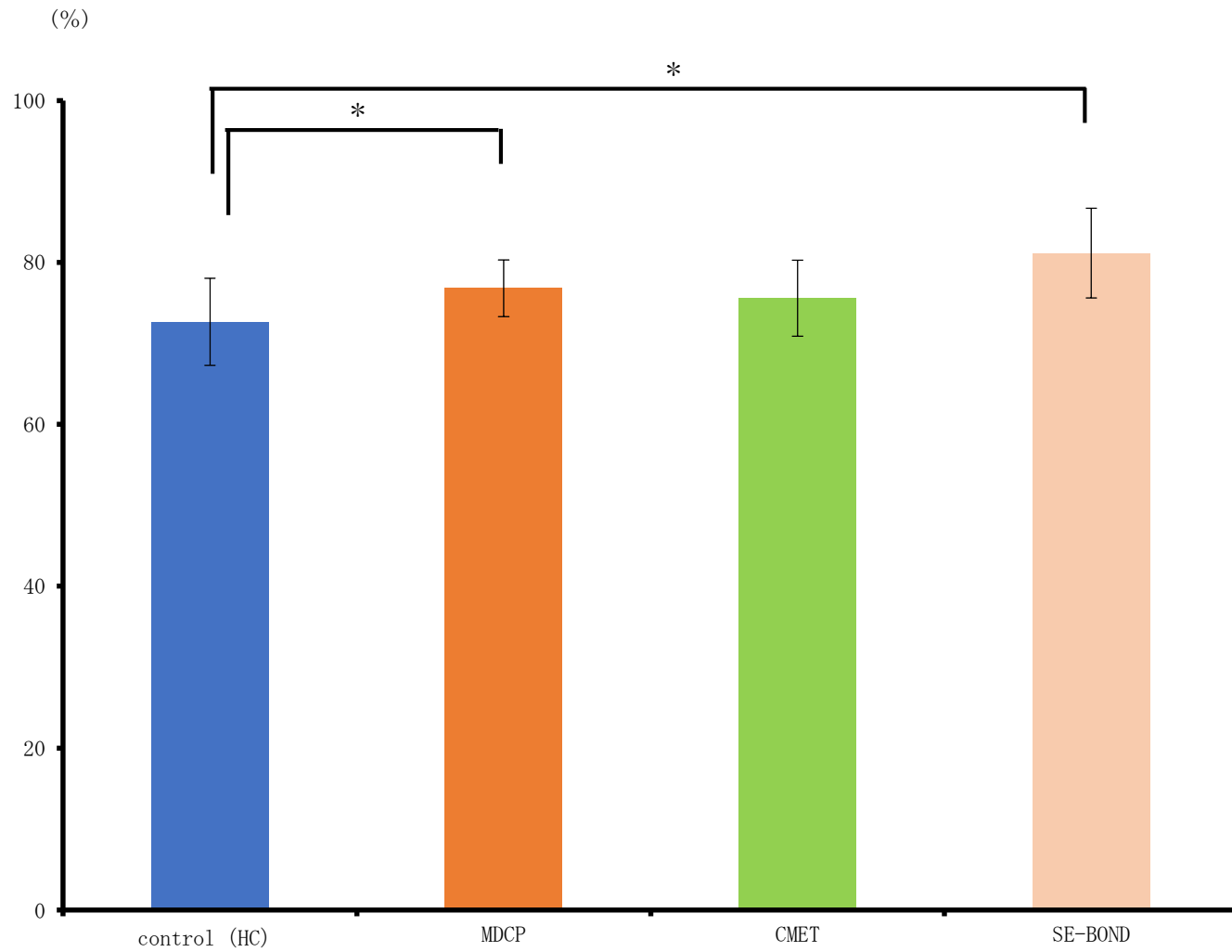
controlと比較して、MDCPとSE-BONDの吸水率は低い値を示し有意差を認めた。CMETは高い吸水率を示し有意差を認めた。



Dunnett test *: $p < 0.05$

図16 各ボンディング材の最大溶解率測定結果

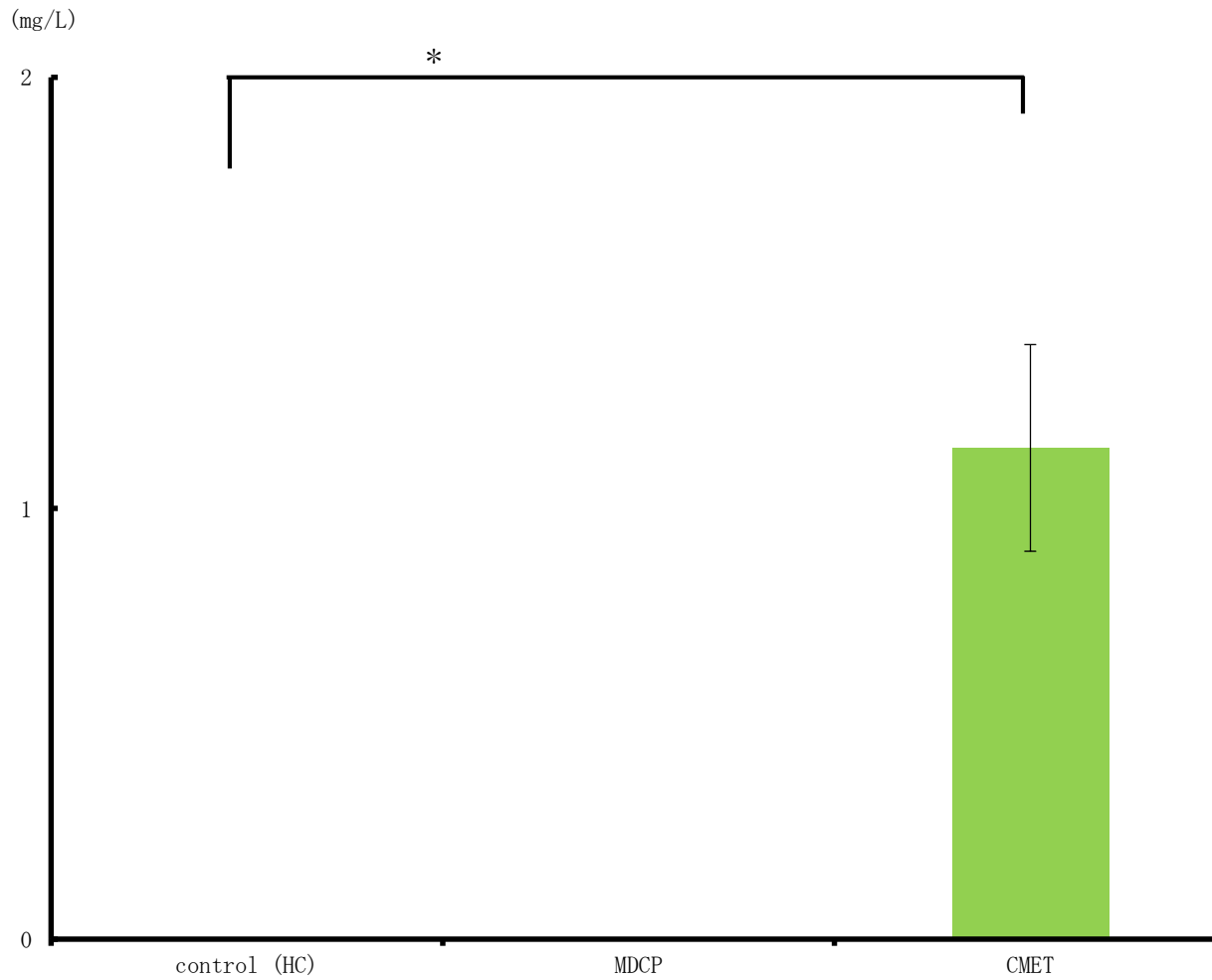
controlと比較して、MDCP、CMET、SE-BONDの溶解率は低い値を示し有意差を認めた。



Dunnett test *: $p < 0.05$

図17 各ボンディング材の重合率測定結果

controlと比較して、MDCPは、有意差を認めなかった。一方、controlと比較して、SE-BONDの重合率は高く、有意差を認めた ($p < 0.05$)



Dunnett test *: $p < 0.05$

図18 各ボンディング材のカルシウムイオン放出量測定結果

controlとMDCPからカルシウムの放出は検出されなかった. 一方, CMETからはカルシウムの放出が検出された.