

粉液比が高強度充填用グラスアイオノマーセメントの機械的性質に及ぼす影響

栗田 智

明海大学歯学部機能保存回復学講座歯科生体材料学分野

(指導：中嶋 裕 教授)

Effect of Powder-liquid Ratios on Mechanical Properties of Highly Viscous
Conventional Glass Ionomers for Restorative Filling

Satoru AWATA

Division of Dental Biomaterials Science
Department of Restorative and Biomaterials Sciences
Meikai University School of Dentistry

(Mentor: Prof. Hiroshi NAKAJIMA)

Abstract

The aim of this study was to examine the effect of the powder-liquid mixing ratios on the mechanical properties of highly viscous conventional glass ionomer for restorative filling. Three commercially available highly viscous conventional glass ionomers for restorative filling were examined. Each glass ionomer was mixed at three different mixing ratios: (1) the manufacturer's recommended ratio; (2) the ratio that 20% of the powder was reduced from the recommended amount of powder for 1.0g at the manufacturer's recommended ratio; and, (3) the ratio that 20% of the powder was added to the recommended amount of powder for 1.0g at the manufacturer's recommended ratio. The compressive strength, flexural strength and fracture toughness of the glass ionomer cements at 24 hours or 4 weeks after the start of mixing were determined. The flexural strengths of the each cement mixed at lower powder-liquid ratio were lower than those of higher powder-liquid ratio at 24hours and 4 weeks after the start of mixing. The compressive strengths and fracture toughness values of the glass ionomers was less influenced by the changes in powder-liquid ratio of the cement at each storage period after mixing the cements. The powder-liquid ratio of the highly viscous conventional glass ionomers affected more the flexural strength compared to the compressive strength as well as conventional glass ionomers for restorative filling.

Key word: highly viscous conventional glass ionomer cement, powder-liquid ratio, compressive strength, flexural strength, fracture toughness

和文抄録

本研究はセメントの練和時の粉液比が高強度充填型ガラスアイオノマーセメントの機械的性質に及ぼす影響について検討を行った。実験には市販の高強度充填型ガラスアイオノマーセメントを3種類使用した。セメントの粉液比はメーカー指定の粉液比を標準とし、標準に対して粉末を20%増減させた3条件とした。セメント練和開始24時間、4週間後の圧縮強さ、曲げ強さならびに破壊靱性値の測定を行った。その結果、曲げ強さに関しては、練和開始24時間後ならびに4週間後において低粉液比は高粉液比と比較して有意に小さい値を示した。圧縮強さならびに破壊靱性値に関しては練和開始24時間後ならびに4週間後において、粉液比の違いによる影響が少なかった。従来型充填用ガラスアイオノマーセメントと同様に高強度充填型ガラスアイオノマーセメントの曲げ強さは圧縮強さと比較して練和時のセメント粉液比の影響を受けやすいことが示唆された。

キーワード： 高強度充填型ガラスアイオノマーセメント，粉液比，圧縮強さ，曲げ強さ，
破壊靱性値

緒 言

ガラスアイオノマーセメントは歯質接着性を有しており、セメント練和後のセメント練和物中のpH値の上昇が速やかなため歯髄刺激性が少ない利点をもつ¹⁾ことから臨床に使用されてきている。とくに、ガラスアイオノマーセメントの粉末成分は主成分であるアルミノシリケートガラスに加え、フッ化カルシウムなどのフッ化物が添加されている。そのため、このフッ化物に起因するフッ素イオンの溶出が知られており²⁻⁶⁾、フッ素徐放性を有する材料としても広く知られている。ガラスアイオノマーセメントのこのような性質はとくに充填用としては大きな利点となり、その臨床応用は広い⁷⁾。歯質接着性を有するため特別な歯面処理の必要はなく、深い窩洞に対しても裏層などの処置を施すことなく充填することが可能となる。しかしながら、コンポジットレジンと比較して機械的強さが小さく、透明性が劣ること、初期感水による白濁ならびに乾燥による硬化体の亀裂発生のため充填部位が限定される⁷⁾。

充填用ガラスアイオノマーセメントの機械的強さを改善する方法として古くは歯科用アマルガムの粉末アロイをセメント粉末中に添加したセメント（Admixed型）ならびにガラスと銀を高密度に焼結・粉砕した粉末と高分子酸から得られるサーメットセメント（cermet型）のような銀配合型ガラスアイオノマーセメントが開発され研究が行われてきた⁸⁻¹⁹⁾。しかしながら、機械的強さの改善は認められるものの、金属粉末の添加はその審美性を著しく低下させる結果となり、支台築造やトンネル窩洞などへの応用に限定されている¹²⁻¹⁴⁾、その後、ガラスアイオノマーセメントの欠点である硬化初期の感水性を改善し、機械的強さを向上させたレジン添加型ガラスアイオノマーセメントが開発された。このセメントの開発によりこれまでに脆性材料的性質を示していたガラスアイオノマーセメントの機械的性質はレジン成分の添加により塑性材料としての性質を示すようになった⁷⁾。

ガラスアイオノマーセメントの機械的強さは圧縮強さ、間接引張強さ、曲げ強さ、せん断強さ、破壊靱性値などにより評価が行われている²⁰⁻³²⁾。園田²⁸⁾は合着用レジン添加型ガラスアイオノマーセメントの機械的強さのうち従来型セメントと比較して最も改善

されたのは曲げ強さであると報告し、藤島ら²⁹⁾は充填用レジン添加型ガラスアイオノマーセメントの間接引張強さ、曲げ強さならびに破壊靱性値は従来型セメントと比較して顕著に高いと報告している。また、山崎ら³¹⁾は合着用ガラスアイオノマーセメントのせん断強さに関して機械的強さの信頼性を評価するためにワイブル分析を行った。従来型ガラスアイオノマーセメントはレジン添加型ガラスアイオノマーセメントと比較してワイブル係数が小さく、破壊に対する抵抗性のバラツキが大きいことを報告した。尾松ら³²⁾は合着用ガラスアイオノマーセメントの機械的強さの評価として破壊靱性値を測定し、従来から報告されている圧縮強さとの相関性に関して検討を行った。そして、レジン添加型ガラスアイオノマーセメントは従来型ガラスアイオノマーセメントと比較して大きな破壊靱性値を示し、破壊靱性値と圧縮強さの間に相関が存在すると報告した。このように、ガラスアイオノマーセメントの機械的強さの改善はレジン成分の添加が有効であることがうかがえる。

ART（非侵襲的修復技法，atraumatic restorative treatment）テクニックは電気、水などの環境が十分でなく高速切削器具を治療に使用することができない地域においてもできる限り多くの歯を保持しようとする考えをもとにWHOにより推奨される治療方法である³³⁾。この治療方法ではガラスアイオノマーセメントが使用されることが多く、その機械的性質や臨床応用例に関する報告も数多くみられる³⁴⁻⁴²⁾。この治療法ではハンドインストゥルメントによるう窩の拡大に続き従来型ガラスアイオノマーセメントの窩洞内への充填が行われる。充填するガラスアイオノマーセメントは口腔内で長期間使用されることを考え、機械的強さが大きいことが望まれる。前述のようにガラスアイオノマーセメントの機械的強さの改善法はレジン成分の添加が主流である。しかしながら、このARTテクニックは電源を得られないことから光照射器を用いることができないため、一般的には従来型ガラスアイオノマーセメントの粉液比を高め、セメント硬化体中の未反応粒子の充填率を高め強さを維持しようとする高強度充填型セメントが使用されている。

これまでに、歯科用セメントの粉液比がセメントの諸性質に及ぼす影響に関する研究はすでに数多く行われており^{29-32,43-47)}、機械的強さ^{29-32,43-45)}や接着強さ^{46,47)}などに関する報告が多い。また、セメントの粉末と液の採取方法はメーカー指定の粉液比が定められ

ているものの採取する人によりバラツキがありその範囲はおおよそ±20%程度⁴⁸⁾と報告されている。セメントの粉液比の影響に関する研究はそのほとんどが合着用に関するものが多く、高粉液比である高強度充填用グラスアイオノマーセメントに関する報告は数少ない⁴⁹⁾。

そこで本研究は高強度充填用グラスアイオノマーセメントの練和時の粉液比が機械的性質に及ぼす影響について検討を行った。

材料と方法

1. 実験材料

実験には市販高強度充填用ガラスイオノマーセメントである Fuji IXGP (ジーシー, 東京, 以下 A), GlasIonomer FX-II (松風, 京都, 以下 B), Ketac-Molar Aplicap (3M ESPE, St. Paul, Minnesota, USA, 以下 C), の3種類を使用した. 実験に供した高強度充填用ガラスイオノマーセメントの Lot 番号, 標準粉液比ならびに代表的成分の組成を Tables 1, 2 に示す.

試料の作製は各セメントの粉液比の違いが機械的性質に及ぼす影響を検討するために, メーカー指定の粉液比を標準粉液比 (以下, 標準) とし, さらに標準粉液比の液量に対して粉末を 20%増減 (以下, 20%増, 20%減) させた 3 種類の粉液比で室温大気中 ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 相対湿度 $50 \pm 10\%$) の環境下で行った.

2. 実験方法

機械的性質として圧縮強さ, 曲げ強さならびに破壊靱性値の測定を行った.

1) 圧縮強さの測定

圧縮強さの測定は ISO9917-1 に準じて行った⁵⁰⁾. セルロイドストリップス (ジーシー, 東京) をスライドガラス上に置き, その上に直径 4mm, 高さ 6mm のテフロン製モールドを置いた. 各粉液比で練和を行ったセメント練和泥をモールド内に填入し, セルロイドストリップスを介在させてスライドガラスにて圧接した. その後, 速やかに温度 $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 相対湿度 $95 \pm 5\%$ の恒温恒湿器内に保管した. セメント練和開始 1 時間経過後にモールドを恒温恒湿器内より取り出し, テフロン製モールドを分離し円柱状試料を作製した. 円柱状試料は温度 $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$ のイオン交換水中 (水中浸漬状態) に保管した.

圧縮強さの測定はセメント練和開始より 24 時間, 4 週間後とした. 測定は室温大気中で万能試験機 (4302 型, Instron, Buckinghamshire, UK) を用い, クロスヘッドスピード $1.0\text{mm}/\text{min}$ の条件で行った. なお, 試料数は各条件につき 5 個とした. 得られた測定値は統計学的有意差の検定 (ANOVA/Scheffé, 危険率 5%) を行い比較した.

2) 曲げ強さの測定

曲げ強さの測定は ISO9917-2 に準じて行った⁵¹⁾。スライドガラス上にセルロイドストリップスを置き、その上に幅 2mm、厚さ 2mm、長さ 25mm のステンレス製モールドを置いた。各粉液比で練和を行ったセメント練和泥をモールド内に填入し、セルロイドストリップスを介在させてスライドガラスにて圧接した。その後、速やかに温度 37±2℃、相対湿度 95±5% の恒温恒湿器内に保管した。セメント練和開始 1 時間経過後にモールドを恒温恒湿器内より取り出し、ステンレス製モールドを分離し角柱状試料を作製した。角柱状試料は温度 37±2℃ のイオン交換水中（水中浸漬状態）に保管した。

曲げ強さの測定はセメント練和開始より 24 時間、4 週間後とした。測定は室温大気中で万能試験機を用い、支点間距離 20mm、クロスヘッドスピード 1.0mm/min の条件で行った。なお、試料数は各条件につき 5 個とした。得られた測定値は統計学的有意差の検定（ANOVA/Scheffé, 危険率 5%）を行い比較した。

3) 破壊靱性値の測定

破壊靱性値は Ruse ら⁵²⁾ の方法に準じて notchless triangular prizm（以下、NTP）法により測定を行った。セルロイドストリップスをスライドガラス上に置き、その上に 1 辺 6mm、高さ 12mm の正三角柱状のテフロンモールドを置いた。各粉液比で練和を行ったセメント練和泥をモールド内に填入し、セルロイドストリップスを介在させてスライドガラスにて圧接した。その後、速やかに温度 37±2℃、相対湿度 95±5% の恒温恒湿器内に保管した。セメント練和開始 1 時間経過後にモールドを恒温恒湿器内より取り出し、テフロン製モールドを分離し三角柱状試料を作製した。作製した三角柱状試料を温度 37±2℃ のイオン交換水中に保管した。

破壊靱性値の測定はセメント練和開始より 24 時間、4 週間後とした。測定は室温大気中で万能試験機を用い、試料把持部間隙 200μm、クロスヘッドスピード 0.1mm/min の条件で行った。測定された破断荷重より以下の計算式を用いて破壊靱性値の算出を行った。

$$K_{Ic} = \frac{P_{max}}{DW^{1/2}} Y'_{min}$$

ここで K_{Ic} は破壊靱性値、 P_{max} は破断荷重、 D は試料の長さ（12mm）、 W は試料ホルダーの長さ（10.5 mm）、 Y'_{min} は形状係数の最小値⁵³⁾ である。 Y'_{min} に関して、Bubsey ら

⁵⁴⁾ は chevron 型試料の直径と試料ホルダーの比 (W/D) と Y'_{min} の間に有意な正の相関があることを報告している。これをもとに、本研究に使用した NTP 試料における Y'_{min} を計算すると 28 となる ⁵²⁾。なお、試料数は各条件につき 5 個とした。得られた測定値は統計学的有意差の検定 (ANOVA/Scheffé, 危険率 5%) を行い比較した。

4) 走査電子顕微鏡観察

破壊靱性値測定後の試料片断面の未反応粉末粒子の破断ならびにマトリックス部の状態を観察する目的でセメント練和開始 24 時間後の試料に関して走査電子顕微鏡観察を行った。破壊靱性値測定後、室温大気中に保管した試験片破断面を通常にて金コーティングを施し、走査電子顕微鏡 (JSM-6010LA, 日本電子) によって、破断面の観察 (倍率 300 倍と 1000 倍) を行った。

実験結果

1. 圧縮強さ

Fig.1 に粉液比を変化させた場合の高強度充填用グラスアイオノマーセメントのセメント練和開始 24 時間後ならびに 4 週間後の圧縮強さの結果を, Tables 3-5 に各セメントの 2 元配置分散分析の結果を示す.

1) セメント A

粉液比($F=3.515$, $p=0.046$), 経過時間($F=17.120$, $p<0.001$)では有意差が認められたが, 粉液比と経過時間の相互作用($F=1.239$, $p=0.308$)には有意差が認められなかった (Table 3).

24 時間ならびに 4 週間後では各粉液比間で強さに有意差は認められなかった($p>0.05$). 24 時間後と 4 週間後の比較では, 標準は 4 週間後が 24 時間後よりも有意に大きい強さを示した($p<0.05$).

2) セメント B

粉液比($F=7.049$, $p=0.004$), 経過時間($F=13.249$, $p=0.001$)では有意差が認められたが, 粉液比と経過時間の相互作用($F=2.345$, $p=0.117$)には有意差が認められなかった (Table 4).

24 時間後では, 20%減は標準, 20%増と比較して有意に小さい強さを示した($p<0.05$)

24 時間後と 4 週間後の比較では, 20%減および標準は 4 週間後が 24 時間後よりも有意に大きい強さを示した($p<0.05$).

3) セメント C

経過時間($F=4.891$, $p=0.037$)では有意差が認められたが, 粉液比($F=0.201$, $p=0.819$)ならびに粉液比と経過時間の相互作用($F=0.715$, $p=0.499$)には有意差が認められなかった (Table 5).

24 時間後と 4 週間後の比較では, 20%増は 4 週間後が 24 時間後よりも有意に大きい強さを示した($p<0.05$).

2. 曲げ強さ

Fig.2 に粉液比を変化させた場合の高強度充填用ガラスアイオノマーセメントのセメント練和開始 24 時間後ならびに 4 週間後の曲げ強さの結果を, Tables 6-8 に各セメントの 2 元配置分散分析の結果を示す.

1) セメント A

粉液比($F=28.817$, $p<0.001$), 経過時間($F=46.500$, $p<0.001$)では有意差が認められたが, 粉液比と経過時間の相互作用($F=2.510$, $p=0.102$)には有意差が認められなかった (Table 6).

24 時間後では, 20%減は 20%増と比較して有意に小さい強さを示した($p<0.05$). 4 週間後では, 20%減は標準, 20%増と比較して有意に小さい強さを示した($p<0.05$).

24 時間後と 4 週間後の比較では, 各粉液比において 4 週間値が 24 時間値よりも有意に大きい強さを示した($p<0.05$).

2) セメント B

粉液比($F=6.888$, $p=0.004$), 経過時間($F=9.416$, $p=0.005$)ならびに粉液比と経過時間の相互作用($F=8.876$, $p=0.001$)に有意差が認められた (Table 7).

24 時間後では, 20%増は標準, 20%減と比較して有意に大きい強さを示した($p<0.05$). 24 時間後と 4 週間後の比較では, 20%減, 標準では 4 週間後が 24 時間後よりも有意に大きい強さを示した($p<0.05$).

3) セメント C

粉液比($F=2.592$, $p=0.096$), 経過時間($F=0.304$, $p=0.587$)ならびに粉液比と経過時間の相互作用($F=1.282$, $p=0.296$)に有意差が認められなかった (Table 8).

3. 破壊靱性値

Fig.3 に粉液比を変化させた場合の高強度充填用ガラスアイオノマーセメントのセメント練和開始 24 時間後ならびに 4 週間後の破壊靱性値の結果を, Tables 9-11 に各セメントの 2 元配置分散分析の結果を示す.

1) セメント A

粉液比($F=1.561$, $p=0.230$), 経過時間($F=4.084$, $p=0.055$)ならびに粉液比と経過時間の相互作用($F=0.740$, $p=0.488$)に有意差が認められなかった (Table 9).

2) セメント B

粉液比($F=15.897$, $p<0.001$)では有意差が認められたが, 経過時間($F=0.157$, $p=0.695$)ならびに粉液比と経過時間の相互作用($F=0.801$, $p=0.460$)に有意差が認められなかった (Table 10).

24 時間および 4 週間後では, 20%増は 20%減よりも有意に大きな値を示した($p<0.05$).

3) セメント C

粉液比($F=9.411$, $p=0.001$)では有意差が認められたが, 経過時間($F=0.814$, $p=0.376$)ならびに粉液比と経過時間の相互作用($F=2.065$, $p=0.149$)に有意差が認められなかった (Table 11).

4 週間後では, 20%増は 20%減よりも有意に大きな値を示した($p<0.05$).

4. 走査電子顕微鏡観察

Figs.4-6 に破壊靱性値測定後の各粉液比で作製したセメント A, B ならびに C の破断面の走査電子顕微鏡観察像を示す.

1) セメント A (Fig.4)

低倍率 (300 倍) での観察では, 破断面に顕著な凹凸が少なく脆性的な破壊面を示していた. 高倍率 (1000 倍) の観察では, マトリックス中に未反応の粉末粒子が散在している様相が観察された. しかしながら, 粉液比の違いによるセメント硬化体の構造の明らかな変化は認められなかった.

2) セメント B (Fig.5)

セメント B に関しては, セメント A と同様に粉液比の違いによるセメント硬化体の構造の明らかな変化は認められなかった.

3) セメント C (Fig.6)

セメント C に関しては, セメント A, B と同様に粉液比の違いによるセメント硬化体の構造の明らかな変化は認められなかった.

考 察

1. 実験方法および条件について

ガラスアイオノマーセメントに関して、機械的強さ²⁰⁻³²⁾、歯質や金属に対する接着性^{46,47)}ならびに歯髄為害性¹⁾に関する研究は数多く行われている。とくに、機械的強さに関しては、一般に圧縮強さ²¹⁻²⁷⁾、間接引張強さ³⁰⁾、曲げ強さ^{20,28,29)}、せん断強さ^{30,31)}に行われている。咀嚼時に歯質や修復材料内に発生する力の大部分は圧縮応力であるため歯科で使用する修復材料の圧縮強さを把握することは重要である。歯科用セメントにおいても、過去の研究報告²¹⁻²⁹⁾で圧縮強さの評価が多く行われている。圧縮強さの測定時には試験体に圧縮応力だけでなく、引張応力ならびにせん断応力が加わると報告されている⁵⁵⁾。そのため、外部からの力に対する抵抗性を総合的に評価するという観点から圧縮強さの測定は大変有意義であると考えられる。

ガラスアイオノマーセメントの練和物の硬化体はその組成より脆性材料様の特性を示す⁵⁶⁾といわれている。脆性材料の物性評価の1つとして機械的性質の中で曲げ強さがあげられる。曲げ強さは3点曲げあるいは4点曲げの試験方法で測定され、脆性材料の機械的強さの評価に適するといわれている⁵⁷⁾。曲げ強さ測定時の試験体に試験体上部に圧縮応力が、試験体下部には引張応力が加わる。試験体下部で発生した亀裂が試験体内部を進展し最終的には試験体が破断することになる。歯科用セメントの場合、硬化体はセメント粉末の未反応粒子がコアとなり、反応生成物がマトリックスを形成している。前述の亀裂は進展速度が遅い場合にはコアを避けるようにマトリックス内を進展していくことになる。ここで、歯科用セメントの機械的強さは、セメント硬化体中のマトリックスの強さ、コアの強さ、コアとマトリックスの結合強さに影響を受けることが知られている⁵⁸⁾。従って、歯科用セメントにおける曲げ強さの測定はマトリックスの強さに依存することが予想され、マトリックスの強さを知るうえで曲げ強さの測定は重要と考えられる。

本研究ではガラスアイオノマーセメントは脆性材料様の性質を示すことから破壊靱性値の測定を行った。破壊靱性値は脆性破壊に対する抵抗の目安となる性質と定義されており⁵⁹⁾、セラミックなどの脆性材料において機械的強さの評価の1つとして使用される。材料

の破壊はその応力の負荷する方向によって分類されている⁶⁰⁾。例えば、3次元的な材料試験片に任意形状の亀裂が存在し、さらに任意方向に応力が負荷されている場合について、相対する一対の亀裂面の変位様式は3つの成分に分けられる。この亀裂の変位様式はそれぞれモードⅠ（開口型）、モードⅡ（面内せん断型）およびモードⅢ（面外せん断型）とよばれる。これらは破壊力学の概念ではいずれも本質的に同じで、亀裂の進展過程のごく初期段階では亀裂は幾何学的な制御がなければ、モードⅠ荷重の方向に進展する⁶⁰⁾。従って、グラスアイオノマーセメント硬化体の機械的性質の評価方法の1つとして破壊靱性値をモードⅠで測定することは有意義であると考えられる。以上の理由により、今回のグラスアイオノマーセメントの機械的性質の評価方法として圧縮強さ、曲げ強さならびに破壊靱性値の測定を行った。

今回使用した高強度充填用グラスアイオノマーセメントはARTテクニックでの使用を前提にした高粉液比タイプのセメントである。近年、高粉液比タイプのグラスアイオノマーセメントはカプセル型を採用するケースが多い。カプセル型は手練和によって生じるセメント練和物内の不均一性を改善すると同時に操作性の向上を図るために開発されたものである。しかしながら、ARTテクニックでは電源を得ることができないため機械練和を行うことはできない。今回はARTテクニックへの応用を前提とし、市販の手練和型のセメントの中から高粉液比型（高強度充填用）である3種を選択することにした。ARTテクニックでは高速切削器具が使用できないため、充填後にハンドインスツルメントでの形態修正が欠かせない。この一連の操作をセメント硬化前に行うためにはセメントに十分な操作時間が望まれる。セメントの粉液比が大きい場合、合着用のグラスアイオノマーセメントの硬化時間が短くなることが報告されており⁴⁴⁾、高粉液比タイプのセメントではより硬化時間が短くなる傾向があり、操作性の低下が懸念されている。前述のようにARTテクニックで使用するセメントの操作性はその処置歯の治療予後を左右する非常に重要な要因と考えられる。このようなセメント材料では十分な操作時間を有し、初期硬化時の感水の影響を受けにくく硬化がシャープであり、また口腔内環境での耐久性を得るために機械的強さを維持できることが望まれる。

セメントの粉液比に関しては、本研究ではメーカー指定の標準粉液比を中心に、標準

粉液比の液量に対して粉末を20%増加・減少させた計3種類の粉液比を用いた。セメントの粉液比を変化させて機械的強さ、接着強さに及ぼす影響を報告した研究は数多くみられる^{29-32,43-47)}。これらの研究ではセメントの粉液比を大きくした場合、セメント硬化体の機械的強さは大きくなる傾向を示し、接着強さに関してもセメントの粉液比の増加によりセメントの接着強さは大きくなると報告されている。セメント粉末と練和液の採取方法はメーカー指定の粉液比が定められているものの採取する人によりバラツキがありその範囲はおおよそ±20%程度⁴⁸⁾と報告されている。つまり、術者が標準粉液比で粉末と液を採取したつもりであったとしても実際には採取法によりセメント粉液比が20%増減していることが考えられる。また、セメント硬化体中のコア、マトリックスの構成比率は粉液比の増減により変化すると報告されている³¹⁾。従って、今回の高強度充填型セメントにおいては、臨床的に練和が可能である粉液比の上限、なおかつセメントの操作性を損なわない範囲での粉液比（標準粉液比の液量に対して粉末を20%増減）を設定し、セメントの機械的性質に及ぼす影響を検討することは臨床での使用を考慮するにあたり重要とあると考えられた。

2. セメントの粉液比が機械的性質に及ぼす影響について

ガラスアイオノマーセメント硬化体は未溶解のアルミノケイ酸ガラスがコアとなり、ポリカルボン酸塩およびケイ酸ゲルがマトリックスを構成していると考えられている⁶¹⁾。セメントの機械的強さは前述のようにセメント硬化体中のマトリックスの強さ、コア（未反応セメント粒子）の強さ、コアとマトリックスの結合強さに影響を受け、コアの強さはマトリックスの強さより大きいといわれている³²⁾。山崎ら³¹⁾はセメント硬化体中のマトリックス量の推定をセメント硬化体の組成像の画像処理による未反応粉末粒子とマトリックスの面積の相対比より行っている。その結果、低粉液比（20%減）ではマトリックス量が標準、高粉液比（20%増）と比較して有意に大きい値を示している。また、セメント硬化体中のマトリックス量はせん断強さに影響を与えると報告している。この結果より今回設定した粉液比の条件（20%減、標準、20%増）で作製したセメント硬化体中のマトリックス量はそれぞれ55%、65%、75%程度と考えられる。

本研究では、圧縮強さではセメントAならびにCは24時間後、4週間後で粉液比の変化

による影響は認められなかった。一方、曲げ強さではセメントAならびにBでは24時間後
で20%減と20%増の間で粉液比の影響が認められた。また、破壊靱性値に関しては、セ
メントBでは24時間後で20%減と20%増の間で影響が認められたが、セメントAならびに
Cでは24時間後で粉液比の影響が認められなかった。このことから、セメント製品、試験
方法、保管時間の変化により粉液比の影響は異なっていることが明らかとなった。前述
したように、試験体への応力分布は圧縮試験では圧縮応力に加え引張やせん断などの応
力が加わり、試験体に複雑な応力が分布する⁶²⁾。一方、曲げ試験では試験体上部に圧縮
応力、下部には引張応力が加わり比較的明確な応力分布が考えられる。また、破壊靱性
試験では初期の亀裂の進展方向に相当するモード I を測定することが重要⁶⁰⁾とされるた
め今回はモード I を採用している。そのため試験体には引張応力が加わり曲げ試験と同
様に比較的明確な応力分布が考えられる。今回の20%減の粉液比はセメント硬化体中の
マトリックス量が20%増の粉液比と比較して約20%程度の差があることになる。すで
述べてきたようにセメントの機械的強さはマトリックスの強さ、コアの強さとコアとマ
トリックスの結合強さに依存するため、このマトリックス量の差は強さの大小に関与す
ると考えられる。

圧縮強さは材料内に発生する引張応力とせん断応力が関与する試験法である⁵⁵⁾ことは
すでに述べた。円柱状試料への圧縮試験は上下面からの圧縮荷重に対し、圧縮面から試
料中心部にかけて45度にせん断応力が発生する。さらに圧縮面がまず破壊するのではな
く、円柱状試料は樽状に変形するため、圧縮面と垂直方向に引張応力が発生する。ここ
で、セメントの粉液比が大きくなるとセメント硬化体中のコア量は増加し、マトリッ
クス量は減少するため、セメント硬化体の圧縮強さは大きくなると考えられる。一方で、
粉液比が小さい場合ではマトリックス量の増加による延性材料様の性質の発現により引
張ならびにせん断応力に対する抵抗性が増すと考えられる。このように粉液比の変化に
よるコアとマトリックス量の変化と圧縮、引張ならびにせん断応力に対する抵抗性が複
雑に関与し、圧縮強さに関しては粉液比の変化による影響が少なかったと考えられる。

曲げ強さに関しては試験体下部で発生した亀裂がマトリックス内を進展し、最終的に
破壊に至る。従って、曲げ強さの大小はセメント硬化体中のマトリックスの強さが影響

すると考えられる。セメントの粉液比が小さい場合ではセメント硬化体中のマトリックス量が増加する。マトリックスはポリカルボン酸塩およびケイ酸ゲルから構成される⁶¹⁾ため、未反応粉末粒子であるコアと比較してその強さは小さいことが考えられる。従って、マトリックス量が多くなる20%減の粉液比では曲げ強さの低下が予想される。また、20%増ではマトリックス量が少なくなり曲げ強さが増加することに加え、亀裂がコアを避けるように進展するため、みかけの曲げ強さは大きくなると推測される。このように応力分布が比較的明確で亀裂の進展の抵抗源となりうるコア量が関与する曲げ強さでは粉液比の変化による影響を受けやすいと考えられた。

破壊靱性値に関して、モード I では試験体に加わる応力は引張応力のみとなり、NTP法での破断荷重はセメント硬化体中のマトリックスの強さ自体に依存する。ここで、セメントの粉液比が増加するとコアの量が増加し相対的に延性的性質を示すマトリックス量が減少するため破壊靱性値は低下する。一方で、粉液比が低下するとマトリックス量が増加し破壊靱性値は増加する。今回設定した粉液比の20%減は20%増と比較してコアよりも延性を示すマトリックス量が増加する(20%程度)ため、塑性変形が生じ亀裂の進展を遅延するよう働き、粉液比の変化による影響が破壊靱性値では少なく評価されたと考えられた。

ここで、Fig.4-6の各粉液比で作製したセメント A、B ならびに C の破壊靱性値測定後の破断面の走査電子顕微鏡観察よりセメント A および B の破断面はマトリックス中に未反応の粉末粒子が散在している像が観察され、セメント A のコアはセメント B のコアよりも角がなく、滑らかな形態であるように観察された。また、20%減のセメント A ならびに B の破断面では延性的破壊でみられるようなコアを避けるように破断が生じたように観察された。セメント B では20%減は20%増と比較して破断面に占めるセメント未反応粒子の割合が少ないように観察された。セメント C (1000 倍) の破断面は他のセメントと同様にコアとマトリックスからなるものの、その観察像はセメント A ならびに B と異なっていた。すなわち、セメント粉末の未反応粒子(コア)が多く、コアの粒子径はセメント A ならびに B と比較して小さいように観察された。また、粉液比が高い場合で

は、本来マトリックス中に存在するコアが多くなるため走査電子顕微鏡ではコア中にお
ずかにマトリックスが存在しているように観察された。

3. セメント練和開始後からの経過時間が機械的性質に及ぼす影響について

ガラスアイオノマーセメントの練和開始からの各反応段階におけるセメント形成の化
学反応は、1. アルミノシリケートガラスの分解およびセメント形成金属イオン (Al^{3+} お
よび Ca^{2+}) の溶出、2. 金属イオンの液相への移動、3. 金属イオンによる高分子酸のゲル
化および凝結、4. 金属イオンと高分子酸鎖の結合の増大による凝結後の硬化反応、5.
さらなる緩徐な硬化と進んでいく。この反応は反応開始24時間後においてもゆっくり進
み、数か月経過してもセメントの硬さおよび強度は増す⁶¹⁾。本実験結果では圧縮強さな
らびに曲げ強さではセメントの保管時間が長くなるに伴い大きくなる結果が得られた。
これは、セメントの初期硬化後も硬化反応が継続し、セメントの機械的強さが増加した
と考えられた。

ガラスアイオノマーセメントは脆性材料様の性質を示すためレジンセメントと比較し
て小さい破壊靱性値を示す⁶³⁾。ここで、試料保管期間が長くなるとすでに述べたように
硬化反応の進行に伴いマトリックスの脆性的性質が強くなる。ガラス成分であるコアと
の粒子分散型複合材料であることを加味するとセメント硬化体は更に脆性材料的な構造
を示し破壊靱性値が低下することが予想される。しかしながら、本実験結果では各セメ
ントとも保管時間は破壊靱性値に影響を与えにくかった。これは保管期間が長くなると
ポリカルボン酸塩およびケイ酸ゲルからなるマトリックス⁶¹⁾ 部分の吸水が考えられる。
本来であれば保管時間の延長に伴うマトリックスの強さの向上による脆性的性質の増強
が考えられるが、マトリックスの吸水により脆性的性質が緩和されたため破壊靱性値の
低下が予想されるほど生じなかったと考えられた。

また、今回はセメント練和時の粉液比とセメント練和開始後の経過時間に主眼を置い
たためにセメント間の比較を行わなかった。しかしながら、セメント間で各測定値に異
なった結果が得られた。これは、各セメントの粉末に用いられているガラスの種類、液
成分のポリアクリル酸の分子量ならびに含有量、練和時の粉末と液のなじみ等々が複雑
に関与して差が生じたのではないかと推察された。

以上のことより、高強度充填型ガラスイオノマーセメントの練和時の粉液比の変化は曲げ強さに影響を与える結果を示したものの、圧縮強さならびに破壊靱性値に対する影響は曲げ強さと比較して少なかった。しかしながら、従来の充填用と比較して高粉液比を採用する高強度充填型ガラスイオノマーセメントでは練和時の粉液比を正確に遵守することにより安定した信頼できる機械的強さが得られることが示唆された。

結 論

高強度充填用グラスアイオノマーセメントの練和時の粉液比が機械的性質に及ぼす影響について3種の粉液比で試料を作製し、比較検討を行ったところ以下の結論が得られた。

1. 粉液比の影響は圧縮強さならびに破壊靱性値では少なかった。
2. セメントの曲げ強さは粉液比の影響を受けやすい。
3. 圧縮強さ、曲げ強さは破壊靱性値と比較してセメント練和後の経過時間の影響を受けやすかった。

以上のことより、高強度充填型グラスアイオノマーセメントの粉液比を変化させた場合、セメント硬化体の曲げ強さは粉液比の影響を受けやすく、圧縮強さは粉液比の影響を受けにくかった。

謝 辞

稿を終えるにあたり，御懇切なる御指導と後校閲を賜りました中畠 裕教授に深甚なる感謝の意を表します。また，種々の御教示と御校閲を賜りました本学病態診断治療学講座総合臨床歯科学分野 片山 直教授，形態機能成育学講座口腔小児科学分野 渡部 茂教授ならびに機能保存回復学講座保存治療学分野 横瀬敏志教授に厚く御礼申し上げます。

また，直接御教示と御助言を頂きました機能保存回復学講座歯科生体材料学分野 日比野 靖准教授ならびに長沢悠子講師に感謝の意を表します。さらに機能保存回復学講座歯科生体材料学分野の諸先生方にも心より御礼申し上げます。

引用文献

- 1) McLean JW and Wilson AD: Fissure sealing and filling with an adhesive glass-ionomer cement. *Br Dent J* **136**, 269-276, 1974
- 2) Thornton JB, Retief DH and Bradley EL: Fluoride release from and tensile bond strength of Ketac-Fil and Ketac-Silver to enamel and dentin. *Dent Mater* **2**, 241-245, 1986
- 3) Brooks ES, Miller BH, Nakajima H and Guo I: Manipulation effect on fluoride release from chemically-cured and resin-modified glass ionomer. *Am J Dent* **10**, 120-122, 1997
- 4) Shaw AJ, Carrick T and McCabe JF: Fluoride release from glass-ionomer and compomer restorative materials: 6-month data. *J Dent* **26**, 355-359, 1998
- 5) Gao W, Smales RJ and Gale MS: Fluoride release/uptake from newer glass-ionomer cements used with the ART approach. *Am J Dent* **13**, 201-204, 2000
- 6) 倉持健一：フッ素によるリチャージング後のフッ素徐放性修復材料の特性. *歯科材料・器械* **22**, 485-495, 2003
- 7) 宮崎 隆, 藤島昭宏：成形修復材料. In：スタンダード歯科理工学－生体材料と歯科材料－. 榎本貢三, 中畠 裕, 西山典宏, 宮崎 隆, 米山隆之編, 第5版, 学建書院, 東京, pp79-84, 2013
- 8) McKinney JE, Antonucci JM and Rupp NW: Wear and microhardness of a silver-sintered glass-ionomer cement. *J Dent Res* **67**, 831-835, 1988
- 9) Tjan AHL and Morgan DL: Metal-reinforced glass ionomers: Their flexural and bond strengths to tooth substrates. *J Prosthet Dent* **59**, 137-141, 1988
- 10) Sarkar NK, El-Mallakh B and Graves R: Silver release from metal-reinforced glass ionomers. *Dent Mater* **4**, 103-104, 1988
- 11) Arcoria CJ, DeWald JP, Moody CR and Ferracane JL: Effects of thermocycling on amalgam and alloy-glass ionomer cores luted to cast gold crowns. *Dent Mater* **4**, 155-157, 1988
- 12) Croll TP: Glass ionomer-silver cermet class II tunnel-restorations for primary molars. *J Dent Child* **55**, 177-182, 1988

- 13) Robbins JW and Cooley RL: Microleakage of Ketac-Silver in the tunnel preparation. *Oper Dent* **13**, 8-11, 1988
- 14) Croll TP: Glass ionomer-silver cermet bonded composite resin class II tunnel restorations. *Quintessence Int* **19**, 533-539, 1988
- 15) Irie M and Nakai H: Mechanical properties of silver-added glass ionomers and their bond strength to human tooth. *Dent Mater J* **7**, 87-93, 1988
- 16) 入江正郎 : 銀配合グラスアイオノマー—その特徴—. *接着歯学* **7**, 275-278, 1989
- 17) Swift Jr EJ: In vitro caries-inhibitory properties of a silver cermet. *J Dent Res* **68**, 1088-1093, 1989
- 18) Nakajima H, Watkins JH, Arita K, Hanaoka K and Okabe T: Mechanical properties of glass ionomers under static and dynamic loading. *Dent Mater* **12**, 30-37, 1996
- 19) Sarkar NK: Metal-matrix interface glass ionomers. *Dent Mater* **15**, 421-425, 1999
- 20) Prosser HJ, Powis DR and Wilson AD: Glass-ionomer cements of improved flexural strength. *J Dent Res* **65**, 146-148, 1986
- 21) Lorente MAC, Godin C and Meyer JM: Early strength of glass ionomer cements. *Dent Mater* **9**, 57-65, 1993
- 22) White SN and Yu Z: Compressive and diametral tensile strengths of current adhesive luting agents. *J Prosthet Dent* **69**, 568-572, 1993
- 23) Lorente MAC, Godin C and Meyer JM: Mechanical behavior of glass ionomer cements affected by long-term storage in water. *Dent Mater* **10**, 37-44, 1994
- 24) 日比野 靖, 橋本弘一 :新しい合着用グラスアイオノマーセメントの諸性質. *歯科材料・器械* **14**, 554-559, 1995
- 25) 星野高之, 倉持健一, 日比野 靖, 中畠 裕 : 合着用グラスアイオノマーセメントの硬化開始後の機械的性質の変化. *歯科材料・器械* **18**, 225-232, 1999
- 26) Piwowarczyk A and Lauer HC: Mechanical properties of luting cements after water storage. *Oper Dent* **28**, 535-542, 2003
- 27) Xu X and Burgess JO: Compressive strength, fluoride release and recharge of

- fluoride-releasing materials. *Biomaterials* **24**, 2451-2461, 2003
- 28) 園田 潔：合着用ガラスアイオノマーレジンセメントに関する研究－とくに粉液比が練和物および硬化物の物性におよぼす影響について－. *日歯保存誌* **39**, 840-846, 1996
- 29) 藤島昭宏, 青山真理子, 宮崎 隆, 池田訓子, 佐々竜二, 鈴木正子：レジン添加型ガラスアイオノマーセメントの機械的性質. *歯科材料・器械* **16**, 359-367, 1997
- 30) Leirskar J, Nordbø H, Mount GJ and Ngo H: The influence of resin coating on the shear punch strength of a high strength auto-cure glass ionomer. *Dent Mater* **19**, 87-91, 2003
- 31) 山崎淳史, 日比野 靖, 本多宗暁, 長沢悠子, 尾松 純, 長谷川義朗, 原島 厚, 中畠 裕：合着用ガラスアイオノマーセメントの粉液比がせん断強さに及ぼす影響. *歯科材料・器械* **26**, 40-49, 2007
- 32) 尾松 純, 長沢悠子, 日比野 靖：合着用ガラスアイオノマーセメントの機械的性質に及ぼす要因－粉液比が圧縮強さと破壊靱性値に及ぼす影響－. *日歯理工会誌* **29**, 50-60, 2010
- 33) Shen C: Dental cements. In: Phillips' Science of dental materials, Anusavice KJ. 11th ed., Saunders, St. Louis, pp481-482, 2003
- 34) Vieira AL, Zanella NL, Bresciani E, Barata T de JE, da Silva SMB, Machado MA de AM and Navarro MF de L: Evaluation of glass ionomer sealants placed according to the ART approach in a community with high caries experience: 1-year follow-up. *J Appl Oral Sci* **14**, 270-275, 2006
- 35) Czarnecka B, Limanowska Shaw H and Nicholson JW: Microscopic evaluation of the interface between glass-ionomer cements and tooth structures prepared using conventional instruments and the atraumatic restorative treatment (ART) technique. *Quintessence Int* **37**, 557-564, 2006
- 36) Koenraads H, Kroon G Van der and Frencken JE: Compressive strength of two newly developed glass-ionomer materials for use with the atraumatic restorative treatment (ART) approach in class II cavities. *Dent Mater* **25**, 551-556, 2009

- 37) Bonifácio CC, Kleverlaan CJ, Raggio DP, Werner A and de Carvalho RCR: Physical-mechanical properties of glass ionomer cements indicated for atraumatic restorative treatment. *Aust Dent J* **54**, 233-237, 2009
- 38) Frencken JE and Wolke J: Clinical and SEM assessment of ART high-viscosity glass-ionomer sealants after 8-13 years in 4 teeth. *J Dent* **38**, 59-64, 2010
- 39) Frencken JE, Leal SC and Navarro MF: Twenty-five-year atraumatic restorative treatment (ART) approach: a comprehensive overview. *Clin Oral Invest* **16**, 1337-1346, 2012
- 40) Leal SC, Bronkhorst EM, Fan M and Frencken JE: Effect of different protocols for treating cavities in primary molars on the quality of life of children in Brazil – 1 year follow up. *Int Dent J* **63**, 329-335, 2013
- 41) Zhang WW, Chen X, Fan MW, Mulder J, Huysmans M, CCDNJM and Frencken JE: Do light cured ART conventional high-viscosity glass-ionomer sealants perform better than resin-composite sealants: A 4year randomized clinical trial. *Dent Mater* **30** 487-492, 2014
- 42) Hilgert LA, de Amorim RG, Leal SC, Mulder J, Creugers NHJ and Frencken JE: Is high-viscosity glass-ionomer-cement a successor to amalgam for treating primary molars?. *Dent Mater* **30**, 1172-1178, 2014
- 43) 山崎恭敬, 野村健一郎, 西村光太郎, 前川彰男, 鈴木淳子, 青野忠之, 菊池 亮, 伊東 敦, 岩本次男: 各種合着用セメントの粉液採取法が物性におよぼす影響について. *神奈川歯学* **19**, 280-289, 1984
- 44) 日比野 靖, 富岡直哉, 黒沢茂務, 菅家 豪, 橋本弘一: 各種合着用セメントの物理的性質の再評価—とくに粉液比の影響について—. *歯科材料・器械* **7**, 720-728, 1988
- 45) 小峰 太, 當間和弘, 澁谷昌孝, 宮島和臣, 近藤一郎, 是永俊春, 五十嵐孝義, 齊藤仁弘, 西山 實: クラウンの保持力に関する研究 第8報 セメントの粉末粒度分布と粉液比の変化が合着用セメントの物性に及ぼす影響. *日大歯学* **68**, 648-658, 1994
- 46) Hibino Y, Kuramochi K, Hoshino T, Moriyama A, Watanabe Y and Nakajima H:

- Relationship between the strength of glass ionomers and their adhesive strength to metals.
Dent Mater **18**, 552-557, 2002
- 47) Hibino Y, Kuramochi K, Harashima A, Honda M, Yamazaki A, Nagasawa Y, Yamaga T and Nakajima H: Correlation between the strength of glass ionomer cements and their bond strength to bovine teeth. Dent Mater J **23**,656-660, 2004
- 48) 松尾治茂：ガラスアイオノマーセメントに関する研究－とくに粉末と液体の臨床的採取量とその物性におよぼす影響－. 日大歯学 **64**, 343-353, 1990
- 49) 入江正郎, ロサリナ・チャンドラウィナタ, 鈴木一臣：高粉液比型ガラスアイオノマーセメントの5級窩洞適合性と機械的強さ：硬化直後と24時間後の比較. 接着歯学 **20**, 158-164, 2002
- 50) Dentistry – Water based cements– Part 1:Powder/liquid acid-base cements, ISO/FDIS 9917-1, 2007
- 51) Dentistry – Water based cements– Part 2:Resin-modified cements, ISO9917-2, 2010
- 52) Ruse ND, Troczynski T, MacEntee MI and Feduik D: Novel fracture toughness test using a notchless triangular prism (NTP) specimen. J Biomed Mater Res **31**, 457-463, 1996
- 53) 与那覇朝路, 小松繁樹, 畑 好昭：破壊靱性試験NTP法における測定用金型および実験条件の評価. 歯科材料・器械 **20**, 270-277, 2001
- 54) Bubsey RT, Munz D, Pierce WS and Shannon JL Jr: Compliance calibration of the short rod chevron-notch specimen for fracture toughness testing of brittle materials. Int J Fracture **18**,125-133,1982
- 55) Kohn DH: Mechanical properties. In: Restorative dental materials. Craig RG and Powers JM, eds, 11th ed, Mosby, St.Louis, pp84-85, 2002
- 56) Wilson AD: Resin-modified glass-ionomer cements. Int J Prosthodont **3**, 425-429,1990
- 57) 足立正徳, 若狭宣一, 亀水秀男, 土井 豊, 宮坂 平：材料の性質. In：スタンダード歯科理工学－生体材料と歯科材料－. 榎本貢三, 中畠 裕, 西山典宏, 宮崎 隆, 米山隆之編, 第5版, 学建書院, 東京, pp27-29, 2013
- 58) 松本卓也, 吉田靖弘, 入江正郎：合着・接着用材料. In：スタンダード歯科理工学

- －生体材料と歯科材料－. 榎本貢三, 中畠 裕, 西山典宏, 宮崎 隆, 米山隆之編,
第5版, 学建書院, 東京, pp244-249, 2013
- 59) 小川恒一: 強度と破壊. In: 材料工学の基礎. 大西忠一, 小川恒一, 津田 滉, 安丸尚樹 著, 朝倉書店, 東京, pp108-114, 1995
- 60) Liaw PK: Fracture toughness and fracture mechanics. In: ASM Handbook Volume 8 Mechanical testing and evaluation. Kuhn H and Medlin D edit, ASM International, Materials Park, Ohio, pp563-575, 2000
- 61) Wilson AD and McLean JW: The setting reaction and its clinical consequences. In: Glass-Ionomer Cement, Quintessence, Chicago, pp43-56, 1988
- 62) Nagasawa Y, Hibino Y and Nakajima H: Retention of crowns cemented on implant abutments with temporary cements. Dent Mater J **33**, 835-844, 2014
- 63) Mitchell CA, Douglas WH and Cheng YS: Fracture toughness of conventional, resin-modified glass-ionomer and composite luting cements. Dent Mater **15**, 7-13, 1999

表・図

Table 1 Highly viscous conventional glass ionomers for restorative filling used

Products	Manufacturer	Lot No.	P/L ratio*	Code
Fuji IX GP	GC	Powder:0409201 Liquid:0409171	3.6g/1.0g	A
Glaslonomer FX-II	Shofu	Powder:080407 Liquid:090405	2.6g/1.0g	B
Ketac-Molar Aplicap	3M ESPE	Powder:179954 Liquid:184288	3.0g/1.0g	C

*:Manufacturer's recommended ratio

Table 2 Compositions of highly viscous conventional glass ionomers for restorative filling used in this study

Products	Compositions
Fuji IX GP	Powder : Fluoro Aluminosilicate glass (amorphus) 90-100%
	Polyacrylic acid 5-10%
	Liquid : Polyacrylic acid 30-40%
	Proprietary Ingredient 5-15%
Glaslonomer FX-II	Powder : Alumino fluoro silicate glass >90%
	Others
	Liquid : Polyacrylic acid <50%
	Tartaric acid <5%
	Water >50%
Ketac-Molar Aplicap	Powder : Glass powder 93-98%
	Copolymer of acrylic acid – maleic acid 1-5%
	Dichlorodimethylsilane reaction product with silica 0-1%
	Liquid : Copolymer of acrylic acid – maleic acid 30-40%
	Tartaric acid 5-10%
	Water 60-65%

Table 3 Summary of analysis of variance for compressive strength of cement A

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	17914.857 ^a	5	3582.971	5.325	.002
Intercept	1753132.312	1	1753132.312	2605.628	.000
Time	11518.725	1	11518.725	17.120	.000
P/L	4729.540	2	2364.770	3.515	.046
Time × P/L	1666.592	2	833.296	1.239	.308
Error	16147.803	24	672.825		
Total	1787194.972	30			
Corrected Total	34062.660	29			

a R Squared = .526 (Adjusted R Squared = .427)

Table 4 Summary of analysis of variance for compressive strength of cement B

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	25927.297 ^a	5	5185.459	6.407	.001
Intercept	1348411.611	1	1348411.611	1666.135	.000
Time	10722.348	1	10722.348	13.249	.001
P/L	11409.617	2	5704.809	7.049	.004
Time × P/L	3795.332	2	1897.666	2.345	.117
Error	19423.321	24	809.305		
Total	1393762.229	30			
Corrected Total	45350.618	29			

a R Squared = .572 (Adjusted R Squared = .482)

Table 5 Summary of analysis of variance for compressive strength of cement C

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	16289.695 ^a	5	3257.939	1.344	.280
Intercept	1070730.155	1	1070730.155	441.836	.000
Time	11851.468	1	11851.468	4.891	.037
P/L	974.372	2	487.186	.201	.819
Time × P/L	3463.855	2	1731.928	.715	.499
Error	58160.711	24	2423.363		
Total	1145180.561	30			
Corrected Total	74450.406	29			

a R Squared = .219 (Adjusted R Squared = .056)

Table 6 Summary of analysis of variance for flexural strength of cement A

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	2340.907 ^a	5	468.181	21.831	.000
Intercept	15338.829	1	15338.829	715.236	.000
Time	997.239	1	997.239	46.500	.000
P/L	1236.021	2	618.011	28.817	.000
Time × P/L	107.646	2	53.823	2.510	.102
Error	514.700	24	21.446		
Total	18194.435	30			
Corrected Total	2855.607	29			

a R Squared = .820 (Adjusted R Squared = .782)

Table 7 Summary of analysis of variance for flexural strength of cement B

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	397.536 ^a	5	79.507	8.189	.000
Intercept	5545.601	1	5545.601	571.198	.000
Time	91.421	1	91.421	9.416	.005
P/L	133.757	2	66.879	6.888	.004
Time × P/L	172.358	2	86.179	8.876	.001
Error	233.009	24	9.709		
Total	6176.146	30			
Corrected Total	630.545	29			

a R Squared = .630 (Adjusted R Squared = .553)

Table 8 Summary of analysis of variance for flexural strength of cement C

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	431.891 ^a	5	86.378	1.610	.195
Intercept	17350.561	1	17350.561	323.461	.000
Time	16.286	1	16.286	.304	.587
P/L	278.121	2	139.060	2.592	.096
Time × P/L	137.485	2	68.742	1.282	.296
Error	1287.370	24	53.640		
Total	19069.822	30			
Corrected Total	1719.261	29			

a R Squared = .251 (Adjusted R Squared = .095)

Table 9 Summary of analysis of variance for fracture toughness values of cement A

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	.011 ^a	5	.002	1.737	.164
Intercept	1.916	1	1.916	1459.223	.000
Time	.005	1	.005	4.084	.055
P/L	.004	2	.002	1.561	.230
Time × P/L	.002	2	.001	.740	.488
Error	.032	24	.001		
Total	1.959	30			
Corrected Total	.043	29			

a R Squared = .266 (Adjusted R Squared = .113)

Table 10 Summary of analysis of variance for fracture toughness values of cement B

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	.037 ^a	5	.007	6.711	.000
Intercept	1.749	1	1.749	1599.895	.000
Time	.000	1	.000	.157	.695
P/L	.035	2	.017	15.897	.000
Time × P/L	.002	2	.001	.801	.460
Error	.026	24	.001		
Total	1.812	30			
Corrected Total	.063	29			

a R Squared = .583 (Adjusted R Squared = .496)

Table 11 Summary of analysis of variance for fracture toughness values of cement C

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	.018 ^a	5	.004	4.753	.004
Intercept	1.757	1	1.757	2283.005	.000
Time	.001	1	.001	.814	.376
P/L	.014	2	.007	9.411	.001
Time × P/L	.003	2	.002	2.065	.149
Error	.018	24	.001		
Total	1.794	30			
Corrected Total	.037	29			

a R Squared = .498 (Adjusted R Squared = .393)

図の説明

Figures

Fig.1 Effect of powder-liquid ratios on compressive strengths of highly viscous conventional glass ionomers for restorative filling

Same lower-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different powder/liquid ratios at each elapsed time.

Same upper-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different elapsed times at each powder/liquid ratio.

Fig.2 Effect of powder-liquid ratios on flexural strengths of highly viscous conventional glass ionomers for restorative filling

Same lower-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different powder/liquid ratios at each elapsed time.

Same upper-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different elapsed times at each powder/liquid ratio.

Fig.3 Effect of powder-liquid ratios on fracture toughness values of highly viscous conventional glass ionomers for restorative filling

Same lower-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different powder/liquid ratios at each elapsed time.

Same upper-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different elapsed times at each powder/liquid ratio.

Fig.4 Scanning electron microphotographs of fractured surfaces in fracture toughness test for cement A (24hours)

Fig.5 Scanning electron microphotographs of fractured surfaces in fracture toughness test for cement B (24hours)

Fig.6 Scanning electron microphotographs of fractured surfaces in fracture toughness test for cement C (24hours)

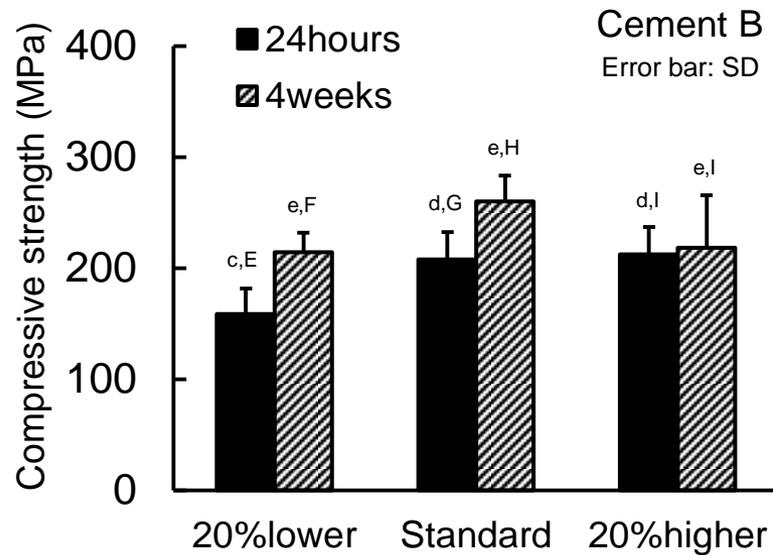
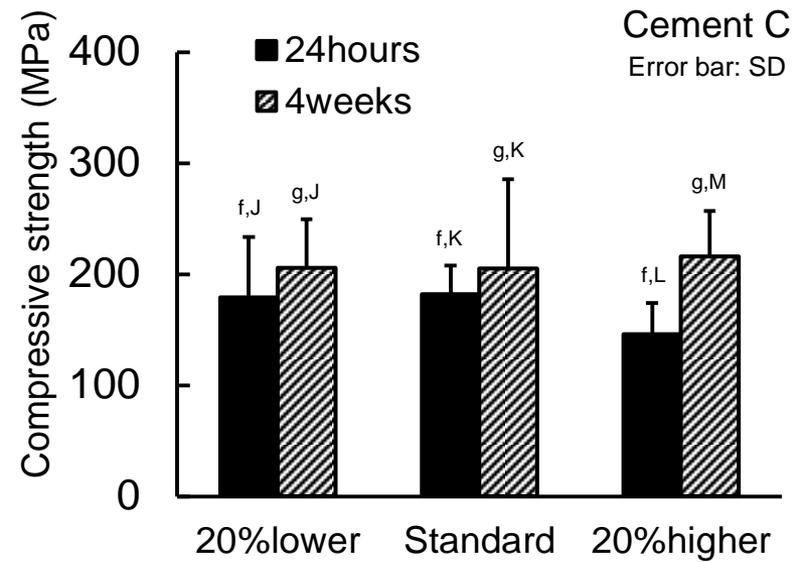
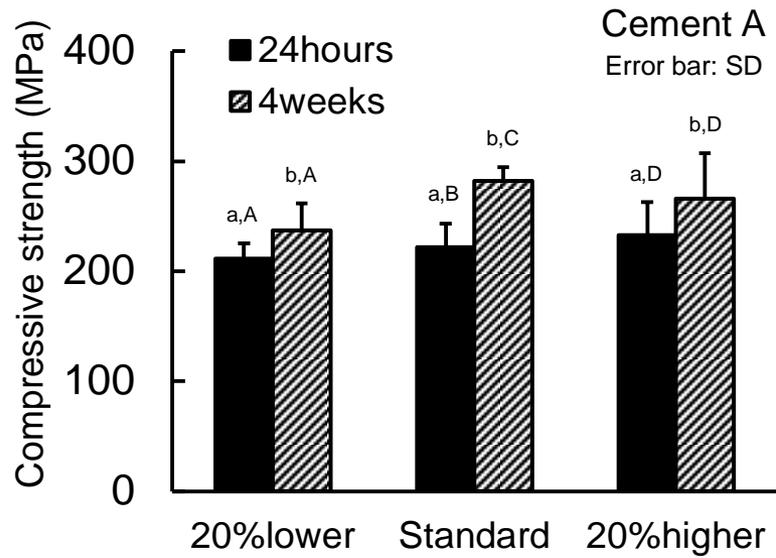


Fig.1 Effect of powder-liquid ratios on compressive strengths of highly viscous conventional glass ionomers for restorative filling. Same lower-case letters indicate no statistical differences ($p > 0.05$) among the different powder/liquid ratios at each elapsed time. Same upper-case letters indicate no statistical differences ($p > 0.05$) among the different elapsed times at each powder/liquid ratio.

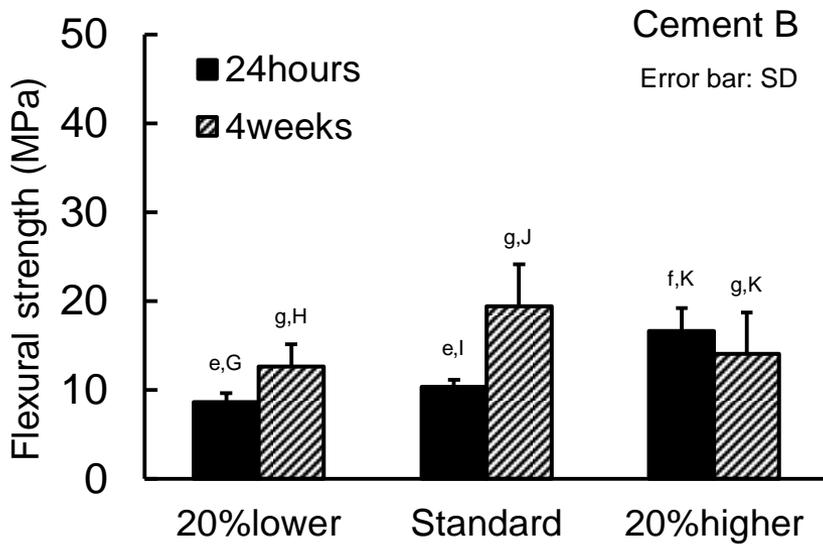
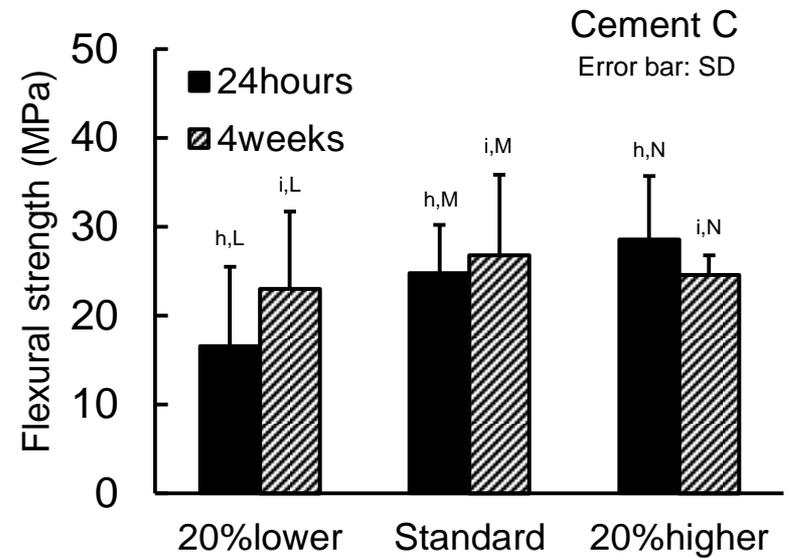
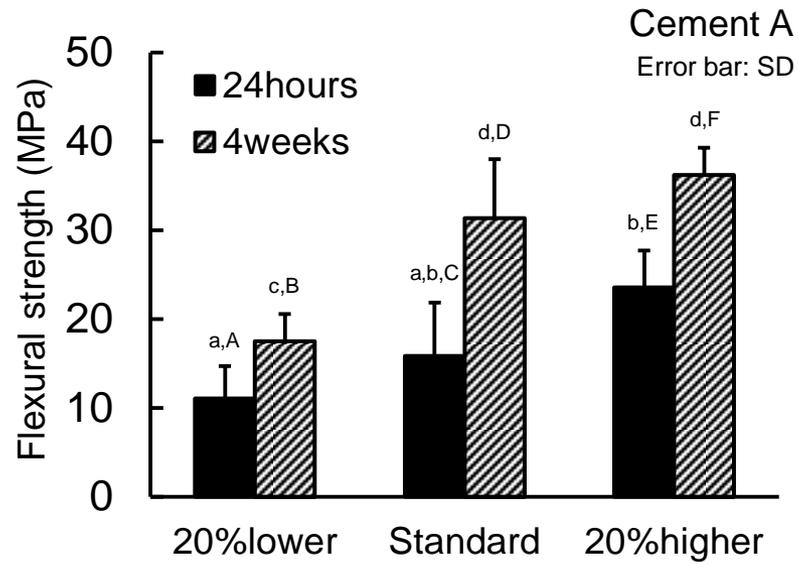


Fig.2 Effect of powder-liquid ratios on flexural strengths of highly viscous conventional glass ionomers for restorative filling. Same lower-case letters indicate no statistical differences ($p > 0.05$) among the different powder/liquid ratios at each elapsed time. Same upper-case letters indicate no statistical differences ($p > 0.05$) among the different elapsed times at each powder/liquid ratio.

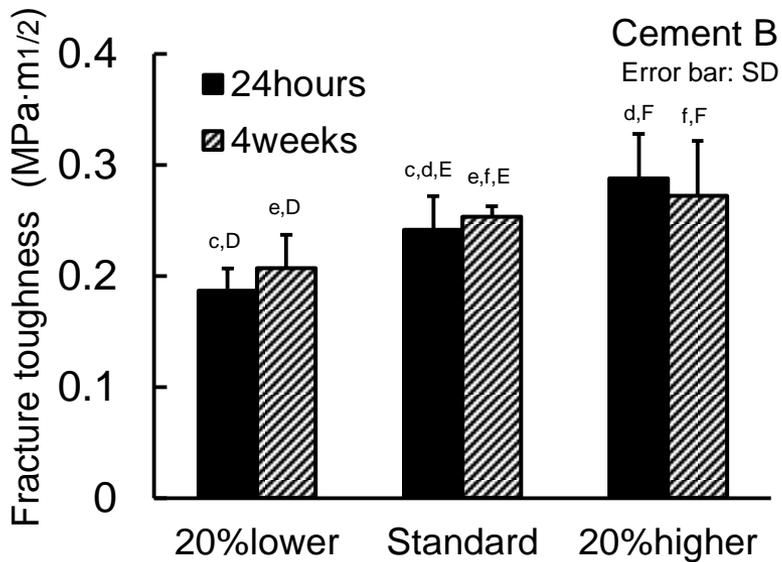
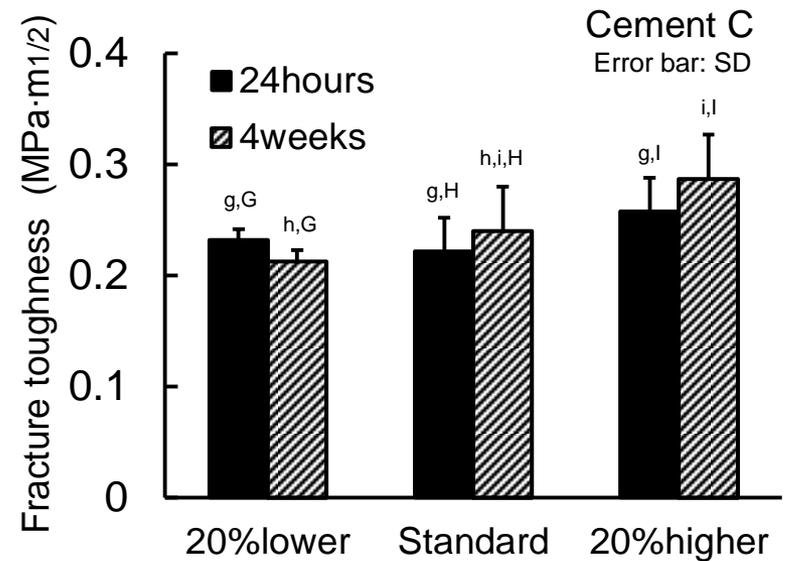
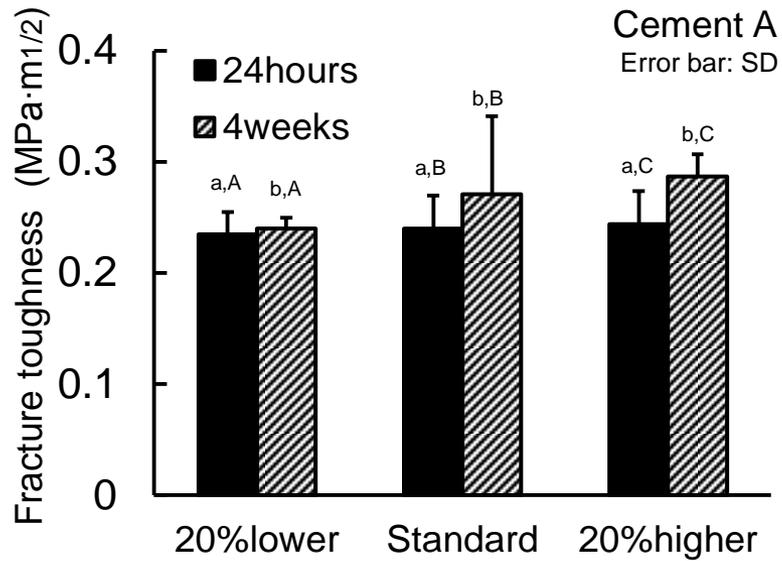
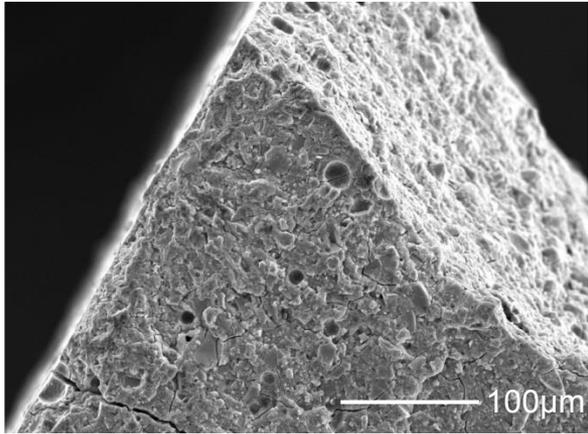
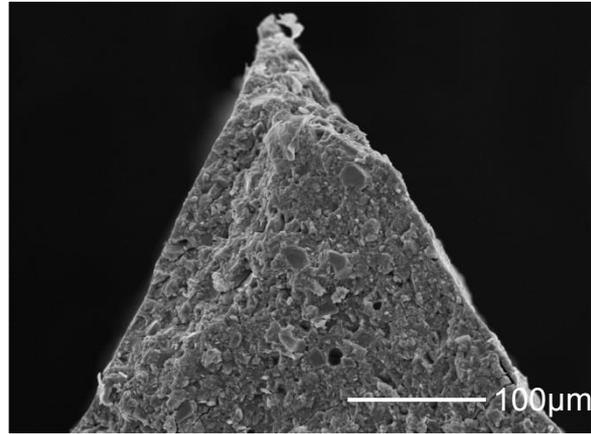


Fig.3 Effect of powder-liquid ratios on fracture toughness values of highly viscous conventional glass ionomers for restorative filling. Same lower-case letters indicate no statistical differences ($p > 0.05$) among the different powder/liquid ratios at each elapsed time. Same upper-case letters indicate no statistical differences ($p > 0.05$) among the different elapsed times at each powder/liquid ratio.

20%lower



Standard



20%higher

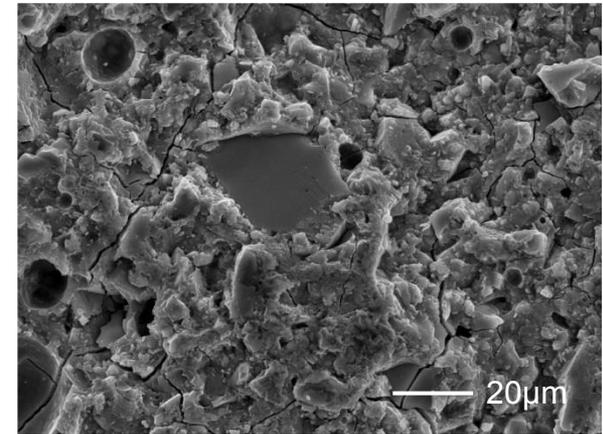
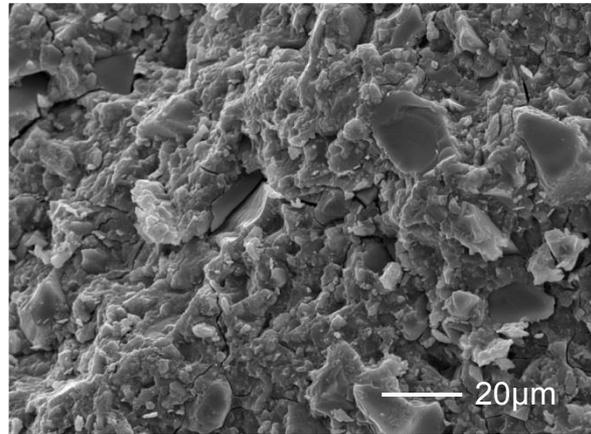
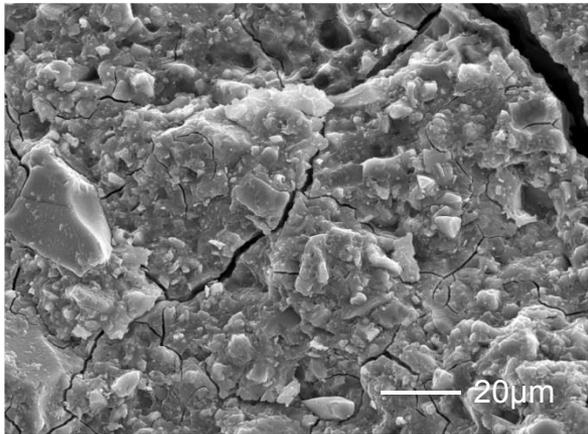
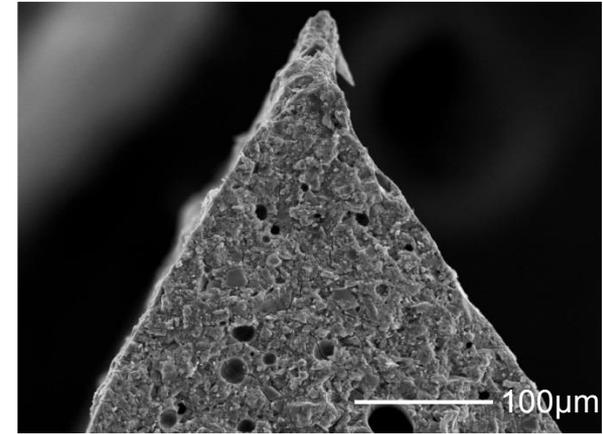
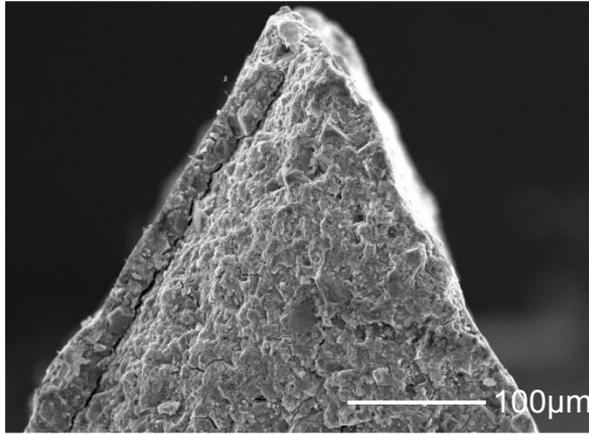
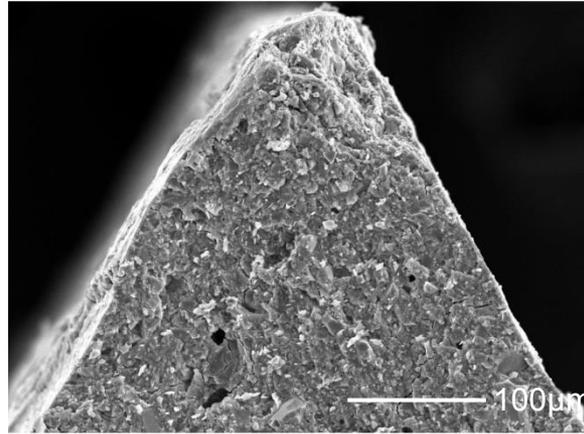


Fig.4 Scanning electron microphotographs of fractured surfaces in fracture toughness test for cement A (24 hours)

20%lower



Standard



20%higher

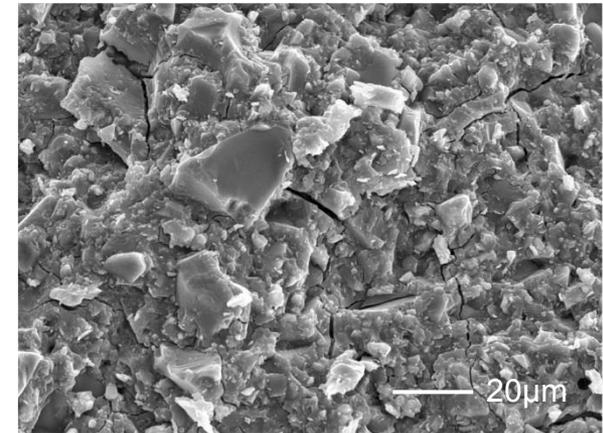
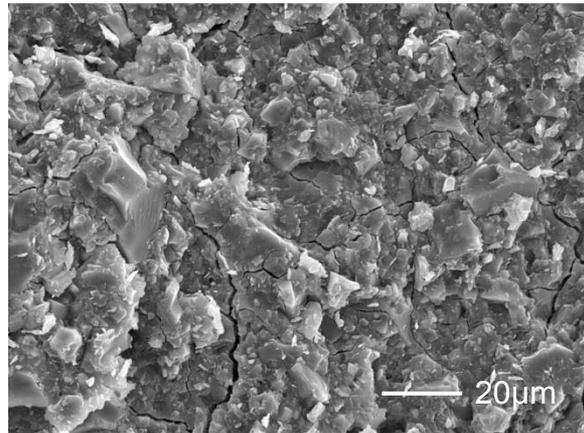
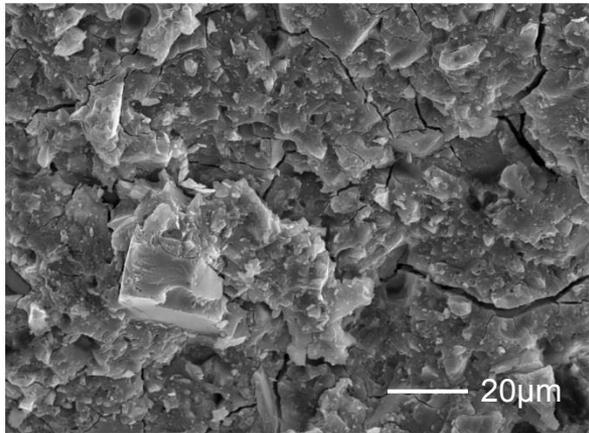
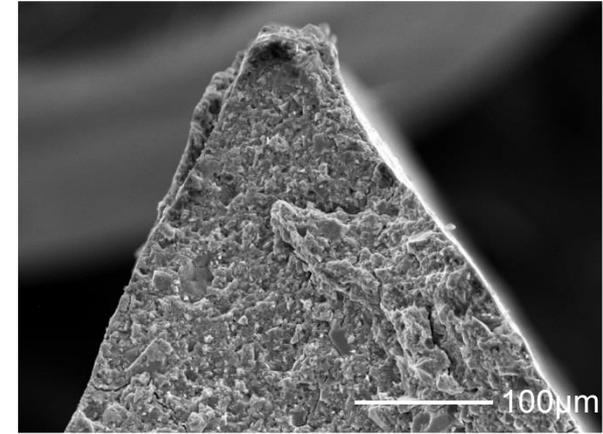
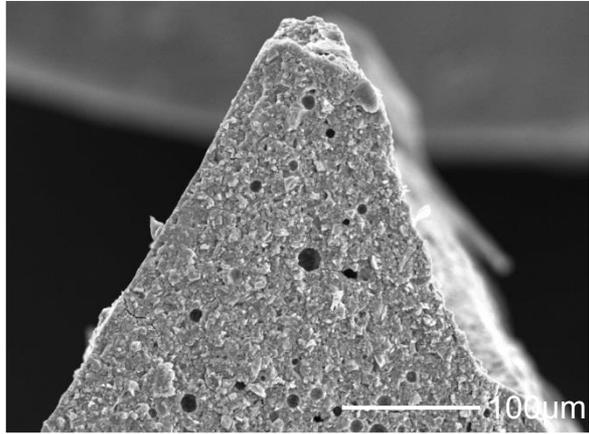
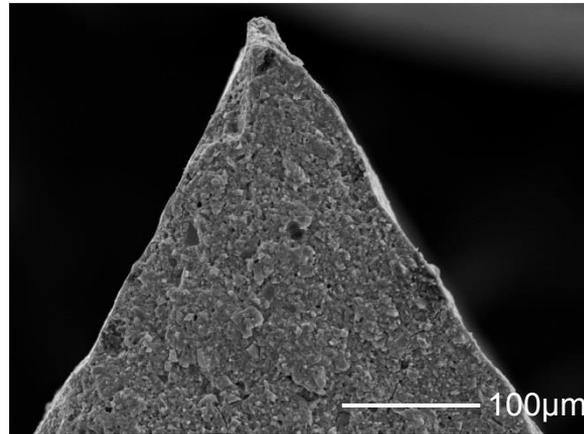


Fig.5 Scanning electron microphotographs of fractured surfaces in fracture toughness test for cement B(24 hours)

20%lower



Standard



20%higher

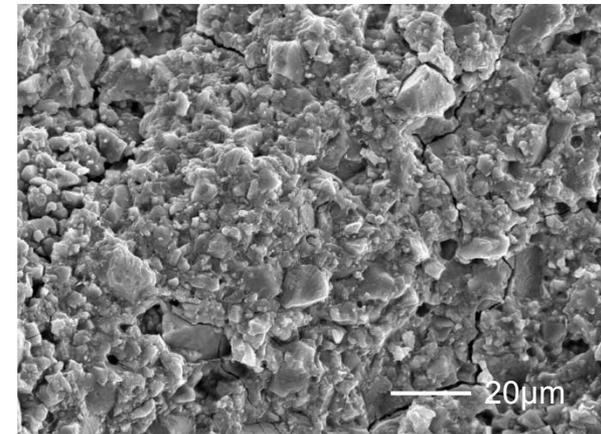
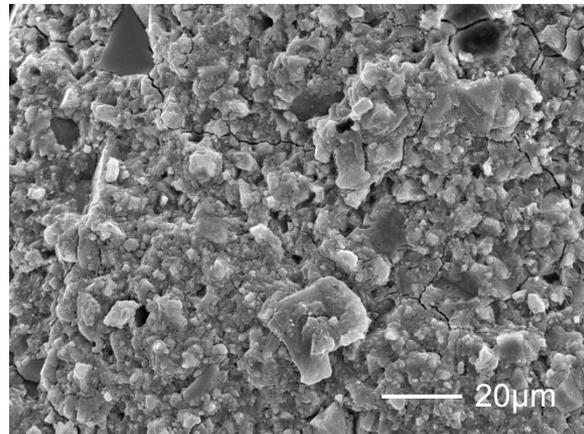
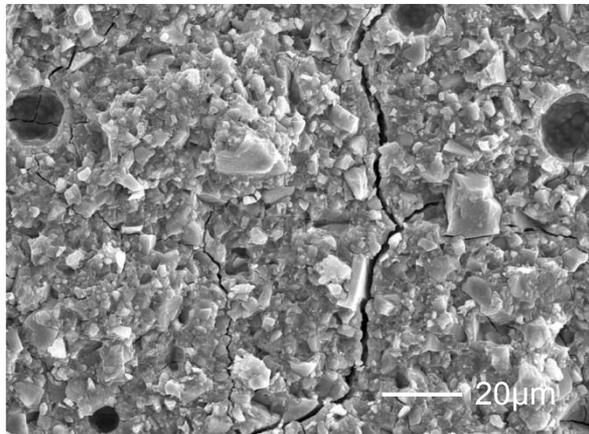
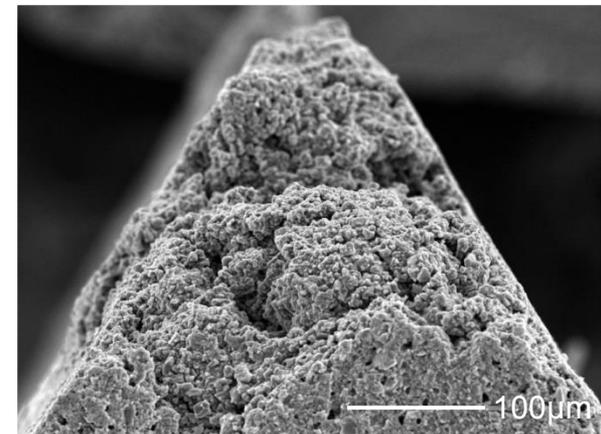


Fig.6 Scanning electron microphotographs of fractured surfaces in fracture toughness test for cement C (24 hours)