

レジン成分の違いが試作充填用レジン添加型ガラスイオノマーセメントの
強さと吸水率に及ぼす影響

松本 賢一

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：中畷 裕 教授)

Effect of Resin Components on Strength and Water Absorption of Experimental
Resin-modified Glass Ionomers for Restorative Filling

Ken-ichi MATSUMOTO

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

(Mentor: Prof. Hiroshi NAKAJIMA)

Abstract

The purpose of this study was to examine the effect of the resin components on the mechanical properties and water absorption of experimental resin-modified glass ionomers for restorative filling. The experimental resin-modified glass ionomers for restorative filling including multi-functional monomer or 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) in the cement liquid were examined. Each glass ionomer was mixed at three different ratios. The compressive strength and flexural strength of the cements were determined at 24 hours, 1 week or 4 weeks after the start of mixing. The water absorptions of the cements were measured up to 14 days after the start of mixing. The compressive and flexural strengths of the cement including multi-functional monomer in the cement liquid mixed at all powder-liquid ratios showed greater than those of the cement with HEMA in the cement liquid at 1 week and 4 weeks after the start of mixing. The cement with multi-functional monomer in the cement liquid revealed significantly lower water absorption compared to the cement with HEMA in the cement liquid at all time periods. The study suggested that the compressive strength, flexural strength and water absorption of the resin-modified glass ionomers for restorative filling was affected by the resin component in the cement.

Key word: resin-modified glass ionomer cement, multi-functional monomer, compressive strength, flexural strength, water absorption

和文抄録

レジジン成分の違いが試作充填用レジジン添加型ガラスアイオノマーセメントの機械的性質ならびに吸水率に及ぼす影響について検討を行った。液成分中に親水性の多官能性モノマーならびにHEMAを加えた試作のレジジン添加型ガラスアイオノマーセメントを用いた。セメントの粉液比は3種とした。セメント練和開始24時間、1週間および4週間後の圧縮強さ、曲げ強さの測定を行い、吸水率はセメント練和開始14日後まで測定した。その結果、練和開始1週間および4週間後では、すべての粉液比において多官能性モノマーを用いたセメントはHEMAを用いたセメントより有意に大きな圧縮強さおよび曲げ強さを示した。また、多官能性モノマーを用いたセメントはすべての測定時間においてHEMAを用いたセメントよりも有意に小さい吸水率を示した。本研究より充填用レジジン添加型ガラスアイオノマーセメントに添加されるレジジン成分は機械的強さならびに吸水率に影響を及ぼすことが明らかとなった。

キーワード： レジジン添加型ガラスアイオノマーセメント，多官能性モノマー，圧縮強さ，
曲げ強さ，吸水率

緒 言

レジン添加型ガラスアイオノマーセメントはガラスアイオノマーセメントの機械的強さならびに硬化初期の感水性の改善などを目的に開発された。このセメントはガラスアイオノマーセメントの液成分に2, 2-Bis[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy) phenyl] propane (Bis-GMA)・Triethylene glycol dimethacrylate (TEGDMA)などのレジンモノマーを添加した試作光重合型ガラスアイオノマーセメントの開発¹⁾などを経て、現在では、2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)のような親水性ビニルモノマーを添加した光重合型レジン添加型ガラスアイオノマーセメントが主流である。このセメントの硬化機構は従来型ガラスアイオノマーセメントにおける酸-塩基反応に加え、ビニル基の付加重合が起こり、HEMAが重合してポリHEMAとなりセメントマトリックスにポリマー構造を有したセメント硬化体となっている²⁾。

セメントに使用されるHEMAは水に可溶性の液体で官能基—疎水性基—親水性基が並んだ構造を有する生体適合性に優れた親水性の接着性モノマーである。疎水性基は修復材料あるいは接着材との接着性に、親水性基は歯質の親和性と反応性を向上させるとされている³⁾。医用材料としてコンタクトレンズに使用されており、歯科ではコンポジットレジン充填時の接着技法としてデンティンプライマー、ボンディング剤、セルフエッチングプライマーの成分などとして広く使用されている。また、レジン添加型ガラスアイオノマーセメントに添加され、成形修復用、合着用、支台築造用、裏層用あるいは小窩・裂溝填塞用など広範囲に使用されている³⁾。

その一方で、HEMAのアレルギー性や毒性に関する報告も認められる⁴⁾⁹⁾。これらの報告では、HEMAを含む水溶液は一時的な直接接触による刺激性は無視できるが、反復接触による感作成立後に引き起こされる重篤なアレルギー反応、すなわち遅延型アレルギーによる皮膚炎症反応を引き起こすといわれている⁴⁾⁷⁾。しかしながら、デンティンプライマーのみならず、デンティンボンディング材およびコンポジットレジンからHEMAのようなすべてのメタクリル酸誘導体を排除できる代用材料がないと報告されている⁹⁾。

これまでに、HEMAを含むデンティンプライマー、セルフエッチングプライマー、セ

セルフエッチングプライマーボンディング材（ワンステップボンディング材）に関連する研究報告は多い¹⁰⁻²⁵）。HEMAを含んだワンステップボンディング材の研究²⁶）では保管期間が長くなるとHEMAが加水分解してメタクリル酸とエチレングリコールが生成され、象牙質のコラーゲン線維のHEMAに対するプライミング効果が低下し、象牙質に対する接着強さも低下する。また、HEMAを含む重合体の吸水に関する研究では、HEMA単独重合体（PHEMA）は比較対照のMMA単独重合体（PMMA）やHEMA/MMA重合体と比較して、3か月の水中保管後に吸水量ならびに溶解量が大きな値を示し、圧縮強さはベースラインで約90MPaを示したのに対して水中保管1週間後では約1MPaと著しく低下したと報告されている²⁷）。このように、HEMAには一長一短があり、HEMAを含まないセルフエッチングプライマーに関する研究²⁸⁻³⁰）も行われつつある。

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に関して、藤島ら³¹）はレジン添加型ガラスアイオノマーセメントと従来型ガラスアイオノマーセメントの機械的性質を比較したところ、レジン添加型ガラスアイオノマーセメントの引張強さ、ダイアメタル強さ、曲げ強さならびに破壊靱性値は従来型ガラスアイオノマーセメントより大きな値を示し、強さの向上はレジン添加によるマトリックスゲルの強化、マトリックス・セメントガラス粉末界面における接着性の向上が関与していると報告している。一方で、レジン添加型ガラスアイオノマーセメントの吸水性と寸法変化に関する研究では、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、試料を水中保管した場合には吸水による重量変化率が大きく、寸法変化率（膨張率）が大きいと報告されている³²）。

高分子材料の構造的観点からコンポジットレジンのベースモノマーに用いられるような多官能性モノマーを使用すると重合後に架橋構造をとるため、MMAのような単官能性モノマーの重合体と比較して機械的強さにすぐれ、吸水に伴う寸法変化が少ないことが予想される。また、HEMAに加えて親水性の多官能性モノマーを用いることでプライマーボンディング材において機械的強さの向上のみならず歯質への浸透性の向上も考えられる。

そこで、本研究ではレジン成分にHEMAの代用材料として水溶性の多官能性モノマー

を用いた試作充填用レジンを添加型ガラスイオノマーセメントを用い、レジン成分の違いが充填用レジンを添加型ガラスイオノマーセメントの機械的強さならびに吸水率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

試作の充填用レジジン添加型ガラスアイオノマーセメントは(株)松風より提供された。粉末成分はアルミノシリケートガラスを主成分とし、液成分はポリアクリル酸水溶液に水溶性の多官能性モノマーならびに重合開始剤を含んでいる（以下、セメント A）。添加されているレジジン成分の影響を検討するために、セメント A の水溶性の多官能性モノマーのみを HEMA に置換したセメントを準備した（以下、セメント B）。なお、レジジン成分の添加量はセメント A, B で同量とした（10wt%）。また、コントロールとしてレジジン成分を添加しないセメントを用いた。試作セメントの成分を Table 1 に示す。

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、試料の作製はメーカー指定の粉液比を標準粉液比 [P/L=4.5(g/g), 標準] とし、さらに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 ($23\pm 2^{\circ}\text{C}$) の環境下で行った。

2. 実験方法

試作充填用レジジン添加型ガラスアイオノマーセメントの圧縮強さ、3 点曲げ強さならびに吸水率の測定を行った。

1) 圧縮強さの測定

圧縮強さの測定は ISO9917-1³³⁾に準じて行った。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、試料上下面より光照射器（ニューライト VL-II, ジーシー、東京）を用いて片面 20 秒の計 40 秒間光照射を行った。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、1 週間ならびに 4 週間後とした。測定は室温大気中で万能試験機（3366 型, Instron, Buckinghamshire, UK）を用い、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。

2) 曲げ強さの測定

3 点曲げ強さの測定は ISO9917-2³⁴⁾準じて行った。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、試料上下面より光照射器を用いて片面 20 秒の計 40 秒間光照射を行った。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、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 $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 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、1 週間ならびに 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 10 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) 吸水率の測定

内径 10mm, 厚さ 3mm の円板状テフロンモールド内に練和を行った各セメント泥を填入し、試料上下面より光照射器を用いて片面 20 秒の計 40 秒間光照射を行った。その後、試料を $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 相対湿度 $95 \pm 5\%$ の恒温恒湿槽に保管した。セメント練和開始 30 分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板状試料を取り出し、電子上皿天秤（AE-240, メトラー社, 秤量精度: 0.0001g）にて試料の重量を測定した(Baseline)。その後、試料を $37 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 蒸留水中に 2 週間浸漬した。

各試料の重量はセメント練和開始 1 時間から 6 時間後までは 30 分ごと、その後は 10 日目まで 24 時間ごと、さらに 2 週間後に測定を行った。吸水率は各測定時間の試料の

重量と Baseline との重量の差より算出した。得られた測定値は統計学的有意差の検定（Scheffé の多重比較，危険率 5%）を行い比較した。なお，試料数は各 5 個とした。

4) 走査電子顕微鏡観察

曲げ強さ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 時間後ならびに 4 週間後の標準の試料に関して走査電子顕微鏡観察を行った。曲げ強さ測定後，室温大気中に保管した試験片破断面を通法にて金コーティングを施し，走査電子顕微鏡（JSM-6360LV, 日本電子）によって，破断面の観察（倍率 500 倍）を行った。

実験結果

1. 圧縮強さ

Fig.1 に試作充填用レジジン添加型ガラスイオノマーセメントの練和開始 24 時間, 1 週間ならびに 4 週間後の圧縮強さの結果を示す. Table 2 に 3 元配置分散分析の結果を示す. セメントの種類 ($F=328.5$, $p<0.001$), 経過時間 ($F=5.6$, $p=0.005$), 粉液比 ($F=33.9$, $p<0.001$), セメントの種類と経過時間の相互作用 ($F=12.6$, $p<0.001$), セメントの種類と粉液比の相互作用 ($F=25.6$, $p<0.001$), 経過時間と粉液比の相互作用 ($F=6.0$, $p<0.001$), および三因子の相互作用 ($F=3.3$, $p=0.002$) に有意差を認めた.

1) レジン成分の違いによる影響

24 時間後ならびに 1 週間後では, すべての粉液比の条件においてセメント A ならびにセメント B はコントロールと比較して有意に大きな強さを示した ($p<0.05$).

4 週間後では, すべての粉液比の条件においてセメント A はコントロールならびにセメント B と比較して有意に大きな強さを示した ($p<0.05$).

24 時間後の標準ではセメント A はセメント B と比較して有意に高い強さを示した ($p<0.05$). 4 週間後の 20%減ではコントロールがセメント B と比較して有意に大きな強さを示した ($p<0.05$).

2) 粉液比の影響

コントロールでは 24 時間後の 20%増は標準と比較して有意に小さな強さを示した ($p<0.05$). 1 週間後の標準は 20%増と比較して有意に大きな強さを示した ($p<0.05$).

セメント A では各経過時間の 20%減は標準ならびに 20%増と比較して有意に小さな強さを示した ($p<0.05$). また, 4 週間後の 20%増は標準と比較して有意に大きな強さを示した ($p<0.05$).

セメント B では 24 時間後ならびに 4 週間後に関して 20%減は 20%増と比較して有意に小さな強さを示した ($p<0.05$) 4 週間後の 20%減は標準と比較して有意に小さい強さを示した ($p<0.05$).

3) セメント練和後の経過時間の影響

コントロールに関して、20%減ならびに20%増では24時間後は4週間後と比較して有意に小さい強さを示した ($p<0.05$).

セメント A に関して、20%減では24時間後は1週間後と比較して有意に小さい強さを示し ($p<0.05$), 1週間後は4週間後と比較して有意に大きい強さを示した ($p<0.05$). 20%増では経過時間の増加に伴い強さが有意に大きくなった ($p<0.05$).

セメント B に関しては、20%減では24時間後は4週間後と比較して有意に大きい強さを示した ($p<0.05$).

2. 曲げ強さ

Fig.2 に試作充填用レジジン添加型ガラスアイオノマーセメントの練和開始24時間、1週間ならびに4週間後の曲げ強さの結果を示す。Table 3 に3元配置分散分析の結果を示す。セメントの種類 ($F=336.1$, $p<0.001$), 経過時間 ($F=21.3$, $p<0.001$), 粉液比 ($F=49.5$, $p<0.001$), セメントの種類と経過時間の相互作用 ($F=13.3$, $p<0.001$), セメントの種類と粉液比の相互作用 ($F=8.1$, $p<0.001$) および経過時間と粉液比の相互作用 ($F=2.1$, $p<0.001$) に有意差を認めたが、三因子の相互作用 ($F=1.1$, $p=0.376$) に有意差が認められなかった。

1) レジン成分の違いによる影響

24時間後ならびに1週間後に関して、すべての粉液比の条件においてセメント A ならびにセメント B はコントロールと比較して有意に大きな強さを示した ($p<0.05$).

4週間後ではすべての粉液比の条件においてセメント A はコントロールならびにセメント B と比較して有意に大きな強さを示した ($p<0.05$).

24時間後の標準ではセメント A はセメント B と比較して有意に大きな強さを示した ($p<0.05$). 1週間後ではすべての粉液比の条件においてセメント A はセメント B と比較して有意に大きな強さを示した ($p<0.05$).

2) 粉液比の影響

コントロールでは24時間後ならびに1週間後の20%減は20%増と比較して有意に小さな強さを示し ($p<0.05$), 各経過時間の標準は20%増と比較して有意に小さな

強さを示した ($p<0.05$).

セメント A では 24 時間後ならびに 1 週間後の 20%減は 20%増と比較して有意に小さな強さを示した ($p<0.05$). また, 24 時間後の 20%減は標準と比較して有意に小さな強さを示した ($p<0.05$).

セメント B では各経過時間の 20%減は 20%増と比較して有意に小さな強さを示した ($p<0.05$), 24 時間ならびに 1 週間後の標準は 20%増と比較して有意に小さな強さを示した ($p<0.05$). また, 4 週間後の 20%減は標準と比較して有意に小さい強さを示した ($p<0.05$).

3) セメント練和後の経過時間の影響

コントロールでは, すべての粉液比の 24 時間後ならびに 1 週間後は 4 週間後と比較して有意に小さい強さを示した ($p<0.05$).

セメント A では, 20%減の 24 時間後は 1 週間後ならびに 4 週間後と比較して有意に小さい強さを示した ($p<0.05$).

セメント B では, 20%増の 4 週間後は 24 時間後ならびには 1 週間後と比較して有意に小さい強さを示した ($p<0.05$).

3. 吸水率

Fig.3 に試作充填用レジジン添加型ガラスアイオノマーセメントの練和開始 14 日後までの経時的な吸水率の変化を, Table 4 に各セメントの各粉液比における 14 日後の吸水率をもとに 1 日以後の経時的な吸水率の変化を百分率で示す.

コントロール, セメント A およびセメント B に関して, 各粉液比において時間の経過に伴い吸水率は増加する傾向を示した.

Fig.4 に試作充填用レジジン添加型ガラスアイオノマーセメントの水中浸漬 1 日後, 7 日後および 14 日後の吸水率の結果を示す.

1) レジン成分の違いによる影響

標準に関しては, 各浸漬時間においてコントロールはセメント A と比較して有意に大きな値を示した ($p<0.05$). 1 日後ではコントロールはセメント B と比較して有意に大きな値を示した ($p<0.05$). また, 14 日後ではセメント B はセメント A と比

較して有意に大きな値を示した ($p<0.05$).

20%減に関しては、各浸漬時間においてコントロールはセメント B と比較して有意に小さな値を示した ($p<0.05$).

20%増に関しては、7日後ならびに 14 日後においてコントロールはセメント B と比較して有意に小さい値を示した ($p<0.05$).

2) 粉液比の影響

すべてのセメントに関して、20%減は標準ならびに 20%増と比較して各浸漬時間において有意に大きな値を示した ($p<0.05$). コントロールでは、各浸漬時間において 20%増は標準と比較して有意に小さな値を示した ($p<0.05$).

3) セメント練和後の経過時間の影響

20%減ならびに標準に関しては、各セメントにおいて 1 日後は 7 日後ならびに 14 日後と比較して有意に小さな値を示した ($p<0.05$).

20%増に関しては、セメント B において 1 日後は 7 日後ならびに 14 日後と比較して有意に小さな値を示した ($p<0.05$).

4. 走査電子顕微鏡観察

Figs.5,6 に標準粉液比で作製した各セメントの練和開始 24 時間後ならびに 4 週間後の曲げ強さ測定後の破断面の走査電子顕微鏡観察像を示す.

1) 練和開始 24 時間後

コントロールの破断面はマトリックス中にコアが散在した像を示していた. このコアとなる未反応セメント粉末成分はマトリックス中のあらゆる部位に存在し、シャープな形態を示していた. セメント A, B の破断面もコントロールと同様にマトリックス中にコアが散在した像を示していた. しかしながら、その構造はコントロールとは異なり、コアとなるガラス粒子は点在するにとどまっていた. また、コアの周囲にマトリックスが付着し、コアはコントロールほどシャープな形態には観察されず、破断面にコアが占める割合もコントロールと比較して少ないように観察された. また、レジン添加型の破断面はコントロールよりも凹凸が認められた.

2) 練和開始 4 週間後

各セメントの基本的なセメント硬化体の構造は 24 時間後の破断面と同様に観察された。コントロールではセメント形成反応が経時的に進行したためか、24 時間後の破断面よりもコアとマトリックスが一体化している像が観察された。レジンを添加型の特にセメント B の破断面は他のセメントよりも凹凸が存在するように観察された。

考 察

1. 試作レジン添加型ガラスアイオノマーセメントについて

今回の水溶性の多官能性モノマーを添加した試作レジン添加型ガラスアイオノマーセメントは(株)松風より供与された。従って、水溶性の多官能性モノマーの種類についての詳細は不明である。しかしながら、歯科に应用可能なレジン成分として現在はメチルメタクリレート (MMA) に代表されるメタクリレート系が一般的である。その中でもエチレングリコールジメタクリレート (EGDMA), ジエチレングリコールジメタクリレート (DEGDMA), トリエチレングリコールジメタクリレート (TEGDMA) は架橋性モノマーとして義歯床用, 歯冠用および充填用に用いられているメタクリレート系の水溶性 (親水性) 多官能性モノマーである³⁵⁾。このような観点より, 本実験で使用した水溶性の多官能性モノマーはメタクリレート系であろうと推測できる。

ガラスアイオノマーセメントに添加できるレジン成分はガラスアイオノマーセメントの硬化反応時の酸-塩基反応を阻害せず, 液成分のポリアクリル酸水溶液との親和性を考慮し, 水溶性のモノマーであることが望ましいと考えられる。今回の試作レジン添加型ガラスアイオノマーセメントのレジン成分の添加量は10wt%とし, レジン成分以外の粉末および液成分は同一の組成である。また, レジン成分を含まない同一組成の従来型ガラスアイオノマーセメントをコントロールとすることで, 水溶性の単官能性モノマー (HEMA) と多官能性モノマーの各レジン成分がレジン添加型ガラスアイオノマーセメントの機械的・物理的性質に与える影響を明確にすることが可能と考えられる。

本実験では, 機械的性質の評価として圧縮強さと曲げ強さの測定を行った。圧縮強さは試験体に圧縮荷重を加えた場合に様々な応力の分布が認められ³⁶⁾, 試験体の総合的な強さを評価できる。また, グラスアイオノマーセメントの圧縮強さに関する過去の報告^{31,37)}と比較して今回のレジン成分添加の効果を検討できる。一方, 3点曲げ強さは測定時の試料の上面に圧縮および試料の下面に引張応力が加わり脆性材料様の性質を示すガラスアイオノマーセメントのレジン添加の有無による特性変化を判断できると考えている。セメントの粉液比に関しては, 操作性を損なわない範囲あるいは臨床で起こりうる粉液

比（標準粉液比の液量に対して粉末を20%増減³⁸⁾）を設定し、セメント硬化体の構造、機械的性質および吸水率に与える影響を検討した。

2. レジン成分の違いが機械的強さおよび吸水率に及ぼす影響

歯科用セメントの機械的強さはセメント硬化体中のコアの強さ、マトリックスの強さ、コアとマトリックスの結合強さに影響を受けるといわれている³⁹⁾。今回試作したレジン添加型ガラスイオノマーセメントはレジン成分以外の粉末および液成分の組成は同一とし、レジン成分の添加量も10wt%と統一した。従って、セメントのレジン成分が機械的強さに反映されると考えられる。

本実験結果では圧縮強さに関して、セメントA（多官能性モノマー）はコントロールと比較して有意に高い値を示し、セメントB（HEMA）では練和開始後24時間後あるいは1週間後でコントロールと比較して有意に高い値を示していた。また、標準ではすべての保管時間でセメントAはセメントBと比較して有意に高い圧縮強さを示していた。水溶性の多官能性モノマーを用いたセメントAの24時間後の圧縮強さは標準で187MPa、HEMAを用いたセメントBは154MPaであった。とくに、セメントBの結果は過去の報告^{31,37)}と同程度の値を示していた。曲げ強さに関しては、セメントAおよびBはコントロールと比較して有意に高い値を示し、練和開始4週間後ではセメントBとコントロールの間には有意差が認められなかった。標準ではすべての保管時間でセメントAはセメントBと比較して有意に高い曲げ強さを示していた。24時間後の標準の曲げ強さはセメントAが37MPa、セメントBで25MPaであった。とくに、セメントBの結果は圧縮強さと同様に過去の報告^{31,37)}と同程度の値を示していた。セメントAおよびBはコントロールと比較して有意に高い圧縮強さおよび曲げ強さを示したことより、従来型ガラスイオノマーセメントに対してレジン成分を添加することで強さが改善されることが改めて確認できた。また、セメントAがセメントBと比較して有意に高い圧縮強さおよび曲げ強さを示したことより、この差は添加したレジン成分の差、すなわち、単官能性モノマーと多官能性モノマーの違いによるものと考えられる。多官能性モノマーはポリマーの構造が分岐高分子あるいは架橋高分子になる³⁵⁾。架橋高分子では各高分子が化学結合（共有結合）しているため、温度上昇により2次結合が切断してもほとんど変形することができない⁴⁰⁾。従って、線状

高分子と比較して強さが向上したと考えられた。

ここで、Fig.5の曲げ強さ測定後（24時間、標準）の走査電子顕微鏡観察よりコントロール（Upper side, Lower side）は酸-塩基反応で生成された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と未反応セメント粉末粒子（コア）が散在する典型的なガラスアイオノマーセメント硬化体の構造³⁸⁾をとることが確認できる。一方で、セメントAの走査電子顕微鏡観察より破断面はコントロールよりもコアとなるガラス粒子が少なく、点在するコアにはマトリックスが付着し、コントロールのコアのようにシャープな形態ではないように観察された。また、マトリックスはポリカルボン酸塩、ケイ酸ゲルおよびポリマーの2種類から構成されると考えられるが、この2種類のマトリックスは互いに分離して存在するのではなく親水性（水溶性）モノマーをレジジン成分として使用しているため層分離せず一体化しているように観察された。セメントBの破断面もセメントAと同様にコントロールと異なる像を示していた。セメントBのマトリックスはポリカルボン酸塩、ケイ酸ゲルおよびポリHEMAの2種類で構成されると考えられる。親水性モノマーであるHEMAはポリHEMAへ重合後もセメントマトリックスと層分離せず一体化している様子が観察された。Fig.6の曲げ強さ測定後（4週間、標準）の破断面の走査電子顕微鏡観察では各セメントとも基本的なセメント硬化体の構造は24時間後と同様に観察された。コントロールではセメントの硬化反応の進行に伴いガラス周囲にシリカゲルが形成されるためか、マトリックスとコアはより一体化した像が観察された。一方で、レジジン添加型では特にセメントBは他のセメントの破断面よりも凹凸が認められた。これはセメントBの吸水率が他のセメントよりも大きいことなどが関与すると考えられた。すなわち曲げ応力に対してマトリックスが塑性変形をおこすことにより亀裂進展に対して抵抗を示したものと推察された。

また、レジジン成分の差、すなわち、単官能性モノマーと多官能性モノマーがそれぞれセメント硬化反応過程で酸-塩基反応を阻害するか否かを考察する必要がある。標準粉液比24時間の圧縮強さを例にすると、コントロールはセメントA, Bよりも圧縮強さが小さい。レジジン成分の極端な添加はガラスアイオノマーセメントの酸-塩基反応に必要な水の不足をもたらしこの反応を阻害する。しかしながら、本実験で試作したレジジン添加型グラ

スアイオノマーセメントに添加した10wt%程度のレジンは練和開始24時間後はコントロールよりも高い圧縮強さを示し、レジン添加型グラスアイオノマーセメントの酸-塩基反応はコントロールと比較して遜色なく進行していると推察された。

レジン添加型グラスアイオノマーセメントの吸水はコア以外の成分、すなわちグラスアイオノマーセメントの酸-塩基反応により生成されたマトリックスおよび添加されたレジンの2種類のマトリックスにより生じると考えられる。HEMAを含んだレジン添加型グラスアイオノマーセメントの吸水量は本実験で使用した他の2種のセメントよりも大きく、その原因としてHEMAの重合体であるポリHEMAの親水性が関与する⁴¹⁾といわれている。本実験結果においてもHEMAを用いたセメントBがセメントAおよびコントロールと比較して大きな吸水率を示していた。これは、多官能性モノマーを用いたセメントAと比較して、レジン重合体が線状高分子である親水性のポリHEMAとなるセメントBでは水がポリマー鎖に浸透しやすくなると考えられる。また、コントロールではセメント硬化体の吸水に関与するのはポリカルボン酸塩およびケイ酸ゲル⁴²⁾からなるマトリックス部分のみとなりセメントAより吸水量が小さくなったと考えられる。

3. セメントの粉液比が機械的強さおよび吸水率に及ぼす影響について

一般に、セメントの粉液比を変化させるとセメント硬化体中のコアとマトリックス量の変化が生じる³⁸⁾。ここで、本実験で使用した各セメントは標準粉液比をすべて4.5に統一し、レジン添加型に関しては液成分の10wt%がレジン成分である。つまり、標準は粉末4.5 g、液1.0 gであり、レジン添加型では液成分の10wt%、すなわち0.1gがレジン成分となり、ポリアクリル酸水溶液が0.9 gとなる。便宜的に簡略化したこの計算方法ではグラスアイオノマーセメントの純粋な酸-塩基反応に関与することができる粉液比は20%減ではP/L=4.0、標準ではP/L=5.0、20%増ではP/L=6.0となる。理論上のグラスアイオノマーセメントの粉液比は当初の設定（標準で4.5）よりも高粉液比であることがわかる。そのため、過去の報告³⁸⁾と比較すると生成されるマトリックス量に多少の変化が予想される。しかしながら、粉液比の増減に伴いマトリックス量も増減するという基本的概念は共通するものと推察される。

本実験結果では20%減は20%増と比較して圧縮強さならびに曲げ強さが低くなる、ある

いは、粉液比の影響が認められない結果が得られた。圧縮試験では円柱状試験体に圧縮、引張およびせん断応力などが複雑に分布する⁴³⁾。粉液比の変化によるセメント硬化体中のコアとマトリックス量の変化に加えて圧縮、引張およびせん断応力に対する抵抗性の変化などが複雑に関与することが考えられる。従って、圧縮強さは粉液比の影響を受けにくい結果が得られたと考えられた。一方、曲げ試験で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、最終的に試験体が破断する。粉液比が大きい場合（20%増）では、コア量が増加する。試験体内で発生した亀裂はその進展が遅い場合には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。従って、亀裂の抵抗源となるコア量に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る。しかしながら、粉液比が小さい場合ではマトリックス量が多くなる。マトリックス量が多い場合ではレジン成分も多くなることが予想されレジン成分の特性であるたわみが発現する。たわみが大きくなれば、すなわち延性を示し亀裂の進展に対する抵抗性が増加することが予想され、こちらもみかけの曲げ強さが大きくなることが考えられる。従って、今回のレジン添加型ガラスアイオノマーセメントではレジン成分の種類を問わず粉液比の変化による明確な差が認められなかったものと考えられる。

吸水率に関して、本実験結果では20%減の条件では各セメントとも標準ならびに20%増と比較して約2倍の吸水率を示していた。すでに述べたように、レジン添加型ガラスアイオノマーセメントの吸水はマトリックスと添加されているレジン成分により生じると考えられる。つまり、マトリックス量の大小が吸水率に反映すると考えられ、マトリックス量が多くなる20%減では吸水率がより大きい値を示したと考えられた。

4. セメント練和後の経過時間が機械的強さおよび吸水率に及ぼす影響について

レジン添加型ガラスアイオノマーセメントの硬化反応は添加されているレジンの重合反応に加え、従来の酸-塩基反応の2つ硬化反応を有する。一般にレジンの重合が先に完了⁴⁴⁾し、酸-塩基反応は反応開始24時間後においてもゆっくり進み、数か月経過後にセメントの硬さおよび強度は増す⁴²⁾。一方で、親水性基をもつHEMAや接着性モノマーを含むレジンに吸水により水が可塑剤となりファンデルワールス力や水素結合などのポリマー分子間に働く凝集力を弱め、共重合体の機械的強さを低下させると報告されている⁴⁵⁾。

本実験結果では、圧縮強さに関してはコントロール、セメントAおよびセメントBの標準では保管時間の影響は認められなかった。曲げ強さではセメントAの標準および20%増、セメントBの標準と20%減では保管時間の影響は認められなかった。

グラスアイオノマーセメントは試料保管期間の延長に伴い硬化反応が進行しセメント硬化体の機械的強さは増加する⁴²⁾。その反面、レジン添加型ではレジン成分の吸水によるポリマー分子間の凝集力の低下が生じる。この両者の相互作用により保管時間の延長に伴う明らかな圧縮強さおよび曲げ強さの変化が認められなかったと考えられる。

吸水率に関して、過去の報告^{41,46-49)}では水中保管時間が30~60日程度、長いものでは180日程度に及ぶものもある。セメントの吸水率は水中保管10日間で著明に変化し、その後安定するという過去の報告^{32,41,47,48)}より本実験ではセメント練和開始1時間から最大14日後の吸水率の測定を行った。その結果、保管時間の経過に伴い吸水率が大きくなる結果を示した。各セメントの各粉液比において14日後を100%の吸水量とすると、1日後の吸水量がコントロールでは73-77%に達するのに対しレジン添加型のセメントAでは53-62%、セメントBでは45-64%にとどまっていた (Table 4, Fig.4)。これは14日後に対する吸水の割合を表したもので吸水量を示すものではないが、レジン添加型がコントロールより低い割合にとどまったのはレジンポリマーあるいはポリカルボン酸塩、ケイ酸ゲルとポリマーの複合体からなるマトリックスの吸水がポリカルボン酸塩、ケイ酸ゲルのみで構成されるマトリックスの吸水よりも緩やかに進行するためと考えられた。また、各セメントの各粉液比における14日後の吸水量は異なるが、7日後にはコントロールで14日後の吸水量の88-95%、セメントAで90-96%、セメントBで76-94%に達していた。このことから、吸水速度は各セメントで練和開始より7日まで異なる挙動を示したが、その後は段階的に進行し、吸水速度は減速し吸水と拡散を繰り返し平衡に近づくと考えられる。

以上より、充填用レジン添加型グラスアイオノマーセメントに添加されるレジン成分は機械的強さおよび吸水率に影響を及ぼすことが明らかとなった。とくに、今回使用した水溶性の多官能性モノマーはHEMAと比較して機械的強さは大きく、吸水率は小さい結果を示したことによりHEMAの代用材料として期待できることが示唆された。

結 論

レジジン成分の違いが試作充填用レジジン添加型グラスアイオノマーセメントの機械的性質ならびに吸水率に及ぼす影響について検討を行ったところ以下の結論を得た。

1. 水溶性の多官能性モノマーを含むレジジン添加型セメントはコントロールならびに HEMA を含むレジジン添加型セメントと比較して各粉液比ならびに各浸漬時間において有意に大きい圧縮強さを示した。
2. 水溶性の多官能性モノマーを含むレジジン添加型セメントはコントロールならびに HEMA を含むレジジン添加型セメントと比較して各粉液比ならびに各浸漬時間において有意に大きい曲げ強さを示した。
3. 水溶性の多官能性モノマーを含むレジジン添加型セメントはコントロールならびに HEMA を含むレジジン添加型セメントと比較して20%減ならびに標準で有意に小さい吸水率を示した。

以上のことより、充填用レジジン添加型グラスアイオノマーセメントに添加されるレジジン成分は機械的強さならびに吸水率に影響を及ぼすことが明らかとなった。

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) Mathis RS and Ferracane JL: Properties of a glass-ionomer /resin-composite hybrid material. *Dent Mater* **5**, 355-358, 1989
- 2) Shen C: Dental cements. In: Phillips' Science of dental materials, Anusavice KJ. 11th ed., Saunders, St. Louis, pp482-484, 2003
- 3) 日本歯科理工学会編：歯科理工学教育用語集. 第2版, 医歯薬出版, 東京, pp95, 2011
- 4) Katsuno K, Manabe A, Nakayama S, Tachikawa T, Itoh K and Wakumoto S: Morphological changes in rat skin resulting from the application of dentin primer. *Dent Mater J* **10**, 72-78, 1991
- 5) Katsuno K, Manabe A, Hasegawa T, Nakayama S, Itoh K, Wakumoto S and Hisamitsu H: Possibility of allergic reaction to dentin primer-Application on the skin of guinea pigs-. *Dent Mater J* **11**, 77-82, 1992
- 6) Katsuno K, Manabe A, Itoh K, Hisamitsu H, Wakumoto S, Nakayama S and Yoshida T: A delayed hypersensitivity reaction to dentine primer in the guinea-pig. *J Dent* **23**, 295-299, 1995
- 7) Katsuno K, Manabe A, Itoh K, Nakamura Y, Wakumoto S, Hisamitsu H and Yoshida T: Contact dermatitis caused by 2-HEMA and GM dentin primer solutions applied to guinea pigs and humans. *Dent Mater J* **15**, 22-30, 1996
- 8) Bakopoulou A, Leyhausen G, Volk J, Tsiftoglou A, Garefis P, Koidis P and Geurtsen W: Effects of HEMA and TEGDMA on the in vitro odontogenic differentiation potential of human pulp stem/progenitor cells derived from deciduous teeth. *Dent Mater* **27**, 608-617, 2011
- 9) 栗原 彩, 真鍋厚史, 勝野和之, 伊藤和雄, 和久本貞雄, 久光 久, 中田土起丈, 飯島正文: HEMA 感作によって手指に出現した接触性皮膚炎の一症例. *接着歯学* **14**, 164-172, 1996

- 10) Nakabayashi N, Watanabe A and Gendusa NJ: Dentin adhesion of “modified” 4-META/MMA-TBB resin: function of HEMA. *Dent Mater* **8**, 259-264, 1992
- 11) 成川公一, 甲田雅也, 井上正義, 藤井弁次 : HEMA の分子構造の改変が象牙質接着に与える影響(第 1 報)C=C 二重結合と水酸基について. *日歯保存誌* **40**, 1113-1120, 1997
- 12) Hayakawa T, Kikutake K and Nemoto K: Influence of self-etching primer treatment on the adhesion of resin composite to polished dentin and enamel. *Dent Mater* **14**, 99-105, 1998
- 13) Nakanuma K, Hayakawa T, Tomita T and Yamazaki M: Effect of the application of dentin primers and a dentin bonding agent on the adhesion between the resin-modified glass-ionomer cement and dentin. *Dent Mater* **14**, 281-286, 1998
- 14) Miyasaka K and Nakabayashi N: Combination of EDTA conditioner and Phenyl-P/HEMA self-etching primer for bonding to dentin. *Dent Mater* **15**, 153-157, 1999
- 15) Fujita N, Itoh T, Matsumoto M and Caputo AA: Bonding of light-cured glass ionomer cement to polycarbonate resin treated with experimental primers. *Angle Orthod* **70**, 357-365, 2000
- 16) Miyasaka K and Nakabayashi N: Effect of Phenyl-P/HEMA acetone primer on wet bonding to EDTA-conditioned dentin. *Dent Mater* **17**, 499-503, 2001
- 17) Hitmi L, Bouter D and Degrange M: Influence of drying and HEMA treatment on dentin wettability. *Dent Mater* **18**, 503-511, 2002
- 18) Nishiyama N, Suzuki K, Komatsu K, Yasuda S and Nemoto K: A ¹³C NMR study on adsorption characteristics of HEMA to dentinal collagen. *J Dent Res* **81**, 469-471, 2002
- 19) Doi J, Itota T, Torii Y, Nakabo S and Yoshiyama M: Effect of 2-hydroxyethyl methacrylate pre-treatment on micro-tensile bond strength of resin composite to demineralized dentin. *J Oral Rehabil* **31**, 1061-1067, 2004
- 20) Nishiyama N, Suzuki K, Nagatsuka A, Yokota I and Nemoto K: Dissociation states of collagen functional groups and their effects on the priming efficacy of HEMA bonded to collagen. *J Dent Res* **82**, 257-261, 2003

- 21) Omae M, Inoue M, Itota T, Finger WJ, Inoue M, Tanaka K, Yamamoto K and Yoshiyama M: Effect of a desensitizing agent containing glutaraldehyde and HEMA on bond strength to Er: YAG laser-irradiated dentine. *J Dent* **35**, 398-402, 2007
- 22) Cetingüç A, Ölmez S and Vural N: HEMA diffusion from dentin bonding agents in young and old primary molars in vitro. *Dent Mater* **23**, 302-307, 2007
- 23) Guo X, Wang Y, Spencer P, Ye Q and Yao X: Effects of water content and initiator composition on photopolymerization of a model BisGMA/HEMA. *Dent Mater* **24**, 824-831, 2008
- 24) Van Landuyt KL, Snauwaert J, Peumans M, De Munck J, Lambrechts P and Van Meerbeek B: The role of HEMA in one-step self-etch adhesives. *Dent Mater* **24**, 1412-1419, 2008
- 25) Garcia FCP, Wang L, Pereira LCG, De Andrade e Silva SM, Junior LM and de Oliveira Carrilho MR: Influences of surface and solvent on retention of HEMA/mixture components after evaporation. *J Dent* **38**, 44-49, 2010
- 26) 藤田 光, 岩井仁寿, 岡田珠美, 鈴木英明, 西山典宏, 池見宅司: ワンステップボンディング材の劣化について. *日歯保存誌* **53**, 611-618, 2010
- 27) 押川亮宏, 花岡孝治, 海老原 敬, 倉田茂昭, 榎本貢三, 寺中敏夫: 歯科用接着材の接着性ならびに耐久性についての研究—第1報 HEMA や接着性モノマーを含む MMA 共重合体の吸水が圧縮強さに及ぼす影響—. *歯科材料・器械* **27**, 239-245, 2008
- 28) Mine A, Munck JD, Van Landuyt KL, Poitevin A, Kuboki T, Yoshida Y, Suzuki K, Lambrechts P and Van Meerbeek B: Bonding effectiveness and interfacial characterization of a HEMA/TEGDMA-free three-step etch & rinse adhesive. *J Dent* **36**, 767-773, 2008
- 29) Zanchi CH, Münchow EA, Ogliari FA, Chersoni S, Prati C, Demarco FF and Piva E: Development of experimental HEMA-free three-step adhesive system. *J Dent* **38**, 503-508, 2010
- 30) Shinoda Y, Nakajima M, Hosaka K, Otsuki M, Foxton RM and Tagami J: Effect of smear layer characteristics on dentin bonding durability of HEMA-free and HEMA-containing

one-step self-etch adhesives. *Dent Mater J* **30**, 501-510, 2011

- 31) 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
- 32) 池田訓子, 藤島昭宏, 青山真理子, 宮崎 隆, 佐々竜二: レジン添加型ガラスアイオノマーセメントの吸水性と寸法変化. *歯科材料・器械* **17**, 41-45, 1998
- 33) *Dentistry – Water based cements– Part 1: Powder/liquid acid-base cements, ISO/FDIS 9917-1*, 2007
- 34) *Dentistry – Water based cements– Part 2: Resin-modified cements, ISO9917-2*, 2010
- 35) 西山典宏: 1. 有機高分子材料. In: *臨床歯科理工学*. 宮崎 隆, 中畷 裕, 河合達志, 小田 豊編, 医歯薬出版, 東京, pp339-348, 2006
- 36) Nagasawa Y, Hibino Y and Nakajima H: Retention of crowns cemented on implant abutments with temporary cements. *Dent Mater J* **33**, 835-844, 2014
- 37) 円谷憲司, 池田訓子, 藤島昭宏: 修復用レジン添加型ガラスアイオノマーセメントの特性と粉液比変化の影響. *昭和歯会誌* **22**, 352-359, 2002
- 38) 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, 中畷 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
- 39) 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, 中畷 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
- 40) 大西忠一: 材料物性の基礎. 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, pp22-26, 1995
- 41) Kanchanasita W, Anstice HM and Pearson GJ: Water sorption characteristics of resin-modified glass ionomer cements. *Biomaterials* **18**, 343-349, 1997
- 42) Wilson AD and McLean JW: The setting reaction and its clinical consequences. In: *Glass-Ionomer Cement*. Quintessence, Chicago, pp43-56, 1988,
- 43) Kohn DH: Mechanical properties. In: *Restorative dental materials*. Craig RG and Powers JM,

eds, 11th ed, Mosby, St.Louis, pp84-85, 2002

- 44) 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
- 45) 下山和夫, 倉田茂昭, 森下久美子: 各種疎水性メタクリレートモノマーを用いたレジジン材料の機械的性質と疎水性モノマーの細胞毒性. 神奈川歯学 **38**, 1-9, 2003
- 46) 明石あかね, 松家洋子, 畦森雅子, 赤峰昭文: 光硬化型ガラスイオノマーセメントの吸水について. 日歯保存誌 **41**, 565-571, 1998
- 47) Small ICB, Watson TF, Chadwick AV and Sidhu SK: Water sorption in resin-modified glass-ionomer cements: An in vitro comparison with other materials. *Biomaterials* **19**, 545-550, 1998
- 48) Cattani-Lorente MA, Dupuis V, Payan J, Moya F and Meyer JM: Comparative study of the physical properties of a polyacid-modified composite resin and a resin-modified glass ionomer cement. *Dent Mater* **15**, 21-32, 1999
- 49) Cattani-Lorente MA, Dupuis V, Payan J, Moya F and Meyer JM: Effect of water on the physical properties of resin-modified glass ionomer cements. *Dent Mater* **15**, 71-78, 1999

表・図

Table 1 Major composition of experimental cements

	Powder	Liquid
Cement A	Fluoroaluminosilicate glass, Carboxylic acid monomer, Additive, Initiator, Pigment, Other	Poly acrylic acid, hydrophilic multi-functional monomer, Water, Additive, Initiator, Other
Cement B		Poly acrylic acid, HEMA, Water, Additive, Initiator, Other
Control		Poly acrylic acid, Water, Additive, Other

Table 2 Summary of analysis of variance for compressive strength

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	155248.713 ^a	26	5971.104	36.128	.000
Intercept	3140170.226	1	3140170.226	18999.542	.000
Cement	108582.019	2	54291.010	328.487	.000
Time	1838.586	2	919.293	5.562	.005
P/L	11194.434	2	5597.217	33.866	.000
Cement × Time	8356.580	4	2089.145	12.640	.000
Cement × P/L	16946.470	4	4236.618	25.634	.000
Time × P/L	3948.277	4	987.069	5.972	.000
Cement × Time × P/L	4382.347	8	547.793	3.314	.002
Error	17849.819	108	165.276		
Total	3313268.759	135			
Corrected Total	173098.533	134			

a R Squared = .897 (Adjusted R Squared = .872)

Table 3 Summary of analysis of variance for flexural strength

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	17353.595 ^a	26	667.446	35.248	.000
Intercept	217555.413	1	217555.413	11489.274	.000
Cement	12729.497	2	6364.749	336.127	.000
Time	806.982	2	403.491	21.309	.000
P/L	1875.828	2	937.914	49.532	.000
Cement × Time	1006.176	4	251.544	13.284	.000
Cement × P/L	615.510	4	153.877	8.126	.000
Time × P/L	155.582	4	38.895	2.054	.000
Cement × Time × P/L	164.019	8	20.502	1.083	.376
Error	4601.332	243	18.936		
Total	239510.340	270			
Corrected Total	21954.927	269			

a R Squared = .790 (Adjusted R Squared = .768)

Table 4 Changes in water absorption in percentage against the amount of water sorption at 14 days' for cement specimens with different powder/liquid ratios

		1d	2d	3d	4d	5d	6d	7d	8d	9d	10d	14d
20%lower	Control	73.1	80.9	85.9	88.7	89.8	92.1	94.9	97.2	94.4	95.4	100
	Cement A	61.6	72.2	78.6	80.4	85.4	88.5	89.6	92.3	94.5	95.8	100
	Cement B	64.4	76.5	84.1	87.4	89.2	92.3	94.0	96.0	95.6	95.9	100
Standard	Control	77.3	81.5	85.7	85.5	89.9	93.6	95.0	96.2	95.4	94.4	100
	Cement A	53.3	65.3	72.8	82.9	89.8	93.5	95.9	95.8	92.8	96.4	100
	Cement B	44.9	55.2	62.1	64.7	71.6	74.7	76.3	85.5	88.9	92.2	100
20%higher	Control	74.4	76.9	77.7	80.8	82.7	86.9	88.1	91.0	85.1	84.4	100
	Cement A	59.6	71.4	80.3	83.9	88.5	94.6	96.1	93.4	96.4	96.8	100
	Cement B	60.8	74.4	82.4	82.0	87.6	90.9	94.0	95.4	97.9	99.6	100

(%)

図の説明

Figures

Fig.1 Effect of resin component on compressive strength of experimental resin-modified glass ionomers for restorative filling

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

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

Fig.2 Effect of resin component on flexural strength of experimental resin-modified glass ionomers for restorative filling

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

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

Fig.3 Effect of resin component on water absorption of experimental resin-modified glass ionomers for restorative filling

Fig.4 Water absorption of experimental resin-modified glass ionomers for restorative filling at 1, 7 or 14days after the start of cement mixing at each P/L ratio

Same lower-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different storage periods at each cement.

Same upper-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different cements at each storage period.

Fig.5 Scanning electron microphotographs of fractured cross-sections after flexural strength test (P/L=Standard; 24 hours)

Fig.6 Scanning electron microphotographs of fractured cross-sections after flexural strength test (P/L=Standard; 4 weeks)

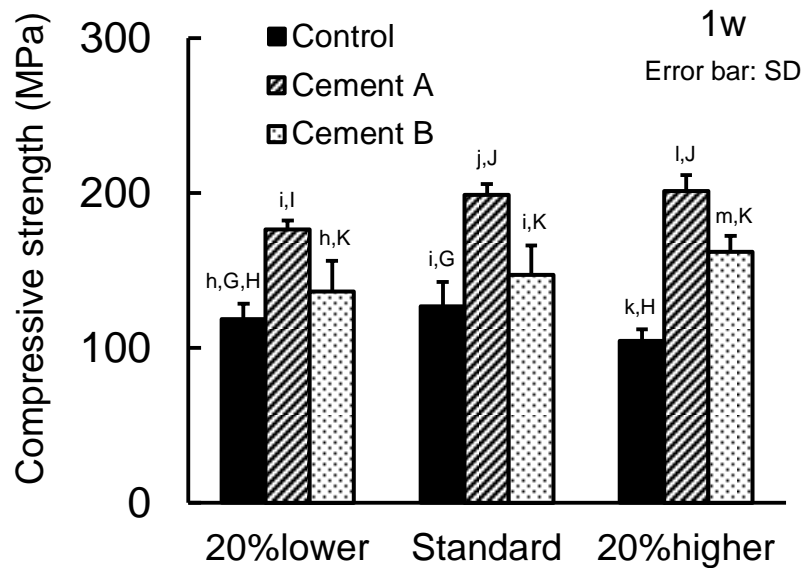
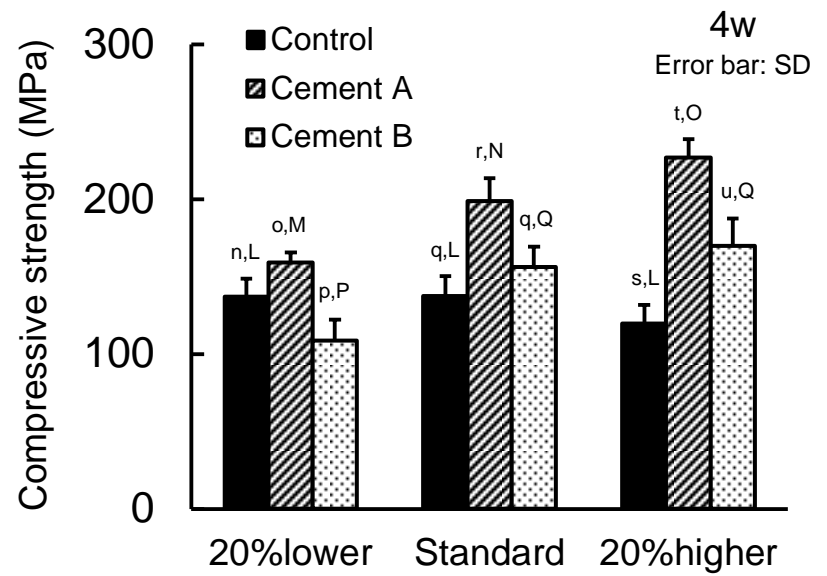
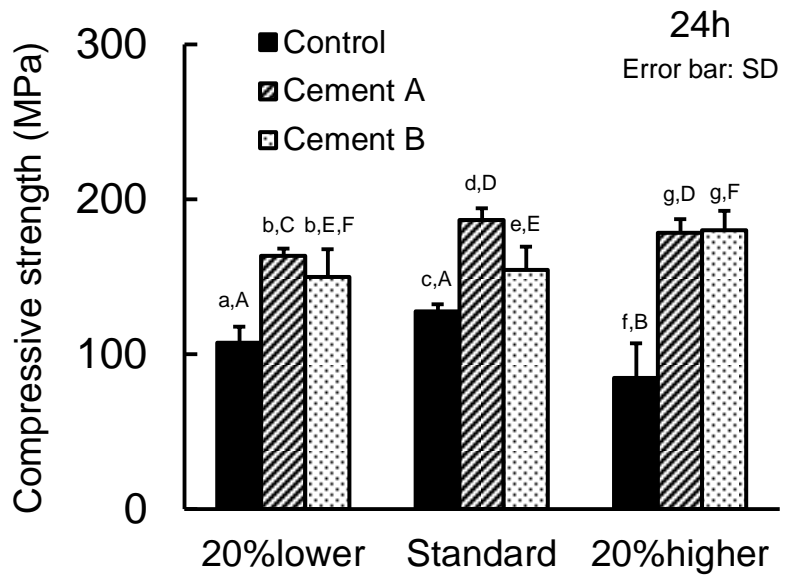


Fig.1 Effect of resin component on compressive strength of experimental resin-modified glass ionomers for restorative filling. Same lower-case letters indicate no statistical differences ($p > 0.05$) among the different cements at each powder/liquid ratio. Same upper-case letters indicate no statistical differences ($p > 0.05$) among the different powder/liquid ratios at each cement.

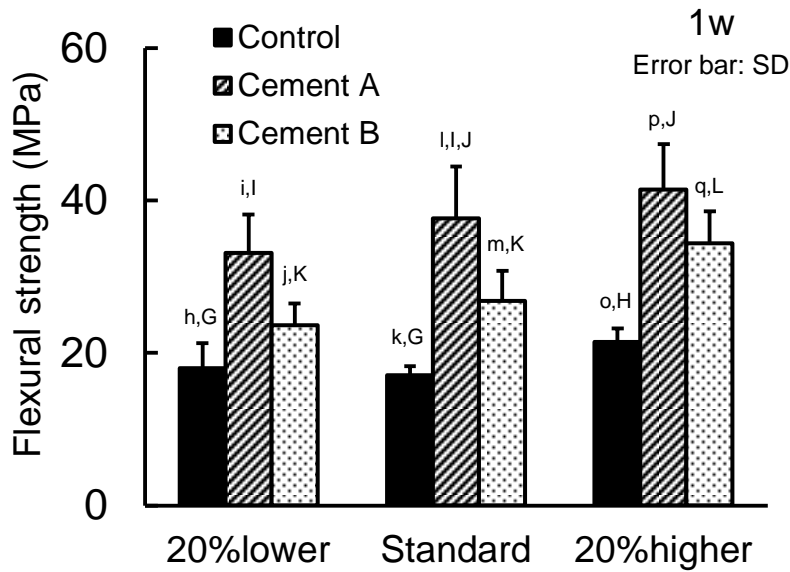
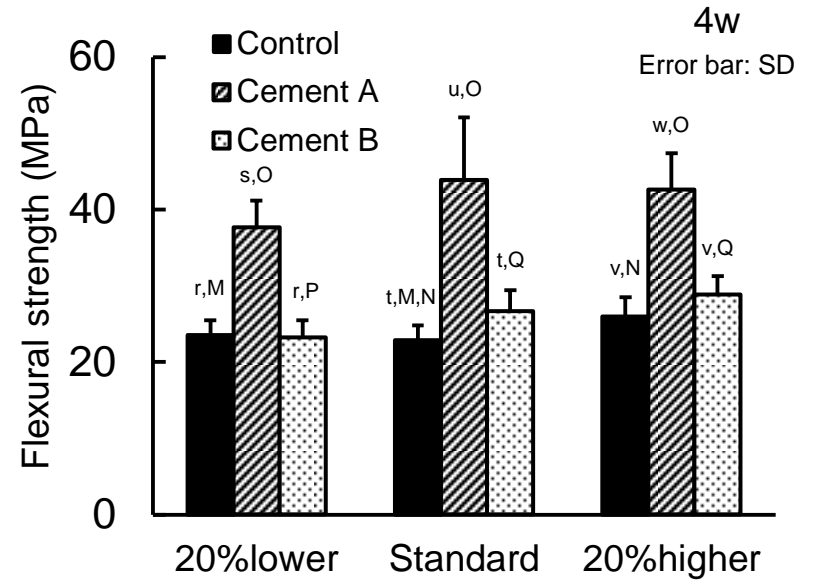
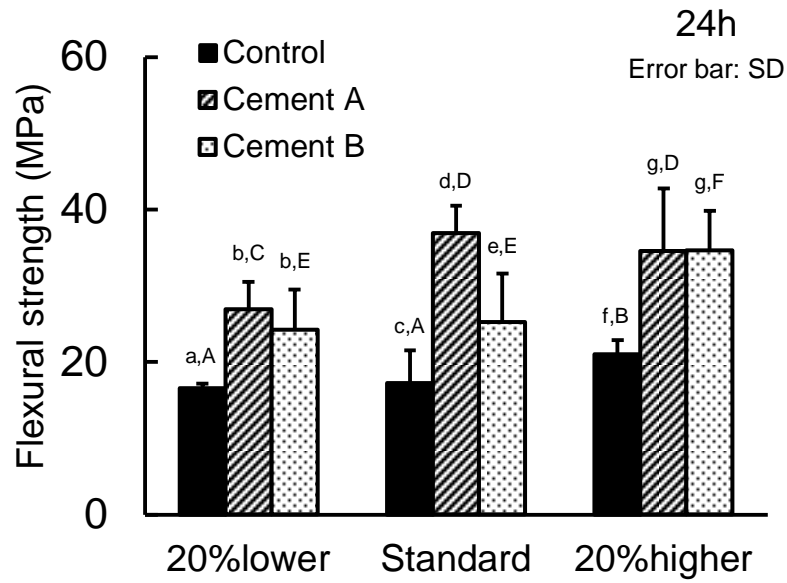


Fig.2 Effect of resin component on flexural strength of experimental resin-modified glass ionomers for restorative filling
 Same lower-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different cements at each powder/liquid ratio.
 Same upper-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different powder/liquid ratios at each cement.

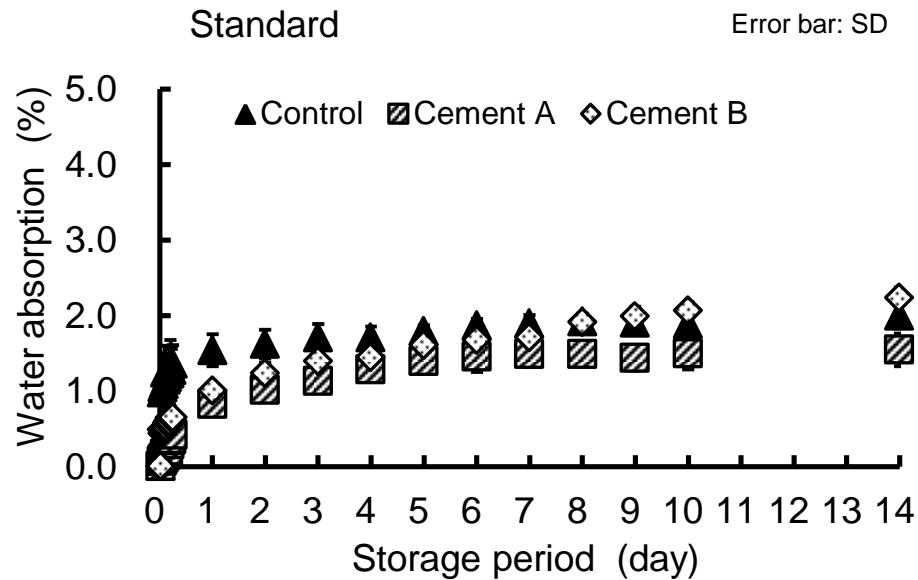
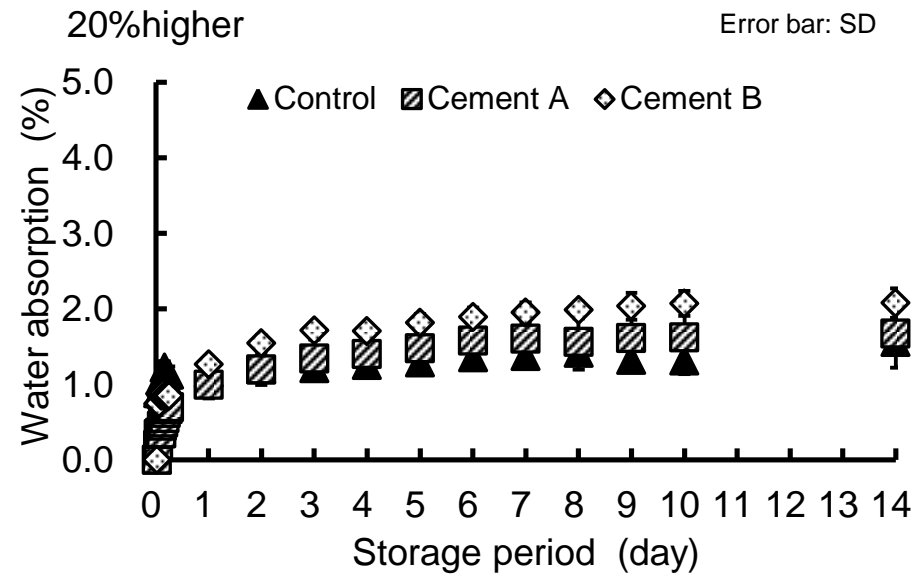
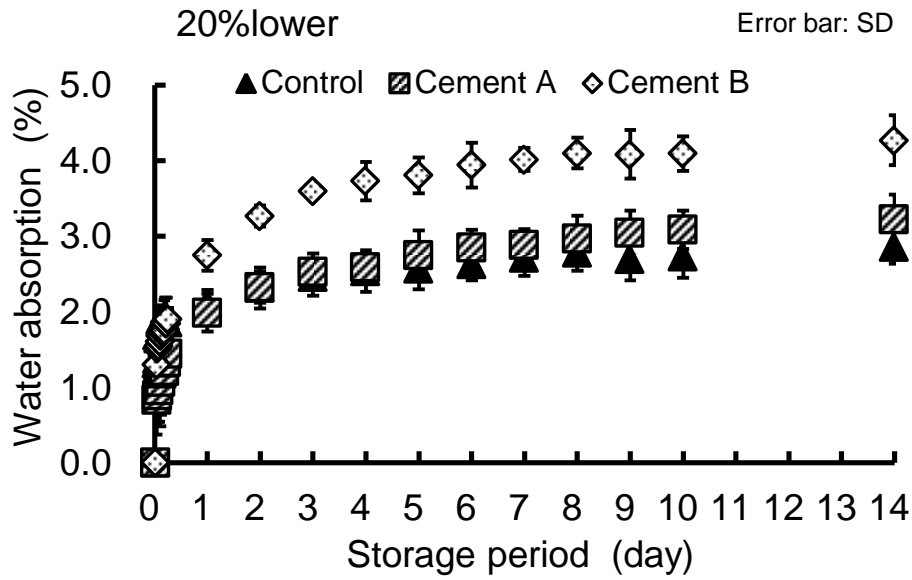


Fig.3 Effect of resin component on water absorption of experimental resin-modified glass ionomers for restorative filling

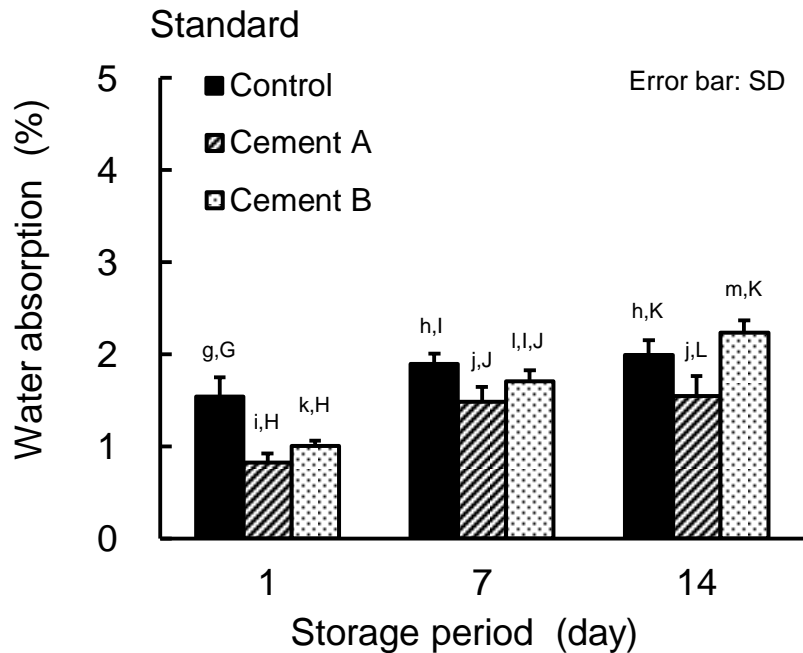
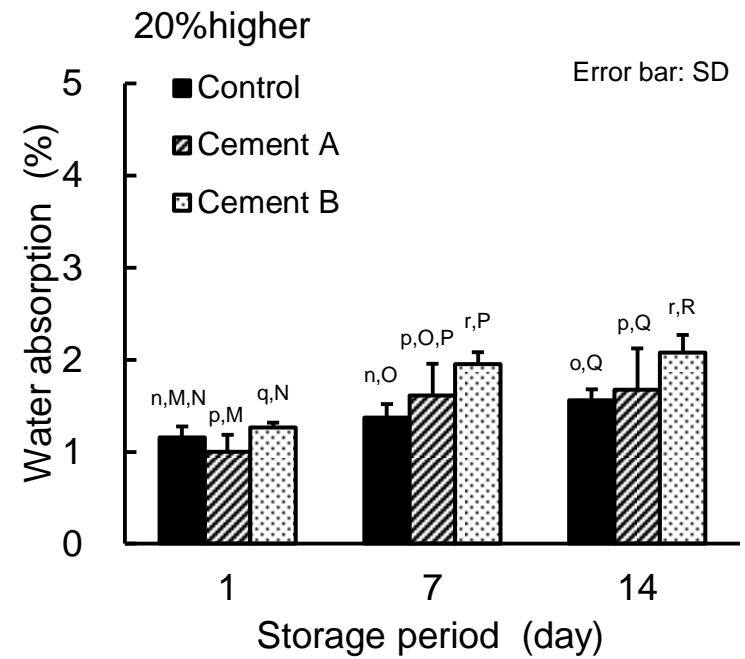
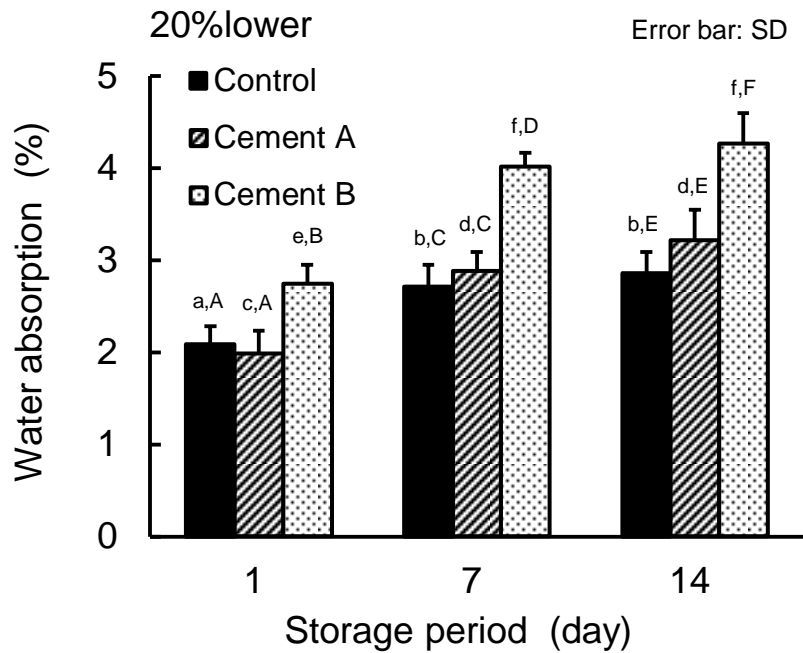
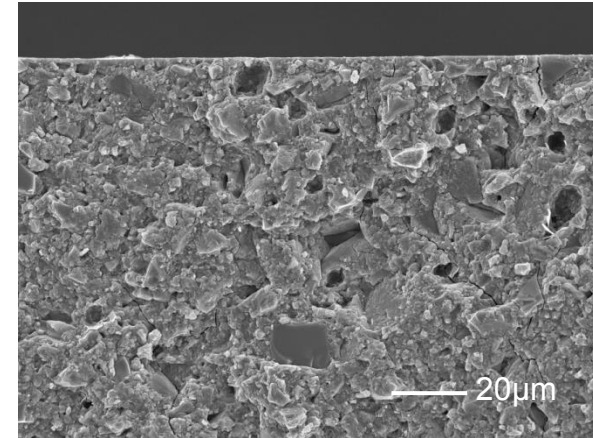
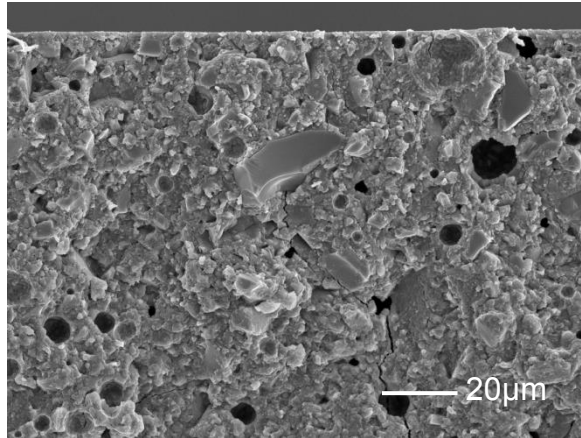
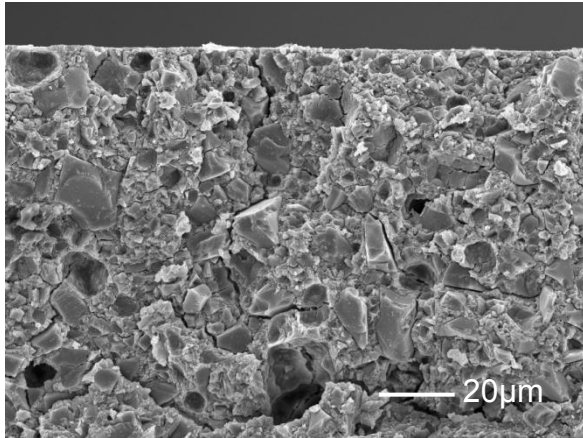


Fig.4 Water absorption of experimental resin-modified glass ionomers for restorative filling at 1, 7 or 14days after the start of cement mixing at each P/L ratio

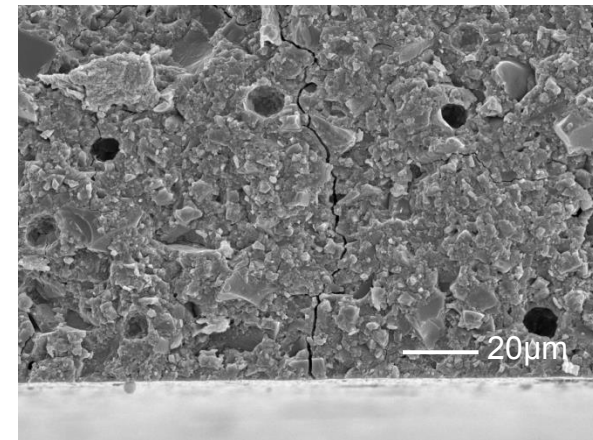
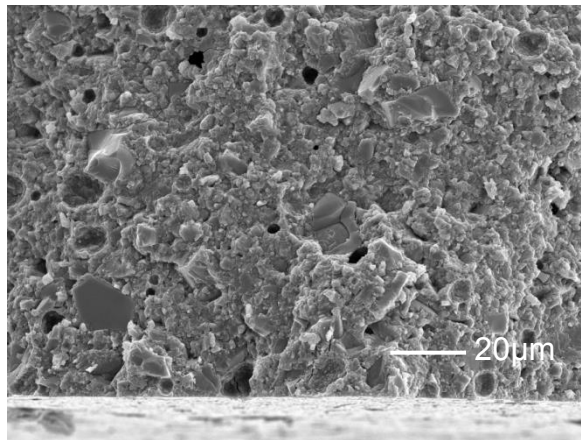
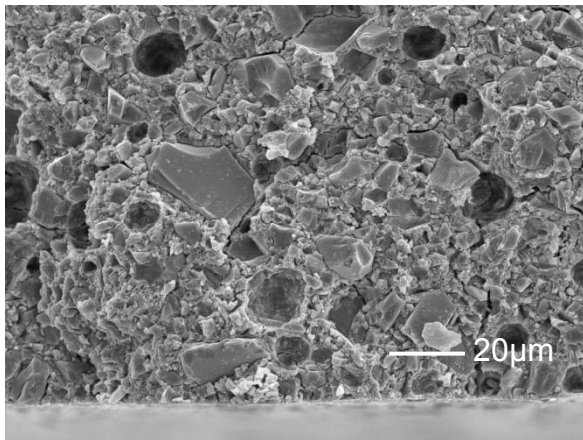
Same lower-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different storage periods at each cement.

Same upper-case letters indicate no statistical differences ($p>0.05$) among the different cements at each storage period.

Upper side



Lower side



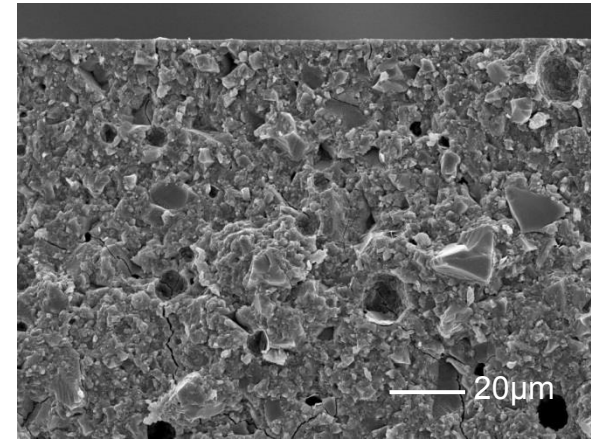
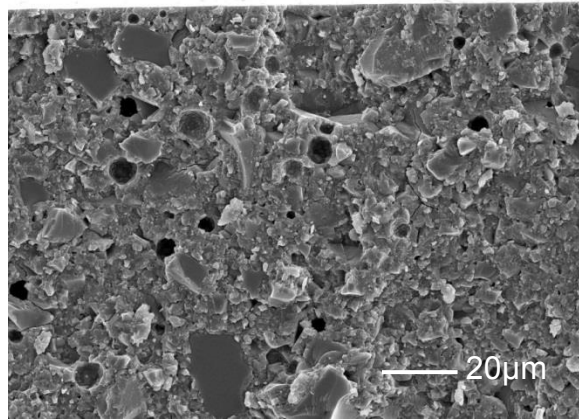
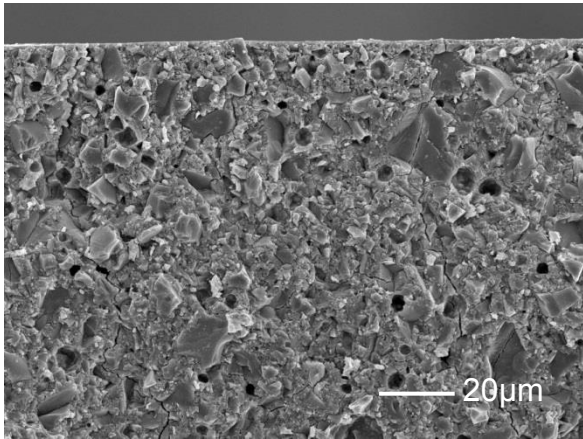
Control

Cement A

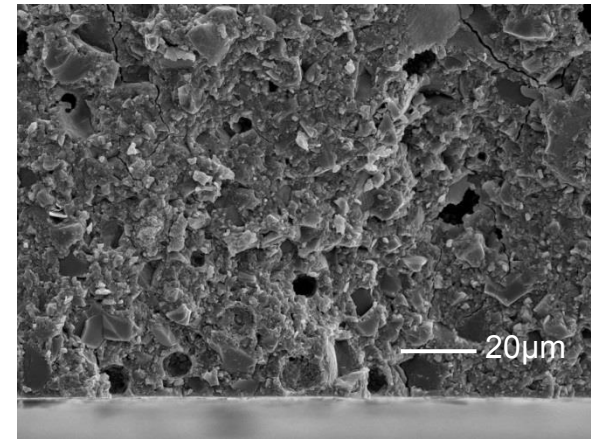
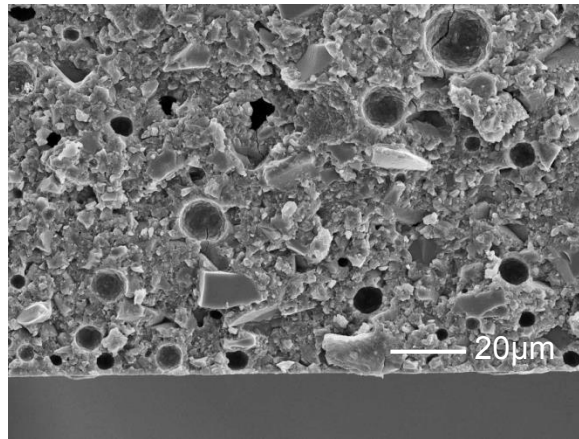
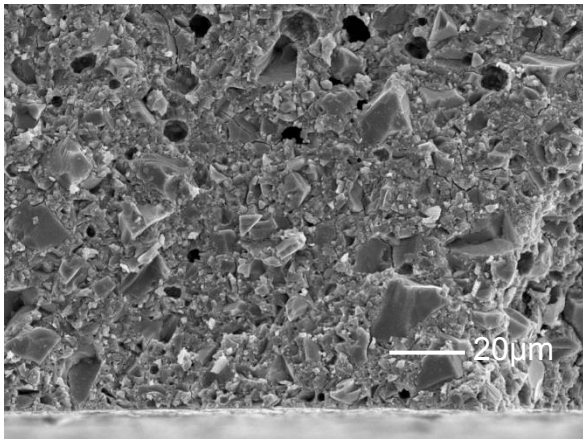
Cement B

Fig.5 Scanning electron microphotographs of fractured surfaces in flexural strength test (P/L=Standard; 24 hours)

Upper side



Lower side



Control

Cement A

Cement B

Fig.6 Scanning electron microphotographs of fractured surfaces in flexural strength test (P/L=Standard; 4 weeks)