

試作レジン成分の添加が充填用ガラスイオノマーセメントの
破壊靱性値に及ぼす影響

重田 浩貴

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：中畠 裕 教授)

Effect of Incorporation of Experimental Resin Components into
Glass Ionomer Cements for Filling on Their Fracture Toughness

Hiroataka SHIGETA

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

(Mentor: Prof. Hiroshi NAKAJIMA)

歯乙第 601 号 2014 年 6 月 25 日

Abstract

The purpose of this study was to examine the effect of amounts of resin components on fracture toughness of experimental glass ionomer cement for filling. A conventional and a resin-modified glass ionomer cements for filling were tested. The resin components adjust Bis-GMA and TEGDMA by the molar ratio 1:1 as a base resin, Camphorquinone and DMAEMA were added each 0.1wt% and 0.2wt% of the resin component as a polymerization initiator.

The resin component was added to the liquid of conventional glass ionomer cement each 0, 10, 20, 40wt%, and also mixed at liquid of resin modified glass ionomer cement each 0, 20, 40, 60, 80wt%.

Each glass ionomer was mixed at three different ratios: (1) the manufacturer's recommended ratio (MRR); (2) 0.6g of the powder was subtracted from the recommended amount of powder for 1.0g liquid at the manufacturer's recommended ratio (MRR-); (3) 0.6g of the powder was added to the recommended amount of powder for 1.0g liquid at the manufacturer's recommended ratio (MRR+).

The fracture toughness of the glass ionomer cements at 24 hours after the start of mixing were determined.

For the conventional glass ionomer cement, the fracture toughness of 20wt% of MRR were greater than those of 0wt% ($p < 0.05$). There was an optimum range of additional resin to the liquid of the conventional glass ionomer cements to increase the fracture toughness. Except for 80wt% of MRR+, the greater resin components indicate the greater fracture toughness of the resin modified glass ionomer cement. The set structure of resin-modified glass ionomer cement was altered by the incorporated amounts of resin components.

Key words: Glass polyalkenoate cement, Bis-GMA, TEGDMA, Powder-liquid ratio, Fracture toughness

和文抄録

本研究は試作レジン成分の添加が充填用グラスアイオノマーセメントの破壊靱性値に及ぼす影響について検討を行った。実験には市販充填用グラスアイオノマーセメントから従来型 1 種類，レジン添加型 1 種類を用いた。レジン成分はベースレジンとして Bis-GMA と TEGDMA をモル比 1:1 で調整し，重合開始剤にカンファーキノン及び DMAEMA をそれぞれレジン成分の 0.1 wt%， 0.2 wt% 添加した。従来型にはレジン成分をセメント液成分中に 0, 10, 20, 40wt%，レジン添加型ではレジン成分をセメント液成分中に 0, 20, 40, 60, 80 wt% 添加して試作レジン添加型グラスアイオノマーセメントを作製した。セメントの粉液比は低粉液比，標準粉液比，高粉液比（従来型では P/L=2.1/1.0, 2.7/1.0, 3.3/1.0，レジン添加型では P/L=2.4/1.0, 3.0/1.0, 3.6/1.0）の 3 条件とした。破壊靱性値の測定はセメント練和開始 24 時間後に行った。その結果，従来型では標準粉液比の 20 wt% で 0 wt% と比較して有意に高い破壊靱性値を示した。従来型グラスアイオノマーセメントにおいて，破壊靱性値の増加を示すレジン成分添加量には至適範囲が存在することが示唆された。一方，レジン添加型では高粉液比の 80 wt% を除きレジン添加量の増加に伴い破壊靱性値は増加する傾向を示した。また，レジン成分の添加によりレジン添加型セメント硬化体の構造はレジン添加量の違いにより変化した。

索引用語：グラスポリアルケノエートセメント， Bis-GMA， TEGDMA， 粉液比， 破壊靱性

緒 言

グラスアイオノマーセメントは、歯質接着性、フッ素徐放性などの特性を有し歯科臨床上で欠かせない材料の1つであり、その特性により様々な用途に応用されている。このセメントは主に合着用ならびに充填用として応用される場合が多く、大きな機械的強さが求められる。従って、グラスアイオノマーセメントの機械的強さに関しては過去に多くの研究が行われてきた¹⁻⁵⁾。

一般に、歯科材料の機械的強さは圧縮強さ、引張強さ、曲げ強さ、せん断強さなどが測定されており、従来型グラスアイオノマーセメントに関しても、これらの強さを測定することにより評価されている。とくに、圧縮強さ、引張強さに関する報告が圧倒的に多く、具体的には粉液比の及ぼす影響⁵⁾、水中浸漬期間が及ぼす影響^{6,7)}などについて検討が行われてきた。また、曲げ強さ^{3,8)}ならびにせん断強さ^{4,9)}に関する研究も行われている。これらの報告より、グラスアイオノマーセメントは圧縮強さが大きく、間接引張強さならびに曲げ強さが小さい結果が得られておりグラスアイオノマーセメントは脆性的性質を示すといわれている¹⁰⁾。また、硬化初期の段階で水分と接触すると硬化反応が阻害され、セメント硬化体が白濁する欠点がある。

しかしながら、グラスアイオノマーセメントのもつ低い歯髄刺激やフッ素徐放性などの利点を最大限に活用し、かつ機械的性質ならびに操作性を改善するために開発されたのがレジン添加型グラスアイオノマーセメントである¹⁰⁾。このセメントはレジン成分として2-Hydroxyethyl methacrylate (HEMA) が配合されている。HEMAは親水性のモノマーであり、グラスアイオノマーセメントの液成分のポリアクリル酸とのなじみもよく、そのセメント硬化体は従来の酸塩基反応により生じたポリアクリル酸金属塩の周囲をポリ HEMA が取り巻く構造を呈している。レジン成分の添加によりグラスアイオノマーセメントの脆性の改善が期待できると考えられており、レジン添加型グラスアイオノマーセメントに関する研究も、機械的性質^{6,7)}をはじめ、崩壊率¹¹⁾、

辺縁封鎖性¹²⁾、接着性^{13,14)}に関する研究が行われている。とくに、機械的性質に関しては、圧縮強さは従来型ガラスイオノマーセメントと比較して同程度あるいはわずかに低い値を示すものの、間接引張強さの向上が認められる結果^{6,7)}が得られており脆性の改善が認められている。

ここで、脆性材料における機械的性質を評価法の1つとして破壊靱性値があげられる。破壊靱性値は脆性破壊に対する抵抗の目安になると定義されており¹⁵⁾、材料の粘り強さを示す。とくに、充填用材料の咀嚼運動に伴う咬合力に対する機械的強さは従来から評価されている圧縮強さ、間接引張強さなどの評価では不十分と考えられ、近年ではガラスイオノマーセメントやコンポジットレジン^{6,7,16)}の破壊靱性値の測定が行われるようになってきている。とくに、歯科材料に対する破壊靱性値の測定ではRuseら¹⁷⁾により考案された notchless triangular prism (NTP) 法が普及しており、与那覇ら¹⁸⁾、高村ら¹⁹⁾によっても行われている。

材料の強化法の1つとして複合化が行われており、強化を目的として加える材料を強化材という。ガラスイオノマーセメントの場合、単一構造からなる脆性材料ではなく、セメント未反応粒子とマトリックスからなる粒子分散型複合材料構造からなる⁵⁾ため、さらなるガラスイオノマーセメントの機械的強さの向上には強化材を添加することが簡便かつ利便性があると考えられる。すなわち、現在用いられているレジン添加型ガラスイオノマーセメントのレジン成分である HEMA に代わるレジン成分を新たに添加することが有効であると考えた。添加するレジン成分にはすでに歯科材料への応用が行われており、重合硬化後に架橋構造をとり機械的強さが大きい多官能性モノマーが有効と考えた。

そこで本研究は、レジン成分自体の機械的性質に優れる疎水性のレジンモノマーを使用した試作レジン成分を従来型及びレジン添加型ガラスイオノマーセメントに添加して試作ガラスイオノマーセメントを作製することで、レジン成分の添加が破壊靱性値に及ぼす影響について検討した。

II. 材料と方法

1. 実験材料

実験には市販充填用ガラスイオノマーセメントを使用した。従来型ガラスイオノマーセメントの Fuji IONOMER TYPE II (ジーシー, 東京, 以下, 従来型セメント) およびレジン添加型ガラスイオノマーセメントの Fuji II LC EM (ジーシー, 東京, 以下, レジン添加型セメント) の 2 種類を使用した。各セメントの Lot 番号, 標準粉液比を Table 1 に示す。

レジン成分には, 2,2-Bis[4-(hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane (Bis-GMA, Polysciences, Warrington, USA), Triethylene Glycol Dimethacrylate (TEGDMA, 和光純薬, 大阪), (±)-Camphorquinone (CQ, 和光純薬, 大阪), 2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA, ALDRICH, St. Louis, USA) を使用した。各試薬の Lot 番号を Table 2 に示す。

2. 実験方法

1) 試作レジン成分の作製

Bis-GMA と TEGDMA をモル比で 1 : 1 になるようにガラスビーカーに採取し, 均一な混合物になるまでステンレスパチュラを用い混和した。さらにレジン混合物の 0.1 wt% の CQ と 0.2 wt% の DMAEMA を計量し, レジン混合物に DMAEMA, CQ の順番で加え, CQ が完全に溶解するまで混和した。レジン成分の混和は純黄色半導体工場用飛散防止膜付蛍光灯 (FLR40S・Y-F/M・P, Panasonic, 大阪) を使用した暗室内で, 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) 試料の作製

室温大気中 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$, 相対湿度 $50 \pm 10\%$) にて, 試作レジン成分とセメントの液成分を混和後, 粉末を二分割練和 (各 30 秒ずつ) し, セメント練和泥を作製

した。セルロイドストリップ（ジーシー，東京）を介して，スライドガラス上に置いた1辺6 mm，高さ12 mmの正三角柱状のテフロンモールド内にセメント練和泥を填入し，セルロイドストリップを介してスライドガラスにて圧接し，可視光線照射器（NEW LIGHT VL- II，ジーシー，東京）を用いて正三角柱の底面と上面に20秒間ずつ照射した。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三角柱状試料を作製した。その後，シリコンカーバイド耐水研磨紙600番を用いて試料のバリを除去した。作製した三角柱状試料を温度 $37 \pm 2^\circ\text{C}$ のイオン交換水中（水中浸漬状態）に保管した。

なお，各セメントの粉液比は低粉液比，標準粉液比，高粉液比（従来型では $P/L(\text{g/g})=2.1/1.0, 2.7/1.0, 3.3/1.0$ ，レジン添加型では $P/L(\text{g/g})=2.4/1.0, 3.0/1.0, 3.6/1.0$)の3条件とした。また，試作レジン成分のセメント練和液への添加量は従来型では0，10，20，40 wt%の4条件，レジン添加型では0，20，40，60，80 wt%の5条件とした。

3) 破壊靱性値の測定

破壊靱性値の測定はRuseら¹⁷⁾の方法に準じてNTP法により行った。試料を室温に戻すために，大気中で10分間放置したのち，室温大気中で万能試験機（4302型，Instron，Buckinghamshire, UK）を用い，試料把持部間隙200 μm ，クロスヘッドスピード0.5 mm/minの条件でセメント練和開始より24時間後に行った。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（12 mm）， 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である。NTP法では試料の長さ D はChevron-notched short rod試験における試料の直径に該当している。

Y'min に関して, Bubsey ら²⁰⁾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. なお, 試料数は各条件につき 5 個とした. 各セメントにおいて破壊靱性値に対する粉液比の影響に関して統計学的有意差 (ANOVA/Scheffé 多重比較, 危険率 5%) を検討した.

4) 電子線マイクロアナライザを用いた構造観察

破壊靱性値測定後の試験片をエポキシ樹脂 (EpoFix, 丸本ストルアス, 東京) で包埋し, シリコンカーバイド耐水研磨紙 800 番まで研磨後, さらにバフとアルミナを用い研磨後, 超音波洗浄 (イオン交換水) 後, 通法にて金コーティング (SC-708MC, サンヨー電子, 東京) を 20 nm で施し, 電子線マイクロアナライザ (JCMA-733, 日本電子, 東京) にてセメント硬化体の観察を行った. 観察は, 二次電子像 (SEI), 反射電子像 (BEI), 特性エックス線像 (SiK α) を加速電圧 20 kV, 試料電流 10 nA (SiK α), 検出角 40°分光結晶 PET の条件で行った.

5) 走査電子顕微鏡を用いた Fractography

破壊靱性値測定後の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, 東京) によって, 破断面の観察を行った. 観察は, 二次電子像 (SEI) を加速電圧 20 kV, スポットサイズ 25 の条件で行った.

結 果

1. 破壊靱性値の測定

Figs 1,2 に従来型ならびにレジン添加型セメントのレジン成分添加量を変化させた場合の破壊靱性値の結果を示す。

1) 従来型セメント (Fig 1)

二元配置分散分析の結果、粉液比 ($F=1.213$, $p=0.306$) に関しては有意な影響が認められなかったが、レジン成分の添加量 ($F=5.953$, $p=0.002$) ならびに両者の相互作用 ($F=5.540$, $p<0.0001$) に関しては有意な影響が認められた (Table 3)。

レジン成分の添加量の影響では、低粉液比においては有意差が認められなかったものの ($p>0.05$)、0 wt%と比較して 10 wt%では約 1.6 倍の値を示した。標準粉液比において、20wt%では 0 wt%と比較して有意に大きな破壊靱性値を示した ($p<0.05$)。高粉液比に関しても有意差は認められなかったものの ($p>0.05$)、0 wt%と比較して 40 wt%の破壊靱性値は約 2/3 の値を示した。

粉液比による影響では、レジン成分を 10 wt%添加した低粉液比と 10 wt%添加した標準粉液比間で有意差が認められた ($p<0.05$) が、その他の試作レジン成分の各添加量での粉液比の間には有意差は認められなかった ($p>0.05$)。

2) レジン添加型セメント (Fig 2)

二元配置分散分析の結果、粉液比 ($F=6.143$, $p=0.004$)、レジン成分の添加量 ($F=25.501$, $p<0.0001$) に関して有意な影響を受けていたが、両者の相互作用 ($F=1.610$, $p=0.141$) には有意な影響は認められなかった (Table 4)。

レジン成分の添加量の影響では、低粉液比において、0 wt%と比較して 60 wt%以上で有意に大きな破壊靱性値を示した ($p<0.05$)。標準粉液比において、0 wt%と比較して 80 wt%以上で有意に大きな破壊靱性値を示した ($p<0.05$)。高粉液比において、0 wt%と比較して 20 wt%以上で有意に大きな破壊靱性値を示した

($p < 0.05$) .

粉液比間の影響では，各レジジン成分添加量での粉液比間で有意差は認められなかった ($p > 0.05$) .

2. 電子線マイクロアナライザを用いた構造観察

Figs 3-9 に標準粉液比の従来型ならびにレジジン添加型セメント試料を電子線マイクロアナライザにて観察した二次電子像，反射電子像ならびに SiK α 特性エックス線像を示す.

1) 従来型セメント (Figs 3-5)

0 wt%試料では，アルミノシリケートガラスの角の部分が丸みを帯びている像が観察された (Fig 3). レジジン成分を 20 wt%添加した試料では未反応のアルミノシリケートガラスとセメントマトリックスが観察されたと同時に，球形ならびに島状に分散した構造物が観察され，反射電子像ならびに SiK α 特性エックス線像よりこの球状ならびに島状の構造物は添加したレジジン硬化物であることが確認された. さらに，添加したレジジン成分が単独で重合した状態になっていることが観察された (Fig 4). レジジン成分を 40 wt%添加した試料では，20 wt%の試料と比較して球状ならびに島状のレジジン硬化物が多く観察された (Fig 5).

2) レジジン添加型セメント (Figs 6-9)

0 wt%試料では，従来型と同様にアルミノシリケートガラスの角の部分が丸みを帯びている像が観察された (Fig 6). レジジン成分を 40 wt%添加した試料では未反応のアルミノシリケートガラスとセメントマトリックスが観察されたと同時に，島状に分散した構造物が観察され，反射電子像ならびに SiK α 特性エックス線像よりこの島状の構造物は添加したレジジン硬化物であることが確認された (Fig 7). レジジン成分を 60 wt%添加した試料では 40 wt%の試料と同様に未反応のアルミノシリケートガラスとセメントマトリックスが観察されたと同時に島状に分散した構造物が観察され，反射電子像ならびに SiK α 特性エックス線像よりこの島状の

構造物は添加したレジン硬化物であることが確認された。しかしながら、レジン硬化物の大きさは小さく、その数も少なくなっているのが観察された (Fig 8)。

レジン成分を 80 wt% 添加した試料では島状に分散したレジン硬化物はほとんど観察されず、40 wt%、60 wt% 添加した試料とは異なった構造を示していた (Fig 9)。

3. 走査電子顕微鏡を用いた Fractography

Figs 10,11 に破壊靱性値測定後の従来型ならびにレジン添加型セメント試料の破断面を走査型電子顕微鏡にて観察した一例を示す。

1) 従来型セメント (Fig 10)

低粉液比のレジン成分を 40 wt% 添加した試料では 0 wt% にみられない球状ならびに島状のレジン硬化物が観察された (Fig 10 中の矢印部分)。その重合体とセメントマトリックスが結合していないことが観察された。また、レジン成分を 40 wt% 添加した試料は 0 wt% と比較して凸凹の多い破断面を示した。

2) レジン添加型セメント (Fig 11)

標準粉液比のレジン成分を 40 wt% 添加した試料では島状のレジン硬化物が観察された (Fig 11 中の矢印部分)。レジン成分を 80 wt% 添加した試料には島状のレジン硬化物が観察されなかった。また、レジン成分を 40 wt% 添加した試料は 80 wt% 添加した試料と比較して凸凹の多い破断面を示した。

IV. 考 察

1. 研究方法について

従来型セメントは充填用材料としての機械的強さがコンポジットレジンと比較して小さい²¹⁾。また、硬化初期に水分と接触すると硬化反応が阻害され硬化体が白濁するといった欠点を有し、使用用途が限定されている。このような従来型セメントの欠点を改善する目的としてレジン添加型セメントが開発されてきた¹⁰⁾。このセメントは液成分中に親水性モノマーである HEMA を添加し従来の酸塩基反応とレジンの重合反応により硬化する。レジン添加型セメントの機械的性質に関する研究は数多く行われている^{6-8,10,14,22,23)}。レジン添加型セメントの機械的性質は従来型セメントと比較して、間接引張強さは大きくなっているが、圧縮強さでは従来型よりむしろ低い値を示す報告⁶⁾がみられる。破壊靱性値に関しては、尾松ら⁵⁾が合着用ガラスアイオノマーセメントに関して研究を行っており、従来型セメントと比較してレジン添加型セメントの破壊靱性値は大きな値を示したと報告している。このように、レジン成分を添加することによって脆性の改善がみられるものの、充填用材料としての機械的性質に関してはいまだ十分に解明されていない。

材料の強化に関して、複合化により強化する場合、母材は有機材料、無機材料および金属材料のいずれかからなるが、強化材は各母材に対して金属材料、有機材料、無機材料のいずれか1種類以上が可能である。強化材の形態はいずれの材料においても、繊維状や粒子状ならびにシート状のものが多用されそれぞれ繊維強化型複合材、粒子分散強化型複合材および積層強化型複合材とよばれている²⁴⁾。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シリケート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となった有芯構造を呈している²⁵⁾ことから粒子分散強化型複合材料の一種と考えられている。レジン添加型では前述の欠点の改善を目的として親水性モノマーである HEMA が添加されている。本研究ではガラスアイオ

ノマーセメント硬化体の強さの向上，すなわち，破壊に対する抵抗性の向上を図る 1 つの手段として，現在用いられているレジン添加型ガラスイオノマーセメントのレジン成分である HEMA に代わるレジン成分を新たに添加し検討を行うこととした．レジン成分としては，すでに歯科材料として応用されているもの，レジン重合体自体の強さが大きい^{21,26)} ことなどを考慮して，今回の実験では Bis-GMA を添加することにした．Bis-GMA はすでに歯科用コンポジットレジンのベースモノマーとして用いられていること，芳香族系の多官能性モノマーであり，重合体が架橋構造を呈するため HEMA より強さが大きいことから添加するレジン成分の条件を満たしていると考えられる．但し，欠点としては疎水性であることがあげられる．本来であれば，HEMA と同様に液成分であるポリアクリル酸水溶液となじむことが望ましい．しかしながら，本研究はガラスイオノマーセメントの機械的強さの向上を主眼に置いており，疎水性である Bis-GMA の添加はガラスイオノマーセメントの酸塩基反応の進行に影響を与えにくいと考えられる．

Bis-GMA は粘度が高い多官能性モノマーであることが知られている^{21,26)}．添加にあたりガラスイオノマーセメントの操作性を確保するため，低粘性モノマーである TEGDMA を加えることとした．Bis-GMA と TEGDMA の混合比率に関しては，試作レジンを作製した Mathis と Ferracane の報告²³⁾ を参考にモル比で 1:1 とした．また，重合開始剤として光重合方式で重合させるために，光増感剤の CQ ならびに還元剤である DMAEMA をそれぞれレジン混合物の 0.1 wt%，0.2 wt% を加えた．実験に際し，予備実験の段階で添加するレジン成分のみで重合硬化することを確認した後にガラスイオノマーセメントに添加することにした．このレジン成分はモノマー（液状）であるため，まずガラスイオノマーセメントの液成分に十分攪拌混合した後に粉末と練和を行い試料の作製を行った．これは，セメント粉末と液を練和の後にレジン成分を添加した場合にはセメント練和泥にレジン成分が不均一になる危険性を可及的に少なくすることを目的と考えたためである．

レジン成分の添加はグラスアイオノマーセメントの液成分中に使用した液量 (1g) に対して従来型では, 0, 10, 20, 40 wt%の4条件, レジン添加型では0, 20, 40, 60, 80 wt%の5条件とした. 本実験ではレジン成分の添加により機械的強さにどのような影響を与えるかを検討することを主眼とした. 両タイプのグラスアイオノマーセメントでは添加量の範囲が異なっている. これは破壊靱性値が測定可能なセメント硬化体が形成できる添加範囲に基づいたためである. 特にレジン添加型ではすでに HEMA が添加されているために 60, 80wt%のような極端な添加量に関する検討を行った. さらに, セメントの粉液比の及ぼす影響に関する検討を行うために, メーカー指定の粉液比を標準粉液比 (標準) とし, さらに粉末を 0.6g 増減させた3条件とした. 粉液比の設定に関しては従来の報告ではメーカー指定の標準粉液比の粉末量を 20%増減⁹⁾ あるいは 30%増減⁵⁾ させた粉液比により行われていることが多い. 今回の実験では, 特に低粉液比においてセメントの硬化反応に伴うマトリックス量を極端に多くし, 添加するレジン成分の影響を検討するため, 従来型セメントの標準粉液比 2.7 g/1.0 g に対して粉末量を 0.6 g 減少, またレジン添加型セメントの標準粉液比 3.0 g/1.0 g に対して粉末量を 0.6 g 減少させた粉液比を設定することにした.

2. グラスアイオノマーセメントの破壊靱性値の測定方法について

過去のグラスアイオノマーセメントの機械的強さに関する研究では圧縮強さ, 間接引張強さ, 曲げ強さならびにせん断強さなどが測定¹⁴⁾ されている. しかしながら, 実際の口腔内への応用を考慮すると, 従来の強さの測定のみで材料の機械的強さを評価することは不十分と考えられる. 口腔内で使用される材料, つまり充填用材料は咀嚼運動に伴う咬合力の負荷を考慮すると, 破壊に対する抵抗性, すなわち破壊靱性の測定も必要であると考えられる.

一般的に, 材料の破壊はその応力の負荷する方向 (亀裂の進展方向) により 3 種類に分類され, 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 荷重の方向に進展し、破壊靱性値の測定に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であるといわれている²⁷⁾。破壊のプロセスでは試料に生じた亀裂先端付近の応力を K (応力拡大係数) と表すことができ、亀裂が高速で伝播し始めたときの臨界応力拡大係数を KC としている。一般には材料が破壊を生じる際に示す KC 値を破壊靱性値とし、実際の測定では亀裂の変形モードが単純であるモード I での算出 (KIC の算出) が行われている。試料には亀裂として V ノッチを作製して測定を行う方法が多い²⁸⁻³³⁾。

歯科材料に関しても、V ノッチを作製して充填用コンポジットレジン²⁹⁾、コア用材料^{30,31)}、ガラスアイオノマーセメント^{32,33)} の破壊靱性値が報告されている。一方、Ruse ら¹⁷⁾ は Polymethyl methacrylate (PMMA) の破壊靱性値の算出に用いた NTP 法について、chevron-notched short rod specimen で得られた測定値と非常に高い相関があることを報告している。とくに、歯科用セメントのような脆性材料の場合にはノッチ作製が困難である。そこで、本研究は破壊靱性値を求めるにあたり試料作製時の技術的過誤を最小限にするために、試料作製時一辺 6 mm、長径 12 mm の正三角柱状試料を用いて V ノッチ不要の NTP 法を用いることとした。破壊靱性値の測定に際して試料表面の欠陥が測定値に大きな影響を及ぼすといわれている¹⁸⁾。この欠陥は試料内部由来のものが表面の微細な傷によるものかを判断することは非常に困難であるとされている。従って、本研究では試料作製時に発生した表面のバリの除去後、試料表面をシリコンカーバイド耐水研磨紙 600 番で一定時間研磨を行い試料表面の機械的損傷を可及的に排除した。従って、これらの操作によりガラスアイオノマーセメントの脆性破壊に対する抵抗性を示す破壊靱性値を求めることができたと考えている。今回 NTP 法により測定した破壊靱性値は従来型セメントのレジン成分無添加の試料で $0.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 程度、同様に、レジン添加型セメントのレジン成分無添加の試料で $0.6\sim 1.1$

MPa \cdot m^{1/2}の範囲であった。尾松ら⁵⁾はNTP法を用いて合着用グラスアイオノマーセメントの破壊靱性値を測定したところ、従来型セメントでは0.2 MPa \cdot m^{1/2}程度、レジンを添加型セメントで0.6~0.7 MPa \cdot m^{1/2}の結果が、金井ら³⁴⁾の報告では従来型セメントでは0.2 MPa \cdot m^{1/2}程度、レジンを添加型セメントで0.7~2.3 MPa \cdot m^{1/2}の結果が得られている。充填用と合着用の違いはあるもののいずれの場合も類似した破壊靱性値が得られており、今回のNTP法により測定した破壊靱性値は妥当であると考えている。

3. 試作レジン成分の添加がグラスアイオノマーセメントの破壊靱性値に及ぼす影響

従来型では、標準粉液比におけるレジン成分の添加量が20 wt%の場合に0 wt%と比較して有意に大きな破壊靱性値を示した(p<0.05)。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および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ことが知られている²⁷⁾。今回設定した3種類の粉液比に関して、液成分中に10, 20, 40 wt%のレジン成分の添加を行ったわけであるが、実際のセメント硬化体中に占めるレジン成分の割合は低粉液比で3.2, 6.5, 13.0%, 標準粉液比で2.7, 5.4, 10.9%, 高粉液比で2.3, 4.7, 9.3%となる。低粉液比における10 wt%のレジン成分の添加では硬化体中のレジン成分の占める割合が3.2%であり、他のレジン添加量と比較してマトリックス量が多いことが推測される。塑性的性質を示すマトリックス量の増加は破壊靱性値を大きくすることが予想される。さらにレジン成分の添加により破壊靱性値が大きくなることも推測される。従って、低粉液比における10 wt%のレジン成分の添加は0 wt%と比較して約1.6倍の値を示したと考えられた。10 wt%以上のレジン成分の添加も0 wt%と比較して統計学的有意差は認められない結果が得られた。これは、今回使用したレジン成分が架橋構造を有するBis-GMAであり、Methyl methacrylate (MMA)やHEMAなどの線状高分子と異なり重合体の強さが大きく、塑性的性質を示しにくいことが考えられる。従って、破壊靱性値はレジン添加量の増加に伴う相対的なマトリックス量の低下があるものの、添加したレジン成分自体の強さに

よる向上とが相殺する形となり、破壊靱性値が大きく変化しなかったと考えられる。高粉液比に関しても同様なことが考えられるが、40 wt%のレジン成分の添加により塑性的性質を示すマトリックス量の低下とレジン自体の強さにより脆性的特性が現れる結果となり、0 wt%と比較して破壊靱性値は約 2/3 の値を示したと考えられる。一方、標準粉液比では 20 wt%のレジン成分の添加により 0 wt%と比較して有意に大きな破壊靱性値を示し ($p<0.05$)、低ならびに高粉液比と異なる様相を示していた。標準粉液比においてもセメント硬化体中のマトリックス量と添加されたレジン成分の占める割合が関与していると考えられるが、明確な傾向が認められなかった。

従来型セメントの破壊靱性値測定後の試料の電子線マイクロアナライザによる二次電子像、反射電子像の観察では、レジン成分の添加量が増加するに伴いマトリックス中にレジン成分が球状あるいは島状に分散した構造が観察された。本研究で使用したレジン成分は疎水性を示すことから、水和ゲルからなるセメントマトリックス内に溶解することなく島状に生成されたと考えられた。この島状に分散したレジン硬化物がセメントマトリックス中にフィラーとしての機能を示して、破壊靱性値に影響を及ぼしたと推測される。但し、レジン硬化物とセメントマトリックスが結合している構造は観察されなかった。ガラスイオノマーセメントは単一構造からなる脆性材料ではなく、フィラーとマトリックスからなる粒子分散型複合材料構造からなること⁵⁾より、添加したレジン成分が破壊靱性値にどの程度影響を及ぼすのかその詳細は確認できなかった。今回使用した Bis-GMA と TEGDMA モノマーの場合、破壊靱性値に影響を及ぼす至適濃度範囲が存在することが示唆された。

レジン添加型セメントでは各粉液比において、レジン成分の添加量の増加により 0 wt%と比較して有意に大きな破壊靱性値を示した($p<0.05$)。レジン添加型では今回設定した 3 種類の粉液比に関して、液成分中に 20, 40, 60, 80 wt%のレジン成分の添加を行ったわけであるが、実際のセメント硬化体中に占めるレジン成分の割合は、低粉液比で 5.9, 11.8, 17.6, 23.5 %, 標準粉液比で 5, 10, 15, 20 %, 高粉液比で 4.4,

8.7, 13, 17.4%となる。レジン添加型ではマトリックス内に生成されるポリマー構造の存在により、従来型セメントと比較して塑性的性質を示していることが推察される。従って、レジン添加型セメントの破壊靱性値は従来型セメントよりも大きくなっている。このマトリックス内に生成されるポリマー構造の存在に加え、さらなるレジン成分の添加により、親水性ならびに疎水性を問わずセメントマトリックス内のレジン成分の増加により破壊靱性値が有意に大きくなったと考えられる。

レジン添加型セメントの破壊靱性値測定後の試料の電子線マイクロアナライザによる二次電子像、反射電子像の観察ではレジン成分の添加量が 40 wt%までは添加されたレジン成分がセメントマトリックス内に島状に分散し、レジン添加量が増加するに伴い島状のレジン硬化物は減少していた。つまり、セメント硬化体の構造に変化が生じ、その変化が破壊靱性値の向上につながったと考えられる。

以上のことより、今回使用した試作レジン成分の場合、破壊靱性値はレジン添加量に影響を受ける範囲が存在し、従来型セメントとレジン添加型セメントでは試作レジン成分添加後の試作セメント硬化体の構造が異なることが明らかとなった。

V. 結 論

充填用ガラスアイオノマーセメント（従来型ガラスアイオノマーセメント 1 種類，レジン添加型ガラスアイオノマーセメント 1 種類）の粉液比を変化させて，さらに従来型セメントでは試作レジン成分をセメント液量の 10-40 wt%，レジン添加型セメントでは試作レジンをセメント液量の 20-80 wt% 添加し，破壊靱性値について検討を行ったところ，以下の結果が得られた．

1. 従来型セメントにおいて，破壊靱性値の向上には，レジン添加量に至適範囲が存在することが示唆された．
2. レジン添加型セメントにおいて，レジン添加量の増加に伴い破壊靱性値は増加する傾向を示した．
3. レジン成分が添加されたセメント硬化体の構造は，従来型セメントとレジン添加型セメントでは異なることが明らかとなった．とくに，レジン添加型セメントでは添加量の違いにより硬化体の構造が変化した．

謝 辞

稿を終えるにあたり，御懇切なる御指導と御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機能保存回復学講座保存修復学分野 片山 直教授，機能保存回復学講座歯科補綴学分野 大川周治教授ならびに形態機能成育学講座口腔小児科学分野 渡部 茂教授に厚く御礼申し上げます。

また，研究の遂行にあたり直接御教示と御助言を頂きました日比野 靖准教授ならびに長沢悠子助教に感謝の意を表します。

引用文献

- 1) White SN and Yu Z: Compressive and diametral tensile strengths of current adhesive luting agents. *J Prosthet Dent* **69**, 568-572, 1993
- 2) Cattani-Lorente MA, Godin C and Meyer JM: Mechanical behavior of glass ionomer cements affected by long-term storage in water. *Dent Mater* **10**, 37-44, 1994
- 3) Piwowarczyk A and Lauer HC: Mechanical properties of luting cements after water storage. *Oper Dent* **28**, 535-542, 2003
- 4) 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
- 5) 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
- 6) 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
- 7) Fujishima A, Ikeda K, Aoyama M, Miyazaki T, Sasa R and Ferracane JL: Durability of resin-modified glass ionomer cements after long term water immersion. *昭和歯学会雑誌* **21**, 178-185, 2001
- 8) 宮崎真至, 杉山路子, 後藤誠之, 川村敏之, 安藤 進, 小野瀬英雄: 審美性修復材料の破壊靱性について. *日歯保存誌* **39**, 1068-1074, 1996
- 9) 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
- 10) Wilson AD: Resin-modified glass-ionomer cements. *Int J Prosthodont* **3**, 425-429, 1990

- 11) 星野高之, 倉持健一, 森山明勲, 渡部康男, 山賀谷一郎, 日比野 靖, 中嶌 裕 :
合着用ガラスイオノマーセメントの硬化開始後の経過時間が崩壊率に及ぼす影
響. 歯科材料・器械 **20**, 61-67, 2001
- 12) 関 秀明, 小川正明, 加藤善郎 : 新規フィラーを用いたレジン添加型ガラスアイ
オノマーセメント修復材のフッ素リリースおよびリチャージ効果に関する基礎的
研究 - 辺縁封鎖性と周囲窩壁に対するフッ素取り込み量の観察 -. 日歯保存誌
53, 244-256, 2010
- 13) 日比野 靖, 橋本弘一 : 新しい合着用ガラスイオノマーセメントの諸性質. 歯
科材料・器械 **14**, 554-559, 1995
- 14) 菊井徹哉, 島野偉礎轄, 鈴木郁男, 長山克也 : Resin-modified glass-ionomer cement
の歯科理工学的性質. 奥羽大歯誌 **23**, 55-59, 1996
- 15) 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. 朝倉書店, 東京, pp108-114, 1995
- 16) 秋池成律, 能勢大尚, 廣田吉明, 多和田泰之, 小松繁樹 : 硬質レジンを用いた 3
種破壊靱性試験法の比較. 日補綴歯会誌 **52**, 49-58, 2008
- 17) 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
- 18) 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
- 19) 高村 幸, 秋池成律, 小松繁樹, 畑 好昭 : Notchless Triangular Prism 法破壊靱性試
験におけるプリズム長の影響. 日補綴歯会誌 **49**, 253-262, 2005
- 20) 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

- 21) 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, 中畷 裕, 西山典宏, 宮崎 隆, 米山隆之編, 第5版, 学建書院, 東京, pp59-90, 2013
- 22) Knobloch LA, Kerby RE, Seghi R, Berlin JS and Lee JS: Fracture toughness of resin-based luting cements. *J Prosthet Dent* **83**, 204-209, 2000
- 23) Mathis RS and Ferracane JL: Properties of a glass-ionomer/resin-composite hybrid material. *Dent Mater* **5**, 355-358, 1989
- 24) 土井 豊, 飯島まゆみ: 材料の種類. 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, pp7-21, 2013
- 25) 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, pp231-251, 2013
- 26) 西山典宏, 村松安盛, 野村 充, 根本君也: 硬質レジン用低粘度モノマーの開発-1,2-ジメタルリロイロキシクロヘキサンの合成とその機械的性質-. *歯科材料・器械* **18**, 233-238, 1999
- 27) Liaw PK: Fracture toughness and fracture mechanics. In: *ASM Handbook Volume 8 Mechanical testing and evaluation*. Kuhu H and Medlin D, eds, vol 1, ASM International, Materials Park, pp563-576, 2000
- 28) 萩原芳彦: 金属の強度. In: よくわかる破壊力学. 萩原芳彦, 鈴木秀人, オーム社, pp84-92, 2000
- 29) Bonilla ED, Yashar M and Caputo AA: Fracture toughness of nine flowable resin composites. *J Prosthet Dent* **89**, 261-267, 2003
- 30) Ziebert AJ and Dhuru VB: The fracture toughness of various core materials. *J Prosthodont* **4**, 33-37, 1995

- 31) Bonilla ED, Mardirossian G and Caputo AA: Fracture toughness of various core build-up materials. *J Prosthodont* **9**, 14–18, 2000
- 32) 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
- 33) Yamazaki T, Schricker SR, Brantley WA, Culbertson BM and Johnston W: Viscoelastic behavior and fracture toughness of six glass-ionomer cements. *J Prosthet Dent* **96**, 266–272, 2006
- 34) 金井史子, 小松繁樹, 畑 好昭: 歯科用合着用セメントを用いた異なった破壊靱性試験法の関係. *歯科材料・器械* **26**, 247–255, 2007

表・図

表・図の説明

Tables

Table 1 Glass ionomer cements for filling used in this study

Table 2 Composition of resin components incorporated into the glass ionomer cements for filling

Table 3 Summary of analysis of variance for the amount of incorporated resin components
(conventional)

Table 4 Summary of analysis of variance for the amount of incorporated resin components
(resin-modified)

Figures

Fig 1 Fracture toughness values (K_{Ic}) of conventional glass ionomer cement mixed with the experimental resin components.

Same upper-case letters indicate significant statistical differences ($p < 0.05$) among the different amounts of resin components incorporated at each powder/liquid ratio.

Same lower-case letters indicate significant statistical differences ($p < 0.05$) among the different powder/liquid ratios at each amount of resin components incorporated.

Fig 2 Fracture toughness values (K_{Ic}) of resin-modified glass ionomer cement mixed with the experimental resin components.

Same upper-case letters indicate significant statistical differences ($p < 0.05$) among the different amounts of resin components incorporated at each powder/liquid ratio.

Same lower-case letters indicate significant statistical differences ($p < 0.05$) among the different powder/liquid ratios at each amount of resin components incorporated.

Fig 3 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of conventional glass ionomer cement for filling mixed with 0wt% of the experimental resin to the liquid.

Fig 4 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of conventional glass ionomer cement for filling mixed with 20wt% of the experimental resin to the liquid.

Fig 5 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of conventional glass ionomer cement for filling mixed with 40wt% of the experimental resin to the liquid.

Fig 6 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of resin-modified glass ionomer cement for filling mixed with 0wt% of the experimental resin to the liquid.

Fig 7 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of resin-modified glass ionomer cement for filling mixed with 40wt% of the experimental resin to the liquid.

Fig 8 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of resin-modified glass ionomer cement for filling mixed with 60wt% of the experimental resin to the liquid.

Fig 9 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of resin-modified glass ionomer cement for filling mixed with 80wt% of the experimental resin to the liquid.

Fig 10 Scanning electron microscopic images of the fracture surfaces of conventional glass ionomer cement mixed at powder/liquid ratio of 2.1/1.0.

Arrows indicate the bulk of cured resin components incorporated.

Fig 11 Scanning electron microscopic images of the fracture surfaces of resin-modified glass ionomer cement mixed at powder/liquid ratio of 3.0/1.0.

Arrows indicate the bulk of cured resin components incorporated.

Table1 Glass ionomer cements for filling used in this study

Materials	Manufacturer	Lot No.	P/L ratio(g/g)
Conventional glass ionomer cement			
Fuji IONOMER TYPE II	GC	P:1309111 L:1309061	2.7/1.0*
Resin-modified glass ionomer cement			
Fuji II LC EM	GC	P:1310141 L:1310111	3.0/1.0*

Manufacturer's recommended mixing ratio

Table 2 Composition of resin components incorporated into the glass ionomer cement for filing

Reagent	Manufacturer	Lot No.
2,2-Bis[4-(hydroxy-3-methacryloxypropoxy)phenyl]propane (Bis-GMA)	Polysciences	605207
Triethylene Glycol Dimethacrylate (TEGDMA)	Wako CHEMICALS	LAL4441
(±)-Camphorquinone (CQ)	Wako CHEMICALS	TLR3291
2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA)	ALDRICH	BCBF8391V

Table 3 Summary of analysis of variance for the amount of incorporated resin components (conventional)

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	0.793 ^a	11	0.072	4.866	0.000
Intercept	10.292	1	10.292	694.443	0.000
P/L	0.036	2	0.018	1.213	0.306
Amount of incorporated resin components	0.265	3	0.088	5.953	0.002
P/L * Amount of incorporated resin components	0.493	6	0.082	5.540	0.000
Error	0.711	48	0.015		
Total	11.796	60			
Corrected Total	1.505	59			

a R Squared = .527 (Adjusted R Squared = .419)

Table 4 Summary of analysis of variance for the amount of incorporated resin components (resin-modified)

Source	Type III Sum of squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	7.219 ^a	14	0.516	9.084	0.000
Intercept	149.744	1	149.744	2638.010	0.000
P/L	0.697	2	0.349	6.143	0.004
Amount of incorporated resin components	5.790	4	1.448	25.501	0.000
P/L*Amount of incorporated resin components	0.731	8	0.091	1.610	0.141
Error	3.406	60	0.057		
Total	160.369	75			
Corrected Total	10.625	74			

a R Squared = .679 (Adjusted R Squared = .605)

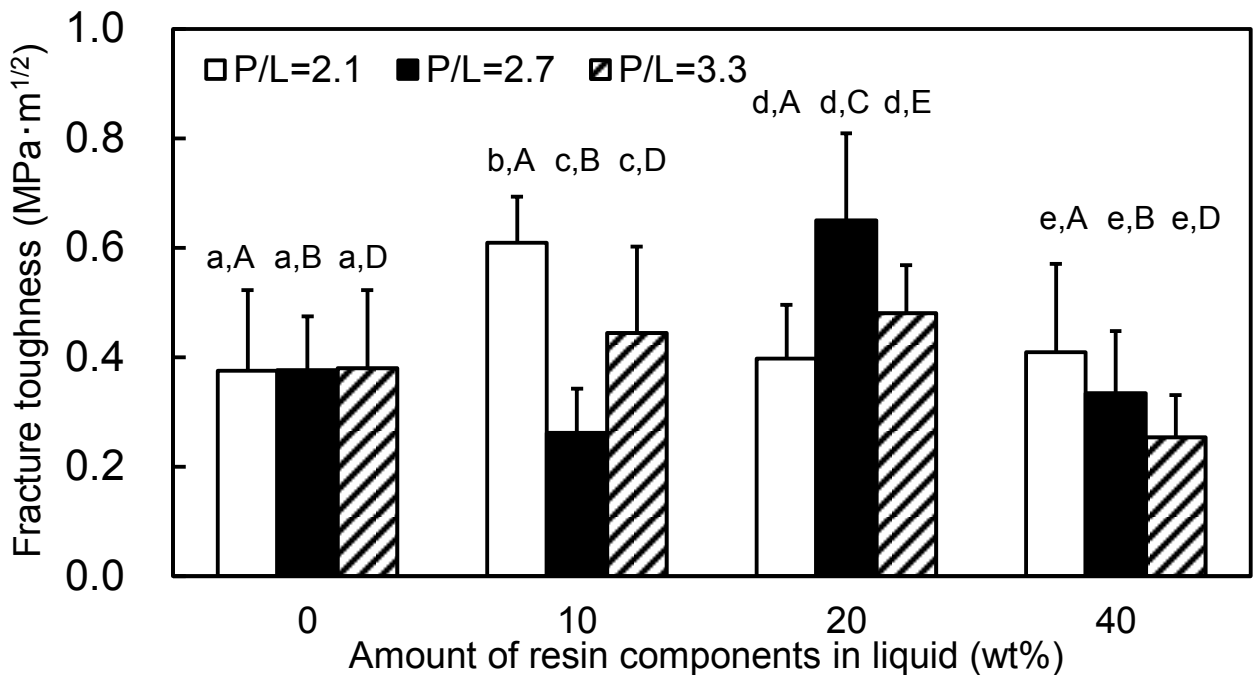


Fig.1 Fracture toughness values (K_{Ic}) of conventional glass ionomer cement mixed with the experimental resin components.

Same upper-case letters indicate significant statistical differences ($p < 0.05$) among the different amounts of resin components incorporated at each powder/liquid ratio. Same lower-case letters indicate significant statistical differences ($p < 0.05$) among the different powder/liquid ratios at each amount of resin components incorporated.

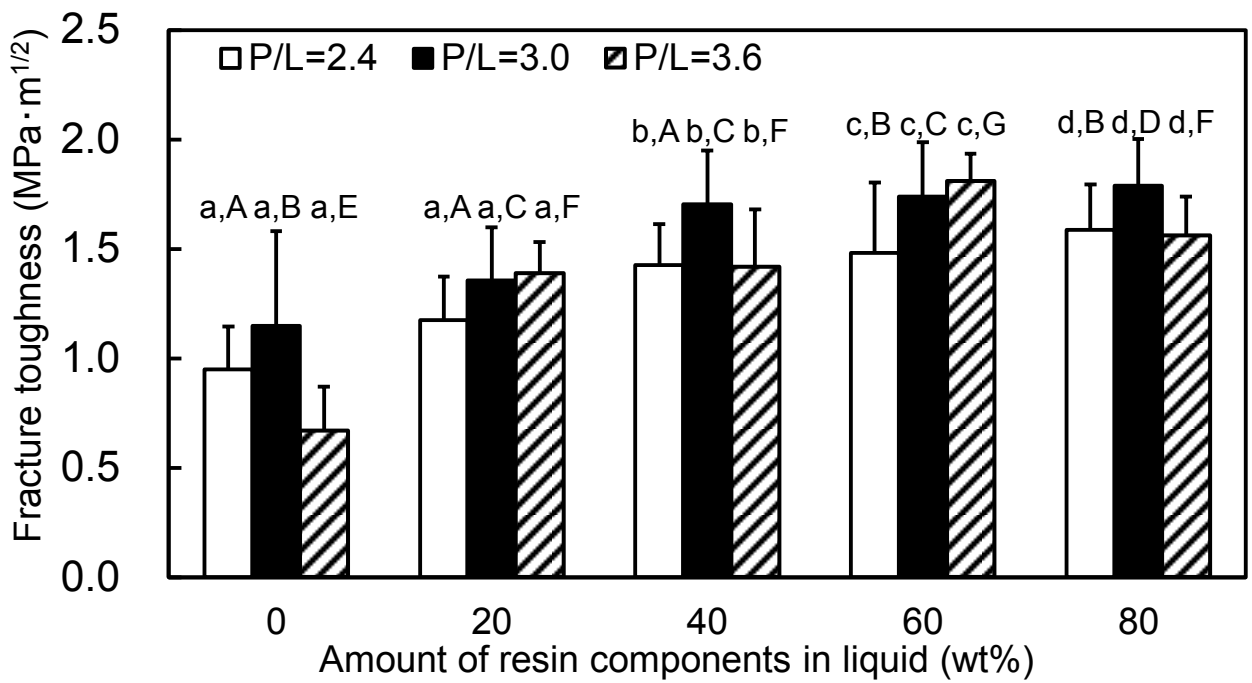
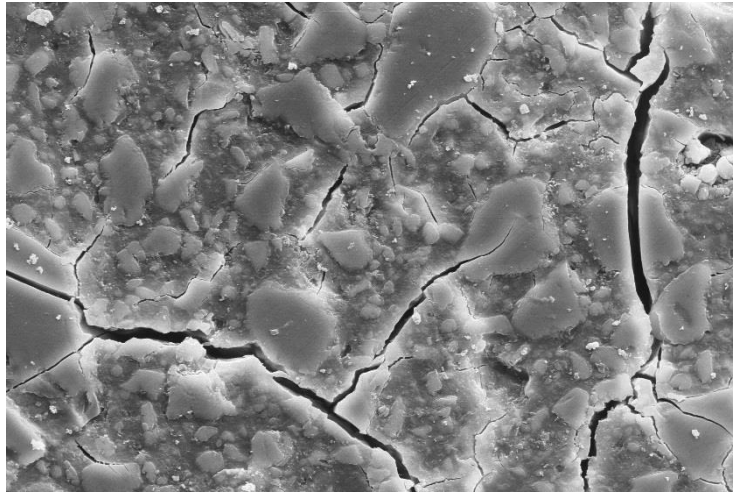


Fig.2 Fracture toughness values (K_{Ic}) of resin-modified glass ionomer cement mixed with the experimental resin components.

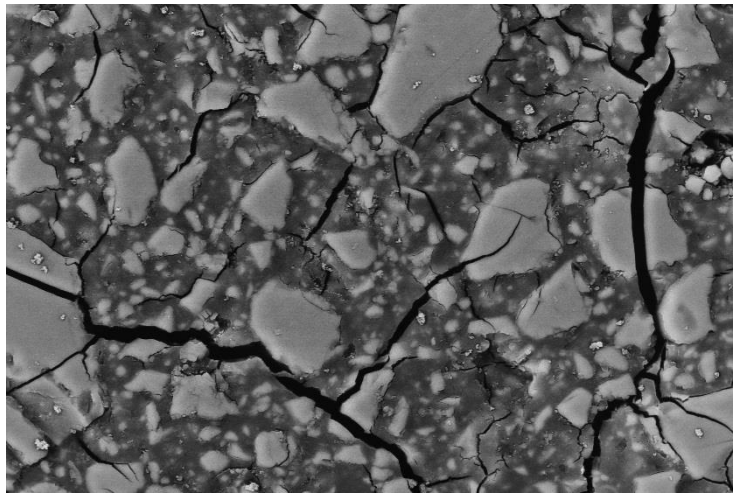
Same upper-case letters indicate significant statistical differences ($p < 0.05$) among the different amounts of resin components incorporated at each powder/liquid ratio. Same lower-case letters indicate significant statistical differences ($p < 0.05$) among the different powder/liquid ratios at each amount of resin components incorporated.

SEI



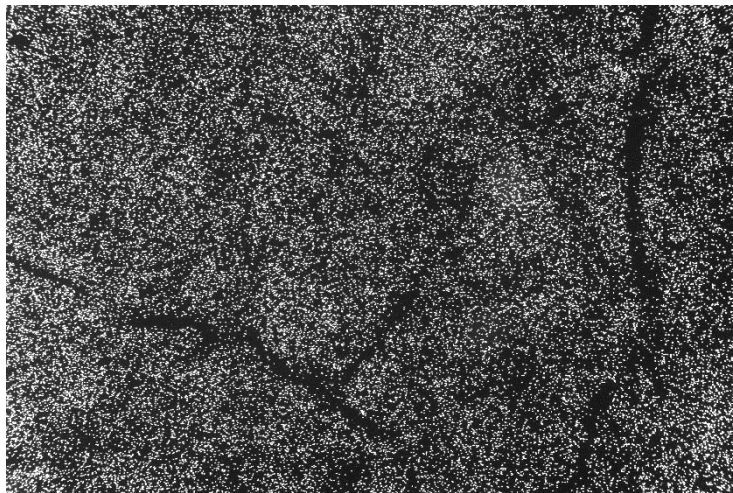
— 10 μ m

BEI



— 10 μ m

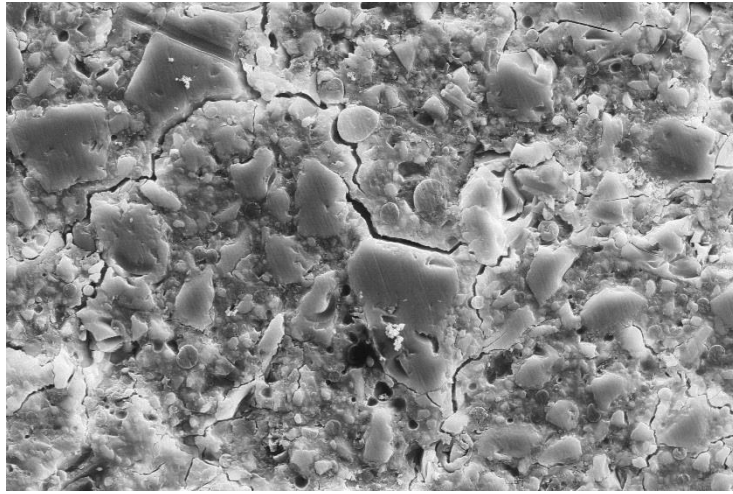
SiK α



— 10 μ m

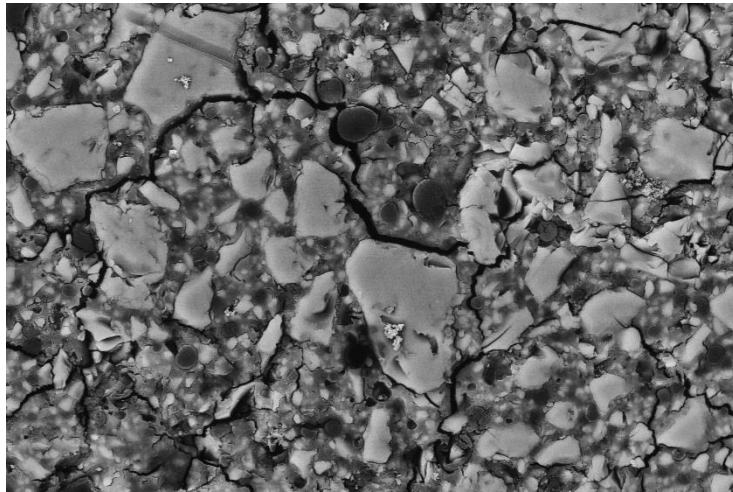
Fig.3 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of conventional glass ionomer cement for filling mixed with 0wt% of the experimental resin to the liquid.

SEI



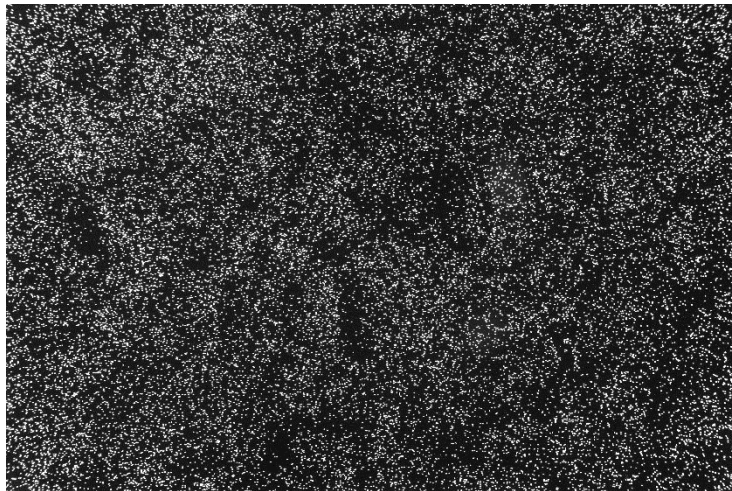
— 10 μ m

BEI



— 10 μ m

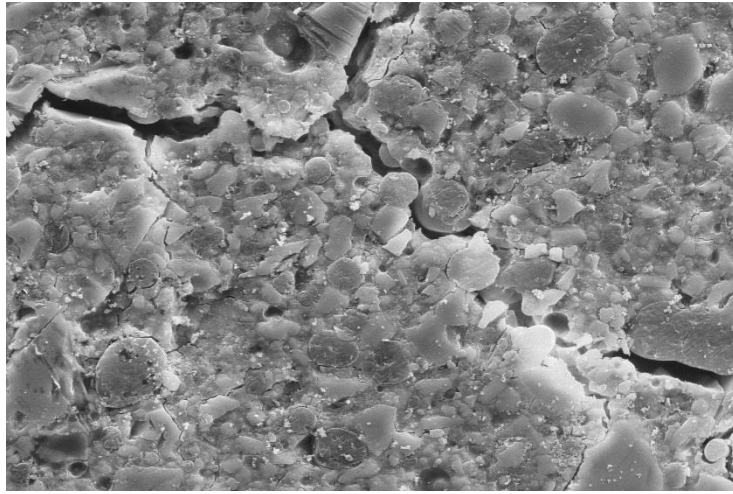
SiK α



— 10 μ m

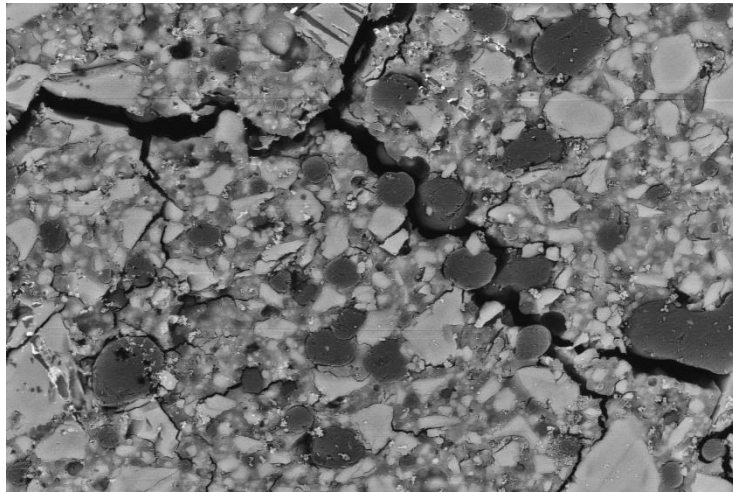
Fig.4 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of conventional glass ionomer cement for filling mixed with 20wt% of the experimental resin to the liquid.

SEI



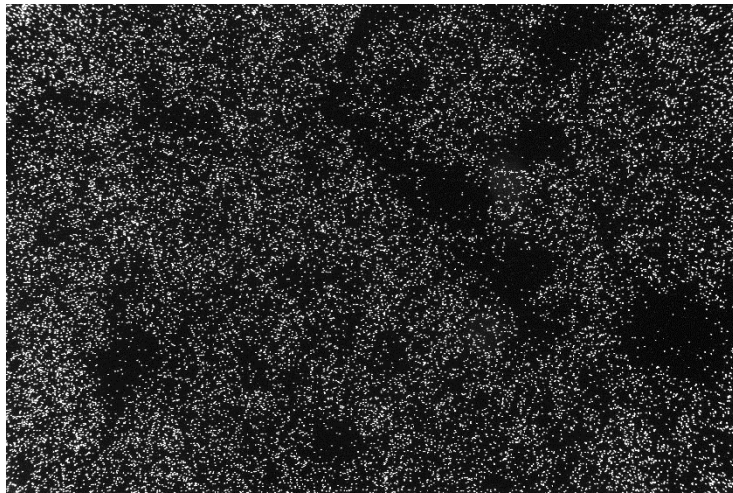
— 10 μ m

BEI



— 10 μ m

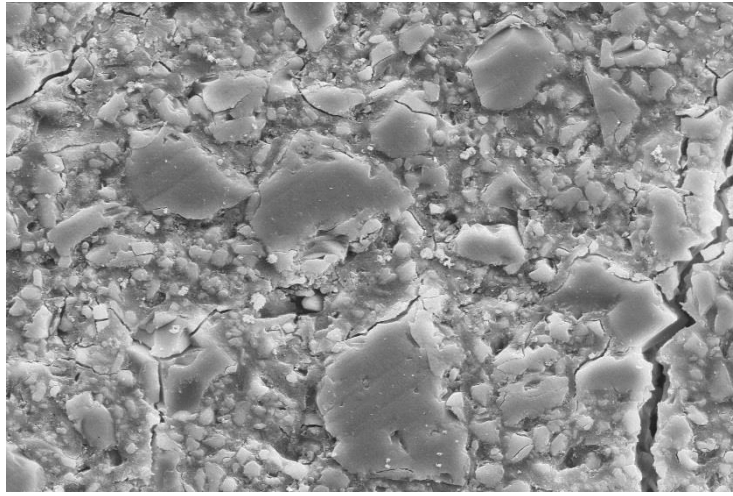
SiK α



— 10 μ m

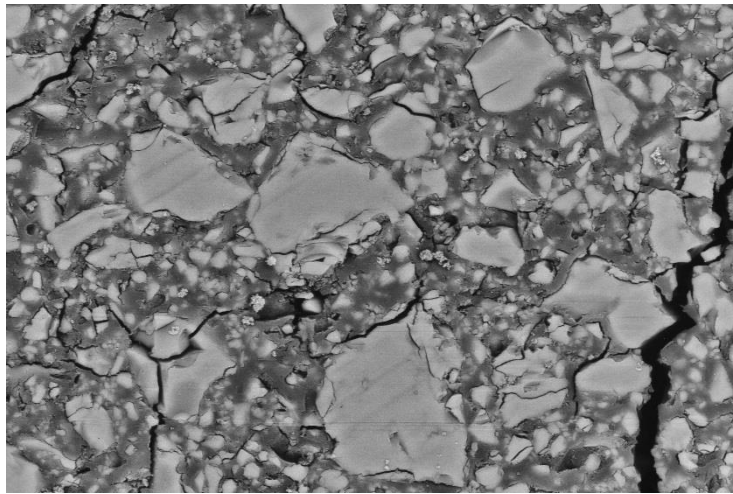
Fig.5 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of conventional glass ionomer cement for filling mixed with 40wt% of the experimental resin to the liquid.

SEI



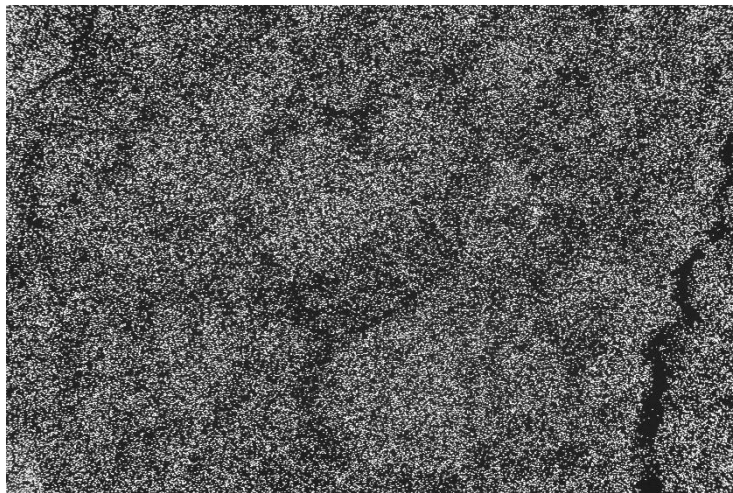
— 10 μ m

BEI



— 10 μ m

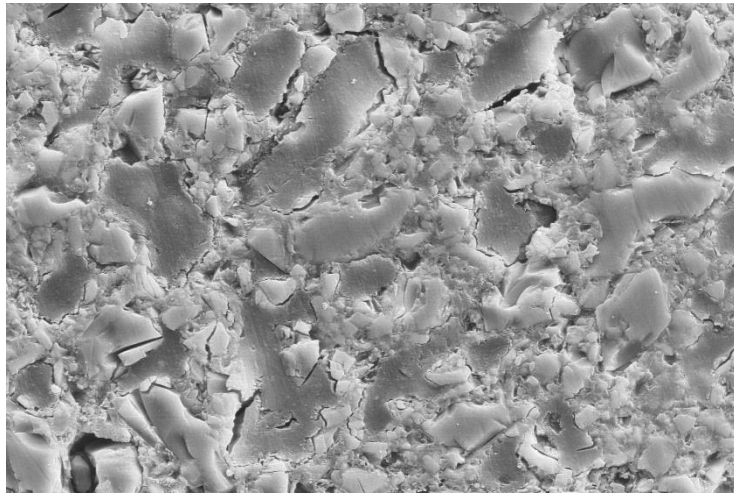
SiK α



— 10 μ m

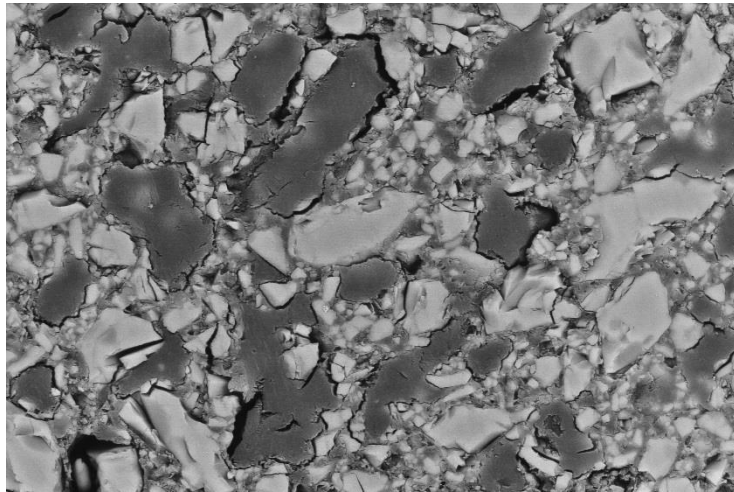
Fig.6 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of resin-modified glass ionomer cement for filling mixed with 0wt% of the experimental resin to the liquid.

SEI



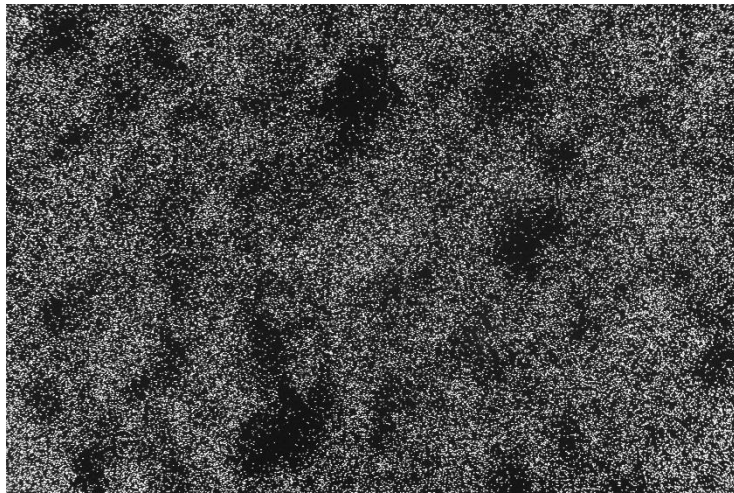
— 10 μ m

BEI



— 10 μ m

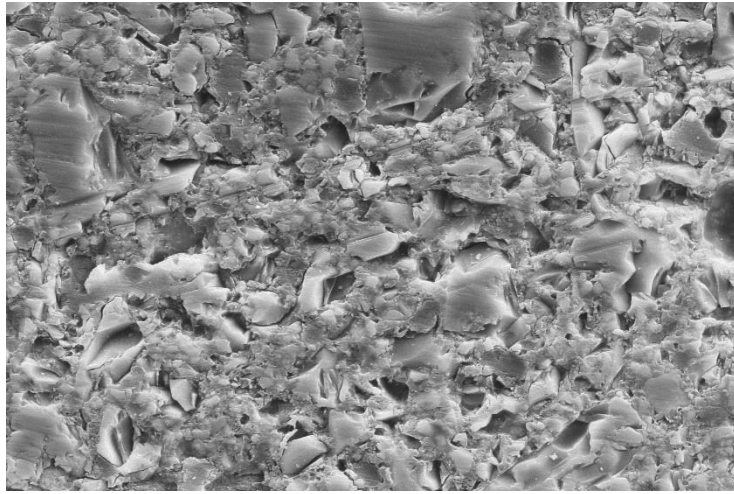
SiK α



— 10 μ m

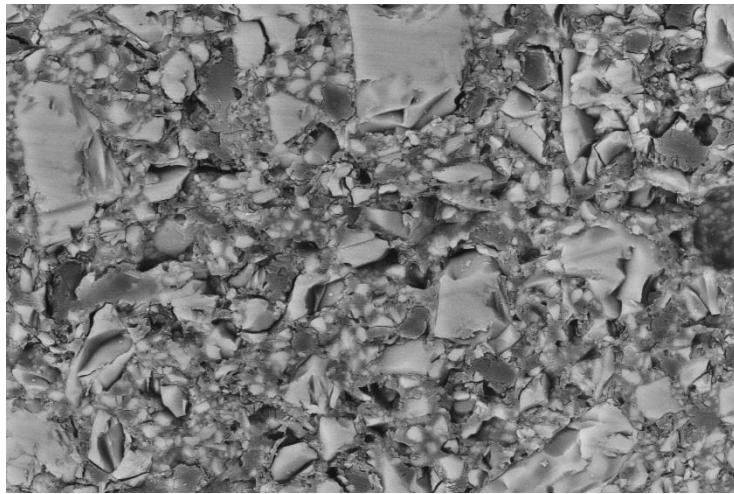
Fig.7 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of resin-modified glass ionomer cement for filling mixed with 40wt% of the experimental resin to the liquid.

SEI



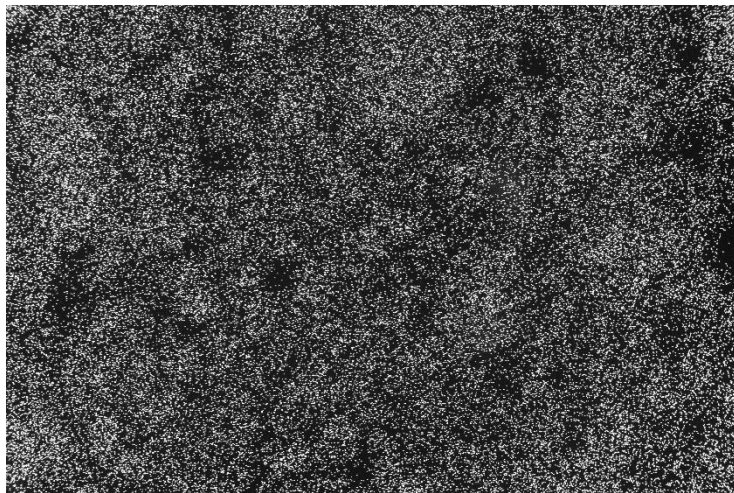
— 10 μ m

BEI



— 10 μ m

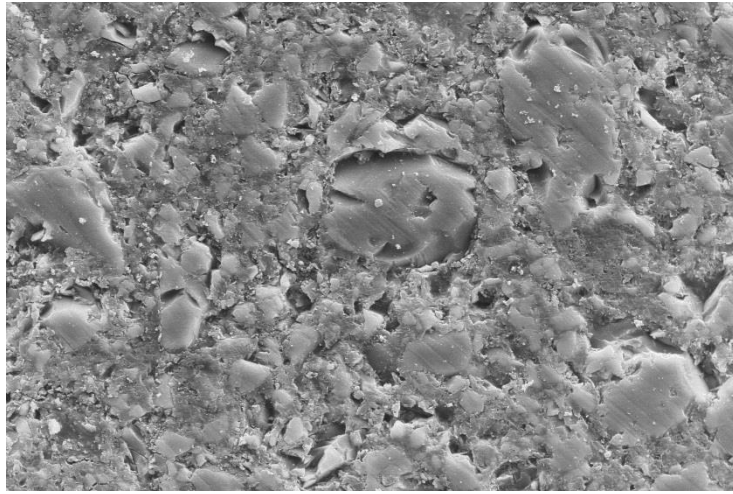
SiK α



— 10 μ m

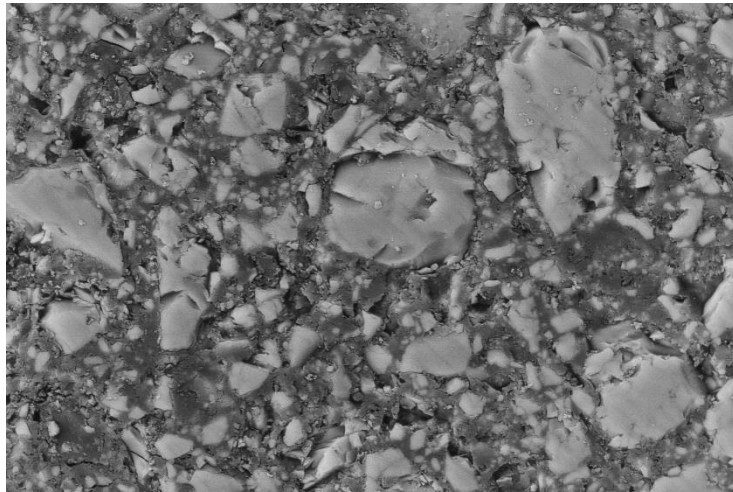
Fig.8 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of resin-modified glass ionomer cement for filling mixed with 60wt% of the experimental resin to the liquid.

SEI



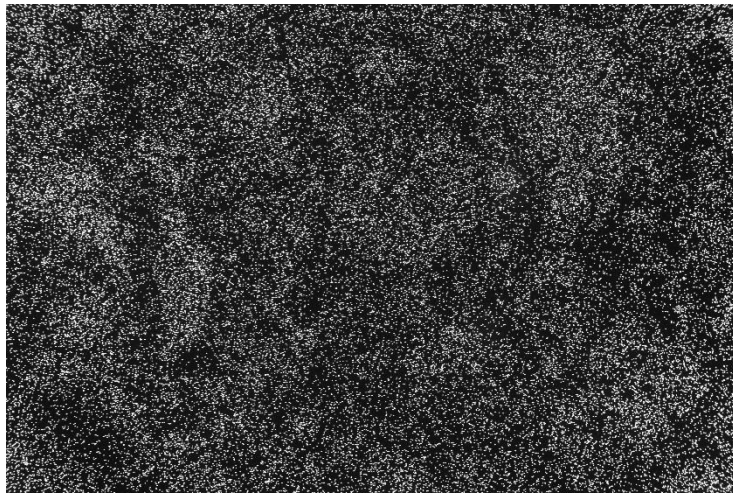
— 10μm

BEI



— 10μm

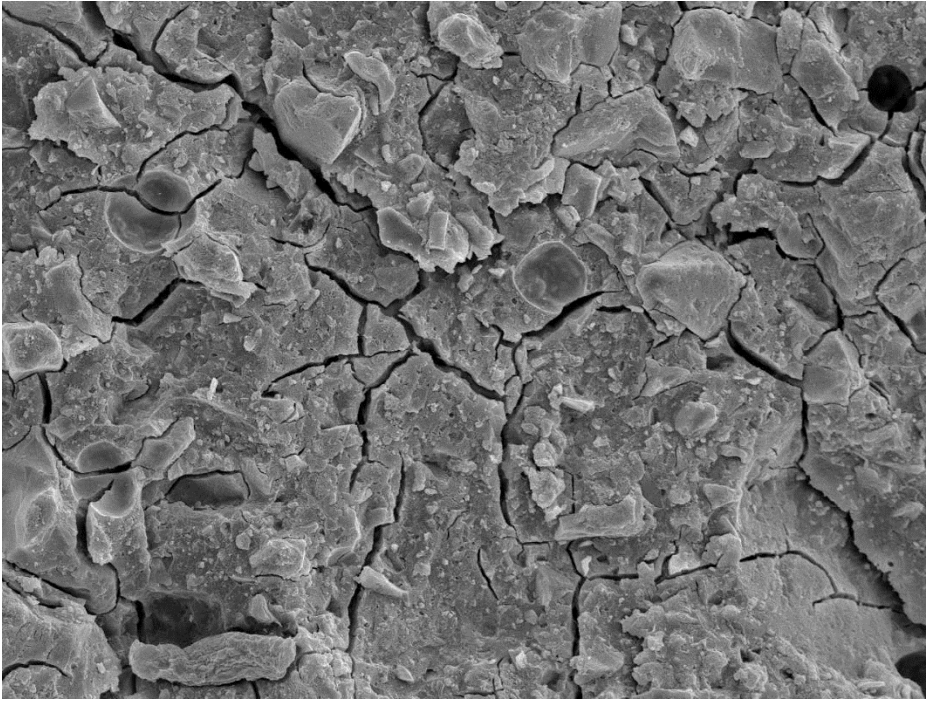
SiK α



— 10μm

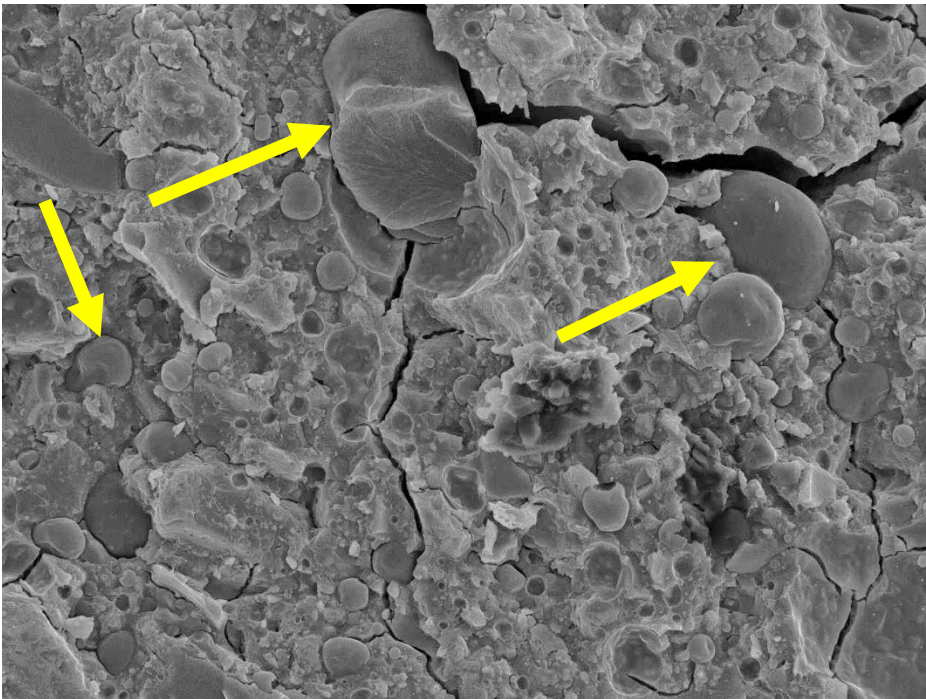
Fig.9 Electron probe micro analyzer images of the fracture surfaces of resin-modified glass ionomer cement for filling mixed with 80wt% of the experimental resin to the liquid.

0wt%



— 10 μ m

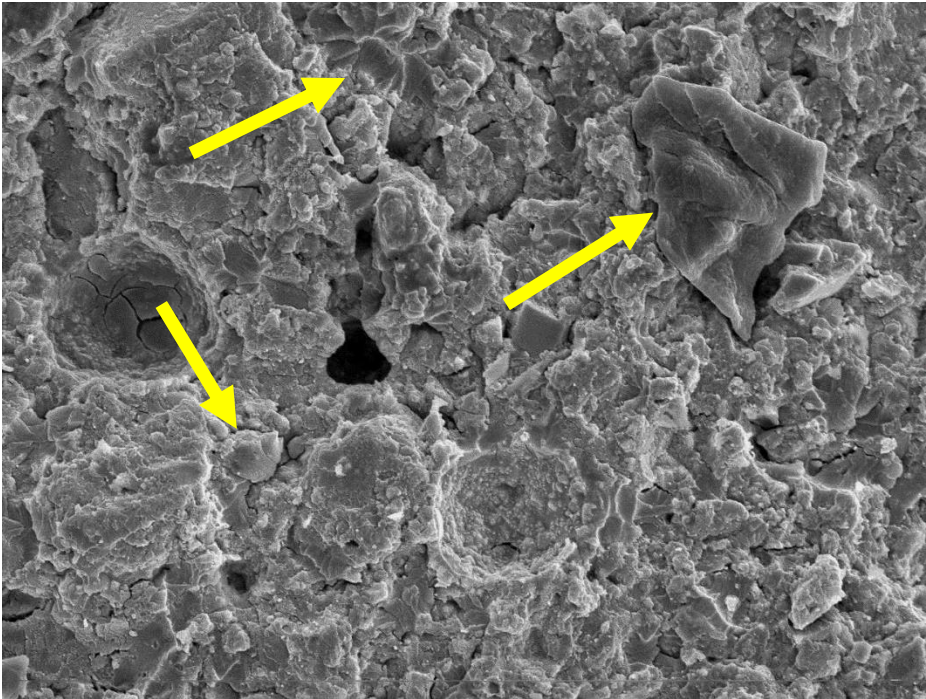
40wt%



— 10 μ m

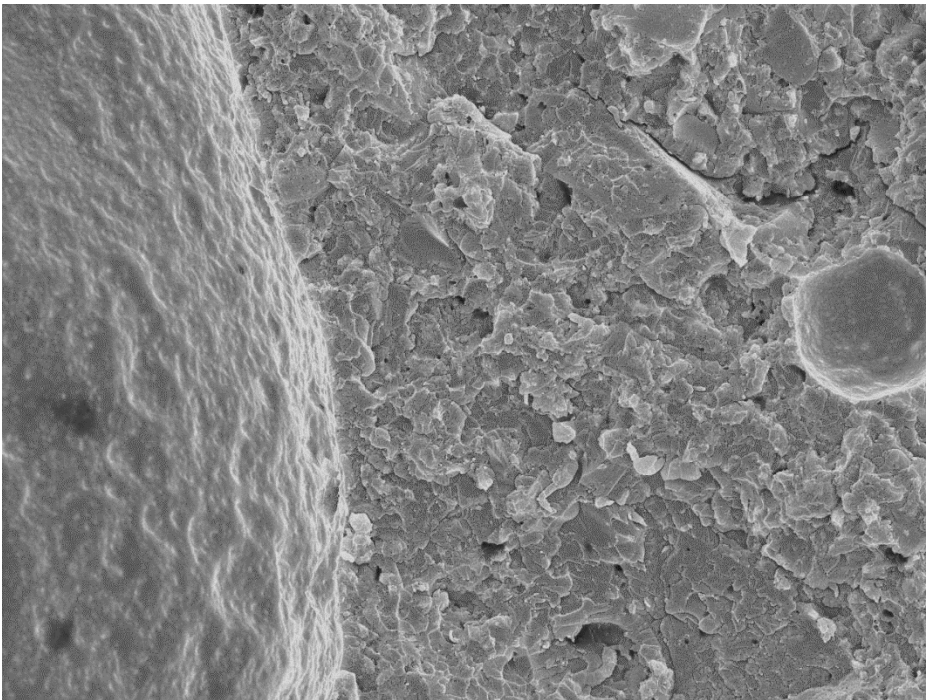
Fig.10 Scanning electron microscopic images of the fracture surfaces of conventional glass ionomer cement mixed at powder/liquid ratio of 2.1/1.0 .
Arrows indicate the bulk of cured resin components incorporated.

40wt%



— 10 μ m

80wt%



— 10 μ m

Fig.11 Scanning electron microscopic images of the fracture surfaces of resin-modified glass ionomer cement mixed at powder/liquid ratio of 3.0/1.0. Arrows indicate the bulk of cured resin components incorporated.