

ウォームエアブローが HEMA 未含有シングルステップアドヒーシブのエナメル質接着性に及ぼす影響

白 土 康 司¹ 植 田 宏 章^{1,3} 金 澤 智 恵^{1,3}
平 井 一 孝^{1,3} 辻 本 暁 正^{1,2} 高見澤 俊 樹^{1,2}
宮 崎 真 至^{1,2}

¹日本大学歯学部保存学教室修復学講座

²日本大学歯学部総合歯学研究所生体工学研究部門

³オレンジ歯科クリニック

抄録

目的：シングルステップアドヒーシブ中の溶媒を効果的に除去するとともにその重合硬化性を向上させることを目的として、ウォームエアブローが考案された。そこで、ウォームエアブローが HEMA 未含有シングルステップアドヒーシブのエナメル質接着性に及ぼす影響について界面科学的見地から検討するとともに、剪断接着強さならびに SEM 観察を行った。

材料と方法：供試したシングルステップアドヒーシブは、BeautiBond Multi（松風）である。試片の製作に際して、ウシ下顎前歯歯冠唇側面を SiC ペーパーの #600 まで研削したものをエナメル質被着面とした。被着歯面にアドヒーシブを塗布した後、ウォームエアブローを行った試片（Warm 群）およびエアシリンジを用いてエアブローを行った試片（Control 群）の 2 条件とした。表面自由エネルギーの測定には、表面自由エネルギーが既知の液体として、1-プロモナフタレン、エチレングリコールおよび蒸留水を使用した。接触角の測定は、全自動接触角計を用いてセシルドロップ法でそれぞれの液滴を 1 μ l 滴下し、 $\theta/2$ 法で行った。接着試験は、通法に従って試片を製作し、万能試験機を用いて剪断接着強さを測定した。

成績：表面自由エネルギーは、Control 群と Warm 群で差が認められなかった。表面自由エネルギーを構成する各成分で比較すると、van der Waals 力が支配的でありウォームエアブローによる影響は認められなかった。また、酸-塩基成分を構成する各成分で比較すると、Lewis 酸性成分は両群間で差が認められず、Lewis 塩基性成分は、Control 群と比較して Warm 群で有意に低い値を示した。接着試験の結果からは、ウォームエアブロー時間の違いによる影響は認められなかった。また、接着試験後の破壊形式は、いずれの製品においても界面破壊が大勢を占め、ウォームエアブロー時間の違いによる影響は認められなかった。

結論：本研究において、HEMA 未含有シングルステップアドヒーシブを用いて、ウォームエアブローが表面自由エネルギーおよびエナメル質接着性に及ぼす影響について検討したところ、その影響は認められなかった。

キーワード：ウォームエアブロー、表面自由エネルギー、接着強さ

責任著者連絡先：白土康司

〒101-8310 東京都千代田区神田駿河台 1-8-13 日本大学歯学部保存学教室修復学講座

TEL : 03-3219-8141, FAX : 03-3219-8347, E-mail : dekol1018@g.nihon-u.ac.jp

受付：平成 26 年 9 月 10 日/受理：平成 26 年 10 月 22 日

DOI : 10.11471/shikahozon.57.555

緒 言

近年、光重合型レジンの歯質接着システムとして、エッチング、プライミングおよびボンディング操作を1回としたシングルステップセルフエッチアドヒーズ¹⁻³⁾(以後、シングルステップアドヒーズ)の臨床応用頻度が増加している。シングルステップアドヒーズは、歯質表層を脱灰するとともに、その部に浸透、光線照射によって硬化することによって接着性を獲得している⁴⁾。そのため、これらの接着システムには、機能性モノマーや2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)などのレジジン成分とともに、水、エタノールあるいはアセトンなどの溶媒が含有されている⁵⁾。このうち水の存在は、アドヒーズ自体の保存安定性、相溶性あるいは重合性に影響を及ぼす因子となっている^{6,7)}。

シングルステップアドヒーズは、製造者指示にあるように歯面に塗布された後にエアブローを行うことによって溶媒を除去し、光線照射によって重合硬化する。しかし、エアブローが不十分であると、アドヒーズが水を含んだ状態で重合硬化することになり、コンポジットレジジンとの接着性が低下することが指摘されている^{8,9)}。そこで、シングルステップアドヒーズ中の溶媒を効果的に除去するとともにその重合硬化性を向上させることを目的として、ウォームエアブローが考案された¹⁰⁻¹⁴⁾。このウォームエアブローの接着性向上効果については、歯質接着強さ試験による検討に加え、多方面からの検討も必要と考えられる。これまで著者らが、ウォームエアブローがシングルステップアドヒーズの接着性に及ぼす影響を検討したところ、特にHEMA含有製品でウォームエアブローを用いる効果が高いという知見を得た^{13,14)}。しかし、HEMA未含有の製品に対するウォームエアブローの影響の詳細については不明な点が多い。

そこで著者らは、HEMA未含有シングルステップアドヒーズの効果的な臨床術式を確立する研究の一環として、ウォームエアブローがシングルステップアドヒーズのエナメル質接着性に及ぼす影響について表面自由エネルギーを指標とした検討¹⁵⁾を加えるとともに、剪断接着強さならびに走査電子顕微鏡(以後、SEM)観察を行った。

材料および方法

1. 材料および照射器

供試したHEMA未含有シングルステップアドヒーズは、BeautiBond Multi(松風)である(Table 1)。照

射器としては、ウォームエアブロー機能を有するルーナX(オサダ、設定温度37°C)を用いた(Fig. 1)。なお、本照射器は青色LEDを光源としており、その光強度は650 mW/cm²に設定されている。

2. 表面自由エネルギーの測定

被験歯としてウシ(2~3歳齢)の下顎前歯を用い、その歯冠部のみを常温重合レジジン(トレーレジジン、松風)に包埋した。次いで、直径6~8 mm程度のエナメル質平坦面が得られるように、モデルトリマー(TC 251、アロー電子)を用いて唇側中央部を研削した。さらに、この面を耐水性シリコンカーバイドペーパーの#600まで研削して、被着歯面とした。

供試したシングルステップアドヒーズを被着歯面に製造者指示時間塗布した後、塗布面に対して角度45°、5 cm上方から、0.45 MPaの空気圧でウォームエアブローを5秒間行った後に10秒間光線照射した試片をWarm群とした。また、製造者指示に従ってアドヒーズを塗布し、エアシリンジを用いて同様に5秒間エアブロー後光線照射した試片をControl群とし、それぞれ表面自由エネルギー測定用試片とした。

表面自由エネルギーが既知の液体として、1-ブロモナフタレン、エチレングリコールおよび蒸留水を使用した(Table 2)。接触角の測定は、全自動接触角計(Drop Master DM 500、協和界面科学)を用い、セシルドロップ法でそれぞれの液滴を1 μl滴下し、装置に付属するソフトウェア(FAMAS、協和界面科学)を用いてθ/2法で測定を行った(Fig. 2)。なお、試片数は各条件についてそれぞれ5個とした。

表面自由エネルギーと接触角との関係は、接着仕事量をW_{SL}、液体の表面自由エネルギーをγ_L、固体の表面自由エネルギーをγ_Sおよび接触角をθとしたとき、次の拡張Fowkesの理論式で定義される¹⁶⁾。

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

この拡張Fowkesの理論式を用いて、シングルステップアドヒーズのWarm群およびControl群試片における表面自由エネルギーの各成分を、次に示す理論式から算出した。

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

$$W_{SL} = 2(\gamma_S^{LW} \cdot \gamma_L^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-)^{1/2} + 2(\gamma_S^- \cdot \gamma_L^+)^{1/2}$$

$$\gamma_L = \gamma_L^{LW} + 2(\gamma_L^+ \cdot \gamma_L^-)^{1/2}$$

$$\gamma_S^{AB} = 2(\gamma_S^+ \cdot \gamma_L^-)^{1/2}$$

ただし、γ_{SL}: Interfacial free-energy between solid and liquid, γ_L^{LW}: Lifshitz-van der Waals force, γ_L^{AB}: Lewis acid-base interaction, γ_L⁺: Lewis acid, γ_L⁻: Lewis base

Table 1 Single-step adhesives used in this study

Adhesive (Lot No.)	Main component	Composite (Lot No.)	Manufacturer
BeautiBond Multi (121101)	4-MET, 6MHPAc, bis-GMA, TEGDMA, acetone, water, initiator	Beautifil II (041252)	Shofu

4-MET : 4-methacryloyloxyethyl trimellitate, 6MHPAc : 6-methacryloyloxyhexyl phosphonoacetate, bis-GMA : 2,2-bis [4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy) phenyl] propane, TEGDMA : triethyleneglycol dimethacrylate

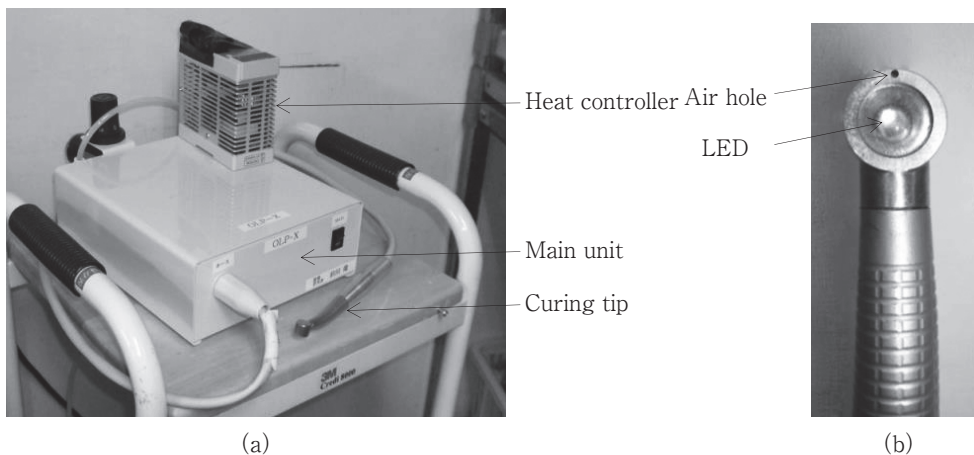


Fig. 1 Laruna X (a) and curing tip (b)

Table 2 Surface free energy and their components values of test liquids

Liquid	Lot No.	Manufacturer	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-
1-Bromonaphthalene	ALH4513	Wako Pure Chemical Industries	43.5	43.5	0.0	0.0	0.0
Ethylene glycol	KWF0703	Wako Pure Chemical Industries	47.9	29.0	18.9	1.9	40.7
Distilled water	—	—	72.8	21.8	51.0	25.5	25.5

Unit : $mN \cdot m^{-1}$

γ_L : surface free energy, γ_L^{LW} : Lifshitz-van der Waals force, γ_L^{AB} : Lewis acid-base interaction, γ_L^+ : Lewis acid, γ_L^- : Lewis base

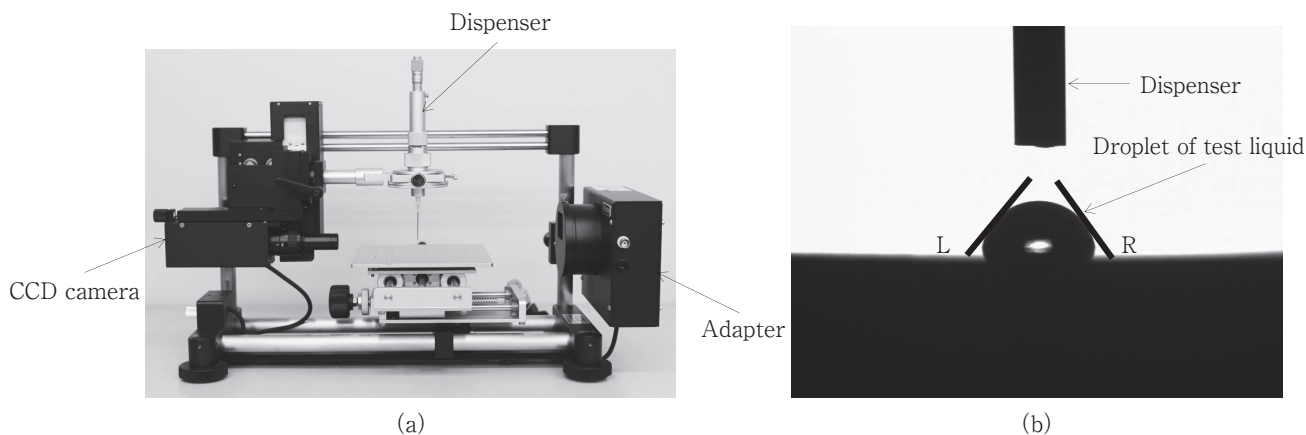


Fig. 2 Drop Matser DM 500 apparatus fitted with a charge-coupled device camera (a) allowing automatic measurements of the contact angles to be made (b)

Table 3 Surface free energies and their parameters of cured adhesive surface

Air-drying	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
Control	41.7 (0.7)	41.7 (0.7)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	30.4 (2.3)
Warm	42.7 (0.7)	42.7 (0.7)	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	19.8 (2.2)

Unit : $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, values in parenthesis indicate standard deviations ($n=5$).
 Values connected by vertical lines indicate no significant difference ($p>0.05$).
 γ_s : surface free energy, γ_s^{LW} : Lifshitz-van der Waals force, γ_s^{AB} : Lewis acid-base interaction, γ_s^+ : Lewis acid, γ_s^- : Lewis base

3. 接着強さ試験

エナメル質接着強さ試験には、表面自由エネルギー測定と同様に調整したウシ抜去歯を用い、被着面積を一定にするために直径4 mmの穴をあけた両面テープを貼付した。

被着歯面に対して、製造者指示に従ってアドヒーズを塗布し、処理された被着面に対して角度45°で5 cm上方から、0.45 MPaの空気圧で5、10あるいは20秒間ウォームエアブローを行った後に10秒間光線照射した試片をWarm群とした。また、製造者指示に従ってアドヒーズを塗布し、エアシリンジを用いて同様に5秒間エアブローして10秒間光線照射した試片をControl群とした。

Warm群およびControl群のいずれの試片についても、内径4 mm、高さ2 mmの円筒状テフロン型をテープの穴に合わせて置き、レジペーストを填塞して光照射を行い、これを接着試片とした。これらの接着試片は、照射直後から37°C精製水中に24時間保管した。また、接着試片の数は各条件につき10個とし、試片の製作は23±1°C、相対湿度50±5%の恒温恒湿室で赤色ランプ照明下に行った。

所定の保管時間が経過した後、万能試験機 (Type 5500R, Instron, USA) を用い、クロスヘッドスピード毎分1.0 mmの条件で剪断接着強さを測定し、その平均値を各条件における接着強さとして評価した。

接着強さ測定後の破断試片については、その破壊形式を知るために、実体顕微鏡 (J-56005, 東京金属) を用いて10倍の倍率で歯質側破断面を観察し、界面破壊、レジあるいはエナメル質の凝集破壊として分類した。

4. SEM観察

コンポジットレジとエナメル質との接合界面の観察には、接着試片と同様に製作した試片を24時間水中保管した後、エポキシ樹脂に包埋したものをを用いた。樹脂が硬化した後、硬組織精密低速切断機 (Isomet 1000, Buehler, USA) を用いて注水下で縦断し、この面をダイヤモンドペーストの1.0 μm まで順次研磨して観察面とした。これらの試片は、tert-ブタノール濃度上昇系列

Table 4 Enamel bond strength of single-step self-etch adhesives

Control	Warm air-drying time of adhesive (sec)		
	5	10	20
17.4 (1.4) ^a [9/1/0]	18.2 (1.9) ^a [10/0/0]	18.1 (1.4) ^a [10/0/0]	17.9 (1.3) ^a [10/0/0]

Values with the same superscript letters in each adhesive system indicate no significant difference ($p>0.05$). Failure mode [adhesive failure/cohesive failure in resin/cohesive failure in enamel]

Unit : MPa, values in parenthesis indicate standard deviations ($n=10$).

に順次浸漬した後、臨界点乾燥 (凍結乾燥機, Model ID-3, エリオニクス) し、加速電圧1.0 kV、イオン流密度1.2mA/cm²の条件でアルゴンイオンエッチング (EIS-200 ER, エリオニクス) を30秒間行った。次いで、イオンコーター (Quick Coater Type SC-201, サンヨー電子) で金蒸着を行い、フィールドエミッション型SEM (ERA-8800 FE, エリオニクス) を用いて、加速電圧10 kVの条件で観察を行った。

5. 統計処理

得られた測定値については、それぞれの平均値および標準偏差を求め、一元配置分散分析およびTukey HSD testを用い、有意水準0.05の条件で統計学的分析を行った。

成 績

1. 表面自由エネルギー

ウォームエアブローが、表面自由エネルギーに及ぼす影響の成績をTable 3に示した。表面自由エネルギーは、Control群 (41.7 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$) とWarm群 (42.7 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$) とでは有意差が認められなかった。表面自由エネルギーを構成する各成分で比較すると、van der Waals力が支配的であり、この値はウォームエアブローによる影響は

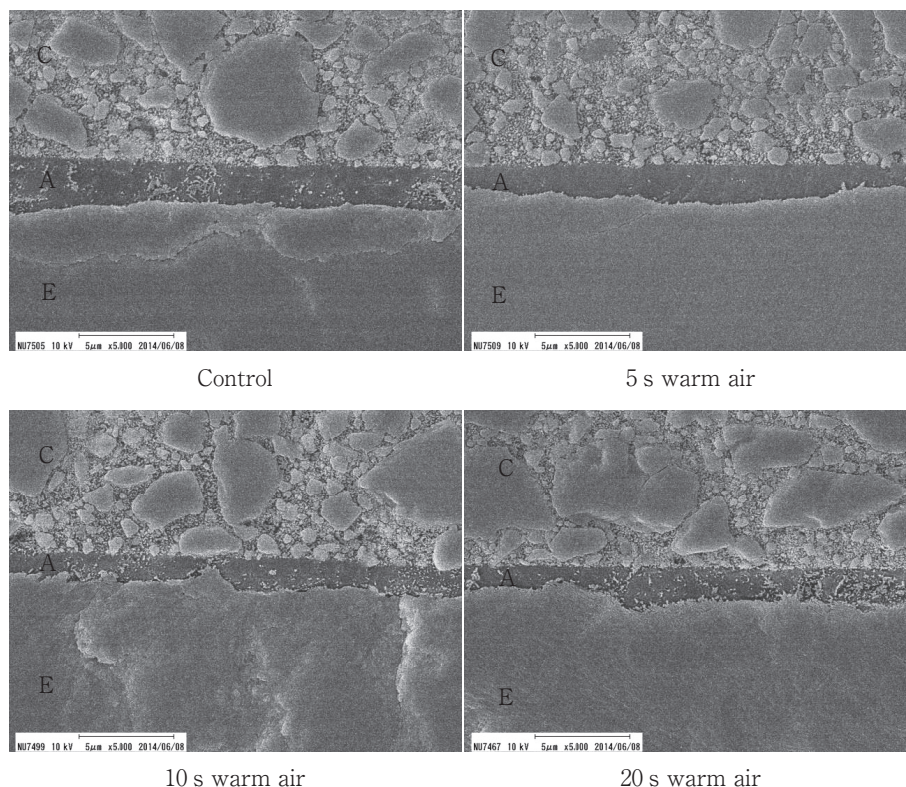


Fig. 3 Representative SEM images of resin-enamel interface (C : resin composite, A : adhesive, E : enamel)

少なかった ($41.7\sim 42.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)。酸-塩基成分を構成する各成分で比較すると、Lewis 酸性成分は Control 群と Warm 群 ($0.0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) で有意差は認められず、Lewis 塩基性成分は、Control 群 ($30.4 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) と比較して Warm 群 ($19.8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) で有意に低い値を示した。

2. 接着強さ

エナメル質接着強さの成績および接着試験後の破壊形式を Table 4 に示した。エナメル質接着強さは $17.4\sim 18.2 \text{ MPa}$ を示し、ウォームエアブロー時間の違いによる影響は認められなかった。また、接着試験後の破壊形式は界面破壊が大勢を占め、ウォームエアブロー時間の違いによる影響は認められなかった。

3. 接着界面の観察

コンポジットレジンとエナメル質との接合界面について、その代表的な SEM 像を Fig. 3 に示した。レジンとエナメル質との接合界面は、ウォームエアブロー時間の延長に伴ってそのアドヒーシブ層が薄くなる傾向を示したものの、いずれの条件においても良好な接着界面を形成していた。

考 察

シングルステップアドヒーシブ¹⁻³⁾は、被着歯面表層を脱灰しながらその部に浸透し、硬化することによって機械的嵌合とともに化学的接着を獲得する。そのために、シングルステップアドヒーシブは酸性機能性モノマーや HEMA などのレジン成分とともに水、エタノールあるいはアセトンなどの溶媒が含有されている⁵⁾。臨床操作ステップのうちでもアドヒーシブに対するエアブローは重要とされており、この操作によって溶媒が十分に除去されなかった場合、コンポジットレジンとの接着強さが低下することが報告されている^{17,18)}。そこで、シングルステップアドヒーシブから溶媒を効果的に除去するとともにその重合性を向上させることを期待して、ウォームエアブローを可能とする専用 LED 照射器が開発された¹³⁾。ウォームエアブローが、シングルステップアドヒーシブのエナメル質接着性に及ぼす影響については、HEMA 含有シングルステップアドヒーシブでは、その接着強さが向上することが報告されている¹⁴⁾。しかし、ウォームエアブローが HEMA 未含有シングルステップアドヒーシブに及ぼす影響の詳細については不明な点が多い。そこで、ウォームエアブローが HEMA 未

含有シングルステップアドヒーズのエナメル質接着性に及ぼす影響について、界面科学的観点から検討を行うこととした。

その結果、BeautiBond Multiの表面自由エネルギーは、Control群とWarm群で有意差が認められなかった。表面自由エネルギーは、固体表面の分子が有するエネルギーであり、その値は内部分子間の凝集エネルギーに依存する¹⁹⁾。このアドヒーズには成分中にHEMAが含まれておらず、通常のエアブローによっても効果的に水分が除去²⁰⁾されたことから、ウォームエアブローの影響が認められなかったものと考えられた。一方、HEMAを含有するシングルステップアドヒーズでは、ウォームエアブローによってアドヒーズ中の溶媒が効果的に除去されることで、レジンモノマー成分の強固な架橋結合によって凝集エネルギーが向上し、結果として表面自由エネルギーも高くなったものと報告されている^{13,14)}。HEMAは、アドヒーズ中の疎水性成分と親水性成分との相溶性を向上させる効果は期待できるものの、水分除去という観点からは、BeautiBond MultiのようにHEMA未含有アドヒーズが有利であることが示された。

表面自由エネルギーを構成する各成分で比較すると、van der Waals力が支配的であり、ウォームエアブローによる影響は認められなかった。一方、酸-塩基を構成する成分で比較すると、Lewis酸性成分はControl群では認められず、Lewis塩基性成分はControl群と比較してWarm群で有意に低い値を示した。ここで、Lewis酸性成分およびLewis塩基性成分は固体表面の電子受容性に関連するものであり、前者は電子受容性を、後者は電子供与性を示す^{21,22)}。セルフエッチアドヒーズの光重合開始剤は、可視光線照射によって励起されるカンファークイノンが広く用いられている²³⁾。光照射によって励起したカンファークイノンは、還元剤であるアミンと励起錯体を形成してラジカルを生じることで、多官能性モノマーの重合反応を開始させる²⁴⁾。したがって、ウォームエアブローによって、アドヒーズの重合反応が効果的に進行し、未反応の還元剤が減少することで、電子供与成分が有意に低い値を示したものと考えられた。

エナメル質接着試験の結果からは、いずれのウォームエアブロー時間においても接着強さに変化は認められず、接着試験後の破壊形式でもウォームエアブロー時間による違いは認められず、界面破壊が大勢を占めた。歯質接着性においては、アドヒーズの機械的強度は接着強さに影響を及ぼす因子であり、これが高いものほど接着強さも向上するとされている^{25,26)}。アドヒーズの機械的強度を減弱させる因子となるのが水、エタノールあるいはアセトンなどの溶媒の残留である²⁷⁾。この観点か

らは、組成中にHEMAを含有するアドヒーズでは、水分の残留が接着強さの低下につながる可能性がある^{28,29)}、これを含有しないBeautiBond Multiでは、接着強さへの影響は少なかった。また、この結果は、表面自由エネルギーの測定結果を裏付けるものと考えられた。

本実験の結果から、ウォームエアブローがHEMA未含有シングルステップアドヒーズのエナメル質接着性に及ぼす影響は、その組成の影響を受ける可能性が界面科学的解析から明らかとなった。今後、ウォームエアブローにおける至適な空気圧、温度およびエアブロー時間などについての検討を加えることによって、効果的な臨床術式を確立する予定である。

結 論

シングルステップアドヒーズの効果的な臨床使用術式を確立する研究の一環として、ウォームエアブローがHEMA未含有シングルステップアドヒーズの表面自由エネルギーおよびエナメル質接着強さに及ぼす影響について検討した結果、以下の結論を得た。

1. ウォームエアブローがHEMA未含有シングルステップアドヒーズの表面自由エネルギーおよびエナメル質接着性に及ぼす影響は認められなかった。
2. コンポジットレジンとエナメル質との接合界面におけるSEM観察から、ウォームエアブロー時間の延長に伴ってアドヒーズ層は薄くなる傾向が認められたが、いずれの条件においても良好な接着界面を形成していた。

本研究の一部は、科学研究費基盤研究(C)(課題番号26462896)、若手研究(B)(課題番号225861813)、日本大学歯学部総合歯学研究所研究費、日本大学歯学部佐藤研究費および上村安男・治子研究費によって行われた。

文 献

- 1) Van Meerbeek B, De Munck J, Yoshida Y, Inoue S, Vargas M, Vijay P, Van Landuyt KL, Lambrechts P, Vanherle G. Buonocore memorial lecture. Adhesion to enamel and dentin: Current status and future challenges. *Oper Dent* 2003; 28: 215-235.
- 2) Van Meerbeek B, Van Landuyt K, De Munck J, Hashimoto M, Peumans M, Lambrechts P, Yoshida Y, Inoue S, Suzuki K. Technique-sensitivity of contemporary adhesives. *Dent Mater J* 2005; 24: 1-13.
- 3) Van Landuyt KL, Mine A, De Munck J, Jaecques S, Peumans M, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Are one-step adhesives easier to use and better performing? Multi-

- factorial assessment of contemporary one step self-etch adhesives. *J Adhes Dent* 2009; 11: 175-190.
- 4) Peumans M, Kanumilli P, De Munck J, Van Landuyt KL, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Clinical effectiveness of contemporary adhesives: A systematic review of current clinical trials. *Dent Mater* 2005; 21: 864-881.
 - 5) Van Landuyt KL, Snauwaert J, De Munck J, Peumans M, Yoshida Y, Poitevin A, Coutinho E, Suzuki K, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Systematic review of the chemical composition of contemporary dental adhesives. *Biomaterials* 2007; 28: 3757-3785.
 - 6) Yoshida Y, Nagakane K, Fukuda R, Nakayama Y, Okazaki M, Shintani H, Inoue S, Tagawa Y, Suzuki K, De Munck J, Van Meerbeek B. Comparative study on adhesive performance of functional monomers. *J Dent Res* 2004; 83: 454-458.
 - 7) Shibuya-Chiba Y, Iwasa M, Tsubota K, Miyazaki M, Hirose H, Platt JA. Influence of storage conditions of adhesive vials on dentin bond strength. *Oper Dent* 2010; 35: 508-514.
 - 8) Sanares AM, Itthagarun A, King NM, Tay FR, Pashley DH. Adverse surface interactions between one-bottle light-cured adhesives and chemical-cured composites. *Dent Mater* 2001; 17: 542-556.
 - 9) Chiba Y, Yamaguchi K, Miyazaki M, Tsubota K, Takamizawa T, Moore BK. Effect of air-drying time of single-application self-etch adhesives on dentin bond strength. *Oper Dent* 2006; 31: 233-239.
 - 10) Klein-Júnior CA, Zander-Grande C, Amaral R, Stanislawczuk R, Garcia EJ, Baumhardt-Neto R, Meier MM, Loguercio AD, Reis A. Evaporating solvents with a warm air-stream: effects on adhesive layer properties and resin-dentin bond strengths. *J Dent* 2008; 36: 618-625.
 - 11) Alexandre RS, Sundfeld RH, Giannini M, Lovadino JR. The influence of temperature of three adhesive systems on bonding to ground enamel. *Oper Dent* 2008; 33: 272-281.
 - 12) Reis A, Klein-Júnior CA, Coelhode Souza FH, Stanislawczuk R, Loguercio AD. The use of warm air stream for solvent evaporation: effects on the durability of resin-dentin bonds. *Oper Dent* 2010; 35: 29-36.
 - 13) Ogura Y, Shimizu Y, Shiratsuchi K, Tsujimoto A, Takamizawa T, Ando S, Miyazaki M. Effect of warm air-drying on dentin bond strength of single-step self-etch adhesives. *Dent Mater J* 2012; 31: 507-513.
 - 14) Shiratsuchi K, Tsujimoto A, Takamizawa T, Furuichi T, Tsubota K, Kurokawa H, Miyazaki M. Influence of warm air-drying on enamel bond strength and surface free-energy of self-etch adhesives. *Eur J Oral Sci* 2013; 121: 370-376.
 - 15) Tsujimoto A, Iwasa M, Shimamura Y, Murayama R, Takamizawa T, Miyazaki M. Enamel bonding of single-step self-etch adhesives: influence of surface free energy characteristics. *J Dent* 2010; 38: 123-130.
 - 16) Fowkes FM. Quantitative characterization of the acid-base properties of solvents, polymers, and inorganic surfaces. *J Adhes Sci Technol* 1990; 4: 669-691.
 - 17) Jacobsen T, Finger WJ, Kanehira M. Air-drying time of self-etching adhesives vs bonding efficacy. *J Adhes Dent* 2006; 8: 387-392.
 - 18) Sadr A, Shimada Y, Tagami J. Effect of solvent drying time on micro-shear bond strength and mechanical properties of two self-etching adhesive systems. *Dent Mater* 2007; 23: 1114-1119.
 - 19) Baier RE. Principles of adhesion. *Oper Dent* 1992; 5: 1-9.
 - 20) Van Meerbeek B, Yoshihara K, Yoshida Y, Mine A, De Munck J, Van Landuyt KL. State of the art of self-etch adhesives. *Dent Mater* 2011; 27: 17-28.
 - 21) Volpe CD, Siboni S. Some reflections on acid-base solid surface free energy theories. *J Colloid Interface Sci* 1997; 195: 121-136.
 - 22) Greiveldinger M, Shanahan ME. A critique of the mathematical coherence of acid/base interfacial free energy theory. *J Colloid Interface Sci* 1999; 215: 170-178.
 - 23) Van Landuyt KL, Cardoso MV, De Munck J, Peumans M, Mine A, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Optimization of the concentration of photo-initiator in a one-step self-etch adhesive. *Dent Mater* 2009; 25: 982-988.
 - 24) Cook WD. Photopolymerization kinetics of dimethacrylates using camphorquinone amine initiator system. *Polymer* 1992; 33: 600-609.
 - 25) Cadenaro M, Antonioli F, Sauro S, Tay FR, Di Lenarda R, Prati C, Biasotto M, Contardo L, Breschi L. Degree of conversion and permeability of dental adhesives. *Eur J Oral Sci* 2005; 113: 525-530.
 - 26) Hosaka K, Nakajima M, Takahashi M, Itoh S, Ikeda M, Tagami J, Pashley DH. Relationship between mechanical properties of one-step self-etch adhesives and water sorption. *Dent Mater J* 2010; 26: 360-367.
 - 27) Ito S, Hashimoto M, Wadgaonkar B, Svizero N, Carvalho RM, Yiu C, Rueggeberg FA, Foulger S, Saito T, Nishitani Y, Yoshiyama M, Tay FR, Pashley DH. Effects of resin hydrophilicity on water sorption and changes in modulus of elasticity. *Biomaterials* 2005; 26: 6449-6459.
 - 28) Ikeda T, De Munck J, Shirai K, Hikita K, Inoue S, Sano H, Lambrechts P, Van Meerbeek B. Effect of air-drying and solvent evaporation on the strength of HEMA-rich versus HEMA-free one-step adhesives. *Dent Mater* 2008; 24: 1316-1323.
 - 29) Grégoire G, Dabsie F, Dieng-Sarr F, Akon B, Sharrock P. Solvent composition of one-step self-etch adhesives and dentine wettability. *J Dent* 2011; 39: 30-39.

Influence of Warm Air-drying on Enamel Bond Strength and Surface Free Energy of Self-etch Adhesives

SHIRATSUCHI Koji¹, UETA Hirofumi^{1,3}, KANAZAWA Chie^{1,3},
HIRAI Kazutaka^{1,3}, TSUJIMOTO Akimasa^{1,2}, TAKAMIZAWA Toshiki^{1,2}
and MIYAZAKI Masashi^{1,2}

¹Department of Operative Dentistry, Nihon University School of Dentistry

²Division of Biomaterials Science, Dental Research Center, Nihon University School of Dentistry

³Orange Dental Clinic

Abstract

Purpose: The purpose of this study was to examine the effect of warm air-drying on the surface free energy and enamel bond strength of a HEMA-free single-step self-etch adhesive.

Methods: As the HEMA-free self-etch adhesive system, BeautiBond Multi (Shofu) was employed. Bovine mandibular incisors were mounted in self-curing resin, and wet-ground with #600-grid SiC paper to expose the labial enamel. Adhesive was applied according to the manufacturer's instruction, followed by drying in a stream of warm air for 5 s at 37°C. Normal air-drying at 23°C served as a control. After light irradiation of the adhesive, the surface free energy was determined by measuring the contact angle of three test liquids placed on the cured adhesive. For the determination of enamel bond strength, the adhesive-applied surfaces were dried in a stream of warm air for 5, 10, and 15 s at 37°C, and normal air-drying at 23°C served as a control. Resin composites were condensed into a mold ($\phi 4 \times 2$ mm) and polymerized. Ten samples per test group were stored in distilled water at 37°C for 24h, and then shear-tested at a crosshead speed of 1.0 mm/min.

Results: For all surfaces, the value of the estimated surface-energy component γ_s^{LW} was relatively constant within the range of 41.7–42.7 mN · m⁻¹. The enamel bond strengths varied according to the air-drying time, and ranged from 17.4–18.2 MPa. Maximum bond strengths were achieved at air-drying times of 5 s. No significant differences in bond strength were observed with different air-drying times.

Conclusion: These data suggested that warm air-drying was not effective for increasing the enamel bond strength of the HEMA-free self-etch adhesive, although the Lewis base component decreased with warm air-drying.

Key words: warm air-drying, surface free energy, bond strength