HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	温度刺激で接着力が低下する新規歯科矯正用解体性接着材の開発
Author(s)	春藤, 彩花
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(歯学)
Dissertation Number	甲第15935号
Issue Date	2024-03-25
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15935
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94522
Type	doctoral thesis
File Information	Ayaka_Shundo.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博 士 論 文

温度刺激で接着力が低下する
新規歯科矯正用解体性接着材の開発

令和 6 年 3 月申請

北海道大学

大学院歯学研究科口腔医学専攻

春　藤　彩　花

緒言

矯正歯科治療では、歯や顎骨に矯正力をかけるため多くの装置が接着材によって歯に接着され、そのすべての装置で治療終了時には撤去が必要となる。撤去時には接着材を破壊するため、強い機械的応力が必要となり、患者に侵襲を与えることも少なくない。特に、矯正歯科治療で最も多く使用される装置であるマルチブラケット装置を撤去する際に発生する疼痛については、多くの研究者が研究してきた[1-11]。中でも下顎前歯の装置の撤去では約４割の患者は疼痛を自覚し、Visual Analogue Scale による痛みの評価で最大値の１００の痛みを訴える患者も数人認められた[12]。さらに、マルチブラケット装置の撤去ではエナメル質に亀裂が入ることもある[13]。接着材の接着力を低下させることで、これらの問題は解決できるが、治療期間中に外れるリスクが高まるという新たな問題が生じる。そのため、治療期間中は接着力を高く維持し、装置撤去時には接着力が低下する接着材が求められる。そこで、本研究では外部刺激により接着力が低下する歯科矯正用接着材の開発を行った。

撤去時に接着力が低下する接着材は解体性接着材と呼ばれ近年工業分野で着目され、開発が進められている。接着力の低下にはトリガーとして温度、光、電磁波などの外部刺激が用いられることが一般的である[14−16]。しかし、歯科領域では使用部位が口腔内であるため、使用可能な外部刺激が制限される。そのため、歯科用解体性接着材に関する報告は少ない。Matsunaga らは光刺激に着目し、光分解性ポリロタキサンを合成し、歯科用接着材に添加することで、光刺激により接着力が約 60%低下する歯科用接着材を開発している[17]。本研究では、外部刺激として温度刺激に着目し、応答温度が調整可能な温度応答性ポリマーであるステアリルアクリレート/メチルアクリレート共重合ゲルを用いて新規歯科矯正用解体性接着材の開発を行った。

高分子に強い結晶性を有する官能基を導入することで、構造規則性をもたせた共重合ゲルを合成することができる[18]。このゲルの中には温度変化、溶媒組成、pH 変化で可逆的な秩序－無秩序転移を起こし、形状記憶特性や運動性を付与することができるものもある。ステアリルアクリレート/メチルアクリレート共重合ゲルは、形状記憶特性により近年着目されている[19]。形状記憶特性を持つゲルは、医療用途への応用として、顎顔面補綴治療における裏層および印象採得への応用[20]、眼科では人工水晶体への応用[21,22]が検討されている。本研究では、ステアリルアクリレート/メチルアクリレート共重合ゲルがもつ一定温度以上で急激に軟化するという特性、ステアリルアクリレートとメチルアクリレートの共重合比を変えることで、軟化温度を調整できるという特性[19]を利用する。

本研究の目的は、温度応答性ポリマーであるステアリルアクリレート/メチルアクリレート共重合ゲルを歯科用接着材に添加することで新規歯科用解体性接着材を開発することである。

材料および方法

１．ステアリルアクリレート/メチルアクリレート共重合ゲルの作製

モノマーとしてステアリルアクリレート（SA、TCI）とメチルアクリレート（MA、TCI）を用いた。モノマーの比率は SA：MA＝1:1、3:1（mol:mol)、総モノマー濃度は 3mol/L とした。架橋剤としてメチレンビスアクリルアミド（富士フィルム和光純薬）をモノマーに対して 1mol%添加した。ラジカル開始剤として α－ケトグルタル酸(富士フィルム和光純薬）をモノマーに対して 0.1mol%添加した。それをエタノールで溶解混合したものを、ガラス製の型に注入しアルゴン雰囲気下で紫外光を 8 時間照射し、ゲルを合成した。合成したゲルを純水に投入、3 回純水交換を行ってエタノールと未反応の原料等を取り除き、SA/MA 共重合ゲルを作製した(Fig.1)。このゲルを-50℃で凍結後 10Pa に減圧した。減圧下で-50℃、-20℃、-15℃、25℃の順で 6 時間ごとに温度を変更して凍結乾燥した。粉砕機ビーズショッカーを用いて、メタルコーンを試料とともに粉砕カプセルに封入し、2000rpm、2 分を 5 回繰り返し、粗粉砕した。粗粉砕したゲルを乳鉢でさらに粉砕し、粉末のゲルを得た。粉砕後、走査電子顕微鏡（SEM、S-4800、(株)日立ハイテクノロジーズ）にて観察した。

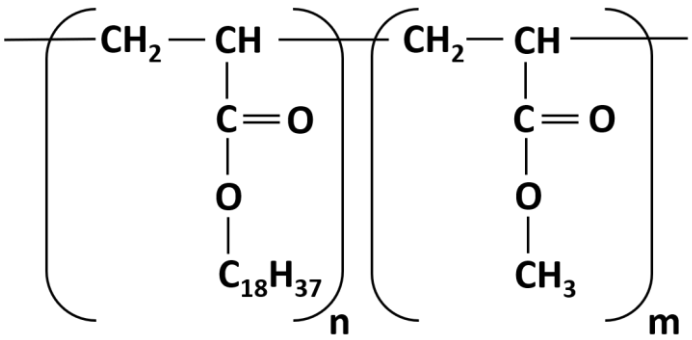

Fig.1　SA/MA 共重合ゲルの構造式

２．SA/MA 共重合ゲルの歯科用接着材への添加

歯科用接着材には 4 META/MMA-TBB レジン（4META レジン、スーパーボンド® 、サンメディカル）を用いた。粉末化した共重合比 SA：MA＝1:1、3:1 の SA/MA 共重合ゲルを蒸留水に浸漬し、ゲルに水分を保持させた後、表面の水分を除去した。これを 4 META レジンの粉末成分に対し 30 wt%になるよう添加した。

３．示差走査熱量測定

4 META レジンの粉末成分に対し共重合比が SA:MA＝1:1、3:1 の SA/MA 共重合ゲルを 30 wt%になるよう添加し、粉末成分：モノマー：キャタリスト＝0.11g：0.08g：0.006g の割合で混和し、硬化させた。硬化後粉砕し、示差走査熱量測定（DSC）用試料とした。試料を作製して 20 分後に、試料を 24 時間水中に保管した。測定は示差走査熱量測定計(DSC2500、TA Instruments）を用いて、昇温速度 5.0℃／分、10～80℃の範囲で行った。コントロールとして共重合ゲルを添加していない 4META レジンを同様の方法で測定した。

４．引張試験

４META レジンの粉末成分に対し共重合比が SA:MA＝3:1 の SA/MA 共重合ゲルを 30 wt%になるよう添加し、粉末成分：モノマー：キャタリスト＝0.11g：0.08g：0.006g の割合で混和し、厚さ 1.2 ㎜、幅 1.5 ㎜、長さ 13.5 ㎜のダンベル型の試験片を作製した。試料を作製して 20 分後に、試料を 24 時間水中に保管した。得られたダンベル型試験片を実体顕微鏡（デジタルマイクロスコープ、VHX-5000、KEYENCE）にて観察した。また、ダンベル型試験片の一部を粉砕し、SEM にて観察した。引張試験には、精密万能試験機（AG-Xplus、島津製作所）を用いた。クロスヘッド速度は 100mm/min に設定し、室温、および 50℃の昇温時の引張強さの測定を行った。昇温時は 50℃になるまで昇温し、１分間 50℃を保持し測定した。

さらに、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル単体についても引張試験を行った。共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル合成後、シート状のバルクゲルをゲルカッター（JIS-K6251-7）により規格サイズ［長さ＝50mm、幅＝5mm、ゲージ長さ＝12mm、ゲージ幅＝2mm］に切断しダンベル型の試料を作製した。SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンと同様に引張強さを測定した。試験片の数はそれぞれ３個ずつとした。また、コントロールとして SA/MA 共重合ゲルを添加していない４META レジンを用い、同様に引張強さの測定を行った。

５．剪断試験

本研究では剪断試験のためにあの下顎前歯を用いた。まず、歯冠部を切断し、歯冠唇側歯面が水平になるように常温硬化型試料埋入用樹脂（SCANDIQUICK、(株)フリッチュ・ジャパン）を用いて内径 20 ㎜、高さ 20 ㎜のアクリルチューブ内に包埋した。樹脂硬化後、歯冠部唇面を耐水研磨紙にて#400 まで研磨を行い、エナメル質の歯面を露出した。露出した歯面にエッチング材（表面処理材、高粘度レッド、サンメディカル）を塗布し、30 秒後水洗、乾燥した。４META レジンの粉末成分に対し共重合比が SA:MA＝3:1 の SA/MA 共重合ゲルを 30 wt%になるよう添加し、粉末成分：モノマー：キャタリスト＝0.11g：0.08g：0.006g の割合で混和し、ブラケット（幅 4.0 ㎜、高さ 3.0 ㎜）につけ、エッチングした歯面に接着した。接着 20 分後に、試料を 24 時間水中に保管した。水中保管後の試料を万能試験機（3366、インストロン）にて、クロスヘッド速度は 0.5 ㎜/min で、室温、および 50℃の昇温時の剪断強さの測定を行った（Fig.2)。昇温には工業用ドライヤー（HEAT GUN、FV-310、白光株式会社）を用い、50℃になるまで昇温し、１分間 50℃を保持し測定を行った。試験片の数はそれぞれ５個ずつとした。また、コントロールとして SA/MA 共重合ゲルを添加していない４META レジンを用い、同様に剪断強さの測定を行った。

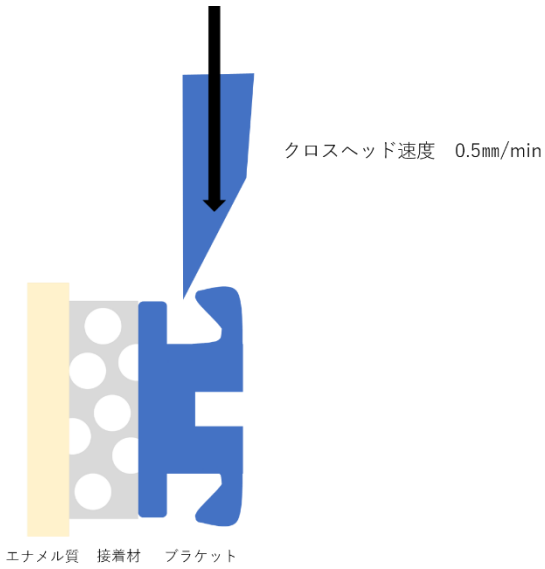

Fig.2　剪断試験の模式図

結果

1．示差走査熱量測定

4META レジン単体では、昇温時において大きな吸熱、発熱反応はみられなかった（Fig.3)。一方、共重合ゲル添加 4META レジンは昇温によって吸熱反応を示した。共重合比 1:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンの転移温度は 37.9℃（Fig.4)、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4META の転移温度は 41.6℃と（Fig.5)、上昇した。

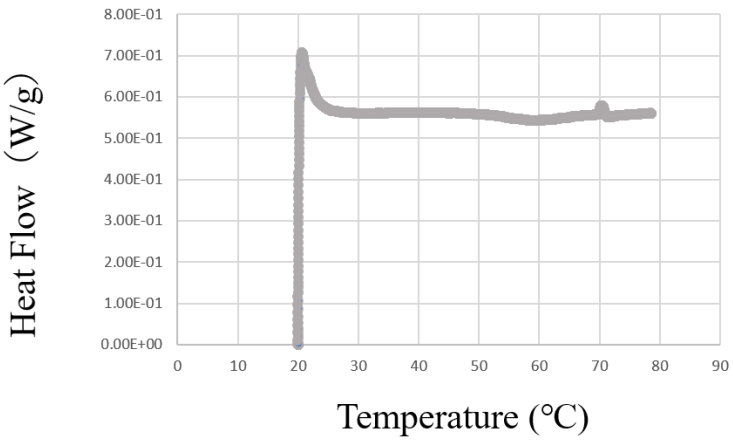

Fig.3　4META レジンの示差走査熱量測定

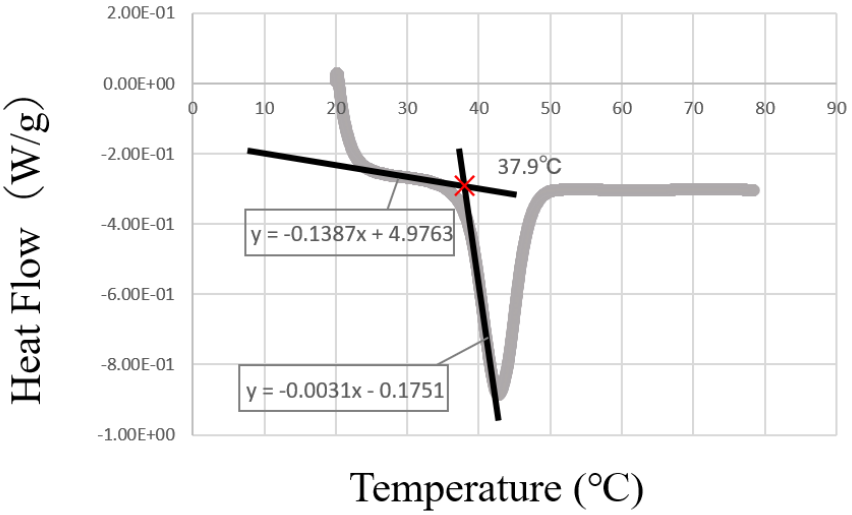

Fig.4　共重合比 1:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンの示差走査熱量測定

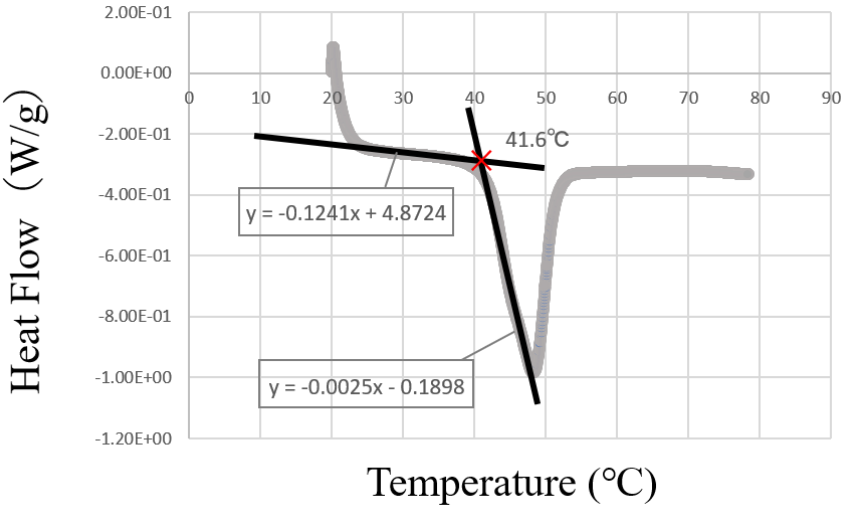

Fig.5　共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンの示差走査熱量測定

２．顕微鏡像の観察

SEM 観察像より、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル粒子の大きさは約 20～200 ㎛であった（Fig.6)。

共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4 META レジン断面の実体顕微鏡像より、一部凝集している可能性はあったが、SA/MA 共重合ゲルの接着材内での十分な分散が認められ、SEM 観察像よりレジン断面に SA/MA 共重合ゲル粒子が観察された(Fig.7)。

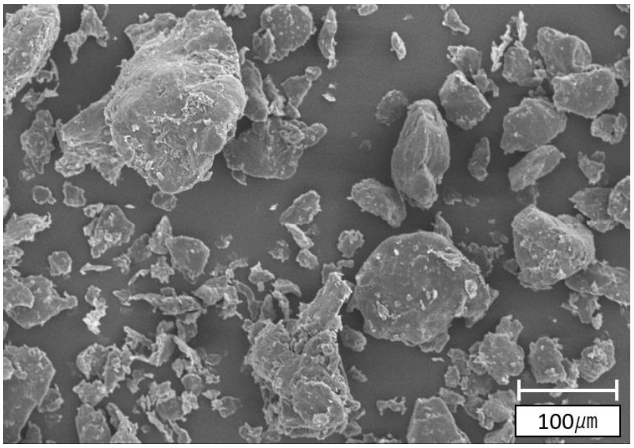

Fig.6　共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル粒子の走査電子顕微鏡像

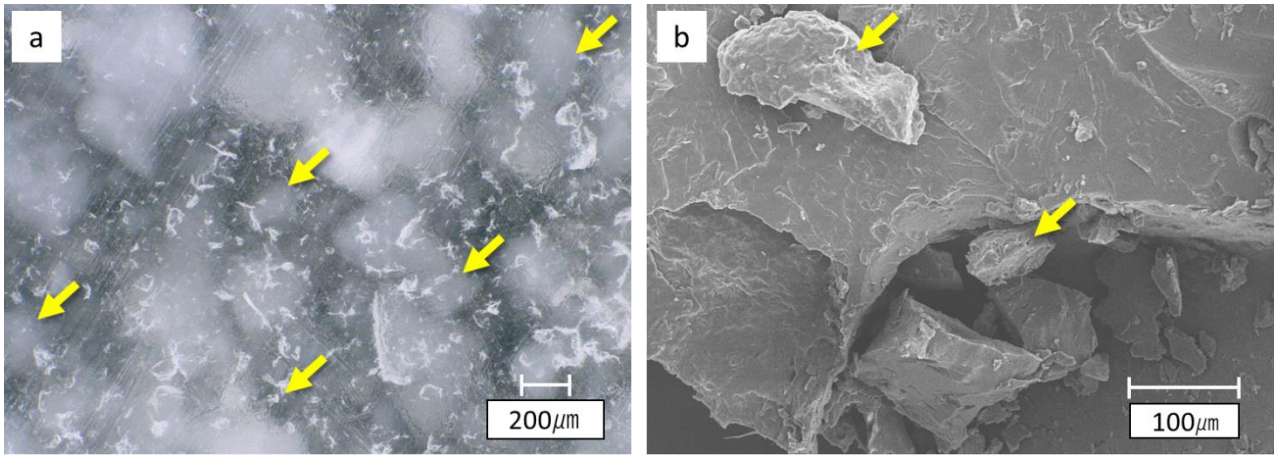

Fig.7　共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4 META レジンの顕微鏡像　a. 実体顕微鏡像　b. 走査電子顕微鏡像

３．引張試験

4 META レジン単体、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4 META レジン、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル単体のヤング率は、室温ではそれぞれ 312.1±98.5MPa、264.7±28.3MPa 、116.1±10.2MPa で、50℃ではそれぞれ 224.3±27.9MPa、23.5±12.0MPa、0.1±0.0MPa と有意に低下した（Fig.8)。

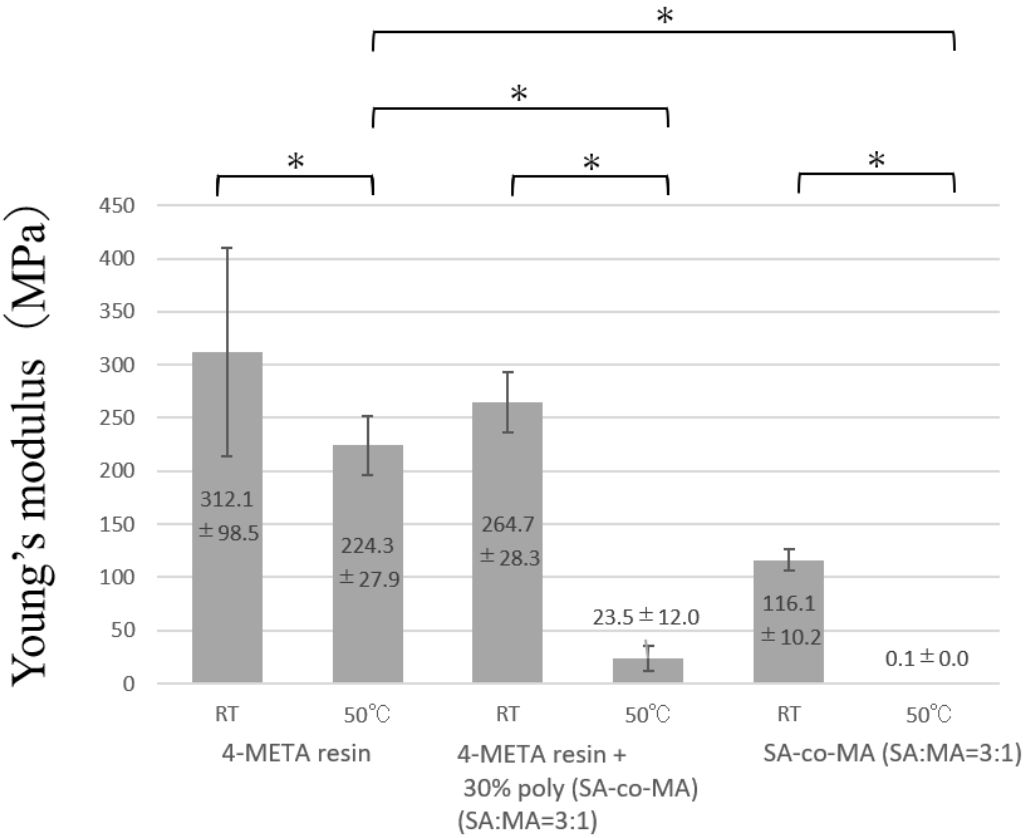

Fig.8　4 META レジン (4-META resin)、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4 META レジン（4-META resin + 30%poly(SA-co-MA)(SA:MA=3:1))、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル（SA-co-MA(SA:MA=3:1)）のヤング率（＊：p＜0.05）

引張強度は、4META レジン単体において、室温では 9.3±3.4MPa、50℃では 15.0±1.6MPa と上昇したが、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4 META レジンでは室温では 12.6±3.3MPa、50℃では 4.2±1.4MPa と低下した。また、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル単体においては室温では 8.9±1.6MPa、50℃では 0.1±0.0MPa と有意に低下した（Fig.9)。

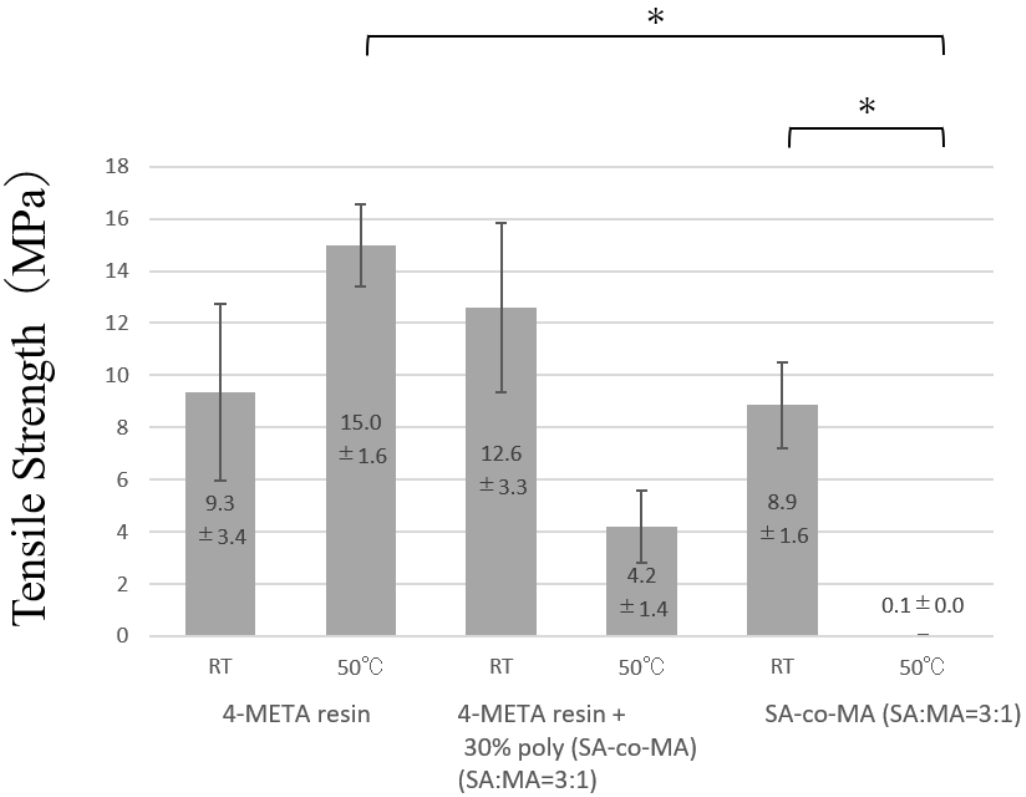

Fig.9　4 META レジン（4-META resin）、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4 META レジン（4-META resin + 30%poly(SA-co-MA)(SA:MA=3:1)）、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル（SA-co-MA(SA:MA=3:1)）の引張強度（＊：p＜0.05）

４．剪断試験

4 META レジン単体において、室温での剪断強さは 8.0±0.4MPa、50℃では 6.0±0.2MPa、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンでは室温で 8.4±0.6Mpa、50℃で 3.9±0.3MPa とともに有意に低下し、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンの方がより大きく低下した（Fig.10）。

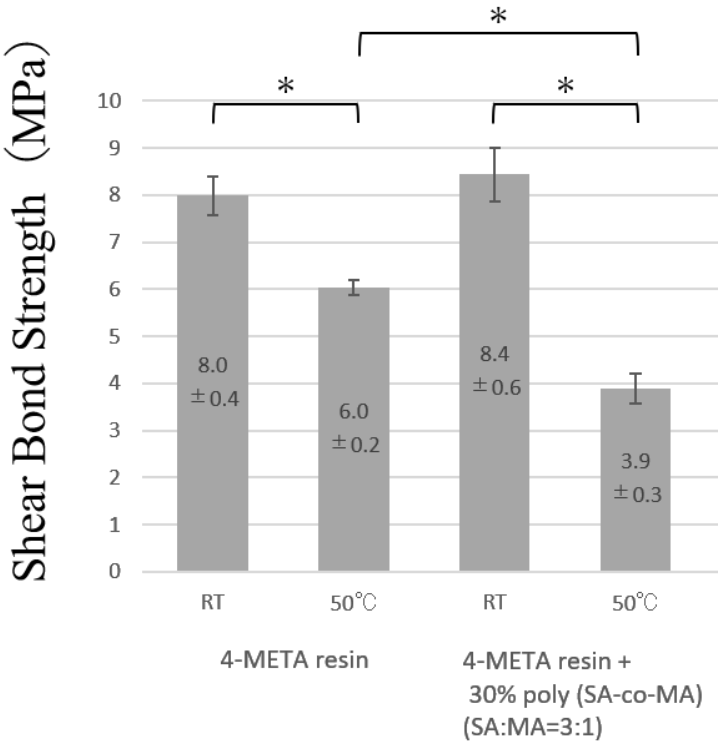

Fig.10　4 META レジン（4-META resin）、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4 META レジン（4-META resin + 30%poly(SA-co-MA)(SA:MA=3:1)）の剪断強度（＊：p＜0.05）

考察

１．熱的特性

DSC の結果より、4META レジン単体では吸熱反応が認められなかったことに対し、共重合比 1:1 の SA/MA 共重合ゲルを添加した 4META レジン、3:1 の SA/MA 共重合ゲルを添加した 4META レジンでは吸熱反応が認められた。これは、4META レジンの内部のゲルが秩序―無秩序転移を起こしたことを示している。SA/MA 共重合ゲルは、転移温度以下では、長い疎水性の SA 側鎖ドメインが結晶化し、網目構造を形成している主鎖の動きを強く制限するため、プラスチック状に固まっている。しかし転移温度以上になると SA 側鎖ドメインの結晶がほどけて主鎖が自由に動けるため、非晶質状態に移行しゴム状態となり、転移温度を境に急激に軟化する。また、共重合比を変更することで転移温度を変えることができるが、それは結晶サイズが変化するためであると考えられている[19]。本研究では、共重合比 1:1 の SA/MA 共重合ゲルを添加した 4META レジンの転移温度は 37.9℃であったが、口腔内温度は平均 36.38℃であり[23]、非常に近接しているため矯正歯科治療での使用には適さないと考えられる。共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲルを添加した 4META レジンの転移温度は 41.6℃であり、こちらの方が臨床で使用する上では適していると考えられるが、日常生活において 41.6℃以上の飲食物を摂取するため、食事時に転移温度を越える可能性がある。

しかし、接着材はブラケットと歯面に挟まれているため、接着材まで温度が伝達するまで時間を要する。その間飲食物は口腔内温度で冷やされ、さらに、咀嚼時は咀嚼物の位置が絶えず変化するため、接着材全体にまで熱が伝達し、転移温度まで上がる可能性は低いと考えられる。また、鎌田らの報告によると[24]、75℃の緑茶を 15 秒間隔で 7 回摂取させた際に 10 秒以内で 40℃以下まで低下していた。しかし、矯正歯科臨床においてマルチブラケット装置による動的治療中に接着力が低下しブラケットが脱離することを懸念することなく使用するためには、41.6℃より高い転移温度の方が望ましいことは言うまでもない。上記したように、SA/MA 共重合ゲルは SA の共重合比を増加させることで、転移温度を上昇させることができる。その一方で、高すぎる転位温度に設定すると高温による不快感のため口腔内では使用できない。さらに、転移温度を決定するにあたり考慮すべき点として昇温時の歯髄への影響がある。矯正装置はエナメル質に接着して用いるため、接着材を昇温する際には歯髄にも熱が伝達される。歯髄は、熱により障害を受けるが、体温よりも 5.5℃の上昇であれば組織の 85%は回復することが知られている[25]。Ryu らは、熱膨張性カプセルを含有する歯科矯正用解体性接着材（easily debondable orthodontic adhesive：EDA）を作製した際[2]、300℃に設定したヒーターでブラケット上方から 8 秒、10 秒、12 秒加熱したが、実際のエナメル質表面の温度は 80～110℃程度であり、エナメル質と象牙質を介して伝わった歯髄壁の温度は 1.8～3.6℃の上昇だったと報告している。本研究では、接着材全体に熱を十分に伝達するために、工業用ドライヤーにて接着材付近を 1 分間 50℃に保持した。Ryu らの研究と比較して、保持時間は長いが、温度がはるかに低いため、歯髄の温度上昇は 1.8～3.6℃より小さいと思われ、歯髄損傷はほとんど起こらないことが予測できる。

本研究では共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲルを添加した 4 META レジンの方が共重合比 1:1 の SA/MA 共重合ゲルを添加した 4 META レジンよりも転移温度の観点から臨床使用上適していると考えられるため、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンに対して顕微鏡観察および接着強さを含む機械的特性の評価を行った。

２．機械的特性

本研究では、新規接着材の接着強さの評価を牛歯を用いて行った。牛歯は、エナメル質の接着面が大きく均一であるため、多くの研究で使用されている[26－30]。牛歯でのブラケットの接着強度は、人歯での接着強度よりも 21～44%低いことが報告されている[31]。そのため、臨床で使用する際には、接着強さがやや高くなることが予測できる。

本研究での室温でのブラケットの接着強さは、4 META レジン単体では 8.0MPa、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンでは 8.4MPa であり、有意差はなかった。これは、実体顕微鏡像、SEM 像観察結果で確認されたように接着材内で一部凝集している可能性はみられたが良好に分散したためと考えられる。一般的に添加するフィラーを増やすほど母材内での凝集は起こりやすくなり、フィラーの凝集は強度を低下させる[32]。30wt%の添加量は凝集が起こる可能性が高いが、共重合ゲル中のメチルアクリレートと接着材の

主成分であるメチルメタクリレートは、非常に類似した構造をしていること、また、メチルアクリレートは親水性を示すが疎水性を示すステアリルアクリレートが分子の大部分を占めているので、全体として疎水性に働くことから、疎水性を示すメチルメタクリレートと共重合ゲルとの親和性が高く良好に分散したと考えられる。一方 50℃に昇温した際には、4META レジン単体では 6.0MPa、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンでは 3.9MPa であり、共重合ゲルを添加した方が、接着強さは昇温時に大きく低下した。これは、接着材内に分散したゲルが転移温度で急激に軟化したためと考えられる。一方、ヤング率、引張強さの測定では、4META レジン単体は、50℃に昇温すると、ヤング率は低下するが、引張強さは上昇する。これは、昇温すると軟化するが、粘り強さが上昇することを意味する。4META レジン単体では、昇温により軟化したが粘り強さが上昇したため、接着強さの低下が少なかったものと考えられ、引張強さが上昇したにもかかわらず接着強さが低下したことから、接着強さにはヤング率の方が大きく関与することが推察できる。一方で、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル単体では、昇温によりヤング率、引張強さともに 0.1MPa と、4META レジンと比較して無視できる値まで低下した。この現象が昇温時に SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンの内部で起こることで、SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンのヤング率、引張強さを 4META レジン単体と比較して大きく低下したと考えられ、その結果接着強さを 4META レジン単体と比較して有意に低下することができたと考えられる。一方室温では、SA/MA 共重合ゲル単体の引張強さは 4META レジンと同等であるもののヤング率は低い。しかし、30wt%の添加量で 4META レジンに添加しても、ヤング率、引張強さともに 4META レジン単体と比較して有意差はない。そのため、接着強さについても有意な差は出なかったと考えられる。以上より、4META レジンに 30wt%の添加量で SA/MA 共重合ゲルを添加しても、十分良好な分散が得られれば、室温においては物性や接着強さに影響が出ないことが分かった。

矯正歯科臨床において Reynolds は、咀嚼力と歯列矯正力に十分耐えるためには、最低 5.9〜7.9MPa の接着強度が必要であると報告しており [33]、本研究にて開発した新規接着材は室温にてこれを満たしている。また、牛歯ではなく人歯では、接着強度はわずかに上昇することが予測されるため、必要な接着強度を十分満たしていると言える。一方、Retief は、接着強度が 13.5MPa でブラケットの撤去時にエナメル質の破折が起こりうると述べている [13]。今回、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲル添加 4META レジンでは昇温時では 3.9MPa まで低下させることが可能であったため、エナメル質の破折を予防するだけでなく、撤去時に患者に生じる疼痛も大きく減少することが予測できる。

本研究において SA の割合を増やすことによって、SA/MA 共重合ゲルの転移温度を高くすることができることが分かった。上記したように、臨床使用において転移温度は、共重合比 3:1 の SA/MA 共重合ゲルを 30wt%添加した 4 META レジンの転移温度よりも高いことが好ましい。しかし、SA の割合を高くした際の室温、昇温時の共重合ゲルの物性については十分な知見が無く、4 META レジンに添加した際に室温における十分な接着力の維持や

昇温時の接着力の低下が望めない可能性がある。また、転移温度が上昇しすぎると、口腔内での使用が難しくなる可能性や歯髄への影響が生じる危険性があるため、今後臨床上最適な共重合比や添加量を決定することが必要である。

結論

SA/MA 共重合ゲルを 4META レジンに添加することにより、温度刺激によって接着強さを半分以下に低下することができる新規接着材の開発に成功した。また SA/MA 共重合ゲルの共重合比を変化させることによって接着材の軟化温度を調整できることが分かった。新規歯科用解体性接着材の開発に SA/MA 共重合ゲルは有用であった。

謝辞

本研究を終えるにあたり数々のご支援をいただきました北海道大学大学院歯学研究院 口腔機能学分野 歯科矯正学教室 佐藤嘉晃教授、ならびに健康科学講座 生体材料学教室 吉田靖弘教授、中西康助教、ならびに北海道大学病院 高次口腔医療センター 金子知生講師、北海道大学大学院 先端生命科学研究院 先端融合科学研究部門 転成ソフトマター研究室 黒川孝幸教授 に厚く御礼申し上げます。

参考文献

1- Bishara SE, Fehr DE. Ceramic brackets: something old, something new, a review. Semin Orthod. 1997;3(3):178-88
2- Ryu C, Namura Y, Tsuruoka T, Hama T, Kaji K, Shimizu N. The use of easily debondable orthodontic adhesives with ceramic brackets. Dent Mater J. 2011;30(5):642-7
3- Alexopoulou E, Polychronis G, Konstantonis D, Sifakakis I, Zinelis S, Eliades T. A study of the mechanical properties of as-received and intraorally exposed single-crystal and polycrystalline orthodontic ceramic brackets. Eur J Orthod. 2020;42(1):72-7
4- Kraut J, Radin S, Trowbridge HI, Emling RC, Yankell SL. Clinical evaluations on thermal versus mechanical debonding of ceramic brackets. J Clin Dent. 1991;2(4):92-6
5- Normando TS, Calçada FS, Ursi WJ, Normando D. Patients' report of discomfort and pain during debonding of orthodontic brackets: a comparative study of two methods. World J Orthod. 2010;11(4):e29-34
6- Khan H, Chaudhry AR, Ahmad F, Warriach F. Comparison of debonding time and pain between three different debonding techniques for stainless steel brackets. Pak Oral Dent J. 2015;35(1):79-82
7- Pithon MM, Santos Fonseca Figueiredo D, Oliveira DD, Coqueiro RS. What is the best method for debonding metallic brackets from the patient's perspective? Prog Orthod. 2015;16:17

8- Bavbek NC, Tuncer BB, Tortop T, Celik B. Efficacy of different methods to reduce pain during debonding of orthodontic brackets. Angle Orthod. 2016;86(6):917-24
9- Priya A, Jain RK, Santhosh Kumar MP. Efficacy of different methods to reduce pain during debonding of orthodontic brackets. Drug Invention Today. 2018;10(9):1700-3
10- Williams OL, Bishara SE. Patient discomfort levels at the time of debonding: a pilot study. Am J Orthod Dentofacial Orthop. 1992;101(4):313-7
11- Nakada N, Uchida Y, Inaba M, Kaetsu R, Shimizu N, Namura Y, Motoyoshi M. Pain and removal force associated with bracket debonding. aclinical study. J Appl Oral Sci. 2021;29:e20200879
12- Louise AR Mangnall, Thomas Dietrch, John M Scholey. A randomized controlled trial to assess the pain associated with the debond of orthodontic fixed appliances. J orthod. 2013;40(3):188-96
13- Retief DH. Failure at the dental adhesive-etched enamel interface. J Oral Rehabil. 1974; 1: 265-84
14- Nishiyama Y, Sato C, Uto N, Ishikawa H. 解体性接着剤および混入用マイクロカプセルの熱膨張特性. 日本接着学会誌. 2004;40(7):298-304
15- Ikeda K, Ebihara K, Hirabayashi T, Jinnouchi K. ハイブリッド型生分解性エマルション接着剤の開発. 日本接着学会誌. 2004;40(8):334-9
16- Matsumoto S. ラジカル重合による分解性ポリマーの合成と解体性接着材料の設計に関する研究. 日本接着学会誌. 2014;50(3):72-81
17- Matsunaga S, Tamura A, Hushimi M, Santa H, Arisaka Y, Nikaido T, Tagami J, Yui N. Light-Embrittled Dental Resin Cements Containing Photodegradable Polyrotaxane Cross-Linkers for Attenuating Debonding Strength. ACS Appl. Polym. Mater. 2020;2: 5756–66
18- Gong J, Osada Y. Hydrogel with Order-Disorder Transition- Its Shape Memory Effect and Motion-. 機能材料. 1999;19(3):5-12
19- Kagami Y, Gong J, Osada Y. Shape memory behaviors of crosslinked copolymers containing stearyl acrylate. Macromol. Rapid Commun. 1996;17(8):539-43
20- Harata T, Koyama S, Hoshino T, Izumita K, Kato H, Sato N, Kawakami M, Fukukawa H, Sasaki K. 形状記憶ゲルの歯科臨床応用に向けた物性の評価. 顎顔面補綴. 2021;44(2):32-41
21- Yokoo T, Hidema R, Fukukawa H. Smart Lenses Developed with High-Strength and Shape Memory Gels. e-J. Surf. Sci. 2012;10:243-7
22- Yokoo T, Hidema R, Fukukawa H. Novel Optical Devices Developed with High-Strength Gels. Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering. 2011;5(12):1015-21
23- Iriki M, Tsuchiya K, Kinno I, Uchino K, Kawashima Y. The Oral Temoerature of Healthy

Japanese. 日生気誌. 1988;25(3):163-71
24- Kamada K, Tanaka T, Watanabe I, Uematsu R, Tanagawa M, Yoshida K, Matsumura H, Atsuta M, Hisatsune K. Temperature Change on the Interface of Adhesive Retained Prosthesis when Taking Foods. 歯科材料・器械. 1995;14(5): 578-83
25- Zach L, Cohen G. Pulp response to externally applied heat. Oral Surg Oral Med Oral Pathol. 1965;19(4):515-30
26- Gibb AJ, Katona TR. A comparison of the shear-peel and third-order bond strengths of orthodontic brackets with 2 etch techniques and the role of bracket asymmetry. Am J Orthod Dentofacial Orthop. 2006;130(6):699.e1-7
27- Gronberg K, Rossouw PE, Miller BH, Buschang P. Distance and time effect on shear bond strength of brackets cured with a second-generation light-emitting diode unit. Angle Orthod. 2006;76(4):682-8
28- Schmidlin PR, Schätzle M, Fischer J, Attin T. Bonding of brackets using a caries-protective adhesive patch. J Dent. 2008;36(2):125-9
29- Jaffer S, Oesterle LJ, Newman SM. Storage media effect on bond strength of orthodontic brackets. Am J Orthod Dentofacial Orthop. 2009;136(1):83-6
30- Vicente A, Mena A, Ortiz AJ, Bravo LA. Water and saliva contamination effect on shear bond strength of brackets bonded with a moisture-tolerant light cure system. Angle Orthod. 2009;79(1):127-32
31- Oesterle LJ, Shellhart WC, Belanger GK. The use of bovine enamel in bonding studies. Am J Orthod Dentofacial Orthop. 1998;114(5):514-9
32- Nagata K, Hisaka S, Sasaki D, Kobayashi K, Mihashi I, Kawaguchi R, Fukutake K, Hirao H. 炭酸カルシウム・タルク配合（ハイブリッド）フィラー充填ポリプロピレンの力学特性. 日本接着学会誌. 2001:37(8):309-15
33- Reynolds IR. A review of direct orthodontic bonding. Br J Orthod. 1975;12(3):171-8