歯冠用硬質レジンの色調と微細構造に関する研究

第2報 硬質レジン前装冠の色調再現性と予後の表面性状

日 景 盛

Color and Microstructure of Thermo-setting Acrylic Resins for Crown and Bridge Works

Part 2. Color Matching and Surface Characteristic of Veneered Crown Used in a Mouth

Sakari Hikage

I. 緒 言

第1報において PMMA との相溶性の悪い硬質レジンのある種のモノマーは重合体を白濁させ不均一な微細構造をもたらすことを明らかにした¹⁾が、これらの硬質レジン前装材料として用いる場合に白濁化は色調再現性にも重要な問題である。すなわち硬質レジン前装冠の色はメタルフレームの金属色を遮断するオパーク色にはじまり歯頸部色、デンチン色、エナメル色と着色してある各色を層状に積み重ねて再現するが、各層ごとに白濁色がプラスされるならばシェードガイドの色調にマッチせず、したがって天然歯に一致した目指す色が再現できなくなる。また、表面性状の不均一さは耐磨耗性や耐酸性の違いとなり、口腔内で比較的短期間におこるレジン表面の滑沢さの消失の原因ともなり得る。

そこで本報では各種モノマーと歯冠色の粒状ポリマーを重合することによって個々の色調がどの程度変化するかを調べた。また6ヵ月から3年間口腔内で使用された硬質レジン前装冠の磨耗状態を走査電顕で観察するとともに *in vitro* における磨耗試験を行い、そのような表面性状を惹起した原因について検討した。

II. 実験材料

II-1. 硬質レジンモノマー

前報¹⁾で用いた各種歯冠用硬質レジンモノマーの内から新パイロプラスト（イボクラール社）の結晶性モノマー、2, 2ビス（4-メタクロキシエトキシフェニル）、プロパン（Bis MEPP）とエチレングリコールジメタクリレート（EDMA）、それに両者を等 mol% ずつ配合しモノマーにしたものの計3種類を用いた。なお、結晶性の Bis MEPP は市販品（イボクラール社）をそのまま、EDMA は市販品（新中村化学）を精製し 89°C/4 mmHg の留分を使用した。

II-2. 粒状ポリマー

粉には同じ新パイロプラストの8種類のデンチン色と8色の歯頸部色並びに4色のエナメル色を用いた。

II-3. 硬質レジン前装冠

本学部付属病院の補綴科で装着し装着年月日やレジンの種類などが明記されているものの中から、滑沢さを保っているものと失っているものとを5個選び患者の口腔内から撤去し実験に供した。

III. 実験方法

III-1. 試料の調整法

III-1-1) 試験片の作製

北海道大学歯学部歯科補綴学第2講座（指導：内山洋一教授）

Dept. of Prosthodontics II, School of Dentistry,
Hokkaido Univ. (Director : Prof. Yoichi Uchiyama)
昭和53年9月1日受付

直径 22 mm の小シャーレ内で通法どおり加熱し溶解した結晶性モノマー Bis MEPP と 50% Bis MEPP-50% EDMA コモノマー、および EDMA モノマーのそれぞれに等重量の歯冠色の粒状ポリマーを加え、50°C で 10 分間加熱後、加熱・加圧釜（ステアマト、エルコデント社）に移し 4 kg/cm² の加圧下で約 130°C 30 分間加熱し重合を完結させた。

これらの試験片は重合後前報¹⁾と同じくエメリーペーパーとバフで仕上げ研磨し 1.50 mm に厚さをそろえ、色調の測定後、磨耗試験やエッチング試験に供した。

III-1-2) 前装部レジンの取り出し

患者の口腔内から取り出した前装冠は前装部のみを傷つけないよう剝離し、表面に付着した汚れやプラークを超音波洗浄器を用いて除去した。

III-2. 色調の測定

色調の測定は前報¹⁾と同じく直視型色彩計（HVC-100 型、村上色彩研究所）を用いて行った。ただし表色は先達の報告と比較できるよう CIE（国際照明委員会）表色系を用いた。すなわちデジタル表示された三刺激値 $\bar{X}\bar{Y}\bar{Z}$ と色度 xy から、 xy はそのままに明度 $Y\%$ は $Y = 10 \times \bar{Y}$ より求めた。

Y 値は単独で明度を表わしその増大は有彩色では明るさを増すことを、無彩色では白味がふえることを意味している。 xy 値は CIE 色度図の色度座標にプロットすることにより色度（色相と彩度）を表わし、有彩色では x 値が大きくなると赤味が増し、 y 値が大きくなると黄色味がかり、 xy 値双方が小さくなると白味がかり、無彩色では xy 値の減少は透明度が増しているという言葉で表現できる^{2,3)}。

III-3. 歯ブラシ式磨耗試験

色調測定後の円板状試験片からその中央部を幅 10 mm に切り出し磨耗試験用の試験片とした。

この試験片を歯ブラシ式磨耗試験機⁴⁾（図 1）にセットし、300 g の荷重を負荷しながら歯ブラシの植毛した部分のみを縦に 7 本並べた上を毎分約 17 m の速度で一定回数往復させブラッシングした。磨耗後試験片を水洗し、磨耗面の様相や滑沢さの有無を肉眼で観察した後 SEM で詳細に調べた。歯ブラシ式磨耗試験においては磨耗する諸条件によって磨耗量や面の性状が大きく異なってくることが報告されているが^{4,5)}、硬質レジンの場合はそれらの内で歯磨剤の有無が最も大きく影響することが田中によって指摘されている⁶⁾ので本実験でも、①歯

図 1 歯ブラシ式磨耗試験機⁴⁾

磨剤の有無、②刷掃回数（100～5,000 回）の条件を変えてモノマー組成の異なる 3 種類のレジンの磨耗面の性状を比較した。使用した歯ブラシは主として軟質のパイコペイ・ソフテックス（ブロックドラッグ社、3 列）を用い、硬い歯ブラシ（パイコペイ、2 列）を用いた結果は考察中で述べるにとどめた。歯磨剤には市販の練り歯みがき（ホワイトライオン、ライオン油脂）をそのまま用いた。

III-4. レジン表面のエッチング

色調測定後にモノマー組成の異なる 3 種類の試験片を用いて行った。エッチングは D.C. Smith⁷⁾ や R.T. Kusy ら⁸⁾の方法を参考にして予備実験の結果から 80% 硝酸の蒸気に 2 分間さらす方法を用いた。すなわち、硝酸蒸気を充満させた密封ガラス容器内に試験片を 2 分間放置しエッチングした。エッチング後直ちに取出し一部はそのまま、他の一部は磨耗試験に供した後 SEM で観察した。

III-5. 走査電子顕微鏡によるレジン表面の観察

磨耗試験やエッチング試験後の表面性状ならびに口腔内から取りはずした硬質レジン前装冠のレジン表面を肉眼的にその様相や滑沢度を調べた後、金のスパッターコーティングを行い SEM で観察した。

IV. 実験結果

IV-1. 硬質レジンの各色の分布とモノマー組成を変えることによる色調の変化

モノマーに Bis MEPP を用いた場合の各色の測定結果を色度 xy で示したものが図 2 であり、明度 $Y(\%)$ で示したものが図 3 である。

図 2 の色度図からエナメル色は無彩色軸に近い所に位置しているが、デンチン色、歯頸部色の順に xy 値が大きくなるように分布しているのがわかる。各色は S8 とか 2C のようにそれぞれ数字とアルファベット記号で順序づけられているが、色度図上にプロットしてみるとエナメル色が規則性を持つ他は必ずしもその順番に xy 値が大きくなっているわけではないことがわかる。またその明度 Y は図 3 に示されたようにデンチン色では他の色と比べて幅がある。エナメル色、歯頸部色は同程度の明度である。

図 2 硬質レジンの各色の分布 (色度 xy) ;
Bis MEPP モノマー

○ : エナメル色, ▲ : デンチン色, □ : 歯
頸部色, × : 標準光 C の位置 (無彩色軸)

モノマーを 50% Bis MEPP-50% EDMA と EDMA に変えた時の各色の色調を Bis MEPP のそれとともに表 1 に抜粋して示した。そしてモノマーの組成を変えた時にその色度 xy および明度 Y がどの程度変化するかを 50% Bis MEPP-50% EDMA コモノマーの場合を例にとって示したのが図 4, 5 である。矢印の起始点は Bis MEPP を用いた場合のそれであり、矢印の向きと長さはどの方向にどれだけ変化したかを示している。

図 4 よりこのコモノマーを使用することによりデンチン色、歯頸部色は xy 値がともに増大して赤味や黄色味がより強くなるはっきりとなっているのがみられる。一方エナメル色では xy 値がともにやや減少しており逆に黄色

図 3 硬質レジンの各色の分布 (明度 $Y\%$) ;
Bis MEPP モノマー

表 1 モノマー組成が異なる硬質レジンの色調

モノマーと 粉末と記号	色調	BisMEPP			50% BisMEPP-50%EDMA			EDMA		
		Y (%)	x	y	Y (%)	x	y	Y (%)	x	y
エ ナ メ ル 色	S 6	30.9	0.303	0.316	24.3	0.300	0.314	26.3	0.301	0.314
	S 7	35.2	0.308	0.321	27.5	0.304	0.320	28.3	0.304	0.317
	S 8	31.0	0.311	0.327	21.8	0.306	0.323	22.3	0.309	0.324
	S 9	27.4	0.327	0.338	19.6	0.321	0.336	19.8	0.321	0.334
デ ン チ ン 色	D-1 C	43.7	0.353	0.356	40.3	0.354	0.361	43.5	0.353	0.360
	D-2 C	34.3	0.368	0.366	31.1	0.374	0.373	33.9	0.372	0.371
	D-3 C	30.4	0.371	0.375	26.6	0.377	0.385	28.9	0.373	0.380
	D-4 C	31.8	0.364	0.367	28.0	0.371	0.375	29.8	0.368	0.371
歯 頸 部 色	H-1 C	35.8	0.368	0.379	30.5	0.378	0.389	34.7	0.374	0.385
	H-2 C	33.0	0.384	0.387	28.7	0.391	0.393	30.8	0.390	0.394
	H-3 C	31.2	0.379	0.385	26.6	0.389	0.394	28.3	0.385	0.392
	H-4 C	27.8	0.377	0.383	23.4	0.383	0.389	24.8	0.382	0.390

図4 50% Bis MEPP-50% EDMA コモノマーを用いた場合の各色の変化(色度 xy)
○: エナメル色, ▲: デンチン色, □: 歯頸部色, 矢印は Bis MEPP モノマーの場合の差

図5 50% Bis MEPP-50% EDMA コモノマーを用いた場合の各色の変化(明度 Y%), 矢印は Bis MEPP モノマーの場合との差

味や赤味が抜けているといえる。しかし、エナメル色は無彩色軸近くに分布しており、このような無彩色では色度 xy で表示される値はあまり意味をもたず明度 Y(%) による表示が適当とされている。

そこで図5の明度Yをみるとエナメル色のY値はそれぞれ大幅に減少し、白味が抜けて透明感がでていのがわかる。一方デンチン色と歯頸部色においてもエナメル色ほど著明ではないがY値の低下が認められ色が明るくなってくることを示している。

EDMA の場合には図示はしなかったが、表1の値から理解できるようにほぼ 50% Bis MEPP-50% EDMA

図6 歯磨剤なしで軟らかい歯ブラシ上を5,000回往復させた時の硬質レジン磨耗面のSEM像(×1,000); Bis MEPP モノマー

の場合(図4, 5)と同じような傾向がみられた。

IV-2. 磨耗試験後の SEM 像

歯ブラシ式磨耗試験の結果は、硬質レジンの歯ブラシによる磨耗面の性状に及ぼす最も大きな因子は歯磨剤の有無であり、ついでレジンの組成、刷掃回数順になり最も影響の少ないのが歯ブラシの硬軟の差であることを示した。

もともとバフ研磨後における滑沢度は EDMA モノマーを用いた場合が最もよく、次いで 50% Bis MEPP-50% EDMA で Bis MEPP は3者の中で最も劣っている。これらを歯磨剤を使用することなく水のみを介在させて歯ブラシ上を往復させた時の肉眼的な滑沢度は Bis MEPP と 50% Bis MEPP-50% EDMA では 2,000 回まで低下せず、5,000 回でやや減少する程度である。EDMA ではほとんど変化が認められない。

図6に歯磨剤なしで 5,000 回刷掃した Bis MEPP の場合の典型的な磨耗面の SEM 像が示してある。磨耗前のバフ仕上げのものと比べて円形の凹みは一層明確になっている。その他ブラシの跡が無数の線状痕としてついたマトリックス部分に比べて粒状ポリマー部分が平滑であるのが特徴的である。

ところが歯磨剤を使用して同じように軟い歯ブラシ上を往復させた時にはその様相は異なってくる。Bis MEPP の場合 100 回では滑沢さに変化は認められないが、1,000 回を越えると滑沢さが急激に無くなってしまふ。50% Bis MEPP-50% EDMA の場合にはそれほど著明ではなく 1,000 回で肉眼的にも切痕がついたことがわかり、滑沢さも少々減ずるが 2,000 回になってもその滑沢さは残っている。そのときの典型的な SEM 像が図7に示してある。Bis MEPP では 100 回(図7-a)です

図 7 歯磨剤をつけて歯ブラシ上を往復させた時の硬質レジンの磨耗面の SEM 像 (×1,000)

a : Bis MEPP モノマー, 100 回 b : Bis MEPP モノマー, 1,000 回
c : 50% Bis MEPP-50% EDMA コモノマー, 1,000 回

図 8 モノマー組成の異なる 3 種類のレジンのエッチング後の SEM 像 (×1,000)

a : Bis MEPP モノマー, b : 50% Bis MEPP-50% EDMA コモノマー, c : EDMA モノマー

でマトリックス部分よりも粒状ポリマー部分に多く切痕が生じており、1,000 回になるとマトリックス部分もかなり磨耗され、円形の浅い凹みのはっきりしていた境界が崩れ移行的になってきている。一方 50% Bis MEPP-50% EDMA の場合は 1,000 回でもその部で切痕が幅広くやや深くなったことから、その部位が粒状ポリマー部分らしいと推測できる程度の凹みしか示さない。

IV-3. エッチング後の SEM 像

モノマー組成の異なる 3 種類のレジンを同時に同一条件下でエッチングした時の表面の SEM 像が図 8 に示してあるが、その様相はモノマー組成によってかなり違っている。

Bis MEPP の場合 (図 8-a) 粒状ポリマー部分がマトリックス部分に比べて膨潤する度合が大きく、盛り上がって見える。50% Bis MEPP-50% EDMA の場合 (図 8-b) は若干の円形の盛り上がりは認められるものの Bis MEPP のそれと比べると少なくマトリックスとの境界も移行的である。EDMA (図 8-c) では未溶解の粒状

ポリマーが存在しないため膨潤し、盛り上がってくる部分はなく平滑なままであった。

なお、図 8-a は膨潤部分の境界を調べるためにエッチング後、裏面にジスクで切痕をつけてからワイヤニッパーで破断させたところであるが、盛り上がっている部分はいわゆる透明層 (T)¹⁾ の内側すなわち粒状ポリマー部分のみであることがわかる。

図 9 はエッチングした面を歯磨剤をつけながら軟らかい歯ブラシ上を 1,000 往復させた時の SEM 像である。Bis MEPP の場合 (図 9-a) 盛り上がっていた部分は削り取られ浅い凹みを作っている。そして凹みの部分にはエッチングしないで同回数ブラッシングした時には見られなかった多数の小孔や亀裂も現われている。同様に 50% Bis MEPP-50% EDMA の場合も Bis MEPP の時ほど著明ではないが盛り上がっていたと思われる部分はマトリックスとは明らかに異なる粗糙な面を呈している。

図 9 エッチング後さらに歯磨剤をつけて磨耗試験（1,000 回往復）を行ったレジンの SEM 像（×1,000）

a : Bis MEPP モノマー, b : 50% Bis MEPP-50% EDMA モノマー

a

b

図 10 装着後約 1 年経過した Bis MEPP モノマーを使用した硬質レジンの前装冠 (13)

a : 滑沢なレジンの表面, b : SEM 像 (×600)

IV-4. 硬質レジンの前装冠のレジン表面の SEM 像

装着後 6 ヶ月から 3 年を経過しており、肉眼的には滑沢さの残っているものと失われてしまっている Bis MEPP モノマーを使った前装冠を 4 個と 2 年 6 ヶ月を経過し滑沢さは装着時よりもやや減ってきてはいるものの、まだその滑沢さを保っている硬質レジenschell製のもの 1 個について SEM でその表面を観察した。

a

b

図 11 装着後約 6 ヶ月経過した Bis MEPP モノマーを使用した硬質レジンの前装冠 (3)

a : 舌面の切端寄りに生じた滑沢な咬耗面, b : SEM 像 (×600)

図 10 は装着後約 1 年を経過してから除去した Bis MEPP を使った前装冠 (13) であるが、写真上 (図 10-a) でも滑沢さは充分保たれていることがわかる。図 10-b は唇面中央部の SEM 像であるが、研磨時についたと思われる数条の線状痕は見られるものの大半を占める粒状ポリマー部分は平滑であり、マトリックス部分も少数

図 12 装着後約 3 年経過し滑沢さが減じた Bis MEPP モノマーを用いた硬質レジン前装冠 (1) の SEM 像 ($\times 600$)

図 13 装着後約 1 年経過し滑沢さを失った Bis MEPP モノマーを用いた硬質レジン前装冠 (2) の SEM 像 ($\times 1,000$)

の気泡や切痕の他は比較的滑らかである。

図 11 は同じく Bis MEPP を使って切端部を金属で被覆していない前装冠 (3) の切端寄りの舌面に生じた咬耗面とその SEM 像である。この部分は側方運動の誘導面となっているため対合する天然歯で絶えず咬耗され肉眼的にも光沢がみられる (図 11-a)。その SEM 像 (図 11-b) は粒状ポリマー部分が一条の線状痕があるものの全体としては平坦で、むしろマトリックス部分に気泡や面の荒れが目立っている。

図 12 は約 3 年間装着されていた Bis MEPP を使った前装冠 (1) のレジン表面の SEM 像である。肉眼的にも滑沢さの喪失が認められたが、このように拡大してみるとマトリックス部分に比べて粒状ポリマー部分に多数の線状痕と小孔があり荒れた様相をしているのが認められる。

図 13 は約 1 年間装着してあって同じように滑沢さが失われた Bis MEPP を使った前装冠 (2) の SEM 像であるが、先程と同じように粒状ポリマー部分に深い切

a

b

図 14 装着後約 2 年 6 ヶ月経過しまだ滑沢さを保っている硬質レジンシェル製前装冠 (1) (1)

a : 2|2 は Bis MEPP を使用した前装冠, b : 1|1 の SEM 像 ($\times 300$)

痕や小孔があり、マトリックス部分と比べて著しく面が粗雑なのが観察できる。

図 14 は装着後 2 年 6 ヶ月で 1|1 の切端が一部破折したために来院した時の硬質レジンシェル製前装冠 (1) (1) であるが、同時に装着した 2|2 の Bis MEPP を用いた前装冠と比べると肉眼的にも滑沢さがまだ残っているのが認められる (図 14-a)。その SEM 像 (図 14-b) には無数の走向不規則な線状痕がみられるが、中でもモノマーに溶解されてその境界も不明瞭になっている粒状ポリマー部分の荒れが目立つ。しかし粒状ポリマー部分が溶解しマトリックス部分に拡散しているため、その全体に占める割合は Bis MEPP を使ったものに比べるとはるかに少ない。この硬質レジンシェルの構造やモノマー組成は安田⁹⁾のそれに従ったもので最外層は 60 mol% の EDMA が添加されている TSR-1¹⁰⁾ と類似のコモノマーであり、その PMMA に対する相溶性は 50% Bis MEPP-50% EDMA よりも若干良好なのは前報¹⁾で明らかにしたとおりである。

V. 考 察

V-1. 硬質レジン前装冠の色調再現性について

天然歯により近い色調を硬質レジンで再現しようとするならば、シェードガイドによる色合わせからオペークに始まりエナメル色にいたるレジンの盛り上げまでの一連のステップについて検討を加える必要があると思われるが、レジンのシェードガイドが天然歯の色調にどれだけマッチしているかということ¹¹⁻¹³⁾やオペークの厚さとその効果など¹⁴⁻¹⁶⁾についての研究はすでに報告されている。そこで本研究では色調再現に最も重要な部分を占めるエナメル色、デンチン色、歯頸部色について調べることにした。特に硬質レジンでは肌色という言葉で表現されるような生き生きとした透明感や深みのある色調が再現しにくいといわれている¹⁷⁾のでこれについても検討した。

実験方法も、天然歯に近似した形態を作り各種測色器機を使用したり^{12,18,19)}、測色してあるシェードガイドを使用しての比色法¹³⁾、歯冠色票を用いる²⁰⁾などの方法をとれば臨床的条件に近いものとなるだろう。しかし、その反面諸因子が錯綜して硬質レジンの色調再現を難しくしている直接的原因をとらえにくくなってしまう。それに加えてレジンの盛り上げによる色の出し方は色の混色法であり、何色もの色を何層にも盛り上げてゆくにつれてその明度や彩度は低下していくので、もし求める色度や明度を持った色が単色として存在しないならばそれらを用いて歯冠形態を作ったとしても求める色調は得られない。そこで本実験では各色で作った円板状の試験片についてそれぞれの色調を色彩計で測色しその結果から歯冠全体の色調を推測するという方法を行った。

今回の実験結果から Bis MEPP を用いている市販の硬質レジンの各色は色度や明度の幅が広く分布しているものの、モノマー組成を変化させることによってデンチン色や歯頸部色はより褐色をはっきりと再現でき、エナメル色はより透明感を増すことができることがわかった。換言すると Bis MEPP モノマーを使用すれば、第1報¹⁾で明らかにしたような白帯や透明層が粒状ポリマーとの界面に生じ白味を帯び透明感を減ずるという事実が着色した各色についてもみられるということである。

エナメル色はデンチン色などに比較して透明感の強いものが要求される。実際天然歯の中切歯や側切歯には約60% 強の割合で透明部分が存在し、そのほとんどが切端

部にあった¹²⁾と報告されている。エナメル色は色度図上でX印で表わされている標準光Cの位置($x=0.3101$, $y=0.3163$)で無彩色軸が直光する点の付近に分布しており、無彩色に近い色と考えられる。無彩色のものでは明度の減少によって透明感がでてくるというのは第1報¹⁾でも示したとおりである。本報ではモノマー組成を変えることによってその透明感を大幅に増すことができたが第1報での成績からみてポリマー組成などの改善によっても向上する可能性は大である。

なお EDMA を用いた場合の色調は50% Bis MEPP-50% EDMA を使用したときとほぼ同じような色度や明度を示したが、透明な粒状ポリマーとならば両者の Value に明らかな差があらわれた第1報¹⁾での結果とは異なるが、これは白色や褐色に着色された粒状ポリマーを使用することによってその差を区別できなくなってしまうと考えられる。

V-2. 磨耗試験やエッチング後の SEM 像と臨床における前装部レジンの予後の SEM 像との比較

歯ブラシ式磨耗試験は口腔内で前装部レジンが最も強くダメージを受けるのは日常のブラッシングであろうという想定のもとに行ったものであり、口腔内でのレジン表面の変化を *in vitro* で再現し、その原因を探ろうという試みでもあった。

実験結果から滑沢な面を研磨によって得ようとするならば EDMA のように材質の均一化がなされるモノマーが良いこと、それに得られた滑沢さを長期間保とうとするならば粒状ポリマー部分に切痕をつけないこと、あるいは未溶解の粒状ポリマーをできるだけ少なくすることが肝要であることがわかる。

相溶性の良くない架橋剤を用いた硬質レジンの微細構造については前報¹⁾で報告したが、今回用いた3つのモノマーには粒状ポリマーに対する相溶性にかなりの差があり、そのバフ仕上げした研磨面も EDMA が最も滑沢で Bis MEPP が最も悪く、50% Bis MEPP-50% EDMA はその中間と肉眼的にも明らかな差がある。しかしながら3者の中では最も悪いとされる Bis MEPP でも滑沢さがないわけではなく、起伏に豊かな天然歯の唇・頬面を再現するのに臨床的には不自由を感じない。問題は口腔内で使用中に比較的短期間でその滑沢さが失われてしまう場合があるという事実である²¹⁾。これが何によるものか不明であったが田中⁶⁾や今回の歯磨剤を使用したものと未使用のものとの比較によって歯磨剤が歯ブラシによる磨耗を著しく促進し滑沢さを失わせてゆくことが明

らかとなった。歯磨剤を用いるとわずか 100 回の刷掃によって、水のみを介在させた時には 5,000 回でも生じないような切痕が粒状ポリマー部分についてしまう。歯磨剤は従来用いられていた炭酸カルシウム基剤のものに対し、磨耗量が 1/5~1/6 ですむといわれているリン酸カルシウム基剤のもの⁵⁾を使用しているにもかかわらず、PMMA にはかなりのダメージを与えることは注目すべきことであろう。

予後の例としてあげた図 10 の場合滑沢さを失わないのは食後直ちにどこでもブラッシングできるよう歯磨剤なしでブラッシングすることを指導され、習慣化している患者であるためと考えられる。したがって硬質レジンの予後をよくするためには患者の協力が必要になってくる。

歯磨剤を使わないでブラッシングするとなぜ粒状ポリマー部分に切痕が生じないかは、図 6 の 5,000 回往復させて粒状ポリマー部分よりもマトリックス部分に歯ブラシによる切痕が多くついた例によって推定することができる。おそらくポリマー部分のような比較的軟らかく弾力のある部分にはナイロン製の歯ブラシは喰い込むことはないがより硬いマトリックス部分には喰い込んで切痕をつけるからであろう。

粒状ポリマー部分がモノマーに溶解されることなく未架橋の部分として残るとマトリックス部分との間に耐摩耗性に関して著しい差を生ずるばかりでなく、耐酸性や耐溶剤性にも差がでてくる²²⁾。レジンは口腔内で分泌物や飲食物、微生物の代謝産物などによってかなり苛酷な条件にさらされていると想像できる²³⁾。エッチングはそのような状態を *in vitro* で再現しようとして行ったもので、エッチングによって未架橋の部分は膨潤して盛り上がってくる。さらす酸の濃度や時間によってその像は大きく異なってくるが^{7,8)}、予備実験を行いモノマー間の差がみられる条件下で行った。

Bis MEPP の場合その膨潤の仕方はあたかも茎部でもあるかのごとく境界を明瞭にして盛り上がってくる。これは図 8-a からマトリックス部分と透明層 (T) の部分まではほとんど膨潤せず、粒状ポリマーに相当する部分のみが膨潤して迫り出しているためであることが理解できる。エッチングのみではその肉眼的な滑沢度を下げることはないが、盛り上がった部分が歯磨剤をつけて刷掃されると図 9-a のようになり荒れてきて、滑沢さを失うこととなる。膨潤の過程で分子間隙がゆるみ強度が減じたり亀裂が入ったりする能性があり^{7,8,24)}、盛り上がった部分が削り取られた結果荒れた面がでてきたものと思

われる。

一方 50% Bis MEPP-50% EDMA の場合は相溶性がかなり改善された結果、エッチングによる膨潤の像も Bis MEPP ほど著しくはなく、その境界も移行的である。したがって磨耗後の面も Bis MEPP ほど著しい荒れ方ではない。またこのモノマーを用いると未溶解の粒状ポリマーの割合が減って面の滑沢さの低下が少なくてすむ。

なおエッチング後、歯磨剤を用いないと 1,000 回刷掃しても膨潤した部分が削り取られることなくその盛り上がりやや低くなる程度であった。

このような *in vitro* における磨耗が口腔内でもおこっている可能性が大であることを予後の SEM 像は示唆している。

図 10 の Bis MEPP を使っていても 1 年間口腔内で最初の滑沢さを維持できた面をみると粒状ポリマー部分にはほとんど傷がなく平坦であった。むしろマトリックス部分に、盛り上げや重合時に生じたと思われる気泡が認められる。同様に図 11 は咬耗によって磨滅することによって歯磨剤のない場合と同様の減り方をしたと考えられる例である。粒状ポリマー部分はほとんど平滑であるのに対してマトリックス部分が多数の気泡などで荒れた面を呈している。このような像であっても粒状ポリマーの部分の滑沢さが効くためか肉眼的にはかなり滑沢であった。

一方、Bis MEPP を使用して滑沢さを失った図 12 と図 13 の場合は粒状ポリマー部分に多数の小孔や深い切痕、亀裂が入っており、エッチング後磨耗試験機にかけた場合の表面性状に酷似していた。このような像を呈するのは *in vitro* の実験結果から推して口腔内における粒状ポリマー部分への化学的侵襲とその後の歯磨剤を使ったブラッシングがその主たる原因と目される。また図 13 の場合などは多数歯を同時に補綴しており、チェアサイドで用いる即時重合レジンのモノマーをはじめ仮封剤などに含まれる種々の有機溶剤などに触れた可能性なども考えなければならないだろう。

図 14 の例は硬質レジenschell を使用しておりその外層のモノマーには 60% の EDMA が含まれており、今回の 50% EDMA が配合されているモノマーよりも幾分粒状ポリマーに対する溶解性は大きい。そのことは未溶解の粒状ポリマーの粒径が小さく、かつマトリックスとの境界が不明瞭な SEM 像からも明らかである。走向が一定しない無数の線状痕は長時間ブラッシングされてきたことをうかがわせる。このようにマトリックス部

分に切痕がついてもより強くダメージを受ける粒状ポリマー部分の絶対量が少なければそれだけ滑沢さを保てるということがわかる。マトリックスについての切痕が滑沢さをあまり感じないことは EDMA の場合などブラッシングで切痕はつくが滑沢さをほとんど失わないことから裏付けられる。おそらくそれは切痕が粒状ポリマーにつく場合と比べて狭く、かつ浅いからであろう。

なお歯ブラシの硬さは磨耗面の性状にほとんど影響を与えず、2列の硬い歯ブラシを用いた場合も数本の切痕が余分につく程度のもので軟らかい歯ブラシの場合とほぼ同じ結果であった。

VI. 結 論

第1報¹⁾で明らかにした硬質レジン¹⁾の相の不均一性が実際の歯冠色で色調を再現する場合にどのように影響するか、また臨床例においてその表面性状や予後にどのように影響するかを調べ、次の結論を得た。

1) Bis MEPP を用いるとデンチン色や歯頸部色に白味をプラスさせ、エナメル色の透明感を減じさせるが、50 mol% EDMA を加えコモノマーにすることにより改善できる。

2) 歯磨剤を使用するか否かによって硬質レジン¹⁾の磨耗面の性状は大きく異なり、歯磨剤を使うと特に粒状ポリマー部分に容易に多数の傷がつき滑沢さを失う。

3) エッチングした面を歯磨剤を使用してブラッシングすると粒状ポリマー部分に多数の小孔や亀裂が生じそのダメージは大きくなる。

4) 口腔内に2～3年間装着後滑沢さを失った前装部レジン¹⁾の表面像がこれら *in vitro* での知見と似ていることから、口腔内において化学的、機械的侵襲を受けたと考えられる。

5) 長期間口腔内にあっても滑沢さを保持できたのは歯磨剤を用いなかった場合と PMMA に対する相溶性の良い EDMA を添加しコモノマーを使用した場合であった。

6) すぐれた色調と滑沢さを長期間維持するためには適切なブラッシング法と可及的に相が均一になるレジン¹⁾を用いる必要がある。

稿を終るにあたりご指導、ご校閲を賜りました北海道大学歯学部歯科補綴学第2講座内山洋一教授に深く感謝します。またご助言を賜りました北海道大学歯学部歯科補綴学第2講座熱田充助教授、ならびに種々ご協力くださいました田中卓男

博士をはじめとする教職員各位に対し深く感謝いたします。

なお本論文の要旨の一部は第34回歯科理工学会学術講演会(大阪、1978)において発表した。

文 献

- 1) 日景 盛：歯冠用硬質レジン¹⁾の色調と微細構造に関する研究、第1報、モノマー組成・ポリマー組成・重合条件との関連性について、補綴誌、23：1～20、1979。
- 2) 色彩科学協会編：色彩科学ハンドブック、東京、1966、南江堂。
- 3) 川上元郎：色の常識、東京、1966、日本規格協会。
- 4) 大内和憲、下河辺宏功、岡田泰紀他6名：人工歯の歯ブラシ式磨耗試験機による磨耗について、北海道歯科医師会誌、32：123～130、1977。
- 5) 増原英一、樽見二郎：歯ブラシ式磨耗試験機の試作とその性能について、歯材研報、2：203～211、1961。
- 6) 田中卓男：未発表
- 7) D. C. Smith：The acrylic denture base：mechanical evaluation of dental polymethyl methacrylate, Brit. dent. J., 111：9～17、1961。
- 8) R. T. Kusy, D. T. Turner：Fractography of two-phase acrylic polymers, J. Dent. Res., 53：520～529、1974。
- 9) 安田 登：歯冠用熱硬化性樹脂の研究(II)、新しい硬質レジン¹⁾の作製法と理工学的性質について、歯理工誌、16：19～24、1975。
- 10) 熱田 充：歯冠用熱硬化性メタクリル樹脂に関する研究(I)、ビスフェノール・Aジメタクリレート共重合体の理工学的性質、歯理工誌、11：214～223、1970。
- 11) 中川喜晴、丸山剛郎、下総高次：陶材補綴におけるシェイドセレクション(色調選択)に関する研究、第1報、各種シェイドガイドの構成分析について、補綴誌、16：144～157、1972。
- 12) 中川喜晴：歯冠色分析に関する研究、補綴誌、19：109～130、1975。
- 13) 指宿真澄、加藤愛子、浅岡一馬、今井基泰：バイオブレンジェードガイドの色調に関する研究、補綴誌、20：546～550、1976。
- 14) 奥村博樹、今野俊彦、吉田恵夫：前装用硬質レジン¹⁾の測色学的研究、第1報、分光光度計によるオーバーレジン¹⁾の測定について、第62回補綴歯学会発表(東京)、1975。
- 15) 今野俊彦、奥村博樹、吉田恵夫、入野 誠：前装用硬質レジン¹⁾の測色学的研究、第2報、各種裏装金属に対するオーバーレジン¹⁾の効果について、第62回補綴歯学会発表(東京)、1975。
- 16) 今野俊彦、吉田恵夫：前装用硬質レジン¹⁾の測色学的研

- 究, 第 3 報, 各種裏装金属に対するオーバーレジンの効果について, 第 64 回補綴歯科学会発表 (東京), 1977.
- 17) 熱田 充, 田中卓男, 日景 盛, 内山洋一: 硬質レジン前装冠の色調について, 補綴臨床, 10: 185~196, 1977.
- 18) 吉田 皓: 陶材の色に関する研究, 補綴誌, 16: 245~267, 1972.
- 19) 中川喜晴, 丸山剛郎, 下総高次: ポーセレン焼付用金属の色調変化に関する測定学的研究, 補綴誌, 16: 350~357, 1973.
- 20) 加藤愛子: 歯冠色の構成に関する色彩学的研究, 補綴誌, 20: 570~584, 1976.
- 21) 熱田 充: 歯冠用硬質レジンの臨床経過, 臨床応用へのアプローチ, 歯界展望, 40: 957~965, 1972.
- 22) 熱田 充, 平沢 忠, 増原英一: 硬質メタクリル樹脂の研究 (第 1 報), 高密度に橋かけしたメタクリル樹脂の性質について, 歯理工誌, 10: 52~60, 1969.
- 23) H. Guckelsberger: Spannungsrißkorrosion bei Kronen- und Brückenkunststoffen, Dtsch. zahnärztl. Z., 29: 417~423, 1974.
- 24) G. Janke: Über Abbauvorgänge an zahnärztlichen kunststoffen (Alterung durch Korrosion), Dtsch. zahnärztl. Z., 22: 684~695, 1967.