酸化亜鉛ユージノール印象材への 添加剤による理工学的検討

小林 一夫

Study on Physical Properties of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Additional Agents

Kazuo Kobayashi

Abstract : The author studied the affection of the physical properties of a setting time (initial and final setting time), a consistency, a dimensional change and a detail reproducibility in the zinc oxide-eugenol impression materials added with each amount of an additional agent. The additional agents were the purified water, ethanol for disinfection, white petrolatum and glycerin.

As the results of this study, the author reached the following conclusions.

The purified water and ethanol for disinfection as an additional agent were suggested to be proper one in clinic, for the reason of its regular shortening, a stability of dimension and a evaluation for a detail reproducibility. But the additional agent to adjust a consistency could not be found.

Key words : zinc oxide-eugenol impression material, setting time, consistency, dimensional change, detail reproducibility

第1章 緒 言

酸化亜鉛ユージノール印象材は、無歯顎患者の機能印象採得、リベースの印象採得、義歯床下粘膜面の適合性診査、仮封・仮着、チェックバイトおよび基礎床の安定用などに広範囲で使用されている^{1,2)}。無歯顎患者の印象採得は、総義歯調製過程における重要な操作とされ、総義歯装着者の咀嚼機能、発音機能および審美性などの回復に大きく関与している。

印象材は使用指示に従うべきであるが、臨床において歯科医師の印象採得法の相違により使用指示に従わないで用いられることもある^{1,3)}。さらに、印象材に添加剤を

用いて、硬化時間、稠度などを変化させようとして臨床的に使用することもある^{1,3)}。この結果として、これらの印象材の使用法はその物性に少なからず影響を与えるものと考えられている。しかしながら、酸化亜鉛ユージノール印象材に添加剤を加えてその物性を検討した報告は、2, 3⁴⁻⁶⁾あるが、十分に解明されていない。

そこで、著者は市販されている Type I (硬質) と Type II (軟質) の各 2 種酸化亜鉛ユージノール印象材に、入手容易な添加剤を各種その添加量の相違によって加え、硬化時間 (初期硬化時間および最終硬化時間)、稠度、寸法変化および細線再現性などの物性に及ぼす影響を検索した。

第2章 材料および方法

1. 印象材および添加剤

酸化亜鉛ユージノール印象材は、Type I として G-C's Impression Paste HARD (而至歯科工業 (株)、以下、

日本大学歯学部歯科補綴学教室総義歯補綴学講座 (指導: 森谷良彦教授)

Nihon University School of Dentistry, Department of Full Denture Prosthodontics (Director: Prof. Yoshihiko Moriya)

昭和 60 年 11 月 18 日受付

Table 1 Zinc Oxide-Eugenol Imprssion Materials

Type	Subject	Manufacture
I	G-C's Impression Paste HARD	G-C Dental Industrial Corp.
I	LURALITE	Keer Corp.
II	G-C's Impression Paste MEDIUM	G-C Dental Industrial Corp.
II	Multi-Form	Lactona Corp.

Weight ratio for Spatulation (Base : Accelerator)	Batch No.	Abbreviation
3.0 g : 1.0 g	1 FR24	GC-I
3.3 g : 1.0 g	120178 2272	LU-I
3.0 g : 1.0 g	2 FL 6	GC-II
1.9 g : 1.0 g	061379 2	MU-II

Table 2 Additional Agents

Additional Agents	Additive Measurement			Abbreviation
Purified Water	0.05 ml	0.10 ml	0.15 ml	PW
Ethanol for Disinfection	0.05 ml	0.10 ml	0.15 ml	ED
White Petrolatum	0.05 g	0.10 g	0.15 g	WP
Glycerin	0.05 ml	0.10 ml	0.15 ml	GL

GC-I と略す) および LURALITE (Kerr Corp., 以下, LU-I と略す), Type II として G-C's Impression Paste MEDIUM (而至歯科工業(株), 以下, GC-II と略す) および Multi-Form (Lactona Corp., 以下, MU-II と略す) の 4 種類を使用した。酸化亜鉛ユージノール印象材の base : accelerator との練和量はそれぞれの使用指示書に従って重量比 (base : accelerator) で行い, GC-I で 3.0 g : 1.0 g, LU-I で 3.3 g : 1.0 g, GC-II で 3.0 g : 1.0 g および MU-II で 1.9 g : 1.0 g とした (Table 1)。

添加剤は, 日本薬局方精製水 (タツミ薬品工業 (株), 以下, PW と略す), 日本薬局方消毒用アルコール (76.4~81.4 v/v%, 吉田製薬 (株), 以下, ED と略す), 日本薬局方白色ワセリン (山田製薬 (株), 以下, WP と略す) および日本薬局方グリセリン (タツミ薬品工業 (株), 以下, GL と略す) の 4 種類を使用した。添加剤の添加量は PW, ED および GL で 0.05 ml, 0.10 ml および 0.15 ml, WP で 0.05, 0.10 および 0.15 g の 3 種類とした (Table 2)。

2. 測定方法

測定項目は, I. 硬化時間 (初期硬化時間および最終硬化時間), II. 稠度, III. 寸法変化および IV. 細線再現性の 4 種類とした。

酸化亜鉛ユージノール印象材および添加剤からの試料用練和泥の調製は, 室温 $23.0 \pm 2.0^\circ\text{C}$ および相対湿度 $50 \pm 10\%$ の測定環境⁷⁾のもとに, 練和速度 (120~150 回/分) で 60 秒間練和を行い, 各添加剤の添加時期は練和終了 15 秒前⁶⁾とした。練和泥からの試料調製は, 同様の測定環境条件のもとでそれぞれ 5 個とした。

なお, 測定にさきだち, 材料および測定装置は測定室

内に約 10 時間以上保管⁷⁾し, 温度および湿度などの測定環境による影響を避けた。

I. 硬化時間 (初期硬化時間および最終硬化時間)

ADA 規格 No. 16⁷⁾ (4.3.3.1 および 4.3.3.2) に準じ, 硬化時間の試料は円形 (内径 25 mm, 深さ 3 mm) のゴム枠内に試料用練和泥を均一, 平坦となるように注入し, 調製した。初期および最終硬化時間は, 練和開始からの時間とした。

初期硬化時間 (以下, IST と略す) は, 試料表面に練和開始より 90 秒経過後から 15 秒間隔でスチール棒 (先端直径 2.4 mm の半球形, 重さ 10 g) を静かに下ろし, 試料表面より引き上げた時に試料が糸を曳かなくなった時点とした。

最終硬化時間 (以下, FST と略す) は, 初期硬化時間の測定に用いた試料に円柱状針 (先端直径 1.59 ± 0.013 mm) の装着された総荷重 50 g の Krebs penetrometer を用いて, 試料表面に 30 秒間隔で 10 秒間加重させ, 針入度が 0.2 mm 以下となった時点とした⁷⁾。

II. 稠 度

ADA 規格 No. 16⁷⁾ (4.3.2) に準じ, 試料用練和泥は 0.5 ml の刻印のあるガラス管 (内径 10 mm) で計量し, これをガラス板上のパラフィン紙に静かに押し出し, 練和開始より 90 秒経過した後, さらにパラフィン紙とガラス板 (重さ 20 g) を置きその上に 500 g のおもりを静かにのせ, 総重量 520 ± 2 g で荷重し, 10 分後におもりを除去して試料を調製した。稠度は市川⁸⁾の方法に従い, 類円形となった試料の部位の異なる平行接線間距離 3 カ所を計測し, その平均値を求め, 測定値とした。

III. 寸法変化

試料は土生ら^{9,10)}の方法に準じ, 下面にガラス板を置いたシリコーン割型 (内径 10 mm, 外径 30 mm, 高さ 10 mm) 内に試料用練和泥を注入し, 上面をカバーガラスで覆ったのちに, シリコーン割型を撤去し, 調製した。シリコーン割型の撤去時期は試料の破損を避けるため, 最終硬化時より 90 秒経過後に行った。また, 試料用練和泥の注入時に, 気泡の混入を可及的に避けた。

測定は土生ら^{9,10)}の方法に準じ, 上面をカバーガラスで覆った円柱状試料 (直径 10 mm, 高さ 10 mm) を測定装置に設置し, 測定荷重 7 g のレバー式検出器 (EDT-LB, (株) 東京精密) と Electric Micrometer (MINICOM,

(株)東京精密)で測定し、Electric Polyrecorder (EPR 10-A, 東亜電波工業(株))で記録した。測定時に Electric Polyrecorder の sensitivity を 50 mV, chart speed を 180 mm/hr とし、Electric Micrometer の A レジンは 8 目盛 (8 mm) で $1\mu\text{m}$ に相当するので、0.5 mm までよみとって算出すると、よみとり誤差を含めた測定精度はおおよそ $\pm 0.7\mu\text{m}^{9,10)}$ であった。

測定は、最終硬化より 120 秒経過時に 0 点調整を行い、上記の微小荷重下で開始した。測定時期は測定開始 10 分経過までは 2 分間隔で、10 分より 60 分経過までは 10 分間隔で行い、その後は 6, 12 および 24 時間経過の計 13 時期について行った。

IV. 細線再現性

理研大越式表面アラサ標準片 RA-2¹¹⁾ (三豊製作所, 3, 6, 13, 18, 26, 37 および $51\mu\text{m}$ の表面アラサ配列, Fig. 1) に試料用練和泥を一面均一に塗り、ついで試料用練和泥を気泡が混入しないように静かに流し込んだ金属トレー (三豊製作所, 試料用練和泥のスペーサは 2 mm, 通路孔は直径 3 mm で間隔 3 mm, Fig. 1) を圧接し、印象を行い、最終硬化時より 120 秒経過後に金属トレーを取り外した。その後ただちに、硬質石膏 (プラスチック, 而至齒科工業(株), 混水比は粉 100 g : 水 28 ml) を真空攪拌埋没器 (VAC-U-VESTOR, Model B. Whip-Mix Corp.) にて 30 秒間練和し、そのパイプレーター上で気泡の混入を避けながら石膏泥を注入し、石膏練和から 30 分経過後に取り外し、試料とした。

細線再現性の測定は、Miller ら¹²⁾の方法に従い、低位角照明にて試料を肉眼で観察し、各表面アラサ配列に刻まれた細線総数の 90% 以上¹³⁾が、谷の端から端まで全体に連絡している最も小さい表面アラサ配列の値を細線再現性とした。

第 3 章 成 績

I. 硬化時間 (初期硬化時間および最終硬化時間)

精製水 (PW), 消毒用アルコール (ED), 白色ワセリン (WP) およびグリセリン (GL) の添加による成績は Table 3 および Fig. 2~5 に、添加量間の t-検定結果は Table 4~7 に示した。

II. 稠 度

精製水 (PW), 消毒用アルコール (ED), 白色ワセリン (WP) およびグリセリン (GL) の添加による成績は

Fig. 1 Apparatus of Evaluation for Detail Reproducibility

Table 8 および Fig. 6~8 に、添加量間の t-検定結果は Table 9 に示した。

III. 寸法変化

精製水 (PW), 消毒用アルコール (ED), 白色ワセリン (WP) およびグリセリン (GL) の添加による成績は Table 10~13 および Fig. 9~16 に示した。

IV. 細線再現性

精製水 (PW), 消毒用アルコール (ED), 白色ワセリン (WP) およびグリセリン (GL) の添加による成績は Table 14 および Fig. 17~20 に、添加量間の t-検定結果は Table 15 に示した。

第 4 章 総括および検討

補綴および保存処置に広く使用されている酸化亜鉛ユージノール印象材は、オキシ塩化亜鉛セメントにクレオソートおよび clove oil (丁字油) を加えたオキシ塩化亜鉛セメントを経て、Sorel cement¹⁴⁾に端を発する^{15,16)}。

1873 年, Chisholm¹⁷⁾は金属酸化物にクレオソートおよび clove oil を加え練和すると硬化することより、これを caries の充填に利用した。1887 年, Tomes ら¹⁸⁾は酸化亜鉛と clove oil を練和すると、硬化物を得ることを見出した。1942 年, Molnar ら¹⁹⁾は硬化が clove oil に含まれる約 85% のユージノールと酸化亜鉛の化学反応によることを明らかにした。

しかしながら、その硬化機構は複雑で容易に解明し得なかった。1946 年, Harvey ら²⁰⁾は酸化亜鉛ユージノールの硬化機構を酸化亜鉛の X 線回折、電子顕微鏡観察および水添加による硬化時間などで化学的に検討し、亜鉛

Table 3 Initial Setting Time (IST) and Final Setting Time (FST) of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Additional Agents

Type	Subject	Control	Purified Water (PW)			Ethanol for Disinfection (ED)		
			0.05ml	0.10ml	0.15ml	0.05ml	0.10ml	0.15ml
I	GC-I	IST	2.90(0.21)	2.10(0.29)	1.75(0.00)	1.75(0.00)	1.60(0.14)	1.75(0.00)
		FST	9.30(0.45)	5.90(0.42)	5.50(0.35)	5.70(0.27)	5.80(0.27)	6.40(0.42)
	LU-I	IST	3.95(0.37)	1.25(0.18)	1.25(0.00)	1.55(0.11)	1.30(0.11)	2.20(0.11)
		FST	12.30(0.57)	5.60(0.42)	7.50(0.50)	10.70(0.27)	6.50(0.61)	10.50(0.35)
II	GC-II	IST	3.30(0.11)	1.95(0.21)	2.40(0.14)	2.85(0.14)	1.25(0.00)	1.35(0.14)
		FST	13.90(0.65)	9.30(0.57)	10.20(0.45)	12.60(0.42)	5.30(0.27)	5.10(0.22)
	MU-II	IST	2.50(0.00)	1.40(0.14)	1.45(0.11)	1.70(0.11)	1.25(0.00)	1.25(0.00)
		FST	16.70(1.04)	11.50(0.94)	13.80(0.57)	16.20(0.27)	12.70(0.27)	14.40(0.42)
			White Petrolatum (WP)			Glycerin (GL)		
			0.05 g	0.10 g	0.15 g	0.05ml	0.10ml	0.15ml
			2.00(0.00)	3.60(0.14)	3.45(0.11)	6.40(0.20)	18.50(0.97)	22.30(1.11)
			8.80(0.45)	12.90(0.22)	11.30(0.27)	11.80(0.22)	32.40(0.88)	44.80(1.27)
			2.95(0.11)	2.95(0.11)	2.75(0.00)	6.40(0.22)	13.30(0.96)	15.95(1.04)
			11.00(0.35)	12.80(0.27)	14.00(0.35)	22.60(0.42)	32.40(0.65)	38.90(0.65)
			4.55(0.11)	3.00(0.00)	2.75(0.00)	6.00(0.54)	8.25(0.76)	15.30(0.99)
			12.70(0.27)	11.40(0.42)	11.20(0.27)	24.30(0.55)	30.15(1.11)	44.70(1.88)
			2.45(0.11)	2.30(0.11)	2.05(0.11)	5.45(0.62)	6.75(0.88)	11.20(0.99)
			13.20(0.27)	14.00(0.35)	12.40(0.42)	18.80(0.27)	25.70(1.25)	41.80(2.39)

*Refer the Table 1 unit : min () : SD

Fig. 2 Initial Setting Time (IST) and Final Setting Time (FST) of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Purified Water (PW)
* Refer the Table 1

Fig. 3 Initial Setting Time (IST) and Final Setting Time (FST) of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Ethanol for Disinfection (ED)
* Refer the Table 1

Fig. 4 Initial Setting Time (IST) and Final Setting Time (FST) of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by White Petrolatum (WP)
* Refer the Table 1

塩類の分解による酸化が、金属の燃焼によって、作られた酸化亜鉛より活性度で大きく、少量の水により強く影響を受けると述べた。さらに、1955 年、Copeland ら²¹⁾ は酸化亜鉛とユージノールの硬化物からクロロホルムでソックスレイ抽出を行い、その X 線回折、電子顕微鏡観

察および赤外線吸収スペクトル分析などの結果、硬化機構をつぎのように結論づけた。すなわち、酸化亜鉛とユージノールの練和による硬化は物理および化学作用で行われ、生成された結晶化合物は酸化亜鉛ユー ジ ノール $[(C_{10}H_{11}O_2)_2Zn]$ のキレート化合物であり、Fig. 21 の

Table 4 Significance Test for Averages in Initial Setting Time (IST) and Final Setting Time (FST) of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Purified Water (PW)

		Initial Setting Time(IST)			Final Setting Time(FST)		
		0.05ml	0.10ml	0.15ml	0.05ml	0.10ml	0.15ml
Type I	Control	**	**	**	**	**	**
	GC-I	0.05ml	*	*	—	—	—
		0.10ml	—	—	—	—	—
	LU-I	Control	**	**	**	**	**
Type II	GC-II	0.05ml	—	*	**	**	**
		0.10ml	**	**	**	**	**
	MU-II	Control	**	**	**	**	—
		0.05ml	—	**	**	**	**
		0.10ml	**	**	—	—	**

*Refer the Table 1

* a = 0.05
** a = 0.01** Table 5** Significance Test for Averages in Initial Setting Time (IST) and Final Setting Time (FST) of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Ethanol for Disinfection (ED)

		Initial Setting Time(IST)			Final Setting Time(FST)		
		0.05ml	0.10ml	0.15ml	0.05ml	0.10ml	0.15ml
Type I	Control	**	**	**	**	**	**
	GC-I	0.05ml	*	—	—	*	*
		0.10ml	*	*	—	—	—
	LU-I	Control	**	**	**	**	**
Type II	GC-II	0.05ml	—	—	—	—	**
		0.10ml	—	—	—	—	**
	MU-II	Control	**	**	**	**	—
		0.05ml	**	**	**	**	**
		0.10ml	**	**	—	—	**

*Refer the Table 1

* a = 0.05
** a = 0.01** Table 6** Significance Test for Averages in Initial Setting Time (IST) and Final Setting Time (FST) of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by White Petrolatum (WP)

		Initial Setting Time(IST)			Final Setting Time(FST)		
		0.05 g	0.10 g	0.15 g	0.05 g	0.10 g	0.15 g
Type I	Control	**	**	**	—	**	**
	GC-I	0.05 g	**	**	—	**	**
		0.10 g	—	—	—	—	**
	LU-I	Control	**	**	**	—	**
Type II	GC-II	0.05 g	—	**	**	**	**
		0.10 g	**	**	**	**	—
	MU-II	Control	—	**	**	**	**
		0.05 g	—	**	**	**	**
		0.10 g	**	**	—	—	**

*Refer the Table 1

* a = 0.05
** a = 0.01 **Fig. 5** Initial Setting Time (IST) and Final Setting Time (FST) of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Glycerin (GL)

*Refer the Table 1

Table 7 Significance Test for Averages in Initial Setting Time (IST) and Final Setting Time (FST) of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Glycerin (GL)

		Initial Setting Time(IST)			Final Setting Time(FST)		
		0.05ml	0.10ml	0.15ml	0.05ml	0.10ml	0.15ml
Type I	Control	**	**	**	**	**	**
	GC-I	0.05ml	**	**	**	**	**
		0.10ml	**	**	**	**	**
	LU-I	Control	**	**	**	**	**
Type II	GC-II	0.05ml	**	**	**	**	**
		0.10ml	**	**	**	**	**
	MU-II	Control	**	**	**	**	**
		0.05ml	*	**	**	**	**
		0.10ml	**	**	**	**	**

*Refer the Table 1

* a = 0.05
** a = 0.01

構造式であると解明した。そして、その硬化機構は酸化亜鉛ユージノールのキレート反応であり、ユージノールのベンゼン環上の-OH 基に対して、オルトの位置にある-OCH₃ 基が Z_n と配位し、ユージノール 2 分子と酸化亜鉛 1 分子からなるキレート化合物である酸化亜鉛ユージノールを生成し、硬化すると報告した。1958 年、Smith²²⁾は酸化亜鉛とユージノールの硬化機構が、キレート反応による酸化亜鉛ユージノールの生成とユージノ

Table 8 Consistency of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Additional Agents

Type	Subject	Control	Purified Water(PW)			Ethanol for Disinfection(ED)		
			0.05ml	0.10ml	0.15ml	0.05ml	0.10ml	0.15ml
I	GC-I	44.50(0.42)	—	—	—	—	—	—
	LU-I	48.20(0.57)	—	—	—	—	—	—
II	GC-II	33.50(0.39)	26.60(0.74)	25.70(0.59)	26.10(0.34)	—	—	—
	MU-II	39.10(0.76)	—	—	—	—	—	—

White Petrolatum(WP)			Glycerin(GL)		
0.05 g	0.10 g	0.15 g	0.05ml	0.10ml	0.15ml
45.70(0.49)	44.90(0.45)	45.00(0.46)	44.40(0.50)	44.80(0.95)	46.60(0.53)
49.05(0.62)	47.70(0.92)	48.60(0.36)	46.20(0.54)	46.40(0.43)	45.40(0.51)
33.10(0.44)	32.20(0.42)	33.30(0.35)	32.80(0.31)	32.90(0.56)	34.10(0.47)
39.05(0.22)	40.50(1.64)	38.90(0.13)	37.05(0.45)	37.35(0.47)	37.30(0.46)

■Refer the Table 1

unit: mm. () : SD

Fig. 6 Consistency of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Purified Water (PW)

※ Refer the Table 1

Fig. 8 Consistency of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Glycerin (GL)

※ Refer the Table 1

Fig. 7 Consistency of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by White Petrolatum (WP)

※ Refer the Table 1

ールの吸着という化学および物理作用にもとづくと、Copelandら²¹⁾にほぼ同じ報告を行った。1969年、Batchelorら²³⁾は酸化亜鉛ユージノールセメントの稠度

と硬化時間を検討し、硬化時間が練和条件、環境温度および湿度に影響されると述べた。1970年、El-Tahawiら²⁴⁾および Greenerら²⁵⁾は、Copeland²¹⁾によるクロロホルムを用いた酸化亜鉛とユージノールの反応物からのソックスレイ抽出に疑問を示し、キレート化合物の単離が容易でないとし、キレート反応に反論した。1970～1973年、Wilsonら²⁶⁻²⁸⁾は酸化亜鉛ユージノールセメントの硬化と添加剤の関連性を赤外線吸収スペクトルおよびX線回折より、その硬化機構はキレート反応であり、酸化亜鉛ユージノールキレートの分子構造は Fig. 22 であると説明した。

1959年、Vieira⁴⁾は、ユージノールと酸化亜鉛の混和比、練和時間、練板温度および蒸留水添加などの硬化時間への影響を研究し、ユージノールに対する酸化亜鉛の増加に因って、4種の酸化亜鉛ユージノール中3種で初期および最終硬化時間は短縮した。また、4種において練和時間の延長および練板温度の上昇によって初期および最終硬化時間は短縮された。蒸留水の添加量を増加さ

Table 9 Significance Test for Averages in Consistency of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Additional Agents

Purified Water (PW)				
		0.05ml	0.10ml	0.15ml
Type II	Control	**	**	**
	GC-II 0.05ml		—	—
	0.10ml			—
White Petrolatum (WP)				
		0.05 g	0.10 g	0.15 g
Type I	Control	**	—	—
	GC-I 0.05 g		*	*
	0.10 g			—
Type I	Control	*	—	—
	LU-I 0.05 g		*	—
	0.10 g			—
Type II	Control	—	**	—
	GC-II 0.05 g		**	—
	0.10 g			**
Type II	Control	—	—	—
	MU-II 0.05 g		—	—
	0.10 g			—
Glycerin GL				
		0.05ml	0.10ml	0.15ml
Type I	Control	—	—	**
	GC-I 0.05ml		—	**
	0.10ml			**
Type I	Control	**	**	**
	LU-I 0.05ml		—	*
	0.10ml			*
Type II	Control	*	—	—
	GC-II 0.05ml		—	**
	0.10ml			*
Type II	Control	**	**	**
	MU-II 0.05ml		—	—
	0.10ml			—

*Refer the Table 1

* a = 0.05
** a = 0.01

せると、4種中2種において硬化時間が延長し、残りの2種において短縮した。これから Viera は、酸化亜鉛ユージノール印象材への蒸留水添加が硬化時間の調整手段として不適と結論づけた。

上述のごとく、酸化亜鉛とユージノールの硬化機構は、酸化亜鉛の固相とユージノールの液相の反応であるために、複雑でいまだ十分に解明されてはいない状況である。

今日では、酸化亜鉛とユージノールの硬化機構は、それらのキレート化合物の生成がその主役であると一般に支持^{1,3,29)}されている。

臨床では、酸化亜鉛ユージノール印象材に添加剤を用いて、硬化時間および稠度などの物性を調整し、使用している^{1,3,29)}。そこで、4種酸化亜鉛ユージノール印象材と4種添加剤（精製水、消毒用アルコール、白色ワセリンおよびグリセリン）を添加した時の酸化亜鉛ユージノ

ール印象材の硬化時間（初期硬化時間および最終硬化時間）、稠度、寸法変化および細線再現性に与える影響を検討した。

I. 硬化時間（初期硬化時間および最終硬化時間）について

1. 酸化亜鉛ユージノール印象材に精製水（Table 3, 4 および Fig. 2）および消毒用アルコール（Table 3, 5 および Fig. 3）を添加した場合に初期硬化時間では、Type I および Type II はともに Control より有意に短く、最終硬化時間では Control より短かった。

高山ら⁶⁾は練和时间および添加時期の硬化時間に対する影響を検討し、練和时间が硬化時間に大きな影響を及ぼさないが、蒸留水および70%エチルアルコールのいずれの添加時期においても硬化時間は Control より短く、特に70%エチルアルコールの添加で著明と報告した。著者の成績はこの高山らの報告とほぼ同じ傾向であった。これは、酸化亜鉛のアルコール溶液とユージノールから硬化反応機構を検討し、約1%（重量）の水を添加した場合に硬化が促進する理由として、H₂Oがユージノールに溶解し、ユージノールのベンゼン環のOH結合を引き離そうとする作用を呈し、その結果ユージノールは強い酸性を示してZnとの結合が容易となり、硬化反応性を高めたと述べた中野の報告³⁰⁾と同じ硬化促進機序によると推察される。

鍵谷³¹⁾は化学反応の速度論的研究（不均一反応の速度解釈法）で、過飽和溶液から結晶が析出する現象について「結晶が生長する速さを支配している過程は、結晶における吸着あるいは接触というような界面現象であり、この過飽和溶液の中から結晶が析出する場合に(i)微小な結晶が析出し、(ii)この微小結晶が核となってその表面に生長する。つまり、結晶の生成過程は2つの素過程、すなわち核の生成とその生長段階から組み立てられている」と述べた。そこで、酸化亜鉛とユージノールのキレート反応を促進させる精製水および消毒用アルコール中のH₂Oが、その添加量が増加するに従い過飽和となり、あるいはその過飽和の状態が強くなり、ユージノールに溶解せず、むしろ溶媒として働き反応の界面で吸着および接触を妨げ、すなわち核の生成と生長を妨げることにより硬化時間が有意に長くなるものと推察された。

2. 酸化亜鉛ユージノール印象材に白色ワセリン（Table 3, 6 および Fig. 4）を添加した場合に初期および最終硬化時間では、Type I と Type II は Control とに有意に長短が認められた。

Table 10 Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Purified Water (PW)

Type	Subject	Passage of Time											
		2	4	6	8	10	20	30	40	50	60	6	hour
						min						12	24
I	GC-I	Control	0.50 (0.02)	0.75 (0.02)	0.91 (0.03)	1.03 (0.01)	1.11 (0.03)	1.35 (0.02)	1.44 (0.02)	1.50 (0.03)	1.52 (0.01)	1.54 (0.01)	1.55 (0.01)
		0.05ml	2.13 (0.02)	3.00 (0.03)	3.34 (0.04)	3.50 (0.06)	3.56 (0.07)	3.71 (0.05)	3.75 (0.03)	3.75 (0.01)	3.75 (0.01)	3.75 (0.01)	3.75 (0.01)
		0.10ml	3.00 (0.10)	4.00 (0.11)	4.45 (0.08)	4.63 (0.07)	4.75 (0.09)	4.90 (0.03)	4.95 (0.03)	4.99 (0.03)	5.00 (0.04)	5.00 (0.03)	5.00 (0.01)
		0.15ml	5.20 (0.14)	6.20 (0.15)	6.70 (0.18)	7.02 (0.20)	7.30 (0.21)	8.25 (0.18)	8.63 (0.04)	8.74 (0.10)	8.78 (0.04)	8.80 (0.03)	8.90 (0.02)
	LU-I	Control	1.60 (0.07)	2.35 (0.08)	2.39 (0.08)	2.49 (0.08)	2.50 (0.10)	2.44 (0.14)	2.31 (0.15)	2.13 (0.16)	2.10 (0.16)	2.00 (0.11)	2.02 (0.11)
		0.05ml	3.56 (0.13)	4.87 (0.11)	5.38 (0.11)	5.69 (0.10)	5.88 (0.08)	6.38 (0.11)	6.60 (0.11)	6.80 (0.09)	6.81 (0.08)	6.95 (0.03)	7.05 (0.02)
		0.10ml	2.06 (0.09)	2.66 (0.11)	2.88 (0.10)	3.10 (0.08)	3.25 (0.08)	3.44 (0.04)	3.44 (0.04)	3.40 (0.01)	3.38 (0.01)	3.34 (0.03)	3.41 (0.02)
		0.15ml	4.26 (0.11)	5.26 (0.10)	5.69 (0.10)	5.88 (0.09)	5.98 (0.09)	6.06 (0.07)	6.00 (0.07)	5.88 (0.05)	5.75 (0.05)	5.63 (0.05)	5.68 (0.02)
	GC-II	Control	1.38 (0.05)	1.88 (0.04)	2.13 (0.04)	2.20 (0.03)	2.30 (0.03)	2.31 (0.01)	2.32 (0.03)	2.33 (0.05)	2.40 (0.04)	2.45 (0.04)	2.48 (0.03)
		0.05ml	2.38 (0.12)	2.91 (0.10)	3.19 (0.11)	3.35 (0.11)	3.44 (0.07)	3.88 (0.07)	4.30 (0.08)	4.66 (0.07)	4.89 (0.04)	5.11 (0.05)	5.25 (0.04)
		0.10ml	2.00 (0.10)	2.81 (0.11)	3.15 (0.13)	3.34 (0.12)	3.46 (0.11)	3.81 (0.08)	4.09 (0.08)	4.25 (0.05)	4.43 (0.06)	4.56 (0.06)	4.65 (0.04)
		0.15ml	4.98 (0.11)	5.39 (0.10)	5.56 (0.11)	5.69 (0.09)	5.75 (0.11)	6.00 (0.11)	6.15 (0.15)	6.31 (0.09)	6.43 (0.09)	6.51 (0.06)	6.61 (0.05)
	MU-II	Control	1.70 (0.07)	2.15 (0.07)	2.38 (0.06)	2.49 (0.04)	2.68 (0.05)	2.75 (0.03)	2.80 (0.03)	2.85 (0.04)	2.94 (0.03)	3.00 (0.03)	3.08 (0.03)
		0.05ml	0.16 (0.14)	0.63 (0.11)	0.89 (0.09)	0.98 (0.09)	1.00 (0.08)	1.06 (0.06)	1.11 (0.02)	1.14 (0.02)	1.23 (0.04)	1.23 (0.04)	1.34 (0.03)
		0.10ml	3.38 (0.13)	4.71 (0.13)	5.25 (0.12)	5.56 (0.12)	5.66 (0.14)	5.60 (0.11)	5.36 (0.13)	5.18 (0.10)	5.00 (0.10)	4.80 (0.11)	5.00 (0.07)
		0.15ml	2.63 (0.11)	3.39 (0.14)	3.78 (0.13)	4.01 (0.12)	4.11 (0.13)	4.54 (0.11)	4.74 (0.14)	4.84 (0.11)	4.85 (0.09)	4.85 (0.08)	4.85 (0.06)

*Refer the Table 1

unit: $\mu\text{m}/\text{cm}$, (): SD**Table 11** Dimensional change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Ethanol for Disinfection (ED)

Type	Subject	Passage of Time											
		2	4	6	8	10	20	30	40	50	60	6	hour
						min						12	24
I	GC-I	Control	0.05 (0.35)	0.75 (0.03)	0.90 (0.04)	1.03 (0.03)	1.11 (0.03)	1.35 (0.02)	1.44 (0.02)	1.50 (0.01)	1.52 (0.01)	1.54 (0.01)	1.55 (0.01)
		0.05ml	3.13 (0.05)	4.04 (0.05)	4.38 (0.06)	4.50 (0.04)	4.56 (0.04)	4.80 (0.03)	4.81 (0.03)	5.00 (0.02)	5.15 (0.02)	5.28 (0.02)	5.20 (0.02)
		0.10ml	3.61 (0.06)	4.56 (0.03)	4.99 (0.04)	5.16 (0.03)	5.25 (0.03)	5.40 (0.05)	5.60 (0.07)	5.73 (0.06)	5.75 (0.07)	6.00 (0.07)	6.18 (0.03)
		0.15ml	3.04 (0.05)	3.89 (0.06)	4.38 (0.04)	4.55 (0.04)	4.69 (0.03)	4.99 (0.03)	5.15 (0.03)	5.21 (0.02)	5.31 (0.02)	5.40 (0.02)	5.40 (0.01)
	LU-I	Control	1.60 (0.07)	2.35 (0.06)	2.39 (0.06)	2.49 (0.06)	2.50 (0.05)	2.44 (0.06)	2.31 (0.08)	2.13 (0.08)	2.10 (0.07)	2.00 (0.07)	2.02 (0.04)
		0.05ml	2.44 (0.04)	3.26 (0.04)	3.68 (0.04)	3.91 (0.03)	4.05 (0.04)	4.38 (0.03)	4.45 (0.03)	4.65 (0.03)	4.76 (0.04)	4.88 (0.04)	4.91 (0.03)
		0.10ml	4.56 (0.08)	5.94 (0.07)	6.81 (0.07)	7.31 (0.06)	7.63 (0.05)	8.46 (0.05)	8.88 (0.05)	9.16 (0.04)	9.56 (0.03)	9.75 (0.02)	9.87 (0.01)
		0.15ml	6.31 (0.13)	7.88 (0.15)	9.00 (0.14)	10.00 (0.13)	10.45 (0.11)	10.61 (0.05)	10.62 (0.03)	10.67 (0.02)	10.69 (0.02)	10.70 (0.03)	10.73 (0.02)
	GC-II	Control	1.38 (0.03)	1.88 (0.03)	2.13 (0.03)	2.20 (0.02)	2.30 (0.02)	2.31 (0.02)	2.32 (0.01)	2.33 (0.01)	2.40 (0.01)	2.45 (0.02)	2.48 (0.01)
		0.05ml	5.56 (0.05)	6.81 (0.05)	7.49 (0.04)	8.03 (0.05)	8.38 (0.04)	9.40 (0.04)	10.00 (0.04)	10.35 (0.03)	10.69 (0.04)	10.75 (0.03)	10.80 (0.02)
		0.10ml	3.88 (0.04)	5.31 (0.04)	5.88 (0.03)	6.14 (0.03)	6.31 (0.03)	6.68 (0.01)	6.88 (0.03)	7.05 (0.02)	7.21 (0.02)	7.28 (0.02)	7.40 (0.02)
		0.15ml	4.50 (0.05)	6.00 (0.04)	6.73 (0.05)	6.98 (0.04)	7.25 (0.03)	8.09 (0.03)	8.28 (0.04)	8.33 (0.02)	8.38 (0.02)	8.40 (0.01)	8.45 (0.02)
	MU-II	Control	1.70 (0.03)	2.15 (0.03)	2.38 (0.04)	2.49 (0.03)	2.68 (0.02)	2.75 (0.01)	2.80 (0.02)	2.85 (0.01)	2.94 (0.02)	3.00 (0.02)	3.08 (0.02)
		0.05ml	5.63 (0.07)	6.94 (0.06)	7.78 (0.05)	8.44 (0.05)	8.90 (0.03)	9.56 (0.04)	9.65 (0.03)	9.71 (0.03)	9.75 (0.03)	9.75 (0.02)	9.80 (0.01)
		0.10ml	5.38 (0.07)	7.25 (0.06)	8.38 (0.06)	8.88 (0.06)	9.21 (0.05)	9.66 (0.04)	9.68 (0.03)	9.69 (0.03)	9.71 (0.03)	9.73 (0.01)	9.80 (0.01)
		0.15ml	3.71 (0.13)	5.19 (0.15)	5.93 (0.14)	6.36 (0.13)	6.66 (0.11)	7.56 (0.06)	8.20 (0.05)	8.65 (0.02)	8.92 (0.02)	9.14 (0.03)	9.23 (0.02)

*Refer the Table 1

unit: $\mu\text{m}/\text{cm}$, (): SD

Table 12 Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by white Petrolatum (WP)

Type	Subject	Passage of Time														hour	
		2	4	6	8	min				20	30	40	50	60	6	12	24
I	GC-I	Control	0.50 (0.03)	0.75 (0.03)	0.91 (0.02)	1.03 (0.03)	1.11 (0.03)	1.35 (0.03)	1.44 (0.02)	1.50 (0.01)	1.52 (0.02)	1.54 (0.01)	1.55 (0.01)	1.55 (0.01)	1.54 (0.01)	1.54 (0.01)	1.54 (0.01)
		0.05 g	1.50 (0.05)	2.00 (0.05)	2.23 (0.04)	2.25 (0.04)	2.25 (0.02)	2.29 (0.02)	2.31 (0.02)	2.35 (0.02)	2.36 (0.01)	2.38 (0.02)	2.42 (0.02)	2.45 (0.02)	2.50 (0.02)	2.50 (0.02)	2.50 (0.02)
		0.10 g	0.50 (0.04)	0.75 (0.05)	0.91 (0.03)	1.02 (0.04)	1.10 (0.03)	1.20 (0.03)	1.15 (0.03)	1.11 (0.02)	1.11 (0.02)	1.11 (0.04)	1.11 (0.03)	1.11 (0.03)	1.15 (0.03)	1.25 (0.03)	1.25 (0.03)
	LU-I	0.15 g	1.50 (0.04)	2.05 (0.06)	2.23 (0.06)	2.28 (0.09)	2.31 (0.09)	2.15 (0.08)	2.05 (0.07)	1.93 (0.05)	1.88 (0.05)	1.87 (0.04)	1.80 (0.03)	1.73 (0.02)	1.70 (0.02)	1.70 (0.02)	1.70 (0.02)
		Control	1.60 (0.05)	2.35 (0.05)	2.39 (0.05)	2.49 (0.04)	2.50 (0.07)	2.44 (0.05)	2.31 (0.06)	2.13 (0.04)	2.10 (0.04)	2.00 (0.04)	2.02 (0.03)	2.12 (0.02)	2.25 (0.02)	2.25 (0.02)	2.25 (0.02)
		0.05 g	2.38 (0.04)	3.25 (0.03)	3.56 (0.03)	3.73 (0.02)	3.75 (0.04)	3.85 (0.02)	3.80 (0.02)	3.80 (0.01)	3.75 (0.02)	3.75 (0.02)	3.75 (0.01)	3.75 (0.01)	3.75 (0.01)	3.75 (0.01)	3.75 (0.01)
	0.10 g	2.69 (0.03)	3.31 (0.05)	4.00 (0.04)	4.26 (0.04)	4.40 (0.03)	4.65 (0.03)	4.75 (0.04)	4.81 (0.03)	4.90 (0.02)	4.94 (0.02)	5.00 (0.02)	5.00 (0.02)	5.00 (0.01)	5.06 (0.01)	5.06 (0.01)	5.06 (0.01)
		1.44 (0.04)	2.10 (0.04)	2.35 (0.04)	2.48 (0.06)	2.50 (0.05)	2.63 (0.04)	2.68 (0.04)	2.75 (0.06)	2.78 (0.06)	2.81 (0.07)	2.85 (0.07)	2.85 (0.03)	2.90 (0.03)	3.00 (0.04)	3.00 (0.04)	3.00 (0.04)
	GC-II	Control	1.38 (0.05)	1.88 (0.04)	2.13 (0.04)	2.20 (0.03)	2.30 (0.03)	2.31 (0.03)	2.32 (0.04)	2.33 (0.01)	2.40 (0.02)	2.45 (0.02)	2.48 (0.02)	2.58 (0.03)	2.70 (0.03)	2.70 (0.03)	2.70 (0.03)
		0.05 g	2.81 (0.05)	3.88 (0.05)	4.25 (0.05)	4.50 (0.04)	4.63 (0.03)	4.85 (0.04)	4.94 (0.03)	5.00 (0.02)	5.01 (0.02)	5.05 (0.03)	5.05 (0.03)	5.10 (0.03)	5.20 (0.02)	5.20 (0.02)	5.20 (0.02)
		0.10 g	3.25 (0.05)	4.31 (0.03)	4.61 (0.03)	4.69 (0.04)	4.75 (0.03)	4.88 (0.03)	4.93 (0.03)	5.00 (0.02)	4.98 (0.02)	4.94 (0.02)	4.93 (0.04)	4.92 (0.03)	4.80 (0.02)	4.80 (0.02)	4.80 (0.02)
II	0.15 g	2.50 (0.07)	3.31 (0.06)	3.60 (0.06)	3.73 (0.06)	3.78 (0.07)	3.80 (0.03)	3.76 (0.03)	3.73 (0.02)	3.68 (0.03)	3.63 (0.04)	3.70 (0.04)	3.72 (0.04)	3.80 (0.04)	3.80 (0.04)	3.80 (0.04)	3.80 (0.04)
	Control	1.70 (0.03)	2.15 (0.04)	2.38 (0.03)	2.49 (0.03)	2.68 (0.02)	2.75 (0.02)	2.80 (0.02)	2.85 (0.02)	2.94 (0.01)	3.00 (0.02)	3.08 (0.01)	3.20 (0.01)	3.45 (0.02)	3.45 (0.02)	3.45 (0.02)	3.45 (0.02)
		0.05 g	2.70 (0.07)	4.04 (0.06)	4.64 (0.05)	4.99 (0.03)	5.16 (0.03)	5.66 (0.02)	5.90 (0.02)	6.11 (0.02)	6.25 (0.03)	6.38 (0.02)	6.42 (0.03)	6.59 (0.02)	6.88 (0.02)	6.88 (0.02)	6.88 (0.02)
	MU-II	0.10 g	2.01 (0.04)	3.25 (0.05)	3.94 (0.04)	4.25 (0.04)	4.38 (0.03)	4.68 (0.03)	4.88 (0.02)	5.00 (0.02)	5.13 (0.02)	5.25 (0.02)	5.39 (0.03)	5.43 (0.03)	5.50 (0.03)	5.50 (0.03)	5.50 (0.03)
		0.15 g	2.88 (0.05)	4.13 (0.04)	4.65 (0.04)	4.95 (0.03)	5.09 (0.03)	5.43 (0.03)	5.63 (0.02)	5.79 (0.02)	5.90 (0.05)	6.05 (0.02)	6.12 (0.02)	6.40 (0.03)	6.88 (0.02)	6.88 (0.02)	6.88 (0.02)

*Refer the Table 1

unit : $\mu\text{m}/\text{cm}$, () : SD**Table 13** Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Glycerin (GL)

Type	Subject	Passage of Time														hour	
		2	4	6	8	min				20	30	40	50	60	6	12	24
I	GC-I	Control	0.05 (0.03)	0.75 (0.02)	0.91 (0.03)	1.03 (0.04)	1.11 (0.04)	1.35 (0.03)	1.44 (0.03)	1.50 (0.03)	1.52 (0.02)	1.54 (0.02)	1.55 (0.02)	1.55 (0.02)	1.54 (0.02)	1.54 (0.02)	1.54 (0.02)
		0.05 ml	1.63 (0.04)	2.38 (0.06)	2.75 (0.05)	2.93 (0.05)	3.00 (0.03)	3.19 (0.03)	3.25 (0.02)	3.31 (0.02)	3.38 (0.02)	3.44 (0.02)	3.45 (0.02)	3.45 (0.02)	3.46 (0.02)	3.46 (0.02)	3.46 (0.02)
		0.10 ml	1.31 (0.04)	2.00 (0.05)	2.38 (0.04)	2.60 (0.04)	2.75 (0.03)	3.06 (0.03)	3.25 (0.03)	3.29 (0.02)	3.31 (0.02)	3.38 (0.02)	3.38 (0.02)	3.38 (0.02)	3.38 (0.02)	3.38 (0.02)	3.38 (0.02)
	LU-I	0.15 ml	1.13 (0.05)	2.20 (0.05)	2.80 (0.04)	3.18 (0.03)	3.38 (0.03)	3.88 (0.03)	4.38 (0.02)	4.56 (0.03)	4.64 (0.02)	4.75 (0.03)	4.77 (0.01)	4.80 (0.02)	4.90 (0.02)	4.90 (0.02)	4.90 (0.02)
		Control	1.60 (0.05)	2.35 (0.04)	2.39 (0.05)	2.49 (0.05)	2.50 (0.05)	2.44 (0.06)	2.31 (0.08)	2.13 (0.09)	2.10 (0.09)	2.00 (0.09)	2.02 (0.07)	2.12 (0.05)	2.25 (0.04)	2.25 (0.04)	2.25 (0.04)
		0.05 ml	0.99 (0.04)	1.49 (0.04)	1.80 (0.04)	1.99 (0.03)	2.15 (0.04)	2.60 (0.03)	2.75 (0.02)	2.86 (0.02)	2.92 (0.02)	3.00 (0.02)	3.00 (0.01)	3.00 (0.01)	3.00 (0.01)	3.00 (0.01)	3.00 (0.01)
	0.10 ml	1.13 (0.04)	1.79 (0.02)	2.13 (0.02)	2.35 (0.03)	2.50 (0.03)	2.93 (0.02)	3.13 (0.02)	3.23 (0.02)	3.34 (0.03)	3.35 (0.02)	3.40 (0.02)	3.40 (0.02)	3.50 (0.02)	3.50 (0.01)	3.50 (0.01)	3.50 (0.01)
		0.15 ml	1.75 (0.06)	2.86 (0.06)	3.50 (0.07)	3.94 (0.06)	4.25 (0.04)	5.00 (0.04)	5.25 (0.04)	5.43 (0.02)	5.53 (0.02)	5.59 (0.03)	5.62 (0.02)	5.68 (0.02)	5.88 (0.02)	5.88 (0.02)	5.88 (0.02)
	GC-II	Control	1.38 (0.04)	1.88 (0.03)	2.13 (0.03)	2.20 (0.03)	2.30 (0.03)	2.31 (0.03)	2.32 (0.03)	2.33 (0.02)	2.40 (0.02)	2.45 (0.02)	2.48 (0.02)	2.58 (0.03)	2.70 (0.03)	2.70 (0.03)	2.70 (0.03)
		0.05 ml	2.06 (0.03)	2.91 (0.03)	3.36 (0.03)	3.63 (0.03)	3.78 (0.03)	4.35 (0.03)	4.60 (0.03)	4.75 (0.03)	4.81 (0.03)	4.91 (0.03)	4.98 (0.03)	5.09 (0.02)	5.38 (0.02)	5.38 (0.02)	5.38 (0.02)
		0.10 ml	1.59 (0.03)	2.19 (0.04)	2.44 (0.04)	2.63 (0.03)	2.78 (0.03)	3.38 (0.02)	3.65 (0.02)	3.86 (0.02)	4.00 (0.02)	4.13 (0.02)	4.35 (0.03)	4.79 (0.02)	5.63 (0.02)	5.63 (0.02)	5.63 (0.02)
II	0.15 ml	3.13 (0.07)	4.66 (0.07)	5.53 (0.06)	6.13 (0.06)	6.56 (0.04)	7.63 (0.03)	8.13 (0.03)	8.43 (0.03)	8.60 (0.03)	8.75 (0.03)	8.97 (0.02)	9.30 (0.03)	10.00 (0.02)	10.00 (0.02)	10.00 (0.02)	10.00 (0.02)
	Control	1.70 (0.03)	2.15 (0.03)	2.38 (0.03)	2.49 (0.03)	2.68 (0.04)	2.75 (0.03)	2.80 (0.02)	2.85 (0.03)	2.94 (0.03)	3.00 (0.03)	3.08 (0.03)	3.20 (0.03)	3.45 (0.02)	3.45 (0.02)	3.45 (0.02)	3.45 (0.02)
		0.05 ml	1.48 (0.02)	1.95 (0.04)	2.20 (0.03)	2.40 (0.03)	2.57 (0.03)	3.00 (0.02)	3.23 (0.02)	3.41 (0.02)	3.55 (0.02)	3.68 (0.02)	3.79 (0.02)	3.98 (0.02)	4.40 (0.02)	4.40 (0.02)	4.40 (0.02)
	MU-II	0.10 ml	2.60 (0.03)	3.42 (0.04)	2.88 (0.04)	3.20 (0.04)	3.50 (0.03)	4.51 (0.03)	5.12 (0.02)	5.50 (0.03)	5.75 (0.02)	6.00 (0.02)	6.27 (0.02)	6.65 (0.02)	7.40 (0.02)	7.40 (0.02)	7.40 (0.02)
		0.15 ml	1.80 (0.09)	2.75 (0.07)	3.35 (0.07)	3.74 (0.08)	4.06 (0.05)	5.13 (0.04)	5.74 (0.04)	6.13 (0.03)	6.49 (0.04)	6.75 (0.03)	7.02 (0.03)	7.61 (0.02)	8.75 (0.02)	8.75 (0.02)	8.75 (0.02)

*Refer the Table 1

unit : $\mu\text{m cm}$, () : SD

Fig. 9 Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Purified Water (PW) — Type I —
※ Refer the Table 1 * : ml

Fig. 10 Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Purified Water (PW) — Type II —
※ Refer the Table 1 * : ml

キレート反応としての硬化機構からみると、白色ワセリンは精製水と消毒用アルコールに含有される H_2O のような、ユージノールの-OH 基を活性化し、酸化亜鉛とユージノールとの硬化反応を促進する因子を持たない。しかしながら、著者の成績にみられるように、初期および最終硬化時間にて、4種の酸化亜鉛ユージノール印象材の種類および白色ワセリンの添加量によって、Control との間に短縮や延長が認められた。

安斉³²⁾は酸化亜鉛ユージノールセメントの環境温度変化に対応した硬化時間の測定および反応機構の解明で、その硬化反応機構について、「 ZnO とユージノールとの反応は固体と液体の反応で、原系および生成系が不均一であるから、一般の反応速度論をそのまま適用することはできないが、少なくとも、初期反応は Zn とユージノールとのキレート結合がおこり、つぎにこの錯体形成反応とともに沈殿生成反応および結晶化が併進する」と考えて、これらの総計として硬さが出現するものと解釈した。さらに、「上記の反応が進むとしても、 ZnO と

Fig. 11 Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Ethanol for Disinfection (ED) — Type I —
※ Refer the Table 1 * : ml

Fig. 12 Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Ethanol for Disinfection (ED) — Type II —
※ Refer the Table 1 * : ml

ユージノールがすべて完全に反応するものではなく、当然、未反応の ZnO とユージノールとが残存するものと考え、その結果、硬化物中にはこれらの残存物が混存している」と述べた。

鍵谷³¹⁾は化学反応の速度論的研究（不均一反応の速度解釈法）で、過飽和溶液の中で結晶が生長する速さについて、「溶液から結晶ができるという変化は、溶液中に散在している分子が一定の結晶格子に規則正しく配列される。結晶核生成速度が生長速度より非常に大きい場合には結晶は生長せず微細粒子が生成することになる。逆に結晶核生成過程の速度が十分小さい場合には全反応が実質的に生長によって支配される。溶液中で結晶が生長する場合には、結晶表面に分子が整列する過程が重要になる。したがって、この結晶の表面に第三物質が吸着している場合には、結晶生長速度は著しく変化するはずである」と述べた。

酸化亜鉛とユージノールのキレート反応に、その硬化反応の促進因子を持たない白色ワセリンを添加した本研

Fig. 13 Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by White Petrolatum (WP) — Type I —
* Refer the Table 1 *: g

Fig. 14 Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by White Petrolatum (WP) — Type II —
* Refer the Table 1 *: g

究において、硬化時間が Control より短縮する理由は下述が推察された。すなわち、(i) 酸化亜鉛とユージノールの硬化反応の初期反応であるキレート反応において、酸化亜鉛とユージノールの2つの相は Control よりもさらに細かく混り合い、その反応の界面面積を増加させた。この結果、多数の酸化亜鉛ユージノールの微小結晶を析出（結晶核の生成）し、結晶化への生長点が多数作り出された。(ii) 生長点が増えることにより、未反応の酸化亜鉛およびユージノールの吸着や接触を行う界面面積が増加した。

硬化時間が Control より延長した理由は、下述が推察された。すなわち、(i) 白色ワセリンが溶媒として、酸化亜鉛とユージノールの2つの相を細かく混ぜ合わせ、その結晶核生成速度を速めるが、その反面に白色ワセリンが結晶格子間に介在し、未反応の酸化亜鉛およびユージノールの吸着や接触を妨げ、結晶化への生長速度を遅れた。(ii) 酸化亜鉛とユージノールの2つの相を細かくし過ぎ、白色ワセリンが酸化亜鉛とユージノールのキレ

Fig. 15 Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Glycerin (GL) — Type I —
* Refer the Table 1 *: ml

Fig. 16 Dimensional Change of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Glycerin (GL) — Type II —
* Refer the Table 1 *: ml

ート反応の界面に介在し、結晶核の生成を妨げたと考えられた。

3. 酸化亜鉛ユージノール印象材にグリセリン (Table 3, 7 および Fig. 5) を添加した場合に初期および最終硬化時間では Type I と Type II はともに Control より有意に長く、添加量の増加に従い有意に長くなった。これはグリセリンが溶媒として、酸化亜鉛とユージノールのキレート反応の界面に介在し、結晶核生成、生長、吸着および接触を妨げたためと推察された。

これらの結果より、酸化亜鉛ユージノール印象材の初期および最終硬化時間に影響を与える添加剤として、精製水および消毒用アルコールは添加量を配慮すれば硬化時間を短縮した。白色ワセリンは添加量に係らずに硬化時間がきわめて不安定であった。グリセリンは添加量に係らずに硬化時間が著しく延長した。すなわち、酸化亜鉛ユージノール印象材の硬化時間を調整する添加剤として、精製水および消毒用アルコールが臨時的に適切であると示唆された。

Table 14 Evaluation for Detail Reproducibility of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Additional Agents

Type	Subject	Control	Purified Water(PW)			Ethanol for Disinfection(ED)		
			0.05ml	0.10ml	0.15ml	0.05ml	0.10ml	0.15ml
I	GC-I	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)
	LU-I	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	16.0(2.7)	18.0(0.0)	18.0(0.0)
II	GC-II	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)
	MU-II	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	14.0(2.2)	13.0(0.0)
			White Petrolatum(WP)			Glycerin(GL)		
			0.05 g	0.10 g	0.15 g	0.05ml	0.10ml	0.15ml
			13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	14.0(2.2)
			13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	14.0(2.2)	13.0(0.0)
			13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	14.0(2.2)	13.0(0.0)	13.0(0.0)
			14.0(2.2)	13.0(0.0)	15.0(2.7)	13.0(0.0)	13.0(0.0)	13.0(0.0)

*Refer the Table 1

unit : μm , () : SD

Fig. 17 Evaluation for Detail Reproducibility of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Purified Water (PW)

* Refer the Table 1

Fig. 19 Evaluation for Detail Reproducibility of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by White Petrolatum (WP)

* Refer the Table 1

Fig. 18 Evaluation for Detail Reproducibility of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Ethanol for Disinfection (ED)

* Refer the Table 1

Fig. 20 Evaluation for Detail Reproducibility of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Glycerin (GL)

* Refer the Table 1

II. 稠度について

稠度は、印象採得の印象圧、仮封・仮着時の辺縁封鎖

性および適合性などに大きく影響を及ぼす。印象材、特に無歯顎顎堤印象材の所要性質として稠度は、低いほど印象対象の口腔粘膜面に加わる印象圧は低くなり、静態印象採得法あるいは無圧印象採得法に適すと考えられている。一般に、酸化亜鉛ユージノール印象材は稠度の適

Table 15 Significance Test For Averages in Evaluation for Detail Reproducibility of Zinc Oxide-Eugenol Impression Materials affected by Additional Agents

Purified Water (PW)		0.05ml	0.10ml	0.15ml
Type I	GC-I	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
	LU-I	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
	GC-II	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
Type II	GC-II	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
	MU-II	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
Ethanol for Disinfection (ED)		0.05ml	0.10ml	0.15ml
Type I	GC-I	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
	LU-I	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
	GC-II	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
Type II	GC-II	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
	MU-II	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
White Petrolatum (WP)		0.05g	0.10g	0.15g
Type I	GC-I	Control 0.05g 0.10g	— — —	— — —
	LU-I	Control 0.05g 0.10g	— — —	— — —
	GC-II	Control 0.05g 0.10g	— — —	— — —
Type II	GC-II	Control 0.05g 0.10g	— — —	— — —
	MU-II	Control 0.05g 0.10g	— — —	— — —
Glycerin (GL)		0.05ml	0.10ml	0.15ml
Type I	GC-I	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
	LU-I	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
	GC-II	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
Type II	GC-II	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —
	MU-II	Control 0.05ml 0.10ml	— — —	— — —

*Refer the Table 1

• a = 0.05

•• a = 0.01

切さにより無歯顎患者の機能印象に多用されている¹⁻³⁾。

ADA 規格 No. 16⁷⁾ では、酸化亜鉛ユージオール印象材は、Type I が最大 50 mm と最小 30 mm、Type II が最大 45 mm と最小 20 mm に規定している。

1. 酸化亜鉛ユージオール印象材に精製水 (Table 8, 9 および Fig. 6) および消毒用アルコール (Table 8) の添加では、Type II の GC-II を除いて、稠度を測定し得なかった。これは、精製水および消毒用アルコールの添加で初期硬化時間が 75~171 秒 (Table 3) で始まり、ADA 規格 No. 16 に準じた本稠度測定法、すなわち練

Fig. 21 Molecular Structure of Zinc Eugenolate **Fig. 22** Molecular Structure of Zinc Eugenolate

和開始より 90 秒後に測定荷重 10 分間行う方法では、初期硬化開始前に測定荷重を加えることもあるが、稠度測定開始時期に硬化機序が急速に行われ、また、その硬化反応が練和泥各部分で不均一に起こり、そしてその流れも不均一となって稠度の測定対象とならなかったと考えられる。そこで、今後、酸化亜鉛ユージオール印象材への添加剤の添加による稠度は、測定開始時期を検討する必要がある。

これは、Skinner ら³⁾ が一般に流れと硬化時間には関連があり、時間経過に伴って流れの著しく減少する材料は、硬化時間も短く、初期硬化時間と最終硬化時間の時間的間隔も短いと述べた報告³⁾ によって裏付けされる。

2. 白色ワセリン (Table 8, 9 および Fig. 7) およびグリセリン (Table 8, 9 および Fig. 8) の添加では、白色ワセリンはほぼ同程度であるが、グリセリンは Type I の GC-I を除いて Control と有意差を認めた。

しかしながら、これらの稠度は ADA 規格範囲内であった。

これらの結果より、酸化亜鉛ユージオール印象材の稠度に影響を与える添加剤として、添加量に係らずに、精製水および消毒用アルコールは稠度が過度に低下し、白色ワセリンおよびグリセリンはほとんど変化しなかった。すなわち、酸化亜鉛ユージオール印象材の稠度を調整する添加剤は、本研究ではみあたらなかった。

Ⅲ. 寸法変化について

寸法変化は、無歯顎顎堤印象採得で調製される作業模型の寸法精度に大きな影響を及ぼす。一般に作業模型調製、すなわち模型泥の注入操作は印象採得後、速やかに行うことが推奨されているが、臨床では印象採得後にある程度の時間が経過してから行われることが多い。

この寸法変化について、ADA 規格 No. 16⁷⁾ は規定してはいないが、Skinner ら³⁾ および Rechberg³³⁾ は、酸化

亜鉛ユージノール印象材の硬化中における収縮が 0.1% 以下であり、寸法安定性がきわめて良好で、印象を長く保存できると報告した。

1. 酸化亜鉛ユージノール印象材に精製水 (Table 10 および Fig. 9, 10) および消毒用アルコール (Table 11 および Fig. 11, 12) の添加では、最終硬化 2 分後の測定開始から 10 分経過までに $1.00 \sim 10.45 \mu\text{m}$ を示したが、その後に寸法変化は 24 時間経過ではほぼ同程度であった。これらの成績から収縮率が 0.001~0.01% 程度であったので、Skinner ら¹⁶⁾および Rechberg²⁵⁾の報告に従うと、寸法安定性がきわめて良好であると評価できた。

2. 白色ワセリン (Table 12 および Fig. 13, 14) およびグリセリン (Table 13 および Fig. 15, 16) の添加では、最終硬化 2 分後の測定開始から 10 分経過までに $2.25 \sim 10.45 \mu\text{m}$ を示したが、その後に寸法変化は 24 時間経過ではほぼ同程度であった。これらの成績から収縮率が 0.002~0.01% 程度であったので、精製水および消毒用アルコールの添加と同様に、寸法安定性がきわめて良好であると考えられた。

これらの結果より、酸化亜鉛ユージノール印象材の寸法変化に影響を与える添加剤として、精製水、消毒用アルコール、白色ワセリンおよびグリセリンの 4 種ともに添加量の多少に係らず、寸法変化が少なかった。すなわち、4 種添加剤による酸化亜鉛ユージノール印象材の寸法安定性はきわめて良好であり、これらの印象採得法の場合は速やかに模型材を注入しなくても、かなりの精度のある模型が得られると示唆された。

IV. 細線再現性について

再現性には印象の細部を印象面に採得して再現する精度およびこの印象面の細部を作業模型に再現する精度がある。

総山ら³⁴⁾は Miller の方法を改良して細線再現性の測定を行い、アルジネート印象材では $20 \mu\text{m}$ 、ポリサルファイドラバーベース印象材では $15 \mu\text{m}$ まで硬石膏模型上に再現したと報告した。細田³⁵⁾および野³⁶⁾はアルジネート印象材、シリコンラバーベース印象材およびポリサルファイドラバーベース印象材の細線再現性測定を総山らの方法に従って行い、その細線再現性は $10 \mu\text{m}$ であり、再現性は使用模型材に影響され、アルジネート印象材では硬石膏が、ポリサルファイドラバーベース印象材では超硬石膏がわずかに優れていたと報告した。

ADA 規格 No. 16⁷⁾では、細線再現性は規定していない。精製水 (Table 14, 15 および Fig. 17)、白色ワセ

リン (Table 14, 15 および Fig. 19) およびグリセリン (Table 14, 15 および Fig. 20) などの 3 種の添加による細線再現性は、総山ら³⁴⁾のアルジネート印象材およびポリサルファイドラバーベース印象材より優れ、細田³⁵⁾および野³⁶⁾のアルジネート印象材およびポリサルファイドラバーベース印象材よりやや劣っていた。消毒用アルコール (Table 14, 15 および Fig. 18) の添加による細線再現性は、Type I の LU-I を除いて、前述の 3 種添加剤とほぼ同程度であった。

これらの結果より、酸化亜鉛ユージノール印象材の細線再現性に影響を与える添加剤として、精製水、消毒用アルコール、白色ワセリンおよびグリセリンなど 4 種添加剤は、添加量の多少に係らず、細線再現性が優れていることが臨床的に示唆された。

第 5 章 結 論

精製水、消毒用アルコール、白色ワセリンおよびグリセリン等の 4 種添加剤を各種その添加量の相違により加え、Type I (硬質) と Type II (軟質) の各 2 種酸化亜鉛ユージノール印象材の硬化時間 (初期硬化時間および最終硬化時間)、稠度、寸法変化および細線再現性等の物性に及ぼす影響を検索した結果、以下の結論を得た。

I. 硬化時間 (初期硬化時間および最終硬化時間) について

1. 精製水および消毒用アルコールを添加した場合に初期硬化時間では、Type I および Type II はともに Control より有意に短く、最終硬化時間では Control より短かった。

2. 白色ワセリンを添加した場合に初期および最終硬化時間では、Type I および Type II はともに Control とに有意に長短が認められた。

3. グリセリンを添加した場合に初期および最終硬化時間では、Type I および Type II はともに Control より有意に長く、添加量の増加に従い有意に長くなった。

II. 稠度について

1. 精製水および消毒用アルコール添加では、精製水添加で Type II の GC-II を除いて、稠度を測定し得なかった。

2. 白色ワセリンおよびグリセリン添加では、白色ワセリンはほぼ同程度であるが、グリセリンは Type I の GC-I を除いて Control と有意差を認めた。

Ⅲ. 寸法変化について

1. 精製水および消毒用アルコールの添加では、最終硬化2分後の測定開始から10分経過までに1.00~10.45 μm を示したが、その後の寸法変化は24時間経過ではほぼ同程度であった。その収縮率は0.001~0.01%程度であった。

2. 白色ワセリンおよびグリセリンの添加では、最終硬化2分後の測定開始から10分経過までに2.25~10.45 μm を示したが、その後の寸法変化は24時間経過ではほぼ同程度であった。その収縮率は0.002~0.01%程度であった。

Ⅳ. 細線再現性について

精製水、白色ワセリンおよびグリセリンなどの3種添加剤による細線再現性は13.0~15.0 μm で、Controlと有意差を認めなかった。消毒用アルコールの添加では、Type IのLU-Iが16.0~18.0 μm であり、Controlと有意差を認めた以外は前述の3種添加剤とほぼ同程度であった。

以上より、酸化亜鉛ユージノール印象材の硬化時間の規則的な短縮性、寸法安定性および細線再現性から、添加剤は精製水と消毒用アルコールが臨床的に適切であることが示唆された。しかし、その稠度を調整する添加剤はみあたらなかった。

本研究の要旨は第32回日本大学歯学会総会（昭和55年5月）において発表し、会誌に抄録を掲載した。

稿を終るにあたり、本研究に際して終始ご懇篤なるご指導およびご校閲を賜りました日本大学歯学部 森谷良彦教授、またご専攻の立場からご指導を賜りました日本大学歯学部 大木一三教授、大橋正敬教授、五十嵐孝義教授に深く感謝の意を表します。

あわせて、日頃ご助言ご鞭達を頂きました日本大学歯学部総合歯学研究科歯科材料研究室 土生博義助教授、田辺直紀講師、ならびに総義歯補綴学講座医局員各位および大学院生各位に対し感謝の意を表します。

文 献

- 1) 歯科理工学会：歯科理工学，355~357，医歯薬出版，東京，1982。
- 2) 尾花甚一：亜鉛華ユージノール印象材の応用範囲，口病誌，31：108，1964。
- 3) Skinner, E.W. & Phillips, R.W.：三浦維四，川上道夫，塩川延洋訳；スキナー歯科材料科学 上巻，83~91，医歯薬出版，東京，1984。
- 4) Vieira, D.F.：Factors Affecting the Setting of Zinc Oxide-Eugenol Impression Pastes, J. Prosthet. Dent., 9：70~79，1959。
- 5) 富岡健太郎：印象材の性質とその比較，歯理工誌，3：116~122，1962。
- 6) 高山明男，五藤典男，千葉浩志，野間道博，藤森克俊，山本昭一，宮沢貞弘，山本克之，森谷良彦：酸化亜鉛ユージノールペーストの理工学的検討 第1報 練和時間と添加時期の硬化時間への影響，補綴誌，28：209~217，1984。
- 7) American Dental Association：Guide to Dental Materials and Devices, Am. Dent. Assoc., 7：215~217，1974。
- 8) 市川喜久夫，目黒直行，西山大介，松崎正誠，西尾卓，金子行夫，福田守宏，椎谷久仁男，工藤忠男，中沢靖，西山 實：各種酸化亜鉛ユージノール系材料の基礎的性質の検討，日大歯学，53：276~285，1979。
- 9) 土生博義，小野卓夫，石原庸行，向井満男：電気マイクロメーターによる模型埋没材の寸法変化測定，歯材器誌，33：1~6，1976。
- 10) 土生博義：微小荷重下におけるアマルガムの寸法変化測定，歯材器誌，33：138~143，1976。
- 11) 前島 順：表面アラサ標準片について，三豊，9：26~38，1960。
- 12) Miller, W.A.C. Jr., Hansen, W.C., Dickson, G. & Sweeney, W.T.：Proposed Specification for Impression Material, Synthetic Rubber Base, dental; J. Am. Dent. Assoc., 60：224~229，1960。
- 13) 奥田礼一，Jørgensen, K.D.：印象の微細部再現能力検定法に関する新しい試み，歯材器誌，29：66~73，1973。
- 14) Sorel, M.：Procédé pour la Formation d'un Ciment très-solide par L'action d'un Chlorure sur L'oxyde de Zinc, Compte Rendu Hebdomadaire des séances de l'Academie des Sciences. 41：784~785，1855。
- 15) 日本歯科医師会：酸化亜鉛ユージノール合剤の硬化はどうして起るか，日歯医師会誌，12：110~111，1959。
- 16) 富岡健太郎：酸化亜鉛ユージノールペーストの硬化反応，歯科時報，348：42，1961。
- 17) Chisholm, E.S.：Thoroughness and Excellence in Dentistry, Dent. Reg., 27：111~113，1983。
- 18) Tomes, C.S. & Nowell, W.S.：Treatment of exposed Pulp, A System of Dental Surgery, 5：418~420, ed., J. & A. Churchill, London, 1906。
- 19) Molnar, E.J. & Skinner, E.W.：A Study of Zinc Oxide-Rosin Cement [I] Some Variables which Affect the Hardening Time, J. Am. Dent. Assoc., 29：744~751，1942。
- 20) Harvey, H. & Petch, N.J.：Acceleration of the Setting of Zinc Oxide Cements, Br. Dent. J., 80：

- 1~8, 1946.
- 21) Copeland, H.I., Brauer, G.M., Sweeney, W.T. & Forzati, A.F. : Setting Reaction of Zinc Oxide and Eugenol, J. Res. Natn. Bur. Stand., 55 : 133~138, 1955.
- 22) Smith, D.S. : The Setting of Zinc Oxide Eugenol Mixtures, Br. Dent. J., 105 : 313~321, 1958.
- 23) Batchelor, R.F. & Wilson, A.D. : Zinc Oxide-Eugenol Cements : I. The Effect of Atmospheric Conditions on Rheological Properties, J. Dent. Res., 48 : 883~887, 1969.
- 24) El-Tahawi, M. & Craig, R.G. : Thermal Analysis of ZOE Cements during Setting; abstracted, IADR Program and Abstracts of Papers, 801 : 249, 1970.
- 25) Greener, E.H. & Norling, B.K. : Thermal Analysis of Zinc Oxide-Eugenol, abstracted, IADR Program and Abstracts of Papers, 802 : 249, 1970.
- 26) Wilson, A.D. & Batchelor, R.F. : Zinc Oxide-Eugenol Cements [II] Study of Erosion and Disintegration, J. Dent. Res., 49 : 593~598, 1970.
- 27) Wilson, A.D. & Mesley, R.J. : Zinc Oxide-Eugenol Cements [III] Infrared Spectroscopic Studies, J. Dent. Res., 51 : 1581~1588, 1972.
- 28) Wilson, A.D., Clinton, D.J. & Miller, R.P. : Zinc Oxide-Eugenol Cements [IV] Microstructure and Hydrolysis, J. Dent. Res., 52 : 253~260, 1973.
- 29) Anderson, J.N. : 山根正次, 平沢 忠訳 : 要説 歯科材料学, 382~385, 医歯薬出版, 東京, 1973.
- 30) 中野俊明 : ユージノール亜鉛の合成とその物性の解明および酸化亜鉛ユージノールとの硬化反応機構の検討, 歯材器誌, 35 : 55~67, 1978.
- 31) 鍵谷 勤 : 化学反応の速度論的研究上巻, 413~430, 化学同人社, 京都, 1970.
- 32) 安斎 碩, 宮崎光治, 佐野正和, 高木英世, 平田康己 : 亜鉛華ユージノールセメントの研究 (第 1 報) 反応速度について, 日大歯学, 44 : 85~89, 1970.
- 33) H.J. Rechberg : 増原英一訳 : 歯科用印象材, 113~117, クインテッセンス出版, 東京, 1970.
- 34) 総山孝雄, 佐藤剛太郎, 前田利男 : 印象の細線再現性測定器の考案, 歯材器誌, 14 : 15~18, 1966.
- 35) 細田裕康 : 弾性印象材による硬石膏模型の精度に関する研究, 歯材器誌, 3 : 32~46, 1959.
- 36) 的野良次, 黒崎紀正, 加藤慎一, 吉村 満, 佐藤剛太郎, 大藤幸司, 総山孝雄 : 新しいシリコン印象材による間接法模型の精度について, 歯材器誌, 24 : 113~118, 1971.