原 著 論 文

早期水中浸漬が合着用セメントの硬さに及ぼす影響

村上 光広

Effect of Early Water Immersion on Micro Vickers Hardness of Luting Cement

Mitsuhiro Murakami

Abstract : During cementation of a restoration in the oral cavity, oral fluid easily touches the luting media before setting. The purpose of this study was to examine the effect of water immersion time on luting cement, especially during the early stage of setting. A zinc phosphate cement, a polycarboxylate cement and a glass ionomer cement were selected. Molds filled with the specimens were immersed in distilled water 1 min. after mixing, 3 min. after mixing, immediately after setting, and 60 min. after mixing. Then twenty-four hours after mixing, these specimens were embedded in an epoxy resin and were cut longitudinally. The Micro Vickers Hardness of the specimens were measured from 100 μm to 1,000 μm under the immersed surface with a microhardness test machine.

The results were as follows :

1. The outer part of every cement specimen tested in this study showed an increase of hardness according to the delay of water immersion time.
2. The effect of water immersion time on the glass ionomer cement was greater than that of the zinc phosphate cement, and that of the polycarboxylate cement was the weakest.
3. These results emphasize the importance of moistureproofing during cementation.

Key words : luting cement, water immersion time, Micro Vickers Hardness

I. 緒 言

現在、歯冠補綴物はそのままでは歯質と一体化しないため、合着材を介して支台歯に保持されている。し

たがって、合着材の性能は歯冠補綴物の成否に直接関与しており、合着材は歯冠補綴に用いられる材料の中でもきわめて重要なものの1つである。

今日、歯科材料の発達、製作法の改良などにより、適合性に優れた歯冠補綴物の製作が可能になってきている。また、合着材についても種々開発、改良が重ねられている¹⁾。セメント合着された歯冠補綴物辺縁部には、40 から 50 μm のセメント層が存在するといわれており^{2,3)}、実際に口腔内に装着された臨床例にお

昭和大学歯学部第一歯科補綴学教室 (指導: 川和忠治教授)
The First Department of Prosthodontics, School of Dentistry, Showa University (Director: Prof. Tadaharu Kawawa)

平成5年11月12日受付

表 1 実験に使用した合着材およびその粉液比

合 着 材	メーカー	ロット番号	粉液比(P/L)
リン酸亜鉛セメント (エリートセメント 100)	ジーシー	P : 090881 L : 240681	1.45 g/0.5 ml
ガラスアイオノマーセメント (フジアイオノマータイプ I リブ)	ジーシー	P : 191071 L : 131071	1.8 g/1.0 g
カルボキシレートセメント (ハイボンドカルボセメント)	松風	P : 088783 L : 098796	2.2 g/1.0 g

(P : 粉, L : 液)

いてはそれ以上のセメント層の厚みを示すとの報告もある^{4,5)}。そのため、歯冠補綴物辺縁部は常に合着材の露出層があり、合着材の溶解や崩壊によって二次カリエスが生じたり⁶⁾、合着材自体の機械的強度の劣化により維持力が低下し、歯冠補綴物が脱離してしまうことも生じる。また、歯冠補綴物辺縁部が歯肉縁下に設定されている場合は、合着材の溶解により生じる空隙が歯周組織に対して為害作用を及ぼすことも指摘されている⁷⁾。したがって、歯冠補綴物辺縁部における合着材の物性を知ることは、歯冠補綴物の予後を考えるうえで重要であると思われる。

現在までに合着材の機械的性質に関する研究は数多くあるが、いずれの報告⁸⁻¹²⁾も合着材が十分に硬化した後に試験されている。歯冠補綴物辺縁部においては、早期に水分に接することが避けられず臨床の合着操作を考慮した試験とはいいい難い。したがって、従来の報告は、実際に口腔内に装着された歯冠補綴物辺縁部の合着材の物性とは異なっているものと考えられる。これまでも、リン酸亜鉛セメントやガラスアイオノマーセメントについては、硬化直後に水分に接した場合の合着材の物性について若干の報告¹³⁻¹⁵⁾があり、水との接触により合着材の機械的性質は低下することが示されている。しかし、合着材練和終了直後から硬化前までのごく初期に水に接した場合の合着材の物性について、あるいは硬化過程における水分の影響が、どの程度合着材内部にまで及んでいるかについて詳細に検討した報告はみあたらない。

そこで本研究では、より臨床に近い条件における合着材の物性を知ることを目的とし、合着材練和終了直後から硬化終了 60 分後までについて、水と接する時期の違いが合着材の物性にどのような影響を及ぼすか、また、その影響は合着材内部のどの範囲にまで及んでいるのかを、機械的性質を示す指標の 1 つである微小硬さについて検討を行った。

II. 材料および方法

1. 材 料

実験に使用した合着材は、表 1 に示すリン酸亜鉛セメント、ガラスアイオノマーセメント、カルボキシレートセメントの 3 種類とした。

2. 練和方法

リン酸亜鉛セメントは、JIS T 6602 に準じ、粉末を 1/6, 1/6, 1/3, 1/3 に分割し、それぞれを順次 15 秒, 15 秒, 30 秒, 30 秒の計 90 秒で電子冷却装置 (クールトロン, デントロニクス社製) で 18°C にしたガラス練板上で練和を行った。ガラスアイオノマーセメント、カルボキシレートセメントは、メーカーの指示に従い、粉末を 2 等分し最初の半量を均一に練和したのち、残りの半量を加えて 60 秒で付属の練和紙上で練和を行った。

いずれの合着材とも温度 23±2°C, 相対湿度 50±10% の環境下で表 1 に示す粉液比を用いて練和を行った。

3. 試料の作製

試料の作製は、練和直後の合着材を図 1 に示すような直径 2 mm, 深さ 5 mm のホールを形成したアクリルモールドにシリンジを用いて填入し、下面を耐水性のポリエチレンテープでシールしたのち、水と接する開放面を可及的に平坦に整形した。試料の水中浸漬時期は、練和終了 1 分後、練和終了 3 分後、合着材硬化直後、練和開始から 60 分後の 4 条件とし、水中に浸漬するまで、37°C, 相対湿度 100% の恒温槽に保管した。練和終了 1 分後に水中に浸漬する試料については、アクリルモールドに填入後直ちに水中に浸漬した。硬化時間は、メーカー表示では、リン酸亜鉛セメントで 7 分、ガラスアイオノマーセメントで 5 分 30

図 1 試料作製に用いたモールドおよび測定試料

A：アクリルモールド、B：包埋したエポキシ樹脂、
C：合着材

秒、カルボキシレートセメントで7分であるが、本実験では JIS T-6602¹⁶⁾ に基づいて予備実験を行い、リン酸亜鉛セメントで10分、ガラスアイオノマーセメントで5分30秒、カルボキシレートセメントで7分とした。

試料はあらかじめ恒温槽内に保管した精製水 20 ml の入った容器（直径 50 mm、深さ 30 mm）に各条件で浸漬した。

4. 硬さの測定

水中に浸漬した試料は、練和開始から 24 時間 37°C の恒温槽内に保管した後、水中より取り出しエポキシ樹脂 (EPO-MIX, BUEHLER 社製) にてアクリルモールドごと包埋した。包埋した試料はさらに 24 時間後、試料上面と垂直に中心部を縦断し順次断面を #800, 1,000 および 1,500 のシリコンカーバイトペーパーにて注水下で研磨した。この研磨面を測定面とし微小硬度計 (MVK-E 型, 明石社製) を用い、荷重 50 g, 荷重保持時間 15 秒にて微小ピッカース硬さを求めた。測定部位は図 2 に示すように、アクリルモールドの上端を基準として、試料上面の直下 100 μm から 1,000 μm の間とし、500 μm までは 50 μm 間隔で、それ以降は 100 μm および 200 μm 間隔で計測を行った。ただし、ガラスアイオノマーセメントについては、500 μm 以降 100 μm 間隔で計測を行った。また、試料上面からの距離を以降、測定深さとした。測定点は、試料中心部から 200 μm 間隔で試料上面と平行に各 5 点ずつとした。測定試料は各条件で 5 個とした。また、測定面の表面性状を観察するため測定面に墨汁を滴下して着色し、光学顕微鏡 (orthoplan,

図 2 測定部位

A：アクリルモールド、B：合着材

ただしガラスアイオノマーセメントは 700, 900 μm においても測定

Leitz 社製) にて写真撮影を行った。

III. 結 果

1. リン酸亜鉛セメント

各浸漬条件における測定結果を表 2 および図 3 に示す。いずれの浸漬条件においても、水に接していた表層から深部に向かって硬さは増加し、深さ 600 μm 付近でほぼ一定（硬さ約 50）となり、それより深部では大きな変化はみられなかった。

練和終了 1 分後浸漬では、表層から深さ 250 μm の部位までの硬さはピッカースの圧痕が不定形を呈するため測定不能であったが、300 μm で 24.5, 450 μm で 44.4 と硬さは深部に向かって大きく増加し、600 μm で 50.2 を示し 1,000 μm の 50.8 とほぼ同じ値を示した。練和終了 3 分後浸漬では、深さ 100 μm で測定不能であったが、150 μm で 30.4, 300 μm で 42.7 と大きく増加し、600 μm で 49.4 を示し 1,000 μm とほぼ同じ値を示した。また硬化直後浸漬では、100 μm で 39.7, 150 μm で 44.8 であり、300 μm で 50.0 を示し 1,000 μm とほぼ同じ値を示した。練和開始 60 分後浸漬では、100 μm で 45.3, 300 μm で 49.4 とわずかに増加し、400 μm より深部ではほぼ同じ値を示した。いずれの浸漬条件においても、水中浸漬により表層の合着材の硬さは最深部（深さ 1,000 μm ）に比べて低下していた。また、浸漬時期が早いほど硬さは大きく低下し、硬さの低下はより深部まで及んでいた。

各浸漬時期における最深部の硬さは、50.7 から

51.7であり、t検定では浸漬時期の違いによる有意差は認められなかったため、最深部の硬さを評価の基準値とした。最深部の値と各深さにおける値との平均値の差の検定を行った結果、練和終了1分後浸漬および3分後浸漬では、400 μm より浅い部位の値と危険率1%で、硬化直後浸漬および練和開始60分後浸漬では、深さ100 μm の測定値と危険率1%で有意差が認められた。

図4にリン酸亜鉛セメントの各浸漬時期における試料測定面の光学顕微鏡写真像を示す。練和終了1分後浸漬では、水と接していた上面から約200 μm 、練和終了3分後浸漬では約180 μm 付近まで、多孔質で墨汁に濃く着色した層が観察された。一方、硬化直後および練和開始60分後に浸漬した試料では、濃く着色

図3 水中浸漬時期がリン酸亜鉛セメントの硬さに及ぼす影響

した層は明確には観察されなかった。

2. グラスアイオノマーセメント

各浸漬条件における測定結果を表3および図5に示す。いずれの浸漬条件においても、水に接していた表層から深部に向かって硬さは増加し、練和終了1分後浸漬においても深さ1,000 μm 付近ではほぼ一定(硬さ約56)となった。

練和終了1分後浸漬では、表層から深さ250 μm の部位までリン酸亜鉛セメントと同様に硬さの測定が不能であったが、300 μm で17.1、450 μm で37.0、600 μm で47.1と硬さは深部に向かって大きく増加し、その後もわずかに硬さの増加がみられ、1,000 μm で55.3の硬さを示した。練和終了3分後浸漬では、深さ150 μm で測定不能であったが、200 μm で16.9、300 μm で29.7、400、500 μm の深さにおいて39.2、46.6と大きく増加し、600 μm より深部ではわずかな増加傾向となり、1,000 μm で55.9の値を示した。硬化直後浸漬では、100 μm で23.5、200 μm で39.3、300 μm で49.5と大きく増加し、それより深部ではわずかな増加傾向となり、1,000 μm で57.4の値を示した。練和開始60分後浸漬では、100 μm で48.4、200 μm で52.3の値を示し、それより深部においてわずかに増加し、1,000 μm で56.2を示した。いずれの浸漬条件においても、水中浸漬により表層の合着材の硬さは最深部(深さ1,000 μm)に比べて低下していた。また、浸漬時期が早いほど硬さは大

表2 水中浸漬時期がリン酸亜鉛セメントの硬さに及ぼす影響

深さ(μm)	練和終了1分後	練和終了3分後	硬化直後	練和開始60分後
100			39.7(3.9)**	45.3(3.8)**
		30.4(7.2)**	44.8(2.7)*	47.0(4.0)*
200		37.8(3.2)**	46.6(3.8)*	48.7(3.0)*
		42.1(2.8)**	48.4(2.4)	49.3(1.6)*
300	24.5(3.4)**	42.7(4.5)**	50.0(2.5)	49.4(2.3)*
	33.8(4.8)**	45.2(1.6)**	50.2(3.3)	50.5(1.5)
400	39.1(4.6)**	46.8(2.4)**	50.8(2.5)	51.7(1.8)
	44.4(4.5)*	48.1(2.1)*	50.6(2.5)	50.7(1.5)
500	48.0(3.7)	49.5(1.6)	51.4(2.7)	52.2(2.6)
600	50.2(1.7)	49.4(2.1)	50.5(2.8)	51.5(1.1)
700				
800	50.9(1.8)	50.8(1.8)	50.7(3.3)	52.2(1.4)
900				
1,000	50.8(3.1)	50.7(1.9)	51.0(4.5)	51.7(1.6)

() : SD

各浸漬条件での1,000 μm の深さの測定値との間に*は危険率5%で、**は危険率1%で有意差があることを示す

表 3 水中浸漬時期がグラスアイオノマーセメントの硬さに及ぼす影響

深さ (μm)	練和終了 1 分後	練和終了 3 分後	硬化直後	練和開始 60 分後
100			23.5(9.2)** 31.3(8.6)**	48.4(4.0)** 51.3(3.6)*
200		16.9(3.4)** 23.0(4.9)**	39.3(7.6)** 43.4(6.0)**	52.3(2.4)* 52.9(3.9)
300	17.1(3.1)** 23.3(3.0)**	29.7(5.4)** 36.0(5.1)**	49.5(3.5)** 50.9(2.9)**	53.0(4.7) 53.9(4.2)
400	29.1(6.9)** 37.0(6.4)**	39.2(4.8)** 43.2(4.1)**	53.0(3.6)** 52.5(1.7)**	54.6(4.2) 53.9(4.8)
500	40.9(5.8)**	46.6(4.1)**	54.1(1.8)*	54.1(3.9)
600	47.1(2.8)**	51.1(5.9)	55.1(4.4)*	55.9(5.1)
700	50.3(1.6)**	53.1(6.0)	54.5(2.1)*	55.7(1.1)
800	51.6(2.2)*	55.6(1.8)	55.6(2.3)	55.7(3.1)
900	53.9(3.8)	54.6(2.6)	55.8(1.7)	56.4(5.8)
1,000	55.3(3.1)	55.9(1.8)	57.4(2.1)	56.2(3.6)

*: $P < 0.05$, **: $P < 0.01$, (): SD

きく低下し、硬さの低下はより深部まで及んでいた。

各浸漬時期における最深部の硬さは、55.3 から 57.4 であり、浸漬時期の違いによる有意差は認めら

れなかったため、最深部の硬さを評価の基準値とした。リン酸亜鉛セメントと同様に最深部の値と各深さにおける値との平均値の差の検定を行った結果、練和

終了 1 分後浸漬では $700\ \mu\text{m}$ より浅い部位で、3 分後浸漬では $500\ \mu\text{m}$ より浅い部位で、硬化直後浸漬では $450\ \mu\text{m}$ より浅い部位で、練和開始 60 分後浸漬では深さ $100\ \mu\text{m}$ の測定値と危険率 1% で有意差が認められた。

図 6 にグラスアイオノマーセメントの各浸漬時期における試料測定面の光学顕微鏡写真像を示す。練和終

了 1 分後浸漬では、水と接していた上面から約 $350\ \mu\text{m}$ 、練和終了 3 分後浸漬では約 $300\ \mu\text{m}$ 、硬化直後浸漬では約 $100\ \mu\text{m}$ 付近まで多孔質で濃く着色した層が観察された。一方、練和開始 60 分後に浸漬した試料では濃く着色した層は明確には観察されなかった。また、練和終了 1 分後に浸漬した試料をのぞいて、接水面がわずかに膨張する傾向を示した。

3. カルボキシレートセメント

各浸漬条件における測定結果を表 4 および図 7 に示す。練和開始 60 分後浸漬をのぞいて、他の浸漬条件では水に接していた表層から深部に向かって硬さは増加し、練和終了 1 分後浸漬においても深さ $400\ \mu\text{m}$ で、ほぼ一定の値（硬さ約 20）となり、それより深部では大きな変化はみられなかった。

練和終了 1 分後浸漬では、表層から深さ $150\ \mu\text{m}$ の部位まで他の合着材と同様に硬さの測定が不可能であったが、 $200\ \mu\text{m}$ で 15.4、その後わずかに増加し $400\ \mu\text{m}$ で 20.1 を示し、それより深部においてはほぼ一定の硬さを示した。練和終了 3 分後浸漬では、深

図 5 水中浸漬時期がグラスアイオノマーセメントの硬さに及ぼす影響

練和終了 1 分後

練和終了 3 分後

硬化直後（練和終了 4 分 30 秒後）

練和開始 60 分後

図 6 各浸漬条件における測定面（グラスアイオノマーセメント）（unit: μm ）

さ 100 μm で測定不能であったが、150 μm で 14.6、200 μm で 17.2、300 μm で 18.7 とわずかに増加し、350 μm より深部では硬さが 20~21 とほぼ一定の値を示した。また、硬化直後浸漬では、100 μm で 18.6 であったが、150 μm より深部ではほぼ一定の値（硬さ 21 前後）となった。また、練和開始 60 分後浸漬では、各測定深さにおいて 20~21 と硬さの変化はほとんど認められなかった。練和開始 60 分後浸漬を除き、水中浸漬により表層の合着材の硬さは最深部（深さ 1,000 μm ）に比べて低下していた。また、浸漬時期が早いほど硬さは低下し、硬さの低下はより深部まで及んでいた。

各浸漬時期における最深部の硬さは、20.3 から 21.7 であり、浸漬時期の違いによる有意差は認められなかったため、最深部の硬さを評価の基準値とし

図 7 水中浸漬時期がカルボキシレートセメントの硬さに及ぼす影響

た。最深部の値と各深さにおける値との平均値の差の検定を行った結果、練和終了 1 分後浸漬および 3 分後浸漬では、いずれも、250 μm より浅い部位において危険率 1% で有意差が認められ、硬化直後浸漬では深さ 100 μm において危険率 1% で有意差が認められた。しかし、練和開始 60 分後浸漬では深さ 100 μm においても有意差は認められなかった。

図 8 にカルボキシレートセメントの各浸漬時期における試料測定面の光学顕微鏡写真像を示す。練和終了 1 分後浸漬では、水と接していた上面から約 200 μm 、練和終了 3 分後浸漬では約 150 μm 付近まで、多孔質で墨汁に濃く着色した層が観察された。一方、硬化直後および練和開始 60 分後に浸漬した試料では、濃く着色した層は明らかに観察されなかった。また、他の 2 種の合着材と比較すると多数の小気泡が観察された。

IV. 考 察

1. 研究方法について

1) 硬さ試験による評価について

合着材の機械的強度を評価する方法として規格試験では圧縮試験¹⁶⁻¹⁸⁾が、また規格試験以外では引張り試験^{11,19)}や曲げ試験²⁰⁾などの試験が用いられている。これらは、いずれも十分にモールド内で硬化させてから水中浸漬しており、規格試験においては合着材を 30 分あるいは 60 分硬化させたのち水中保管した試料が用いられている。しかし、これらの試験法では試験体をモールドから取り出して試験を行うため、本研究

表 4 水中浸漬時期がカルボキシレートセメントの硬さに及ぼす影響

深さ(μm)	練和終了1分後	練和終了3分後	硬化直後	練和開始60分後
100			18.6(0.7)**	20.0(2.2)
		14.6(0.5)**	20.4(1.4)	20.8(2.8)
200	15.4(2.5)**	17.2(1.2)**	20.4(0.6)	21.2(1.0)
	16.9(2.2)**	18.2(1.0)**	20.3(1.6)	20.9(1.7)
300	18.0(2.3)*	18.7(1.5)*	20.4(1.5)	20.2(2.1)
	18.9(1.5)*	19.9(1.7)	20.4(1.1)	21.1(1.9)
400	20.1(1.7)	19.7(1.4)	21.1(1.5)	20.4(1.4)
	20.3(2.2)	19.8(1.7)	21.2(2.1)	20.8(2.0)
500	20.6(2.6)	19.9(1.6)	20.6(1.3)	21.2(0.6)
600	21.1(1.7)	21.0(1.8)	20.4(1.7)	21.1(1.5)
700				
800	21.5(1.2)	20.5(1.4)	21.0(1.2)	20.8(1.8)
900				
1,000	21.7(2.1)	20.5(1.4)	21.5(1.7)	20.3(1.3)

* : P<0.05, **P<0.01, () : SD

のように早期に水分と接した場合の物性変化を評価できない。渋谷らは、象牙型または木型などの水分を含有する材料を用いて各種モールドを作製し、そのモールドを使用することで試験体への水分の影響を検討している²¹⁾。しかし、これらの方法は、金属製のモールドに比較して測定試料の表面性状が粗造となりやすく、そのため純粋な水分の影響なのか、モールドの材質の影響かの区別が難しい。また、これらの試験では試験片全体を評価しており、水分の影響が合着材内部のどの付近まで及んでいるかを検討することはできない。そこで本研究では、硬さを指標とすることにより合着材内部のどの付近まで水分の影響があるのかについて検討を行うことにした。

硬さは、強さ、脆さ、展延性、摩耗や引っかきに対する抵抗性など数多くの性質が関与した性質であり、材料の物性を示す指標として各種の歯科材料で応用されている²²⁾。また硬さ試験は、圧縮や引張り試験と異なり、試片の部分的な性質を直接調べることが可能である。したがって、本研究のように部位により性質の

異なっていると考えられる試料には硬さ試験法は適切であると考えられる。

硬さ試験法には、押し込み硬さ試験法、動的硬さ試験法、引っかき硬さ試験法などの方法がある。セメントに対する試験では、ピッカース²³⁾、ヌープ²⁴⁾などの押し込み硬さ試験法、あるいは引っかき硬さ試験法²⁵⁾などにより報告がなされている。引っかき硬さ試験法は、試料表面にダイヤモンド圧子を接触させ、引っかき溝の幅、またはその幅が一定となる荷重を測定することにより硬さを求める。しかし、溝の幅は必ずしも均一とはならず、正確な測定が困難である。また、一定の長さを必要とするため微細な部分の測定には適していない。そのため、最近では微小領域の測定が可能なピッカース、ヌープなどの押し込み硬さ試験を用いることが多い。レジンなど粘弾性を示す有機材料では、圧痕の復元が少ないとされているヌープ硬さを用いることが多い。しかし、ヌープ硬さの圧痕はひし形を呈しており、長辺の対角線の長さから硬さを算出することから、方向により硬さの差が生じるという問題

がある。さらに硬さの小さい部位においては、圧痕の対角線長さがビッカースの圧痕に比べ大きいため、圧痕が重なってしまうという問題が生じる。そこで、今回は圧痕の形が正方形で、圧痕の大きさを小さくすることが可能な微小硬さ試験機を用い、微小ビッカース硬さの測定を行った。

高橋らは、リン酸亜鉛セメントを水中に浸漬する時期を変化させ、その圧縮特性と表面の硬さを比較したところ、圧縮特性に有意差が認められない条件でも、表面硬さにおいて有意差が認められたと報告している¹⁵⁾。このことから水中に合着材を浸漬する時期が表層に影響を及ぼすことが考えられ、その影響を知る上で硬さ試験は有用であろう。

2) 試料の大きさと測定部位について

実験を行うにあたりアクリルモールドの直径の違いによる深部への硬さの影響を、直径2 mmおよび4 mmのアクリルモールドを用いて予備実験を行った。その結果、両者の間には差は認められず、本実験では試料作製時に接水面を平坦に整形しやすい直径2 mmのアクリルモールドを使用した。

また、合着材は乾燥状態では硬化時に収縮傾向を示すとの報告²⁶⁾もあり、アクリルモールドと試験体との間に間隙が生じ、そこからの水分の影響が考えられる。そこで、2 mmのアクリルモールドを用いてアクリルモールドの内壁に近い部分と、中央部付近の硬さの測定を行ったが、差は認められなかった。これは、合着材硬化時に常に表層部が湿度の影響を受けているため、収縮傾向を示さず、そのため間隙が生じなかったものと思われる。

今回の測定荷重条件で予備実験を行ったところ、接水面のごく直下では硬さが極端に低く、圧痕の形が不定形を呈し、硬さの評価が難しかったので硬さの測定部位は圧痕の形状が比較的安定している深さ100 μm からとした。また、それぞれの合着材でいずれの浸漬条件においても硬さの値が一定となった深さ1,000 μm までとした。

3) 試料の保管および水中浸漬時期について

臨床において合着操作を十分な防湿下で行ったとしても、補綴物辺縁の合着材は呼気中の湿度の影響を受けることになる。吉田²⁷⁾は、口腔内各部における湿度を測定したところ、鼻呼吸時においては臼歯部で85~90%、口呼吸時においては90%以上の湿度を示すと報告している。したがって、本実験ではできるだけ臨床的な条件に類似させるために、合着材の硬化は

相対湿度100%の恒温層内にて行い、試料の上面を特に覆うことなく、試料表層は常に湿度の影響を受けている状態とした。

試料の水中浸漬時期は、合着材を練和して支台歯に補綴物を装着し終えると思われる練和終了1分後、合着材硬化途中で水分に接した場合の影響をみるため練和終了3分後、余剰な合着材を除去し、患者に洗口させる硬化直後、規格試験に準じた練和開始から60分後の4条件とした。

2. 実験結果について

1) リン酸亜鉛セメントについて

リン酸亜鉛セメントでは、水中に浸漬する時期が早いほど硬さの低下はより深部にまで及んでいた。また、練和終了1分後、練和終了3分後に水中浸漬した試料では、250 μm および100 μm より浅い部位では、光学顕微鏡で観察すると非常に多孔質な状態を呈しており、硬さ試験機のビッカース圧痕は不定形であり、硬さの測定が不可能であった。一方、硬化直後および練和開始60分後では測定不可能層はごく浅い部分に限られていた。

これら硬さが減少したり、硬さの測定が不可能になった原因は硬化時における水分の影響と考えられる。リン酸亜鉛セメントの硬化は、リン酸が酸化亜鉛の粉末の表面を溶解し、液中のアルミニウムと反応し、アルミノリン酸亜鉛のゲルを形成する。このアルミノリン酸亜鉛がマトリックスとなり、未反応の酸化亜鉛粉末を取り囲んで硬化体を形成すると考えられている¹⁾。そのため、練和終了後すぐに浸漬した試料は、未反応のリン酸がまだ存在しているため、水中に浸漬すると同時に液成分のリン酸が溶出する。そのため、反応途中のリン酸と酸化亜鉛の比率が異なるため、硬化が十分に行われず多孔質な状態を呈し、測定不可能な部分になったと思われる。このリン酸の溶出は表層から起こるが、リン酸と酸化亜鉛の反応である硬化反応も同時に進行するため、リン酸の溶出は表層からある一定範囲内までしか起きない。そのため、浸漬時期が異なると硬化反応進行状態も異なり、練和終了1分後と3分後では、この測定不可能な部分の深さが浸漬時期が早いほど大きかったと考えられる。また、リン酸が溶出しなかった部分でも水中浸漬したことで、反応中のマトリックスに水分が侵入することが考えられる。高橋ら¹⁵⁾は、水中に浸漬する時期を硬化直後から練和開始60分後と変化させ、成分の溶出量

を比較したところ、浸漬時期を遅らせることにより、コアとなる亜鉛の溶出量には変化がみられなかったものの、硬化反応によって生じたマトリックス中のリンの溶出量は減少傾向を示した。このことから、マトリックスの可溶性成分が溶出し硬化体中に水分が入り込んでいることが推察される。また、Norman ら²⁸⁾は、合着材の練和液の水分含有量を変化させたときの物性を検討したところ、適切な水分含有量でないと物性が低下すると報告している。したがって、本実験でも硬化途中で水中に浸漬したことで硬化反応系に水分が加わり、一部のマトリックス成分は溶出し、またマトリックスの水分含有量が大きくなったため硬さが減少したものと考えられる。

本実験では、臨床的な条件を考慮し、試料は水中に浸漬するまで試料上面を特に覆うことなく相対湿度 100% の恒温槽中に保管した。そのため、いずれの浸漬条件の合着材でも表層部では、硬化反応開始のごく初期段階から、空気中の水分が硬化反応に少なからず影響を及ぼしたと考えられる。Servais ら²⁹⁾は相対湿度 100% 中に保管した合着材表面にはホーパイト (第三リン酸亜鉛, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) の結晶が析出し、湿度 30% の空気中では析出しなかったと報告している。また、森脇ら³⁰⁾もセメント硬化過程において水分が供給されるような環境下では、その表面にホーパイトの結晶が析出しやすいと報告している。したがって、本実験における環境下では、恒温層保管中に合着材の表層部にホーパイトの結晶が析出し、そのため表層下のセメントの物性に何らかの影響を及ぼしていると考えられる。今回、この硬化時の湿度が合着材にどの程度影響を及ぼしているかの評価は行っていないが、この湿度の影響は表層のごくわずかであると思われる。水分の影響の多くはその後水中に浸漬することにより、硬化中の成分に水分が入り込み、水分含有量が増加したため、硬さの低下が生じたものと考えられる。

今回、水中浸漬の影響は、十分に硬化していると思われる練和開始 60 分後浸漬においても表層部において認められた。平野²⁶⁾は合着材の物性の経時的変化を検討したところ、リン酸亜鉛セメントの圧縮強さは 60 日後においてもわずかではあるが強度を増しており、長期間にわたり反応が進行していると推察している。したがって、練和開始 60 分後でも完全に反応が終了していないために、わずかながら水分の影響を受けたと考えられる。

リン酸亜鉛セメントの浸水時期を早めることによりセメント表層の硬さは低下し、それと同時に合着材の溶解量も大きくなると指摘されているように¹⁵⁾機械的性質の 1 つである硬さの低下が生じている部分では、溶解性も高くなっているのではないかと推察される。

2) グラスアイオノマーセメントについて

グラスアイオノマーセメントでは、リン酸亜鉛セメントと同様に、水中に浸漬する時期が早いほど硬さの低下はより深部にまで及んでいた。また、練和終了 1 分後および練和終了 3 分後に水中浸漬した試料では、300 μm および 200 μm より浅い部位での硬さを測定することが不可能であり、硬化直後および練和開始 60 分後浸漬では、測定不可能な層はごく浅い部分に限られていた。測定不可能な層は、光学顕微鏡で観察すると、リン酸亜鉛セメントと同様に非常に多孔質な像を呈していた。

グラスアイオノマーセメントの硬化反応は以下のようになっている。すなわち、アルミノシリケートガラスの粉末を液成分のポリアクリル酸が溶解し、カルシウム、アルミニウム、ナトリウムなどの陽イオンを放出する。これらの多価の陽イオンは液成分のカルボキシル基の陰イオンと結合しゲル状のマトリックスを形成する。ガラス粉末の表面は陽イオンが抜けてシリカゲルとなり、未反応のガラス粉末を取り囲む形でマトリックスと結合し、凝結すると考えられている。また、その後もマトリックスが不溶性の塩となるまで硬化反応は持続されるとされている³¹⁾。したがって、練和終了早期に浸漬した試料は、表層部では水分と接することにより液成分のポリアクリル酸が溶出、希釈され、ガラス粉末の表層を溶解することができず十分なゲル化が行われず、粗造な状態を呈し硬さの測定が不可能な部分になったと考えられる。

それより深部では、同時に硬化反応も行われるが、ガラス粒子から放出したカルシウムイオンやアルミニウムの一部のイオンは、ゲル化初期においては可溶性の状態として存在する。したがって、表層部から浸入してくる水分と接することにより、この可溶性イオンが水中へ溶出し、同時にマトリックス中に水分が侵入することによりマトリックスの成熟が阻害されたと考えられる。そのため、マトリックスは脆弱化し、硬さの低下が生じたものと思われる。

これは、硬化直後に浸漬したものでも同様であると考えられる。硬化直後に浸漬した試料では、深さ 100 μm の硬さは、深部の値の 42% まで減少しており、

リン酸亜鉛セメントの78%に比べ大きく影響を受けており、硬さの低下している層もより深部にまで及んでいた。しかし、練和開始60分後に浸漬した試料の深さ100 μm における硬さは、深部の値の86%を示し、リン酸亜鉛セメントの場合の89%と同様の減少率を示した。このように、グラスアイオノマーセメントでは、硬化初期において水分の影響が大きくあらわれた。グラスアイオノマーセメントは他の合着材と比べ溶解量や崩壊量が大きく^{19,31,32)}、特に硬化初期の感水により大きく影響を受けるといわれている。野俣¹⁴⁾は、硬化初期の感水により接水面表層のマトリックスが破壊され、それに伴いコアである未反応のガラス粒子の脱落が生じると推察しているが、本実験の結果もこれとほぼ同じ現象であると考えられる。

また、臨床的には余剰な合着材を除去し、洗口することにより水分と接する時期、すなわち、硬化直後浸漬においても水中浸漬の影響が大きく生じた。臨床的には問題が少ないと考えられる硬化直後浸漬でこのような硬さの減少が生じた理由として、リン酸亜鉛セメントと同様、この時期にはまだ硬化反応が終了していないためと思われる。本実験でのグラスアイオノマーセメントの硬化時間は、リン酸亜鉛セメントの規格試験における測定法により求めた。規格試験では合着材の硬化時間は、ビカー針¹⁶⁾、あるいはギルモア針¹⁸⁾を練和したセメント上にのせ、圧痕がつかなくなるまでの時間としている。しかし、これは合着材の機械的な強度を指標としているため、硬化反応途中でも、機械的強度が基準値に達すれば硬化したと判断することになる。奥村³³⁾は電子スピン共鳴法により分子レベルでグラスアイオノマーセメントの硬化時間の推定を行ったところ、規格試験による硬化時間後においても合着材の硬化反応が持続されていると報告している。今回の結果からも、硬化したと判断した直後に水中浸漬した場合でも、硬さに対する水分の影響が大きいことから、機械的な強度のみならず、より臨床的な環境下における水分の影響を考慮した硬化時間を設定することも必要であると思われる。

測定面の状態を光学顕微鏡で観察したところ、練和終了1分後に浸漬した試料を除き接水面がわずかに膨張する傾向がみられた。Hornsby³⁴⁾はグラスアイオノマーセメントは相対湿度80~85%の環境下で平衡を保ち、これより湿度が高いと吸水を起こし膨張すると報告している。本実験では、相対湿度100%の恒温槽中で硬化させており、硬化反応中の吸水、およびそ

の後の水中浸漬により膨張を示したと思われる。しかし、練和終了1分後浸漬で膨張傾向がみられなかったのは、練和終了直後のごく初期の段階で水分と接したため、表層部の硬化反応が強く阻害され、合着材の構成成分が水中に崩壊、溶出した量が大いいため膨張傾向を示さなかったと思われる。

3) カルボキシレートセメントについて

カルボキシレートセメントでは、他の合着材と同様に、水中に浸漬する時期が早いほど硬さの低下はより深部にまで及んでいた。また、練和終了1分後、練和終了3分後に水中浸漬した試料では、200 μm および150 μm より浅い部位での硬さの測定が不可能であり、硬化直後および練和開始60分後浸漬では、これら測定不可能な層はごく浅い部分に限られていた。測定不可能な層は、他の合着材と同様に光学顕微鏡で観察すると多孔質な像を呈していた。

カルボキシレートセメントの粉末は、リン酸亜鉛セメントと同様に酸化亜鉛の粉末を主成分とし、液はリン酸に代わってポリアクリル酸の水溶液が用いられている。硬化反応は、液成分がまず粉末成分を金属イオン状態にし、これをポリアクリル酸側基のカルボキシル基と、イオン結合またはキレート結合によりゲル化し、他の合着材と同様に未反応の粉末成分をコアとしてそのまわりをゲル化したマトリックスが取りまわって硬化するとされている^{1,35)}。したがって、硬化時間前に浸漬した試料では、グラスアイオノマーセメントと同様にゲル化する前に水分と接することにより液成分の濃度に変化が生じ、硬化反応が阻害され多孔質な状態を呈したと考えられている。また、それより深部の硬さの低下が生じている層では、マトリックス中に水分が浸透しマトリックスの成熟が阻害され硬さの低下が生じたと考えられる。

カルボキシレートセメントは、グラスアイオノマーセメントと同じポリアクリル酸の水溶液を用いて練和していることより、硬化機序はほぼグラスアイオノマーセメントと同様とされている。しかし、カルボキシレートセメントでは、同じ浸漬時期における測定不可能層および表層における硬さの低下率は小さく、深部への影響もグラスアイオノマーセメントより小さかった。これは、硬化反応初期における亜鉛あるいはマグネシウムイオンとカルボキシル基が反応して生成する金属塩がグラスアイオノマーセメントの金属塩と比べて難溶性の塩として存在するため、硬化途中においても水分の影響を受けにくい状態で反応が進行した

と考えられる。

また、ある程度硬化反応が進行してから水中浸漬した硬化直後浸漬では、深さ 100 μm の硬さは深部の値の 89% を示し、十分に硬化したと考えられる練和終了 60 分後浸漬では、95% の値を示しており、表層部における硬さの減少率も 3 種の合着材の中で一番小さな値を示した。硬化直後浸漬の試料において水分の影響が小さかった理由として、グラスアイオノマーセメントでは、硬化と判断されてからも実際には硬化反応がさらに大きく進行するのに対し、カルボキシレートセメントでは、硬化と判断した時点で実際の硬化反応もほぼ終了しており、練和終了 60 分後まで硬化反応にほとんど変化がなく、そのため水分の影響を受けにくいのではないかと考えられる。

今回、各合着材の測定面の状態を光学顕微鏡で観察したところ、カルボキシレートセメントでは、他の 2 種の合着材と比べ試料全体に多数の小気泡が観察された。塩沢³⁶⁾はカルボキシレートセメントの液成分であるポリアクリル酸は粘度が高いため、混和時に気泡が混入しやすいと報告しており、本実験においても同様に多くの気泡が観察された。

本実験においてカルボキシレートセメントは、他の 2 種の合着材と比較して最も水分の影響が少なかった。しかしながら、カルボキシレートセメントの圧縮強さは、リン酸亜鉛セメント、グラスアイオノマーセメントに比べてかなり低い値を示すといわれており^{1,19,26)}、硬さにおいても深部で約 20 程度であり、他の合着材とくらべ低い値を示した。このような機械的強度の低さは、咬合圧に耐え、大きな嵌合効力を必要とする合着材としては、短所であり、これらの点の改善が必要であろう。

4) 臨床的意義

今回の実験結果よりいずれの合着材においても、練和後早期に水分に接するほど、より深部にまで硬さの減少が生じた。このことより、合着時の防湿の重要性が再確認された。しかしながら、臨床において完全な防湿を行うことは不可能であり、特に歯肉縁下に冠辺縁を設定した場合、歯肉溝内の浸出液の影響は避けられない。したがって、その影響をできるだけ最小限にとどめるためにも、歯周組織をできるだけ健康な状態にした後に補綴処置を行うべきである。また、歯質と接着性を有する合着材では除去の容易さから、余剰セメントを硬化前に除去することは辺縁部の合着材が早期に水分に接する可能性があり、物性の低下が懸念さ

れる。そのため、余剰セメントの除去は少なくとも合着材硬化後に注意深く行うべきであろう。

著者らはリン酸亜鉛セメントの硬化初期における感水防止する目的で硬化直後のセメント表面にバーニッシュ、ワセリンを塗布し、セメント成分の溶解量と表面硬さへの影響について検討を行った。その結果、セメント表面にバーニッシュ、ワセリンを塗布することで溶解量を減少させることができ、硬さの低下を防止し、防湿剤としての効果が認められた²³⁾。また、グラスアイオノマーセメントでは、バーニッシュの効果は高いとされている¹⁾。したがって、合着材に対する水分の影響をできるだけ小さくするためには、合着操作を行った後に補綴物辺縁部にバーニッシュ等を塗布して感水対策をほどこすことが重要であろう。

また、早期に合着材が水分に接したときの影響は、合着材の種類により異なっているが、臨床的な環境ではいずれの合着材も規格試験で得られるような物性になっていないことが推察された。したがって、これらの合着材を使用するにあたり合着材の圧縮強さや引張り強さなどの物理的な強度のみならず早期に水分に接したときの影響についても考慮して、合着材を使用する配慮が必要である。

今回、試験試料は精製水中に 24 時間浸漬保管した試料で試験を行った。しかしながら、有機酸の水溶液中に合着材を浸漬した場合は、その溶解傾向は合着材の種類によって精製水中とは異なる傾向を示すとの報告^{32,37)}もある。したがって、口腔内でのより臨床的な状態を考えると浸漬する溶液の違い、また、長期にわたる浸漬の影響についても今後検討を行う必要がある。

V. 結 論

臨床で用いられている 3 種の合着用セメントを用い、水中に浸漬する時期を練和終了 1 分後、練和終了 3 分後、硬化直後、そして練和開始から 60 分後とした時の合着材表層の硬さへの影響について、試料の割断面の微小ビッカース硬さを測定して検討を行い、以下の結論を得た。

1. いずれの合着材においても、水中に浸漬する時期が早いほどより深部にまで硬さの減少がみられた。

2. 上面から 1,000 μm の硬さと、各深さにおける値との平均値の差の検定を行ったところ

- 1) リン酸亜鉛セメントでは、練和終了 1 分後浸漬

および3分後浸漬は、400 μm より浅い部位で、硬化直後および練和開始60分後浸漬では、深さ100 μm の測定値と危険率1%で有意差が認められた。

2) グラスアイオノマーセメントでは、練和終了1分後浸漬は700 μm 、3分後浸漬では500 μm 、硬化直後浸漬は450 μm より浅い部位で、練和開始60分後浸漬は100 μm の測定値と危険率1%で有意差が認められた。

3) カルボキシレートセメントでは、練和終了1分後浸漬および3分後浸漬は、いずれも250 μm より浅い部位で、硬化直後浸漬は100 μm において危険率1%で有意差が認められた。しかし、練和開始60分後浸漬では深さ100 μm においても有意差は認められなかった。

3. 水中浸漬の影響は、合着材により異なっており、グラスアイオノマーセメント、リン酸亜鉛セメント、カルボキシレートセメントの順に大きかった。

4. 硬化時に水中に浸漬することで硬さの減少が生じたことから、臨床において合着時の防湿の重要性が示唆された。

稿を終えるにあたり、終始本研究のご指導、ご校閲を賜りました川和忠治教授ならびにご助言を賜った割田研司助教授、東京医科歯科大学歯学部歯科理工学第一講座、高橋英和講師に深甚な謝意を表します。

本研究の要旨は、第86回日本補綴歯科学会学術大会（1991年10月、広島）において発表した。

文 献

- 1) Phillips, R.W.: Skinner's Science of Dental Materials, 9th ed., 479~503, W.B. Saunders, Phila., 1991.
- 2) 吉田恵夫: 歯科鑄造法の実用的精度について, 補綴誌, 2: 159~186, 1958.
- 3) 新谷明幸, 下田圭介, 藤生貴子ほか: セラミックファイバ系裏層材使用時の全部鑄造冠の適合精度, 昭歯誌, 10: 395~402, 1990.
- 4) 村上繁樹, 内田康也, 浦郷篤史: 歯冠補綴物が歯牙・歯周組織に及ぼす影響について一部検顎骨の病理組織学的研究一, 補綴誌, 22: 650~663, 1979.
- 5) 藤生貴子, 割田研司, 堀内茂貴ほか: 臨床例における全部鑄造冠の適合について, 昭歯誌, 11: 47~53, 1991.
- 6) 山口泰彦: 鑄造歯冠修復歯の二次齶蝕に関する研究, 補綴誌, 33: 1328~1341, 1989.
- 7) 井上昌幸: 辺縁性歯周疾患における歯冠補綴物の原因性に

関する研究 第2報 特に歯頸側辺縁部に関する検討, 補綴誌, 21: 10~20, 1977.

- 8) 井田一夫, 森脇 豊, 山賀礼一: 歯科用セメントと象牙の接着性に関する研究 第4報 各種セメントの機械的性質について, 歯材器誌, 30: 41~51, 1973.
- 9) 田辺直紀, 土生博義, 太田喜一郎: タンニン・フッ化物混入歯科用セメントの物理的性質 (第1報) 規格試験成績, 歯材器誌, 37: 287~291, 1980.
- 10) 入江正郎, 山中一郎, 山中通三ほか: 新しい合着用グラスアイオノマーセメントの物理的性質, 歯材器誌, 38: 647~657, 1981.
- 11) 遠藤達雄: 鑄造修復物合着用セメントに関する研究 2. 合着用セメントの諸性質と保持力, 日歯保誌, 26: 11~27, 1983.
- 12) 中村由紀, 佐藤正孝, 小屋一成ほか: 合着用セメントの臨床的標準稠度に関する研究, 奥羽大歯誌, 16: 117~123, 1989.
- 13) Swartz, M.L., Sears, C. and Phillips, R.W.: Solubility of cement as related to time of exposure in water, J Prosthet Dent, 26: 501~505, 1971.
- 14) 野俣 裕: グラスアイオノマーセメントの崩壊, 溶出に関する研究一接水開始時期がカルシウム, アルミニウムおよびケイ素の溶出量に及ぼす影響一, 歯材器, 9: 387~400, 1990.
- 15) 高橋英和, 村上光広, 割田研司ほか: 水中浸漬がリン酸亜鉛セメントの物性に及ぼす影響 第1報 水中浸漬時期の影響, 補綴誌, 35: 1220~1228, 1991.
- 16) 日本工業規格: JIS T 6602 歯科用リン酸亜鉛セメント, 日本規格協会, 1985.
- 17) ISO, 1566: Dental zinc phosphate cement, International Organization for Standardization, 1978.
- 18) Council on Dental Materials and Devices: Revised American National Standards Institute/American Dental Association Specification No. 8 for Zinc Phosphate Cement, J Amer Dent Assoc, 96: 121~123, 1978.
- 19) 入江正郎: グラスアイオノマーセメントの合着性に関する研究, 歯材器誌, 38: 250~289, 1981.
- 20) Ban, S., Hasegawa, J. and Anusavice, K.J.: Effect of loading conditions on biaxial flexure strength of dental cements, Dent Mater J, 8: 100~104, 1992.
- 21) 渋谷昌孝, 岩崎俊一, 古屋佳浩ほか: クラウンの保持力に関する研究 第3報 初期硬化時における水分の影響がセメントの物性に及ぼす影響, 日大歯学, 64: 397~404, 1990.
- 22) 材料試験便覧: 日本材料試験協会編, 丸善, 東京, 1957.
- 23) 村上光広, 高橋英和, 割田研司ほか: 水中浸漬がリン酸亜鉛セメントの物性に及ぼす影響一第2報 硬化直後における表面処理の効果一, 昭歯誌, 12: 203~206, 1992.
- 24) 蛭川治彦, 堀田正人, 高木久正ほか: 充填用グラスアイオ

- ノマーセメントの表面処理効果—ヌープ硬さと歯ブラシ摩耗について—, 日歯保誌, 34 : 290~296, 1991.
- 25) 浅野紀元 : 合着用セメントの表面劣化に関する研究—引掻き硬さについて—, 日歯保誌, 23 : 1~7, 1980.
- 26) 平野義也 : 合着用グラスアイオノマーセメントの経時的変化に関する研究, 歯材器, 2 : 691~707, 1983.
- 27) 吉田敏和 : 酸処理エナメル質表面の環境温度湿度がコンポジットレジン接着性におよぼす影響について, 日歯保誌, 26 : 412~426, 1983.
- 28) Norman, R.D., Swartz, M.L., Phillips, R.W. et al : Properties of cements mixed from liquids with altered water content, J Prosthet Dent, 24 : 410~418, 1970.
- 29) Servais, G.E. and Cartz, L. : Structure of zinc phosphate dental cement, J Dent Res, 50 : 613~620, 1971.
- 30) 森脇 豊, 井田一夫, 山賀礼一 : 歯質アパタイトにおけるリン酸亜鉛の配向析出, 歯理工誌, 13 : 219~229, 1972.
- 31) Kent, B.E., Lewis, B.G. and Wilson, A.D. : The properties of a glass-ionomer cement, Br Dent J, 135 : 322~326, 1973.
- 32) 宮坂 平, 吉田隆一, 土生博義ほか : セメントの溶解からみた評価, DE, 82 : 18~29, 1987.
- 33) 奥村清和 : 電子スピン共鳴法によるグラスアイオノマーセメントの硬化過程に関する研究, 歯材器, 10 : 518~528, 1991.
- 34) Hornsby, P.R. : Dimensional stability of glass-ionomer cement, J Chem Tech Biotechnol, 30 : 595~601, 1980.
- 35) Wilson, A.D. : The nature of the zinc polycarboxylate cement matrix, J Biomed Mater Res, 16 : 549~557, 1982.
- 36) 塩沢育巳 : 各種合着用セメントの要件と使用上の注意, 補綴臨床, 23 : 259~264, 1990.
- 37) 安藤正明 : 合着用セメントの有機酸による溶解性について, 補綴誌, 32 : 203~217, 1988.