水硬性りん酸亜鉛セメントの実験的検討—粒度, 接着力, かたさ, 組織反応について

窪 徹* 玉置 敏夫 多和 伸浩
樋口 忠彦 安田 鉄雄

A Experimental Study of Hydro Phosphate Cement Particle Measurement, Adhesion, Hardness and Histological Reaction

Tohru Kubo, Toshio Tamaki, Nobuhiro Tawa,
Tadahiko Higuchi, Tetsuo Yasuda

緒 言

りん酸亜鉛セメントは, 1878 年, かの Rostaing 兄弟によつて発見され, 創製されて以来, 今日までに 90 年近い歳月が経過している。その間, 幾多の改良を加えながらも歯科用合着セメントとしての王座を占めて来たゆえんのものは, この用途に対して他に匹敵することのできるような物性を示す材料が容易に見当らなかつたためであろう。最近, 高分子化学の発達は極めて著しく, 相当広範囲に利用されているのが現状である。接着材の分野でも異常な進歩を遂げ, 一般工業用としてその強力な接着性からあまねく利用されているが, 歯科用として積極的に採り入れられないのは, 強力な接着力を有している反面, 吸水性その他で許容しがたい根本的欠陥を示すものが多く, 一般的にいつて歯質とかけ離れた物性を示しており, また生体に対して有害なものが多いという理由もあつて, このものが大いに着目されながらも, これが応用には二の足を踏んでいるのが現状ではなかろうか。

一方, りん酸亜鉛セメントにしても, 濃度の高いりん酸液を使用する関係上, 硬化後は無害なりん酸塩に変わつても, 操作中は生体の組織に多少の為害作用を及ぼすの

ではないかという懸念も当然考えられる。また練和時に相当激しく発熱するので, 温度上昇にともなう膨脹と冷却による収縮が実用上良い影響をもたらすとは考えられない。さらに硬化後には水または唾液中でかなり大きな強度の劣化をきたすことは大きな問題として提起されなければならない。

ひるがえつて最近つくられた水硬性りん酸塩セメントは, 東¹⁾らによると, 「在来のりん酸亜鉛セメントの硬化の原理を究明した上, きわめて合理的につくられるものであるから, その性質上いろいろな利点が生れてくるのは当然である」としている。そしてこのセメントの特性として,

- 1) 使用がべんりなこと。
- 2) 強い発熱をとまなわないこと。
- 3) りん酸を直接使用しないこと。
- 4) 強さの大きいこと。
- 5) pH の調整が容易であること。

の五ヶ条をあげて, その優秀さを強調している。また森本²⁾は水硬性セメントの実用に適する実験的特性として,

- 1) 粉末の最大粒子径が 10μ 以下で最小粒子径が 1μ 前後の球形粒子である場合の圧縮強さは $1,000\text{ kg/cm}^2$ 以上になる。
- 2) 脱水の最適条件は, 脱水時間を 30 分に固定すれば, 650°C 附近のものが比較的良好な結果を示す。
- 3) 混水比は実用上 25/100 附近が良好と考えられた。
- 4) 硬化遅延には, ロッシェル塩の稀薄溶液を練和液

* Department of Prothodontics, Osaka Dental College (Director: Prof. Tomio Komori)

大阪歯科大学補綴学教室 (指導 小森富夫教授)
本論文の要旨は, 昭和 38 年 6 月 16 日, 第 46 回日本補綴歯科学会において発表した。

として使用する方法是非常に有効である。

と述べ、その特色は単に物性面だけに止まらず、将来一般工業用としても各種成形品として際限のない広範囲な用途が予想されると書いて、このセメントの将来性に大きな希望を抱いている。他方、歯科臨床面では、今日りん酸亜鉛セメントは主に合着材として必要欠くべからざるものであり、高分子材料で臨床上実用に耐えるものが未だ現れない現在、水硬性セメントの諸特性が真に長所として発揮される場合、それは歯科用接着材の一つの大きな進歩として特筆されるべきであろう。この観点から、わたくしたちは水硬性りん酸塩セメントに興味を持ち、臨床に使用する立場から実験的に検討を加えた。

実験方法と実験成績

この実験では、実験材料として水硬性りん酸塩セメントおよび対照には G.C. 製りん酸亜鉛セメントを1種類用いた。混合比は水硬性セメントは W/P=0.2、対照は W/P=0.35 とし、練和時間はおおの1分20秒、練和時の温度は室温(22~24°C)とした。実験は下記の4つについて行なった。

- 1) 粒度測定
- 2) 接着力試験
- 3) 浸漬後のかたさ試験
- 4) 組織反応

1) 粒度測定

理論的には、セメントの粒度がその薄膜度を左右することが考えられる。すなわち、セメントの最大粒子の直径よりも膜の厚さを薄くすることはできないということは理論的には思考される。(実際に使用する時には、種々の原因によつて最大直径よりもはるかに薄くすることができる。——後述) また、実際に使用した感じでは、発売当初の製品では粒子径が非常に大きくてザラザラした感を免れない。そこで粒度測定を行ない、粒子径の分布図を作製した。

〔実験方法〕

この実験に使用したものは、自動粒度測定器 SA-II 型(島津製作所製)である。この測定器は Stokes の沈降法^{4,9)}を応用して製作されたもので、とくに媒液の選定とその濃度および粒子の凝集を防ぐ解膠剤の決定が実験に大きな影響を及ぼすものである。この実験でも予備実験を行なつてこれらのものを種々検討した結果、次のものが適当と判断し、実験に供した。すなわち、媒液としては、実験材料ならびに対照は、ともにエチレン・グリコール溶液を原液のまま使用し、解膠剤は実験物には添加せ

ず、対照には 0.2% のヘキサメタリン酸ソーダ溶液を使用した。測定時間は、水硬性セメントが3時間、対照は30分間が適当なものと判断した。このようにして測定し、記録して得た図は Stokes 氏の沈降理論で与えられる式より粒子の半径を求めることができる。すなわち、

$$V_s = \frac{H}{T} = \frac{2g(\rho_f - \rho_s)r^2}{9\eta}$$

ただし、 V_s : 沈降速度

H : 沈降距離

T : 沈降時間

g : 重力の加速度

ρ_s : 媒液の比重

ρ_f : 粒体の比重

r : 粒子の半径

また記録されたグラフから粒度の分布図を求めることができるが、その数式は次のものを使用した。すなわち、

$$H_{100} = H_p + WR \frac{(\rho_f - \rho_s)}{\rho_f} \cdot \frac{d^2}{D^2} \cdot \frac{H}{H'} \cdot \frac{h}{M}$$

ただし H_{100} : 縦軸の 100% までの高さ

H_p : 測定終了時の曲線の高さ

WR : 吸出して得た沈降皿より上の部分に残った微粒子の質量

ρ_f : 試料の比重

ρ_s : 媒液の比重

D : 沈降瓶の直径

d : 沈降皿の直径

H : 液面から皿下部までの高さ

H' : 液面から沈降瓶の底部までの高さ

M : 鋼球 1 の重量

h : 鋼球 1 に対する沈降曲線の階の高さ

まず実験の前準備としてセメントおよび媒液の比重を測定しなければならない。セメントの比重の測定にはルシヤテリーの比重瓶を用い、精製白灯油中に試料を混入し、恒温槽中にて測定した。この場合、試料の真比重は次の式によつて求められる。すなわち、

$$\rho_f = \frac{W}{V_2 - V_1}$$

ただし、 W : 試料の重量

V_1 : 白灯油の容積

V_2 : 試料を混入して気泡を完全に追い出した後の全容積

これによつて得た比重は、水硬性セメントで約 3.43、対照では約 4.98 であった。

また、媒液の粘性係数は Stoma の回転粘度計より相

対的に求めたが、23℃ の際には 1.0723 であった。

〔実験成績〕

水硬性セメントの初期の製品では、直径 30 μ 以下の粒子径をもつものおよび 30~40 μ のものがおのおの 11 %、40~50 μ のもの 21 %、50~60 μ のもの 22 %、60~70 μ のもの 14 %、80~90 μ のもの 9 %、90~100 μ のもの、100~110 μ のものおよび 110~120 μ のものがおのおの 1 %、120~140 μ のもの 2 %、160~200 μ の粒子径をもつものが 3 %、200 μ 以上のものが 2 %を占めていた。(図 1, 2)

図 1

図 2

また水硬性セメントの最近の製品(2007)では、直径 30 μ 以下のものは 12 %、30~40 μ 、40~50 μ 、50~60 μ 、60~70 μ のものがおのおの 3 %、70~80 μ 、80~90 μ のものがおのおの 15 %、90~100 μ のものが 7 %、100~110 μ のものが 15 %、110~120 μ のものが 9 %、120 μ 以上のものが 14 %を占めていた。(図 3)

一方、対照では粒子径が 4 μ 以下のものが 15 %、4~6 μ のものが 9 %、6~8 μ のものが 11 %、8~10 μ 、10~12 μ 、12~14 μ のものがおのおの 10 %、14~16 μ のものが 8 %、16~18 μ 、18~20 μ のものがおのおの 5 %、

粒度分布図
試料 Calmix-2007

図 3

20 μ 以上のものが 12 %であった。(図 4)

以上の粒度分布から粒子の平均直径を求める。この場合、平均粒子径を求めるのに最もひろく用いられるのは、メラー平均⁶⁾である。すなわち、

$$Mf = \frac{\int d^4 - ds^4}{4(d - ds)}$$

ただし、d: 最大粒子径

ds: 最小粒子径

である。

水硬性セメントでは、初期の製品では最大粒子径は 240 μ 、最小粒子径は 20 μ と計算されるので、この製品の平均粒子径は 155 μ となる、また、最近の製品(2007)では、最大粒子径は 170 μ 、最小粒子径は 26 μ と計算されるので、この場合の平均粒子径は 114 μ となる。一方、対照では最大粒子径は 28 μ 、最小粒子径は 1 μ と計算されるので、平均粒子径は 18 μ となる。従つて、大まかに見て、水硬性セメントは在来のにん酸亜鉛セメントの 6.3~8.6 倍の平均粒子径を持っている。(図 4)

図 4

2) 接着力試験

接着力試験には ASTM の接着材試験規格⁹⁾があつて、その中には引張り強さ、せん断強さ、剝離強さ、衝撃強さ、疲労強さ、割裂強さがある。このうちからわたくしたちは歯科領域で合着用セメントを用いた場合に主たる外力の一つである引張り強さについて実験を行なつた。

図 5

〔実験方法〕

試験片は図5に示すようなものを作つた。すなわち、抜去した大白歯の咬合面を象牙質まで削除して平坦とし、歯の長軸に直角な平面になるようにした。そして歯の中心部に直径約1 mmの穴をあけて保持孔を作つた。次に底面の一辺が5 mmの正方形の銀合金で作製した角柱を作り、これにも保持孔をつけた。これらの試験片はすべて Crocus Paper で最終的に研磨してあらかの統一をはかつた。そして接着面積は常に5 mm²であるようにしてある。銀合金と歯の接着は本章のはじめに示したような条件で行なつたのち、硬化完了まで安定放置した。その後、これらの試験片は表1に示すような Green Wood らの人工唾液中に浸漬し、孵卵器中で37°Cに保温した。保温時間は硬化完了後、それぞれ1時間、3時間、6時間、12時間、24時間、3日、7日、28日間としおのおの一定時日保温した試験片を引張り試験した。

この種のものの引張り試験には、通常 Schopper の万能試験機が使われるが、わたくしたちは試験片の下端に保持孔を通して容器を垂下し、その中に砂を入れて測定した。その理由は、試験片を人工唾液中に浸漬しているので強度の劣化をきたしていることをおもひかつたことと、Schopper の万能試験機では正確な引張り強度の測定が困難なためである。なお本実験では実際に測定したのは5 mm² 当りについてであるが、以下に示す数値はいずれも1 cm² 当りの引張り強さに換算したものである。またおのおのの測定値は3回測定したものの平均である。(図6)

表 1
Greenwood, Down & Worner

KCl	2.4 g
Ca ₃ (PO ₄) ₂	0.6 "
K ₂ SO ₄	0.9 "
K ₂ HPO ₄	1.4 "
Na ₃ PO ₄	0.8 "
Albumin	5.0 "
Distilled Water	1,000 ccm.

図 6

〔実験成績〕

水硬性セメントでは、接着後1時間で2.26 kg/cm²、3時間で3.60 kg/cm²、6時間で4.12 kg/cm²、12時間で5.80 kg/cm²、24時間で7.76 kg/cm²、3日で9.84 kg/cm²、7日で16.00 kg/cm²、28日で10.76 kg/cm²であつた。

た。

一方、対照のりん酸亜鉛セメントでは、接着後1時間で8.08 kg/cm²、3時間で8.96 kg/cm²、6時間で9.44 kg/cm²、12時間で10.40 kg/cm²、24時間で10.60 kg/cm²、3日で10.76 kg/cm²、7日で15.28 kg/cm²、28日で1.76 kg/cm² あつた。

3) 浸漬後のかたさ試験

歯科用セメントは臨床的には硬化後絶えず唾液を主としてその他の食品から出る溶液によつて洗われている。そのためにセメントが浸されることは当然考えられる。このような観点から浸漬によるかたさ試験を行なつた。

〔実験方法〕

この実験に使用した液は前項と同じ処方による人工唾液のほか、飽和蔗糖溶液(65%)、しょう油、食用酢原液および10%食塩溶液である。本章のはじめに示した条件で練和したセメントを5×5×10 mm のブロックとし、孵卵器中で37°C に保温したものを硬化後1時間、3時間、6時間、12時間、24時間、3日、7日、28日後にMicro-Vickers のDurimet によつてその表面かたさを測定した。測定値はおのおの10回測定したものの

平均値である。

〔実験成績〕

イ) 人工唾液中に浸漬したもの

水硬性セメントは硬化後1時間でHv=21、3時間で22.3、6時間で18、12時間で19.5、24時間で22.1、3日で23.5、7日で30.2、28日では19.5となり、最高のかたさを示す7日目の表面かたさは1時間の約1.2倍、28日目の約1.26倍であつた。

対照では、硬化後1時間の表面かたさはHv=23.4、3時間と6時間ではともに30.5、12時間で25.6、24時間で46.2、3日で52.5、7日では61.3、28日では31.6となり、最高のかたさを示す7日目の表面かたさは1時間の約1.62倍、28日の約1.26倍であつた。(図7)

ロ) 飽和蔗糖溶液中に浸漬したもの

水硬性セメントでは硬化後1時間で20.5、3時間で22.3、6時間で19.5、12時間で19、24時間で18、3日では22.5、7日では20、28日では19.5となり、最高のかたさを示す3日目の表面かたさは1時間の約1.05倍、28日目の約1.03倍であつた。

対照では硬化後1時間の表面かたさは、26.2、3時

図 7

図 8

間で39.8, 6時間で37.4, 12時間で35.3, 24時間で42.2, 3日で34.1, 7日で35.7, 28日で22.1となり, 最高のかたさを示す24時間目の表面かたさは硬化後1時間のその約1.27倍, 28日目の約1.38倍であつた。(図8)

ハ) しょう油に浸漬したもの

水硬性セメントは硬化後1時間で21.3, 3時間で20.2, 6時間で25.4, 12時間で26.3, 24時間で34.5, 3日で36.7, 7日で38.9, 28日では60.2となり, 最高のかたさを示す28日目の表面かたさは硬化後1時間のかたさの約1.7倍であつた。

対照では硬化後1時間で40.5, 3時間で43.3, 6時間で40.5, 12時間で27.7, 24時間では23.3, 3日で20.4, 7日で16.0, 28日では9.0となり, 最高のかたさを示す3時間目の表面かたさは硬化後1時間の約1.03倍, 28日目の約2.20倍であつた。(図9)

図 9

ニ) 食用酢原液に浸漬したもの

水硬性セメントは硬化後1時間で9.0, 3時間で7.0, 6時間で8.0, 12時間で7.5, 24時間で5.0, 3日で7.5, 7日で6.0, 28日で8.0となり, 最高のかたさを

図 10

示す硬化後1時間目の表面かたさは28日目の約1.06倍であつた。

対照では硬化後1時間で14.0, 3時間で15.0, 6時間で13.0, 12時間で10.0, 24時間, 3日, 7日ではいずれも3.0, 28日では5.0となり, 最高のかたさを示す3時間目の表面かたさは硬化後1時間目のものの約1.04倍, 28日目のかたさの約2.03倍であつた。(図10)

ホ) 10%食塩溶液に浸漬したもの

水硬性セメントは硬化後1時間で35.6, 3時間で32.6, 6時間で42.3, 12時間で43.7, 24時間で45.9, 3日で46.6, 7日で39.1, 28日では31.4となり, 最もかたい3日目の表面かたさは硬化後1時間の約1.14倍, 28日目のかたさの約1.22倍であつた。

対照では硬化後1時間で54.3, 3時間で55.7, 6時間で53.1, 12時間で53.6, 24時間で55.7, 3日で68.8, 7日で59.3, 28日で51.1となり, 最高のかたさを示す3日目の表面かたさは硬化後1時間の約1.13倍, 28日目の約1.17倍であつた。(図11)

4) 組織反応

在来のりん酸亜鉛セメントの歯髄に対する有害性につ

図 11

いては早くから論議されているが、水硬性セメントは未反応のりん酸が残らないことおよび反応熱が低いことなどの特性から、歯髄に対する為害作用はほとんどなくなるものと推定されている。しかし、一方直接軟組織に接触させた場合に組織との親和性について、多少の疑問なしとしない。そこで組織反応について実験を試みた。

〔実験方法〕

成熟したラッテ10頭をつかい、その頸部筋肉間に直径約1mmのセメント小球を消毒した後に挿入して創口を縫合し、それぞれ5日および10日間飼育した。屠殺後セメント小球を挿入した筋肉およびその周囲組織を切除して10%フォルマリン溶液で固定し、通法の如く脱水とパラフィン包埋を行なったのち、ヘマトキシリン・エオジンの重染色およびVan Gieson氏の染色によりその鏡下組織を検索した。なお対照には前三者と同じくりん酸亜鉛セメントを使用した。この場合、とくに頸部筋肉間にセメント小球を挿入した理由は、この部分には多くの筋群が密集しているため、挿入後のセメント小球は長時間を経過しても移動せず、従って比較的挿入部位を発見しやすいからにほかならない。

〔所見〕

実験後5日

水硬性セメントでは外周筋膜は全く消失し、筋膜直下の筋小束も崩壊して結合組織の増殖が認められる。そして白血球の多少の増生と少数の組織球を見ることができ、中層部では筋小束間に結合組織が介入しているのが認められるほか、内周筋膜の消失はほとんど見られない。(図12)

対照では同様に外周筋膜の消失、筋膜直下の筋小束の崩壊とこれにともなう結合組織の増殖、白血球の増生が認められるが、中層部では筋小束間に結合組織の増殖介入のほか内周筋膜の消失は前より顕著に見られる。(図13)

実験後10日

水硬性セメントでは5日と同じように外周筋膜は全く消失し、筋膜直下の筋小束も崩壊しているが、5日目ほど激しくはない。そして白血球の増殖、組織球の発現があるが、中層部附近では筋小束間に結合組織の増殖介入を認めるほか、内周筋膜の消失はほとんど認められない。(図14)

対照では前者と同様の所見を認めるほか、中層部の内周筋膜の消失が部分的に見られる。(図15)

考 察

1) 粒度測定について

一般に粒度の測定法にはいろいろなものがある。これまでから最も広く用いられて来た方法は検鏡法であるが、この方法では数 μ 以下の微粒子の測定が困難であり、その点で多数粒子の統計を尊重する粒度測定法としては充分ではない。またふるい網による方法がこれに次いで行なわれている。この方法は数種のふるいを使つて数コのフラクションに分離して粒度分布を求めねばならず、従つて操作が複雑でめんどくさいこと、また同一ふるいについての個人誤差が30%にも達することがあること、および実用上の下限界は乾式の場合で4,900孔/cm²(0.088mm)、湿式では16,000孔/cm²(0.044mm)であつて、微粒子の測定には適当でない。そこでわたくしたちはstokesの落下法則⁴⁻⁶⁾に基づいて作られた自動粒度測定器を使用したのである。この方法によると前記の如く媒液の選定と濃度、解膠剤の決定さえ適当であれば、粒度測定が容易に微粒子まで行なうことができる。

初期製の水硬性セメントは練和に際し、非常にざらざらした感じを受け、在来のりん酸亜鉛セメントの使用に慣れた術者にとつて異様の感を免れない。この点を本実験で追究の結果、平均直径では在来品の8.6倍もあり、

とくに $40\sim70\mu$ 粒子径をもつものは全体の 57 % を占め、最大粒子径も 240μ の粗粒子であった。また最近の製品 (2007) では、練和時の感覚では非常に細くなったように感じられるが、それでも最大直径が 170μ 、平均直径が 114μ と在来のセメントの 6.3 倍の粒子径を持っている。これをもつてみても水硬性セメントが意外に粒子径の大きい粒子を多く含んでいて、使用上異様な感じを受けることが判然とした。しかしながら、Skinner⁸⁾によれば、セメントの薄膜度は理論的には粒度によつて決定されるけれども、実際には練和中における粒子の溶解や装着時の破壊によつて最大粒子径よりも薄くなる。とくに水硬性セメントは親水性であるので、この傾向が著しく現われ、東らの実験では 8μ 程度にまで薄くすることができるかと述べている。また森本²⁾はその実験において、 $1,000\text{ kg/cm}^2$ 以上の圧縮強さのものを得るためには、ボールミル粉碎により最大粒子径が 10μ 以下の微粉であることが必要であり、最小粒子径が 1μ 前後であったと述べているが、本実験ではそのような結果が得られなかったことは残念である。

2) 接着力について

一般に歯科領域、とくに臨床において接着材として要求される条件は、工業用接着材に必要な諸条件をはるかに上まわるほど厳しいものである。工業用に使用される接着材の理化学的諸条件を満足せしめる性状としては、耐水性、可撓性、耐老化性、防黴性、耐薬品性、耐熱性、耐衝撃性などが大きいことが要求され、高分子化学の高度の発達と相まつて、今日では各種の合成樹脂接着材が発見され、非常に広範囲な用途を獲得していることは周知の通りである。しかしながら、これらの合成樹脂接着材のあるものは、その歯科的用途、とくに硬組織用接着材として着目されながら本格的な使用にふみ切られない理由は、1) 接着中あるいは接着反応の完了後においても常に唾液等の水分中にさらされているために、接着力の不足あるいは脱離の危険率が多いこと、2) 接着反応完了までの時間があるものは 24 時間以上の長時間を要したり、またあるものは数秒で完了したりするので、使用上適当な時間すなわち $5\sim10$ 分間以内のものがないこと、3) 生体に対して為害作用の少ないものがほとんどないこと、4) 複雑な咀嚼運動に耐え得るものが発見されないことなどが主なものと考えられる。また、接着材としてのりん酸亜鉛セメントがその発見以来約 90 年に近い長年月の間、歯科領域で王座を保つて来ているゆえんのもの、前述の諸条件を完全に満足するものではないけれども、致命的欠陥も見当らない。むしろ、臨床上術者が技術的な工夫を加えることによつて、ある程度まで

欠陥を補なうことができる。そして歯科的用途に対して匹敵するような物性を示す材料がこれまでに発見されなかった等、どちらかといえば受動的な理由がりん酸亜鉛セメントの生命を今日まで維持し得たものと考えられる。ひるがえつて水硬性セメントを見ると、本論文の冒頭に示したような幾つかの特性が説明されているが、とくに水中においてその強さの劣化を来さないことは注目されてよい。森本^{1,2)}らはその圧縮強さの経時変化を測定して 72 時間から 168 時間では 865 kg/cm^2 を保持しているのに対し、在来品では 24 時間を最高として ($1,050\text{ kg/cm}^2$)、以後時日の経過とともに強さの劣化を生じることを認めている。わたくしたちの実際においても、実験種目は異なるが、接着力は初期においてはむしろ在来のりん酸亜鉛セメントに劣るが、3 日から 7 日にかけては拮抗し、とくに注目されるのは 28 日後においても水硬性セメントでは接着力の低下はわずかであるのに反し、在来品では大きく低下している。このように水中ないしは唾液中の強さの変化の少ないことについて、森本らはその実験において、第 1 りん酸亜鉛の飽和溶液を加熱分解することによつて、第 3 りん酸亜鉛の板状結晶が生成されることを発見し、さらにこのものが復水硬化性の A 型と不硬化性の B 型の 2 種類が存在することを認め、このものを 650°C で 30 分間脱水することによつて比較的良好な結果を得ることを報告している。また強さを増すためにりん酸バリウムおよびりん酸鉄の添加が有効であると述べ、水中における強度の不変性が実用上有利であることを強調している。わたくしたちも本実験からこの点について異論をさしはさむものではないけれども、なお 28 日後においても幾分なりとも接着力の低下を来す事実について今後解明されることを期待する。

3) 表面かたさについて

前述の如く、人工唾液中においては水硬性セメントは浸漬後 7 日をピークとして以後接着力が若干低下するが、表面かたさからみても同じことがいえる。しかし、生体はその生存上、嗜好上の欲求から食物を摂取する。そして文明人であればある程多種多様な調味料を使用する。そこでこの実験でも各種調味料の溶液を調整して浸漬したのであるが、酢は原液を使用し、かつこのものが酸性の強いものであるから、セメントが侵されるのは当然であるけれども、蔗糖、食塩等の存在が浸漬後 3 日以上を経過すると、セメントの表面かたさに影響を及ぼすことは免れず、その表面かたさが低下の様相を呈してくるけれども、この両者は同日のものに比較することのできない要素を含んでいる。すなわち、実験開始後 1 時間ないし 3 日では蔗糖の含有は人工唾液中におけると同じ

図 12

水硬性セメント，実験後5日，280倍，
Van Gieson 染色

図 13

対照，実験後5日，280倍，ヘマトキシ
リン・エオジン重染色

図 14

水硬性セメント，実験後10日，280倍，
Van Gieson 染色

図 15

対照，実験後10日，280倍，ヘマトキシ
リン・エオジン重染色

ように表面かたさを保っているけれども、食塩の存在はむしろこれを増加するようである。このような現象を簡単に説明することはできないけれども、思うにゲル化から結晶化の進む過程において食塩の存在が分散媒として作用するためではなかろうか。このことは今後なお追究の余地をじゅうぶん残している。これよりもさらに奇妙なことはしょう油に浸漬した後の現象である。すなわち、対照として使用したりん酸亜鉛セメントでも3日をピークとして表面かたさが低下するし、また他の溶液に浸漬した場合でも同じような様相を示すが、水硬性セメントをしょう油の中に浸漬すると、経日的に表面かたさが増加する。これは一つには食塩の添加によるかたさの増加ということも考えられるが、それにしても28日ではさらに表面かたさが増すということはどうに説明されるであろうか。今後の追究を必要とする。

4) 組織反応について

在来のにん酸亜鉛セメントが組織に対して為害作用を持つていることは、これまで論じられてきたが、その主な理由としては、1) 硬化時に強い発熱をとまうこと、2) りん酸を直接使用するための2つに要約されると思う。ところが、水硬性セメントでは大きな温度変化が起らず直接りん酸を使用しないために人体組織に対する為害作用が軽減されると東氏は述べている。しかしながら、わたくしたちの実験ではこの2つのセメントの間には明確な区別は組織学的には検索されなかつた。ただ、水硬性セメントでは組織球が幾分少ないように見られたが、決定的な証拠にはならないうらみがある。従って、組織反応では在来のにん酸亜鉛セメントと大差がないように考えられる。

む す び

最近発売された水硬性セメントについて、主として臨床に使用する立場からこのものを実験的に検討した結果、次のような知見を得た。

1) 粒度測定

自動粒度測定器により粒度測定を行なつたところ、水硬性セメントは初期の製品では対照たるりん酸亜鉛セメントの8.6倍、最近の製品(2007)では6.3倍の平均直径を示した。

2) 接着力試験

水硬性セメントは接着後1時間では、対照よりも著しく劣るが、時日の経過とともに急速に増大し、7日では両者ともに約16 kg/cm²とピークを示したのち、28日では

対照は急激に接着力の減退を示すのに反し、水硬性セメントではその減退は著しくない。

3) 浸漬後のかたさ試験

水硬性セメントは総じて在来のセメントよりもかたさは低い、時間的変動が少ない。人工唾液中に浸漬したものは7日後にピークを示すが、これは接着力試験の結果と一致している。しかし、調味料を混じた溶液では3日以内にピークを示し、以後かたさの低下を示すが、ことにしょう油に浸漬したものでは特異な傾向を見せている。すなわち、時間的経過とともに水硬性セメントのかたさが増加して行く傾向がある。

4) 組織反応

ラッテの頸部筋肉群の中にセメント小球を埋入し、5日および10日後の組織反応を検索したが、セメントと筋の接触部では筋線維束の破壊と膠原線維の増生、線維細胞、プラスマ細胞、リンパ球、白血球の増殖が認められるが、現在のところ、水硬性セメントとりにん酸亜鉛セメントとの間には明確な組織学的相違は認められない。

稿を終るに当たり、この実験にあたつて種々ご指導をいただいた大阪大学名誉教授高木耕三博士ならびに大阪歯科大学補綴学教室小森富夫教授に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 東 節男ほか2名：水硬性りん酸亜鉛セメントについて、日本歯科医師会雑誌、15巻10号、17-24、昭38。
- 2) 森本孝治：りん酸亜鉛セメントの研究、昭38、大阪、三金工業株式会社、88-134。
- 3) 服部浩彦、接着(接着材の試験法)、昭35、東京、丸善、735。
- 4) 島津製作所科学器械事業部：自動粒度測定器、京都、島津製作所、1-10。
- 5) 中条金兵衛：窯業工学ハンドブック(粒度)、昭37、東京、技報堂、60-61。
- 6) 素木洋一：窯業工学ハンドブック(陶磁器の試験方法)、昭37、東京、技報堂、353-356。
- 7) 若林 明：窯業工学ハンドブック(比重)、昭37、東京、技報堂、58-59。
- 8) E. W. Skinner：三浦維四ほか3氏訳：スキナー歯科材料科学、昭33、東京、医歯薬出版株式会社、117-119。
- 9) 清水堅三：ポリウレタンの接着力に関する研究、歯科学報、62巻、2号、109-110、昭37。
- 10) 宮津 一：歯科理工学、昭27、京都、永末書店、68-77。