義歯の適合を阻害する因子に関する基礎的研究

九州歯科大学大学院歯学研究科歯科補綴学第1専攻(指導: 豊田静夫教授)

岩谷 秀 明

昭和56年1月22日受付

本論文の要旨は, 昭和53年10月13日, 日本歯科材料器械学会, 昭和53年11月21日, 日本補綴歯科学会総会において発表した。

Fundamental Studies on Unfavourable Factors Affecting the Fit of Dentures

Hideaki Iwaya

First Department of Prosthetic Dentistry (Director : Prof. Shizuo Toyoda)
Kyushu Dental College, Kitakyushu, Japan

In order to improve the accuracy of the fit of resin dentures, several polymerization techniques have recently been introduced. It is important to know the best technique for processing to increase the accuracy of the fit. Thus, the linear shrinkage of resin specimen was examined during processing using specially designed oven and flask.

In addition, the linear dimensional change and the vertical discrepancy of resin on metal models were also investigated and related with the amount of residual monomer included and water absorption.

The results obtained were as follows :

1. The maximum temperature in polymerizing mass and the contraction during curing, in the case of experimental self-curing resin specimen, varied considerably from one flasking investment to another. And its temperature and contraction markedly increased with the rise in polymerization temperature and with the increase in monomer-polymer mixture quantity.
2. The polymerization shrinkage of self-curing resin was 74% of the whole curing shrinkage, and the thermal shrinkage of resin during cooling from the maximum temperature (75°C) to the room temperature (23°C) was 26%.
3. The magnitude of the dimensional change of self-curing resin specimen on the removal from the cast model was approximately 3~5 times that of heat-curing one.
4. The quantity of residual monomer immediately after the curing process of self-curing resin specimen was 4~6 times that of heat-curing one.
5. The elevation due to warpage of the dentures on the metal model decreased

with the increase in water absorption and increased with the decrease in residual monomer.

6. When stored in water (37°C) for ten days after the curing, the water absorption of self-curing resin specimen was 1.5~3 times that of heat-curing one.

7. The quantity of residual monomer of self-curing resin specimen decreased markedly when polished or thermal-cycled.

8. The accuracy of the resin specimen was markedly diminished by positioning the artificial teeth, especially porcelain ones, on the specimens, and/or by cooling rapidly after polymerization.

Furthermore, its accuracy was also considerably deteriorated when the specimen was polished or thermal-cycled.

結 言

義歯床用材料として、アクリル樹脂が歯科界に登場して以来、40年以上経過している。この間に、ビニル系、ポリスチレン系、エポキシ系、ポリカーボネート系など種々のレジンが、義歯床用材料として研究、開発されたが、いずれも機械的性質、吸水性、操作性などの点でアクリル樹脂を大きくしのぐものではなく、次第にその姿を消していき、現在ではもっぱらアクリルレジンが使用されている。しかし、粉液重合という歯科特有の重合方法でこのアクリルレジンを用いても、なおかつ原型と全く寸法変化のない重合体を作製することは非常に困難である。アクリルレジン義歯床の変形の原因としては、重合収縮、重合後室温まで冷却する過程での収縮、重合体内部に蓄積された残留応力の解放などが考えられる。

加熱重合レジンでは、熱によって重合開始剤である過酸化ベンゾイルを活性化して重合を進めるので、外部から加える熱ならびに重合時に発生する熱によって、レジンの内部温度が著しく上昇する。レジンの内部温度が上昇するほど重合収縮が増大するとともに、重合後の冷却による収縮も増大し、内部応力が蓄積される。これに対し、加熱を必要としない常温重合レジン¹⁻⁸⁾を用いれば内部温度の上昇を抑え、冷却による収縮と内部応力の発生を減少させ、寸法精度の向上を計ることができる。常温重合レジンでは、第3級アミンを加えることによって、化学的にフリーラジカルを作り加熱操作を行わずに重合を進行させる。したがって内部応力があまり蓄積されない。しかし変形を完全に抑えることはできない。そこで、変形を引き起こす因子を可及的に少なくする目的で、数々の研究が行われてきた。それには新しい歯科用レジンの開発、架橋剤⁹⁻¹⁸⁾や重合開始剤ならびに重合促進剤

¹⁹⁻²⁰⁾の改良、重合温度²¹⁻²⁴⁾や重合速度^{20, 25-30)}の調節、鋳型材³¹⁻³⁷⁾や分離剤、重合法^{23, 30, 31, 38, 39)}、冷却方法^{40, 41)}の選択などがある。しかし、重合を行えば一般的に大なり小なり離型前に内部応力が蓄積される。この蓄積された内部応力は、離型時に大半は解放され、一部が重合体内部に残留する²¹⁾。離型された重合体は、研磨その他の臨床的操作が加えられることによって変形する。また口腔内に装着された後も残留モノマ、吸水膨張、口腔内の温度変化、咬合圧の繰り返しなどによって変形する可能性をもち続けている。

著者は、以上述べてきた重合時および重合後における義歯床変形の可能性を検討するとともに、今日の義歯床用材料に使用されているレジンおよびその重合方法による寸法精度の限界を考察する目的で次の事項について検討した。

I. 離型前の収縮

II. 離型時および離型後の適合性

- A. 試験片離型時の寸法変化率
- B. 定型試料に対する離型後の適合性
- C. 残留モノマ量と適合性
- D. 吸水量と適合性

I. 離 型 前 の 収 縮

1. 測定装置

本装置は当教室で作製したもので、その原理図ならびに写真を Fig. 1, 2 に示す。

重合用圧力ガマ(D)の中に加熱用金属プレート(C)を置き、その上に、直径40mm、高さ30mmの金属製重合フラスコ(G)を取りつけ、フラスコの内側に模型材

Fig. 1 Schematic representation of instrument used.

A : U-gage, B : specimen, C : heating plate, D : autoclave E : thermocouple,
F : investment, G : flask, H : heat insulating material, I : amplifire,
J : recorder, K : pylometer, L : thermobath, M : pressure gage, N : beam,
O : cast die, P : wire

Fig. 2 General view of instrument used.

(O) ならびに鋳型材 (F) を注入して、レジン重合のための鋳型を作る。鋳型内に注入したレジン内には、銅-コンスタンタン熱電対 (E₁) と寸法変化を測定するための鋼線 (P) を挿入し、鋼線の先端は Uゲージ (Shinkoh U-gage, Type UL, Cap ± 20 g) (A) に接続して、重合過程で生じるレジンの収縮を電気信号に変換したのち、レコーダ (J) で記録する。重合時に生じる試料内の温度変化も同時にレコーダで記録する。

重合温度は、サーモバス (L) で調節した温水を加熱用金属プレートに取り付けられた銅管中に流して調節する。ひずみ検出用の Uゲージは、試料の重合にともなう生じる重合ガマ中の温度上昇の影響を受けやすいので、Uゲージの周囲の温度を一定に保つために、熱電対 (E₂) をゲージ上に固定して、一定温度を保持するように外部から冷却する。材料の種類によって、加圧が必要な場合には $0 \sim 5 \text{ kg/cm}^2$ までの範囲で加圧できるようになっている。

2. 重合方法

フラスコ底部には、5 mm の厚さの超硬セッコウを模型材として敷き、フラスコ内側には 5 mm の厚さの鋳型材を裏装した。フラスコを加熱用金属プレート上に置き、レジンの粉液混合物を注入して、Uゲージの先に取り付けたビームの先端からつるした鋼線を試料内に 1 mm だけ埋入するように調節した。また重合中の気泡の発生を防ぐために重合はすべて 2 kg/cm^2 の加圧下で行った。ただし、すべての材料は、2 分練和後フラスコ内に注入し、練和開始時より 5 分後に加熱を開始した。

Fig. 3 Typical time-shrinkage curve and time-temperature curve for the polymerization of acrylic resin. SC: shrinkage curve, TC: temperature curve, MT: maximum temperature, a: start of mixing, b: start of heating, c: stop of heating, T_1 : time required to reach MT, T_2 : curing time, T_3 : curing time from beginning of mixing, S_1 : polymerization shrinkage, S_2 : curing shrinkage, S_3 : thermal shrinkage

3. データの解析

Fig. 3 は重合過程で生じる試料内の温度変化ならびに、収縮量の変化を模式化したものである。ここで、SC は収縮曲線、TC は内部温度曲線、MT は最高温度、a は練和開始時期、b は加熱開始時期、c は加熱中止時期を示す。 T_1 を MT までの到達時間、 T_2 を重合反応時間、 T_3 を硬化時間、 S_1 を MT までの重合反応収縮量、 S_2 を重合促進のため一定温度 (50°C 以下) に加熱することにより最終的に到達する平衡温度までの重合収縮量、 S_3 を MT から冷却する際に生じる収縮量とみなして、データの処理を行った。

本実験では 5 回の測定を行い、得られた測定値について t 検定を用いて検定した (危険率は 0.05)。

4. 検討事項

使用した材料および重合条件を Table 1 に示す。本実験の検討事項別に、材料の種類ならびに方法を示すと以下のようなものである。

1) タイプの異なる市販流し込み床用レジンの重合収縮量 (S_2) (以下、重合収縮量は S_2 とする)

重合収縮量の測定は、タイプの異なる市販流し込み床

用レジン 4 種類について行った。粉液比ならびに重合温度はメーカーの指示条件にしたがって行った。試料の厚さは 7 mm とした。

2) 重合温度の影響

重合温度の影響は、試作したレジンで調べた。重合温度は 23, 37, 50°C とし、試料の厚さは 7 mm とした。

3) 試料の厚さの影響

試料の厚さの影響は、試作したレジンで調べた。試料の厚さは 3, 7 mm とし、重合温度は 50°C とした。

4) 鋳型材の影響

鋳型材の影響は、試作したレジンで調べた。鋳型材には agar (松風社製 Castgel), silicone (GC 社製 Flexicone), hard plaster (GC 社製 Surstone) の 3 種類を用い、hard plaster については、分離剤を塗付したものと分離剤を塗付しないもの (以下、hard plaster (non sep) と略記する) の 2 種類に分けた。重合温度は 23, 37, 50°C とし、試料の厚さは 3, 7 mm とした。

鋳型材の影響のひとつとして、レジンの比容積に対する影響を調べた。比容積は、東芝社製 Beckman's pycnometer を用いて、重合体の体積を測定し、この値を重合体の重量で割って求めた。比容積の測定には、厚さ 7 mm の粉液混合物を重合温度 50°C で 30 分間重合した試料を使用した。試料の収縮率は、重合前と重合後の直径変化率から求めた。

5) 重合反応時間と硬化時間

測定した試料は、市販流し込みレジンと試作レジンである。市販流し込みレジンの重合温度は 50°C 、試料の厚さは 3, 7 mm とした。重合反応時間は、重合収縮が開始してから一定値を示すようになるまでの時間とし、硬化時間は、練和開始から重合収縮が一定値を示すようになるまでの時間とした。

6) 重合反応収縮量と冷却時の収縮量の比較

重合反応収縮と冷却時の収縮は、Cast resin を用い、試料の厚さ 7 mm、重合温度 50°C で調べた。重合収縮量 (S_2) と内部温度が、それぞれ一定になった後、加熱を中止し、室温まで放冷した。この時の重合反応収縮量 (S_1) と最高温度から 23°C まで冷却する際に生じる収縮量 (S_3) との比較を行った。

5. 実験結果

1) タイプの異なる市販流し込み床用レジンの重合収縮量

各種レジンの重合収縮量を Fig. 4 に示す。鋳型材に agar を用いるタイプのレジン間では重合収縮量を比較

Table 1 Curing technique

Material		Commercial name	Investment	Abb.	Manufacturer	I./P	Curing temp.(°C) and curing time (min)
Commercial resin	Heat-curing resin	Acron	plaster	AP	GC(Jap.)	0.43	70°C-90min and 100°C-30min
			hard plaster	AHP			
	Self-curing resin	QF Cast resin	silicone	AS	Shofu(Jap.)	0.43	100°C-10min
			hard plaster	QF			
			agar	CA	Shofu(Jap.)	8/14	50°C-30min
			hard plaster	CHP			
			hard plaster (non sep)	CHP			
			silicone	(non sep) CSI			
			(injection type) silicone	CSH			
			(heavy body type) silicone	PS	Kulzer(Ger.)	7/10	43°C-15min
		Palapress	agar	P-II	Vernon-Ben-shoff(U.S.A.)	5/8	43°C-30min
		Pronto II					
Pour fluid resin *	Self-curing resin	Pour-n-cure	agar	P-n-c	Coe(U.S.A.)	5/7	38°C-30min
			agar			6/10	
			hard plaster				
			hard plaster (non sep)				
			silicone				

* Polymer; Poly Methyl Methacrylate, 0.5% Benzoyl Peroxide

Monomer; Methyl Methacrylate, 1% Di-methyl para-Toluidine, 1% Ethylene Glycol di-Methacrylate
3% Ethylacrylate

Fig. 4 Linear shrinkage of commercial denture base resins at temperature recommended by manufacturer.

CA : Cast resin PS : Palapress

P-N-C : Pour-n-cure P-II : Pronto II

すると、Pour-n-cure>Cast resin>Pronto II の順で小さくなった。本実験で最も重合収縮量が小さくなったのは、鋳型材に silicone を用いる Palapress であった。

2) 重合温度の影響

最高温度ならびに最高温度到達時間と重合温度との関係を Fig. 5 に、重合収縮量と重合温度との関係を Fig. 6 に示す。これによると最高温度は重合温度が上昇するにしたがって 37°C まではいちじるしく高くなるが、37°C から 50°C までの温度範囲ではほとんど変化が認められなかった。また、最高温度到達時間は重合温度が 37°C

Fig. 5 Maximum temperature (solid line) obtained during polymerization at various curing temperatures and time (dotted line) required to reach maximum temperature in case of experimental fluid resin in thickness of 7 mm.

○ : silicone

△ : hard plaster

□ : agar

まではいちじるしく短縮されるが、37°C から 50°C の温度範囲では、ほとんど差が認められなかった。

重合収縮についても同様な傾向が認められ、重合収縮量は重合温度が 37°C までは増加するが、37°C と 50°C

Fig. 6 Variation of linear shrinkage with curing temperature for experimental fluid resin in thickness of 7 mm.

○ : silicone
△ : hard plaster
□ : agar

の温度範囲ではほとんど変化が認められなかった。

3) 試料の厚さの影響

最高温度ならびに最高温度到達時間と試料の厚さとの関係を Fig. 7 に、重合収縮量と試料の厚さとの関係を Fig. 8 に示す。最高温度は試料の厚さが厚くなるという傾向がみられるが、最高温度到達時間には、ほとんど変化が認められなかった。鋳型材の種類にかかわらず、試料の厚さが増加すると重合収縮量は大きくなった。しかし、単位長さあたりの収縮量(収縮率)では、試料の厚さが薄くなるほど大きくなるという結果が得られた。

4) 鋳型材の影響

重合温度を 23°C にした場合のレジンの最高温度は、silicone では 68.9°C, hard plaster では 61.0°C, agar では 55.0°C となった。23°C では各鋳型材間に有意差が認められたが、37°C と 50°C では有意差が認められなかった。また重合収縮量および最高温度到達時間に関しては、鋳型材間に有意差が認められなかった (Fig. 5, 6)。

試料の厚さを 3 mm と 7 mm にした場合の最高温度の差を比較すると silicone では 13.3°C, agar では 17.0°C, hard plaster では 17.3°C となり、silicone と agar および hard plaster との間には有意差が認められた。重合収縮量では、試料の厚さが 3 mm と 7 mm のいずれの場合も hard plaster (non sep) が最も大きくなった。最高温度到達時間は鋳型材間に有意差が認められなかった。

次に重合収縮率と比容積の関係を Fig. 9 に示す。重合収縮率は silicone では 2.6%, agar では 1.2%,

Fig. 7 Maximum temperature (solid line) obtained during polymerization of experimental fluid resin in thickness of 3 mm and 7 mm and time (dotted line) required to reach maximum temperature.

○ : silicone
△ : hard plaster
□ : agar

Fig. 8 Variation of linear shrinkage (solid line) and rate of linear shrinkage (dotted line) with thickness of experimental fluid resin (3 mm and 7 mm).

○ : silicone
△ : hard plaster
▲ : hard plaster (non sep)
□ : agar

hard plaster では 0.9%, hard plaster (non sep) では 0.5% となった。また比容積は、silicone では 0.834 cm³/g, agar では 0.835 cm³/g, hard plaster では 0.836 cm³/g, hard plaster (non sep) では 0.848 cm³/g

Fig. 9 Rate of linear shrinkage and specific volume of experimental fluid resin in thickness of 7 mm at 50°C.
 s : silicone a : agar
 h.p. : hard plaster
 h.p.no : h.p. (non sep)
 ▨ rate of linear shrinkage
 ▤ specific volume

であった。

5) 重合反応時間と硬化時間

重合反応時間と硬化時間を Table 2, 3 に示す。市販流し込みレジンの重合反応時間は、試料の厚さが 3 mm ではレジン間にほとんど差が認められなかったが、7 mm の試料では Palapress の場合だけが他のレジンに比べて短くなった。試作レジンでは鋳型材間に有意差が認められなかった。

Table 2 Polymerization time of various fluid resins

Materials		Polymerization time (min)	
		3 mm	7 mm
Commercial resin	Cast resin (agar)	7.7	12.7
	Palapress (silicone)	7.3	9.0
	Pour-n-cure (agar)	7.6	12.7
	Pronto II (agar)	7.6	12.7
Pure fluid resin	(agar)	7.0	11.7
	(silicone)	7.3	12.7
	(hard plaster)	7.3	11.7
	(hard plaster non sep)	6.8	10.3

硬化時間が市販流し込みレジンでは、試料の厚さ 3 mm と 7 mm のいずれ場合も Palapress の場合が最も短くなった。試作レジンでは、試料の厚さが 3 mm の hard plaster (non sep) の場合が最も短くなった。

6) 重合反応収縮量と冷却時の収縮量の比較

Cast resin の S_1 , S_2 , S_3 はそれぞれ 0.34, 0.42, 0.12 mm となった。また最高温度は 75.0°C であった。重合反応収縮量 (S_1) は 4.8% となり、冷却時の収縮量 (S_3) は最高温度 (75°C) から常温 (23°C) までの収縮量で 1.7% となった。

Table 3 Curing time from start of mix

		Curing time (from start of mix) (min)		Curing time recommended by manufacturer (min)
		3 mm	7 mm	
Commercial resin	Cast resin (agar)	14.7	20.7	30
	Palapress (silicone)	13.7	14.7	15
	Pour-n-cure (agar)	15.3	21.7	30
	Pronto II (agar)	16.7	22.3	30
Pour fluid resin	(agar)	15.3	20.3	
	(silicone)	15.3	22.0	
	(hard plaster)	13.6	19.3	
	(hard plaster non sep)	15.0	19.5	

II. 離型時および離型後の適合性

I では、重合過程での収縮量ならびに温度変化を調べたが、本実験では、義歯床離型時における応力解放による寸法変化率および離型後の定型試料に対する適合性を調べた。また残留モノマ量および吸水量を測定して適合性との関連性を調べた。できるだけ臨床に即した方法で実験を行うために、定型試料 I, II (Fig.10) を作製し実験に供した。使用した材料は Table 1 に示す。

A. 試験片離型時の寸法変化率

義歯床離型時には、重合操作によって蓄えられた応力が必ず解放され変形を引き起こす。この解放される内部応力を解析することは、床の変型を考えるうえで非常に重要であるが、あまりにも多くの因子が複雑に交絡し

ているために、解放応力を定量的に求めることはきわめて困難である。本実験では、応力の解放量の目安として、加熱重合レジンと常温重合レジンの離型時の変形を調べ、定性的に比較することを目的とした。

1. 材料および方法

実験に使用した材料は、Table 1 に示す。Acron に鋳型材として hard plaster を用いたもの、Acron に鋳型材として silicone を用いたもの、Cast resin に鋳型材として agar を用いたもの、Palapress に鋳型材として silicone を用いたもの（以下、順に AHP, AS, CA, PS と略記する）の 4 種類である。AHP については陶歯を植立しないベースのみの試験片も合わせて測定した。

測定には定型試料 I を使用し試験片離型前後の寸法を比較することによって、内部応力解放の程度を調べたが、通法どおりに埋没すると鋳型材除去時に試験片が模型より浮き上がったり、模型が破壊されて内部応力が解放するため、特別な埋没状態にして実験を行った (Fig. 11)。

Fig.10 に示すように離型前の外側壁基底部間の距離を l_1 、離型後の距離を l_1' とし、内部応力解放の程度は次の寸法変化率 (%) の式で調べた。

Fig.10 Metal models for tests.

Fig.11 Cross section diagram of wax specimen in flask.

1. for AHP
 2. for AS, CA and PS
- A : wax specimen B : plaster
C : investment D : flask

{試験片離型時の寸法変化率(%)} = $(l_1 - l_1') / l_1 \times 100$

2. 実験結果

試験片離型時の寸法変化率を Fig.12に示す. AHP では0.47%, AHP のベースでは0.23%, AS では0.22%, CA では0.09%, PS では0.17%であった.

Fig.12 Dimensional change immediately after deflasking of various commercial resins.

AHP 1 : AHP with porcelain teeth

AHP 2 : AHP without teeth

B. 定型試料に対する離型後の適合性

義歯床の適合性に関する因子は多く, それについての報告も枚挙にいとまがない. 一般に適合性を調べる場合, 粘膜面からの浮き上がり, 人工歯の移動, 咬合高径の変化などが考えられるが, 本実験では粘膜面よりの浮き上がりを中心に調べた.

1. 検討事項

本実験の検討事項別に材料の種類ならびに方法を示す.

1) 市販床用レジンと浮き上がり量の比較

市販床用レジンと浮き上がり量を AHP, QF, CA, PS の 4 種類について比較した. 重合条件はメーカーの指示どおりにした.

2) 鋳型材の影響

鋳型材の相違による浮き上がり量および寸法変化率の経時的変化は, 加熱重合レジンとして Acron, 常温重合レジンとして Cast resin を用いて調べた. Acron では, 鋳型材に Plaster を用いたもの (以下, AP と略記する), AHP, AS, Cast resin では, agar を用いたもの, silicone (injection type) を用いたもの, silicone (heavy body type) を用いたもの, hard plaster を用いたもの, hard plaster (non sep) を用いたもの (以下, 順に CA, CSI, CSH, CHP, CHP (non sep) と略記する) で測定した.

3) 模型形態の影響

模型形態の相違による寸法変化率は Cast resin を用いて調べた.

顎堤の形状, 歯列弓の大きさ, 対合関係などによって, 義歯床の形態は大きく変化する. 特に顎堤の形状によって, 重合収縮が阻止され, 寸法変化に影響を与える可能性があると考え, 定型試料 II-1, 2, 3 を用いて検討した (Fig.10). II-1, II-2 は顎堤相当部の傾斜角を変化させたもので II-1, II-3 間は歯槽頂相当部の幅を変化させたものである. 顎堤相当部の傾斜角が異なると浮き上がり量に変化し, 比較が困難になるため寸法変化率で比較を行った. 測定部位はスプルーの影響を受けにくいと思われる X 部で行い, 測定はフォームコーダと X-Y レコーダを使用した.

4) 人工歯の種類の影響

人工歯の種類による浮き上がり量の相違は AHP を用いて調べた.

人工歯には陶歯として GC 社製 Unilux, レジン歯として Nissin 社製 Semi-crown を使用した. 陶歯とレジン歯の床適合性に関する最大の因子は, 熱膨張係数の違いにあると考えられる. そこで熱膨張係数の影響を比較するために, 徐冷および急冷した試験片を作製した. 更に人工歯を植立しないベースのみの試験片を作製し, 人工歯を植立した試験片との比較を行った.

5) 冷却方法による影響

冷却方法による試験片の浮き上がり量の経時的変化を AHP と AP で調べた. Curing unit 内で試験片を重合した後, 氷水中に投入して急冷した場合と, Curing unit 内に放置して徐冷した場合の 2 種類の試験片を作製して測定した.

6) 研磨による影響

研磨による試験片の浮き上がり量と寸法変化率の経時的な変化は CA と AHP を用いて調べた.

CA で作製した試験片を離型後ただちにサンドペーパー (G-180) を用いて床研磨面相当部 (7 面) の各面をそれぞれ 1 分ずつ研磨し, 37°C 水中で保存した場合と, 離型後 23°C 水中に 24 時間浸漬してから同じ研磨操作を行った後, 37°C 水中に保存した場合の変形の度合いを調べた. AHP に対しても離型直後に同じ研磨を行い, 研磨後 37°C 水中に保存した.

7) 保存方法による影響

保存方法による浮き上がり量と寸法変化率の経時的変化は AHP と CA を用いて調べた.

CA で作製した試験片は, 23°C と 37°C の大気中お

よび水中に, AHP で作製した試験片は 23°C の大気中と 37°C の水中に保存して測定を行った. また口腔内で起こりうる温度変化を想定して, CA で作製した試験片を用い, 4°C の水中と 60°C の温水中を各 30 秒間ずつ交互に浸漬させた場合(熱サイクル試験)の測定も行った. なお熱サイクル試験に使用した装置は, 本学歯科理工学教室において作製されたものである (Fig.13).

Fig.13 Instrument of thermal-cycle test.

8) 片面加熱重合法(乾熱)と湿熱重合法の比較

乾熱重合法と湿熱重合法による浮き上がり量と寸法変化率の経時的変化は Acron を用いて調べた.

乾熱重合法には GC 社製 Auto-cure を使用し, 重合時間を 40 分間とした. 重合後は大気中で放冷したもの, 100°C の温水中に投入して徐冷したもの, 大気中で徐冷 (Tabai 社製 Hivac oven を使用し, 1 時間に 5°C ずつ冷却した) したものに分け, これらの試験片と湿熱重合後 Curing unit 内で徐冷した試験片との比較を行った.

定型試料 I では測定部位を a_1 , a_2 , b_1 , b_2 , c の 5 カ所および l_1 , l_2 とし, 測定はピカ読取顕微鏡 PRM-3 XYZ (1/100mm) (中村製作所製) で行った. 浮き上がり量および寸法変化率は次式で計算した.

$$\{\text{浮き上がり量 (mm)}\} = \frac{1}{5} (a_1 + a_2 + b_1 + b_2 + c)$$

$$\{l_1 \text{ の寸法変化率 (\%)}\} = (l_1 - l_1') / l_1 \times 100$$

なお l_2 に関しても l_1 と同様に求めた. ただし, l_1 , l_2 は定型試料原型, l_1' , l_2' は試験片離型後の計測値である. 浮き上がり量測定時の荷重は 50 g とした.

測定時間は離型直後, 24 時間, 2, 3, 5, 7, 14, 21 日経過後の 8 時点とした.

2. 実験結果

1) 市販床用レジン浮き上がり量の比較

測定結果を Fig.14 に示す. AHP の浮き上がり量は 0.33mm, QF では 0.30mm, CA では 0.18mm, PS では 0.27mm となった. CA の浮き上がり量だけは他のレジンとの間に有意差が認められた.

Fig.14 Vertical discrepancy of various commercial resin specimens immediately after deflasking on the metal model.

2) 鋳型材の影響

37°C 水中に浸漬した試験片の浮き上がり量を Fig.15 に示す. 離型直後の加熱重合レジンの鋳型材間には, 有意差が認められなかったが, 24 時間経過したものでは, AS は AHP, AP に比べ, 浮き上がり量がいちじるしく大きくなり有意差が認められた. 常温重合レジンは, 重合直後は CSI が最も大きな浮き上がりを示し, また CHP (non sep) が最も適合し浮き上がり量は小さくなり, 両者とも CA, CSH, CHP との間には有意

Fig.15 Variation of vertical discrepancy of specimens stored in water at 37°C with time in various investments.

1 : AS 2 : AHP 3 : AP 4 : CSH
5 : CHP 6 : CA 7 : CHP (non sep)
8 : CSI

差が認められたが、CA, CSH, CHP の間には有意差が認められなかった。また7日間経過したものでは、CA, CHP, CHP (non sep), CSI, CSH の間に有意差が認められなくなった。

3) 模型形態の影響

模型形態による寸法変化率の違いを Fig.16 に示す。鋳型材の種類にかかわらず、 l_1 , l_2 の寸法変化率はともに定型試料 II-2 > II-1 > II-3 となった。CA と CHP は l_1 と l_2 の変化率の間に有意差が認められたが、CS の l_1 と l_2 の変化率の間に有意差が認められなかった。

Fig.16 Dimensional change of specimens, using various metal models.

- : metal model II-1
- : metal model II-2
- : metal model II-3
- : dimensional change of l_1
- : dimensional change of l_2

4) 人工歯の種類の影響

陶歯およびレジン歯を植立した場合とベースのみの浮き上がり量を Fig.17 に示す。徐冷した場合、陶歯を植立した試験片の浮き上がり量は0.33mm、レジン歯を植立した試験片では0.32mmとなり有意差が認められなかったが、急冷すると陶歯を植立した場合は0.42mmとなり有意差が認められた。ベースのみでは浮き上がり量は0.19mmとなり最も少ない値となった。

5) 冷却方法の影響

冷却方法を変えた場合の浮き上がり量を Fig.18 に示す。急冷した試験片ではAPの浮き上がり量は0.51mm、AHPの浮き上がり量は0.46mmとなり、徐冷した場合のAPの浮き上がり量0.38mm、AHPの浮き上がり量0.33mmと比較して有意に増加している。しかし、重合後14日間経過すると有意差が認められなくなった。

6) 研磨による影響

研磨によって起こる浮き上がり量およびその経時的変

Fig.17 Variation of vertical discrepancy of specimens with and without artificial teeth (porcelain and resin teeth).

- 1 : AHP with porcelain teeth
- 2 : AHP with resin teeth
- 3 : AHP without teeth
- ▨ : slow cooling
- ▤ : rapid cooling

Fig.18 Variation of vertical discrepancy of specimens in water at 37°C with time in various cooling methods.

- 1 : AP cooled rapidly
- 2 : AHP cooled rapidly
- 3 : AP cooled slowly
- 4 : AHP cooled slowly

化を Fig.19~21 に示す。CAでは離型直後の試験片も24時間23°C水中に浸漬した試験片とともに研磨によっていちじるしく浮き上がり量が増加した。離型直後のものでは0.18mmから0.33mm、浸漬試験片では0.18mmから0.40mmと約2倍になった。しかし、研磨後14日間経過したものと研磨を全く行わなかった試験片との比較では浮き上がり量に有意差が認められなかった。加熱重合型のAHPでは研磨前後の浮き上がり量にほとんど変化が認められなかった。また研磨によって l_1 の寸法変化率が0.5~0.7%減少する。a, b, cにおける浮

Fig.19 Variation of vertical discrepancy of specimens with time with and without polishing.

- 1 : AHP stored in water at 37°C after deflasking
- 2 : AHP polished after deflasking and storing in water at 37°C after polishing
- 3 : CA stored in water at 23°C in 24 hours after deflasking and polishing after 24 hours from deflasking and storing in water at 37°C after polishing
- 4 : CA polished after deflasking and storing in water at 23°C after polishing and storing in water at 37°C after 24 hours from deflasking
- 5 : CA stored in water at 37°C after deflasking

Fig.20 Variation of dimensional change (on l_1 and l_2) of specimens (represented in Fig.19) with and without polishing.

- 1 : l_2 of specimen 3
- 2 : l_2 of specimen 4
- 3 : l_2 of specimen 5
- 4 : l_1 of specimen 4
- 5 : l_1 of specimen 3
- 6 : l_1 of specimen 5

Fig.21 Variation of vertical discrepancy in positions (a, b and c) of specimen (represented in Fig.20) before and after polish of specimens.

- ▨ before polishing
▤ after polishing

き上がり量を研磨前後で比較すると、cにおける浮き上がり量はほとんど変化せず、aの浮き上がり量は0.18mmから0.54mm（3倍）に、bの浮き上がり量は0.17mmから0.34mm（2倍）になった。

7) 保存方法による影響

保存方法の違いによる浮き上がり量の変化を Fig.22, 23 に示す。AHP, CAの浮き上がり量を経時的に比較すると、双方とも水中浸漬した試験片では減少傾向を示し、大気中に保存したものでは増加傾向を示した。特に、CAを37°C大気中に保存した場合、3日目まではいちじるしく浮き上がり量が増加した。CAの水中浸漬

Fig.22 Variation of vertical discrepancy of specimens with time stored under various conditions.

- 1 : AHP stored in air at 23°C
- 2 : CA stored in air at 37°C
- 3 : AHP stored in water at 37°C
- 4 : CA stored in air at 23°C
- 5 : CA stored in water at 23°C
- 6 : CA stored in water at 37°C
- 7 : CA thermal-cycled

Fig. 23 Variation of dimensional change (on l_1 and l_2) of specimens (represented in Fig. 22) with time stored under various conditions.

- 1 : l_2 of AHP stored in air at 23°C
- 2 : l_2 of AHP stored in water at 37°C
- 3 : l_2 of CA stored in air at 23°C
- 4 : l_1 of AHP stored in air at 23°C
- 5 : l_2 of CA thermal-cycled,
 l_2 of CA stored in water at 37°C
- 6 : l_1 of AHP stored in water at 37°C
- 7 : l_1 of CA stored in air at 23°C
- 8 : l_1 of CA thermal-cycled
- 9 : l_1 of CA stored in water at 37°C

試験片では、保存温度にかかわらず浸漬開始から10~14日間経過した時点で最も浮き上がり量が減少し、その後は増加する傾向を示した。熱サイクル試験を行ったCAの浮き上がり量は、24時間後までは増加したが、3日目からは減少する傾向を示し、7日目以後は、23°Cと37°Cの水中に浸漬した試験片より小さな値を示した。37°C水中に14日間浸漬した試験片の寸法変化率を離型直後のものと比較するとAHPは l_1 で0.05%、 l_2 で0.12%、CAは l_1 で-0.45%、 l_2 で-0.26%、熱サイクル試験を行ったCAは l_1 で-0.60%、 l_2 で-0.26%変化した（+は収縮、-は膨張）。熱サイクル試験を行ったCAの l_1 での寸法変化率と37°C水中に浸漬したもののそれを比較すると、24時間後では熱サイクル試験を行ったものが収縮傾向を示すのに対し、37°C水中に浸漬したものでは膨張傾向を示した。24時間後および2日目までは両者の寸法変化率の間に有意差が認められたが、3日後からは認められなくなった。

8) 片面加熱重合法(乾熱)と湿熱重合法の比較

重合方法を変えた場合の浮き上がり量の比較を Fig. 24 に示す。AHP の離型後の浮き上がり量は0.33mm、

AHP を乾熱重合した試験片（以下、AHPD と略記する）の浮き上がり量は0.36mmとなり、両者の間に有意差が認められなかった。しかし、37°C 水中に24時間浸漬した場合も23°C 大気中に保存した場合も両者の間に有意差が生じた。冷却方法を変えた AHPD の浮き上がり量を比較すると、大気中放冷では0.36mm、大気中徐冷で0.29mm、温水中徐冷で0.15mmとなり相互間に有意差が認められた。

Fig. 24 Variation of vertical discrepancy of specimens with time in dry and in wet heating resins.

- 1 : AHPD stored in air at 23°C after conventional cooling in air
- 2 : AHPD stored in water at 37°C after conventional cooling in air
- 3 : AHP stored in air at 37°C after slow cooling in air
- 4 : AHPD stored in water at 37°C after slow cooling in air
- 5 : AHP stored in water at 37°C after slow cooling in water
- 6 : AHPD stored in water at 37°C after slow cooling in water

C. 残留モノマ量と適合性

常温重合レジンは加熱重合レジンよりも適合性が優れているので普及してきた。しかし、特に流し込みレジンでは操作性を良くする目的でモノマを多く使用するとともに、常温で重合を行うために、未反応のまま残留するモノマ量が、加熱重合レジンに比べて多い。残留モノマに関して生体組織に対する影響⁴²⁻⁴⁴⁾、物理的性質に対する影響^{8, 20, 24, 45-47)}、あるいは研磨、水洗による溶出量の変化⁴⁸⁾など多くの報告があるが、残留モノマと義歯の適合性についての報告²⁰⁾は少ない。そこで加熱重合レジンと常温重合レジンを23°C大気中および37°C水中に保存して残留モノマ量の経時的な変化を調べ、さらに水洗したり、研磨したり、熱サイクル試験を行ったり

した場合に残留モノマ量がどのように変化するかを測定した。

1. 材料および方法

残留モノマの測定に用いた材料は、AHP, CA, CSH, CHP および PS である。試料は23°C 大気中あるいは37°C 水中に保存し、測定に供した。水洗、研磨、熱サイクル試験の影響は CA で調べた。

測定は、島津製作所製 Gas chromatograph (GC-5 A), Electrometer (EM-5 S, FVS-5) で行った。残留モノマ検出条件は以下のとおりである。

Column : L 3 m	Carrier gas : N ₂
Column temp : 220°C	Flow rate : 80ml/min
Packing : FFAP wt 10%	H ₂ flow rate : 80ml/min
Support : Uniport B	Air flow rate : 50ml/min
Mesh : 60/80	Detector : FID
Max temp : 290°C	Range : 128mV
	Sensitivity 10
	Inject temp : 270°C
	Chart speed : 80mm/min

試験片は30×50×3 mmのパラフィンワックスをもとにして通法どおり作製した。離型後、流水中で1分間水洗した後、試験片中央部からレジン小片を0.2~0.3 g だけ切り取り測定試料とした。測定試料の重量をメトラー直示天秤(1/10000 g)で読み取った後、サンプル管に入れ、Dimethyl formamid (DMFA) を10ml 注入し、残留モノマを溶出させた。

測定試料は最低3日間、冷暗所に保存した。

残留モノマ量は、次式を用いて重量%で表わした。

$$RM(\%) = (Sg_0x_0 / S_0gx) \times 100$$

RM : 残留モノマ量 (%)

S₀ : 既知試料のチャート面積 (cm²)

S : 未知試料のチャート面積 (cm²)

g₀ : 10ml に溶解した純粋物質のグラム数

g : 10ml に溶解した重合試料のグラム数

x₀ : 既知試料溶液の注入量 (μl)

x : 未知試料溶液の注入量 (μl)

測定は離型直後、24時間、3, 7, 14, 21日間経過後の6時点とした。

2. 実験結果

加熱重合レジンと常温重合レジンの残留モノマ量を

Fig.25 および Table 4 に示す。加熱重合型の AHP の残留モノマ量が最も少なく、離型直後では常温重合型の PS の 1/4, CA の 1/6 であった。経時的な変化をみると、AHP の残留モノマ量は23°C 大気中、37°C 水中に保存した両試料とも、離型直後からほとんど変化しなかった。一方、CA と PS の残留モノマ量は23°C 大気中で3日目まで減少するが、3日間経過後からはほぼ一

Fig.25 Variation of residual monomer of heat-curing resin and self-curing resins with time.

- 1 : CA stored in air at 23°C
- 2 : CA stored in water at 37°C
- 3 : PS stored in air at 23°C
- 4 : PS stored in water at 37°C
- 5 : AHP stored in air at 23°C and AHP stored in water at 37°C

Table 4 The quantity of residual monomer

Specimen	Quantity of residual monomer		
	A	B	C
AHP	0.99	0.96	0.91
PS	3.82	2.96	2.15
CA	6.39	5.79	4.30
CHP	6.18	5.21	4.07
CS	6.41	6.08	4.89
CA 1	4.94		
CA 2	4.71		
CA 3	6.57		

A : After curing

B : For 7 days stored in air at 23°C

C : For 7 days stored in water at 37°C

1 : Polishing one side

2 : Polishing both sides

3 : Without washing

定値を示した。また、37°C 水中では、24時間後にいちじるしい減少を示し、それ以後はこの傾向が緩やかになるが、21日経過時でもわずかながら減少傾向が認められた。

常温重合レジンの鋳型材間の影響による残留モノマ量の変化を Fig. 26 および Table 4 に示す。残留モノマ量の比較においては鋳型材間に有意差が認められなかった。

Fig. 26 Variation of residual monomer of commercial resin (Cast resin) with time in various investments.

- 1 : CSH stored in water at 37°C
- 2 : CA stored in water at 37°C
- 3 : CHP stored in water at 37°C
- 4 : CA thermal-cycled

熱サイクル試験は7日間行った。CAは37°C水中に24時間浸漬後、残留モノマが1.14%減少するが、熱サイクル試験を行ったものでは、1.84%減少する。両者の差は0.70%であるが、離型後3日目ではこの差は0.63%、7日目では0.52%と減少した。

研磨および水洗を行った場合の残留モノマ量を Table 4 に示す。片面研磨、両面研磨とも研磨していない試料と比較して、残留モノマ量は明らかに減少している。その差はそれぞれ1.44%、1.68%であり、片面研磨と両面研磨の相違はほとんど認められなかった。水洗していない場合のCAの残留モノマ量は6.57%、水洗した場合の残留モノマ量は6.39%となり水洗による差は、ほとんど認められなかった。

D. 吸水量と適合性

床用レジンには、わずかながら吸水し膨潤するため、適合性に何らかの影響を及ぼすと考えられる。そこで吸水量の測定を行った。

1. 材料および方法

吸水量の測定は、AHP, CA, CSH, CHP, PSで調べた。試料は直径6mm、高さ12mmのレジン片をそれぞれのメーカーの指示に従って重合し、離型後、37°C蒸留水中に浸漬した。吸水量の測定は、蒸留水中から取り出した試料の水分を30秒間ガーゼで除去した後、メトラー直示天秤(1/10000g)台上に置き、さらに2分30秒放置した後に秤量した。次にこの試料を五酸化リン(P₂O₅)を入れたデシケータ中に3日間保存し、再度秤量を行った。

試料を蒸留水中に浸漬している間に残留モノマの溶出が考えられる。そこで吸水量は次式を用いて計算し、重量%で表わした。

$$WA (\%) = \{(g_0 - g) / g_0\} \times 100 + (RM_0 - RM)$$

WA : 吸水量 (%)

g_0 : 37°C蒸留水中浸漬試料のグラム数

g : 乾燥試料のグラム数

RM₀ : 離型直後の残留モノマ量 (%)

RM : g_0 測定時点の残留モノマ量 (%)

測定は離型直後、24時間、3、5、7、10日間経過後の6時点とした。

2. 実験結果

吸水量の経時的変化を Fig. 27 に示す。Cast resinの吸水量は鋳型材の種類に関係なく、3日目までは、いちじるしく増加するが、その後は緩やかであった。PSはCA, CHP, CSに比べて吸水速度は緩やかであった。AHPの吸水量には、ほとんど変化が認められなかった。37°C水中に10日間浸漬した試料の吸水量を比較すると、

Fig. 27 Variation of water absorption of specimens stored in water at 37°C with time.

- 1 : CHP 2 : CA 3 : CS 4 : PS
- 5 : AHP

AHP では0.85%と最も少なく、PS では1.20%、CS では2.29%、CA では2.36%、CHP では2.56%となった。

考 察

I 離型前の収縮

レジンの重合による収縮量を測定する場合、原田 (1965)⁸⁾をはじめ多くの研究者が、原型に対する重合体の寸法変化を求めることによって、重合操作による収縮量あるいは収縮率を決定している。しかし、この方法では重合による収縮の進行状態を知ることはできない。連続的な収縮状態を調べるために、Smith and Schoonover (1953)⁴⁹⁾は dilatometer によって、平沢 (1962)⁵⁰⁾はダイヤルゲージによって、三宅 (1978)⁵¹⁾はトランスデューサによってそれぞれ測定を行っている。著者はUゲージを用いて、内部温度と重合による収縮量を同時に検出できる装置を作製し、測定を行った。

重合温度が23°Cから37°Cに上昇すると最高温度、重合収縮量は上昇、増加し、最高温度到達時間は短縮する。しかし重合温度が37°Cから50°Cに上昇しても、最高温度、重合収縮量、最高温度到達時間には重合温度差による有意の差が認められなかった。このようにある一定温度までは、重合温度の上昇は内部温度の上昇に対し大きな影響を与え、結果的に重合収縮量を増加させるとともに重合速度を速めている。重合反応は発熱反応であるので、最高温度が上昇することは重合の進行を意味しており、必然的に重合度が高くなるとともに重合収縮量も増加するものと考えられる (Fig. 5, 6)。

試料厚さの増加によっても、最高温度の上昇、重合収縮量の増加が認められ^{21, 22)}、重合温度上昇と同様な結果をもたらしている (Fig. 7, 8)。

鋳型材の影響をみると、重合温度 23, 37, 50°Cのうち23°Cで重合を行った場合にのみ鋳型材による影響によって最高温度が silicone core では 68.9°C, hard plaster core では 61.0°C, agar core では 55°Cとなり有意差を認めた。しかし重合温度が37°Cと50°Cでは重合反応が飽和に近く、このため鋳型材による影響を受けなかったものと思われる。23°Cという重合温度では、最高温度が低くなり最高温度到達時間は延長する。これは低温のために重合速度が遅くなり、内部温度上昇が緩やかになるにつれて鋳型材の影響を受けやすくなるからであると考えられる。熱伝導係数の低い silicone core では重合反応熱が蓄積され最高温度は上昇するが、agar

core あるいは hard plaster core ではレジンの吸熱あるいは鋳型外への放熱が大きくなるので、最高温度が低くなったものと考えられる⁵²⁾。また鋳型材は試料の厚さの違いによる最高温度の差にも影響を及ぼし、3 mmと7 mmとの最高温度の差は silicone core の場合の方が agar core や hard plaster core の場合より有意に小さくなった (Fig. 5 ~ 8)。

以上のようにレジンの重合収縮、ひいては床の変形に大きな役割を果たしているレジンの内部温度は、重合温度のほかに鋳型材、試料の容積などに支配されていることがわかる。臨床面から考えると、義歯に用いられるレジンの厚さは約1~15mmという広範囲の厚さを有している。そのため常温で重合を行うと重合が不均一になりやすく、とくに薄い部分ではその傾向が強い。これを防ぐためには重合温度や試料の厚さの影響の小さい silicone core を使用することが望ましいように思われる。

次に鋳型材の相違による試料の収縮率と比容積との関係を検討すると、hard plaster core (non sep) では収縮率が0.5%と最も小さく、silicone core では2.6%と最も大きくなっているのに対し、比容積は hard plaster (non sep) では0.848cm³/gで最高となり、silicone core では0.835cm³/gと最小になっている。また hard plaster core (non sep) では、垂直方向の収縮量が大きく (Fig. 8)、水平方向の収縮量は小さい (Fig. 9)。逆に、silicone core では垂直方向の収縮量が小さく、水平方向の収縮は大きい。すなわちレジンと鋳型材とのからみあい、あるいは摩擦によって、このような収縮方向の相違が生じたと考えられる。hard plaster core (non sep) を用いた場合のレジンの比容積が大きいのは、鋳型によって収縮が阻止され十分な収縮が起これ得ず、内部がポーラスになったためであろう。収縮方向の変化は、重合開始点に影響を与える因子である熱源^{38, 53, 54)}、ポリマ密度⁵³⁾などとともに鋳型材の性状に大きく影響されることがわかった。また、からみあいや摩擦力の強い鋳型材を使用した場合は、自由な収縮を阻止するために、内部応力を蓄積し、離型時および離型後の変形が大きくなることが推察される。

重合反応時間および硬化時間はともに PS が短くなった。これは PS の重合反応の相違に起因していると考えられる。硬化時間は、試料の厚さ7 mmで Cast resin は20.7min, Palapress は14.5min, Pour-n-cure は21.7min, Pronto II は22.3min となりメーカ指示の重合時間内に入っているが、Palapress だけは試料の厚さがさらに増すと、メーカ指示の重合時間 (15分) だ

けでは重合が不完全になる可能性がある (Table 2, 3)。

従来から、離型直後の収縮量は理論値よりも少なく、ほとんどが冷却時に起こる収縮であると考えられてきた^{8,21,41)}。しかし本実験では重合収縮もかなり存在することが判明した。実験結果から全収縮量のうち重合反応収縮量74%, 冷却による収縮量26%となり、重合反応収縮量が冷却による収縮量の2倍以上になった。この結果は、装置の設計上、試料上面が空気にさらされ、自由表面になっていることやスプルーによる収縮補償がなされていないことなどを考え合わせると、臨床に直結するには無理がある。しかし agar core や silicone core など比較的自由表面に近い場合、あるいは片面重合法のような加熱方式で重合を行った場合には、人工歯の沈下あるいは「ひけ」のような重合収縮による影響が、臨床でも認められる^{35,55-57)}。また、逆に hard plaster core (non sep) のようにレジンと core の吸着により重合収縮が阻止されるような鋳型材では、重合収縮による応力の蓄積が起これ、離型時および離型後の変形につながる可能性がある。

II 離型時および離型後の適合性

I では義歯床の変形につながる内部応力の蓄積の可能性について考察を行ったが、ここでは実際に重合条件の違いによって蓄積された内部応力の解放にともなう変形とその他の変形を引き起こすと思われる臨床操作 (鋳型材の除去、研磨など) を行った場合の変形について考察する。

A. 試験片離型時の寸法変化率

離型時における変形は、重合および冷却中に蓄積された内部応力が解放するために生じる。内部応力に関する研究によると、Osborne (1947)⁵⁸⁾ は常温重合レジンと加熱重合レジンの内部応力を比較した場合、常温重合レジンは加熱重合レジンの約 $\frac{1}{3}$ であるとしており、三宅⁵¹⁾も常温重合レジンの内部応力が小さいと報告している。また、内部応力は熱膨張係数の異なる異物 (人工歯や金属など) の内包、冷却速度、模型材、分離剤などにも影響されることも指摘されている^{40,41,58)}。

本実験でも AHP が PS の約2.5倍、CA の約5倍となっている (Fig.12)。この結果から、加熱重合レジンの方が常温重合レジンよりも内部応力の蓄積が大きいことが明らかである。また、AHP は陶歯を植立した場合、ベースだけの場合の約2倍の寸法変化率を示したが、これは陶歯の熱膨張係数 ($4.1 \times 10^{-6} \text{cm}/^\circ\text{C}$)

がレジンの熱膨張係数 ($81 \times 10^{-6} \text{cm}/^\circ\text{C}$) の約1/20であるために、冷却中に応力が生じたことと、異物の内包による自由な重合収縮が阻止されたことに起因したものである。AHP では AS の場合の約2倍になっているのは考察Iで述べたように silicone core のものが、hard plaster core のものに比べて、自由に重合収縮を起こすために、内部応力の蓄積が少なくなり、応力の解放量が少なくなったこと、および silicone core の断熱効果によって重合開始点が粘膜面相当部に生じ、silicone core 側に「ひけ」が生じることによって、粘膜側の重合収縮が補償されたためと考えられる。また AHP と AS とは両方とも加熱重合レジンであるので内部温度が同程度であると仮定すると、常温までの冷却による熱収縮量は等しくなる。それにもかかわらず、寸法変化率を比較すると AHP が AS の2倍もあり、鋳型材によって内部応力の蓄積量がかなり影響を受けることがわかる。

B. 定型試料に対する離型後の適合性

義歯床の適合性を判定する方法として、1) 口腔内で床の移動を測定する方法⁵⁹⁾、2) 口腔内で床と粘膜とのスペースにセッコウ、indicator paste、アルジネート印象材、シリコン印象材を介在させて判定する方法^{60,61)}、3) 顎模型上で義歯床とのスペースを直接あるいは間接的に測定する方法^{5,62)}、4) 顎を想定した定型試料上で試験片とのスペースを直接あるいは間接的に読み取る方法^{31,40,59,63)}の4通りが考えられる。しかし、1), 2), 3) は測定値の上でのバラツキが大きくなることが予想されるので、4) の方法を採用した。浮き上がり量の測定の際は、一般的に 0 ~ 3 kg まで種々の荷重が加えられるが、常温重合レジンのように、比較的クリープを起こしやすい試験片では、荷重の影響を受けやすいので、本実験では浮き上がり量に変化を生じさせない程度の荷重50 g を加え、読み取り顕微鏡を用いて測定を行った。

鋳型材の違いによる浮き上がり量の変化は、離型直後では AHP, AP, AS に有意差が認められなかったが、離型後24時間経過すると、silicone core を用いた試験片はいちじるしく浮き上がり量が増加し、他の鋳型材との間に有意差を認めた。この現象を説明するには、重合時のレジンと silicone との関係、熱膨張係数や熱伝導率などの違いをさらに詳しく調べなければならない。常温重合レジンでは、CSI の浮き上がり量が最も大きく、CHP (non sep) の浮き上がり量が最も小さくなった。

CSI に関しては、前述したように **silicone core** の材質的なものに起因していると考えられ、**CHP (non sep)** に関しては、レジンの重合収縮および冷却時の収縮が、レジンと **hard plaster** の吸着によって生ずる拘止力の強い方へ収縮が現われた結果と思われる (Fig. 15)。

模型形態による内部ひずみの状態を、**Osborne^{5,8)}** は偏光装置を利用して測定し、平坦なレジン板では、内部ひずみはほとんど存在せず、半円形の試料、人工歯を植立していない義歯床、人工歯を植立した義歯床の順に内部ひずみが大きくなると報告している。実験結果から顎堤相当部の角度が小さくなると、寸法変化率が大きくなり、顎堤の幅が広くなると、寸法変化率は小さくなることがわかる。これは模型によるレジンの収縮に対する拘止力の大きさに影響を受けているものと考えられる (Fig. 16)。

人工歯の有無および種類による試験片の変形を考えると、ベースのみの試験片は人工歯を植立したものに比べ、浮き上がり量が小さくなった。これは重合収縮や冷却時の収縮が人工歯のために自由に起こらなかったためであろう。陶歯を植立した場合およびレジン歯を植立した場合の浮き上がり量の差は、徐冷した時には認められず、急冷した時にのみ認められた (Fig. 17)。この原因は後述する。

plaster core, hard plaster core とともに、急冷した試験片は徐冷した試験片に比べて浮き上がり量が増加する。レジン熱膨張係数が異なる物質 ($\text{金 } 14 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, 陶歯 $4.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) を内包させると、内部応力を生じることは多くの報告^{41), 58)} にみられる。しかし、徐冷を行うことにより、この影響を減少させることができる。急冷した試験片の浮き上がり量が増加した原因は、冷却による収縮が人工歯の付近だけでなく、全体的に不均一になったことや、鋳型材や模型材の熱膨張係数が異なることにある。しかし、離型直後に認められた急冷および徐冷した試験片間の有意差は 14 日目にはなくなった。このことは、14 日経過するうちに、急冷した試験片内に残留した内部応力が、徐冷した試験片のレベルまで解放されたためと考えられる (Fig. 18)。

義歯床を口腔内に装着するまでに、必ず研磨操作を行うが、研磨に関する研究、報告は最近ほとんどみられない。しかし実験の結果、常温重合レジンでは研磨がかなり浮き上がり量に影響していることがわかった。加熱重合レジンでは研磨の影響はほとんど認められないが、常温重合レジンでは浮き上がり量が研磨前の約 2 倍になっている。a, b, c および l_1 , l_2 の変化をみると、

a と l_2 がいちじるしく増加しており、試験片全体が研磨面側に反った状態になっていることがわかる。最も大きな原因と考えられるのは、研磨による発熱である。この発熱によって、加熱重合レジンよりも多量に含有している残留モノマが重合したり、水分が蒸発するために試験片が反ったものと思われる (Fig. 19)。

加熱重合レジン、常温重合レジンともに、水中浸漬すると試験片の浮き上がり量は減少し、大気中保存では増加する。この変化量は温度に影響される。大気中では温度の上昇によって残留モノマの揮散、水分の蒸発がいちじるしくなり、水中浸漬では、吸水量の増加⁶⁴⁾、内部応力の解放が進行するために、前述した変化が生じるものと考えられる。熱サイクル試験を行った試験片と 37°C 水中に浸漬した試験片の l_1 を比較すると前者は減少し、後者は増加する。両者の間には有意差が認められた。熱サイクル試験を行ったものでは残留モノマが 24 時間後に 1.84%、37°C 水中に浸漬したものでは 1.14% 減少した。両者の減少量の間には有意差が認められ、残留モノマは水中に溶出するだけでなく、熱サイクル試験中にさらに重合するものと推察できる (Fig. 20, 21)。

多くの研究者によって、片面加熱重合法(乾熱)で重合した試験片は、湿熱重合法で重合したものよりも適合性がよいと報告^{25), 38), 54)} されているが、本実験では両者の浮き上がり量に有意差が認められなかった。さらに乾熱重合した試験片の浮き上がり量を経時的にみると、湿熱重合したものに比べて変化量が大きく、23°C 大気中に保存した場合も、37°C 水中に浸漬した場合も、24 時間以後は両者間に有意差が認められた。これは熱板の温度と加熱時間の相違によるものと考えられる。増原ら (1964)³⁸⁾ は 120°C 20 分、藤井ら (1968)²³⁾ は 120°C 25 分、永田ら (1978)⁵⁴⁾ は 100°C 90 分で乾熱重合を行っている。著者は 70°C 90 分、100°C 30 分湿熱重合した試験片と比較するために、Auto-press で 40 分間乾熱重合した。この時の Auto-press の熱板は 120°C であった。藤井ら²³⁾ によると湿熱重合した試験片の浮き上がり量が 0.54 mm であるのに対し、サーモプレスで乾熱重合したものは、粘膜面からの加熱では 0.14 mm、口蓋面からの加熱では 0.23 mm、37°C 水中に 24 時間浸漬すると湿熱重合では 0.57 mm、粘膜面からの加熱では 0.30 mm、口蓋面からの加熱では 0.24 mm になったと報告している。藤井ら²³⁾ の結果から、口蓋面から加熱しても、湿熱重合した試験片より適合がよいのは、重合時間を短くすることによって内部温度の上昇が抑えられたためであろうと思われる。本実験で乾熱重合によって良好な値が得られな

かったのは、長時間熱板上で重合を行ったため、内部温度が著しく上昇したことに起因するものと考えられる。また乾熱重合および湿熱重合したレジンと hard plaster とのなじみを肉眼的に観察すると、乾熱重合ではレジンと hard plaster との分離が非常に悪くなっていた。このため、レジン硬化時の収縮が hard plaster によって拘止され自由に収縮が起こらず、レジン内部に応力が蓄積され離型時に残留する応力も大きくなり、離型後の浮き上がり量が増加したものと推察される (Fig.24)。

C, 残留モノマ量と適合性

残留モノマ量を測定した実験結果から常温重合レジンは、加熱重合レジンに比べ残留モノマ量が多く、熱サイクル試験や研磨によっても残留モノマ量が増加することがわかった。

武田 (1971)²⁰⁾ は残留モノマ量と適合性を測定した結果、加熱時間によって残留モノマ量が減少し、適合性は悪くなったと述べ、奥野ら (1974)⁴⁷⁾ は加熱重合レジンの残留モノマ量は、0.93%で常温重合レジンの $\frac{1}{4}$ ～ $\frac{1}{5}$ であったと報告している。

著者の実験においても加熱重合レジンの残留モノマ量は、常温重合レジンの $\frac{1}{4}$ ～ $\frac{1}{5}$ となった (Fig.25)。原田は純粹試料により加熱重合レジンと常温重合レジンの平均分子量を測定し、それぞれ 63×10^4 , 53×10^4 であったと報告⁸⁾している。このように常温重合レジンは、本来重合度が低いうえに鋳型材によっては表面層がさらに重合不十分になる可能性がある。残留モノマ量を経時的に調べてみると、加熱重合レジンはほとんど変化が認められないが、常温重合レジンでは23°C大気中、37°C水中浸漬試料ともに減少する。23°C大気中での残留モノマ量は、CA, PSともに3日目まで減少し、それ以後は緩やかになる。この残留モノマ量の減少がレジン表面層の残留モノマの揮散によるものか、重合が進んだ結果であるのか調べた結果を Table 5 に示す。試料重量の減少量と残留モノマの減少量が近似していることより、23°C大気中では重合は進行していないといえるであろう。次に37°C水中に浸漬した試料の残留モノマの減少量は3日目、23°C大気中に保存したものより、1.5～2.5倍多い。これは、吸水によってモノマが水中に溶出したために減少したものか、37°Cという温度によって重合がさらに進んだための減少かは判明しない。

熱サイクル試験を行うと試料の残留モノマは、37°C水中に浸漬したものよりも減少する。この理由は、前述したように60°Cという温度により重合が進んだ可能性

Table 5 Weight of specimen and quantity of residual monomer

Specimen	A	B	C
CA	0.58	0.60	1.19
PS	0.94	0.87	1.23

A : Change of weight for 3 days in desiccator after curing

B : Change of residual monomer for 3 days in air at 23°C

C : Change of residual monomer for 3 days in water at 37°C

が強い。

門磨ら (1976)⁴⁸⁾ によると、研磨によってレジン表面層の残留モノマを削除すると、溶出量が減少すると報告している。しかし片面研磨による残留モノマの減少量が1.44%、両面研磨では1.68%と両者にわずかしき相違が認められなかった。表面層の残留モノマ量を23°C大気中保存の残留モノマ減少量と考えると3日目で0.60%であった。この値に対して研磨を行った場合の残留モノマの減少量が非常に大きいことから、研磨は単に表面層残留モノマを削除するだけでなく、研磨時に生じる発熱により、試料内部の残留モノマが重合するものと考えられる。

残留モノマ量の減少に対する水洗の効果は、試験片の部位によってかなり異なるという報告⁴⁸⁾もあるが、本実験で測定に供した試料では、ほとんど水洗の効果は認められなかった (Table 4)。

37°C水中に21日間浸漬した常温重合レジンの残留モノマ量は、ほぼ一定になるが、依然として、試料内には2～4%の残留モノマを含有しており、この残留モノマが可塑剤的な役割を果たし、レジンの物理的な性質を低下させる原因であると考えられる。

D. 吸水量と適合性

吸水量の測定方法として、試験片を減圧乾燥させ恒量に達するまで保管し、恒量に達した後、37°C蒸留水中に浸漬し、経時的に重量の増加を測定して吸水量とするのが一般的である⁴¹⁾。しかし、この測定方法では、実際の臨床に即した方法で吸水量を調べたことにはならない。そこで、できるだけ臨床に近づけた方法で吸水量を求め、適合性との関連を調べるために、試験片離型後、そのまま蒸留水中に保存し、その重量変化を測定した。AHPは湿熱重合後、常温に達するまで24時間を要

する。この期間に試料は吸水するため、Fig.27 に示す離型直後の値は含水量と考える。また Fig.27 に示す常温重合レジンの離型直後の値は、前述したように残留モノマと考える。37°C 水中に 10 日間浸漬した試料の重量変化は、AHP では 0.10%、PS では -0.33%、CA では 0.15%、CHP では 0.34%、CS では 0.61% となった。この値は残留モノマの溶出と吸水との結果得られた値であるので、この値に残留モノマの減少量を加えて吸水量と決定した。

実験結果から常温重合レジン、加熱重合レジンに比べ吸水量が多く、10 日間経過後で約 1.5～3 倍の吸水量を示している。常温重合レジンの吸水量は、試料の重量変化と比較すればそのほとんどが残留モノマと置換していることがわかる。

残留モノマや水分は可塑剤的役割を果たすため、水中浸漬試料の重量が増加すれば、吸水によって膨潤するだけでなく、可塑剤の効果が働き、内部応力が解放されやすくなる。逆に水中浸漬試料の重量が減少すれば、すなわち、残留モノマの溶水が吸水量を上回るか、残留モノマが重合して、全体としての可塑剤的役割を果たす物質が減少すれば、再び応力を蓄積する⁴¹⁾。Fig.28 に試験

Fig.28 Variation of weight and vertical discrepancy of specimens with time.

1 : AHP 2 : CA 3 : PS

片の浮き上がり量と試験片の重量変化との関係を経時的に示している。AHP、CA、PS の絶対量は異なるが、試験片の重量が減少すれば、相反的に浮き上がり量が増加することがわかる。大気中保存試料についても同様

Fig.29 Variation of residual monomer and vertical discrepancy of specimens with time.

1 : CA 2 : PS

に、Fig.29 および Table 5 から 23°C 大気中保存試験片の重量変化は、常温重合レジンの場合、揮散する残留モノマの減少量と考えてよく、残留モノマが減少すると浮き上がり量が増加する傾向を示す。23°C 大気中保存および 37°C 水中浸漬の両方で、PS が CA より大きな浮き上がりを示しているのは、組成や重合方法が異なっているので単純な比較はできない。しかし、Fig.12 より PS が CA の約 2 倍の寸法変化率を示したことに何らかの関連があるものと思われる。

Ⅲ 義歯床の変形に対する臨床的考察

臨床的に義歯を作製し、患者に装着した後、全く調節を加えずに治療が完了することは少なく、総義歯においては特に困難である。これは、生体という非常に個体差があり、物理学的にも解明しにくいものを対象にしていることを除けば、使用している材料および術者のテクニックによるエラーが最も大きな原因と思われる。義歯床用材料に関しても同様であり、適切な材料および使用法を常に考えねばならない。義歯床用材料に必要な性質は種々であるが、機能的な面のみを考えると寸法の安定性と物理的強度を上げることができる。著者は本実験で寸法精度および寸法の安定性を主眼としてきた。しかし、緒言で述べたように、模型と全く寸法精度の変わらないものを作製することは、非常に困難であることがわかった。寸法精度は確かに多くの研究者が報告しているように、離型直後においては、常温重合レジンが良好で

ある^{8, 23, 31, 33, 51)}。しかし常温重合レジンでは、残留モノマや重合促進剤の残留あるいは吸水によって離型後非常に大きく変形する可能性を含んでいることが、熱サイクル試験や研磨などの実験結果から判明した。例えば、常温重合レジンの浮き上がり量を経時的にみると水中浸漬によって浮き上がり量は減少する。これは主に、 l_1 の長さ起因しており、 l_1 が増加すると浮き上がり量は減少する。浮き上がり量はやがてほぼ一定量になるが、 l_1 は更に増加し、14日間経過後では加熱重合レジンの l_1 変化率の実に9倍にもなる。この値からも常温重合レジンが、一概に寸法精度がよいと判定することはできない。

義歯床においては、寸法精度だけでなく物理的強度についても十分考慮しなければならない。寸法精度のみに注目すれば、内部応力を最も蓄積しないような状態、すなわち可能なかぎり内部温度の上昇を抑えるような低温で重合を行えばよいことになる。しかし、これでは重合が非常に不十分となり、使用に耐えなくなるであろう。ではどの程度の機械的強度を持つまで寸法変化を許容すればよいのか、このレベルを決定することは容易ではない。しかし *Woelfel et al.* (1963)⁶⁵⁾ やその他の報告^{8, 47)}によれば、常温重合レジンで作製した義歯を装着しても、破折する場合はほとんどないといっている。これは常温重合レジンの内部温度上昇が小さいために、重合収縮および冷却時の収縮が少なく、離型後の適合性がよいこと、内部応力の蓄積が少なく口腔内温度あるいは吸水によって解放される変形量が少ないこと、残留モノマや水分によって可塑性に富むようになるため、咬合圧によって加わる応力を蓄積しないような状態に塑性変形することなどによるものであろう。だが以上述べたことは、本質的な意味での寸法精度の向上とはいいい難いし、その他にも人工歯の位置移動や人工歯の維持、さらに咬合高径の変化など寸法変化による種々な問題^{35, 47, 66)}がある。

術者の熟練した技術、精密な咬合器、正確な咬合を必要とする人工歯、寸法精度のよい印象材や模型材などが開発、研究されている最近の歯科界の進歩の中で床用材料にも一層寸法精度がよく、適度な物理的強度を持った材料が期待される。

総 括

適合性のよい義歯床を作製するためには、まず適合を阻害する因子を明確に知る必要がある。そこでこれを明

らかにするため、始めに試作レジンの重合過程にみられる収縮現象を連続的に測定するとともに、市販レジンを用いて金型に対する試験片の浮き上がり量および寸法変化を測定した。さらに種々の環境下におけるレジン試験片中の残留モノマ量およびその吸水量と試験片の適合性との関連性を経時的に追求した。

結果は以下のとおりである。

1. 常温重合レジンの内部温度と重合収縮量は、重合温度、試料の容積、鋳型材などの影響を受ける。重合温度が上昇すれば、レジンの内部温度は上昇し、重合収縮量は増大する。しかし、この傾向は、37°C以上の温度ではほとんど認められない。試料容積の増加によっても内部温度は上昇し重合収縮量は増大するが、逆に重合収縮率は減少する。鋳型材による影響は23°Cで重合を行った時に認められ、鋳型材の熱伝導率のちがいによって内部温度の上昇が異なっている。また鋳型材の種類によってレジンの比容積は変化する。これは鋳型材とレジンのからみあいや摩擦力に影響されたと考えられる。常温重合レジンでは、全収縮量のうち重合反応収縮によるものがその74%、冷却時の収縮によるものがその26%であった。

2. 試験片の変形は、離型時に生じる内部応力の解放によるものが最大である。この内部応力は重合温度、鋳型材、試料の形態、人工歯の種類、冷却方法に影響される。加熱重合レジンでは重合温度が高いため、重合収縮量や冷却時の収縮量が大きくなり、常温重合レジンの場合と比較すると離型時の寸法変化が大きくなる。鋳型材や試料の形態の違いはレジンの収縮に対する拘止力となり、拘止力の強いものほど応力を蓄積させる。また熱膨張係数の異なる人工歯の植立や急冷操作によっても内部応力は蓄積される。

試験片は研磨や保存方法の違いによってさらに変形する。研磨は加熱重合レジンに対しては、ほとんど影響を与えないが、常温重合レジンに対しては影響を与える。常温重合レジンでは研磨後の浮き上がり量が研磨前の約2倍になる。試験片は大気中に保存しておく浮き上がり量はさらに増加するが、水中浸漬試料では減少する。口腔内温度を想定した熱サイクル試験を行った試験片の浮き上がり量は、24時間後までは増加するが、3日目からは減少する。

3. 残留モノマ量は重合温度、研磨、保存方法に影響される。常温重合レジンでは加熱重合レジンに比べて、多くの残留モノマを含有する。常温重合レジンでは研磨を行うと、研磨で削除された部分に含まれると考えら

れる残留モノマ量以上の残留モノマ量が減少した。これは研磨時に発生する熱によって、重合がさらに進化したためであると考えられる。また常温重合レジンの残留モノマ量は、23°C 大気中に保存した場合、離型後3日目までは減少するが、それ以後は一定となった。熱サイクル試験を行った常温重合レジン試料の残留モノマ量は、37°C の水中に浸漬して保存した場合よりもいじりしく減少した。これは60°C の温水中で重合が進化したためであると考えられる。

4. 常温重合レジン吸水量は加熱重合レジン1.5～3倍になった。加熱重合レジン吸水量は離型直後からほとんど変化しないが、常温重合レジン吸水量は離型後3日目までいじりしく増加し、それ以後は緩やか

になる。

5. 離型前の変形は内部応力の蓄積と解放に密接な関係があり、離型後の変形は試料の重量変化、すなわち残留モノマ量や吸水量に関係する。

稿を終わるにあたり、終始ご懇篤なご指導を賜った恩師豊田静夫教授に対し、深甚なる感謝の意を表するとともに、本研究に対し数多くのご教示をいただいた九州歯科大学歯科理工学教室林一郎教授、井上勝一郎助教授に心から感謝致します。

また、本研究にご協力いただいた松下伸一、日高里史、竹内敏洋各学兄をはじめ、歯科理工学教室員ならびに補綴学教室員諸兄に厚く御礼申し上げます。

引用文献

- 1) Blumenthal, L. M. : Recent german developments in the field of dental resins, Fiat final report, Nr. 1185, 1947. ; 8) から引用
- 2) Jeffreys, F. E. : Use of self-curing resins in repairing and relining denture, J. Amer. Dent. Ass. 44 : 298—304, 1953.
- 3) McCracken, W. L. : Auxiliary uses of cold-curing acrylic resins in prosthetic dentistry, J. Amer. Dent. Ass. 47 : 298—304, 1953.
- 4) Stanford, J. W., Burns, C. L., *et al.* : Self-curing resins for repairing dentures: some physical properties, J. Amer. Dent. Ass. 51 : 307—315, 1955.
- 5) Anthony, D. H. and Peyton, F. A. : Dimensional accuracy of various denture-base materials, J. Prosth. Dent. 12 : 67—81, 1962.
- 6) Peyton, F. A. and Anthony, D. H. : Evaluation of dentures processed by different techniques, J. Prosth. Dent. 13 : 269—282, 1963.
- 7) Mowery, W. E., Burns, C. L., *et al.* : Dimensional stability of denture base resins, J. Amer. Dent. Ass. 57 : 345—353, 1958.
- 8) 原田義雄 : 義歯床用常温重合樹脂に関する研究, 口病誌 32 : 291—312, 1965.
- 9) 増原英一・田中吉三 : 架橋剤による歯科用メタクリル樹脂の内部気泡の消滅, 歯理工誌 2 : 48—54, 1961.
- 10) 増原英一・田中吉三 : 架橋重合した 歯科用 メタクリル 樹脂の 物理的性質について, 歯理工誌 2 : 150—155, 1961.
- 11) Beall, J. R. : Wear of acrylic resin teeth (progress report), J. Amer. Dent. Ass. 30 : 252—256, 1943.
- 12) 熱田 充・平沢 忠・他 : 硬質メタクリル樹脂の研究 (I) 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.
- 13) 正慶康雄 : アルキレンジメタクリレートを架橋剤とした歯科用レジンに関する基礎的研究, 歯材器誌 25 : 118—133, 1971.
- 14) 野村泰正 : 歯科用レジンとしての TMMT-methacrylate 系レジン基礎的性質, 歯材器誌 31 : 174—186, 1974.
- 15) 鈴木一臣・宮崎光治・他 : 架橋ポリマー (MMA-TMMT) とその性質 (その 1), 歯材器誌 31 : 5—8, 1974.
- 16) 佐藤 浩 : 常温重合レジン機械的性質に対するポリエチレングリコールジメタクリレート類の影響, 歯理

- 工誌 18:57—66, 1977.
- 17) 佐藤 浩・中林宣男・他：常温重合レジンの機械的性質に対する各種架橋剤の影響，歯理工誌 19:217—226, 1978.
 - 18) 堀内 章：常温重合レジンの機械的性質の経時的変化について（第2報）架橋剤ネオペンタルグリコールジメタクリレートの影響，歯理工誌 20:162—167, 1979.
 - 19) 野間夫之：第3級アミンと過酸化ベンゾイルによるメタクリル酸メチル重合，同志社大工学雑誌 5:54, 1954.
 - 20) 武田 耕：過酸化ベンゾイル—アミン触媒を使用した義歯床用樹脂の試作に関する研究，歯材器誌 24:51—71, 1971.
 - 21) 金竹哲也：歯科理工学通論，永末書店，京都，1962，229—256.
 - 22) 増原英一：床用レジンの機械的性質と合理的な取扱ひ方，日本歯科評論 19:4—5, 1958.
 - 23) 藤井正道・堀部 隆・他：加熱重合方法と義歯床用レジン of 性質，歯材器誌 17:28—34, 1968.
 - 24) 平沢 忠・永光達雄・他：重合過程におけるメタクリルレジンのかたさの変化，歯理工誌 15:211—218, 1974.
 - 25) 加藤仁朗・西井正道：各種ヒートショック型床用樹脂の比較検討，歯材器誌 17:51—60, 1968.
 - 26) 木村純三：MMA-styrene copolymer の床用材料への応用，歯材器誌 23:81—101, 1970.
 - 27) 木村賢亮：メタクリレート系コポリマーの粉末を使用した床用樹脂の試作研究，歯理工誌 12:15—38, 1971.
 - 28) 江藤世助：歯科床用レジン of 餅状化期間延長に関する研究—MMA-nBMA コポリマーの歯科床用レジンへの応用について—，歯材器誌 31:46—60, 1974.
 - 29) 平沢 忠・永田勝久：歯科用メタクリルレジンに関する研究（第4報）流し込みレジン of 流動性と硬化時間について，歯理工誌 16:73—78, 1975.
 - 30) 今井芳長・桜井善忠・他：市販床用レジン of 機械的性質の比較検討，歯科学報 67:1520—1524, 1967.
 - 31) Shepard, W. L.: Denture bases processed from a fluid resin, J. Prosth. Dent. 19:561—572, 1968.
 - 32) Koblitz, F. F., Smith, R. A., *et al.*: Fluid resin processing in a rigid mold, J. Prosth. Dent. 30:339—346, 1973.
 - 33) 河村庄治郎・野首孝詞：注入型レジンによる補綴について，歯科時報 24(10), 12—19, 1970.
 - 34) 熱田 充・安田 登・他：流し込み法による正確なレジン床のつくり方，DE 17:4—14, 1971.
 - 35) 奥野善彦・佐野敬一・他：注入型レジン重合法における人工歯 of 移動と咬合高径の変化について—特殊石こう埋没材を使用した場合—，補綴誌 18:403—409, 1975.
 - 36) 増原英一・春日均・他：コア—システムによる金属床，レジン床義歯 of 作り方—パラプレスを用いて—，DE 38:1—9, 1976.
 - 37) 伊豆秀雄：流し込みレジン of フラスコ埋没法に関する研究，補綴誌 20:304—316, 1976.
 - 38) 増原英一・原田義雄：義歯床用メタクリル樹脂 of 新乾熱重合法，歯理工誌 5:116—120, 1964.
 - 39) 矢野由人・坪井恭一：常温重合レジン of 新しい形成方法（スプレッド法），歯界展望 47:739—744, 1976.
 - 40) 中井宏之・東口茂治・他：義歯床作製時 of 諸条件がその再現性に及ぼす影響について（その1），歯材器誌 12:43—52, 1965.
 - 41) Phillips, R. W. and Skinner, E. W.: Skinner's science of dental materials, 17th Ed. Saunders Co., Philadelphia, 1973, 157—242.
 - 42) 中村文彬・角田篤美：軟性レジン，床用温成レジンおよびポーセレン of 生体組織反応，阪大歯誌 10(2):25—29, 1965.
 - 43) Wolcott, R. B., Paffenbarger, G. C., *et al.*: Direct resinous filling materials: temperature rise during polymerization, J. Amer. Dent. Ass. 42:253—263, 1951.

- 44) 吉田龍三・丸岡寛昭・他：注入型レジンの生体組織反応，補綴誌 14：127—134，1970.
- 45) 西島國明：流し込みレジンに関する基礎的研究，日大歯学 48：427—438，1974.
- 46) 堀内 章：常温重合床用レジンの機械的性質の経時的変化について（第1報）残留モノマの影響，歯理工誌 20：155—161，1979.
- 47) 奥野善彦・野首孝詞：注入型レジン床義歯の経過観察からみた問題点とその対策，歯界展望 44：219—227，1974.
- 48) 門磨義則・中林宣男：流し込み床用レジン残留モノマー，DE 36：28—31，1976.
- 49) Smith, D. L. and Schoonover, I. C. : Direct filling resins: dimensional changes resulting from polymerization shrinkage and water sorption, J. Amer. Dent. Ass. 46：540—544, 1953.
- 50) 平沢 忠：即硬性レジン重合硬化時の収縮について，歯材研報 2：388—396，1962.
- 51) 三宅茂樹：歯科用レジン重合時に発用する内部応力に関する研究，九歯会誌 31：471—485，1978.
- 52) 滝 豊：定型試料（金型）を用いたレジン重合後の変形に関する研究，九歯会誌 32：820—832，1979.
- 53) 永田勝久・平沢 忠・他：流し込みレジン重合開始点について，歯理工誌 17：132—138，1976.
- 54) 永田勝久・佐藤雅彦：重合収縮の発現部位と義歯床の適合精度について，歯理工誌 19：153—158，1978.
- 55) 松本直之・佐久間清文：流し込みレジン加工精度，補綴臨床 4：117—123，1971.
- 56) 安田 登・佐藤 浩・他：流し込みレジンによる正確な義歯床の作り方（スプルー形態と重合収縮について），歯理工誌 15：205—210，1974.
- 57) 松本直之・今井基泰・他：Trupour 流し込みレジン法—レジン再現性について—，補綴臨床 9：45—53，1976.
- 58) Osborne, J. : Internal strains in acrylic denture base materials, Brit. Dent. J. 82：204—212，1947.
- 59) Barco, M. T. and Moore, B. K. : The effect of relining on the accuracy and stability of maxillary complete dentures -An *in vitro* and *vivo* study- J. Prosth. Dent. 42：17—22, 1979.
- 60) Young, J. M. : A study of the accuracy of the apposition of palatal tissues to complete dentures, J. Prosth. Dent. 23：136—147，1970.
- 61) 森戸光彦・三輪悦子・他：適合試験用ホワイトシリコンの物理的性質について（第1報）荷重量と径の菲膜厚さに与える影響について，補綴誌 23：499—503，1979.
- 62) Woelfel, J. B. and Paffenbarger, G. C. : Pressure—indicator—paste patterns in duplicate dentures made by different processing technics for the same patients, J. Amer. Dent. Ass. 70：339—343，1965.
- 63) Goodkind, R. J. and Schulte, R. C. : Dimensional accuracy of pour acrylic resin and conventional processing of cold-curing acrylic resin bases, J. Prosth. Dent. 24：662—668，1970.
- 64) 浅見 高：アクリル樹脂，日刊工業新聞社，東京 1977，85—88.
- 65) Woelfel, J. B., Paffenbarger, G. C., *et al.* : Some physical properties of organic denture base materials, J. Amer. Dent. Ass. 67：489—504，1963.
- 66) 奥野善彦・野首孝詞・他：注入型レジンとレジン歯との接着に関する研究，補綴誌 17：445—453，1973.