九州歯会誌 46 (1) : 246 ~ 264, 1992.

カラーレスセラモメタルクラウンへの 試作光重合型モノマーの応用

— マージン修正用ポーセレンの築盛 —

浅 尾 武

九州歯科大学大学院歯学研究科歯科補綴学第2専攻 (指導: 内田康也教授)

九州歯科大学歯科理工学講座 (指導: 小園凱夫教授)

平成3年12月25日受理

Application of Experimental Light-curing Monomer to Collarless Ceramo-metal Crown

— Forming of Shoulder Porcelain —

Takeshi Asao

Second Department of Prosthetic Dentistry (Director: Prof. Yasunari Uchida)

Department of Materials Science (Director: Prof. Yoshio Kozono)

Kyushu Dental College, Kitakyushu, Japan

Collarless ceramo-metal crowns have been widely used because of their superior esthetics at the shoulder as well as the protection of the gingival margin from direct exposure to metal. There are, however, some difficulties in fabricating the crown with satisfactory marginal fit and/or correcting the contour of the loosely fitting porcelain shoulder. In order to overcome such problems in this study, the light-curing process was attempted for forming the porcelain with the experimental monomers. The monomers were composed of 1, 3-butanediol dimethacrylate monomer (BDMA) as a base monomer, glycidil methacrylate monomer (GMA) as a diluent, dl-camphor quinone as a photosensitizer, and N, N-dimethyl-p-toluidine as a reducing agent. Four monomers with different BDMA to GMA ratios were prepared: 1 : 0 (referred to as M_{1-0}), 1 : 1 (M_{1-1}), 1 : 1.5 ($M_{1-1.5}$), and 1 : 2 (M_{1-2}). Their performances were discussed by comparing with the porcelain formed with distilled water followed by firing at 900°C as a control.

The porcelain formed by the light-curing process showed 10 to 15% larger volumetric shrinkage in firing than the control because the porcelain powders could be less incorporated in the mixture with the viscous monomers. The shrinkage not only compensated for the lowered density of the porcelain but also markedly reduced the size of porosities except for the monomer M_{1-0} that produced significantly larger size and number of porosities in the fired porcelain. It was reflected in the compressive strength not smaller than that of the control.

When the porcelains formed with the monomers were fired at a temperature lower than

850°C, the shade turned blackish due to the incomplete combustion of the polymers. However, distinguishable color differences could no more be found after firing at 900°C among the control and the porcelains formed with M_{1-0} , M_{1-1} and $M_{1-1.5}$.

The monomers were applied to form the shoulder porcelain at the margin of the collarless ceramo-metal crown on the plaster die to correct its margin contour. When distilled water was routinely used, a considerable amount of porcelain powders remained on the die shoulder in lifting the crown. With the use of M_{1-0} and M_{1-1} , however, almost all the powders could be withdrawn as a bulk from the die together with the crown, although no improvements were found on the separation from the die with $M_{1-1.5}$ and M_{1-2} . As a result, the margins showed excellent fit to the die shoulder after firing when M_{1-0} and M_{1-1} were used for formation, while larger marginal gaps were observed in the cases of the control and the other two monomers.

From the foregoing findings, it was suggested that the light-curing forming of the shoulder porcelain with the experimental monomer M_{1-1} would be an extremely useful technique for improving the workability and marginal fit without adversely affecting the physical and mechanical properties.

Key words : Collarless ceramo-metal crown / BDMA monomer / Light-curing / Shoulder porcelain forming

緒 言

審美的な修復物として陶材焼付鑄造冠が応用されるようになって 30 年が経過した。しかし、その予後に関して種々な問題が提起されており、十分に解決されていない部分も残されている。そのひとつに歯頸部辺縁歯肉にみられる変色がある。また、唇側マージン部が金属であることから、金属色の透過や金属の露出による審美性が問題となってきた¹⁻⁵⁾。その対策として、メタルカラーを薄くしたり、金メッキしたりする方法などが紹介されたが、根本的な対策法にはならなかった。

そこで、マージン部の金属の露出を防ぐ方法として、1956 年、Brecker⁶⁾ によってポーセレンマージンを持つカラーレスセラモメタルクラウンが考案された。このカラーレスセラモメタルクラウンは唇側マージン部の審美性の問題を解決でき、マージン部の色調、強度および従来の陶材焼付鑄造冠の利点を合わせもつものである。また、マージン部にメタルが露出しないため、マージンを歯肉同縁に設定することができるようになってきた。

カラーレスセラモメタルクラウンの作製方法には、白金箔⁷⁾および耐火模型材による方法やダイレクトリフト法^{8,9)} などがある。しかしながら、これらの方法では技工操作上問題点が多く、適合のよい修復物は得られな

い。白金箔による方法では箔の歯型への圧接不足や箔を取り除いたときのポーセレンマージンの破折に起因するマージン部の適合性が問題となってきた。また、耐火模型材による方法では模型材自体の強度不足や操作の繁雑さなどの難点があり、ダイレクトリフト法では築盛したマージン部のポーセレン泥の一部が歯型に付着するため、歯型からの脱離が困難である。ワックス・ポーセレン・テクニックにおいても、ワックスの粘度ならびに表面張力が大きくて多量のポーセレン粉末を混入させることができず、コンデンスも十分に行えないため、ポーセレン内部に気泡が生じやすい。さらに、これらの方法では、いずれもポーセレン焼成時の収縮が大きいため十分な適合性が得られず、グレージング後にマージン部の修正を必要とする。グレージング後のマージン部の間隙量は 100 μm といわれており、この間隙にポーセレン泥を築盛することは技工操作上困難である。この問題を改善するために近年、光重合方式によるポーセレンマージンの築盛法が紹介された^{10,11)}。しかし、この方法もいまだ確立されておらず、マージン部修正用ポーセレンに適用した場合、白濁や黒変によるポーセレンへの色調に対する影響など新たな問題が生じてきた¹²⁾。

そこで、本研究では、光重合法を応用したポーセレン築盛用混和モノマー液を試作し、カラーレスセラモメタ

ルクラウンの作製操作を容易にするとともに適合性、ポーセレンの色調などの問題点を改善することを試み、臨床応用の可能性を検討した。

材料および方法

予備実験において、応用可能と思われる数種類のモノマーを選び、粘度、焼成時のススの発生の有無、ポーセレンの変色などについて検討した結果、1,3-ブタンジオールジメタクリレート (BDMA) がもっとも好ましいものであることがわかった。したがって、このBDMAをベースモノマーとして、これに光増感剤dl-カンファーキノン (CQ) および還元剤N,N-ジメチル-p-トルイジン (DMPT) をそれぞれ1 wt%の割合で配合し、光重合型モノマーを作製した。また、希釈剤にはグリシジルメタクリレート (GMA) を選び、Table 1に示すように容積比で1:1, 1:1.5および1:2の割合に希釈した。

ポーセレンにはマージン修正用ポーセレン (CPMパウダー, 松風) を使用した。蒸留水を用いて十分コンデンスを行いながら築盛し、乾燥・焼成したものをコントロールとした。光重合法による築盛にあたっては、ポーセレン粉末を試作モノマーと混和し、蒸留水の場合と同様にコンデンスを行った後、可視光線を照射して重合させた。焼成スケジュールは、コントロールでは700℃で5分間乾燥後、900℃まで加熱して焼成した。光重合型モノマーで築盛したものでは、700℃で乾燥するとポリマーが急激な燃焼を起こしてポーセレン全体に著しい黒変が生じたので、650℃で5分間乾燥後、900℃まで加熱して焼成した。また、減圧焼成の場合、880℃まで減圧下で昇温し、そこで大気圧に戻して900℃まで加熱し

た。

以下の実験にはそれぞれ5個の試験片を作製し、測定ならびに観察を行った。

I. 焼成収縮、気泡および圧縮強さ

蒸留水および各モノマーをそれぞれ0.15 mlガラス練板上にとり、予め秤量した一定量のポーセレン粉末から築盛可能な範囲内でできるかぎり多くの粉末を混和液中に混入させ、その粉末の残余量から各液への最大粉末混入量を求めた。この結果をそれぞれの最適混和比とし、以後の試験片築盛にはすべてこの比になるように秤量して混和した。

直径6 mm、厚さ3 mmのモールドに築盛した各試験片について、焼成後の空気中ならび蒸留水中での重量測定から、体収縮率および密度を算出した。その後、試験片を包埋して断面を研磨し、ポーセレン内部の気泡を顕微鏡観察するとともに、画像解析処理装置 (PIAS LA-4, PIAS) を用いて気泡の数および面積率を求めた。このとき直径10 μm 以上の大きさの気泡を検出することを目標として観察倍率を設定したが、測定後計算した結果、検出対象となった最小の気泡は48 μm^2 (直径7.8 μm) の大きさであった。

また、蒸留水およびM₁₋₀モノマーを用いて混和・築盛し、700-900℃で焼成したポーセレンの断面について、顕微鏡観察により各温度での内部構造ならびに気泡の状態を調べた。

圧縮試験は万能引張試験機 (TENSILON UTM-III-500, オリエンテック) を用い、クロスヘッドスピード2 mm/minで行った。試験片は直径3 mm、高さ5 mmのモールドに築盛し、焼成後試験片の上下面を平行になるように研磨した。

II. 表面性状

直径3 mm、厚さ2 mmのモールドに築盛して焼成した試験片を用いて、光沢度および表面あらさを測定した。光沢度の測定には測色色差コンピュータ (ND-101-DC型, 日本電色) を使用し、各試験片とも任意の3ヶ所について測定した結果から平均値を求めた。表面あらさの測定には万能表面性状測定機 (SE-3C型, 小坂研究所) を用い、各試験片とも3カ所で測定を行って10点平均あらさを算出した。

また、走査電子顕微鏡 (JSM T-300, 日本電子) により表面状態を観察した。

III. 色調

直径3 mm、厚さ2 mmの試験片について、測色色差コンピュータを用いて色度、明度および色差を測定した。ま

Table 1 Experimental light-curing monomers used for porcelain forming

Code	Base	Diluent	Base/Diluent
M ₁₋₀	BDMA	—	—
M ₁₋₁	BDMA	GMA	1/1
M _{1-1.5}	BDMA	GMA	1/1.5
M ₁₋₂	BDMA	GMA	1/2

control Distilled water

BDMA : 1,3-butanediol dimethacrylate monomer

GMA : glycidil methacrylate monomer

All the monomers includedl-camphorquinone as a photosensitizer and N,N-dimethyl-p-toluidine as a reducing agent.

た、モノマーで築盛した場合の厚さの影響を調べるため、 M_{1-0} を用いて5mmまでの厚さの試験片を作製し、同様の測定を行った。さらに、蒸留水および M_{1-0} の場合に対して、700-900℃での焼成温度による色調の変化についても調べた。各試験片とも任意の5点で測定し、その平均値を求めた。

IV. 歯型との分離性

適合性試験用金型としてマージン部が90°のショルダーでテーパ 5°のクラウンの支台金型を用いた。通法に従い金型の印象採得を行って、超硬せっこうを注入し、模型上でカラーレスセラモメタルクラウンを作製した。グレージングまで行った後、作業模型上でのクラウンのマージン部とフィニッシングラインとの間隙量を読み取り顕微鏡で測定した。その後、蒸留水を用いた通法と光重合法によって、作業模型上でマージン部修正用ポーセレン (CPM パウダー, 松風) を築盛した。築盛にあたって分離剤は、蒸留水を用いる場合はイソステッフ (レンフェルト) を、光重合法モノマーの場合はジーセラセパレーター (GC) を使用した。

築盛後クラウンを作業模型から撤去し、作業模型ショルダー部に付着して残留したポーセレン粉末を実体顕微鏡で観察した。焼成後、クラウンを再び作業模型に戻し、クラウンマージンと作業模型ショルダーとの間隙量を読み取り顕微鏡で測定し、築盛前後の比較を行った。その後、クラウンを作業模型にりん酸亜鉛セメント (エリートセメント, GC) を用いてセメント合着し、包埋して歯軸に沿って切断し、研磨した後金属顕微鏡でマージン部の辺縁形態ならびに適合状態を観察した。これらのクラウンの作製過程はすべて実体顕微鏡下で行った。

結 果

I. 焼成収縮, 気泡および圧縮強さ

一定量 (0.15 ml) の蒸留水および試作光重合法モノマーに対して、築盛可能な範囲内で混入できるポーセレンの最大粉末量を Fig. 1 に示す。 M_{1-0} に混入できる最大粉末量は、蒸留水の場合の 1/2 程度にすぎなかった。BDMA への希釈剤の添加量が多くなるにつれて粉末混入量は増加し、 $M_{1-1.5}$ で蒸留水の場合の約 75% に達したが、それ以上希釈剤が増しても粉末混入量の変化はみられなかった。

Fig. 2 は焼成によるポーセレンの体積収縮率を示している。大気焼成した場合、蒸留水を用いたコントロールで約 30% の収縮がみられた。光重合法モノマーを用いると収縮はかなり大きくなり ($p < 0.01$), M_{1-0} で

Fig. 1 Maximum amount of porcelain powder mixable with 0.15 ml of liquid on forming.

Fig. 2 Effect of mixing liquid on volumetric shrinkage of porcelain.

□ in air   ▨ under vacuum

Fig. 3 Effect of mixing liquid on density of fired porcelain.

□ in air   ▨ under vacuum

35% となった。希釈剤を含むモノマーを用いると収縮はさらに大きくなり、いずれも 40% 前後であった。減圧焼成すると、いずれの場合も収縮は著しく大きくなっ

たが、とくに M_{1-0} および M_{1-1} では 50% を越える大きな収縮が認められた。

Fig. 3 は焼成後のポーセレンの密度を示している。減圧焼成することによって、大気焼成の場合より密度は大きくなった。いずれの焼成においても、 M_{1-0} のみがコ

ントロールより小さな密度となり、他の希釈剤を含むモノマーではコントロールと同程度の密度であった。また、 M_{1-0} とコントロールとの密度の差は減圧焼成することによって幾分小さくなる傾向にあった。

本実験で用いたポーセレンの焼成温度は 900°C である

(a) 700°C

(b) 750°C

(c) 800°C

Fig. 4-1 Inside microstructure of porcelain fired under vacuum at different temperatures.
left : formed with distilled water   right : formed with M_{1-0}

(d) 850°C

(e) 900°C

Fig. 4-2 Inside microstructure of porcelain fired under vacuum at different temperatures.
left : formed with distilled water   right : formed with M_{1-0}

が、700–900°C の温度で減圧焼成したときのポーセレン断面の顕微鏡写真を Fig. 4 に示す。左は蒸留水を用いた場合、右は M_{1-0} を用いた場合である。700°C ではまだポーセレン粉末が明瞭に観察される。 M_{1-0} には大きな空隙が数多く認められた。750°C で焼成した試験片では、粉末の表層が溶融して焼結し始めており、空隙は分散して小さくなっていた。800°C ではほぼ全面で溶着した様子がみられ、粒子の境界は識別できなくなった。この段階で気泡の存在が明瞭になり、 M_{1-0} には大きな気泡が多く残留していた。850°C および 900°C で焼成した試験片では、800°C の場合と見かけ上変化は観察されなかった。

Fig. 5 は、900°C で焼成したポーセレン断面に存在する $48 \mu\text{m}^2$ 以上の大きさの気泡を対象にして画像解析を行い、定量的に比較した結果を示している。数は 1mm^2 当たりの気泡の個数をあらわし、面積率は一定面積内で気泡が占める割合 (%) をあらわしている。コントロール

においては、大気焼成によって $500 \mu\text{m}^2$ 以上の大きな気泡の数は 1mm^2 当たり約 12 個となり、面積率で 4.3% を占めていたが、減圧焼成すると $500 \mu\text{m}^2$ 以上の大きな気泡は減少し、 $48 \sim 50 \mu\text{m}^2$ の小さな気泡が約 1.5 倍に増加した。 M_{1-0} の場合、大気焼成を行うと $500 \mu\text{m}^2$ 以上の大きな気泡が著しく増加し、面積率で約 10% を占めていた。減圧焼成することによって $500 \mu\text{m}^2$ 以上の大きな気泡は半減し、小さな気泡が増加した。希釈したモノマーを用いると、大気焼成の場合で $500 \mu\text{m}^2$ 以上の大きな気泡は著しく減少し、 $100 \mu\text{m}^2$ 以下の小さな気泡がコントロールの約 1.5 倍になった。減圧焼成することによって大きな気泡だけでなく小さな気泡もコントロールより減少する傾向にあった。Fig. 6 は、対象とした $48 \mu\text{m}^2$ 以上のすべての気泡について加算した総数および総面積率を示している。大気焼成した場合、コントロールに比べて M_{1-0} では気泡の数は変わらないまま面積率が著しい増加を示したが、 M_{1-1} 、 $M_{1-1.5}$ および M_{1-2} では逆

Size indices for porosity distribution in Fig. 5 (μm^2)

A : 500	E : 300-350	I : 100-150
B : 450-500	F : 250-300	J : 50-100
C : 400-450	G : 200-250	K : 48- 50
D : 350-400	H : 150-200	

(a) control

(b) M₁₋₀ (c) M₁₋₁

Fig. 5-1 Number and relative occupation area of porosity in fired porcelain.

(d) M_{1-1.5} (e) M₁₋₂

Fig. 5-2 Number and relative occupation area of porosity in fired porcelain.

Fig. 6 Total number and relative occupation area of porosity in fired porcelain.

□ in air   ▨ under vacuum

Fig. 7 Effect of mixing liquid on compressive strength of fired porcelain.

□ in air   ▨ under vacuum

Fig. 9 Effect of mixing liquid on luster of fired porcelain.

open marks : in air

solid marks : under vacuum

Fig. 10 Effect of mixing liquid on surface roughness of fired porcelain.

open marks : in air

solid marks : under vacuum

に数が著しく増加し、面積率は減少していた。減圧焼成すると、希釈剤を含むモノマーを用いた場合はいずれも気泡の数、面積率ともコントロールに比べて少なくなった。コントロールおよび M_{1-0} においては、減圧焼成によって大気焼成した場合より面積率は減少し、数が著しく増加する結果となった。この傾向はとくに M_{1-0} で顕著にみられた。

焼成したポーセレンの圧縮強さを Fig. 7 に示す。 M_{1-0} では、減圧焼成すると試験片に著しい変形が生じ、圧縮試験が不可能であったため、図には M_{1-0} の減圧焼成後の圧縮強さは示されていない。他の場合では、大気焼成と減圧焼成との間に大きな差はみられなかった。 M_{1-0} の圧縮強さはコントロールより著しく低下した。しかし、希釈したモノマーを用いると、圧縮強さがコントロールより同程度かあるいはコントロールをやや上回るようになる傾向を示した。

II. 表面性状

Fig. 8 に焼成したポーセレン表面の走査電顕 (SEM) 像を示す。大気焼成した場合には、モノマーを用いた試験片とコントロールとの間で表面状態に大きな差はみられず、いずれも減圧焼成に比べて平滑な表面であった。減圧焼成すると表面に凹凸が生じ、その凹凸はモノマーを用いた場合の方が大きくなる傾向にあった。しかし、希釈剤の量の多少による変化は観察されなかった。表面の光沢度は、Fig. 9 に示すようにいずれも大気焼成した場合の方が大きくなり、またモノマーを用いるとコントロールより光沢度が低下する傾向がみられた。表面あらさ値は大気焼成した場合著しく小さく、モノマーを用いても変化は認められなかった (Fig. 10)。減圧焼成すると、コントロールであらさ値は約 5 倍に増大した。 M_{1-0} ではさらに大きくなったが、希釈剤を加えることによって小さくなり、また希釈剤の量が増すにつれて次第に小さくなった。しかし、全般的にあらさ値は小さく、最大で M_{1-0} の $2\mu\text{m}$ であった。

III. 色調

焼成したポーセレン試験片について、CIE 表示による x , y 値をプロットした色度図を Fig. 11 に示す。大気焼成および減圧焼成のいずれにおいても、コントロール試験片と光重合型モノマーを用いた試験片との間で色度に大きな違いはみられなかった。また、モノマー希釈剤の影響も認められなかった。

Fig. 12 は、 M_{1-0} モノマーで築盛した場合のポーセレン試験片の厚さによる色度の変化を示している。厚さ 4 mm までは色度に大きな変化はみられなかったが、厚さが

(a) control

(b) M₁₋₀

(c) M₁₋₁

Fig. 8 Surface aspects of porcelain fired in air (left) and under vacuum (right).

Fig. 11 Chromaticity coordinates of fired porcelain for each mixing liquid.
open marks : in air
solid marks : under vacuum

Fig. 12 Chromaticity coordinates of fired porcelain for each specimen thickness.
open marks : in air
solid marks : under vacuum

Fig. 13 Brightness of fired porcelain for each mixing liquid.
open marks : in air
solid marks : under vacuum

Fig. 14 Brightness of fired porcelain for each specimen thickness.
open marks : in air
solid marks : under vacuum

Table 2 Color difference of fired porcelain between the mixing liquids used for formation

control	—				
M ₁₋₀	0.96	—			in air
M ₁₋₁	0.36	0.34	—		
M _{1-1.5}	0.60	0.44	0.05	—	
M ₁₋₂	0.79	0.29	0.08	0.05	—
	control	M ₁₋₀	M ₁₋₁	M _{1-1.5}	M ₁₋₂

control	—				
M ₁₋₀	0.54	—			under vacuum
M ₁₋₁	0.20	0.64	—		
M _{1-1.5}	0.21	0.09	0.42	—	
M ₁₋₂	1.45	2.67	0.80	2.20	—
	control	M ₁₋₀	M ₁₋₁	M _{1-1.5}	M ₁₋₂

Table 3 Color difference of fired porcelain between specified thicknesses with use of M_{1-0} for formation

2 mm	—			
3 mm	0.64	—	in air	
4 mm	0.99	0.23	—	
5 mm	19.09	25.09	28.46	—
	2 mm	3 mm	4 mm	5 mm

2 mm	—			
3 mm	0.30	—	under vacuum	
4 mm	0.39	0.38	—	
5 mm	11.75	14.77	16.14	—
	2 mm	3 mm	4 mm	5 mm

Table 4 Color difference of porcelain between firing temperatures

700°C	—				
750°C	70.59	—	with water		
800°C	264.16	180.42	—		
850°C	188.09	119.52	7.06	—	
900°C	70.59	82.67	46.40	8.44	—
	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C

700°C	—				
750°C	136.49	—	with M_{1-0}		
800°C	139.19	573.31	—		
850°C	192.75	638.66	4.39	—	
900°C	116.68	476.66	4.36	14.28	—
	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C

Fig. 15 Chromaticity coordinates of porcelain fired at particular temperatures.
open marks : formed with distilled water
solid marks : formed with M_{1-0}

5 mmになると x, y 値ともに小さくなる傾向にあった。この傾向は、大気焼成より減圧焼成した場合の方が大きかった。

ポーセレンの明度は、Fig. 13 に示すように光重合型モノマーを用いて築盛しても、コントロールとほとんど差はみられなかった。減圧焼成することによって、大気焼成に比べてポーセレンの明度は大きな低下を示した ($p < 0.01$)。Fig. 14 は明度におよぼすポーセレンの厚

Table 5 Color difference of fired porcelain between distilled water and M_{1-0} used as the liquid for formation

Firing temperature	Color difference
700°C	2.38
750°C	250.86
800°C	19.88
850°C	2.17
900°C	0.16

さの影響を示している。4 mmまでは明度に差はみられなかったが、5 mmになると大気焼成した場合に明度は著しく大きくなった ($p < 0.01$)。しかし、減圧焼成では他の厚さの試験片とほぼ同程度の明度であった。

Table 2 は各混和液を用いた場合のポーセレン間の色差を示している。大気焼成した場合、いずれの試験片の間においても色差値は1以下であった。減圧焼成すると M_{1-2} のみがコントロールならびに M_{1-0} 、 $M_{1-1.5}$ との間で幾分大きな色差を示したが、他はいずれも小さな値であった。厚さが異なると Table 3 にみられるように、4 mmまでは色差は小さかったが、5 mmで著しく大きな色差が認められるようになった。また、肉眼的にはいずれの試験片にも黒変等は認められなかった。

Fig. 15 は蒸留水あるいは M_{1-0} を用いて築盛し、700-

(a) distilled water

(b) M_{1-0} (c) M_{1-1} (d) $M_{1-1.5}$ (e) M_{1-2}

Fig. 16 Residual porcelain powders on the plaster die shoulder from the margin porcelain after direct lift following formation.

900°C の異なった温度で焼成したポーセレンの色度を示している。いずれの場合も焼成温度によって色度に変化があらわれた。焼成温度 800°C までは蒸留水と M_{1-0} を用いた場合とで色度にはほとんど差はみられなかったが、焼成温度 800°C と 900°C の試験片では蒸留水を用いた場

合のほうが x 値が高くなる傾向にあった。

Table 4 には蒸留水あるいは M_{1-0} を用いて築盛し、各温度で焼成したポーセレン間の色差を示している。また、Table 5 は蒸留水を用いた場合と M_{1-0} を用いた場合の同じ焼成温度における色差を示している。焼成温度によってポーセレンには著しい色差があらわれた。とくに、 M_{1-0} においては 750°C 焼成と 800°C 以上の焼成との間に顕著な色差が生じた。800°C を越えるといずれの場合も色差が小さくなる傾向にあった。蒸留水を用いた場合と M_{1-0} を用いた場合との間には 750°C 焼成で著しく大きな色差がみられたが、焼成温度が高くなるにつれて色差は激減していき、900°C 焼成では 0.16 という小さな色差となった。肉眼的には、蒸留水を用いて築盛した場合、700°C 焼成では白濁がみられたが、焼成温度が上昇するにつれて白濁は消え透明感が増加した。 M_{1-0} を用いた場合には、700°C 焼成では蒸留水の場合と同様に白濁を示したが、750–800°C の間でポーセレンに黒変が生じ、850°C でもわずかに黒変が認められた。しかし、900°C まで焼成温度が上昇すると黒変はほぼ消失し透明感が得られるようになった。

IV. 歯型との分離性

Fig. 16 はマージン部修正時に超硬せっこう歯型上に残留したポーセレンを示している。ポーセレン築盛物を歯型から撤去する際にその一部がはがれ、歯型ショルダー部に残留したものが白い隆起物として観察される。蒸留水を用いて練和した場合、かなり多量の残留がみられた。M₁₋₀ および M₁₋₁ の場合にはポーセレンの残留はわずかに認められたが、フィニッシングライン上には残留していなかった。しかし、M_{1-1.5} および M₁₋₂ ではショルダー部フィニッシングライン上に蒸留水の場合と同様にかなり多量のポーセレンが残留していた。

Fig. 17 はカラーレスセラモメタルクラウンの試適時にフィニッシングライン上でみられたマージンと歯型ショルダーとの間隙を示している。グレージング後の間隙は 60 μm 前後であった。マージン部修正後には蒸留水を用いた場合で約 40 μm となったが、M₁₋₀ および M₁₋₁ を用いて築盛すると間隙は 25 μm にまで減少した。さらに、希釈率が多くなると間隙は大きくなり、M₁₋₂ で

Fig. 17 Marginal gap of ceramo-metal crown with die shoulder after marginal correction.

(a) control

(b) M₁₋₀

(c) M₁₋₁

(d) M_{1-1.5}

Fig. 18 Axial cross section around the corrected margin of ceramo-metal crown after cementation.

は $50\mu\text{m}$ 程度にまでなった。

Fig. 18 は、マージン部を修正したクラウンをセメント合着し、歯軸に沿った断面で観察したマージン部である。 M_{1-0} および M_{1-1} を用いて築盛した場合には良好なマージン部の適合状態を示しているが、蒸留水および $M_{1-1.5}$ を用いた場合にはフィニッシングライン上に大きなギャップが認められた。 M_{1-2} を用いた場合も $M_{1-1.5}$ と同様であった。

考 察

I. 焼成収縮、気泡および圧縮強さ

光重合型モノマーを用いて築盛した場合、モノマーの粘度が高いためポーセレン粉末を多量に混入することが非常に困難である。とくに BDMA モノマー単独では、振動法によるコンデンスの効果も少なく、混和できる粉末量は蒸留水を用いた場合の $1/2$ 程度にすぎなかった。これは従来の築盛法から考えれば、著しくコンデンス不足の状態にあるといえる。BDMA モノマーを GMA モノマーで希釈することによって粘度が低下し、ポーセレン粉末の混入量は多くなった。希釈剤の量が多くなるにつれて粉末量は多くなっていったが、 $M_{1-1.5}$ ではほぼ一定値に達し、それ以上希釈剤の量が増えても粉末量には変化がみられなくなった。その値は蒸留水を用いた場合の 75% 程度であり、これが BDMA モノマーを用いた場合の粉末混入量の限度であることがわかった。したがって、光重合法で築盛した場合には、蒸留水を用いた場合の築盛物中にある粉末の 25% 以上がポリマーに置き換えられており、築盛物のかなりの部分をポリマーが占めていることになる。乾燥・焼成時にはこのポリマーが燃焼して空隙をつくる。その空隙がポーセレンで埋められれば収縮が大きくなり、埋められなかったものはポーセレン内に残留して気泡となる。本実験の結果では、混和粉末量の少ないものほど収縮が大きくなる傾向にあり、しかも焼成後のポーセレンの密度が M_{1-0} の場合を除いて蒸留水を用いて築盛したコントロール試験片とほぼ同程度のものとなった。このことは、モノマーを用いた場合に余分に生じた空隙の大部分がポーセレンで埋められたことを示している。そのためには、築盛時に用いたモノマーがある程度連続したポリマーを生成し、焼成時にガスが排出されやすい状態となっているものと推測される。 M_{1-0} の場合には、大きな焼成収縮を示したにもかかわらず、密度は小さいものとなった。これは、築盛後にポリマーが占める割合があまりにも大きいため、ポリマーが焼却されたあとに生じた空隙が焼成

後もかなり残留していることを示すものと考えられる。

また、減圧焼成を行った場合、焼成後の体収縮率および密度が大気焼成より大きくなる傾向が認められた。減圧焼成による体収縮率は田外 (1967)¹³⁾、浜 (1966)¹⁴⁾ により、それぞれ 45.5% 、 43.0% と報告されている。今回の実験で得られた蒸留水を用いたコントロール試験片の収縮率は、これらの値とほぼ同程度であった。光重合法で築盛した場合には、モノマー中への混和粉末量の少ないものほど大気焼成と減圧焼成との間の収縮量の差が大きくなった。これは光重合後の築盛体の中でのポリマーの占める割合が大きく、そのポリマーが焼却されたあとに生じた大きな空隙を埋めるには、大気中での脱泡作用では不十分なためであると思われる。 $700-900^{\circ}\text{C}$ の焼成温度でのポーセレン内部の観察結果 (Fig. 4) からわかるように、 750°C ですでにポーセレン粒子の溶解は始まっており、この付近で減圧していなければ空隙は大きなまま残留してしまうことになる。このことは、 M_{1-0} の場合に焼成後のポーセレン内の気泡の総面積率が著しく大きいこと、ならびに $500\mu\text{m}^2$ 以上の大きな気泡が他の場合より著しく多いことから説明される。これらのことより、 M_{1-0} モノマーを除けば光重合型モノマーを用いた場合には、焼成収縮は大きい、密度は蒸留水を用いた場合とほとんど変わらないことがわかった。

また、希釈剤を含むモノマーを用いた場合に、焼成後のポーセレンの密度がコントロールと同程度であったにもかかわらず、気泡の総面積率はコントロールよりかなり小さいものとなった。本実験結果は、気泡の観察倍率と画像解析処理装置の能力から測定可能な $48\mu\text{m}^2$ 以上の大きさの気泡を対象としたものである。しかし、ポーセレン内部の顕微鏡観察によれば、微細な気泡が無数に認められており、このような結果は $48\mu\text{m}^2$ より小さな気泡が数多く残留しているためであると考えられる。

M_{1-0} を用いた場合、圧縮強さにも大きな影響があらわれ、コントロールに比べて著しい強さの低下が認められた。強さには気泡の存在が最も大きく影響するものと考えられる。しかし、コントロールと希釈剤を含むモノマー (M_{1-1} , $M_{1-1.5}$, M_{1-2}) を用いた場合との間には、気泡の面積率ならびに数にはかなりの差がありながら圧縮強さに有意な差は認められず、微細な気泡は強さにあまり大きな影響をおよぼさないものといえる。臨界値は明らかではないが、 M_{1-0} の場合のようにある程度以上の大きさの気泡が数多く存在すると強さの低下が生じることがわかった。

II. 表面性状

一般に減圧焼成すると、大気焼成した場合よりポーセレン表面はあれやすいといわれている¹⁵⁾。また、関(1984)¹⁶⁾はグレージング後のステインを真空焼成を行った場合、大気焼成で認められなかった大きな凹凸が形成され、クレーター状の表面像を呈していたと報告している。本実験においても同様の表面像が認められ、蒸留水を用いて築盛した場合、大気焼成に比較して減圧焼成では表面あらさが約5倍に大きくなり、光沢度も20%程度低下した。これは減圧下で焼成することによって、ポーセレン内部に残存する気泡が表面に向けて移動し、一部は表面に抜けてクレーターとなり、一部は表面下で泡粒を形成したためであると考えられる。この泡粒が生じる主な原因としては、ポーセレン内部に多量の気泡が存在すること、ならびにポーセレンが焼結して表層が封鎖状態になったにもかかわらずそれ以上の真空焼成を行うことなどが挙げられている¹⁷⁾。

前述のように、光重合法で築盛した場合には、ポーセレン築盛物はコンデンスが不十分な状態になっており、ポーセレン内部に多くの気泡が存在することになる。その結果、減圧下での脱泡効果による凹凸発生の可能性が高くなり、表面あらさが大きくなったものと思われる。しかし、電顕像にみられる表面の凹凸ならびにあらさ値には、蒸留水を用いた場合と築盛時に使用した粉末量の違いから予想されるほどの大きな差は認められなかった。モノマーを用いた場合の減圧下での焼成収縮はかなり大きくなっており、ポリマーが燃焼したあとに生じた空隙の多くは、おそらく溶融した表層部によって封鎖される前の焼成の早い段階でポーセレンによって埋められるのであろうと考えられる。希釈剤を加えて粘度を低下させたモノマーを用いて築盛すると、減圧焼成したあとの表面あらさは小さくなり、コントロール以下になる傾向さえみられた。築盛時の使用粉末量は蒸留水を用いた場合の75%以下であり、やはり十分にコンデンスされた状態にあるとはいいがたい。しかし、焼成収縮は大きく、比較的大きな気泡が少なくなっていることから、ある程度大きな空隙があるとかえって気泡が排出されやすい状態になるのかもしれないと推測される。

ポーセレンマージン部の表面あれば、歯頸部にプラークなどの付着を助長することになり、二次的な疾病を引き起こす原因になる。これらのことから考えると、減圧焼成を行うより大気焼成を行った方が良好な結果が期待される。しかし、内部に残留する気泡を少なくするためには、減圧焼成せざるを得ない。田外(1967)¹³⁾は減圧焼成を行う場合、減圧度、減圧開始温度は表面あらさに

影響はおよぼさないが、減圧終了温度は有意に影響を与えると報告していることから、モノマーを応用した場合の焼成条件についてさらに検討を進める必要があると思われる。

また、守川ら(1982)¹⁸⁾、鱗見ら(1987)¹⁹⁾は、重合した鋳造用レジンパターンを加熱すると大きな膨張を起こすことを報告している。これは、鋳型を変形させたり、亀裂を生じさせる危険性があることを示唆している。光重合型モノマーをポーセレンの築盛に応用した場合も、同様な影響が危惧される。したがって、ポーセレンの築盛に応用するモノマーとしては、重合後加熱による膨張が少ないものを選ぶ必要がある。大石ら(1988)¹¹⁾は、光重合型パターン用レジンモノマーをポーセレンの築盛に応用する試みを行っている。しかし、パターン用レジンに加熱時の膨張が大きい上、本研究の予備実験で試用した結果では、粘度が高く、焼成時に多量のガスが発生し、ポーセレンの黒変が生じるなど、あまり好ましい効果は得られなかった。BDMAモノマーを用いて築盛した場合、蒸留水を使用した場合より焼成したポーセレン表面のうねりがわずかながら大きくなる傾向が認められた。うねりは大きな焼成収縮によっても起こり得るが、築盛後の乾燥・焼成時にポリマーが熱膨張を起こしてポーセレンを変形させた結果生じた可能性も考えられる。しかし、ポーセレンに亀裂が生じた例はまったく認められず、うねりも実用上大きな障害になるほどのものではないことから、これらの点に関してはBDMAモノマーは問題ないと考えられる。

III. 色調

色差の測定において、色調の違いを肉眼で識別できる色差の閾値としては1.0から4.0まで種々の値が提唱されている²⁰⁻²⁴⁾。このような閾値の大きな相違は、材料系の違いによるところが大きいものと思われる。ポーセレンに対しては、肉眼での判定と比較した結果、Stearns(1951)²⁵⁾の報告した色差値1.5が閾値として妥当であろうと判断された。ポーセレンの築盛に光重合型モノマーを用いた場合、 M_{1-2} で閾値を越える色差があらわれたが、他のモノマーでは色調におよぼす影響は認められなかった。しかし、ポーセレンの厚さが5mmになるとポリマーの不完全燃焼によると思われる黒変が生じ、4mm以下の試験片との間に大きな色差が認められるようになった。不完全燃焼はポーセレンが厚い場合だけでなく、焼成温度が低い場合にも起こり得る。本実験で温度を変えて焼成を行った結果、850℃以下の温度ではポーセレン内部にあるポリマーの不完全燃焼によって黒変が

生じやすいことがわかった。焼成温度が変われば、蒸留水を用いて築盛した場合でも著しい色差がみられたが、モノマーを用いた場合には黒変も加わってさらに大きな色差が認められた。しかし、900℃で焼成すれば、黒変も消失し、蒸留水を用いた場合と色差も認められなくなった。臨床的にはポーセレンの厚さが5mmを越えることはないので、900℃で焼成するかぎり、BDMAモノマーを築盛に應用しても色調には影響をおよぼさないと考えられる。

IV. 歯型との分離性

カラーレスセラモメタルクラウンのマージン部を修正する際に、蒸留水を用いて修正用ポーセレンを築盛した場合、撤去後に超硬せっこう歯型上にかなり多量のポーセレン粉末の残留がみられた。歯型上でマージン部の隙間にポーセレンを築盛すると、水分が急速に歯型に吸収される。この水分の吸収はポーセレン粉末にコンデンス効果をもたらすと思われるが、同時に歯型を濡らすことによって粉末がポーセレンマージンより歯型表面の方に付着しやすい状況を作り出しているものと考えられる。分離剤を塗布すると水分の吸収は多少抑制され、吸収速度が低下するが、分離効果は十分であるとはいえない。また、水分が歯型に吸収されて少なくなり、築盛物がもろくなっていることも一部が剝離して歯型上に残留する要因のひとつと考えられる。

光重合型モノマー M_{1-0} を用いた場合には、モノマーの粘度が高くて歯型へ吸収されにくいこと、ならびに重合したポリマーによって築盛したポーセレンが一体化し、局所的な破折、剝離が起こりにくくなることなどのため、良好な歯型との分離性が得られたものと思われる。 M_{1-1} の場合も分離性は良好であったが、希釈剤を含む $M_{1-1.5}$ および M_{1-2} を用いた場合には、せっこう歯型のフィニッシングライン付近にかなり多量のポーセレン粉末の残留が認められた。希釈剤が多くて重合率が低下し、十分な強度が得られなかったのではないかとということがその原因のひとつとしてあげられる。また、モノマーが希釈されて粘度が低下したため、歯型に吸収されやすくなっている。歯型内に吸収されたモノマーも光照射することによって重合する。本実験ではマージン部の軸面から照射したため、歯型の深い部分で吸収されたモノマーには十分な光が到達せず、重合が不完全になりやすいが、フィニッシングライン付近の歯型内にあるモノマーは十分な重合を起こし得る。その結果、歯型内表層のモノマーとポーセレン築盛物内のモノマーとが連続したポリマーを形成し、比較的弱い築盛物の一部が剝離し

てフィニッシングライン上に集中して残留したものと推測される。

歯型上にポーセレン粉末の残留が少ないほど、当然のことながら焼成後のマージン部の適合性はよくなる。修正前のポーセレンマージンと歯型ショルダーとのフィニッシングライン上での間隙量は60μm前後であったが、修正後には蒸留水を用いた場合で約40μmとなったのに対して、 M_{1-0} および M_{1-1} を用いて築盛すると25μmにまで減少した。セメント合着後の断面観察においても、これらのモノマーを用いた場合にはマージン部の適合性が著しく改善された。

最近、従来のような水を用いない築盛法としてワックス・ポーセレン・テクニクが行われるようになってきた。このテクニクにおける焼成時の体収縮率はJamesら(1986)²⁶⁾によると23.4%と報告されており、本実験のモノマー使用の場合より著しく小さい。しかし、ワックス・ポーセレン・テクニクではワックスの粘度が高いためコンデンスがうまく行われず、築盛時にポーセレン粉末を多量に混和することができないものと思われる。それにもかかわらず、焼成時の収縮が非常に小さくなるとすれば、密度の小さい、多孔質のポーセレンとなることが予想され、十分な強度が得られない可能性が考えられる。

本研究において試作したBDMAをベースモノマーとする光重合型モノマーの場合も粘度が高く、築盛時に混入できるポーセレン粉末量は蒸留水を用いた場合の50-75%にすぎなかった。そのため、焼成収縮が大きくなった。とくに希釈剤を含まない M_{1-0} を用いて築盛した場合、著しくコンデンスが不十分な状態になり、良好なマージン部の適合は得られたものの、焼成収縮が大きく、しかも大きな気泡の残留も多く、密度、圧縮強さ、表面性状などいずれにおいても著しく劣る結果となった。BDMAをGMAで希釈したモノマーを用いると、これらの欠点は大幅に改善され、焼成収縮が大きいことを除けば、気泡、密度、圧縮強さ、表面性状は蒸留水を用いた場合と同等か、むしろそれより好ましくなる傾向を示した。焼成収縮は小さいほど好ましいが、 M_{1-0} および M_{1-1} をマージン修正用に用いると良好なマージン部の適合性が得られており、本実験で単純な試験片についてみられた程度の収縮の差は臨床上大きな問題とはならないものと思われる。モノマーがせっこう歯型に吸収される際に多少コンデンス効果が起こる可能性も無視できないかもしれない。しかし、希釈剤がBDMAの1.5倍以上加わると、コンデンス効果は増しても歯型との分離

性が著しく悪くなり、マージン修正用には適さないものとなった。

以上のように、BDMA に GMA を 1 : 1 の割合で加えて希釈した M_{1-1} モノマーは、色調への影響もなく、焼成後のポーセレンの性質を損なわずに操作性ならびに適合性を著しく改善できることから、カラーレスセラモメタルクラウンのマージン部修正用ポーセレンの光重合による築盛法に用いられる有効な混和液として今後の臨床応用が期待される。

結 論

カラーレスセラモメタルクラウンは、マージン部の良好な適合が得られにくい。そこで、本実験では BDMA をベースモノマーとし、GMA を希釈剤とした光重合型モノマーを試作し、これを用いて築盛した場合の有用性を検討した結果、以下の結論を得た。

1. モノマーの粘度が高いため、築盛可能な範囲内で混入できるポーセレンの最大粉末量は、希釈剤を含まない M_{1-0} モノマーで蒸留水の場合の 50% 程度であった。希釈剤を加えると粉末混入量は増加したが、最大値は 75% であった。

2. 焼成によるポーセレンの体収縮率は、光重合法で築盛することによって、10 から 15% 増加した。その結果、ポーセレンの密度は M_{1-0} で小さくなったことを除いて、他ではいずれも同程度のものとなった。

3. M_{1-0} を用いた場合、焼成後のポーセレン内に $500 \mu\text{m}^2$ 以上の大きな気泡が著しく増加した。希釈したモノマーを用いると大きな気泡は減少し、微細な気泡が増加する傾向にあった。

4. 圧縮強さは M_{1-0} を用いた場合に著しく低下したが、希釈したモノマーを用いると、蒸留水を用いた場合と同程度かあるいはやや上回る傾向を示した。

5. 大気焼成したポーセレンは、蒸留水あるいはモノマーのいずれを用いて築盛した場合も平滑な表面を呈していた。減圧焼成すると、ポーセレン内部からの脱泡によって表面に凹凸が生じ、表面あらさは大きくなり、光沢度は低下した。この傾向はとくに M_{1-0} を用いた場合に顕著であった。

6. 大気焼成した場合、いずれの混和液で築盛したポーセレン間においても色差は肉眼で識別し得る閾値以下の値であり、色調に変化は認められなかった。減圧焼成すると、 M_{1-2} を用いた場合のみが他との間で閾値を超える色差を示した。ポーセレンの厚さの影響は 4 mm までみられなかったが、5 mm になると試験片に黒変があらわ

れ、著しく大きな色差が認められるようになった。

7. 焼成温度によってもポーセレンには著しい色差があらわれた。とくに、モノマーを用いた場合には 850°C より低い温度ではポリマーの不完全燃焼による著しい黒変が認められた。 900°C 焼成で黒変は消失し、蒸留水を用いた場合と識別し得るほどの色差は認められなかった。

8. マージン部修正用ポーセレンを築盛した後せっこう歯型から撤去する際に、蒸留水、 $M_{1-1.5}$ および M_{1-2} を用いた場合には歯型との分離性が悪く、歯型ショルダー上にかなり多量のポーセレン粉末の残留が認められた。 M_{1-0} および M_{1-1} を用いて築盛した場合には、非常に優れた歯型との分離性を示し、焼成後良好なマージン部の適合が得られた。

9. 以上の結果から、試作した光重合型モノマーの中で BDMA を GMA で 1 : 1 に希釈した M_{1-1} モノマーが諸性質を損なわず操作性ならびにマージン適合性を改善できるものとして、マージン部修正用ポーセレンに非常に有用であることがわかった。

稿を終るにあたり、終始ご懇篤なるご指導とご校閲を賜りました恩師内田康也教授ならびに九州歯科大学歯科理工学講座小園凱夫教授に対し、深甚なる感謝の意を表するとともに、本研究に対して数多くのご教示をいただきました九州歯科大学歯科補綴学第 1 講座豊田静夫教授に厚く御礼申し上げます。また、終始実験にご協力をいただきました九州歯科大学歯科理工学講座柿川 宏助教授、田島清司講師に心から感謝致します。あわせて数多くのご助言ならびにご協力いただきました補綴学講座および歯科理工学講座の皆様にも厚く御礼申し上げます。

本論文の要旨の一部は、平成 2 年 5 月 20 日、九州歯科学会総会、平成 3 年 5 月 24 日、第 85 回日本補綴学会学術大会において発表した。

引用文献

- 1) 丸山剛郎, 尾島裕夫, 宮内修平, 下総高次: 金属焼付ポーセレンの予後に関する臨床的研究, 第 4 報 歯肉の変化と適合性との関連性. 補綴誌 17 (1): 16-20, 1973.
- 2) 尾島裕夫: 歯肉に対する金属焼付ポーセレン冠の影響に関する実験的研究. 補綴誌 22 (2): 231-256, 1978.
- 3) 丸山剛郎, 下総高次: 金属焼付ポーセレンの予後 — 歯頸部歯肉の変化に重点をおいた経過観察 —. 歯界展望 40 (6): 905-920, 1972.
- 4) 鬼塚 雅: 陶材焼付貴金属冠の歯肉におよぼす影響に関する

- る実験的研究. 九州歯会誌 35:556-589, 1981.
- 5) 金子利雄: カラーレスポーセレン冠の歯肉組織におよぼす影響. 九州歯会誌 41(1):148-162, 1987.
  - 6) Brecker, C. S.: Porcelain baked to gold—a new medium in prosthodontics. J. Prosthet. Dent. 11:801-810, 1956.
  - 7) 末次恒夫, 南里嶽仁, 大部彰義, 久保光弘, 永田良臣: カラーレス金属焼付ポーセレン冠, 第2報 適合状態の観察. 補綴誌 16:485-492, 1972.
  - 8) 岩田健男, 河津 寛: カラーレス・クラウンの臨床. 歯界展望 65(3):589-600, 1985.
  - 9) 内田康也, 村上繁樹, 上原秀樹, 尾崎元則, 小城辰郎, 竹内敏洋, 樺 雅行, 郭 明毅: カラーレスポーセレン冠の基礎的研究. 九州歯会誌 38(2):448-454, 1984.
  - 10) Douglas, C. P., George, H. L. Jr. and James, G. E.: Light-cured porcelain margins: A new technique. J. Prosthet. Dent. 58(1):50-52, 1987.
  - 11) 大石 勝, 小野寺保男: 光重合型パターン用レジンパラビット BLC を応用したカラーレスセラモメタルクラウンの製作法. 歯科技工 16(2):193-198, 1988.
  - 12) 御崎勝雄: 加熱分離法によるポーセレンマージンの築盛と焼成, 一熱硬化型ハードニングリキッドを使用して, その1—, 歯科技工 19(10):1125-1130, 1991.
  - 13) 田外弘之: 焼成陶材の減圧焼成に関する研究 一国産低溶陶材について—, 歯学 55(3):327-346, 1967.
  - 14) 浜 元彰: 国産低溶陶材の物理的性質と臨床的技法に関する研究. 歯学 54(3):224-245, 1966.
  - 15) Phillips, R. W.: Skinner's science of dental materials (9th ed.). W. B. Saunders Co., Philadelphia, 505-527, 1991.
  - 16) 関 正広: ポーセレンステインに関する基礎的研究. 九州歯会誌 38(6):1109-1127, 1984.
  - 17) 保母須弥他訳: マクリーンの歯科陶材学. クインテッセンス出版, 東京, 1980, 45-49.
  - 18) 守川雅雄, 豊田静夫, 三宅茂樹, 清水稔弘, 楊 欽栄, 井上勝一郎: レジンパターン材料の性質, 第3報 レジンとワックスの寸法変化. 補綴誌 26(3):599-604, 1982.
  - 19) 鱒見進一, 守川雅雄, 豊田静夫, 柿川 宏, 小園凱夫: レジンパターンの熱膨張による埋没材鑄型の亀裂発生. 九州歯会誌 41(4):834-838, 1987.
  - 20) 中川喜博: 歯冠色分析に関する研究. 補綴誌 19(1):109-130, 1975.
  - 21) 宮内修平: 歯科における色彩学. 日歯医師会誌 40(5):552-561, 1987.
  - 22) 日本色彩学会編: 新編色彩科学ハンドブック. 大学出版会, 東京, 1980, 213-254.
  - 23) 川上元郎: 色の常識. 日本規格協会, 東京, 1982.
  - 24) 村上智子, 寺田善博, 南原賢一, 伊古野良一: 陶材焼付金属冠の色調に冠する基礎的研究, 一ビタ陶材の測色における中川製作所製デンタルカラーアナライザーと日立製作所製カラーアナライザーの比較—, 補綴誌 35(4):689-699, 1991.
  - 25) Stearns, E. I.: What's new in spectrophotometry: progress of spectrophotometry in the textile industry to 1951. Am. Dystuff. Report. 40:563-574, 1951.
  - 26) James, A. S., Steven, E. D., Stephan, J. H. and Edward, T. H.: Volumetric shrinkage of a porcelain suspended in wax technique. J. Prosthet. Dent. 55(3):302-304, 1986.