

〔原著〕 松本歯学 16 : 268~275, 1990

key words: polyorefin - various solutions - color stability

ポリオレフィン系軟質裏装材の基礎的検討
第2報 各種溶液における変色について

鷹股哲也, 井上義久, 橋本京一
倉沢郁文, 舛田篤之

松本歯科大学 歯科補綴学第1講座 (主任 橋本京一 教授)

田村利政

松本歯科大学病院 技工部 (主任 田村利政)

A Basic Study on the Resilient Polyolefin Material for Denture Bases
Part II Color stability test in the various solutions

TETSUYA TAKAMATA, YOSHIHISA INOUE, KYOICHI HASHIMOTO,
IKUFUMI KURASAWA and ATSUYUKI MASUDA

*Department of Complete and Partial Denture Prosthodontics,
Matsumoto Dental College
(Chief : Prof. K. Hashimoto)*

TOSHIMASA TAMURA

*Department of Dental Laboratory, Matsumoto Dental College Hospital
(Chief : T. Tamura)*

Summary

One of the fundamental principles of complete denture prosthesis is the prevention of undue movement of the denture during function; in an effort to reduce movement it is generally recognized that a rigid denture base is desirable. There are, however, cases when the denture-bearing area is of such a nature as to make coverage by a rigid denture intolerable to the patient. Many patients experience pain and difficulty using dentures constructed with hard denture bases. Accordingly resilient materials have been used to increase resilience during function and under pressure.

The desirable properties, and certain clinical requirements, of a resilient denture base

materials have been suggested: (1) non-irritant and non-toxic to the oral tissue, odorless and tasteless, (2) dimensionally stable during processing and in use, (3) low water sorption, (4) high abrasion resistance, (5) permanent resilience, (6) color stability, (7) adequate bond strength to the rigid denture base resin, (8) no adverse effects on the denture base such as distortion, loss of strength, crazing, or blanching, (9) ease of processing, finishing and polishing and (10) ease of repair.

However, such an excellent material cannot be found in clinics. The purpose of this study is to evaluate the color stability of one of the resilient soft lining materials, "Molteno", for a removable prosthesis. The results were obtained as follows:

- (1) The values were not influenced by the three solutions, saline, turmeric, and red color No. 102.
- (2) The hue was influenced by all solutions, and especially by olive oil which contains the β -carotene.
- (3) The degree of color change differed depending on the solution.

結 言

義歯床装着患者の訴えの多くは、義歯床用レジンあるいは義歯床用金属などの硬質の床用材料が顎堤粘膜を過度に圧迫することにより生ずる疼痛である。特に加齢に伴う歯槽骨の吸収は顎堤の吸収と粘膜の菲薄化を来し、義歯の維持・安定と咬合圧負担能力を低下させる。このような症例に義歯の維持・安定を改善し、咬合時の疼痛を緩和する目的で軟質裏装材がしばしば応用される。しかし従来の軟質裏装材は口腔内での化学的安定性に欠け、変色、劣化、剝離など長期間にわたる使用に耐えることができなかった。ポリオレフィン系高分子化合物を主成分とする軟質裏装材「モルテノ」も、物理化学的安定性は十分ある¹⁾とされ、従来の裏装材に比べ耐久性に優れているといわれている。しかし、実際臨床ではかなりの頻度で変色、剝離、表面の粗糙化が観察される。そこで本研究は「モルテノ」の変色に着目し、種類の異なる溶液中に一定期間浸漬し、浸漬前と浸漬後の色の変化を経目的に測定し、比較したものである。

材料と方法

1. 試料の作製

材料はポリオレフィン系高分子化合物を主成分とする軟質裏装材「モルテノ・レギュラー」(モルテンメデイカル社製)である。

試料はレジンとの接着のない単体とし、浸漬試

験に用いる試験管の内壁に密接するように縦20 mm, 横18 mm とし、厚さは約1.5 mm とする。試料は各溶液に対して7片ずつ、合計35片作製することとし、試料の大きさに成形したパラフィンワックス(G-C社製)7片を硬石膏(G-C社製, ニュープラストーン, 混水比0.24)を用いてフラスクに埋没し、流蠟後、石膏陰型を作製する。ホットプレートで軟化した「モルテノ・レギュラー」をアクロンセップ(G-C社製)を塗布した石膏型に置き、直ちに上下フラスクを閉じ、40-50 kg/cm²の圧力下で約30秒間加圧する。この際、上下フラスクは完全に密着させず、約1.0 mmの間隙をもたせる。クランプ下部にスプリングが内蔵されている専用のフラスコレンチを用いて固定し、温度約100°Cの圧力釜にて20分間加圧加熱する。このフラスコレンチは「モルテノ」が加熱され軟化することによってクランプのバネの力により、過剰の「モルテノ」が溢出し、上下フラスクが完全に密着する機構を備えている。圧力釜から取り出したフラスクが室温まで冷却した後、試料を取り出し、バリを取り除き調製した。

2. 浸漬溶液

浸漬試験に用いた溶液を表1に示す。浸漬溶液は生理食塩液(生食, 大塚製薬社製), ターメリック液(ターメリック, S&B食品社製, 0.05 g/100 ml), 赤色102号液(食紅, 紅不二化学工業社製, 1.0 g/100 ml), インスタントコーヒー液(コーヒー, 上島コーヒー社製, 2.0 g/100 ml), β -カロチン溶解オリーブオイル液(カロチン, β -カロチ

ン：ナカライテスク社製，オリーブオイル：シオエ製薬社製，0.1 g/100 ml)を用いる．ターメリック，赤色102号，インスタントコーヒー，β-カロチンの各粉末は電子上皿天秤（研精工業社製）にて正確に計量し，溶解にはターメリック，赤色102号，インスタントコーヒーは蒸留水を用いる．特に，β-カロチンはオリーブオイル液との溶解性が悪く，攪拌に十分時間をかけた．7片の試料は純硬質ガラス製試験管にそれぞれが重なり合わないよう設置し(図1)，約60 ccの溶液を試験管に入れ，パラフィルムM(American National Can, Co.)にて密栓し，37℃振とう恒温槽 TAITEC Personal 10（大洋科学工業社製）に設置した．

3. 物理学的測定方法

色彩の物理学的測定には分光測色計 CM1000(ミノルタカメラ社製)を用い，1976年C.

I.E.(国際照明委員会)規定のL*a*b*空間に基づき，明度指数L*および色相と彩度を表す知覚色度指数a*，b*を算出し，これらの値から色差ΔE*a*bを求め，変色の程度を比較した．測定は

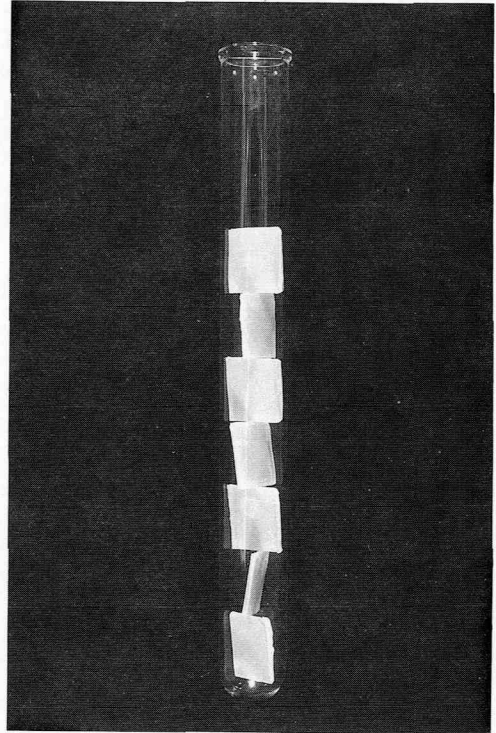


Fig 1. Specimens in the test tube

Table 1. Five kinds of solutions

溶 液	混合比 (100ml)	製造発売元
1. 生理食塩液 (日本薬局方)		大塚製薬
2. ターメリック液	0.05 g	S&B食品
3. 赤色102号液	1.00 g	紅不二化学
4. インスタントコーヒー液	2.00 g	上島コーヒー
5. β-カロチン溶解オリーブオイル液	0.10 g	ナカライテスク (β-カロチン) シオエ製薬 (特-7414)

Table 2. Color chromaticity of polyorefin resilient materials

Week	Saline			Turmeric			R.Color 102			Inst. Coffee			Olive oil + β-calotene		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
0	63.7 (0.68)	26.9 (0.84)	9.1 (0.18)	63.0 (0.52)	26.9 (0.49)	9.1 (0.12)	63.6 (0.64)	26.1 (0.49)	9.1 (0.12)	63.3 (0.92)	27.6 (1.01)	9.1 (0.26)	63.5 (0.36)	26.7 (0.56)	9.8 (0.15)
1	63.5 (0.75)	27.3 (0.70)	9.0 (0.20)	63.4 (0.57)	25.4 (0.77)	11.4 (0.84)	62.8 (0.71)	28.6 (0.83)	9.7 (0.22)	67.6 (0.40)	19.4 (0.60)	11.8 (0.21)	59.9 (0.68)	28.5 (1.09)	65.0 (2.02)
2	63.4 (0.61)	27.7 (0.48)	8.7 (0.21)	63.2 (0.69)	24.5 (0.52)	11.4 (1.06)	62.5 (0.45)	28.7 (0.71)	9.4 (0.54)	66.2 (0.70)	20.0 (0.40)	12.8 (0.40)	59.7 (0.39)	29.1 (0.64)	66.9 (1.74)
3	63.4 (0.65)	27.4 (0.55)	8.5 (0.19)	62.9 (0.66)	23.5 (0.63)	19.4 (0.71)	62.7 (0.63)	28.3 (0.70)	9.0 (0.11)	65.3 (0.55)	19.7 (0.44)	14.2 (0.33)	59.6 (0.80)	29.6 (0.84)	68.2 (3.48)
4	63.4 (0.40)	27.8 (0.44)	8.9 (0.21)	63.5 (0.54)	24.1 (0.39)	18.8 (0.46)	62.7 (0.80)	28.0 (0.99)	9.5 (0.15)	64.5 (0.81)	19.5 (0.42)	14.8 (0.59)	57.7 (0.36)	33.7 (0.87)	62.8 (1.23)
8	63.2 (0.77)	27.5 (0.44)	10.3 (0.31)	61.6 (2.08)	22.8 (1.14)	23.7 (2.78)	62.8 (0.77)	28.0 (0.77)	10.2 (0.13)	62.3 (2.98)	18.8 (0.70)	18.2 (2.88)	57.9 (0.51)	32.1 (1.17)	62.3 (1.80)
12	62.7 (0.66)	27.2 (0.82)	8.8 (0.25)	60.7 (1.93)	23.3 (0.38)	24.6 (1.85)	63.7 (0.86)	26.3 (1.01)	9.2 (0.18)	59.1 (1.34)	21.9 (0.38)	15.9 (0.79)	57.4 (0.73)	32.5 (0.87)	75.0 (3.62)

Groups connected by vertical lines are significantly different(p≤0.05 ; t-test)

JIS Z 8722の拡散照明/垂直受光方式に準拠し、光源は標準光D₆₅、分光感度2°視野、測定波長範囲は400-700 nmで行う。試料の色彩は背景色により変化すると思われるため、試料を置く背景の色を白色に統一し、白色カードボード No.987 (Crescent Card Board 社製)を用いた。測定に先立ち試料は中性洗剤を用いて15分間超音波洗浄した後、蒸留水にて十分洗浄し、暗室にて自然乾燥させ直ちに計測を行った。計測時期は浸漬後1か月間は1週間毎に、それ以降は3か月経過するまで1か月毎に行った。また、溶液は24時間毎に交換し、液の変質による影響をなくすように努めた。

結 果

1. L*, a*, b*の計測

各種溶液における各計測期間毎のL*, a*, b*の値を示す(表2)。

表中、0は初期値を表し、垂直線は各期間毎の有意差を検討している。

2. ΔE*a bの算出

結果1より、ΔE*a bを求めた(表3)。表中の有意性の検討は1週間後の値との比較である。

考 察

近年、高分子化学の発達に伴い義歯床用軟質裏

装材の研究・開発が盛んに行われ、いろいろな種類の軟質裏装材が市販・応用されるようになった。この軟質裏装材の粘弾性的性質は、従来からの硬質材料である床用レジンによる顎堤粘膜への直接的な加圧を可及的に避けることが出来るようになり、有床義歯装着患者に効果をもたらしている。現在の軟質裏装材は口腔内環境下(37℃)で必要かつ十分な粘弾性が発現できるように設計・工夫がなされ、この粘弾性挙動が“shock absorber”の機能を発揮することになる。一般に軟質裏装材は顎堤の吸収が著しく、顎堤粘膜が菲薄で疼痛を伴う場合、歯槽骨の凹凸があり、鋭利な骨縁のため咀嚼時に疼痛がある場合、咬合時に粘膜が極度に变形する場合、顎堤に著明なアンダーカットが存在し、義歯の着脱が困難な場合などに使われ、また顎補綴のオブチュレーター²⁾の作製などにも用いられる²⁾。このように利用範囲の広い材料ではあるが、長期間の使用に多くの軟質裏装材に共通して、変色、劣化、剝離、表面の粗糙化などがみられ、これらの改善が強く望まれている。ポリオレフィン系軟質裏装材も従来のこの種類の材料の持つ欠点を補うべく市場に現れたわけであるが、発売後3年を経過した現在、症例のなかには少なからずとも上記の欠点がみられるものが出てきている。本研究はこれらの欠点のうち変色に着目し、いろいろな溶液における変色の程度を色彩学的観

Table 3. Color difference (ΔE) of polyorefin resilient materials before and after immersion in five kinds of solutions

Week	Saline	Turmeric	R.Color 102	Inst. Coffee	Olive Oil+β-Carotene
	\bar{X} (S. D.)	\bar{X} (S. D.)	\bar{X} (S. D.)	\bar{X} (S. D.)	\bar{X} (S. D.)
1	0.5 (0.15)	2.8 (0.77)	2.7 (0.36)	9.7 (0.66)	55.3 (1.97)
2	0.9 (0.37)*	7.5 (0.96)**	2.9 (0.51)	9.0 (0.66)	57.2 (1.59)
3	0.8 (0.29)*	10.8 (0.63)**	2.4 (0.21)	9.6 (0.75)	58.6 (3.35)
4	1.0 (0.49)*	10.2 (0.35)**	2.1 (0.53)*	10.0 (0.68)	53.8 (1.12)
8	0.6 (0.28)	10.8 (3.15)**	2.3 (0.40)	12.7 (3.20)*	53.0 (1.77)
12	1.1 (0.39)**	16.1 (2.23)**	1.3 (0.21)**	9.8 (0.92)	65.7 (3.50)**

Comparison using a t-test, groups means designated by the asterisk are statistically different (*p≤0.05,**p≤0.01).

点から経日的に検討したものである。

1. 軟質裏装材の性質について

軟質裏装材応用の目的は顎堤粘膜に対する咬合圧、咀嚼圧などの衝撃を緩和することであり、義歯床と粘膜との吸着性を改善することである。従って応用する症例は自ずと限られ全ての症例に用いられるものではない。そのため術者は軟質裏装材の物性について基礎的な知識を理解する必要があり、加えて顎堤粘膜のレオロジカルな性質をも理解する必要がある。しかし、この分野はいまだ未知の部分が多い。

現在までに市販されている軟質裏装材を材料別に大きく分けると³⁾、(1)アクリル系軟質裏装材、(2)シリコン系軟質裏装材、(3)フッ素樹脂系軟質裏装材、(4)ポリオレフィン系軟質裏装材の4グループになる。各グループに属する軟質裏装材にはそれぞれ一長一短があり、理想的な材料が存在しないのが現実である。アクリル系には常温ゲル化型と加熱重合型とがあるが³⁾、前者はポリマーの軟化材料としてアルコールと可塑材が用いられ、口腔内での使用で徐々に唾液中に溶出することが知られている。従って初期の物性が失われ、短期間で硬くなる傾向があり、レジンとの接着強度も損なわれる。後者は、常温ゲル化型と比較して耐久性はあるもののポリマー鎖の結合はやはり疎であるため、吸水性が大きく、多量に含まれている可塑材の溶出も当然考えられる。

シリコン系軟質裏装材はシリコン印象材と考えることができ、常温重合型すなわち重縮合型シリコン印象材、加熱重合型すなわち重付加型シリコン印象材とがある。前者にはモロジル(Molloplast・Regneri GmbH & Co. KG)、最近発売されたエヴァタッチ(ネオ製薬社製)などがあり、後者にはモロプラストB(Molloplast・Regneri GmbH & Co. KG)がある。シリコンは床用レジンの化学的結合はなく、接着剤を必要とする。接着強度は常温重合型に比較して加熱重合型の方が高く、耐久性もあるとされている⁹⁾が、アクリル系に比較して機械的強度は劣る。そのため研削・研磨はできない。さらに、シリコンポリマーの網目が粗いことと、粘性を増すために不活性フィラーが配合されているために、マトリックスとフィラー界面での吸水が考えられ、吸水性、耐水性はアクリル系よりは優れているもの

の多少の吸水があり、また細菌による汚染もある^{5,6)}。またシリコンラバーはメチル系シリコンラバーとフェニール系シリコンラバーとがあり⁴⁾、吸水量は分子間隙の大きいフェニール系の方が多く、またフェニール系の方がメチル系よりもやや軟質であると云われている⁷⁾。

フッ素系軟質裏装材は軟質高分子材料であるフルオロポリマーを義歯床の裏装材として使用できるように、成形加工性および床用レジンの接着性を高めるために改良したものである。耐水性、耐溶剤性、耐摩耗性に優れ、吸水性は極めて少ないと云われる⁹⁾。増原ら⁸⁾はテトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレンなどのモノマーを用いて、種々の組成の共重合体を合成した結果、義歯床用軟質裏装材として使用出来る材料の開発に成功した。開発当時のフッ素系軟質裏装材はシート状のもので、シートを加熱・加圧成形するためのホットプレートあるいは加圧成形用のタフデントなどの専用器材を必要とし、さらに加熱軟化度が難しく、加熱が不十分であると圧接が悪くなり、逆に加熱し過ぎると物性が悪くなるなど欠点も多かった。また、シートの厚さが0.75 mmであるため、症例によっては疼痛緩和に十分役立たないこともある¹⁰⁾。そこで技工操作の簡便性と分子間架橋により粘弾性を増すために、分子の末端にメタアクリル基を持つ分子量の低い含フッ素オリゴマーを従来の軟質フッ素樹脂に混合し可塑性を与えた改良品が考え出された¹⁰⁾。軟質フルオロポリマーを従来のシリコン系軟質裏装材と比較すると、吸水量、引っ張り強さ、床用レジンの接着力、接触角など理工学的性質はもとより、生物学的安定性も優れている⁹⁾。

ポリオレフィン系軟質裏装材はエチレン、プロピレン、ブチレンの総称であるオレフィンを主体とした軟質裏装材で、エチレンにプロピレンなどを混合して重合することによって、分子の規則性がなくなり弾性を持たせることが出来るようになり、混合比により弾性をコントロールできる¹¹⁾。従来の軟質裏装材では硬さを変えるために可塑材が必要であったが、本材料はその必要はなく、従って可塑材の溶出による劣化は無くなった。レギュラーの弾性係数は $(1.0 \pm 0.2) \times 10^2 \text{ kgf/cm}^2$ で、フッ素樹脂系軟質裏装材の $(7.4 \pm 0.2) \times 10^2 \text{ kgf/}$

cm²に比べると軟らかく、シリコン系軟質裏装材の(1.9±0.2)×10² kgf/cm²よりはやや硬い¹¹⁾。吸水量は0.002 mg/cm²で床用レジンの0.61 mg/cm²と比較するとはるかに少ない。しかし、油性溶液での浸漬試験における著者らの実験結果では明らかに油の含侵がみられ¹²⁾、膨潤が生じ、耐油性は悪く、変色も著しい。また臨床での経過観察では半年から1年で変色の他に、レジン床からの剥離、裏装材表面の粗糙化がみられるものもある。

2. 浸漬試験について

1) 試験溶液

浸漬試験溶液としては、人工唾液シュー、SALIVA OIL、ワセリン剤など様々なものが使われている¹³⁻¹⁶⁾。本研究では、生理食塩液に加え、水溶性液は植田ら¹⁴⁾の使用した試験溶液を参考とした。すなわち、CIE1976年L*a*b*均等知覚色空間に従い、赤色方向に影響すると考えられる赤色102号(食紅)、黄色方向に影響すると考えられるターメリック、明度に影響すると思われるコーヒーを選択した。油性溶液は柳沢¹⁶⁾の用いたオリブオイルを用い、これにb*の値が大きく変化すると考えられる食物色素β-カロチン粉末を溶解した。溶液は24時間毎に取り替え、液の変質による試料の色への影響を無くすように努めた。

2) 試験期間

浸漬期間は1週間^{15,16)}、4週間^{13,14)}とする報告が多いが、本実験ではできる限り長期間に亘る経日的な影響をみるために3か月間とし、溶液の温度は37℃とした。しかし実際は、1種類の溶液が口腔内に長期間に亘り貯留していることはあり得ず、また溶液の濃度も温度も唾液あるいは他の様々な水溶性、油性溶液により希釈され、嚥下されて、常に一定の条件を保っているわけではない。従って、口腔内環境とはかなり異なっているけれども、in vitroにおける1種の苛酷試験として行った。

3. 物理学的測定について

日常我々が目にする物体の色の判断は感覚的に行われている。言い換えれば、物体に入射した光は反射光として人間の眼球を通して網膜に入り、微小な電気信号に変換されて神経線維を伝達し大脳の視覚領に送られる。ここで色彩の情報は知覚され、さらに高次の大脳系により様々な感情を誘起する¹⁷⁾。従って、同じ赤色でもその表現は人に

よって様々で、例えば「燃えるような赤」、「あざやかな赤」、「紅色」、「茜色」などと異なる。そこで色を正確に表現し、伝えるために物理的観点から判断する方法がとられる。これには三刺激値という量を使い、色を引き起こす光の性質で色を捉える概念で、3つの原色(原刺激)、赤色(R)、緑色(G)、青色(B)を三色混合して基準の白色に等色するように調節し、ある色C(C)が3つの原刺激で等色されたとき、

$$C(C) \equiv R(R) + G(G) + B(B)$$

の関係が成り立つ値を云う¹⁷⁾。

また、色を、色あい(色相)、あざやかさ(彩度)、明るさ(明度)の3属性の組み合わせと考え、CIE(国際照明委員会)は1967年にL*a*b*色空間を規定した。これは、次式で定める量L*a*b*を直交座標にもつ近似的色空間をいい、

$$L^* = 116 (Y/Y_0)^{1/3} - 16$$

$$a^* = 500 ((X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3})$$

$$b^* = 200 ((Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3})$$

で表される。ここでX、Y、Zは対象色の三刺激値、X₀、Y₀、Z₀は白色物体の三刺激値である¹⁸⁾。この色空間ではL*が明度、a*、b*が色相と彩度を表し、前者がRGクロマ、後者がYBクロマに対応する。座標が(L₁*, a₁*, b₁*)と(L₂*, a₂*, b₂*)の2色間の色差ΔE*a*bは次式、

$$\Delta E^* a b = [(L_1^* - L_2^*)^2 + (a_1^* - a_2^*)^2 + (b_1^* - b_2^*)^2]^{1/2}$$

で得られる。

本実験もこの表色系に従い、ミノルタカメラ社製、分光測色計CM1000を用いて、JIS Z 8722の拡散照明/垂直受光方式に準拠し、光源は標準光D₆₅、分光感度2°視野、測定波長範囲400~700 nmである。測定対象物は半透明の軟質材料であるため、試料の色彩は試料を置く背景の色に左右されることから、背景の色を白色とし、白色カードボードNo.987(Crescent Card Board社製)を使用した。測定は浸漬前、1週間、2週間、3週間、4週間、8週間、12週間とし、浸漬前の値を初期値とした。

4. 結果について

5種類の溶液中、明度L*は、生食、ターメリック、食紅で経日に伴う有意な差は無く、浸漬12週目も明るさの度合いに変化は現れていない。しか

し、コーヒー、カロチンでは1週目で既に有意に変化し、特に、コーヒーでは1, 2, 3週目まで段階的に変化が見られ、更に8週目から12週目にかけて変化があった。総合的には、コーヒーでは初期値と比較するとやや灰色がかった明るさになり、カロチンでは鈍い明るさになっている。色相と彩度を表す a^* 、 b^* では、 a^* の増加は赤色方向を減少は緑色方向を示し、 b^* の増加は黄色方向を減少は青色方向を示している。 a^* に着目すると生食では変化は見られなかったものの、他の溶液では変化が見られ、ターメリックでは3週目までは1週間毎に変化している。赤色方向に変化があると思われた食紅では予想した以上に変化は少なく、初期値と1週目との間に、8週目と12週目との間に有意な変化が見られたに過ぎない。生食を除いて4種類の溶液中、最も大きく a^* 値が変化したのはカロチンで初期値と12週目との差は約6.0であった。ターメリック、コーヒーでは赤みが減少して行くのに対してカロチンではその逆の現象、すなわち赤みの増加が現れた。 b^* の変化は生食においてさえも現れ、ターメリックとコーヒーでは前者が黄色方向に大きく変化した。カロチンでは初期値と1週目との差が極端に大きく、この時点で既に黄色方向への変化が著しかった。以上のように水溶性溶液4種類、油性溶液1種類を用いて明度、色相、彩度の観点から「モルテノ」の経目的な変色を観察すると、吸水性は極めて僅かであるにも係わらず全ての水性溶液で変化が見られ、生食では b^* に、ターメリック、食紅では a^* 、 b^* に、コーヒー、カロチンでは L^* 、 a^* 、 b^* のそれぞれに、特に水性溶液ではターメリック、油性溶液ではカロチンで b^* が黄色方向に大きく変化した。油性溶液での変色は油性成分による材料の膨潤が生じ¹²⁾、そこに色素の侵入、吸着、沈着があるものと考えられる。軟質材料は、その構造組成が非常に疎な分子間結合で成り立っていることから着色あるいは変色はやむを得ないという見方もある。しかし、変色は生じても材料の劣化がなければ問題は無い、と考えるのは早計で患者の心理的側面からも重要なことと考えられる。臨床的には変色の程度と劣化の程度との関係が明らかにされれば、変色のどの時点で材料を取り替えるか、あるいは再製作しなければならないかの目安となるものと思われる。

$\Delta E^* a b$ を見ると、全ての溶液に1週目から変色が観察された。特にカロチンではその値は他の溶液と比較にならないほどの大きな値となった。生食、食紅での経目的変化は少なく、また、コーヒー、カロチンでは1週目に大きく変化するが、その後の変色の程度は大きくなく、一旦変色すると、その程度は経日とはほとんど関係無く経過する様子が窺えた。生食での変色は溶液の色素沈着によるものではなく、材料の色素成分が溶液中に溶出するためと、若干の吸水性によるものと考えられる。色差 ΔE を感覚的な色の差と対応するように考えられた単位にNBS (National Bureau of Standards) 単位がある。これは次の様に対応している。

$\Delta E^* a b$	
0~0.5	きわめてわずかに異なる
0.5~1.5	わずかに異なる
1.5~3.0	感知し得るほど異なる
3.0~6.0	著しく異なる
6.0~12.0	きわめて著しく異なる
12.0以上	別の色系になる

この単位に「モルテノ」の ΔE を当てはめてみると、生食では12週目まで、「きわめてわずかに異なる」、「わずかに異なる」の範疇に入り、ターメリックでは1週目は「感知し得るほど異なる」で、2, 3, 4, 8週目で「きわめて著しく異なる」になり、12週目では「別の色系になる」まで変化する。食紅では1週目から12週目まで「感知し得るほど異なる」で大きな変化はみられない。コーヒーも1週目に「きわめて著しく異なる」になり、12週目まで変化はない。カロチンでは1週目から「別の色系になる」で浸漬前の色とは全く異なり、そのまま12週目まで進む。このように見てくると、変色の様相は、浸漬溶液の種類によって、一旦変色するとそれ以上はなかなか変色の度が進まないものと、除々に変色が進行するものがあることが分かる。「モルテノ」の場合ターメリックがこのボタンに相当する。本実験のように試料は平坦で、範囲の狭い、均一の形状をしているものでは物理学的な計測に問題はない。しかし、実際臨床での義歯床の形状は複雑で広い範囲に亘り、しかも変色は部分的に点在している時もある。このような場合、単純な計測装置で物理学的計測を行って判定することは難しく、軟質装

材の変色に関して臨床的判定法を早急に確立する必要がある。

結 論

ポリオレフィン系軟質裏装材「モルテノ」について、5種類の溶液を用いて3か月間の浸漬試験を行ったところ次の結論を得た。

1. 明度に変化を与えなかった試験液は生理食塩液、ターメリック液、赤色102号液であった。
2. 赤色-緑色方向への変化は生理食塩液を除く全ての試験液に見られた。
3. 黄色-青色方向への変化は5種類の試験液全てに見られ、特に β -カロチン溶解オリーブオイル液では著しい変化が現れた。
4. 色差は生理食塩液が最も小さく、 β -カロチン溶解オリーブオイル液が最も大きな値を示した。また、変色の進行パターンにも溶液の種類によって差があることが示唆された。

以上の結論はポリオレフィン系軟質裏装材「モルテノ」を臨床に應用するに際し変色を考慮する点において有用である。

文 献

- 1) 津留宏道, 長沢 亨, 大川周造, 吉田耕一郎, 石田栄作 (1987) ポリオレフィン系軟質裏装材「モルテノ」の性質と使用法. *Quintessence of Dental Technology*, **12**: 1495~1500.
- 2) 津留宏道, 平井浩二, 妹尾輝明, 植野正人 (1987) 軟質裏装材「モルテノ」の有用性と多目的利用. *Quintessence of Dental Technology*, **15**: 506~512.
- 3) 平澤 忠, 平林 茂 (1987) 市販各種リベース材の現況とその材料学的な整理として. *Quintessence of Dental Technology*, **12**: 1475~1488.
- 4) 松尾純一, 甲元欣治, 長沢 亨, 津留宏道 (1976) メタクリルレジンとシリコン系弾性裏装材との接着性に関する研究. *補綴誌*, **20**: 173~178.
- 5) 津留宏道, 長沢 亨, 佐藤隆志, 高木道弘, 浜田重光, 岡田周造 (1977) 弾性裏装材の特性およびその臨床応用について. *日本歯科評論*, **417**: 59~67.
- 6) 早川 巖, 辻 喜之 (1982) 軟質床用材料. *歯科技工別冊*, 75~80.
- 7) 山本幸雄 (1967) 歯科用軟性樹脂に関する研究. *歯理工誌*, **8**: 30~35.
- 8) 増原英一, 永田勝久, 佐藤雅彦, 渡辺昭彦, 坂内信男, 今井庸二 (1979) 義歯床用軟質フッ素系ポリマーに関する研究. *歯理工誌*, **20**: 115~120.
- 9) 早川 巖, 打田年実, 河江 信, 増原英一, 永田勝久 (1979) 新しい軟質裏装材 (軟質フルオロポリマー) の臨床への応用. *歯界展望*, **54**: 1019~1033.
- 10) 早川 巖, 野村知子, 松井一則, 鈴木勝美, 長尾正憲, 増原英一 (1986) 餅状フッ素系軟質裏装材の開発研究. *補綴誌*, **30**: 321~325.
- 11) 川上道夫 (1987) 軟質レジンの材料科学. *歯科技工*, **15**: 513~518.
- 12) 鷹股哲也, 杉藤庄平, 橋本京一, 井上義久, 倉沢郁文, 舩田篤之 (1989) ポリオレフィン系軟質裏装材の基礎的検討-再加圧による色彩の変化について-松本歯学, **15**: 281~287.
- 13) 福井敬和 (1981) 各種コンポジットレジンの色調に関する研究. *日歯保誌*, **24**: 381~402.
- 14) 植田耕一郎, 武田友孝, 一和多寿樹, 小林 公, 中村隆之, 森田栄一, 後藤ひろみ, 宇美隆生, 佐藤吉則, 大木一三 (1985) 義歯床の着色に関する研究第1報表面粗さおよび嗜好品が及ぼす影響について. *補綴誌*, **29**: 85~93.
- 15) モルテンメデイカル編 (1986) モルテノに関する各種性質. *モルテノ資料*, 1~6.
- 16) 柳沢治之, 石渡寿夫, 戸田雅也, 赤松俊也, 佐野晴男, 大山喬史 (1988) 軟質プラスチックの顎顔面応用に関する基礎的検討. *顎顔面補綴*, **11**: 19~20.
- 17) 池田光男 (1988) 色彩工学の基礎, 28~32. 朝倉書店, 東京
- 18) 川上元郎, 児玉晃, 冨家直, 大田登 (1987) 色彩の事典, 25~53.