

〔総説〕 松本歯学 23 : 85~96, 1997

key words : 軟質裏装材 — 変色 — 変化

## 軟質裏装材の変色と劣化について

鷹股哲也

松本歯科大学 口腔診断科 (主任 鷹股哲也 教授)

Color Change and Degradation of Soft Lining Materials

TETSUYA TAKAMATA

*Department of Dental Diagnostic Sciences, Matsumoto Dental University School of Dentistry  
(Chief : Prof. T. Takamata)*

### Summary

The success of complete and partial dentures depends on comfort, esthetics, and function. One of the fundamental principles of these 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. The soft denture-bearing mucosa is confined between the hard denture base and the bone, and during normal function damage can be done to the tissues, resulting in chronic soreness. This problem is even more pronounced for those patients who have diabetes or other debilitating diseases or for geriatric patients.

Dental soft lining materials are widely used as aids for the treatment and prevention of localized areas of painful tissue irritation under dentures. These materials provide a cushion for the denture-bearing mucosa, and this provides comfort for patients. Soft denture liners also valuable when treating patients with (1) ridge atrophy or resorption, (2) bony undercut, (3) bruxing tendencies, (4) congenital or acquired oral defects requiring obturation, (5) xerostomia, and (6) dentures opposing natural dentition. A number of different types of materials have been tried for these application, but none has proved fully satisfactory. Commonly observed deficiencies include poor adhesion to the denture base, poor tear resistance, difficult finishing and polishing, excessive hardness, gradual hardening with time, and excessive fluid absorption with resultant distortion and fouling.

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 can not be found in clinics.

Most soft lining materials can be classified broadly into two types, namely silicone elastomers and plasticized soft acrylics. The properties and selects together with chemical structure of these materials have been well documented. While acrylic materials have excellent adhesion to poly (methyl methacrylate), they have poor elastic properties and harden gradually due to leaching out of plasticizers. Although silicone soft liners have excellent elastic properties, they have great susceptible to deterioration in the oral environment. In particular, depending on their detailed chemical composition may support the growth of *Candida albicans*. The success or failure of a soft denture liner is not only determined by the physical properties but also other properties such as bond strength, creep compliance, dynamic modulus and resilience, water sorption, and stain resistance should be considered. It is also apparent from the results of many studies that the dental profession needs to develop specific performance properties for these materials. Additionally, future studies should be undertaken to evaluate how the physical/mechanical properties of soft denture liners relate to patient comfort and tissue health.

## はじめに

高齢化社会の到来で義歯に対する患者の関心も大きく、またその需要も年々多くなってきているのが現状である。義歯は装着時にはきわめて適合の良いものでも、年月の経過と共に次第に不適合となり、維持・安定が悪くなっていろいろな障害を引き起こしてくることを日常の臨床で経験する。この不適合の主な原因としては義歯床下粘膜の菲薄化、歯槽骨の吸収などにより顎堤の形態が変化し、その結果義歯床と顎堤粘膜との間に隙間が生じるものと考えられる。義歯床と顎堤粘膜とが不適合で義歯の維持・安定が損なわれている症例では新しく義歯を作り替えることが原則である。しかし実際臨床では、咬合関係に大きな狂いがなく、審美性も満足のできる症例では、義歯床粘膜面を新しい材料を用いて裏打ちし、形態変化した顎堤粘膜に再適合を図る方法が有効な症例も少なくない。特に再適合と同時に顎堤粘膜の疼痛を回避する目的で軟質裏装材を用いる場合には、その適応症例を誤らなければ十分な効果が期待できると考えられる<sup>1)</sup>。しかし従来の市販軟質裏装材は口腔内での化学的・機械的性質の安定性に欠

け、早い時期から変色、退色、レジンからの剝離、表面の粗造化、弾力性の低下などの劣化現象、また時には悪臭など長期間の使用に耐えることができなかった。これらの変化は患者自身の清掃・手入れの仕方、保管方法などにも大きく関係してくることであるが、材料自身の性質も当然考えられる。中でも変色・着色はこの種の材料には特徴的な変化で、物性そのものの変化も懸念される。そこで著者らは市販軟質裏装材の変色と物理・機械的性質の変化とを調査する目的で、まず数種類の軟質裏装材について変色傾向と初期物性を検討し、その後、変色後の材料の物理・機械的性質の変化と分子構造の変化を検討することにした。

## 軟質裏装材の変色

市販軟質裏装材の種類にはアクリル系、シリコン系、フッ素樹脂系、ポリオレフィン系などがある。着色あるいは変色は材料の吸水性が大きく影響するものと考えられることから、これらの材料の吸水性を知る必要があり、組成を調べてみると次のようになる。

アクリル系軟質裏装材は大きく分けると常温ゲル化型と加熱重合型になるが、前者は粘膜調整材

的性格のものでポリマーをアルコールと可塑材で軟化して使用するものである。後者はポリマーの側鎖構造で可塑性をコントロールしているため耐久性は常温ゲル化型よりもすぐれている。さらにモノマーを加熱重合により成形するためレジンの接着性に優れ比較的安定している。ただし当然ポリマー鎖の絡み合いが疎になるためそれだけ吸水しやすいいえよう<sup>1)</sup>。このようにアクリル系では粘弾性を付与するためにポリマーの側鎖を長くしたり不活性可塑材を添加して分子間結合力を弱くしたりして対応しているためポリマーの絡み合いは疎にならざるをえなく吸水性は非常に大きいと考えられる。床用レジンの吸水性は0.61 mg/cm<sup>2</sup>といわれている<sup>2)</sup>のでアクリル系軟質裏装材はそれ以上の吸水性はあろう。したがってその変色は大きいことがうかがえる。

シリコン系軟質裏装材は早くから応用され、古くは1958年、LammieとStorer<sup>3)</sup>の報告にみることができる。シリコンは耐オゾン性、耐候性、耐油性に優れ、加工成形が容易であることから日常さまざまな場面で用いられている。しかし軟質裏装材についていえば機械的強度は弱く、研削・研磨ができないことと、レジンの化学的結合がないことから接着性に乏しく接着剤を必要とすることが欠点である。吸水性についてはアクリル系に比較して耐水性が良いもの実際は若干の吸水性はあり、ポリマーの目が粗いことと増粘材に含まれる不活性フィラーのためにマトリックス界面での吸水性が考えられている<sup>1)</sup>。以前市販されていたシリコン系軟質裏装材の吸水量をみると2.53 mg/cm<sup>2</sup> (37°C・21日間浸漬)と報告され<sup>4,5)</sup>、現在市販されているものもほぼ同程度と考えられる。床用レジンと比較して吸水量は多いがそれでも耐水性が良いとされているのは、シリコンポリマーの撥水性によるものと考えられる。

フッ素樹脂系軟質裏装材はフルオロポリマーの耐水性、耐溶剤性、耐磨耗性を期待して開発されたもので、基本的な構造はフッ素含有オリゴマーとシリカの混合物から成っている。従来のアクリル系、シリコン系のものよりも化学的安定性が良いとされている。

ポリオレフィン系軟質裏装材は発売された当初、従来の各種材料よりもレジンの接着性、弾力性、耐変色性など数段優れているとのことで多

くの臨床家が手掛けたが、数年経た今日ではやはり変色、レジンの剥離、表面の粗造化、弾力性の低下などがみられ、今日ではあまり使用されなくなった。ポリオレフィン系はポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表されるオレフィン重合体の総称であり熱可塑性エラストマーの1種である。常温ではゴム弾性を示すが、高温では可塑化され各種の成形加工ができる特徴を持つ<sup>6)</sup>。きわめて安定した化学結合を持つためため吸水性は少なく、吸水量は0.002 mg/cm<sup>2</sup> (37°C, 24 h 浸漬)で床用レジンと比較するとはるかに少ない。しかし後述するように耐油性は悪く<sup>6)</sup>、油の含浸による材料の膨潤がある<sup>7)</sup>。以上、各材料の組成から吸水性をはじめとしていろいろな特徴を理解したのちに、まず変色傾向を調査した。使用した材料は、ポリオレフィン系、シリコン系、フッ素樹脂系の3種類でそれぞれ日常臨床で使われているものである。浸漬溶液は水性溶液として生理食塩水、ターメリック液、赤色102号液、インスタントコーヒー液(2.00 g/100 ml)をまた油性溶液としてβ-カロチン(0.10 g/100 ml)を溶解したオリーブ溶液の5種類を使用した。各材料の試料のサイズは試験管の内径に一致するように縦・横約20 mmとしたが厚さは実際の臨床に即して1.5 mmとした。評価方法は現在最もよく使われているL\*a\*b\*表示系を用い、分光測色計CM1000(ミノルタカメラ社製)にてΔE\*abを算出し比較した。さらにこの変化をNBS (National Bureau of Standards)単位にあてはめると表1のようになる。表から分かるように水性溶液では3種類の材料共に生理食塩水では変化は少なく、ターメリック溶液、インスタントコーヒー溶液では全ての材料に大きな変化が見られた。特にβ-カロチン溶解オリーブオイル液に浸漬したポリオレフィン系のモルテノ<sup>®</sup>は一週間後には「別の色系統になる」まで変化し、この傾向はターメリック溶液、インスタントコーヒー溶液のシリコン系エヴァタッチ<sup>®</sup>にも見られた。これらのことからポリオレフィン系は油性溶液単味では変色しない<sup>8)</sup>がこれを媒体として溶液に溶解している色素により大きく変色することが判明し、また油浸により材料の膨潤も認められた<sup>9)</sup>。一方、シリコン系は油性溶液に対しては変色の程度は少なく概して安定した経過をたどったが、水性溶液、特にインスタントコーヒー液で

表1：各種溶液における3材料のNBS単位による変色の分類

Week	Saline			Turmeric			R. Color 102			Inst. Coffee			Olive Oil + $\beta$ -Carotene		
	MOL.	EVA.	NOV.	MOL.	EVA.	NOV.	MOL.	EVA.	NOV.	MOL.	EVA.	NOV.	MOL.	EVA.	NOV.
1	A	B	B	C	F	E	C	B	C	E	F	D	F	D	C
2	B	C	B	E	F	E	C	C	B	E	F	D	F	D	D
3	B	C	B	E	F	F	C	C	B	E	F	D	F	E	D
4	B	C	B	E	F	F	C	C	C	E	F	E	F	E	D
8	B	D	C	E	F	F	C	D	C	F	F	F	F	E	D
12	B	D	B	F	F	F	B	D	C	E	F	E	F	E	D

MOL.: MOLTENO<sup>®</sup> (Polyorefin)EVA.: EVATOUCN<sup>®</sup> (Silicone)NOV.: NOVUS<sup>®</sup> (Polyphosphazene fluoroelastomer) $\Delta E^*ab$ 

評価

0.0~0.5	極めてわずかに異なる	(A)
0.5~1.5	わずかに異なる	(B)
1.5~3.0	感知し得るほど異なる	(C)
3.0~6.0	著しく異なる	(D)
6.0~12.0	きわめて著しく異なる	(E)
12.0	別の色系となる	(F)

は大きく変色し、これはポリマーの網目が粗いことと増粘材に含まれる不活性フィラーのためにマトリックス界面での吸水が考えられた<sup>1)</sup>。フッ素樹脂系は水性・油性両溶液に概して安定した様相を呈し、含有されているフルオロフォスファゼン弾性体の卓越した耐水性、耐油性が考えられた。

以上実験に使用した3材料のうちフッ素樹脂系は変色に対して比較的安定した傾向を示した。

#### 市販軟質裏装材の初期物性

変色と劣化を評価する場合、変色傾向と平行して劣化を論じる必要があり、個別には評価し得ない。また変色前の材料の基本物性(初期値)を知らないと変色後の物性の評価ができない。そこで市販されている軟質裏装材数種類について無作為に選択し、まず物理・機械的性質の初期物性値を検討することとした。表2に使用した材料と成形方法を示した。物理・機械的試験はJIS K-6301加硫ゴム物理試験方法に準じ、1)引張試験(引張応力, 伸び, 引張強度), 2)引裂試験(引裂強度), 3)25%低伸張応力試験, 4)硬さ試験の4試験6項目について行なった。図1~図6に結果を示す。ポリオレフィン系では現在1種類の材料しか市販されていないため同系の比較はできない。他の材料と比較すると9種類の製品中、引張応力を除いて全ての測定項目に極めて大きな値を示し、本材料の特性をよく表している。しかしこの性質

が顎粘膜にとって適切であるかどうかは疑問に思われる。特に低伸張領域の応力をみるとかなり大きな値を示し顎粘膜の動きに追従できるかどうかという点ではさらに検討する必要がある。シリコン系軟質裏装材はシリコン印象材の常温重合型(重縮合型)と加熱重合型(重付加型)の2つのタイプと考えることができる。図中、EVA., MOLLOS., SIM.は前者に、MOLLOP.は後者にあたる。6試験項目中、加熱重合型の引裂強度が大きく表れ、機械的強度は常温重合型に比較して概して大きいことがうかがえた。フッ素樹脂系では2種類の組成を持つ製品があり、一つはエステル側鎖にフッ素オリゴマーを有するメタクリレートモノマーとフッ素系ポリマーとから成りものである。このエステル側鎖に分子量の大きなフルオロアルキル基が結合しているため重合率が低く、未反応モノマーの残留が多くなる性質を持つといわれている。さらにゴム質弾性材料を含有せず、主な成分は軟質フッ素樹脂を酸化珪素である(KURE.)。もう一つはリン・窒素原子を骨格とする炭化フッ素の側鎖を持つ安定した化合物でポリフォスファゼンラバーを含有するものである(NOV.)。これら2者の比較では、前者が測定項目全てに低い値が得られた。この値のどちらが顎粘膜にとって有効であるかは顎粘膜の粘弾性的性質が明らかにされないとは断言できない。アクリル系では常温ゲル化型、常温化学重合型、加熱重合

表 2 : 市販軟質裏装材と調整方法

Brand	Type of Material	Batch No,	Manufacturer	Powder/Liquid Ratio	Curing method
MOLTENO	Polyorefin	21003	Molten Medical Co.	Single Component	Manufacturer made
MOLLOSIL	Silicone	880401	Molloplast Regneri GmbH & Co. KG	2 cm Mollosil 1 drop catalyst	Dry heat 30 min 40°C
MOLLOPLAST-B	Silicone	880962	Molloplast Regneri GmbH & Co. KG	single component	Dry heat 20 min 60°C 60 min 100°C
EVATOUCH	Silicone	Base. FG 02 Catal. FI 01	Neo Dental Chemical Products Co., Ltd	Base. 1 cc Catal. 1 cm	Dry heat 10 min 40°C
SIMPA	Silicone	Base. 129222 Catal. 129212	Kettenbach Dntal	Base. 1 scale Catal. 2 drops	Dry heat 30 min 40°C
KUREPEET	Polyfluoroethylene copolymer	85072	Kureha Chemical ind. Co.	Single Component	Water bath 40 min 70°C 40 min 100°C
NOVUS	Polyphosphazene fluoroelastomer	06189A	Hygenic Co.	Single Component	Dry heat 2h. 30 min 70°C 30 min 100°C
SUPER SOFT	Acrylic resin	Pol. 010489K Mon. 012789A	Coe Labo. Inc.	Powder 5.0 g Liquid 4.0 cc	Dry heat 30 min 70°C 10min 100°C
SOFTEN	Acrylic resin	Pol. 1028 Mon. 1028	Kamemizu Chemical Ind. Co., Ltd	Powder 3.4 g Liquid 3.0 ml	Dry heat 10 min 40°C

型のそれぞれ3種類の成形方法に分けられるが、常温化学重合型(SOFT.)と加熱重合型(SUPER.)との比較では概して加熱重合型の値が大きく表れたが、両者共にいずれも可塑剤が添加され、使用中可塑剤がレジン表面に拡散し唾液中に溶出し、変質劣化が懸念される<sup>1)</sup>。

以上4種類の系の9種類の材料について初期物性値を得、この値を基に変色後の物理・機械的性質の変化を調べてみた。

#### 変色と物理・機械的性質

得られた9種類の材料の初期値を基にまず重縮合型シリコン系軟質裏装材について変色と物理・機械的性質との関係を調査した。この調査の目的は変色した材料に劣化が生じているかどうかを検討することである。一般的に材料の劣化を調査する方法には表3に示すようにいろいろな方法が利用される<sup>9)</sup>。この中から本研究目的に最も適合していると思われる物理・機械的試験を取り入れた。もちろんこの評価方法のみで劣化を論ずるには早計であるが概略の傾向が掴めると考えたからである。

高分子の劣化は図7のように光、熱、機械的作用、電気的作用、放射線、薬品、微生物、水分、大気とその汚染物質などが単独であるいは複雑に

作用して生ずる。口腔内環境における材料劣化はこれらの要因のうち、機械的作用(咬合力など)、微生物(口腔内細菌)、水分(唾液、食物、飲み物など)、義歯に関しては取り外し後の保管の仕方による大気あるいは汚染物質などの影響が大きいと考えられる。機械的作用と最も関係が深いと考えられる咬合力は、軟質材料の圧縮(コンプレッション)と解放(リリース)を繰り返す力となり、水分の材料への取込と排出を促すこととなる。その結果、材料そのものの疲労はもとより、変色、口腔内細菌による汚染が生じる。口腔内細菌による材料の汚染は変色、悪臭の原因となり、中でも *Candida albicans* の影響が最も強いといわれている<sup>10-17)</sup>。義歯床用軟質裏装材は唾液による潤滑の環境中に常時されされている状態で、当然水分の吸水性が問題となる。アクリル系は現在市販されている軟質裏装材の種類のうち最も吸水性が大きいといわれ、フッ素樹脂系、シリコン系はそれよりも少ない<sup>1)</sup>。さらに吸水性が少ないのがポリオレフィン系軟質裏装材であるがすでに述べたように油性溶液に対しては耐油性が悪く、油浸による材料の膨潤が見られる<sup>8)</sup>。したがって吸水性が少ないからといって必ずしも材料の劣化が起こりにくいとはいえない。義歯の保管の仕方によって大気中の汚染物質により軟質材料の劣化が生じ

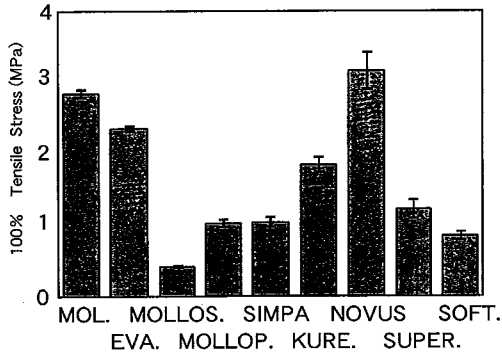


図1：引張応力 (MPa)

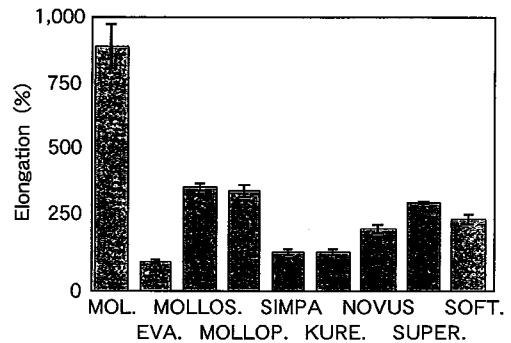


図2：伸び (%)

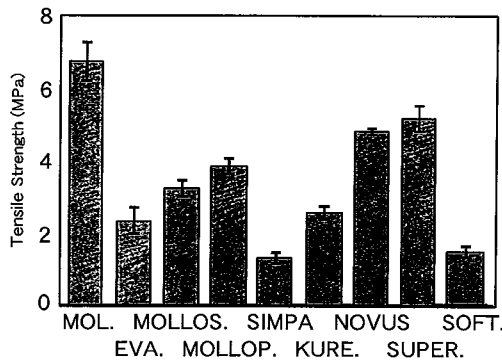


図3：引張強度

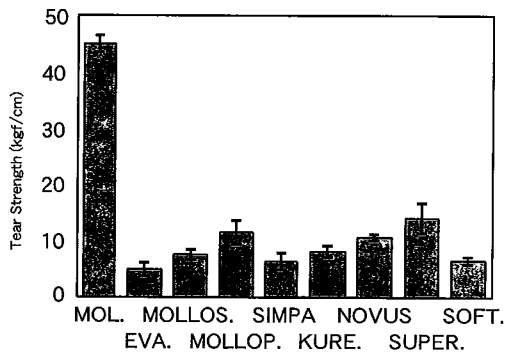


図4：引裂強度 (MPa)

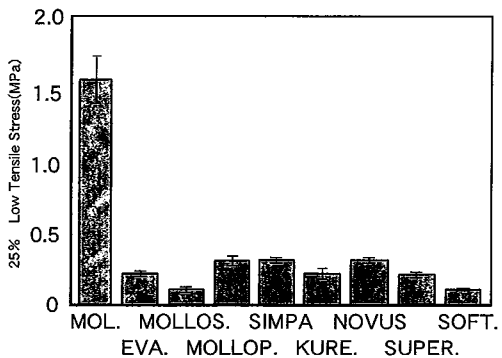


図5：25%低伸長応力 (MPa)

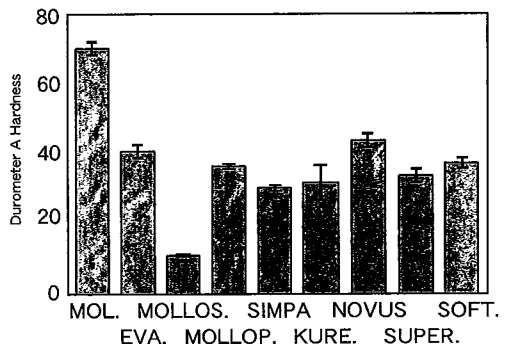


図6：デュロメーターA硬さ

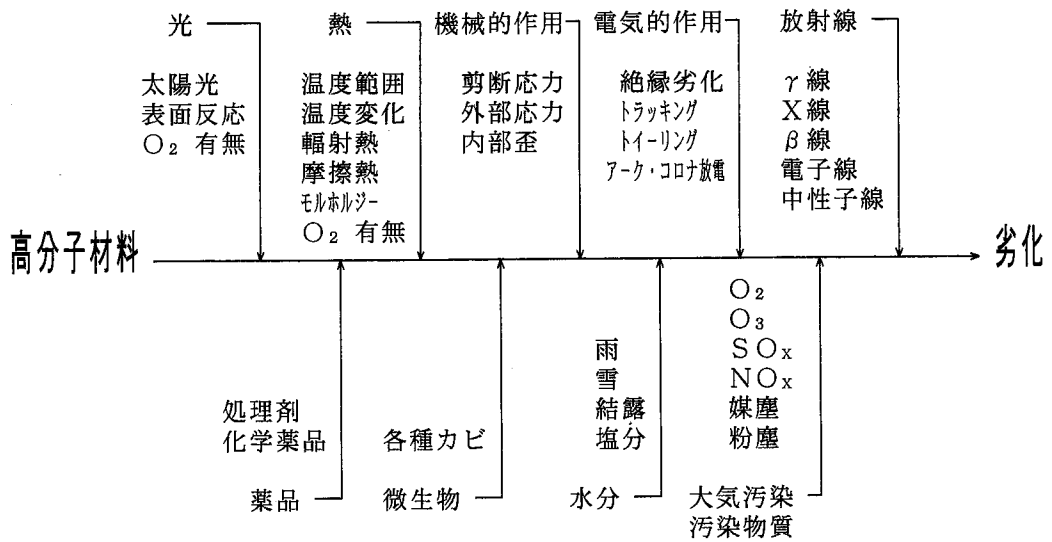
ることはあり得る。我々の義歯の清掃・手入れに関する調査<sup>18)</sup>では患者教育の不徹底さもさることながら患者自身の義歯の清掃・保管に対する意識は低く、義歯洗浄剤等の使用頻度は少ない。

以上のような基礎的知識を考慮しながら、重縮合型シリコン系軟質裏装材について変色後の物理・機械的性質の変化を調査した。表4、5は材

料を生理食塩水とインスタントコーヒー液中に6カ月間浸漬し初めの1カ月間は1週間ごとに、2カ月目からは1カ月ごとに変色(ΔE)と6物理試験項目を測定した結果である。表中、最上段の数値は初期値を示している。この結果から変色の程度の大きいインスタントコーヒー液中の試料の物性は必ずしも変色の程度の少ない生理食塩水中

表 3 : 劣化の評価方法

1. 機械的特性
2. 分子量：GPC 装置
3. ゲル化率
4. 赤外分光法
5. 紫外可視分光法
6. 核磁気共鳴法
7. 電子スピン共鳴法
8. 発光スペクトル
9. 量子収率
10. ケミルミネッセンス (化学発光法)



引用 大澤善次郎<sup>9)</sup>：高分子材料の劣化と安定化

図 7 : 高分子の劣化要因

の材料の物性よりもその値が低くはならなかった。すなわち物性値は変色の程度の大小に大きな影響を受けていないことが分かり、むしろ経日的な要素が物性に影響を与えているものと考えられた。この調査では問題点が3つ考えられた。1つは細菌の影響を考慮していない点、2つ目は重縮合型シリコン系軟質裏装材1種類である点、3つ目は水溶性溶液における評価であり、油性溶液については結果を得ていない点である。特に軟質裏装材は前述のように口腔内細菌の影響が大きいとされているため今後は口腔内細菌の存在する環境下での調査が必要であると思われる。また油性溶液での変色と物理・機械的性質との関係結果も得られていないため、材料の種類を増やすと同時

にさらに追加検討の必要があろう。

変色と分子構造の変化

高分子材料の劣化の評価方法は今まで述べてきたように、物理・機械的性質を測定し比較する方法が一般的であるが、この方法のみで結論を出すことはできない。そこで高分子材料の劣化の評価方法の1つである分子量分布あるいは分子量の変化をGPC (Gel Permeation Chromatography) を用いて測定することとした。ポリオレフィン系、シリコン系、アクリル系、フッ樹脂系の全ての系の軟質裏装材についてGPC分析を試みようとしたがシリコン系、フッ樹脂系の2種類については溶剤に溶解せず測定が不可能であった。

表4：色差と6測定項目の平均値と標準偏差（生理食塩液）

Week	Color Difference ( $\Delta E$ )	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile stress (MPa)	Tear Strength (kgf/cm)	25% Low elongation stress (MPa)	Hardness (durometer units)
		2.3 (0.47)	110.2 (10.52)	2.3 (0.07)	5.1 (1.29)	0.2 (0.02)	40.7 (1.97)
1	2.1*** (0.17)	2.4 (0.37)	111.5 (13.87)	2.3 (0.16)	5.6 (0.48)	0.4*** (0.03)	40.8 (0.93)
2	2.8*** (0.13)	2.3 (0.35)	102.5 (27.10)	2.4 (0.16)	5.2 (0.30)	0.4*** (0.04)	42.1 (1.67)
3	2.8*** (0.06)	2.3 (0.45)	102.5 (20.92)	2.3 (0.08)	5.2 (0.52)	0.4*** (0.05)	44.5** (0.54)
4	2.9*** (0.11)	2.1 (0.24)	72.5*** (10.46)	2.3 (0.35)	4.8 (0.27)	0.4*** (0.03)	45.0** (0.60)
12	2.9*** (0.15)	1.9 (0.33)	62.5*** (8.84)	2.4 (0.10)	4.7 (0.27)	0.4*** (0.01)	45.0** (1.54)
24	6.5*** (0.62)	1.6* (0.47)	37.5*** (21.70)	2.4 (0.18)	4.0 (0.78)	0.4*** (0.05)	48.1** (1.75)

( ) SD, \* $p \leq .05$ , \*\* $p \leq .01$ , \*\*\* $p \leq .001$ 

表5：色差と6測定項目の平均値と標準偏差（インスタントコーヒー液）

Week	Color Difference ( $\Delta E$ )	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile stress (MPa)	Tear Strength (kgf/cm)	25% Low elongation stress (MPa)	Hardness (durometer units)
		2.3 (0.47)	110.2 (10.52)	2.3 (0.07)	5.1 (1.29)	0.2 (0.02)	40.7 (1.97)
1	23.0*** (0.28)	2.9*** (0.13)	145.8** (10.20)	1.9*** (0.08)	5.8 (0.31)	0.3*** (0.01)	48.6*** (0.49)
2	35.9*** (0.94)	2.7 (0.21)	147.5** (18.54)	2.2 (0.23)	5.3 (0.65)	0.3*** (2.12)	50.0*** (0.01)
3	40.0*** (0.62)	2.7 (0.55)	145.2** (25.56)	2.1 (0.10)	5.6 (0.49)	0.4*** (0.01)	53.4*** (0.60)
4	42.2*** (0.57)	2.6 (0.47)	127.1 (28.34)	2.3 (0.19)	5.2 (0.43)	0.3*** (0.02)	53.4*** (0.63)
12	45.4*** (0.30)	2.8 (0.48)	120.0 (37.08)	2.5 (0.12)	4.8 (0.66)	0.4*** (0.05)	58.6*** (1.12)
24	49.4*** (0.55)	2.8 (0.27)	125.6 (18.31)	2.9 (0.11)	5.2 (0.73)	0.3*** (0.04)	60.2*** (0.92)

( ) SD, \* $p \leq .05$ , \*\* $p \leq .01$ , \*\*\* $p \leq .001$ 

一般的にGPC分析に用いられる溶剤には $\alpha$ -ジクロロベンゼン(ODCB)、トリクロロベンゼン、テトラヒドロフラン(THF)などがあるが、前2者はポリプロピレンの、後者はアクリル樹脂の溶剤として使用されている。これらの材料と溶剤とは「溶媒と生成」すなわち互いの極性が同程度であると溶媒と高分子との親和力が大きくなりよく溶解する。この極性を知る尺度として溶解度パラ

メーター(SP値)があるが、ポリプロピレンは9.8前後、アクリル樹脂(ポリメタクリル酸メチル)は9~9.5、シリコン樹脂は5~6、フッ素樹脂は6程度である。一方、溶剤のSP値は $\alpha$ -ジクロロベンゼン(ODCB)は10.0、テトラヒドロフラン(THF)は9.2で、ポリオレフィン系材料の溶剤として $\alpha$ -ジクロロベンゼン(ODCB)をアクリル樹脂の溶剤としてテトラヒドロフラン(THF)を使



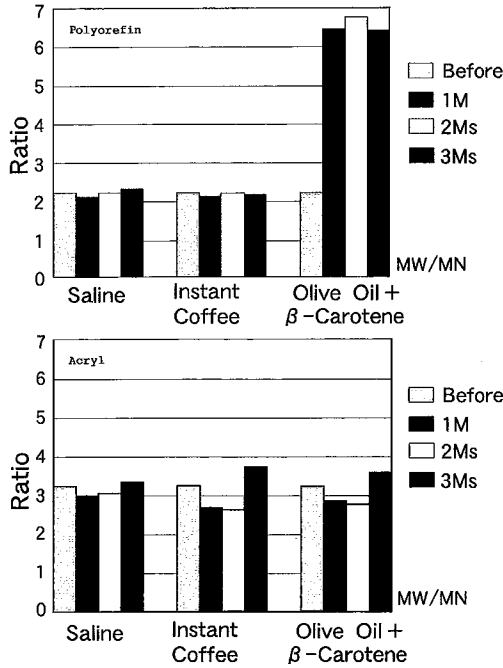


図8：ポリオレフィン系とアクリル系のMW/MN比

用できるが、シリコーン樹脂、フッ素樹脂と溶解する溶媒は今回得られなかった。この方法でポリオレフィン系材料とアクリル系材料について変色後の各材料の分子量(MW)と分子数(MN)を測定し、MW/MN比を求め、比較した(図8)。またポリオレフィン系材料の分子量分布図を図9に示す。MW/MN比とこの分布図との関係は比の値が小さいとピーク形状がシャープに表れ、比が大きいとピーク形状がより幅広くなる。図8の1ヵ月後のMW/MN比は大きな値となり、図9の分布をみると低分子量領域に小さなピークが表れている。分子量の分布が低分子量側に移動し、比が大きく表れている場合は分子鎖が切断され、分子量が低くなっていることがうかがわれる。また低分子量成分が多くなれば当然規則的に結晶化していた分子が不規則になり結晶化ができず、分子間結合が弱くなったり密度が低くなって物理・機械の性質が低下することが考えられる。アクリル系軟質裏装材の変色も大きく表れたがMW/MN比に経日に伴う大きな変化がなく、分子構造はほぼ安定していると考えられる。一方、ポリオレフィン系軟質裏装材はMW/MN比が大きく、また低分子量領域にピークが表れたことから分子

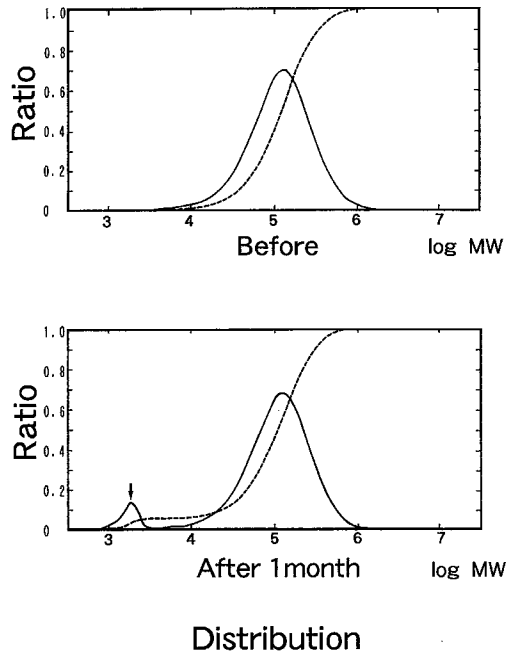


図9：ポリオレフィン系の油浸前後の分子量分布図

構造からみると何らかの劣化が生じている可能性が示唆された。適当な溶剤が得られなかったシリコーン系、フッ素樹脂系材料については現在GPC分析以外の方法を検討している。

#### 関連分野の諸外国の研究状況

1945年、Matthews<sup>19)</sup>によって初めて軟質裏装材に関する報告がされて以来、約半世紀が経過した。その後、多くの研究者により新材料の開発、従来材料の改良等が加えられ初期の材料に比べるとかなり優れた材料が市販されるようになってきた。軟質裏装材に関してここ数年の諸外国の研究動向をみるとポリフォスファゼン弾性体を有するフッ素樹脂系軟質裏装材を開発した Gettleman et al.<sup>20-23)</sup>の報告がある。この材料は著者等も米国から取り寄せ基礎的研究ならびに臨床に使用してみたが、最大の関心事である変色に関してはやはり若干の影響はあった<sup>24)</sup>。しかし、アクリル系、シリコーン系に比較するとその程度は少なく変色に関しては良好な結果を得た。この材料はリンと窒素とが交互に並んだ骨格を持つポリマーで、塩化ホスホニトリルの3量体、ヘキサクロロシクロトリフォスファゼンを真空中で250℃で熱重合する

と透明で軟らかくゴム状のポリジクロロフッソファザンが合成される。この時点のエラストマーは加水分解しやすく不安定であるが有機体中の塩素に置き換えることで修正される。またレジン床との化学的結合を意図してメチルメタアクリレートが7.0%含まれている。Van Zyl et al.<sup>25)</sup>は市販の12種類の軟質裏装材について、老化促進装置により長期間使用した材料を作製し粘弾性試験を行い、クリープ曲線の解析からどの製品が最も劣化が少ないかを検討し報告している。Dootz et al.<sup>26)</sup>は市販されている11種類の軟質裏装材について引張強度、伸び、硬さ、引裂抵抗、引裂エネルギーの5項目について物理・機械的性質を比較し、その様相はさまざまであったとしながらも調査した材料のなかではアクリル系のVelno-Soft<sup>®</sup>が有意に大きな値を示したと報告している。著者の共同研究者の一人である、Parker<sup>27)</sup>は材料の変色・劣化の原因の一つである吸水性は添加されている可塑剤の影響が大きいとし、全く新しい発想の下に可塑剤を添加しないブタジエン・スチレン共重合体を構成するアクリル系軟質裏装材を開発し発表した。またこの材料について吸水性試験を行い、明らかに従来の可塑剤を用いたアクリル系軟質裏装材よりも吸水性が少ないことを確認している<sup>28)</sup>。Sho-twell et al.<sup>29)</sup>は長期間経た軟質裏装材の着色に対する耐性について検討し、試料として用いた5種類の材料のうちNovus<sup>®</sup>が最も着色が大きく、着色溶液のなかではメチレンブルーが最も強く着色に関与していたと報告している。またこの種の材料を顎顔面補綴材料に用いた場合の細菌学的<sup>30)</sup>、物理・機械的試験、吸水性<sup>31,32)</sup>などに関する報告もある。1994年、著者らは光重合型軟質裏装材2種類を含む5種類の軟質裏装材の変色について4種類の水溶性溶液と1種類の油性溶液を用いて変色試験を行いその結果を報告した<sup>33)</sup>。Akisit et al.<sup>34)</sup>は下顎義歯床に軟質裏装材を適用した場合と適用せずに従来のレジン床のままの義歯を装着している患者について咀嚼能率に差があるかどうかを検討した結果、有意に( $P \leq 0.05$ )軟質裏装材を適用した患者の咀嚼能率は高かったと報告している。同時期にGettleman et al.<sup>35)</sup>は自身の開発した材料に手を加え改良しさらに耐吸水性を高めた材料を発表した。またParker<sup>36)</sup>は実験的シリコン系軟質裏装材を開発し、既存のシ

リコン系軟質裏装材との物理・機械的試験の比較を行なった結果、この材料が十分に臨床応用できる可能性を報告した。著者の共同研究者の一人であるKalachandra et al.<sup>37)</sup>は市販の代表的な軟質裏装材4種類について吸水性について詳細な検討を行なった結果、吸水性が少ないとされていたポリフッソファザン弾性体を含むフッソ樹脂系軟質裏装材が従来のアクリル系軟質裏装材よりも大きいことを報告した。Parker et al.<sup>38)</sup>、Kalachandra et al.<sup>39)</sup>は5種類のブタジエン・スチレン・アクリル弾性体を作製しこれらの材料の動力学的試験と、吸水性<sup>40)</sup>について報告し新しい軟質裏装材の開発に取り組んでいる。Riggs et al.<sup>41)</sup>は先にParker<sup>36)</sup>が報告した新しいシリコン系軟質裏装材について、加硫の方法、材料に含まれるフィラー、交差結合物質によってシリコンの弾性ならびにその他の性質が異なると報告し、軟質裏装材として最も適した製作方法を模索している。著者は1995年、変色の程度と劣化の進行について初めて報告した<sup>42)</sup>。この報告では重縮合型シリコン系軟質裏装材1種類の報告であったが反響は大きく、変色と劣化の関係を明らかにすることが急務と考えられた。軟質裏装材に抗菌剤を応用した報告もみられ<sup>43)</sup>、今後新しく開発される軟質裏装材には抗菌剤を応用したものが多く出るであろう。Riggs et al.<sup>44)</sup>は彼らの開発した軟質裏装材の耐吸水性をさらに向上させるためにシリカを混入した材料を報告している。

以上、ここ数年の諸外国の研究動向をみると既存の軟質裏装材をさらに改良しているもの、新規に開発しているもの、抗菌性を持たせたものなどに大きく分けることができる。著者らも前述の共同研究者らと共に研究成果の交換を積極的に行い、より長期間口腔内で使用し得る材料の改良・開発に力を注いでいる。

#### ま と め

軟質裏装材の応用は有床義歯領域のみならず顎顔面補綴領域にも多用されている。デリケートで傷つきやすい粘膜組織に直接接触させる材料としてこの種の材料が最も多用されることになる。しかし湿潤した口腔内環境下での長期間の使用には前述のようにいろいろな障害が表れてくる。特に経日に伴い材料表面に粗造化が起こること、硬さ

に変化が表れてくること、さらに悪臭を放つようになることなどはこの材料を使用する本来の目的から大きく逸脱することになる。軟質裏装材を応用した補綴物は患者自身の手入れ・保管が通常の補綴物よりも一層注意を払う必要があることはもちろんであるが、材料そのものの改良・改善もまた重要なことと考える。このような意味から本総説は著者らの仕事を中心に述べ、また諸外国での研究動向をも含め、これからの研究方向をどのように位置付けていくかを述べたものである。

### 文 献

- 1) 平澤 忠, 平林 茂 (1987) 市販各種リベース材料の現況とその材料学的な整理として. *Quintessence Dent. Technol.*, **27**: 53-66.
- 2) モルテンメデイカル研究所編 (1986) モルテノに関する各種性質. *モルテノ資料*, 1-6.
- 3) Lammie, G. A. and Storer, R. (1958) A preliminary report on resilient denture plastics. *J. Prosthet. Dent.*, **8**: 411-424.
- 4) 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.
- 5) 増原英一, 林都志夫, 永田勝久, 早川 巖 (1979) 新しいリベース材料—軟質フッ素系ポリマーの性質と使用法. *Quintessence Int.*, **7**: 69-75.
- 6) 白石雅夫 (1984) 材料大辞典, 549-552, 産業調査会, 東京.
- 7) 鷹股哲也, 杉藤庄平, 橋本京一, 井上義久, 倉澤郁文, 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.
- 8) 鷹股哲也, 井上義久, 橋本京一, 倉澤郁文, 舩田篤之 (1990) 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. *松本歯学*, **16**: 268-275.
- 9) 大澤善次郎 (1992) 高分子の劣化と安定化. 145-178, 武蔵野クリエイト, 東京.
- 10) Gruber, R. G., Lucatorto, F. M. and Eugene, J. M. (1966) Fungus growth on tissue conditioners and soft liners. *J. Am. Dent. Assoc.* **73**: 641-643.
- 11) Baker, C. R. (1967) Occlusal reactive prosthodontics. *J. Prosthet. Dent.* **17**: 566-569.
- 12) Williamson, J. J. (1968) The effect of denture lining materials on the growth of *Candida albicans*. *Br. Dent. J.* **125**: 106-110.
- 13) Frisch, J., Levin, M. P. and Surindar, N. B. (1969) Clinical study on fungal growth on tissue conditioners. *J. Am. Dent. Assoc.* **76**: 591-592.
- 14) 笠原克彦, 佐藤重臣, 野本種邦 (1970) 弾性印象材 Silastic 390 Soft Liner 使用中に発生した White nodule とその対策について(会), *補綴誌*, **14**: 215-216.
- 15) Roger, P. M., Charles, T. D. and William, R. L. (1975) The prevention of growth of *Candida* on Silastic 390 Soft Liner for denture. *J. Prosthet. Dent.* **33**: 250-257.
- 16) Thomas, C. J. and Nutt, G. M. (1978) The in vitro fungicidal properties of Viscogel, alone and combined with nystatin and amphotericin B. *J. Oral Rehabil.* **5**: 167-172.
- 17) Makila, E. and Honka, O. (1979) Clinical study of heat-cured silicone soft lining materials. *J. Oral Rehabil.* **6**: 199-204.
- 18) 鷹股哲也, 倉澤郁文, 舩田篤之, 井上義久 (1992) 軟質裏装材の術後経過観察—ポリオレフィン系軟質裏装材について—. *松本歯学*, **18**: 64-70.
- 19) Matthews, E. (1945) Soft resin lining for dentures. *Br. Dent. J.* **78**: 140.
- 20) Gettleman, L., Ross-Bartland, L., Gebert, P. H. and Guerra, L. R. (1985) Novel elastomers for denture and maxillofacial prostheses. *Biomedical Engineering*, **IV**: 141-144.
- 21) Farris, C. L., Gettleman, L. and Rawis, H. R. (1982) Improvement of bonding and strength of a polyphosphzine elastomer for denture liners. *J. Dent. Res.* **61**: 285.
- 22) Gettleman, L., Guerra, L. R., Jameson, L. M., Finger, I. M., Agarwal, A., Larson, H., Salib, M., McDonald, G. and Vargo, J. M. (1986) Comparative properties of GSRI-PNF and Molloplast-B soft denture liners for clinical trials. *J. Dent. Res.* **65**: 278.
- 23) Gettleman, L., Guerra, L. R. and Jameson, L. M. (1990) Clinical trial of Novus soft liner vs. Molloplast B: Final results and four-year followup. *J. Dent. Res.* **69**: 166.
- 24) 鷹股哲也, 落合公昭, 倉澤郁文, 舩田篤之, 杉藤庄平, 井上義久 (1991) 最近の軟質裏装材3種類の變色について. *補綴誌*, **35**: 542-555.
- 25) Van Zyl, I. P., Wagner, W. C., Dootz, E. R. and Koran, A. (1992) Creep compliance of weathered and unweathered longterm soft denture liners. *J. Dent. Res.* **71**: 629.
- 26) Dootz, E. R., Koran, A. and Craig, R. G. (1992) Comparison of the physical properties of 11 soft denture liners. *J. Prosthet. Dent.* **67**: 707-712.
- 27) Parker, S. (1993) New soft prosthesis materials Butadiene/Styrene copolymer. *J. Dent. Res.* **72**: 199.

- 28) Parker, S., Braden, M. and Martin, D. (1997) Water uptake of novel soft acrylic sort lining materials from solutions. *J. Dent. Res.* **76**: 139.
- 29) Shotwell, J. L., Razzoog, M. E. and Koran, A. (1993) Stain resistance of aged soft denture liners. *J. Dent. Res.* **72**: 128.
- 30) Dahlgren, J., Hanks, C. T., Syed, S., Dootz, E. R. and Koran, A. (1993) *In vitro* evaluation of soft denture liners and maxillofacial materials. *J. Dent. Res.* **72**: 128.
- 31) Dootz, E. R., Koran, A. and Craig, R. G. (1993) Effect of accelerated aging on properties of three maxillofacial materials. *J. Dent. Res.* **72**: 128.
- 32) Hazelrigg, D. E., Selvaraj, R., Watters, J. C. and Gettleman, L. (1993) Polyphosphazenes for maxillofacial prosthetics. *J. Dent. Res.* **72**: 128.
- 33) Takamata, T., Kuroiwa, A., Kurasawa, I. and Setcos, J. C. (1994) Color change of five resilient lining materials for denture bases. *J. Dent. Res.* **73**: 122.
- 34) Akisit, S., Kutay, O., Gettleman, L., BeyLi, M. S. (1994) Effect of soft denture liner on masticatory performance and efficiency. *J. Dent. Res.* **73**: 122.
- 35) Gettleman, L., Rappoport, S. A., Marx, S. A., Watters, J. C., Selvaraj, R., Hazelrigg, D. and Khan, Z. (1994) Doughy polyphosphazene elastomers for denture liners and maxillofacial prosthetics. *J. Dent. Res.* **73**: 274.
- 36) Parker, S. (1994) An experimental silicone soft lining materials. *J. Dent. Res.* **73**: 275.
- 37) Kalachandra, S., Minton, R. J., Takamata, T. and Taylor, D. F. (1994) Characterization of commercial soft liners by dynamic mechanical analysis. *J. Dent. Res.* **73**: 275.
- 38) Parker, S., Riggs, P., Martin, D. and Kalachandra, S. (1995) Development of elastomeric soft lining materials. *J. Dent. Res.* **74**: 221.
- 39) Kalachandra, S., Xu, Q., Riggs, P., Parker, S. and Taylor D. F. (1995) Characterization of elastomeric soft liners by dynamic mechanical analysis. *J. Dent. Res.* **74**: 221.
- 40) Parker, S., Riggs, P., Braden, M. and Kalachandra, S. (1996) The effect of osmolarity on the water uptake of elastomers. *J. Dent. Res.* **75**: 296.
- 41) Riggs, P. D., Parker, S. and Kalachandra, S. (1995) Development of novel silicone soft lining materials. *J. Dent. Res.* **74**: 242.
- 42) Takamata, T., Parker, S. and Kalachandra, S. (1997) Color change and degradation of a condensation RTV silicone soft liner. *J. Dent. Res.* **74**: 484.
- 43) Abe, Y., Matsuura, T., Akagawa, Y., Komura, I., Okamoto, K. and Iwamoto, Y. (1995) Antibacterial/ -fungal activity of silver-zeolite-containing denture soft liners. *J. Dent. Res.* **74**: 484.
- 44) Riggs, P. D., Parker, S., Braden, M. and Kalachandra, S. (1997) Reinforcement of elastomeric soft lining materials. *J. Dent. Res.* **76**: 139.