

ティッシュコンディショナーの動的粘弾性特性および色調に及ぼす銀系無機抗菌剤添加の影響

上 重 守 克

The Effects of Containing Silver-zeolite as an Inorganic Antimicrobial Agent on Dynamic Viscoelastic Properties and Color of Tissue Conditioners

Morikatsu Ueshige

(平成11年1月11日受付)

緒 言

ティッシュコンディショナーは、義歯床下粘膜の歪みや病変を改善させる粘膜調整の目的で用いられるほか、機能印象、即時義歯、外科的処置後のドレッシングなど歯科補綴臨床で頻用され、有床義歯治療を成功に導く上で極めて重要な材料である¹⁻³⁾。しかしながら、ティッシュコンディショナーは、成分の溶出や口腔内微生物などにより早期に物性や表面性状が劣化し、微生物のリザーバーとなることが指摘されている⁴⁻⁸⁾。さらに、ティッシュコンディショナーに付着した微生物や食物残渣が誘発する悪臭も問題となっているにもかかわらず、実際の臨床では長期間使用されることも多い。これらのことから、ティッシュコンディショナーは義歯性口内炎や嚥下性肺炎などの新たな感染源となりうる懸念されており⁹⁻¹¹⁾、特に、免疫力の低下している高齢者では、全身疾患に罹患する危険性に曝されていることになる¹²⁻¹⁴⁾。そこで、これらのティッシュコンディショナーの問題を解決するために、同材料に抗菌性を持たせることが期待されている。

現在まで、ティッシュコンディショナーに抗菌剤、中でも抗真菌剤を添加し真菌の発育抑制ならびに義歯性口内炎の治療を目的として使用する報告はいくつかなされている^{15,16)}。しかしながら、これらの研究では、すべて有機系抗菌剤を用いているため、抗菌性が早期に失われており、ティッシュコンディショナーの臨床

使用の現状を変革するには至っていない。近年、金属イオンを無機化合物に担持させた無機系抗菌剤が開発され、中でも銀イオンをゼオライトに担持させた銀ゼオライトは、有機系および他の無機系抗菌剤と比較して持続的な抗菌性、生物学的安全性などの利点を有しており、食品分野、繊維分野、医療分野などに広く応用されている^{17,18)}。著者らは、この銀ゼオライトに着目し、ティッシュコンディショナーに応用することで抗菌性を持たせられないかと考え、銀ゼオライトを添加したティッシュコンディショナーの抗菌性試験を行った結果、2%添加したものにおいて優れた抗菌性を認めた^{19,20)}。しかしながら、有機系や無機系を問わず、抗菌剤を添加することによって生じるティッシュコンディショナーの物性の変化についてはいまだに明らかにされていない。とりわけ、銀ゼオライトを添加したティッシュコンディショナーの所要性質、適切な使用方法を知る上で、粘膜調整や機能印象などの成否に最も関与する粘弾性特性を明らかにすることは極めて重要であると考えられる。また、銀イオンは、空気中の酸素と反応して酸化銀となり特有の黒色を呈することが知られ、実際、銀ゼオライトを床用レジンやガラスアイオノマーセメントに添加した場合に材料の変色を認めた報告がなされていることから²¹⁻²⁴⁾、銀ゼオライト内の銀イオンによるティッシュコンディショナーの色調変化についても、その解明が急がれる。

本研究では、抗菌性ティッシュコンディショナーの臨床応用への可能性を明らかにすることを目的として、特に、銀ゼオライトを添加したティッシュコンディショナーの動的粘弾性特性および色調について、物理的性質の立場から検討を加えた。

広島大学歯学部歯科補綴学第一講座（主任：赤川 安正教授）本論文の要旨は、平成8年6月の第95回日本補綴歯科学会学術大会、平成8年9月の第28回日本歯科理工学会学術講演会および平成11年6月の第31回広島大学歯学会総会において発表した。

材料ならびに方法

I. 抗菌剤

銀系無機抗菌剤として、銀ゼオライト（ゼオミック® AJ10N, 品川燃料社製）（以下、SZと略す）を選択した。SZの走査型電子顕微鏡写真を図1に、また、その物性を表1に示した。



図1 SZの走査型電子顕微鏡写真（倍率×15,000）。

表1 銀ゼオライト（ゼオミック® AJ10N）の物性^{18,49)}

構造式	$\text{MX}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{YSiO}_2 \cdot \text{ZH}_2\text{O}$ M: 銀, ナトリウムなどのイオン X, Y, Z: 各成分のモル比
性状	白色粉末
細孔径	0.4 nm
真比重	2.1
平均粒径	0.6~2.5 μm
比熱	0.26 cal/g
耐熱性	550°C
耐酸性	pH 3
耐アルカリ性	pH 13

II. 試料の作製

本研究で用いる基材としての5種類のティッシュコンディショナーを表2に示した。これらにSZをティッシュ

コンディショナーの粉末重量に対してそれぞれ0, 2, 5および10%添加した。これらの試作した材料の動的粘弾性測定用試料は、各ティッシュコンディショナーをメーカー指定の粉液比に従って混和し、ガラス板を用いて10×10×5 mmの板状に3時間圧接、調製した。これらの試料を各々5個ずつ用意し、37°Cの蒸留水および人工唾液に浸漬して、以下の実験に供した。色調の測定用試料は、SZの添加量をティッシュコンディショナーの粉末重量に対して0および2%とし、前述と同様の手順でφ20 mm×2 mmに調製した。これらの試料を各々3個ずつ用意し、37°Cの蒸留水および人工唾液に浸漬して、以下の実験に供した。なお、人工唾液はその成分として、蒸留水1,000 mlに対してカルボキシメチルセルロースナトリウムを10.0 g, ソルビトールを30.0 g, 塩化カリウムを1.2 g, 塩化ナトリウムを0.84 g, 塩化カルシウムを0.15 g, 塩化マグネシウムを0.05 g, リン酸水素二カリウムを0.34 g 含んでいるものを使用した^{25,26)}。

III. 動的粘弾性の測定

1. 測定方法

測定は、動的粘弾性測定装置（RHEOVIBRON, DDV-25FP, オリエンテック社製）を用いて行った（図2）。測定条件は、負荷方法を圧縮、測定温度を37°C, 加振周波数を1-10 Hz, 加振振幅を5 μm とした。測定時期は、蒸留水および人工唾液に浸漬後1, 7および28日とした。

2. 分析パラメータ

分析パラメータには、複素弾性率 (E^*) および損失正接 ($\tan \delta$) を用いた。 E^* は、弾性成分である貯蔵弾性率 (E') と粘性成分である損失弾性率 (E'') を用いて、

$$E^* = \{(E')^2 + (E'')^2\}^{1/2}$$

で表した。また、エネルギー損失の尺度となる $\tan \delta$ は、

$$\tan \delta = E''/E'$$

表2 本研究で用いたティッシュコンディショナー

材料名	コード	製造会社名	粉末 (PEMA) 分子量 ⁷⁸⁾	可塑剤 (分子量) ⁷⁹⁾	エタノール含有量 (%) ⁷⁹⁾
松風ティッシュコンディショナー	TC	松風	—	DBP (278)	15.0
FITT	FT	Kerr	273,000	DBP (278)	19.6
Visco-gel	VG	De Trey/Dentsply	179,000	BPBG (336)	4.9
ソフトライナー	SL	ジーシー	234,000	BPBG (336)	14.8
SR-Ivoseal	IV	Ivoclar-Vivadent	292,000	DBS (314)	48.1

PEMAはポリエチルメタクリレート、DBPはジブチルフタレート、BPBGはブチルフタルブチルグリコレート、DBSはジブチルセバケートをそれぞれ示している。

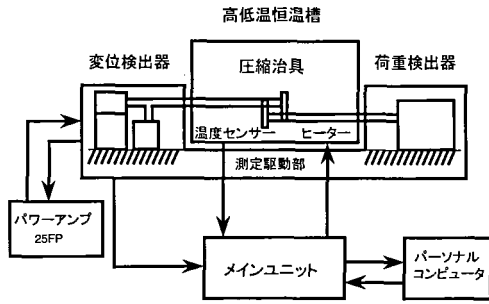


図2 本研究で用いた動的粘弾性測定装置の模式図。

で表した^{27,28)}。

3. 統計処理

得られた値は、一元または二元配置分散分析法および多重比較 Tukey 法を用い、有意水準を 1% として統計処理した。

IV. 色調の測定

1. 測定方法

色調の測定は、微小平面曲面光度計 (MMP-1001 DP 型, 日本電色工業社製) を用い、厚さ 5 mm の床用レジン (アクロン MC No. 3, ジーシー社製) を背景色として行った。測定時期は、蒸留水および人工唾液に浸漬後 0, 1, 3, 7, 14, 21 および 28 日とし、それぞれの時期に、JIS Z8722 物体色測定法の三刺激値直接法 45°0° 法²⁹⁾ および L*a*b* 表色系 (CIE 1976 L*a*b* 均等色空間)³⁰⁾ に従い、1 試料につき 4 部位について L* (明度), a* (RG (赤緑) 彩度) および b* (YB (黄青) 彩度) を測定、その平均値を求めた³⁰⁾。

2. 色差式

SZ を 0% 添加した試料と 2% 添加した試料の L*, a* および b* の値をそれぞれ L*₀, a*₀, b*₀, および L*₂, a*₂, b*₂ とすると、色差 (ΔE) は、

$$\Delta L = L_2^* - L_0^*$$

$$\Delta a = a_2^* - a_0^*$$

$$\Delta b = b_2^* - b_0^* \text{ より,}$$

$$\Delta E = 0.92 \{ (\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 \}^{1/2}$$

と表すことができる。この色差式には、ΔE と実際の感覚との関係を表現できる NBS 単位 (National Bureau of Standards) と対応させるため 0.92 の係数が掛けてあり³⁰⁾、NBS 単位で表した ΔE と感覚との間には表 3 に示す関係が存在し、ΔE が 1.0 である場合にはおよそ半数の人が、また、2.0 以上であれば全ての人が色差を認めるといわれることから^{31,32)}、ここでは 2.0 以上を色差を認める判定基準とした。

表 3 色差 (ΔE) と感覚との対応

色差 (ΔE)	感 覚
0 ~ 0.5	ほとんど差がない
0.5 ~ 1.5	わずかに差がある
1.5 ~ 3.0	容易に差を認める
3.0 ~ 6.0	かなり差がある
6.0 ~ 12.0	極めて差がある
12.0 ~	別の系統の色である

結 果

I. 動的粘弾性測定

E* および tan δ の値は、加振周波数を 1 から 10 Hz に変化させた場合、いずれも直線的に増加した。また、各加振周波数における両パラメータの値を比較すると同様の傾向がみられた。そこで、以下に示す結果は、平均咀嚼サイクルが 1 Hz であるとの報告³³⁾ を参考として、加振周波数 1 Hz でのデータのみとした。

1. SZ 添加量の変化における E* および tan δ

各ティッシュコンディショナーの SZ 添加量を変化させた場合の浸漬 1 日後における E* および tan δ を図 3、

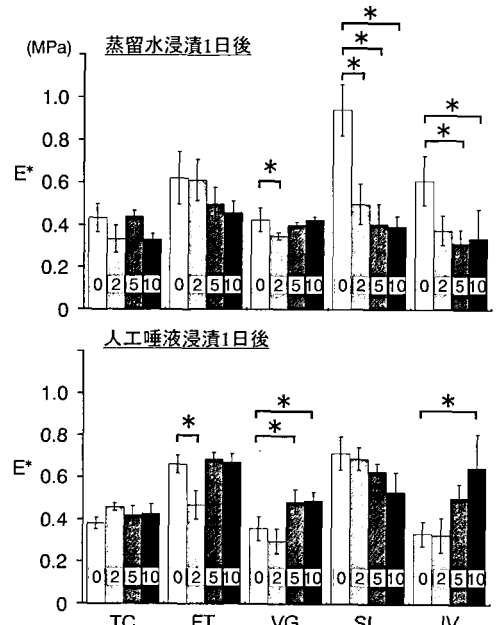


図 3 各ティッシュコンディショナーの SZ 添加量を変化させた E*。

カラム内の数字は、SZ 添加量 (%) を示し、上段は蒸留水、下段は人工唾液にそれぞれの試料を 1 日浸漬した後の E* の値を示している。

TC の E* は、いずれの浸漬下においても SZ 添加量による影響をほとんど受けなかった。

*: p < 0.01

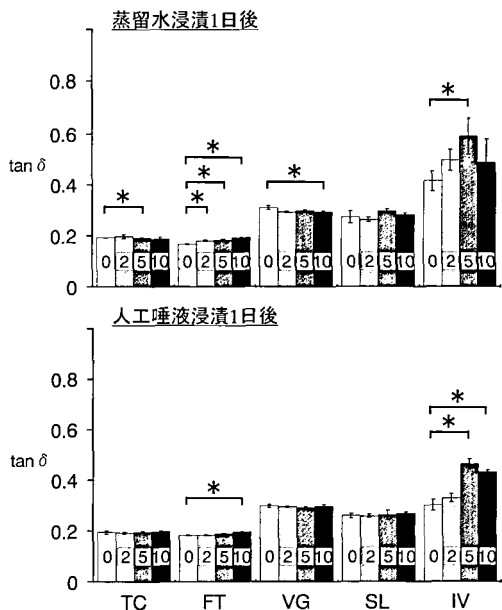


図4 各ティッシュコンディショナーのSZ添加量を変化させた $\tan \delta$

カラム内の数字は、SZ添加量 (%) を示し、上段は蒸留水、下段は人工唾液にそれぞれの試料を1日浸漬した後の $\tan \delta$ の値を示している。

TC, VG および SL の $\tan \delta$ は、いずれの浸漬下においてもSZ添加量による影響をほとんど受けなかった。

*: $p < 0.01$

4に示した。蒸留水に浸漬した場合、添加量の増加によりFT, SLおよびIVの E^* は減少する傾向を示した。SLの E^* はいずれの添加量においても0%と比較して有意に小さい値を、また、IVの E^* は添加量5および10%において有意に小さい値を示した ($p < 0.01$)。しかしながら、TCおよびFTの E^* はいずれの添加量においても0%と比較して有意差を認めなかった。FTおよびIVの $\tan \delta$ は、添加量の増加により0%と比較して有意に大きい値を示した ($p < 0.01$)。しかしながら、SZを5%添加したIVは42%の増加率であったのに対して、10%添加したFTでは16%であり、IVと比較してFTの $\tan \delta$ に及ぼすSZ添加の影響は小さかった。人工唾液に浸漬した場合、添加量の増加によりVGおよびIVの E^* は増加する傾向を示した。VGの E^* は添加量5および10%において0%と比較して有意に大きい値を、また、IVの E^* は添加量10%において有意に大きい値を示した ($p < 0.01$)。TCおよびSLの E^* はいずれの添加量においても0%と比較して有意差を認めなかった。SZを10%添加したFTならびに5および10%添加したIVの $\tan \delta$ は、0%と比較して有意に

大きい値を示した ($p < 0.01$)。しかしながら、SZを5%添加したIVは54%の増加率であったのに対して、10%添加したFTでは7%であり、蒸留水に浸漬した場合と同様、FTの $\tan \delta$ に及ぼすSZ添加の影響はIVと比較して小さかった。

2. 浸漬1日および28日後の E^* の変化

各ティッシュコンディショナーのSZ添加量0%および2%試料の浸漬1日および28日後における E^* を図5に、 $\tan \delta$ を図6にそれぞれ示した。蒸留水に浸漬した場合、各ティッシュコンディショナーの0%試料の E^* は浸漬28日後においても1日後と比較して有意差を認めなかった。しかしながら、VGの2%試料の E^* は浸漬28日後において1日後と比較して有意に小さい値を示し、SLは逆に有意に大きい値を示した ($p < 0.01$)。SLおよびIVの $\tan \delta$ は0%および2%試料のいずれにおいても浸漬28日後において1日後と比較して有意に大きい値を示したが、その他のティッシュコンディショナーの $\tan \delta$ では有意差を認めなかった。TCおよびFTの E^* および $\tan \delta$ は、0%および2%試料のい

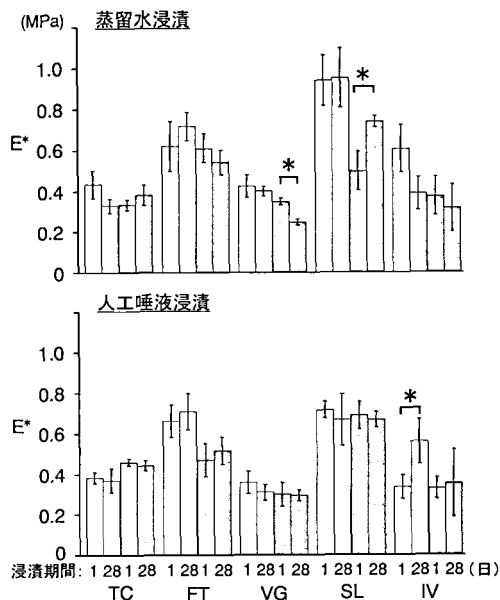


図5 各ティッシュコンディショナーの蒸留水および人工唾液浸漬1日および28日後の E^*

上段は蒸留水、下段は人工唾液にそれぞれ1日および28日浸漬した後の E^* の値を示している。

TCおよびETの E^* は、SZ添加量0%および2%いずれも蒸留水および人工唾液浸漬の影響をほとんど受けなかった。

*: $p < 0.01$

(□: SZ添加量0%, □: SZ添加量2%)

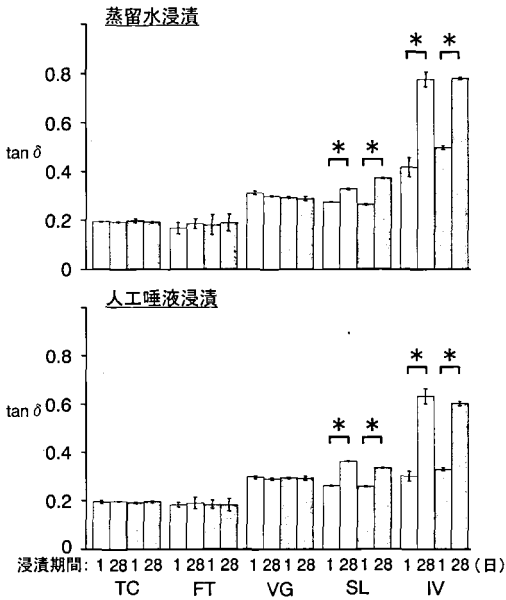


図6 各ティッシュコンディショナーの蒸留水および人工唾液浸漬1日および28日後の $\tan \delta$ 。

TC, FT および VG の $\tan \delta$ は, SZ 添加量 0% および 2% いずれも蒸留水および人工唾液浸漬の影響をほとんど受けなかった。

上段は蒸留水, 下段は人工唾液にそれぞれ1日および28日浸漬した後の $\tan \delta$ の値を示している。

*: $p < 0.01$

(□: SZ 添加量 0%, ■: SZ 添加量 2%)

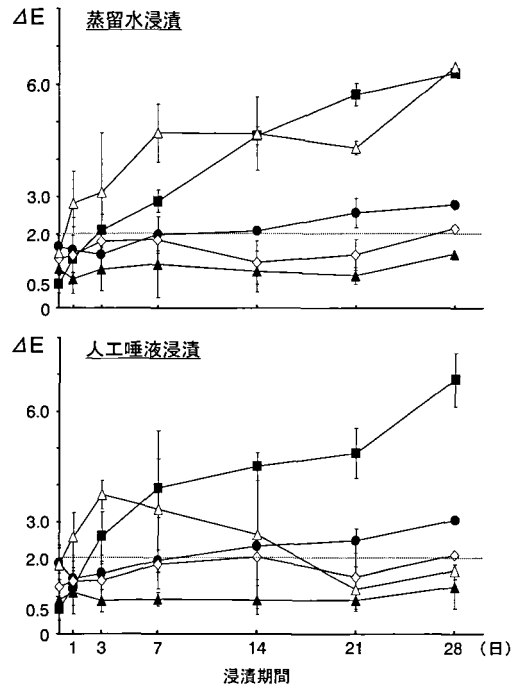


図7 SZ 0% 添加と 2% 添加試料間の色差 (ΔE) の経時的变化。

上段は蒸留水, 下段は人工唾液に浸漬した場合の色差 (ΔE) を示している。

TC は, いずれの浸漬条件においても浸漬28日後に色差 (ΔE) は, 6.0 以上を示した。

(■: TC, ●: FT, ◇: VG, △: SL, ▲: IV)

ずれにおいても浸漬28日間の影響が小さく, 動的粘弾性特性は安定していた。人工唾液に浸漬した場合, IV の 0% 試料を除いて, 各ティッシュコンディショナーの 0% および 2% 試料の E^* は浸漬28日後においても1日後と比較して有意差を認めなかった。浸漬期間の28日が $\tan \delta$ に及ぼす影響は, 蒸留水に浸漬した場合と同様の結果であった。TC および FT の E^* および $\tan \delta$ は, 蒸留水に浸漬した場合と同様に人工唾液浸漬28日後においてもその影響は小さく, 動的粘弾性特性はよく安定していた。

II. 色調の評価

1. 色差

各ティッシュコンディショナーにおける SZ 添加量 0% 試料および 2% 試料の色差 (ΔE) の経時的变化を図7に示した。蒸留水に浸漬した場合, 浸漬0日後において全てのティッシュコンディショナーの色差 (ΔE) は 2.0 以下であった。TC の色差 (ΔE) は浸漬7日後に 2.0 以上となり, その後経時的に増加し, 28日

後には 6.0 以上 (極めて差がある) を示した。また, SL の色差 (ΔE) は浸漬1日後に 2.0 以上となり, 7日から21日後まではおよそ 4.5 で変化せず, 28日後に 6.0 以上となった。FT の色差 (ΔE) は経時的に増加し, 21日後に 2.0 以上を示した。VG および IV の色差 (ΔE) は28日間の浸漬期間中 2.0 以下であった。人工唾液に浸漬した場合, 浸漬0日後において全てのティッシュコンディショナーの色差 (ΔE) は蒸留水に浸漬した場合と同様に 2.0 以下であった。TC の色差 (ΔE) は浸漬3日後に 2.0 以上となり, その後は経時的に増加し, 28日後には 6.0 以上 (極めて差がある) を示した。また, SL の色差 (ΔE) は浸漬1日後に 2.0 以上となり, 3日後ではおよそ 4.0 まで増加したが, その後は経時的に小さくなり, 28日後に 2.0 以下となった。FT の色差 (ΔE) は経時的に増加し, 21日後に 2.0 以上を示した。VG および IV の色差 (ΔE) は28日間の浸漬期間中 2.0 以下であった。

2. L^* , a^* , b^* の変化

各ティッシュコンディショナーにおける SZ 添加量

0%試料および2%試料のL*の経時的变化を図8に、a*およびb*の経時的变化を図9、10に示した。蒸留水に浸漬した場合、浸漬0日後において、SZを2%添

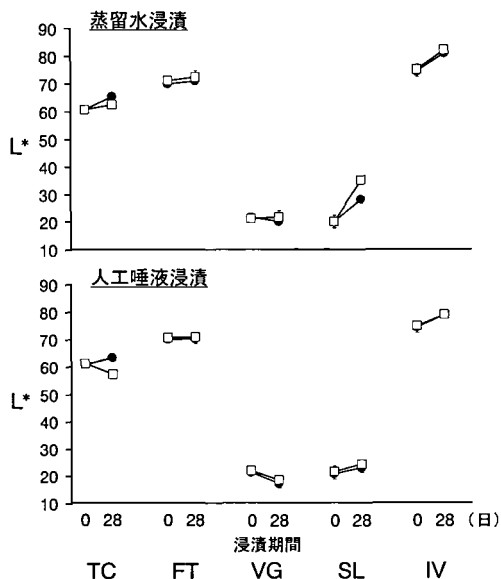


図8 SZ 0%添加と2%添加試料のL*の経時的变化。上段は蒸留水、下段は人工唾液にそれぞれ0日および28日浸漬した後のL*の値を示している。

SZを2%添加したTCのL*は、いずれの浸漬下においても、28日後にSZ添加0%と比較して小さい値を示した。また、SZを2%添加したSLのL*は、蒸留水に浸漬した場合、28日後にSZ添加0%と比較して大きい値を示した。
(●: SZ添加量0%, □: SZ添加量2%)

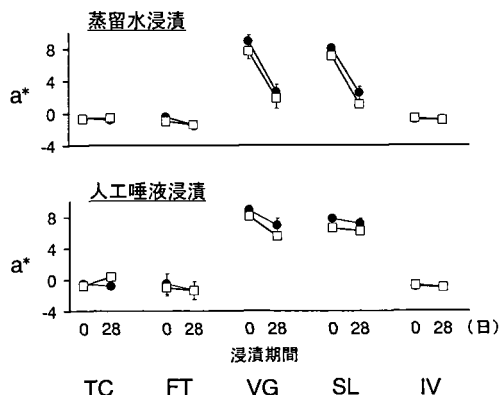


図9 SZ 0%添加と2%添加試料のa*の経時的变化。上段は蒸留水、下段は人工唾液にそれぞれ0日および28日浸漬した後のa*およびb*の値を示している。
(●: SZ添加量0%, □: SZ添加量2%)

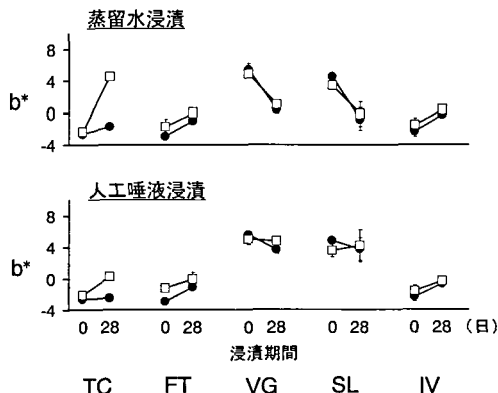


図10 SZ 0%添加と2%添加試料のb*の経時的变化。上段は蒸留水、下段は人工唾液にそれぞれ0日および28日浸漬した後のa*およびb*の値を示している。
SZを2%添加したTCのb*は、いずれの浸漬下においても28日後にSZ添加0%と比較して大きい値を示した。
(●: SZ添加量0%, □: SZ添加量2%)

加したTCのL*, a*, b*は、0%試料と比較してその差 (ΔL^* , Δa^* , $\Delta b^* = -0.1, -0.1, 0.3$)をほとんど認めず、浸漬28日後ではL*の値が小さくb*の値が大きくなった (ΔL^* , Δa^* , $\Delta b^* = -2.9, 0.3, 6.2$)。また、SZを2%添加したSLは、浸漬0日後において0%試料と比較してその差 (ΔL^* , Δa^* , $\Delta b^* = -0.2, -1.0, -0.9$)をほとんど認めず、浸漬28日後ではL*の値が大きくなりa*の値が小さくなった (ΔL^* , Δa^* , $\Delta b^* = 6.8, -1.4, 0.6$)。FT, VGおよびIVのL*, a*, b*は、浸漬0日および28日後のいずれにおいても、0%および2%試料間に大きな差を認めなかった。人工唾液に浸漬した場合、浸漬0日後において、SZを2%添加したTCのL*, a*, b*は、0%試料と比較してその差 (ΔL^* , Δa^* , $\Delta b^* = 0.3, -0.2, 0.5$)を認めず、浸漬28日後ではL*の値が小さくa*およびb*の値が大きくなった (ΔL^* , Δa^* , $\Delta b^* = -6.1, 1.1, 2.8$)。FT, VG, SLおよびIVのL*, a*, b*は、浸漬0日および28日後のいずれにおいても、0%および2%試料間に大きな差を認めなかった。

考 察

I. 抗菌剤について

従来より、ティッシュコンディショナーへの抗菌剤の応用として、真菌の発育抑制および義歯性口内炎の治療を目的とした有機系抗真菌剤であるナイスタチン、アンホテリシンB、ケトコナゾールなどが使用された研究がいくつか報告されている^{15,16)}。しかしながら、

その効果は主に真菌に対してのみであり、さらに、抗真菌効果が短期間で失われたり¹⁵⁾、副作用として肝毒性を有している¹⁶⁾といった欠点が指摘されている。また、義歯性口内炎を引き起こすといわれる *Streptococcus sanguis*, *Lactobacillus acidophilus*^{34, 35)} や *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* 等の嚥下性肺炎起因菌^{36, 37)} に対する効果は全く期待できない。

そこで近年、銀イオンを抗菌剤の構成要素とする無機系抗菌剤が開発され、特に、医療分野での応用が注目される^{17, 18)}。この銀イオンの抗菌機構については現在までいくつか研究報告がなされ、以下の二つの説が有力とされている。その一つは、銀イオンが直接に微生物の細胞膜に到達し内部に取り込まれ、タンパク質構造の維持、酸化還元電位の調節、酵素活性等の役割を持つ SH 基と反応し、タンパク質構造破壊、酵素阻害等を引き起こし、微生物に対して抗菌性を示すとする考えである³⁸⁻⁴¹⁾。もう一つは、銀イオンの触媒作用により、銀イオンが活性酸素を発生させ、この活性酸素が微生物に作用し抗菌性を示すとの説である⁴²⁻⁴⁵⁾。本研究で期待される SZ の抗菌効果は好気条件でも嫌気条件でもほぼ同程度に観察されたことから、SZ の抗菌機構は前者とみなした方が妥当である¹⁸⁾。

SZ に用いられている銀イオンの担持物質であるゼオライトは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩として知られ、結晶構造は Si/Al 比 (=2) で決定される規則正しい均一な細孔から構成される⁴⁶⁾。本研究で用いた SZ は、銀イオンを合成 A 型ゼオライトの骨格内部にイオン交換したものであり、一度イオン交換して取り込まれた銀イオンは、骨格内で安定して存在し、溶出しにくい^{47, 48)}。SZ の銀イオンは、空气中に放置すると、気散、蒸発等が全くなく、抗菌性は半永久的に持続するといわれている。一方、溶液中では、他の微量イオンの存在により SZ 中の平衡関係が破壊され、固相-液相間の銀イオン交換反応が起こりうると考えられている。しかしながら実際には、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、鉄イオン等の微量金属イオンが存在する水道中でさえ、SZ の銀イオンは数~数十 ppb 程度しか溶出しておらず、この量は SZ 中に含まれる銀イオンの 10^{-6} ~ 10^{-7} の比率でしかない。このことから、抗菌性は長期間持続するとされる⁴⁹⁾。実際に、著者らが義歯性口内炎の起因菌である *Candida albicans*、咽頭に付着しやすく嚥下性肺炎の起因菌である *S. aureus* および *P. aeruginosa* に対する抗菌性の検討結果では、銀ゼオライトを 2% 添加したティッシュコンディショナーが、人工唾液中に 28 日間浸漬した後においても優れた抗菌性を示して

いた^{19, 20)}。さらに、SZ は他の無機系抗菌剤よりも物性に優れ、毒性試験も数多く行われてその安全性の結果がよく示され、また、発癌性や変異原性がないことも確認されている¹⁸⁾。以上のことより、SZ は抗菌効果の永続性、物性および生物学的安全性等が従来から使用されている有機系抗菌剤およびその他の無機系抗菌剤に比べ優れていると認識でき、口腔粘膜組織に長期間、また広い面積で接触するティッシュコンディショナーに応用した場合においても、生体に悪影響を及ぼすことなく十分にその効果を発揮できると考えられ、添加する抗菌剤として SZ を選択した。

II. 研究方法について

1. ティッシュコンディショナーの選択

ティッシュコンディショナーは、成分の溶出や口腔内微生物などにより早期に物性や表面性状が劣化し、微生物のリザーバーとなることが指摘されている⁴⁻⁸⁾。すなわち、微生物によって汚染されたティッシュコンディショナーは、免疫力の低下している高齢者に対して、全身疾患に罹患する危険性に曝していることとなる¹²⁻¹⁴⁾。しかしながら、ティッシュコンディショナーの清掃を考えた場合、ブラシなどによる機械的清掃は軟質であるティッシュコンディショナーをかえって損傷することになる⁵⁰⁾。また、義歯洗浄剤を用いた化学的洗浄によってもティッシュコンディショナーの劣化を引き起こすことは既によく知られており⁵¹⁻⁵⁵⁾、床用レジンと同様の清掃法を用いるのは極めて難しい現状がある。以上のように、ティッシュコンディショナー固有の問題を早期に解決する必要があり、SZ を応用してティッシュコンディショナー自体に抗菌性をもたせることがこれらの問題の解決法になると考え、同材料を選択した。

2. 浸漬条件について

本研究における試料の浸漬条件は、37°C 蒸留水中および人工唾液中の 2 条件とした。義歯は口腔内から取り出した際に、乾燥による変形を防ぐ目的で水中に保管されることから、床用材料の物性の変化を測定する場合には、従来より蒸留水中への浸漬が用いられている。また、浸漬により成分の溶出が早期に起こり、物性や表面性状が劣化することが指摘されているティッシュコンディショナーにおいては、唾液中への浸漬も重要である。唾液には、蛋白質、ブドウ糖などの炭水化物等の有機成分ならびにナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等の無機成分が含まれ⁵⁶⁾、特に、唾液中の無機成分は、SZ からの銀イオンの溶出傾向を増加させるため、その結果として SZ を添加したティッシュコンディショナーの物性に影響を及

ばす可能性が懸念される。そこで本研究では、ヒト天然唾液中に存在する無機成分を含み、また、有機成分としてソルビトールおよびカルボキシメチルセルロースナトリウムが添加され、ヒト天然唾液と比較的類似した人工唾液^{25,26)}を用いた。

3. 浸漬期間について

ティッシュコンディショナーの使用期間は、その使用目的により異なるが、およそ2~7日間といわれ、長くとも14日間の使用が材料の物性からみて限度である⁶⁾。さらに、ティッシュコンディショナーの粘弾性は1日後までに大きく変化することから⁵⁷⁾、物性試験はもっぱら1日あるいは7日間の浸漬期間で行われている⁵⁸⁻⁶²⁾。しかしながら、実際の臨床の場では、術者がティッシュコンディショナーの交換を怠る、また、義歯に裏装されたティッシュコンディショナーの快適さのために患者が来院しないなどの様々な理由により、比較的長期間ティッシュコンディショナーが使用されることが多い。さらに、飲食物等の影響により早期に物性が劣化する可能性もある^{63,64)}。これらのことを考えると、1日あるいは7日間の浸漬期間では、口腔内の過酷な状況を再現するには短く、平沼ら⁵⁷⁾は21日間、また贅川ら⁶⁵⁾、Murataら⁶⁶⁻⁶⁸⁾は28日間、それぞれティッシュコンディショナーの粘弾性特性の経時変化を測定している。一方、粘弾性特性が数日から数週間まで経時的に大きく変化するティッシュコンディショナーもあることから、ティッシュコンディショナーの特性をより明らかにする上には、使用期間を越えたより長い浸漬期間を設ける必要があると思われる。そこで本研究では、浸漬期間として1, 7および28日の3期間を設定した。

4. 動的粘弾性測定について

ティッシュコンディショナーの粘弾性測定は、川上ら⁶⁹⁾がクリープとその回復を測定してVoigt型4要素力学模型によって解析したのが最初である。その後いくつか報告されているものは、そのほとんどが材料を一定量だけ急速に変化させ、その変形を一定に保つのに必要な応力を時間の関数として測定する応力緩和試験、一定荷重によって生じる変形をある時間にわたって測定するクリープ試験等の静的測定法である⁶⁵⁻⁷¹⁾。しかしながら、義歯に加わる咀嚼圧がティッシュコンディショナーに周期的に伝達される現象を考慮した場合、周期的で瞬間的な振動や応力を再現しにくい静的測定法よりも、周期的に振動あるいは応力を与えてその応力に対する材料の応答を測定し、それを任意に再現することのできる動的測定法^{58,59,61,62)}が、より臨床で起こりうる現象をシミュレートすることができると考えられる。近年、この動的粘弾性測定は、ティッ

シュコンディショナーのみならず軟質裏装材等の高分子材料にも用いられ始め、材料毎の粘弾性特性が明らかにされている⁷²⁻⁷⁵⁾。そこで本研究では、静的測定法と比較して周期的で瞬間的な咀嚼圧に対するティッシュコンディショナーの挙動をシミュレートできる動的粘弾性測定を行った。

ティッシュコンディショナーは、床用レジンに裏装されて使用される。そこで、粘弾性を測定する際には、試料の片面を床用レジンにて拘束して蒸留水や人工唾液に浸漬した方がより臨床での使用状況をシミュレートできると考えられる。しかしながら、床用レジンにて拘束した状態でティッシュコンディショナーの動的粘弾性測定を行った場合、床用レジンの吸水および成分の溶出、さらには変形等によりティッシュコンディショナーの粘弾性特性が大きく変動する可能性がある。これらのことを考え併せて、本研究ではSZ添加によるティッシュコンディショナーの粘弾性特性の変動を明らかにする目的から、床用レジンによる拘束等の測定値に大きく影響する可能性のある要因を除いた試料単体での測定を行った。

5. 動的粘弾性測定の実験パラメータについて

本研究では、動的粘弾性測定の実験パラメータとして E^* および $\tan \delta$ を用いた。動的粘弾性測定では、一般に、試料の一端を固定し一定の振幅で正弦波ひずみを与えるが、固定されたもう一端に発生する応力は試料の粘性のために時間的なずれを伴い、与えた正弦波ひずみの位相と一致することはない。もし、試料が純粋な弾性体であれば、応力はひずみの位相と一致し、その位相差は 0° となり、純粋な粘性体であれば 90° となるはずである。しかしながら、ティッシュコンディショナーは弾性と粘性の二つの成分が混合する粘弾性体であり、その位相差は弾性および粘性成分の大きさに依存して 0° と 90° の間を示す。このように、動的応力によって得られた粘弾性を表す物質特性値が E^* であり、前述のごとく弾性成分である E' と粘性成分である E'' を用いて表され、さらに、位相差 δ はエネルギー損失の尺度となる

$$\tan \delta = E''/E'$$

で表すことができる^{27,28)}。したがって、これら二つのパラメータは、材料の粘弾性特性の指標となる。

6. 色の測定について

色の表色には、国際照明委員会(CIE)が推奨している $L^*a^*b^*$ 表色系、 $U^*V^*W^*$ 表色系および $L^*u^*v^*$ 表色系がある³⁰⁾。これらのうち $L^*a^*b^*$ 表色系は、色を具体的に記号化したマンセル記号とよく対応し、わずかな色の違いでも数値で表すことができる⁷⁶⁾。そこで、本

研究では $L^*a^*b^*$ 表色系を用いた。

ティッシュコンディショナーの色は、白色を呈するものと半透明を呈するものと大きく二つに分けられる。本研究を行うに先立ち、背景色を設定しないでティッシュコンディショナーの色の測定を試み、 ΔE を求めた結果、半透明を呈するティッシュコンディショナーでは、背景色による影響が極めて大きいことが確認できた。そこで、背景色にはティッシュコンディショナーの使用状況を考慮し、床用レジンを用いた。また、臨床では、ポリマー中に赤い繊維の含まれる床用レジンも用いられるが、この繊維が測定値に与える影響を考慮して、本研究では繊維の含まれていない床用レジンを選択した。さらに、床用レジン厚さ 2.5 mm のプレート状に作製し、その床用レジンの任意の部位間の ΔE を求めたところ 3.0 以上であり、背景色である床用レジンがティッシュコンディショナーの色の測定値に大きな影響を及ぼすことが懸念されたため、床用レジンの任意の部位の ΔE が 0.5 以下を示した厚さ 5 mm の床用レジン背景色として使用し、色の測定を行った。

Ⅲ. 研究結果について

1. 動的粘弾性特性について

ティッシュコンディショナーの粉末成分としては、ポリエチレンメタクリレート (PEMA) およびこれに関連した共重合体が主に使用されており^{77,78)}、その平均分子量は10数万から50数万と材料間でかなりのばらつきがある。また、液成分は、芳香族系または脂肪族系の可塑剤とエタノールからなる^{77,79)}。芳香族エステルには、主にブチルフタリルブチルグリコレート (BPBG)、ジブチルフタレート (DBP) が、また、脂肪族系にはジブチルセバケート (DBS) が使用されている。エタノール量は材料によって異なり、数%から40%以上含まれているものもある^{77,79)}。ティッシュコンディショナーのゲル化は、PEMA の分子間隙に溶媒分子が吸収され、PEMA が膨潤を起し溶媒中に拡散し、互いに絡み合うことにより形成される^{77,80)}。溶媒中の可塑剤はこの高分子間の結合を緩め、すなわち高分子のガラス転移温度を低下させて材料を柔軟なものとする^{81,82)}。しかしながら、分子量の大きい可塑剤はPEMA への浸透が遅いため、高い極性を有するエタノールが加えられることにより、可塑剤の浸透を促進させられる^{77,81)}。

ティッシュコンディショナーの粘弾性は、主にPEMA 分子量、液に含まれるエタノール量、可塑剤の種類等により決定される。Murata らは、PEMA 分子量、エタノール含有量、可塑剤の種類の違いがティッシュコンディショナーの粘弾性特性に及ぼす影響を検

討し、PEMA の分子量および可塑剤の分子量が大きいほど弾性率および粘性率はともに大きい値を示したのに対し、エタノール含有量が大きいほど弾性率および粘性率は小さい値を示したと報告している^{66,68)}。したがって、弾性率および粘性率ともに大きい値を示す分子量の大きいPEMA と可塑剤の中で分子量の一番大きいBPBG がティッシュコンディショナーの成分として使用されるとゲル構造を強め⁸³⁾、結果として E^* の値が大きくなる。また、エタノールは、分子量が小さい、揮発しやすい、さらに親和性の強い水への拡散速度が大きいために、容易に溶出してしまう。そのため、エタノールの含有量が大きいティッシュコンディショナーほど弾性率および粘性率ともに経時的に大きく増加する傾向を示す⁶⁶⁾。

各ティッシュコンディショナーの E^* は、蒸留水に浸漬した SL の場合、SZ 添加量の増加に伴い有意に減少した。SL における PEMA 分子量は 234,000 であり、可塑剤には分子量 336 の BPBG が主に使用されている^{78,79)}。一般に、BPBG はその分子量の大きさゆえに PEMA 中に浸透しにくいとされ⁸⁴⁾、ここでの E^* の減少の原因は、SZ により BPBG の PEMA 中への浸透が妨げられ、強いゲル構造が形成されず弾性率および粘性率のいずれも小さくなったことによると考えられる。しかしながら一方で、同じ BPBG を可塑剤としている VG においては、 E^* の減少を認めなかった。これは、SL の PEMA と比較して VG の PEMA 分子量は 179,000 と小さく⁷⁸⁾、そのため可塑剤が速やかに浸透して、SZ による影響が小さかったためと考えられる。また、蒸留水に浸漬した IV の E^* は、SZ 添加量の増加に伴い有意に減少したものの、 $\tan \delta$ は有意に増加した。IV は、その PEMA 分子量が 292,000 と他のティッシュコンディショナーと比較して大きく、可塑剤は DBS (分子量 314) であり⁷⁹⁾、さらに、エタノール含有量も 48.1% と他のティッシュコンディショナーと比較して極めて大きいことが特徴である (表 2)⁷⁹⁾。そこで、SZ を添加した場合、水と親和性の強いエタノールの溶出が促進され、それに伴って DBS も溶出して可塑性が失われ弾性率が低下し、その結果 E^* の減少および $\tan \delta$ が大きくなった可能性が強い。人工唾液に浸漬した場合、SZ 添加量の増加に伴い VG および IV の E^* が大きくなる傾向が認められた。また、SZ を添加した SL の E^* も蒸留水に浸漬した場合と比較して大きい値を示した。この E^* の増加は、蒸留水に浸漬した場合と比較して人工唾液中へのエタノールおよび可塑剤の溶出量が小さく、また、人工唾液中の有機成分が吸収され、吸収された有機成分が可塑材の役割を果たしたためと考えられる。

いずれの浸漬下においても、SZの添加によって動的粘弾性特性が影響を受けなかったのはTCであった。TCのPEMA分子量は報告されていないため明らかではないが、可塑剤は分子量278のDBPが使用されており、エタノール含有量は15.0%である（データは東北大学歯学部歯科理工学講座：片倉助教授より提供）。これらのことから考えて、TCの可塑剤の分子量は他のティッシュコンディショナーと比較して小さく（表2）⁷⁹⁾、また、エタノール含有量も比較的小さいためSZ添加による可塑剤のPEMA中への浸透阻害およびエタノール溶出の影響が小さかったものと思われる。

SZ添加量の増加に従い、TCを除くティッシュコンディショナーの粘弾性特性に与える影響が大きくなり、実際に、浸漬1日後にSZ添加による影響の大きかったティッシュコンディショナーの E^* および $\tan \delta$ は、浸漬7日および28日後においても同様に大きな影響を受ける傾向がみられた。それゆえ、SZの最低添加量である2%の浸漬1日および28日後で経時的な動的粘弾性特性を評価した。ティッシュコンディショナーの粘弾性特性の経時的変化に影響を及ぼす因子としては、PEMA分子量、可塑剤、エタノール含有量および粉液比などの成分による違いが挙げられる^{66,68)}。Murataらは、ティッシュコンディショナーの粘弾性特性について28日間経時的に測定した結果、エタノール含有量による影響が最も大きく、PEMA分子量、可塑剤および粉液比による影響は小さかったと報告している^{66,68)}。また、PEMA分子量、可塑剤および粉液比を一定にした条件でエタノールを含有していないティッシュコンディショナーでは、経時的変化をほとんど認めなかったのに対して、エタノールを含有した場合には、その含有量が増加するほど弾性率および粘性率ともに経時的に大きくなっている⁶⁶⁾。IVはエタノール含有量が48.1%と多く、SZを2%添加した場合としない場合のいずれにおいても、浸漬条件に関わらず浸漬28日後には $\tan \delta$ が極めて大きい値を示し、可塑性を失った原因として多くのエタノールの溶出があったためと考えられた。一方、エタノール含有量および可塑剤を一定にした条件でPEMA分子量を変化させた場合には、エタノール含有量による影響ほどではないものの、分子量が大きいほど弾性率および粘性率も大きく、経時的に大きくなる傾向が示されている⁶⁸⁾。また、エタノール含有量およびPEMA分子量を一定にした条件で可塑剤を変化させた場合、PEMA分子量を変化させた場合と同様に、分子量の大きい可塑剤ほど弾性率および粘性率が大きく、経時的にも大きくなる傾向がある⁶⁶⁾。しかしながら、これらの報告とは異なり、本研究ではSL(234,000)と比較してPEMA分子量の大き

いFT(273,000)⁷⁸⁾で $\tan \delta$ の経時的変化が認められず、逆にSLで経時的に大きくなっていった。これは、SLの可塑剤として使用されているBPBGがFTで使用されているDBPと比較して分子量が大きいことから、可塑剤による影響がPEMA分子量の影響よりも強く現れたと考えられる。本研究において、ティッシュコンディショナーの粘弾性特性の経時的な変化に影響を及ぼす因子として、SZ添加による影響だけではなく、これらのエタノール含有量、浸漬条件、可塑剤およびPEMA分子量の影響も無視できない。

2. 色調について

銀は空气中に存在している酸素と直ちに反応して安定した酸化銀に変化し、黒色を呈する。また、銀イオンとして存在している場合は、活性が強く、さまざまなイオンと反応して有色の錯体を作る⁸⁵⁾。本研究では、いずれの浸漬下においても、浸漬28日後に6.0以上の色差(ΔE)を認めたのはTCのみであった。もし、この原因が銀イオンの酸化によるものであれば、全ての材料においても同様の傾向を認めたはずであるが、TCと同様の傾向を示した材料は認めなかった。したがって、この大きな色差(ΔE)は、TCの成分中に銀イオンと反応し、有色の錯体を作るイオンが存在していた可能性がある。この銀イオンと反応するイオンとして、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、クロム酸イオンなどが考えられるが、なかでも塩化物イオンと容易に反応して不溶性の塩化銀を形成するといわれ、不溶性のこの塩化銀形成反応は銀イオンの存在する限り進行する⁸⁵⁾。また、生成された塩化銀は光反応性が大きく、しばらく放置しておくとう褐色化するといわれている。肉眼的な観察で、SZを添加したTCは褐色に変色していたことから、塩化銀がTCの色調を変化させた原因である可能性が高い。この塩化銀による影響として、褐色に着色することだけではなく、銀イオンの絶対数を減少させることによる抗菌効果の低下も指摘されている⁸⁵⁾。実際、著者らが行った*C. albicans*, *S. aureus* および *P. aeruginosa* の3菌に対してのSZ添加量0.5%、1%および2%のTCの抗菌性試験では、人工唾液浸漬28日後において、TCはSZ添加量0.5%および1%の場合に*S. aureus*にしか抗菌効果を示さなかった。このことは、抗菌効果を発揮する銀イオンの絶対量が減少した可能性も考えられ、銀イオンと反応する塩化物イオン等を物性に影響を与えずに取り除くことができれば、SZの添加量が2%以下の場合でも2%に匹敵する抗菌効果が得られ、さらに、粘弾性特性に与える影響も小さく抑えることが可能になると考えられる。

SLは、蒸留水に浸漬した場合、浸漬28日後に6.0以

上の ΔE を認めたが、人工唾液に浸漬した場合には2.0以下であった。蒸留水に浸漬した2%試料は、0%試料と比較して L^* の値が大きく a^* の値が小さく、白色を呈していた。この原因は、0%試料と比較して2%試料から可塑剤およびエタノールの溶出が大きく、そのため内部に気泡が数多く形成され、結果として白色を呈したためと考えられる。また、人工唾液に比較して蒸留水浸漬による影響がSZを添加したSLの E^* の経時的変化において大きかったこともまた、エタノールおよび可塑剤の溶出による内部気泡の増加のために生じたといえる。

SZを2%添加したFT、VGおよびIVの色調には経時的変化はほとんど認められなかった。これら3種類のティッシュコンディショナーには、銀イオンと反応し色を変化させるようなイオンが存在していないか、あるいは微量しか存在していないと考えられる。IVは、SLと同様に可塑剤およびエタノールの溶出により動的粘弾性特性の経時的変化が大きく変化していたが、SLがもともと半透明なティッシュコンディショナーであるのに対してIVは白色であるため、内部気泡の増加による影響をほとんど受けなかったものと考えられる。SZを添加したティッシュコンディショナーの色の変化も動的粘弾性特性の変動と同様、ティッシュコンディショナーの成分により影響を受ける可能性が示唆された。したがって、SZを添加した新しいティッシュコンディショナーを開発していく上には、ティッシュコンディショナーの成分をよく考える必要がある。しかしながら、ティッシュコンディショナー中の金属イオン等は公表されていないことから、このような微量な成分をまず明らかにしていく必要があると考えられた。

総 括

抗菌性ティッシュコンディショナーの臨床応用への可能性を明らかにすることを目的として、ティッシュコンディショナーにSZを添加した際に生じる動的粘弾性特性の変動および色調変化について検討し、以下の結果を得た。

1. ティッシュコンディショナーの粉末重量に対してSZの添加量を2, 5, 10%と増加させた場合、蒸留水浸漬1日後において、SLとIVの E^* は小さく、FTの $\tan \delta$ は大きくなった。人工唾液浸漬1日後においては、VGとIVの E^* およびIVの $\tan \delta$ が大きくなった。しかしながら、TCの E^* および $\tan \delta$ は、いずれの浸漬下においてもSZ添加量の影響をほとんど受けなかった。

2. SZを2%添加したTCとFTの E^* および $\tan \delta$ は、蒸留水および人工唾液への28日間の浸漬による影

響をほとんど受けず、浸漬1日後と比較して経時的変化は小さかった。1および2の結果より、TCはいずれの添加量および浸漬条件においても、動的粘弾性特性の安定した材料と考えられた。

3. TCの色差(ΔE)は、いずれの浸漬下においても、浸漬28日後にSZを添加していない試料と比較して2%添加した試料の L^* の値が小さく、 a^* および b^* の値が大きくなり、6.0以上(極めて差がある)を示した。また、蒸留水に浸漬したSLの色差(ΔE)は、浸漬28日後にSZを添加していない試料と比較して2%添加した試料の L^* の値が大きく、 a^* の値が小さくなり、6.0以上(極めて差がある)を示した。VG、FTおよびIVの色差(ΔE)は、いずれの浸漬下においても、経時的にほとんど変化しなかった。このようなSZ添加によるTCおよびSLの色調変化は、材料中の成分により影響を受けている可能性が示唆された。

以上の結果から、SZを添加した場合のティッシュコンディショナーの動的粘弾性特性や色調に及ぼす影響は、それぞれのティッシュコンディショナーにより異なることが明らかとなり、この異なる結果はティッシュコンディショナー中の成分が関与することが示唆された。以上のことから、新しい抗菌性ティッシュコンディショナーの開発に関して有益な知見を得ることができた。

謝 辞

稿を終えるに臨み、終始御懇篤なる御指導ならびに御校閲を賜りました本学歯科補綴学第一講座赤川安正教授に衷心より感謝の意を表します。

御教示、御校閲を賜りました本学口腔細菌学講座杉中秀寿教授、ならびに本学歯科補綴学第二講座濱田泰三教授に深謝致します。

また、研究遂行上および本論文作成上、御助言と御鞭撻を賜りました本学歯科補綴学第一講座阿部泰彦助手ならびに佐藤裕二助教授に厚く御礼申し上げますとともに、本研究を行うにあたり、多大の御支援を頂きました教室員各位、特に、研究遂行に御助力頂きました石井美江先生に感謝致します。

最後に、本実験に御協力頂きました品川燃料株式会社厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 佐藤隆志: ティッシュコンディショニングの意義とその一般的適用法. 歯界展望 65, 275-288, 1985.
- 2) 皆木省吾, 佐藤隆志: 粘膜調整法の意義と適応症. 歯科ジャーナル 32, 41-45, 1990.
- 3) 津留宏道, 長澤 亨, 大川周治, 守谷直史: 粘膜

- 調整と義歯床下粘膜組織の変化—病変とティッシュコンディショナーの治療効果—。歯科ジャーナル **32**, 47-53, 1990.
- 4) Allison, R.T. and Douglas, W.H.: Microcolonization of the denture-fitting surface by *Candida albicans*. *J. Dent.* **1**, 198-201, 1973.
- 5) 浜田泰三: 義歯裏装材—使用目的と留意点について—。カラーアトラス歯科臨床講座 **11**, 3477-3482, 1988.
- 6) 田中久敏, 平井東英, 吉田鐘一, 熊谷啓二: 粘膜調整材 (アクリル系軟性裏装材) の物性の変化による臨床使用上の注意点。歯科ジャーナル **32**, 80-86, 1990.
- 7) 浜田泰三, 玉本光弘: 粘膜調整材の微生物学的検討—ティッシュコンディショナー粘膜面に発生した汚れの微生物学的検討 (義歯洗淨剤との関連)。歯科ジャーナル **32**, 80-86, 1990.
- 8) 山田嘉昭: 粘膜調整材の劣化に関する実験的研究。補綴誌 **35**, 1015-1027, 1991.
- 9) Gates, W.D., Goldschmidt, M. and Kramer, D.: Microbial contamination in four commercially available denture adhesives. *J. Prosthet. Dent.* **71**, 154-158, 1994.
- 10) Truhlar, M.R., Shay, K. and Sohnle, P.: Use of a new assay technique for quantification of antifungal activity of nystatin incorporated in denture liners. *J. Prosthet. Dent.* **71**, 517-524, 1994.
- 11) 大泉誠: 年齢と義歯装着に伴う口腔内常在菌叢の変動について。補綴誌 **38**, 1195-1204, 1994.
- 12) Wilkieson, C., Samaranyake, L.P., MacFarlane, T.W., Lamey, P.-J. and MacKenzie, D.: Oral candidosis in the elderly in long term hospital care. *J. Oral Pathol. Med.* **20**, 13-16, 1991.
- 13) Marsh, P.D., Percival, R.S. and Challacombe, S.J.: The influence of denture-wearing and age on the oral microflora. *J. Dent. Res.* **71**, 1374-1381, 1992.
- 14) 柏原稔也, 市川哲雄, 川本苗子, 蟹谷英生, 堀内政信, 弘田克彦, 三宅洋一郎, 松本直之: 老人病院入院患者の口腔状態とデンチャーブラークの細菌構成について—第1報 予備調査結果—。補綴誌 **40**, 448-453, 1996.
- 15) Thomas, C. and Nutt, G.: The *in vitro* fungicidal properties of Visco-gel, alone and combined with nystatin and amphotericin B. *J. Oral Rehabil.* **5**, 167-172, 1978.
- 16) Quinn, D.M.: The effectiveness, *in vitro*, of micronazole and ketoconazole combined with tissue conditioners in inhibiting the growth of *Candida albicans*. *J. Oral Rehabil.* **12**, 177-178, 1985.
- 17) Uchida, T., Maru, N. and Furuhashi, M.: Anti-bacterial zeolite balloon catheter and its potential for urinary tract infection control. *Acta Urologica Japonica* **38**, 973-978, 1992.
- 18) 吉成 彪, 内田真志: 抗菌性セラミックス。セラミックス **28**, 651-657, 1993.
- 19) 阿部彦彦, 松浦尚志, 岡本耕造, 小村育弘, 三分一福展, 上重守克, 赤川安正, 内田真志: 銀ゼオライト含有ティッシュコンディショナーの抗菌効果。補綴誌 **39**, 1089-1093, 1995.
- 20) Matsuura, T., Abe, Y., Sato, Y., Okamoto, K., Ueshige, M. and Akagawa, Y.: Prolonged antimicrobial effect of tissue conditioners containing silver-zeolite. *J. Dent.* **25**, 373-377, 1997.
- 21) 中野田紳一, 浜田泰三: 抗菌防臭性ゼオライト「ゼオミック」の床用レジンへの添加応用に関する検討。歯科技工 **22**, 1279-1293, 1995.
- 22) 中野田紳一, 二川浩樹, 浜田泰三, 山本隆晴, 中本匡美: 抗菌性ゼオライトの床用レジンへの添加・応用に関する研究。補綴誌 **39**, 919-926, 1995.
- 23) Nikawa, H., Yamamoto, T., Hamada, T., Rahardjo, M.B., Murata, H. and Nakanoda, S.: Antifungal effect of zeolite incorporated tissue conditioner against *Candida albicans* growth and/or acid production. *J. Oral Rehabil.* **24**, 350-357, 1997.
- 24) 若狭邦男, 吉田靖弘, 野村雄二, 池田敦治, 中司明男, 荻野碩哉, 松井秀樹, 白井憲一, 吉岡雅之, 山本昌雄: 銀ゼオライトの歯科的応用に関する基礎的研究—歯冠修復材料の場合—。広大歯誌 **29**, 87-98, 1997.
- 25) 'S-Gravenmade, E.J., Artificial saliva. *Int. J. Oral Surg.*, 1974, **3**, 435-439.
- 26) 萱沼保伯, 斉藤昭好: 人工唾液の試作と検討。医薬ジャーナル **16**, 53-55, 1980.
- 27) 伊勢典夫, 今西幸男, 川端季雄, 砂本順三, 東村敏延, 山川裕巳, 山本雅英: 新高分子化学序論。化学同人, 京都, 172-176, 1995.
- 28) 高原 淳, 根本紀夫: 高分子の力学物性。共立出版, 東京, p 51, 1996.
- 29) 日本工業規格, JIS Z8722: 物体色の測定方法
- 30) 日本色彩学会編: 新編色彩科学ハンドブック。東京大学出版社, 東京, 135-143, 1985.
- 31) Kuehni, R.G. and Marcus, R.T.: An experiment in visual scaling of small color differences. *Color. Res. Appl.* **4**, 83-91, 1979.
- 32) Seghi, R.R., Hewlett, E.R. and Kim, J.: Visual and instrumental colorimetric assessments of small color differences on translucent dental porcelain. *J. Dent. Res.* **68**, 1760-1764, 1989.
- 33) Lundeen, H.C. and Gibbs, C.H.: Advances in occlusion, John Wright, Boston, 1982.
- 34) Budtz-Jorgensen, E., Theilade, E., Theilade, J. and Zander, H.A.: Method for studying the development, structure and microflora of denture plaque. *Scand. J. Dent. Res.* **89**, 149-156, 1981.
- 35) Koopmans, A.S.F., Kippuw, N. and de Graaff, J.: Bacterial involvement in denture-induced stomatitis. *J. Dent. Res.* **67**, 1246-1250, 1988.
- 36) Shinzato, T. and Saito, A.: The *Streptococcus*

- milleri* group as a cause of pulmonary infections. *Clin. Infect. Dis.* **21**, 238–243, 1995.
- 37) 木田厚瑞：高齢者の呼吸器疾患—嚥下性肺炎の病態について—。老年歯学 **10**, 3–10, 1995.
- 38) Schreurs, W.J.A. and Rosenberg, H.: Effect of silver ions on transport and retention of phosphate by *Escherichia coli*. *J. Bacteriol.* **152**, 7–13, 1982.
- 39) Kaur, P. and Vadehra, D.V.: Mechanism of resistance to silver ions in *Klebsiella pneumoniae*. *Antimicrob. Agents Chemother.* **29**, 165–167, 1986.
- 40) Russel, A.D. and Hugo, W.B.: Antimicrobial activity and action of silver. *Prog. Med. Chem.* **31**, 351–370, 1994.
- 41) Clement, J.L. and Jallet, P.S.: Antibacterial silver. *Metal Based Drugs* **1**, 467–482, 1994.
- 42) 富岡敏一, 富田勝巳, 岡 弘章, 宮地寿明, 西野敦：錯体銀塩の抗菌作用。防菌防微誌 **21**, 543–548, 1993.
- 43) Kourai, H., Manabe, Y. and Yamada, T.: Mode of bactericidal action of zirconium phosphate ceramics containing silver ions in the crystal structure. *J. Antibact. Antifung. Agents* **22**, 595–601, 1994.
- 44) 檜山圭一郎, 森安信彦, 大森輝二, 宮川 修, 情野芳夫, 後藤義昭：銀および亜鉛ゼオライトの抗菌力とこれらを練り込んだポリエチレンフィルムの抗菌作用。防菌防微誌 **23**, 197–203, 1995.
- 45) 田中 敦：無機系抗菌剤実用講座 8 硅酸アルミン酸マグネシウム系抗菌剤。防菌防微誌 **24**, 813–819, 1996.
- 46) 環境庁大気保全局企画課監修：石綿・ゼオライトのすべて。財団法人日本環境衛生センター, 川崎, 477–489, 1987.
- 47) Breck, D.W.: Ion exchange reactions in zeolites. In *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Chap. 7. Wiley, New York, p. 529–592, 1974.
- 48) 内田眞志：銀ゼオライトによる食品の品質保持技術。防菌防微誌 **22**, 163–169, 1994.
- 49) 山本達雄, 内田眞志, 栗原靖夫：金属イオンを含有させたゼオライトの殺菌作用について。防菌防微誌 **19**, 425–431, 1991.
- 50) 浜田泰三, 重頭直文, 村田比呂司：義歯の裏装。日本医療文化センター, 東京, 95–98, 1991.
- 51) Klingler, S.M. and Lord, J.L.: Effect of common agents on intermediary temporary soft relining materials. *J. Prosthet. Dent.* **30**, 749–755, 1973.
- 52) Davenport, J.C., Wilson, H.J. and Basker, R.M.: The compatibility of tissue conditioners with denture cleansers and chlorhexidine. *J. Prosthet. Dent.* **6**, 239–246, 1978.
- 53) Goll, G., Smith, D.E. and Plein, J.B.: The effect of denture cleansers on temporary soft liners. *J. Prosthet. Dent.* **50**, 466–472, 1983.
- 54) Harrison, A., Basker, R.M. and Smith, I.S.: The compatibility of temporary soft materials with immersion denture cleansers. *Int. J. Prosthodont.* **2**, 254–258, 1989.
- 55) Nikawa, H., Iwanaga, H., Hamada, T. and Yuhta, S.: Effects of denture cleansers on direct soft denture lining materials. *J. Prosthet. Dent.* **72**, 657–662, 1994.
- 56) Levine, M.J., Aguirre, A., Hatton, M.N. and Tabak, L.A.: Artificial Salivas: Present and Future. *J. Dent. Res.* **66**, 693–698, 1987.
- 57) 平沼謙二, 太田 功, 佐野恭之：ティッシュコンディショナーの粘弾性と経時の変化について。歯科ジャーナル **32**, 5–11, 1990.
- 58) 片倉直至, 川上道夫, 岩田英樹, 木村 篤, 長谷川明子：ティッシュコンディショナーの組成と動的粘弾性。歯材器 **7**, 111–116, 1988.
- 59) 片倉直至, 川上道夫, 林 豊, 松崎宏明：ティッシュコンディショナーの粘弾性的性質におよぼすポリマー分子量の影響。歯材器 **7**, 439–443, 1988.
- 60) Kawano, F., Tada, N., Nagao, K. and Matsumoto, N.: The influence of soft lining materials on pressure distribution. *J. Prosthet. Dent.* **65**, 567–575, 1991.
- 61) 片倉直至, 細谷 誠, 高田雄京, 飯島一法, 本間久夫：ポリメタクリル酸ブチル系粉末を用いたティッシュコンディショナーⅡ。共重合体/可塑性混合物の粘弾性。歯材器 **11**, 379–384, 1992.
- 62) 村田比呂司, 田口則宏, 浜田泰三, 二川浩樹：非共振強制振動法を用いたティッシュコンディショナーの動的粘弾性。補綴誌 **40**, 590–597, 1996.
- 63) Graham, B.S., Jones, D.W., Thomson, J.P. and Johnson, J.A.: Clinical compliance of two resilient denture liners. *J. Oral Rehabil.* **17**, 157–163, 1990.
- 64) Jepson, N.J.A., McCabe, J.F. and Storer, R.: Age changes in the viscoelasticity of a temporary soft lining material. *J. Dent.* **21**, 244–247, 1993.
- 65) 贅川勝吉：暫間軟質裏装材の組成と粘弾性的性質の関係に関する研究。口病誌 **53**, 157–183, 1986.
- 66) Murata, H., Murakami, S., Shigeto, N. and Hamada, T.: Viscoelastic properties of tissue conditioners - influence of ethyl alcohol content and type of plasticizer. *J. Oral Rehabil.* **21**, 145–156, 1994.
- 67) Murata, H., McCabe, J.F., Jepson, N.J. and Hamada, T.: The influence of immersion solutions on the viscoelasticity of temporary soft lining materials. *Dent. Mater.* **12**, 19–24, 1996.
- 68) Murata, H., Hamada, T., Taguchi, N., Shigeto, N. and Nikawa, H.: Viscoelastic properties of tissue conditioners — influence of molecular weight of polymer powders and powder/liquid ratio and the clinical implications. *J. Oral Rehabil.* **25**, 621–629, 1998.
- 69) 川上道夫, 竹花庄治：Dynamic impression material のクリープとその回復。歯理工誌 **6**, 7–11,

- 1965.
- 70) De Mot, B., De Clercq, M. and Rousseeuw, P.: Visco-elastic properties of four currently used tissue conditioner. *J. Oral Rehabil.* **11**, 419-427, 1984.
- 71) Murata, H., Shigeto, N. and Hamada, T.: Viscoelastic properties of tissue conditioners — stress relaxation test using Maxwell model analogy. *J. Oral Rehabil.* **17**, 365-375, 1990.
- 72) Wagner, W.C., Kawano, F., Dootz, E.R. and Koran III, A.: Dynamic viscoelastic properties of processed soft denture liners: Part I — Initial properties. *J. Prosthet. Dent.* **73**, 471-477, 1995.
- 73) Wagner, W.C., Kawano, F., Dootz, E.R. and Koran III, A.: Dynamic viscoelastic properties of processed soft denture liners: Part II — Effect of aging. *J. Prosthet. Dent.* **74**, 299-304, 1995.
- 74) Kalachandra, S., Minton, R.J., Takamata, T. and Taylor, D.F.: Characterization of commercial soft liners by dynamic mechanical analysis. *J. Mater. Science: Mater. Med.* **6**, 218-222, 1995.
- 75) Waters, M., Jagger, R., Williams, K. and Jerolimov, V.: Dynamic mechanical thermal analysis of denture soft lining materials. *Biomaterials* **17**, 1627-1630, 1996.
- 76) 指宿真澄：歯冠色のアート。株式会社ジーシー，東京，p 12, 1994.
- 77) Braden, M.: Tissue conditioners: I. composition and structure. *J. Dent. Res.* **49**, 145-148, 1970.
- 78) Jones, D.W., Hall, G.C., Sutow, E.J., Langman, M.F. and Robertson, K.N.: Chemical and molecular weight analyses of prosthodontic soft polymers. *J. Dent. Res.* **70**, 874-879, 1991.
- 79) Jones, D.W., Sutow, E.J., Hall, G.C., Tobin, W.M. and Graham, B.S.: Dental soft polymers: plasticizer composition and leachability. *Dent. Mater.* **4**, 1-7, 1988.
- 80) McCarthy, J.A. and Moser, J.B.: Tissue conditioning and functional impression materials and techniques. *Dent. Clin. North. Am.* **28**, 239-251, 1984.
- 81) Graham, B.S., Jones, D.W. and Sutow, E.J.: *In vivo* and *in vitro* study of the loss of plasticizer from soft polymer-gel materials. *J. Dent. Res.* **70**, 870-873, 1991.
- 82) 高原 淳，根本紀夫：高分子の力学物性。共立出版，東京，p 51, 1996.
- 83) Jones, D.W., Sutow, E.J., Graham, B.S., Milne, E.L. and Johnston, D.E.: Influence of plasticizer on soft polymer gelation. *J. Dent. Res.* **65**, 634-642, 1986.
- 84) Murata, H., Iwanaga, H., Shigeto, N. and Hamada, T.: Initial flow of tissue conditioners-influence of composition and structure on gelation. *J. Oral Rehabil.* **20**, 177-187, 1993.
- 85) 大谷朝男：多様化する無機系抗菌剤と高度利用技術。株式会社アイピーシー，東京，p. 164, 1997.