主として粘度および分子量の変化による歯科用印象材 としてのポリサルファイドゴムの硬化機構の研究

(第7報) KMnO_4 を縮合酸化剤とする新しいポリサルファイド
系の歯科用印象材について

安 田 周 治

東京医科歯科大学歯学部第二理工学教室 (指導: 神沢教授・東助教授)

(昭和 36 年 7 月 10 日受付)

Discussions on the Setting Mechanism of Polysulfide Rubber as the Dental Impression Materials, Chiefly Viewing from the Variations of Viscosity and Molecular Weight

(Part 7) Polysulfide Impression Material by Potassium Permanganate

by

Shuji Yasuda

The second Department of Dental Technology, Tokyo Medical and Dental University

(Director: Prof. Yasuo Kanzawa, Assist Prof. Setuo Higashi)

まえがき

第6報²⁶⁾で著者は KMnO_4 を縮合用酸化剤とした場合のポリサルファイドの縮合能力を、粘度と分子量の変化を測定して検討し、その結果から試験用の印象材を作成して、その硬化特性および生成物の諸性質を調査し、実用価値のあるこの系の歯科用印象材をうる基本観念を確立したので、本報ではその結果に基づいて修正した試作品を調製して、その諸性質の試験を行ない、あわせて臨床実験による検討を行なった。

I 新しい印象材の硬化曲線の作成、および可塑性について

第6報²⁶⁾において著者が新しく提案した KMnO_4 を縮合酸化剤とする、ポリサルファイド系の14種類の組成の試作印象材を調製し、その硬化の特性および生成物の諸性質を検討して、そ

の結果を基礎にし実用に適する印象材を試作して硬化曲線を作成し、可塑性および残留ひずみなども測定して見た。

実験の方法

第6報²⁶⁾と同様の方法で温度—時間曲線と、シヨア弾性試験機およびかたさ試験機を用いて弾性—時間曲線およびかたさ—時間曲線を作成し、一方プセジョン可塑性計を用いて、硬化後の試料に3.5 mm 径の半鋼球の押込体を、最初試料の面から3 mm 沈めて、1 kg の荷重を60秒間かけた時の沈み H_1 (プセジョンかたさ) と、荷重を取り去った時に残留した沈み H_2 (残留ひずみ) を測定し、 $P = \frac{H_0 - H_2}{H_0 - H_1}$ 式¹⁾によつて、硬化後の可塑性 P を計算で求めた。

実験の結果

この実験に用いた印象材の組成は、A剤は分子量約4000の液状のポリサルファイド72%、SiO₂28%から成り、B剤はKMnO₄4%、SiO₂30%TiO₂30%、D.B.P36%であつて、この印象材につき練和後の内部温度、かたさ、弾性の変化を測定し、その結果を図156に示した。

図 156 No. 16 A₁-B₁₃ 硬化曲線

この印象材の硬化後のプセジョンかたさは290残留ひずみは71、試料の厚さは1250であり、これから計算して求めた可塑度は1.228である。

この結果を市販印象材と比べると、市販のゴム質印象材の可塑度は1.1付近であるからにはるかに優秀といえるし、プセジョンかたさはアルジネート印象材とほぼ同様で好適と考えられる、他方残留ひずみは市販アルジネート印象材では230ないし240にも達するのに対してわずかに71であるから、性能の点ではきわめて優秀といえる。しかもこの印象材は着色が少なくほとんど白色であり、美麗で清潔な感触を与え、臨床用として好適である。

II 寸法変化について

歯科界において各種補綴物や充てん物を作る場合、その適合性の良否は印象に負う所が大であり、モデル(または金型)上の寸法が印象上でどの程度の正確さであらわされるかという忠実性のよ

いことはもつとも重要であり、また空気中および液体中で寸法の変化の少ないこともまた操作上望ましい条件である。

1 空気中および液体中での寸法変化

上ぶた、下ぶたおよび中胴の三部から成る金型(砲金製、クロムメッキ)によつて、1cm×1cm×10cmの印象を作製するようにし、上ぶたは左右2コのオーバーフローを設けて過剰の印象材が流れ出るようにし、下ぶたの内面には約90mmの標点距離を表示する約10μの太さの十字標識を彫刻しておき、この標識を印象上に再現させてその寸法lxを読み顕微鏡で測定し、金型上の標点距離l₀にたいして次式¹⁾によつて寸法変化を100分比によつて求めた。

$$X = \frac{l_0 - l_x}{l_0} \times 100 (l_0 > l_x \text{ のとき})$$

$$X = \frac{l_x - l_0}{l_0} \times 100 (l_x < l_0 \text{ のとき})$$

上の式の場合は収縮、下の式の場合は膨張である。なお測定は印象採取直後に行なつた。

実験の結果

i 標準偏差 図157は金型上の標点距離の測

図 157 標準偏差の測定

定を繰り返した時の標準偏差を示して、この方法によつてえた結果の信頼度を確かめたものである。

ii 空気中における寸法変化 図158は新しい印象材について行なつた空気中の寸法変化を示し、図中の斜線の部分は標準偏差域である。この実験の結果から空気中では寸法変化のないことがわかつた。

図 158 空気中における寸法変化

図 159 水中における寸法変化

iii 水中における寸法変化 図 159 は水に浸漬した場合の寸法変化を示す。この実験の結果から水中における短時間の浸漬では、寸法変化がほとんどないことがわかった。

iv エチルアルコール中の寸法変化 図 160 は

図 160 エチルアルコール中の寸法変化

エチルアルコール中に浸漬した場合の寸法変化を示す。市販印象材は浸漬すると間もなくわずかながら収縮するが、この新しい印象材は短時間の浸漬では、ほとんど寸法変化のないことがわかった。

図 161 ベンゼン中における寸法変化

v ベンゼン中における寸法変化 図 161 はベンゼン中における寸法変化を示す。

この実験の結果からベンゼン中では市販印象材とおなじように、約 30 % の膨張を示した後、崩壊することがわかった。

2. 忠実性

実験の方法

寸法変化の測定に使用したのと同じ金型を用いて、金型上の標点距離 l_0 とモデル上の標点距離 l を読取顕微鏡で測定し、下式¹⁾ によつて忠実性 S を 100 分比で算出した。

$$S = \frac{l_0 - (l_0 - l)}{l_0} \times 100$$

なを測定は印象採取後ただちに行なつた。

実験の結果

図 162 はこの実験の結果であるが、これによる

図 162 印象の忠実性

と偏差は 0.005 % から 0.027 % の間にあるから、忠実性は 99.995 % と 99.973 % の間にあることが

わかる。

3 硬化時間—変化(%)曲線

新らしい印象材を1分間練和し(室温 24°C, 湿度 60 %), 図 163 に示す狭窄部と最大膨隆部の

図 163 狭窄部と最大膨隆部の比が
10 : 12 の金属の型 単位 mm

比が 10 : 12 の金属の型に送入後 36°C 飽和水蒸気中で硬化させ、練和開始後 3 分から 11 分まで、1 分毎に狭窄部と最大膨隆部の寸法変化(%)の測定を行なった。

実験の結果

実験の結果を図 164 に示す。この実験の結果が

図 164 硬化時間—変化(%)曲線

ら、この印象材は5分間で硬化を終了するため、印象の変形もほぼ一定となり、最大膨隆部の変形(%)は約 0.75 %で、狭窄部の寸法変化(%)は 0.51 %となり、市販ゴム質印象材のこの方法による変形が 1 %以上であるのに比較すればはるか

に優れているだけでなく、練和開始後約 5 分間で急速に硬化するから、市販品が 15 分を必要とするのに比較すれば、所要時間は約 $\frac{1}{3}$ となり、患者の口中に印象材を送入している時間はわずかに 2 分ないし 3 分で十分で、きわめて優秀であるといえる。

臨床実験について

以上の実験から KMnO_4 を縮合酸化剤に用いた新らしい印象材の諸性質が非常に優れていることがわかったので、これを実際に適用して、臨床的地域からの批判を専門医に依頼した結果、次のような特色があることがわかった。

- i 練和操作は比較的かんたんで操作性が良好である。
- ii ゴム質印象材に共通の欠点である、悪臭はほとんどなく、従来のものよりは好適である。
- iii 色彩は白色に近いクリーム色で美麗であり、清潔感があるだけでなく、細かい点の観察に好都合である。
- iv 印象面は非常に滑らかで、緻密である。
- v 練和開始から印象撤去までわずか 5 分間でよく市販品の約 $\frac{1}{3}$ の時間で十分であり、能率よく、患者に退くつ感および不快感を与えない。
- vi 為害作用およびアレルギーを生じない。
- vii 歯牙を汚染せず、粘着性が少なく、印象撤去に骨がおれない。

考察および総括

著者は主として粘度および分子量の変化から、ポリサルファイドの硬化機構を明らかにすることを企図し、最近多くの研究発表を行なつて斯界に貢献した東¹⁾の業績を基礎として、本研究をはじめたのであるが、その研究途上で幸にも KMnO_4 が非常に優れたポリサルファイドの縮合能力を示すことを発見することができた。第 6 報²⁶⁾では KMnO_4 を使用した場合の試作品について、その硬化の特性および生成物の諸性質を検討して、実用になしうる歯科用印象材の組成に関する基本観念を確立したので、本報ではその結果に基づいて

修正した試作品について、その特性および実用価値を検討して、次に述べるような結果をえた。

i 従来のもののように有害な PbO_2 をまったく混合しないため、衛生的見地から心配がない。

ii プセジョン可塑性は 1.228 で非常に優れている。

iii 空気中での寸法変化はない。

iv 水中での寸法変化は短時間の浸漬ではないから、唾液に接するための寸法変化はないものと考えられる。

v 短時間の浸漬ではエチルアルコール中での寸法変化がなく、アルコールによる消毒も可能で、市販品には見られない特長である。

vi ベンゼン中での寸法変化は通常の市販品とほぼ同様である。

vii 印象の忠実性は 99.984 % で市販品より優れている。

viii 狭窄部と最大膨隆部の比が 10 : 12 の金属の型に送入して硬化時間—変化(%)曲線を作製した結果、印象材は 5 分間で硬化および寸法変化を終り（練和開始後 5 分間で撤去可能）、しかも寸法変化(%)は 0.75 % 以下で市販品よりはるかに優秀である。

ix 臨床実験の結果から印象材として次の適応性が認められた。練和は比較的かんたんで、臭はほとんどなく、薄いクリーム色で、印象面は滑ら

かであり、為害作用およびアレルギー作用はなく、汚染および粘着を起さず、特に練和開始後 5 分間で印象を撤去しても変形は非常にわずかである。

x 工業的利用について 著者が新たに提案した KMnO_4 をポリサルファイドの縮合酸化剤として用いる方法は、歯科用印象材の硬化の場合には、約 4 % の使用で約 10 分間で硬化を完了させることができる能力から考えると、現在工業的にはポリサルファイドの室温長時間加硫に、縮合酸化剤として PbO_2 は約 7.5 %、クメンハイドロパーオキシドは約 6 % を混合して、24 時間加硫を行なっていることを考慮すれば、 KMnO_4 の加硫能力は抜群であり、はるかに少量の使用で目的を達成できるものと推察され、この研究を基礎として、その工業的応用が生れることは必至である。

む す び

本稿を閉じるに当つて御指導をたまわつた神沢康夫教授ならびに東節男助教授に厚く謝意を表したい。

参 考 文 献

26) 安田周治, 口腔病学会雑誌, Vol 28, No 3 (1961).

1) S. Higashi, : The Bulletin of Tokoy Medical and Dental University Vol 6, Part I-XX (1959).