

学 位 論 文

**Dibutyl sebacate** を含有する加熱重合型アクリル系  
軟質義歯裏装材の粘弾性特性および床用レジンとの接着性

学位申請者 洪 光

広島大学大学院医歯薬学総合研究科歯科補綴学研究室  
(主任：濱田泰三教授)

2003年

## 謝 辞

本研究に際し，終始御懇篤なる御指導ならびに御校閲を賜りました広島大学大学院医歯薬学総合研究科歯科補綴学研究室濱田泰三教授に衷心より感謝の意を表します。また本論文作成上，御教示，御校閲を賜りました本学先端歯科補綴学研究室赤川安正教授ならびに本学生体材料学研究室岡崎正之教授に深厚なる謝意を表します。

終始本研究の御指導いただきました本学歯科補綴学研究室村田比呂司博士に深く感謝いたします。なお本研究を進めるにあたり御協力いただきました本学歯科補綴学研究室内の諸先生方に感謝いたします。

## 目 次

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 第一章 概要 .....                     | 1  |
| 第二章 市販軟質義歯裏装材の粘弾性および床用レジンとの接着性   |    |
| 第1節 緒言 .....                     | 2  |
| 第2節 材料ならびに方法 .....               | 2  |
| 第3節 結果 .....                     | 7  |
| 第4節 考察 .....                     | 13 |
| 第三章 可塑剤が軟質義歯裏装材の粘弾性に及ぼす影響        |    |
| 第1節 緒言 .....                     | 25 |
| 第2節 材料ならびに方法 .....               | 25 |
| 第3節 結果 .....                     | 27 |
| 第4節 考察 .....                     | 36 |
| 第四章 可塑剤が軟質義歯裏装材と床用レジンとの接着性に及ぼす影響 |    |
| 第1節 緒言 .....                     | 44 |
| 第2節 材料ならびに方法 .....               | 44 |
| 第3節 結果 .....                     | 45 |
| 第4節 考察 .....                     | 48 |
| 第五章 試作軟質義歯裏装材の粘弾性および床用レジンとの接着性   |    |
| 第1節 緒言 .....                     | 50 |
| 第2節 材料ならびに方法 .....               | 50 |
| 第3節 結果 .....                     | 52 |
| 第4節 考察 .....                     | 61 |
| 第六章 総括 .....                     | 65 |
| 参考文献 .....                       | 67 |

## 第一章 概要

高齢社会を迎え、総義歯患者も増加するものと考えられる。義歯を装着した状態のままで長期間使用した際、生理的な骨吸収のため義歯床粘膜面と床下粘膜との適合性は低下する。このような義歯を使用することにより、さらに顎堤の吸収を助長し、褥瘡性潰瘍、フラビーガムなどの病変を引き起し兼ねない。軟質義歯裏装材はこのような咀嚼時疼痛を有する患者にその緩圧効果を期待し、補綴臨床で広く応用されている (Schmidt & Smith, 1983; Wright, 1984)。

現在、種々の材質より構成される軟質義歯裏装材が開発されており、これらの製品は粘弾性的性質および耐久性が異なっていると考えられる (浜田 & 村田, 2001)。また、裏装した義歯の寿命を決定する因子の一つである床用レジンとの接着性もかなり異なっている。これらの軟質義歯裏装材間ではアクリル系軟質義歯裏装材は粘弾性的性質を示し、高い応力緩和能を有している (Murata et al., 2002)。しかし、長期にわたり軟質義歯裏装材を使用することにより、材料自体の劣化のみならず義歯床との剥離も問題になっている。一般的には加熱重合型アクリル系軟質義歯裏装材が床用レジンとの接着力がもっとも強いと報告されている (Amin et al., 1981; Sinobad et al., 1992; Kutay, 1994b)。しかし、軟質義歯裏装材の粘弾性値の経時的変化は特にアクリル系で顕著で、耐久性が問題となっている (Murata et al., 2000)。これは可塑剤などの溶出や吸水が原因と考えられる (Kazanji & Watkinson, 1988)。

そこで本研究では、高い緩圧効果および耐久性を有する軟質義歯裏装材の開発を目指し、安全性の高い可塑剤である dibutyl sebacate と軟質義歯裏装材の動的粘弾性、粘弾性の温度特性およびガラス転移温度 ( $T_g$ ) との関係を検討した。さらに本材と床用レジン間の引張接着強さについても検討を行った。

## 第二章 市販軟質義歯裏装材の粘弾性および床用レジンとの接着性

### 第1節 緒言

軟質義歯裏装材は、適合性も良く咬合関係の正しいレジン床義歯を使用しても咀嚼時疼痛を引き起こす場合に使用される。現在、アクリル系、シリコーン系、ポリオレフィン系、イソプレン系などがあり、さらにアクリル系、シリコーン系は常温硬化型および加熱重合型に分類される。その中でもアクリル系およびシリコーン系は臨床でとくに広く使用されている。アクリル系軟質義歯裏装材は粘弾性的性質を示し、高い応力緩和能を有し、さらに床用レジンとの接着力も大きい。シリコーン系は優れた耐久性を有するが、床用レジンとの接着力は十分でないと報告されている (Wright, 1982; Wagner et al., 1995b)。

そこで本研究では、まず市販軟質義歯裏装材の粘弾性と耐久性を把握するため、非共振強制振動法による動的粘弾性自動測定装置を用い、各材料の粘弾性の温度特性、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) および粘弾性に対する熱サイクルの影響について測定を行った。さらに、インストロン材料試験機を用い、軟質義歯裏装材と床用レジン間の接着性および熱サイクルによる影響について検討を行った。

### 第2節 材料ならびに方法

#### 1. 粘弾性の温度特性

##### (1) 材料

本実験には、表 1 に示した常温重合型アクリル系 CS、加熱重合型アクリル系 VSNF および加熱重合型シリコーン系 MB の計 3 種類の市販軟質義歯裏装材を使用した。各試料はメーカー指示に従って  $30 \times 7 \times 2$  mm の寸法に、各 5 個ずつ作製した。

##### (2) 測定方法

測定には非共振強制振動法による動的粘弾性自動測定器 (Rheovibron DDV-25FP, オリエンテック社製) を用いた (図 1)。測定はチャック間距離 10 mm、動ひずみ 0.08 % で引張負荷により測定した (図 2)。液体窒素を使用し、測定温度は  $-150$  °C から  $200$  °C まで、周波数 1 Hz の条件で、各材料につき 5 回ずつ測定し、各材料の貯蔵弾性率 ( $E'$ )、損失弾性率 ( $E''$ ) および損失正接 ( $\tan \delta$ ) を算出した。本実験では、最初に  $\tan \delta$  がピークになった温度を各材料の  $T_g$  とした。

##### (3) 統計処理

統計処理は一元配置分散分析および Tukey の方法による多重比較を行った。

表 1 本実験で用いた市販軟質義歯裏装材

| Code | Material       | Type                   | Manufacturer                           |
|------|----------------|------------------------|--|
| CS   | COE-Soft       | Cold Cured<br>Acrylic  | GC America Inc.<br>Chicago, USA        |
| VSNF | Vertex Soft NF | Heat Cured<br>Acrylic  | Dentimex Co.<br>Netherlands, Holland   |
| MB   | Molloplast-B   | Heat Cured<br>Silicone | Detax GmbH & Co.<br>Karlsruhe, Germany |

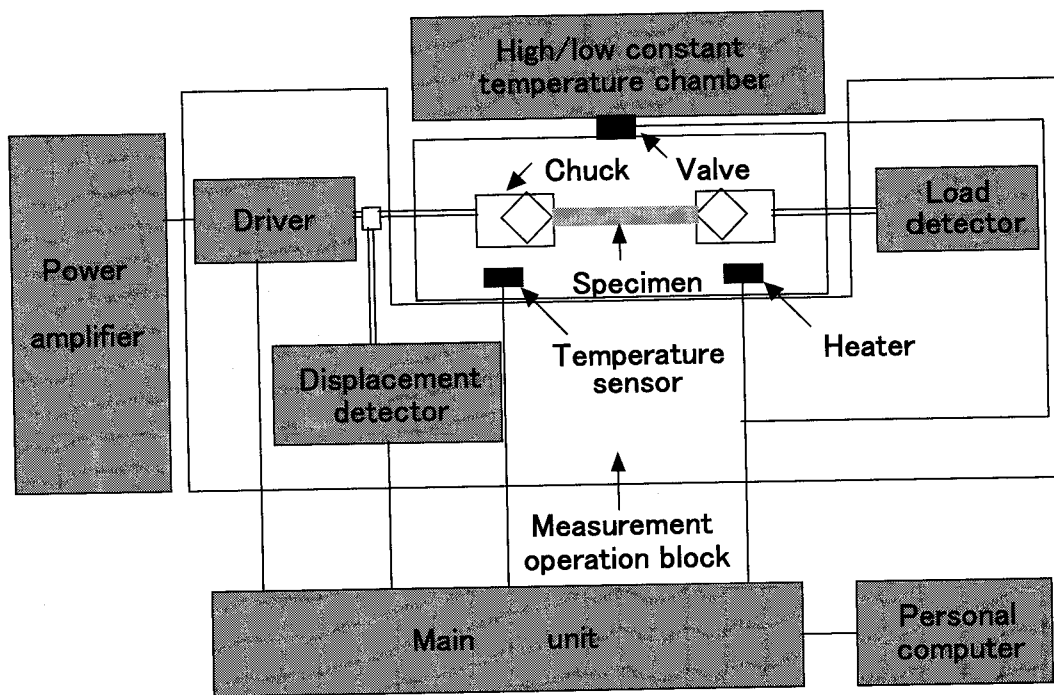


図1 非共振強制振動法による動的粘弾性自動測定装置の模式図  
 (Murata et al., 2000 より引用)

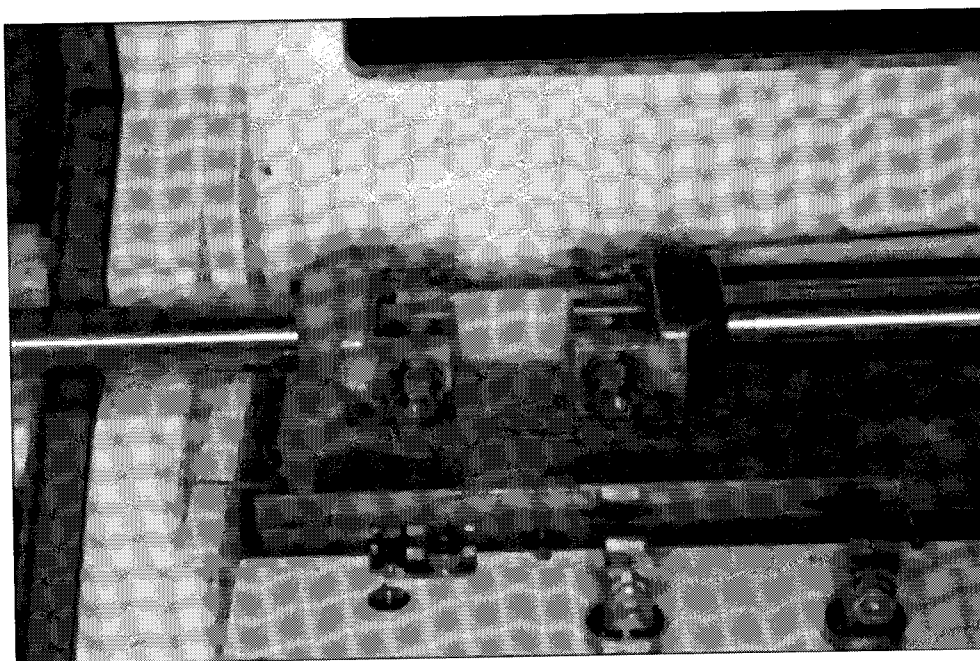


図2 動的粘弾性自動測定器 (Rheovibron DDV-25FP)

## 2. 動的粘弾性に対する熱サイクルの影響

### (1) 材料

本実験では温度特性と同じ 3 種類の市販軟質義歯裏装材を使用した。試料はメーカー指示に従って 30×7×2 mm の寸法に各 5 個ずつ作製した。測定時以外は 4 °C と 60 °C の恒温水槽中に 60 秒ずつ浸漬を繰り返す熱サイクル [Thermal Cycling (TC)] を負荷した (図 3)。

### (2) 測定方法

測定には温度特性と同様の動的粘弾性自動測定器を用い、負荷方法は引張とし、チャック間距離 10 mm, 動ひずみ 0.08 %, 測定温度 37 °C で、周波数 0.01 Hz ~100 Hz における各材料の貯蔵弾性率 ( $E'$ ), 損失弾性率 ( $E''$ ) および損失正接 ( $\tan \delta$ ) を算出した。測定は各試料につき 5 回ずつ、熱サイクル 0 TC, 1250 TC, 2500 TC, 5000 TC および 10000 TC 後に行った。

### (3) 統計処理

統計処理は一元配置分散分析, 二元配置分散分析および Tukey の方法による多重比較を行った。

## 3. 解析方法

動的粘弾性の測定では、試料に対して周期的に変化する正弦波振動を与える。その際、粘性的性質の寄与の大きさに依存して応答であるひずみが位相角  $\delta$  だけ遅れ、弾性体である場合、応力とひずみの位相差は  $0^\circ$  であり、粘性体では  $90^\circ$  となる (図 4)(Murata et al., 2000)。このような動的変化応力によって得られる弾性率は複素弾性率と呼ばれ、ひずみと同じ位相をもつ弾性成分である貯蔵弾性率と、粘性成分である損失弾性率に分けることができる。また位相のずれ  $\delta$  の正接、すなわち損失正接はエネルギー損失の尺度を表す。

非共振強制振動法による動的粘弾性の測定において、引張複素弾性率 ( $E^*$ ) は以下の式で算出される。

$$|E^*| = (L + L_d) / S \times \Delta F / \Delta L$$

L : 初期試料長,  $L_d$  : 変位試料長, S : 試料断面積,  $\Delta F$  : 動的荷重,  $\Delta L$  : 動的変位

以上より導かれた複素弾性率から、各弾性率は以下の式により算出される。

$$E^* = E' + iE''$$

$$E' = |E^*| \cos \delta$$

$$E'' = |E^*| \sin \delta$$

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

$E'$  : 貯蔵弾性率,  $E''$  : 損失弾性率,  $\delta$  : 位相角,  $\tan \delta$  : 損失正接



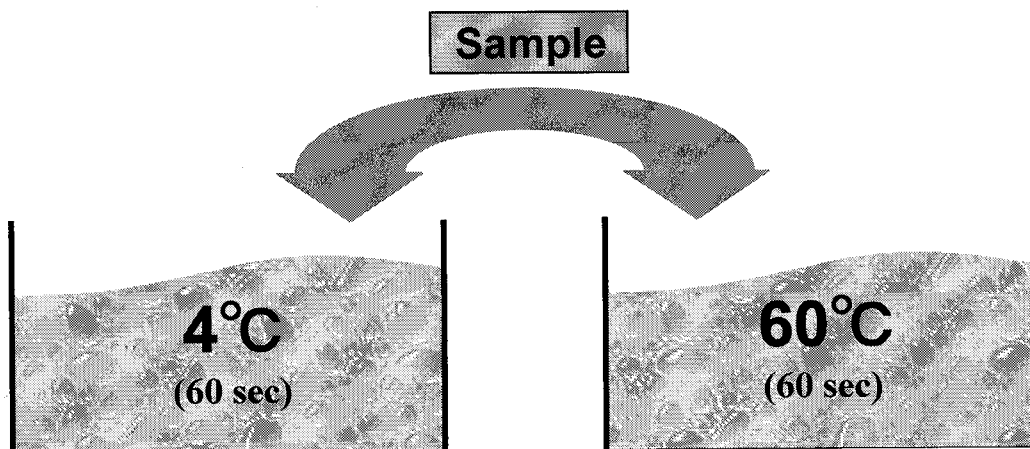


図3 熱サイクルー-Thermal Cyclingの模式図

一方、粘弾性の温度特性の測定において、高分子材料のガラス転移温度( $T_g$ )は、貯蔵弾性率( $E'$ )、損失弾性率( $E''$ )によって算出する方法がある(Jones, 1999; Povolito et al., 2000)。本研究では、損失正接( $\tan \delta$ )により算出し、初めて損失正接( $\tan \delta$ )がピークになったときの温度を材料のガラス転移温度( $T_g$ )とした(図 5)(Saber-Sheikh et al., 1999a; Tilbrook et al., 2000; Lovell et al., 2001)。

#### 4. 床用レジンとの接着性

##### (1) 材料

本実験では前述の 3 種類の市販軟質義歯裏装材を使用した。床用レジンとして表 2 に示す Acron を使用した。

床用レジンにはメーカー指示の粉液比、重合方法で、 $34 \times 10 \times 10$  mm のレジン棒を作製した。レジン棒の接着面を #150~#400 までの耐水ペーパーを用いて順次研磨し、洗浄した後ドライヤーで 5 分間乾燥させた。シリコン系軟質義歯裏装材は付属の接着剤を均一に塗布し、さらに 5 分間乾燥させレジン棒被着体の準備を行った。被着体 2 本を 2 mm 間隔であけ金型に固定し、市販軟質義歯裏装材を被着体の間に填入した。これをメーカー指示の重合方法によって重合を行い、 $70 \times 10 \times 10$  mm の引張接着試験用試料を作製した(図 6)。作製した試料を  $4^\circ\text{C}$  と  $60^\circ\text{C}$  の恒温水槽中に 60 秒ずつ浸漬を繰り返す熱サイクル [Thermal Cycling (TC)] を 0 TC, 1250 TC, 2500 TC, 5000 TC および 10000 TC 負荷した(図 3)。引張接着試験用試料は各材料および各条件につき 5 個ずつ作製した。

##### (2) 測定方法

測定にはインストロン材料試験機(Model 5565, Instron 社製)(図 7)を用い、測定温度  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、クロスヘッドスピード  $20 \text{ mm/min}$  で、軟質義歯裏装材が完全に被着体から剥がれるまで引っ張り、接着試験を行った。

最大点引張応力を材料の接着強さとした。被着体と軟質義歯裏装材の破壊面を、界面破壊、凝集破壊、混合破壊(図 8)の 3 種類に分けて評価を行った。

##### (3) 統計処理

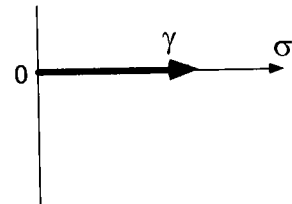
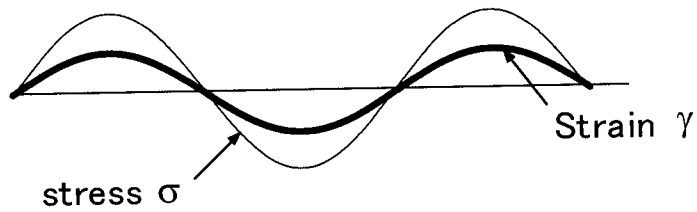
統計処理は一元配置分散分析、二元配置分散分析および Tukey の方法による多重比較を行った。

### 第 3 節 結果

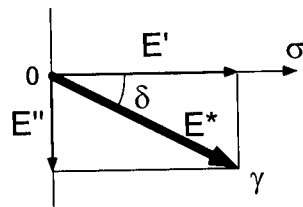
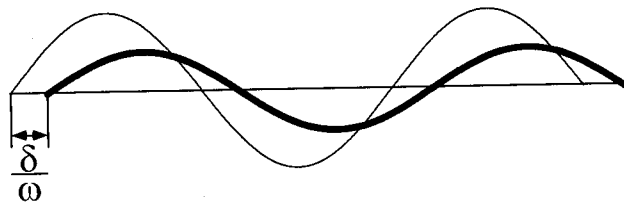
#### 1. 粘弾性の温度特性

図 9-a, b, c に各材料の粘弾性の温度特性を示す。常温硬化型アクリル系の CS は  $-15^\circ\text{C}$  から  $-5^\circ\text{C}$  の間において貯蔵弾性率 ( $E'$ ) および損失弾性率 ( $E''$ ) の急激

A: Hookean



B: Viscoelastic



C: Newtonian

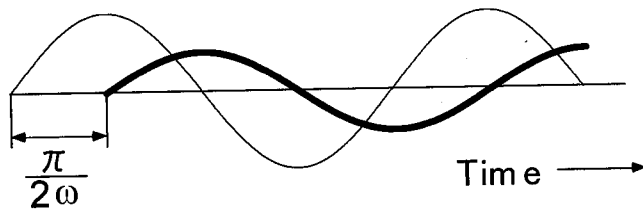


図4 粘弾性体の模式図.

弾性体(A)では応力( $\sigma$ )とひずみ( $\gamma$ )の位相差( $\delta$ )が  $0^\circ$  であり, 粘性体(C)では  $90^\circ$  となる. 粘弾性体(B)では位相差がこれらの間となる.

(Murata et al., 2002 より引用)

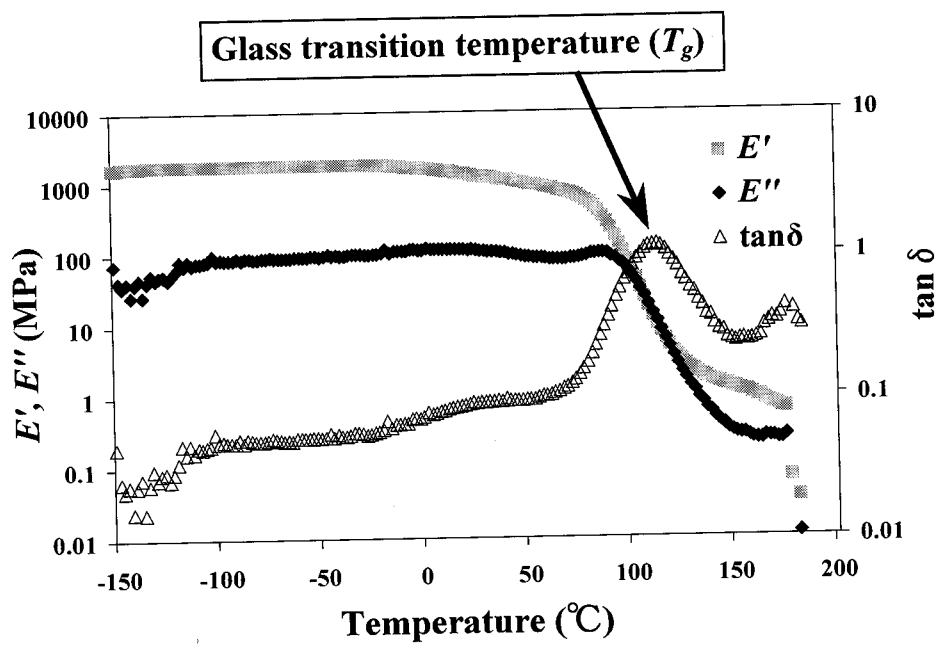


図5 軟質義歯裏装材のガラス転移温度( $T_g$ )の算出方法

表2 本実験で使用した床用レジジン

| Material | Type                     | Manufacturer           |
|----------|--------------------------|------------------------|
| Acron    | Heat Cured Acrylic Resin | GC Corp., Tokyo, Japan |

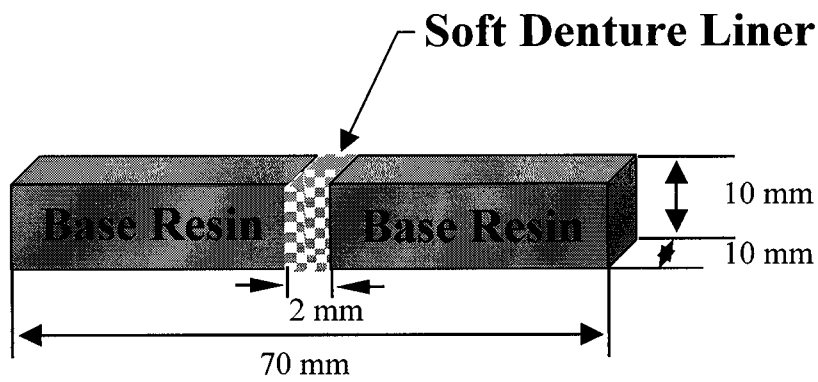


図6 引張接着試験用試料の模式図

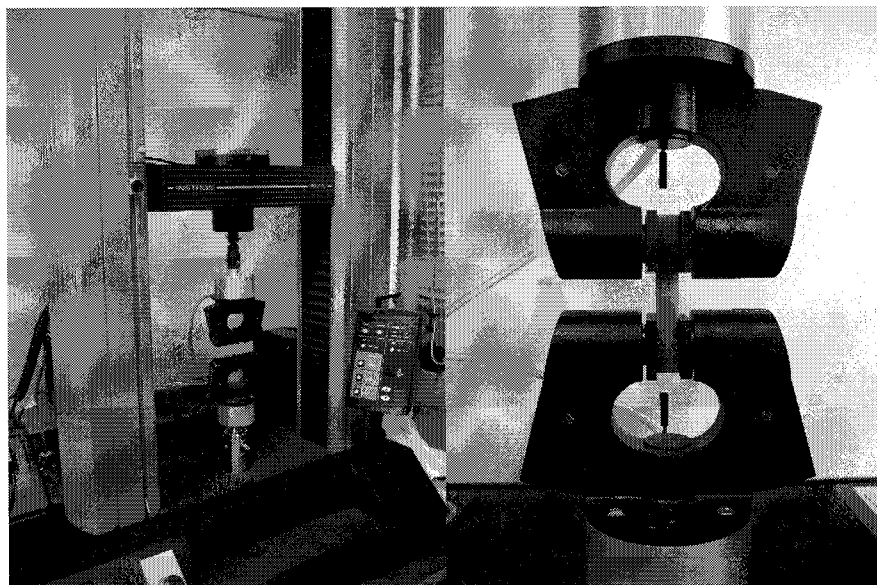


図7 インストロン材料試験機 (Model 5565)

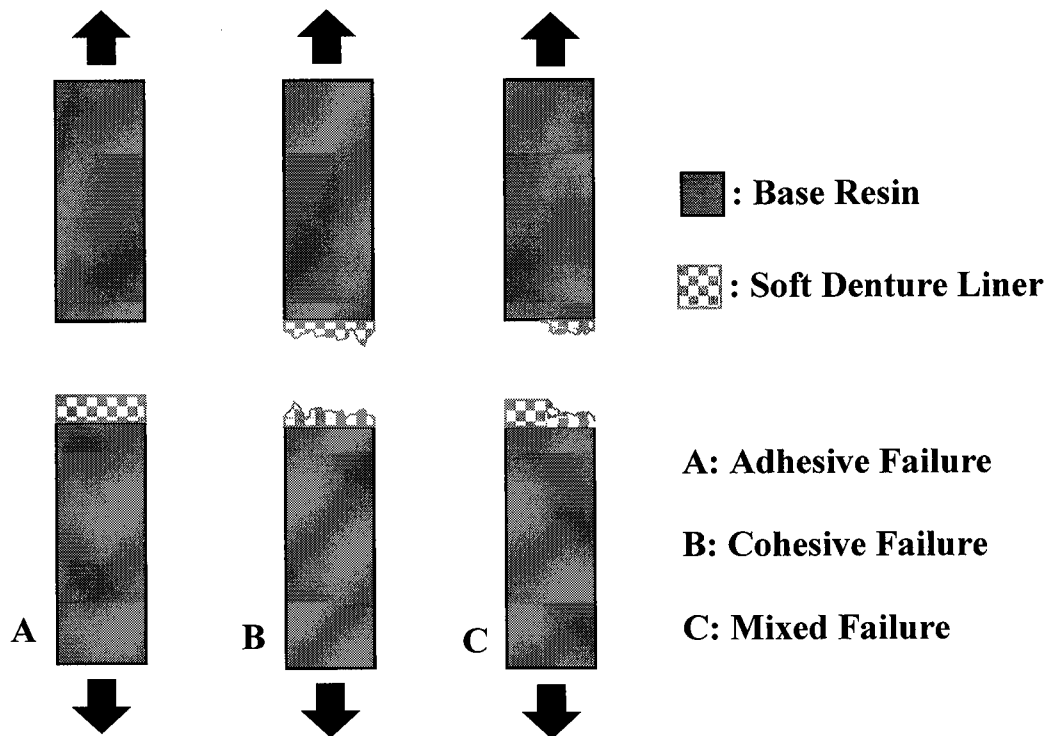


図8 引張接着試験試料の破壊様式模式図

な低下と損失正接( $\tan \delta$ )のピークが認められた。加熱重合型アクリル系の VSNF では 15 °C から 20 °C の間において、加熱重合型シリコン系の MB では -70 °C から -50 °C の間において、それぞれの貯蔵弾性率( $E'$ )および損失弾性率( $E''$ )の急激な低下と損失正接( $\tan \delta$ )のピークが認められた。

各材料のガラス転移温度( $T_g$ )を一元配置分散分析した結果、材料間で有意差が認められた( $p < 0.05$ )。さらに Tukey の方法による多重比較を行った結果、MB は -62.1 (5.43) °C でもっとも低く、VSNF では 17 (1.43) °C でもっとも高いガラス転移温度( $T_g$ )が認められた( $p < 0.05$ )。CS のガラス転移温度( $T_g$ )は -12.2 (3.03) °C で中間の値を示した。

## 2. 動的粘弾性に対する熱サイクルの影響

図 10-a, b に 0 TC における各市販軟質義歯裏装材の複素弾性率( $E^*$ )、貯蔵弾性率( $E'$ )、損失弾性率( $E''$ )および損失正接( $\tan \delta$ )の周波数依存性を示す。加熱重合型アクリル系軟質義歯裏装材は周波数の増加とともに各弾性率が高くなる傾向で、周波数の影響に敏感なことが示唆された。一方、常温硬化型アクリル系裏装材は周波数の増加とともに各弾性率はわずかな増大が認められた。シリコン系裏装材は周波数の変化により各弾性率は大きな変化が認められず、安定した粘弾性特性を示した。

図 11 に 0 TC の 1 Hz における各軟質義歯裏装材の貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )の関係を示す。加熱重合型アクリル系の VSNF は他の裏装材に比べてもっとも高い貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )を示した( $p < 0.05$ )。常温硬化型アクリル系の CS は貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )とも低い値を示し、シリコン系の MB は損失弾性率( $E''$ )はもっとも低い値を示した。

図 12 に 0 TC の 1 Hz における各軟質義歯裏装材の損失正接( $\tan \delta$ )を示す。Tukey の方法による多重比較を行った結果、加熱重合型アクリル系の VSNF がもっとも高い値を示し、粘弾性的性質を示した。シリコン系の MB はもっとも低い損失正接( $\tan \delta$ )の値で、弾性的性質を示した。材料間で有意差が認められた( $p < 0.05$ )。

図 13, 14, 15 に各裏装材の 1 Hz における貯蔵弾性率( $E'$ )、損失弾性率( $E''$ )、損失正接( $\tan \delta$ )に対する熱サイクルの影響を示す。アクリル系の VSNF と CS では熱サイクルにより弾性率が高くなる傾向を示した。一方シリコン系の MB は熱サイクルによる変化が少なく、もっとも安定した弾性率を示した( $p = 0.772$ )。加熱重合型アクリル系の VSNF は損失正接( $\tan \delta$ )の値が熱サイクルにより高くなる傾向を示した。常温硬化型アクリル系の CS は損失正接( $\tan \delta$ )の値が熱サイクルにより高くなったが、5000 TC 以後からは低下する傾向を示した。一方、

シリコン系の MB は損失弾性率( $E''$ ) の変化と同様、熱サイクルによる変化が少ない傾向で、もっとも安定した損失正接( $\tan \delta$ )の値を示した( $p=0.577$ )。

### 3. 床用レジンとの接着性

図 16 に 0 TC における各軟質義歯裏装材と床用レジンとの引張接着強さを示す。加熱重合型アクリル系裏装材の VSNF が 3.53 MPa でもっとも強く、常温硬化型アクリル系の CS が 0.22 MPa でもっとも弱い接着強さを示した。統計処理した結果、材料間で接着強さに有意差が認められた( $p<0.05$ )。

図 17 に各軟質義歯裏装材と床用レジンとの引張接着強さに対する熱サイクルの影響を示す。加熱重合型アクリル系裏装材 VSNF の接着強さは熱サイクルにより有意な減少が認められた( $p<0.05$ )。常温硬化型アクリル系 CS の接着強さは熱サイクルにより有意な増大が認められた( $p<0.05$ )。一方、シリコン系 MB の接着強さは熱サイクルよりいくぶん低下したが、有意な変化が認められなかった( $p=0.64$ )。

図 18 に各裏装材の破壊様式に対する熱サイクルの影響を示す。加熱重合型アクリル系裏装材の VSNF は、0 TC から 10000 TC におけるすべての試料で界面破壊が認められた。常温硬化型アクリル系の CS は 10000 TC の一つの試料が混合破壊を示した以外、すべての試料で凝集破壊が認められた。一方、シリコン系の MB では界面破壊、凝集破壊、混合破壊の 3 種類すべてが存在し、破壊様式に大きな経時的変化は認められなかった。

## 第 4 節 考察

歯科用高分子材料の粘弾性測定には静的試験のクリープ試験(Jepson et al, 1993, Murata et al., 1996), 応力緩和試験(Murata et al., 1998a; 1998b) および動的試験(Wagner et al., 1995a; 1995b; 村田ら, 1996; Murata et al., 2000)などが用いられている。しかし、Ferry (1980)によるときわめて短時間の挙動に対して、動的試験の方が静的試験より優れていると報告されている。また、軟質義歯裏装材は口腔内で周期的な応力とひずみを与えられていることから、本研究では非共振強制振動法による動的粘弾性自動測定装置を用い、動的試験方法により測定を行った。

ほとんどの高分子材料はガラス転移温度  $T_g$  として知られている狭い範囲の温度以下では、硬くて可逆的変形がしにくいガラス状固体である。ガラス転移温度以上の温度では、柔軟でたわみやすいゴム状領域を示し、いわゆるエラストマーとしてふるまう。一般に測定される  $T_g$  は、真の定数ではなく、時間と共に



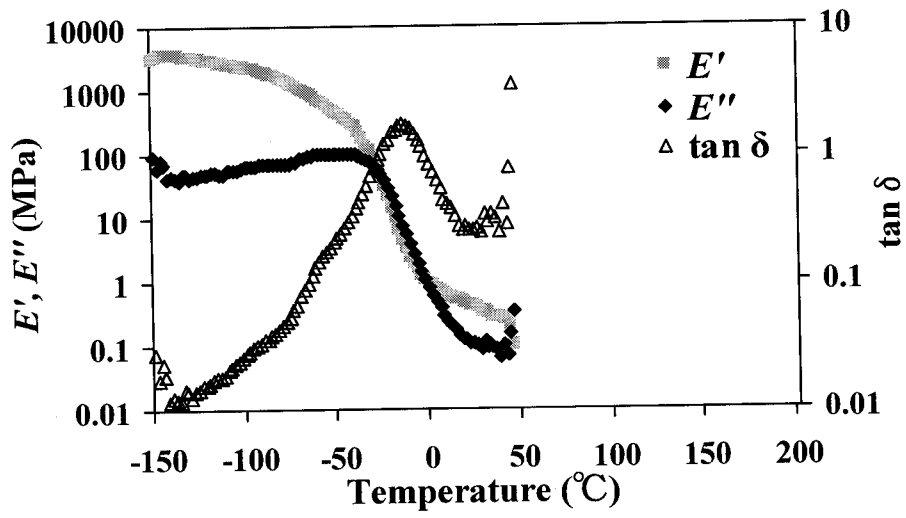


図9-a CSの粘弾性の温度特性

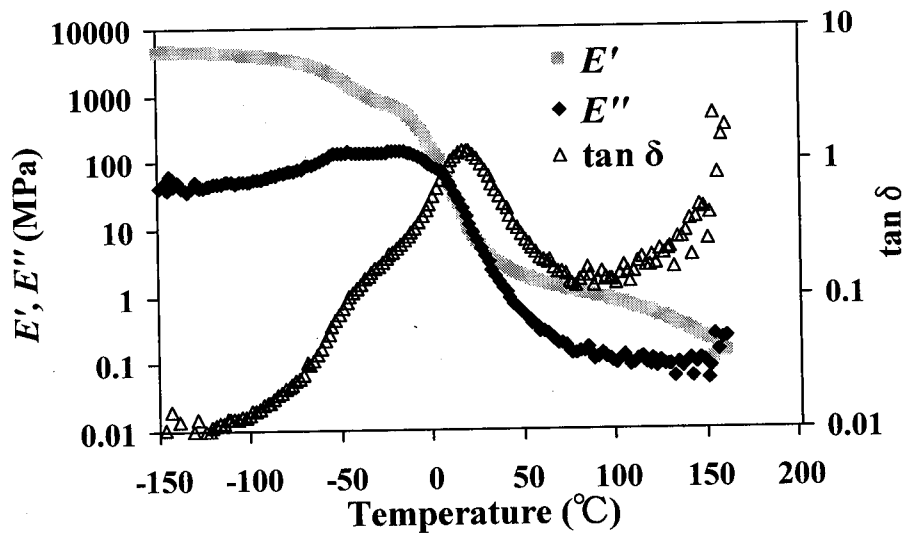


図9-b VSNFの粘弾性の温度特性

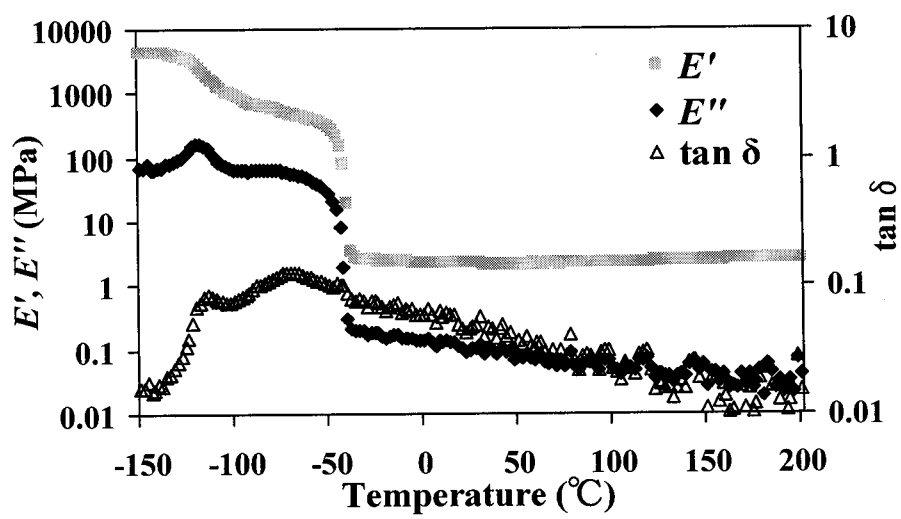


図9-c MBの粘弾性の温度特性

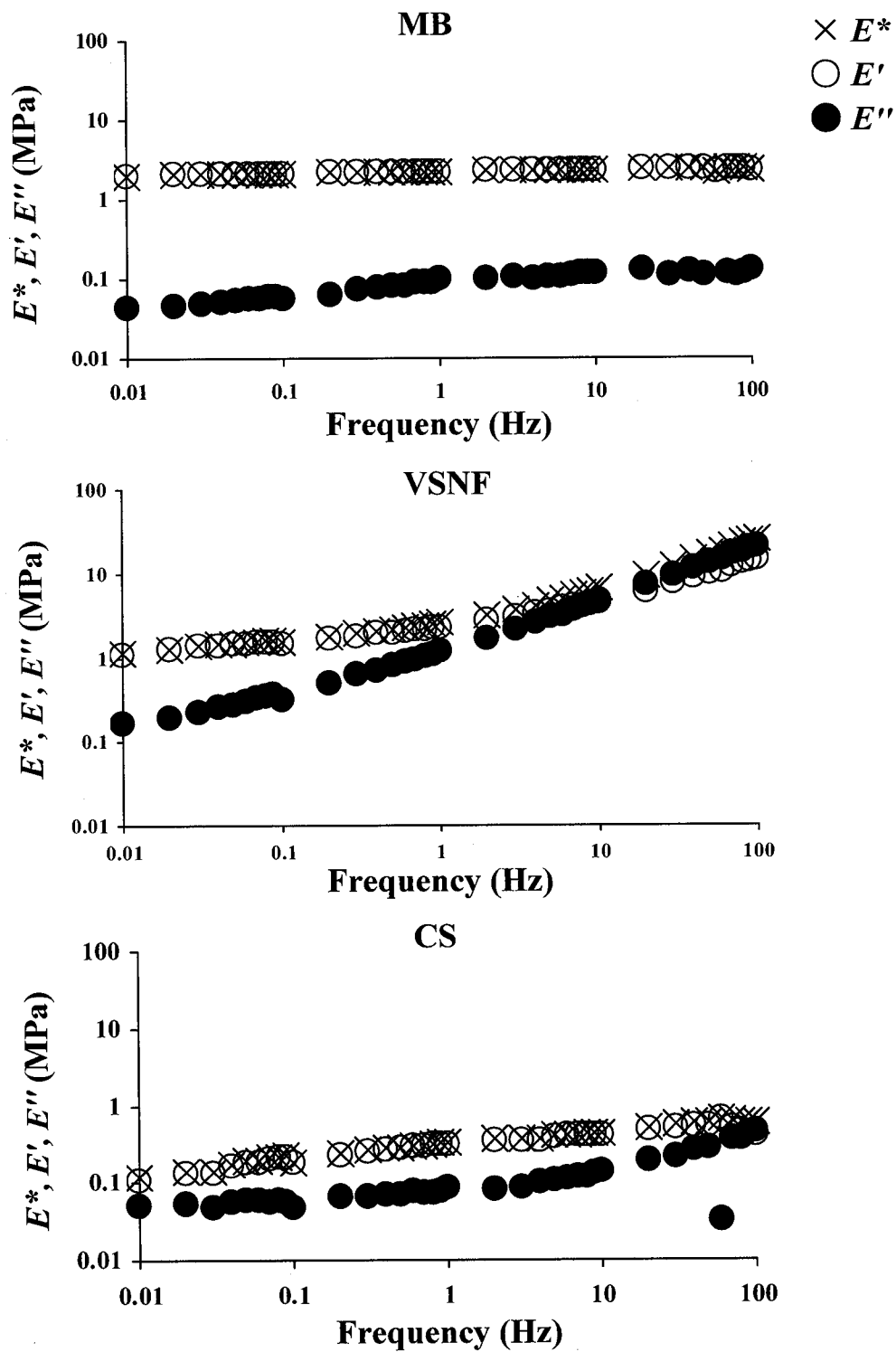


図 10—a 各軟質義歯裏装材の弾性率の周波数依存性 (0TC)

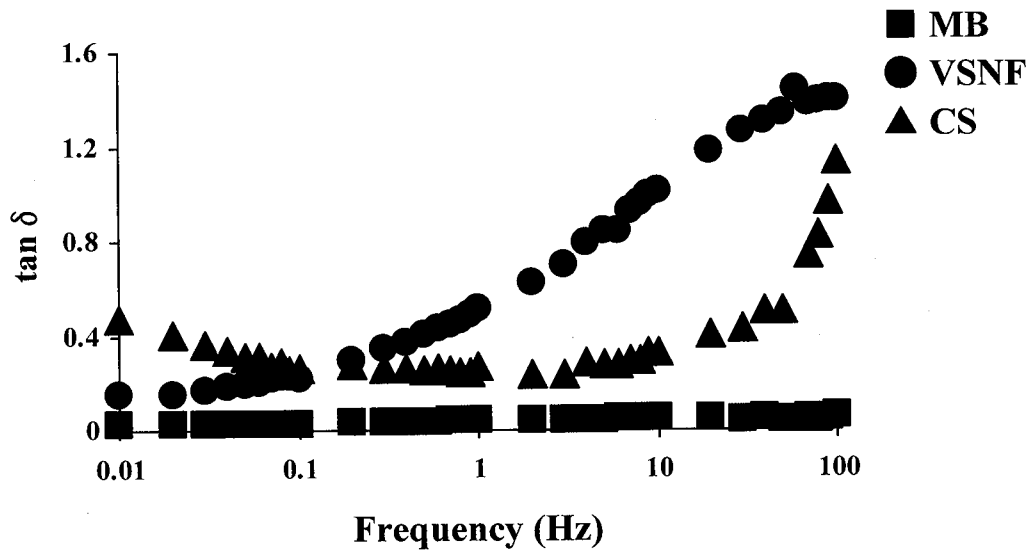


図 10—b 各軟質義歯裏装材の損失正接( $\tan \delta$ )の周波数依存性 (OTC)

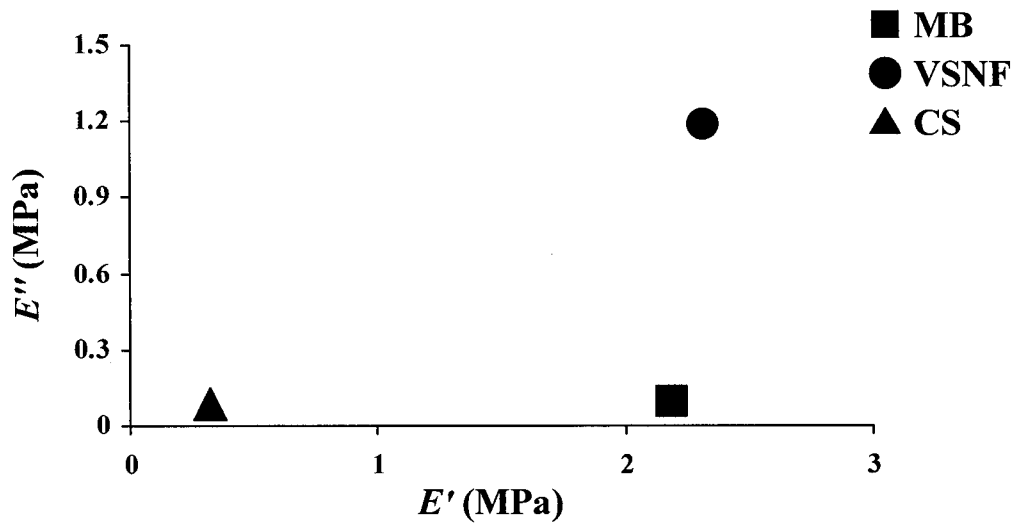


図 1 1 0 TC における各軟質義歯裏装材の貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )との関係(1Hz)

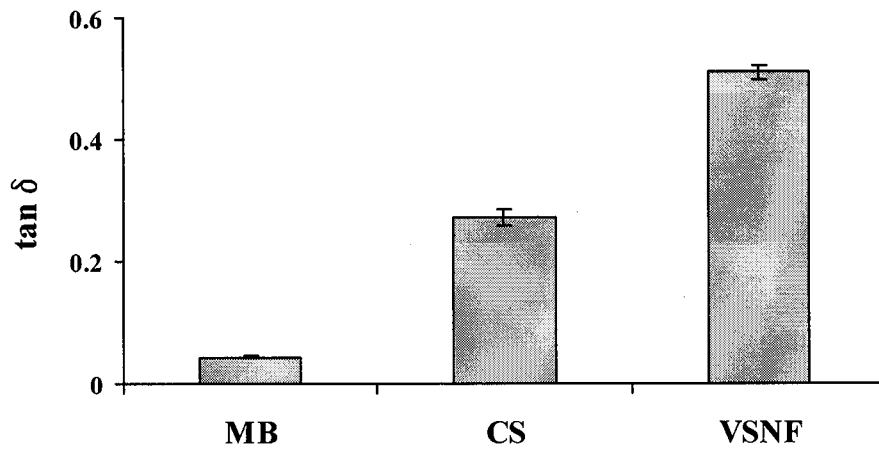


図 1 2 0 TC, 1 Hz における各軟質義歯裏装材の損失正接( $\tan \delta$ )の値

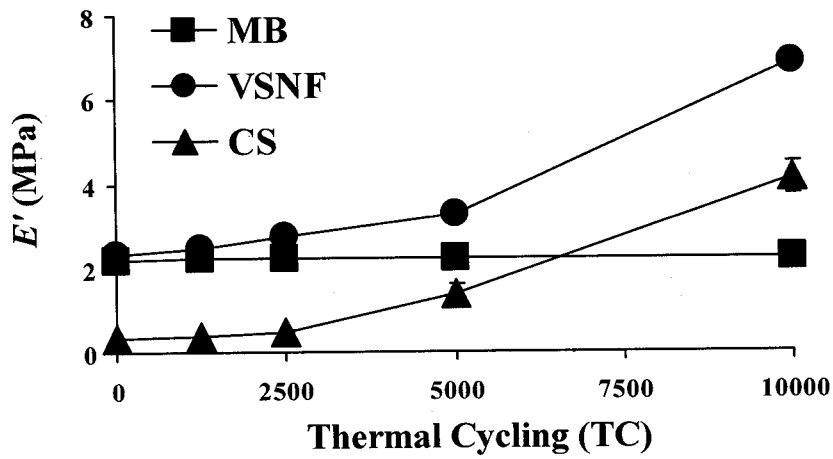


図 1.3 各軟質義歯裏装材の貯蔵弾性率( $E'$ )に対する熱サイクルの影響(1 Hz)

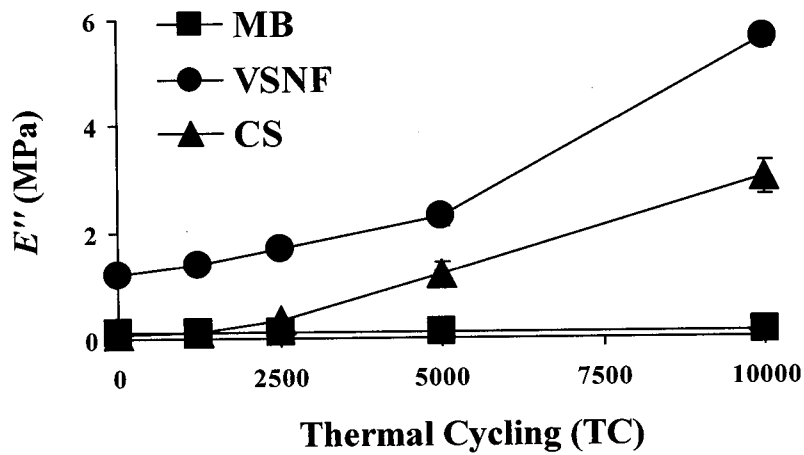


図 1.4 各軟質義歯裏装材の損失弾性率( $E''$ )に対する熱サイクルの影響(1 Hz)

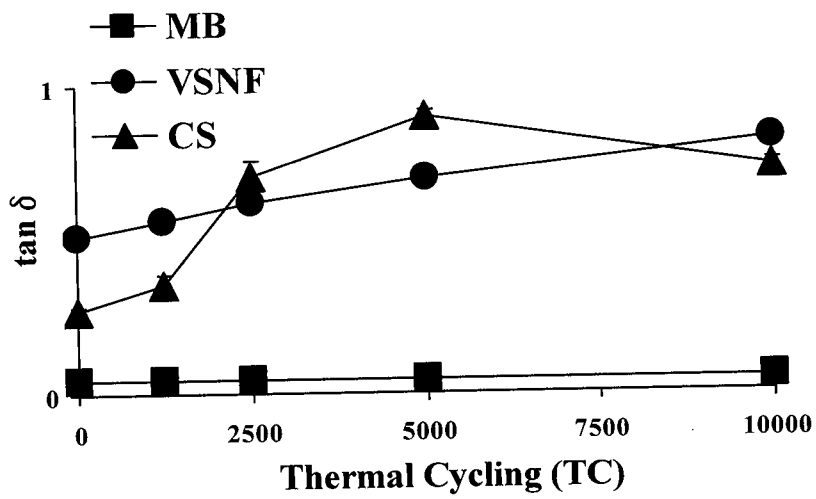


図 1 5 各軟質義歯裏装材の損失正接( $\tan \delta$ )に対する熱サイクルの影響(1 Hz)

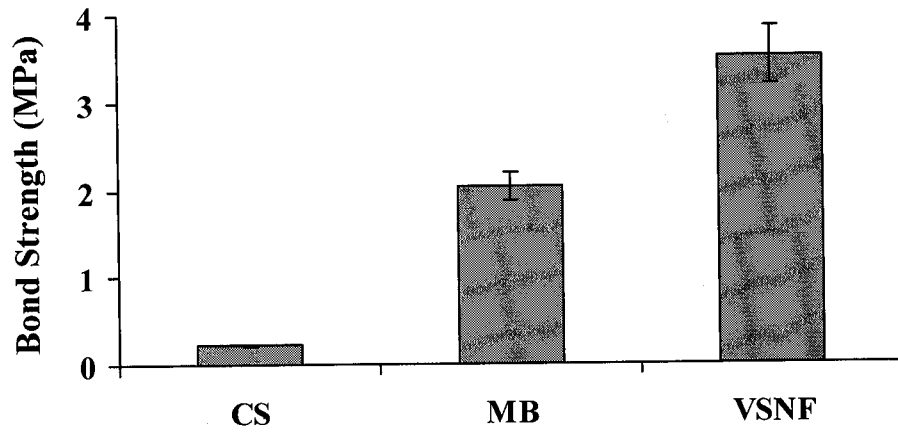


図 1 6 各軟質義歯裏装材の 0 TC における床用レジンとの引張接着強さ

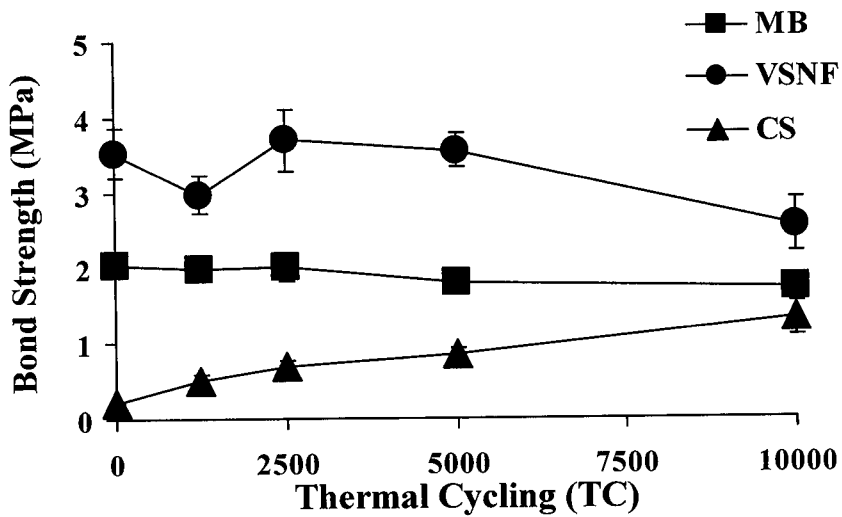


図 1 7 各軟質義歯裏装材と床用レジンとの接着性に対する熱サイクルの影響



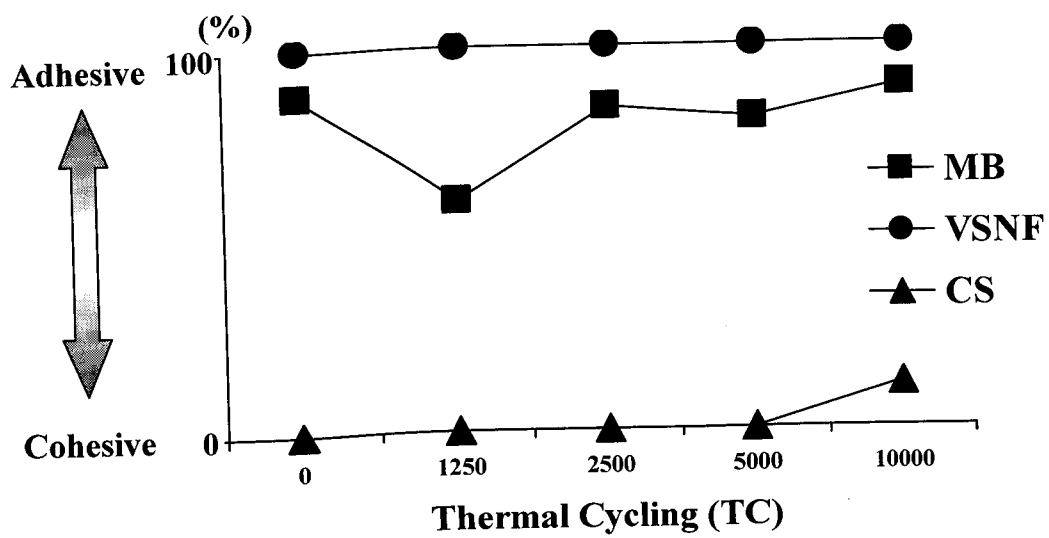


図18 各軟質義歯裏装材の破壊様式に対する熱サイクルの影響

変化する。高分子材料の力学的性質は、ガラス転移領域で大きく変化する(Nielsen, 1975)。高分子材料の一つの軟質義歯裏装材も温度変化によって、材料の粘弾性特性が大きく影響される。また、本材のガラス転移温度  $T_g$  は材料の力学的特性の把握、さらに本材を開発するに際し重要な検討事項であると考えられる。

ガラス転移領域において、アクリル系裏装材およびシリコーン系裏装材ともに弾性率の急激な低下を示したが、材質により大きな相違があった。アクリル系裏装材のガラス転移温度  $T_g$  はシリコーン系より高い傾向にあったが、その中でも加熱重合型アクリル系が顕著であった。シリコーン系裏装材のガラス転移領域は-30℃以下であり、さらに臨床使用温度範囲ではほぼ一定の粘弾性値を示したことから、実際の臨床使用中では、口腔内温度変化の影響を受けにくいと考えられる。それに対しアクリル系裏装材のガラス転移領域は-30℃から70℃の間であり、口腔内温度の変化により材料の粘弾性値が変化すると思われる。

軟質義歯裏装材は咀嚼時疼痛を有する患者に用いられていることから、咀嚼時の咬合力を吸収、分散させ、床下粘膜に負荷される圧力を減少させる緩圧効果を発揮しなければならないと考えられる。Murata ら(2000)の報告によると、アクリル系裏装材は粘弾性的要素を備えた材料で、シリコーン系裏装材は弾性的な性質を有している。また Murata ら(2002)は、アクリル系裏装材はシリコーン系より緩圧効果が期待できると報告している。さらに Wagner ら(1995a)は損失正接が高い材料ほど緩圧効果が期待できると報告している。

今回得られた結果からは、加熱重合型アクリル系裏装材は高い貯蔵弾性率と損失正接を示し、粘弾性的性質を示した。常温硬化型アクリル系裏装材は低い貯蔵弾性率と比較的高い損失正接を示し、粘性的要素が強く柔らかい物性を有している。これは、同じアクリル系裏装材でも、加熱重合型アクリル系裏装材の方が、緩圧効果が期待できると考えられる。一方、シリコーン系裏装材は高い貯蔵弾性率と低い損失弾性率、損失正接を示し、弾性的で硬い物性を有し、緩圧効果が低いと考えられる。

軟質義歯裏装材の粘弾性的性質の経時的変化は材料の耐久性を決定する因子の一つである。アクリル系裏装材は貯蔵弾性率、損失弾性率および損失正接とともに、熱サイクルにより各係数が増加する傾向が顕著であった。これは材料の成分中の可塑剤など可溶性物質の溶出や吸水などによる影響であると考えられる(Kazanji & Watkinson, 1988; Wagner et al., 1995b)。アクリル系に比べシリコーン系の各係数は熱サイクルによる変化がほとんど認められず、安定した性質

を示した。これらの結果および耐久性の観点から考えると、シリコーン系裏装材はアクリル系より優れた耐久性を有し、臨床的に有用であると考えられる。

軟質義歯裏装材と床用レジンとの接着性は裏装材自体の耐久性とともに裏装材の使用期間を決定する因子の一つである。義歯裏装の短所の一つにレジン床義歯と裏装材間の剥離が従来より挙げられている。裏装材の床用レジンからの剥離は義歯裏装の失敗の主な原因だと報告されている(Bates & Smith, 1965; Kutay et al., 1994a; Al-Athel & Jagger, 1996)。本実験では加熱重合型アクリル系裏装材の VSNF がもっとも高い接着強さを示した。これは VSNF の液の主成分であるアクリルモノマーがアクリル床用レジンと相溶性があるため、レジン床への接着が強いものと考えられる。常温硬化型アクリル系の CS はもっとも低い接着強さを示した。これは CS の液成分にアクリルモノマーが含有されていない(Wright, 1981; McCabe, 1985)ことが原因だと推察される。シリコーン系の MB は CS より高く VSNF より低い接着強さを示した。

加熱重合型アクリル系裏装材 VSNF の接着強さは熱サイクルにより低下する傾向を示した。これは材料の吸水により接着面が膨潤し裏装材と床用レジンとの界面に応力の増加および可塑剤などの可溶性物質の溶出が生じたためと思われる。常温硬化型アクリル系 CS の接着強さは熱サイクルにより増加した。これは接着力よりも材料の劣化により、材料自体の強さが大きくなったのが原因だと考えられる。また 10000 TC の一つの試料以外のすべての試料で凝集破壊が認められたのも床用レジンへの接着力よりも材料自身の強さのほうが弱くなったためと推測される。一方、シリコーン系 MB の接着強さは熱サイクルによる変化が認められず、安定した接着力を示した。これは MB は加熱重合型で、また可塑剤を含有しておらず、吸水および溶解が少ないためであると推察される。

### 第三章 可塑剤が軟質義歯裏装材の粘弾性に及ぼす影響

#### 第1節 緒言

第二章において、現在市販されている軟質義歯裏装材の粘弾性特性および接着性について検討を行ったところ、加熱重合型アクリル系裏装材が粘弾性的性質を示し、機能的効果が期待できると示唆された。さらに床用レジンとの接着強さも高い傾向を示した。しかし、粘弾性の熱サイクルによる変化が顕著で、耐久性が劣っている傾向にあった。これは材料に含まれる可塑剤などの溶出などが原因だと推察される。これまで可塑剤含有量が軟質義歯裏装材の粘弾性に及ぼす影響について検討した報告は見当たらない。

そこで本章では、可塑剤が加熱重合型アクリル系軟質義歯裏装材の粘弾性に及ぼす影響を検討するため、可塑剤含有量が異なる試作試料を作製し、非共振強制振動法による動的粘弾性自動測定装置を用いて、材料の粘弾性の温度特性および動的粘弾性に対する熱サイクルの影響について比較、検討を行った。

#### 第2節 材料ならびに方法

##### 1. 粘弾性の温度特性

###### (1) 材料

表3に本実験で用いた各試料の組合せと略号を示す。粉末として微量の過酸化ベンゾイル(BPO)を含む分子量約50万のpoly(ethyl methacrylate)(PEMA)を用いた。また液成分には、モノマーとしてmethyl methacrylate(MMA)を、可塑剤として脂肪族系のdibutyl sebacate(DBS)を使用した。各試料の可塑剤含有量は0, 20, 40, 60, 80, 100 wt%とし、粉液比1.5で加熱重合により30×7×2 mmの寸法に作製した。加熱重合は室温から30分程度で沸騰するまで徐々に水温度を上げていき、さらに1時間加熱した後、室温になるまで自然放冷した。試料は各組合せにつき3個ずつ作製した。

###### (2) 測定方法

測定には非共振強制振動法による動的粘弾性自動測定器(Rheovibron DDV-25FP, オリエンテック社製)を用いた(第二章, 図1)。チャック間距離10 mm, 動ひずみ0.08%で引張負荷により測定した。液体窒素を使用し、測定温度は-150℃から200℃まで、周波数1 Hzの条件で、各材料につき3回ずつ測定し、各材料の貯蔵弾性率( $E'$ ), 損失弾性率( $E''$ )および損失正接( $\tan \delta$ )を算出した。本実験では、初めて $\tan \delta$ がピークになった温度を各材料のガラス転移温度( $T_g$ )と

表3 本実験で使用した材料の組合せ

**Powder**

---

PEMA [poly (ethyl methacrylate)]  
 微量の過酸化ベンゾイル(BPO)含有

---

**Liquid**

| Code | Monomer     | Plasticizer |
|------|-------------|-------------|
| D0   | MMA 100 wt% | DBS 0 wt%   |
| D20  | MMA 80 wt%  | DBS 20 wt%  |
| D40  | MMA 60 wt%  | DBS 40 wt%  |
| D60  | MMA 40 wt%  | DBS 60 wt%  |
| D80  | MMA 20 wt%  | DBS 80 wt%  |
| D100 | MMA 0 wt%   | DBS 100 wt% |

**MMA:** Methyl methacrylate

**DBS:** Dibutyl sebacate

**P/L:** 1.5

した。

### (3) 統計処理

統計処理は、一元配置分散分析および Tukey の方法による多重比較を行った。

## 2. 動的粘弾性に対する熱サイクルの影響

### (1) 材料

本実験では温度特性と同様の材料を使用した (表 2)。試料は  $30 \times 7 \times 2$  mm の寸法に作製した。各材料につき 5 個ずつ作製し、測定時以外は  $4^\circ\text{C}$  と  $60^\circ\text{C}$  の恒温水槽中に 60 秒ずつ浸漬を繰り返す熱サイクル [Thermal Cycling (TC)] を負荷した (第二章, 図 3)。

### (2) 測定方法

測定には温度特性と同様の動的粘弾性自動測定器を用い、負荷方法は引張とし、チャック間距離 10 mm, 動ひずみ 0.08 %, 測定温度  $37^\circ\text{C}$  で周波数 0.01 Hz から 100 Hz における各材料の貯蔵弾性率( $E'$ ), 損失弾性率( $E''$ )および損失正接( $\tan \delta$ )を算出した。測定は各試料につき 5 回ずつ, 熱サイクル 0 TC, 1250 TC, 2500 TC, 5000 TC, 10000 TC 後に行った。

### (3) 統計処理

統計処理は、一元配置分散分析, 二元配置分散分析および Tukey の方法による多重比較を行った。

## 3. ISO 規格試験

試作した軟質義歯裏装材は ISO 規格を満たす必要がある。そこで本実験で用いた 6 種類の材料を ISO/FDIS 10139-2(1999)の方法で Penetration test を行った。

各材料につき 3 個ずつの試料を作製した。試料作製から 24 時間後の 5 秒および 30 秒における Penetration 深さ, 28 日後の 5 秒における Penetration 深さを各試料につき 5 回ずつ測定し, 平均値を求めた。測定時以外の試料は  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  の恒温水槽に保存し, 毎週一回水槽の水を交換した。得られた測定値は表 4 に示した方法によって計算を行い, 各材料のクラスおよびタイプ分けを行った。

## 第 3 節 結果

### 1. 粘弾性の温度特性

図 19-a, b に各材料の粘弾性の温度特性を示す。各材料は約  $0^\circ\text{C}$  から  $115^\circ\text{C}$  付近において, 貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )の急激な低下と損失正接( $\tan \delta$ )のピークが認められた。この貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )の急激な低下と

表4 ISO Penetration test 結果評価標準およびタイプ, クラス分け方法

| Age of Specimen | Loading time | Mean depth of penetration <i>P</i> |          |          | Penetration ratio <i>R</i> |            |            |
|-----------------|--------------|------------------------------------|----------|----------|----------------------------|------------|------------|
|                 |              | 1                                  | 2        | 3        | 1                          | 2          | 3          |
| 24 hours        | 5 s          | <i>a</i>                           | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>d/a</i>                 | <i>e/b</i> | <i>f/c</i> |
|                 | 30 s         | <i>d</i>                           | <i>e</i> | <i>f</i> |                            |            |            |
| 28 days         | 5 s          | <i>x</i>                           | <i>y</i> | <i>z</i> |                            |            |            |

| Type | Depth of penetration (5s) <i>P</i><br>mm |                |
|------|--|----------------|
| A    | $0.20 \leq P < 0.40$                     | Type A: Stiff  |
| B    | $0.40 \leq P < 0.80$                     | Type B: Medium |
| C    | $0.80 \leq P < 2.50$                     | Type C: Soft   |

| Class | Depth of penetration ratio <i>R</i> |
|-------|-------------------------------------|
| I     | $R \leq 1.10$                       |
| II    | $1.10 < R \leq 1.75$                |

Class I: High resistance to flow

Class II: Low resistance to flow

損失正接( $\tan \delta$ )のピークは材料の可塑剤含有量の増加によって、低温側にシフトする傾向にあった。

図 20 に各材料のガラス転移温度( $T_g$ )を示す。統計処理した結果、各材料の間で有意差が認められた( $p < 0.05$ )。さらに Tukey の方法による多重比較を行った結果、D0 のガラス転移温度( $T_g$ )は 113.42 °C でもっとも高く、D100 では 0.13 °C でもっとも低いガラス転移温度( $T_g$ )が認められた( $p < 0.05$ )。各材料のガラス転移温度( $T_g$ )は可塑剤含有量の増加と共に、低温側にシフトする傾向にあった。可塑剤含有量と  $T_g$  の関係を回帰分析したところ、負の相関関係が認められた( $p < 0.05$ )。つまり、可塑剤を加えることによって、材料のガラス転移温度( $T_g$ )を下げる事ができた。

## 2. 動的粘弾性に対する熱サイクルの影響

図 21-a, b に 0 TC における各材料の複素弾性率( $E^*$ )、貯蔵弾性率( $E'$ )および損失弾性率( $E''$ )の周波数依存性を示す。D0 と D20 では周波数の変化により各弾性率は大きな変化が認められず、安定した粘弾性特性を示した。一方 D40, D60 および D80 では周波数の増加と共に各弾性率が高くなる傾向で、周波数の影響に敏感であった。これは市販加熱重合型アクリル系軟質義歯裏装材と類似した傾向を示した。D100 では周波数の増加と共に各弾性率はわずかな増大が認められた。

図 22-a に 0 TC の 1 Hz における各材料の貯蔵弾性率( $E'$ )と可塑剤含有量との関係を示す。可塑剤含有量の増加とともに各材料の貯蔵弾性率( $E'$ )の値は小さくなる傾向を示した。貯蔵弾性率( $E'$ )の対数と可塑剤含有量の回帰分析を行った結果、負の相関が認められ、可塑剤含有量が増加することによって材料の弾性率は指数関数的に低下した( $p < 0.05$ )。図 22-b に各材料の損失弾性率( $E''$ )と可塑剤含有量との関係を示す。損失弾性率( $E''$ )の値も貯蔵弾性率( $E'$ )と同じく、可塑剤含有量と負の相関が認められ、可塑剤含有量が増加することによって材料の弾性率は指数関数的に小さくなる傾向にあった( $p < 0.05$ )。D0 は他の材料に比べてもっとも高い貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )を示した( $p < 0.05$ )。D60, D80, D100 の間では有意差が認められなかったが、これらの材料の弾性率は 0.16MPa から 3.14MPa の間で、他の材料に比べて小さな値を示した。

図 23 に 0 TC の 1 Hz における各材料の損失正接( $\tan \delta$ )を示す。Tukey の方法による多重比較を行った結果、D40 が 1.00 でもっとも高く、ついで D60 が 0.63 であった( $p < 0.05$ )。D0 と D20 の間では有意差が認められなかったが、0.08 と 0.15 で他の材料に比べて有意に低い値を示した( $p < 0.05$ )。

図 24-a, b に各裏装材の 1 Hz における貯蔵弾性率( $E'$ )に対する熱サイクルの



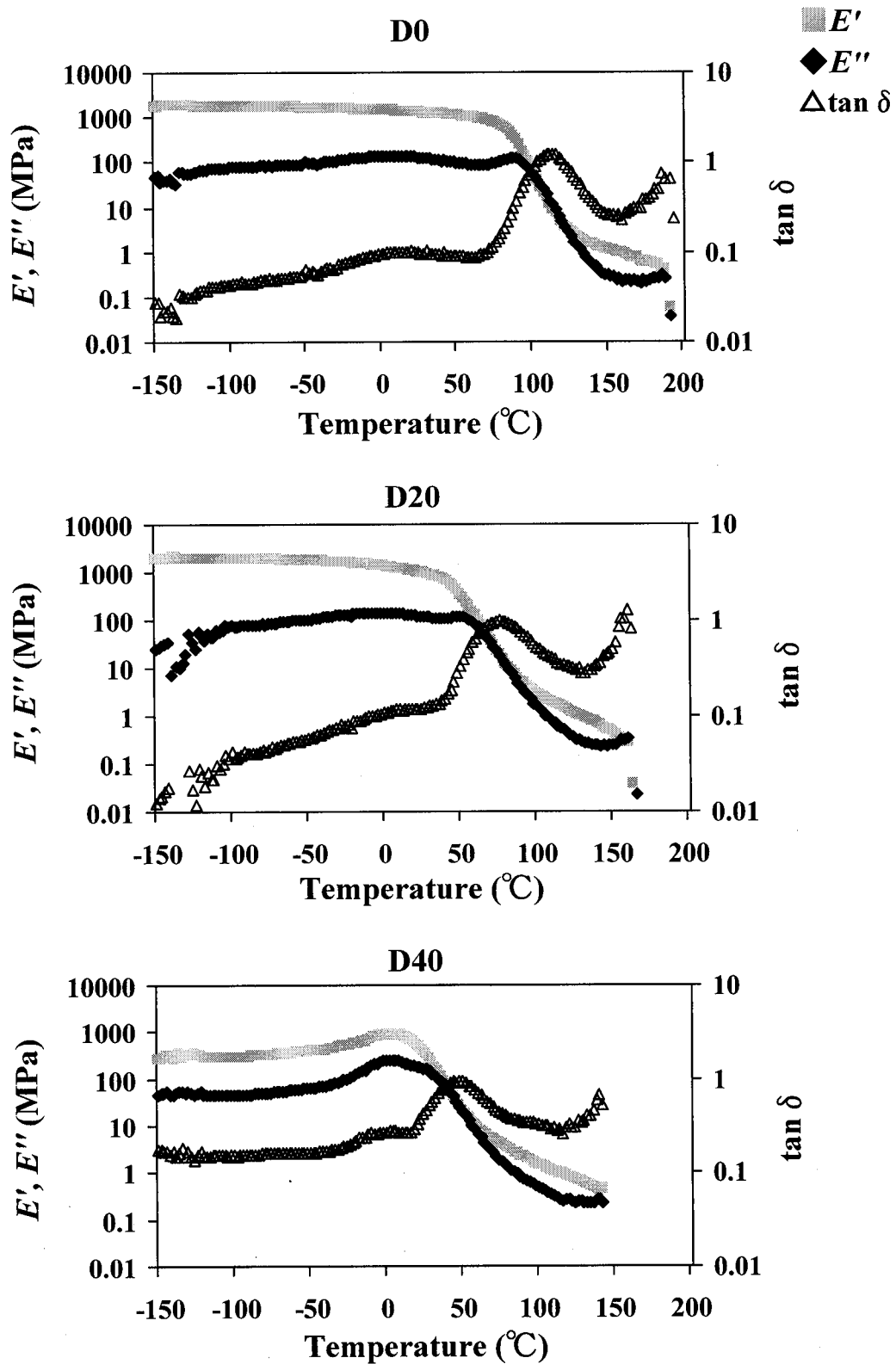


図 1.9 -a D0, D20, D40 の粘弾性の温度特性

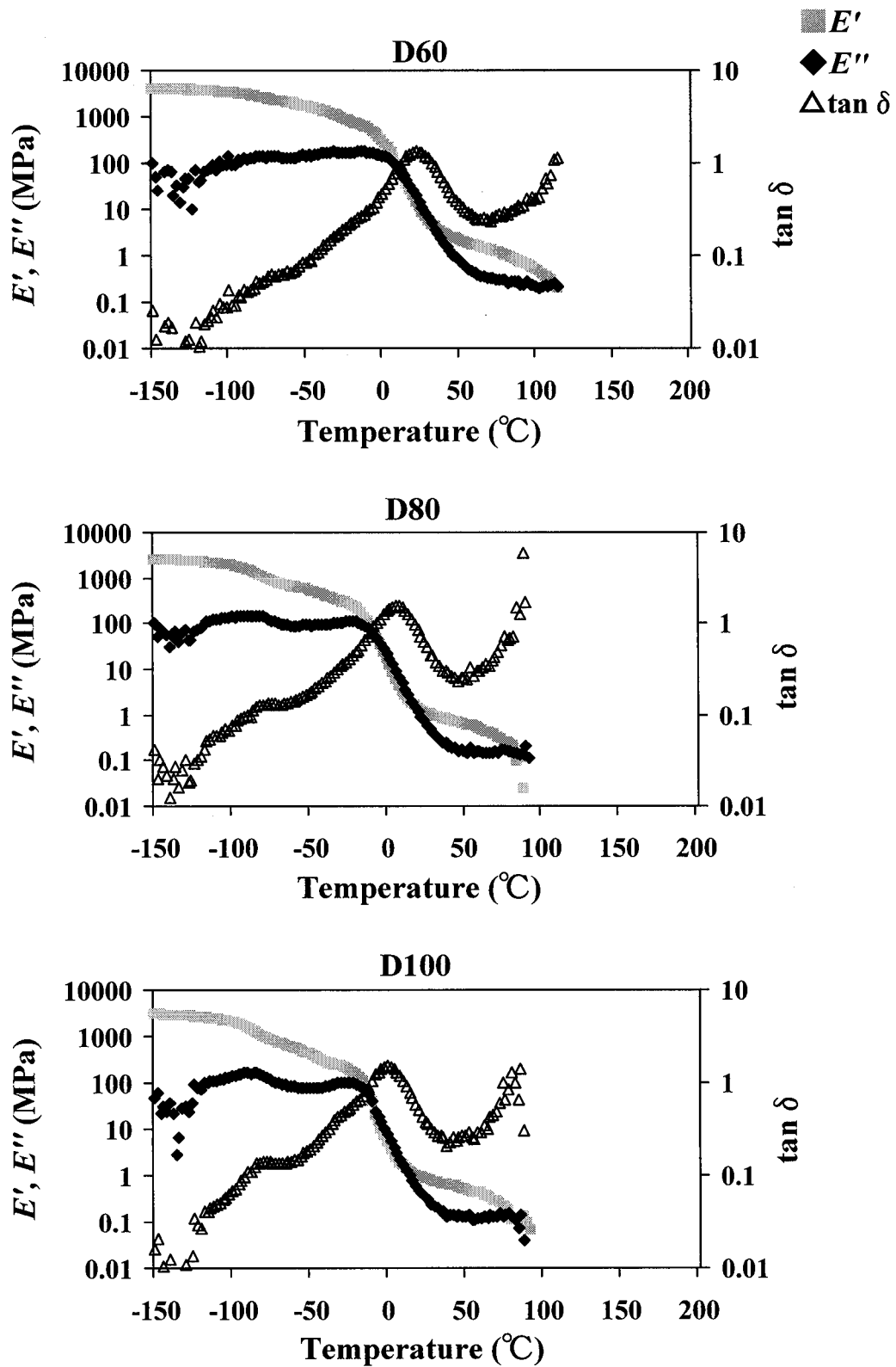


図 19-b D60, D80, D100 の粘弾性の温度特性

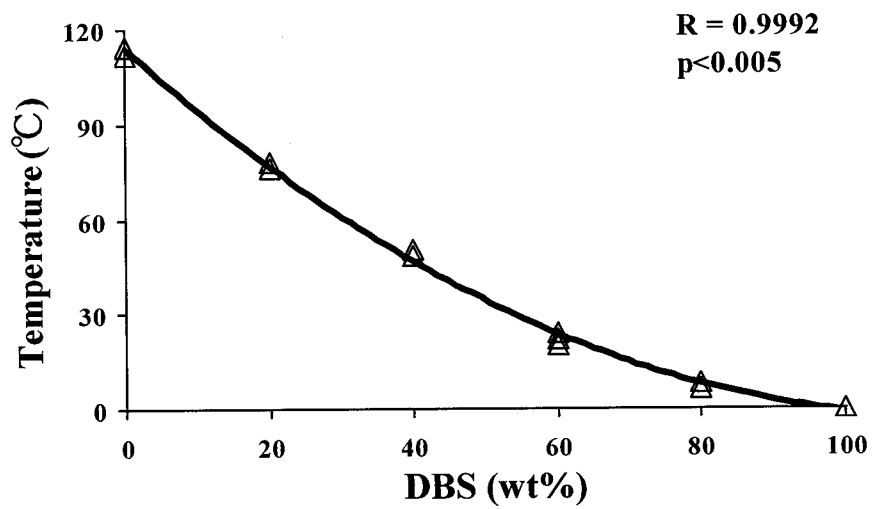


図 2 0 可塑剤含有量とガラス転移温度( $T_g$ )との関係

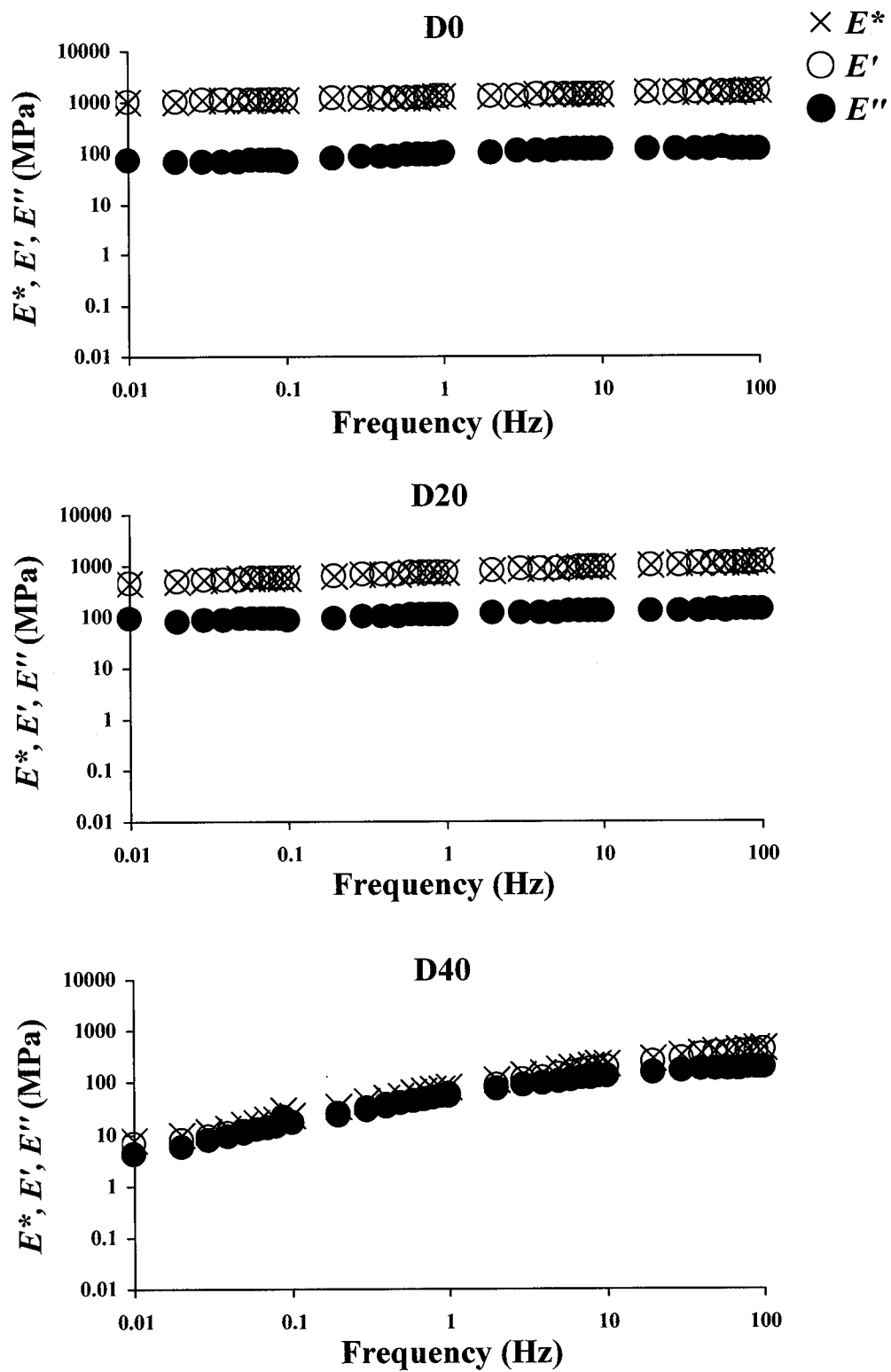


図 2 1 - a 0 TC における D0, D20, D40 の粘弾性の周波数依存性

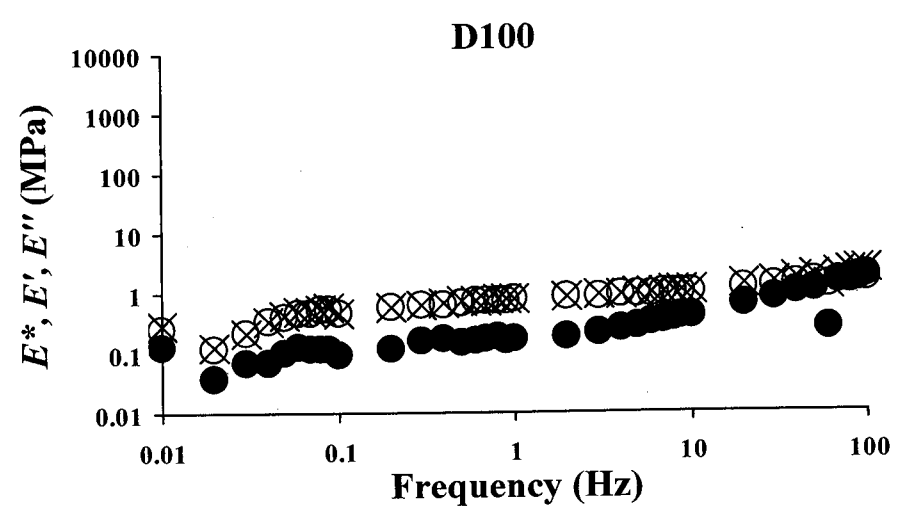
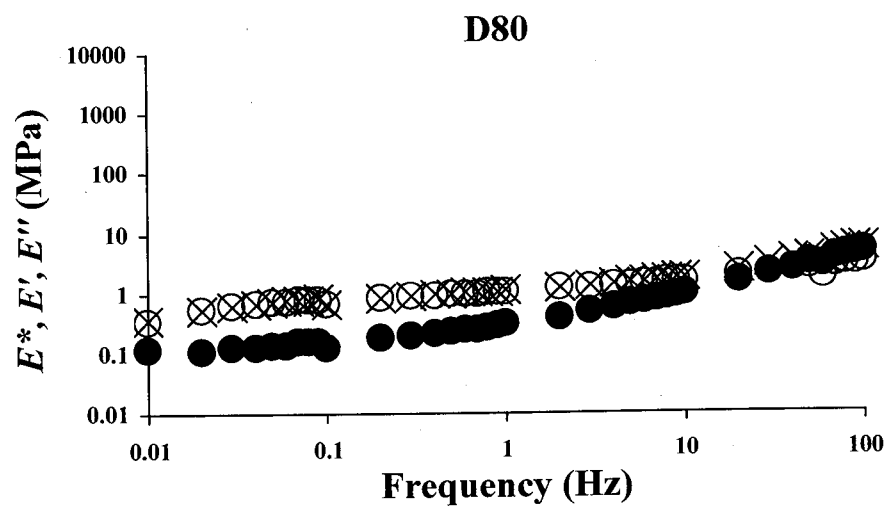
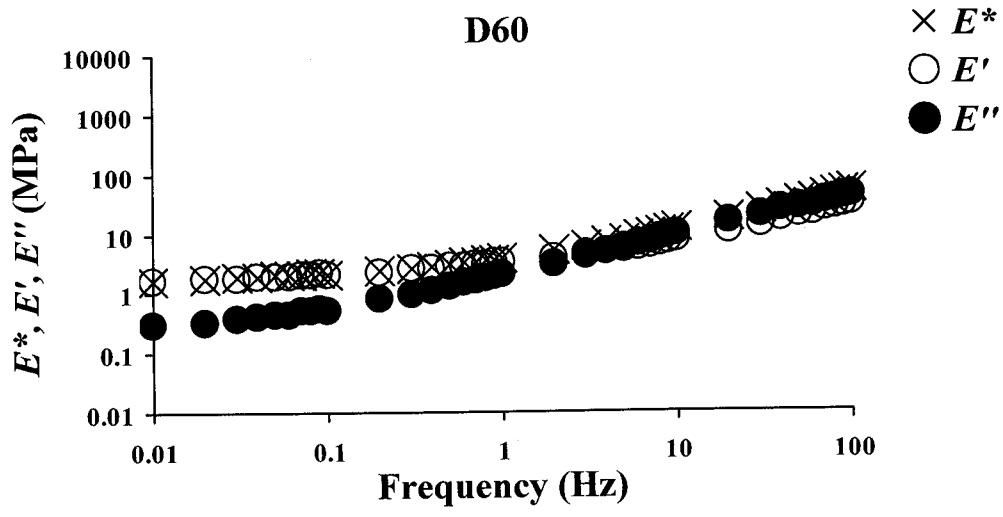


図 2 1 - b 0 TC における D60, D80, D100 の粘弾性の周波数依存性

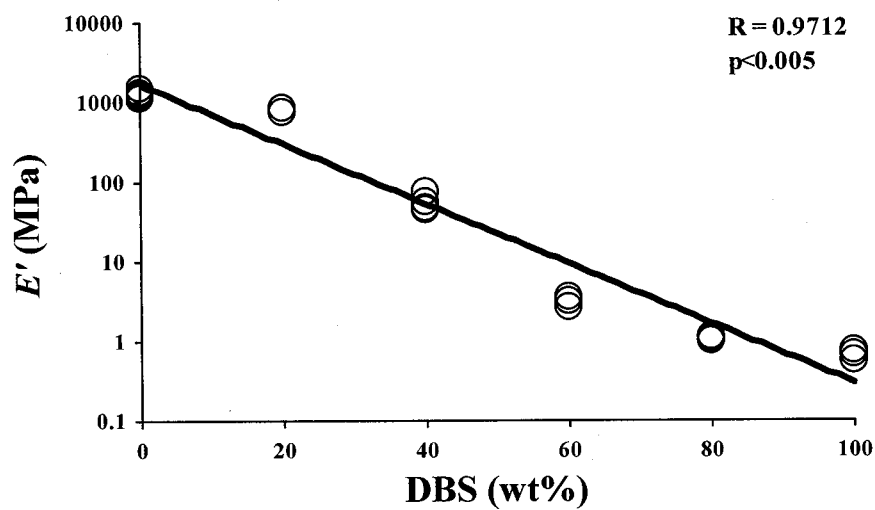


図 2 2 - a 0 TC, 1 Hz における貯蔵弾性率( $E'$ )と可塑剤含有量との関係

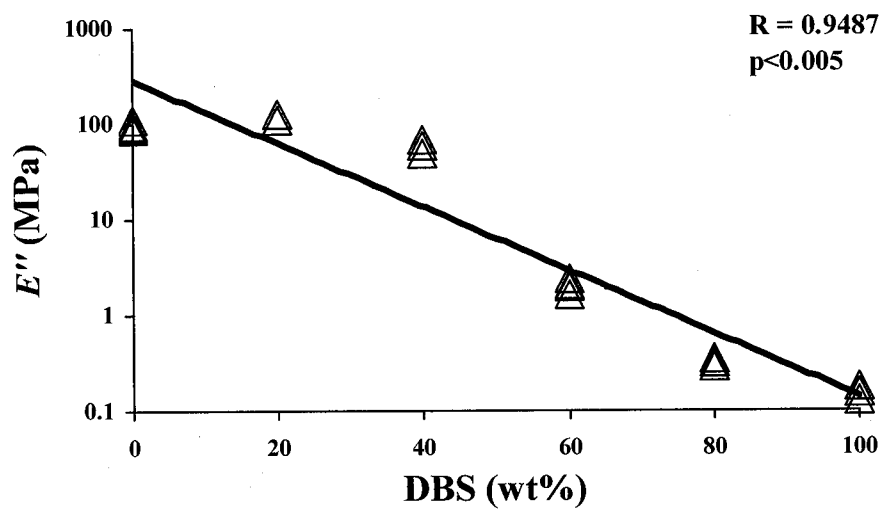


図 2 2 - b 0 TC, 1 Hz における損失弾性率( $E''$ )と可塑剤含有量との関係

影響を示す。D0, D20 および D80 では熱サイクルにより弾性率が低くなる傾向を示した( $p < 0.05$ )。中でも D0 と D20 の変化が著しかった。一方, D40, D60 および D100 では熱サイクルによる変化が少なく, 安定した弾性率を示した。図 25-a, b には各材料の 1 Hz における損失弾性率( $E''$ ) に対する熱サイクルの影響を示す。D20 では熱サイクルにより高くなる傾向を示し( $p < 0.05$ )、一方 D40 および D80 では熱サイクルにより低くなる傾向を示した( $p < 0.05$ )。D0 と D100 は熱サイクルにより安定した弾性率を示した。一方, D60 では損失弾性率( $E''$ ) の熱サイクルによりわずかな減少があったが, 有意な変化が認められなかった( $p = 0.086$ )。図 26 に各材料の損失正接( $\tan \delta$ ) に対する熱サイクルの影響を示す。D20 は損失正接( $\tan \delta$ ) の値が熱サイクルにより高くなる傾向を示した。一方, D60 では損失正接( $\tan \delta$ ) の値が低くなる傾向だったが, 1250 TC 以後からは高くなる傾向を示した。他の 4 種類の材料は熱サイクルによる変化が少ない傾向で, 安定した損失正接( $\tan \delta$ ) の値を示した。

表 5 に各材料の ISO Penetration test の結果を示す。D0, D20 および D40 の Penetration 深さはすべてが 0.20 mm 以下で, ISO 規格内に入らなかった。一方, D60 と D80, D100 の Penetration 深さは 0.75 mm から 2.36 mm の間にあり, 三種類ともタイプ C の Soft に分類された。その中, D60 の Penetration ratio は 1.03 でクラス I の高弾性材料に分類され, D80 および D100 の Penetration ratio はそれぞれ 1.22 と 1.31 で, クラス II の低弾性材料に分類された。

#### 第 4 節 考察

ガラス転移領域において, 各材料は弾性率の急激な低下を示したが, 可塑剤含有量によって大きな相違が認められた。口腔内の温度変化は 32 °C から 37 °C の間にある (McCabe, 1985)。本実験で用いた材料の中で D0, D20 および D40 のガラス転移温度はそれぞれ 113.4 °C, 76.8 °C および 48.8 °C で, すべて口腔内の温度より高い値を示した。この結果はこれらの材料は口腔内使用温度範囲内では, 硬くて可逆的変形が不可能なガラス状固体であると考えられる。従って粘弾性の温度特性の観点からは, 軟質義歯裏装材としての使用は不可能であると考えられる。D60, D80 および D100 のガラス転移温度はそれぞれ 22.1 °C, 6.8 °C および 0.1 °C で, 口腔内正常温度より低い値を示した。これはこの三種類の材料は口腔内の温度範囲内では柔らかく, 可逆的な変形が可能なゴム状性質を示し, 軟質義歯裏装材としての使用は可能である。

Inoue ら(1985)と谷田部(1991)は無歯顎者の上下顎顎堤粘膜の弾性率を測定した結果, 0.66~4.36 MPa であると報告している。また, Kydd と Mandley (1967)

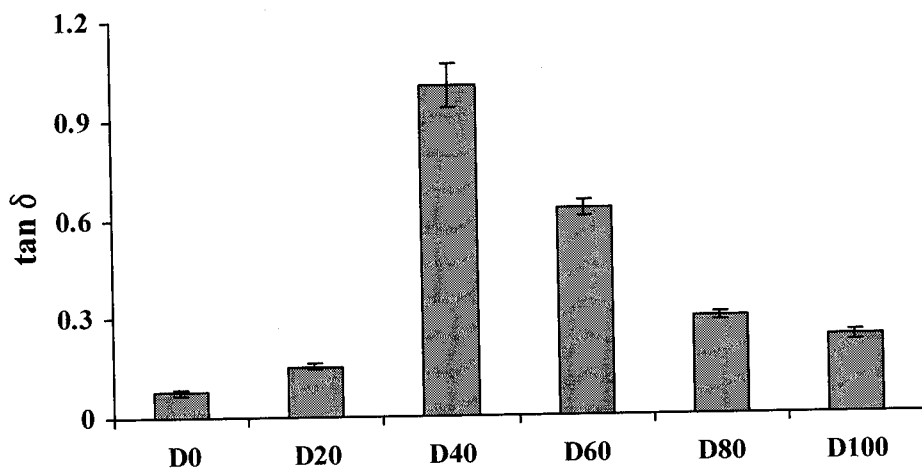


図 2 3 0 TC, 1 Hz における各材料の損失正接( $\tan \delta$ )



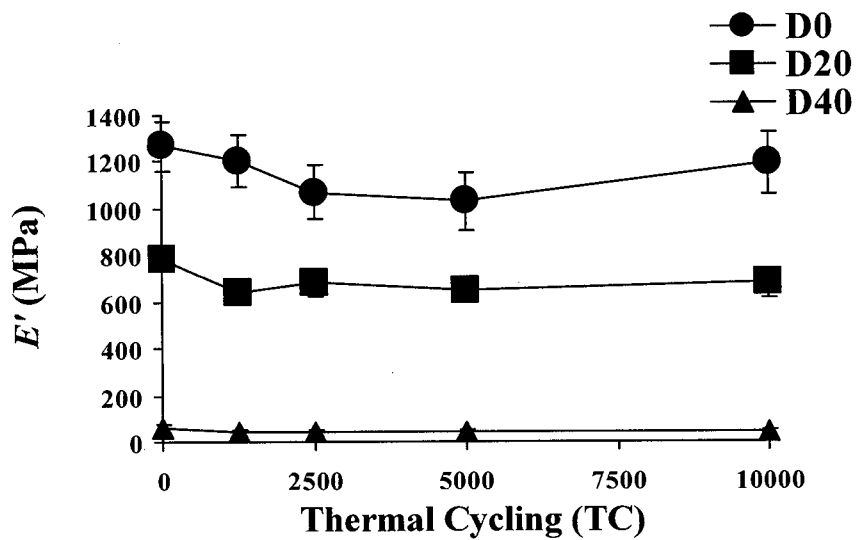


図 2 4 -a D0, D20, D40 の貯蔵弾性率( $E'$ )に対する熱サイクルの影響(1Hz)

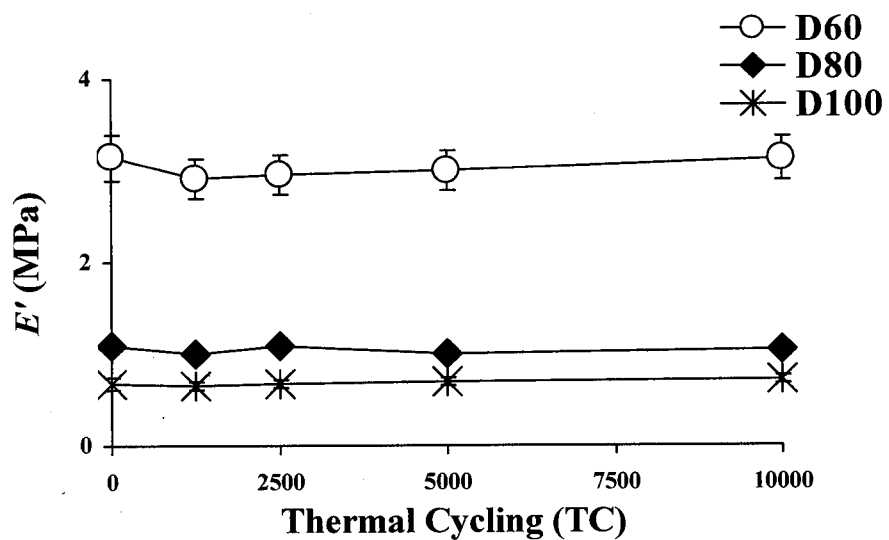


図 2 4 -b D60, D80, D100 の貯蔵弾性率( $E'$ )に対する熱サイクルの影響(1Hz)

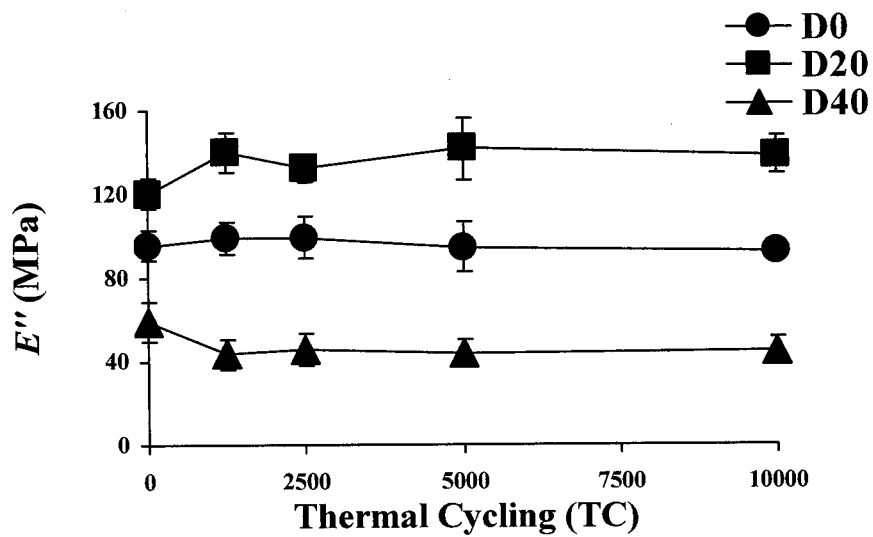


図 2 5 - a D0, D20, D40 の損失弾性率( $E''$ ) に対する熱サイクルの影響(1Hz)

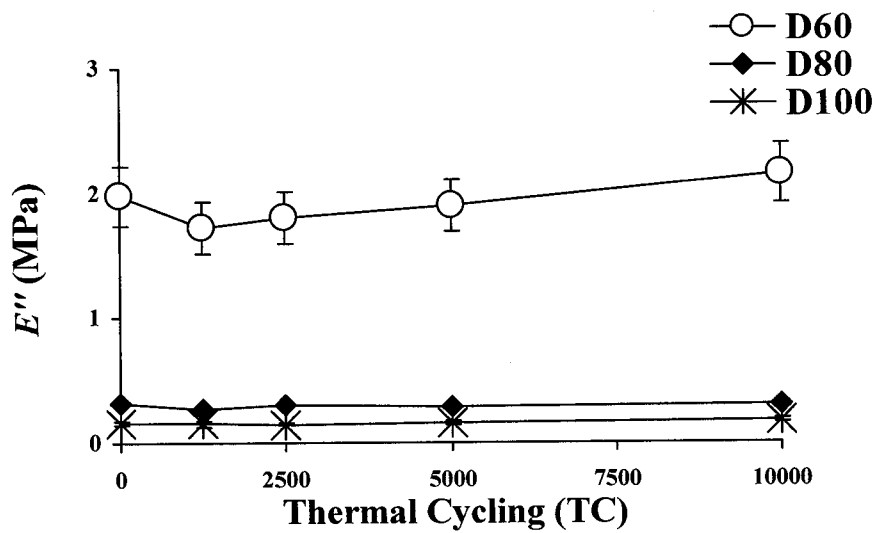


図 2 5 - b D60, D80, D100 の損失弾性率( $E''$ ) に対する熱サイクルの影響(1Hz)

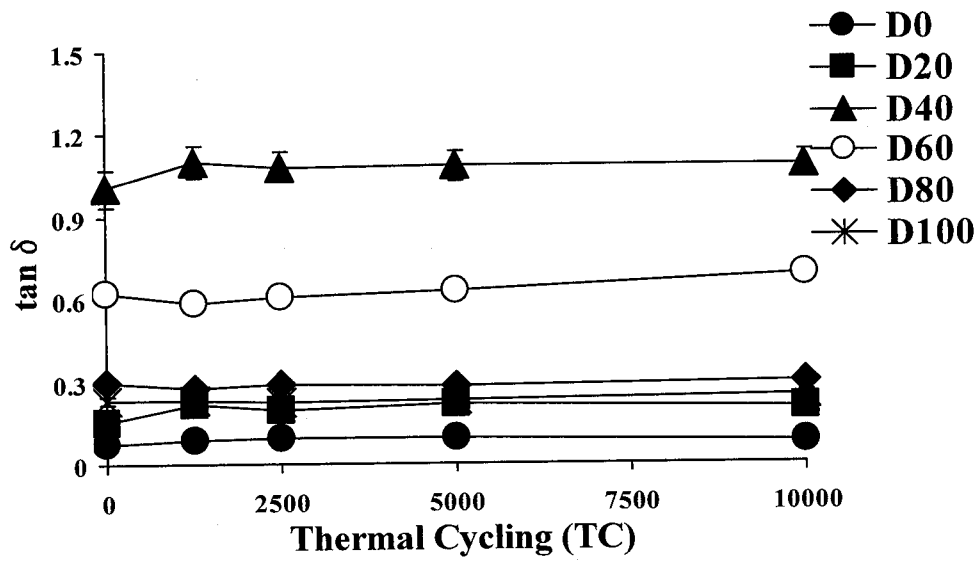


図 2 6 各材料の損失正接( $\tan \delta$ ) に対する熱サイクルの影響(1Hz)

表5 各材料の ISO Penetration test の結果

| Materials | Age of specimen | Loading time | Mean depth of penetration | Penetration ratio |
|-----------|-----------------|--------------|---------------------------|-------------------|
|           |                 |              | <i>P</i><br>mm            | <i>R</i>          |
| D0        | 24 hours        | 5 s          | 0                         | 0                 |
|           |                 | 30 s         | 0                         |                   |
|           | 28 days         | 5 s          | 0                         |                   |
| D20       | 24 hours        | 5 s          | 0                         | 0                 |
|           |                 | 30 s         | 0                         |                   |
|           | 28 days         | 5 s          | 0                         |                   |
| D40       | 24 hours        | 5 s          | 0.18                      | 1.57              |
|           |                 | 30 s         | 0.28                      |                   |
|           | 28 days         | 5 s          | 0.20                      |                   |
| D60       | 24 hours        | 5 s          | 0.81                      | 1.03              |
|           |                 | 30 s         | 0.83                      |                   |
|           | 28 days         | 5 s          | 0.74                      |                   |
| D80       | 24 hours        | 5 s          | 1.25                      | 1.22              |
|           |                 | 30 s         | 1.52                      |                   |
|           | 28 days         | 5 s          | 1.24                      |                   |
| D100      | 24 hours        | 5 s          | 2.26                      | 1.31              |
|           |                 | 30 s         | 2.96                      |                   |
|           | 28 days         | 5 s          | 2.14                      |                   |

は上下歯槽粘膜の弾性率を測定した結果、柔らかい粘膜は 0.88~4.40 MPa で、硬い粘膜でも 9.70~11.12 MPa の間にあると報告している。本実験で用いた D0, D20 および D40 の 0 TC における弾性率は 59.1 MPa から 1270 MPa の間で、口腔粘膜の弾性率より高いことから、軟質義歯裏装材としての臨床での使用は不可能であると考えられる。一方、D60, D80 および D100 の 0 TC における弾性率は 0.16 MPa から 3.14 MPa の間で、口腔粘膜の弾性率とほぼ同じか、あるいはより低い値を示した。このことよりこれらの三種類の材料は軟質義歯裏装材として使用可能であると考えられる。これらのうち D60 の 0 TC における損失正接は 0.63 でもっとも高い値を示した。また貯蔵弾性率と損失弾性率も D80 と D100 に比べて有意に高い値を示し、粘弾性的性質を示した。Murata ら(2002)の報告によると、貯蔵弾性率が大きく、かつ損失正接が大きい粘弾性特性を有するアクリル系裏装材が機能効果を期待できると示唆している。さらに Wagner ら(1995a)の報告によると、損失正接が高いと緩圧効果が期待できるが、一方で永久変形が生じる可能性もあると示唆している。しかしながら、変形量によっては経時的な床下粘膜の変形に追従できるため、適合性の向上にもつながると報告している。従って、本実験で用いた材料のうち、D60 が軟質義歯裏装材としてもっとも適切であると考えられる。

粘弾性に対する熱サイクルの影響では、D0, D20 および D80 の貯蔵弾性率が熱サイクルにより低くなり、中でも D0 と D20 が著しい変化を示した。一方、他の材料では安定した弾性率を示した。また損失弾性率では D20 では熱サイクルによる増大が、D40 および D80 では熱サイクルによる減少が認められた。D60 では安定した損失弾性率が示唆された。つまり、可塑剤含有量の変化によって材料の粘弾性の耐久性に対する影響も異なる傾向を示した。

Saber-Sheikh ら(1999b)が 7 種類の市販軟質義歯裏装材の粘弾性の経時的変化および重量変化、溶解量について検討を行った結果、可塑剤の溶出および含有量が材料の劣化に大きな影響を及ぼすと報告している。Kazanji と Watkinson(1988)は、市販軟質裏装材の溶解率は蒸留水よりも人工唾液に浸漬したほうが大きな値を示し、吸収率は蒸留水のほうが大きいと報告している。これは可塑剤は蒸留水よりもイオン溶液中で溶出が促進され、また吸収率はポリマー中のイオン不純物に関連しており、蒸留水とポリマー間の浸透圧が大きいことによると報告している。従って D0 と D20 では可塑剤含有量が少ないことから、可塑剤の溶解よりも吸水率が大きいため、弾性率の低下が示唆されたと考えられる。D40 と D80 では可塑剤含有量が多いため、可塑剤の溶出が吸水率を上回ることにより材料の損失弾性率の低下が現れたと推測される。これらの結果から、軟質義歯裏装材に可塑剤含有量が多すぎても少なすぎても材料の耐

久性に顕著な影響を及ぼすと推測される。従って軟質義歯裏装材として、一定の可塑剤含有量が必要であると考えられる。

ISO 規格試験の結果では、D0、D20 および D40 の三種類の材料が ISO/FDIS 10139-2(1999)の規格に外れることになった。また D60 ではタイプ C のクラス I で、柔らかく弾性を有する材料であり、粘弾性的特性を有する材料であると考えられる。D80 と D100 はタイプ C のクラス II で、柔らかくて弾性が低いことを示し、粘性的要素の強い材料であると推察される。軟質義歯裏装材の規格内に入るには、可塑剤含有量が一定の範囲内になければならないことが示唆された。

## 第四章 可塑剤が軟質義歯裏装材と床用レジンとの接着性に及ぼす影響

### 第1節 緒言

第三章において可塑剤が軟質義歯裏装材の粘弾性の耐久性に及ぼす影響について検討を行った。しかし、裏装義歯の短所の一つにレジン床義歯と裏装材間の剥離が従来より挙げられている(Khan et al., 1989; Polyzois, 1992; Emmer et al., 1995; Kawano et al., 1997; Aydın et al., 1999)。裏装材と床用レジンとの接着性は材料自体の耐久性と共に裏装材の寿命を左右する重要な因子である。これまで可塑剤含有量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に関する研究(Murata et al., 1994)や、軟質裏装材の物理的性質および吸水量についての報告(Jones et al., 1988; Paker et al., 1998, 1999; Waters & Jagger, 1999)はあるが、可塑剤が裏装材の接着性に及ぼす影響についての報告はほとんど見当たらない。

そこで本研究では、可塑剤含有量が軟質義歯裏装材と床用レジンとの接着性に及ぼす影響について検討を行うため、第三章で用いた可塑剤含有量が異なる6種類の試作試料を使用し、インストロン材料試験機を用い、可塑剤が裏装材の接着性および熱サイクルがその耐久性に及ぼす影響について比較、検討を行った。

### 第2節 材料ならびに方法

#### 1. 材料

本実験では第三章で用いた同様の6種類の試作試料を使用した(第三章, 表3)。床用レジンとして加熱重合型アクリルレジンのAcronを用いた(第二章, 表2)。床用レジンメーカー指示によって、 $34 \times 10 \times 10$  mmのレジン棒を作製した。レジン棒の接着面を#150から#400までの耐水ペーパーを用いて順次研磨し、洗浄した後ドライヤーで5分間乾燥させレジン棒被着体の準備を行った。被着体2本を2 mm間隔をあけ金型に固定し、各材料を練和し被着体の間に填入した。これを第三章と同様の加熱重合により重合を行い、 $70 \times 10 \times 10$  mmの引張接着試験用試料を製作した(第二章, 図6)。作製した試料を4℃と60℃の恒温水槽中に60秒ずつ浸漬を繰り返す熱サイクル[Thermal Cycling(TC)]を0 TC, 1250 TC, 2500 TC, 5000 TC, 10000 TC負荷した(第二章, 図3)。引張接着試験用試料は各材料および各条件につき5個ずつ作製した。

#### 2. 測定方法

測定にはインストロン材料試験機(Model 5565, Instron 社製)(第二章, 図 7)を用い, 測定温度  $23 \pm 1$  °C, クロスヘッドスピード 20 mm/min で, 材料が完全に被着体から剥がれるまで引っ張り, 引張接着試験を行った。

最大点引張応力を材料の接着強さとした。被着体と材料の破壊面を, 界面破壊, 凝集破壊, 混合破壊(第二章, 図 8)の 3 種類に分けて評価を行った。

### 3. 統計処理

統計処理は, 一元配置分散分析, 二元配置分散分析および Tukey の方法による多重比較を行った。

## 第 3 節 結果

図 27 に 0 TC における各材料と床用レジンとの引張接着強さを示す。本実験で用いた D0 と D20 は材料および機械の特性より測定不能であった。材料と床用レジンとの引張接着強さは D40 が 13.1 MPa でもっとも強く, ついで D60 が 5.3 MPa であった( $p < 0.05$ )。D80 と D100 の間では有意差が認められなかったが, これらの引張接着強さは 1.2 MPa と 1.1 MPa で他の材料に比べてもっとも弱い接着強さを示した。統計処理した結果, 材料間で有意差が認められた( $p < 0.05$ )。

図 28 に各材料と床用レジンとの引張接着強さに対する熱サイクルの影響を示す。D80 と D100 の接着強さは 2500 TC までは有意な変化が認められず, 2500 TC 以後からは熱サイクルにより有意な増大が認められた( $p < 0.001$ )。D40 の接着強さは熱サイクルにより有意な減少が認められたが( $p < 0.05$ ), 2500 TC と 5000 TC の間では接着強さがほとんど変化しない傾向を示した。一方, D60 では 1250 TC までの接着強さはいくぶん増大したが, 有意な変化が認められず, 1250 TC から 5000 TC までの間では安定した接着力を示した。5000 TC 以後からは接着強さの有意な増大が認められた( $p < 0.05$ )。

図 29 に各材料の破壊様式に対する熱サイクルの影響を示す。D100 と D80 においては, 熱サイクル回数が少ない段階では凝集破壊と混合破壊が計測されたが, 熱サイクルの回数の増加とともに界面破壊が増える傾向にあった。10000 TC においてはすべての試料で界面破壊が認められた。D60 の 0 TC ではすべての試料で界面破壊が認められ, 熱サイクルの回数が増えることによって混合破壊も計測されたが, 5000 TC からのすべての試料で界面破壊が認められた。一方, D40 では界面破壊と混合破壊の 2 種類が存在し, 経時的に界面破壊が増える傾向にあった。



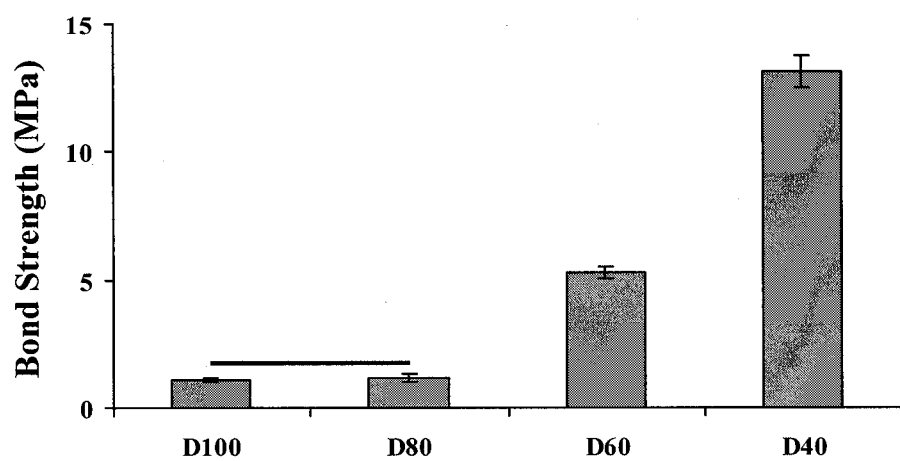


図 2 7 各材料の 0 TC における床用レジンとの引張接着強さ  
 横線は有意差なし( $p > 0.05$ )であることを示す。

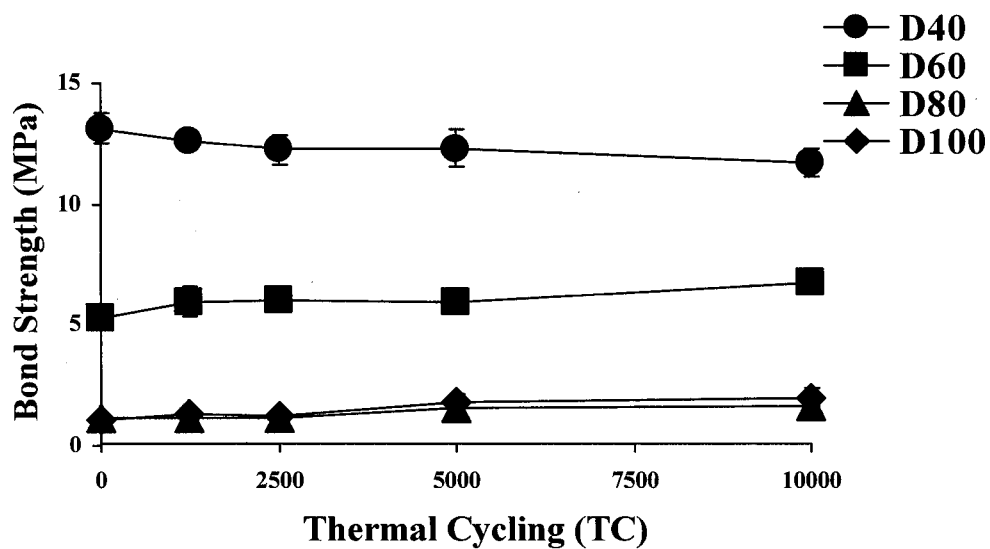


図 2 8 各材料と床用レジンの接着性に対する熱サイクルの影響

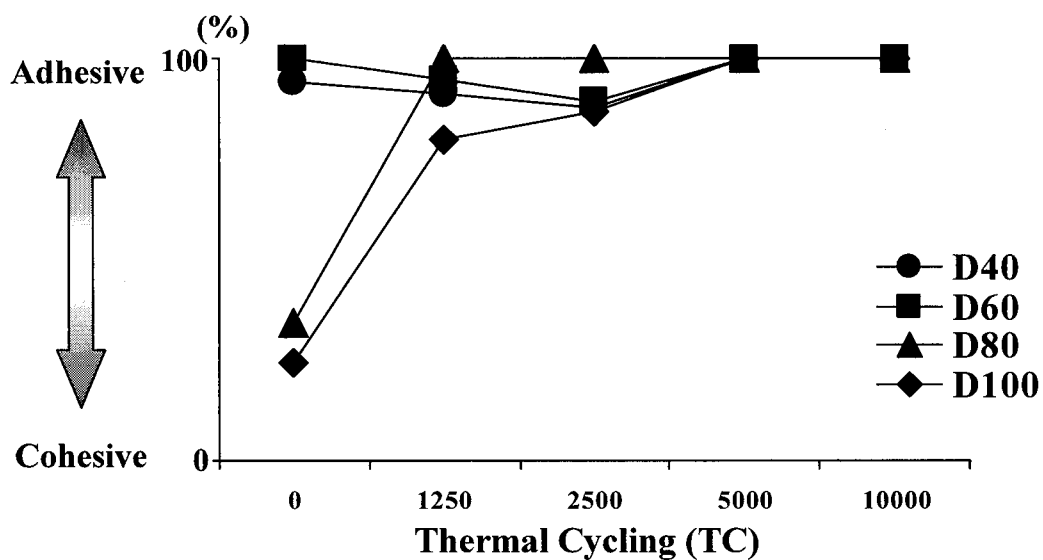


図 2 9 各材料の破壊様式に対する熱サイクルの影響

#### 第4節 考察

軟質義歯裏装材と床用レジンとの接着強さは、裏装した義歯の寿命を左右する重要な因子である。従来から義歯床と裏装材間の剥離は義歯裏装の失敗の原因として取り上げられている(Bates & Smith, 1965; Sauve, 1966; Kutay et al., 1994)。これは水分が裏装材と床用レジンの接着界面に拡散して結合が破壊し、さらに材料の吸水による接着面が膨潤し、接着界面の応力が増加することが原因だと考えられる(宮入, 2000)。

本実験では D40 が 0 TC におけるもっとも強い接着強さを示した。これは D40 は他の材料に比べアクリルモノマーがもっとも多いため、床用レジンとの相溶性が高いことから他の材料に比べて接着性が強くなったものと考えられる(Wright, 1981)。しかし、第三章の実験結果からは D40 は  $T_g$  が口腔内温度範囲を超えており、口腔内では可逆変形が不可能なガラス状固体であり、また ISO 規格試験でも規格に外れている。D40 は床用レジンと強い接着力を有しているが、軟質義歯裏装材としての使用は好ましくないと考えられる。D80 および D100 では他の材料に比べてもっとも弱い接着強さを示した。これは、D80 は 20 wt%のアクリルモノマーを含有し、D100 はアクリルモノマーを含有しないことから、床用レジンとの相溶性が低く、そのため弱い接着強さを示したものと推察される。一方、D60 では D40 について高い接着強さを示した。D60 では D80 および D100 より高いアクリルモノマー (40 wt%)を含有し、アクリル床用レジンとより高い相溶性があるためと考えられる。さらに第三章の実験結果では、D60 の  $T_g$  は常温以下であり、粘弾性的性質を示している。また、ISO 規格試験でも規格内に入っており、柔らかく弾性をもつ材料に分類される。従って、D60 は本実験で用いた 6 種類の材料の中で、軟質義歯裏装材としてもっとも適切な材料であると考えられる。本実験で用いた各材料は可塑剤含有量が増加することによって、床用レジンとの接着強さは低下する傾向を示した。

0 TC における D80 と D100 の破壊様式は凝集破壊と混合破壊が認められた。これは床用レジンへの接着力よりも材料自身の強さのほうが弱いからと推測される。D80 と D100 の床用レジンとの接着強さは熱サイクルにより増大する傾向を示し、破壊様式も界面破壊が熱サイクルにより増える傾向を示した。これは接着強さより、可塑剤などの可溶性物質の溶出による材料の劣化により、材料自体の強さが大きくなったのが原因だと考えられる。D40 の接着強さは熱サイクルにより減少する傾向を示した。これらは材料の吸水により接着面が膨潤し裏装材と床用レジンとの界面に応力が増加したのが原因だと推測される。また、D40 は可塑剤含有量が少ないので可塑剤の溶出に伴う材料の劣化による影

響が少なかったものと考えられる。一方、D60 では 1250 TC までの接着強さはいくぶん増大した。これは熱サイクルの高温浸漬によってレジンの重合反応が促進されるため、測定値が上昇したと考えられる(中林, 1992)。D60 の 1250 TC から 5000 TC 間での接着強さはもっとも安定した値を示した。また、破壊様式はほとんどの試料で界面破壊を示した。従って、接着性の観点からも本実験で用いた材料の中で、D60 は軟質義歯裏装材としてもっとも適切だと考えられる。

## 第五章 試作軟質義歯裏装材の粘弾性および床用レジンとの接着性

### 第1節 緒言

第三章および第四章において、可塑剤含有量が異なる6種類の試作試料を用い、粘弾性の温度特性、動的粘弾性の経時的変化および床用レジンとの接着性に及ぼす可塑剤の影響について検討を行った。その結果、可塑剤を60 wt%含有するD60が粘弾性および接着性の観点より、軟質義歯裏装材としてもっとも適切であることが示唆された。Arimaら(1995a, b, 1996)は、架橋剤を含有する材料は架橋剤を含有しない材料よりも吸水量が少ない傾向にあり、架橋剤の添加により材料の強度の増加および吸水量の低下が促進されると報告している。また、低いレベルの架橋により材料の強さが改善され、さらに市販製品よりも溶解率が低くなることも報告されている(Paker, 1998; 1999; Water, 1999)。

そこで本章では、高い緩圧効果および耐久性を有する軟質義歯裏装材の開発を目的とし、第三章および第四章の実験結果より、D60をベースとし、架橋剤を加えた試作材料を作製し、試作材料の粘弾性の温度特性、ガラス転移温度( $T_g$ )の測定および粘弾性に対する熱サイクルの影響について測定を行った。さらに、試作材料と床用レジン間の接着性およびその耐久性について検討を行った。

### 第2節 材料ならびに方法

#### 1. 粘弾性の温度特性

##### (1) 材料

本実験では粉末として微量の過酸化ベンゾイル(BPO)を含む分子量約50万のPoly (ethyl methacrylate) (PEMA)を用いた。また液成分には、モノマーとしてmethyl methacrylate (MMA)を、可塑剤として脂肪族系のdibutyl sebacate (DBS)を使用した。架橋剤としてethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)を用いた。液はMMA: DBS: EGDMAを3: 6: 1の重量比で混合作製し、粉液比1.5で第三章と同様の加熱重合により30×7×2 mmの寸法に3個作製した。

##### (2) 測定方法

測定には非共振強制振動法による動的粘弾性自動測定器 (Rheovibron DDV-25FP, オリエンテック社製)を用い(第二章, 図1), チャック間距離10 mm, 動ひずみ0.08%で引張負荷により測定した。液体窒素を使用し, 測定温度-150℃から200℃まで, 周波数1 Hzの条件で3回測定し, 各材料の貯蔵弾性率( $E'$ ),

損失弾性率( $E''$ )および損失正接( $\tan \delta$ )を算出した。本実験では、初めて  $\tan \delta$  がピークになった温度を材料の  $T_g$  とした。

### (3) 統計処理

統計処理は、一元配置分散分析および Tukey の方法による多重比較を行った。

## 2. 動的粘弾性に対する熱サイクルの影響

### (1) 材料

本実験では温度特性と同じ試作材料を 5 個作製し試験試料とした。測定時以外は  $4^\circ\text{C}$  と  $60^\circ\text{C}$  の恒温水槽中に 60 秒ずつ浸漬を繰り返す熱サイクル [Thermal Cycling(TC)] を負荷した(第二章, 図 3)。

### (2) 測定方法

測定には温度特性と同様の動的粘弾性自動測定器を用い、負荷方法は引張とし、チャック間距離 10 mm, 動ひずみ 0.08 %, 測定温度  $37^\circ\text{C}$  で周波数 0.01 Hz から 100 Hz における各材料の貯蔵弾性率( $E'$ ), 損失弾性率( $E''$ )および損失正接( $\tan \delta$ )を算出した。測定は熱サイクル 0 TC, 1250 TC, 2500 TC, 5000 TC, 10000 TC 後に行った。

### (3) 統計処理

統計処理は、一元配置分散分析, 二元配置分散分析および Tukey の方法による多重比較を行った。

## 3. 床用レジンの接着性

### (1) 材料

本実験では粘弾性実験と同様の試作材料を用いた。床用レジンとして加熱重合型アクリルレジンの Acron を使用した。

床用レジンはメーカー指示の粉液比, 重合方法で,  $34 \times 10 \times 10$  mm のレジン棒を作製した。レジン棒の接着面を #150 から #400 までの耐水ペーパーを用いて順次研磨し, 洗浄した後ドライヤーで 5 分間乾燥させレジン棒被着体の準備を行った。被着体 2 本を 2 mm 間隔で金型に固定し, 試作材料を練和し被着体の間に填入し, 加熱重合により重合を行い,  $70 \times 10 \times 10$  mm の引張接着試験用試料を各条件につき 5 個ずつ作製した(第二章, 図 6)。作製した試料を  $4^\circ\text{C}$  と  $60^\circ\text{C}$  の恒温水槽中に 60 秒ずつ浸漬を繰り返す熱サイクル [Thermal Cycling(TC)] を 0 TC, 1250 TC, 2500 TC, 5000 TC, 10000 TC 負荷した。

### (2) 測定方法

測定にはインストロン材料試験機(Model 5565, Instron 社製)(第二章, 図 7)を用い, 測定温度  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ , クロスヘッドスピード 20 mm/min で, 試作材料が完

全に被着体から剥がれるまで引っ張り，引張接着試験を行った。

最大点引張応力を材料の接着強さとした。被着体と材料の破壊面を，界面破壊，凝集破壊，混合破壊(第二章，図 8)の 3 種類に分けて評価を行った。

### (3) 統計処理

統計処理は，一元配置分散分析，二元配置分散分析および Tukey の方法による多重比較を行った。

## 4. ISO 規格試験

本実験で用いた試作材料を ISO/FDIS 10139-2(1999)の方法で Penetration test を行った。試験試料を 3 個作製し，試料作製から 24 時間後の 5 秒および 30 秒における Penetration 深さ，28 日後の 5 秒における Penetration 深さを各試料につき 5 回ずつ測定し，平均値を求めた。測定時以外の試料は  $37 \pm 1$  °C の恒温水槽に保存し，毎週一回水槽の水交換を行った。得られたデータは第二章の表 4 に示した方法によって計算を行い，各材料のクラスおよびタイプ分けを行った。

## 5. 解析方法

$T_g$  の解析および各材料の粘弾性的性質の比較は，第二章の市販軟質義歯裏装材の実験と同じ解析方法を使用した。

## 第 3 節 結果

### 1. 粘弾性の温度特性

図 30 に試作材料の粘弾性の温度特性を示す。0 °C から 30 °C の間において貯蔵弾性率( $E'$ )および損失弾性率( $E''$ )の急激な低下と損失正接( $\tan \delta$ )のピークが認められた。30 °C から 150 °C の間においては弾性率がいくぶん低下したが，市販加熱重合型アクリル系裏装材の VSNF より安定した弾性率を示した(第二章，図 9-b)。

表 6 に試作材料のガラス転移温度( $T_g$ )を示す。D60 と市販製品の VSNF と比較した結果，材料間で有意差が認められた( $p < 0.05$ )。さらに Tukey の方法による多重比較を行った結果，VSNF では 16.6 °C でもっとも低いガラス転移温度( $T_g$ )が認められた( $p < 0.05$ )。試作材料と D60 のガラス転移温度間では有意差が認められなかった( $p = 0.889$ )。

### 2. 動的粘弾性に対する熱サイクルの影響

図 31 に 0 TC における試作材料の複素弾性率( $E^*$ )，貯蔵弾性率( $E'$ )および損失

弾性率( $E'$ )の周波数依存性を示す。周波数の増加と共に各弾性率が高くなる傾向で、周波数の影響に敏感なことが示唆されたが、市販製品の VSNF に比べて安定した粘弾性特性を示した(第二章, 図 11)。

表 7 に 0 TC の 1 Hz における試作材料の貯蔵弾性率( $E'$ )、損失弾性率( $E''$ )および損失正接( $\tan \delta$ )の値を示す。試作材料は D60 と VSNF に比べて高い貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )を示し( $p < 0.001$ )、粘弾性的性質を示した。市販製品の VSNF は貯蔵弾性率( $E'$ )と損失弾性率( $E''$ )ともにもっとも低い値を示した( $p < 0.001$ )。一方、試作材料の損失正接( $\tan \delta$ )の値は 0.68 で他の材料に比べてもっとも高い値を示した。VSNF の損失正接( $\tan \delta$ )は 0.51 でもっとも低い値を示した( $p < 0.001$ )。これらの各要素は材料間では有意差が認められた( $p < 0.001$ )。

図 32 に各材料の 1 Hz における貯蔵弾性率( $E'$ )に対する熱サイクルの影響を示す。市販製品の VSNF では熱サイクルにより弾性率が高くなる傾向を示した( $p < 0.001$ )。D60 と試作材料では 1250 TC まで弾性率のわずかな低下が認められたが、熱サイクルによる変化が少なく、最も安定した弾性率を示した。図 33 には各材料の 1 Hz における損失弾性率( $E''$ )に対する熱サイクルの影響を示す。損失弾性率( $E''$ )の熱サイクルによる変化も貯蔵弾性率( $E'$ )と同様の傾向を示し、VSNF は熱サイクルにより高くなる傾向を示した( $p < 0.001$ )。一方、D60 と試作材料は 1250 TC まで弾性率のわずかな低下が認められたが、熱サイクルによる変化が少なく、もっとも安定した弾性率を示した。

図 34 に損失正接( $\tan \delta$ )に対する熱サイクルの影響を示す。市販製品の VSNF は損失正接( $\tan \delta$ )の値が熱サイクルにより高くなる傾向を示した( $p < 0.001$ )。D60 では 1250 TC までは大きな変化が認められなかったが、1250 TC 以後から有意に増大する傾向を示した( $p < 0.05$ )。試作材料の損失正接( $\tan \delta$ )の値は熱サイクルによる変化がもっとも少なく、安定した損失正接( $\tan \delta$ )の値を示した。

### 3. 床用レジンとの接着性

表 8 に 0 TC における各材料と床用レジンとの引張接着強さを示す。VSNF が 3.53 MPa でもっとも弱い値を示した( $p < 0.05$ )。D60 と試作材料の間では有意差が認められなかったが、試作材料の接着強さは 5.36 MPa で、他の材料に比べて高い値を示した。

図 35 に各材料と床用レジンとの引張接着強さに対する熱サイクルの影響を示す。市販加熱重合型アクリル系裏装材 VSNF の接着強さは熱サイクルにより有意な減少が認められた( $p < 0.05$ )。D60 では 1250 TC までの接着強さはいくぶん増大したが有意な変化が認められず、1250 TC から 5000 TC までの間では安定した接着力を示した。5000 TC 以後からは接着強さの有意な増大が認められた(



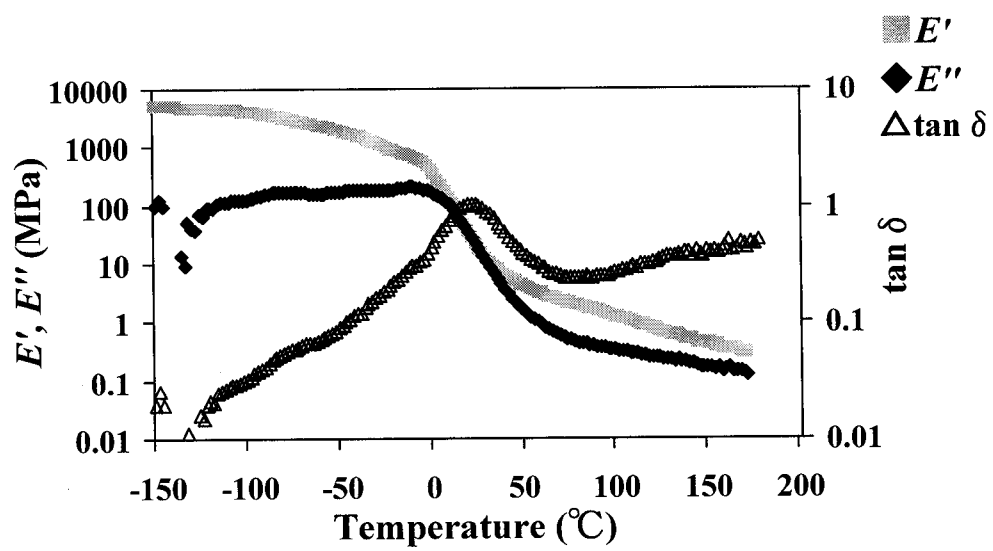


図 3 0 試作材料の粘弾性の温度特性

表 6 各材料のガラス転移温度( $T_g$ )

| Materials      | Grass transition temperature (°C) |
|----------------|-----------------------------------|
| VSNF           | 16.6 (0.8)                        |
| Trial material | 21.5 (1.9)                        |
| D60            | 22.1 (1.6)                        |

カッコ内は各材料の標準偏差を示す。  
縦線は有意差なし( $p>0.05$ )を示す。

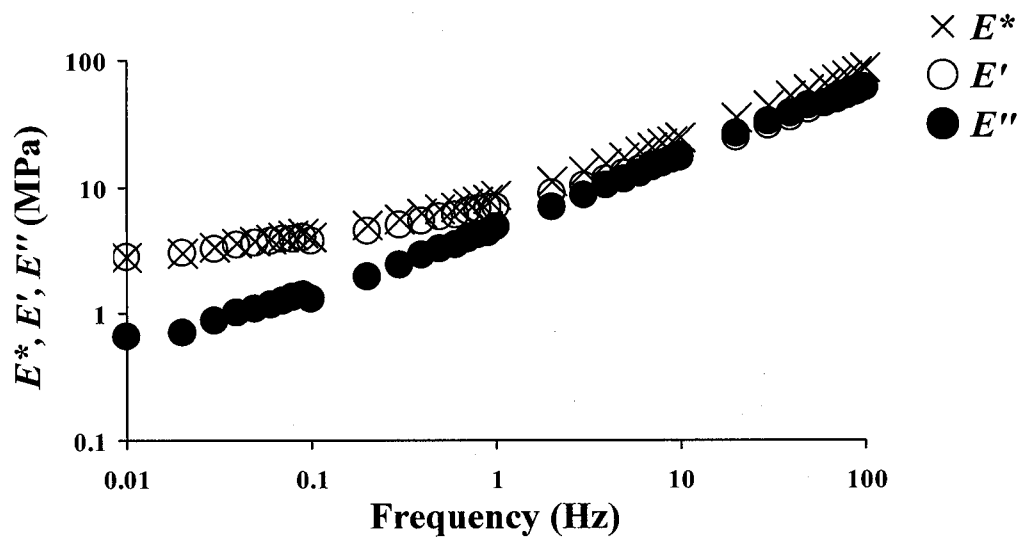


図 3 1 0 TC における試作材料の粘弾性の周波数依存性

表7 0 TC, 1 Hzにおける各材料の貯蔵弾性率( $E'$ ),  
損失弾性率( $E''$ )および損失正接( $\tan \delta$ )の値

| Materials      | $E'$ (MPa)     | $E''$ (MPa)    | $\tan \delta$  |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| VSNF           | 2.32<br>(0.05) | 1.19<br>(0.04) | 0.51<br>(0.01) |
| D60            | 3.14<br>(0.25) | 1.98<br>(0.23) | 0.63<br>(0.03) |
| Trial material | 6.54<br>(0.66) | 4.38<br>(0.62) | 0.68<br>(0.03) |

カッコ内は各材料の標準偏差を示す。

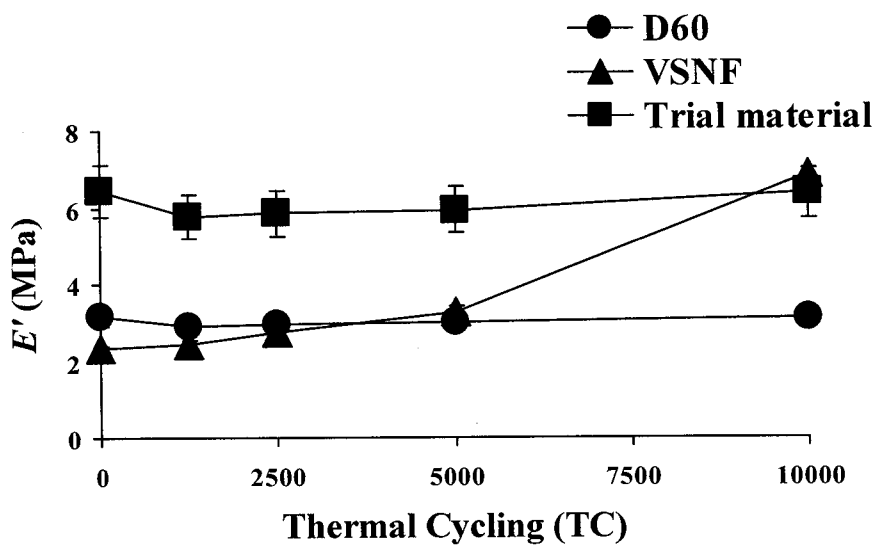


図 3 2 各材料の貯蔵弾性率( $E'$ )に対する熱サイクルの影響(1 Hz)

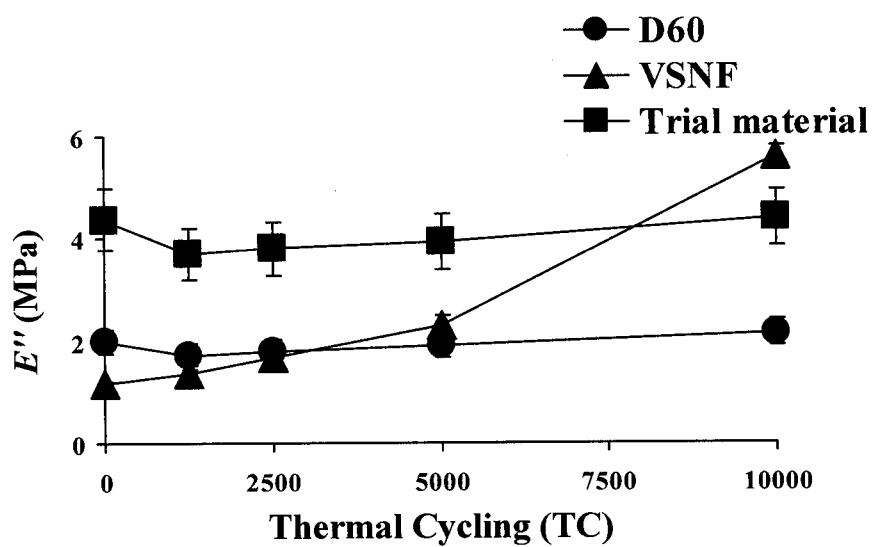


図 3 3 各材料の損失弾性率( $E''$ )に対する熱サイクルの影響(1 Hz)

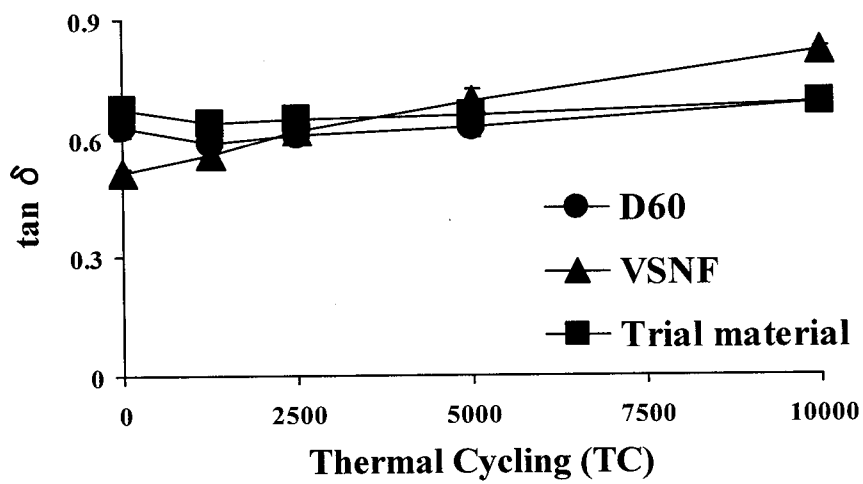


図 3 4 各材料の損失正接( $\tan \delta$ )に対する熱サイクルの影響(1 Hz)

表8 各材料の0 TCにおける床用レジンの引張接着強さ

| Materials      | Bond strength (MPa) |
|----------------|---------------------|
| VSNF           | 3.53 (0.32)         |
| D60            | 5.27 (0.22)         |
| Trial material | 5.36 (0.13)         |

カッコ内は各材料の標準偏差を示す。  
縦線は有意差なし( $p>0.05$ )を示す。

$p < 0.05$ )。試作材料の接着強さは 1250 TC までいくぶん増大したが、1250 TC から 10000 TC までの間では有意な変化が認められず、もっとも安定した接着強さを示した( $p < 0.05$ )。

図 36 に破壊様式に対する熱サイクルの影響を示す。熱サイクルが少ない段階では凝集破壊と混合破壊が観察されたが、熱サイクルの回数の増加とともに界面破壊が増える傾向で、5000 TC および 10000 TC においてはすべての試料で界面破壊が認められた。

#### 4. ISO 規格試験

表 9 に試作材料の ISO Penetration test の結果を示す。試作材料の Penetration 深さおよび Penetration ratio はそれぞれ 0.63 mm と 1.06 で、タイプ B の Medium, クラス I の高弾性材料に分類された。

#### 第 4 節 考察

架橋剤は義歯床用レジンの物理的性質の改善を目的に液成分に加えられる。その中でも本実験で用いた ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) がもっともよく使用されている(Jagger & Huggett, 1975; Stafford et al., 1980; Caycik & Jagger, 1992)。しかし、液成分中の架橋剤の濃度が高すぎると材料の機械的性質に悪い影響を及ぼす可能性もあることが報告されている。さらに液成分の架橋剤の濃度は 15% 以下が適切だという報告もある(Harrison et al., 1978; Hill, 1981; Price, 1986)。以上のことより本研実験では架橋剤濃度を 10% とした。

ガラス転移領域において、試作材料の弾性率は急激な低下を示した。ガラス転移温度は 21.5 °C で、口腔内の温度より低い値を示した。このことより試作材料は口腔内温度範囲内では、柔らかく可逆的変形が可能な弾性を有するゴム状性質を示す。従って粘弾性の温度特性の観点から、軟質義歯裏装材として適切であると考えられる。またガラス転移温度以上の温度範囲では弾性値の変化が少ないことから、臨床使用温度範囲では市販製品の VSNF より安定した粘弾性性質を示すと考えられる。

本実験で用いた試作材料の 0 TC における貯蔵弾性率および損失弾性率はそれぞれ 6.54 MPa と 4.38 MPa で、口腔粘膜の弾性率とほぼ同じ値を示した(Kydd & Mandley, 1967; Inoue et al., 1985)。このことから今回用いた試作材料は軟質義歯裏装材として適切であると考えられる。試作材料の 0 TC における損失正接は 0.68 で D60 および市販製品の VSNF より高い値を示した。また貯蔵弾性率と損失弾性率も D60 と VSNF に比べて有意に高い値を示し、粘弾性的性質を示



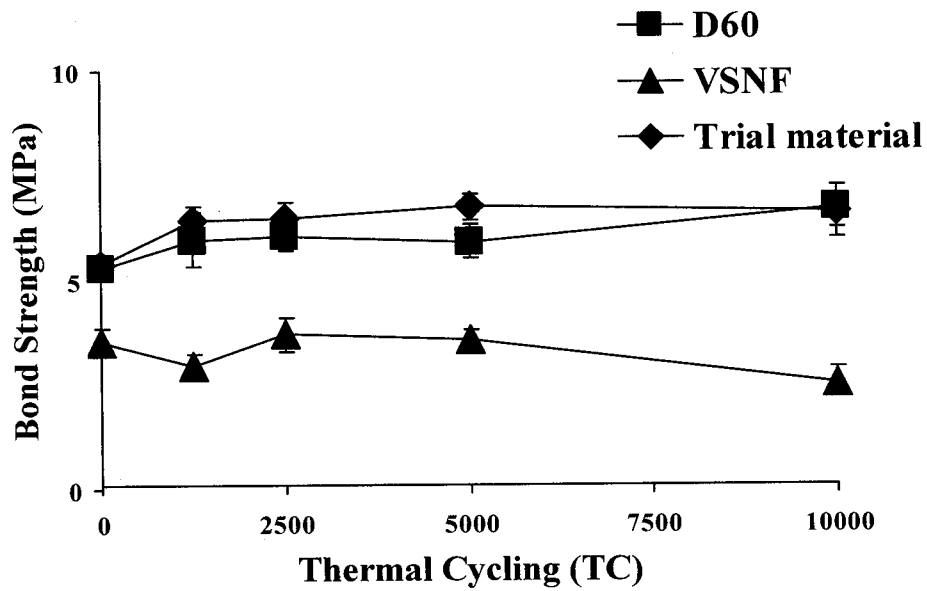


図 3 5 各材料と床用レジンの接着性に対する熱サイクルの影響

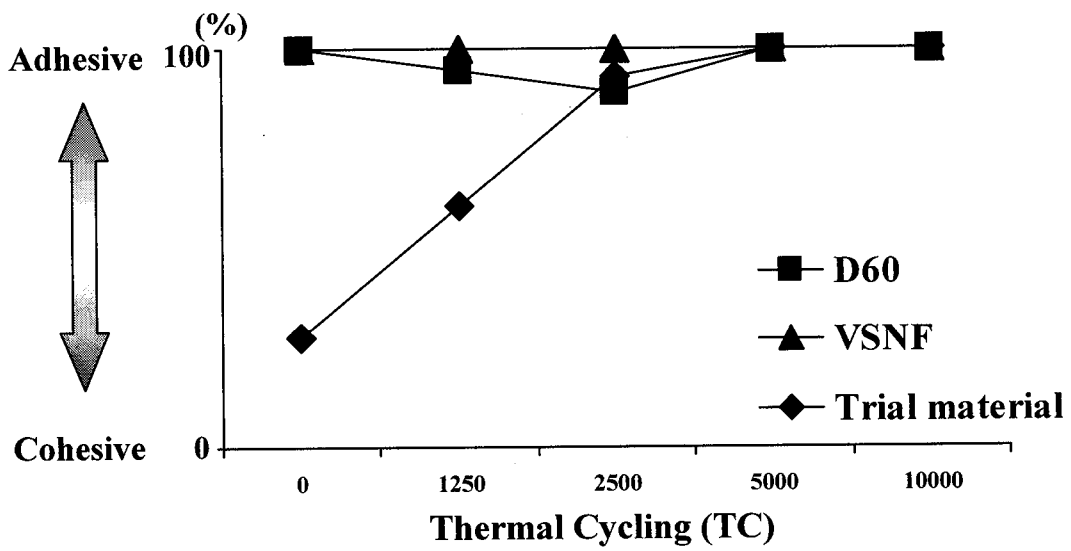


図 3 6 各材料の破壊様式に対する熱サイクルの影響

表9 試作材料の ISO Penetration test の結果

| Materials                             | Trial material |      |         |
|---------------------------------------|----------------|------|---------|
|                                       | 24 hours       |      | 28 days |
| Age of specimen                       |                |      |         |
| Loading time                          | 5 s            | 30 s | 5 s     |
| Depth of penetration (mm)<br><i>P</i> | 0.63           | 0.67 | 0.55    |
| Penetration ratio<br><i>R</i>         | 1.06           |      |         |

した。従って、粘弾性および機能的観点より今回試作した材料は弾性義歯裏装材として適切で、臨床使用が可能であると考えられる。

粘弾性に対する熱サイクルの影響では、試作材料の貯蔵弾性率、損失弾性率および損失正接とも熱サイクルによる変化が認められず、安定した粘弾性値を示した。これは試作材料は架橋剤を含有しており、架橋することにより材料の吸水量が減少したのが原因と考えられる(Arima et al., 1995a, b)。従って、本実験で試作した材料は耐久性が優れており、臨床での長期使用は可能であると推測される。

接着試験において、試作材料は D60 および市販製品の VSNF よりも有意に強い接着強さを示した。これは試作材料では 30 wt%のアクリルモノマーを含有し、アクリル床用レジンとより高い相溶性があると考えられる。0 TC における試作材料の破壊様式は凝集破壊と混合破壊が認められた。これは床用レジンへの接着力よりも材料自身の強さのほうが弱いからと推測される。床用レジンとの接着強さは熱サイクルによりいくぶん増大したが、有意な変化が認められず、破壊様式も界面破壊が熱サイクルにより増える傾向を示した。これは架橋により材料の吸水量が減少し、材料と床用レジンとの界面に対する影響が少なかったためと推測される。一方、熱サイクルの 1250 TC までの接着強さはいくぶん増大した。これは熱サイクルでの高温浸漬によってレジンの重合反応が促進されたため、測定値が上昇したと考えられる(中林, 1992)。試作材料の 1250 TC から 10000 TC 間での接着強さはもっとも安定した値を示した。従って、接着性の観点からも試作材料は軟質義歯裏装材として有効であると考えられる。

ISO 規格試験の結果では、試作材料はタイプ B のクラス I で、柔らかさは中等度で弾性を持つ材料であり、粘弾性特性を有する材料であると考えられる。従って、臨床での咀嚼機能の向上も期待できると考えられる。

## 第六章 総括

市販軟質義歯裏装材の粘弾性特性および床用レジンの接着性、可塑剤が軟質義歯裏装材の粘弾性特性および床用レジンの接着性に及ぼす影響について検討した結果、以下の結論を得た。

1. 市販軟質義歯裏装材の粘弾性の温度特性について比較した結果、シリコーン系でもっとも低いガラス転移温度が認められた。一方加熱重合型アクリル系ではガラス転移温度がもっとも高い値であった。粘弾性に対する温度の影響も材料によって異なっていた。

2. シリコーン系裏装材は弾性的であり、加熱重合型アクリル系裏装材は粘弾性的な性質が認められた。また粘弾性値の熱サイクルによる変化はアクリル系がもっとも顕著であった。

3. 床用レジンの接着強さは加熱重合型アクリル系裏装材でもっとも高い値が認められた。一方、シリコーン系裏装材では、熱サイクルに対してもっとも安定した接着性を示した。

4. 可塑剤含有量は裏装材の粘弾性の温度特性およびガラス転移温度に大きく影響することが示唆された。可塑剤含有量の増加とともに材料のガラス転移温度は有意に低くなる傾向にあった。

5. 貯蔵弾性率と損失弾性率の値は可塑剤含有量の増加により、指数関数的に低下する傾向にあった。損失正接の値は可塑剤 dibutyl sebacate 40 wt%でもっとも高い値を示す傾向にあった。Dibutyl sebacate 60, 80, 100wt%の材料は規格範囲内にあり、これらのうち dibutyl sebacate 60wt%試料の弾性率は熱サイクルに対して他の材料に比べ安定していた。

6. 可塑剤含有量が多いほど床用レジンの接着強さは低下する傾向にあった。Dibutyl sebacate 60 wt %の試料は熱サイクルに対してもっとも安定した接着性を示した。可塑剤含有量が増えると、材料の破壊様式は凝集破壊が増える傾向にあった。

7. 架橋剤 ethylene glycol dimethacrylate を添加することにより弾性率および損失正接は有意に高くなった。また、床用レジンの接着性も強くなる傾向にあった。

以上のことより、今回試作した dibutyl sebacate を用いた加熱重合型アクリル系軟質義歯裏装材では、可塑剤含有量 60wt%がもっとも適切であり、さらに架橋剤である ethylene glycol dimethacrylate の添加は粘弾性および床用レジンの接着性の観点より有効であることが示唆された。

従来のアクリル系軟質義歯裏装材に比べ高い緩圧効果および耐久性を有する加熱重合型アクリル系軟質義歯裏装材を開発できることが明らかとなった。

## 参考文献

- Al-Athel, M.S., Jagger, R.G.: Bond strength of resilient lining materials to various denture base resins. *Int. J. Prosthodont.* 9, 167-170, 1996.
- Amin, W.M., Fletcher, A.M., Ritchie, G.M.: The nature of the interface between polymethyl methacrylate denture base materials and soft lining materials. *J. Dent.* 9, 336-346, 1981.
- Arima, T., Murata, H., Hamada, T.: Properties of highly cross-linked autopolymerizing reline acrylic resins. *J. Prosthet. Dent.* 73, 55-59, 1995a.
- Arima, T., Hamada, T., McCabe, J.F.: The effect of cross-linking agents on some properties of HEMA-based resins. *J. Dent. Res.* 74, 1597-1601, 1995b.
- Arima, T., Murata, H., Hamada, T.: The effects of cross-linking agents on the water sorption and solubility characteristics of denture base resin. *J. Oral Rehabil.* 23, 476-480, 1996.
- Aydın, A.K., Terzioğlu, H., Akinay, A.E., Ulubayram, K., Hasırcı, N.: Bond strength and failure analysis of lining materials to denture resin. *Dent. Mater.* 15, 211-218, 1999.
- Bates, J.F., Smith, D.C.: Evaluation of indirect resilient liners for dentures: Laboratory and clinical tests. *J. Am. Dent. Assoc.* 70, 344-353, 1965.
- Caycik, S., Jagger, R.G.: The effect of cross-linking chain length on mechanical properties of a dough-molded poly (methylmethacrylate) resin. *Dent. Mater.* 8, 153-157, 1992
- Emmer, Jr, T.J., Emmer, Sr, T.J., Vaidynathan, J., Vaidynathan, T.K.: Bond strength of permanent soft denture liners bonded to the denture base. *J. Prosthet. Dent.* 74, 595-601, 1995.
- Ferry, J.D.: Viscoelastic properties of polymers. 3<sup>rd</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1-32, 1980.
- 浜田泰三, 村田比呂司 : デンチャーライニング. デンタルダイヤモンド. 東京, 105-110, 132-140, 2001.
- Harrison, A., Huggett, R., Jagger, R.C.: The effect of a cross-linking agent on the abrasion resistance and impact strength of an acrylic resin denture base material. *J. Dent.* 6, 299-304, 1978.
- Hill, R.G.: The cross-linking agent ethylene glycol dimethacrylate content of the currently available denture base resin. *J. Dent. Res.* 60, 725-726, 1981.
- Inoue, K., Arikawa, H., Fujii, K., Shinohara, N., Kawahata, N.: Viscoelastic properties of oral soft tissue 1. A method of determining elastic modulus of oral soft tissue. *Dent. Mater. J.* 4, 47-53, 1985.
- ISO/FDIS 10139-2.: Dentistry-Soft lining materials for removable dentures-Part 2: Materials for long-term use. 1999.

- Jagger, R.G., Huggett, R.: The effect of cross-linking in indentation resistance, creep and recovery of an acrylic denture base material. *J. Dent.* 3, 15-18, 1975.
- Jepson, N.J.A., McCabe, J.F., Storer, R.: Evaluation of the viscoelastic properties of denture soft lining materials. *J. Dent.* 21, 163-170, 1993.
- Jones, D.S.: Dynamic mechanical analysis of polymeric systems of pharmaceutical and biomedical significance. *Int. J. Pharmaceutics* 179, 167-178, 1999.
- Jones, D.W., Sutow, E.J., Hall, G.C., Tobin, W.M., Graham, B.S.: Dental soft polymers: plasticizer composition and leachability. *Dent. Mater.* 4, 1-7, 1988.
- Kazanji, M.N.M., Watkinson, A.C.: Soft lining materials: their absorption of, and solubility in, artificial saliva. *Br. Dent. J.* 165, 91-94, 1988.
- Kawano, F., Dootz, E.R., Koran III, A., Craig, R.G.: Bond strength of six soft denture liners processed against polymerized and unpolymerized poly(methyl methacrylate). *Int. J. Prosthodont.* 10, 178-182, 1997.
- Khan, Z., Martin, J., Collard, S.: Adhesion characteristics of visible light-cured denture base materials bonded to resilient lining materials. *J. Prosthet. Dent.* 62, 196-200, 1989.
- Kutay, O., Bilgin, T., Sakar, O., Beyli, M.: Tensile bond strength of a soft lining with acrylic denture base resins. *Eur. J. Prosthodont. Rest. Dent.* 2, 123-126, 1994a.
- Kutay, O.: Comparison of tensile and peel bond strengths of resilient liners. *J. Prosthet. Dent.* 71, 525-531, 1994b.
- Kydd, W.L., Mandley, J.: The stiffness of palatal mucoperiosteum. *J. Prosthet. Dent.* 18, 116-121, 1967.
- Lovell, L.G., Lu, H., Elliott, J.E., Stansbury, J.W., Bowman, C.N.: The effect of cure rate on the mechanical properties of dental resins. *Dent. Mater.* 17, 504-511, 2001.
- McCabe, J.F. (山根正次, 平沢 忠 1986 訳): アンダーソン歯科材料学, 第 6 版. 医歯薬出版, 東京, 116-124, 1985.
- 宮入裕夫 編集: 先端接着接合技術. エヌジーティー, 東京, 372-381, 2000.
- Murata, H., Murakami, S., Shigeto, N., Hamada, T.: Viscoelastic properties of tissue conditioners - influence of ethyl alcohol content and type of plasticizer. *J. Oral Rehabil.* 21, 145-156, 1994.
- Murata, H., McCabe, J.F., Jepson, N.J., Hamada, T.: The influence of immersion solution on the viscoelasticity of temporary soft lining materials. *Dent. Mater.* 12, 19-24, 1996.
- 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.
- Murata, H., Hamada, T., Taguchi, N., Shigeto, N., Nikawa, H.: Viscoelastic properties of tissue conditioner - influence of molecular weight of polymer powders and powder/liquid ratio and the clinical implications. *J. Oral Rehabil.* 25, 621-629, 1998a.

- Murata, H., Haberham, R.C., Hamada, T., Taguchi, N.: Setting and stress relaxation behavior of resilient denture liners. *J. Prosthet. Dent.* 80, 714-722, 1998b.
- Murata, H., Taguchi, N., Hamada, T., McCabe, J.F.: Dynamic viscoelastic properties and the age change of long-term soft denture liners. *Biomaterials* 21, 1421-1427, 2000.
- Murata, H., Taguchi, N., Hamada, T., Kawamura, M., McCabe, J.F.: Dynamic viscoelasticity of soft liners and masticatory function. *J. Dent. Res.* 81, 123-128, 2002.
- 中林宣男 編：最新歯科接着用語・解説集. クインテッセンス社. 東京, 70-71, 1992.
- Nielsen, L.E. (小野木重治 1995 訳): 高分子と複合材料の力学的性質. 化学同人. 東京, 12-17, 90-101, 117-121, 1975.
- Paker, S., Martin, D., Barden, M.: Soft acrylic resin materials containing a polymerisable plasticizer I: Mechanical properties. *Biomaterials* 19, 1695-1701, 1998.
- Paker, S., Martin, D., Barden, M.: Soft acrylic resin materials containing a polymerisable plasticizer II: Water absorption characteristics. *Biomaterials* 20, 55-60, 1999.
- Polyzois, G.L.: Adhesion properties of resilient lining materials bonded to light-cured denture resins. *J. Prosthet. Dent.* 68, 854-858, 1992.
- Povolo, F., Jorge, G., Hermida, E.B.: Glass transition temperature measured at high frequencies by piezoelectric excitation. *J. Alloys Compounds* 310, 388-391, 2000.
- Price, C.A.: The effect of cross-linking agents on the impact resistance of a linear poly (methyl methacrylate) denture base polymer. *J. Dent. Res.* 65, 987-992, 1986.
- Saber-Sheikh, K., Clarke, R.L., Barden, M.: Viscoelastic properties of some soft lining materials I-Effect of temperature. *Biomaterials* 20, 817-822, 1999a.
- Saber-Sheikh, K., Clarke, R.L., Barden, M.: Viscoelastic properties of some soft lining materials II-Ageing characteristics. *Biomaterials* 20, 2055-2062, 1999b.
- Sauve, J.L.: A clinical evaluation of Silastic 390 as a lining material for dentures. *J. Prosthet. Dent.* 16, 650-660, 1966.
- Schmidt, W.F., Smith, D.E.: A six-year retrospective study of Molloplast-B lined dentures. Part I: Patient response. *J. Prosthet. Dent.* 50, 308-313, 1983.
- Sinobad, D., Murphy, W.M., Huggett, R., Brooks, S.: Bond strength and rupture properties of some soft denture liners. *J. Oral Rehabil.* 19, 151-160, 1992.
- Stafford, G.D., Bates, J.F., Huggett, R., Handley, R.W.: A review of properties of some denture base polymers. *J. Dent.* 8, 292-306, 1980.
- Tilbrook, D.A., Clarke, R.L., Howle, N.E., Braden, M.: Photocurable epoxy-polyol matrices for use in dental composites I. *Biomaterials* 21, 1743-1753, 2000.



- Wagner, W.C., Kawano, F., Dootz, E.R., Koran III, A.: Dynamic viscoelastic properties of processed soft denture liners: Part I-Initial properties. *J. Prosthet. Dent.* 73, 471-477, 1995a.
- Wagner, W.C., Kawano, F., Dootz, E.R., Koran III, A.: Dynamic viscoelastic properties of processed soft denture liners: Part II-Effect of aging. *J. Prosthet. Dent.* 74, 299-304, 1995b.
- Waters, M.G.J., Jagger, R.G.: Mechanical properties of an experimental denture soft lining material. *J. Dent.* 27, 197-202, 1999.
- Wright, P.S.: Composition and properties of soft lining materials for acrylic dentures. *J. Dent.* 9, 210-223, 1981.
- Wright, P.S.: Characterization of the adhesion of soft lining materials to poly (methyl methacrylate). *J. Dent. Res.* 61, 1002-1005, 1982.
- Wright, P.S.: The success and failure of denture soft-lining materials in clinical use. *J. Dent.* 12, 319-327, 1984.
- 谷田部 優 : 上顎顎粘膜の動的粘弾性測定に関する研究. *口病誌* 58, 74-94, 1991.