

# アルジネート印象材の動的粘弾性

## 第1報 操作性に関する測定項目について

重頭 直文, Adi Subianto\*, 山田 康道  
岩永 博行, 浜田 泰三

### Dynamic Viscoelastic Properties of Alginate Impression Materials

#### Part 1. Evaluation of Measuring Items Related to Practical Use

Naofumi Shigeto, Adi Subianto\*, Yasumichi Yamada,  
Hiroyuki Iwanaga, Taizo Hamada

(平成6年3月30日受付)

#### 緒 言

印象材の硬化反応に伴い、力学的物性の変化が生じる。その反応を連続的に測定することによって、臨床における印象操作を精確に行う有益な示唆が得られると考えられる。現在、ADA, ISO, JIS等の規格試験において、印象材の硬化過程を通して操作時間、硬化時間、永久ひずみ、弾性ひずみおよび圧縮強さ等が測定されている<sup>1,2)</sup>。それぞれの試験方法において、印象材練和後、各試験目的の段階においてのみ測定されるため、印象材の硬化過程における力学的変化の全体像を把握できない。また、各試験方法は異なる測定装置および試料により行われるため、得られた各測定値は力学的な関連が薄い。

現在までの報告には、印象材の粘弾性を測定した静的なクリープ試験や応力緩和試験がある<sup>2-6)</sup>。また、動的には粘度の測定<sup>7,8)</sup>や動的粘弾性の測定<sup>9-11)</sup>があるが、物性探求の観点から行われているので、材料の臨床的評価の基準が明らかでなかった。

印象材の硬化過程において、連続的に変化する物性をとらえるために、液体状態から固体状態まで同一試料によって測定する必要がある。さらに、臨床的な材料の長所および欠点を理解するには、力学的に理にかなった基準を設けることによって評価する必要がある。

ある。

そこで、本研究ではアルジネート印象材の硬化過程における力学的変化を、同一試料によって連続的に動的粘弾性測定を行い、測定項目から得られた値について各印象材の評価および比較を試みた。

#### 材料および方法

##### 1. 材 料

今回用いたアルジネート印象材は表1に示す標準硬化型の3種類を用いた。22±2℃のもとでメーカー指定の標準混水比を用いて40 sec練和した。

##### 2. 測定方法

印象材練和後、ストレス制御式レオメーター CSL 500 (Carri-Med 社製)を用い、直径4 cmの平行・プレート型メジャリング・システムに適量の印象材を注入し、試料盤間は1.0 mmに設定した。練和後20 secにおいて周波数1 Hz, 0.1%の正弦ざり歪を加え、貯蔵弾性率  $G'$ , 損失弾性率  $G''$ , 損失角  $\delta$  について10分間測定した。

##### 3. 評価方法

###### (1) 操作時間

ゾルからゲルへ移行する場合、動的粘弾性において  $G''/G' = \tan \delta = 1$  すなわち  $\delta = 45^\circ$  においてゲル化点と報告されている<sup>12)</sup>。したがって、アルジネート印象材の硬化過程において練和開始から  $\delta = 45^\circ$  に至るまでの時間を操作時間とした。

広島大学歯学部歯科補綴学第二講座 (主任: 浜田泰三教授)

\* Department of Prosthetic Dentistry, Airlangga University, Surabaya, Indonesia

表1 使用したアルジネート印象材

Brand	Code	P/L ratio	Batch number	Manufacturer
AROMA FINE DF II normal set	AFN	0.42	290531	G-C Dent. Ind. Co.
COE HYDROPHILIC GEL normal set	CHN	0.36	124001	COE Lab. Inc.
ALGINOPLAST EM normal set	APN	0.42	572800K	Bayer Dental

## (2) 硬化速度

$G''$  は粘性的な性質を、 $G'$  は弾性的な性質を表すことから、 $G''/G'$  の値が小さくなることの変化は、弾性の割合が増加し、硬化の進行を表す。すなわち、 $\delta$  の減少速度が硬化速度の指標となる。

## (3) 硬化時間

上述した理由から  $G''/G'$  の変化量がほぼ一定になった時間を硬化時間とした。

## (4) 硬化後の弾性的性質

貯蔵弾性率  $G'$  は弾性を表すことから、より大きい値が弾性的性質において優れていると考えられるため、練和開始から10分後の  $G'$  の値を硬化後の弾性的性質の評価とした。

## 結 果

図1に測定した結果の一例を示す。この図より前述した評価方法によって、操作時間、硬化速度、硬化時間、貯蔵弾性率を算出し、表2に示した。

## (1) 操作時間

表2に示すように AFN は 63 sec, CHN は 60 sec 以下, APN では 68 sec であった。操作時間が1分以内の場合は測定不可であった。

## (2) 硬化速度

表2に示すように AFN は  $-0.81^\circ/\text{sec}$ , CHN は  $-$

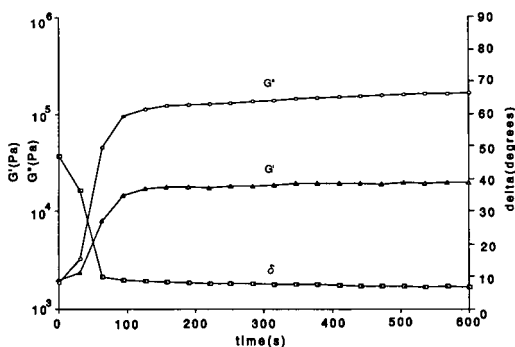


図1 ALGINOPLAST EM normal set についての  $G'$ ,  $G''$  および  $\delta$  の測定結果。  
 $G'$ : 貯蔵弾性率,  $G''$ : 損失弾性率,  $\delta$ : 損失角

表2 各アルジネート印象材の操作時間, 硬化速度, 硬化時間,  $G'$  (貯蔵弾性率)

Code	操作時間 (sec)	硬化速度 ( $^\circ/\text{sec}$ )	硬化時間 (sec)	$G'$ (Pa)
AFN	63	-0.81	155	$8.13 \times 10^4$
CHN	<60	-0.41	218	$1.02 \times 10^5$
APN	68	-0.84	155	$1.53 \times 10^5$

$0.41^\circ/\text{sec}$ , APN では  $-0.84^\circ/\text{sec}$  であった。

## (3) 硬化時間

表2に示すように AFN は 155 sec, CHN は 218 sec, APN では 155 sec であった。

## (4) 硬化後の弾性的性質

表2に示すように AFN は  $8.13 \times 10^4$  Pa, CHN は  $1.02 \times 10^5$  Pa, APN では  $1.58 \times 10^5$  Pa であった。

## 考 察

歯科用印象材の動的粘弾性測定についての報告は以前から行われていたが、物性の力学的変化についての報告<sup>9-11)</sup>が多く、印象材の臨床の評価の観点からの報告は少ない。McCabe ら<sup>10)</sup>はゴム質弾性印象材の操作時間について、動的粘弾性的に損失角、貯蔵弾性率、動的粘性率から検討したが、用いる評価法が明確でなく、そのために結果が一定でなかった。

そこで本研究では、臨床使用の観点からアルジネート印象材の動的粘弾性測定結果における評価を試み、検討を行った。

## 1. 動的粘弾性測定の原理

一般に、理想弾性体ではフックの法則が成り立つため、応力と変形量は比例する。正弦振動する剪断ひずみ  $\gamma = \gamma_0 (\sin \omega t + i \cos \omega t)$  を与えた場合に、 $G$ : 剪断弾性率,  $\gamma_0$ : ひずみの振幅,  $\omega$ : 角振動数とすると応力応答は  $\sigma = G\gamma_0 (\sin \omega t + i \cos \omega t)$  となり、ひずみと同位相となる。

一方、純粘性体に同様なひずみを与えた場合は、ひずみ速度は  $d\gamma/dt = i\omega\gamma_0 (\sin \omega t + i \cos \omega t)$  であるこ

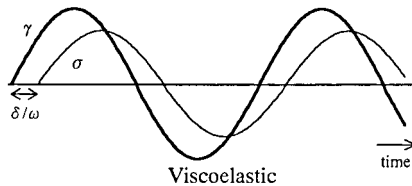


図2 動的粘弾性測定における粘弾性体の応力とひずみの関係。

$\sigma$ : 応力,  $\gamma$ : ひずみ,  $\omega$ : 角速度,  $\delta$ : 位相のずれ,  $\delta/\omega$ : 時間のずれ

とから,  $\eta$ : 粘性率とすると応力は  $\sigma = i\omega\eta\gamma_0(\sin\omega t + i\cos\omega t) = \omega\eta\gamma_0(\sin(\omega t - 1/2\pi) + i\cos(\omega t - 1/2\pi))$  となり,  $1/2\pi(90^\circ)$  位相が遅れる。

図2に示すように粘弾性体では位相のずれが0から  $1/2\pi$  の範囲にあり, 動的ひずみを与えた場合に,  $\sigma_0$ : 応力の振幅,  $\delta$ : 位相のずれとすると応力応答は  $\sigma = \sigma_0(\sin(\omega t + \delta) + i\cos(\omega t + \delta))$  となる。

ここで, 複素弾性率  $G^* = \sigma_0/\gamma_0(\sin(\omega t + \delta) + i\cos(\omega t + \delta))$  とすると,  $G' = \sigma_0/\gamma_0 \sin(\omega t + \delta)$ ,  $G'' = \sigma_0/\gamma_0 \cos(\omega t + \delta)$  において  $G^* = G' + iG''$  である。 $G'$  は貯蔵弾性率,  $G''$  は損失弾性率と呼ばれ, その比  $G''/G' = \tan\delta$  である。貯蔵弾性率は弾性率を, 損失弾性率を角速度で除した  $G''/\omega$  は粘性率を表す。これらの  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  および  $\delta$  は  $\omega$  の関数である。

## 2. 臨床的評価方法について

歯科用材料の規格試験は, 国際的には ISO, ADA 規格が, 本邦では JIS 規格が一般的である。これらの規格は, ADA 規格が発端となってそれぞれ決められたため, 内容が類似しており, 実際的な使用における材料の物性の違いをよく表すよう考えられている。しかし, 測定値は材料学的に本質的な物性の変化の様相を表すものではなく, また現在の材料の基準に対応してつくられているために, 物性の進歩によって対応できないことがあり, 更新することが必要である。

力学的性質の試験項目として, 永久ひずみ, 弾性ひずみおよび圧縮強さの三種があり, 関連して操作時間および硬化時間がある。

### (1) 操作時間

ISO 規格では操作時間の測定に 0.002 mm 精度の針入度計が用いられるが, 針入度は硬さと関係が深く, 必ずしもゲル化とは関係ない。むしろ, 動的粘弾性の測定において  $\delta = 1/4\pi(45^\circ)$  が材料の本質的なゲル化点を表している。粘弾性学ではゲル化点は, 硬化反応が進行し, 分子量無限大とみなせる網目が形成された瞬間をもって液体から固体への相転移が起こったと考える。すなわち,  $G' = G''$  が成立する点は周波数に

よらないため, きわめて低い周波数でも弾性が発現するというのがゲル化の基本的な考えである<sup>12)</sup>。

本実験の動的粘弾性測定における操作時間の測定は, 40 sec 印象材練和後, 試料を測定装置に設定し, 測定開始までに時間的猶予があり, 20 sec 程度必要である。そのため実際上, 操作時間が1分以下であると, 測定不能になってしまう欠点はある。標準硬化型では ISO 規格では1分15 sec 以上とされているが, これに合格している APN は 68 sec であった。これは, 操作時間の評価が異なるための相違である。しかし, 動的粘弾性測定によるゲル化時間を超過して印象材の圧接などによる大きなひずみを与えるとそれが残留ひずみとなる可能性があり, 今回の測定方法の方がより実際的である。

### (2) 硬化時間および硬化速度

規格試験では硬化速度については規定していないが, 代りに硬化時間が用いられる。硬化時間はどの規格試験でもメタクリルレート棒と印象材が付着しなくなるまでの時間をいうが, 実際には付着性と硬化との関係は明らかではない。したがって動的粘弾性測定において材料の力学的変化がほぼ一定になった時間を硬化時間とするのが本質的である。力学的には  $G'$  および  $G''$  は硬化後も徐々に増加しているが, その割合を表す  $\tan\delta$  は一定の値となり, すなわちひずみに対する変位の応答が一定となった時点を硬化時間とするのが妥当であろう。

印象材の硬化の速度を表すのに実用的なのは硬化時間である。表2に示すように算出した硬化速度は, 硬化速度の大きいものが硬化時間は短くなると考えられるが, APN と AFN では硬化時間が 155 sec と同一である。一方, 硬化速度は AFN は  $-0.81^\circ/\text{sec}$ , APN では  $-0.84^\circ/\text{sec}$  であった。すなわち APN の方が操作時間が長いだけ, 硬化速度が早くとも硬化時間が AFN と同一になっている。したがって, 操作時間および硬化時間と共に硬化速度は, 操作性, 硬化性等を考える上で参考になるパラメーターである。

### (3) 弾性的性質

規格試験では力学的性質の試験項目として, 永久ひずみ, 弾性ひずみおよび圧縮強さの三種がある。一方, 動的測定ではこれらと同種の測定ではないが, ひとつの評価法として硬化後の弾性的性質を貯蔵弾性率  $G'$  で表した。

粘弾性測定装置は力学的な線形の範囲内において, ひずみと応力およびその位相のずれの関係を求め, 複素弾性率, 貯蔵弾性率, 損失弾性率,  $\tan\delta$  等を算出する。したがって, 加えるひずみは元来小さく, せいぜい大きくとも数%以下であるために, 規格試験にお

ける力学的試験法の10%以上の大きなひずみを加えた際の試験方法とは異なる。したがって得られた結果の数値を直接比較できないが、動的試験のデータそのものが材料の弾性、粘性およびその割合を示す。

どのアルジネート印象材でも硬化後に  $\delta=7\sim9^\circ$  とほぼ一定の値に近づいた。つまり  $G''/G'$  が一定であることから、粘性の割合が10~13%程度残っていると考えられる。短時間、荷重として負荷をかけた場合、弾性を表す  $G'$  の値が大きければ大きいほど、生じるひずみが少ないために、変形は少ないと考えられる。したがって、硬化後の弾性的比較を行う際には、 $G'$  と  $\delta$  は有効なパラメーターとなると考えられる。

#### (4) 周波数

前述したように  $G'$ 、 $G''$  および  $\delta$  は周波数の関数であり、すなわち周波数が変化すると、値が変化する。本実験のようなゲル化過程における周波数と動的粘弾性については、多くのことが明らかでない<sup>12)</sup>。しかし、ゲル化点において、いかなる周波数でも  $\delta=45^\circ$  の関係が成り立っているために、操作時間についてはどの周波数でも適応可能である。一方、アルジネート印象材のゲル化が進行し、アルギン酸分子が交差結合することによって、網目構造が形成され、残りのゾルは不溶性のアルギン酸でできたさやの中にとじ込められるため反応が中断され完結はしない<sup>13)</sup>。したがって、ゲル化反応による網目構造の増加が一定に近づいた時間が硬化時間と考えられるわけであるから、周波数によって  $G'$  および  $G''$  が変化しようと、 $G''/G'$  の値は同様に一定値に近づくと考えられる。したがって、今回、用いた硬化時間も妥当な評価方法だと考えられる。硬化速度は同様に周波数の関数となるために、操作時間と硬化時間を考える上で、同一測定条件に限り、一つのパラメーターとして考えることができる。また、練和10分後の  $G'$  の値を、硬化後の弾性的性質として表したが、周波数によって異なってくるために、同一周波数においてのみ比較できる。しかし、アルジネート印象を口腔内から撤去に要する時間は数秒以下であるために、測定に用いるべきひずみは低周波数領域だと考えられる。

### 3. 操作性と弾性の評価について

一般に材料の使い易さを追求すると、物性がおろそかになり、また逆のことも多い。しかし、メーカーの努力によって操作性と物性の向上が両立するよう計られている。なかでも APN は操作時間が比較的長く、硬化速度が早いために硬化時間も短くなっており操作性のよい、使いやすい製品であると考えられる。また、硬化後の  $G'$  の値も高く、変形が少ないと考えら

れ、今回用いた三製品の中では唯一、操作性と物性の向上が両立した製品であるといえる。一方、AFN は操作時間と硬化時間については APN と同様な値を示し、操作しやすく、使用しやすい製品であるが、硬化後の弾性が三製品中、下位に位置し、物性が貧弱であるために、製品としての完成度が高くない。CHN は操作時間が 60 sec 以下で短く、さらに硬化速度が遅いために硬化時間が長くなっており、操作性、使いやすさが良いとはいえない。硬化後の弾性については三製品中の中位であり、製品開発における焦点があいまいであると考えられる。しかし、それぞれの製品において、AFN は JIS 規格、CHN は ADA 規格、APN は ISO 規格に合格しており、実際の使用において特別の不備、不満はないと考えられる。むしろ、今回測定しなかった項目に優れた点がある可能性はある。

## 結 論

アルジネート印象材の硬化過程における力学的変化について動的粘弾性測定を行い、設定した基準から得られた各印象材の評価および比較を行った結果、以下の結論を得た。

- 1) 操作時間の測定において、AFN は 63 sec、APN では 68 sec であったが、CHN は 60 sec 以下と 1 分以内の場合は測定不可であった。
- 2) 硬化速度の測定において、AFN は  $-0.81^\circ/\text{sec}$ 、CHN は  $-0.41^\circ/\text{sec}$ 、APN では  $-0.84^\circ/\text{sec}$  であった。
- 3) 硬化時間の測定において、AFN は 155 sec、CHN は 218 sec、APN では 155 sec であった。
- 4) 硬化後の弾性的性質の測定において、AFN は  $8.13 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、CHN は  $1.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、APN では  $1.58 \times 10^5 \text{ Pa}$  であった。

以上のことから、今回用いた動的粘弾性の測定項目は、アルジネート印象材の操作性の相違を明確に検出し、各測定項目と関連して評価することによって、臨床使用に有効な示唆を与える評価方法であると考えられる。

## 文 献

- 1) 日本歯科材料工業協同組合：JDMA, GUIDE BOOK. 日本規格協会, 171-176, 1992.
- 2) Rehberg, H.J.: 歯科用印象材 (増原英一訳). クインテッセンス出版, 東京, 131-140, 1976.
- 3) Goldberg, A. J.: Viscoelastic properties of silicone, polysulfide, and polyether impression materials. *J. Dent. Res. Supplement* 53: 1033-1039, 1974.
- 4) Araujo, P. A., Jørgensen, K. D. and Finger, W.:

- Viscoelastic properties of setting elastomeric impression materials. *J. Prosthet. Dent.* 54: 633-636, 1985.
- 5) McCabe, J.F. and Bowman, A.J.: The rheological properties of dental impression materials. *Br. Dent. J.* 17: 179-183, 1981.
  - 6) 井上勝一郎, 林 一郎, 須ノ内勇次郎: 弾性印象材に関する基礎的研究. 歯理工誌 9: 192-196, 1968.
  - 7) Braden, M: Viscosity and consistency of impression rubbers. *J. Dent. Res.* 46: 429-433, 1967.
  - 8) Combe, E.C. and Moser, J.B.: An apparatus for measuring the rheological properties of dental materials. *J. Dent. Res.* 55: 223-228, 1976.
  - 9) 荒木吉馬, 川上道夫: 弾性印象材のゲル化過程における粘弾性変化. 歯理工誌 19: 126-131, 1978.
  - 10) McCabe, J. F. and Carrick, T. E.: Rheological properties of elastomers during setting. *J. Dent. Res.* 68: 1218-1222, 1989.
  - 11) Ohsawa, M. and Finger, W.: Working time of Elastomeric impression materials. *Dent. Mater.* 2: 179-182, 1986.
  - 12) 日本レオロジー学会: 講座・レオロジー. 高分子刊行会. 京都, 179-192, 1993.
  - 13) Phillips, R. W: スキンナー歯科材料学 (三浦維四, 林 一郎, 川上道夫, 塩川延洋, 共訳) 7版, 医歯薬出版, 東京, 105-126, 1978.