

床用レジンの諸性質に及ぼす義歯洗浄剤の影響

(第3報) ポリエーテルサルホン床用レジンの機械的性質

若狭 邦男, 廣瀬 知二, 平 雅之
野村 雄二, 辻 武司, 池田 敦治
吉田 靖弘*, 山木 昌雄

Effect of Denture Cleanser on Properties in Denture Base Resin

(Part 3) Mechanical Properties in Polyethelsulphone Base Resin

Kunio Wakasa, Tomoji Hirose, Masayuki Taira, Yuuji Nomura,
Takeshi Tsuji, Atsuharu Ikeda, Yasuhiro Yoshida
and Masao Yamaki

(平成5年2月19日受付)

緒 言

義歯表面への微生物, とくに *Candida* の付着は義歯性口内炎の病原性因子であり, その付着機構として静電的相互作用や特異的付着, あるいは疎水の相互作用が関与していることが明らかになった^{1,2)}。一般に, 義歯洗浄は機械的清掃と化学的洗浄に分解され, その化学的洗浄方法(義歯洗浄剤)によって殺菌効果, 制臭作用が生じた¹⁾。その義歯洗浄剤は組成成分と洗浄作用で分類すると, アルカリ性過酸化物の酸化力, 次亜塩素酸塩の酸化力, 酸による加水分解, 消毒薬と酵素反応の5つになる¹⁻³⁾。従って, 汚れとカンジタ症や汚れとレジン材質劣化などが指摘される⁴⁾。全部床義歯の機能性向上のために, 義歯床用軟性裏装材が使用されており, その硬さや弾性率の低下が義歯洗浄剤含有液浸漬下で生じた⁵⁾。さらに, アクリル系床用レジンの材質劣化が長期間の義歯洗浄剤の化学的作用や材料自体の特性によるものと考えられている^{6,7)}。

そこで, 本研究では, ポリエーテルサルホン義歯床用レジンの機械的性質に及ぼす義歯洗浄剤の影響を明らかにするために, 市販義歯洗浄剤を溶かした液(以下, 義歯洗浄液とする)に浸漬したレジンの機械的性質

を調べて, それらとの関連性を検討した。

材料ならびに方法

I. 材 料

表1は用いた義歯洗浄剤, ステラデント(コードはAUSとする), ライオデント(LIO), ピカ(PIK)とポリデント(POL)を示す。対照溶液として, 蒸留水を用いて, その液にポリエーテルサルホン床用レジン(図1)を浸漬した試料を対照材料(CON)とした。義歯洗浄剤を含む洗浄液(蒸留水100mlにメーカー指示の錠剤を投下して, 一定のpHを示したあと, 義歯洗浄液として使用した。それぞれの洗浄液のコードは義歯洗浄剤のコードを用いる)のpH(デジタルイ

表1 使用した義歯洗浄剤

Brand name	Manufacture	Batch No.	Code
Steradent	Reckitt & Colmna Co. (Australia)	—	AUS
Liodent	Lion Co. (Japan)	G226Y	LIO
Pika	Rohto pharmaceutical Co. (Japan)	A064	PIK
Polident	Kobayashi block Co. (Japan)	E112	POL
Control (distilled water)			CON

広島大学歯学部歯科理工学講座(主任:山木昌雄教授)

* 広島大学歯学部歯科補綴学第一講座(主任:津留宏道教授)

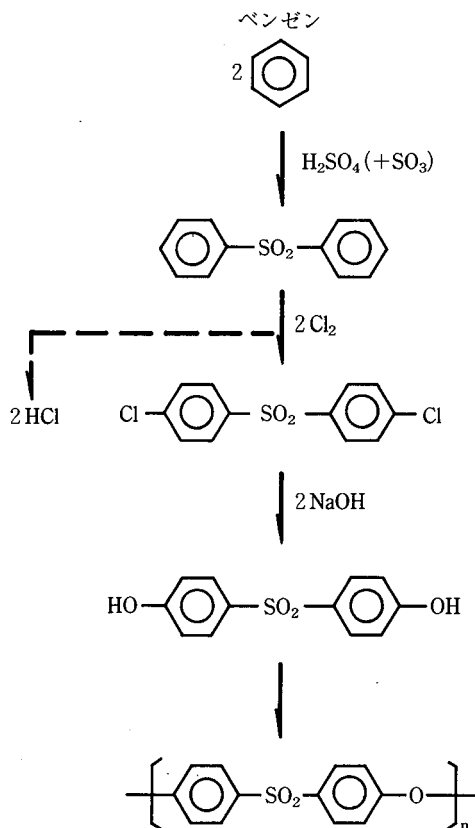


図1 ポリエーテルサルホン床用レジンの製造過程とその構造式

オンアナライザー 801A 型, オリオン社) は錠剤投下後直ちに一定値に達した (AUS; pH=12, LIO; pH=10, POL; pH=7, PIK; pH=6)。

図1 はポリエーテルサルホン床用レジンの製造過程 (住友化学工業 (株); VICTRE) とその分子構造を示す⁸⁾。これはポリエーテルサルホンポリマーであり, ジクロロジフェニルサルホンの縮合によって得られた非結晶性熱可塑性樹脂である。この床用レジンに石コウ合わせ型の模型上で加熱軟化し, 圧縮成形モールド法にて, それぞれの試験片を成形した。

II. 機械的性質

1. 試験片形状

床用レジンの試験片は板状試験片 15×60×2 mm および 15×60×3 mm (曲げ試験, 衝撃吸収エネルギー測定) である。それぞれの洗浄液浸漬試験片数は各試験項目ごとに10個とした。

2. 曲げ特性・衝撃吸収エネルギーの測定

それらの試験片の保存浸漬条件は各種洗浄液および蒸留水に 37 および 50°C で 1 week (曲げ試験), 3

week (衝撃吸収エネルギー) であり, それぞれ次の試験を行った。数値は平均値 (偏差値) である。

曲げ試験はクロスヘッドスピード 2 mm/min で破断まで変形し, 3点曲げ強さ (σ_b), 曲げ弾性率 (E) を次式より求めた^{9,10)} (オートグラフ DCS-500, 島津製作所)。

$$\sigma_b = \frac{3WL}{2bh^2}$$

W: 比例限までの荷重, 最大荷重 (N)

L: 支点間距離 (50 mm)

b: 試験片の幅 (15 mm)

h: 試験片の厚み (2, 3 mm)

$$E = \frac{W^p L^3}{4bh^3\delta}$$

W^p: 比例限までの荷重 (N)

δ : 比例限度での中心部のたわみ量 (mm)

衝撃吸収エネルギーは次式により計算した¹⁰⁻¹³⁾ (E_i ; kg·m, シャルピー衝撃試験機, 日本シャルピー (株))。

$$E_i = W_h R (\cos \beta - \cos \alpha)$$

W_h: ハンマの重量 (10 kg)

R: ハンマの長さ (1 m)

α : ハンマの持上げ角度 (10度)

β : 試験片切断後のハンマの振上げ角度 (度)

結 果

I. 曲げ特性

板厚 2 mm での曲げ特性を表 2 (37°C, 1 week 浸漬) と板厚 3 mm での結果を表 3 (37°C, 1 week) に示した。蒸留水浸漬での値 (CON) と洗浄液下での値を比べると, 両試験片での結果には違いがあった。すなわち, 板厚 2 mm 試験片では, 比例限度での曲げ強さ

表2 37°C, 1 week, それぞれの洗浄液浸漬後の曲げ特性 (試験片寸法; 15×60×2 mm, コードは本文参照)

Code	σ_b^p (MPa)	σ_b^m (MPa)	E (GPa)
AUS	68.0 (1.5)	82.7 (4.0)	2.4 (0.1)
LIO	66.7 (1.7)	87.0 (3.5)	2.4 (0.1)
PIK	69.8 (2.6)	89.5 (2.3)	2.4 (0.0)
POL	65.6 (0.9)	87.6 (0.9)	2.5 (0.1)
CON	63.1 (4.4)	83.9 (4.8)	2.5 (0.1)

σ_b^p : 曲げ強さ (比例限度)

σ_b^m : 曲げ強さ (最大荷重)

E: 曲げ弾性率

表3 37°C, 1 week, それぞれの洗浄液浸漬後の曲げ特性 (試験片寸法; 15×60×3 mm, コードは本文参照)

Code	σ_b^l (MPa)	σ_b^m (MPa)	E (GPa)
AUS	82.4 (0.0)	109.1 (0.4)	2.6 (0.1)
LIO	80.6 (0.4)	108.8 (1.4)	2.6 (0.1)
PIK	81.6 (2.0)	109.1 (0.4)	2.6 (0.0)
POL	81.8 (3.3)	107.2 (1.4)	2.5 (0.1)
CON	82.7 (1.7)	107.8 (0.8)	2.6 (0.1)

σ_b^l ; 曲げ強さ (比例限)

σ_b^m ; 曲げ強さ (最大荷重)

E; 曲げ弾性率

は 65.6 MPa (POL) から 69.8 MPa (PIK) まで変化し, 最大荷重時での曲げ強さは 82.7 MPa (AUS) から 89.5 MPa (PIK) となって, それぞれ, 63.1 MPa (比例時) と 83.9 MPa (最大荷重時) を示す蒸留水浸漬試験片 (CON) よりも大きい傾向が見い出された。曲げ弾性率は蒸留水浸漬試験片 (CON) の 2.5 GPa と大体同じ値 2.4 GPa (AUS, LIO, PIK) や 2.5 GPa (POL) となった。他方, 板厚 3 mm 試験片での結果 (表3) を見ると, 用いた洗浄液浸漬のちがいでによって, 曲げ特性は異ならず, それらの曲げ特性は対照試験片 (CON) の結果と同じだった。

50°C 浸漬下での曲げ特性は表4 (2 mm 板厚, 1 week 浸漬) と表5 (3 mm 板厚, 1 week 浸漬) に示した。板厚 2 mm 試験片での CON と他の洗浄液 AUS, LIO, PIK と POL の結果を比べると, 比例限での曲げ強さは 64.9 MPa (AUS) から 68.6 MPa (POL) の後者の間に前者の値 (CON, 68.0 MPa) があり, 最大荷重時での曲げ強さも (洗浄液; 89.4~93.1 MPa, CON; 90.7 MPa) 同様な傾向であった。一方, 曲げ弾性率は 2.9 GPa (CON) から 2.5, 2.6 GPa (洗浄液浸漬) に低下した。板厚 3 mm (表5; 50°C, 1 week

表4 50°C, 1 week, それぞれの洗浄液浸漬後の曲げ特性 (試験片寸法; 15×60×2 mm, コードは本文参照)

Code	σ_b^l (MPa)	σ_b^m (MPa)	E (GPa)
AUS	64.9 (3.1)	93.1 (0.8)	2.6 (0.1)
LIO	66.7 (4.6)	90.0 (1.5)	2.6 (0.1)
PIK	66.2 (0.0)	89.4 (0.8)	2.5 (0.1)
POL	68.6 (0.8)	89.4 (0.8)	2.5 (0.1)
CON	68.0 (0.0)	90.7 (0.8)	2.9 (0.0)

σ_b^l ; 曲げ強さ (比例限)

σ_b^m ; 曲げ強さ (最大荷重)

E; 曲げ弾性率

表5 50°C, 1 week, それぞれの洗浄液浸漬後の曲げ特性 (試験片寸法; 15×60×3 mm, コードは本文参照)

Code	σ_b^l (MPa)	σ_b^m (MPa)	E (GPa)
AUS	81.3 (0.3)	111.8 (1.1)	2.8 (0.1)
LIO	82.2 (3.7)	113.2 (1.7)	2.8 (0.1)
PIK	83.5 (0.3)	111.2 (1.0)	2.8 (0.1)
POL	81.0 (3.9)	111.5 (0.3)	2.7 (0.1)
CON	81.8 (0.3)	109.4 (2.4)	2.7 (0.1)

σ_b^l ; 曲げ強さ (比例限)

σ_b^m ; 曲げ強さ (最大荷重)

E; 曲げ弾性率

浸漬) の場合, それら曲げ特性には 37°C での結果と同様に, 蒸留水浸漬下と洗浄液浸漬下でちがいが見いだされなかった。

II. 衝撃吸収エネルギー

表6 (37°C, 3 week 浸漬) と表7 (50°C, 3 week 浸漬) には, それぞれ板厚 2, 3 mm 試験片での結果を示した。37°C と 50°C 浸漬試験下では, 蒸留水浸漬試験片 (CON) よりも低い値を示したのは洗浄液 AUS, LIO と PIK 使用の場合である。しかし, POL 洗浄

表6 37°C, 3 week, それぞれの洗浄液浸漬後の衝撃吸収エネルギー (試験片寸法; 15×60×2, 3 mm, コードは本文参照)

Code	E_i (kg·m)	
	2 mm	3 mm
AUS	0.13 (0.05)	0.49 (0.04)
LIO	0.29 (0.06)	0.61 (0.08)
PIK	0.20 (0.00)	0.58 (0.02)
POL	0.56 (0.05)	0.97 (0.03)
CON	0.42 (0.00)	0.73 (0.03)

表7 50°C, 3 week, それぞれの洗浄液浸漬後の衝撃吸収エネルギー (試験片寸法; 15×60×2, 3 mm, コードは本文参照)

Code	E_i (kg·m)	
	2 mm	3 mm
AUS	0.35 (0.04)	0.76 (0.00)
LIO	0.26 (0.01)	0.56 (0.07)
PIK	0.23 (0.07)	0.61 (0.04)
POL	0.39 (0.04)	0.68 (0.09)
CON	0.44 (0.05)	0.64 (0.01)

液では、衝撃吸収エネルギーが CON 試験片よりも約 1.3 倍大きいか、あるいは同程度であった (既報⁶⁾ のアクリル系床用レジンの衝撃値は 0.01~0.11 kg·m であった)。

考 察

義歯床用軟性裏装材やアクリル系床用レジンを洗浄液に浸漬した時のそれら材質劣化が明らかにされた⁴⁻⁷⁾。酸を主体とする薬品 (pH が 2.2 以下である) でアクリル系床用レジンを洗浄した場合 (15 あるいは 30 min 間浸漬), その曲げ強さは蒸留水浸漬対照試料と変らなかった^{14,15)}。pH の異なる洗浄液 (pH=6~12) でのアクリル系床用レジンについて、それら機械的性質 (圧縮強さ, ダイアメトル引張強さ, 曲げ強さと衝撃吸収エネルギー) は浸漬温度 (37°C, 50°C) や pH によって著明に変化し、とくに pH=10 (洗浄剤 LIO) 浸漬下での材質劣化 (衝撃吸収エネルギーの低下) はいちじるしかった^{6,7)}。さらに、その試験片の板厚の減少 (3 mm から 2 mm になった場合) はその材質劣化 (曲げ強さ) を促進させた。

本研究で用いたポリエーテルサルホン床用レジンの機械的性質 (表 2~表 7) から次のことが要約できる。つまり、(1) 曲げ特性について、浸漬温度が 37°C から 50°C に変化しても、それら曲げ強さは蒸留水浸漬試験片 (CON) と洗浄液浸漬試験片 (AUS, LIO, PIK, POL) の間に有意差はなくて ($p > 0.05$), 曲げ弾性率の値が洗浄液に浸漬することにより約 14% 低下したが (表 4; 50°C), 37°C での値は 2.5 と 2.4 GPa で、CON 試験片での値 (2.5 GPa) と同程度だった、(2) 衝撃吸収エネルギーの場合、板厚が 2 mm から 3 mm になると、CON 試験片では浸漬温度によらず、約 1.5 倍増大した。他方、洗浄液に浸漬すると、そのエネルギー値は、POL 洗浄液を除いて、すべて低下したが、アクリル系床用レジン (0.01~0.11 kg·m)⁶⁾ よりも高い値であった。

以上のように、ポリエーテルサルホン床用レジンを義歯洗浄液に浸漬した場合、アクリル系床用レジンとのちがいが明らかになった。すなわち、前者の場合、曲げ特性よりもむしろ衝撃吸収エネルギー値の大小に影響することが CON 試料との比較で見いだされ、後者での値は低下傾向を示した。とくに、その材質劣化は義歯洗浄液による腐食によることが推測されるが¹⁵⁾、そのレジン表面では破壊につながるクラックの発生は見いだされていない¹⁶⁾。このことはポリエーテルサルホン床用レジンの曲げ特性が洗浄液浸漬によって劣化しないことに対応する。しかし、本研究では 37°C、あるいは 50°C で 1 week 浸漬した試験片での

曲げ特性であったことから、さらに長期間浸漬によって、それら曲げ特性の変化を検討する必要がある (しかし、通常浸漬では長くても洗浄期間は 20°C で 8 hr である¹⁶⁾)。洗浄液の pH と機械的性質との関係を考える場合、衝撃吸収エネルギー値は重要である (表 6, 表 7)。すなわち、pH が 7 であった POL 洗浄液での値は CON 試験片 (蒸留水浸漬) と同じであったので、PIK (pH=6), AUS (pH=12) や LIO (pH=10) 洗浄液でのレジン表面での腐食も考えられる。その他に、pH 調整剤としての種々の成分、H₂O₂, HClO, HCl や消毒薬成分、酵素なども、今後検討される因子である。本研究の場合、洗浄液浸漬試料の機械的性質の変化を調べるため、通常使用されている浸漬保存条件よりも長く、かつ高温保存浸漬を行ったので、ポリエーテルサルホン床用レジンの機械的性質に及ぼす義歯洗浄液の影響が明らかになった。その結果、曲げ特性の他に、衝撃吸収エネルギーを測定することによって、このポリエーテルサルホン床用レジンがアクリル系床用レジンよりも曲げ強さが高く、かつ衝撃吸収性のあることが見いだされ、長期間保存浸漬下での材質の安定性が曲げおよび衝撃試験によって確認された。

結 論

義歯洗浄液の浸漬したポリエーテルサルホン床用レジンの機械的性質について、次のような結果を得た。

(1) 義歯洗浄液浸漬した床用レジンの曲げ特性を試験片板厚 (2 mm, 3 mm) や浸漬温度 (37°C, 50°C) で見ると、曲げ強さの値は洗浄液の種類によって変化せず、とくに曲げ弾性率のみが CON 試料 (2.9 GPa) よりも低い値 (2.5~2.6 GPa) となった (50°C, 2 mm 板厚試験片)。

(2) 衝撃吸収エネルギーの測定値を蒸留水浸漬 CON 試料と洗浄液浸漬試料と比較すると、37°C, 50°C での 3 week 浸漬によって、POL 浸漬試験片 (pH=7) を除いて、そのエネルギー値は約 1/3~1/2 (CON 試料と比較) となったが、アクリル系床用レジンよりも高い衝撃吸収性を呈した。

以上の結論から、義歯洗浄液浸漬ポリエーテルサルホン床用レジンが pH の異なる洗浄液下でも充分に安定であることを曲げおよび衝撃試験から評価することができた。

謝 辞

著者らは本研究に使用したポリエーテルサルホン床用レジンおよびその試験片作成に関して、長澤 亨教

授（朝日大学歯学部歯科補綴学第一講座）および歯科補綴学第一講座教授津留宏道先生の御援助に深く感謝致します。

文 献

- 1) 浜田泰三：デンチャープラークコントロール。日歯評論 466, 87-103, 1981.
- 2) 浜田泰三, 二川浩樹：デンチャープラーク。歯歯薬出版, 京都, 1-40, 1991.
- 3) Budtz-Jørgensen, E.: Materials and methods for cleansing dentures. *J. Prosthet. Dent.* 42, 619-623, 1979.
- 4) 浜田泰三, 駒井 正, 重頭直文：義歯の汚れ。デンタルダイヤモンド 3, 16-30, 1985.
- 5) 蟹江隆人, 寺尾隆治, 有川裕之, 門川明彦, 瀧野 徹, 藤井孝一, 井上勝一郎：義歯洗浄剤による軟性裏装材の劣化。補綴誌 36, 488-495, 1992.
- 6) 山木昌雄, 若狭邦男, 平 雅之, 廣瀬知二：床用レジンの諸性質に及ぼす義歯洗浄剤の影響（第1報）機械的性質について。広大歯誌 23, 42-46, 1991.
- 7) 若狭邦男, 廣瀬知二, 平 雅之, 山木昌雄：床用レジンに及ぼす義歯洗浄剤の影響（第2報）*in vitro*での洗浄効果。広大歯誌 23, 47-51, 1991.
- 8) 井上眞一, 石田博士, 後藤達男：新しい義歯床用材ポリエーテルサルホンの特徴と物性ならびにその義歯製作システム。歯科技工 14, 19-26, 1986.
- 9) Council on Dental Materials and Devices: *Guide to Dental Materials and Devices* 7th ed., American Dental Association, Chicago, USA, 170-260, 1974.
- 10) 徐 崇仁, 護得久朝保, 長澤 亨, 津留宏道, 若狭邦男, 山木昌雄：ポリスルフォン床用レジンに関する研究（第2報）曲げ特性。広大歯誌 14, 149-155, 1982.
- 11) 日本工業規格 金属材料衝撃試験方法 JIS 2242.
- 12) Nitanda, J., Matsui, H., Matsui, A., Kasahara, Y., Wakasa, K. and Yamaki, M.: Denture base materials reinforced with glass fibres. Part I The application of industrial glass fibers distributed at random. *J. Mater. Sci.* 22, 1875-1878, 1987.
- 13) Nitanda, J., Matsui, H., Kasahara, Y., Wakasa, K., Yamaki, M. and Matsui, A.: Denture base materials reinforced with glass cloths: bending property and adhesivity. *J. Mater. Sci.* 25, 3269-3272, 1990.
- 14) 小泉 孝, 石川千恵子, 鈴木清貴, 山崎伸夫, 光井寿美子, 細井紀雄：義歯に付着した歯石の除去法と床用レジンへの影響。鶴見歯学 11, 335-339, 1985.
- 15) 堀江港三, 島本和則, 加藤元彦, 田口善和：キレート剤を使用した義歯清掃材について 第1報。歯材器誌 11, 103-107, 1964.
- 16) 堀江港三, 西山 実, 工藤紘善, 安齋 碯, 佐藤 章, 鳥海正男：義歯床の清掃に関する研究（その2）タバコのヤニの除去方法について。日大歯学 43, 676-680, 1968.