

論文の内容の要旨

氏名：菅 井 智 恵

博士の専攻分野の名称：博士（歯学）

論文題名：超音波透過法を応用したシリコーンゴム印象材の硬化挙動測定

シリコーンゴム印象材（以後、シリコーン印象材）は、印象材の粘度上昇が開始し、弾性が発現した状態で口腔内に圧接すると、圧接時の荷重が印象材内に応力として蓄積され、これが変形の原因となる。一方、口腔内から撤去する際には、印象材が永久変形することなく弾性回復する必要があり、そのためにもシリコーン印象材の操作時間および硬化時間などの硬化挙動を知ることは重要である。これまで、シリコーン印象材の硬化挙動の評価には、デュロメータを用いたショア A 硬さ測定やレオメータを用いた動的粘弾性測定が行われてきた。デュロメータは、圧子を軟質物に押し付けた際の加圧力と、これに対する測定物からの反発力が平衡状態になった時点における圧子の押し込み量を硬さとして数値化するものである。したがって、硬化した印象材の硬度測定には有効であるものの、ゲル状を示している印象材の硬化挙動に適応できるかについては議論が分かれるところである。また、レオメータを用いた測定では、印象材の弾性が上昇するのに伴って応力とひずみとの位相差は僅かになることから、粘弾性挙動から硬化時間を正確に把握することは困難であるとの指摘もある。

そこで著者は、材料を透過する超音波の縦波音速を非破壊的に測定する超音波透過法に着目し、これをシリコーン印象材の硬化挙動の測定に応用することで、シリコーン印象材の硬化挙動を把握する方法について、ショア A 硬さの変化と比較することで検討した。また、異なる温度環境を設定し、これがシリコーン印象材の硬化特性に及ぼす影響についても検討するとともに、併せて硬化時の印象材の温度変化を測定した。

実験に供試したシリコーン印象材は、Examixfine（以後、EM、ジーシー）、Imprint 4（以後、IP、3M ESPE）および Virtual（以後、VT、Ivoclar Vivadent）の 3 製品である。

超音波測定では、パルサーレシーバ（Model 5900、パナメトリクス）を周波数 3 MHz で出力 16 μ J に設定し、高周波電圧をトランスデューサ（V112、パナメトリクス）内部の水晶振動子に送ることによって中心周波数が 2.5 MHz の超音波を発生させた。探触子を印象材試片に接触させ、試片内を伝播する超音波の変化を、オシロスコープ（Wave Runner LT584、レクロイ）を用いて電氣的に増幅することによって波形を検出し、この波形から、1 ns 単位で試片を透過する超音波の伝播時間を求め、試片の厚さとの関係から音速を求めた。試料台に静置した円筒形テフロン型（内径 4 mm、高さ 1 mm）に製造者指示に従って練和した印象材を填塞した後、速やかにトランスデューサを印象材に接触させ、10 秒ごとに 10 分間測定を行った。試片の温度は、23°Cあるいは 35°Cの 2 条件に設定して測定し、各条件における縦波音速の変化率（%）を算出した。

シリコーン印象材のショア A 硬さを、デュロメータ（MJ-DUA-A2、テクロック）を用いて経時的に測定した。試料台に 40 × 80 mm の長方形の孔のあいた厚さ 10 mm のテフロン型を静置し、このテフロン型に製造者指示に従って練和したシリコーン印象材を填塞した。その後、速やかにデュロメータの加圧面と印象材試片を密着させ、10 秒ごとに 10 分間、押し込み硬さの測定を行った。なお、測定は試片の端から 12 mm 以上内側で、測定部位を重複させることなく 6 mm 間隔で行い、測定速度が一定となるように規定した。測定値の読み取りは、加圧面を密着後 1 秒以内とし、置針を用いて行った。試片の温度は、23°Cあるいは 35°Cの 2 条件に設定して測定し、各条件におけるショア A 硬さの変化率（%）を算出した。

シリコーン印象材の温度変化を、特殊 DP 型サーミスタ（PB5S-41E、芝浦電子）を用いて経時的に測定した。すなわち、サーミスタのセンサ部を内径 4 mm、高さ 1 mm の円筒形テフロン型の底面に設置した。このテフロン型に製造者指示に従って練和した印象材を填塞、透明マトリクスで被覆した後、練和開始から 10 秒ごとに 10 分間、サーミスタに接続したデジタルサーモメータ（TF300、芝

浦電子)を用いて連続的に温度変化を測定した。

各試片で得られた縦波音速については、重複測定分散分析を行うとともに Tukey-Kramer post-hoc test によって、有意水準 5%の条件で統計学的検定を行った。

その結果、各測定時点における縦波音速値は、いずれのシリコーン印象材においても温度条件の違いにかかわらず経時的に上昇した。また、測定開始 600 秒経過後の音速値を基準として、それ以前の各測定時間で得られた値との間に有意差が認められなくなった時間は、いずれの温度条件においても製造者が指示している硬化時間と近似するものであった。

異なる温度条件で縦波音速の変化率を比較すると、EMおよびVTでは試片温度が高い条件で低い条件と比較して変化率の上昇が大きかったのに対し、IPでは試片温度の影響が認められなかった。このように、EMおよびVTで試片温度が高い条件で音速の変化率の上昇が大きかった理由としては、ペースト中に含まれるポリジメチルシロキサンのSiH基とキャタリストペースト中のポリジメチルシロキサンのビニル基との反応が温度上昇によって加速され、架橋反応が促進されたためと考えられた。一方、IPでは含有されている反応性不飽和カルボシランが発熱効果を有するとされている。供試したシリコーン印象材の温度変化は、EMで1.0°C、VTで1.3°Cの温度上昇が認められたのに対し、IPでは3.9°C上昇した。したがって、試片温度が低い条件においてもIPの自己発熱によって架橋反応が進行したことで、試片温度の影響が軽微なものとなったと考えられた。

ショアA硬さの変化率を縦波音速の変化率と比較すると、供試したいずれのシリコーン印象材においてもショアA硬さの変化率の上昇開始時間は、音速の変化率における上昇開始時間と比較して遅延する傾向を示し、この傾向は試片温度が23°Cの条件で顕著であった。一方、ショアA硬さの変化率が100%に達する時間は、VTの23°Cの条件では遅延するものの、EMおよびIPでは試片温度条件にかかわらず音速変化率の100%に達する時間とほぼ同様の時間であった。デュロメータによるショアA硬さの測定は、圧子を試片に押し込む際のスプリングの荷重と試片の圧縮応力が平衡した状態を硬度とするところから、これを印象材の硬化挙動の測定に用いた場合、スプリングが印象材の内力を感知できるまで印象材の硬化が進行する必要がある。一方、超音波透過法においては、印象材中を伝搬する超音波の音速変化と印象材の粘弾特性とに相関があることから、印象材の粘度をより精確に把握できるものと考えられる。本実験に供試したいずれのシリコーン印象材においても、ショアA硬さの変化率の上昇は音速の変化率の上昇から遅れて開始したことから、印象材の硬化反応が開始することで粘度は変化するものの、ショアA硬さを測定できる硬さに到達するまでには一定時間必要であることが示された。これらのことを勘案すると、シリコーン印象材の詳細な初期硬化挙動については、その温度の影響に関する検討を含めて、超音波測定が十分な精度を有していることが示された。

以上のように、本実験の結果から、超音波透過法を用いて硬化中のシリコーン印象材の縦波音速を測定することで初期硬化挙動を把握することが可能であるとともに、試片温度がその硬化特性に及ぼす影響をより詳細に検討できることが示された。