

学 位 論 文

シリコーンラバー応用スポーツマウスガードの基礎的研究  
－物性ならびに適合・吸水試験による評価－

鍵谷 真吾

大学院歯学独立研究科 健康増進口腔科学講座  
(主指導教員：大須賀 直人 教授)

松本歯科大学大学院歯学独立研究科博士 (歯学) 学位申請論文

A study of sports mouthguard made by silicone-based material  
-Evaluation of physical properties, water uptake and adaptability test-

Shingo Kagiya

Department of Oral and Maxillofacial Biology, Graduate School of Oral Medicine  
(Chief Academic Advisor: Professor Naoto Osuga)

The thesis submitted to the Graduate School of Oral Medicine,  
Matsumoto Dental University, for the degree Ph.D. (in Dentistry)

## 要 旨

スポーツマウスガード(以下, MG と略す)は顎顔面口腔領域ならびに脳頭蓋頸部の外傷予防・脳震盪予防を目的として使用されている。その予防効果は材料の持つ衝撃吸収および衝撃分散作用によって外力が減衰され, 歯あるいは歯周組織・骨組織に伝播することに他ならない。加えて口腔内での耐久性も重要な要素であり, 材料学的な検討が行われることは必須である。現在 MG 材として EVA(エチレン酢酸ビニル), ポリオレフィン, ポリスチレン-ポリオレフィン共重合体などが使用されている。外傷予防・脳震盪予防としての MG 材の主たる作用は衝撃吸収性であることを考えると, 他の高分子材料, 例えばシリコンラバー(以下, シリコン)なども使用されても良いように思われるが現在市場には見られない。そこで本研究では各種市販液状シリコンの中から MG 材として応用可能なシリコンを選択し, また汎用性の高い既存 MG 材 2 種類を使用して, 物理・機械的試験を行い比較検討すると共に, 適合性, 吸水性について調査し, MG 材としてのシリコンの有用性を調査した。

実験用シリコン材は市販されているものの中から昭和 34 年食品衛生法厚生省(現厚生労働省)告示 370 ならびに平成 24 年食品衛生法厚労省告示 595 に適合し, 哺乳瓶の乳首やマウスピースなどの原料となり得るもの 6 種類を選び(メーカー成型シート), 参考 MG 材として既存 MG 材で汎用性の高い EVA(エチレン酢酸ビニル)とポリオレフィンからそれぞれ 1 種類を選び(市販シート), 合計 8 種類の材料を使用した。

物理・機械的試験は引張強度, 引張応力, 伸び(JIS K6251), 引裂き強度(JIS K6252), 硬さ(JIS K6253)を,

衝撃吸収試験は自家製の鉄球落下衝撃試験機を使用し 6 項目について調査した。また粘稠度試験は日本薬局方、粘度測定法 2・1・3 に準拠した。適合試験は選定したシリコーンを用いて MG をロストワックス法で、市販 MG 材 2 種類についてはシート圧接法にてそれぞれ実際に MG を製作して行った。吸水試験は選定したシリコーンならびに市販 MG 材 2 種類を重量測定法にて 37℃ 溶液中に浸漬して、1 日後と 14 日後の吸水量(吸水率 Wt%)を求め比較した。

実験で用いた 6 種類のシリコーンは既存 MG 材と比較すると引張強度、引張応力、硬さにおいて低い値を示す傾向にあったが、引裂き強度はポリオレフィンと同等であり、衝撃吸収能はシリコーンが既存 MG 材よりも優れた値を示した。これらの物理・機械的試験の結果からさらに 2 種類のシリコーンを選び、粘稠度試験により MG 製作に利便性のある流動性を有するシリコーンを選定した。適合試験ではシリコーンが既存 MG 材よりも適合性が良かった。これはシリコーンの優れた寸法再現性が歯科臨床において精密印象材に多用されていることから推察できる。吸水試験ではシリコーンはポリオレフィンと同等で吸水性は少なかった。シリコーンは MG 材として耐久性の指標となる引張強度・引裂き強度などの機械的強度をさらに向上させる必要はあるが、MG の使用目的である外傷予防・脳震盪予防という観点から、衝撃吸収能に優れたシリコーンは、MG 材として大きな可能性を有する材料であると考えられる。

## 緒 言

スポーツマウスガード(以下, MG と略す)は, スポーツ時の顎口腔領域ならびに脳頭蓋頸部の外傷予防と脳震盪予防の効果がある<sup>1-12)</sup>. MG が外傷や脳震盪予防の効果を発揮するメカニズムは外力が顎口腔領域に加わった時, MG 材の持つ衝撃吸収能と衝撃分散能によって力を減少・分散させて歯・歯槽骨・顎骨などの硬組織, 口唇・歯肉・舌・頬粘膜などの軟組織に伝播させ, 衝撃力を減衰させることにより外傷や脳震盪を軽減あるいは防止することに他ならない. 従って, MG 材の材料特性, 特に耐久性と衝撃吸収能に関する研究は重要と思われる<sup>13-33)</sup>.

現在, エチレン酢酸ビニル(以下, EVA), ポリオレフィン(以下, PO), ポリスチレン-ポリオレフィン共重合体などを主成分とする MG 材が市販されている. これら軟質素材はそれぞれに特徴を持ち, デザインの多様性, スポーツの種類, 技工操作性, 価格, 製作者・装着者の好みなどにより使い分けられている. MG 材に求められる所要性質の中で最も重要なのが衝撃吸収能であると考慮すると, 上記材料以外にも有効な高分子材料が存在すると思われるが, 現在市場には出ていない. そこで著者は高分子材料として日常汎用性の高い液状シリコンラバー(以下, シリコン)に着目し MG への応用を試みた.

MG 材としてシリコンを応用した文献は少ない. Milward ら<sup>13)</sup>は 1993 年に初めてシリコン製 MG について報告し, さらに 1995 年<sup>14)</sup>に加熱重合タイプのシリコンを使用して上下顎一塊とした MG の製作を試み, 1996 年に室温重合シリコンを MG 用に開発している<sup>15)</sup>. Auroy ら<sup>16)</sup>は MG 用シリコンの硬さと衝撃吸収に関して報告し, Jagger ら<sup>17)</sup>は MG 用の実験的シリコンを試

作り，硬さ，引裂き強度，引張応力，衝撃吸収性などを調査し，加えて既存 MG 材との比較検討を行っている．また廣瀬ら<sup>18)</sup>はスキューバダイビング用マウスピースの強度向上のためのシリコンの応用について報告している．

本研究はこれら先人の研究結果を基にシリコンを MG に応用すべく，シリコンの物理・機械的性質(以下、物性)と既存の MG 材 2 種類とを比較し，物性ならびに適合性，吸水性の観点から MG 材としての可能性を調査しその有用性を検討した．

## 材料と方法

### 1. 材料

実験に使用した材料を表 1 に示す。材料 No.1 から No.6 までがシリコンで、廣瀬ら<sup>18)</sup>の論文を参考に、昭和 34 年食品衛生法厚生省(現厚生労働省)告示 370 号ならびに平成 24 年食品衛生法厚労省告示 525 号に適合し、哺乳瓶の乳首やマウスピースなどの原料に使用されており、MG 材として口腔内での使用に問題のない 6 種類である。No.1 から No.6 までの材料は製造会社に縦・横 15.0 cm、厚さ 2.0 mm のほぼ正方形のシートの製作を依頼した。No.7 Ethylene vinyl acetate(EVA)(Capture Sheet<sup>®</sup>, Lot No.405, 松風, 京都, 日本)と No.8 Polyolefin(PO)(MG21<sup>®</sup>, Lot No.6105111, CGK, 東京, 日本)は現在市販されていて汎用性の高い MG 材である。

### 2. 測定方法ならびに測定装置

8 種類全ての材料について以下の物性試験を行った。測定環境は室温  $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度  $53 \pm 1\%$  の室内にて行った。

#### 引張試験(JIS K6251)

試験片はダンベル状 1 号形(図 1-A)を用いた。この試験片は平行部分の幅が 10.0 mm、平行部分の長さが 40.0 mm、厚さ 3.0 mm 以下を必要とするため、メーカーに製作依頼した厚さ 2.0 mm の実験的シリコン材ならびに 2.0 mm 厚さの 2 種類の既存 MG 材の各スラップを打ち抜きカッター(ヨシミツ精機, 東京, 日本)を試料打ち抜き機(ヨシミツ精機)に取り付け 7 枚採取した。採取した試験片には標線印を用いて 40.0 mm の標線を印記した。標線間の厚さの差が 0.1 mm 以上あるもの、幅の異なるもの、異

物,気泡,傷のあるものは除外した. 試験片の厚さを 2.0 mm としているが, 確認のため標線間 5カ所の厚さを測厚器(SS-10 型, 高分子計器, 京都, 日本)にて測定し, 平均値を求め, その不同が±2.0%以内であることを確認した. 本試験より, 以下の引張強度(MPa), 100%引張応力(MPa), 伸び(%)をそれぞれ求めた.

引張強度(MPa)  $T_B = F_B / A$  ( $F_B$ : 最大荷重、 $A$ : 試験片の断面積)

引張応力(MPa)  $M_n = F_n / A$  ( $F_n$ : 特定の伸び時における荷重、 $A$ : 試験片の断面積)

引張応力は試験片に 100%の伸びを与えた時の荷重について測定し, 標線間距離が 80.0 mm に達した時の荷重を読み取った.

伸び(%)  $E_B = L_1 - L_0 / L_0 \times 100$  ( $L_0$ : 標線間距離,  $L_1$ : 切断時の標線間の長さ)

#### 引裂き強度試験(JIS K6252)

試験片には B 形(図 1-B)を用いた. 長さ 10.0 cm, 幅 20.0 mm, 内角 90°, 内角に対する彎曲部は R13.5 mm, 平行部分との移行部の彎曲は R20.0 mm であった. 試験片は試料打ち抜きカッターを打ち抜き機に取り付け 7 枚採取した. 引張試験と同様に, 試験片の厚さを 5 回測定し, その平均値の不同が±2.0%以内であることを確認した. 計算は次式によって行った.

引裂き強度(kgf/cm)  $T_R = F / t$  ( $F$ : 最大荷重、 $t$ =試験片の試験部分の厚さ)

引張試験, 引裂き強度試では, 万能試験機(INSTRON 5882<sup>®</sup>, Instron, Massachusetts, USA)を使用し, クロスヘッドスピード 500 mm/min で行った.

## 硬さ (Durometer A) 試験 (JIS K6253)

試験片は縦・横 3.0 cm 打ち抜きカッターにて厚さ 2.0 mm のシートより 7 枚採取した(図 1-C).

スプリング式硬さ試験(A型)を採用し、測定器は定圧荷重器(GS-710, TECLOCK, 東京, 日本)を用い、測定に際し試験片を 7 枚重ね、厚さを JIS 規格に則り 12.0 mm 以上として任意の計測点 5 ヲ所を測定し、その平均値と標準偏差を求めた。

## 衝撃吸収試験

硬さ試験に使用した試験片と同じサイズのものと同じ方法で採取した(図 1-C)。衝撃吸収能を評価するために、Takamata<sup>31)</sup>の論文を参考に、図 2 に示す自家製の鉄球落下衝撃試験装置を使用した。試験装置全体は鉄球落下装置、衝撃信号解析記録装置、衝撃信号入力コントロールボックス、電磁石電流変換器で構成されている。鉄球落下装置スチール台座下面には 3 個のロードセル(共和電業, 東京, 日本)が正三角形に配置され、この重心に鉄球が落下するように設計し、鉄球の直径は 25.0 cm で重さは 65.6 g である。落下高さは 30.0 cm とした。衝撃信号解析記録装置(EDX-2000A, 共和電業)を使用し、モニターに衝撃波形をディスプレイし、最大衝撃力ならびに衝撃力の減衰を内蔵の FFT アナライザーにより解析した。衝撃信号入力コントロールボックスは 3 個のロードセルからの信号を平均化し、入力信号を 1 本化して衝撃信号解析記録装置に入力する装置である。電流変換器は鉄球の落下に電磁石を用いているため、交流電流を直流電流に変換するために使用した。

試験片は厚さ 2.0 mm の試料を縦・横 3.0 cm のほぼ正方形に製作し、8 種類の実験用材料それぞれに 7 片ずつ、

合計 56 片を打ち抜きカッターを打ち抜き機に取り付け製作した。はじめに衝撃力のコントロール値を得るために、測定装置のスチール製台座に鉄球を直接落下させ、7 回落下時の平均荷重(kN)を求めた(Impact force(IF))。続いて各 7 枚の試験片の衝撃力を測定し、この平均値(Transmitted force(TF))を、コントロール値から減じた値を衝撃吸収能(Energy absorption(EA))とした。

$$EA(kN)=IF-TF$$

試料の測定に際しては、できる限り口腔内温度における環境を考慮し、試験片を 37℃ 恒温槽(MINI INCUBATOR IC-150M<sup>®</sup>, アズワン, 大阪, 日本)に約 3 分間浸漬した後、実験に供した。

#### 粘稠度試験

物性試験の結果から、液状でのシリコーンの入手が可能であった S1~S3 のうち S2 と S3 を候補に選び、両材料の粘稠度試験を行い、臨床に応用しうる技工操作性の優れている材料を選定した。測定は日本薬局方、粘度測定法 2・1・3 に準拠し、全自動粘弾性測定装置(Physica MCR101, Anton Paar, Graz, Austria)を使用し、センサーにコーンプレート CP20-2( $\phi$  20 mm, 角度 2°)を用いて、せん断速度 0→30→0S<sup>-1</sup>で行った。試料台温度は 25℃とした。

#### 適合試験

適合試験に使用した材料を表 2 に示す。物性試験ならびに粘稠度試験の結果から S2 のシリコーンを選び、適合試験用の MG を製作した。シリコーン MG との比較のため既存 MG 材として、EVA(EVAMG, 山八歯材工業, 愛知, 日本)と PO(CapSPro, 松風, 京都, 日本)を選び、歯科技工

用成型器（エルコフォーム 3D<sup>®</sup>，Erkodent, Pfalzgrafenweiler, Germany）に対合歯圧痕成型器（オクルフォーム<sup>®</sup>，Erkodent）を取り付け MG 成型中に対合歯咬合面の圧痕を印記した（図 4）。この際，大臼歯部における MG の厚さが 1.5～2.0 mm となるように対合歯圧痕成型器に取り付けられている切歯指導釘を 3.0 mm 挙上した。製作者の違いによる誤差をなくすため，MG の製作には歯科技工士として 40 年以上の経験があり，マウスガードテクニカルインストラクターの資格を有する同一の者が製作した。また，製作方法が異なるシリコーンと市販 MG 材の形態を同一にするため，シリコーン MG 製作時に PO で製作した MG を埋没しシリコーン MG の形態とした。シリコーン MG の製作には FRP(Fiber Reinforcement Plastic)フラスクを使用し，マイクロ波重合(500 W、15 分)を行った(図 3)。S2 の流動性は S3 よりも低いものの，石膏陰型への填入には気泡を混入しないように細心の注意を払い，シリコーンが流れ出ないようにフラスクの後方を高く設定した。

測定方法は適合試験に際して，MG に加わる荷重を一定にするためにサポートテーブルを製作した。上顎石膏模型を平均値咬合器（スペイシー咬合器 G，YDM，東京，日本）に咬合平面板を用い，上弓と平行に再装着した。装着後 MG を歯列に戻し，普通石膏にて MG 咬合面と石膏上面を約 5～10 mm の間隙を空けて一次テーブルを製作した。硬化後，切歯指導釘が切歯指導板と接触していることを確認し，MG 咬合面が約 1.0 mm 被覆するように低膨張率石膏（硬化膨張率 0.06%，W/P0.26，ハイマウント<sup>®</sup>，サンエス石膏社製，大阪，日本）を盛り足し二次テーブルを製作した（図 5）。適合試験の際，切歯指導釘が切歯指導板と接触する位置で荷重が停止することで，軟質素材である

MG に圧力による変形を生じさせることなく，常に一定の位置・一定の荷重で適合試験が行われるように配慮した．

適合試験材としてフィットチェッカー<sup>®</sup> (以下 Fit, Lot No. 1402051, GC, 東京, 日本)を使用した．この試験材は EVA, PO との接着性はないが，シリコーンとは接着する可能性があるため，事前にシリコーン MG の内面に分離材 (バリアーコート No.6<sup>®</sup>, Lot No. 209123, 信越化学, 東京, 日本)を均一に塗布し十分乾燥させ，接着しないように前処理した．同じ条件で適合試験を行うため，EVA と PO の MG の内面にも分離材を一層塗布した．また石膏模型上の歯列ならびに歯肉頬移行部には極めて薄くワセリンを塗布し，溢れ出た余剰 Fit の除去が容易に行なえるように考慮し，適合性に影響を与えないように細心の注意を払った．硬化後，模型と MG 内面の Fit を剥がし (図 6), 1/10000 g まで計量可能な重量測定装置 (LIBROR AEU-210<sup>®</sup>, 島津製作所, 京都, 日本)にて測定した．1 種類の MG について 7 回の適合試験を行い，MG と石膏歯列模型との間隙に介在した Fit の重量を測定し平均値と標準偏差を求めた．測定室の温度および湿度はそれぞれ  $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$  および  $53 \pm 1\%$  とした．

得られた重量を体積換算するために金型 (内径 10 mm × 高さ 10 mm) を用いて練和した Fit を金型に満たし，硬化後の重量を測定した．7 個の試料を製作し，その平均値は 0.9291 g であり，また金型の体積を底面積 × 高さで求め， $0.785 \text{ cm}^3$  の値を得た (図 7)．

#### 吸水試験

吸水試験に使用した材料を表 3 に示す．S2 の試験片は FRP フラスクを使用してマイクロ波重合で製作するため，

市販 MG 材シートから硬さ試験ならびに衝撃吸収試験に使用した試験片と同様の大きさ(縦・横 3.0 cm, 厚さ 2.0 mm)・方法で 7 枚採取し, これを FRP フラスクに埋没して石膏陰型を製作した. ここに液状の S2 を填入し, 500 W で 15 分重合し試験片を製作した. 市販 MG 材の試験片は, 実際の MG 製作工程に準じるため, 加熱成型器 (AIRBACK XQ MODEL101<sup>®</sup>, 山八歯材工業, 東京, 日本) を用いて, エアバックのシートフレームに縦・横 14.0 cm, 厚さ 2.0 mm の四角形のスチール板を置き, シートフレームをヒーターに約 3.0 cm まで近づけ, スチール板を手指で触れる程度に加温し, そこにシート状の MG 材を乗せ, さらに約

10 分加熱し, 軟化した状態を目視で確認した後, 加熱を止め自然放冷後, 試験片を切り出した.

37℃ 蒸留水を使用し, 重量測定法により計量した. 製作した S2, EVA, PO の試験片それぞれ 7 片を溶液に浸漬する前の乾燥試料とするために, 無水硫酸カルシウムを主成分とした乾燥剤入りのデシケータ中に設置し保管した. 24 時間後, 乾燥試料 7 片をそれぞれ 1/10000 g まで計量可能な重量測定装置 (LIBROR AEU-210<sup>®</sup>, 島津製作所) にて重量を測定し, 蒸留水が満たされたガラス容器に浸漬した後, 恒温槽 (37℃ ± 0.7℃) (MINI INCUBATOR IC-150M<sup>®</sup>, アズワン) に設置した. 浸漬終了後, 試料表面に付着している水分を市販のティッシュペーパーにて完全に拭き取り表面乾燥飽和状態を確認した後, 計量した. 計量は 1 日後と 14 日後の 2 回行い, 乾燥後試料 7 枚の重量と蒸留水浸漬後試料 7 枚の重量とから吸水率を次式により算出した.

$$\text{Wt}(\%) = (\text{weight}(\text{saturated}) - \text{weight}(\text{dry})) \div \text{weight}(\text{dry}) \times 100$$

## 統計処理

まず、分散の均一化を確認するために Bartlette's test を行い、この値が  $\chi^2$  検定値 ( $p < 0.05$ ) よりも小さい時、ANOVA (Analysis of variance) を行い、大きい時には ANOVA に代わって Welch test を行った。ANOVA により各群の平均値間に有意差があった時、多重比較 Tukey-Kramer 法を用い、有意性 ( $p < 0.05$ ) を検討した (Microsoft Excel<sup>®</sup>: Microsoft, Washington, USA).

## 結 果

引張強度試験では，EVA が 12.27MPa と一番の強度を示した．7U は PO と同等の強度を示したが，その他のシリコーンは 7MPa 以下と低い値を示した(図 8)．

引張応力試験では，EVA が 4.29MPa，PO が 3.84MPa と高い値を示したが，シリコーンは総じて 3MPa 以下と低い値を示した(図 9)．

伸び試験では，5U が 800% 以上の伸びを示したが，その他のシリコーンは既存 MG 材とほぼ同様の値を示し，差が確認できなかった(図 10)．

引裂き強度試験では，EVA が唯一 40kgf/cm 以上の強度を示した．シリコーンは PO と同等の 30kgf/cm 前後の強度を示した(図 11)．

硬さ試験では，既存 MG 材 2 種はともに 80 以上の硬さを示したが，シリコーンは 70 以下と低い値を示した(図 12)．

衝撃吸収試験では，3U が 0.62kN と最も高い値を示し，全てのシリコーンが既存 MG 材よりも優れた値を示し，EVA は 0.54kN と低い値を示した(図 13)．

粘稠度試験では，S2 と S3 の粘稠度に約 300 Pas の差が認められた．この結果は S2 の流動性が S3 よりも低いことが確認できた(図 14)．

適合試験では，S2 が 0.67 cm<sup>3</sup> の値を示し適合性が最も良く，次いで PO が 0.70 cm<sup>3</sup> を示し，EVA が 0.90 cm<sup>3</sup> を示し適合性が悪いことが確認できた(図 15)．

吸水試験では，S2，EVA，PO の 3 種類の材料全てで吸水が認められ，PO と S2 がほぼ同等で，EVA の吸水が一番少なかった(図 16)．

吸水試験では，いずれの材料においても 1 日後と 14 日

後での吸水率に有意な差は認められなかった(図 16).

## 考 察

MG の新規材料としてシリコーンの応用を試みた。市販されている液状シリコーン材は多種にわたり，どのシリコーンが MG に最適であるかまず物性試験・粘稠度試験を行った。特に物性試験では MG にとって最も重要と思われる衝撃吸収能と口腔内での維持・固定，耐久性に重要と思われる硬さ，また咬合時の破断に抵抗する引裂き強度そして生体安全性などを最優先し，液状シリコーン材の中から付加重合型二液混合性シリコーンである S2 を選んだ。さらにこのシリコーンの適合性，吸水性を調査し，既存の市販 MG 材との比較を行い臨床応用への可能性を調査した。

### 1. 実験材料について

#### 1) 選択した液状シリコーン材

6 種類の市販液状シリコーンから S2 を選択したが，その理由として物性試験結果に加え，第 1 に平成 24 年厚生労働省告示 595 食品衛生法第 10 条第 1 項に適合し生体安全性が得られていること，第 2 に常温付加重合型シリコーンで歯科領域では印象材等に使用されて寸法精度に優れていると考えられること，第 3 に MG 材として硬さは既存 MG 材である EVA や PO よりも値は低いものの，引裂き強度は PO とほぼ同等で，衝撃吸収能も EVA や PO よりも高い値が得られていたこと，第 4 にメーカーの成分組成表から S2 はフィラーとしてヒュームドシリカ（粒子径 5～50nm）と加硫促進剤として白金系触媒が合わせて約 10%含有されており操作性が良いと思われたからである，ヒュームドシリカはシリコーン化合物や有機ポリマーの補強に使用され，物性を向上させるといわれている

34).

## 2) 市販 MG 材について

実験に使用した既存 MG 材は臨床で汎用性が高いと思われる EVA と PO の 2 種類である<sup>29)</sup>. これらの材料は市販のシートを加熱加圧吸引して MG を製作するため, 硬さ試験, 衝撃試験の試験片も, 実際の MG 製作と同様に加熱したものを自然放冷後に採取することとした. この方法により, 加圧吸引は無いもののできる限り実際に製作する MG の物性に近づけることが出来ると考えたからである.

適合試験と吸水試験に使用した MG 材が異なる理由は, 吸水試験を物性試験の範疇と考え, JIS 規格では物性試験の厚さが 2.0mm のため, 吸水試験の試験片の厚さも同じ 2.0mm が良いと考えた. しかし適合試験に使用した PO に 2.0mm 厚さのものが入手できず, 同じ PO 系で 2.0mm 厚さの別の材料を選んだ. また EVA では本学病院で汎用性が高い材料の吸水性を知りたかったためこの材料を用いた.

## 2. 実験方法について

物性試験では 6 種類のシリコーン材, 全てについてメーカー製作のシートから試験片を採取し, 引張強度, 引張応力, 伸び, 硬さ, 引裂き強度を各 JIS 規格に準拠し行った. 衝撃試験は自家製の鉄球落下試験機を使用した<sup>34)</sup>. この結果から MG 製作に有用な物性を持つ 2 種類のシリコーン(S2 と S3)を選び, さらに粘稠度試験を行い, そのフローカーブから技工操作性が良いと思われる S2 を選定した. 適合試験と吸水試験も S2 を用いて行うこととしたが, 試験片を液状シリコーンから製作することになり重合硬化に時間がかかる. メーカーの指示書によると S2

は室温で 24 時間以上，60℃で 4 時間の重合時間が必要とあり，重合硬化方法に一考を要した．そこで硬化時間の短縮のためにマイクロ波重合を試みた．予備実験で 500 W, 15～25 分で硬化することが確認されたため，この条件で試験片を製作することとした．FRP フラスコを用いて石膏陰型を作り，そこに液状シリコーンを填入することになり操作の煩雑性は否めなかった．マイクロ波重合の利点として，重合時間の短縮のみならず，物性，すなわち硬さと引裂き強度が増加する<sup>35)</sup>．ビニルシリコーンは 2 官能のビニル基と 2 官能のヒドロゲン基が反応して硬化するが，通常，室温程度では未反応官能基が存在し引裂き強度は極めて弱い．ここにマイクロ波による振動あるいは加熱により未反応の官能基が反応し，反応率が上昇しその結果，架橋密度が高まることで物性が向上すると考えられる．臨床では液状シリコーンを用いてロストワックス法で MG を製作することを考えると，マイクロ波による硬化時間の短縮と物性の向上は大きな利点となり得る．既存 MG 材は前述のようにシートを加熱し放冷後，試験片を切り出し使用した．

適合試験方法に関しては先人の業績を参考<sup>36-39)</sup>とした．松永ら<sup>36)</sup>は，マウスガード内面にシリコーン印象材を盛り上顎歯列模型に圧接し，硬化後，その厚さをマイクロメーターで測定する方法を，前田ら<sup>37)</sup>，矢儀ら<sup>38)</sup>は Digital Image 計測法を，大谷ら<sup>39)</sup>はマウスガードを切断し間隙を測定する，いわゆる切断標本計測試験法を用いている．シリコーン印象材をマイクロメーターで測定する方法では測定鉗子の圧力を一定にすることが難しく，また切断標本計測試験法では切断時のマウスガードの変形が生じる危険性もある．そこで本適合試験は松永ら<sup>36)</sup>の方法を参考とし，実際の MG を製作し，MG 内面にシリ

コーン適合試験材を盛り上顎歯列模型に圧接し，余剰部分を取り除いた硬化後の適合試験材の重量を測定した．得られた適合試験材の重量を体積に変換することで，模型と MG 内面との隙間の量を体積として具体的に捉えることができた．本実験に使用した適合試験法は独自のものであり一般化されていないものの，軟質素材である MG の適合試験には有用と考えた．また，現在 MG の耐用年数は 1 年程度と言われているが，この適合試験法が普及することで MG 交換時期の一つの目安になり得るとも考えた．

### 3. 結果について

6 種類の実験用シリコーン材のうち 7U が引張強度，引張応力が大きく現れ，5U の伸びが最も大きく現れた．引裂き強度では 6 種類のシリコーン材に有意な差はなく，硬さでは 7U が大きく現れ，次いで S2、5U であった．衝撃吸収能をみると，3U が最も衝撃吸収能が大きく現れた．既存の MG 材では EVA が引張強度，引張応力，引裂き強度，硬さがそれぞれ大きく現れたが，衝撃吸収能は全ての材料の中で最も低い値であった．PO は引張応力と硬さが大きく現れ，引裂き強度では 6 種類のシリコーン材と同等であった．また衝撃吸収能も S1 と同程度であった．総じてシリコーン材の物性は既存の MG 材と比較して物性値は低く現れたものの，S2 の引裂き強度，衝撃吸収能は優位に表れ，MG に応用する材料としての可能性が認められた．今回実験に使用したシリコーンはメーカーに製作依頼したシートについての実験結果で，MG を技工室で製作する為には，ロストワックス法での製作となり，液状シリコーンを用いることになる．流動性の大きい材料は石膏陰型への填入も困難になり，気泡の混入も避けら

れない。適度な硬さは衝撃吸収能と関係し、また口腔内での維持、特に歯牙のアンダーカットに入る部分の強度、耐久性とも関係し、引裂き強度は運動中に強く噛みしめた時に容易に咬断しないための性質で重要である。今後、シリコーン材の流動性を改良すると共に耐久性に影響すると思われる硬さ、引裂き強度のさらなる向上と技工操作性の向上、加えてシリコーン材の重合硬化時間の短縮を目指して改良を進める必要がある。

適合試験は実際に MG を製作し行った。シリコーン製 MG には S2 を用いてロストワックス法によりマイクロ波重合で製作した。結果は調査した 3 材料中シリコーンが最も適合が良く、シリコーンの利点である型取り材としての精度が具現化されたものと思われる。またマイクロ波を用いることで、加熱方向に依存しない均一な重合により適合が良かったとも考えられる。適合性は口腔内での維持・安定に重要であり、激しい動きで簡単に外れてしまうようでは MG の目的を果たせない。今回の調査では EVA の適合が良くなかったが、それが実際に MG を使用する上で許容範囲内であるかどうかも含めて今後の検討が必要である。

吸水性に関してシリコーンは疎水性であるものの若干の吸水性が知られている<sup>40)</sup>。口腔内では常に湿潤した環境にあり、MG の吸水性は清潔性、耐久性にとって重要である。シリコーンは吸水性が少ないと言われる PO とほぼ同等であり、吸水性が少なかった理由の一つにビニルシリコーンの 2 官能の vinyl 基と 2 官能の hydrogen 基がマイクロ波の振動と熱により未反応多官能基の反応率が高まり、架橋密度が増加し同時に分子間結合が強固に密になったためと考えられる。

## 結 論

本研究はスポーツマウスガードの新規材料としてシリコーンラバーに着目し，マウスガードにとって有用な性質を備えるシリコーンラバーを選択する目的で，市販液状シリコーンラバー6種類の物理・機械的試験，粘稠度試験，適合試験，吸水試験ならびに参考とした市販既存マウスガード材2種類について比較検討し，以下の結論を得た．

1. 本研究の衝撃吸収試験や引裂き強度試験から，スポーツマウスガード材として有用な所要条件を満たす付加重合型二液混合性液状シリコーンラバーを選定することができた．
2. シリコーンラバー製マウスガードは既存マウスガードより衝撃吸収能に優れ，適合性が良いことが確認できた．
3. シリコーンラバーの重合硬化方法としてマイクロ波を応用することで，硬化時間を短縮することができた．

以上の結論は，今後の物理・機械的性質の向上は必要だが，適合性や衝撃吸収能に優れるシリコーンラバーは新しいスポーツマウスガード材として，様々なスポーツシーンでの応用が可能であることを示唆している．

## 利益相反について

本研究で使用した 6 種類の液状シリコーンは，株式会社モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズから 3 種類，信越化学工業株式会社から 3 種類ご提供いただいたが，2 社と著者との間に利益相反は一切ない．

## 謝 辞

稿を終えるに臨み，ご懇篤なるご指導ご校閲を賜りました本学大学院顎口腔機能制御学講座前教授の鷹股哲也先生に謹んで感謝の意を表します．さらに，終始懇切なるご指導とご協力をいただきました本学歯科理工学講座の永澤栄教授，入門歯科医学の谷内秀寿先生に心から御礼申し上げます．

また，本研究を遂行するにあたり実験材料を快く提供していただいた株式会社モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ，実験材料の提供のみならず技術的なご助言を賜り，終始本研究に深いご理解をいただきました信越化学工業株式会社の桜井直子氏，ネオ製薬工業株式会社長野工場開発部の小澤雅宏氏，木瀬俊彦氏に深甚なる謝意を表します．

最後に，実験試料の製作にご協力いただいた元本学技工部の百瀬義信先生，実験をサポートしていただいた本学歯科補綴学講座の笠原隼男先生、大井俊昌先生に深く感謝の意を表します．

## 文 献

- 1) Stenger J M, Lawson E A, Wright J M (1964) MOUTHGUARDS: Protection against shock to head, neck and teeth. J Am Dent Assoc 69:273-281.
- 2) 前田憲昭, 尾上裕悦 (1991) 顎顔面骨の生体力学的解析に基づくマウスガードの開発. 日本歯科医師会雑誌 43:21-26.
- 3) 石島 勉, 平井敏博 (1992) マウスガードによるスポーツ外傷・スポーツ障害の予防. 歯科ジャーナル 36(4):517-524.
- 4) 長谷川 裕 (1994) マウスガードの形態がヒト乾燥下顎骨の振動形態, 振動吸収に及ぼす影響に関する基礎的研究. 口病誌 61:309-328.
- 5) Ou M, Taniguchi H and Ohyama T (1996) Analysis on decay rate of vibration following impact to human dry skull with and without mouthguard. Bull Tokyo Med Dent Univ 43:13-24.
- 6) 住吉周平, 南部敏之, 本田武司 (1996) マウスガードのスポーツ外傷予防効果—オトガイ部打撲を想定した有限要素法解析—. 日口外誌 42:1192-1199.
- 7) Morikawa M, Taniguchi H and Ohyama T (1998) Evaluation of athletic mouthguard through vibration test on maxillary teeth of human dry skull. J Med Dent Sci 45:9-18.
- 8) Komin O, Taniguchi H, Oki M (1999) Observation of the vibratory characteristics of the inanimate human skull with mouthguards through displacement value on modal analysis. J Sports Dent 2:17-25.

- 9) 田島 徹, 嶋田 淳 (2003) オトガイ部衝撃荷重に対する頭蓋骨の力学的挙動—マウスガードの衝撃緩衝能についての実験的研究—. スポーツ歯誌 6:1-15.
- 10) 石上恵一, 武田友孝 (2003) マウスガードによる歯の防護の科学的根拠. 臨床スポーツ医学 20:1373-1377.
- 11) Matsui R, Yamanaka T, Iida T (2006) Modal analysis of maxillary dentition in human subjects with and without a mouthguard. J Sports Dent 10:6-15.
- 12) 鷹股哲也, 山木貴子, 沼尾尚也 (2008) スポーツマウスガードの外傷予防効果に関する基礎的研究—三次元有限要素解析法の応用—. スポーツ歯誌 12:38-49.
- 13) Milward P J and Jagger R G (1993) The silicone mouthguard for contact sports. Dent Lab 18:30-31.
- 14) Milward P J and Jagger R G (1995) Heat-cured silicone bimaxillary mouthguard. J Prosthet Dent 74:432-433.
- 15) Milward P J (1996) Development of a room temperature vulcanizing silicone for use as a mouthguard material [thesis] Cardiff UK: Univ of Wales.
- 16) Auroy P and Zmanter N E (1996) Hardness and shock absorption of silicone rubber for mouth. J Prosthet Dent 75:463-471.
- 17) Jagger R, Milward P and Waters M (2000) Properties of an experimental mouthguard materials. Int J Prostho 13:416-419.
- 18) 廣瀬俊章, 小野高裕, 前田芳信 (2012) スキューバ

- ダイビング用マウスピースの材料強度に関する調査.  
スポーツ歯誌 16: 10~13.
- 19) 山本鉄雄 (1989) マウスプロテクターの機能に関する研究 第 1 報 衝撃吸収試験からの考察. 鶴見歯学 15:335-342.
  - 20) 石島 勉, 月村雅史, 山口俊樹(1992) カスタムメイド・マウスガード材料に関する基礎的研究 第 2 報 衝撃吸収能について. 補綴誌 36:361-366.
  - 21) 南部敏之, 牧嶋孝生, 尾上裕悦 (1992) 積層式弾性緩衝材を用いた口腔内マウスガードの緩衝特性. 日本機械学会論文集 920:34-36.
  - 22) Auroy P and Zmanter N E (1996) Hardness and shock absorption of silicone rubber for mouth. J Prosthet Dent 75:463-471.
  - 23) 前田芳信, 大谷隆之, 山田道生 (1997) 衝撃吸収性の高いマウスガードの開発. 補綴誌 41:489-494.
  - 24) Bulsara Y R and Matthew I R (1998) Forces transmitted through a laminated mouthguard material with a Sorbothane insert. Endod Dent Traumatol 14:45-47.
  - 25) Westerman B, Stringfellow P M and Eccleston J A (2000) The effect on energy absorption of hard inserts in laminated EVA mouthguard. Aus Dent J 45:21-23.
  - 26) Westerman B, Stringfellow P M and Eccleston J A (2002) Beneficial effects of air inclusion on the performance of ethylene vinyl acetate (EVA) mouthguard material. Br J Sp Med 26:51-53.
  - 27) 前田芳信, 山田純子 (2003) マウスガード用の新素材の応用開発:理想的な構造と材質を求めて. 臨床スポ

- ーツ医学 20:1391-1399.
- 28) 飯沼光生, 柿原秀年, 長谷川信乃 (2003) マウスガードの衝撃吸収効果について. スポーツ歯誌 6:16-20.
- 29) 山田純子, 前田芳信, 米畑有理 (2003) 形成後のマウスガードの厚みについて—形成方法による違い—. スポーツ歯誌 6:42-45.
- 30) 富田貴志 (2006) マウスガード材への衝撃に対する吸収と分散の関係. 日大歯学 80:95-100.
- 31) Takamata T, Hashii K, Yamaki T (2009) Shock absorption characteristics of commercial custom-made sports mouthguard materials. Int J Sports Dent 2:62-71.
- 32) 鷹股哲也, 橋井公三郎, 山木貴子 (2010) マウスガード材の粘弾性特性と衝撃減衰能に関する基礎的研究. スポーツ歯誌 13:60-69.
- 33) 鷹股哲也, 橋井公三郎, 岡田芳幸 (2011) マウスガード材の衝撃荷重時の反発性能に関する実験的研究—高速度カメラによる動体解析—. スポーツ歯誌 14:39-46.
- 34) ヒュームドシリカ :  
<http://www.cabot-corp.jp/Silicas-And-Aluminas/Silicones>(2014.3.6)
- 35) 鷹股哲也, 谷内秀寿, 笹山智加 (2014) シリコーンラバー応用スポーツマウスガードの基礎的研究—その3 室温ならびにマイクロ波加硫の物性について—. 第25回日本スポーツ歯科医学会 事後抄録 129.
- 36) 松永幸裕, 天川三奈, 田中光郎 (1997) 作製者の違いによるマウスガード適合状態の差異—歯科医師と高校ラグビー選手の比較—. 小児歯誌 35:41-46.
- 37) Maeda Y, Yonehara Y, Machi H (2004) A method for

evaluating accuracy of fit for mouthguard in clinical situation: Comparison 2D and 3D method. J Sports Dent 7:58-61.

- 38) 矢儀一智, 前田芳信, 安藤貴則 (2009) マウスガード再形成による適合・高径への影響－成長期でのマウスガード使用を想定して－. スポーツ歯誌 12:63-66.
- 39) 大谷隆一郎, 苦瓜明彦, 上松信助 (2007) 新素材マウスガードシートの基礎的, 臨床的検討. 岐歯学誌 34:55-63.
- 40) 山谷正明 (2013) シリコンとシリコーンの科学 信越化学工業編. 8-11. 日刊工業新聞社, 東京.

## 付図説明文

### 図 1

物理・機械的試験に使用した試験片

A：引張強度，引張応力，伸び(JIS K6251 に準拠)

B：引裂き強度(JIS K6252 に準拠)

C：硬さ(JIS K6253 に準拠)

### 図 2

衝撃吸収試験に使用した鉄球落下衝撃試験装置

### 図 3

S2 で製作した適合試験用シリコン製マウスガード(咬合面観)

### 図 4

適合試験で MG を製作した歯科技工用成型器

### 図 5

3 種類の適合試験用 MG とサポートテーブル

### 図 6

適合試験でマウスガード内面と模型に介在した適合試験材

### 図 7

適合試験で重量を体積換算するために用いた金型と適合試験材

### 図 8

引張強度試験

### 図 9

引張応力試験

### 図 10

伸び試験

### 図 11

引裂き強度試験

図 12

硬さ試験 Durometer A

図 13

衝撃吸収試験

図 14

粘稠度試験で得られた S2 と S3 のフローカーブ

図 15

適合試験

図 16

吸水試験

表 1

物理・機械的試験に使用した材料

表 2

適合試験に使用した材料

表 3

吸水試験に使用した材料

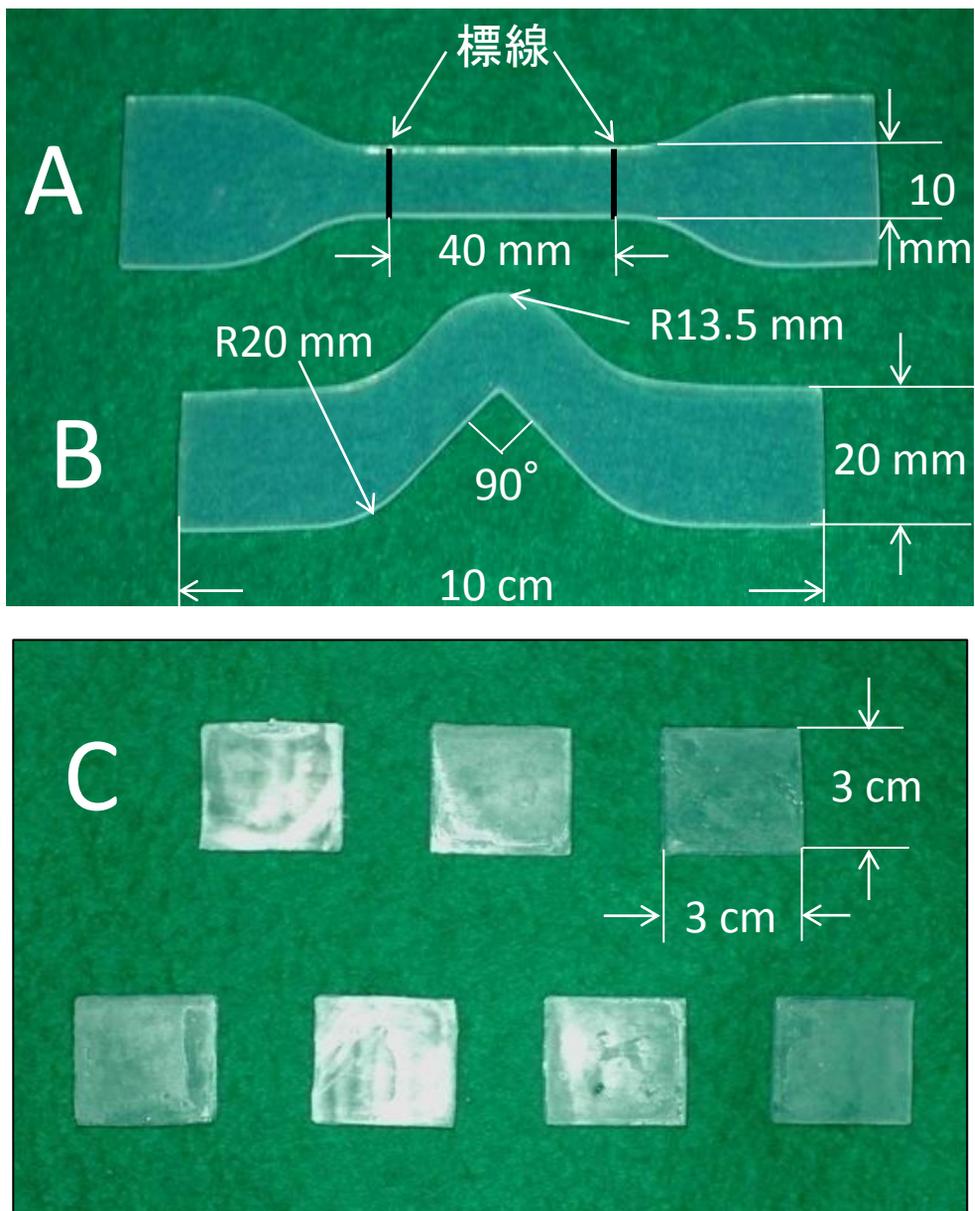


図 1

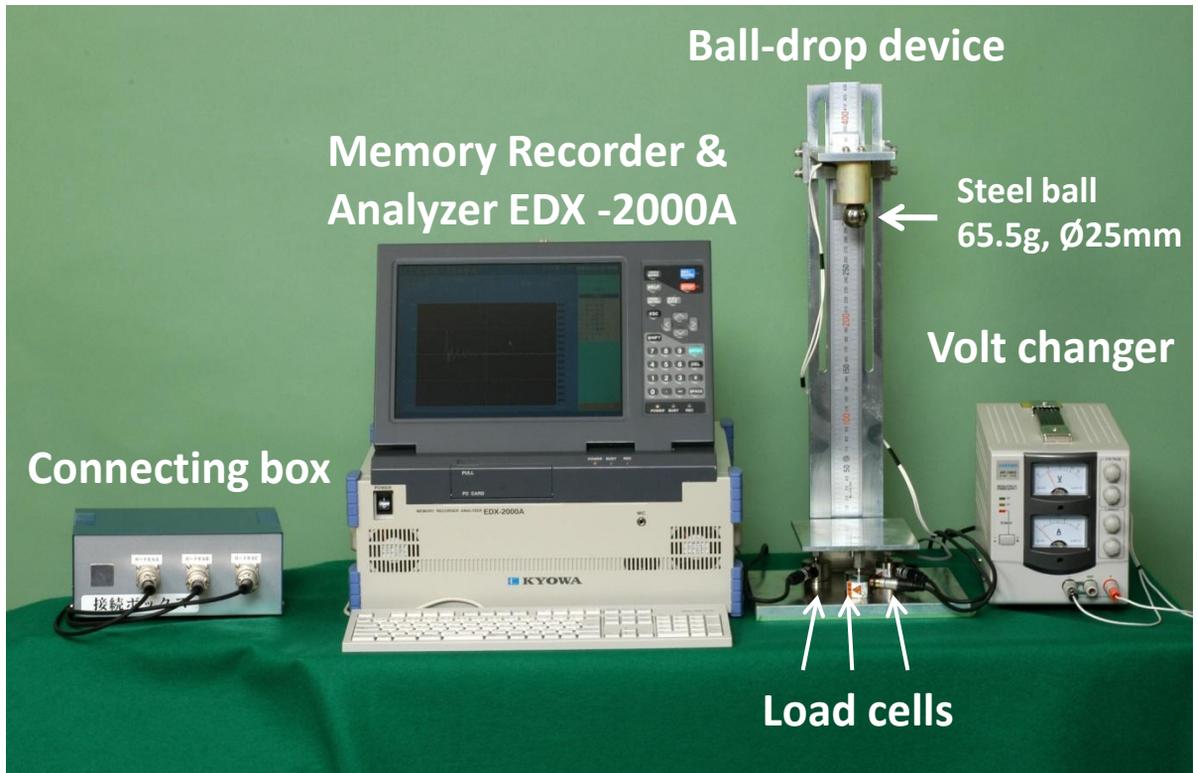


図 2



图 3

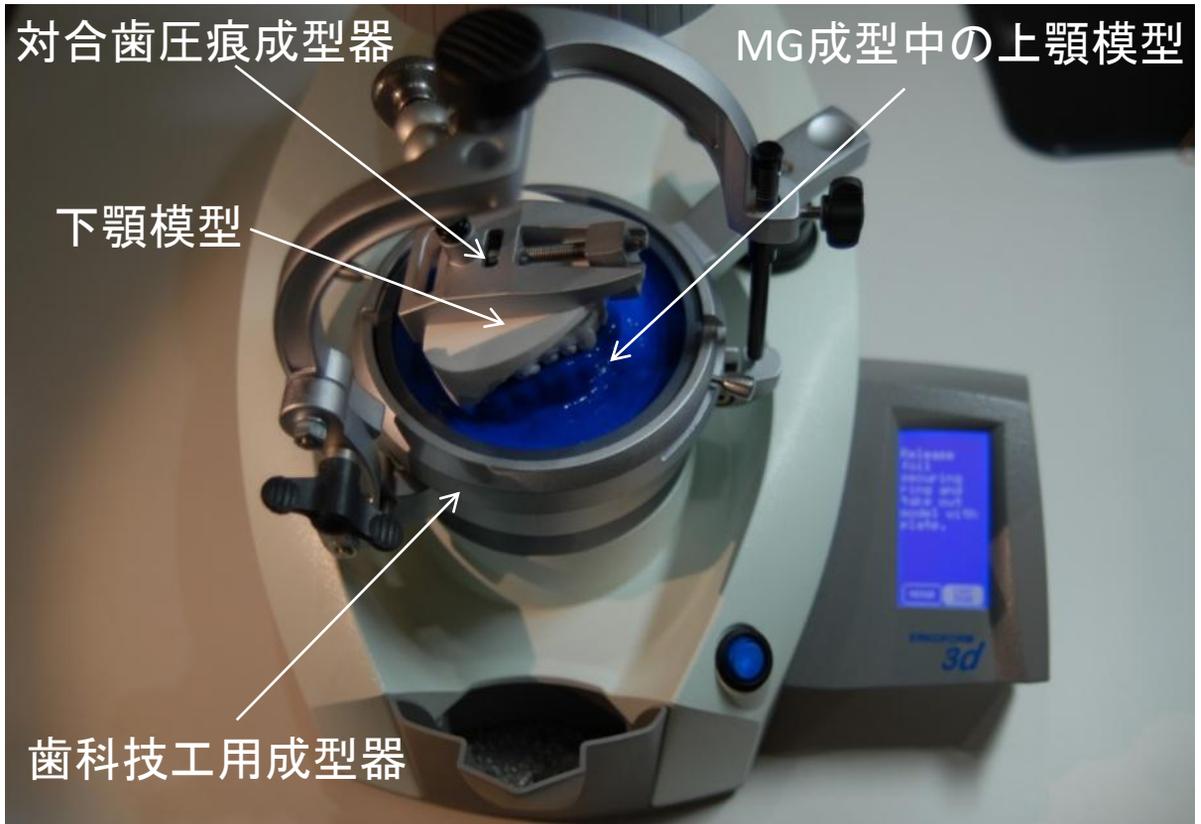


図 4

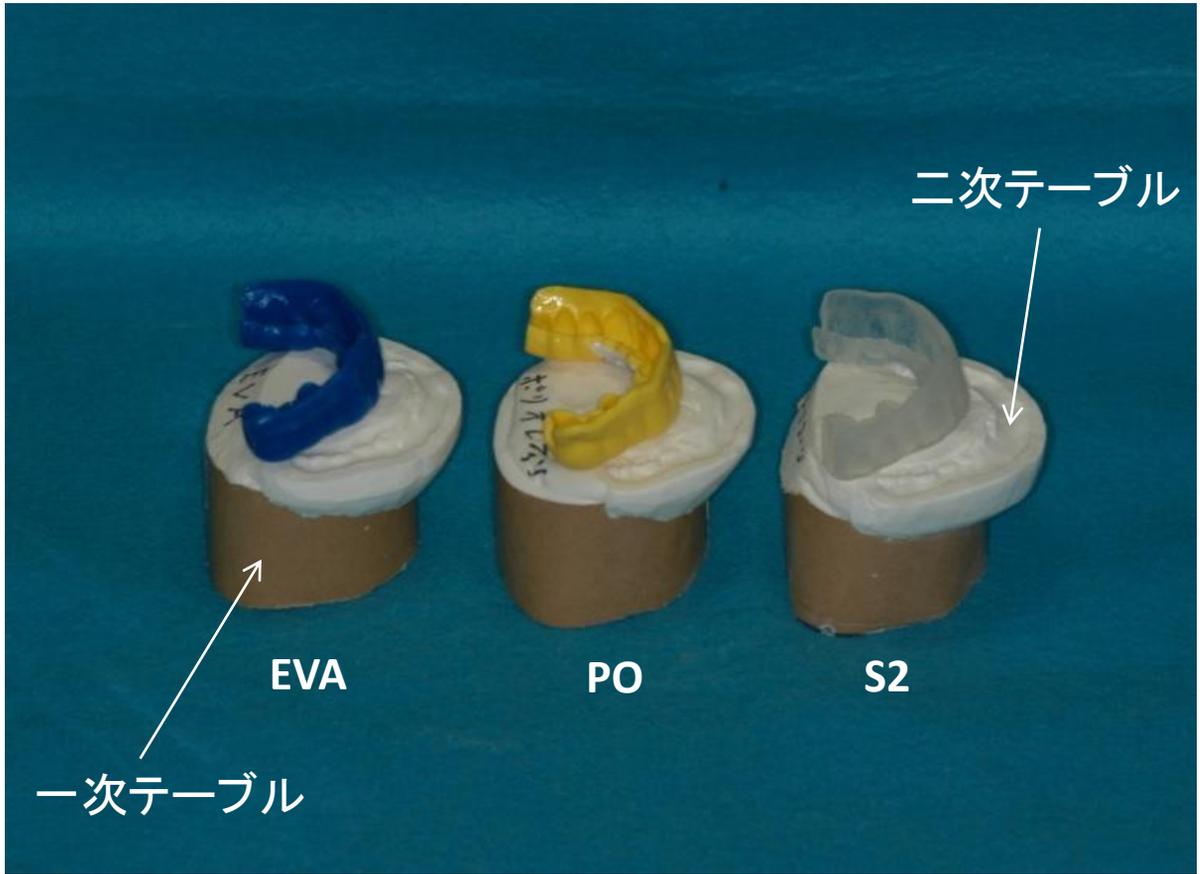
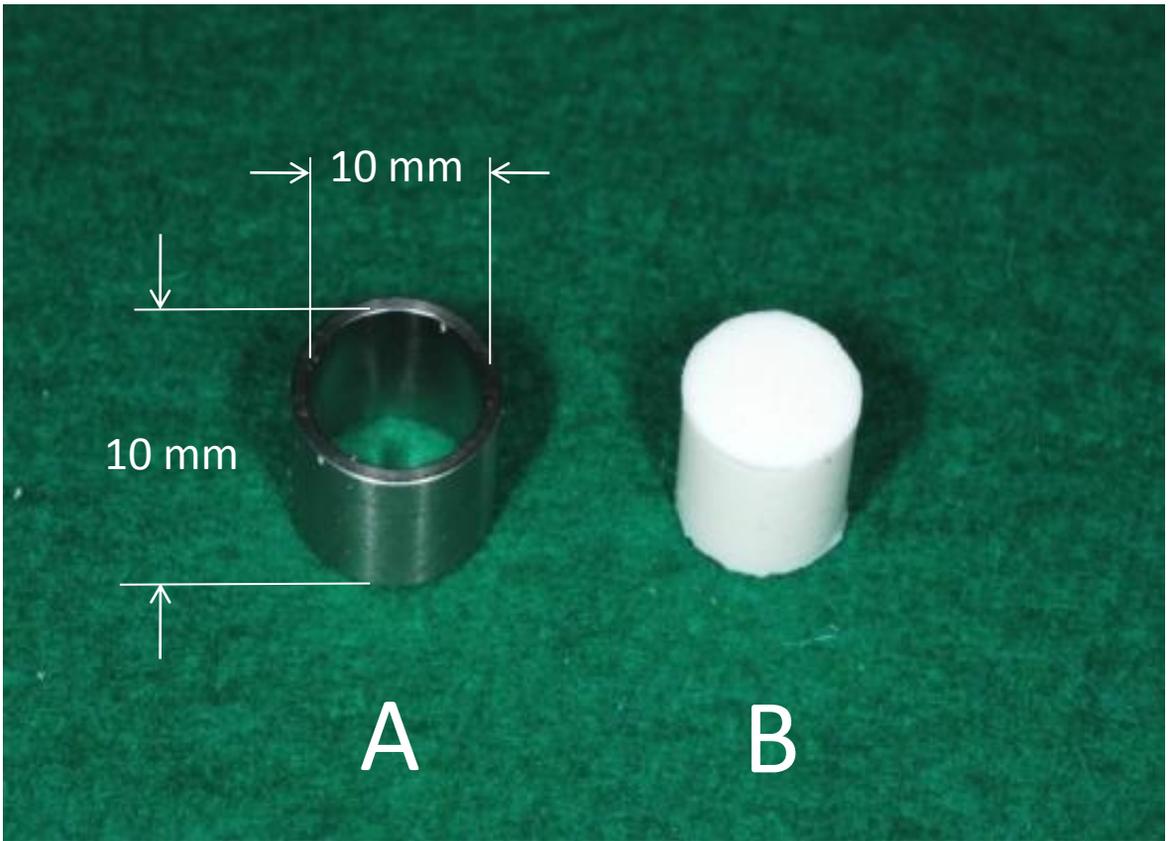


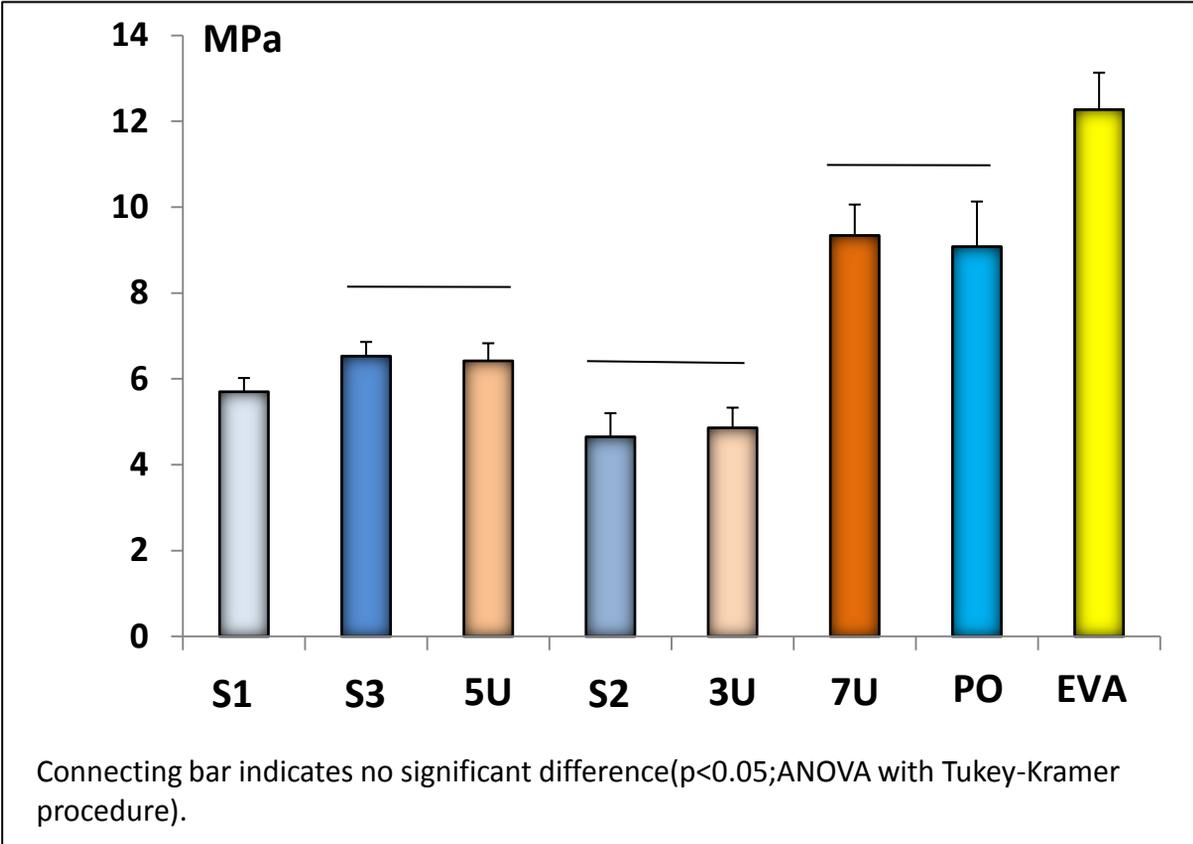
図 5



图 6

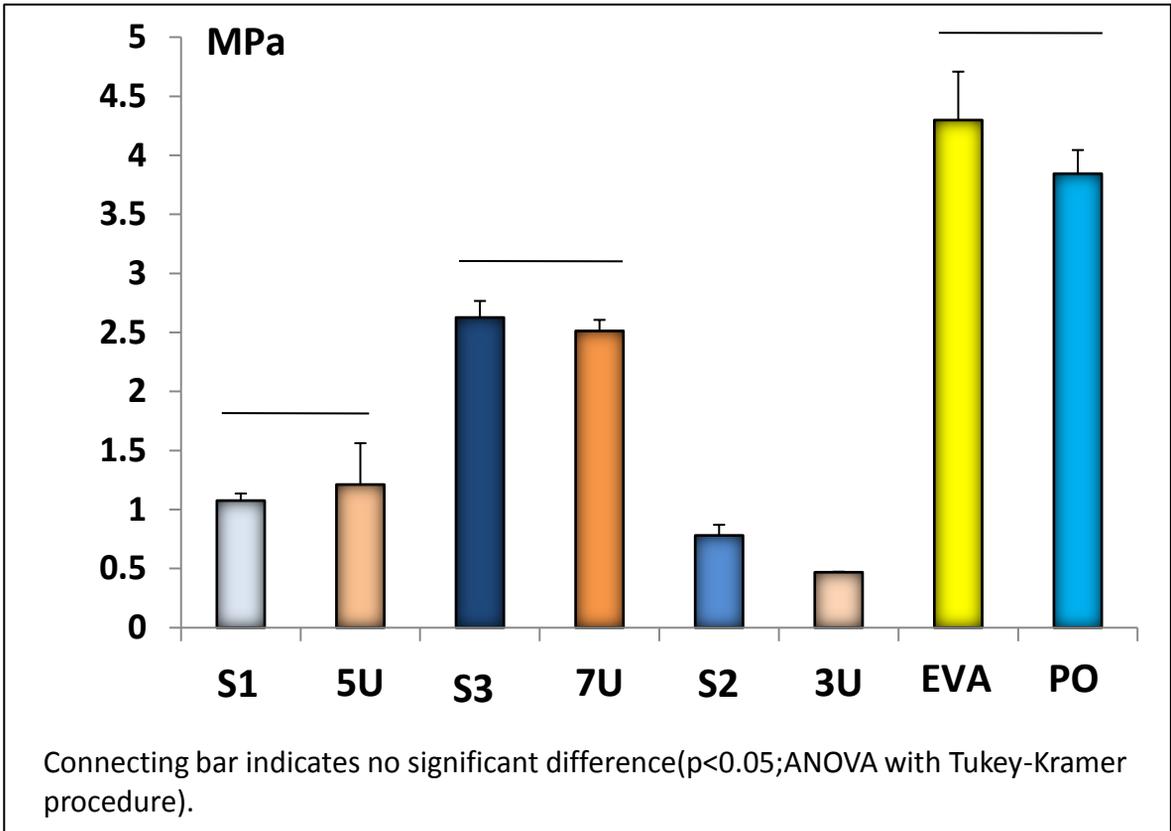


☒ 7



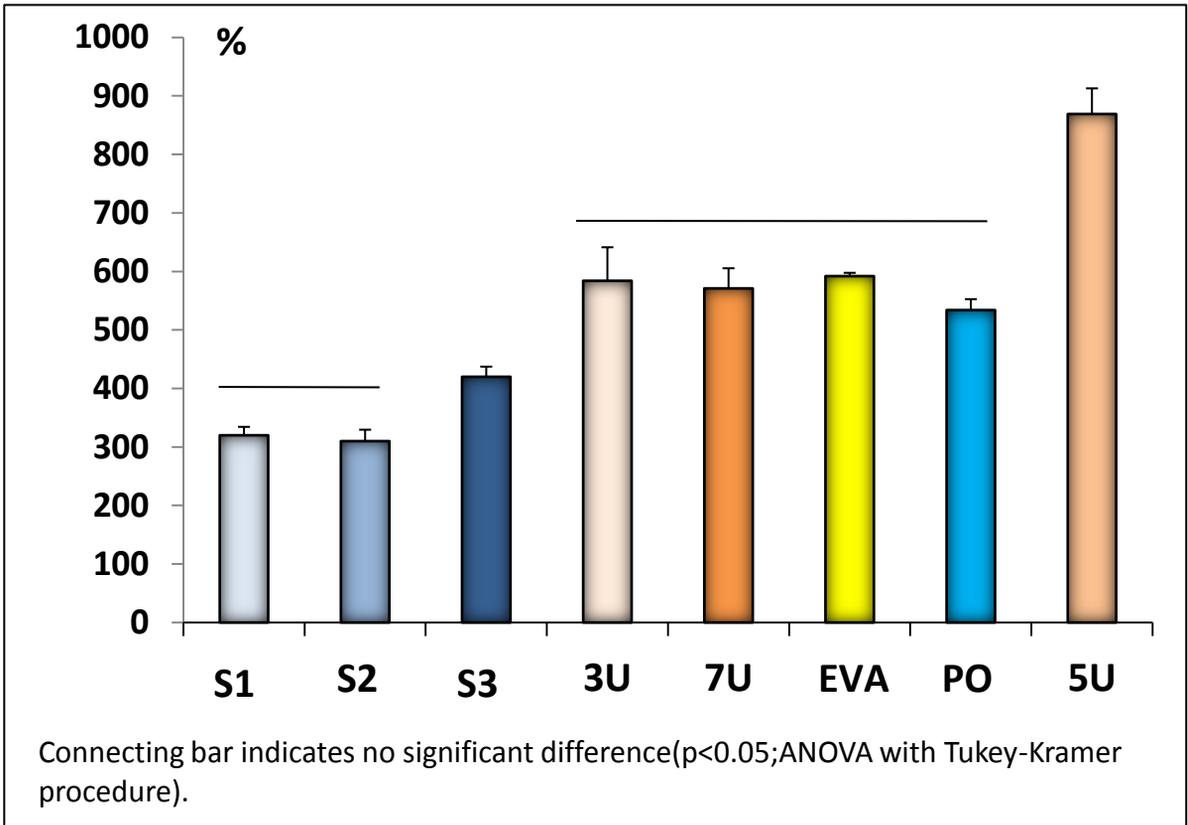
### Tensile Strength

☒ 8



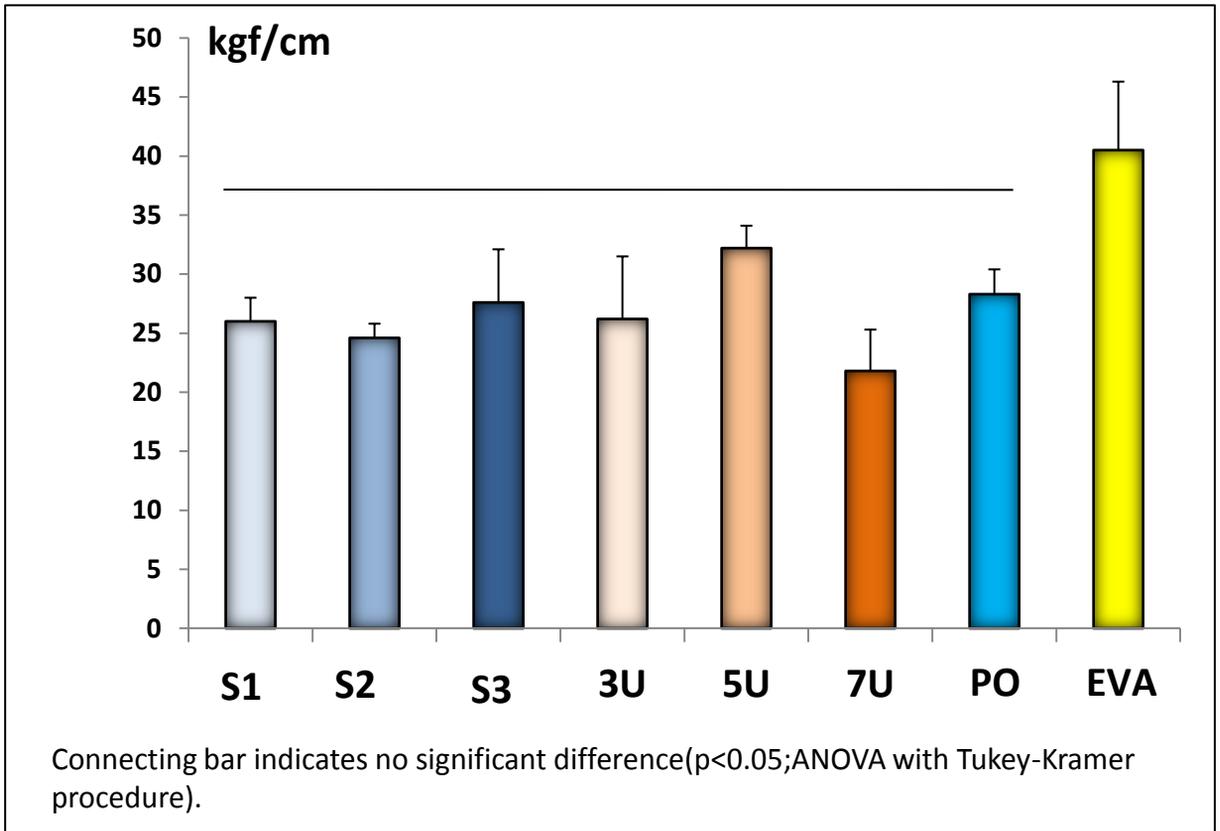
## Tensile Stress

☒ 9



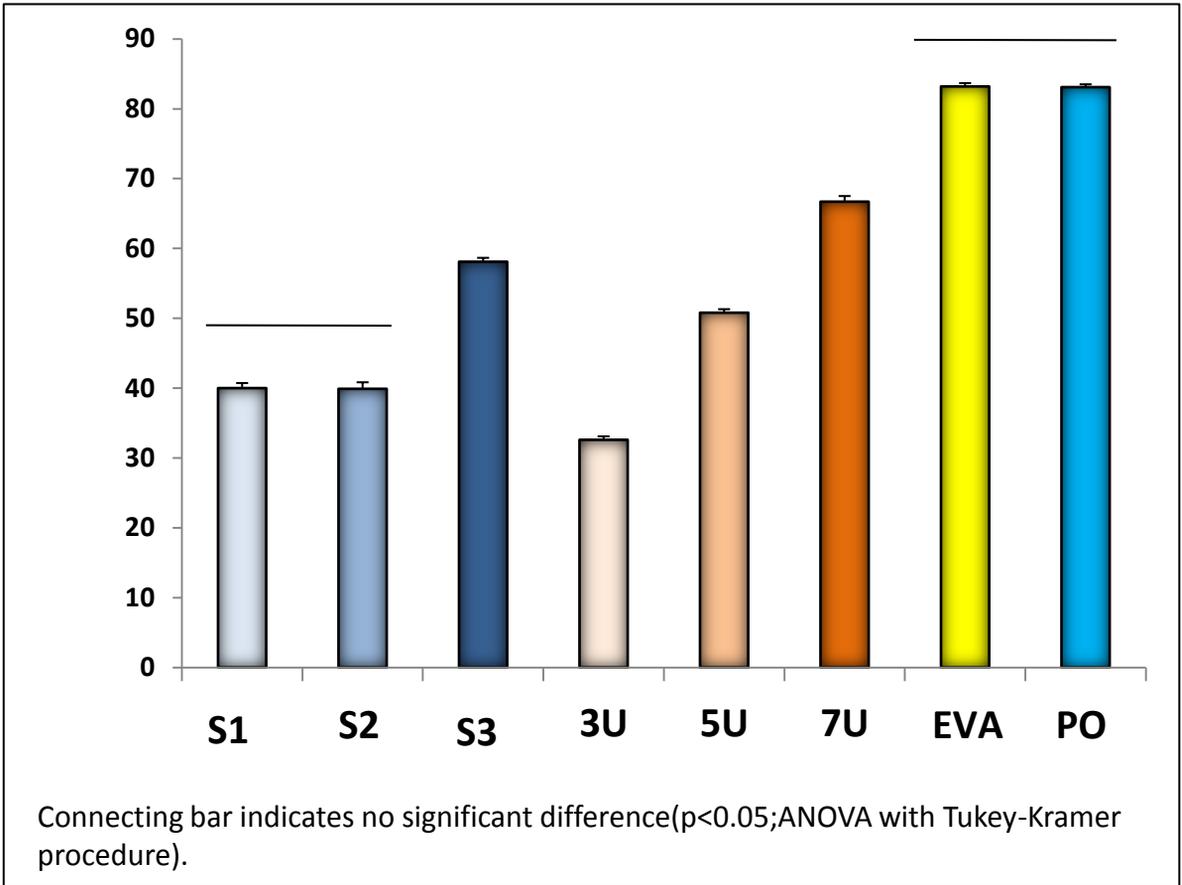
## Elongation

☒ 10



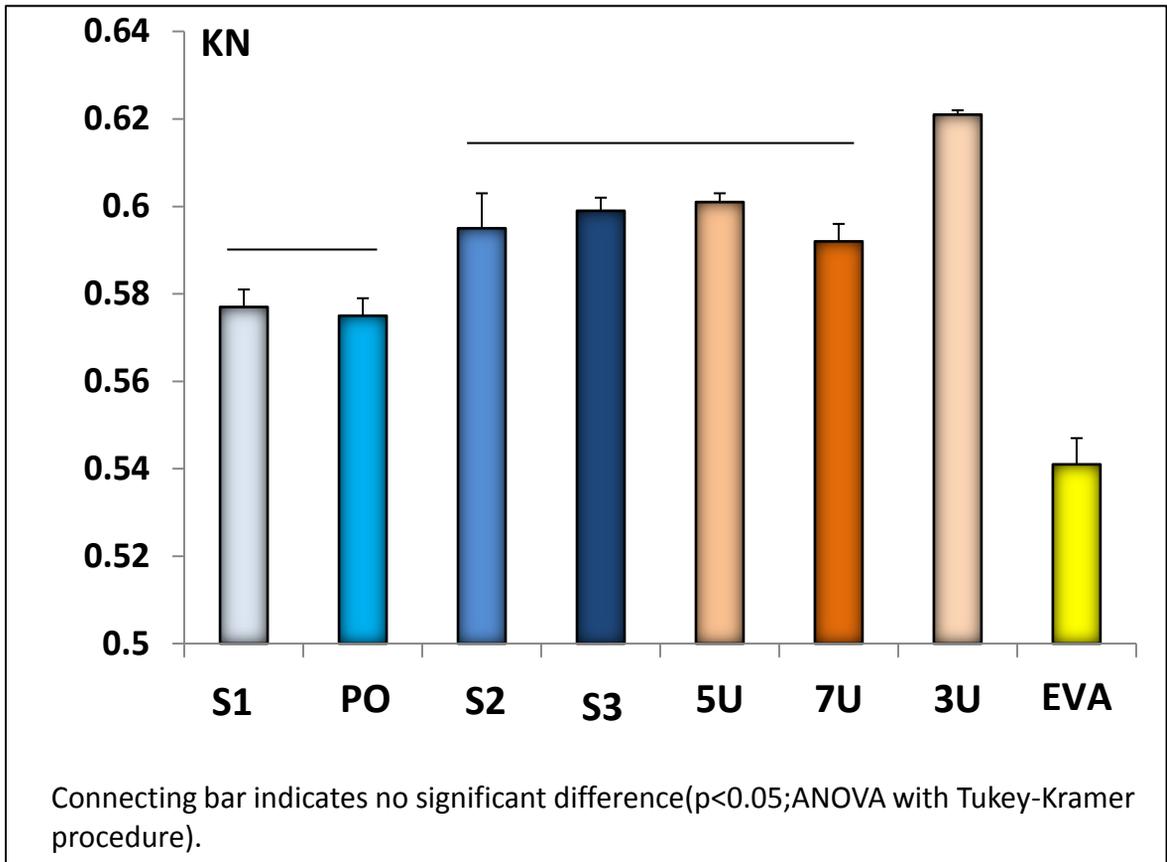
## Tear Strength

☒ 11



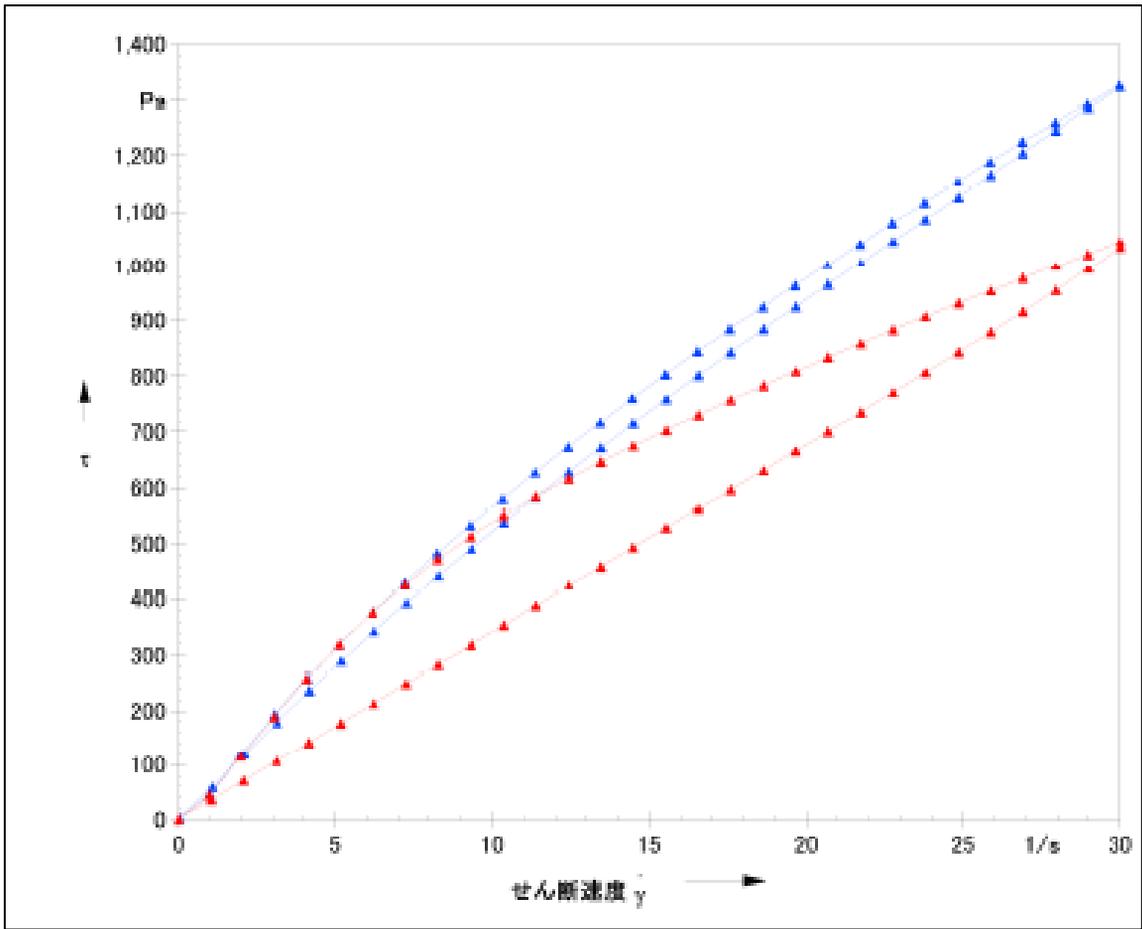
### Durometer A Hardness

☒ 12



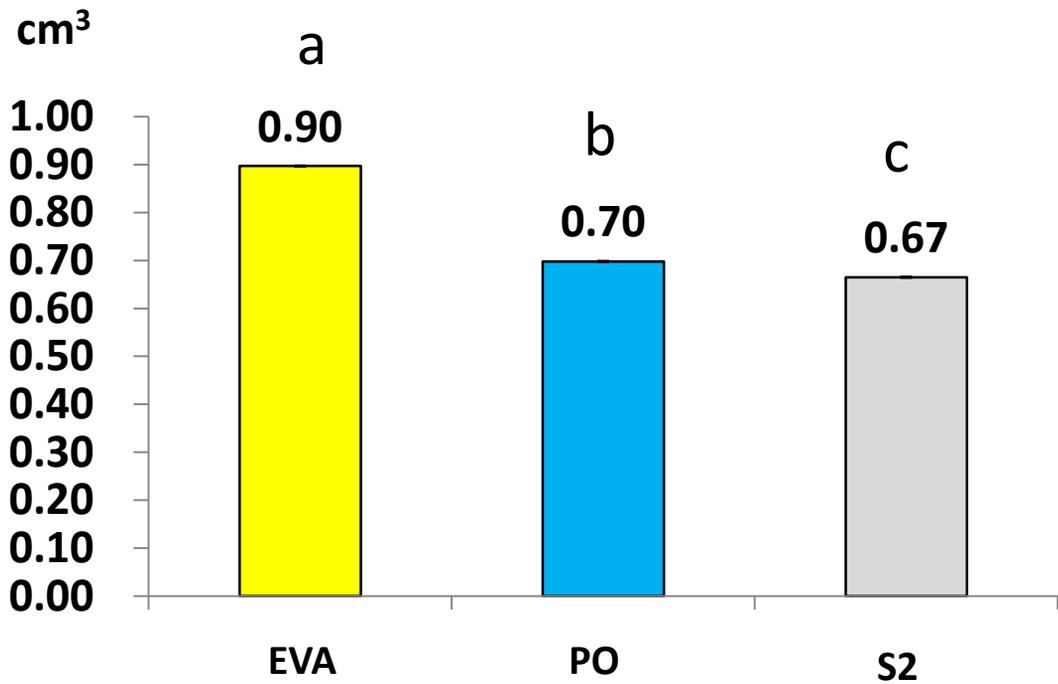
## Shock Absorption

☒ 13



**Flow Curve**

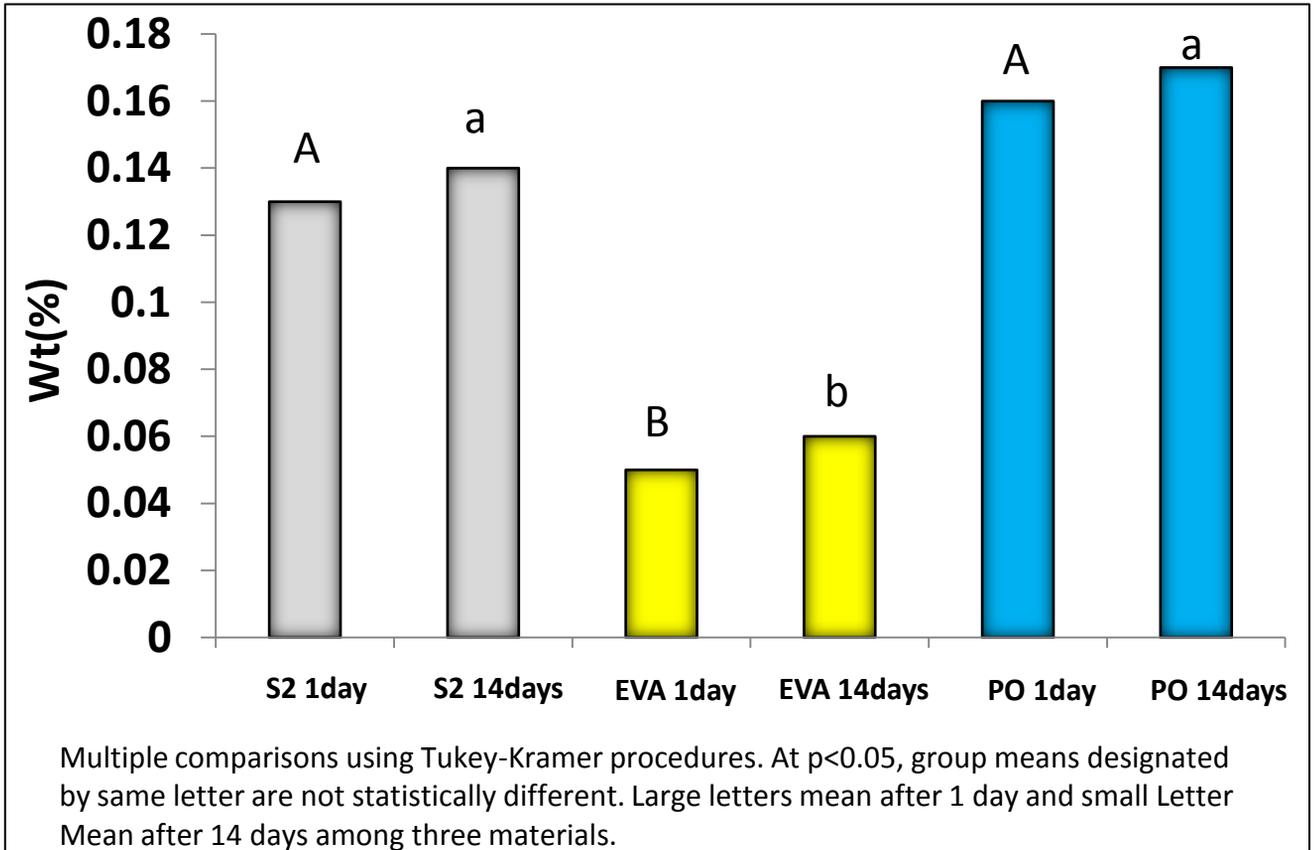
図 14



Multiple comparisons using Tukey-Kramer procedures.  
At  $p < 0.05$ , group means designated by same letter are not statistically different.

## Adaptability

☒ 15



## Water Uptake

☒ 16

# 表 1

No.	Brand (cord)	Type of materials	Thickness (mm)	Lot no.	Mixing ratio	Vul. time & temperature	Manufacturer
1	KE-1310ST (S1)	Silicone	2	B.111979 C.112473	100 - 10 Sheet type	60°C 4h	ShinEtsu Chemical Corporation
2	X-32-3155/ CX-32-3155 (S2)	Silicone	2	B.201006 C.207006	100 - 10 Sheet type	60°C 4h	ShinEtsu Chemical Corporation
3	KE-195-40AB (S3)	Silicone	2	B.211487 C.211487	100 - 10 Sheet type	1 <sup>st</sup> 120°C 10m 2 <sup>nd</sup> 150°C 1h	ShinEtsu Chemical Corporation
4	TSE262-3U (3U)	Silicone	2	12HJPA036	100 - 0.3 Sheet type	200°C 4h	Momentive Performance Corporation Japan
5	TSE260-5U (5U)	Silicone	2	12KJPA282	100 - 0.3 Sheet type	200°C 4h	Momentive Performance Corporation Japan
6	TSE260-7U (7U)	Silicone	2	12EJPA265	100 - 0.6 Sheet type	200°C 4h	Momentive Performance Corporation Japan
7	Capture Sheet (EVA)	EVA	2	405	Sheet type	120–130°C	SHOFU Corporation
8	MG21 (PO)	Polyolefin	2	6105111	Sheet type	120–130°C	CGK Corporation

表 2

Brand (Cord) Materials	Manufacturer	Batch No.	Base/Cat. Ratio	Vul. time and Tem.
Mouthguard <sup>®</sup> (EVA) EVA	Yamahachi Co. Ltd.	12077	Sheet Type	120°C ~130°C
Capture Sheet Pro <sup>®</sup> (Po) Polyolefin	Shoufu Co. Ltd	0910	Sheet Type	120°C ~130°C
X-32-3155/ CX-32-3155 (S2) RTV Silicone	ShinEtsu Che. Co. Ltd	Base: 201006 Cat.: 207006	10:1	Microwave 500W/15m

表 3

Brand (Cord) Materials	Manufacturer	Batch No.	Base/Cat. Ratio	Vul. time and Tem.
Capture Sheet (EVA) EVA	Shoufu Co. Ltd	405	Sheet type	120~130 °C
MG21 (PO) Polyolefin	CGK Co. Ltd	6306021	Sheet type	120~130°C
X-32-3155/ CX-32-3155 (S2) RTV Silicone	ShinEtsu Che. Co. Ltd	Base: 201006 Cat.: 207006	10:1	Microwave 500W/15m