

学 位 論 文

スポーツマウスガードの新規材料に関する基礎的研究
—シリコンラバーのマイクロ波加硫による物性と結晶石英フィラーの配合—

笹山 智加

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)
(旧主指導教員：鷹股 哲也 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 on new material for sports mouthguards
-Physical properties of silicone-based materials vulcanized by microwave oven and application of mixed with crystallized quartz fillers-

Chika Sasayama

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

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

要 旨

【目的】

スポーツマウスガード(以下, MG)は顎顔面口腔領域ならびに頭頸部のスポーツ時の外傷予防を目的として使われ, 材料学的, 生体力学的観点からその有用性が報告されている. 現在 MG 材として, EVA 系, ポリオレフィン系などが市販されているが, シリコンラバーが使われていない. 本研究はシリコンラバーを MG 材として応用するために, 選定したシリコンの加硫硬化時間の短縮と物性の強度向上を目的にマイクロ波を応用し, さらに技工操作性を容易にするために充填剤の種類を選択し, 最も有効な配合比率を検討した.

【方法】

応用可能なシリコン材として平成 24 年食品衛生法厚生労働省告示 595 に適合した市販液状シリコン材(Sil-0)を選んだ. フィラー配合比率により, Sil-10, Sil-15, Sil-20 とした.

実験 1: Sil-0 について室温加硫(RV)ならびにマイクロ波加硫(MV)による物性, 適合性, 吸水性を比較調査した.

実験 2: Sil-0 の基剤(ベース)にフィラーを配合した試料と練和物(練和比 10:1)について粘稠度試験を行った.

実験 3: フィラー配合シリコンの物性値(RV と MV)と市販 MG 材の物性値を比較した.

実験 4: Sil-0(RV と MV), Sil-10(MV), 市販 MG 材による物性試験, 適合試験, 吸水試験を行い比較検討した.

臨床応用: 実験 1~4 のデータを基に MG の製作を試みた.

結果:

実験 1: Sil-0 は硬さ, 引裂き強度共に MV が増加し($p < 0.05$), 硬さは約 24% 増加, 引裂き強度は約 40% 増加した. 衝撃吸収

能は MV が約 1.3%減少したが有意な差はなかった。適合性は MV が RV に比較し良好であった。また吸水性は RV と MV に有意な差はなかった。

実験 2：粘稠度試験では結晶石英フィラー配合シリコーンが熔融シリカ配合シリコーンよりも低い流動性を示し、技工操作性に有利と判断した。

実験 3：Sil-10, Sil-15, Sil-20 の物性値(RV と MV)と市販 MG 材の物性値では MV では配合比率が高くなるにつれ硬さは増加し、引裂き強度は Sil-10(MV)と Sil-10(RV), Sil-20(RV)とは有意な差はなかった。衝撃吸収能は MV, RV 共に減少する傾向が見られた。市販 MG 材との比較では硬さは Sil-20 において 1/1.6, 引裂き強度は Sil-10, Sil-15, Sil-20 は MG21[®]と同程度であった。衝撃吸収能は配合比率が高くなるほど値が低くなったが、Sil-20 と MG21[®]とは同程度で、Capture Sheet[®]は最も低かった。

実験 4：Sil-0(RV と MV), Sil-10(MV), 市販 MG 材では、硬さは Sil-10(MV)が有意に増加し、引裂き強度は Sil-0(MV)が大きく、衝撃吸収能は RV, MV 共にフィラー配合比率が高くなるにつれ低下する傾向にあった。

臨床への応用ではフィラー配合(Sil-10)により粘稠度が改善されカートリッジの使用が可能となり、またマイクロ波により加硫時間の短縮が得られ技工操作性が向上した。

【結論】

Sil-0 の硬さおよび引裂き強度は RV よりも MV で増加し、適合性、吸水性も良好な結果を示した。Sil-10 はミキシング・カートリッジの使用が可能となった。しかし、結晶石英フィラー配合シリコーン材のさらなる物性の向上のためには、配合するフィラー粒子径ならびに形状の均一化とシリコーンとの接着強度を高める必要性が示唆された。

緒 言

スポーツマウスガード(以下, MG)は顎顔面口腔領域ならびに頭頸部のスポーツ時の外傷予防を目的として使われてきている¹⁻⁶⁾. またその予防効果に関しても材料学的⁷⁻³⁷⁾, 生体力学的³⁸⁻⁵²⁾ 観点から報告されその有用性が論じられている. 現在 MG 材料として, ethylene-vinyl acetate copolymer(以下, EVA 系), ポリオレフィン(以下, PO 系), ポリスチレン・ポリオレフィン共重合体 (polystyrene-polyolefin block copolymer)などが市販され, いずれも生体安全性, 衝撃吸収性, 耐久性などが確保され広く使用されている. MG の所要性質を考慮するとシリコンラバー(以下, シリコン)も応用されて良いように思える. しかし製法特許出願中⁵³⁾のものは散見するものの市場には製品としては出ていない.

シリコン製の MG に関する報告は少なく, 1993 年の Milward ら⁵⁴⁾の報告が最初で, さらに 1995 年⁵⁵⁾に加熱加硫タイプを使用して上下顎一塊とした MG の製作を試み, 続いて 1996 年に室温加硫について報告している⁵⁶⁾. Auroy ら¹⁵⁾は硬さと衝撃吸収に関して報告し, Jagger ら¹⁸⁾は試作したシリコン材について硬さ, 引裂き強度, 引張応力, 衝撃吸収性などを調査し, 加えて市販 MG 材との比較検討を行っている. シリコンの最も大きな欠点として引裂き強度が弱いことが挙げられる. スポーツ中, 強く咬合した時に簡単に引きちぎれてしまうようでは耐久性の観点から MG としての役割を果たせない.

本研究はシリコンを MG に応用するために, 選定したシリコン材(以下, Sil-0)の強度をさらに向上させる目的で充填剤(以下, フィラー)の種類を選択し, 最も有効な配合比率を調査し, ならびに加硫時間の短縮と技工操作性を容易にするためにマイクロ波加硫(以下, MV)を行い物理・機械的(以下,

物性) 試験, 粘稠度試験, 吸水試験, 適合試験などを以下の項目に従って検討したので報告する.

1.市販されている各種液状シリコーン材の中から, MG 材に適しているシリコーンを選定する,

2. 実験 1

Sil-0 について, 室温加硫(以下, RV), MV を行い,

- 1)物性(硬さ・引裂き強度・衝撃吸収能)を調査する.
- 2)適合性について検討する.
- 3)吸水性を調査する.

3. 実験 2

フィラーの種類を選定するために粘稠度試験を行う. フィラー10%配合(Sil-10), 15%配合(Sil-15), 20%配合(Sil-20)とした.

4. 実験 3

選定したフィラーを配合し, 粘稠性を改善することで練和比 10:1 のミキシング・カートリッジ(以下, カートリッジ)の使用を可能にして, より一層技工操作性を高める.

- 1)MG材が持つべき本来の物性を損なわずに配合比率による物性を検討する(RV 試料).
- 2)各%フィラー配合シリコーン材(以下, 配合シリコーン)の物性値(RV 試料)と市販 MG 材(EVA系と PO系試料)の物性値を比較する.

5. 実験 4

配合シリコーンを MV で行い,

- 1)物性試験を行い, RV と比較する.
- 2)配合シリコーンを用いて MG を MV で製作し, RV との適合性ならびに市販の EVA系, PO系で製作した MG との適合性を比較する.
- 3)Sil-0 の RV 試料と EVA系, PO系試料の吸水試験を行い

比較する。

そして、

6. 配合シリコーンを使用した MG 製作の臨床術式を述べる
ことである。

材料と方法

1. 材料

1) 本研究に使用する Sil-0 の選定

Kagiya ら³⁶⁾は MG 用材料として応用可能なシリコーン材を調査する目的で、昭和 34 年食品衛生法厚生省(現厚労省)告示 370 ならびに平成 24 年食品衛生法厚労省告示 595 に適合している市販液状シリコーン材 6 種類を含む材料について詳細な物性を検討している。本研究に使用するシリコーンは安全性に問題のないこれらから選ぶこととしたが、この報告では試料(シート状)の製作をメーカーに加硫成型加工を依頼し、この成型品から試験片を切り出し、物理試験を行っており、研究者が研究室でシートを製作しているものではない。従ってメーカー製作試料と研究室製作試料とでは加硫成型後の物性値は当然異なっていると思われる。

そこでまず Kagiya ら³⁶⁾の実験結果を参考に本研究の目的に即した Sil-0 として製品名、ベース X-32-3155(Lot 201006)/キャタリスト CX-32-3155(Lot 207006)(信越化学工業社製、東京)を候補に挙げた。このシリコーンは平成 24 年 12 月 28 日付 厚生労働省告示 595 食品衛生法第 10 条第 1 項 「食品、添加物等の規格基準第 3 器具及び容器方法の D 器具もしくは容器包装又はこれらの原材料の材質規格の 3 の(1) ゴム製の器具又は容器包装の試験方法」に準拠し、生体安全性は確保されているものである。

メーカーの取扱説明書によるとベースとキャタリストの練和比は 10:1 で、成分組成表を見るとベースにはシリコン約 90%の他にヒュームドシリカ(粒子径 5~50nm)と添加剤(加硫促進剤)として微量の白金系触媒が約 10%含有されている。表 1 に Kagiya ら³⁶⁾が行ったメーカー製作試料での測定値と、著者らが行った研究室製作試料の測定値を示す。硬さと引裂き強度に若干の差はあるものの衝撃吸収能はほぼ同等で、この値を基準として実験を遂行することとした。

2) フィラーの種類

結晶石英フィラー(以下、フィラー、粒子径 1.6 μ m, 龍森社製, 東京)と熔融シリカ(粒子径 1.6 μ m, 龍森社製)を用い両者の粘稠度測定を行った。Sil-0 への配合比率を 10%(以下, Sil-10), 15%(以下, Sil-15), 20%(以下, Sil-20)の 3 種類とした。

3) 参考市販シリコン印象材

配合シリコンの粘稠性と市販シリコン印象材の粘稠性をみるために参考として、Imprint3[®] (3M ESPE 社製, 米国)の heavy body, regular body, light body の 3 種類を使用した。

4) 市販 MG 材

(1) 適合試験に使用した MG 材

EVA 系のマウスガード[®] (以下, EVAMG, 厚さ 3.8mm, Lot No. 12077, 山八歯材工業社製, 東京)ならびに PO 系の Capture Sheet Pro[®] (以下, CapSPro, 厚さ 4.0mm, Lot No. 0910, 松風社製, 京都)。

(2) 吸水試験に使用した MG 材

EVA 系の Capture Sheet[®] (以下, CapS, 厚さ 2.0mm, Lot

No. 405, 松風社製, 京都)ならびに PO 系の MG21[®](以下, MG21, 厚さ 2.0mm, Lot No. 6306021, CGK 社製, 広島). 吸水試験に使用した Sil-0, Sil-10 の厚さが 2.0mm であるため, 市販の MG 材も厚さ 2.0mm を選択した.

2. 方法

1) 実験 1 : Sil-0 について

RV ならびに MV による物性, 適合性, 吸水性を調査した.

(1) 試験片の製作

RV ならびに MV 試料の物性を検討するために, 硬さ試験 (JIS K6253), 引裂き強度試験 (JIS K6252), 衝撃試験を行い, 物性値を比較した. 試験片の製作は各試験項目の JIS 規格に準じたが, MV では FRP (Fiber Reinforcement Plastic) フラスクを使用するため, 以下の手順で試験片を製作した.

厚さ 2.0mm の市販 MG 材を用いて, 硬さ試験については縦・横 3.0cm のほぼ正方形の試験片を, 引裂き強度試験の試験片は JIS K6252 の B 形を使用することとし, それぞれ打ち抜きカッター(ヨシミツ精機社製、東京)を打ち抜き機(ヨシミツ精機社製)に取り付け, 硬さ試験片製作用ならびに引裂き強度試験片製作用にそれぞれ採取し, これをテンプレートとした. RV 試験片は義歯製作用の真鍮製フラスクに, MV 試験片は FRP フラスクに石膏にて埋没し, 硬化後, テンプレートを除去して石膏陰型を製作した. 但し, FRP フラスクでの B 形引裂き強度試験用試験片の製作は, 現寸の長さ(10cm)では FRP フラスクに収まらないため, 万能試験機の把持部分となる両端を約 0.5cm 短縮し, 約 9cm のテンプレートとして FRP フラスクに埋没し, 石膏陰型を製作した.

Sil-0 をこれらの石膏陰型に填入し, 硬さ試験の試験片を RV, MV でそれぞれ 7 枚, 合計 14 枚を, 同様に引裂き強度試験の試験片も合計 14 枚製作した. 衝撃試験用試験片は, 硬さ

試験に使用した試験片と同様の大きさで、RV, MVそれぞれ7枚ずつ合計14枚の試験片を製作した。RVは $23\pm 1^{\circ}\text{C}$ で24時間、MVは500W, 15分で行った(図1)。

(2)適合試験用MGの製作

著者らの一人の協力を得て適合試験用のMGを製作した。上下顎のアルジネート印象採得後、石膏模型を製作し、咬頭嵌合位で咬合器に装着した後、ロストワックス法にて唇頬側の厚みを約3.0mmとして、Sil-0ではRV($23^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$, 24時間)とMV(500W, 15分)の二通りの方法で製作し、Sil-10はFRPフラスクを使用しMVで製作した。これらのMGと市販MG材との比較のために、前述の市販EVA系(EVAMG)とPO系(CapSPro)を選び、エルコフォーム3D[®](エルコデント社製、ドイツ)に対合歯圧痕成型器(オクルフォーム[®])を取り付けMG成型中に対合歯咬合面の圧痕を印記した。この際、大臼歯部におけるMGの厚さが1.5~2.0mmとなるようにオクルフォーム[®]に取り付けられている切歯指導釘を3.0mm挙上した。MGの製作は歯科技工士として40年以上の経験を持つ同一の者が製作し、製作者の違いによる誤差をなくすように努めた。図2はこのようにして製作した5種類の適合試験用MGである。

(3)吸水試験の試験片

吸水試験の試験片は硬さならびに衝撃試験に使用した試験片と同様の大きさ(縦・横3.0cm, 厚さ2.0mm)・方法でRV, MV試験片をそれぞれ7枚製作した。市販MG材試験片は実際のMG製作に準じて製作することとし、できる限り厚みが減ることのないように以下の工程で製作した。加熱成型器(AIRBACK XQ MODEL101[®], 山八歯材工業社, 東京)を用いて、エアバックのシートフレームに縦・横14.0cm, 厚さ

2.0mm 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 3.0cm まで近づけ、スチール板を手指で触れる程度に 2～3 分間加温し、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に加熱を止め自然放冷後試験片を切り出した。

(4)加硫条件の設定

Sil-0 の取扱説明書に準拠し、RV は $23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ で 24 時間行い、MV は 500W, 15 分で行った。

(5)測定方法ならびに測定装置

a. 硬さ試験(Durometer A hardness)(JIS K6253)

測定に際し、試験片を JIS K6253 に準拠し、6 枚重ねて約 12.0mm の厚さにして、スプリング式硬さ試験(A型)を採用し、任意の計測点 7 ヲ所を定圧荷重測定器 GS710(TECLOCK 社製、東京)にて測定し、平均値と標準偏差(SD)を求めた。

b. 引裂き強度試験(JIS K6252)

試験片の寸法は B 形で、長さ 10cm、幅 20mm、内角 90° 、内角に対向する彎曲部は R13.5mm、平行部分と移行部の彎曲は R20mm である。試験片の厚さを 1 枚につき 5 回測定しその平均値を求め、その不同が $\pm 2\%$ 以内であることを確認した。試験片の測定は万能試験機(Instron 5882[®], Instron 社製、米国)を使用し、クロスヘッドスピード 500mm/min で行い計算は次式によった。

$$\text{引裂き強度(kg/cm)} T_R = F/t \quad (F:\text{最大荷重、} \\ t:\text{試験片の試験部分の厚さ})$$

c. 衝撃試験

測定には自家製の鉄球落下試験機を使用し³²⁾、鉄球が試料と衝突した時の衝撃量を測定し、試験機のスチール製基板に直接落下した時の衝撃量(コントロール値)から減じた値を衝撃減衰量とした。鉄球落下には重さ 65.5g、直径 25.0mm の鉄球を使用し、高さ 30.0cm から自由落下させた。鉄球落下位置は厚さ 10mm のスチール製基板の背面に 1 辺 7cm の正三角形に配した 3 個のロードセル(LUX-A-2KN, 共和電業社製, 東京)の重心に落下するように調整した。3 個のロードセルが受ける重量を平均化するためにロードセルからのケーブルをコネクティング・ボックスに経由させ、Memory - Recorder - Analyzer (EDX-2000A, 共和電業社製, 東京)に接続した。鉄球落下には電磁石を使用しているため、交流電流を直流電流に変換するための装置を備えた。

鉄球落下試験ならびに硬さ試験に際しては試験片を試験直前に恒温槽(HANAU 社製、米国)に約 3 分間浸漬し、できる限り口腔内温度を考慮した³¹⁾。なお、試験は室温 $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $53 \pm 1\%$ の環境下で行った。

d. 適合試験

適合試験は方法 1) - (2) に準じて Sil-0 製 MG の RV と MV ならびに Sil-10 製 MG の MV を比較した。また同様に EVAMG、CapSPro についても比較した(図 2)。

a) サポートテーブルの製作

適合試験に際して、MG に加わる荷重を一定にするためのサポートテーブル(図 3)を製作した。エルコフォーム 3D[®] の上顎石膏模型を平均値咬合器(アルコン・スペイシー咬合器 G、YDM 社製, 東京)に咬合平面を上弓と平行に再装着した。装着後 MG を歯列に戻し、MG 咬合面と一次テーブルとの上面を約 5~10mm の間隙を空けて普通石膏にて製作し、硬化後、MG

咬合面が約 1.0mm 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[®]、サンエス石膏社製、大阪)を盛足し二次テーブルとした。この際、切歯指導釘が切歯指導板と接触するようにし、荷重が常に一定の位置で停止して適合試験が行われるように配慮した。

b) 測定方法

適合試験材としてフィットチェッカー[®](以下 Fit と略す、Lot No. 1402051, GC 社製、東京)を使用した。この試験材は EVA 系、PO 系 との接着性はないが、シリコン製 MG とは接着する可能性があるため、事前に MG の内面を分離材バリアーコート No.6[®](Lot No. 209123, 信越化学社製、東京)で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、EVAMG, CapSPro の内面にもバリアーコート No.6[®]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た。これらの処理は適合性に影響を与えないように細心の注意を払った。1種類の MG について 7 回適合試験を行い、MG と石膏歯列模型との間隙に介在した Fit の重量を 7 枚測定し平均値と SD 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 $53 \pm 1\%$ であった。

c) 重量の体積換算

b)で得られた重量を体積換算するために金型(内径 10mm×高さ 10mm)(図 4)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 0.9291g であり、また金型の体積を底面積×高さで求め、 0.785cm^3 の値を得た。

e. 吸水試験

37℃蒸留水を使用し、重量測定法により計量した。製作した Sil-0 の RV 試料 7 片，MV 試料 7 片，Sil-10 の MV 試料 7 片ならびに CapS, MG21 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 片をそれぞれ電子天秤 (LIBROR AEU-210, 島津社製, 京都) 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[®], アズワン社、大阪) 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い去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，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。

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

2) 実験 2 粘稠度試験

試験は全て Sil-0 の基剤にフィラーを配合した試料と練和物 (練和比 10:1) で行った。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 社製、フランス) を使用し³³⁾，センサーにコンプレート CP20-2 (φ 20mm、角度 2°) を用いて，せん断速度 0→30→0 S⁻¹ で行った。試料台温度は 25℃である。次の各シリコーンについて粘稠度を測定した。

(1) Sil-15 ならびに 15% 熔融シリカを配合したシリコーンの練和物と基剤の粘稠度

(2) Sil-10、Sil-15、Sil-20 の粘稠度 (非練和物)

(3)Sil-10、Sil-15、Sil-20 の粘稠度(練和物)

(4)市販シリコーン印象材 Imprint3[®] の heavy body, regular body, light body の粘稠度

3)実験 3 配合シリコーンの物性値(RV と MV)と市販 MG 材の物性値

MG 製作のための技工操作性ならびに物性，特に引裂き強度の向上を期待して、Sil-0 ベースに実験 2 に使用したフィラー(龍森社製，東京)を配合し，配合量による物性を検討した．実験 2 の粘稠度試験結果から配合シリコーンの方が流動性は低く，カートリッジの使用に効果的で技工操作性が良いと判断し本実験に使用することとした．

Sil-10, Sil-15, Sil-20 の硬さ試験(JIS K6253), 引裂き強度試験(JIS K6252), 衝撃試験を行った．

各試験に使用する各配合比率の試験片の製作は実験 1 で使用した物性試験の試験片と同様の方法で 7 枚ずつ製作した(図 5)．試験片は RV と MV で製作し，Sil-0 との物性の比較を行い，さらに市販 MG 材 EVA 系 (Capture Sheet[®] : CapS, 厚さ 2.0mm, Lot No. 405, 松風社，京都)と PO 系(MG21[®] : MG21, Lot No. 6306021, CGK 社，広島)の物性値とを比較した³²⁾．

4)実験 4 Sil-0(RV と MV), Sil-10(MV), 市販 MG 材による物性試験，適合性試験，吸水試験

(1)物性試験

硬さ，引裂き強度，衝撃吸収能のそれぞれの物性を RV のそれと比較するために Sil-10, Sil-15, Sil-20 については MV で行った(500W, 15 分)．試験片の製作は 2.方法，1)-(1)に準じ，試験方法は 2.方法，1)-(5)-a, b, c に準拠した．

(2) Sil-0 と Sil-10 の適合試験ならびに吸水試験

適合試験の MG はロストワックス法で製作し，試験方法は 2.方法，1)-(5)-d に準じた．吸水試験の試験片の製作は 2.方法，1)-(3)に準じ，試験方法は 2.方法，1)-(5)-e に準拠した．

(3) Sil-0, Sil-10 で製作した MG と EVA 系 MG, PO 系 MG との適合性の比較

5 種類の材料，Sil-0(RV), Sil-0(MV), Sil-10(MV)はロストワックス法で，EVAMG, CapSPro は 2.方法，1)-(3)に準拠し MG を製作し，適合試験は 2.方法，1)-(5)-d に準拠した．

統計処理は，実験 1 の各物性試験，適合試験，吸水試験(1 日後、14 日後)の結果については Student's *t*-test (有意水準 5%) を用いて，実験 3, 4 の「物性試験」の結果と実験 4 の 5 種類の材料による適合試験の結果と吸水試験の材料間の比較は，まず分散の均等性を調べるために Bartlett's test を行い，この値が χ^2 検定値の 0.10 以下であり，分散の均等性が得られていることを確認した後，多重比較(ANOVA, Tukey-Kramer procedure, $p < 0.05$)を行った．粘調度は各測定フローカーブにより判定した．

結 果

実験 1 : Sil-0 について

図 6~8 に RV ならびに MV による物性の結果を，図 9 に適合試験の結果を，図 10 に吸水試験の結果を示す．硬さ，引裂き強度は MV による方が RV よりも硬さ，引裂き強度共に増加し($p < 0.05$)，硬さは約 24%増加，引裂き強度は約 40%増加した．衝撃吸収能は MV が約 1.3%減少したものの RV と有意な差は見られなかった．適合性は MV が RV に比較し良好であ

った。また吸水性では RV よりも MV で吸水量が僅かに多かったが有意な差はなかった。さらに両加硫方法共に 14 日後の吸水量が僅かに増えているものの有意差は見られなかった。

実験 2：粘稠度試験

配合シリコーンと熔融シリカ配合シリコーンについて測定結果をフローカーブで示す(図 11)。Sil-15 と 15%熔融シリカを配合したシリコーンの練和物では共に Sil-0 よりも流動性が低く、また配合シリコーンの練和物の方が熔融シリカ配合シリコーンの練和物よりも低い流動性を示した(図 11-A)。ベースにフィラーを配合した粘稠度では配合比率が高いほど、流動性は低く表われ(図 11-B)、同様の傾向が練和物の粘稠度でも見られた(図 11-C)。これらのことより本研究においては充填剤として結晶石英フィラーを用いることとした。また Sil-10 の粘稠度は、3M ESPE 社製市販シリコーン印象材のレギュラータイプのキャタリストに近いフローカーブであった(図 12-B)。

実験 3：配合シリコーンの物性値(RV と MV)と市販 MG 材の物性値

測定結果を図 13～15 に示す。MV では配合比率が高くなるにつれ硬さの値は増加した。引裂き強度では Sil-10(MV)と Sil-10(RV)、Sil-20(RV)とは有意な差はなかったが、Sil-20(MV)は大きく減少した。衝撃吸収能も RV と同様に減少する傾向が見られた。

市販 MG 材との比較では硬さは Sil-20 においても 1/1.6 ほどで、引裂き強度は Sil-10, Sil-15, Sil-20 は MG21[®] と同程度であった。また Sil-0(MV)は CapS に相当する値を示した。衝撃吸収能は配合比率が高くなるほど値が低くなったが、Sil-20 と MG21[®] とは同程度で、CapS[®] は最も低かった。

実験 4： Sil-0(RV と MV), Sil-10(MV), 市販 MG 材による物性試験, 適合試験, 吸水試験

図 16 に Sil-0(RV と MV)と Sil-10(MV), CapSPro, EVAMG における適合性を示す. Sil-0(RV と MV), Sil-10(MV)ならびに EVAMG, CapSPro で製作した 5 種類の MG の適合試験結果では Sil-10 の MV は, Sil-0 の RV と PO 系の CapSPro と有意な差はなかった.

図 17 に Sil-0(RV と MV), Sil-10(MV), CapS, MG21 の吸水率を示す. Sil-0 と Sil-10 の MV との比較では Sil-10 の吸水量が僅かに少なくなっているが, 有意な差は見られなかった. Sil-0(RV と MV), Sil-10(MV)ならびに CapS, MG21 の 5 種類の試料では, いずれの材料も 1 日後の吸水量よりも 14 日後の吸水量が多くなっているが有意な差はなかった. Sil-10(MV)の 1 日後の吸水量が調査した材料の中では少ない傾向を示した.

臨床への応用

本実験結果から物性においては Sil-0 が良好な傾向を示したが流動性が過剰でカートリッジを使用して石膏陰型への注入が困難で, また気泡の混入が避けられないことから技工操作性をまず優先して次に物性を考慮した.

Sil-10 の物性における優位性は,

1. 室温加硫での引裂き強度が PO 系の MG21 に相当していた点,
2. 衝撃減衰量も Sil-15、Sil-20 よりは優れていた点,
3. Sil-10 の適合性が PO 系の CapSpro に相当していた点,
4. 有意差はなかったものの吸水性が 1 日後、14 日後ともに Sil-0 よりは少ない傾向にあった点,

などがある。これらのことから総合的に判断して Si1-10 を MG の製作に応用することとした(図 18~26)。石膏陰型への填入には 10:1 で練和可能なカートリッジ(SULZER 社製, Switzerland)(図 23)を使用した。フィラー配合により粘稠度が改善されカートリッジの使用が可能となり, MG 製作の技工操作性が向上した。実験 1 ならびに実験 4 の結果から MG 製作時のシリコーンの加硫時間の短縮, 物性の向上が共に期待されることから, 加硫には MV を利用した。

考 察

MG の新しい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 に最適であるか選択に苦慮した。その中で生体安全性を最優先し, 液状シリコーン材³⁶⁾の中から付加重合型二液混合性シリコーン, 製品名 X-32-3155/CX-32-3155 (Lot No. 201006/207006: 信越化学工業社製、東京)を選んだ。

本研究はこの液状シリコーン材(Sil-0)を選択した理由を述べるとともに, 実験 1 では Sil-0 の加硫時間の短縮と物性の向上を目的として MV を利用し, MV 製試料と RV 製試料との物性, 適合性, 吸水性を比較検討した。実験 2 では粘調性を改善し技工操作性を高めることを目的として Sil-0 へのフィラーの種類を選択し, さらに実験 3, 4 では物性の向上を目的に, 結晶石英フィラーの配合を試み, 配合量の増減により粘稠度・物性を調査し, 加えて実験 1 と同様に MV を試み, MG 材が本来持つべき性質を損なわない MG 用シリコーンの開発を試みた。また物性のみではなく MG の適合試験方法を先人の業績⁵⁷⁻⁶⁰⁾を参考として新たに考案し, また吸水試験も行った。これらの試験には市販 MG 材(EVA 系と PO 系)を使用し比較した。

1. 実験材料について

1) 選択した液状シリコーン材について

Kagiya ら³⁶⁾の報告を参考に 6 種類のシリコーンから Sil-0 を選んだ。この材料を選択した理由は第 1 に生体安全性が平成 24 年厚生労働省告示 595 食品衛生法第 10 条第 1 項に適合していること、第 2 に常温付加重合型シリコーンであり歯科領域におけるシリコーンでは一般的に使用されている付加重合タイプで寸法精度に優れていると考えられたこと、第 3 に MG 材として硬さは市販 MG 材 (CapS : EVA 系、MG21 : PO 系) よりも値は低いものの、引裂き強度は MG21 とほぼ同等で、衝撃吸収能も CapS、MG21 よりも高い値が得られていた³⁶⁾こと、第 4 にメーカーの成分組成表から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⁶³⁾。これらの理由から今回選択した Sil-0 は本研究に使用できるものと判断し、引き続きメーカーで製作された試料の物性と、研究室で製作した試料の物性を調査した。

メーカー製作のシートと研究室での製作シートとは物性が異なることが考えられる。表 1 に示す Kagiya ら³⁶⁾のメーカー製作シートの物性値と著者らの研究室製作シートの物性値を見ると (いずれも室温 $23 \pm 1^\circ\text{C}$, 24 時間加硫), 硬さに若干の差はあるものの引裂き強度, 衝撃吸収能には大きな差はみられなかった。シート状のメーカー製作試料は製造元の生産ラインにのり, 工業用・医療用としても応用されていくもので, 当然, 研究室内でのハンドメイドで製作したシートとは機械的強度は異なると思われる。

2) 実験 2 に使用した材料について

Sil-0は購入段階で既に充填剤として数%のヒュームドシリカが含まれているが、さらに MG 製作に適した流動性を得るためにフィラーの追加配合を試みた。フィラーには結晶石英と熔融シリカが一般的で、本実験もこの2種類を候補に挙げ、選択には粘稠度試験によるフローカーブを参考とした。化学的には両者ともに酸化ケイ素から作られており、アモルファス構造(非晶質)である⁵⁹⁾。前者は石英を粉砕・分級したもので後者は石英を加熱・熔融したものである。まず粒子径の等しい Sil-15 と 15%熔融シリカ配合シリコーン材の両者の粘稠度を調査した。その結果 Sil-15の方が流動性は低く(図 11-A)、カートリッジの使用に適すると考えられた。一般に熔融シリカは約 1,700 度の高温状態で二酸化ケイ素を熔融し、水飴状としたもので、個体粒子としてほとんど存在していないものと考えられ、そのため流動性が大きく現れたものと考えられる。透明性についても Sil-0 は透明度が高く、配合シリコーン材(Sil-10、Sil-15、Sil-20)は全く透明性が得られなかった(図 27)。しかし透明性がある、あるいは透明性が得られないシリコーンには繊維生地などを埋入する方法も考えられ、MG の着色・デザインの自由性は確保できると思われる。

2. 実験方法について

物性試験はそれぞれ JIS 規格に準じて行ったが、引裂き強度試験の B 形をマイクロ波加硫のために使用する FRP フラスクの大きさに調整することが困難であった。万能試験機のかみ歯によるつかみ部分の両端を 0.5cm ずつ短縮し、FRP フラスクに収まるように調整した。1 個の FRP フラスクで 1 枚の試験片を製作したがマイクロ波で 1 回加硫すると、その石膏陰型は使用できなくなるため 7 枚の試験片製作のために 7 個の FRP フラスクを使用し石膏陰型を製作した。

硬さ試験、衝撃試験では測定環境温度が影響すると思われ

るため、測定時には試験片を 37℃ 恒温槽 (HANAU 社製, 米国) にて約 3 分間浸漬し, できる限り口腔内温度を考慮した³¹⁾.

適合試験方法に関しては先人の業績を参考とした. 松永ら⁵⁷⁾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⁵⁸⁾, 矢儀ら⁵⁹⁾は Digital Image 計測法を, 大谷ら⁶⁰⁾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⁵⁷⁾の方法を参考とし, 実際の MG を製作し, MG 内面に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, その値から体積を求めることとした. しかし対象が軟質素材のため試験方法に苦慮した. 本実験に使用した適合試験方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. その他には金型等を使用し, 単純化した試験方法も考えられる.

吸水試験は重量測定法が一般的であり, Sil-0 の RV と MV, Sil-10 の MV, 市販 EVA 系ならびに PO 系 MG 材の合計 5 種類の各試料の吸水率 (Wt%) を求めて比較した.

3. 実験結果について

実験 1 の Sil-0 における RV ならびに MV の物性の相違は, 明らかに MV が大きな値であった. 物性が上昇した理由の一つには室温での 2 官能の vinyl と 2 官能の hydrogen の加硫反応では架橋密度が弱く, 引裂き強度が極めて弱いことが考えられ, 加硫時にマイクロ波の振動あるいは熱が加わる

ことにより、多官能基の反応率が高まり架橋密度が増加し、その結果、機械的強度が増大したと考えられ、多官能基の定常状態から励起状態への変化と考えられる。二つ目にはマイクロ波の特徴である直接内部加熱(即熱)と内部から外部へ向けての、熱伝導方向に依存しない均一な熱伝導加熱による「物性の向上」と考えられ、また三つ目には有機ケイ素化合物の反応に必要な水分が加熱により失われ、特に硬さに変化をもたらしたと考えられる。適合試験では MV が RV に比べ優れていたことから (Fig. 16), MV で行ってもシリコーンの長所の一つである正確な寸法精度が保たれているものと考えられる。吸水試験においても RV と MV とで吸水量に差はなく、また 1 日後、14 日後における経日に伴う吸水量でも差が見られなかったことから、硬化時間を短縮できる MV の有用性が考えられた。

MV の条件を 500W, 15 分に設定した理由は、予備実験におけるこの条件での Sil-0 の加硫が十分行われ、問題無く硬化が得られたためである。MV の条件については物性の変化も懸念されることから今後の課題としたい。

フィラー配合シリコーンはカートリッジの使用に利便性があると判断し、また有機質であるシリコーンに無機質の結晶石英フィラーを配合することにより、硬さ・引裂き強度の向上が得られると考えた。配合するフィラーに関しては、フィラー種、フィラー粒子径・形状により、またその配合量により物性は大きく異なるものと考えられ、今後は粒子径・形状の均一なヒュームドシリカなどナノ単位粒子径のフィラーとその配合量を考慮する必要性が考えられた。

実験 3 における RV の試験片での物性試験で硬さに関して Sil-10, Sil-15 は Sil-0 と比較して増加傾向にはあるが有意な差はなく、Sil-20 で有意差が見られた (図 13)。また市販 MG 材とも約 1/1.6 でかなり差があった。期待したほどの硬さが

得られなかった理由の一つに、フィラー粒子とシリコーンとの接着強度が十分に得られていないことが考えられる。今後ヘキサメチルジシラザン(HMDS)、シランカップリング、シロキサンなどのフィラー粒子表面処理剤などの利用も考えている。MGの硬さ・引裂き強度に関しては、著者ら³⁷⁾の表面処理加工硬化剤の塗布あるいは吹付けによるシリコーン材の物性の向上に関する調査がある。しかし、表面処理剤にシンナーなどの溶剤が使用されており、口腔内に装着するMGにとって安全性の点で疑問が残る。また、この実験結果から表面のみを硬化させても、引裂き強度にはそれほど効果は期待できないこともあり³⁷⁾、現在でもどれくらいの硬さが適切であるかは十分な検討がされていない。MG材が各メーカーから発売された経緯を振り返ると、その物性に関して生体力学的に十分な検討を経て発売されているものではないと考えられる。シート圧接法でのMG製作に関してはどれくらいの温度で材料が軟化し圧接・吸引に適しているか、生体安全性は確保されているか、臭い・味に問題はないか、耐久性はどうか、材料費は高価でないかなどの観点からメーカー側が独自にMG用材料を製作しているものと考えられ、残念ながら生体側の情報は乏しい。したがって、MGの硬さも現在市販されている材料の硬さは必要ないのではとも考えられるがその上限、下限は明らかではない。MGの硬さに関して衝撃吸収能も考慮に入れ今後さらなる調査が必要と考えている。

引裂き強度に関してはSil-10, Sil-15, Sil-20はMG21と同等でフィラーの配合によって強度の増加がみられた(図14)。しかしCapS(EVA)とはかなり差があり、この差を縮小するためには硬さと伸びを補強した物性が必要と考えられるが、逆に硬さの増加に伴う衝撃吸収能の減少が懸念される。実際にCapSの衝撃吸収能は調査した材料の中ではかなり低い³⁶⁾(図15)。

衝撃吸収能に関して Sil-0 は市販 MG 材 CapS, MG21 よりもはるかに衝撃吸収能は高いが, Sil-20 では MG21[®] の衝撃吸収能に近づき, フィラー配合比率が大きくなるにつれ, 衝撃吸収能は低下すると考えられる. フィラーの配合比率が高まるにつれ, 衝撃吸収能が低下する傾向があるため, 今後 MG の性能にとって最も有益な配合比率を調査する必要がある.

Sil-0 の実験 1 で, MV が RV よりも物性の向上が得られた結果を踏まえ, 次に配合シリコーン材の MV の物性を調査した(実験 4). Sil-10, Sil-20 について Sil-0, Sil-10, Sil-20 の RV と比較した(図 13~15).

配合シリコーン材においては, MV が RV と比較して硬さは増加するものの引裂き強度が低下する傾向にあった(図 13~14). この現象は RV における結果と似ており, 前述したフィラー粒子とシリコーンとの接着強度の脆弱性, 配合されているフィラー粒子径・形状の不揃いが考えられた. フィラーを配合することにより硬さが増加する一つの要因はシリコーンの生成過程から推測できる. シリコーンはケイ石が金属ケイ素に変換され, 有機ケイ素化合物(クロロシラン)と水が反応することによりケイ素が有機基と結合した Si-O-Si 骨格(シロキサン結合)が生成される⁶³⁾. さらに有機基(メチル基やフェニル基)が結合した有機ポリマーである. このことから有機物質に無機質の結晶石英フィラーが配合されれば当然配合比率が高くなるにつれ硬さも増加し, 流動性も低下することが考えられる. さらにマイクロ波により有機ケイ素化合物の反応に必要な水分の減少が生じ, 硬さに影響を与えているとも考えられる. 今回の実験結果から, フィラーを配合することにより, PO 系の MG21 に引けを取らない引裂き強度が得られたが, 期待するほどの強度が得られなかった. その原因として,

1. 硬さと同様に結晶石英フィラー粒子とシリコーンの接

着強度の脆弱性，

2. フィラー粒子の形状・粒子径の不揃い，
などが考えられる．

そこで1.のフィラー粒子とシリコーンとの接着強度の脆弱性を，フィラーの沈降による分離現象と考え，これを検証するために粒子沈降試験を行った．Sil-0のベース(基剤)X32-3155とキャタリスト(促進剤)CX32-3155のそれぞれに10%の結晶石英フィラーを配合し，混合することなく単独で溶液安定性装置(タービスキャンMA2000[®]，英弘精機，東京)を用いて測定した．測定は0，24，48，72時間時点で分析した．この装置は溶液中の粒子の移動，粒子径の変化を照射光による反射光の強度変化として捉える分析方法で，後方散乱光(back scattering)が増加すると粒子濃度が増加し，後方散乱光が減少すると粒子濃度が低下または粒子径が増大することを利用している．図28に本分析装置の原理図を示す．粒子沈降観察結果(図29)から，全ての検体で液面に後方散乱光の強度の変化が観察され，目視では観察できない程度でフィラーの沈降が起こっているものと推察された．また72時間までの観察結果では，ベースへのフィラー配合検体の粒子沈降はキャタリストより大きく、経時的なフィラー沈降が考えられフィラー配合比率が高くなっても同様の現象が観察されることが考えられる．この沈降現象は硬化後の混合検体では観察されないと思われるが定かではない．物性の向上にはベースとキャタリスト、特にベースシリコーンとフィラーの接着・定着が重要であり，この問題を解決するためにヘキサメチルジシラザン(HMDS)，シランカップリング、シロキサンなどを用いた表面処理を考えている．

次に 2. フィラー粒子の形状・粒子径の不揃いを検証するために10%フィラー配合シリコーン材の加硫後の試験片から任意の一部分を切り取り，走査型共焦点レーザー顕微鏡

(LEXT OLS3000, オリンパス社製、東京)にて観察したところ、解析像(図 30)からは、本来粒子径 $1.6 \mu\text{m}$ のフィラーを配合しているにもかかわらず $30 \mu\text{m}$ ほどの大きさのフィラーが含まれ、また形状も一定の球形ではなく多角形の粒子が多数含まれていることが観察された。これらのことが引裂き強度に影響していた原因の一つと考えられる。

本実験結果の検証からフィラー粒子の沈降現象が少なからず生じているため、フィラーとシリコーンとの接着力を強化するためにシランカップリング等も考慮する必要がある。また配合するフィラーは粒子径・形状を均一化することも必要と考える。

5種材料の吸水試験結果(Fig.16)から、Sil-10のMVはEVAに次いで吸水量が少なく、この結果は臨床への応用に期待が持てた。今回使用したEVA系の吸水量がPO系に比較して極めて小さい結果であったことから、今後は最近市販されているEVA系とPO系のMG材について吸水量を再検討する所存である。

4. 臨床への応用について

本実験結果からSil-10いわゆる改良型液状シリコーンはカートリッジを使用することが可能となり、石膏陰型への液状シリコーン材の注入時に発生する気泡の混入を最小限にすることができた。また手練和による気泡の混入をも防止し、その上、正確な練和比が得られることによる機械的強度の均一性が期待できる。カートリッジが使用できるようになり技工操作性は飛躍的に高まり、フィラーの配合は大きな効果が見られた。しかし、石膏陰型への填入操作に関しては、既に述べたようにSil-0と比較して配合シリコーン材は配合比率が高くなればなるほど透明性が無くなり混入した気泡を視認しながら脱泡することが困難になる。したがって気泡の脱泡

のし易さという観点からも今後、フィラー種あるいは配合比率を考慮する必要がある。

本実験に使用した Sil-0 はベースとキャタリストの練和比が 10:1 であるため、特殊なカートリッジを必要としたが、これは Sil-10 でも同様で、臨床に広く利用するためには現在歯科臨床で一般的となっている 1:1 のカートリッジの使用も視野に入れていく必要性が考えられる。またマイクロ波による加硫方法を併用したことで、MG 製作時間の短縮だけではなく、MG の耐久性にとって重要な物性、すなわち硬さを効果的に高めることができたことは大きな知見であった。また口腔内で使用する MG にとって、配合シリコーン材の適合性、吸水性は MV でも比較的安定した値が得られていたことから臨床応用への将来性に期待が持てた。

しかし本シリコーンの臨床応用に際しては製作技工過程がロストワックス法になること、またシリコーンの加硫に時間短縮のためにマイクロ波を用いても全体の製作時間が長くなることは否めない。図 18~25 の技工製作過程は通常義歯床製作過程とほぼ同じ時間がかかる。製作時間の短縮ならびに製作方法に関しては今後の課題として残るが、早急に MG を製作しなければならない場合は別として、製作に十分時間がある場合には MV を積極的に応用し、シリコーンの持つ利点を考慮すればシリコーン製 MG は有効な方法と考えられる。今後はシリコーン製 MG の簡便な製作方法に取り組んでいく所存である。

結 論

結晶石英フィラーを配合したシリコーン材を MG に応用するために、市販液状シリコーン材の選定、粘稠度試験、物理・機械的試験、適合試験、吸水試験の結果から、また技工製

作方法ならびに臨床への応用を試みたところ次の結論を得た。

1. 市販液状シリコーン材の中から，平成 24 年厚生労働省告示 595 食品衛生法第 10 条第 1 項に適合したシリコーン材をスポーツマウスガードに応用することが可能であった。
2. 結晶石英フィラー無配合シリコーン材(原液シリコーン材)の硬さおよび引裂き強度は室温加硫よりもマイクロ波加硫で増加した。適合性はフィラー無配合シリコーン材が優れていたがフィラー配合シリコーン材でも市販 MG 材(PO 系)と差はなかった。
3. 吸水性は加硫方法による差は見られなかった。
4. 粘稠度試験によりフィラーの種類として結晶石英フィラーが流動性の調整に有効であった。
5. 結晶石英フィラー 10%配合シリコーン材の室温加硫における引裂き強度は PO 系マウスガード材の引裂き強度とほぼ同等であったが，マイクロ波加硫では PO 系よりも僅かに強度は低かった。
6. 結晶石英フィラー配合シリコーン材のさらなる物性の向上のためには，フィラーとシリコーンとの接着強度を高めることとフィラー粒子径ならびに形状の均一化の必要性が示唆された。
7. 10%結晶石英フィラー配合シリコーン材はミキシング・カートリッジの使用が可能となり臨床における技工操作性に優れていた。

以上の結論は，今回選択した付加重合型二液混合性液状シリコーン材に結晶石英フィラーを 10%配合し，フィラー粒子とシリコーンとの接着強度を増加させ，粒子径・形状を均一化して，さらに加硫方法にマイクロ波を使用することにより，

シリコーンの長所を損なうことなくスポーツマウスガードを製作することができる可能性が示唆された。

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の鷹股哲也教授に謹んで感謝の意を表します。さらに、終始懇切なるご教示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講師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き，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，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感謝の意を表します。

文 献

- 1) Johnson, D.C. and Winters, J.E.: Prevention of intraoral trauma in sports, *Dent. Clin. North Am.*, 35:657-666, 1991.
- 2) Ranalli, D.N. (大木一三校閲, 石上恵一監訳): *Sports Dentistry*(スポーツ歯学, 45-53, 医学情報社, 東京, 1991).
- 3) 石島 勉, 平井敏博: 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, 1992.
- 4) 住吉周平, 南部敏之, 本田武司, ほか: 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, 1996.
- 5) 竹内正敏: ラクロス競技へのカスタムマウスガード普及の取り組み, *スポーツ歯誌*, 5:49-52, 2002.
- 6) 鈴木浩司, 川良美佐雄, 福本雅彦, ほか: 空手道におけるマウスガードを考える—(財)全日本空手道連盟ナショナルチームにおけるアンケート調査から—, *スポーツ歯誌*, 8:14-20, 2005.
- 7) Craig, R.G. and Godwin, W.C.: Physical properties of materials for custom-made mouth protector, *J. Mich. State Dent. Assoc.*, 49:34-40, 1967.
- 8) Going, R.E., Loehman, R.E. and Chan, M.S.: Mouthguard materials: their physical and mechanical properties, *J. Am. Dent. Assoc.*, 89:132-138, 1974.
- 9) 山本鉄雄: 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, 1989.
- 10) 石島 勉, 月村雅史, 山口俊樹, ほか: 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, 1992.

- 11) 南部敏之, 牧嶋孝生, 尾上裕悦, ほか: 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, 1992.
- 12) 前田守隆: マウスプロテクターに関する研究—ポリオレフィン系材の物性について—, 補綴誌, 38:372-382, 1994.
- 13) Park, J.B., Shaul, K.L., Overton, B., et al.: Improving mouth guards, J. Prosthet. Dent., 72:373-390, 1994.
- 14) Westerman, B., Stringfellow, P.M. and Eccleston, J.A.: Forces transmitted through EVA mouthguard materials of different types and thickness, Aust. Dent. J., 40:389-391, 1995.
- 15) Auroy, P. and Zmanter, N.E.: Hardness and shock absorption of silicone rubber for mouth, J. Prosthet. Dent., 75:463-471, 1996.
- 16) 前田芳信, 大谷隆之, 山田道生, ほか: 衝撃吸収性の高いマウスガードの開発, 補綴誌, 41:489-494, 1997.
- 17) Bulsara, Y.R. and Matthew, I.R.: Forces transmitted through a laminated mouthguard material with a Sorbothane insert, Endod. Dent. Traumatol., 14:45-47, 1998.
- 18) Jagger, R., Milward, P. and Waters, M.: Properties of an experimental mouthguard materials, Int. J. Prosth., 13:416-419, 2000.
- 19) Westerman, B., Stringfellow, P.M. and Eccleston, J.A.: The effect on energy absorption of hard inserts in laminated EVA mouthguard, Aus. Dent. J., 45:21-23, 2000.
- 20) Tran, D., Cooke, M.S. and Newsome, P.R.H.: Laboratory evaluation of mouthguard material, Dental Traumatology, 17:260-265, 2001.
- 21) Westerman, B., Stringfellow, P.M. and Eccleston, J.A.: Beneficial effects of air inclusion on the performance of

- ethylene vinyl acetate (EVA) mouthguard material, *Br. J. Sp. Med.*, 26:51-53, 2002.
- 22) Westerman, B., Stringfellow, P.M. and Eccleston, J.A.: EVA mouthguards: how thick should they be?, *Dental Traumatology*, 18:24-27, 2002.
- 23) 前田芳信, 山田純子: 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, 2003.
- 24) 飯沼光生, 柿原秀年, 長谷川信乃, ほか: 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, 2003.
- 25) Takahashi, F., Koji, T. and Morita, O.: Elongation of mouthguard sheet after vacuum forming process by heating conditions, *J. Sports. Dent.*, 6: 30-35, 2003.
- 26) Takahashi, F., Koji, T. and Morita, O.: Measurement of the thickness of mouthguard by SDM (Schleimhautdicken-Meßgerät), *J. Sports. Dent.*, 6:36-41, 2003.
- 27) 山田純子, 前田芳信, 米畑有理, ほか: 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, 2003.
- 28) 荒木章純, 根来武史, 坪井信二, ほか: マウスガードに応用される EVA シートの必要厚径について, *スポーツ歯誌*, 7:1-6, 2004.
- 29) Takahashi, F., Koji, T. and Morita, O.: Study on mouthguard material - Thickness, relationship between the elongation and the thickness of mouthguard sheet after vacuum forming process-, *Sports Dentistry*, 7:12-17, 2004.
- 30) 根来武史, 山本孝子, 森田 匠, ほか: 衝撃吸収能に優れた新素材マウスガードシートの特徴とカスタムメイド・マウスガードに関するアンケート調査, *スポーツ歯*

- 誌, 7:27-35, 2004.
- 31) 富田貴志：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, 2006.
 - 32) Takamata, T., Hashii, K., Yamaki, T., et al.: Shock absorption characteristics of commercial custom-made sports mouthguard materials, *Int. J. Sports Dent.*, 2:62-71, 2009.
 - 33) 鷹股哲也, 橋井公三郎, 山木貴子, ほか：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, 2010.
 - 34) 鷹股哲也, 橋井公三郎, 岡田芳幸, ほか：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, 2011.
 - 35) 鷹股哲也, 橋井公三郎, 岡田芳幸, ほか：“Two-in-one”ラミネートマウスガード材の試作とその評価, スポーツ歯誌, 15:33-42, 2012.
 - 36) Kagiya, S., Sasayama, C., Takamata, T., et al.: A study of physical and mechanical properties for experimental sports mouthguard materials, *Int. J. Sports Dent.*, 6:28-36, 2013.
 - 37) 笹山智加, 鍵谷真吾, 鷹股哲也, ほか：シリコンラバー応用スポーツマウスガードの基礎的研究－表面処理加工硬化剤の効果－, スポーツ歯誌, 17:31-38, 2014.
 - 38) Stenger, J.M., Lawson, E.A., Wright, J.M. et al.: MOUTHGUARDS: Protection against shock to head, neck and teeth, *J. Am. Dent. Assoc.*, 69:273-281, 1964.
 - 39) Hickey, J.C., Morris, A.L., Carlson, L.D. et al.: The relation of mouth protectors to cranial pressure and deformation, *J. Am. Dent. Assoc.*, 74:735-740, 1967.
 - 40) Hodgson, V.R.: Tolerance of the facial bones to impact, *Am.*

- J. Anat., 120:113-122, 1967.
- 41) 前田憲昭,尾上裕悦: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, 1991.
 - 42) 長谷川 裕: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, 1994.
 - 43) Ou, M., Taniguchi, H. and Ohyama, T.: Analysis on decay rate of vibration following impact to human dry skull with and without mouthguard, Bull. Tokyo Med. Dent. Univ., 43:13-24, 1996.
 - 44) Morikawa, M., Taniguchi, H. and Ohyama, T.: Evaluation of athletic mouthguard through vibration test on maxillary teeth of human dry skull, J. Med. Dent. Sci., 45:9-18, 1998.
 - 45) Du, L., Suzuki, R., Taniguchi, H. and Ohyama, T.: Application of modal analysis to human subjects: comparison of healthy subjects and cleft lip and palate subjects, J. Med. Dent. Sci., 45:39-49, 1998.
 - 46) Komin, O., Taniguchi, H., Oki, M., et al.: Observation of the vibratory characteristics of the inanimate human skull with mouthguards through displacement value on modal analysis, J. Sports, Dent., 2:17-25, 1999.
 - 47) 田島 徹, 嶋田 淳: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, 2003.
 - 48) Matsui, R., Yamanaka, T., Iida, T., et al.: Modal analysis of maxillary dentition in human subjects with and without a mouthguard, J. Sports. Dent., 10:6-15, 2006.
 - 49) Matsuoka, K., Churei, H. and Ueno, T.: Remote effect of teeth clenching on unilateral and bilateral grip force

- productions, *J. Sports Dent.*, 10:21-29, 2006.
- 50) 堤 定美, 吉田宏昭: マウスガードと衝撃吸収効果—スポーツ歯科技工のすすめ—, *歯科技工*, 29:458-460, 2001.
- 51) 石上恵一, 武田友孝: 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, 2003.
- 52) 鷹股哲也, 山木貴子, 沼尾尚也, ほか: 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, 2008.
- 53) 株式会社トクヤマデンタル: マウスガードの製造方法, 公開番号特開 2010-131181(P2010-131181A), 公開日平成 22 年 6 月 17 日, 出願番号特願 2008-309800, 出願日平成 20 年 12 月 4 日.
- 54) Milward, P.J. and Jagger, R.G.: The silicone mouthguard for contact sports, *Dent. Lab.*, 18:30-31, 1993.
- 55) Milward, P.J. and Jagger, R.G.: Heat-cured silicone bimaxillary mouthguard. *J. Prosthet. Dent.*, 74:432-433, 1995.
- 56) Milward, P.J.: Development of a room temperature vulcanizing silicone for use as a mouthguard material [thesis]. Cardiff, UK: Univ. of Wales, 1996.
- 57) 松永幸裕, 天川三奈, 田中光郎: 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, 1997.
- 58) Maeda Y., Yonehara Y., Machi H., et al.: A method for evaluating accuracy of fit for mouthguard in clinical situation: Comparison 2D and 3D method, *J Sports Dent.*, 7:58-61, 2004.
- 59) 矢儀一智, 前田芳信, 安藤貴則, ほか: 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, 2009.

- 60) 大谷隆一郎, 苦瓜明彦, 上松信助, ほか: 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, 2007.
- 61) ヒュームドシリカ:
<http://www.cabot-corp.jp/Silicas-And-Aluminas/Silicones>
(2014.3.6)
- 62) アモルファス:
http://materia2.w3.kanazawa-u.ac.jp/Research_Project/amorphous/Introduction/ (2014.3.6)
- 63) 山谷正明: シリコンとシリコーンの科学, 信越化学工業編, p8-11, 日刊工業新聞社, 2013.

付図説明文

図 1

A-R と A-M : Durometer A 硬さと衝撃試験のための試験片

B-R と B-M : 引裂き強度試験のための試験片 (JIS K6252 B 形)

A-R と B-R : 室温加硫、A-M と B-M : マイクロ波加硫

図 2

適合試験のための 5 個のマウスガードと自家製サポートテーブル

図 3

咬合器に装着した適合試験装置

図 4

体積測定のための金型

図 5

硬さと衝撃試験のための試験片 (A) と引裂き試験の試験片 (B、C)

A と B : 室温加硫, C : マイクロ波加硫

図 6

Durometer A 硬さ

図 7

引裂き強度 (kgf/cm)

図 8

衝撃吸収 (kJ)

図 9

室温加硫で製作したマウスガードの適合性 (R) とマイクロ波加硫で製作したマウスガードの適合性 (M) (Sil-O)

図 10

室温加硫とマイクロ波加硫で製作した試料の吸水率

図 11

A : 練和シリコーンの粘性フローカーブ (a:結晶石英フィラー15%配合, b:熔融シリカ 15%, c:フィラー配合なし)
B : シリコーンベースにのみ配合 (d:20%, e:15%, f:10%).
点線は Imprint3[®] (3M ESPE)のレギュラーと同じレベルを示す(図 12 を参照)
C : B と同じ配合率の練和シリコーンのフローカーブ

図 12

(A) Imprint3[®] (3M ESPE)のライトボディ (A), レギュラーボディ (B), ヘビーボディ (C)

図 13

結晶石英フィラー10%, 15%, 20%配合シリコーンの
Durometer A 硬さ(室温 : 23±1℃)

図 14

結晶石英フィラー10%, 15%, 20%配合シリコーンの引裂き強度(室温 : 23±1℃)

図 15

結晶石英フィラー10%, 15%, 20%配合シリコーンの衝撃減衰量(室温 : 23±1℃)

図 16

異種材料で製作したマウスガードの適合性(シリコーン材 3 種類, Mouthguard[®] (EVA)と Capture Sheet Pro[®] (Polyolefin))

図 17

異種材料で製作したマウスガードの吸水率(シリコーン材 3 種類, CapS[®] (EVA)と MG21[®] (Polyolefin))

図 18

口腔内写真

図 19

模型の咬合器への装着(インサイザルピンを 4.0mm 挙上)

図 20

マウスガードのワックスアップ(術者によって任意の厚さに製作)

図 21

埋没操作(注意:マイクロ波オーブンのために FRP フラスクを使用)

図 22

石膏陰型にシリコーンを填入する前の準備

図 23

ミキシングカートリッジディスペンサーを使用してシリコーンの填入(結晶石英フィラー10%配合)

図 24

マイクロ波オーブンで 500W, 15 分で加硫

図 25

研磨する前の加硫後のマウスガード

図 26

研磨後のシリコーン製マウスガード(Sil-10)の試適と咬合の診査

図 27

透明度によるマウスガードデザインの応用

上部：透過性のあるシリコーン

下部：不透明なシリコーン

図 28

Turbiscan[®]の原理図

図 29

シリコーンのベース X-32-3155(A)とキャタリスト

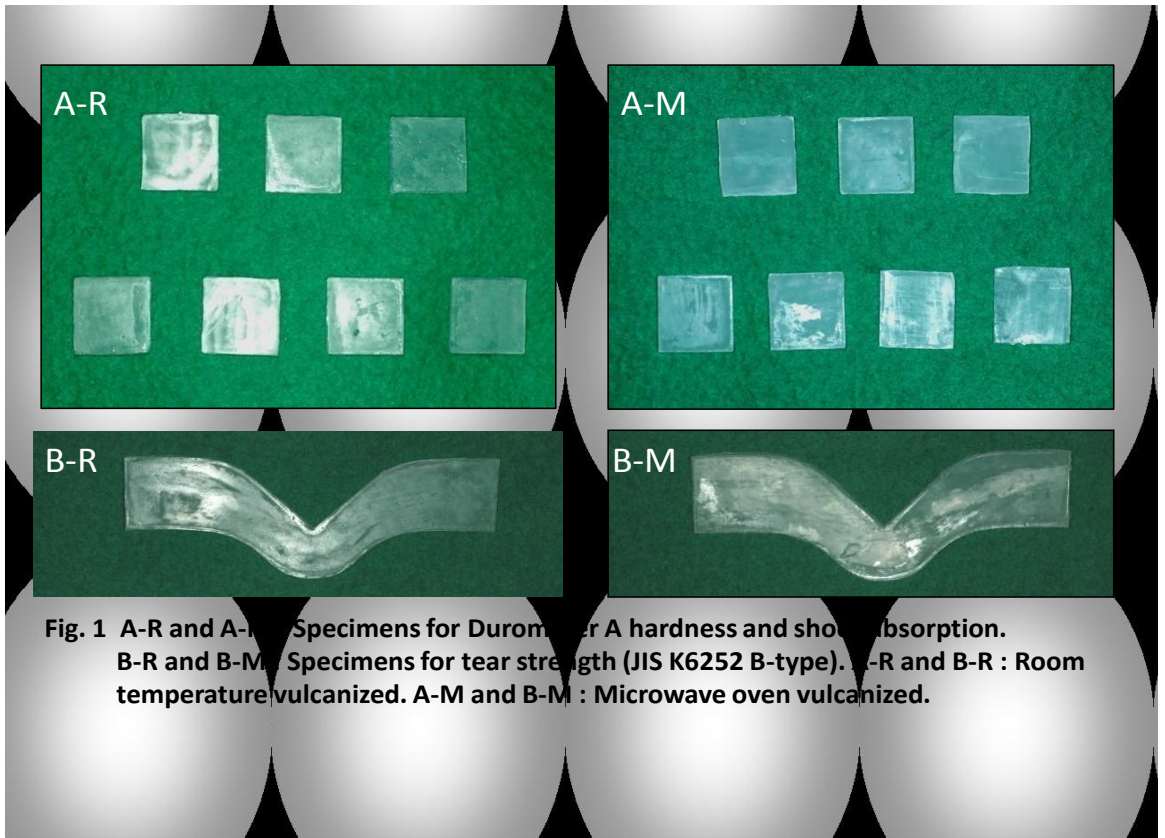
CX-32-3155(B)のバックスキッターリングの結果(%)と拡大図(右図)

図 30

走査型共焦点レーザー顕微鏡による結晶石英フィラーの異なったサイズ

表 1

室温加硫での製造業者製作試料と研究室製作試料との物性値



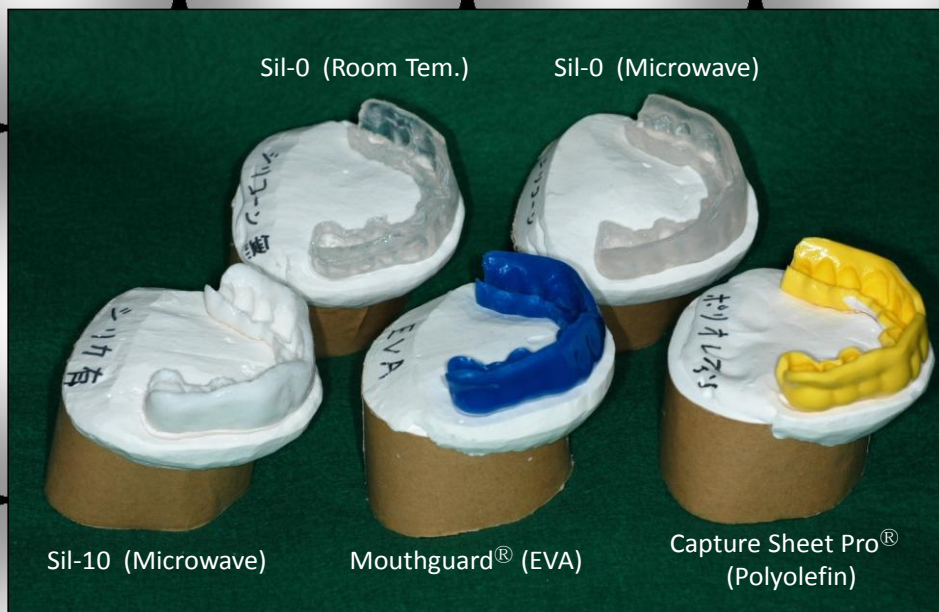


Fig. 2 Five mouthguards and hand -made support tables for adaptability test



Fig. 3 adaptability test device fitted to an articulator

图 3

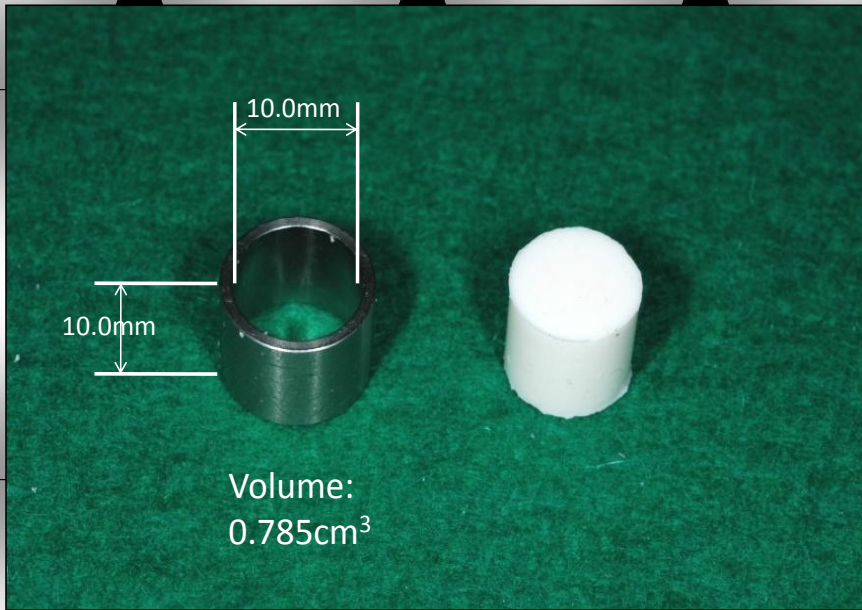
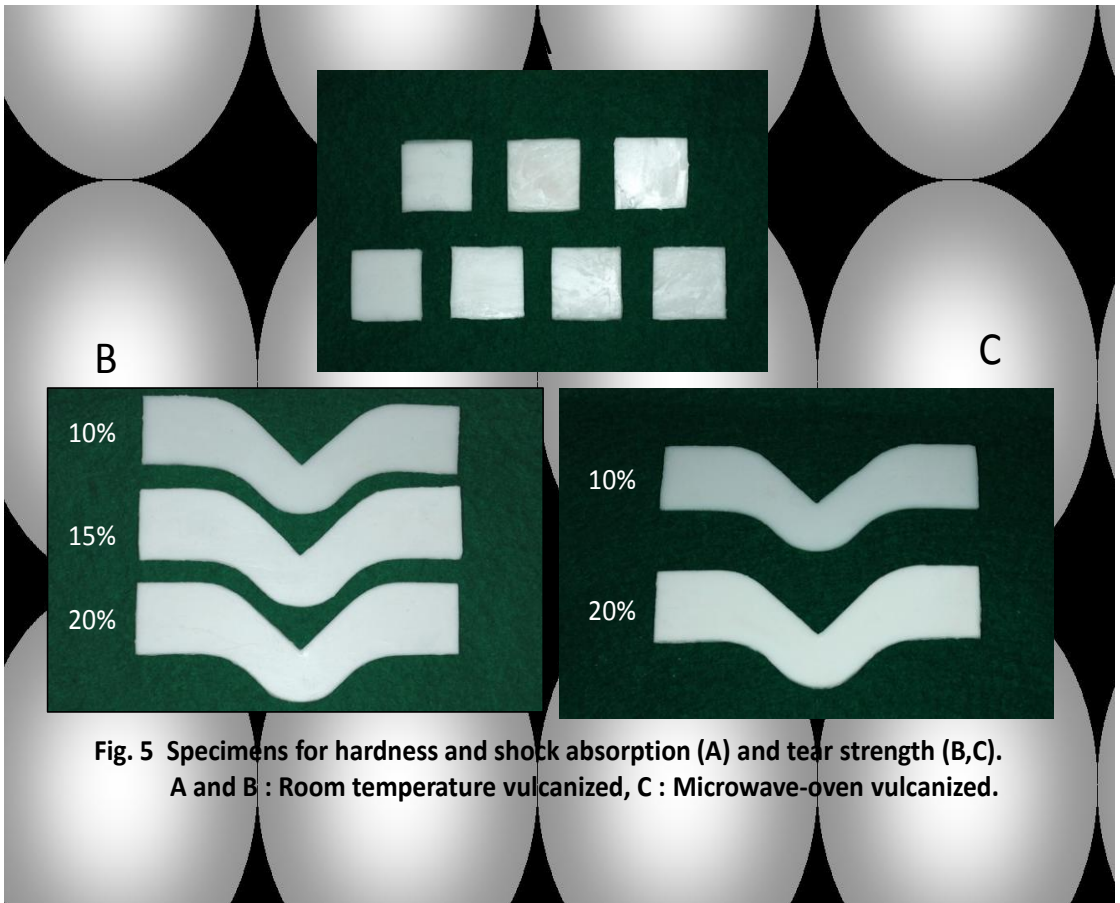


Fig. 4 Steel die used for measurement of volume

☒ 4



**Fig. 5 Specimens for hardness and shock absorption (A) and tear strength (B,C).
A and B : Room temperature vulcanized, C : Microwave-oven vulcanized.**

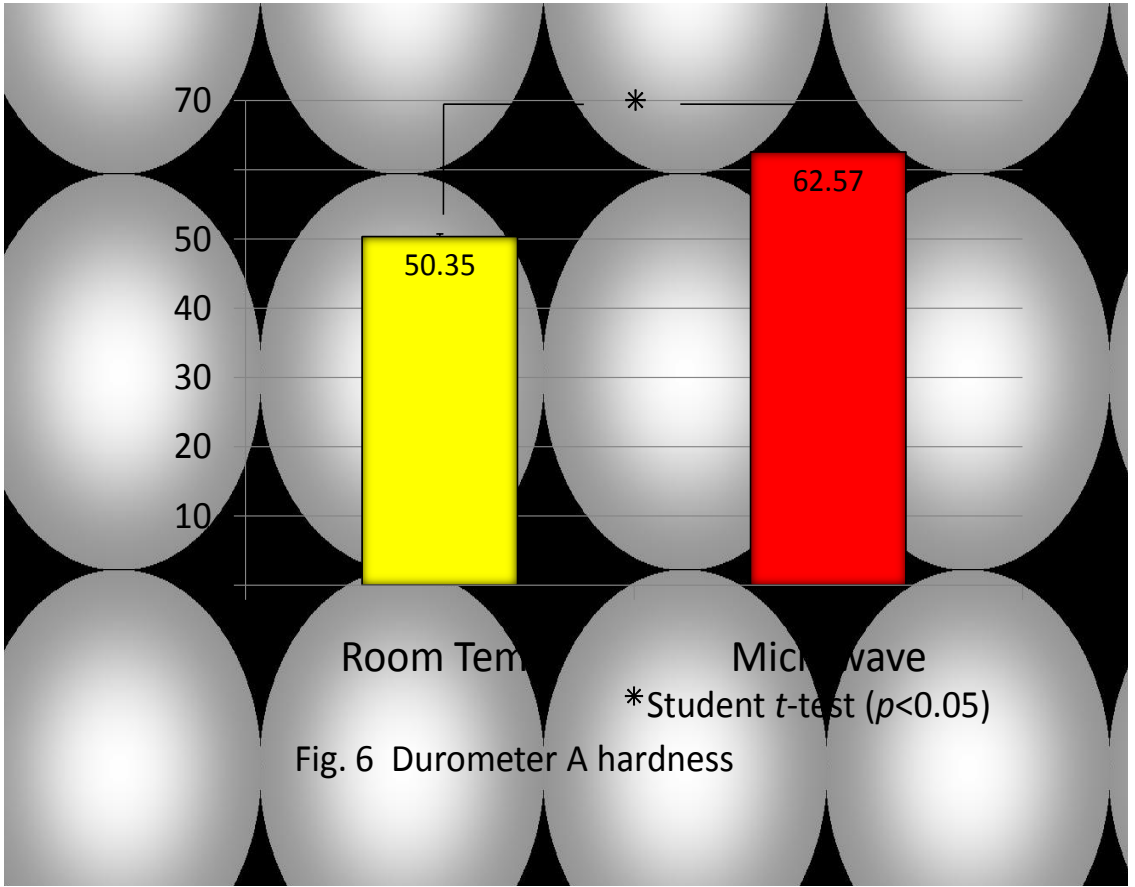


图 6

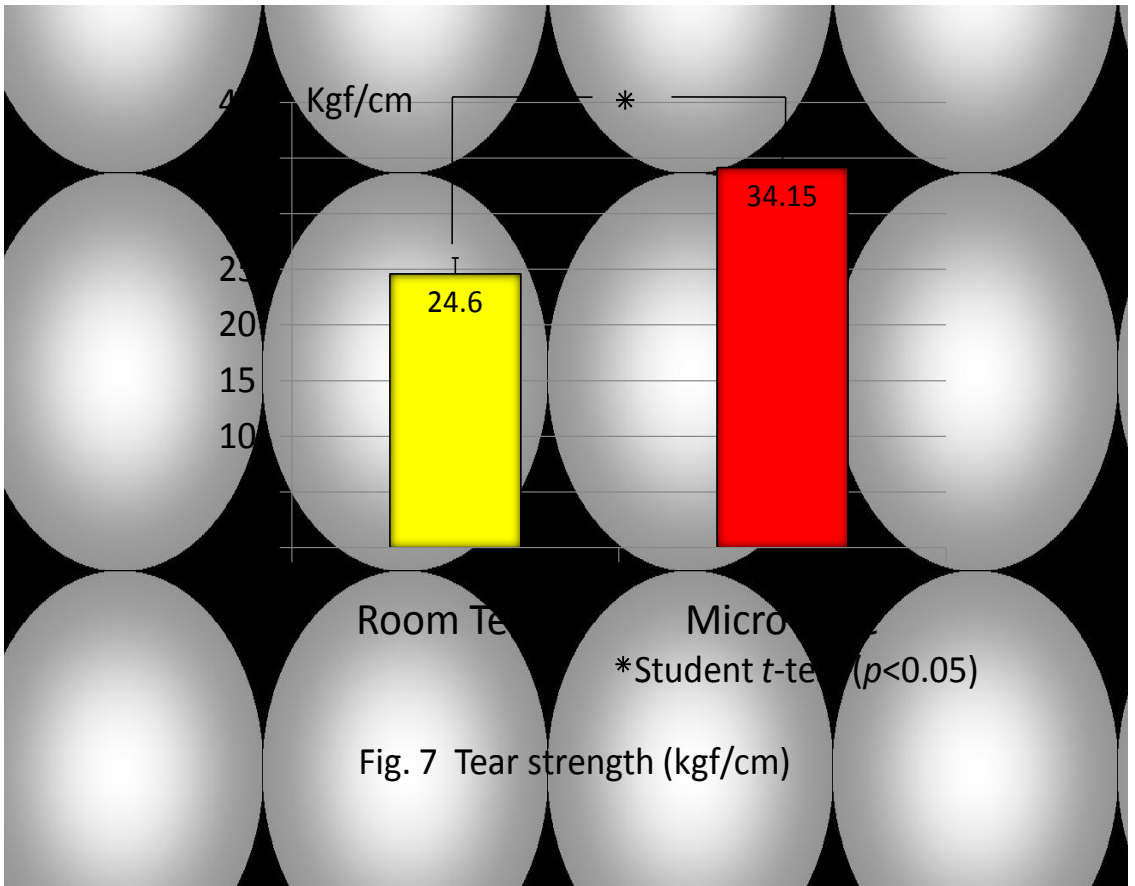


图 7

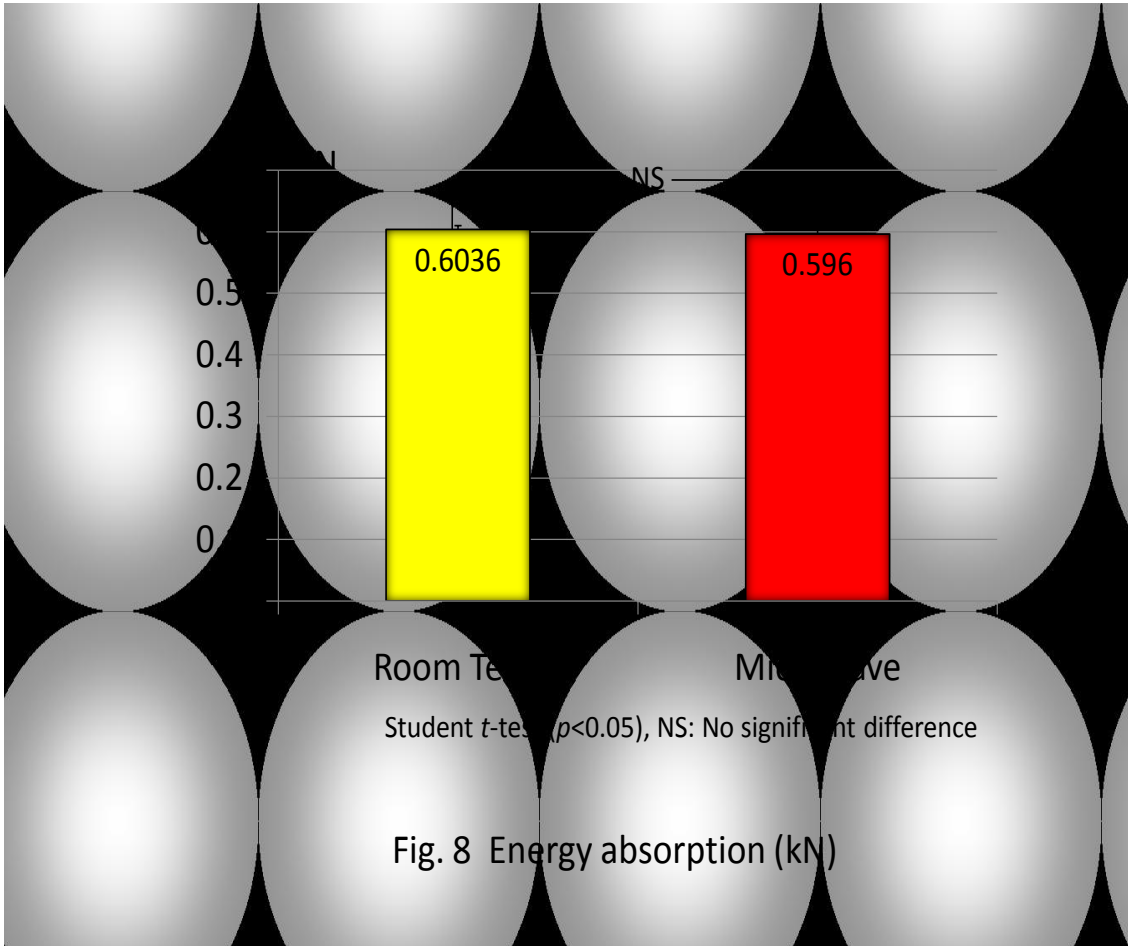
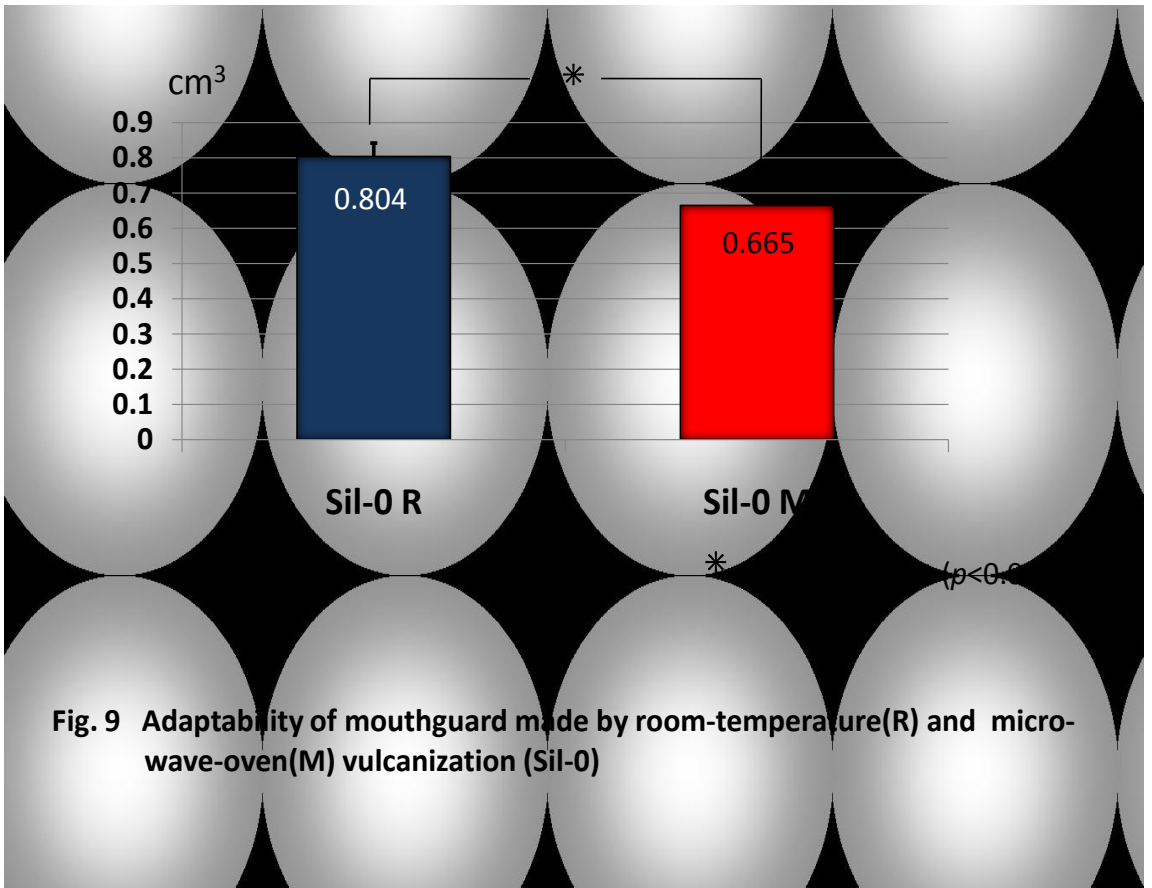


图 8



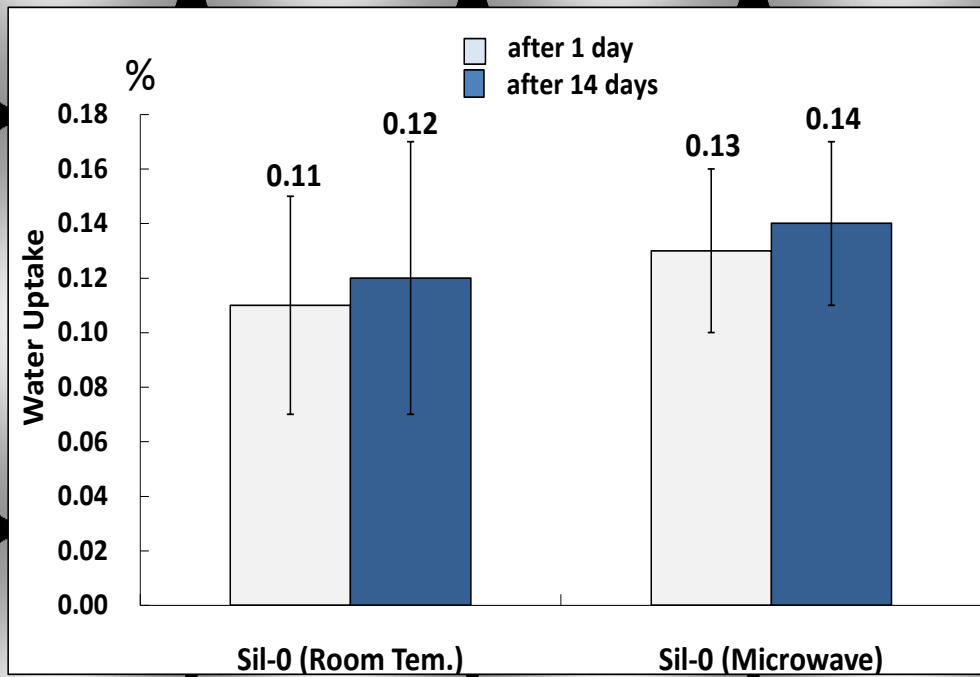


Fig. 10 Water uptake made by room-temperature and microwave -oven vulcanization

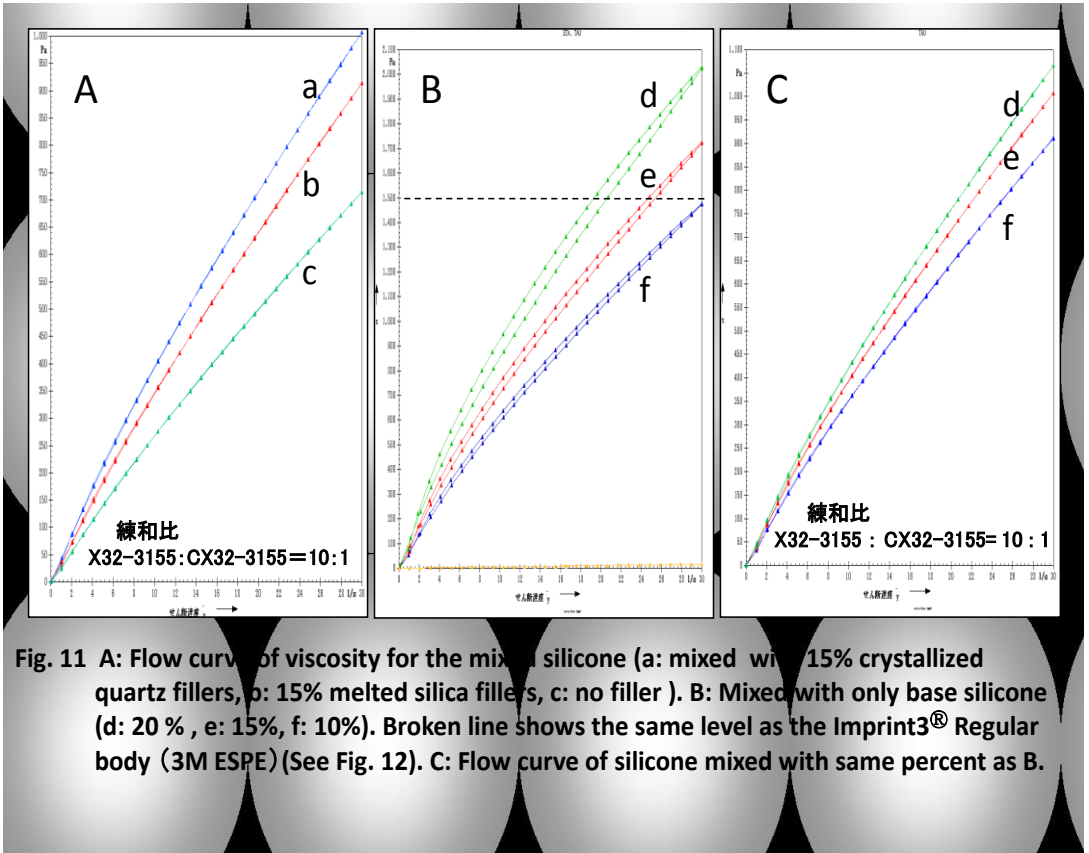


Fig. 11 A: Flow curve of viscosity for the mixed silicone (a: mixed with 15% crystallized quartz fillers, b: 15% melted silica fillers, c: no filler). B: Mixed with only base silicone (d: 20%, e: 15%, f: 10%). Broken line shows the same level as the Imprint3® Regular body (3M ESPE) (See Fig. 12). C: Flow curve of silicone mixed with same percent as B.

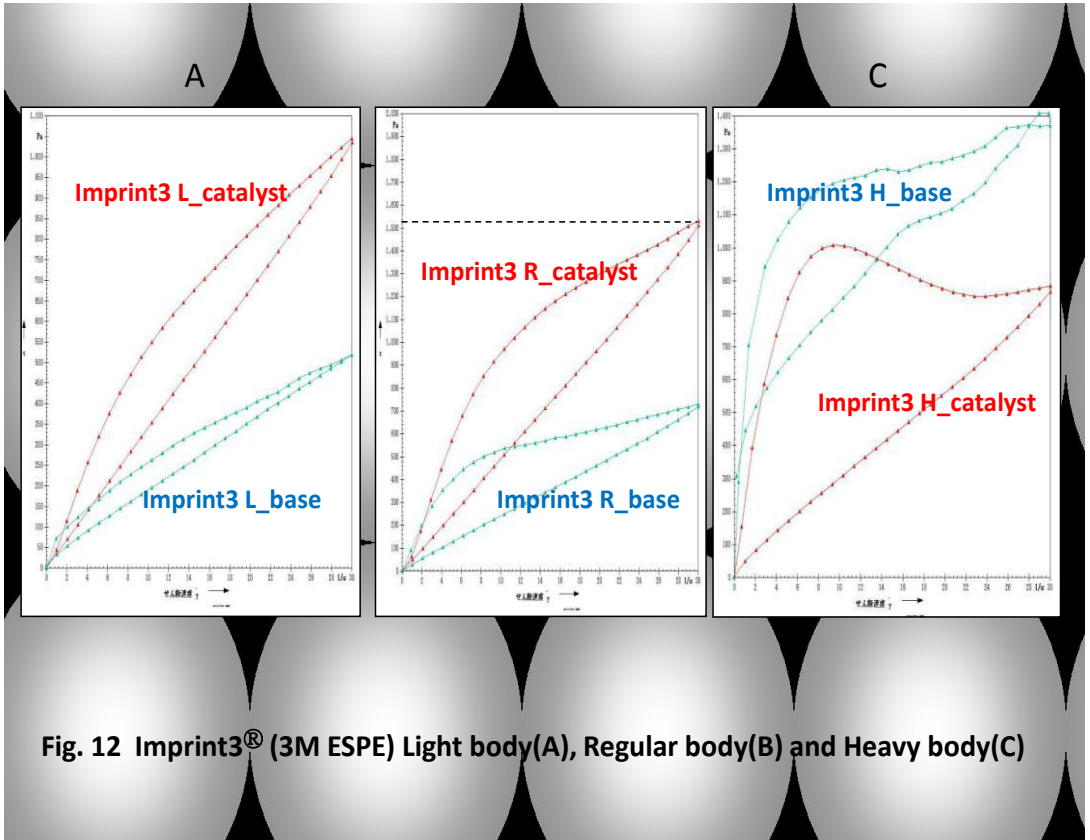
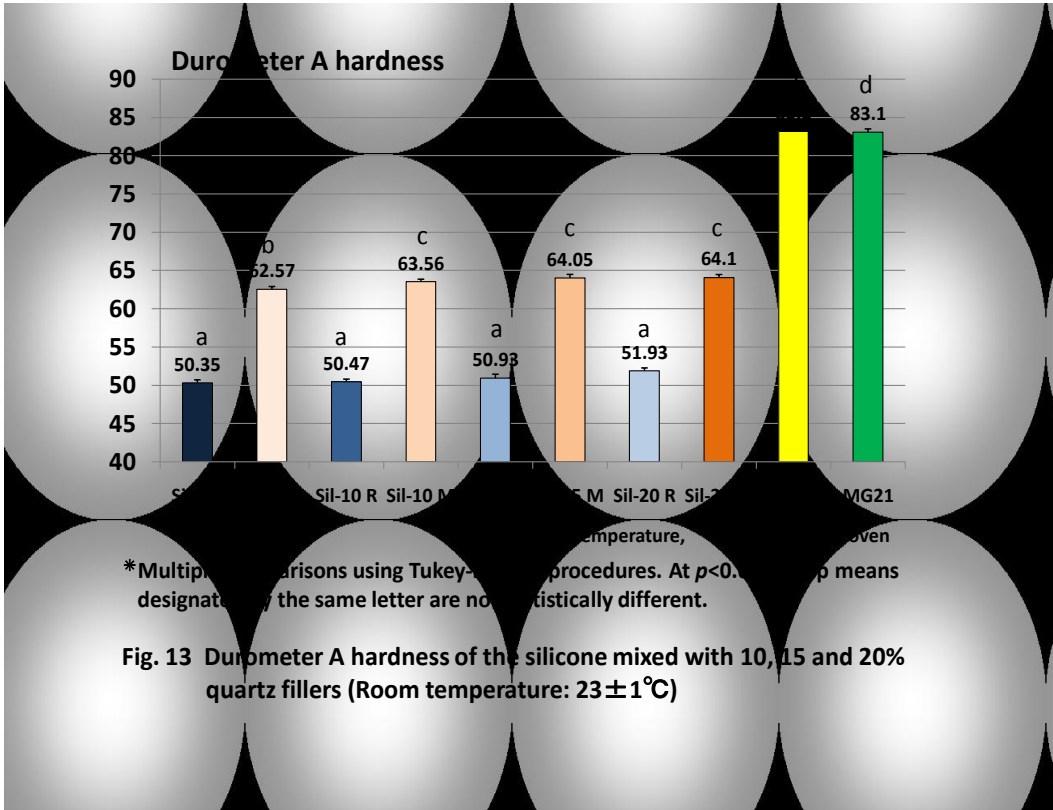


Fig. 12 Imprint3[®] (3M ESPE) Light body(A), Regular body(B) and Heavy body(C)



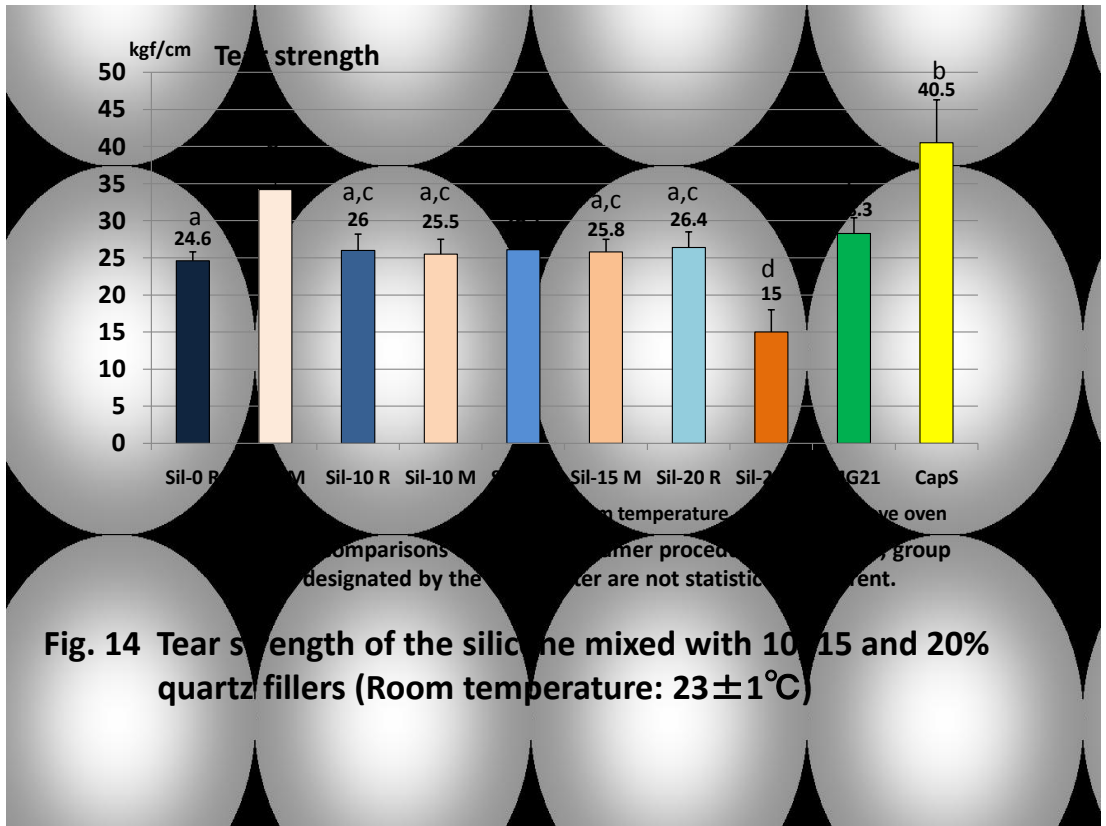
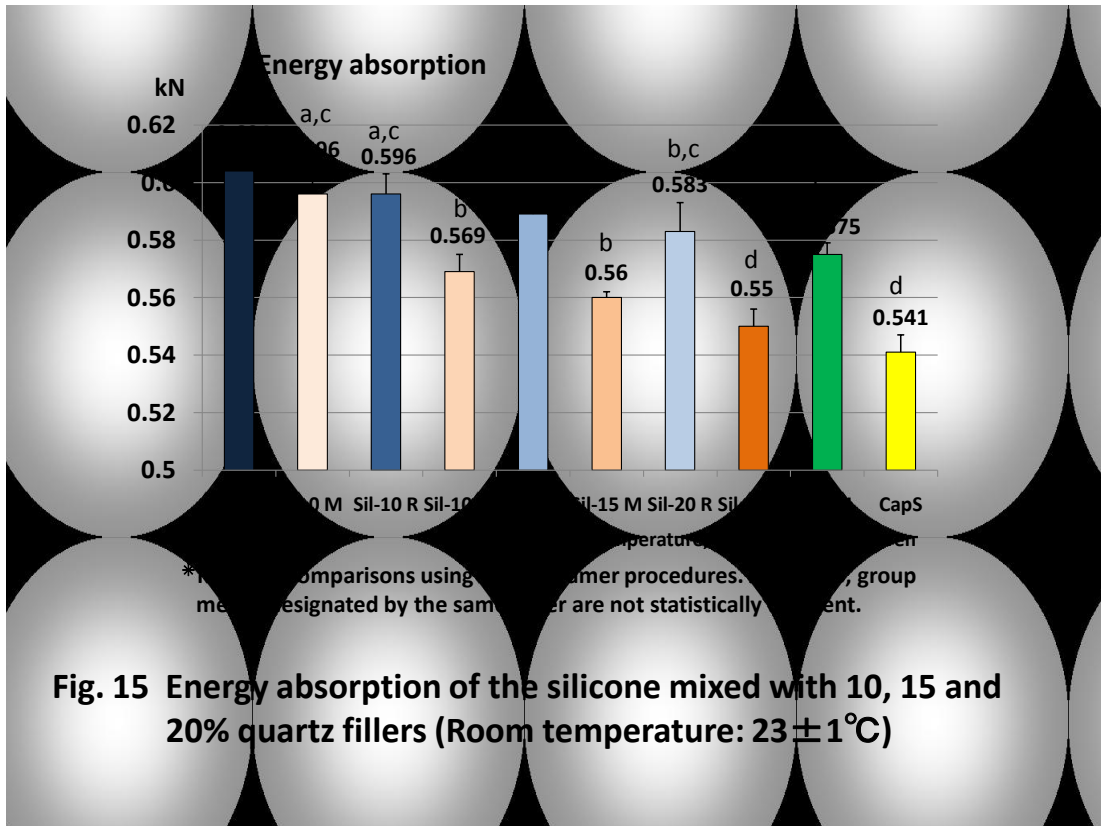


Fig. 14 Tear strength of the silicone mixed with 10, 15 and 20% quartz fillers (Room temperature: $23 \pm 1^\circ\text{C}$)



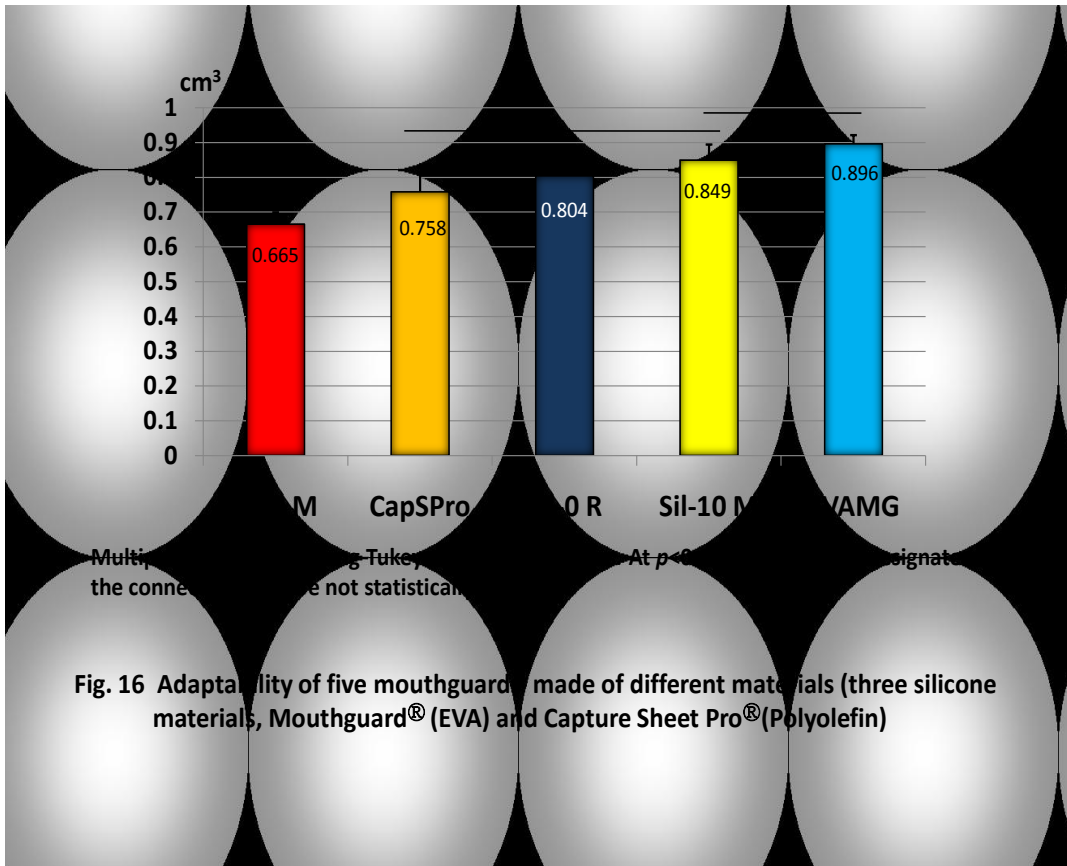


Fig. 16 Adaptability of five mouthguards made of different materials (three silicone materials, Mouthguard® (EVA) and Capture Sheet Pro® (Polyolefin))

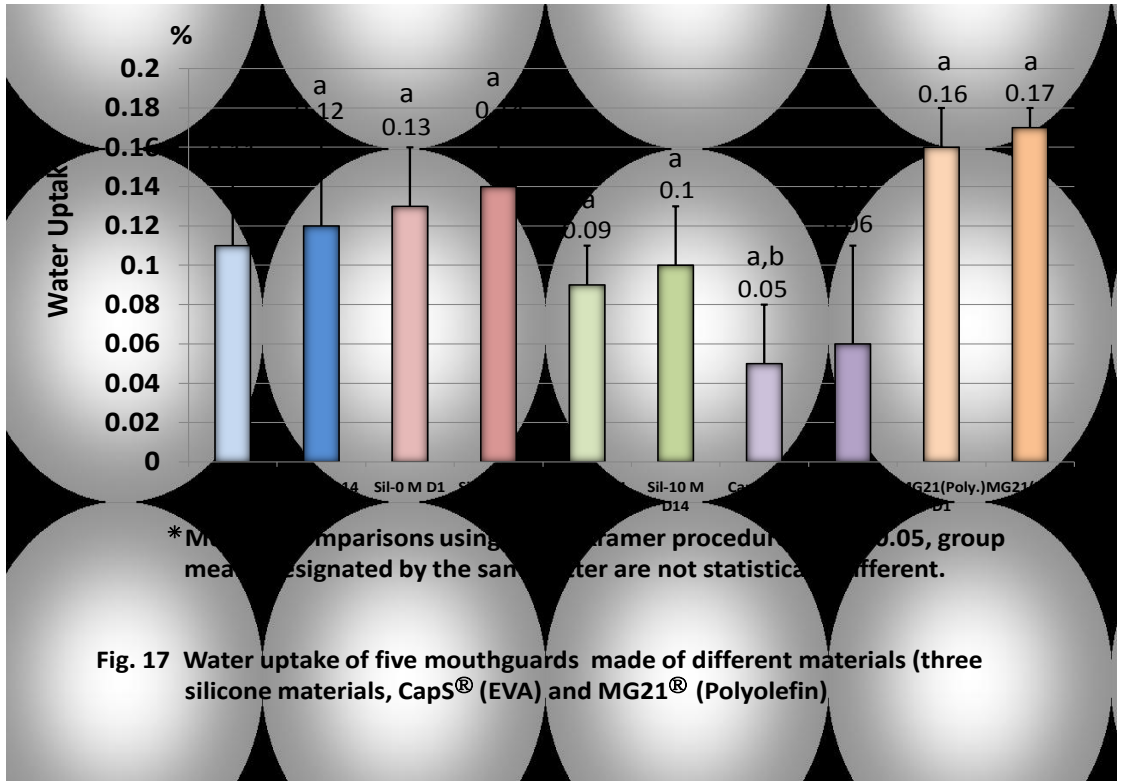


Fig. 17 Water uptake of five mouthguards made of different materials (three silicone materials, CapS® (EVA) and MG21® (Polyolefin))



Fig. 18 Intra-oral view

图 18

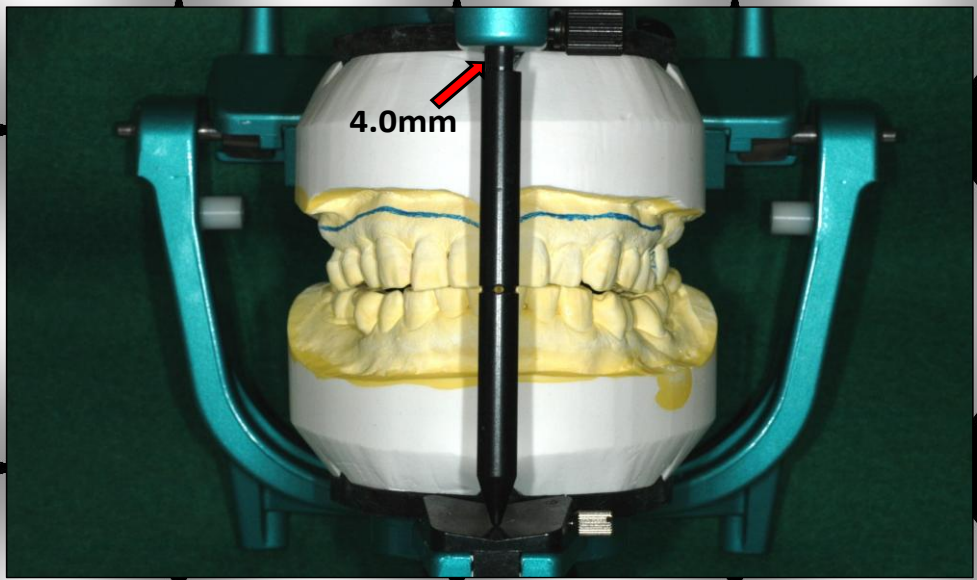


Fig. 19 Mounting casts on the articulator (4.0mm lifted at the incisal pin)

图 19

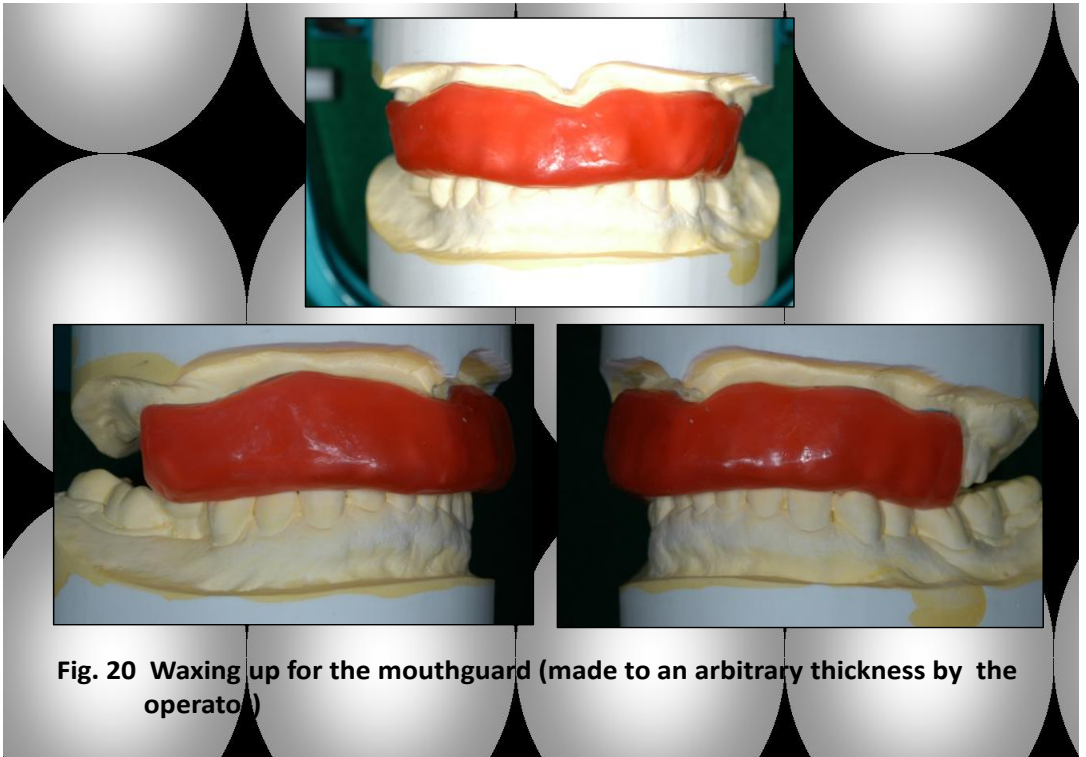
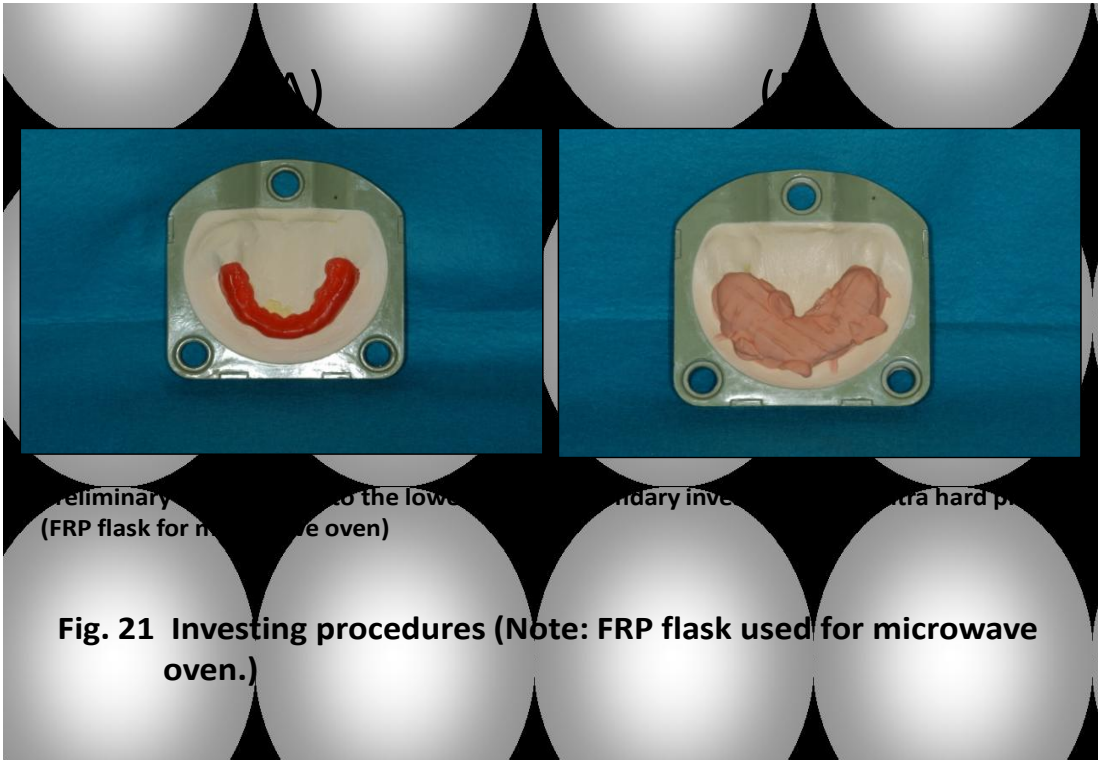
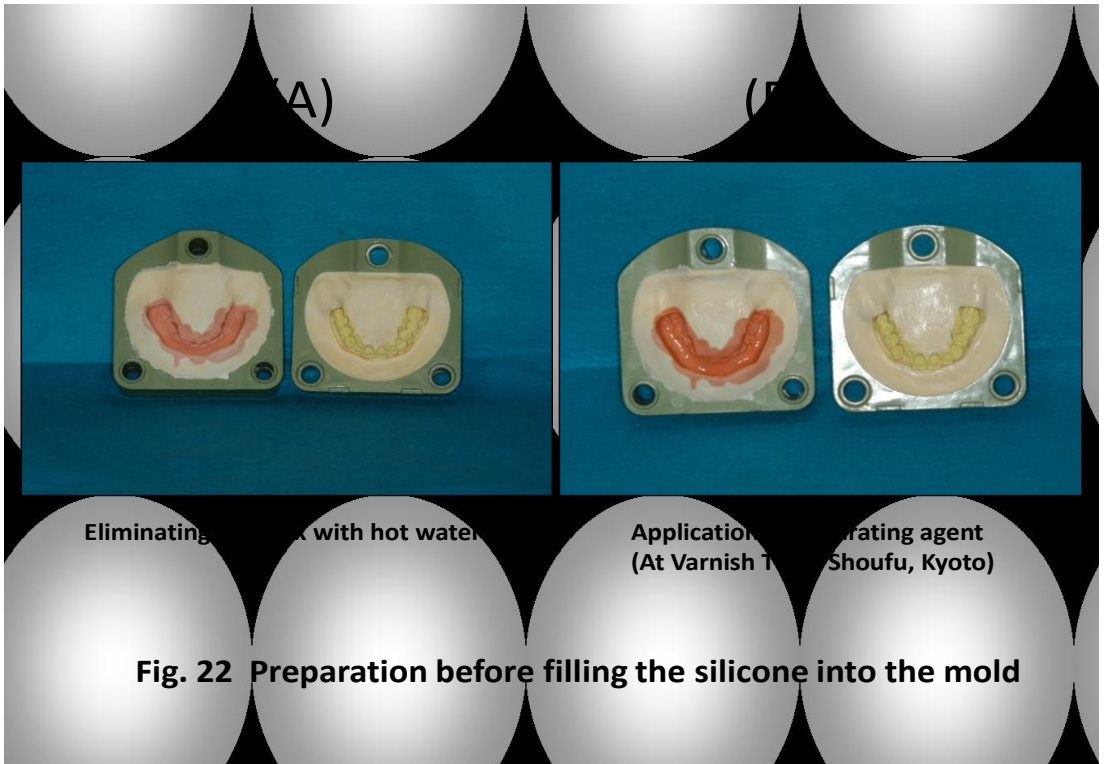


Fig. 20 Waxing up for the mouthguard (made to an arbitrary thickness by the operator)





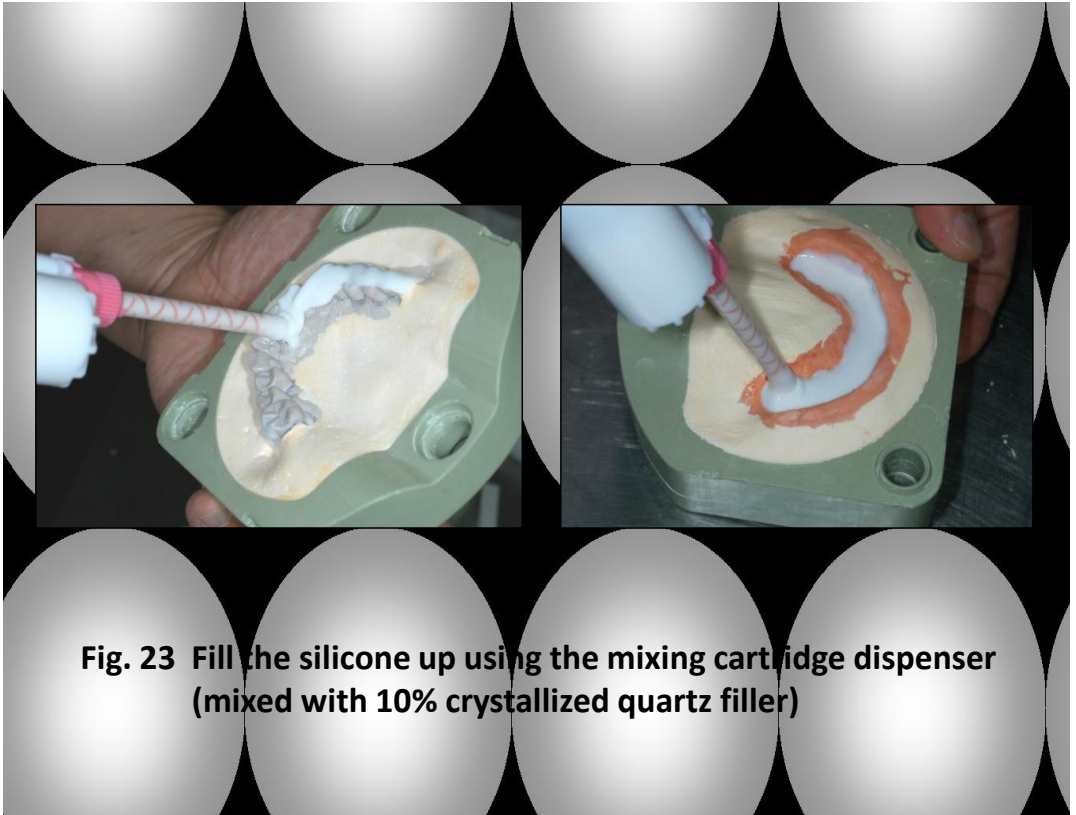




图 24

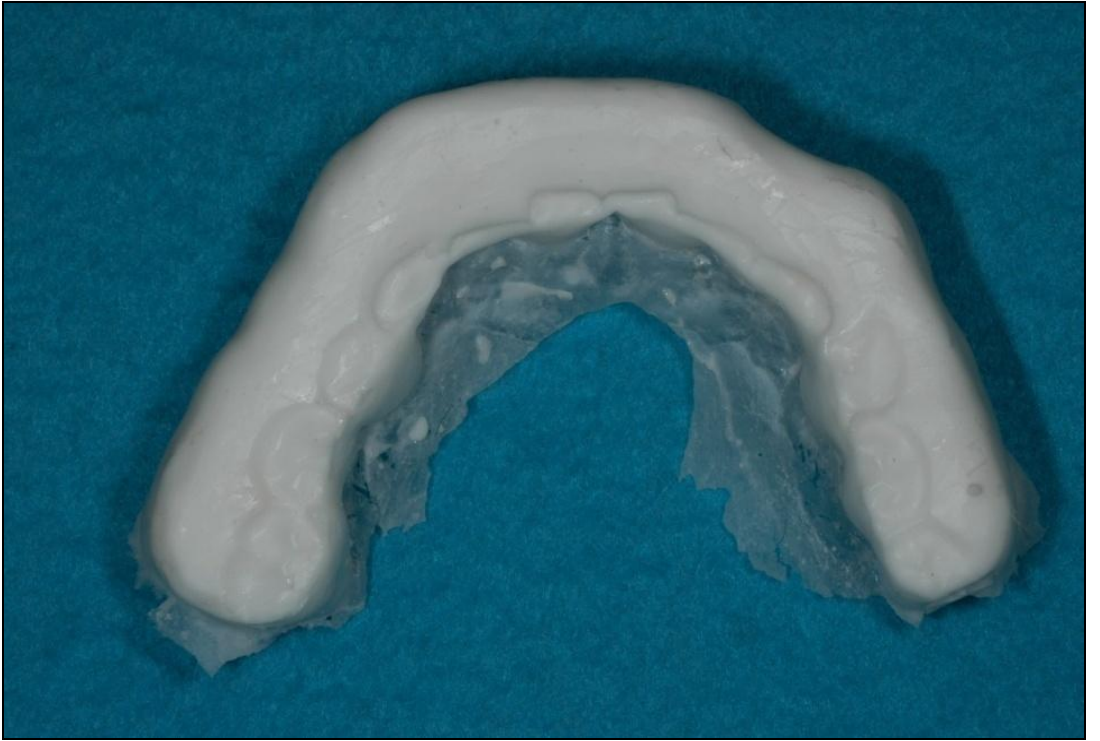


图 25



Fig. 26 Try-in after polishing of silicone mouthguard (Sil-10) and examination of occlusion

☒ 26



Fig. 26 Try-in after polishing of silicone mouthguard (Sil-10) and examination of occlusion

☒ 26

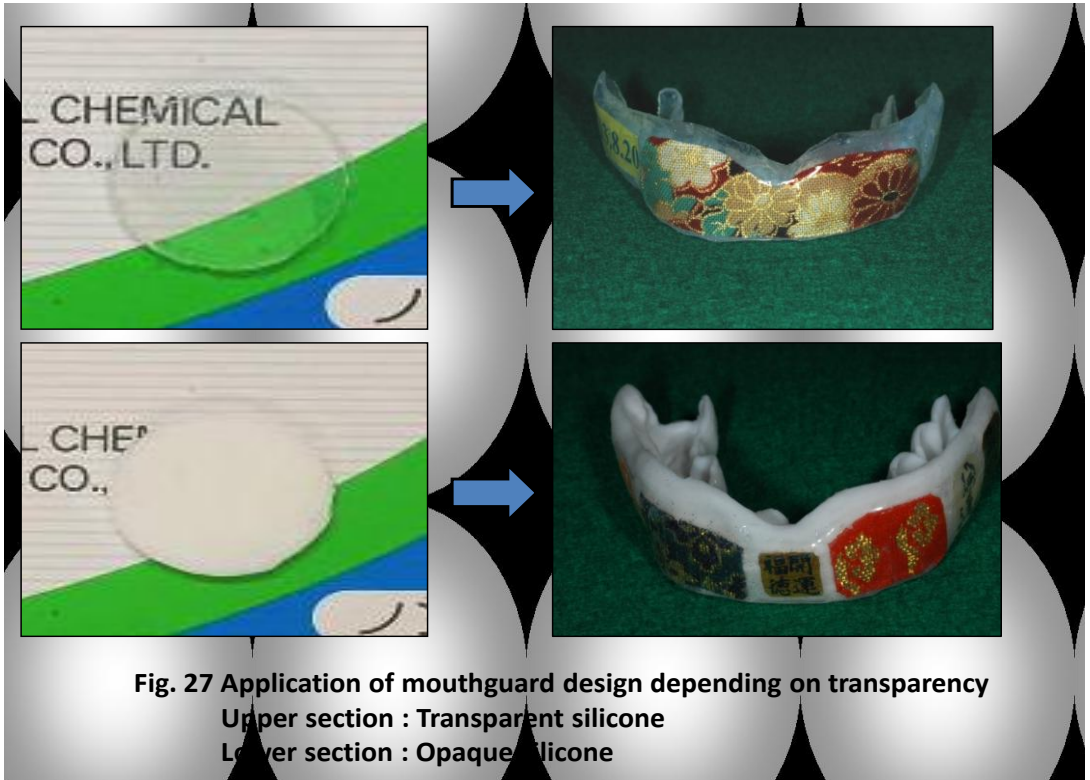


Fig. 27 Application of mouthguard design depending on transparency
Upper section : Transparent silicone
Lower section : Opaque silicone

タービスキャン®の測定原理

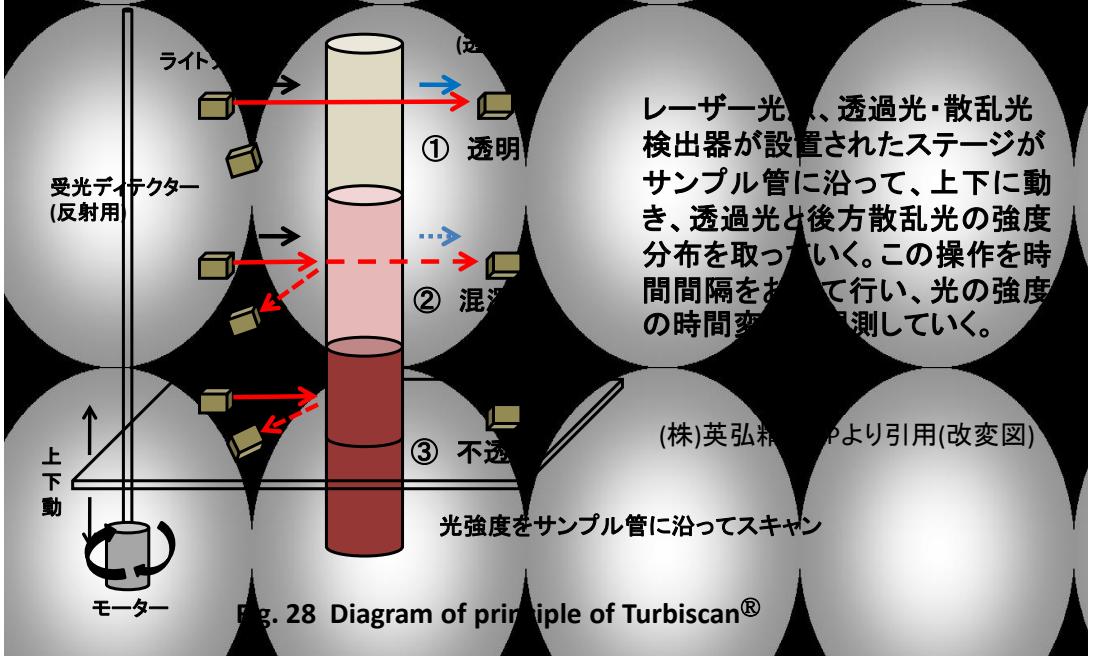


図 28

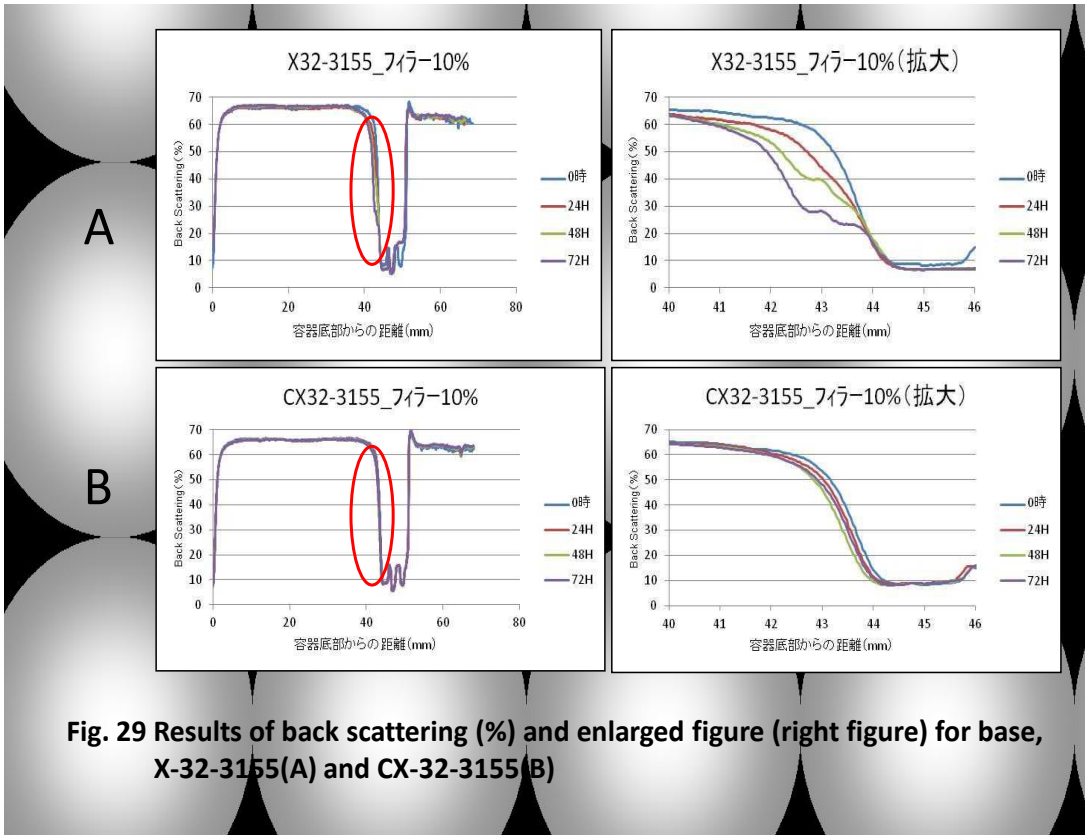


Fig. 29 Results of back scattering (%) and enlarged figure (right figure) for base, X-32-3155(A) and CX-32-3155 (B)

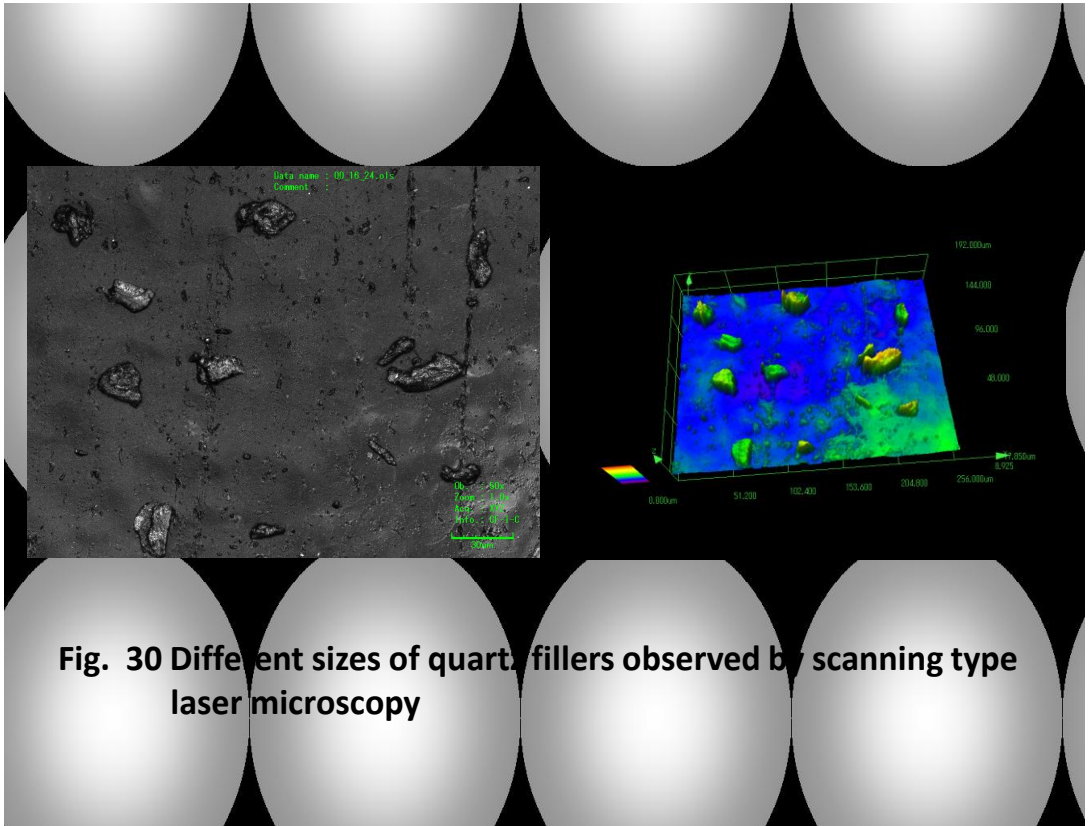


表 1

Table 1 Values of physical properties between manufacture-made specimens³⁶⁾ and laboratory-made specimens standardized by room temperature

Researchers	Hardness	Tear strength (kgf/cm)	Energy absorption(kN)
Kagiya et al. ³⁶⁾	58.1 (0.56)a*	24.9 (1.2)a	0.5950 (0.008)a
Sasayama et al.	50.4 (0.38)b	24.0 (1.4)a	0.603 (0.006)a

*Statistical significance was determined by Student's *t*-test.