

ノンクラスプ用デンチャー材料の基礎的物性

高橋 英和^{1,7} 河田 英司^{2,7} 玉置 幸道^{3,7}
寺岡 文雄^{4,7} 細井 紀雄^{5,7} 吉田 隆一^{6,7}

Basic properties of thermoplastic resins for denture
base material referred to "non clasp denture"

Hidekazu TAKAHASHI^{1,7}, Eiji KAWADA^{2,7}, Yukimichi TAMAKI^{3,7},
Fumio TERAOKA^{4,7}, Toshio HOSOI^{5,7} and Takaichi YOSHIDA^{6,7}

Keywords : Denture base polymer, Thermoplastic resin, Basic properties

Basic properties of thermoplastic resins for denture base polymer (nylon resin: VLP, polycarbonate resin: PCB, acetal resin: ACT, polyethylene terephthalate resin: EST), which is referred to "non clasp denture," were examined to compare with those of heat-cured acrylic resin (PMMA). The flexural strengths and moduli of PCB and EST, and the properties of VLP and ACT were two-thirds and one-third of those of PMMA, respectively. The abrasion losses of thermoplastic resins were less than one-fifth of that of PMMA. The shear bond strengths of a chemical cured acrylic resin to PCB and EST were 1.5 times greater than that of PMMA, but those of VLP and ACT were very small. The color differences before and after coffee immersion of all specimens were less than 5, while those between before and after curry solution of VLP and EST were greater than 10. The water sorptions of VLP and EST were greater than those of the other products and one-third of that of PMMA. The water solubilities of thermoplastic resins were smaller than that of PMMA.

キーワード：義歯床用材料，熱可塑性樹脂，基礎的物性

いわゆる「ノンクラスプデンチャー」と称される熱可塑性樹脂（ナイロン系樹脂：VLP，ポリカーボネート樹脂：PCB，アセタル樹脂：ACT，ポリエチレンテレフタレート系樹脂：EST）の基礎的物性を加熱重合アクリルレジン（PMMA）と比較して評価した。曲げ強さ，曲げ弾性係数はPMMAと比較してPCBとESTは約2/3，VLPとACTは約1/3であった。歯ブラシでの摩耗量はPMMAと比較するといずれの製品も1/5以下であった。化学重合型アクリルレジンとのせん断接着強さはPMMAと比較してPCBとESTは1.5倍であったが，VLPとACTはほとんど接着していなかった。着色試験ではコーヒー浸漬の色差はいずれの試験片も5以下であり，カレー浸漬ではVLPとESTの色差は10以上を示した。吸水量はVLPとESTは他の製品より大きいもののPMMAの約1/3であった。溶解量はPMMAより小さな値であった。

原稿受付 2009年4月30日，受理 2009年5月1日

¹ 東京医科歯科大学大学院医歯学総合研究科先端材料評価学分野（〒113-8549，東京都文京区湯島1-5-45）

² 東京歯科大学歯科理工学講座（〒261-8502 千葉県千葉市美浜区真砂1丁目2-2）

³ 昭和大学歯学部歯科理工学講座（〒142-8555 品川区旗の台1-5-8）

⁴ 大阪大学大学院歯学研究科先端顎口腔バイオマテリアル学（〒565-0781 大阪府吹田市山田丘1-8）

⁵ 鶴見大学歯学部歯科補綴学第1講座（〒230-8501 神奈川県横浜市鶴見区鶴見2-1-3）

⁶ 日本歯科大学生命歯学部歯科理工学講座（〒102-8159 東京都千代田区富士見1-9-20）

⁷ 日本歯科理工学会ノンクラスプデンチャー検討委員会委員

¹ Advanced Biomaterials, Graduate School of Medicine and Dentistry, Tokyo Medical and Dental University (1-5-45 Yushima, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8549)

² Department of Dental Materials Science, Tokyo Dental College (1-2-2 Masago, Mihama-ku, Chiba 261-8502)

³ Department of Oral Biomaterials and Technology, School of Dentistry, Showa University (1-5-8 Hatanodai, Shinagawa-ku, Tokyo 142-8555)

⁴ Department of Oro-Maxillofacial Regeneration, Osaka University Graduate School of Dentistry (1-8 Yamada-Oka, Suita, Osaka 565-0871)

⁵ First Department of Prosthodontics, Tsurumi University School of Dental Medicine (2-1-3 Tsurumi, Tsurumi-ku, Yokohama 230-8501)

⁶ Department of Dental Materials Science, The Nippon Dental University, School of Life Dentistry at Tokyo (1-9-20 Fujimi, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8159)

⁷ Committee member for Non-clasp denture materials of the Japanese Society for Dental Materials and Devices

1. はじめに

従来は部分床義歯の維持装置としては主に金属製のクラスプが使用されていた。近年、補綴装置に対し今まで以上の審美性が求められるようになってきており、前歯部においては従来の金属クラスプを用いるのが容易でないとの報告もある。さらに、金属に対してはアレルギーの不安もあり、義歯床用材料として金属以外の材料への期待が高まってきている。最近、クラスプを維持装置とせず、義歯床用材料の弾性を利用して義歯の維持に応用したいいわゆる「ノンクラスプデンチャー」が広く知られるようになり、臨床でも使用されつつある。平成20年に日本補綴歯科学会より日本歯科理工学会にこれら「ノンクラスプデンチャー」に用いられている材料の歯科理工学的見地からの特徴について見解を求められた。「ノンクラスプデンチャー」に用いられている材料は熱可塑性樹脂であり、日本で義歯床材料として認可されてからの期間は比較的短い。文献調査を行ったところ、いわゆるナイロン系樹脂材料に関する報告はいくつかあるものの¹⁻¹²⁾、日本で認可されている製品に関しては少ない。アセタール系樹脂¹³⁻¹⁵⁾、ポリカーボネート系樹脂¹⁶⁾に関する研究は少ない。特にこれらのいくつかの樹脂を同一条件で検討した研究報告は極めて限られている。そのため、理工学的な見地からの評価をするには十分な資料がないのが現状と考えられた。そこで日本歯科理工学会では「ノンクラスプデンチャー検討委員会」を組織し、日本補綴歯科学会の協力の下、これら材料の基礎的物性を調査することとした。本報告はこの調査結果の報告である。

2. 調査した材料

本調査報告では日本補綴歯科学会から依頼のあったノンクラスプデンチャー用材料である**ナイロン系樹脂1製品**(バルプラスト, バルプラストジャパン; VLP), **ポリカーボネート樹脂1製品**(レイニング, 東伸洋行; PCB), **アセタール樹脂**(Acetal, ウエイブレングス; ACT)の3製品に加え, **ポリエチレンテレフタレート系樹脂1製品**(エステシヨット, ニッシン; EST)と, 比較対照として**加熱重合アクリルレジン1製品**(アクロン, ジーシー; PMMA)の合計5製品について検討した。これらの材料はISO 20795-1 Dentistry - Base polymers- Part 1: Denture base polymers¹⁷⁾で規定される義歯床用レジンの中でType 3: Thermoplastic blank or powderに相当する。試験片はあらかじめそれぞれの試験に必要な大きさのステンレス製金属原型を作製し, これをそれぞれのメーカーもしくはメーカー指定の技工所にて作製を依頼し, 作製された試験片を耐水研磨紙により成形し, 最終的には#1200により規定の寸法に仕上げた。これらの略号, 販売者, 射出成形条件を表1に示す。また, これらの樹脂の基本的な構造式を図1に示す。なおPMMAは70℃90分, 100℃30分の湿式重合で作製した。試験は原則として異なる2機関で行った。試験項目は曲げ試験, 歯ブラシ摩耗試験, せん断接着試験, 着色試験, 吸水・溶解試験であるが, 上記のISO規格で採用されている試験項目についてはできるだけISO規格に準じて試験を行った。

3. 曲げ試験

曲げ試験には65×10×2 mmの板状試験片を用いた。これを37℃精製水中で48±2時間保管後に, 支点間距

表1 本研究で検討した熱可塑性樹脂

素材	略号	商品名	販売者	射出成形条件
ナイロン系樹脂	VLP	バルプラスト	バルプラストジャパン	288℃
ポリカーボネート樹脂	PCB	レイニング樹脂 RP-01	東伸洋行	300℃ /6 秒
アセタール樹脂	ACT	Acetal*	ウエイブレングス	230℃ /15 分
ポリエチレンテレフタレート系樹脂	EST	エステシヨット	ニッシン	230℃ /20 分
加熱重合アクリルレジン	PMMA	アクロン	ジーシー	-----

* 国内では義歯床用材料としては認可されていない。試験片は販売者もしくは販売者指定の技工所にて作製した。

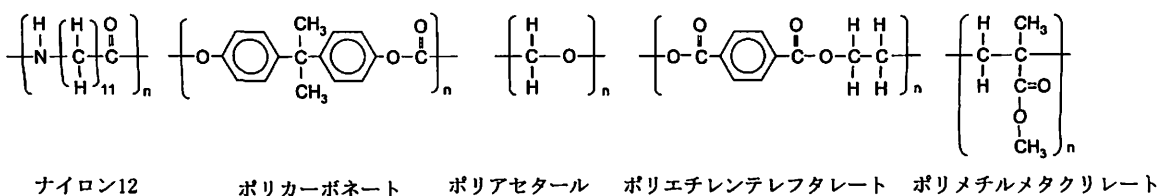


図1 それぞれの樹脂の基本的な構造式

離 50mm, クロスヘッドスピード 5 mm/min で 3 点曲げ試験を行い, 曲げ強さと弾性係数を求めた. 試験数はそれぞれの試験機関で 5 ないし 7 個とした. 試験機関 1 では小型卓上試験機 (EZ tester, 島津製作所), 試験機関 2 では万能試験機 (1125, インストロン) を用いた.

曲げ試験では PMMA 以外の試験片は破折しなかったため, 最大荷重より曲げ強さを求めた. また, 試験機関 2 では ACT, PCB, VLP で明確な荷重減少が認められなかったため, 試験機関 1 で多くの試験片が最大曲げ応力を示した曲げひずみが 4.5% での応力を曲げ強さとした.

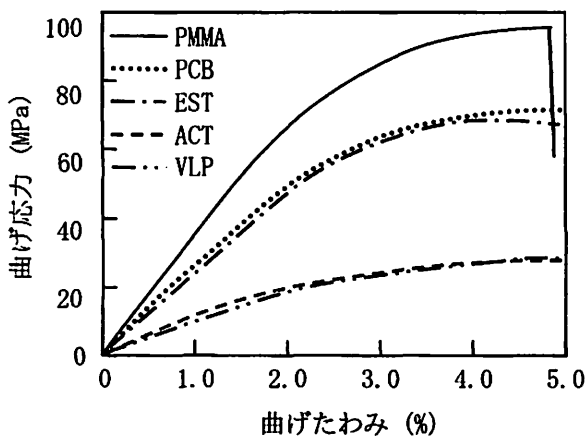


図 2 代表的な応力-ひずみ曲線

得られた代表的な応力-ひずみ曲線を図 2 に, 曲げ強さと曲げ弾性係数を図 3 に示す. 応力-ひずみ曲線より今回検討した熱可塑性樹脂は従来の PMMA より小さな応力で大きくたわみ, また, 大きくたわんでも破折しないことがわかる.

曲げ強さ, 曲げ弾性係数は PMMA と比較して PCB と EST は約 2/3, VLP と ACT は約 1/3 であった. ISO 規格での Type 3 の要求値は曲げ強さ 65MPa 以上, 曲げ弾性係数 2.0 GPa である. VLP と ACT は, いずれの要求値よりも小さな値であった. 試験機関による曲げ特性の違いは, 3 点曲げ分析に用いた試験のジグの形状やソフトの違いによると思われる.

次に, 弾性変形を目安として試験機関 2 のデータに

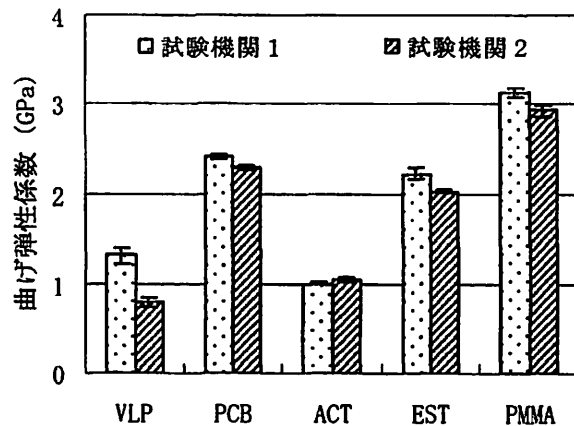
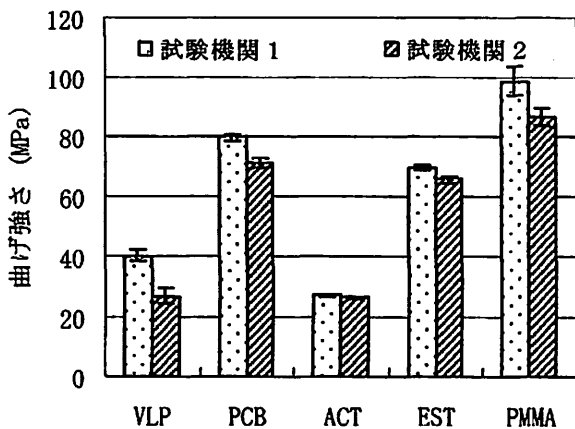


図 3 曲げ強さ (左) と曲げ弾性係数 (右) の結果

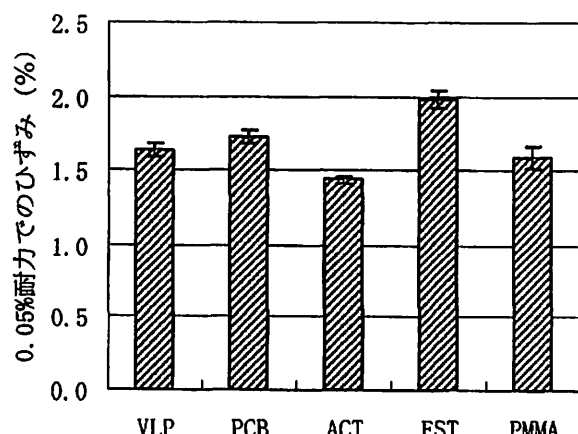
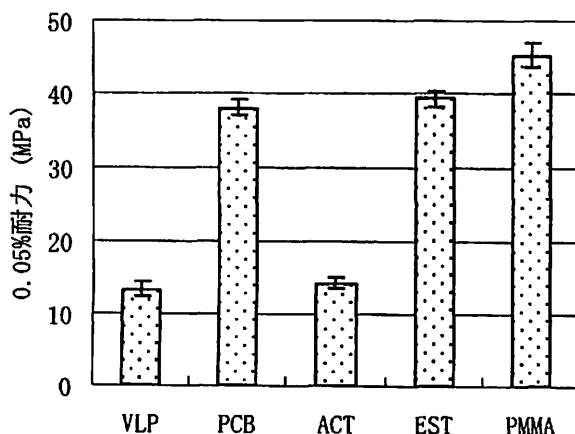


図 4 0.05%耐力と 0.05%耐力でのひずみ

ついて0.05%耐力と、その時のひずみを求めたものを図4に示す。0.05%耐力はほぼ曲げ強さと同じ傾向を示した。また、弾性変形できるひずみ量は大きい順にEST, PCB, VLP, PMMA, ACTであった。弾性変形できるエネルギーの目安である0.05%耐力とそのひずみの積は大きい順にEST, PMMA, PCB, VLP, ACTであった。

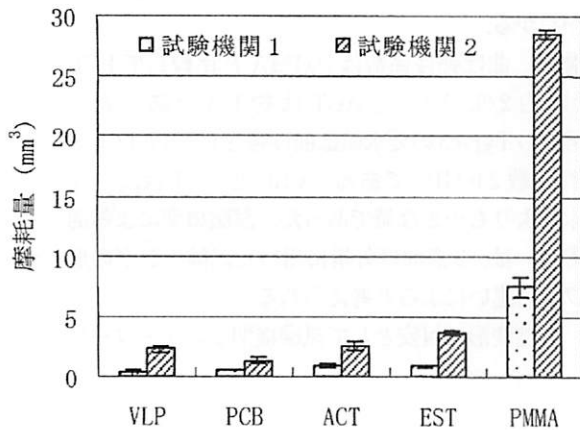


図5 歯ブラシ摩耗試験の結果

4. 歯ブラシ摩耗試験

歯ブラシ摩耗試験はさらにアルミナ砥粒（粒径0.3μm, 0.06μm）を用いてバフ研磨機にて仕上げた20×10×1.5 mmの板状試験片を用いた。37℃精製水中で1週間保管して重量を測定後に、歯ブラシ（#411, バトラー）に2 Nを負荷し、歯磨剤（セッチマア, サンスター）25 gに精製水を10ml加えたものを介在させて30,000回往復したときの体積減少量を摩耗量（mm³）として求めた。試験機関1では試験片を刷毛面より1.0mm突出させ、そこに歯磨剤全量を填入して所定回数の摩耗試験を行った。試験機関2では試験片上面と刷毛面は同一平面であり、刷毛5,000回往復ごとに歯磨剤の混和物を1g静置して試験を行った。測定数は3個ずつとした。

歯ブラシ摩耗試験の結果を図5に示す。試験機関によって絶対値は異なっていたがPMMAと比較すると今回検討した製品の値は1/5以下であった。試験機関による違いは試験片と刷毛繊維の配置、歯磨剤の填入方法の違いによるものと考えられる。

歯ブラシ摩耗試験後の試験片表面のSEM像を図6に示すが、PMMAでは刷毛線維による大きな摩耗条痕が観察されるが、他の試験片では明確な違いは認められな

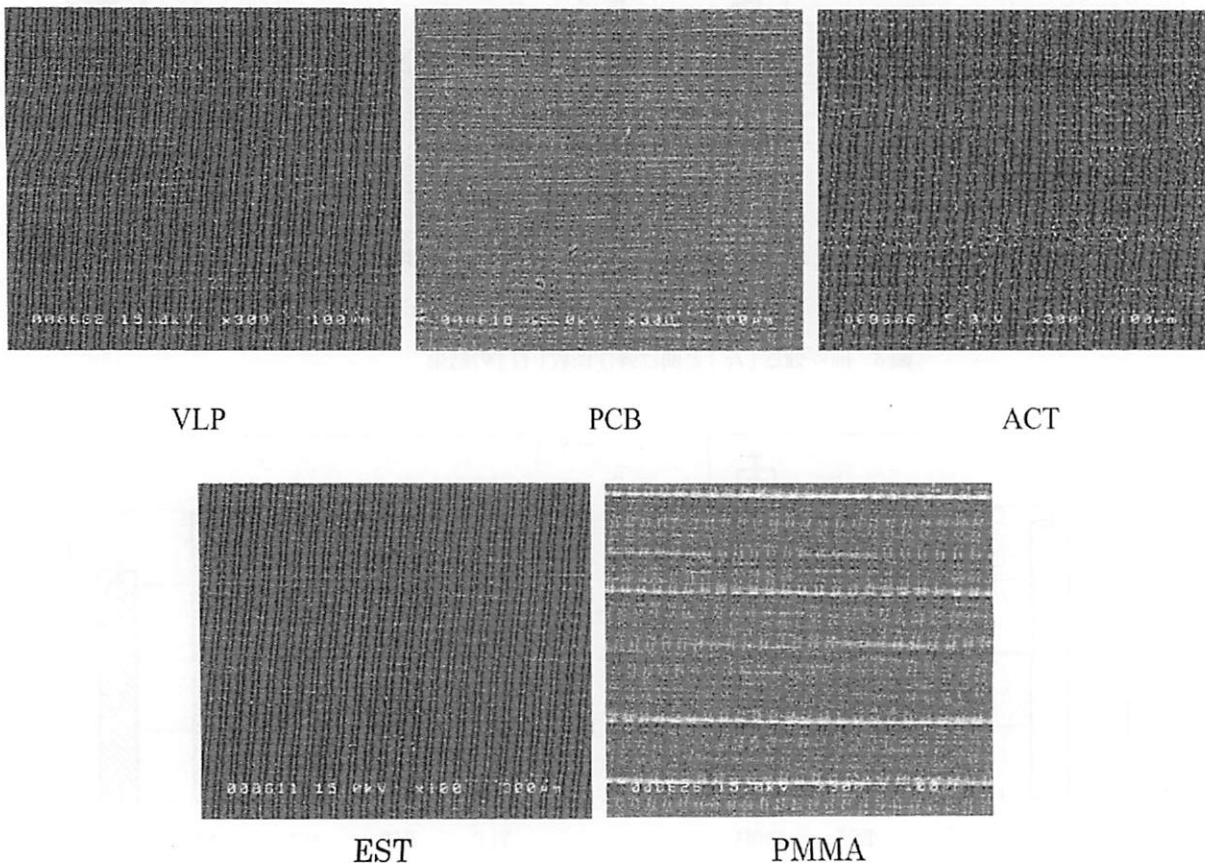


図6 歯ブラシ摩耗試験後の試験片のSEM像

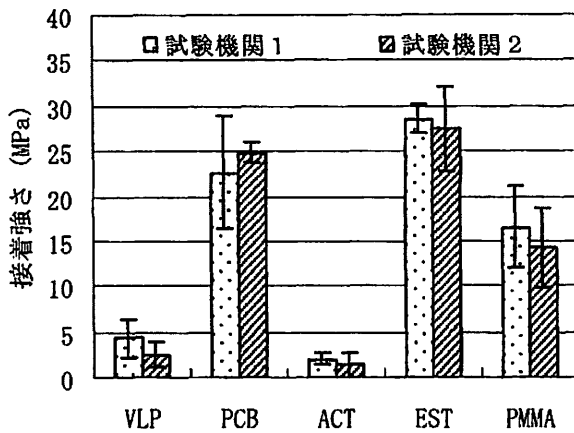


図7 せん断接着強さ

かった。

5. 接着せん断試験

接着せん断試験は直径 10 mm 厚さ 2 mm の試験片をアクリル樹脂に包埋し、接着面積が直径 4 mm になるように規定し、常温重合レジン（ユニファーストラッド、ジーシー）を直径 6 mm 高さ 6 mm になるように盛り上げた。これを 37℃ の精製水に 24 ± 1 時間保管後にせん断試験をクロスヘッドスピード 1 mm/min で行い、接着強さを求めた。試験機関 1 では万能試験機 (1125, インストロン)、試験機関 2 では万能試験機 (1123, インストロン) を用いた。試験片数はそれぞれで 5 個ずつとした。

試験結果を図 7 に示す。

PCB, EST, PMMA では破壊面を観察すると包埋している義歯床用材料に凝集破壊が認められたが、VAL, ACT では義歯床用材料と常温重合レジンとの界面破壊を示していた。

PMMA のせん断強さと他の試験片を比較すると、PCB と EST は 1.5 倍であったが、VLP と ACT はほとんど接着していなかった。

6. 着色試験

着色試験は 30 × 10 × 2 mm の板状試験片を用いた。37℃ のコーヒーもしくはカレーに 24 時間浸漬前後の試験片を、白色板上に測色計にて CIELab を求め、浸漬前後の色差 (ΔE) を求めた。試験片数は 5 個ずつとした。

着色は飲み物による影響をコーヒー（インスタントコーヒー）で、食品による影響をカレーで調査した。試験片は両面とも #1200 の耐水研磨紙で研磨し測定面とした。測定面は浸漬前後で同一とした。

インスタントコーヒー（ネスカフェー 15g）を 1 リットルの温水で溶き浸漬液とした（コーヒー約 2 g で 140ml の割合）。コーヒーへの浸漬は 37℃ で 24 時間

ある。24 時間後にコーヒー液から試験片を取り出し、流水で余剰のコーヒーを流し、キムワイプで水分を完全に拭き測色を行った。カレーは S & B の粉カレー 8 g を 700ml の温水で溶き浸漬液とした。37℃ で 24 時間試験片を振盪しながら浸漬し、24 時間後に試験片を取り出し、流水で余剰のカレーを流し、キムワイプで水分を完全に拭き測色を行った。測色には試験機関 1 では白色板上に試験片を静置して色彩計（MCR-A, ラックオフィス）、試験機関 2 では無彩色の板（灰色の板）に試験片を静置して分光式色差計（SE 2000, 日本電色工業株式会社）を用いた。各試験片 3 箇所測色し、その平均をそれぞれの測色値 (L*, a*, b* 表色系で定量化) とした。浸漬前の値と浸漬後の値から以下の式で色差を求めた。

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

5 試験片の平均を求め、コーヒー、カレー浸漬による変色とした。

測色による色差を図 8 に示す。試験機関による違いは測色方法、浸漬条件の違いによると考えられた。コーヒーではいずれの試験片も色差は 5 以下であったが、カレー浸漬では VLP と EST の色差は 10 以上を示した。

7. 吸水量、溶解量

吸水量、溶解量は ISO 1567 に準じて行った。直径 50mm、厚さ 0.5mm に仕上げた円板試験片を試験片とした。試験片の直径は 3 か所の平均、厚さは中央と円周部を 4 等分して計 5 か所測定して平均を求め各試験片の体積 (V) を求めた。

試験片を 37 ± 1℃ の恒温器中のデシケータ中で 24 時間保存後、23 ± 1℃ に保ったデシケータ中で 60 分間保存後秤量しこの質量を (m₁) とした。0.2mg 以内の恒量になった後 37 ± 1℃ の水中に 7 日間浸漬後試験片を取り出し、ガーゼで水分を拭き取り 15 秒間空中で振り、水中から取り出してから 60 秒後秤量し、この時の質量を (m₂) とした。その後 37 ± 1℃ の恒温器中のデシケータにいれ恒量にした質量を (m₃) とし、以下の式で吸水量および溶解量を求めた。それぞれの製品について 3 回、各々の試験機関で試験し平均値を求め、吸水量 (μg/mm³)、溶解量 (μg/mm³) とした。

$$\text{吸水量} = (m_2 - m_3) / V$$

$$\text{溶解量} = (m_1 - m_3) / V$$

各試験は 3 回繰り返した。なお、ACT は水より密度が小さいために、浮き上がらないように重しを付して保管した。

試験結果を図 9 に示す。吸水量は VLP と EST は他

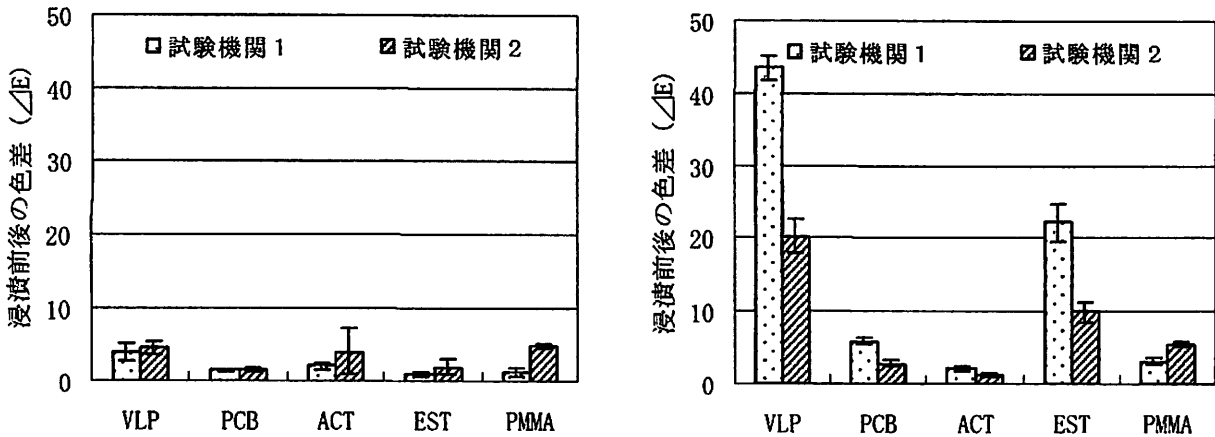


図8 コーヒー(左)もしくはカレー(右)浸漬後の色差

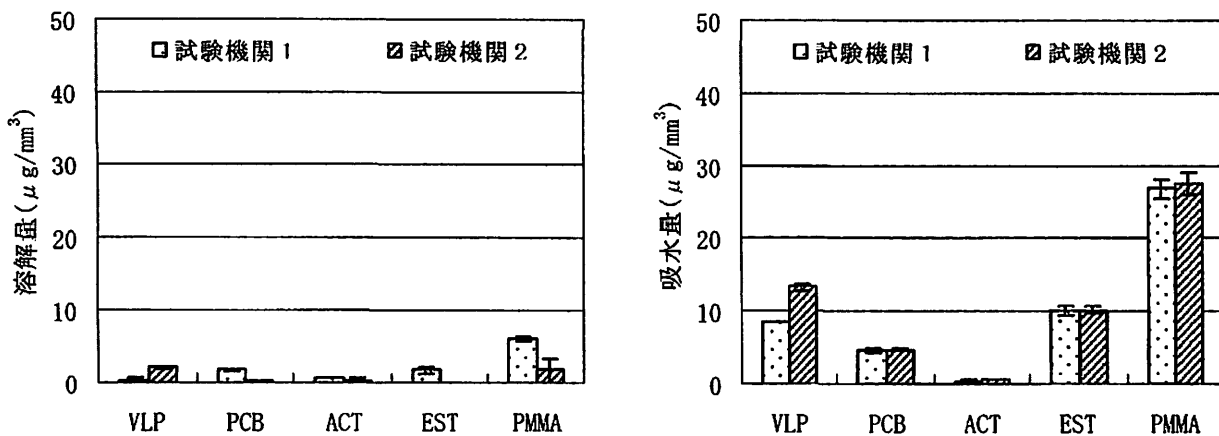


図9 吸水量と溶解量

の製品より大きいもののPMMAの約1/3であった。溶解量はPMMAより小さな値であった。また、ISO規格でのType 3の要求値は吸水量が最大32 $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ 、溶解量が最大1.6 g/mm^3 、である。吸水量はいずれの製品の規格の要求値内であったが、溶解量は試験機関1のPMMAが要求値よりも大きく、他の製品も要求値に近い値のものがあった。

8. まとめ

義歯床用材料は咬合時に変形しないように剛性が重要とされていた。この考えに基づけば、今回調査した製品は今までのPMMAよりは弾性係数が小さく変形しやすいものの破断しなかった。今回検討した製品にPMMAと同じ剛性を求めるのであれば義歯床の厚みが必要となる。ノンクラスプデンチャーでは歯頸部のアンダーカットに維持を求めるが、維持力は歯頸部の義歯床の厚さ、歯頸部のアンダーカット量、義歯床用材料の弾性係数により予想することは可能である。しかし、どの程度の維持力が適切であるのかは今後の検討が必要と思われる。

また、今回検討した製品の歯ブラシ摩耗は小さく、常温重合レジンとの接着は材料によっては殆ど接着しない。また、興味深いことに材料によっては着色しやすいが、吸水と溶解は少ない。今回の測定結果ではノンクラスプデンチャー材料といっても製品により性質が大きく異なっていた。

今回の調査項目はあくまで単純形態の試験片を用いた短期的な評価結果であり、実際の義歯床の形態とは異なっている。臨床使用においては作製した義歯の適合性は重要であるが今回は検討していない。また、本報告の曲げ試験は単純な静的試験の結果である。繰り返しの負荷や、取り外しによる変形を考えると動的な機械的性質や粘弾性的性質の評価も必要と考えられる。また、熱可塑性樹脂は環境温度により容易に物性が変化することが考えられるので、この点についても今後の検討が必要であろう。

今回の結果から臨床応用の是非を直ちに判断することは難しいと考えているが、本報告がノンクラスプデン

チャー用材料の基礎的物性を理解する上での参考になれば幸甚である。

謝 辞

本報告にあたり試験片の作製にご協力いただいたバルプラストジャパン、東伸洋行、ウエイブレンクス、ニッシン、ジーシー、和田精密ならびに日本補綴歯科学会のご担当の服部正巳教授（愛知学院大学）と竹内一夫准教授（愛知学院大学）に感謝いたします。

文 献

- 1) Lai YL, Lui HF, Lee SY. In vitro color stability, stain resistance, and water sorption of four removable gingival flange materials. *J Prosthet Dent.* 2003; 90: 293-300.
- 2) 林 克哉, 横山菜穂子, 町 博之, 内田多恵子, 小野高裕, 野首孝祠. 義歯用高分子材料としてのポリアミド樹脂（ナイロン系）の物性について（第1報）吸水特性及び寸法変化. *日歯技工誌* 2004; 25: 80-86.
- 3) 横山菜穂子, 町 博之, 林 克哉, 内田多恵子, 小野高裕, 野首孝祠. 義歯用高分子材料としてのポリアミド樹脂（ナイロン系）の物性について（第2報）表面硬さならびに引張り強さ. *日歯技工誌* 2004; 25: 87-92
- 4) 町 博之, 林 克哉, 横山菜穂子, 内田多恵子, 小野高裕, 野首孝祠. 義歯用高分子材料としてのポリアミド樹脂（ナイロン系）の物性について（第3報）曲げ特性ならびに疲労特性. *日歯技工誌* 2004; 25: 93-99.
- 5) Parvizi A, Lindquist T, Schneider R, Williamson D, Boyer D, Dawson DV. Comparison of the dimensional accuracy of injection-molded denture base materials to that of conventional pressure-pack acrylic resin. *J Prosthodont* 2004; 13: 83-89.
- 6) Yunus N, Rashid AA, Azmi LL, Abu-Hassan MI. Some flexural properties of a nylon denture base polymer. *J Oral Rehabil* 2005; 32: 65-71.
- 7) 佐藤吉則, 丸尾貴之, 永井栄一, 大谷賢二, 秋田尚典, 江間誠一郎ほか. 義歯床用スーパーポリアミドに関する研究表面粗さについて. *日歯医療管理誌* 2005; 39: 352-357
- 8) 勝俣友樹, 北條 了, 井野 智, 濱野奈穂, 渡辺智良, 近藤 永ほか. 高弾性ナイロン樹脂による床用レジンの色調安定性. *神奈川歯学* 2007; 42: 140-145
- 9) Katsumata Y, Hojo S, Ino S, Hamano N, Watanabe T, Suzuki Y et al. Mechanical characterization of a flexible nylon denture base material. *Bull Kanagawa Dent Col* 2007; 35: 177-182.
- 10) 細井紀雄. 2008年度歯科器材調査報告 ポリアミド系合成樹脂（ナイロン系）義歯の理工学的性質について. 日本歯科医師会 2008
- 11) 細井紀雄. ノンクラスプデンチャー. *DE* 2009; 168: 1-4.
- 12) 根本君也, 西山典弘. ノンクラスプデンチャーの素材について. *DE* 2009; 168: 13-16
- 13) Tuner JW, Radford DR, Martyn S. Flexural properties and surface finishing of acetal resin denture clasps. *J Prosthodont* 1999; 8: 188-195.
- 14) Wu JC, Latta GH Jr, Wicks RA, Swords RL, Scarbecz M. In vitro deformation of acetyl resin and metal alloy removable partial denture direct retainers. *J Prosthet Dent.* 2003; 90: 586-590.
- 15) 吉田隆一. 2007年度歯科器材調査報告 クラスプ用材料の維持力と疲労ならびに変色試験. 日本歯科医師会 2007
- 16) 清水 友. 軟性樹脂によるノンクラスプデンチャー. *DE* 2009; 168: 5-8
- 17) ISO 20795-1:2008, Dentistry - Base polymers- Part 1: Denture base polymer