

重付加型シリコーンゴム印象材の ポリマー構造と性質について

——実用材料の比較検討——

荒木吉馬*・遠藤弥生**・斉須睦子**
吉田恵夫**・細谷誠***・大山一雄***
堤裕二***・西谷伸一***・川上道夫***

*東日本学園大学歯学部歯科理工学講座
(主任: 大野弘機教授)

**東北大学歯学部歯科補綴学第一講座
(主任: 吉田恵夫教授)

***東北大学歯学部歯科理工学講座
(主任: 川上道夫教授)

(昭和 61 年 9 月 30 日受付, 昭和 61 年 10 月 8 日受理)

A study on the polymer structure and properties of poly-addition type silicone impression materials

——comparison between three commercial brands——

Yoshima Araki*, Yayoi Endoh**, Mutsuko Saisu**,
Keifu Yoshida**, Makoto Hosotani***, Kazuo Ohyama***,
Yuji Tsutsumi***, Shinichi Nishitani***, and Michio Kawakami***

**Department of Dental Materials Science,
Higashi-Nippon Gakuen University, School of Dentistry
(Chief: Prof. Hiroki Ohno)*

***1-st Department of Prosthetic Dentistry,
Tohoku University, School of Dentistry, Sendai
(Chief: Prof. Keifu Yoshida)*

****Department of Dental Materials Science,
Tohoku University, School of Dentistry, Sendai
(Chief: Prof. Michio Kawakami)*

内容要旨: 重付加型シリコーンゴム印象材のプレポリマーの化学構造と諸性質との関係を検討するため, 市販材料 3 種について以下の実験を行った。まず各ペースト中のポリマーを分離定量し, NMR による化学構造の分析と官能基定量を行うとともに, 粘度法および GPC によって分子量とその分布を調べた。次に印象材練和後の粘度変化と硬化体の溶媒膨潤度および動的粘弾性の測定を行った。

分析の結果, 3 材料ともポリマーが重量でほぼ 50% 配合されており, ペースペースト中には, 水素化シリコーンとビニルシリコーンの両ポリマーが, そしてキャタリストペースト中にはビニルシリコーンポリマーが含まれていることが判明した。粘度法によるポリマーの平均分子量は, 材料間で若干差があるものの約 3 万から 5 万程度であった。しかし分子量の分

布は、材料間で大きく異なり、分布のピークが2つのものと1つのものがあつた。また、数平均分子量およびポリマー1g当りの官能基の濃度にも違いがみられた。

硬化前の粘度変化(硬化速度)、硬化体の膨潤度および動的粘弾性においても材料間でそれぞれ異なっており、本系印象材の諸性質に対して、ポリマーの分子量、分子量分布、官能基数等がきわめて重要な役割をもっていることを確認した。

結 言

重付加型シリコンゴム印象材は、スイスのColtène社によって最初に製品化され、その後内外のメーカーからも相次いで製品化され、現在では多くの製品が歯科臨床の場に提供されている。各材料の印象材としての基礎的な性質および臨床的性能については、既に多くの報告¹⁻¹⁰⁾がなされており、本材料のもつ優れたゴム弾性、寸法安定性等は、精密印象材として高く評価されている。

ところで、本材料のもつこのような特性は、シリコン鎖のもつゴムポリマーとしての優れた分子物性によるだけでなく、前報¹¹⁾で指摘したように、2種の多官能性プレポリマーの反応機構とそれによって形成されるゴム網目の構造によるところが極めて大きい。したがって、本系材料の諸性質を正しくとらえるためには、各材料中の成分ポリマーの化学構造および配合状態についても検討を加え、その特性を確認してゆくことが大切である。井上ら¹²⁾は数種の材料について、ポリマーの組成および平均分子量等の検討を行っており、また著者ら¹¹⁾は1種の材料について、さらにNMR測定による官能基定量、硬化体の動的粘弾性測定等を行い、化学構造と力学的性質との関連性について検討を行ったが、複数の材料間についての比較検討はこれま

でなされていない。

そこで、本報では3種の実用材料からそれぞれのプレポリマーを分離し、その配合組成および化学構造(分子量、分子量分布、官能基)を調べるとともに、硬化初期の粘度変化、硬化体の膨潤度および動的粘弾性測定を併せて行い、プレポリマーの構造と各印象材の性質について材料間の比較検討を行った。

実験材料

実験に用いた材料は、表1に示す3種の市販材料である。以下、それぞれ表中の記号によって示す。いずれもベースおよびキャタリストの2つのペーストからなり、それぞれのペーストにプレポリマーと無機質フィラーが含まれている。

表1 実験材料

記号	商品名	タイプ	バッチ	製造・販売元
A	EXAFLEX	レギュラー	FB28	而至歯科工業
B	PRECICON	レギュラー	2B02	三金工業
C	PRESIDENT	レギュラー	22806	Coltène Corp.

表2 ポリマーとフィラーの組成および密度

		A		B		C	
		ベースペースト	キャタリストペースト	ベースペースト	キャタリストペースト	ベースペースト	キャタリストペースト
重量分率 (%)	ポリマー	56	58	52	52	51	55
	フィラー	48	45	48	48	50	46
体積分率 (%)	ポリマー	76	77	74	74	70	72
	フィラー	24	23	26	26	30	28
密度 (g/cm ³) _{25°C}	ポリマー	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97
	フィラー	2.64	2.55	2.57	2.57	2.21	2.17
	(文献値) ¹²⁾	(2.59)	(2.53)	(2.51)	(2.47)	(2.14)	(2.18)

両ペースト中のポリマー(プレポリマー)およびフィラーを、ペーストのベンゼン溶液から分離し、定量した結果を表2に示した。密度は、ポリマーについては浮力法を、フィラーについてはピクノメータを用いて計測し、既に報告された値¹²⁾とともに記載した。体積分率は、重量分率と密度をもとに計算によって求めた値であり、ポリマーとフィラーの合計が100%になるように値を調整した。

実験方法

1. 分子量測定

ポリマーの分子量の測定は、以下の2つの方法で行った。

i) 粘度法

前報¹¹⁾と同様、25℃におけるトルエン溶液の極限粘度を測定し、Barryの式¹³⁾を用いて数平均分子量(M_n')を求めた。

ii) ゲル・パーミュエーション・クロマトグラフィー(GPC)による方法

クロロホルム溶液のGPC測定を行い、分子量既知のポリスチレン標準試料から得られた検量線を用いて分子量分布を決定し、これをもとに定義に従って数平均分子量(M_n)および重量平均分子量(M_w)を計算によって求めた。

なおGPC測定には東洋曹達工業製高速液体クロマトグラフ装置HL-802A型(カラム:同社製G4000H8, G3000H8およびG2000H [2本]を接続したもの/検出器:高感度示差屈折計)を使用した。

2. 官能基濃度の定量

ポリマーの重クロロホルム溶液のNMR測定を行い、そのスペクトルにあらわれた官能基 $\equiv\text{SiH}$ および $-\text{CH}=\text{CH}_2$ の共鳴シグナルと $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ の共鳴シグナルとの面積強度比をそれぞれ求め、ポリマー1g当りの両官能基の濃度を算出した。

なおNMR測定は、超伝導磁石を用いたフーリエ変換NMR装置(Bruker社製CXP-300)にて行った。

3. 粘度計による硬化の追跡

あらかじめ22.0℃の恒温室中に保存しておいた各印象材のペーストとキャタリストを所定の混合比で20秒間手練和し、これをコーン・プレート型粘度計(ハーケ社製回転粘度計RV2型, コーン角度1°)の試料室

(22.0℃)に挿入し、回転数1 r.p.mにて、試料の粘度上昇に伴うトルクの変化を測定した。測定は、トルク計がフルスケールに達したとき回転を止め、以後そのままの状態でもトルク計のバネの戻りも記録した。

4. 膨潤試験

ペーストとキャタリストを所定の混合比で30秒間手練和し、練和開始から3時間室温下で放置後、約 $1.0 \times 1.0 \times 0.18 \sim 0.20$ cmの形状に切り出し、バリ、気泡、練りムラのないことを確認したものを試料片とした。試料片の寸法および重量を計測した後、ベンゼンを入れた三角フラスコ中に浸漬し、この三角フラスコを25℃の恒温槽中に入れた。浸漬開始後20分ごとに試料片を三角フラスコから取り出し、手早く重量と寸法を計測し、これを膨潤平衡に達するまで続けた。

5. 動的粘弾性測定

4と同様にして作成した試料について、強制ずり振動法による動的粘弾性測定を行い、貯蔵弾性率 G' および損失正切 $\tan \delta$ を求めた。測定周波数は20 Hz、動ひずみは0.5%以下、測定温度は20~25℃である。測定装置は岩本製作所製粘弾性スペクトロメータ、タイプVESである。

なお材料Cに関しては一部、既に報告¹¹⁾を行ったデータ(分析値, NMRスペクトル, 膨潤試験結果, 動的性質)を用いた。

実験結果

1. 分子量とその分布

粘度法によって求めた数平均分子量(M_n')は、表3にみられるように、ペースト・ポリマー、キャタリスト・ポリマーとも約3万~5万程度であり、3つの材料間では僅かな差であるが、Aの分子量が最も大きく、次いでC, Bの順であった。本報と同様な方法にて井上ら¹²⁾が測定した値と今回測定した値は、概ね近似しているが、Aについてのみ若干の開きがみられた。

GPCによる分子量分布(図1)をみると、Aは、ペースト、キャタリストともに、それぞれ分子量10万程度と、1万程度を中心とする2つのピークがある。BおよびCはいずれも分子量数万を中心とする1つのピークのみであるが、BのピークはCよりもやや鋭く、特にCのペーストは、ピーク幅が広い。また両者とも低分子量側に分布の裾野が広がっている。

表3 平均分子量と分散比

		A		B		C	
		ベース ポリマー	カタリスト ポリマー	ベース ポリマー	カタリスト ポリマー	ベース ポリマー	カタリスト ポリマー
粘度法	Mn'	51000	52000	36500	30000	42000	46000
	(文献値) ¹²⁾	(41600)	(46900)	(33500)	(34900)	(41800)	(42500)
GPC	Mw	79000	65000	42000	44000	46000	42000
	Mn	6800	9700	13300	13500	12400	14800
	Mw/Mn	11.7	6.7	3.1	3.3	3.7	2.9

表4 官能基の濃度

		A		B		C	
		ベース ポリマー	カタリスト ポリマー	ベース ポリマー	カタリスト ポリマー	ベース ポリマー	カタリスト ポリマー
単位重量当り (mol/g)	≡SiH	4.5×10^{-4}	—	2.5×10^{-4}	—	2.2×10^{-4}	—
	-CH=CH ₂	1.6×10^{-4}	2.1×10^{-4}	7.9×10^{-5}	8.0×10^{-5}	6.2×10^{-5}	8.3×10^{-5}

この分布曲線から算出した重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)をみると、表3のように、Aではベース、カタリストともMwが7万前後と最も大きく、Mnは1万以下と最も小さい。これに対して、B、CはいずれもMwが4~5万程度であり、Mnは1万2千~1万5千程度である。Mw、MnおよびMn'を分布図中にも示したが、これらの値を比較するといずれの材料についても、MwとMn'はほぼ近い値であり、MwとMnにはかなり開きがある。この両者の比(Mw/Mn)、つまり分布の広がりを表す尺度である分散比は表3にみられるように、Aのベースが11.7と最も大きく、次いで同じくAのカタリストが6.7と大きい値を示した。これに対して、B、Cはベース、カタリストとも3~4の範囲内であった。

2. 官能基濃度

図2は各ポリマーのNMRスペクトルである。ただし、Cのチャートのみ横軸(化学シフト: ppm)のスケールがA、Bと若干異なる。A、B、Cともベースには≡Si-CH₃のプロトンの共鳴位置から4.63 ppmだけ低磁場側に≡SiHのシグナルが、そして同じく約6 ppmシフトした位置に-CH=CH₂のシグナルが認められる。一方カタリストには≡SiHのシグナルはなく-CH=CH₂のシグナルのみが認められる。つまり3

材料とも、ベース・ペースト中には水素化シンコーンポリマーとビニルシリコーンポリマーが共に含まれており、カタリスト・ペースト中には、ビニルシリコーンポリマーのみが含まれている。

≡SiHおよび-CH=CH₂の両官能基濃度を各ペースト中のポリマー1g当りに換算した値を表4に示した。ところで、ベースまたはカタリスト中に含まれる水素化シリコーンおよびビニルシリコーンポリマー自身の平均分子量および両者の配合割合は不明であり、さらに低分子配合物まで官能基をもっているのか、単なる可塑剤として加えられているのかも不明であるから、これらの値は必ずしも両ポリマー1分子当りの官能基数に対応しているものではない。

表4にみられるように、ベース中のポリマー1g当りの官能基濃度は、AがB、Cに比べて≡SiH、-CH=CH₂ともに高い値を示しており、BおよびCは両基ともほぼ同程度である。また≡SiHと-CH=CH₂の比率をみると、3者ともほぼ3対1と近似している。一方、カタリスト中の-CH=CH₂の濃度についても、ベースと同様Aが最も高く、BとCはほぼ同程度である。

3. 硬化速度

図3~図6は、いずれも硬化初期の粘度変化を表し

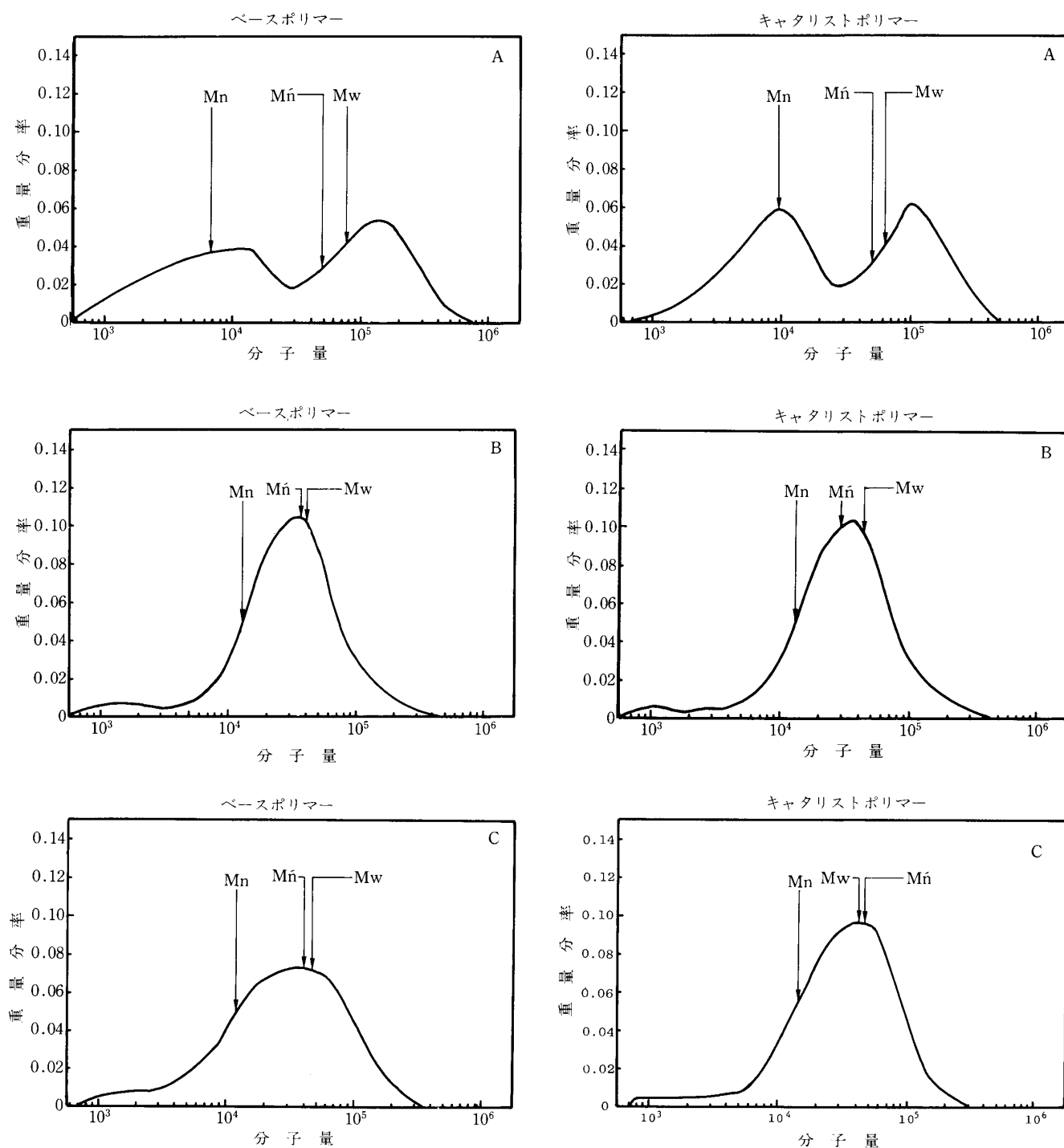


図1 ポリマーの分子量分布

たもので、横軸は練和開始後の時間、縦軸は回転粘度計のトルクメータの指示値である。このうち図3はA、B、Cのベース・ペーストおよびカタリスト・ペーストをいずれもほぼメーカー指定の混合比（重量で1対1の混合比）で練和したもので、ペースト中のポリマー組成、分子量からして、ポリマーのモル比もほぼ1対

1である。3者の中では、Bが最も急速な硬化を示し、次いでA、そしてCが最も遅い。

図4は、Aについてベース・ペーストとカタリスト・ペーストの混合比を変えた場合である。1対1から1対2へカタリストの割合を増加させるとわずかに硬化速度は速くなる。これに対し、混合比を2対1へ

ベースポリマー

カタリストポリマー

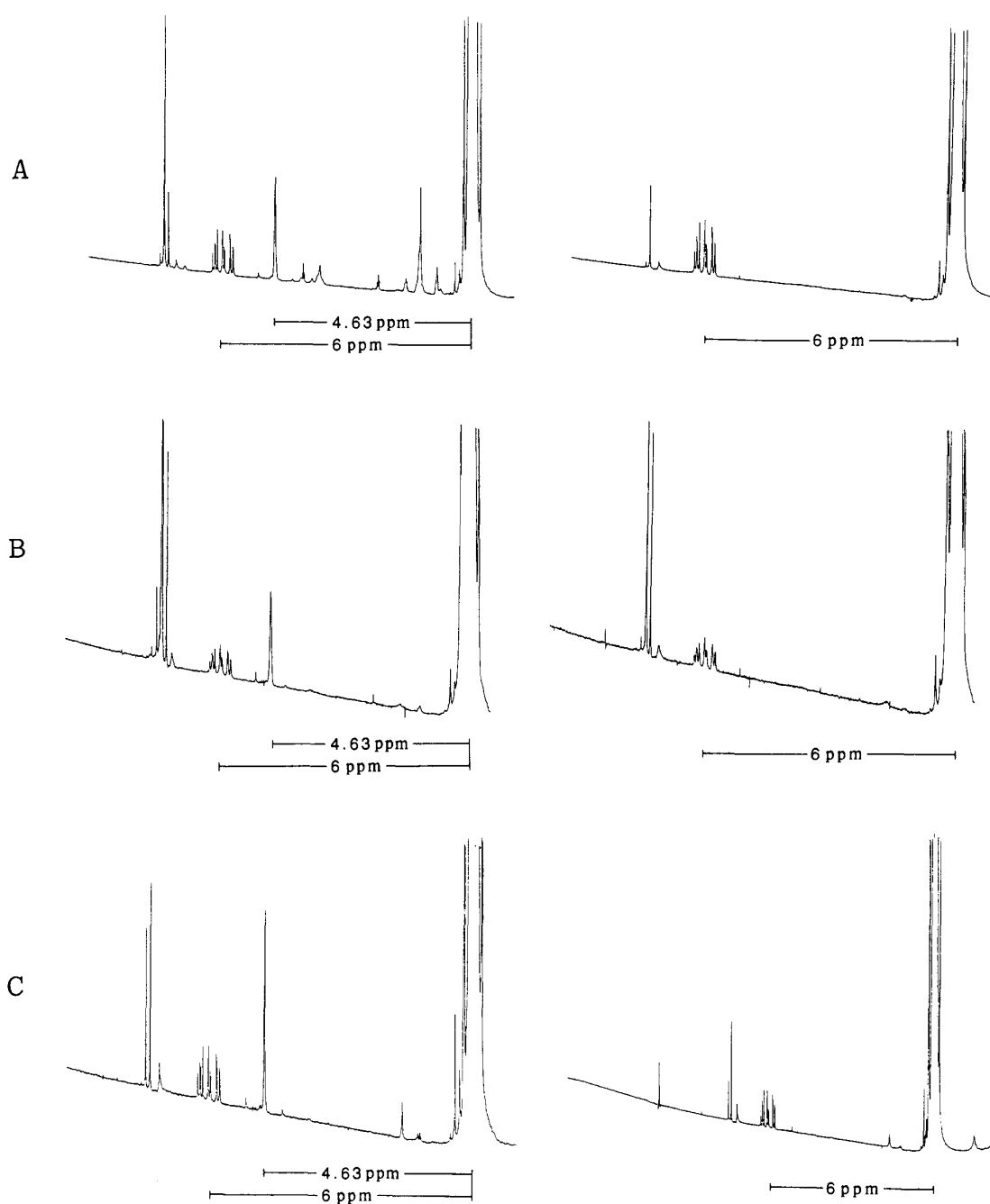


図2 ポリマーのNMRスペクトル

とベース・ペーストの割合を増加させると著しく遅くなるとともに、粘度計の回転を停止した後のトルクの減少が大きくなる。

図5は、Bについて図4と同様に混合比を変えた場合である。Bでは硬化速度に対する混合比の影響が極めて小さい。また回転停止後のトルクの減少は、キャ

タリスト・ポリマーの割合が大きい混合比1対2のものが最も顕著である。

図6はCについての同様な測定結果である。Cではカタリスト・ペーストの割合が少なくなるにつれて硬化速度が遅くなり、それに対する混合比の影響が大きい。

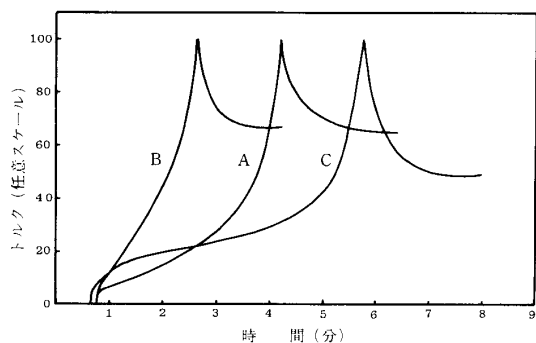


図3 標準混合比における3材料の練和後の粘度変化

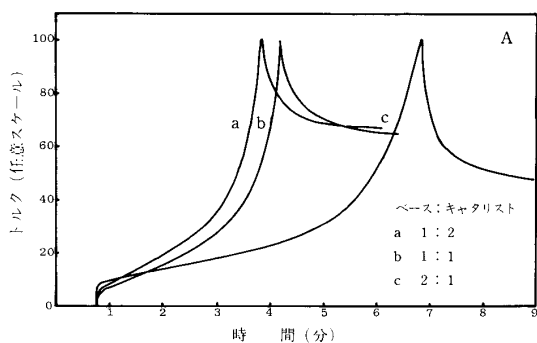


図4 各混合比における材料Aの練和後の粘度変化

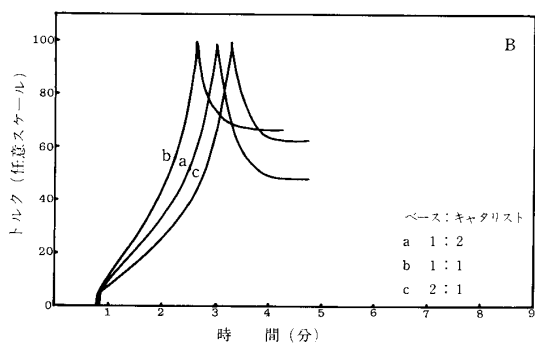


図5 各混合比における材料Bの練和後の粘度変化

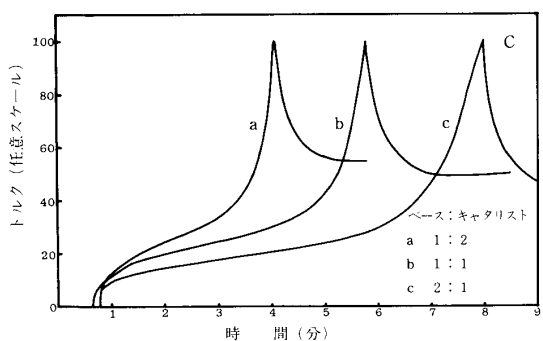


図6 各混合比における材料Cの練和後の粘度変化

4. 硬化体の膨潤度

図7は25°Cのベンゼン中での硬化体の膨潤度を膨

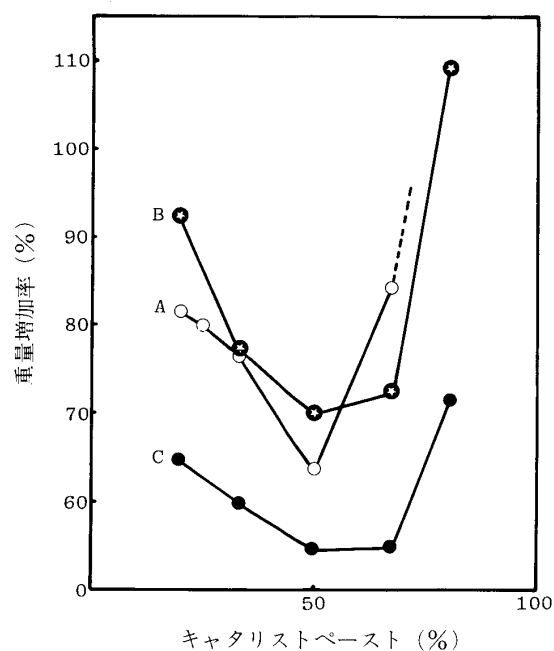


図7 各材料の溶媒膨潤による重量増加率

潤平衡に達したときの重量増加率で示したものである。横軸は硬化体中のキャタリスト・ペーストの重量百分率である。全体としてAとBの膨潤度は同程度であるが、Cはこれらより低い。両ペーストの混合比による変化をみると、3者とも、キャタリストの濃度が50%のところでは重量増加率が最小となる下に凸の曲線を描いている。したがって、キャタリストの濃度がこれよりどちらに変化しても重量増加率が大きくなっているが、低濃度側では、つまりベースが過剰なところでは比較的傾斜が緩やかである。これに対して、高濃度側では、つまりキャタリストが過剰になると、極めて急激に重量増加率が上昇する。重量増加率が急激な上昇をはじめるところは、B、Cは約70%であるが、Aは50%を越えたところにある。このように、B、Cに比べて、Aは両ペーストの割合が変動すると硬化体の性質も変動し易い材料である。

5. 硬化体の動的粘弾性

図8、および図9はそれぞれ硬化体の貯蔵弾性率 G' および損失正切 $\tan \delta$ をキャタリスト・ペーストの濃度に対してプロットしたものである。 G' はA、B、Cいずれも50%のとき最大を示し、これより濃度が減少すると緩やかに下降してゆく。逆にこれより濃度が増加すると、Aでは直ちに、またB、Cでは70%をすぎたあたりから急激に減少する。この傾向は膨潤度の場合

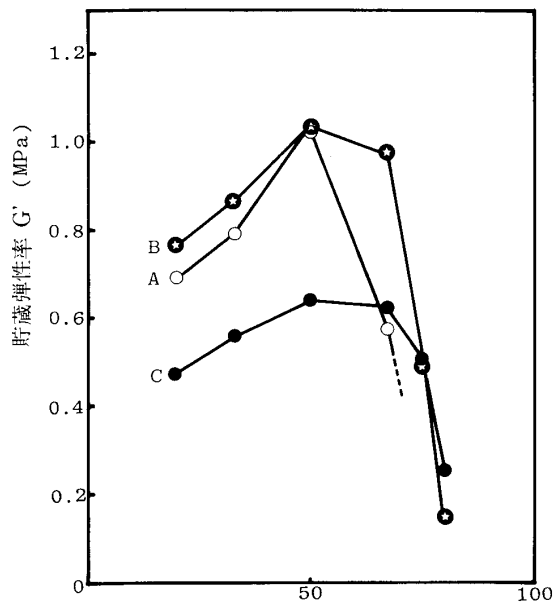


図8 各材料の貯蔵弾性率

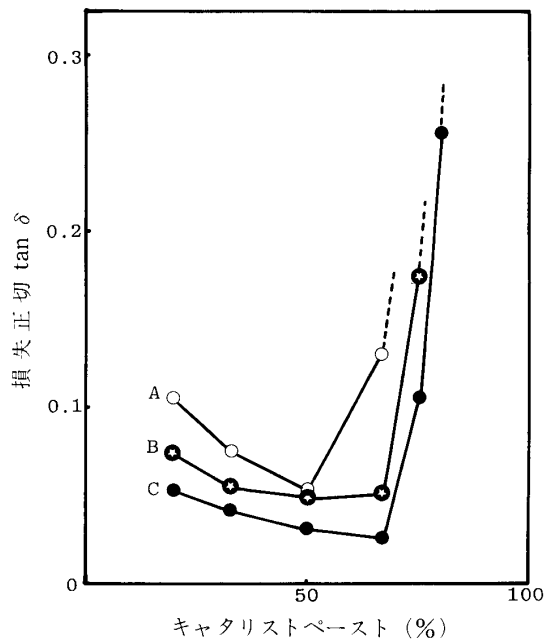


図9 各材料の損失正切

と全く一致している。

$\tan \delta$ の変化についても同様な濃度依存性をもっている。また $\tan \delta$ の絶対値については、全体として、C が最も低く、次いで B、そして A が最も高い値を示している。

考 察

重付加型シリコンゴム印象材は、2種のシリコンポリマー、フィラー、触媒等からなり、印象材としての諸性質、例えば硬化前の流動性(粘稠度)、操作時間、硬化時間、弾性ひずみ、永久ひずみ等は、いずれもこのポリマーの化学構造(分子量、官能基数)や、それらの配合状態と密接な関係がある。

今回実験材料としてとり上げた3種の実用材料について、先ずポリマーとフィラーの割合(表2)をみると、各材料内では、いずれもベース・ペーストとキャタリスト・ペーストの間に大きな差はない。ベース中のポリマーとキャタリスト中のポリマーの粘度平均分子量がそれぞれほぼ同じである(表3)ことを考え合わせると、この組成は、どの材料も両ペーストの粘稠度が一致するように配慮したものと考えられる。つまり、両ペーストを計量するときの操作性に重点が置かれている。また、3材料とも一方のペーストに彩度の高い色調が付与されているので、粘稠なペースト同士でも、混合状態を視認しながら均一な練和ができるものと考えられる。

ポリマーとフィラーの比率は、すべての材料について、ベースもキャタリストも重量で概ね1対1であり、体積では約7対3である。この比率は、ポリマーの分子量、官能基数およびフィラーの粒度等とも考え合わせなければならないが、粘稠度および硬化体の弾性率、引っ張り特性等を考慮した結果であろう。材料間では、Aの場合ポリマーの比率が比較的高く、Cは比較的低い。言い替えればCは比較的フィラーを多く含んでいる材料である。ここで、粘度法によって求めた平均分子量を考慮すると、3種の材料はポリマーとフィラーの配合状態から次のように分類することができよう。すなわち、Aはポリマー自身の粘度は高いが、増粘効果を示すフィラーの含有量は少ない材料である。Bはポリマー粘度が低くかつフィラーの含有量がそれほど多くない材料である。そしてCはポリマーの粘度が比較的高く、しかもフィラーの含有量が高い材料である。

各材料の粘稠度はこのような配合状態を反映したものと考えられるが、既に報告されている同種材料の測定値(A.D.A.規格のディスク法)をみると、Aと同一製品では、 $31 \pm 1 \text{ mm}^2$ および約 30 mm^2 であり、Cと同一製品では、 $28 \pm 0 \text{ mm}^2$ および約 25 mm^2 となっている。Bについては報告されていないが、これと使用目的を同じくする「tosicon」(レギュラー・タイプ:三

金工業)では、約 35 mm²)と報告されている。これらの測定値はバッチ・ナンバー等が異なるため、そのまま比較することは危険であるが、3者間の大小傾向は、今回調べた配合状態等から予測される傾向とよく一致している。

次に、ポリマーの分子量とその分布についてみると、Aの場合、ベース、キャタリストとも明らかに平均分子量が異なる2種のポリマーをほぼ等量ブレンドしたものである。これに対し、B、Cはベース、キャタリストとも平均分子量が数万のポリマーが大半であり、これに低分子物質をわずかな量だけ添加したものである。しかし、このような分布の差異が最終的な製品の物性にどのような影響を与えるかは、現段階では不明である。

各ポリマーの数平均分子量の測定値は、粘度法とGPCとでかなり大きな開きがある。これは試料の分子量分布が広いことに起因するものと考えられる。つまり、分布のあるポリマーに対しては、粘度法による値は比較的分子量の低いポリマーを除いたときの平均分子量を表しており、今回の材料に適用するのは不相当であると思われる。

本印象材の硬化反応に関与するシロキサン鎖中のシリリジン基($\equiv\text{SiH}$)とビニル基($-\text{CH}=\text{CH}_2$)を、前報¹¹⁾と同様NMR測定によって確認し、その定量を行った結果(図2)によれば、従来の2, 3の報告^{12, 14, 15)}とは異なり、前回報告した材料Cと同様、残る2材料もまたシリリジン基を含むポリマーはベース・ペースト中だけに含まれているが、ビニル基を含むポリマーは、ベース・ペーストとキャタリスト・ペーストの両方に含まれていることが明らかになった。このような配合もたらす利点と次点については、既に前報¹¹⁾で指摘したところである。

ここで3つの材料の官能基濃度についてみると、ベース中の $\equiv\text{SiH}$ と $-\text{CH}=\text{CH}_2$ の比率はいずれも約3対1とほぼ同じであるが、ポリマー1g当りの濃度は、Aが特に高く、次いでB、そしてCがこれよりやや低くなっている。キャタリスト中の $-\text{CH}=\text{CH}_2$ についても同様に、Aはその濃度が最も高く、B、Cはほぼ同程度である。おそらく、AはB、Cに比べて、かなり官能基数が多い分子を用いているかあるいはMnから推察されるように、低分子の官能性ポリマーを用いているかのいずれかであろう。

次に、各材料の硬化初期の粘度変化をみると、図3のようにそれぞれ標準的な混合比において明らかな差が

みられる。このうち、BとCは互いに官能基濃度がほぼ等しく、分子量分布も比較的類似しているが、Bの変化が急速であるのに対し、Cは比較的ゆっくりとした変化である。これはおそらく両者の触媒効果(種類、濃度など)に差があるものと思われる。一方、AはB、C両者の中間的な挙動を示している。ポリマー1g当りの官能基濃度からすれば、Aは $\equiv\text{SiH}$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ とも、B、Cの2倍以上であるから、仮に同じ触媒であれば、反応速度はB、Cより数倍速くなるはずであるが、このような挙動を示しているのは、触媒またはポリマーの構造等の違いによるものと考えられる。

それぞれの材料について、ベースとキャタリストの混合比を変えてみると、図5にみられようにBでは殆ど変化がなく、むしろ触媒が最も多いaがbよりわずかに遅く、しかも回転停止後のトルクの減少は大きくあらわれている。このことはキャタリストに含まれる触媒の影響よりも、官能基の少ないビニルシリコンのみを含むキャタリストの割合が増加したために、反応に伴う分子の成長の仕方が網目形成よりも線状に成長する方が優先的となるためと考えられる。C(図6)では明らかに触媒濃度に対応した変化を示しており、混合比によってポリマーの成長の仕方に大きな差はないものと考えられる。

一方、A(図4)では触媒量が少ない混合比cの粘度上昇が標準的な混合比bよりもかなり遅くあらわれている。しかし、bより触媒量が多いaはbよりわずかに速くなっているだけである。触媒量が増加すればそれだけ反応速度は大きくなるはずであるが、それがこのように粘度上昇に結び付いていないのは、Bのところで述べたことと同様、ポリマー構造による影響があらわれているものと思われる。

膨潤度および粘弾性的性質とポリマーの化学構造との関連性については前回¹¹⁾すでに報告したが、図7、図8および図9にみられるように、今回の材料間でそれぞれ違いがある。このうちBとCの間では、いずれの性質についても両者の傾向はよく似ているが、その絶対値にいくらか差がある。これは両者のポリマーが類似した化学構造を有しているものの分子量分布およびフィラーの含有量にわずかな差があることによるものと考えられるが、この点については、更に検討する必要がある。

一方、AはBおよびCと比べて、標準的な混合比から組成がずれたときの変化がいずれの性質についても大きくあらわれる。特にキャタリストの量が多くなっ

たときの変化が顕著である。これは、キャタリストの量が多くなれば、水素化シリコンポリマーに比べてビニルシリコンポリマーがAの場合特に過剰となり、そのことが硬化したときのゴム網目の構造を不完全にするためである。したがって、このこともまたAのポリマーの分子量分布、官能基数等と深く関わっているものと考えられる。

今回検討を行った材料は市販品であるため種々の物質が混合されているが、それらを分離同定することは不可能であり、また今回の測定によって知られた性質だけでは印象材としての総合的な性能の評価を行うことはできないが、以上のことから明らかなように、重付加型シリコンゴム印象材の諸性質はそのポリマーの化学構造等ときわめて密接な関係があり、印象材として最適な性状を得るには、今後さらにポリマーの分子構造と物性との関連や反応性、フィラーの効果等について検討を行う必要がある。

結 論

市販の重付加型シリコンゴム印象材3種について、ポリマーとフィラーの組成、ポリマーの平均分子量および分子量分布、ポリマー中の官能基濃度等を調べるとともに、練和物の粘度変化、硬化体の溶媒膨潤度および動的粘弾性の測定を行った結果、各材料の組成、ポリマーの化学構造と諸性質について以下の結論を得た。

1) 3種類の材料とも、両ペースト中のポリマーとフィラーの比率は、重量で概ね1対1であり、体積では約7対3であった。

2) いずれもベース・ペースト中には水素化シリコンポリマーとビニルシリコンポリマーが含まれており、キャタリスト・ペースト中にはビニルシリコンポリマーが含まれていた。

3) GPC測定の結果、Aは両ペーストとも分子量10万程度を中心とするポリマーと分子量1万程度を中心とするポリマーが配合されており、B、Cは分子量数万を中心とするポリマーとこれよりかなり低分子量のポリマーがわずかに配合されていた。

4) ベースポリマー中のシリリジン基とビニル基の濃度比は、いずれの材料でもほぼ3対1であったが、Aの濃度はB、Cの約2倍高かった。キャタリスト中のビニル基の濃度もまたAはB、Cの約2倍であった。

5) 両ペーストの混合比を変えたときの練和物の粘

度変化から、各材料の触媒の効果および粘度上昇に対する成分ポリマーの化学構造の影響が明らかになった。

6) 同じく硬化体の膨潤度および動的粘弾性測定の結果についても、各材料のポリマーの化学構造と関連性のあることがわかった。

なお本研究に際して、NMR分析に御便宜を計っていただきました東北大学非水溶液化学研究所旗野昌弘教授、およびGPC測定にご協力下さいました東洋曹達工業(株)に心よりお礼申し上げます。

文 献

- 1) 木村幸平, 柴田 理, 和田敦志, 吉田恵夫: 理工学的性質からみた付加重合型シリコン印象材について. 補綴誌 **23**: 81-85, 1979.
- 2) 木村幸平, 柴田 理, 畠山憲子, 吉田恵夫: クラウン・ブリッジ用ゴム質印象材としてのエグザフレックスについて. 東北大歯研 **7**: 21-26, 1980.
- 3) 中村昌人, 小木曾政則, 山田敏元, 高津寿夫: 付加重合方式の新シリコン印象材による間接法模型の精度について. 日保存誌 **23**: 78-82, 1980.
- 4) Yeh, C.L., Powers, J.M. and Craig, R.G.: Properties of addition-type silicone impression materials. J.A.D.A. **101**: 482-484, 1980.
- 5) McCabe, J.F. and Wilson, H.J.: Addition curing silicone rubber impression materials, An appraisal of their physical properties. Brit. Dent. J. **145**: 17-20, 1978.
- 6) 野口八九重, 中野典子, 越中 優, 佐藤正孝: 付加重合型ビニル・シリコン印象材をテストする. DE **52**: 10-21, 1980.
- 7) 高橋重雄, 俵木 勉, 橋本弘一, 河田英司, 住井俊夫, 永沢 栄, 杉江玄嗣, 伊藤充雄: 付加型シリコン印象材をテストする, その 1. 粘稠度, 操作時間, 永久ひずみ, 弾性ひずみ. DE **76**: 15-27, 1986.
- 8) 土生博義, 内田博文, 平口久子, 川和忠治: 付加型シリコン印象材をテストする, その 2. 寸法変化, 模型の精度と変形, 臨床的評価. DE **77**: 17-29, 1986.
- 9) McCabe, J.F. and Storer, R.: Elastomeric impression materials, The measurement of some properties relevant to clinical practice.

- Brit. Dent. J. **149**: 73-79, 1980.
- 10) 井上勇介, 福島忠男, 川口 稔, 宮崎光治, 堀部隆, 長岡幸一, 松浦智二: 付加重合型シリコーン印象材に関する研究, (第2報)理工学的性質について, 福歯大誌 **10**: 685-693, 1984.
 - 11) 荒木吉馬, 細谷 誠, 川上道夫: 重付加型シリコーンゴム印象材の分子網目構造と動的性質, 歯材器 **2**: 244-252, 1983.
 - 12) 井上勇介, 福島忠男, 川口 稔, 宮崎光治, 堀部隆, 松浦智二, 長岡幸一: 付加型シリコーン印象材に関する研究, (第1報)組成について, 歯材器 **2**: 408-413, 1983.
 - 13) Barry, A.J.: Viscometric investigation of dimethylpolysiloxane polymers. J. Appl. Phys. **17**: 1020-1024, 1946.
 - 14) 増原英一, 富岡健太郎, 渡辺一弘: 新しいビニルシリコーン印象材の性質, DE **45**: 35-40, 1978.
 - 15) McCabe, J.F. (山根正次, 平澤 忠 訳): アンダーソン歯科材料学. 医歯薬出版, 東京, 1986, p. 153.