論 文

Mechanical Properties of Guttapercha Point

Toshiaki DOBASHI^{*1}, Susumu TANAKA^{*1}, Akio SAKANISHI^{*1},
Nobuyuki HATTORI^{*2}, Izumi TAKENAKA^{*2}, and Kazuo HIROTA^{*2}^{*1}Department of Biological and Chemical Engineering, Faculty of
Engineering, Gunma University, Kiryu, Gunma 376 Japan^{*2}Research and Development Department, G-C Dental Industrial Corp.,
76-1 Hasunumacho, Itabashi-ku, Tokyo 174 Japan

Stress-strain curve was measured for guttapercha point, a dental material, using a tensile testing instrument. Effective strain was calculated with a simple correction based on Hooke's law. All the observed stress-strain curves were in substantial agreement at a low strain range, independent of the initial length. Young's modulus was determined to be $5.6 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ from the initial slope of the curve in dry state at the humidity of 49~68% at 24°C. Both the yield stress and the yield strain decreased linearly with increasing initial length. In wet state at 20°C in Ringer's solution, the stress-strain curve was remarkably nonlinear and the yield strain in wet state was about twice as large as that in dry state. Increasing the temperature to 37°C at physiological state, the yield stress decreased to a third as large as that at 20°C. Guttapercha plate showed an anisotropic stress-strain behavior depending upon the direction of extension in the manufacturing process. The Young's moduli for the sample stretched in the longitudinal and lateral direction were $8.3 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ and $13.3 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$, respectively. Both of the moduli increased with the content of the filler in accordance with the theory by Guth. The larger values of the moduli in comparison with that of guttapercha point seem to be due to the difference in molecular orientation caused in the manufacturing process.

Key words : Dental material/Guttapercha point/Stress-strain curve/Filler effect

ガターパーチャポイントの力学的性質

土橋 敏明^{*1}・田中 進^{*1+}・坂西 明郎^{*1}・服部 暢之^{*2}・竹中 泉^{*2}・広田 一男^{*2}

(原稿受理:1993年6月11日)

1. 緒 言

ガターパーチャポイントは歯髄を抜いた後の根管に充填される

^{*1} 群馬大学工学部生物化学工学科

〒376 群馬県桐生市天神町 1-5-1

^{*2} ジーシー研究開発本部研究所

〒174 東京都板橋区蓮沼町 76 番 1 号

⁺ 現住所 〒371 群馬県前橋市昭和町 3-39-22

群馬大学医学部生化学教室

歯科材料である。根管充填は、一般に外界からの感染経路を遮断し、刺激が歯周組織に及ぼされるのを防ぐためになされる¹⁾。ガターパーチャ(*trans*-ポリイソブレン)は口腔内における生化学的な安定性と優れた封鎖性をもつため、既に 19 世紀半ばから根管充填剤として使用されてきた。最近では操作性がよく充填しやすいようにテーパーが付けられたガターパーチャポイントが開発され広く使用されている^{2)~4)}。現在用いられている根管充填法には

側方加圧充填法と垂直加圧充填法がある^{5)~7)}。前者は主ポイントを根管側壁に圧接して次に挿入するポイントの余地を作りこの隙間に補助ポイントを挿入していく方法であり、後者はポイントを軽く加熱して軟化させ垂直方向に加圧して根管を封鎖する方法である。

ガターパーチャポイントの構成成分はマトリックスであるガターパーチャとフィラーとして含まれる酸化亜鉛である。充填材には補強材料としての適当な大きさの弾性と力学的強度が必要とされるが、その性状は一般にフィラーの量や製造の加工工程に依存する。現在用いられている材料は経験的に決められた配合比や工程で造られているが、より良い材料の開発のためには材料解析の方法を確立し系統的にこれらのパラメータを変えて調べる必要がある。また臨床の実際におけるポイントの剛さあるいは柔らかさの微妙な調節は歯科医師の感覚や経験に委ねられることが多いが、むしろレオロジー的な解析によって定量的に調べておく必要があると考えられる。

材料の力学的特性の評価は一般的には短冊型あるいはダンベル型のプレート試験片を用いて行われる。一方、現在普及しているポイントはリーマーやファイルと同一規格の太さをもつ円柱状のつかみ部とテーパ付きの先端部を持つため^{6),7)}、通常の張力試験の解析方法をそのまま用いることはできない。本研究では実用のポイントに対する解析方法を示すと共に室温およびリンゲル液中における温度依存性の測定結果について検討する。また製造行程の比較的簡単なプレート試験片を用いてフィラーの配合比に対する弾性率の依存性を調べる。なおプレートは適当な形に切りとってポイントの補助のために使う歯科材料として実用されており、その弾性率の値を求め異方性を調べることはそれ自体有用である。

2. 実 験

(1) 試料

ガターパーチャポイントは而至歯科工業社製で、ISO（国際標準化機構）規格の No.50 である。試料に含まれるガターパーチャは、*trans*-1, 4 結合をもつポリイソプレンが 99mol% のもので結晶化度 χ は 0.36 である。フィラーである酸化亜鉛の平均粒子径 d は約 0.5 ミクロンである。配合比はガターパーチャ 15wt%，酸化亜鉛 85wt% である。形状を Fig. 1a に示す。試料 50 例の平均より得られた大きさは円柱部分の太さ d が $(0.77 \pm 0.01)\text{mm}\phi$ 、テーパの先端部分の太さ $(0.45 \pm 0.01)\text{mm}\phi$ 、全長 $(29.96 \pm 0.07)\text{mm}$ であった。また、角 θ は 1.2° 、 x_0 は約 38mm であった。張力試験において円柱部分の長さ $x_2 - x_0$ は 8mm、テーパ部分のチャックの位置 x_1 は、 $x_2 - x_1$ が 12mm、16mm および 20mm となる 3 点を取った。それぞれについて室温 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 、49~68%RH の空气中（ドライ状態）と、 $20.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、 $37.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ および $50.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ のリンゲル液中（ウェット状態）で張力測定を行った。なお、ウェット状態での測定は各温度で 30 分間保生した後行った。

プレート試験片の規格は、Fig. 1b に示す JIS の K6301 の 2 号である。平行部分の幅は 10mm、長さ 20mm、厚さ 0.7mm である。ダンベル型試験片は、ガターパーチャと酸化亜鉛の混合試料をロールによって圧延してプレート状にしてから、JIS 規格の大きさに型抜きをして得た。ここでロールの圧延方向に切り取った切片を L 方向の切片とし、それと垂直な方向を S 方向とした。試料として

Fig. 1 Illustration of guttapercha point (a) and plate (b)

酸化亜鉛の配合比が 10wt%，30wt%，50wt%，70wt%，78wt%，85wt%，88wt% の 7 種類を用意し、それぞれ L 方向と S 方向についてドライ状態で張力試験を行った。またガターパーチャポイントと同じ配合比である酸化亜鉛 85wt% の短冊型のサンプルを用いて圧延方向 L に対する角度 $\theta = 30^\circ$ と 60° に切り出した試料についても同様な張力試験を行った。

張力試験にはテンシロン張力試験機（UTM-4L，オリエンテック）を使用し、ロードセルは 600g のものを用いた。測定は伸長速度 5mm/min で定速伸長して行った。また、ウェット状態における測定値には浮力の補正を行った。ロードセルからの電気信号はアンプで増幅し、チャートコントローラ（AR6000，オリエンテック）によりプロットするとともに、デジタルマルチメータ（TR 6845，アドバンテスト）を介してパーソナルコンピュータ（PC 8801-FR，NEC）に 0.2 秒ごとに取り込み、ディスクに記憶させた。

(2) 解析方法

Fig. 1a においてチャックの片端 x が試料のテーパ部分にあるとき、 x における断面積 $S(x)$ は定数 k を用いて $S(x) = kx^2$ と表される。一方、円柱部分にあるとき $S(x)$ は一定であり、 $S(x) = S_0 = kx_0^2 = \pi d^2/4$ である。フックの法則が成り立つ小さなひずみの範囲内では、張力 F はヤング率 E と伸び $u(x)$ を用いて次式で表される。

$$F = ES(x)du(x)/dx \quad (1)$$

したがって、 $u(x)$ を x_1 から x_2 まで積分することによって次式が得られる。

$$u = (F/ES_0) (x_0^2/x_1 + x_2 - 2x_0) \quad (2)$$

ここで式(2)のカッコ内 $(x_0^2/x_1 + x_2 - 2x_0)$ を ℓ とすると、 ℓ は $\ell = (x_0/x_1)\ell_1 + \ell_2$ と変形される。ここで ℓ_1 はテーパ部分の長さ $x_0 - x_1$ 、 ℓ_2 は円柱部分の長さ $x_2 - x_0$ である。このときひずみを

$$\gamma = u/\ell \quad (3)$$

と表すと、応力 σ は通常の関係式 $\sigma = F/S_0 = E\gamma$ で表される。

プレート試験片についても Fig. 1b に示すように座標をとり、

実験条件の $x_2 = x_5 - x_3$, $x_2 - x_1 = x_4 - x_3$ を用いて次式を得た.

$$u = (F/abE) \{ (x_3 - x_2) + \{ 2ax_2 / (c-a) \} \log | (a-c+1)x_2 / \{ (a-c)x_1 + x_2 \} | \} \quad (4)$$

$$\ell = (x_3 - x_2) + 2ax_2 / (c-a) \log | (a-c+1)x_2 / \{ (a-c)x_1 + x_2 \} | \quad (5)$$

以下の解析はこうにして得られるひずみを用いて行った.

3. 結果と考察

ドライ状態においてガターパーチャポイントの初期長を変えて測定した応力-ひずみ曲線を Fig. 2 に示す. ひずみの小さな範囲では初期長に依存せず同一の直線となる. この直線の傾きから初期弾性率 $E = 5.6 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ が得られた. フックの法則から外れる高ひずみにおいてもこれらの曲線は良好な一致を示してい

Fig. 2 Stress-strain diagrams for guttapercha point with various initial lengths in mm at dry state

る. また降伏応力を超えても応力は直ちに減少しないネッキングが見られた. ネッキングは熱可塑性高分子特有の性質であり, 結晶性高分子はガラス転移点以上融点以下の温度で生じることが知られているが⁸⁾, 室温におけるガターパーチャはちょうどその領域にある. 図中の降伏点における円柱部分の応力とその点におけるひずみは, 最初のチャック間距離の増加とともにほぼ直線的に減少した. しかし, 応力集中するはずである断面最小部分での応力を降伏応力と定義し, 実測値よりこれを求めると, 最初のチャック間距離によらず $10.7 \pm 0.8 \text{ dyne/cm}^2$ となり, 一定の応力で塑性変形が発生していることがわかる. 一方, 歯科材料の評価の際に一般に行われるように, 試料の一部にテーパー部分が存在することを考慮にいけない場合, すなわちひずみとして伸び u を最初のチャック間距離 ℓ_0 で割ったものをとると, ひずみ値は式(3)で得られる値よりも最大で約 25% 程度小さい値を示す. この見かけのひずみを用いて得られる応力-ひずみ曲線はひずみの小さい領域でも ℓ_0 に依存して異なる.

Fig. 3 はドライ状態よりやや低温の 20℃ におけるウェット状態の測定結果である. ウェット状態ではドライ状態より非線形性が大きく, 初期弾性率は著しく小さくなっている. また降伏応力にはほとんど違いがないが, その点におけるひずみは約 2 倍に増加している. ガターパーチャポイントを 30 分間リンゲル液に保生した前後の重量を比較すると, 保生後の方が約 0.02% 増加して

おり, 水分のわずかな増加がこのような変化をもたらすものと考えられる. Fig. 4 は $\ell_0 = 12 \text{ mm}$ における温度依存性である. 温度 37℃ と 50℃ の降伏応力は 20℃ における最大応力のそれぞれ約 1/3 と 1/6 に減少している. また初期弾性率も温度増加とともに著しく小さくなる.

Fig. 5 にドライ状態とウェット状態における降伏応力 $\sigma_{\max}$ とその点におけるひずみ $\gamma_{\max}$ を ℓ_0 に対してプロットしたものを示す. $\sigma_{\max}$ と $\gamma_{\max}$ はともに ℓ_0 の増加に伴いほぼ直線的に減少しており, ポイントの破断がテーパー部分のつかみ位置に大きく依存することがわかる. また温度の上昇とともに $\sigma_{\max}$ は顕著に減少し, $\gamma_{\max}$ は大きく増加した. ガターパーチャの融点は 52~54℃ と比較的低く, 温度による影響が大きく現われたものと考えられる. ポイントは 35℃ 付近より膨張を開始し, 約 50℃ 付近において最大の大きさとなる傾向があるという報告もある⁷⁾.

次に Fig. 6 に式(3), (5)で与えられるひずみ γ を用いて得られた酸化亜鉛 50wt% のプレート試料の L 方向と S 方向の応力-ひずみ曲線を示す. S 方向では大きなネッキングを示した. またその最大応力は L 方向の約 1/3 で, 一方その点におけるひずみは 3

Fig. 3 Stress-strain diagrams for guttapercha point with various initial lengths in mm at 20°C at wet state

Fig. 4 Stress-strain diagrams for guttapercha point with initial length $\ell_0 = 12 \text{ mm}$ at wet state at various temperatures

倍の値を示し、著しい異方性があることがわかる。この傾向は酸化亜鉛の配合比が減少するにともない顕著に現われる。これらの現象はロールの圧延によりL方向に試料が大きく延ばされるためその方向に分子がそろって最大応力が増したためと考えられ

Fig. 5 Maximum strain (a) and maximum stress (b) of guttapercha point as a function of initial length

Fig. 6 Stress-strain diagrams for guttapercha plate with weight fraction of zinc oxide 0.5

る。Fig. 7 は種々の配合比におけるL方向とS方向の応力-ひずみ曲線の初期部分を表したものである。ガターパーチャポイントとそれと同じ配合比85wt%で造られたプレートの初期弾性率を比較してみると、ポイントで $E=5.6 \times 10^9$ dyne/cm²であったのに対し、プレートではL方向で $E=8.3 \times 10^9$ dyne/cm²、S方向で $E=13.3 \times 10^9$ dyne/cm²であり、ポイントの初期弾性率はプレートに比べて小さな値を示す。応力-ひずみ曲線の形も大きく異なっている。これは射出成形によりつくられるポイントと延伸行程を含むプレートでは試料の結晶化度および分子配向が異なることによるものと考えられる。

フィラーの含有率を上げると初期弾性率はL、S両方向とも増大し、特に重量分率が50wt%以上では初期弾性率が著しく大きくなった。ガターパーチャポイントには85wt%という高い比率で酸化亜鉛が混合されていることから、わずかな配合比の変化によって力学的な性質の異なる材料が得られることがわかる。L方向とS方向の比較においては、どの配合比でもS方向の方が初期弾性率は大きい。

一般に酸化亜鉛はゴム状物質の弾性率や破断応力を増大させることが知られている⁹⁾。Guthの理論¹⁰⁾によればフィラーを含むアモルファス物質の初期弾性率 E はフィラーの体積分率 ϕ の関数として次のように表される。

Fig. 7 Stress-strain diagrams up to $\gamma=0.02$ for guttapercha plate stretched in longitudinal (b) and lateral direction (a) with various weight fraction of zinc oxide.

Fig. 8 Initial elastic modulus as a function of volume fraction of zinc oxide in guttapercha plate. Circles and lozenges denote L and S direction, respectively. Broken curves are those calculated by Guth theory of Eq.(6) with $E_0=1.47 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ and $2.51 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$, for L and S directions, respectively.

$$E = E_0(1 + 2.5\phi + 14.1\phi^2) \quad (6)$$

ここで E_0 は $\phi=0$ における初期弾性率である。フィラーの重量分率と酸化亜鉛の密度 5.78 g/cm^3 および *trans*-イソプレンの密度 0.96 g/cm^3 を用いてフィラーの体積分率を計算し、 E と ϕ の関係から最小二乗法により E_0 を求めると L 方向では $1.47 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ であり、S 方向では $2.51 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ であった。得られた E_0 を用いて式(6)から得られる計算曲線と実測値を比較すると Fig. 8 のようになる。試料として用いたガターパーチャは Guth の理論が対照としている系とは異なり結晶性高分子であるにもかかわらず、計算曲線は実験値をかなり良く再現していることは興味深い。

次にロールの圧延方向に対して 30° と 60° の角をなす方向において短冊型試料を用いて行った応力-ひずみ曲線を Fig. 9 に示

Fig. 9 Stress-strain diagrams for rectangular strips excised from guttapercha plate in various directions with 85wt% zinc oxide

Fig. 10 Initial elastic modulus of guttapercha plate excised in various directions

す。これは酸化亜鉛 85wt% の試料を用いたものである。 $\theta=30^\circ$ 方向では L 方向と比較して最大応力およびその点におけるひずみは減少した。 $\theta=60^\circ$ 方向ではさらに最大応力およびその点におけるひずみは低下し、S 方向の曲線に近づいた。またそれぞれの曲線から得られた初期弾性率は、Fig. 10 に示すように角度の増加と共に増加した。また、 $\theta=30^\circ$ および $\theta=60^\circ$ 方向の試料は伸長破壊時において S 方向に対して垂直な方向で破断した。これは S 方向に伸長したときの破壊時の角度に等しく、S 方向の破断応力が一番小さいためこの角度で破壊したものと考えられる。現在、根管充填剤には主にガターパーチャポイントが使用されているが、依然としてポイントの補助としてのプレート状のガターパーチャに対する依存度も大きい。プレートから切り出して試料を用いる場合には製造工程の圧延方向に注意して行う必要があると思われる。

4. ま と め

歯科材料ガターパーチャポイントの応力-ひずみ曲線の解析から初期弾性率を求め、試験の行いやすいドライ状態と生理的状态に近いウェット状態における値が大きく異なること、温度を上げると破断応力が著しく減少することが見いだされた。ポイントの補助材料として使われるプレートをを用いたフィラーの体積分率に対する弾性率の変化の測定結果は Guth の理論でよく表された。ポイントに用いられている 85wt% 付近の含有率ではフィラーの量のわずかな変化によって大きく弾性率が変化する。またプレートから切り出した試料は切り出す方向により力学的性質が異なるので注意して扱う必要がある。

文 献

- 1) Grossman LI, "Endodontic Practice" (1971), Lea and Febiger, Philadelphia.
- 2) Mayne JR, Shapiro S, Abramson II, *Oral Surg*, **31**, 280 (1971).
- 3) 長田保, "歯科展望 別冊 エンドドンティックスの臨床" (1980), 医歯薬出版, p.162.

-
- 4) Wong M, Peters DD, Lorton L, Bernier WE, *J Endod*, **8**, 4 (1982).
 - 5) 平嶺勝嗣, 日本歯科保存学会誌, **26**, 741 (1983).
 - 6) 平田恵美子, 鳥越敏博, 長沢恒, 日本歯科保存学会誌, **21**, 214 (1978).
 - 7) 宗洋一郎, 日高理智, 唐木良一, 山本博武, 九州歯会誌, **35**, 388 (1981).
 - 8) 飯田昌造, “高分子実験学 10 力学的性質Ⅱ”, 高分子学会高分子実験学編集委員会編 (1983), 共立出版, p.328.
 - 9) Smallwood HM, *J Appl Phys*, **15**, 758 (1944).
 - 10) Guth E, *J Appl Phys*, **16**, 20 (1945).