

スポンジ歯磨きの微細構造観察

鶴田昌三, 藤本耕太郎, 植松康明,
相武幸樹, 後藤猛史, 河合達志

Microstructural Observation of Toothbrushing Sponges

SHOZO TSURUTA, KOTARO FUJIMOTO, YASUAKI UEMATSU,
KOKI AIMU, TAKESHI GOTO and TATSUSHI KAWAI

*Department of Dental Materials Science, School of Dentistry, Aichi Gakuin University
(Chief: Prof. Tatsushi Kawai)*

Melamine resin is hard and heat-resistant, making it suitable for use in construction materials, furniture, tableware, and electronic devices. Melamine foam, processed from melamine resin, is used in automobiles and trains as an acoustic and thermal insulation material due to its continuous cellular structure. This foam is a well-known, commercially available household cleaner with excellent polishing capabilities. In recent years, melamine sponges have also become available for at-home teeth whitening. In order to examine the differences between the two ways to use melamine foam, the fine structures of each were observed using EPMA, material qualitative analysis was conducted using FT-IR, measurements of 25% compression hardness were performed, and wear tests of composite resin were carried out. Both materials exhibited a three-dimensional network and pore structure with interconnected fibers, and each material was identified as nearly identical to melamine resin. The compression hardness of both materials decreased with repeated preliminary compressions. No abrasion marks were observed on the surface of the composite resin after the wear test for both materials. Therefore, it was considered that the impact on composite resin, commonly used on anterior teeth, would be minimal when using melamine sponges under the guidance of dentists or dental hygienists.

Key words: meramine foam, toothbrushing sponge

I. 緒 言

メラミン樹脂は硬く、耐熱性があるため壁パネル、床材などの建築材料や家具の表面材、コーティング材、食品容器、電子機器のケースに使用されている¹⁾。また本学歯学部学生が支台歯形成や窩洞形成の修得に使用する

実習用永久歯模型は、メラミン樹脂で作製されている²⁾。メラミン樹脂を加工したメラミンフォームは同じく難燃性であり、 9 kg/m^3 と軽量で加工性が良いため幅広い用途に使用されている³⁾。すなわち、連続した気泡構造をもつことで、吸音性能、断熱性能を有し、新幹線車両の天井や自動車のエンジンルーム内の部品に吸音断熱材として使用される。さらに研磨性に優れ、水を含むと滑りやすくなるという特徴を有し、セラミック、タイル、コンロ天板、車のホイールキャップの洗浄用途に使用可能とされている³⁾。近年、メラミンフォーム製スポンジ歯

Corresponding author :

鶴田昌三 (愛知学院大学歯学部歯科理工学講座)
愛知学院大学歯学部歯科理工学講座 (主任: 河合達志教授)
(令和5年6月14日受付)
(令和5年9月7日受理)

磨きがインターネットや歯科医院で宣伝され販売されている。材質や手法に精通した歯科医師、歯科衛生士が指導することにより、強くこすらない、人工歯に使用しないなどが注意され、歯の着色を除去するセルフホワイトニングとして推奨されている⁴⁾。一方、住宅用掃除材料としてメラミンフォーム製使い捨てクリーナーが広く周知され市販されている。強い研磨力を発揮して、ステンレススチールやガラス、陶器などに洗剤不要として水だけで汚れが落ちると宣伝されている。このクリーナーは口腔内に使用することは想定されていないが、同じくメラミンフォームを利用しているので、今回両者の微細構造を観察し、材質の定性分析を行い、さらにそれぞれの圧縮硬さを測定することにより、相違点や共通点を検討したので報告する。

II. 材料および方法

市販スポンジ歯磨き(ポリリンキューブ《ハミガキ》, Lot: MK5F, ミュゼコスメ, 東京)(略号 Musee), 市販メラミンフォームクリーナー(【激落ちくん】[®]MEGA, Lot: 010913, レック, 東京)(略号 Gekiuchi), 市販ウレタンスポンジ(スコッチ・ブライト, Lot: 220711R, スリーエムジャパン, 東京)(略号 Scotch)を使用した。試料は15×15 mm, 厚さ10 mmの直方体に切断し, Museeは水やポリリン酸ナトリウム, グリセリンなどを含有しているので, 水洗と超音波洗浄を3回繰り返した後に37℃恒温槽中で乾燥させた。

これらの試料を通法に従い EPMA (JXA-iHP200F, JEOL, 東京) によって SEM 観察と FT-IR (FT/IR-6600, JASCO, 東京) によって赤外分光分析を行った。また日本ゴム協会標準規格 (SRIS 0101-1968) に準じ⁵⁾, 圧縮硬さ試験を行った。日本ゴム協会規格では原則として幅約30 mm, 長さ約30 mm, 厚さ10.0±0.3 mmの試験片を3個採取して用い, 試験片に30 g (3.3 g/cm²)の静荷重を加えて, この時の厚みを始めの厚みとする。次に試験機の加圧板を一定の速度で始めの厚さの25%だけ圧縮したのち30秒後の荷重を読み, 次式によって硬さを求める。

$$W_c = F/A$$

$$W_c : \text{圧縮硬さ (g/cm}^2\text{)}$$

$$F : \text{25\% 圧縮し30秒後の荷重 (g)}$$

$$A : \text{試験片の加圧面積 (cm}^2\text{)}$$

本実験では15×15 mmの試料に7.5 gfの静荷重を加えて測定し, 圧縮硬さ (compression stress value) を kPa 単位に換算した。

この際 Musee は水洗と超音波洗浄を3回繰り返した後に37℃恒温槽中で乾燥させたが, 水洗毎に水分を手指で圧縮し除いたものを予備圧縮あり, 水洗後圧縮せず37℃恒温槽中で乾燥させたものを予備圧縮なしとした。

Gekiuchi と Scotch は切断し, そのまま使用したものを予備圧縮なし, 手指で10回圧縮したものを予備圧縮ありとした。圧縮硬さ試験で得られた予備圧縮有無の結果について Welch の t 検定を行った。

CAD/CAM 用コンポジットレジジン (セラスマート300, ジーシー, 東京) を10×15 mm, 厚さ2 mmの板状に切断し, 0.3 μm アルミナ粉末まで順次研磨した。15 ccの少量の蒸留水で試験可能に改良した歯ブラシ摩耗試験機 (K236, 東京技研, 東京) に設置し, 歯ブラシ部分にスポンジを取り付け, 5 mm ストロークで150 gf 荷重, 1,000回往復運動を行った。この際, 運動範囲が識別できるように市販油性マジックインキで線を描記した。

III. 結果

試料の SEM 像を図1に示す。Musee, Gekiuchi は約5 μm 幅の繊維が網目状につながり, 約200 μm 径の空隙を形成する構造を呈していた。赤外吸収スペクトル (図2 a, b) は両試料同じ波形が観察され, 特徴的なトリアジン環由来の815, 1,450, 1,550 cm⁻¹の吸収があり, メラミン樹脂として同定した。Scotch はイソシアネート基の2,270 cm⁻¹とカルバミド由来の1,470, 1,690 cm⁻¹の吸収からウレタン樹脂として同定した。

圧縮硬さ試験の結果, Musee, Gekiuchi および Scotch の圧縮硬さは予備圧縮によっていずれも有意に減少した (図3)。

コンポジットレジジンに油性マジックインキで線を描記し, 歯磨試験を行ったところ, Musee と Gekiuchi において描記した線は試験後に消失した。Scotch は消失せず, 線が残存した (図4)。歯磨試験後のコンポジットレジジン表面を SEM 観察したところ, いずれも中央の運動部分に擦過痕は観察されなかった (図5)。

IV. 考察

メラミンフォーム製【激落ちくん】[®]は1999年に発売され, 清掃を目的とした他社製品も同時期に市販された⁶⁾。BASF ジャパン株式会社のホームページには, 吸音・断熱材として開発されたメラミンフォーム「Basotect[®]」が【激落ちくん】[®]に採用されたと記載されている⁷⁾。メラミン樹脂の表面硬度はロックウェル硬さ M スケールで10-120であり, ポリメチルメタクリレートの95より硬く⁸⁾, その硬さから清掃能力に着目され, 洗剤不要のスポンジとして応用された。

歯科への応用も同時期から検討された。例えば義歯清掃に関して特許が申請され (有限会社テクノ・インター: 医療用器具の清浄化方法. 特開2000-288482. 2000.), 義歯清掃に使用した場合の表面あらさは義歯用ブライトルージュを使用して研磨した場合と差がないことが報告

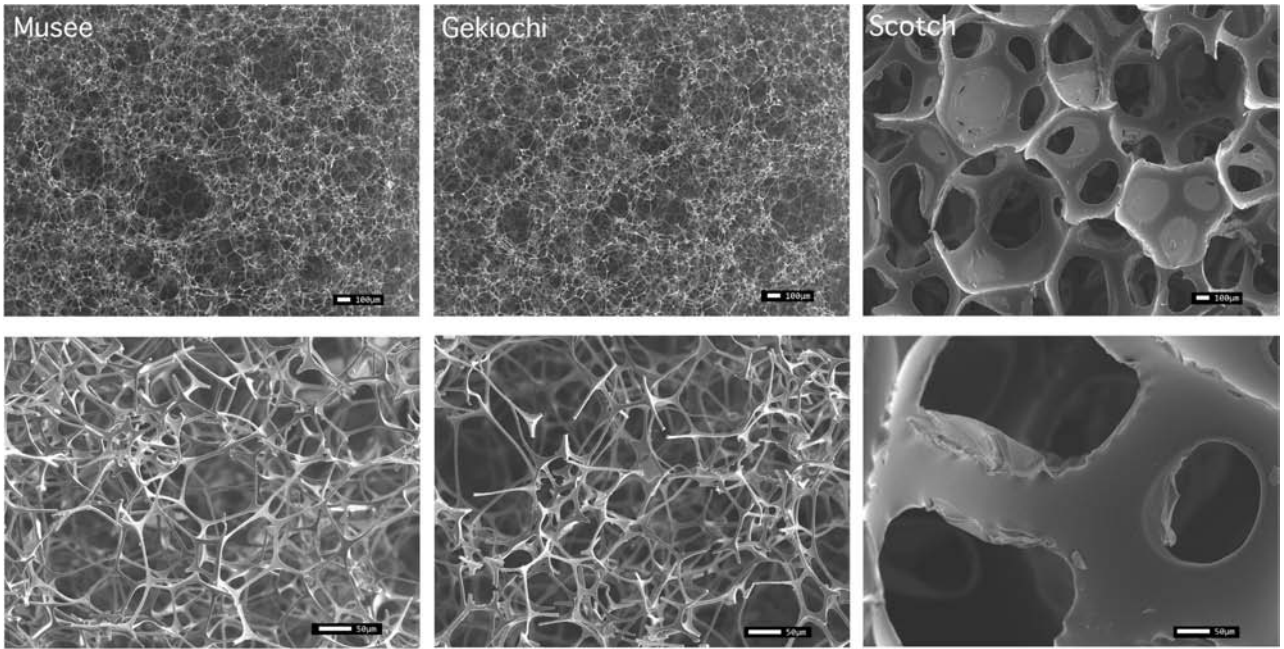
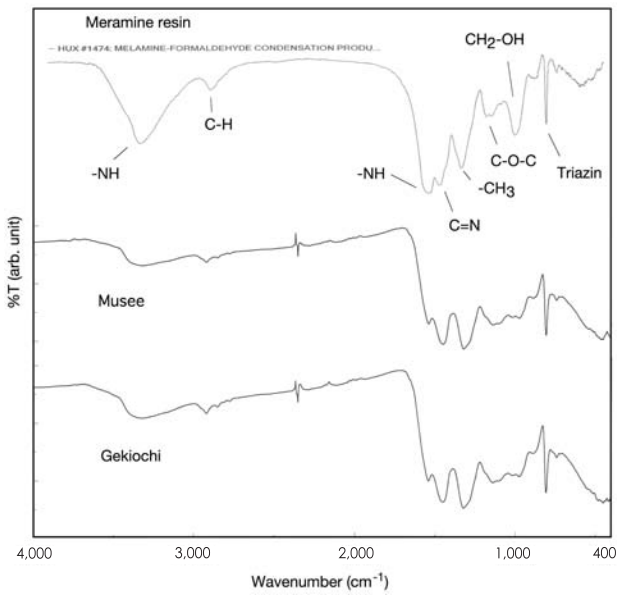


図1 試料のSEM写真
Scale Bar 上：100µm, 下：50µm

a



b

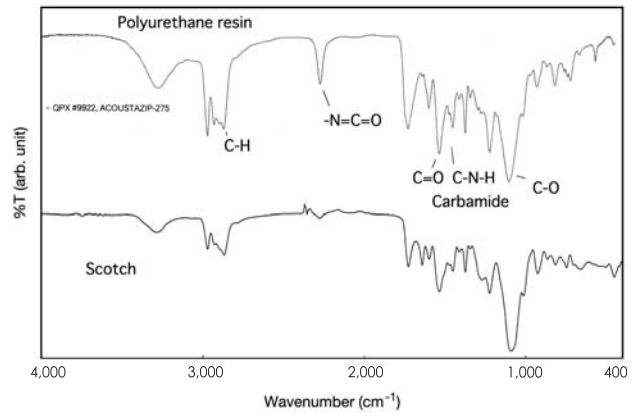


図2 赤外吸収スペクトル
a : Musee と Gekiochi, b : Scotch

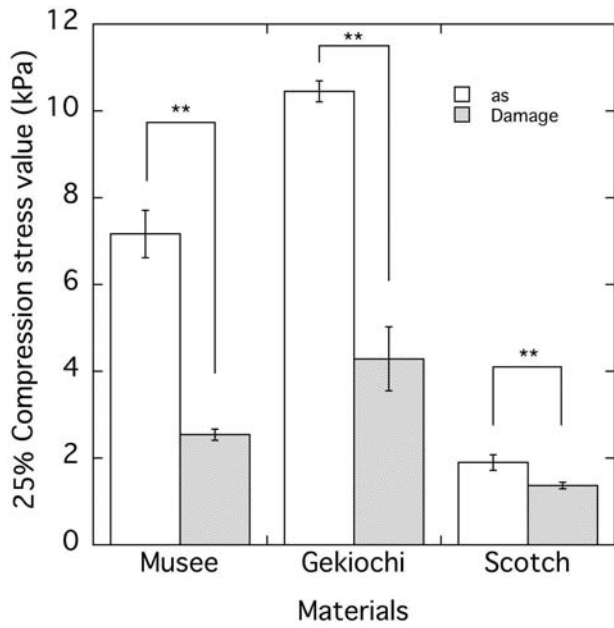


図3 圧縮硬さ試験結果
as：予備圧縮無し，Damage：予備圧縮あり，**：p<0.01

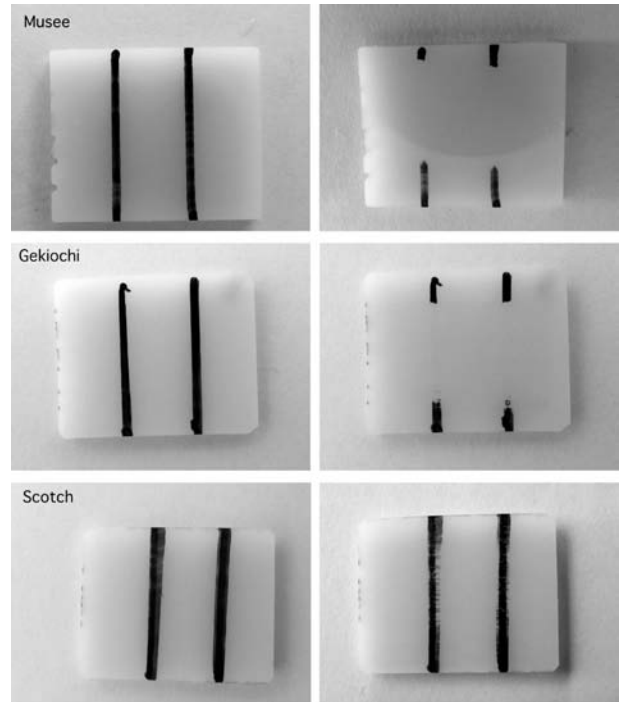


図4 歯磨試験前後の試料外観
左：試験前，右：試験後

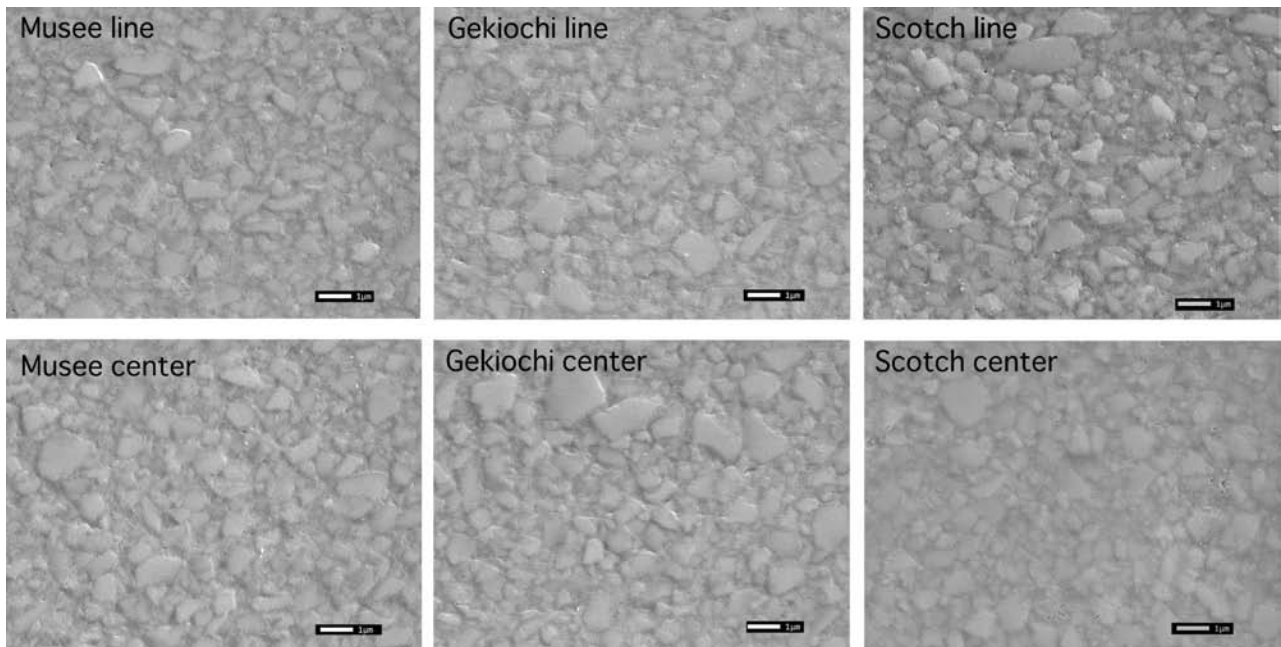


図5 歯磨試験後の試料のSEM写真
line：試料端(スポンジの運動域外)，center：試料中央(スポンジの運動域内)
Scale Bar 1µm

された^{9,10)}。また歯ブラシのブラシ部をメラミンフォームに置き換え、歯面の着色除去に応用することが試みられた(花王株式会社：歯面清掃用具。特開2003-250818. 2003.) (柴崎 隆：歯磨き具及び歯磨き具の桿状研磨部特開2003-235875. 2003.)。とくに壁の厚さが0.2~0.5 μm のものが天然歯の凹凸に入り込み効果的であったと報告された¹¹⁾(本田康文，河田俊嗣：人体硬質表面部用ブラシ。特開2003-310352. 2003.) (本田康文，河田俊嗣：天然歯用のブラシ。特開 第3783039号. 2006.)。

メラミン樹脂はメチロール化度，アルキル化度が異なる多種類の分子の混合物であり，樹脂組成が変化する¹²⁾。また製造にあたり，アミノ基，アミド基，カルボキシ基を有する熱硬化性樹脂とアルデヒドを縮合したものを含むことがある(バスフ・アクチエンゲゼルシャフト：メラミンとホルムアルデヒドとの縮合生成物をベースとする弾性的発泡体。特公昭63-8976, 1988.)。したがって，FT-IR スペクトルはメチル基やエーテル結合の有無により市販製品間で異なることが考えられる。IR スペクトルの検索ソフト(KnowItAll, John Wiley & Sons, NJ, USA)中に掲載されているスペクトルと本実験のメラミンフォームのスペクトルは同一ではない。しかし，MuseeとGekiochiはほぼ同一のスペクトルを示した。SEM観察においてMuseeとGekiochiはほぼ同一の構造を示した。両者とも先の歯ブラシに使用されたメラミンフォームよりも繊維は10倍太いので，歯の細かい凹凸には入り込むことは難しいと考える。

メラミンフォームやスポンジの硬さを測定するためにはデュロメーターを利用することが一般的であるが，今回，日本ゴム協会標準規格の圧縮硬さを採用した。スポンジ用デュロメーターの圧子の大きさから30×30 mmの試料が必要であるが，Museeは指で把持できるように既にカットされた試料のため，測定に必要な量が確保できなかった。日本ゴム協会標準規格に準拠する場合においても，30×30 mm，厚さ10 mmの試料が必要であるが，25%圧縮の際に定義された荷重(3.33 gf/cm²)を担保して，15×15 mmの試料を使用した。歯科用印象材定歪み試験機を改造し測定部分に15×15 mmの板を付与し，7.5 gfの荷重を加えて25%圧縮かたさを測定した。

メラミンフォームのような軟質発泡材料の硬さ試験はJISK 6400-2:2012に定義され¹³⁾，その中のD法は日本ゴム協会標準規格と同じく25%圧縮して硬さを求める方法であるが，厚さの75%まで加圧する予備圧縮が行われる。本実験で使用したメラミンフォームは予備圧縮により圧縮硬さが減少するので，予備圧縮の必要がない日本ゴム協会標準規格を利用した。

Museeは製品中に特徴となるポリリン酸ナトリウムやグリセリンを含むので，最初，サンプル作製時に蒸留水

で洗浄後手指で圧縮し水分を絞っていた。このためセル構造が損傷を受けて軟らかくなったと考え，水洗し絞らず乾燥させた試料を作製した。逆にGekiochiを指で10回圧縮した。その結果，Gekiochiの硬さは半減し，Museeの硬さは倍増した。このことからメラミンフォームを形成する繊維がきわめて脆く，手指による圧縮や使用中に破壊されることが推測できる。一方で製造時に硬さを調整することが可能であり，スポンジ歯磨きは成形時に柔軟性をもたせ，使用時の研磨性を低くしていることが推察された。

歯磨試験に際して，Musee，Gekiochi，Scotchすべての試料が数回の往復で座屈しており，メラミンフォームの脆さのために歯面清掃中に軟らかくなることが予想された。加えてコンポジットレジン表面に擦過痕は観察されなかった。本実験の歯磨試料は予備圧縮なしの状態で使用しているので，通常の使用方法でコンポジットレジンへの影響は少ないと考えられた。しかし，歯磨の際に歯肉などの軟組織に接触させることは危険であるので，使用法を熟知した歯科医師や歯科衛生士から指導を受けることが必要と考える。

V. 結 語

1. 今回使用したメラミンフォームを利用した製品は，SEM観察，FT-IRによる赤外吸収スペクトルの観察によりセル構造および基(原子団)が同一のメラミンフォームである。
2. スポンジ歯磨きは5 μm の繊維から構成するセル構造を有し，予備圧縮によってセル構造を損傷すると圧縮硬さが低下する。
3. 本実験のメラミンフォームによる歯磨試験では，CAD/CAM用コンポジットレジンの摩耗は観察されなかった。

本研究の一部は愛知学院大学歯学会第101回学術大会(2022年)および，第81回日本歯科理工学会学術講演会(2023年)で発表した。

本論文に関して，開示すべき利益相反状態は下記のとおりである。

共著者 藤本耕太郎は，株式会社ミュゼプラチナム ミュゼホワイトニング パートナープログラムに加盟している。

文 献

- 1) 化学工業日報社：13901の化学商品。化学工業日報社(東京)，1025-1026, 2001.
- 2) 株式会社モリタ：実習用単根永久歯模型 A5-500.

- DO モリタの総合カタログ, 26: 581, 2018.
- 3) BASF ジャパン株式会社: バソテクト®メラミン樹脂フォームカタログ.
file:///Users/aichigakuindaigakushigakukai/Downloads/Basotect_brochure_jp_2021.pdf
(アクセス日: 2023年6月6日)
- 4) 株式会社ミュゼプラチナムミュゼホワイトニング事務局: ミュゼホワイトニング.
<https://musee-whitening.com>
(アクセス日: 2023年6月6日)
- 5) 日本ゴム協会: 膨張ゴムの物理試験方法 日本ゴム協会標準規格 SRIS 0101-1968. 日ゴム協会誌, 41 (11): 1044-1048, 1968.
- 6) 萩原智之: 【激落ちくん】誕生秘話とファミリーの秘密, となりのカインズさん.
<https://magazine.cainz.com/article/72156>.
(アクセス日: 2023年6月6日)
- 7) BASF ジャパン株式会社: メラミンフォーム.
<https://www.basf.com/jp/ja/products/plastics-rubber/foams.html> (アクセス日: 2023年6月6日)
- 8) Plabase: パナソニック株式会社 樹脂成形材料(MF), 旭化成株式会社 デルペット (PMMA).
<https://plabase.com> (アクセス日: 2023年6月6日)
- 9) 田中利佳, 黒木唯文, 奥山義和, 加納 拓, 中村康司, 浪越建男, 末永英則, 大安 努, 尾立哲郎, 深瀬 隆, 村田比呂司: メラミンフォームによるレジン表面の清掃効果. 日本補綴歯学会 平成20年度支部学術大会抄録集, E 12, 2008.
- 10) 田中利佳, 黒木唯文, 奥山義和, 加納 拓, 尾立哲郎, 深瀬 隆, 村田比呂司: メラミンフォームの使用がレジンの表面性状に及ぼす影響について. 日義歯ケア会誌, 1 (1): 28, 2009.
- 11) 本田康文, 河田俊嗣, 原田未絵, 大野 茂, 谷本幸太郎, 加来真人, 藤田 正, 丹根一夫: 新規歯面着色除去用電動式歯ブラシの開発. 広歯誌, 35: 169-176, 2003.
- 12) 株式会社 UBE 科学分析センター: メラミン樹脂の詳細構造解析.
https://www.ube.co.jp/usal/documents/c017_141.htm
(アクセス日: 2023年6月6日)
- 13) 日本規格協会: 軟質発泡材料 -物理特性- 第2部: 硬さ及び圧縮応力-ひずみ特性の求め方. JISK 6400-2: 2012, 2012.
https://webdesk.jsa.or.jp/preview/pre_jis_k_06400_002_000_2012_j_ed10_ch.pdf
(アクセス日: 2023年6月6日)