

市販光重合型コンポジットレジン含有フィラーの形態と組成に関する研究

豊岡 博夫, 平 雅之, 宮脇 博正
若狭 邦男, 山木 昌雄

Studies on the Morphology and Composition of the Fillers in Visible-light-cured Dental Composite Resins

Hiroo Toyooka, Masayuki Taira, Hiromasa Miyawaki,
Kunio Wakasa and Masao Yamaki

(平成4年3月30日受付)

緒 言

充填用光重合型コンポジットレジンは、審美性に優れ操作が簡便なため、近年ますます歯冠修復に用いられる傾向にあるが^{1,2)}、着色、摩耗、辺縁漏洩等の欠点を有しており³⁻⁵⁾材質の改善が望まれている。コンポジットレジンの諸性質は、コンポジットレジンに含有されるフィラーに大きな影響を受けることが知られている。例えば、0.05 μm 前後の超微細なシリカ粒子(エアロジル)を有機複合化したフィラーを含有するコンポジットレジンは、充填と研磨が容易な反面、添加量が制限されるために強度が弱くなりやすい⁶⁾。一方、0.1-10 μm 程度の大きな粒子径を持つフィラーを含有するコンポジットレジンは、充填がやや困難となり研磨表面が粗造になりやすい反面、強度を増加させることができる⁷⁾。また、フィラーからの金属陽イオンの溶出が種々の為害作用(例、シランカップリング層の破壊)を招来することも知られている⁸⁾。このように、コンポジットレジンを臨床応用する際には、含有されているフィラーの特性をよく把握しておく必要があるが、フィラーの分析を実際に行った研究報告は少ないのが現状である⁸⁻¹²⁾。

そこで、本研究では、6種類の市販光重合型コンポ

ジットレジンからフィラーを溶媒抽出し、分析電顕と熱分析装置を用いて機器分析的な検討を行った。

材料ならびに方法

1. 材 料

表1にフィラーの分析を行った6種類の市販光重合型コンポジットレジンの詳細を示した。これらを主たる使用部位で類別すると、2つの前歯部用コンポジットレジン、1つの前臼歯兼用コンポジットレジンそして3つの臼歯部用コンポジットレジンとなる。色調は

表1 6種類の光重合型コンポジットレジン試料

| 商品名 | ロット番号 | 製 造メーカー | タイプ | コード名 |
|---------------------------|--------------|----------------------------|----------------------------------|------|
| Silux Plus U | 1EL1 | 3M Co., U.S.A. | Anterior composite | SLP |
| Palfique Estelite U (A3) | EU225 | Tokuyama Soda Co., Japan | Anterior composite | PFE |
| Charisma A30 | Ch.B. 25 | Kulzer Co., Germany | Anterior and posterior composite | CHM |
| Estilux Posterior XR1 | Ch.B. 035 | Kulzer Co., Germany | Posterior composite | EPX |
| Heliomolar Radiopaque W20 | Ch.B. 437001 | Vivadent Co., Lichtenstein | Posterior composite | HMR |
| Palfique Liteposterior U | Ch.B. 23 | Tokuyama Soda Co., Japan | Posterior composite | PFP |

広島大学歯学部歯科理工学講座(主任:山木昌雄教授)本研究の要旨の一部は平成4年2月29日の第69回広島大学歯学会例会において発表した。本研究は一部文部省科学研究費補助金(奨励研究A平成3年度No.03857269)によった。

ユニバーサルシェードを基本とした。

2. 分析電顕観察

各コンポジットレジンペーストをアセトン溶媒に浸漬し、振とう後、遠心分離装置にかけ上澄み液を取り除いてフィラーを抽出した。デシケーター中における室温1日間の乾燥後、フィラーには炭素蒸着を施した。用いた分析電顕は走査型電子顕微鏡 (SEM) (JSM-5300 LV, 日本電子 Co., 東京) と X線マイクロアナライザー (EDX) (JED-2001, 日本電子 Co., 東京) より構成されており、加速電圧を 15-20 kV とした。フィラー形態が最も良く観察できる倍率で SEM 写真を撮り、EDX による定性並びに定量分析を行った。なお、化学分析にはカーボンを除外した。

3. 熱重量法熱分析

熱分析装置 (DT-30, 島津 Co., 京都) を用いて、コンポジットレジン試料の熱重量法熱分析 (Thermogravimetry, TG) を行った。実験条件の詳細は以下の通りであった。試料重量=20 mg; 対照試料=α アルミナ; TG 感度=20 mg; 昇温速度=5°C/min; 測定温度域=室温から 800°C; 測定環境=30 ml/min の窒素ガス流入下の大気中。

結 果

1. 分析電顕観察

図1に6種類のフィラーの走査電顕 (SEM) 像を示した。フィラーの形態はいずれも不定形であり、粒径は各製品間で大きく異なっていた。SLP, PFE と

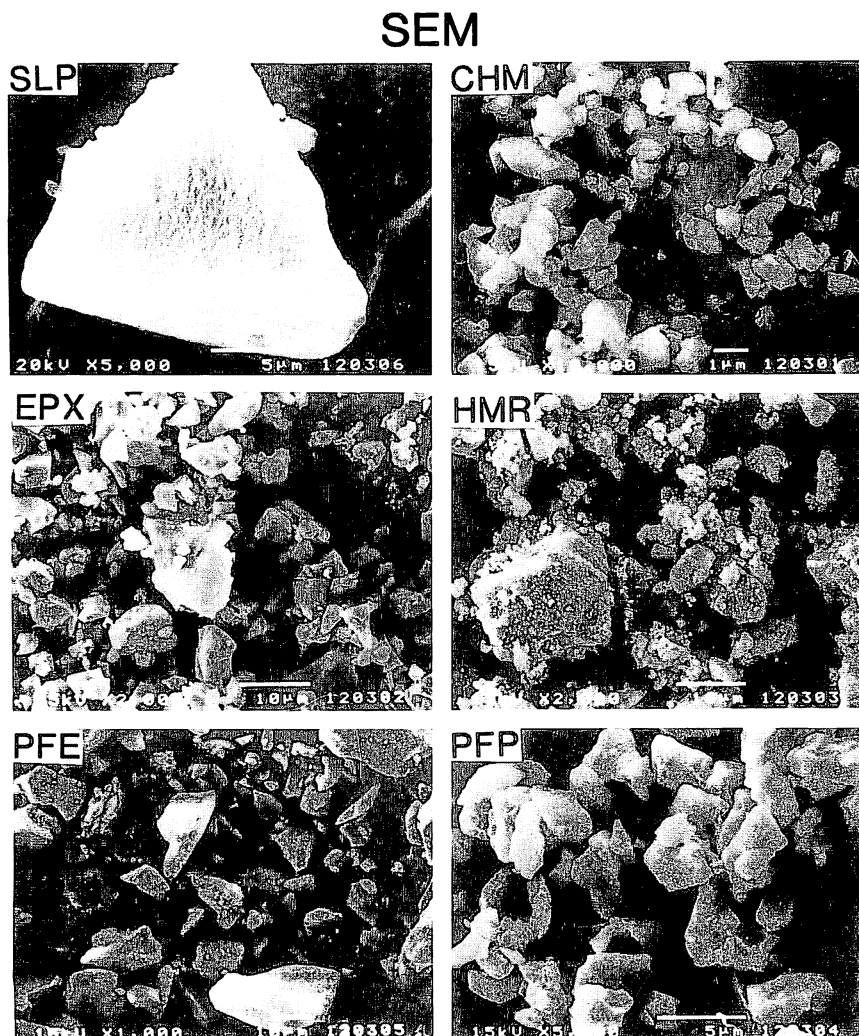


図1 溶媒抽出したフィラーの走査電顕 (SEM) 像。

HMR のフィラーは有機複合化されているために単独で観察することができなかった。表面の突起状に見える部位が数個から数十個の微細なフィラーに相当するものと思われた。CHM のフィラーは粒径 $1 \mu\text{m}$ 前後の小さな粒子よりなり、EPX と PFP のフィラーは粒径 $1\text{--}10 \mu\text{m}$ 程度の大きな粒子より構成されていた。図 2 には、EDX エネルギースペクトラムの一例を示した。特有ピークの位置から定性分析を、また、そ

の面積から Standardless mode の定量分析を行った。表 2 には EDX 分析から判明したフィラーの化学組成

表 2 フィラーの粒径タイプと化学組成

| 試料コード | *粒径タイプ | 化学組成 (酸化物換算値) (wt%) |
|-------|-------------|---|
| SLP | Microfilled | 94.2 SiO ₂ , 2.3 Al ₂ O ₃ , 1.8 MgO, 1.7 Na ₂ O |
| PFE | Sub-micron | 78.4 SiO ₂ , 13.0 ZrO ₂ , 1.9 Al ₂ O ₃ , 1.5 MgO, 2.6 P ₂ O ₅ , 2.6 Na ₂ O |
| CHM | Sub-micron | 57.2 SiO ₂ , 14.3 Al ₂ O ₃ , 18.6 BaO, 4.8 Na ₂ O, 3.5 MgO, 1.6 P ₂ O ₅ |
| EPX | Hybrid | 48.9 SiO ₂ , 11.3 Al ₂ O ₃ , 32.8 BaO, 3.6 TiO ₂ , 1.4 MgO, 2.0 Na ₂ O |
| HMR | Microfilled | 60.4 SiO ₂ , 36.8 Yb ₂ O ₃ , 1.2 MgO, 1.6 Na ₂ O |
| PFP | Hybrid | 66.9 SiO ₂ , 23.2 ZrO ₂ , 2.3 P ₂ O ₅ , 1.7 ZnO, 1.1 Al ₂ O ₃ , 3.4 Na ₂ O, 1.4 MgO |

EDX spectrum

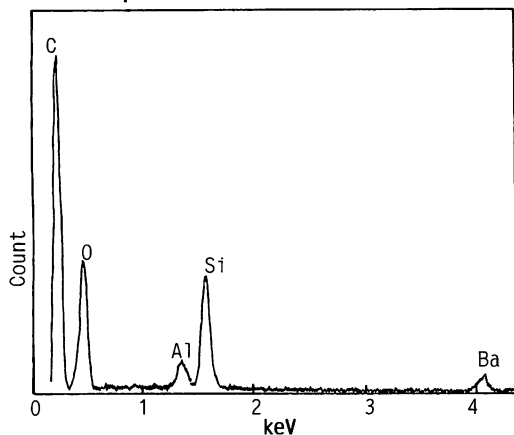


図 2 Charisma (CHM) から溶媒抽出したフィラーの EDX エネルギースペクトラル。

* 大部分のフィラーが存在する粒径範囲

Microfilled : $0.01\text{--}0.1 \mu\text{m}$

Sub-micron : $0.1\text{--}2.0 \mu\text{m}$

Hybrid : $0.1\text{--}10 \mu\text{m}$

EPX

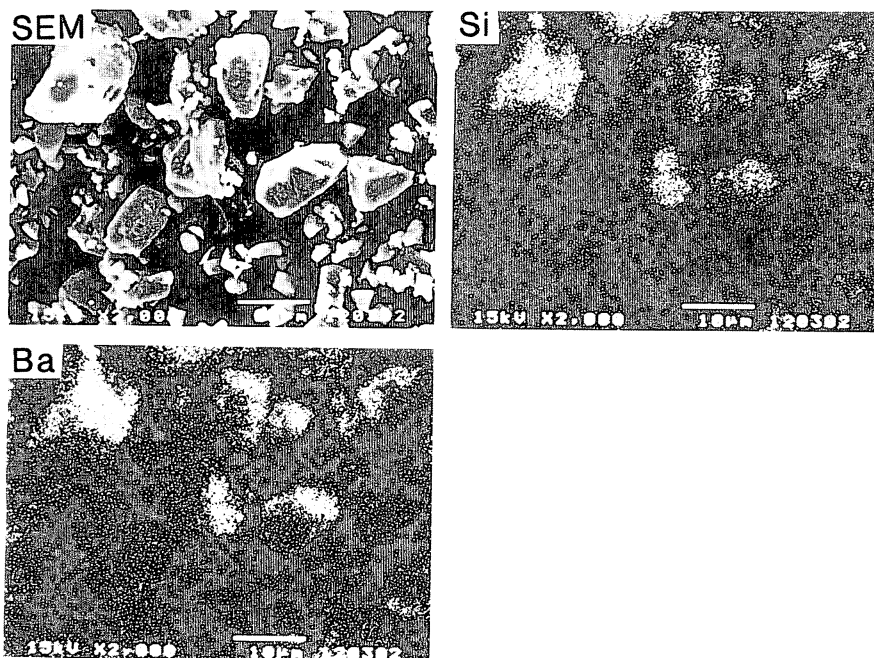


図 3 Estilux Posterior XR1 (EPX) から溶媒抽出したフィラーの SEM/EDX 面分析結果。

HMR

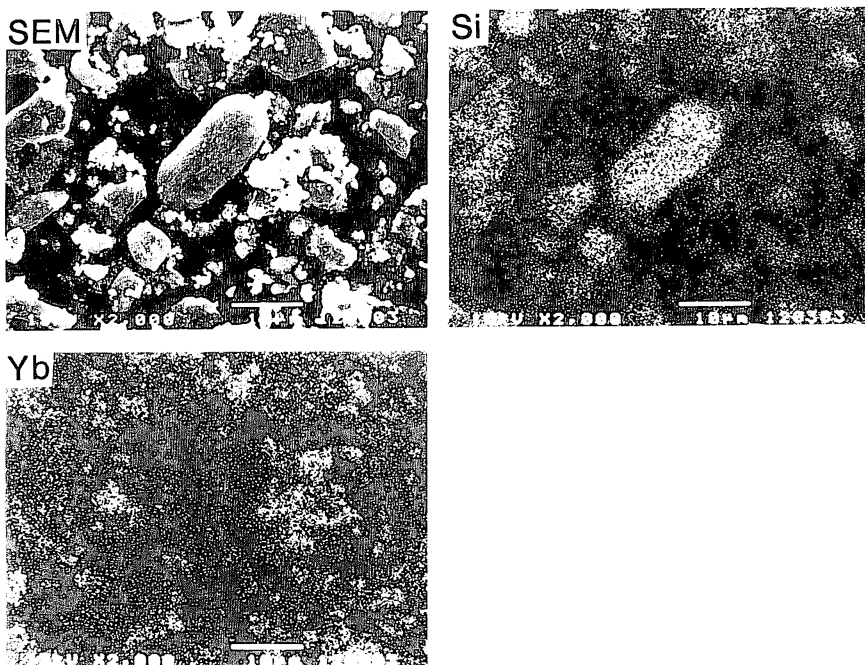


図4 Helimolar Radiopaque W20 (HMR) から溶媒抽出したフィラーの SEM/EDX 面分析結果.

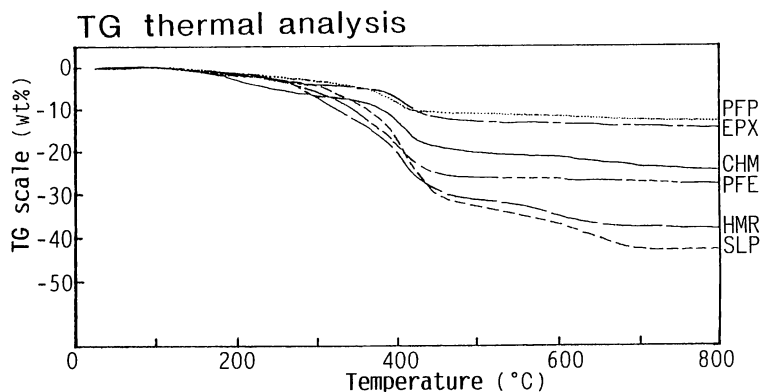


図5 コンポジットレジジン試料の熱重量法熱分析実験 (TG) 結果.

を, SEM 観察から明らかとなったフィラーの粒径タイプとともに示した。フィラーの化学組成も製品間で大きく異なっていた。SLP のフィラーは純 SiO_2 系であり, PFE と PFP のフィラーは $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系であり, CHM と EPX のフィラーは $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系であり, HMR のフィラーは $\text{SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 系であることが明らかとなった。図3と図4にはそれぞれ EPX のフィラーと HMR のフィラーの SEM/EDX 面分析の結果を示した。前者では, SEM 像と Si と Ba の所在を示すドット点が一致していたが, 後者では, SEM 像と

Si と Yb の所在を示すドット点が異なっていた。HMR のフィラーは異なる粒子を配合したものであり (SiO_2 粒子と Yb_2O_3 粒子の混合), 他の5種類のフィラーは単一の化学組成から構成されていることが確認できた。

2. 熱重量法熱分析実験

図5に6種類のコンポジットレジジンの熱重量法熱分析実験の結果を示した。フィラーの含有量 (wt%) は, I.S.O. 規格¹³⁾に従って, コンポジットレジジンの

表3 コンポジットレジン中におけるフィラー含有量 (wt%) (平均±標準偏差)

| 試料コード | フィラー含有量 (wt%) |
|-------|---------------|
| SLP | 65.20±0.86 |
| PFE | 73.47±0.42 |
| CHM | 79.39±0.48 |
| EPX | 86.97±0.05 |
| HMR | 67.40±1.39 |
| PFPP | 88.54±0.02 |

575°Cにおける残存重量の初期重量に対する百分率とし、表3に3測定結果の平均値を示した。フィラー含有量も製品間で大きく異なっていた。Hybridタイプのコンポジットレジン (EPX と PFP) には 90 wt% 弱のフィラーが添加され、一方、Microfilledタイプのコンポジットレジン (SLP と HMR) には 65 wt% 程度のフィラーしか添加されていなかった。Sub-micronタイプのコンポジットレジン (PFE と CHM) には両者の中間的な量のフィラーが添加されていた。

考 察

細田ら^{9,10)}は、すでに分析電顕によって光重合型コンポジットレジン含有フィラーの観察を行っているが、化学組成に対する検討は定性分析までに留まっていた。そこで、我々はこれを定量分析にまで延ばすこととした。また、試料は最近開発・販売されたものから選ぶこととした。歯科材料製造メーカーは3年から5年のスパンでコンポジットレジンの配合を変化させることが多く、常に推移の動向に目を向けておく必要があると思われる。たとえば、3M Co. (U.S.A.) は臼歯部用コンポジットレジン P-30 を P-50 に更新する時、フィラーの主成分を $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系から $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系に変化させている。

分析電顕による化学分析の結果、フィラーの組成はすべて SiO_2 をベースとするものの、製品間でかなり異なることが確認された。一つの原因として考えられることは、各メーカーが異なる X線造影元素を用いていることである¹⁴⁾。X線造影元素としては、PFE と PFP のフィラーが Zr を、CHM と EPX のフィラーが Ba を、そして HMR のフィラーが Yb を含有していた。SLP のフィラーには X線造影元素が添加されていなかった。目標とするコンポジットレジンの X線造影力や、X線造影元素の X線造影力の大小に応じて、 SiO_2 にたいする X線造影元素の添加量や添加方法が変化したものと考えられる。もう一つの原因として考えられることは、フィラーの光学的性質の調節である。特に、フィラーの屈折率はコンポジットレジンの

色調や透明感に大きな影響を与えるので¹⁵⁾、各種金属元素を SiO_2 に添加してフィラーの屈折率をレジマトリックスの屈折率に近づけることが広く行われている。臼歯部用コンポジットレジンには 2 次齲蝕の検知や予後の診断のために X線造影性が不可欠であり、一方、前歯部用コンポジットレジンには色調の歯質との良好な適合性が重要であると思われる。従って、前歯部用と臼歯部用コンポジットレジンのフィラーの化学組成が大きく異なっても驚くには当たらないと考えられる。

熱重量法熱分析 (TG) 実験の結果、フィラーのコンポジットレジン中における含有量 (wt%) が明らかになった。これらの値を SEM 観察から判明したフィラーの粒径と比較すると、粒径の小さなフィラーを含有するコンポジットレジン程フィラー含有量が小さくなり、逆に、粒径の大きなフィラーを含有するコンポジットレジン程フィラー含有量が大きくなるのがわかる。有機複合化されたフィラーを含有する SLP と HMR の TG 曲線は 575°C 以上の加熱でも若干の重量減少を示した。フィラーを結合させている有機複合部レジンの熱分解等によるものと考えられる。一方、有機複合化されていないフィラーを含有する 2 種類のコンポジットレジン (PFP と EPX) では 575°C 以下の加熱で重量減少がほぼ終了していた。有機複合化されたフィラーについては、今後、有機部と無機部の含有量 (wt%) を別々に表記することが望まれる。フィラーのシラン処理はフィラー自体の化学組成や含有量 (wt%) に大きな影響を及ぼさなかったものと考えられる。

結 論

6 種類の市販光重合型コンポジットレジンに含有されているフィラーについて、分析電顕並びに熱重量法熱分析装置を用いて機器分析的検討を行い、以下の知見を得た。

(1) フィラーの形態はすべて不定形であった。フィラーの粒径は製品間で大きく異なり、粒径の小さな Microfilled 型が 2 つ、粒径の大きな Hybrid 型が 2 つ、そして粒径が両者の中間的な Sub-micron 型が 2 つであった。

(2) フィラーのコンポジットレジン中における含有量 (wt%) も製品間で大きく異なっていた。粒径の小さなフィラー程含有量が小さく、逆に、粒径の大きなフィラー程含有量が大きくなる傾向を示していた。

(3) フィラーの化学組成も製品間でかなり異なっていた。主成分で類別すると、 SiO_2 系が一つ、 $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ 系が 2 つ、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 系が 2 つ、 $\text{SiO}_2\text{-$

Yb₂O₃系が1つであった。

謝 辞

分析電顕による観察は、日本電子 Co. (東京) の応用技術センター (大阪) の御好意で行われました。また、コンポジットレジン試料は各メーカーの御好意で提供されました。ここに、厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Leinfelder, K.F., Sluder, T.B., Santos, J.F. and Wall, J.T.: Five-year clinical evaluation of anterior and posterior restorations of composite resin. *Oper. Dent.* **5**, 57-65, 1980.
- 2) Wilson, N.H.F., Wilson, M.A. and Smith, G.A.: A clinical trial of a visible light cured posterior composite resin restorative material: four year results. *Quint. Inter.* **19**, 133-142, 1988.
- 3) Ferracane, J.L., Moser, J.B. and Greener, E.H.: Ultraviolet light-induced yellowing of dental restorative resins. *J. Prosthet. Dent.* **54**, 483-487, 1985.
- 4) Leinfelder, K.F.: Wear patterns and rates of posterior composite resins. *Int. Dent. J.* **37**, 152-157, 1987.
- 5) Lutz, F., Phillips, R.W., Roulet, J.F. and Setcos, J.C.: In vivo and in vitro wear of potential posterior composites. *J. Dent. Res.* **63**, 914-920, 1984.
- 6) Germain, H.S.T., Swartz, M.L., Phillips, R.W., Moore, B.K. and Roberts, T.A.: Properties of microfilled composite resins as influenced by filler content. *J. Dent. Res.* **64**, 155-160, 1985.
- 7) Northeast, S.E. and van Noort, R.: Surface characteristics of finished posterior composite resins. *Dental Materials* **4**, 278-288, 1988.
- 8) Soderholm, K.-J.M.: Leaking of fillers in dental composites. *J. Dent. Res.* **62**, 126-130, 1983.
- 9) 細田裕康, 山田敏元, 大槻昌幸, 細川亮彦, 高塚智博: コンポジットレジン分類とフィラー組成に関する研究 (第2報) 前歯用ならびに前臼歯共用可視光線重合型レジン分類. *日歯保誌* **30**, 427-442, 1987.
- 10) Hosoda, H., Yamada, T. and Inokoshi, S.: SEM and elemental analysis of composite resins. *J. Prosthet. Dent.* **64**, 669-676, 1990.
- 11) Khan, A.M., Suzuki, H., Nomura, Y., Taira, M., Wakasa, K., Shintani, H. and Yamaki, M.: Characterization of inorganic fillers in visible-light-cured dental composite resins. *J. Oral Rehabil.* **19**, (印刷中), 1992.
- 12) Oysaed, H. and Ruyter, I.E.: Water sorption and filler characteristics of composites for use in posterior teeth. *J. Dent. Res.* **65**, 1315-1318, 1986.
- 13) I.S.O.: Resin-based dental filling materials, ISO 4049, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- 14) Willems, G., Noack, M.J., Inokoshi, S., Lambrechts, P., Meerbeek, B. Van., Bream, M., Roulet, J.F. and Vanherle, G.: Radiopacity of composites compared with human enamel and dentine. *J. Dent.* **19**, 362-365, 1991.
- 15) Suzuki, H., Taira, M., Wakasa, K. and Yamaki, M.: Refractive-index-adjustable fillers for visible-light-cured dental resin composites: Preparation of TiO₂-SiO₂ glass powder by the sol-gel process. *J. Dent. Res.* **70**, 883-888, 1991.