

コンポジットレジン用シリカ系フィラーの X線造影性に関する研究

——特にジルコニアと酸化バリウム添加によるX線不透過性について——

豊岡 博夫, 平 雅之, 宮脇 博正
若狭 邦男, 山木 昌雄

Studies on the Radiopacity for SiO₂-based Fillers in Composite Resins

—— Especially, Effects of the Mechanical Addition of ZrO₂ and
BaO on the Radiopacity ——

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

(平成4年9月17日受付)

緒 言

コンポジットレジンとは、操作性や審美性に優れているために、歯冠修復用材料として日常の臨床で広く用いられている¹⁾。コンポジットレジンには、充填状態の観察や二次齲蝕の検知等の目的で、X線造影性を付与することが望まれている^{2,3)}。現在市販のコンポジットレジンのX線不透過度には製品によってかなりの隔たりが存在し、X線不透過度の低い製品から非常に強いX線不透過度を有する製品まである^{4,5)}。また、Espelid ら⁶⁾によると、二次齲蝕の検知を正確に行うためには、コンポジットレジンのX線不透過度は人エナメル質を若干上回る程度がよいと言われている。

コンポジットレジンのX線不透過性は、主としてシリカ系フィラーに含有されているバリウム等の重金属元素に起因している⁷⁾。最近、生体為害作用等が懸念されるバリウム⁸⁾よりも、化学的により安定なジルコニウム⁹⁾をX線造影剤として使用する試みがなされている¹⁰⁾。一方、これら重金属元素のシリカ系フィラーに対するX線造影剤としての効果を実際に検証した研

究報告は極めて少なく¹¹⁾、材料学的に検討を加える必要があると考えられる。

そこで、本研究では、(1)シリカ粉体、ジルコニア粉体、酸化バリウム粉体の規格化X線写真撮影を行って、各粉体のX線不透過度に比較・検討を加え、(2)機械的に混和したシリカ-ジルコニア並びにシリカ-酸化バリウム混合粉体の規格化X線写真撮影を行って、ジルコニアと酸化バリウムのシリカに対するX線造影剤としての能力に比較・検討を加えた。

材料ならびに方法

1. 材 料

実験に供した試料の3粉体は、シリカ (SiO₂, 分子量=44) (和光純薬 Co., 大阪; Lot No.=LKJ 3319)、ジルコニア (ZrO₂, 分子量=107.22) (和光純薬 Co., 大阪; Lot No.=ECN 2428) と酸化バリウム (BaO, 分子量=145.33) (和光純薬 Co., 大阪; Lot No.=ECN 4204) であった。粉体の純度はいずれも99%程度であった。また、対照の粉体試料として、合成ハイドロオキシアパタイト (キシダ化学 Co., 大阪; Lot No.=H 76410c)、脱有機質エナメル (新鮮抜去牛エナメルをエチレンジアミン処理し、粉碎後、320メッシュのふるいに通したもの)、と市販コンポジットレジン・オクラシン (I.C.I. Co., イギリス; Lot No.=LH 06) のフィラー (800°Cの焼成によって抽出したものを

広島大学歯学部歯科理工学講座 (主任: 山木昌雄教授) 本研究の要旨は平成4年9月29日の第20回日本歯科理工学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) による。

用いた。

2. 粒度分布測定

シリカ、ジルコニア並びに酸化バリウム3粉体の粒度をレーザー回折式粒度分布測定器 (SALD-1100, 島津 Co., 京都) によって測定した。測定条件は以下の通りであった。分散媒=純水; 測定レンジ=1-150 μm ; 吸光度=0.73; 超音波照射時間=20 s。

3. X線不透過度の評価

ジルコニア粉体と酸化バリウム粉体をシリカ粉体に対して 10, 20, 30, 40 wt% の含有量となるように秤量し, 順次乳鉢と乳棒を用いて機械的に混和した。次に, 3種類の純粉体と8種類の混和粉体をアクリル板に形成した直径 3mm, 厚さ 1, 2, 3mm の窩洞に, バイプレターとスライドガラスを用いて密に填入した。粉体を填入したアクリル板とX線不透過度測定標準板のアルミニウムステップ (2mm から 16mm まで 2mm ごとに厚みを増加させたアルミニウム製の階段状ブロック) を, 高感度フィルム (DF 58, Eastman Kodak Co., N.Y., U.S.A.) 上に置き, 以下に示す条件で規格化X線写真撮影を行った。X線装置=Super Max 70 (モリタ Co., 京都), 焦点-被写体間距離=26.5 cm, 電圧=70 kVp; 電流=10 mA; 照射時間=0.27秒。X線写真は各試料について3枚撮影した。フィルムの現像には自動現像機 (Dental Pony 2, 富士X線 Co., 大阪) を使い, 現像条件を温度 33°C, 現像時間5分間とした。現像後, フィルムの濃度をデンストメーター (Densicon model 1HAD-301, 平沼産業 Co., 茨城) を用いて測定した。図1には, アルミニウムステップの厚みと現像フィルムの透過濃度との関係を示した。アルミニウムの厚みが増すにつれて, 現像フィルムの透過濃度は双曲線的に減少した。各粉体のX線不透過度は図1の校正曲線を用いてアルミニウム等長 (mm) で表現した。

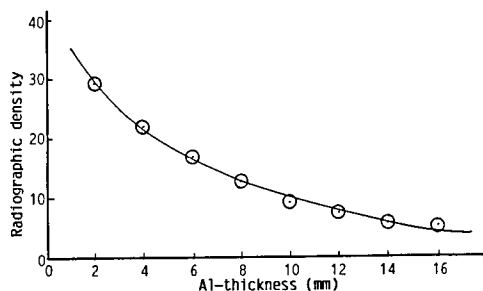


図1 アルミニウムステップの厚みと現像X線フィルムの透過濃度間の校正曲線。

結 果

1. 粉体の粒度分布

図2にシリカ, ジルコニア並びに酸化バリウム3粉体の粒度の頻度分布グラフを示した。ジルコニア粉体は比較的細かく (Median 径=5.90 μm , Mode 径=13.91 μm), シリカ粉体は比較的粗かった (Median 径=10.56 μm , Mode 径=16.98 μm)。酸化バリウム粉体はシリカ粉体よりも少し小さな粒度分布を有していた (Median 径=9.67 μm , Mode 径=13.45 μm)。

2. 粉体のX線不透過度の評価

図3に, 粉体とアルミニウムステップのX線写真像

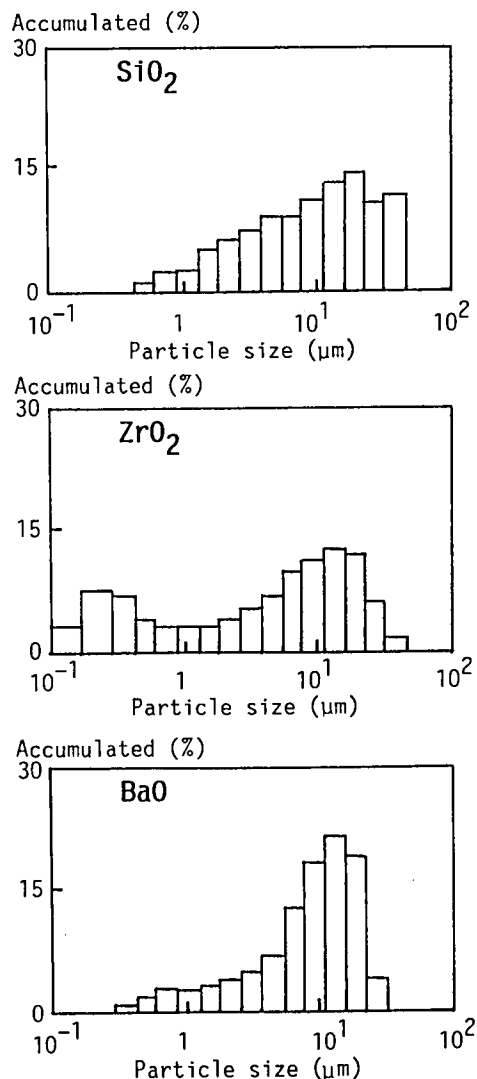


図2 シリカ, ジルコニア, 酸化バリウム3粉体の粒度の頻度分布グラフ。

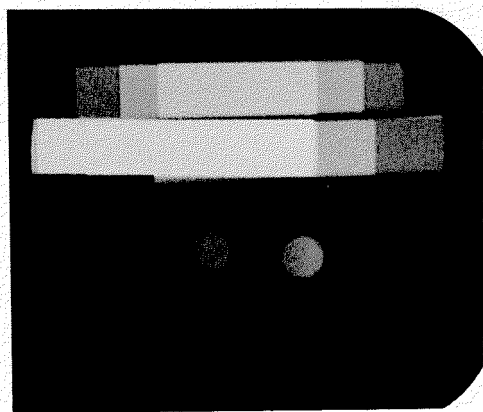


図3 厚み 1, 2, 3 mm の 100 wt% ZrO_2 粉体とアルミニウムステップのX線写真像.

Radiopacity of pure powders (Equivalent Al-thickness, mm)

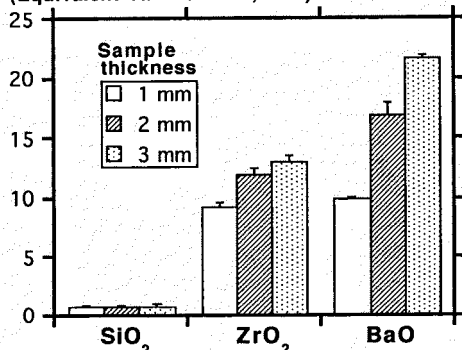


図4 シリカ, ジルコニア, 酸化バリウム 3 粉体のX線不透過度の測定結果.

Radiopacity of control powders (Equivalent Al-thickness, mm)

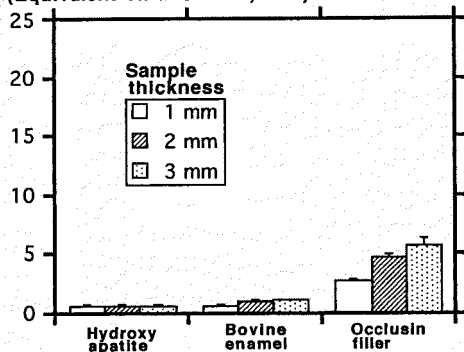


図5 ハイドロオキシアパタイト粉体, 脱有機質牛エナメル粉体, オクラシンのフィラーのX線不透過度の測定結果.

の一例を示した。図4には、3つの純粉体のX線不透過度の測定結果を示した。シリカ粉体にはほとんどX線造影力がなく、ジルコニア粉体と酸化バリウム粉体

には強いX線造影力が認められた。ジルコニア粉体と酸化バリウム粉体のX線不透過度は、試料厚みの増加につれて増大したが、その増加傾向が異なっていた。試料厚みが小さい時、ジルコニア粉体と酸化バリウム粉体のX線不透過度に差が認められなかったが、試料厚みが増すにつれて、酸化バリウム粉体はジルコニア粉体よりも有意に高いX線不透過度を示した。図5に

表1 シリカ-ジルコニア並びにシリカ-酸化バリウム混合粉体のX線不透過度 (Al等長, mm表記) の測定結果

混和粉体試料	試料厚み (mm)		
	1	2	3
100 wt% SiO_2	0.63±0.17	0.63±0.17	0.67±0.12
10 wt% ZrO_2 / 90 wt% SiO_2	2.17±0.45	2.50±0.43	3.07±0.33
20 wt% ZrO_2 / 80 wt% SiO_2	2.60±0.65	3.17±0.60	3.40±0.65
30 wt% ZrO_2 / 70 wt% SiO_2	3.33±0.42	4.77±0.29	4.93±0.54
40 wt% ZrO_2 / 60 wt% SiO_2	4.50±0.16	5.83±0.05	7.57±0.05
100 wt% ZrO_2	9.23±0.37	12.00±0.41	13.00±0.41
10 wt% BaO/ 90 wt% SiO_2	0.83±0.12	1.13±0.05	1.73±0.21
20 wt% BaO/ 80 wt% SiO_2	1.30±0.24	2.03±0.12	2.83±0.05
30 wt% BaO/ 70 wt% SiO_2	2.37±0.21	4.10±0.08	5.30±0.08
40 wt% BaO/ 60 wt% SiO_2	3.17±0.34	5.47±0.26	7.30±0.22
100 wt% BaO	9.93±0.09	16.93±0.80	21.67±0.24

注: 平均値±標準偏差 (n=3)

は3つの対照粉末試料のX線不透過度の測定結果を示した。ハイドロオキシapatiteにはX線造影力が認められず、また、脱有機質牛エナメルのX線不透過度も低かった。オクラシンのフィラーは、中程度のX線造影力を有していた。

表1には、シリカ-ジルコニア系並びにシリカ-酸化バリウム系混合粉体のX線不透過度の測定結果を示した。シリカ粉体にジルコニア粉体や酸化バリウム粉体を添加すると、その添加量 (wt%) に比例して混合粉体のX線不透過度は増加することが明らかとなった。図6には、シリカに対するジルコニア並びに酸化バリウムの添加量 (Vol% 表示) が、2mm厚さの混合粉体のX線不透過度に及ぼす影響を示した。酸化バリウムの方がジルコニアよりもシリカに対して高いX線造影力を有するものの、添加量が少ない場合 (特に、10 Vol% 以下の場合)、両混合粉体のX線不透過度に差異のないことが明らかとなった。

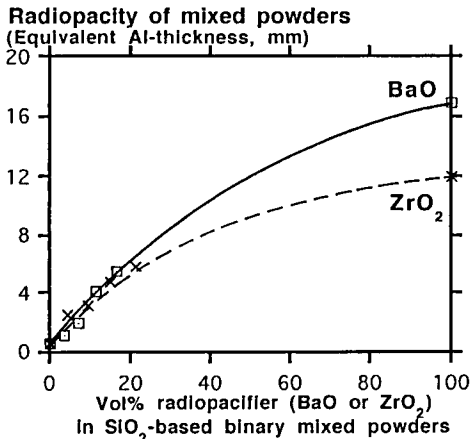


図6 シリカに対するジルコニアと酸化バリウムの添加量 (Vol%) がシリカ-ジルコニア並びにシリカ-酸化バリウム混合粉体 (2mm厚) のX線不透過度に及ぼす影響。

考 察

コンポジットレジんにX線造影性を付与することは、臼歯部用コンポジットレジンにおいては常識となっており、前歯部用コンポジットレジンにおいても強く望まれている¹²⁾。歯科材料にX線不透過性を付与するためだけであれば、歯内療法用のシルバーポイントの高いX線不透過性の例¹³⁾に見られるように、金属(粉)を添加すれば事足りる。しかしながら、充填用コンポジットレジンには、他の多くの所要性質があり、その筆頭は審美性である。コンポジットレジんに半透明感や微妙な色調を付与するためには、シリカ系フィラー

の使用が有効であり、シリカ系フィラーに金属酸化物系X線造影剤を配合して、審美性とX線造影性を兼ね備えたコンポジットレジンを調製することが広く行われている。本研究では、ジルコニアが酸化バリウムよりも若干劣る程度の強いX線不透過度を有し、シリカに配合するのに適したX線造影剤であることを確認した。バリウム (原子番号=56) はイオンとして溶出すると種々の有害作用を招来する (例、シランカップリング層の破壊¹⁴⁾) ので、今後、化学的により安定なジルコニウム (原子番号=40) 等のX線造影性金属酸化物をシリカ系フィラーに配合することが妥当と考えられる¹⁰⁾。

粉体の粒度分布も粉体のX線不透過度に大きな影響を及ぼすと考えられる。円筒状窩洞に密に填入しても、粉体が多くて空気を内包するからであり、その程度は粉体の粒度分布に依存する。本研究で3粉体の粒度分布を測定したところ、3粉体は概ね同様の粒度分布を有する事が確認された。従って、各粉体に内包された空気の量はそれ程変わらなかったものと思われる。

対照試料であるハイドロオキシapatite粉体と脱有機質エナメル粉体のX線不透過度はかなり小さかった。一方、天然エナメルのX線不透過度は1mm厚さ試料で1.0-2.4mm Al等長であると報告されている¹⁵⁾。天然エナメルの有機成分も、X線不透過性の付与に深く関連しているものと思われる。なお、オクラシンのフィラーは市販コンポジットレジ含有フィラーの中で最大のX線不透過度を有している⁵⁾。同フィラー並びに天然歯のX線不透過度を目安として、シリカに対するX線造影剤の添加量を決定することが合理的と考えられる。

混和粉体試料の計量には重量比を用いたが、混和粉体のX線造影力の評価に際しては、体積 (モル) 比を用いた。粉体中の全金属イオン中のX線造影性金属元素イオンの数 (すなわち、 $Zr^{2+}/(Si^{4+}+Zr^{2+})$ と $Ba^{4+}/(Si^{4+}+Ba^{4+})$) がX線不透過度を決定すると考えたからである。試料厚みが小さく添加量が少ない場合、ジルコニアと酸化バリウムは同様のX線造影力を有していた。しかしながら、試料厚みと添加量が増加すると、ジルコニアのX線造影力は酸化バリウムを下回った。これは、入射X線の重金属元素による吸収の状態が異なるためであり、原子番号のより大きなバリウムの方が試料厚みと添加量の増加につれて、より多くの入射X線を吸収するためと考えられる。ジルコニア含有シリカ系フィラーで、酸化バリウム含有シリカ系フィラーと同程度のX線不透過度を発現させようとする場合、このような違いを十分認識しておく必要があ

らと思われる。

なお、今回検討を加えたシリカ粉体に対するX線造影剤の添加方法は機械的混和であった。このようなブレンド型フィラーは市販¹⁰⁾並びに試作¹⁶⁾コンポジットレジンにおいて見られるが、化学的に均一な組成を持ったフィラーの方が、光透過性その他種々の物性が良好となる。シリカ-ジルコニア(均一系)粉体の合成は高融点並びに高温における相分離傾向のために在来の高温融解法では困難なため、これまであまり行われてこなかった¹⁷⁾。今後、X線不透過性フィラーとしてのシリカ-ジルコニア(均一系)粉体の調製に関する研究が必要と思われる。

結 論

(1) シリカ、ジルコニア、酸化バリウム3粉体のX線不透過度を測定した結果、シリカ粉体はX線透過性であり、他の2粉体は強いX線不透過度を示した。試料厚みが小さい場合、ジルコニア粉体と酸化バリウム粉体のX線不透過度は同程度であったが、試料厚みが増すにつれて、酸化バリウム粉体はジルコニア粉体を上回るX線不透過度を示した。

(2) シリカ粉体に対して、ジルコニア粉体並びに酸化バリウム粉体を添加しX線不透過度に検討を加えたところ、添加量が少ない場合、両混合粉体のX線不透過度に差が見られなかったが、添加量が増すにつれてシリカ-酸化バリウム混合粉体のX線不透過度はシリカ-ジルコニア混合粉体のX線不透過度を上回った。

謝 辞

粒度分布測定は日新精器(株)(広島)の御好意で行われました。また、デンシトメーターは広島大学歯学部付属病院臨床検査室の御好意で使用させて頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Feller, R.P., Ricks, C.L., Matthews, T.G. and Santucci, A.: Three-year clinical evaluation of composite formulations for posterior teeth. *J. Prosthet. Dent.* **57**, 544-550, 1987.
- 2) Chandler, H.H., Bowen, R.L., Paffenbarger, G.C. and Mullineaux, A.L.: Clinical investigation of a radiopaque composite restorative material. *J. Amer. Dent. Assoc.* **81**, 935-940, 1970.
- 3) Tveit, A.B. and Espelid, I.: Radiographic diagnosis of caries and marginal defects in connection with radiopaque composite fillings. *Dent. Mater.* **2**, 159-162, 1986.
- 4) Stanford, C.M., Knoepfel, R., Fan, P.L., Stanford, J.W. and Schoenfeld, C.M.: Radiopacity of

light-cured posterior composite resins. *J. Amer. Dent. Assoc.* **115**, 722-724, 1987.

- 5) Willems, G., Noack, M.J., Inokoshi, S., Lambrechts, P., Van Meerbeek, B., Braem, M., Roulet, J.F. and Vanherle, G.: Radiopacity of composites compared with human enamel and dentine. *J. Dent.* **19**, 362-365, 1991.
- 6) Espelid, I., Tveit, A.B., Erickson, R.L., Keck, S.C. and Glasspoole, E.A.: Radiopacity of restorations and detection of secondary caries. *Dent. Mater.* **7**, 114-117, 1991.
- 7) Van Dijken, J.W.V., Wing, K.R. and Ruyter, I.E.: An evaluation of the radiopacity of composite restorative materials used in class 1 and class 2 cavities. *Acta. Odont. Scand.* **47**, 401-407, 1989.
- 8) Bowen, R.L. and Cleek, G.W.: A new series of x-ray-opaque reinforcing fillers for composite materials. *J. Dent. Res.* **51**, 177-182, 1972.
- 9) Mabie, C.P. and Menis, D.L.: Microporous glassy fillers for dental composites. *J. Biomed. Mater. Res.* **12**, 435-472, 1978.
- 10) Randklev, R.M., inventor and 3M (Minnesota Mining and Manufacturing) Co., assignee: Radiopaque low visual opacity dental composites containing non-vitreous microparticles. U.S.A. Pat. No. 4,503,169. May 5, 1985.
- 11) Watts, D.C.: Radiopacity vs. Composition of some barium and strontium glass composites. *J. Dent.* **15**, 38-43, 1987.
- 12) 松村和良, 作田倫子, 井上浩一, 風呂川彰, 原哲也, 突沖真由美, 福田善彦, 寺地睦久, 井上清: コンポジットレジンのX線不透過性に関する研究. 日歯保誌 **28**, 120-127, 1985.
- 13) 安藤正一: 根管充填材の造影性; 歯科X線診断学. 初版, 医歯薬出版, 東京, 215-217, 1962.
- 14) Soderholm, K.-J., Zigan, M., Ragan, M., Fischlschweiger, W. and Bergman, M.: Hydrolytic degradation of dental composites. *J. Dent. Res.* **63**, 1248-1254, 1984.
- 15) Williams, J.A. and Billington, R.W.: A new technique for measuring the radiopacity of natural tooth substance and restorative materials. *J. Oral Rehabil.* **14**, 267-269, 1987.
- 16) 丸山四郎, 小林弘二, 小西法文, 材木利彦, 濱和洋, 寺地睦久, 松村和良, 鈴木一臣, 井上清: コンポジットレジンのX線不透過性に関する研究 第5報 バリウムガラスフィラー含有試作コンポジットレジンの機械的性質および表面性状に及ぼすサーマルサイクリングの影響. 日歯保誌 **33**, 124-131, 1990.
- 17) Abe, Y., Sugimoto, N., Nagao, Y. and Misono, T.: Preparation of monolithic gels $\text{SiO}_2\text{-MxOy}$ (M=Al, Zr) by the reaction of silicic acid with metal chelate compounds. *J. Non-Crystal. Solids* **108**, 150-156, 1989.