

総 説

コンポジットレジン配合フィラーの
製品分析, 調製と機能評価

平 雅之, 荒木 吉馬

岩手医科大学歯学部歯科理工学講座

(主任: 荒木 吉馬 教授)

(受付: 2001年10月2日)

(受理: 2001年11月2日)

Key words : composite resin, filler, silica, light transmittance, radiopacity

1. はじめに

コンポジットレジンとは操作性と審美性に優れた成形修復材料であり、保存修復分野を中心に各科で幅広く使用されている。コンポジットレジンには多くの製品があるが、基本組成はレジンマトリックス(有機質)とフィラー(無機質)であり、強度等の工学的性質¹⁾と耐摩耗性等の臨床成績²⁾は多種多様なフィラーに大きな影響を受けている。

現在使用されているコンポジットレジン配合フィラーはそのほとんどがシリカ(以下、SiO₂表記)系粉末で3種類に分類されている。粒径が0.05 μm程度の微細フィラーはMFR(micro-filled-resin)タイプと呼ばれ、通常、シラン処理後に有機複合化されている。粒径を1.0 μm以下に揃えたフィラーはサブミクロンタイプと呼ばれ、有機複合化を施すことが多い。

粒径が大きく粒径に大小の分布が存在する0.1から20 μm程度のフィラーはハイブリッドタイプと呼ばれ、シラン処理後に直接モノマー(コンポジットレジン液+重合開始材)成分に配合するケースが多い³⁾。

一般に、MFRタイプのフィラーを配合するコンポジットレジンでは充填と研磨が容易で、滑沢な表面が得られる反面、耐摩耗性と強度が小さく、咬合圧のかからない前歯部修復に使用されている。ハイブリッドタイプフィラーを配合するコンポジットレジンでは、高密度にフィラー粒子が配合されているため、充填がやや難しく研磨面が粗造となりやすい反面、耐摩耗性と強度が大きく、咬合圧のかかる前歯部および臼歯部の修復に使用されている。フィラー粒径が中間的なサブミクロンタイプのフィラーは前両者の中間的な位置にあり、前歯部および臼歯部の

Product analysis, production and function analysis of fillers contained in composite resins

Masayuki TAIRA and Yoshima ARAKI

Department of Dental Materials Science and Technology, Iwate Medical University, School of Dentistry, 1-3-27 Chuo-dori, Morioka, Iwate 020-8505, Japan

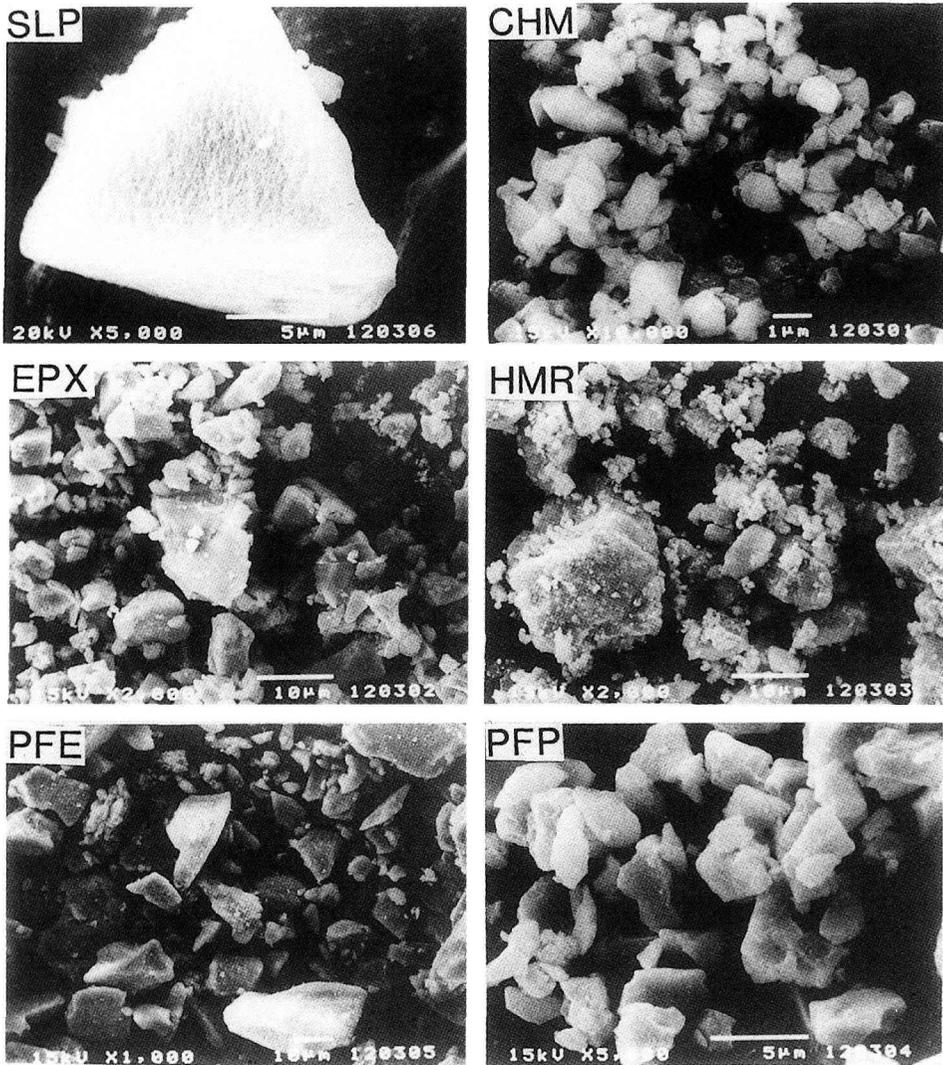


Fig. 1. SEM photomicrographs of fillers contained in 6 commercial visible-light-cured dental composite resins. Note : Sample code is described in Table 1.

修復に用いられている³⁾。過去には、粒径が30 μm 以上と大きくハイブリッド化していない SiO_2 系フィラーが多用されていたが、耐摩耗性や強度の点で欠点が見られ、現在では上記3種類のフィラーがコンポジットレジン配合フィラーの主流となっている³⁾。

本総説では、光重合型コンポジットレジン配合フィラーの製品分析⁴⁻⁷⁾、フィラーの一般的な調製方法³⁾とフィラーによってコンポジットレジンに付与されるいくつかの機能(後述)の

うち光透過性⁸⁾とX線造影性⁹⁾を解説する。また、ガラスアイオノマーセメントとコンポジットレジンを複合化したコンポマー¹⁰⁾についても簡潔な解説を試みる。

2. フィラーの製品分析方法と分析結果

コンポジットレジン配合フィラーは市販品間で粒径、配合量、配合方法、酸化物組成、結晶構造等の点で大きな違いがある³⁾。フィラー粒子の機器分析には走査型電子顕微鏡 (SEM),

SLP

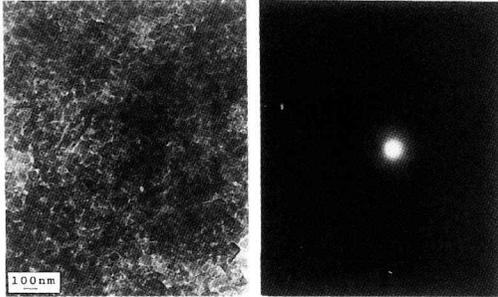


Fig. 2. TEM (left) and electron diffraction pattern (right) of one MFR type dental composite resin (code=SLP).

APX

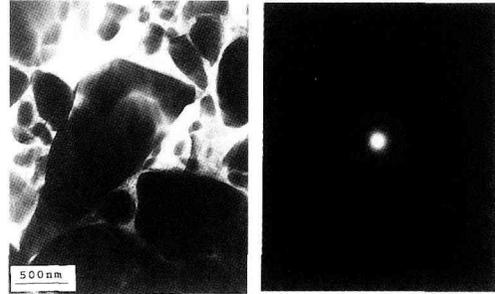


Fig. 3. TEM (left) and electron diffraction pattern (right) of one hybrid type dental composite resin (code=APX).

透過型電子顕微鏡 (TEM), エネルギー分散型蛍光 X 線装置 (EDX), X 線回折装置 (XRD), 熱分析装置 (DTA/TG) 等が用いられる⁴⁻⁷⁾。

機器分析の結果^{6,7)}, 現在市販のコンポジットレジン配合フィラーの多くは, 有機複合化された MFR タイプの純 SiO₂ 球形粒子, 有機複合化されたサブミクロンタイプの SiO₂ 系酸化物 (SiO₂+他の金属酸化物) 粒子及びハイブリッドタイプの SiO₂ 系酸化物 (SiO₂+他の金属酸化物) 粒子であることが判明した。Fig. 1 には 6 種類のコンポジットレジン配合フィラーの SEM 像を示した。これらのフィラーは加熱法 (575°C) によって採取されたもので, 有機複合化されたフィラーは, 例えば Fig. 1 の左端一番上の試料 SLP のように, 単独粒子の形では見えず, 現れた粉砕片の中に多くの MFR タイプのフィラー粒子が含まれている。サブミクロンタイプのフィラーも同様に有機複合破砕片に含まれていることが多い。一般的に, SEM の分解能は低く 0.1 μm 以下の物質の観察が困難な上に, SEM は反射像を捉えるだけで内部観察には不向きである。ただし, 有機複合化していないサイズの大きなフィラーの直接観察には極めて有用である。Fig. 2 には, 先に挙げた MFR タイプフィラー (SLP) の TEM 像 (左) と電子線回折結果 (右) を示した。TEM 像のフィラー粒子は硬化体中のものであり, 観察部位は Ar イオンビームで穿孔した孔周辺である。この部位でのみフィラーの上下の重なりが

無い。Fig. 2 では多くの単分散性球形粒子が個別に認められ, また, 電子線回折パターンはハロー状でフィラーがガラスであることを示している。Fig. 3 には, ハイブリッドタイプフィラー (APX) の TEM 像 (左) と電子線回折結果 (右) を示した。大小のフィラー粒子が認められ, 電子線回折パターンはハロー状で, 同様に, フィラーがガラスであることを示している。一般的に, TEM の分解能は大きく 1 nm 以下の微小物質の観察ができ, しかも, 有機複合化フィラー内部の直接観察が可能である。TEM は小さく有機複合化されたフィラー粒子の直接観察には必要不可欠と言える。一方, EDX は SiO₂ 系フィラーに配合されている金属元素の定量的化学組成情報を酸化物換算組成で与える。XRD はフィラー粒子の結晶状態を明らかにする。DTA/TG はコンポジットレジンペースト中のフィラー配合量を 575°C あるいは 800°C での残存重量%として明らかにするとともに, レジン成分の硬化挙動, 重合硬化体の熱分解挙動とフィラーの高温変性に関する情報を与えてくれる。

Table 1^{6,7)} に, 10種類の市販光重合型コンポジットレジン配合フィラーの分析結果をまとめた。製品コード名の後に, フィラー分類 (SEM, TEM と DTA/TG による), 化学組成 (SEM/EDX による) と結晶状態 (XRD による) を示した。フィラーは MFR タイプ, サブミクロンタイプとハイブリッドタイプの 3 種類

Table 1. Summary of characterization of fillers contained in 10 visible-light-cured dental composite resins.

Code	Filler type	Chemical composition (wt%)	Crystal phase
SLP	MFR	100SiO ₂	Glass
CHM	Sub- μ	60SiO ₂ -18Al ₂ O ₃ -22BaO	Glass
EPX	Hybrid	51SiO ₂ -15Al ₂ O ₃ -34BaO	Glass
HMR	MFR	62SiO ₂ -38Yb ₂ O ₃	Glass + Yb ₂ O ₃
PFE	Sub- μ	79SiO ₂ -21ZrO ₂	Glass + ZrO ₂
PFP	Sub- μ	76SiO ₂ -24ZrO ₂	Glass + ZrO ₂
APX	Hybrid	55SiO ₂ -8 Al ₂ O ₃ -37BaO	Glass
OCL	Hybrid	59SiO ₂ -9 Al ₂ O ₃ -32BaO	Glass
ELC	Hybrid	77SiO ₂ -5 Al ₂ O ₃ -18BaO	Quartz
Z100	Hybrid	78SiO ₂ -22ZrO ₂	Glass + ZrO ₂

Note : Universal shade was used. Trade names (manufacturers) were as follows :

SLP=Silux Plus (3 M), CHM=Charisma (Kulzer), EPX=Estilux Posterior XR 1 (Kulzer), HMR=Helimolar radiopaque (Vivadent), PFE = Palfique Estelite (Tokuyama), PFP=Palfique Lite Posterior (Tokuyama), APX = Clearfil AP-X (Kuraray), OCL=Occlusin (ICI), ELC=Estio LC (GC), Z100=Z100 (3 M)

に分類できた。化学組成の基本はSiO₂, SiO₂-Al₂O₃-BaOとSiO₂-ZrO₂の3つであった。結晶状態はガラス質、石英(クォーツ結晶)とガラス混晶(ガラス質+微結晶)の3種類に分けられた。微結晶として、ZrO₂とYb₂O₃が認められた。分析を行った10種類の市販光重合型コンポジットレジン配合フィラーはすべてSiO₂系であったが、フィラー分類、化学組成と結晶状態で多種多様であった。用いられるフィラーにより各コンポジットレジンの特性が異なることを良く理解して臨床応用する必要があると考えられる。

3. フィラーの調製方法と長所短所

フィラーの調製方法には主として以下の3種類が知られている。

融解法では、シリカ系原料を白金るつばに入れ1500°Cから1600°C程度の高温で融解後、水中急冷、粉碎、ふるい分けし比較的粒径の大きい0.5から30 μ m程度の不定形粉碎型粒子を得ている¹¹⁾。融解法はSiO₂-Al₂O₃系ガラスの合成に適している。この方法の長所は価格が安いことであり、短所はコンポジットレジンの研磨面が粗造になり易いことである。

化学燃焼法(気相法)では、シリコン塩化物を1200°C程度で熱酸化し球形の超微粒子(0.02 μ m程度)を得ている。この方法は火炎噴霧法と呼ばれ、基本反応式はSiCl₄+O₂=SiO₂+2 Cl₂である。この純SiO₂粒子は別名エアロゾルと呼ばれている³⁾。このフィラーを配合したコンポジットレジンの長所は滑沢な研磨面が得られることであり、短所は強度が小さいことである。

ゾル-ゲル法は、液体原料(金属アルコキシド)のアルコール水溶液)を縮重合反応によってゲル化させ、乾燥と焼成により有機成分を燃焼させ単分散性のサブミクロン(0.1から1 μ m程度)の球状粒子を得ている¹²⁾。ゾル-ゲル法の長所は高純度、高分散性と相対的に低い焼成温度(1000°Cから1100°C程度)であり、高温における相分離や結晶化のため融解法では調製の困難なSiO₂-TiO₂系⁸⁾やSiO₂-ZrO₂系⁹⁾ガラスの調製に用いられている。しかしながら、ゾル-ゲル法は原料(金属アルコキシド)が高価なため、SiO₂-Al₂O₃系ガラスの調製には不向きである。

シラン処理によって、これらSiO₂系粒子表面に γ -MPTS(ガンマーメタクリロキシプロピルトリメトキシシラン)を用いてシランカップリング層を形成し、レジンマトリックス相との強固な結合を得ている。超微粒SiO₂粒子は、そのままでは表面積が大きすぎてモノマー(例えば、60wt%Bis-GMA+40wt%TEGDMAの混合液)に大量に配合できないため、別の有機成分と重合しバルク(1つの塊)にした後、

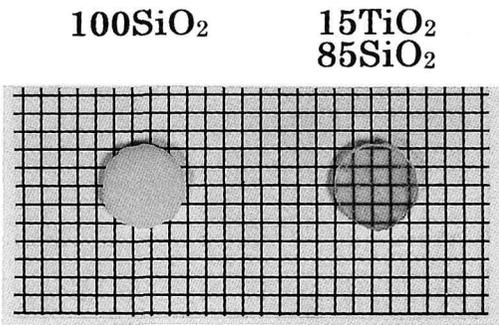


Fig. 4. Comparison of light transmittance between opaque composite resin containing 100 SiO₂ filler (left) and translucent composite resin containing 15 TiO₂-85SiO₂ filler (right).

粉碎し、破細片をモノマーに配合している。この操作を有機複合化と呼んでいる。

4. フィラーによる機能の評価

フィラーによってコンポジットレジンに付与される機能には、強度の増加、耐摩耗性の向上、熱膨張率の減少、重合収縮率の減少などがある。

コンポジットレジンの審美性は歯冠色の発現と半透明性に依存している。歯冠色の発現は少量配合の顔料（鉄の酸化物等）で調節されている¹³⁾。一方、半透明性はレジン成分とフィラー成分の屈折率の相互関係で決められる¹⁴⁾。両者の屈折率の差が小さいほどコンポジットレジンの光透過性が向上する。光重合型コンポジットレジンの重合深度も光透過性（特に、460nmの低波長光の透過性）に関係している。

コンポジットレジン配合のレジン成分の屈折率は1.53程度と高く、純 SiO₂ フィラーのそれは1.45程度と有意に低い。粒径が0.1 μm以上の純 SiO₂ 粉末をレジン成分に配合して硬化させると屈折率の著しい違いから不透明で白色の硬化体が得られる。また、光重合の深度も著しく浅い。MFR タイプフィラーでは粒径と配合量が小さく、レイリー散乱を生じないためある程度、光透過性が維持されている。しかし、サブミクロンタイプフィラー以上の粒径を有する

フィラーにおいて半透明性をコンポジットレジンに付与するためには、SiO₂系フィラーの屈折率を増加させる必要がある。そのための一つの方法はガラスを結晶化させることである。石英（クォーツ）にすれば屈折率は1.55まで増加できる。もう一つは、他の金属元素（陽イオン）を SiO₂系ガラスに添加し屈折率を増加させると良い。例えば、SiO₂に Ti イオンを配合するとフィラーの屈折率は著しく増加する⁸⁾。Ti イオンの配合量に正比例してフィラーの屈折率が増加するため、フィラーの屈折率が制御できることになる。Fig. 4⁸⁾は（60wt%Bis-GMA+40wt%TEGDMA）モノマー（屈折率1.53）に純 SiO₂ フィラー（左、屈折率1.45）と15wt%TiO₂（85wt%SiO₂）フィラー（右、屈折率1.53）を配合したコンポジットレジン硬化体の光透過性を示している。レジン成分とフィラーの屈折率が異なる左の場合、硬化体は白色で不透明な反面、屈折率が一致する右の場合、硬化体は透明になることが示されている。従って、フィラーの選択使用によってコンポジットレジンの審美性と重合深度の制御が可能といえる。

コンポジットレジンに X 線不透過性があると充填状態の観察や2次齲蝕の検知が可能となり臨床上的メリットが大きい¹⁵⁾。純 SiO₂ フィラーでは X 線を透過させてしまうが、SiO₂系フィラーに他の重金属元素（例えば、Ba や Zr）を配合するとコンポジットレジンに X 線不透過となる。Fig. 5⁹⁾には、同一の前歯部窩洞に充填した未重合コンポジットレジンペーストの X 線不透過像を示した。純 SiO₂ フィラーを含むコンポジットレジン（Silux）は充填部で X 線を透過しており、一方、SiO₂-Al₂O₃-BaO系フィラーを含むコンポジットレジン（Occlusin）は充填部で強い X 線不透過像を示し、充填状態の検知が容易である。SiO₂に ZrO₂成分を含むコンポジットレジンの X 線造影性（不透過度）は、フィラー中の ZrO₂ 配合量の増加（15, 30, 45wt%）に比例して増大していた。従って、フィラー中の ZrO₂ 配合量を変化させることによって、コンポジットレジンの

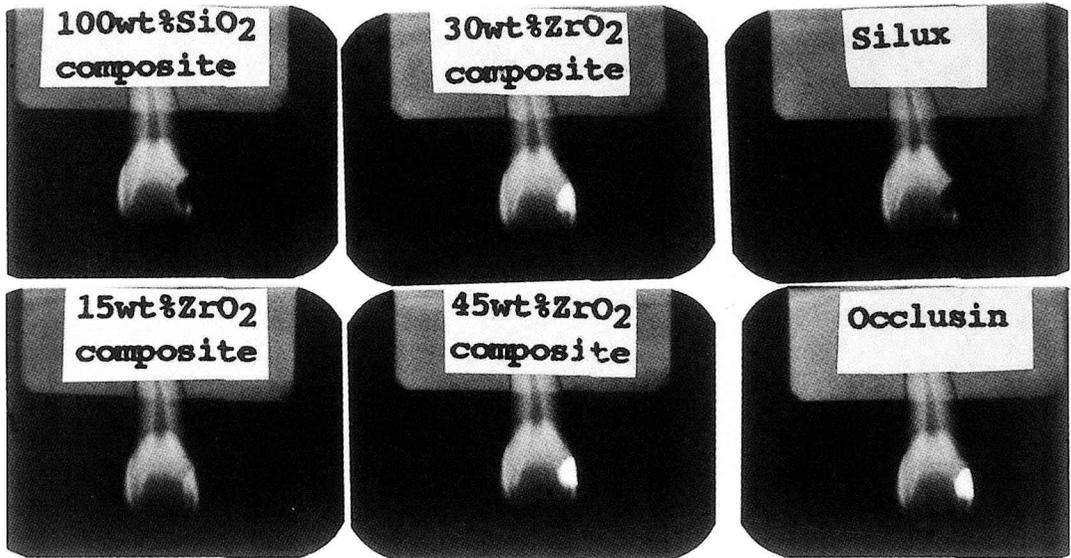


Fig. 5. Radiographic images of an incisor, of which a class III cavity preparation was successively filled with 100wt% SiO_2 composite, 15wt% ZrO_2 composite, 30wt% ZrO_2 composite, 45wt% ZrO_2 composite, radiolucent composite (Silux) and radiopaque composite (Occlusin).

X線造影性が制御できるといえる。2次齲蝕の検知には、充填部で本来のエナメル質を若干上回る程度のX線不透過度が望ましく、Fig. 5では15wt% ZrO_2 (85wt% SiO_2) フィラーを配合するコンポジットレジンが臨床上最適と考えられる。なお、臼歯部窩洞に充填するコンポジットレジンにはより多くのX線不透過性が必要で、 ZrO_2 配合量を30wt%以上にすることが望ましい。

光透過性とX線造影性を兼備したフィラーは SiO_2 - ZrO_2 系である。現在の市販品でこの組成を使用しているのは2, 3社程度である。特許で制約があり、使用できない他社は SiO_2 - Al_2O_3 - BaO 系のフィラーを使用することが多い。

強度やフィラーの充填密度向上のために、 SiO_2 系フィラーに他のセラミックス成分(結晶性 Al_2O_3 等)を配合する場合もあるが、小数例であるため深く触れないでおく。

5. コンポマー化とフィラーの関係

最近では、コンポジットレジンにフッ素徐放

性ガラスアイオノマーセメント成分を配合したコンポマーが開発市販されフィラーの概念が広がっている。

コンポマーはワンペーストタイプの光重合型であり、主たる液成分はBis-GMA系モノマー等のベースモノマーとカルボキシル基を持つメタクリレート系希釈モノマー(カルボン酸モノマー)である。主たる粉成分は70wt%から80wt%のフルオロアルミノシリケートガラスと少量のポリカルボン酸粉末である。硬化は、まず、光照射による光重合反応で進行するが、硬化体は徐々に吸水し粉末成分、フルオロアルミノシリケートガラスとカルボン酸モノマーとの間で2次的に酸-塩基反応が進行しフッ素イオンを徐放する架橋構造体が形成される¹⁰⁾。

従って、コンポマーはガラスアイオノマーセメントの長所、すなわち、カルボン酸由来の歯質接着性やフッ素の徐放性を兼ね備えたコンポジットレジンであるといえる。コンポマー配合の粉末成分ではフッ素イオンの放出と吸収が口腔液中で継続的に起こり抗齲蝕性の向上に寄与するといわれている。しかし、辺縁封鎖性や歯

質接着強度は既存の MFR タイプのコンポジットレジンに劣るとの報告¹⁰⁾もあり、その臨床応用には注意が必要で、咬合圧のかからない根面齶蝕や乳歯等での適用が推奨されている¹⁶⁾。アイオノマー反応を進行させるためにフルオロアルミノシリケートガラスフィラーのかなりの割合(40%から50%程度)でシラン処理を省いており、結果としてレジンマトリックスとの結合強度の低下が生じ、強度の低下を招来していると考えられる。

一方、グラスアイオノマーにメタクリレート系モノマー(主に HEMA)を配合し、粉と液を練和することにより硬化が進行する Resin Modified グラスアイオノマーセメントがあるが、これは本質的にはグラスアイオノマーセメントであるため本稿では触れないでおく。

6. おわりに

コンポジットレジン配合 SiO₂系フィラーは現状でも優れた特性を有するものの、フッ素徐放性、歯質接着性や抗菌性¹⁷⁾等の機能を兼備した新しい素材開発が望まれる。そのためには、フィラー表面の水酸基に各種モノマーや抗菌剤を担持・徐放化させる技術開発が必要と考えられる。

謝辞：稿を終えるにあたり、本実験を行った広島大学歯学部歯科理工学講座と大阪大学大学院歯学研究科顎口腔機能再建学講座(旧歯科理工学講座)の関係者に感謝致します。

文 献

- 1) Germain, H. S. T., Swartz, M. L., Phillips, R. W., Moore, B. K. and Roberts, T. A.: Properties of micrilled composite resins as influenced by filler content. *J. Dent. Res.* 64 : 155-160, 1985.
- 2) 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.
- 3) 平 雅之, 岡崎正之, 高橋純造: 光重合型コンポジットレジンのフィラーを科学する. *DE No. 124* : 15-18, 1998.
- 4) Hosoda, H., Yamada, T. and Inokoshi, S.: SEM and elemental analysis of composite resins. *J. Prosthet. Dent.* 64 : 669-676, 1990.
- 5) Willems, G., Lambrechts, P., Braem, M., Celis, J. P. and Vanherle, G.: A classification of dental composites according to their morphological and mechanical characteristics. *Dent. Mater.* 8 : 310-319, 1992.
- 6) 豊岡博夫, 平 雅之, 宮脇博正, 若狭邦男, 山本昌雄: 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. *廣大歯誌* 24 : 79-84, 1992.
- 7) 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 : 361-370, 1992.
- 8) 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.
- 9) Taira, M., Toyooka, H., Miyawaki, H. and Yamaki, M.: Studies on radiopaque composites containing ZrO₂-SiO₂ fillers prepared by the sol-gel process. *Dent. Mater.* 9 : 167-171, 1993.
- 10) 入江正郎: コンポマーの歯科材料学としての位置づけ. *DE No. 124* : 3-6, 1998.
- 11) 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.
- 12) 谷 嘉明, 楠本紘士, 湯浅茂樹: 歯科用コンポジットレジン修復材の開発. *生体材料* 10 : 328-334, 1992.
- 13) Saunderson, J. L.: Calculation of color of pigmented plastics. *J. Opt. Ceram. Amer.* 32 : 727-736, 1942.
- 14) 小松光一, 根本君也, 堀江港三: 光重合型コンポジットレジンの光透過性に関する研究 その1: 光透過率の経時的変化の測定. *歯材器* 9 : 102-111, 1990.
- 15) Tveit, A. B. and Espelid, I.: Radiographic diagnosis of caries and marginal defects in connection with radiopaque composite fillings. *J. Dent. Res.* 2 : 159-162, 1986.
- 16) 宇野 滋, 小松久憲: コンポマーの臨床的有用性について. *DE No.124* : 11-14, 1998.
- 17) Ebi, N., Imazato, S., Noiri, Y. and Ebi, S.: Inhibitory effects of resin composite containing bactericide-immobilized filler on plaque accumulation. *Dent. Mater.* 17 : 485-491, 2001.