

## 拡散反射率の測定によるシリカ系無機フィラーの 光学的性質に関する研究

平 雅之, 若狭 邦男, 山木 昌雄  
山我 貴之\*, 赤川 安正\*

### Studies on the Optical Properties of Silica-based Inorganic Fillers by Diffuse Reflectance Measurements

Masayuki Taira, Kunio Wakasa, Masao Yamaki,  
Takayuki Yamaga\* and Yasumasa Akagawa\*

(平成 6 年 3 月 30 日受付)

#### 緒 言

光重合型コンポジットレジン<sup>1)</sup>は、審美性並びに操作性に優れているため、近年ますます歯冠修復に使用される傾向にある<sup>2)</sup>。しかしながら、光重合型コンポジットレジン<sup>3)</sup>は重合深度が浅い欠点を有している<sup>2)</sup>。これは、分散強化成分であるシリカ系無機フィラーがレジマトリックス中で光の吸収や多重散乱を生じ、光の透過(率)が内部に入る程低下するためである<sup>3-5)</sup>。ところで、シリカ系無機フィラーは(コンポジットレジン)製品間で形状や化学組成が著しく異なるため、光学的性質にも大きな違いが存在すると考えられる。フィラーの屈折率が製品間で異なることは既に報告されている<sup>3,6)</sup>が、シリカ系無機フィラー自身の光吸収挙動を実際に調べた研究は非常に少ない。

そこで、本研究では5種類のシリカ系無機フィラーについて、粒度分布測定並びに拡散反射率の測定を行い、光の吸収作用に比較検討を加えた。また、フィラーの平均粒径、屈折率並びに拡散反射率のデータを Johnson の式に代入し、フィラーの吸収係数の値を推定した。

#### 材料ならびに方法

##### 1. 材 料

3つの市販光重合型コンポジットレジンペーストであるシラックスU(ロット番号=8H1, 3M社, U.S.A.), P50-U(ロット番号=9CD2D, 3M社, U.S.A.)並びにオクラシン(ロット番号=LH06, I.C.I.社, England)をそれぞれ50gずつ磁製るつぼに取り、電気炉(Accu-therm II, Jelenko社, U.S.A.)中にて800°Cまで焼成し無機フィラーを抽出した。これらのフィラーのコード名は、それぞれSLX, P50並びにOCLとした。また、湿式のゾルーゲル法によって調製した純シリカ粉体(コード名SIO)と85wt% SiO<sub>2</sub>・15wt% TiO<sub>2</sub>粉体(コード名TIO)<sup>6)</sup>も被験フィラー試料とした。表1には、これまでの研究で明らかになった5種類のフィラーの化学組成と屈折率の値<sup>6-8)</sup>を示した。

表1 5種類のシリカ系粉体の化学組成と屈折率<sup>6-8)</sup>

試料 コード名	化学組成 (wt%)	屈折率 $n_D^{20}$
SLX	100SiO <sub>2</sub>	1.46
P50	75SiO <sub>2</sub> , 25TiO <sub>2</sub>	1.52
OCL	59SiO <sub>2</sub> , 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 32BaO	1.53
SIO	100SiO <sub>2</sub>	1.46
TIO	85SiO <sub>2</sub> , 15TiO <sub>2</sub>	1.52

広島大学歯学部歯科理工学講座(主任:山木昌雄教授)

\* 広島大学歯学部歯科補綴学第一講座(主任:赤川安正教授)

本研究の一部は文部省科学研究費補助金(奨励研究(A)平成4年度 No. 04857237)によった。

## 2. 方 法

粒度分布測定 5種類のフィラーの平均粒径（メディアン直径とモード直径）と平均表面積を、レーザー回折式粒度分布測定器（SALD-100、島津社、京都）を用いて測定した。測定条件は以下の通りであった。測定レンジ=2 測定回数=9 測定間隔=1。

拡散反射率測定 5種類のフィラーは、12×14×1 mmの試料室を有する固体セル（日本分光社、東京）に充填後、紫外可視分光光度計（UVIDEC-610B、日本分光社、東京）（UV-Vis）の積分球室に装着し拡散反射率の測定を行った。UV-Visの測定条件は以下の通りであった。Band width=5 nm; Wavelength=320-600 nm; Wavelength scale = 50 nm/cm; Scan speed = 1000 nm/min; 対照試料=白色アルミナ拡散板。

## 結 果

表2に、5種類のシリカ系フィラーの平均粒径（メディアン直径とモード直径）と平均表面積を示した。SLXの平均粒径は非常に小さく設定レンジ域での測定が不可能なため、文献値（メディアン直径 0.05  $\mu\text{m}$ ）<sup>9)</sup> で代用した。他の4種類のフィラー（P50, OCL, SIO 並びに TIO）の平均メディアン直径は5から6  $\mu\text{m}$  と比較的近似したものであった。OCLの平均モード直径は他の3フィラー（P50, SIO 並びに TIO）よりもかなり大きかった。4フィラー（P50, OCL, SIO 並びに TIO）の平均表面積は1.5から2.0  $\text{m}^2$  と近似していた。

表2 5種類のシリカ系粉体の平均粒径と平均表面積

試料 コード 名	平均粒径		平均表面積 ( $\text{m}^2$ )
	メディアン 直径 ( $\mu\text{m}$ )	モード直径 ( $\mu\text{m}$ )	
SLX	0.05*	—	—
P50	5.03	2.13	2.10
OCL	6.30	16.17	1.85
SIO	5.08	4.44	1.55
TIO	4.99	3.98	1.58

\* 文献による<sup>9)</sup>

図1には、5種類のシリカ系フィラーの拡散反射率の測定結果を示した。拡散反射率の値は試料や光の波長によって異なっていた。一般的に、拡散反射率の値は高波長域（450-600 nm）で高く、中波長域（400-450 nm）でさらに若干高くなり、低波長域（320-400 nm）で低下する傾向が認められた。また、フィラーを拡散反射率の大きなものから小さなものへと順に並

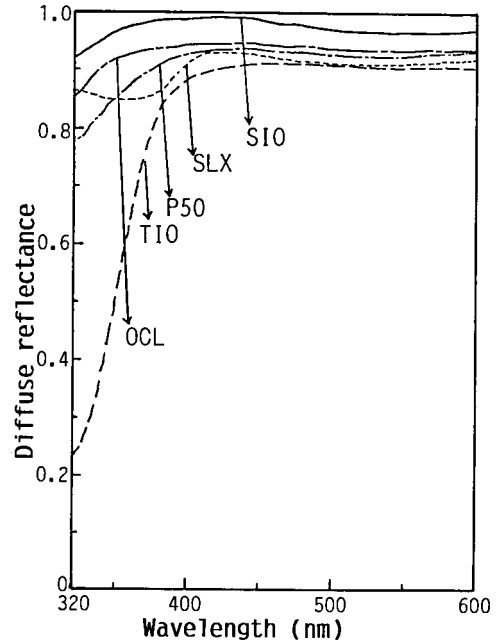


図1 5種類のシリカ系フィラーの拡散反射率。

べると、SIO, OCL, P50, SLXそしてTIOとなった。TIOは特に低波長域での拡散反射率の低下の割合が大きかった。SLXは350 nm前後で最小の拡散反射率を示したものの、350 nm以下では逆に拡散反射率が増加する特長を有していた。

## 考 察

5種類のシリカ系フィラーの粒度分布測定より、1種類のフィラー（SLX）は粒径が非常に小さなマイクロフィルド型<sup>9)</sup>であり、4種類のフィラー（P50, OCL, SIO 並びに TIO）は粒径が比較的大きなハイブリッド型<sup>9)</sup>であることが確認された。後者では粒径に幅のある粒度分布のグラフも得られたが、フィラーの光学的性質の評価を簡略化するためにフィラーの粒径を平均粒径によって代表させた。

本研究では、フィラーの光吸収挙動を拡散反射率によって調べた。光を反射しやすい粉体ほど光を吸収しにくく、逆に、光を反射しにくい粉体ほど光を吸収しやすいと考えられる。図1から、各フィラーの光吸収挙動が判明した。SIOは純シリカ粉であり、全波長で大きな拡散反射率を示し光を吸収しにくいことが明らかとなった。OCLはSIOに次いで大きな拡散反射率を示した。SIOを下回る分は重金属元素（Ba）による光吸収作用によると考えられる。P50は400 nm以上ではOCLと近似した拡散反射率を示したが、400 nm以下ではより小さな拡散反射率を示した。微細なジル

コニア (ZrO<sub>2</sub>) フィラーの光吸収作用並びに光散乱作用によるものと考えられる。SLX は粒径が極めて小さく光を散乱しやすいため拡散反射率の値が小さく(従って光を吸収しやす)くなったと考えられる。350 nm 近傍で拡散反射率の値が極小値を示したのは、光の波長 (350 nm) が丁度フィラー粒径の2倍程度となり Rayleigh 散乱を生じたためと考えられる。TIO の拡散反射率は一番小さかった。これは調製段階で気泡が混入し、光の散乱と吸収を促進したためと考えられた。

現在、粉体層の光の反射率と透過率を求める研究は主として不連続層別法と微分層別法に大別されている<sup>10)</sup>。Johnson の理論はそのうち前者に属している。その特長は、常数の意味が明瞭で、粒径並びに屈折率と拡散反射率との関係が簡明なことである。粒径が比較的大きい時 (約 5μm 以上の時)、以下の関係の成り立つことが知られている<sup>10)</sup>。

$$m = 1.5(n-1)^2 / (n+1)^2 \dots\dots\dots (1)$$

$$R = m [ \{ (1-m)^2 e^{-2rd} / \{ rd - \ln(1-m) \} + 1 ] \dots\dots (2)$$

ここで、 n : 屈折率

r : 吸収係数

d : 粉体の粒径

図2は(2)式の屈折率と粒径の積 (rd) と拡散反射率 (R) との関係 (校正図) を示している。この校正図に、フィラーの平均粒径 (平均メディアン直径) と屈折率並びに470 nm 波長光の拡散反射率のデータを代入すると、4種類のフィラーの470 nm 波長光の吸収係数の値が推定できた (表3)。SLX は粒径が小さく Johnson の式を適用することができなかった。他

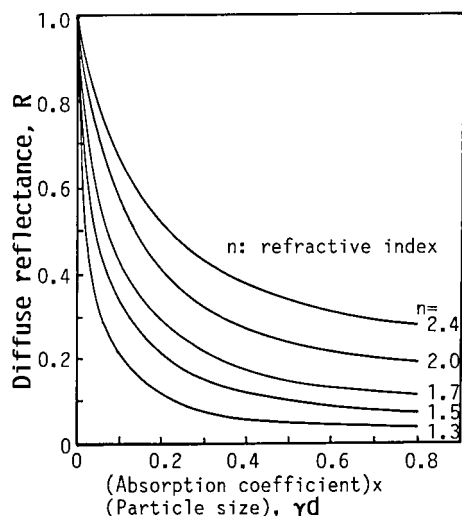


図2 Johnson の式における (粉体の) 吸収係数と粒径の積 (rd) と拡散反射率 (R) との関係。

表3 Johnson の式による5種類のシリカ系フィラーの吸収係数 r (推定値)

試料コード名	470 nm における拡散反射率	Johnson の式による rd の値
SLX	0.91	—*
P50	0.93	0.005
OCL	0.94	0.006
SIO	0.98	0.003
TIO	0.90	0.010

試料コード名	470 nm における吸収係数 r の推定値 (mm <sup>-1</sup> )
SLX	—*
P50	1
OCL	1
SIO	1
TIO	3.33

ただし、d = フィラーの平均粒径 (メディアン直径, μm)

\* 粒径が小さいため Johnson の式を適用できない

の4種類のフィラー (P50, OCL, SIO 並びに TIO) の吸収係数 r の値は 1 と 3.33 mm<sup>-1</sup> であった。ちなみに、470 nm 波長光は光重合型コンポジットレジンに重合に最も必要とされる光である<sup>2)</sup>。また、図2からは470 nm 以外の波長を有する光の吸収係数も容易に推定できると考えられる。一般的に、反射率が小さくかつ粒径が小さいほどフィラーの吸収係数 r の値は大きくなる。

拡散反射率 R と吸収係数 r の値がわかれば、散乱係数 S の値も以下の式で推定できる<sup>10)</sup>。

$$S/r = 2R / (1-R)^2 \dots\dots\dots (3)$$

さらに、吸収係数 r と散乱係数 S の値がわかれば、粉体層の反射率や透過率を試料厚さ x (mm) の関数で表現することができる<sup>10)</sup>。一般的に、シリカ系フィラーの散乱係数の値は30から50以上と非常に大きいので、シリカ系フィラー自身は光を良く反射するもので、光を透過しにくいと言える。

以上の検討を通じて、拡散反射率の測定からシリカ系フィラーの光学的性質の評価が可能となることが判明した。今後、歯科用セメント粉末や焼付陶材粉末についても同様の検討を行う予定である。

## 結 論

5種類のシリカ系無機フィラーについて、粒径測定並びに拡散反射率測定を行い、光吸収挙動に比較検討を加えた。得られた知見は以下の通りであった。

(1) 1種類のフィラーは粒径が小さくマイクロフィルド型であり、他の4種類は粒径が大きくハイブリッド型であった。

(2) シリカ系フィラーは400 nm以上の波長領域では光を吸収しにくく、一方、400 nm以下の波長領域では光を吸収しやすいことが確認された。

(3) フィラーの平均粒径、屈折率並びに拡散反射率のデータをJohnsonの式に代入することによってフィラーの吸収係数が推定できた。4種類のハイブリッド型フィラーの吸収係数の値は1から $3\text{ mm}^{-1}$ 程度であった。

### 参 考 文 献

- 1) 福島正義, 岡本 明, 仲又俊夫, 平田伸明, 藤田久美子, 子田晃一, 岩久正明: 各種白歯修復用コンポジットレジンの臨床成績について その3. 5年の経過観察. 日歯保誌 31, 1540-1549, 1988.
- 2) McCabe, J. F. and Carrick, T. E.: Output from visible-light-activation units and depth of cure of light-activated composites. *J. Dent. Res.* 68, 1534-1539, 1989.
- 3) Ruyter, I. E. and Oysaed, H.: Conversion in different depths of ultraviolet and visible light activated composite materials. *Acta. Odontol. Scand.* 40, 179-192, 1982.
- 4) 藤田 光, 並木勇次, 西山典宏, 勝木紘一, 堀江港三: 光重合型コンポジットレジンに関する研究 その1 成分の屈折率と硬化深さとの関係. 歯材器誌 4, 608-613, 1985.
- 5) 平林 茂: 可視光線重合型コンポジットレジンの光透過性と重合性に及ぼすモノマー組成とフィラーの影響. 歯材器誌 6, 481-495, 1987.
- 6) 鈴木 一: 光重合型コンポジットレジン改良のための屈折率調整型  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  系フィラーの試作. 広島大学歯学部学位請求論文, 1992.
- 7) Suzuki, H., Taira, M., Wakasa, K. and Yamaki, M.: Refractive-index-adjustable fillers for visible-light-cured dental resin composites: Preparation of  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  glass powder by the sol-gel process. *J. Dent. Res.* 70, 883-888, 1991.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川崇八郎: 粉体 理論と応用. 2版, 丸善, 247-264, 1974.