原 著

キーワード

ハイブリッドレジンブロック 無機フィラー含有量 性質

CAD/CAM 冠用ハイブリッドレジンブロックの特性に関する研究

亀 山 祐 佳*

神奈川歯科大学大学院歯学研究科口腔科学講座クリニカル・バイオマテリアル学分野 (受付:2019年11月22日, 受理:2019年12月10日)

緒 言

近年、患者の口腔内の審美的関心への高まり、貴金 属の価格高騰や金属アレルギーの懸念から、メタルフ リー修復の普及が進んでいる1)。さらに、健康保険に おける診療においても金銀パラジウム合金からコンポ ジットレジンやこれを応用した材料による歯冠補綴装 置に変わりつつある。CAD/CAM 冠用ハイブリッド レジンブロック(以下、レジンブロック)は、医薬品・ 医療機器等法で一般名称が「歯科切削加工用レジン材 料」として承認または認証されている材料である。平 成 26 年度の診療報酬改定より小臼歯部の CAD/CAM 冠が健康保険の適用となり、 当初レジンブロックの保 険適用の条件は、シリカ微粉末とそれを除いた無機 フィラーの2種類のフィラーの合計が60%以上であ り、重合開始剤として過酸化物を用い加熱重合により 作製されたものとされていた²⁾。平成 28 年度からは 金属アレルギー患者という条件で大臼歯部に保険の適 用範囲が拡大された³⁾。平成 29 年 12 月からは、これ までの無機フィラー含有量の合計が60%以上のもの とは別に、①無機フィラーの合計が70%以上、②ビッ カース硬さが 75 Hv0.2 以上, ③ 37℃水中に 7 日間浸 漬後の3点曲げ強さが240 MPa 以上, ④37℃水中に 7日間浸漬後の吸水量が20 µg/mm³以下であるとい う新たな4条件が設定され、これらの条件を満たすも のは小臼歯部のみならず, 左右上下顎第2大臼歯がす べて残存している場合に限り、下顎第1大臼歯部へ適 用範囲が拡大された。これらの背景より、今後その需 要は高まるものと考えられる。

レジンブロックは、フィラーとマトリックスレジンをあらかじめ高温および高圧下で重合させてブロック状に成型しているため、マトリックスレジンの重合率が非常に高く、フィラー含有量を増加させることが可能であることから、高強度で安定した材料である $^{4-6}$ 。一方で、予後調査において脱離や破折といったトラブルの発生があり $^{7.8}$ 、その発現率は全部金属冠および硬質レジンジャケット冠と比較して高い割合であったとの報告もある 8 。各メーカーから保険適用のための要件を満たしながら、さまざまなレジンブロックが新規開発、市販されており、それぞれのブロックのフィラーやマトリックスレジンの構成が異なるため、物性にも影響すると思われるが、それらを同条件下で比較、検討した報告は未だない。

そこで、市販8種類のレジンブロックを用い表面硬さ、2軸曲げ試験および2体摩耗試験による物性を評価し比較、検討した。

次いで、レジンブロックの物性に関与すると考えられる無機フィラー含有量の観点から、レジンブロックの組成を統一した試作レジンブロックを作製し、無機フィラー含有量の違いによる、表面硬さ、3点曲げ試験および3体摩耗試験から物性を評価し、さらに着色性についても評価し比較、検討した。

*責任著者連絡先;〒238-8580 神奈川県横須賀市稲岡町82 神奈川歯科大学大学院歯学研究科口腔科学講座クリニカル・バイオマテリアル学分野 亀山祐佳

e-mail: kameyama@kdu.ac.jp

表1 供試した市販レジンブロック

レジンブロック	メーカー	組成	シェード, サイズ	略称
CERASMART	ジーシー	Bis-MEPP, UDMA, バリウムガラス, シリカ微粉末	A3 LT, 14L	CERA
CERASMART 270	ジーシー	Bis-MEPP, UDMA, バリウムガラス, シリカ微粉末	A3 LT, 14L	CERA270
SHOFU BLOCK HC	松風	UDMA, TEGDMA, シリカ粉末, 微粒子ケイ酸, ジルコニウムシリケート	OC, M	НС
VITA ENAMIC	VITA Zahnfabrik	UDMA, TEGDMA, アルミナ強化長石系セラミック	3М2-НТ	VE
KZR-CAD HR Block 2	YAMAKIN	UDMA、セラミックス・クラスター・フィラー(SiO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ 複合酸化物),フッ素徐放ガラスフィラー,シリカ球形ナノフィラー	A3, L	KZR2
KATANA AVENCIA Block	クラレノリタケ デンタル	UDMA, シリカ, アルミナ	A2 LT, 14L	KAB
ESTELITE BLOCK	トクヤマ デンタル	UDMA, TEGDMA, シリカ粉末, シリカジルコニアフィラー	A3-LT, 14	EB
DENTCRAFT HR BLOCK	ヨシダ	メタクリル酸系モノマー、バリウムガラス、シリカ	A2-LT, 14L	DEN

表2 供試した試作レジンブロック

レジンブロック	フィラー	モノマー	サイズ	略称
CERASMART300				C300
試作A	バリウムガラス(1μm以下), シリカ微粉末(平均20 nm)	Bis-MEPP, UDMA	14	CA
試作B				CB

(亀山ら:日歯理工誌39:77-86, 2020の表1を許可を得て転載)

材料および方法

1. 材料

1) 市販レジンブロック

供試した市販レジンブロックは、CERASMART (ジーシー、以下 CERA)、CERASMART270 (ジーシー、以下 CERA270)、SHOFU BLOCK HC (松風、以下 HC)、VITA ENAMIC (VITA Zahnfabrik、以下 VE)、KZR-CAD HR Block 2 (YAMAKIN 株式会社、以下 KZR2)、KATANA AVENCIA Block (クラレノリタケデンタル、以下 KAB)、ESTELITE BLOCK (トクヤマデンタル、以下 EB)および DENTCRAFT HR BLOCK (ヨシダ、以下 DEN) の8種類を用いた (表1)。

2) 試作レジンブロック

供試したレジンブロックは、CERASMART300 (ジーシー、以下 C300)、C300 と同じ構成成分でフィラー含有量のみ異なる試作レジンブロック A (ジーシー、以下 CA) および試作レジンブロック B (ジーシー、以下 CB) の 3 種類を用いた (表 2)。また、CA および CB は、C300 と同じ製法 9 0 により作製さ

れた。なお,使用したレジンブロックは株式会社ジー シーより提供を受けて行った。

2. 方 法

1) 市販レジンブロック

(1) 無機フィラー含有量の測定

各レジンブロックを自動回転切断機(ISOMET, BUEHLER)にて厚さ約 3.0 mm に切り出し、熱重量測定装置(TG / DTA6300、セイコーインスツル)を用い、各レジンブロックを熱重量測定装置の試料皿に移送した。昇温速度 10° C /min の条件で 800° C、3時間加熱後、室温まで冷却し、その残存重量を測定した。この残存重量を熱負荷前の重量で除し、これに 100 を乗ずることによって無機フィラー含有量(wt%)として算出した。各試料数は 3 個とした。

(2) 物性試験

物性試験は、表面硬さ試験、2軸曲げ試験および2 体摩耗試験を行った。

a)表面硬さ試験

各レジンブロックを自動回転切断機 (ISOMET, BUEHLER) にて厚さ約3.0 mm に切り出し、耐水 研磨紙#600で研磨した。ダイナミック超微小硬度 計 (DUH-211, 島津製作所)を用いて,最大荷重 196.1 mN,負荷速度 13.32 mN/s,荷重保持時間 15 秒 の条件で Berkovich 圧子を押し込むことで負荷 - 除荷試験を行った。得られた微小荷重 - 押し込み深さ線 図より,ダイナミック表面硬さを算出した。なお,各試料数は 5 個とし,1 試料につき 3 点の計測を行いその平均値を試料の表面硬さとした。

b) 2 軸曲げ試験

各レジンブロックを CAD/CAM システム (GM-1000, ジーシー) にて直径 12.0 mm の円柱状に加工し, 自動回転切断機 (ISOMET, BUEHLER) にて厚さ 1.2 mm に切り出し, 耐水研磨紙 #1,000 で研磨を行い, 7 日間室温保管したものを試料とした。その後, 精密万能試験機 (AG-Xplus, 島津製作所)を用い, 荷重 1.0 N, クロスヘッドスピード 1.0 mm/min の条件で 2 軸曲げ強さを計測した。なお, 各試料数は 5 個とし, 5℃と 55℃の各水槽に各 40 秒間ずつ浸漬するサーマルストレスを 8,000 回負荷後の試料の 2 軸曲げ試験も併せて行った。

c) 2 体摩耗試験

各レジンブロックを自動回転切断機(ISOMET, BUEHLER)にて厚さ約3.0 mmに切り出し、直径2.6 mm,高さ2.3 mmの試料作製金型(K920,東京技研)に常温重合アクリルレジン(トレーレジンⅡ,松風)を用いてレジンブロックを固定し、これを2体摩耗試験用試料とした。2体摩耗試験は、衝突摩耗試験機(K655,東京技研)を用い、直径1.5 mmの半球状のダイヤモンドロッドをアンタゴニストとして、37℃水中で衝突荷重4kgf、駆動距離2.0 mmで10,000 サイクル行った後、レーザー顕微鏡(VK-X250、キーエンス)を用いて最大摩耗量を測定した。摩耗量の測定は、各試料の摩耗部の中央および両端の3カ所とし、衝突していない面を基準面とし、基準面から摩耗部の最深部の距離を最大摩耗量とし、それらの平均値をその試料の摩耗量とした。なお、各試料数は4個とした。

2) 試作レジンブロック

(1) 無機フィラー含有量の測定

市販レジンブロックと同様の方法を用いて試料を作製し測定した。なお,各試料数は3個とした。

(2) 物性試験

物性試験は、表面硬さ試験、3点曲げ試験および3 体摩耗試験を行った。

a) 表面硬さ試験

各レジンブロックを自動回転切断機(ISOMET, BUEHLER)にて厚さ約3.0mmに切り出し、耐水研磨紙#2,000まで研磨した。市販レジンブロックと同様の方法を用いてダイナミック表面硬さを算出した。

なお、各試料数は3個とし、1試料につき3点の計測 を行い、その平均値を試料の表面硬さとした。

b) 3点曲げ試験

各レジンブロックを1.2×4.0×14.0 mm に切り出し、耐水研磨紙 #2,000まで研磨した。研磨後にCAD/CAM 冠用歯科切削加工用レジン材料(JDMAS 245-2017)に準じて水中に7日間保管した群および180日間保管した群に分け、各保管後に精密万能試験機(AG-IS、島津製作所)を用いて、支点間距離12.0 mm、クロスヘッドスピード1.0 mm/minの条件で3点曲げ試験を行った。なお、研磨後直ちに試験を行うコントロール群も合わせて検討した。なお、各試料数は10個とした。

また、3 点曲げ試験後の試料に Au-Pd 蒸着後、加速電圧 10 kV の条件で卓上走査型電子顕微鏡(JCM-6000 Plus NeoScope、日本電子)を用いて破断面の観察を行った。

c) 3 体摩耗試験

各レジンブロックを $12.0 \times 7.0 \times 3.0$ mm に切り出し、#2,000 まで研磨を行った。Nihei ら $^{10)}$ の方法に準じて試料を円盤上のホイールに接着後、ACTA wear machine(ACTA3、Willytec)に装着し、荷重 $15\,\mathrm{N}$ 、200,000 回負荷を条件とし 3 体摩耗試験を行った。試験後、3D-scanner(Laserscan 3D Pro、Willytec)を用いて最大摩耗深さを測定した。なお、各試料数は 8 個とし、各試料につき 3 回ずつ測定し、それらの平均値をその試料の最大摩耗深さとした。

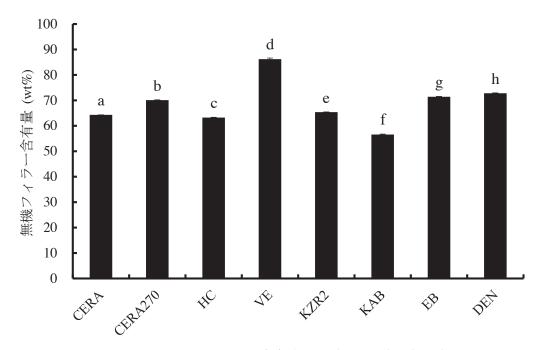
(3) 着色試験

a) 試料作製

各レジンブロックを CAD/CAM システム (GM-1000, ジーシー) にて直径 12.0 mm の円柱状に加工し,自動回転切断機 (ISOMET, BUEHLER) にて厚さ 1.0 mm に切り出し、耐水研磨紙 #4,000 まで研磨後、ダイヤポリッシャーペースト (ジーシー)を用いてバフ研磨した。着色溶液として、液体コーヒー(ネスカフェゴールドブレンド、ネスレ)を用い、1 試料につき 5.0 ml の着色溶液で浸漬し、37℃にて毎分 60 回の振盪状態で 28 日間保管した。なお、着色溶液の交換は1日ごととし、各試料数は3 個とした。

b) 色差測定

各保管したレジンブロックの試料表面を色彩色差計 (CR241、ミノルタ、測色径 1.8 mm) にて $L^*a^*b^*$ 表色 系により測色し、着色期間 0、1, 2, 3, 7, 14 および <math>28 日後を測定した。測色に際しては試料をエアーに て乾燥し、1 試料につき 3 箇所を測定し、その平均値 をもって試料の値とした。色差は着色期間 0 日を基準 とし、 ΔE^* $ab = (\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)^{1/2}$ により算出した。



異なるアルファベットは有意差あり(p < 0.05)(n = 3)

図1 市販レジンブロックの無機フィラー含有量

すべてのレジンブロック間で無機フィラー含有量に有意差が認められた (p<0.05)。 (亀山ら:日歯理工誌 36:453-459, 2017 の図1 を許可を得て転載)

3) 統計処理

各試験より得られた値から平均値および標準偏差を 求めた。

市販レジンブロックにおいて、無機フィラー含有量、表面硬さ試験および2体摩耗試験の値については、一元配置分散分析を行い、2軸曲げ試験の値については、二元配置分散分析を行った。有意差が認められた場合はさらに Tukey 法による多重比較検定を行った。また、Pearson の積率相関係数にて市販レジンブロックの無機フィラー含有量と各試験との相関関係を分析した。

試作レジンブロックにおいて、無機フィラー含有量、表面硬さ試験および3体摩耗試験については一元配置分散分析を行い、3点曲げ試験および着色試験は二元配置分散分析を行った。有意差が認められた場合はさらに、Bonferroni法による多重比較検定を行った。また、Pearsonの積率相関係数にて試作レジンブロックの無機フィラー含有量と各試験との相関関係を調べた。

いずれのレジンブロックにおいても有意水準は 5% とし、統計学的解析は、SPSS Statistics Ver.23(日本アイ・ビー・エム)を用いた。

結 果

1. 市販レジンブロック

1) 無機フィラー含有量

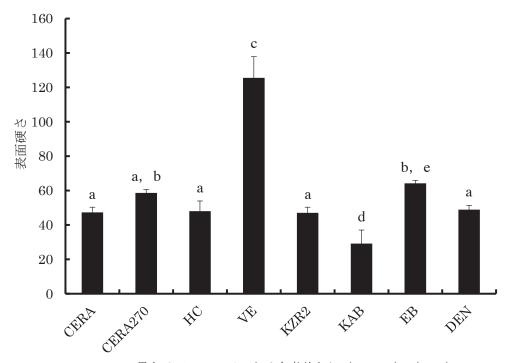
各レジンブロックの無機フィラー含有量の結果を図1に示す。すべてのレジンブロック間で無機フィラー含有量に有意な差が認められた(p<0.05)。VE は最も高い無機フィラー含有量であり,KAB が最も低い含有量であった。

2) 表面硬さ試験

各レジンブロックのダイナミック表面硬さを図 2 に示す。VE は最も高い表面硬さを示し,他のレジンブロックと比較して有意に高い値であった(p<0.05)。また,KAB は最も低い表面硬さを示し,他のレジンブロックと比較して有意に低い値であった(p<0.05)。

3) 2軸曲げ試験

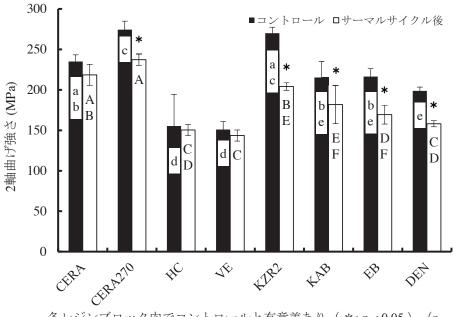
各レジンブロックの2軸曲げ強さを図3に示す。コントロール群では、CERA270は最も高い値となり、VE が最も低い値であった。また、コントロール群において HC と VE の2軸曲げ強さは他のレジンブロックと比較して有意に低い値を示した(p<0.05)。サーマルサイクル群では、コントロール群と同様にCERA270 が最も高い値となり、VE が最も低い値で



異なるアルファベットは有意差あり (p < 0.05) (n = 5)

図2 市販レジンブロックの表面硬さ

VE は他のレジンブロックと比較して有意に高い値を示した(p<0.05)。KABは他のレジンブロックと比較して有意に低い値を示した(p<0.05)。

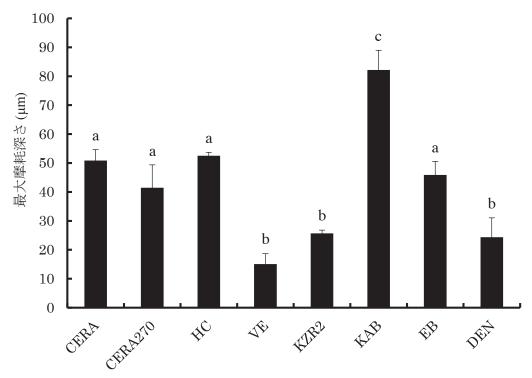


各レジンブロック内でコントロールと有意差あり(*:p < 0.05) (n = 5) 各保管群間の異なる文字は有意差あり(p < 0.05)

図3 各保管後の市販レジンブロックの2軸曲げ強さ

コントロール群およびサーマルサイクル群において、CERA270 は最も高い値となり、VEが最も低い値であった。また、コントロール群においてHCと VE は他のレジンブロックと比較して有意に低い値を示した(p<0.05)。 CERA270、KZR2、KAB、EBおよび DEN の2軸曲げ強さはサーマルサイクル後で有意に低い値を示した(p<0.05)。

(亀山ら:日歯理工誌36:453-459, 2017の図2を許可を得て転載)



異なるアルファベットは有意差あり (p < 0.05) (n = 4)

図4 市販レジンブロックの摩耗量

KABは他のレジンブロックと比較して有意に高い値を示した(p<0.05)。VE,KZR2およびDENは他のレジンブロックと比較して有意に低い値を示した(p<0.05)。

(亀山ら:日歯理工誌36:453-459, 2017の図3を許可を得て転載)

表3 市販レジンブロックの無機フィラー含有量と物性試験のPearsonの積率相関係数

	表面硬さ	2軸曲げ強さ (コントロール)	摩耗量
無機フィラー含有量	0.914*	-0.276	-0.801*
(有意確率)	(<0.05)	(>0.05)	(<0.05)

*相関係数は有意差あり (p<0.05)

(亀山ら:日歯理工誌36:453-459, 2017の表3を許可を得て転載)

あった。CERA270, KZR2, KAB, EB および DEN の 2 軸曲げ強さはサーマルサイクル後で有意に低い値を示した (p<0.05)。

4) 2 体摩耗試験

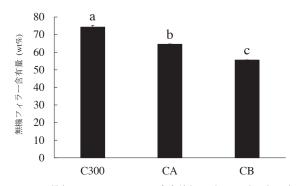
各レジンブロックの摩耗量を図4に示す。KABは最大の摩耗量となり、他のレジンブロックと比較して有意に高い値を示した (p<0.05)。また、VE、KZR2および DEN は、他のレジンブロックと比較して有意に低い摩耗量を示した (p<0.05)。

5) 無機フィラー含有量と表面硬さ,2軸曲げ試験 および2体摩耗試験の相関分析 無機フィラー含有量と表面硬さ、曲げ強さおよび摩耗量における Pearson の積率相関係数の分析結果を表3に示す。無機フィラー含有量と表面硬さは有意な正の相関性を認めた。曲げ強さの相関性は非常に低く、摩耗量では有意な負の相関性を認めた。

2. 試作レジンブロック

1) 無機フィラー含有量

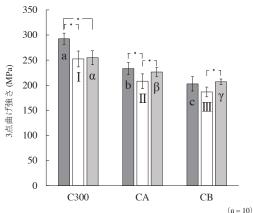
各レジンブロックの無機フィラー含有量の結果を図5に示す。すべてのレジンブロック間で無機フィラー含有量に有意な差が認められた(*p*<0.05)。C300 は最も高い値で、また、CB は最も低い値であった。



異なるアルファベットは有意差あり (p < 0.05) (n = 3)

図5 試作レジンブロックの無機フィラー含有量 すべてのレジンブロック間で有意差が認められた (*p*<0.05)。

(亀山ら:日歯理工誌39:77-86, 2020の図1を許可を得て 転載)



■コントロール □水中7日間保管 □水中180日間保管 (n=10)

*: 有意差あり (p<0.05)

各保管群間の異なる文字は有意差あり (p<0.05)

図7 試作レジンブロックの3点曲げ強さ

C300はすべての群において他のレジンブロックと比較して有意に高い値を示した(p<0.05)。C300はコントロール群と比較して水中7日間保管群および水中180日間保管群において有意な値の低下を示した(p<0.05)。CAは水中7日間保管群においてコントロール群および水中180日間保管群と比較して有意な値の低下を示した(p<0.05)。CBは水中180日間保管群と比較して水中7日間保管群は有意な値の低下を示した(p<0.05)。

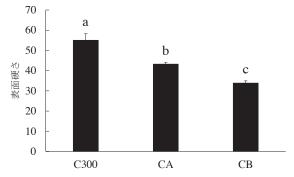
(亀山ら:日歯理工誌39:77-86, 2020の図3を許可を得て 転載)

2) 表面硬さ試験

各レジンブロックの表面硬さを図 6 に示す。すべてのレジンブロック間で表面硬さに有意な差が認められた (p<0.05)。 C300 は最も高い表面硬さを示し、また、CB は最も低い表面硬さを示した。

3) 3点曲げ試験

各レジンブロックの3点曲げ強さを図7に示す。



異なるアルファベットは有意差あり (p < 0.05) (n = 3)

図6 試作レジンブロックの表面硬さ

すべてのレジンブロック間で有意差が認められた (p<0.05)。

(亀山ら:日歯理工誌39:77-86, 2020の図2を許可を得て 転載)

C300 はコントロール群と比較して水中 7 日間保管群および水中 180 日間保管群において有意な曲げ強さの低下を示した(p<0.05)。また,C300 はすべての群において他のレジンブロックと比較して有意に高い値を示した(p<0.05)。CA は水中 7 日間保管群においてコントロール群および水中 180 日間保管群と比較して有意な曲げ強さの低下を示した(p<0.05)。CB は水中 180 日間保管群と比較して水中 7 日間保管群は有意な曲げ強さの低下を示した(p<0.05)。

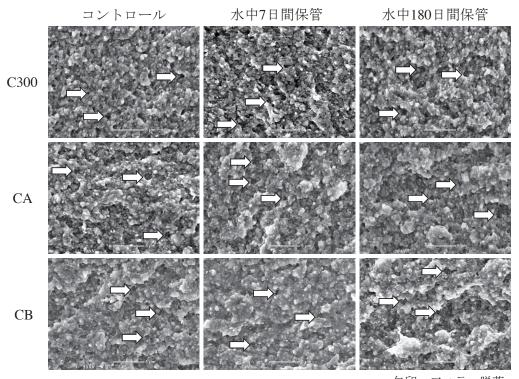
各レジンブロックの3点曲げ試験後の破断面のSEM 画像を図8に示す。すべてのレジンブロックにおいて、1 μm 以下の不定形フィラーとナノサイズの小さなフィラーが混在していた。また、各レジンブロックのすべての保管後の破断面においてフィラーの脱落が認められた。C300 のコントロール群の破断面には微細な凹凸が観察され、水中保管によって凹みが多く観察され、CA および CB のコントロール群は、C300と比較して剥離されているような凹みが観察された。CB の水中 180 日間保管群はより大きな陥没像が見られた。

4) 3 体摩耗試験

各レジンブロックの摩耗量を図9に示す。すべての レジンブロック間で摩耗量に有意な差が認められた (p<0.05)。C300 は最も低い摩耗量を示し、また、CB は最も高い摩耗量を示した。

5) 着色試験

各レジンブロックの色差を図 10 に示す。C300 は着色 28 日後においても 1 日目と比較して有意な色差の変化は認められなかった(p>0.05)。CA は 14 日以降より 1 日目と比較して有意な色差の増加が認められた



矢印:フィラー脱落

すべてのレジンブロックにおいて、 1μ m以下の不定形フィラーとナノサイズの小さなフィラーが混在していた。また、各レジンブロックのすべての保管群においてフィラーの脱落が認められた。C300のコントロール群の表面には微細な凹凸が観察され、水中保管によって凹みが多く観察された。CAおよびCBのコントロール群は、C300と比較して剥離されているような凹みが観察された。CBの水中180日間保管群はより大きな陥没像が認められた。

図8 3点曲げ試験後の破断面のSEM画像 (×5,000) (スケール:5 μm)

(亀山ら:日歯理工誌39:77-86, 2020の図4を許可を得て転載)

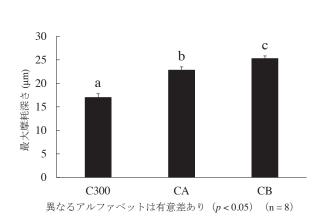
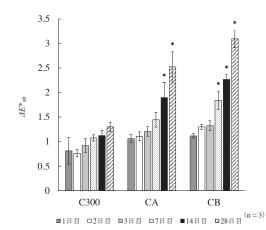


図9 試作レジンブロックの摩耗量

すべてのレジンブロック間で有意差が認められた (p<0.05)。

(亀山ら:日歯理工誌39:77-86, 2020の図5を許可を得て 転載)



各レジンブロック内で1日目と有意差あり (*:p < 0.05)

図10 試作レジンブロックの着色試験後の色差

C300 は着色 28 日後においても有意差は認められなかった (p>0.05)。CA は14日以降より有意な値の増加が認められた (p<0.05)。また、CB は7日以降より有意な値の増加を認めた (p<0.05)。着色期間に関わらず、各測定日において C300 が最低値、CB が最高値の色差であった。

(亀山ら:日歯理工誌39:77-86, 2020の図8を許可を得て 転載)

表4	試作レジン	ブロックの表面硬さ.	3点曲げ強さおよび3体摩耗試験におけるPearsonの積率相関係数
----	-------	------------	-----------------------------------

		無機フィラー含有量	
表面硬さ (有意確率)		0.98*	
		(<0.05)	
	コントロール	水中7日間保管	水中180日間保管
3点曲げ強さ (有意確率)	0.94*	0.85*	0.86*
(日本唯一)	(<0.05)	(<0.05)	(<0.05)
3体摩耗試験 (有意確率)		-0.95*	
		(<0.05)	

*相関係数は有意差あり(p<0.05)

(亀山ら:日歯理工誌39:77-86, 2020の表3を許可を得て転載)

(p<0.05)。また、CB は7日以降より1日目と比較して有意な色差の増加を認めた(p<0.05)。着色期間に関わらず、各測定日において C300 が最低値、CB が最高値の色差であった。

6) 無機フィラー含有量と表面硬さ、3点曲げ試験 および3体摩耗試験の相関分析

無機フィラー含有量と表面硬さ、3点曲げ試験および3体摩耗試験における Pearson の積率相関係数を表4に示す。無機フィラー含有量と表面硬さは有意な正の相関性を認め、3点曲げ強さにおいてもすべての群で有意な正の相関性を認めた(p<0.05)。3体摩耗試験では、有意な負の相関性を認めた。

考 察

フィラー作製技術の進歩¹¹⁾ によりレジン系複合材料の機械的強度は向上し、その優れた審美性からも臨床での使用頻度は増加している。レジン系複合材料は、フィラー、マトリックスレジンおよびこれらを化学的に接着させるためのフィラーへの表面処理剤から構成され¹²⁾、特にフィラーの含有量、種類、大きさおよび形状は、その性質を左右する重要な因子である^{13,14)}。

また、近年のレジン系複合材料の需要の高まりの1つにレジンブロックがある。山瀬ら8の報告によるとレジンブロックの保険導入後2年間の小臼歯部補綴装置の月別装着割合において、硬質レジンジャケット冠や全部鋳造金属冠の占める割合は減少傾向を示し、レジンブロックの割合は徐々に増加したとの報告がある。レジンブロックのニーズは高まっており、保険治療の需要は今後さらに増大していくことが予測される。

レジンブロックは、フィラーとマトリックスレジンを高温・高圧下重合しているため、高強度で安定した材料であるが、未重合層が極端に少ないことから、接着において非常に難しい状況であると考えられる^{4,5,8)}。したがって、臨床で用いる際には、セラミックと同様にフィラーへの接着が求められ、セラミックに準じた接着前処理と接着性レジンセメントが用いられる^{1,2,15)}。レジンブロックの短期間における脱離原因として、サンドブラスト処理およびプライマー処理の有無に関係性があることが報告されている⁷⁾。われわれは、レジンブロックとレジンセメントの接着性について報告し、各メーカー指定のレジンセメントの接着性について報告し、各メーカー指定のレジンセメントを用いても同様の接着性ではないことを確認した¹⁶⁾。また、レジンブロックの保険導入当初に懸念されていたこととして、破折、摩耗および着色(変色)がある。

そこで本研究では、先ず無機フィラー含有量とレジンブロックの関係を見出すために、8種類の市販レジンブロックの物性を比較、検討した。

1. 市販レジンブロック

CERA は、平均粒径 300 nm のガラスフィラーを均一かつ高密度に重合させ、その間隙には 20 nm の球状フィラーが存在し、SEM 像において一様に粗造な構造が観察されている 17 。

CERA270は、メーカー公表によるとシラン処理をフィラー全面に行うことでCERAよりもナノフィラーの高密度化を図っており、その結果、CERAと比較して約5%の無機フィラー含有量の増加が認められた。これは、フィラーのシラン処理された表面が多くなることによりマトリックスレジンの馴染みが良好にし、フィラーとマトリックスレジンの馴染みが良好に

なったため、CERAよりも多くのフィラーを充填することが可能となったと考えられる。そのため、曲げ強さの向上が認められたと考えられた。また、フィラーは CERA と同一であることから、レジンブロックの物性にはフィラー含有量、粒径および形状だけではなく、フィラーに対する表面処理状態も関与することが示唆された。

HC は、2.5もしくは $10 \, \mu \text{m}$ の球状凝集フィラーが散在され、その間隙にはナノフィラーが高密度に存在し、数 μm の球状凝集フィラーには一部気泡状構造が認められたと報告されている 17 。この気泡状構造はフィラーとして含まれているジルコニウムシリケート 18 の脱落であると考えられ、一つの要因としてフィラーの脱落によりマトリックスレジンが露出するため8種類のレジンブロックの中で KAB に次いで高い摩耗量を示したと考えられた。

VE は、レジンブロックの一般的な製造方法である レジンにフィラーを入れて重合させる構造とは全く異 なり、酸化アルミニウムで強化された多孔質の長石系 セラミックスにモノマー混合体を浸透させ重合させた 構造である^{19,20)} ため,他のレジンブロックと比較し て有意に高い無機フィラー含有量および表面硬さ, さ らに有意に低い摩耗量となった。また、2軸曲げ強さ は他のレジンブロックと比較して有意に低いことか ら、セラミックスに近似した構造を示しており、セラ ミックス内あるいはセラミックスとマトリックスレジ ン間に亀裂が進展することにより破壊が生じ、2軸曲 げ強さが低くなったと考えられた。さらに、弾性率が 他のレジンブロックと比較して高いことからも、VE は本研究で用いたレジンブロックの中では硬くて脆い という最もセラミックスに似た傾向を示すこと示唆さ れた。

KZR2 は、約700 nm のガラスフィラーと一次粒子が600 nm 以下のセラミック・クラスター・フィラーの粒子径を近づけることにより、2つのフィラーとマトリックスレジンの境界を不明瞭化することによりレジンブロックの表面の均質化を図っている²¹⁾。また、レジンブロック表面の均質化により、亀裂進展が複雑になることから破壊が起こりにくいためサーマルサイクル前は270 MPa 以上の2 軸曲げ強さとなり、かつ低い摩耗量を示したと考えられた。

KABは、表面処理後の超微粒子フィラーを圧縮し、レジンモノマーを浸透、重合させることにより超微粒子フィラーのみを高密度に配合したブロックである²²⁾。そのため、SEM像においてフィラーの形状が確認できるのは高倍率の30,000倍で、微小のナノフィラーが高密度に重合されていると報告されている¹⁷⁾。

従って、フィラーの表面積が増加し、フィラー含有量を高めることが困難となり、マトリックスレジン部が多くなることから、他のレジンブロックと比較して低い表面硬さおよび弾性率と高い摩耗量であったと示唆された。

EB は、200 nm のシリカおよびジルコニア球状フィラーが高密度に配合 $^{16)}$ されているため、無機フィラー含有量は71.4 wt% と高く、高い表面硬さと 2 軸曲 が強さを示したと考えられた。

DEN は、700 nm の不定形または球状のシリカおよびバリウムガラスをフィラーとして配合し、無機フィラー含有量は72 wt%以上と高いため、比較的高い表面硬さと低い摩耗量を示したと考えられた。

無機フィラー含有量は、KAB が 60 wt% 以下の結 果となった。今回の測定方法ではフィラー表面のシラ ン処理を除いた重量となる。無機フィラー含有量の公 表値は、フィラーとフィラー表面に処理されたシラン カップリング剤を含めた値もあるため、実際のレジン ブロックのフィラー公表値より数%低い値23)となっ たと考えられた。フィラーの表面積は使用されるシラ ンカップリング剤の処理量に影響を与えるため、超 微粒子フィラーのみを充填している²²⁾ KAB のシラン カップリング剤の量は多くなると思われる。また、フィ ラーのシラン処理前の無機フィラー含有量を公表する メーカーもあれば、シラン処理を含む無機フィラー含 有量を公表するメーカーもあると Sabbagh らは報告 している²⁴⁾。本研究においても、メーカーが公表して いる無機フィラー含有量を下回るレジンブロックが多 い結果を示した。KABを除くその他のレジンブロッ クはフィラー表面のシラン処理を除いた重量であって も無機フィラー含有量が60wt%を超えていることか ら、高いフィラー含有量であることが示唆された。

硬さ試験には従来ビッカース硬さやヌープ硬さなど、圧子を試料に押し込み、できた圧痕から硬さを算出する方法が用いられてきた²⁵⁾が、この測定方法では、試料表面にできた圧痕が弾性回復により不正確になる、圧子の押し込みにより試料表面に隆起や沈降現象が起きるため、肉眼的計測に差が生じやすく、また塑性変形のみによる硬さしか得ることができないという欠点があった。本研究で用いたダイナミック表面硬さは、圧子を押し込む過程を連続的に計測することで、試験力と圧子侵入深さの関係から硬さだけではなく弾性率なども評価することができ、破壊の割合が小さく、試料の一部にて測定ができる²⁷⁾という特徴がある。東江らは、ダイナミック硬さはコンポジットレジンの硬さの評価に有効であることを報告している²⁶⁾ことから本研究において対象としているレジン

ブロックの硬さ評価として妥当であると考える。コンポジットレジンのフィラー含有量と機械的性質について、Fujii ら²⁸⁾ と宮崎ら²⁹⁾ はフィラー含有量と硬さおよび弾性率に正の相関が認められたと報告している。今回の結果からも、レジンブロックにおいて正の相関が認められ、同様の傾向が認められることが示された。

Lauvahutanon ら 30) は、水中保管とサーマルサイク ルはレジンブロックの曲げ強さおよび曲げ弾性率に影 響すると報告している。本研究において2軸曲げ試験 で CERA, HC および VE はサーマルサイクル後に有 意な2軸曲げ強さの低下は示されなかったが、すべて のレジンブロックでサーマルサイクル後に2軸曲げ強 さの低下が認められたことから、マトリックスレジン の吸水によるレジンブロックの劣化、あるいはマト リックスレジンとフィラー界面のシランカップリング 層の劣化のため曲げ強さが低下したと示唆された。矢 谷らの報告 31) においても、本研究と同様に水中浸漬 後にレジンブロックの平均2軸曲げ強さの低下が認め られた。また、すべてのレジンブロックはサーマル サイクル後も 140 MPa 以上の 2 軸曲げ強さを示した ことから、JIS 規格の歯科用セラミック材料(JIS T 6526:2012) においてクラス2に分類³²⁾ され, 2軸 曲げ強さの見地から単独であれば臼歯部クラウンに適 していると考えられた。試験後のレジンブロックの表 面観察によりフィラーの脱落や亀裂の進展など物性に 関連する有用な所見が得られるのではないかと思われ た。

今回、摩耗量の測定に用いた2体摩耗試験はアンタゴニストとしてダイヤモンドを用いて行っているため、エナメル質より硬く、実際の口腔内と比較して過酷な条件下での摩耗試験であることが推察できる。このような厳しい条件下においてもレジンブロック間で明らかな有意差が認められることから、口腔内でも摩耗に差が生じる可能性が高いと考えられる。そのため、レジンブロックの機械的性質の良否だけではなく、対合歯への影響を考慮する必要があると示唆された。

市販レジンブロック 8種類を用いて検討した結果, 無機フィラー含有量の増加によって表面硬さの向上および摩耗量の低下を認めたが, 曲げ強さとの関与は低かった。また, 市販ブロックで無機フィラー含有量の面から検討を行ったが, VE のようにセラミックスとコンポジットレジンを融合したハイブリッドセラミックス 333 や, KAB のようにフィラーを高密度に圧縮後, マトリックスレジンを浸潤させブロック化している 220 など, フィラーおよびマトリックスレジンの構成のみならず, ブロックの製法が異なることから, その特性はさまざまであり, 画一化は困難である。これらの差

異は、レジンブロックに含有されているフィラーが異なることが大きな影響を与えていると考えられる。したがって、同一のフィラーを用い、含有量のみを変化させた場合でなければレジンブロックの特性を図ることは難しいと思われる。

そこで、無機フィラー含有量がレジンブロックの特性に及ぼす影響をより明確にするため、試作ブロックを作製し、同一組成における無機フィラー含有量の増減がレジンブロックに与える影響に関してさらなる検討を行った。

2. 試作ブロック

レジンブロックは平成 26 年度より保険適用となったが、その材料条件は前述の通り厚生労働省から示された CAD/CAM 冠用材料の定義のみで、ISO や JIS の規格が整備されておらず性能基準が明確ではなかった。そのため、日本歯科材料工業協同組合より「CAD/CAM 冠用歯科切削加工用レジン材料」(JDMAS 245-2017)が制定された³⁴⁾。そこで、試作レジンブロックの研究においてはレジンブロック規格³⁵⁾ の 3 点曲げ試験の研磨条件である #2,000 を基準とし、表面硬さ試験、3 点曲げ試験および 3 体摩耗試験を行い、さらに審美的側面として重要な色調変化に関して着色試験後の色差により検討した。

その結果,無機フィラー含有量と表面硬さは非常に高い正の相関性 (r=0.98) を認めた。市販レジンブロックを用いた検討においても非常に高い正の相関性 (r=0.91) を示したことから,表面硬さはレジンブロックの無機フィラー含有量に対するレジンブロックの物性評価において,レジンブロックの種類および製法に関わらず有効であると考える。

JDMAS³⁵⁾ の3点曲げ強さは、水中7日間保管に よって初期値より20%低下を示すことを踏まえた値 に設定されている³⁴⁾。C300 は他のレジンブロックと 比較して高い曲げ強さを示したが、水中保管によって 有意な曲げ強さの低下を示した。これは無機フィラー 含有量が高いため、フィラー表面のシランカップリン グ層の加水分解によりフィラーが容易にマトリックス レジンより脱離し、機械的強度が低下したと示唆され る。破断面の SEM 観察像では、水中保管の延長によっ てフィラーの脱離が多くみられた。また、CA および CBは、C300より無機フィラー含有量が低いことか らコントロール群においてもマトリックス部が剥離さ れているような凹みが観察され、破壊起点の進展が顕 著であったと考えられる。また、CBの水中180日間 保管群の破断面は大きく陥没していたが、コントロー ル群と比較して水中保管後の3点曲げ強さにおいては 有意な低下を示さなかった。これは、マトリックスレ

ジンが疎水性モノマーである Bis-MEPP と Bis-GMA より吸水性が低い UDMA から構成されているため、 CBのように無機フィラー含有量が低くマトリックス レジンが多い場合は、機械的強度は低くなるが、マト リックスレジンの吸水が抑えられ、水中保管後も3点 曲げ強さが有意に低下しなかったと考えられる。さら に C300 と異なり CA および CB は、7 日群は3 点曲 げ強さが低下するものの. 180 日群ではコントロール 群と同等の曲げ強さを示したことから、今回の組成の 材料では、マトリックスレジンの増加に伴う長期水中 保管に対する抵抗性が示唆された。ただし、破断面 の SEM 観察像からは前述の通り破壊の進展が顕著で あることから、マトリックス部の吸水による影響をさ らに詳細に検討する必要があると思われた。無機フィ ラー含有量と3点曲げ強さではすべての群において有 意な正の相関性を認めたことから、同一組成における レジンブロックの曲げ強さは無機フィラー含有量の影 響を受けることが示唆された。

無機フィラー含有量と摩耗量との間には高い負の相関性が認められ、フィラー添加によって機械的性質が向上し、耐摩耗性を示したと示唆された。一般的にフィラーはコンポジットレジンの耐摩耗性を向上させ、以前の研究において、フィラー含有量の増加により耐摩耗性が向上することが報告36-38)されており、本研究で得られた結果と一致していた。しかし、レジンブロックの2体摩耗試験と3体摩耗試験の結果が異なったという報告もあることから39)、摩耗は被検試料のみではなく、アンタゴニストや介在物の有無・種類、荷重そして温度などの因子の組み合わせによる影響も加味されるため、その挙動はより複雑であり、本研究のように材料の組成が同じであっても、摩耗試験法により摩耗量および無機フィラー含有量の増減による影響が同じ傾向とならない可能性も推察される。

コンポジットレジン系材料は、着色性が臨床において問題とされている。本研究においては色差を用いてレジンブロックの着色性を検討した。色差とは、二つの色の間に知覚される色の隔たり、またはそれを数量化した値⁴⁰⁾を示し、着色試験前との差を比較、検討した。Acarら⁴¹⁾は、2種類のレジンブロックと二ケイ酸リチウムガラスセラミックスブロックおよびナノコンポジットレジンのサーマルサイクリングにおけるコーヒーの染色性を比較し、レジンブロックの種類によって臨床的許容値を上回る染色性を示したことを報告している。また、Arochaら⁴²⁾はレジンブロックと間接法コンポジットレジンの着色を比較し、レジンブロックであっても製品により耐着色性が異なることが推察さ

れた。製品間における、耐着色性の違いは、マトリックスレジンのモノマーの親疎水性の特徴、フィラーとマトリックスレジンの結合力およびフィラー表面のシランカップリング処理状態に左右されると考える。本研究で用いたレジンブロックは同一組成であるため、マトリックスレジン量の差が明確に反映されると考えられる。さらに、コンポジットレジン系材料の変色には内的および外的要因があり、未重合部は内的変色を引き起こすことが知られている。しかしながら、レジンブロックは高温・高圧下で十分な重合が行われていて均質かつ安定した材料⁴³⁾であることから、これらの内的変色は引き起こされにくいと考えられる。

また、コンポジットレジン系材料の着色性に関して は種々の検討がなされており42-54),染色性は赤ワイン が最も高く、次いでコーヒー、紅茶、コーラ、蒸留水 の順と報告されている44)。本研究では比較的に年齢を 問わず消費されている飲料であるコーヒーを用いて検 討を行った。コーヒーおよび紅茶中の糖は色差を増 大させることが報告されている⁴⁵⁾ ため、それらの影 響がなく、相対的に見て同濃度であるといった観点 から液体コーヒーを選択し、着色試験を行った。そ の結果, C300 は着色期間によって色差に有意な差は 認められなかった。一方, CA は14 日目, CB は7日 目から有意な色差の増加が認められた。これはマト リックスレジンへのコーヒー溶液の吸収が生じたこと により、色差に影響を及ぼしたと考える⁴⁹⁾。最も無機 フィラー含有量の低い他のレジンブロックと比較して CB は早期に着色性を示したことから、マトリックス レジンの含有量の増加が着色性を増加させると示唆さ れた。C300 は高い無機フィラー含有量とその組成か ら、28 日目までは有意な着色性がみられなかったと 考える。in vitro における 28 日間浸漬は、in vivo に おける約2.5年間に値するとされており^{42,50,51)}. 保険 診療を想定した補管期間の2年間を想定する研究と して妥当な評価であったと考える。しかし、in vitro な実験方法であるため、実際の口腔内においては咬 合やブラッシング、プラークの付着などにより表面 の粗造化が進行することが考えられ、実験値よりも 色差は大きくなることが示唆される。色差の値と許 容度の関係については多数の報告があり、Vichi ら⁵²⁾ は *△E**ab の値を 3 つに分類し、 *△E**ab<1.0 は人間の 目で認められず、1.0<\(\delta E^*\)ab<3.3 は、臨床的許容値と し、 ΔE^* ab>3.3 は臨床的に許容されないという。また、 Douglas ら⁵⁵⁾ は、50%の歯科医師が許容できないと される ΔE^* ab を 2.6 と報告している。人間の目で判別 不能な ΔE*ab が <1.0 50) や、<1.5 53)。臨床的な許容上 限が ΔE^* ab= $3.3^{54.56)}$ など、その基準は必ずしも一致し

ていることではなかったが、得られた値を単純に比較すると 28 日目において CB の色差は C300 の約 2 倍以上であり、無機フィラー含有量の差(18.7 wt%)が 2 倍以上の変色をもたらしたと考えられる。また、 L^* 、 a^* 、 b^* については、 L^* は明度を示し、 a^* は+方向で赤、一方向で緑、 b^* は+方向で黄、一方向で青を表す 57)。 b^* はすべてのレジンブロックで浸漬時間が長くなると+となり、黄色系に変色していた。これは、コーヒーに含まれる低極性の黄色の色素 42.441 によって変色が生じたと考える。Saba ら 501 は、コーヒー浸漬後のレジンブロックの着色と微小硬さの低下を報告しており、コーヒー溶液による物性の低下を示した。したがって、レジンブロックも従来のコンポジットレジンで周知のように、吸水による物性低下および着色への影響が懸念されると示唆された。

以上のように、無機フィラー含有量を変えた試作レジンブロックでは、表面硬さ、3 点曲げ強さ、摩耗量および着色性に関連することが示唆された。

結 論

本研究では、無機フィラー含有量の観点からレジンブロックの特性を検索するために、8種類の市販レジンブロックおよび市販大臼歯部用レジンブロック(C300)とC300と同一組成で無機フィラー含有量が異なる2種類の試作レジンブロック(CAおよびCB)を用いて種々の性質を検討し、以下の結論を得た。

- 1. 市販および試作レジンブロックのいずれでも無 機フィラー含有量と表面硬さとの間には強い正の 相関が認められた。
- 2. 市販レジンブロックでは、無機フィラー含有量と曲げ強さとの間には有意な相関は認められなかった。一方、同一組成である試作レジンブロックでは、無機フィラー含有量と曲げ強さとの間には高い正の相関を示し、かつ、無機フィラー含有量の増加により曲げ強さの向上が認められた。
- 3. 市販および試作レジンブロックのいずれでも無機フィラー含有量と摩耗量は強い負の相関が認められた。
- 4. 試作レジンブロックは、無機フィラー含有量の減少によって経時的に易着色性を示した。

話 態

稿を終えるにあたり、終始御懇切なる御指導、御校閲を賜りました本学口腔科学講座クリニカル・バイオマテリアル学分野 二瓶智太郎教授に深甚なる謝意を表すとともに、御校閲、御助言をいただきました日本大学松戸歯学部歯科生体材料学講座 谷本安浩教授に厚く御礼申し上げます。

さらに、本研究を遂行するにあたり、終始多大なる御指導、ご教授を賜りました本学口腔科学講座クリニカル・バイオマテリアル学分野 大橋 桂准教授に深甚なる謝意を表します。

最後に、本研究を御支援いただきました本学口腔科学講座クリニカル・バイオマテリアル学分野教室員各位に厚く 御礼申し上げます。

本学位申請まとめ論文は亀山ら 36): 日歯理工誌, 36: 453-459, 2017の一部および亀山ら 58): 日歯理工誌, 39: 77-86, 2020の一部をまとめたものである。

本研究に関連して、株式会社ジーシーより試作 CAD/ CAM 冠用ハイブリッドレジンブロックの提供を受けましたが、開示すべき利益相反関係はありません。

文 献

- 1. 宮崎 隆, 堀田康弘, 片岡 有ほか:保険適用 CAD/ CAM システムの特徴. 日本デジタル歯科学会誌. **5** (1):11-16, 2015.
- 2. 疋田一洋: CAD/CAM 冠と歯科における CAD/CAM 技術の現状. 接着歯学. **32**(4): 226-231, 2014.
- 3. 新谷明一, 三浦賞子, 小泉寛恭ほか: CAD/CAM 冠の 現状と将来展望. 日補綴会誌. **9**:1-15, 2017.
- 4. 藤井孝政, 田中昌博: CAD/CAM 冠 CAD/CAM 製作によるハイブリッドレジンクラウン . 日歯理工誌. **33**(6): 523-526, 2014.
- 5. 末瀬一彦: CAD/CAM システムのよる歯冠修復を振り返って、歯産学誌. **29**(1): 3-8, 2015.
- 6. 宮崎 隆, 堀田康弘, 藤島昭宏ほか: CAD/CAM 用歯 科材料の進化. 昭和学士会誌. **75**(1): 12-20, 2015.
- 7. 末瀬一彦:保険診療に導入された「CAD/CAM 冠」 の初期経過に関する調査研究. 日本デジタル歯科学会 誌. **5**(1): 85-93, 2015.
- 8. 山瀬 勝, 曽布川裕介, 石田鉄光ほか: CAD/CAM レジンクラウンの 2 年間の臨床経過観察. 日補綴会誌. **9**: 137-144, 2017.
- 9. 株式会社ジーシー:歯科用レジンブロックの製造方法. WO2015/045698 A1. 2015-04-02.
- Nihei T, Dabanoglu A, Teranaka T et al.: Threebody-wear resistance of the experimental composites containing filler treated with hydrophobic silane coupling agents. Dent Mater. 24: 760-764, 2008.
- 11. 山田敏元, 宇野 滋, 杉崎順平: コンポジットレジン 開発の歴史. 接着歯学. **32**(1): 63-71, 2014.
- 12. 日比野 靖: ライブ歯科理工学 よくわかるやさしい 講義中継 – ; 第 2 版, 学研書院, 東京, 190-192, 2009.
- 13. 平澤 忠, 荒木吉馬, 大野弘機ほか: 要説 歯科材料 学; 第8版, 医歯薬出版, 東京, 245-246, 1999.
- 小倉英夫,高橋英和,宮崎 隆ほか:コア歯科理工学;
 第1版,医歯薬出版,東京,68-69,2008.
- 15. 伴 清治: 臨床家のための CAD/CAM マテリアルの 基礎知識. 補綴臨床. **49**:60-77, 2016.
- 16. 山口紘章, 亀山祐佳, 三宅 香ほか: CAD/CAM 冠用 レジンブロックに対するレジンセメントの接着耐久

- 性について. 接着歯学. 34:133-140, 2016.
- 17. 宇野 滋, 阿保備子, 山田敏元:保険適用 CAD/CAM 冠用レジンブロックの SEM 観察. 接着歯学. **33**(2): 83-88, 2015.
- 18. 北村敏夫, 薗井秀次, 中塚稔之: 松風ブロック HC の 材料的特性について. 歯産学誌. **29**(1):15-18, 2015.
- 19. 堀田康弘: CAD/CAM レジンブロック. 日歯理工誌. **34**(1): 25-26, 2015.
- 20. 野川裕樹: ビタ エナミック. 日歯理工誌. **34**(1): 31-32, 2015.
- 21. 山添正稔, 加藤喬大, 松浦理太郎ほか: ヤマキン 「KZR-CAD HR ブロック 2」の特性. 日本デジタル歯 科学会誌. **6**(1): 23-27, 2016.
- 22. 菊池琢伸:新規製造方法を採用した「カタナ アベン シア ブロック」の特性. 日本デジタル歯科学会誌. **6**(1):13-16, 2016.
- Hirayama S, Iwai H, Tanimoto Y et al.: Mechanical evaluation of five flowable resin composites by the dynamic micro-indentation method. J Dent Biomech. 5: 1–8, 2014.
- Sabbagh J, Ryelandt L, Bachérius L et al.: Characterization of the inorganic fraction of resin composites. J Oral Rehabil. 31: 1090–1101, 2004.
- 25. 中嶌 裕, 西山典宏, 宮崎 隆ほか: スタンダード歯科理工学-生体材料と歯科材料-;第6版, 学建書院, 東京, 32-33, 2016.
- 26. 東江文香, 前田 徹, 滑川初枝ほか:光重合型コンポジットレジンのダイナミック硬さ. 日歯保存誌. **39** (2):530-535, 1996.
- 27. 前田豊一, 湖中泰徳, 川崎健史:島津ダイナミック超 微小硬度計 DUH-211 とその測定例. 島津評論. **63**(3・ 4): 201-209, 2006.
- Fujii K, Ginya K, Arikawa H et al. Composite Restorative Resins Part 2 Physical and Mechanical Properties of UV and Visible Light-activated Composite Resins. Dent Mater J. 5(2): 252–259, 1986.
- 29. 宮崎光治, 古本孝博, 堀部 隆ほか:光重合硬質レジンの組成と物理的および科学的性質との関係. 日補綴会誌. **33**(3):510-516,1989.
- 30. Lauvahutanon S, Takahashi H, Shiozawa M *et al.*: Mechanical properties of composite resin blocks for CAD/CAM. *Dent Mater J.* **33**(5): 705–710, 2014.
- 31. 矢谷博文, 要 智子, 若林一道: CAD/CAM 冠大臼歯 適用における長期的耐久性の予測 破壊強度評価に もとづく将来展望. 補綴臨床. **49**(5): 477-494, 2016.
- 32. JIS T 6526: 2012. 歯科用セラミック材料. 日本規格 協会.
- 33. 伴 清治 編著: CAD/CAM マテリアル完全ガイド ブック; 第1版, 医歯薬出版, 東京, 74-81, 2017.
- 34. 熊谷知弘: CAD/CAM 冠の大臼歯適用までの背景. 日 歯理工誌. **37**: 131-134, 2018.
- 35. JDMAS 245-2017: CAD/CAM 冠用歯科切削加工用レジン材料. 日本歯科材料工業協同組合.

- 36. 亀山祐佳, 大橋 桂, 山口紘章ほか: CAD/CAM 冠 用ハイブリッドレジンブロックの物性に関する研究. 日歯理工誌. **36**(6): 453-459, 2017.
- 37. 坪田圭司, 角野奈津, 山路 歩ほか: 臼歯部用コンポジットレジンの wear および曲げ特性. 日歯保存誌. **56**:169-177, 2013.
- Lim BS, Ferracane JL, Condon JR et al.: Effect of filler fraction and filler surface treatment on wear of microfilled composites. Dent Mater. 18(1): 1-11, 2002.
- 39. Stöckl C, Hampe R, Stawarczyk B *et al.*: Macro- and microtopographical examination and quantification of CAD-CAM composite resin 2- and 3-body wear. *J Prosthet Dent.* **120**(4): 537–545, 2018.
- Acar O, Yilmaz B, Altintas SH et al.: Color stainability of CAD/CAM and nanocomposite resin materials. J Prosthet Dent. 115(1): 71-75, 2016.
- 42. Arocha MA, Basilio J, Llopis J *et al.*: Colour stainability of indirect CAD-CAM processed composites vs. conventionally laboratory processed composites after immersion in staining solutions. *J Dent.* **42**(7): 831–838, 2014.
- 43. Stawarczyk B, Sener B, Trottmann A et al.: Discoloration of manually fabricated resins and industrially fabricated CAD/CAM blocks versus glass-ceramic: effect of storage media, duration, and subsequent polishing. Dent Mater J. 31: 377–383, 2012.
- 44. Ertaş E, Güler AU, Yücel AC *et al.*: Color stability of resin composites after immersion in different drinks. *Dent Mater J.* **25**: 371–376, 2006.
- Guler AU, Yilmaz F, Kulunk T et al.: Effects of different drinks on stainability of resin composite provisional restorative materials. J Prosthet Dent. 94: 118–124, 2005.
- 46. 原 健一郎, 大橋 桂, 二瓶智太郎: フロアブルコンポジットレジンの着色性. 神奈川歯学. **50**:9-19, 2015.
- 47. 石浦雄一, 宮田望美, 割田研司ほか: 歯冠用硬質レジンのコーヒー液浸漬時の色調変化について. Dental Med Res. **30**: 9-14, 2010.
- 48. 平野 進, 齊藤仁弘, 西山 實ほか: 飲食物類似溶液 中に長期浸漬したコンポジットレジンの色調変化. 日 歯理工誌. **16**: 472-478, 1997.
- Um CM, Ruyter IE: Staining of resin-based veneering materials with coffee and tea. *Quintessence Int.* 22 (5): 377–386, 1991.
- Saba DA, Salama RA, Haridy R: Effect of different beverages on the color stability and microhardness of CAD/CAM hybrid versus feldspathic ceramic blocks: An in-vitro study. *Future Dental Journal*. 3: 61-66, 2017
- 51. Ardu S, Duc O, Di Bella E *et al.*: Color stability of different composite resins after polishing. *Odontology*.

- **106**(3): 328–333, 2018.
- 52. Vichi A, Ferrari M, Davidson CL: Color and opacity variations in three different resin-based composite products after water aging. *Dent Mater.* **20**(6): 530–534, 2004.
- 53. Nasim I, Neelakantan P, Sujeer R *et al.*: Color stability of microfilled, microhybrid and nanocomposite resins-an in vitro study. *J Dent.* **38**(2): 137-142, 2010.
- 54. Ruyter IE, Nilner K, Moller B: Color stability of dental composite resin materials for crown and bridge veneers. *Dent Mater.* **3**(5): 246–251, 1987.
- 55. Douglas RD, Steinhauer TJ, Wee AG: Intraoral deter-

- mination of the tolerance of dentists for perceptibility and acceptability of shade mismatch. *J Prosthet Dent.* **97**(4): 200–208, 2007.
- 56. Wieckiewicz M, Opitz V, Richter G *et al.*: Physical properties of polyamide-12 versus PMMA denture base material. *Biomed Res Int.* 2014: 150298, 2014.
- 57. 大槻昌幸:歯のホワイトニング治療時の測色. 日歯理 工誌. **37**(1): 25-28, 2018.
- 58. 亀山祐佳, 大橋 桂, 和田悠希ほか: 無機フィラー含有量の違いによる CAD/CAM 冠用ハイブリッドレジンブロックの性質. 日歯理工誌. **39**(1): 77-86, 2020.