HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Chemical modification to suppress metal ions elution of dental orthodontic stainless steel wire surface [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	玉木, 宏典
Citation	北海道大学. 博士(歯学) 甲第13852号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/77858
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Hironori_Tamaki_abstract.pdf (論文内容の要旨)

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称　博士（歯学）　氏　名　玉　木　宏　典

学　位　論　文　題　名

Chemical modification to suppress metal ions elution of dental orthodontic stainless steel wire surface

（　矯正歯科用ステンレススチールワイヤーへの
イオン溶出抑制を目的とした表面化学修飾　）

キーワード
(Dental orthodontic wire , electro polymerization , self-assembly monolayer, polyamine modification , suppression of ion elution)

近年の医療材料には,機械的,機能的特性の進歩だけではなく生体適合性という面も必要不可欠である. 歯科の分野においては様々な合金が使用されているが, 生体適合性という面からメタルフリーでの治療への対応がなされてきている. 矯正歯科臨床においては,メタルフリーへの転換は技術的に難しく治療に多くの合金が用いられているのが現状である.その中でとりわけ使用頻度の高い合金としてステンレススチール（以下,SUS）が挙げられる.矯正歯科材料として用いられているステンレススチールワイヤーは SUS304 と分類され曲げ強さ, 加工性, 耐久性を高めたものとして有用である.SUS の特徴として, 常態で厚さ約 1-3 nm の不動態被膜であるクロムの水和オキシ酸化物を形成することで高い耐食性を示すが, 一ヶ月以上という比較的長期間口腔内で使用することが多い矯正臨床においては,ニッケルイオンやクロムイオンなどが溶出しやすい環境である.この溶出されたイオンは不完全抗原（ハプテン）と呼ばれ体内のタンパク質と結合しⅣ型アレルギーに分類される金属アレルギー発症の原因と考えられている.

そこで本研究では,金属酸化物の表面処理・改質剤として注目されているアルキルホスホン酸の一種であるオクタデシルホスホン酸とポリピロール誘導体による電解重合を用いた表面化学修飾を行う事により SUS 表面からの金属イオン溶出の抑制効果の可能性について検討した. オクタデシルホスホン酸は歯科用シランカップリング

処理と同様の反応機構により金属酸化物表面へと自己集積し,単分子膜 (Self Assembled Monolayer, 以下 SAM と略記) を形成する事,更に規制された SAM はシラン処理よりも強固な結合を示す事が知られており,様々な材料・製品の表面処理剤,改質剤として工業分野で広く応用されている.更に, オクタデシルホスホン酸の代わりに末端に反応性官能基を持つアルキルホスホン酸(10-カルボキシデシルホスホン酸)を用いる事により,アルキル鎖末端へと抗菌性を有する事が知られているポリアミンを結合させた SAM を作成し,上述と同様の検討を行った.

長さ 8.0 cm に規格化した矯正歯科用 SUS ワイヤーをアセトン, メタノール中で超音波洗浄, オクタデシルホスホン酸を溶解した脱水エタノールへと浸漬 (2 時間), オーブンにて 48 時間加熱処理 (120℃) を行い, ワイヤー表面へと SAM を形成した. 同様に同じ長さの SUS ワイヤーを洗浄, 10-カルボキシルデシルホスホン酸を溶解した脱水エタノールへと浸漬 (2 時間) し,次いでポリアミンと脱水縮合剤 DMT-MM を溶解した脱水エタノールへと浸漬 (2 時間) した. DMT-MM はアルキル鎖末端のカルボキシル基とポリアミンのアミノ基とのアミド結合形成を促進する触媒として機能する.その後オーブンにて 48 時間加熱処理 (120℃) を行い, ワイヤー表面に SAM を形成した.

ぬれ性の評価としては接触角測定試験を行った. 試験はコントロールおよびアルキルホスホン酸の一種であるオクタデシルホスホン酸, 10-カルボキシデシルホスホン酸,末端にポリアミンを結合させた 10-カルボキシデシルホスホン酸で SUS304 プレート表面へと形成した SAM に対し, 蒸留水 10μl, 垂直滴下の条件で接触角計を用いて蒸留水とプレート界面の接触角を測定した. その結果, コントロールが 52±4° であったものが各々, 65±4° , 27±6° 58±8° へと変化した. SAM が形成される際に, 親水性部位であるホスホニル基が基材表面へと化学結合し,その結果,長鎖アルキル鎖が新たな表面を形成, 長鎖アルキル基の物性に依存した表面物性を示す. 本実験結果においても, ３種類のアルキルホスホン酸を用い SAM 形成した際の SUS 表面のぬれ性が変化しており,SAM 形成が行われたことが確認できた. オクタデシルホスホン酸 SAM では接触角の増加から,表面の疎水性の増加が示された. 一方,10-カルボキシデシルホスホン酸 SAM では,ぬれ性の向上が示された. 更にこの試料へとポリアミンを結合させると,接触角の再増加が認められた.これらの表面性状の変化は,試料表面への SAM の形成を示している.これらの結果から,SAM 形成法を用いると長鎖アルキル基を選択することによりワイヤーの表面性状のコントロールが可能であることが示唆された.

次に金属イオン溶出測定試験を行った．浸漬液として，塩酸，リン酸，乳酸，生理食塩水を用いた．塩酸は 0.05M,リン酸は 0.1M,乳酸は 1M,0.1M それぞれに調整した．オクタデシルホスホン酸を用いて SAM 形成したワイヤーおよび末端にポリアミンを結合させた 10-カルボキシデシルホスホン酸を用いて SAM 形成したワイヤー,SAM を形成していないコントロールを 10ml の各浸漬液に浸漬し，恒温装置内に設置した振盪機にて 37℃で 1 週間振盪した．また生理食塩水,0.1M 乳酸に関しては同様の条件で 4 週間振盪した．その後， 誘導結合プラズマ質量分析装置(8800 ICP-QQQ アジレントテクノロジー)にてクロムイオンおよびニッケルイオンの溶出濃度を測定した．
金属イオン溶出測定試験の結果，コントロールと比較し塩酸を除く全ての浸漬条件において SAM 形成群では金属イオンの溶出が有意に抑制されていた．また末端にポリアミンを付加した SAM においても同様に金属イオンの溶出が有意に抑制されていた.
各溶液に浸漬した条件下において，生理食塩水を除く全ての溶液においてクロムがニッケルより大きな溶出量を示した．これは，ステンレスにおけるクロム，ニッケルの組成比が約 2:1 の割合であるため，組成比の違いによりクロムの溶出が大きくなったと考えられる．さらに，1 週間では溶出量が微量であった 0.1M 乳酸,生理食塩水では,4 週間という比較的矯正歯科治療下での条件に近い期間による浸漬により検討可能なイオンの溶出が得られた.乳酸に着目すると濃度を１０分の１にしても浸漬期間を４倍にすることによって同等の溶出量が得られることが分かった.またポリピロール誘導体による電解重合を用いた条件下でも有意にイオンの溶出が抑制されることが分かった。

本研究の結果から,矯正用ステンレススチールワイヤー表面に化学修飾を形成することにより，金属イオンの溶出が抑制されることが示唆された.また末端にポリアミンを結合させた SAM 形成群においても同様の結果が得られたことから,金属イオンの溶出抑制能を付与しつつ,抗菌性を兼ね備える可能性が示された。