



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	金属イオン溶出抑制を目的とした矯正用ステンレスワイヤーへの化学修飾について〔論文内容及び審査の要旨〕
Author(s)	土屋, 聡
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(歯学)
Dissertation Number	甲第12593号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65527
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Satoshi_Tsuchiya_abstract.pdf, 論文内容の要旨



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 土 屋 聡

学 位 論 文 題 名

金属イオン溶出抑制を目的とした 矯正用ステンレスワイヤーへの化学修飾について

ステンレススチール（以下、SUS）は、常態では不動態被膜による高い耐食性を示すが、口腔環境に置かれる場合においてはクロムイオンやニッケルイオンなどの不完全抗原が溶出し、IV型アレルギー発症の原因となり得る。歯科臨床における SUS の使用は、手用器具や回転切削器具のように短時間の口腔内使用に留まる例と、矯正歯科用ワイヤーや矯正歯科用ブラケットなど数か月から数年に亘って口腔内に保持される例とに大別できる。ハプテンに起因するIV型アレルギーの発症リスクは、後者の使用例のほうが高いと考えるのが妥当であり、金属アレルギーと自覚していない患者、潜在患者への影響もまた無視できない。

そこで、本研究において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に着目し、オクタデシルホスホン酸による SUS の表面処理効果について検討することとした。オクタデシルホスホン酸は金属酸化物表面へと自己集積化し、単層膜（Self Assembled Monolayer, 以下 SAMと略記）を形成

する事が知られており、様々な材料・製品の表面処理剤、改質剤として工業的に応用されている。本研究では、矯正歯科用 SUS ワイヤーに SAM 形成を行い、ぬれ性を評価した後、形成された SAM の膜厚を測定した。次に、ワイヤーからの金属イオン溶出に対する SAM の溶出抑制効果を検討した。

長さ 9.0 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、乾燥後、オクタデシルホスホン酸を溶解した脱水エタノール中に浸漬（2 時間）、オーブンにて 24 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、パーフルオロオクチルホスホン酸、10-カルボキシデシルホスホン酸で SAM 形成した SUS304 プレートに対し、蒸留水 10 μ l、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° であったものが各々、65°、89°、27° へと変化した。また、ステンレス表面に形成されたオクタデシルホスホン酸の被膜厚さをエリプソメーターにて測定したところ 1.5 $\pm$ 0.2 nm と算出された。SAM 形成が生じると、親水性部位であるホスホニル基が基材表面と化学結合することにより長鎖アルキル鎖が新たな表面を形成し、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。本実験で用いたアルキルホスホン酸のうちオクタデシルホスホン酸、パーフルオロオクチルホスホン酸を用いた場合に接触角測定試験の結果から疎水性が増加したと考えられる。一方、10-カルボキシデシルホスホン酸を用いるとぬれ性が向上していることがわかる。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。オクタデシル基の鎖長は約 2.2nm であり、SAM を形成するには約 30 度傾くため、その膜厚が約 1.8nm になる事が知られている。膜厚測定の結果、ステンレス表面に形成されたオクタデシルホスホン酸の被膜厚さは 1.5 ± 0.2 nm と算出され、理論値より薄い皮膜が形成されていた。原因としては、理想的な密度の高い膜の形成ができていなかった可能性や、表面に細かな凹凸が存在したことなどが考えられる。今後は、より密度の高い SAM を形成するための成膜条件や機械的強度も併せて検討していく予定である。SUS ワイヤーは塩素イオンに弱いという特徴を持つため、実際にどのように腐食が生じているのかを観察するためワイヤー腐食試験を行った。試験は、SUS ワイヤーを 0.1M 塩酸、0.2M 塩酸、0.5M 塩酸に 7 日間浸漬し、酸腐食の様子を走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型蛍光 X 線分光分析装置で観察した。0.1 M の塩酸に浸漬した試料では顕著な孔食は見られず、コントロールに類似の SEM 像が観察された。

一方、0.2M の塩酸に浸漬した試料では孔食が確認された。0.5M 塩酸に浸漬した試料では、ワイヤー表面が繊維状に腐食されていた。前述のように、塩素イオンはステンレス表面の不動態被膜を破壊することが知られており、孔食が生じる原因とされている。本実験でも、0.2M 塩酸浸漬後のワイヤー表面に孔食が認められ塩素イオンにより局所的な不動態膜破壊が起きていることが推察された。さらに、0.5M 塩酸浸漬後では孔食は認められず、繊維状の腐食が観察された。濃度の増加に伴い、局所的な不動態被膜の破壊にとどまらず全腐食していることが推察された。SEM-EDS を用いて腐食前後のステンレス表層の元素の組成を調べたところ、0.2M 塩酸浸漬後、0.5M 塩酸浸漬後のワイヤー表層においてクロム、ニッケル、鉄の組成に変化が見られなかった。すなわち、腐食による元素の溶出は等比率で起きていることが考えられた。次に金属イオン溶出測定試験を行った。浸漬液として、生理食塩水、クエン酸、ギ酸、塩酸を用いた。クエン酸、ギ酸は 1M、塩酸は 0.1M 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 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 7 日間振盪した。その後、ICP 発光分光分析装置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、生理食塩水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。特に、1M ギ酸、0.1M 塩酸では有意水準 1%の有意差を認めた。また、生理食塩水に浸漬した時を除き、クロムがニッケルの約2倍の溶出を示した。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。また、0.1M 塩酸、1M ギ酸は 1M クエン酸と比較し、強い酸であるため、コントロールではクロム、ニッケルの溶出量が多いことから、SAM 形成による金属イオン溶出抑制効果が大きかったものと考えられる。

本研究の結果から、矯正用ステンレススチールワイヤーに SAM を形成することにより、不動態被膜の破壊が妨げられ、金属イオンの溶出が抑制されることが示唆された。