



# 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                                             |
| Author(s)        | 土屋, 聡                                                                             |
| Citation         | 北海道歯学雑誌, 39(2), 104-110                                                           |
| Issue Date       | 2019-03                                                                           |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/73657">https://hdl.handle.net/2115/73657</a> |
| Type             | journal article                                                                   |
| File Information | 39_02_03 Tuchiya.pdf                                                              |



## 原 著

# 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

土屋 聡<sup>1, 2)</sup>

**抄 録**：本研究の目的は、矯正歯科用ステンレススチールワイヤーにオクタデシルホスホン酸を化学修飾（SAM形成）することでワイヤーの表面を改質し、金属アレルギーの原因となる金属イオン溶出の抑制効果を評価することである。

実際に、臨床で用いているステンレススチールワイヤーを試料とし、SAM形成したワイヤー表面のぬれ性の変化、形成された膜厚の測定を調査した。また、各種浸漬液に対する金属イオンの溶出量を、ICP（プラズマ誘導発光分光分析機）を用いて測定した。

接触角試験より、接触角が増加したことから、SUS板表面が不動態被膜ではない別の疎水性被膜によってコートされたことを確認した。また、エリブソメーターで膜厚測定した結果、約 $1.5 \pm 0.2$  nmの被膜の形成を認めた。金属イオン溶出試験では、ワイヤーにSAM形成を行うことで、金属アレルギーを惹起する可能性のあるクロムイオン、ニッケルイオン共に溶出量が有意に減少することが明らかとなった。また、ギ酸、塩酸など強い酸に浸漬した場合では金属イオンの顕著な低下が見られた。このことから、SAMが強い有機酸や塩素イオンによる不動態皮膜の破壊を緩和したことが示唆された。

以上より、オクタデシルホスホン酸を化学修飾しワイヤー表面にSAM形成させることにより、金属アレルギーの原因となる金属イオン溶出の抑制効果があることが示唆された。

**キーワード**：オクタデシルホスホン酸、矯正歯科用ステンレススチールワイヤー（SUS）、ICP、SAM（self-assembled monolayer）

## 緒 言

歯科治療では合金を用いることが多く、歯科用金属溶出によるアレルギーが以前より問題視されている<sup>1-3)</sup>。歯科金属アレルギーはIV型アレルギーに分類され<sup>4, 5)</sup>、抗体が直接関与しない免疫反応で接触性皮膚炎、粘膜炎などに代表されるような遅延型アレルギーの症状を呈するものである<sup>6)</sup>。歯科医療では、Ni-Ti合金、金銀パラジウム合金、Co-Cr合金等が義歯の連結子、鑄造冠、矯正歯科用材料等として使用されているが、しばしばニッケル、クロム、銀、パラジウム、コバルトなどの元素がアレルギーとして問題とされている。そこで近年、歯科の分野において一部保険診療で金属アレルギーの患者に対し、メタルフリーでの治療が適応になるなど、歯科金属アレルギーへの対応がなされてきている。

矯正歯科臨床においても多くの合金を用いて治療を行っているが、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。一般的にSUSは、クロム量が高いと鉄の腐食量が減少することが知られており、使用環境、求められる耐久性に応じてクロム量を調整し、ニッケル、モリブデンなどの合金元素を添加するなどして、現在ではJISにおいて100種類程度のステンレス鋼種が規定されている。矯正歯科材料としてのSUSはSUS304と分類され、その組成としてクロムを10.5 %以上、ニッケルを8 %以上含み、曲げ強さ、加工性、耐久性を高めたものを使用している。しかし、組成として金属アレルギーの原因となるクロム、ニッケル等を含むため金属アレルギー患者への使用は原則禁忌とされている。また、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、口腔環境に

<sup>1)</sup>〒060-8586 札幌市北区北13条西7丁目

北海道大学大学院歯学研究科 口腔機能学講座 歯科矯正学教室（主任：飯田順一郎 教授）

<sup>2)</sup>〒060-8586 札幌市北区北13条西7丁目

北海道大学大学院歯学研究科 口腔健康科学講座 生体材料工学教室（主任：吉田靖弘 教授）

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（ハプテン）が溶出し、IV型アレルギー発症の原因となると考えられる。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の矯正歯科材料のように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<sup>7)</sup>、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。また、家庭用ステンレス製品からの金属の溶出に関しては、微量の鉄、クロムおよびニッケルが溶出するという報告があり<sup>8)</sup>、また、矯正歯科分野ではNi-Tiワイヤーの腐食による金属イオンの溶出についての報告があるが<sup>9)</sup>、矯正歯科用ステンレススチールワイヤーからも金属イオンが溶出している可能性も否定できず、またその報告は少ない。

そこで、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た<sup>10)</sup>。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<sup>11)</sup>、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<sup>12-17)</sup>。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。

## 材料および方法

### 1. 試料の作製

長さ9.0 cmに規格化した矯正歯科用SUSワイヤー（ツルクローム, 0.016"×0.022", ロッキーマウンテンモリタ, 東京）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（ミヨシ油脂, 東京）を溶解した脱水エタノール中に浸漬（2時間）, オープンにて24時間加熱処理（120℃）を行い, ワイヤー表面にSAMを形成した。SAM形成反応を模式的に図1に示す。また, コントロール群として同様に洗浄, 乾燥させたワイヤーを使用した。

### 2. 接触角測定試験

アルキルホスホン酸の一種である（1）オクタデシルホスホン酸, （2）パーフルオロオクチルホスホン酸および（3）10-カルボキシデシルホスホン酸（同仁化学, 東京）でSAM形成したSUS304プレートに対して接触角計（DMs-200, 協和界面化学, 埼玉）を用い, 室温, 10  $\mu$ l, 垂直滴下の条件下で蒸留水を使用し接触角を測定した。なお, コントロールとしてSAM形成していないSUS304プレートを使用した。各々の化学構造式を図2に示す。

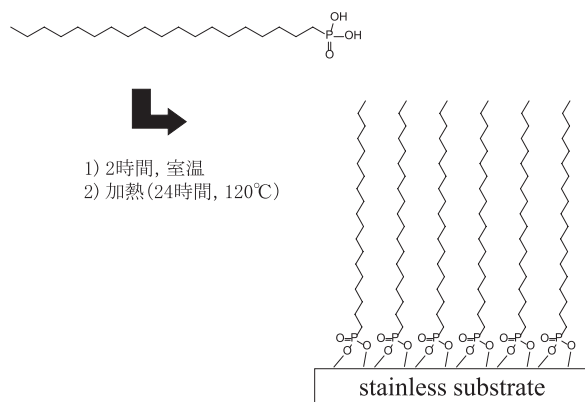


図1 ステンレスへのオクタデシルホスホン酸のSAM形成反応  
長さ9.0 cmに規格化した矯正歯科用SUSワイヤーをアセトン, メタノール中で超音波洗浄, 乾燥後, オクタデシルホスホン酸を溶解した脱水エタノール中に浸漬（2時間）, 24時間加熱処理（120℃）を行い, ワイヤー表面にSAMを形成した。

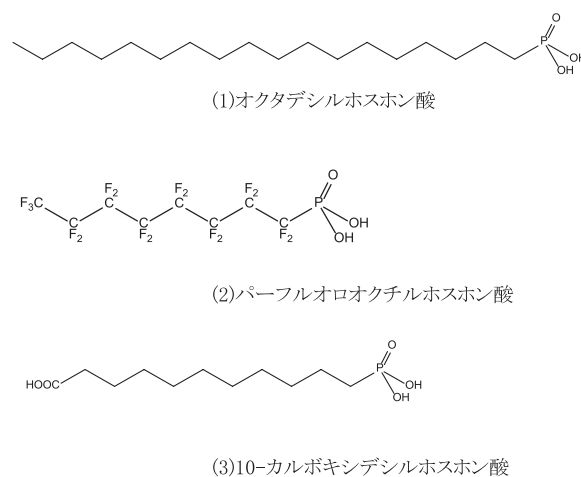


図2 接触角測定試験に使用したアルキルホスホン酸の化学構造式

（1）：オクタデシルホスホン酸, （2）：パーフルオロオクチルホスホン酸, （3）：10-カルボキシデシルホスホン酸

### 3. 膜厚測定試験

SAM形成した試料の膜厚をエリプソメーター（DHA-F, 溝尻光学工業所, 東京）を用いて測定した（入射角：60°, 屈折率：1.83, 消衰係数：2.94）。

### 4. ワイヤーの腐食試験

SUSワイヤーを0.1 M塩酸, 0.2 M塩酸, 0.5 M塩酸に7日間浸漬し, 酸腐食の様子を走査型電子顕微鏡（SEM : Scanning Electron Microscope, JSM-7200F, 日本電子, 東京）, およびエネルギー分散型蛍光X線分光分析装置（SEM-EDS:S-2480N, 日立, 東京, および日本ジェネシス, 東京）で観察した。なお, コントロールは非浸漬のSUSワイヤーを使用した。

### 5. 金属イオン溶出量測定試験

浸漬液として、生理食塩水（大塚製薬）、クエン酸、ギ酸、塩酸（各々和光純薬工業）を用いた。クエン酸、ギ酸は1 M、塩酸は0.1 M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コントロールを10 ml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℃、7日間振盪した。その後、試験管内のワイヤーを取り除き、浸漬液を濾過した後、ICP発光分光分析装置（ICPE-9000、島津製作所、京都）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。標準液として、クロムおよびニッケル標準液（原子吸光分析用、1,000 ppm溶液、和光純薬工業）を希釈し用いた。測定結果はワイヤー1本辺り（9.0 cm）からの溶出濃度へと換算した。また、得られたデータはStudentのt検定にて解析し、 $p < 0.05$ を統計学的に有意とした。

## 結 果

### 1. 接触角測定試験

図3に接触角試験の結果を示す。コントロール（control）および（1）オクタデシルホスホン酸、（2）パーフルオロオクチルホスホン酸、（3）10-カルボキシデシルホスホン酸にてステンレス表面にSAM形成したところ、接触角が各々52°、65°、89°、27°へと変化した。

### 2. 膜厚測定試験

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 $1.5 \pm 0.2$  nmと算出された。

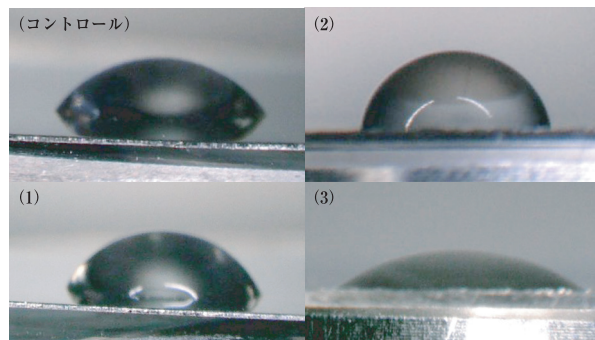


図3 ステンレス表面のぬれ性の評価

コントロールおよびアルキルホスホン酸を用いてSAM形成したSUS304プレート各々について接触角測定を行った。室温、10  $\mu$ l、垂直滴下の条件下で蒸留水を用いて行った。

コントロール、（1）：オクタデシルホスホン酸、（2）：パーフルオロオクチルホスホン酸、（3）：10-カルボキシデシルホスホン酸

各ホスホン酸のアルキル鎖の違いに基づくぬれ性の変化が観察された。

### 3. ワイヤー腐食試験

腐食試験前後のSUSワイヤーのSEM像を図4に示す。0.1 M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（a）に類似のSEM像が観察された。一方、0.2 M塩酸に浸漬した試料では孔食が確認された（図4（b）、（d））。0.5 M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（図4（c））。

また、SEM-EDSを用いてステンレス表層の元素分析を行ったところコントロール、0.2 M塩酸、0.5 M塩酸浸漬後のステンレス表層の組成に変化は見られなかった（図5）。

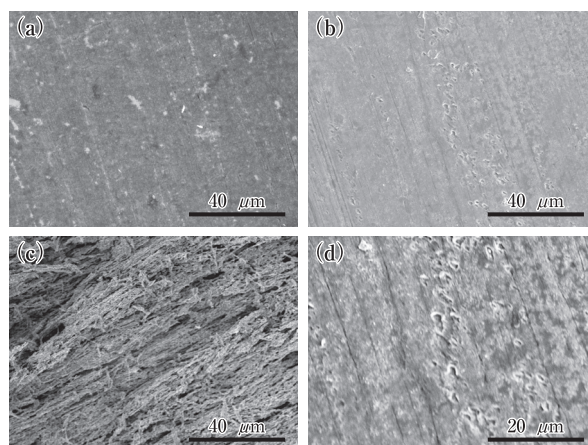


図4 ステンレススチールワイヤーの腐食試験

塩酸への浸漬前後のステンレスワイヤーのSEM像を示す。

（a）：コントロール、（b）：0.2 M塩酸へ浸漬後、（c）：0.5 M塩酸へ浸漬後、（d）：（b）の強拡大像。

0.2 M塩酸へと浸漬した試料では孔食が確認された。0.5 M塩酸へと浸漬した試料では、試料が繊維状に腐食されていた。

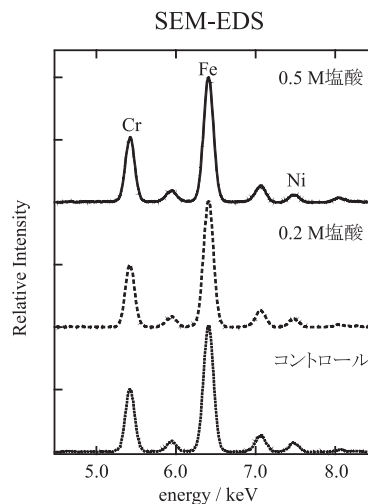


図5 ステンレススチールワイヤーのSEM-EDS分析

コントロール、0.2 M塩酸、0.5 M塩酸に浸漬後ではステンレス表層の金属組成に変化は見られなかった。

#### 4. 金属イオン溶出測定試験

結果を図6, 7に示す。金属イオン溶出試験では生理食塩水に浸漬した時を除き、ニッケルよりクロムの溶出濃度が大きかった。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ることが認められた。特に、1 Mギ酸、0.1 M塩酸では1%の有意差を認めた。

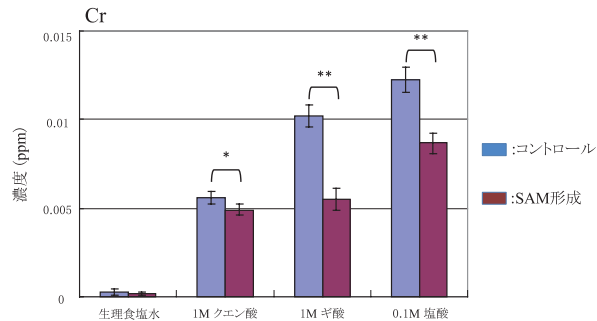


図6 各種溶液への金属イオン (Cr) の溶出試験

各種溶液へと浸漬 (37 °C, 1 週間) したSUSワイヤーからのCrの溶出濃度を、ICP発光分光測定装置を用いて計測した。浸漬溶液として、生理食塩水、1 Mクエン酸、1 Mギ酸、0.1 M塩酸を用いた。

t-検定 \* :  $p < 0.05$  \*\* :  $p < 0.01$

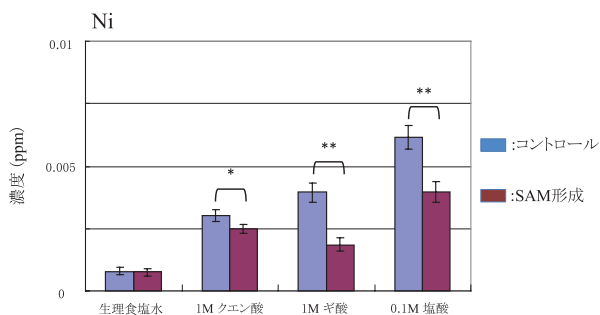


図7 各種溶液への金属イオン (Ni) の溶出試験

各種溶液へと浸漬 (37 °C, 1 週間) したSUSワイヤーからのNiの溶出濃度を、ICP発光分光測定装置を用いて計測した。浸漬溶液として、生理食塩水、1 Mクエン酸、1 Mギ酸、0.1 M塩酸を用いた。

t-検定 \* :  $p < 0.05$  \*\* :  $p < 0.01$

## 考 察

### 1. 形成されたSAM皮膜について

アルキルホスホン酸は長鎖アルキル基とホスホニル基とから成り、両親媒性分子と呼ばれる化合物の一種である。界面活性剤 (ドデシルベンゼンスルホン酸など) や、ミセル (ステアリン酸など)、生体膜を形成する分子 (ホスファチジルコリンなど) など類似の構造を持ち、これらの分子は水中でアルキル鎖同士が疎水性相互作用により自発的に集合し、水との界面に親水性基を露出させることにより膜を形成し、水中もしくは生体内において疎水的空間を

形成し得る。SAM形成の場合には、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。このアルキルホスホン酸はシランカップリング様の反応形式をとることが知られているが、アルキルホスホン酸と比較し、シランカップリング剤は活性が高く、水分があると容易に加水分解する。その点で、金属酸化物と安定な化学結合を形成するアルキルホスホン酸のSAMは、口腔環境での活用を前提としたSUSのコーティングに適していると考えられる。さらに、シランカップリング剤は存在しているOHとしか反応できないのに対し、ホスホン酸はH+を供給することによりOHを再生し、次々に反応することで高密度化すると考えられている (図8)。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、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形成法は長鎖アルキル基の選択によりワイヤーの表面性状のコントロールが可能であり、1) フッ素化合物の使用によるワイヤー表面の低表面エネルギー化 (撥水性の向上) によるタンパク質の沈着防止や、2) 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (MPC)、キトサン、ポリアミンなどを修飾することによる抗菌効果の付与など、高機能皮膜の形成も期待できる。

オクタデシル基の鎖長は約2.2 nmであり、SAMを形成する際には約30度傾くため、その膜厚が約1.8 nmになる事が知られている<sup>18)</sup> (図9)。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  $1.5 \pm 0.2$  nmと算出された。今回の測定結果から、オクタデシルホスホン酸のSAMの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。また、本実験では大気下での操作

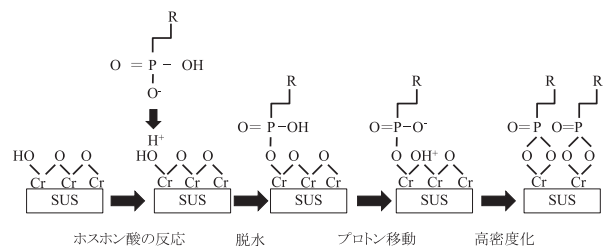


図8 アルキルホスホン酸のSAM形成機構

ステンレス表面のクロム水和オキシ酸化物にホスホン酸が反応し、水素イオンを供給することにより水酸基を再生し、脱水、プロトン移動を繰り返すことにより高密度化する。

であるため、SUS表層には不動態皮膜が形成されており、SAMはその不動態皮膜上に形成されていると考えられることから（図10）、SUS表面には合計約2.5-4.5 nmの皮膜が形成されていると考えられる。矯正歯科治療で歯が動く過程ではワイヤーの滑りが重要とされているため、本来のワイヤーの径をほぼ変えずにコーティングできることは大きな利点であると考えられる。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。

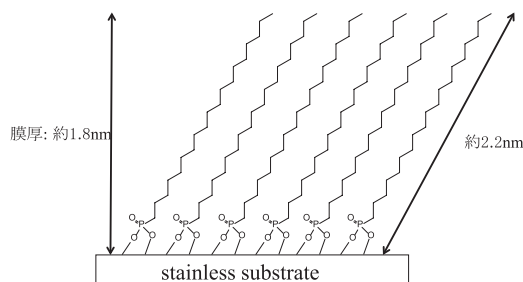


図9 SAMによって形成された膜の構造

分子は長さ約2.2 nmであり、SAMが形成される際は基板の垂直方向に対し約30°の傾きで形成されるため膜厚は約1.8 nmとなる。

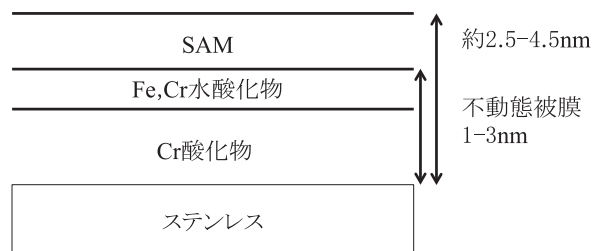


図10 不動態被膜上に形成されたSAMの模式図

本実験では大気下での操作であるため、SUS表層には不動態皮膜が形成されており、SAMはその不動態皮膜上に形成されているためステンレス上に合計約2.5-4.5 nmの被膜が形成されている。

## 2. ステンレスワイヤーの腐食について

SUSの耐食性は表層に形成される不動態皮膜の寄与が大きい<sup>19)</sup>。ステンレススチールの腐食に関する報告は数多くされており、腐食に影響する主な環境要因としては、溶液の酸の種類およびpH、ハロゲン系元素の存在（主に塩素イオン）等が挙げられている。SUSの腐食は大きく分けて3つに分類されており、不動態皮膜が局所的に破壊されることで起こる孔食、表層全体が腐食する全腐食、機械的な応力による割れ腐食などある。とりわけ、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<sup>20)</sup>、孔食の原因とされている。本実験でも、0.2 Mの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。また、0.5 Mの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を用いた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、0.2 M塩酸浸漬後、0.5 M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ことから、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。

## 3. 金属イオン溶出抑制について

今回の実験は、コントロールとして生理食塩水、そして、口腔環境を想定してクエン酸を選択した。また、SUSへの腐食の影響が大きいとされるギ酸、塩酸を用いることにより、SAMを形成することでステンレスの腐食(金属イオンの溶出)がどの程度緩和されるかを確認する目的で行った。

結果より、金属イオンの流出量はクロムがニッケルの約2倍の溶出を示した。ステンレスの組成比はクロム、ニッケルが約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量が大きくなったと考えられる。0.1 M塩酸、1 Mギ酸は1 M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、ニッケルの溶出量も多く、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。0.1 M塩酸は、1 Mギ酸と比較して金属イオンの溶出量抑制効果が小さかった。まず、前提として濃度の違いが大きかったと考えられるが、オクタデシルホスホン酸のSAMは塩素イオンをわずかに通すことが報告されており<sup>21)</sup>、それも関連し1 Mギ酸と比較して溶出抑制効果が小さくなったと推察される。1 Mギ酸は腐食の作用が形成したSAMにより妨げられたため相対的に高い抑制効果を示したと考えられる。また、1 Mクエン酸は上記の酸と比較して、金属溶出能が低いいためSAM形成による効果が顕著には現れなかったと考えられる。

本研究の結果から、SAMを形成することによりワイヤーからの金属イオン溶出を軽減することができた。金属アレルギーが発症する量は、生体必須量の5倍～100倍であるとの説や<sup>22)</sup>、蓄積して発症するとの報告もあり、一概に金属イオン濃度と発症の閾値を証明することは困難であるのが現状である。

従って、ハプテンである金属イオンの溶出を可能な限り抑制することが金属アレルギー発症の抑制につながると考えられるため、SAMの形成方法、種類、機械的強度について今後さらに検討していく必要があると考える。

## 結 論

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。

## 謝 辞

本稿を終えるにあたり、本研究に多大なるご支援とご協力をいただきました北海道大学大学院歯学研究科口腔健康科学講座生体材料工学教室ならびに歯科矯正学教室の諸先生に心よりお礼申し上げます。また、金属溶出量測定試験では、北海道大学創成科学研究棟グローバルオープンファシリティーの協力を得ましたことにつきましてもこの場をお借りして感謝申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) 中山秀夫：金属アレルギーの発生機序。井上昌幸，中山秀夫編，*歯科と金属アレルギー*，22-27，第一版，デンタルダイヤモンド社，東京，1993。
- 2) 井上昌幸，松村光明，南 孝：補綴物と金属アレルギー。13-15，30-37，第一版，デンタルダイヤモンド社，東京，1998。
- 3) 野村修一，橋本明彦：歯科金属アレルギーの臨床，*新潟歯会誌* 34 : 1-10, 2004。
- 4) 栗原誠一：金属アレルギーによる皮膚粘膜疾患。井上昌幸，中山秀夫編，*歯科と金属アレルギー*，38-53，第一版，デンタルダイヤモンド社，東京，1993。
- 5) 美島健二，斎藤一郎：免疫応答に関連した口腔病変：下野正基，高田 隆編，*新口腔病理学*，300-307，第一版，医歯薬出版，東京，2008。
- 6) 浜野英也，井上昌幸：歯科医療における金属。井上昌幸，中山秀夫編，*歯科と金属アレルギー*，76-85，第一版，デンタルダイヤモンド社，東京，1993。
- 7) 佐藤温重：ニッケル系合金の生体為害作用。日歯医師会誌 41 : 245-251, 1988。
- 8) 河村葉子，辻 郁子，杉田たき子，山田 隆：ステンレス製器具および食器からの金属の溶出。食衛誌 38 : 170-177, 1997。
- 9) 中川雅春，川村智子，安永寿江，有働公一，松家茂樹，石川邦夫：歯科矯正用NiTiワイヤーの腐食挙動におよぼすフッ素の影響。歯科材料・器械 24 : 80, 2005。
- 10) Raman A, Dubey M, Gouzman I, Gawalt ES : Formation of self-assembled monolayers of alkylphosphonic acid on the native oxide surface of SS316L. *Langmuir* 22 : 6469-6472, 2006。
- 11) Schwartz J, Avaltronia MJ, Danahya MP, Silvermana BM, Hansona EL, Schwarzbauerb JE, Midwoodb KS, Gawalt ES : Cell attachment and spreading on metal implant materials. *Materials Science and Engineering C* 23 : 395-400, 2003。
- 12) Klauk H, Zschieschang U, Pflaum J, Halik M : Ultralow-power organic complementary circuits. *Nature* 445 : 745-748, 2007。
- 13) Sekitani T, Noguchi Y, Zschieschang U, Klauk H, Someya T : Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy. *Proc Natl Acad Sci USA* 105 : 4976-4980, 2008。
- 14) Wang H, Gomez ED, Guan Z, Jaye C, Toney MF, Fischer DA, Kahn A, Loo YL : Tuning contact recombination and open-circuit voltage in polymer solar cells via self-assembled monolayer adsorption at the organic-metal oxide interface. *J.Phys. Chem. C* 117 : 20474-20484, 2013。
- 15) Chockalingam M, Magenau A, Parker SG, Parviz M, Vivekchand SRC, Gaus K, Gooding JJ : Biointerface on indium-tin oxide prepared from organophosphonic acid self-assembled monolayers. *Langmuir* 30 : 8509-8515, 2014。
- 16) Traina CA, Schwartz J : Surface modification of  $Y_2O_3$  nanoparticles. *Langmuir* 23 : 9158-9161, 2007。
- 17) Pulsipher A, Westcott NP, Luo W, Yosaf MN : Rapid in situ generation of two patterned chemoselective surface chemistries from a single hydroxy-terminated surface using controlled microfluidic oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* 131 : 7626-7632, 2009。
- 18) Fromherz P, Oelschlagel U, Wilke W : Medium angle X-ray scattering of Langmuir-Blodgett films of cadmium salts of fatty acids. *Thin Solid Films*, 159 : 421-427, 1988。
- 19) 八代 仁，丹野和夫：ステンレス鋼の局部腐食。表面技術 47 : 2-6, 1996。
- 20) Ma W, Wu H, Higaki Y, Otsuka H, Takahara A : A non-sticky superhydrophobic surface prepared by self-assembly of fluoroalkyl phosphoric acid on a hierarchically micro/nanostructured alumina gel film. *Chem. Commun.* 48 : 6824-6826, 2012。
- 21) 桜田侑佳：金属イオン溶出抑制を目指した歯科用ワイヤーの表面修飾。第67回コロイドおよび界面化学討論会要旨集，73，2016。
- 22) 庄司昭伸：生活環境中の金属，*歯科と金属アレルギー*，70，デンタルダイヤモンド社，東京，1993。

ORIGINAL

## Chemical modification on orthodontic wires for suppression elution of metal ions

Satoshi Tsuchiya<sup>1, 2)</sup>

**ABSTRACT** : The purpose of this study is to modify the surface of wire by the chemical modification of orthodontic stainless steel wire (SUS) with octadecylphosphonic acid (Self Assembled Monolayer [SAM] formation) and to evaluate the inhibitory effect against the metal ion elution which is the cause of metal allergy.

The stainless steel wire which was actually used clinically was used as a sample and the wettability change of SAM-coated wire surface and the thickness of formed film were evaluated. In addition, the elution amounts of metallic ions in various kinds of soaking liquids were measured by ICP (inductively coupled plasma emission spectral analytical instrument).

By SAM formation reaction, contact angle of SUS plate was increased. It suggests hydrophobic film for formation on their surface. In addition, in the results of film thickness measurement by an ellipsometer, the formation of film with the thickness of about  $1.5 \pm 0.2$  nm was recognized. It was revealed in the metallic ion elution test that the elution amounts of both Cr ion and Ni ion which have the possibility to cause a metal allergy were reduced by the SAM formation on the wire surface. In addition, the reduction rates of elution amount were large in hydrochloric acid and it suggested that the breakage of a passive state film by a chloric ion of a halogen element was alleviated by SAM.

From the above results, it was suggested that the metal ion elution which is the cause of metal allergy was suppressed by the chemical modification with octadecylphosphonic acid on the surface of wire.

**Key Words** : octadecylphosphonic acid, ICP, SUS, self-assembled monolayer (SAM)

---

<sup>1)</sup>Department of Orthodontics, Division of Oral Functional Science, Graduate School of Dental Medicine, Hokkaido University (Chief : Prof. Junichiro Iida), Kita 13, Nishi 7, Kita-ku, Sapporo 060-8586, Japan

<sup>2)</sup>Department of Biomaterials and Bioengineering, Division of Oral Health Science, Graduate School of Dental Medicine, Hokkaido University (Chief : Prof. Yasuhiro Yoshida), Kita 13, Nishi 7, Kita-ku, Sapporo 060-8586, Japan (Director : Yasuhiro Yoshida)