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
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(歯学)
Dissertation Number	甲第13852号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77858
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Hironori_Tamaki_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称　博士（歯学）　氏名　玉木宏典

審査担当者　主査　教授　佐藤嘉晃
副査　教授　吉田靖弘
副査　准教授　赤坂司

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）

審査は,審査担当者全員の出席のもと,はじめに申請者より提出論文の概要の説明が行われ,審査担当者が提出論文の内容および関連した学問分野について口頭により試問する形式で行われた.申請者からは研究内容について次のように説明された.

矯正歯科臨床において,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．SUSの特徴として常態で厚さ約1-3 nmの不動態被膜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,Niイオンや Cr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になると考えられている.

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を用いて表面化学修飾を行う事により SUS 表面に形成される自己集積化被膜(Self Assembled Monolayer ,以下 SAM と略記)における金属イオン溶出抑制効果の可能性について検討した.

本実験では長さ 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 24 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,ワイヤー表面にポリアミン修飾 SAM を形成した.

SAM に対し，ぬれ性の評価としては接触角測定試験を行い,コントロールおよび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を用いた結果,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．これらの結果から，SAM 形成に際して長鎖アルキル基の選択の違い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,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 Cr イオンおよび Ni 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．

本研究の結果から,矯正用SUS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．

引き続き以下の項目を中心に質疑応答がなされた．

（1）ワイヤー表面に均一にコーティングするための工夫を行なっているのか

（2）ワイヤーに曲げなどの操作を加えた場合コーティングが剥がれてこないのか

（3）本実験における溶出試験では Cr Ni 両イオンに着目したのはなぜか

学位申請者は本研究において，ワイヤー表面の不動態被膜上により多くのOH基の発現を目的に前処理としてアセトンなどの有機溶媒を用いて洗浄を行った．より多くのアルキルホスホン酸がOH基との共有結合反応を生じた結果コーティングの均一化がなされたと考えられる．また本実験ではワイヤー表面から溶出されるイオンの低減が目的であり，ワイヤーに外的応力が加わり部分的にコーティングが剥がれた面積はワイヤー全表面積あたりの割合で比較するとこれによるイオン溶出の影響は小さいと考えられる．また既存のコーティングワイヤーに比べて金属表面と共有結合にてコーティングされた本実験でのワイヤーは比較的強力な結合力を持っているため外的応力に対する耐性は強いと考えられる．

本実験で用いたSUS304の規格は表層にCrが多く存在するため,Crイオンの溶出が起こりやすいと考えらえる．また金属アレルギー反応を起こしやすい金属イオンの中で挙げられるCr，Ni両イオンがSUS304にはそれぞれ18～20%,8～11%ほど含まれているため今回検討を行ったとの回答が得られた．

加えて，質疑応答から，申請者は本研究の内容を中心とした専門分野について，他の自身の研究データも紹介しながら，十分な知識と関連分野の幅広い知識を有していることも示されていた．

以上から，審査担当者全員は，学位申請者が博士（歯学）の学位を授与するに値するものと認めた．