

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | プラズマ処理による歯科用金属の表面修飾とレジンの接着  |
| Author(s)    | 木林, 博之  |
| Citation     |   |
| Issue Date   |   |
| Text Version | none  |
| URL          | <a href="http://hdl.handle.net/11094/44001">http://hdl.handle.net/11094/44001</a> |
| DOI          |   |
| rights       |   |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/repo/ouka/all/>

|            |  |
|------------|--|
| 氏名         | 木 林 博 之  |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士 (歯 学)   |
| 学位記番号      | 第 17721 号  |
| 学位授与年月日    | 平成 15 年 3 月 25 日                                       |
| 学位授与の要件    | 学位規則第 4 条第 1 項該当<br>歯学研究科歯学基礎系専攻                       |
| 学位論文名      | プラズマ処理による歯科用金属の表面修飾とレジンとの接着                            |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 高橋 純造<br>(副査)<br>教授 前田 芳信 助教授 今里 聡 講師 中村 隆志 |

### 論文内容の要旨

#### 【緒言】

接着操作、特に金属とレジンの接着は、歯科臨床において重要である。その向上のために、金属組成、金属の表面処理、接着性レジンなどが検討されてきた。臨床において接着性レジンセメントを使用する場合に、接着を抑えたい部位が共存することが多く、接着性の制御は重要な問題である。

プラズマ処理はバルクの性質を変えることなく、材料表面のクリーニング、エッチング、官能基の付与が可能で、接着性や印刷性の改良に利用されてきた。また、雰囲気ガスにより疎水性の表面を得ることもできる。本研究は、歯科用金属とレジンとの接着性の向上および抑制を制御することを目的として、プラズマ処理により歯科用金属の表面修飾を行い、レジンとの接着性について検討した。

#### 【実験方法】

##### 実験 I : 金属の表面修飾と表面分析

市販のタイプ 3 合金と純チタンを用い、合金は  $5 \times 50 \times 1$  mm の板状製品と  $\phi 8 \times 2$  mm の円板状鋳造体の 2 種類を、純チタンは  $\phi 28 \times 5$  mm の円板状インゴットとそれから切断した  $7 \times 7 \times 3$  mm の板状試料の 2 種類を用いた。耐水研磨紙 (#1000) で研磨後、蒸留水、95%エタノール、アセトン順に使う超音波洗浄した。各試料はプラズマ照射装置 (Plasma jet、Corotec) を用いて、大気 (Air)、二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ )、八フッ化プロパンガス ( $\text{C}_3\text{F}_8$ ) 雰囲気中にて表面修飾を行った。試料電極間距離を 20 mm、試料の移動速度を 5 mm/sec とし、3 回プラズマ照射した。表面分析は表面粗さ測定、FTIR 測定、XPS 測定、接触角測定 (水、テトラブromoエタン、ジヨードメタンをそれぞれ試料上に  $0.3 \mu\text{l}$  滴下して接触角測定した後、表面自由エネルギーの水素結合成分 ( $\gamma_s^h$ )、双極子成分 ( $\gamma_s^p$ )、分散成分 ( $\gamma_s^d$ ) をそれぞれ算出) を行った。

##### 実験 II : 表面修飾した金属とレジンとの剪断接着強さ

実験 I と同じ金属を、合金は  $\phi 5 \times 7$  mm の円柱状に鋳造後、 $\phi 13 \times 12$  mm のアルミニウムリング中にコンポジットレジンで包埋した。純チタンは  $\phi 16 \times 11$  mm のインゴットをそのまま試料として用いた。実験 I と同じ条件でプラズマ処理を行い、 $\phi 3.15$  mm の穴を有するセロハンテープ (厚さ:  $54 \mu\text{m}$ ) を介して、レジンで  $\phi 4 \times 4$  mm のステンレス棒と接着した。レジンは常温重合型アクリルレジンの粉末と、常温重合型アクリルレジンの液 (Control)、4-META 含有レジンセメントの液、MAC-10 含有レジンセメントの液、Control の液に HEMA を 5% 添加した液の

計4種の液を用いた。液1に対して粉1.6の重量比で混和した。また、金属接着性プライマーを塗布した試料も作製した。接着直後の試料を37℃の蒸留水中で24時間保存後、剪断接着試験（クロスヘッドスピード0.5 mm/sec）を行った。試料数は7個とし、one-way ANOVAで無処理試料に対する有意差（ $p < 0.05$ ）検定による統計解析を行った。

#### 【結果および考察】

##### 実験Ⅰ：金属の表面修飾と表面分析

- 1) 研磨・洗浄した金合金と純チタンの水との濡れ性は、保存期間とともに低下した。
- 2) 研磨・洗浄した金合金と純チタンの表面自由エネルギーは保存期間と共に低下した。しかし、これらの経時変化した各試料に大気中でプラズマ処理を行うことにより、各試料の表面自由エネルギーは保存期間に関係なくほぼ同じ値に向上した。また、試料の表面自由エネルギーの $\gamma_s^h$ 成分と水との濡れ性との間に高い相関関係があることが分かった。
- 3) 研磨・洗浄した金合金や純チタンにおいて、二酸化炭素中および大気中でプラズマ処理した試料では表面自由エネルギーが増加し、それは $\gamma_s^h$ 成分と $\gamma_s^p$ 成分の増加によるものであった。一方、八フッ化プロパンガス中でプラズマ処理した試料では表面自由エネルギーは減少し、それは $\gamma_s^h$ 成分と $\gamma_s^p$ 成分の減少によるものであった。

##### 実験Ⅱ：表面修飾した金属とレジンの剪断接着強さ

- 1) 純チタンと4-METAおよびMAC-10との接着において、大気中および二酸化炭素中でプラズマ処理した試料の方が、それぞれの無処理の試料と比較して接着強さが有意に高かった。
- 2) 金合金では、4-METAとの接着において大気中、MAC-10との接着においては大気中および二酸化炭素中のプラズマ処理の場合に、それぞれの無処理の試料と比較して接着強さは有意に増加した。
- 3) 4-METAおよびMAC-10との接着においては、金属表面の $\gamma_s^h$ 成分、 $\gamma_s^p$ 成分、および $\gamma_s$ の寄与が高いことがわかった。
- 4) 八フッ化プロパンガス中で処理した純チタンの各種レジンの接着において、それぞれの無処理の試料と比較して接着強さは有意に低下した。

#### 【結論】

二酸化炭素中や大気中のプラズマ処理により、金合金および純チタンはカルボキシル基を有するレジンの接着力が増加し、八フッ化プロパンガス中のプラズマ処理により、純チタンはすべてのレジンの接着力が減少した。これらのことから、プラズマ処理は金属表面の接着力を制御でき、部位による制御も可能な臨床上有用な表面処理方法であることがわかった。

また、金属とレジンの接着性を向上させるには、金属表面の $\gamma_s^h$ 成分、 $\gamma_s^p$ 成分を増加させる表面処理を行い、カルボキシル基を有する接着性レジンを使用することが有効であることが示唆された。

#### 論文審査の結果の要旨

本研究は、歯科用金属とレジンの接着性を制御することを目的として、種々のガス雰囲気下でのプラズマ処理による金合金および純チタンの表面修飾を行い、その表面自由エネルギーおよびXPS分析の結果と5種のレジンに対する接着性との関連性について検討したものである。

その結果、両金属ともに、二酸化炭素中や大気中のプラズマ処理により生成した酸化物などにより、カルボキシル基を有するレジンの接着強さが増加した。一方、八フッ化プロパンガス中のプラズマ処理により、金合金では接着強さへの影響がみられなかったが、純チタンでは生成したフッ化物によりすべてのレジンの接着強さが減少した。これらは、プラズマ処理が、部位による接着性制御が可能な、臨床上有用な表面修飾法であることを示唆するものである。

以上のことから、本研究は、歯科臨床における金属とレジンを接着する上で有益な情報を提示するものであり、博士（歯学）を授与するに値するものと認める。