

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K11354

研究課題名(和文) 大気圧プラズマによる機能ソフト界面への展開

研究課題名(英文) Application to functional interface with atmospheric pressure plasma

研究代表者

納村 泰弘 (NAMURA, Yasuhiro)

日本大学・歯学部・講師

研究者番号：80386078

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)： 歯科領域における大気圧プラズマ照射応用に向けた基礎的実験解析として、金属への大気圧プラズマ照射における被照射面について、その表面自由エネルギーを測定し、金属表面の水素結合力、双極子間力としての分子間力が働いてそのエネルギーの増加が分かった。X線光電子分光分析(XPS)によってそれぞれ高結合エネルギー側へのシフトがみられ、酸化状態に向かって高い反応性を示していた。XRD解析を行い、低2 度における広範囲でのハローピークが検出され、その表層は積分強度から照射による非結晶成分が増加している解析された。また、高分子化合物として、歯科矯正用レジンボンディング材の表面自由エネルギーの増加がみられた。

研究成果の概要(英文)： As fundamental experimental analysis for atmospheric pressure plasma irradiation application in the dental field, the surface free energy of the irradiated surface in the atmospheric pressure plasma irradiation on the metal was measured. As a result, the increase of the surface free energy on metal surface due to a hydrogen bonding force and a dipole force were shown. Shifts to the higher binding energy side in each containing element indicating were shown by X - ray photoelectron spectroscopy (XPS), and high reactivity towards the oxidation state were interpreted. A broad peak in low 2 degree range was detected by XRD analysis. The increase of noncrystalline components in the surface layer of alloys with irradiation was therefore shown. In addition, an increase in the surface free energies of the orthodontic resin bonding materials as a polymer compound, was shown.

研究分野： 歯科矯正学

キーワード： 大気圧プラズマ 表面自由エネルギー X線光電子分光法

1. 研究開始当初の背景

生体材料として付加機能を持つために、申請者らの報告では、治療中は十分な維持接着力を持ち、撤去するには歯質へのダメージが少ない接着強さに減少される接着力可変の付加機能を持つ加熱膨張マイクロカプセル含有高分子化合物接着材の検討を行ってきた。(Tsuruoka T et al., Dent Mater J 2007; Ryu C et al., Dent Mater J 2011、科研費若手研究 B (20791593)) また、金属アレルギーの矯正患者に対し既存ワイヤーが使用できるよう、特に超弾性が発揮できる Ni-Ti 合金ワイヤーへの表面改質処理についても報告してきた。合金表面に不動態酸化皮膜を任意に形成し、耐食性を向上させ、アレルギー源としての Ni 溶出を防ぐ、ハイドロプロセスについて報告し (Kaneto M et al., Dent Mater J 2013)、またそのプロセスは合金や高分子の接合接着などへの応用が期待できるが、ハイドロプロセスであるため浸漬等必要条件としての制限があった。

付加機能という観点から Ti 合金への表面処理として、HAp の真空蒸着など特に高度な技術、装置によって、より骨接合率を高くする手法が多く報告されている。さらに歯科用インプラントでの表面改質アプローチについては維持接合固定性、生体親和性向上を目的として、Ti 合金への microwave プラズマ、UV や Ca-P coating など形質形状の改良を行うプロセスも数多く行われている。

また Ti は表面の経時的性質変化が起こるため、UV によるバイオイナートからバイオアクティブへ改質初期化することなども報告されており、可能な限り使用直前に行うなど短時間で簡便な処理条件が重要な因子である。

さらに申請当該領域としても歯科矯正用アンカースクリューについて、その失敗率が 15%前後と未だ高く、他にもブラケットなど矯正装置の合金への接着なども脱落率は高く、被接合面との反応性向上や付加機能を持つ表面改質は求められている。

2. 研究の目的

本研究期間内では、原子、分子電離活性を起こし、電子と陽イオンを等量ずつ含む気体であるプラズマのドライプロセスを歯科に応用する目的として、研究期間内に Ti 合金等被照射試料に大気圧プラズマ照射のいくつかの処理条件からその最大効果を得る適応条件について探索評価を図ると同時にその改質機序の解明を行った。プラズマ処理の用途は、酸化膜還元、クリーニング、コーティング、官能基付与、物質分解が期待できるため、接合以外に材料表面の機能界面への展開として本研究の被照射面改質機序が寄与するものと考えられる。

したがって本研究は、大気圧プラズマ放射処理によって、表面分子の活性を起こし反応性を高めるドライプロセスの応用を見出すことが企図である。

3. 研究の方法

(1) サンプルの準備

試料として、金 (Au) 合金、Ti 合金、ステンレス鋼 (SS304) を用いた。#800 グリット SiC 防水紙で研磨した後、超音波装置を用いて試料をアセトン、エタノールおよび脱イオン水で洗浄し、次いで乾燥して室温で少なくとも 3 日間保存した。

(2) プラズマ照射

大気圧プラズマ照射 (API) は、プラズマ装置 (PCT-DFJM-02; Plasma Concept, Tokyo, Japan) を用いて室温で各金属試料に対して行った。排気ノズルから試料までの距離は 3mm であり、排気窒素 (N) ガス流量は 6L/min であった。照射時間は、接触角、表面自由エネルギー (SFE) 測定で 1 秒、3 秒、10 秒間であり、X 線光電子分光 (XPS) 分析では 10 秒間行った。

(3) 接触角、表面自由エネルギー測定

接触角測定のために、既知の特性を有する 3 つの液体 (水、1-プロモナフタレンおよびジヨードメタン) の 2.0 μL 滴を各合金試料の表面に滴下した (n = 6)。接触角 () は、画像解析ソフトウェア (ImageJ; NIH, Bethesda, ML) を用いて滴画像から測定した。そして得られた接触角より表面自由エネルギー (SFE) は

Young-Dupré 式および

$$WSL = \gamma_s + \gamma_L - \gamma_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta)$$

拡張 Fowkes 式

$$\gamma_{SL} = \gamma_L^d + \gamma_s^d - 2(\gamma_L^d \cdot \gamma_s^d)^{0.5} - 2(\gamma_L^p \cdot \gamma_s^p)^{0.5} - 2(\gamma_L^h \cdot \gamma_s^h)^{0.5}$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p + \gamma_L^h, \quad \gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p + \gamma_s^h$$

より算出した。

(4) 合金の高分子化合物への反応

合金への高分子歯科矯正用接着材の接触角も同様に測定し、比較検討した。

(5) X 線光電子分光分析

XPS 分析は、電子分光計 (JPS-9010MC; JEOL, 東京、日本) を用いて行った。この研究で与えられたすべての結合エネルギーはフェルミ準位に関連しており、すべてのスペクトルはマグネシウム (Mg) K (1253.6eV) またはアルミニウム (Al) K によって励起された (1486.6eV) の放射線 (X 線源の電圧および電流はそれぞれ 10kV および 10mA であった)。分光器 (通過エネルギー、20eV) は、純粋な Au、銀 (Ag) および銅 (Cu) でそれぞれ Au 4f7 / 2、Ag 3d5 / 2 および Cu 2p3 / 2 に対して校正した。光電子スペクトルで観察されたピークにおける結合エネルギーは、汚染炭化水素の C 1s レベル (285.0eV) のエネルギーの値を用いてさらに補正された。

(6) X 線回折分析

照射表面での非結晶成分としての酸化膜形成を確認するため、API 処理を 30 分行った純 Ti 表面を、XRD にて 2 θ を 3° ~ 80° で測定解析した。

(7) 統計分析

すべてのSFE値について、平均および標準偏差を含む記述統計量を計算した。Kolmogorov-Smirnov および Levene 検定を適用して、データ分布の正規性および分散の均質性を検証し、Games-Howell 検定をAPIおよび未処理サンプルで処理した金属間の有意差を判定するために使用した。

4. 研究成果

(1) 表面自由エネルギー (SFE)

プラズマ照射後のすべての金属表面のSFE(図1~3)は、未処理の金属の約1.5倍であった。各金属の照射されていない試料と比較して、水素結合成分のエネルギーは大部分においてプラズマ照射直後に増加した。分散および極性力は、1~3秒の照射時間でわずかに増加することが観察され、これらのエネルギーは、その後の照射時間で維持された。全ての金属合金試料中のSFEは、照射されていない試料と比較して、プラズマ照射後に約70~75mN/mに大幅に増加した。

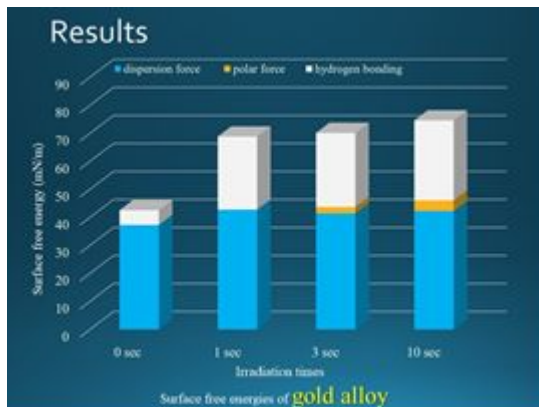


図1 金合金でのSFE



図2 Ti合金のSFE



図3 SUS304のSFE

(2) 合金の高分子化合物への反応

API処理による合金の高分子化合物(歯科矯正用接着材)の接触角について測定したところ、すべての金属に対して照射3秒を過ぎると15°を下回る接触角となり(図4)、HEMAを含む親水性として利用される高分子接着材および含まない疎水性として解釈される高分子接着材共に照射前に比べ有意な減少を認めた。

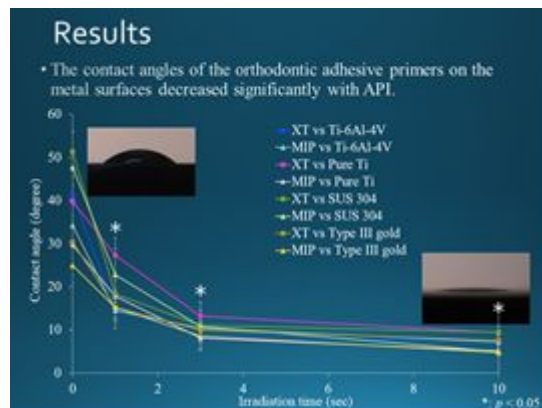


図4 各金属表面への歯科矯正用高分子接着材適用での接触角

(3) X線光電子分光分析

Au合金中の金属元素の結合エネルギーについては、AuFe5/2およびAu4f7/2については、Au成分はピーク強度に変化を示さなかった。02p3/2では、OHおよびO2ピークはAPI後に著しく増加した。Cu2p3/2と比較して、Cuピークは、API後に一価および二価のCuからなるCu酸化物の形成により、より高い結合エネルギーにシフトした。酸化銅の生成を示すサテライトピークもまた観察された。Agの場合、Ag3d5/2の結合エネルギーは明確な差は見られなかったが、M4VVオージェ電子の運動エネルギーはAPI後に明らかに減少した。これは、Agの酸化度がAPIによって促進されたことを示している。C2p3/2およびN2p3/2と比較して、CピークおよびNピークの両方の減少が観察された。

Ti合金中の金属元素の結合エネルギーについては、四価のTiに起因するTi2p3/2

ピークのみならず増加があった。Oについては、API後にO2ピークが増加した。Alでは、異なる三価のAl成分からなるAl酸化物ピークが増加し、より高い結合エネルギーにシフトした。C2p3/2およびN2p3/2の場合、Au合金について観察された効果と同様に、CピークおよびNピークの両方のピークが観察された。測定された表面層には、構成元素の1つであるバナジウム(V2p3/2ピーク)は検出されなかった。

SS304合金における金属元素の結合エネルギーについては、Fe2p3/2では、鉄(Fe)金属のピークが減少し、二価のFeと三価のFeからなるFeの酸化物は、API後に高エネルギー側にシフトした。Oについては、API後にO2ピークが増加した。ニッケル(Ni)金属のピークは減少し、その酸化物はAPI後により高いエネルギーにシフトした。クロム(Cr)では、Cr金属のピークは減少したものの、二価のCrおよび三価のCrからなる酸化物ピークはわずかに増加した。C2p3/2およびN2p3/2では、CおよびNピークの減少がAuおよびTi合金と共通して観察された。

(4) X線回折分析

API処理30分の純Tiにおける照射表面での酸化膜形成確認のため、XRDにて2θ角を3°~80°で測定解析し(図5)、被照射に比べ低2θ角に広がったハローピークが認められ、非結晶成分の増加による変化が認められた。

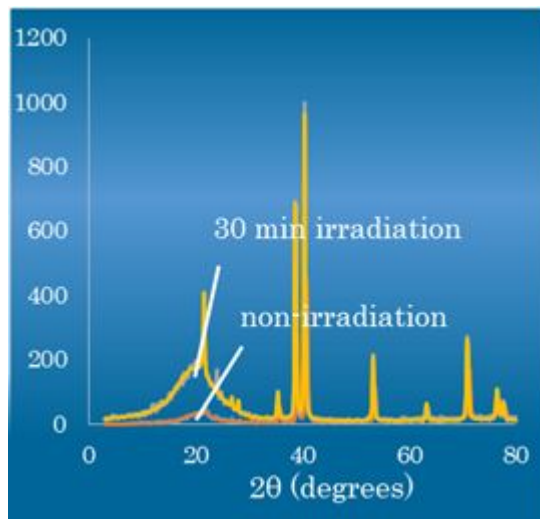


図5 プラズマ照射されたTi表面のXRD結果

上記の成績より、大気圧プラズマ照射における被照射面の改質反応については、構成元素による酸化反応として、表面自由エネルギーの増加がみられ、それは数秒という短時間の照射段階から得られることが示された。さらに大気圧プラズマ照射によってCやNが減少して見られたことから、早い段階での解離が起っていたものと解釈された。この知見より臨床応用として、酸化による表面自由エネルギーの増加をより素早く短時間で期待でき、それによって接着性や反応性の向上に活

用できるものと考えられた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

Namura Y, Shimizu N, Effect of atmospheric pressure plasma irradiation of metal surfaces on the intermolecular forces between the metal and orthodontic adhesive primers, American Association of Orthodontists 117th Annual Session in San Diego CA, 2017.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

納村 泰弘 (NAMURA, Yasuhiro)
日本大学・歯学部・講師
研究者番号：80386078

(2) 研究分担者

清水 典佳 (SHIMIZU, Noriyoshi)
日本大学・歯学部・教授
研究者番号：40154299