

学位論文内容の要旨

愛知学院大学

論文提出者

岩崎 央

論文題目

矯正ブラケット用プラスチックの
大気圧プラズマ照射による接着強度の向上

I. 緒言

歯科矯正治療は長期に及ぶことからブラケットには適切な強度、生体親和性および審美性が要求されている。近年、審美性に加え、優れた靱性を有するプラスチックブラケットが頻用されている。しかしながら、接着性レジメンメントとプラスチックの接着力は必ずしも十分ではないため、矯正治療中の脱落が問題となっている。そのため、本実験ではプラスチックの接着面に対して改質処理を行う事に着目し、接着強度の向上を試みた。

表面の改質処理にはプラズマ処理、紫外線照射、エッチングなどが用いられ接着性を見出す技術として確立されている。なかでも、プラズマ処理は高分子材料の表面のみを改質できる点で優れている。プラズマをプラスチック表面に照射すると、水滴とのぬれ性が著しく向上するとの報告があり、ぬれ性の改善は接着強度の向上に寄与することから有用な処理法であるといえる。プラズマ処理法には各種の方法が考案されている。なかでも、プラズマ発生に減圧雰囲気下を必要とせず、取り扱いが簡便である大気圧プラズマ装置を本実験において採用した。

実験対象としては矯正用ブラケットの素材として用いられているポリカーボネート (以下 PC)、ならびに新規の材料としてポリエチレンテレフタレート (以下 PET)、ポリアセタール (以下 POM) の3種を選択した。PC樹脂は内分泌攪乱物質として知られているビスフェノール A (以下 BPA) を溶出し、生殖毒性を認めるとの報告がある。更に、PC 製矯正用ブラケットから

も微量の BPA が溶出している事が指摘されている。一方、PET および POM は BPA の溶出がなく、PC と比較して生体安全性に優れているといえる。加えて PET と POM は機械的強度に優れ、中でも POM は金属に変わるエンジニアリングプラスチックとして利用されている。本実験は上記材料を対象とし、大気圧プラズマ照射によるプラスチック表面の改質により接着強度の向上が可能か検討する事を目的とした。

II. 実験材料および方法

1. 試験片

実験材料として PC、PET および POM を使用した。全ての試料は $10.0 \times 20.0 \times 2.0$ mm の大きさに切断し、 $0.3 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用い鏡面研磨を行った。

2. 大気圧プラズマ照射

大気圧プラズマ発生装置と可動式のステージを用いた。試験片は可動式のステージ上に置き、ステージとプラズマ発生装置のノズルの距離は 50 mm とした。ステージは 100 mm/s の速度で動き、試験片がノズル直下を 5 回通過するよう設定した。

3. 剪断接着試験

剪断接着試験にて接着強さを求めた。 $10.0 \times 20.0 \times 2.0$ mm の板状試験片を用い、それらの先端 5.0 mm (50 mm^2) を重ね合わせ 4-META/MMA-TBB 系レジジンセメント (スーパーボンド) を用いて接着し、室温下にて 10 分硬化さ

せた。万能試験機を使用し、クロスヘッドスピード 1.0 mm/min にて上面から垂直に圧縮し、剪断時の接着強さを求めた。また、プラズマ照射群（以下照射群）は両試験片に大気圧プラズマ照射を行った後、同様の接着操作を行った。

4. ぬれ性試験

接触角計 (Dropmaster) を用いて未処理群と照射群の処理後 1 分、5 分、30 分、1 時間および 24 時間後経過した試験片に対して 10 μ L の蒸留水を滴下し、接触角 (θ) を $\theta/2$ 法を用いて算出した。 $\theta/2$ 法の計算式を下記に示す。ここで、 r は水滴の半径、 h は水滴の高さとする。

$$\theta = 2 \arctan (h/r)$$

5. AFM 像の観察 (Atomic force microscopy : 原子間力顕微鏡)

プラズマ照射前後の試料の表面性状および表面粗さ (S_a) を、AFM (SPM-9500、島津) を用いて測定した。20 \times 20 μ m の領域を走査し表面性状を確認したのち、10 \times 10 μ m の測定範囲を設定し表面粗さ (S_a) を求めた。

6. XPS 解析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X 線光電子分光法)

XPS を用いて大気圧プラズマ照射前後の試料表面の元素および化学結合状態の分析を行った。試料に励起源として単色 Al 源を照射し、アナライザ一間の角度は 45° と設定した。そして、いずれの試料においても C1s の XPS スペクトル形状を比較検討した。

7. 統計処理

得られた実験データは平均値±標準偏差で示した。全ての実験結果における統計学的解析は、Tukeyの多重比較検定を用いた。有意水準は5%に設定した。

III. 結果

1. 剪断接着試験

いずれの試料も、照射群の有意な接着強さの向上が認められた。

POMの接着強さはPCおよびPETの接着強さと比較して低い値を示した。

特にPOMの未照射群において0.7 MPaと低い値を示した。一方照射群のPOMは5.5 MPaと有意差をもって接着強さの向上が認められた。

2. ぬれ性試験

液滴法により算出した1分後の接触角は照射群のPCとPETは未照射群と比較して半分以上、接触角度が減少しぬれ性が向上していた。一方、POMは他の2試料と比較して角度の減少が少なかったが、ぬれ性の向上が認められた。また、いずれの試料も経時的に接触角が増加し、ぬれ性の低下が生じた。

3. AFM像の観察

いずれの試料もプラズマ照射前後の表面性状と表面粗さ(Sa)に変化は認められなかった。

4. XPS 解析

照射群の PC の C1s スペクトルには 290.7 eV および 286.3 eV にピークが観測され、それぞれ親水性を有する C=O (カルボニル基) およびベンゼン環—O (フェノキシ基) の親水基に帰属される。照射群の PET の C1s スペクトルにも 288.8 eV および 286.2 eV にピークが観測され、いずれも親水性を有する C=O (カルボニル基) および O-C-C-O (オキサリル基) に帰属される。一方プラズマ照射後の POM の C1s スペクトルにおいては親水基の生成は認められなかったが、C-C あるいは C-H に起因する 284.7 eV にピークの増加が認められた。

IV. 考察

本研究では、大気圧プラズマ照射により歯科矯正用ブラケット用プラスチックの表面の改質を行い、その接着強度の上昇を試みた。結果、すべての試料にてぬれ性が向上し、接着力が増加する事が明らかとなった。

XPS 解析において、照射群の PC および PET 表面に親水基が生成され、ぬれ性が向上したと示唆される。一方、POM の XPS の結果では親水基の生成は認められなかったが、C-C あるいは C-H のピークの増加が観察された。POM を構成する -C-O- 間の結合がプラズマ照射により切断された事で、分子鎖に極性が生じぬれ性が向上したと考えられる。しかし、照射 1 分後の POM は他の試料と比較して接触角度の減少が少なかったのは親水基が生成されなかったためだと考えられる。また、大気圧プラズマ処理を施すことで通常

の水洗では除去しきれない汚染物が除去されるとの報告があり、ぬれ性の向上はプラスチック表面の汚染物質が除去された事も一因と考えられる。

プラズマ照射後、いずれの試料も経時的にぬれ性が低下した。プラズマ照射により表面に生成した親水基を有する分子は、結合の切断により低分子量となる傾向があることから、経時的に消失してしまうと報告されている。このため、大気圧プラズマ処理を実際の臨床に応用する際には、迅速な接着処理を行うことが重要であると考えられる。

剪断接着試験の結果、PC および PET は未照射群においても高い接着強さを示したが POM の未照射群の接着強さは 0.7 MPa と低い値を示した。POM はその化学的安定性により有機溶媒との相溶作用が生じないとの報告がある。本研究で使用したスーパーボンドは基質との相溶作用を接着機序とする為に、非常に低い接着強さを示したと推察できる。また、照射群ではいずれの試料も接着強さが向上した。プラズマ照射によりプラスチック試料表面のぬれ性が向上し、その結果接着強さが向上したと考えられる。

本実験では機械的嵌合力の影響を除去するために全ての試料に鏡面研磨処理を行った。プラズマ照射は親水性の化学結合を付与する効果および表面形状を変える効果があり、その両方において接着機構を有するとの報告がなされている。そこで AFM を用いて表面形態の観察を行い表面粗さの検討した結果、プラズマ処理前後の表面粗さに変化は認められなかった。以上のことから大気圧プラズマ照射によって、機械的な嵌合効果ではなく化

学的な変化のみで接着強さが向上したと示唆される。

POM は化学的および機械的性質に優れたプラスチック材料であるがその表面安定性から接着強さが弱く矯正用ブラケットとして使用することができなかった。本実験において接着強さは 0.7 MPa から 5.5 MPa へと大きく向上し大気圧プラズマ照射の著明な効果が得られた。Reynolds らは矯正治療に必要なブラケットの接着強さは 4.9 MPa と報告しており、照射群の POM の剪断試験の結果はこの値に近似し十分な接着の可能性が得られたといえる。さらに、機械的に表面を粗造にするなど他の表面処理と併用することで接着強度の向上が期待でき、POM の矯正用ブラケットとしての臨床応用の可能性が示唆された。

実験で使用したプラズマ装置は大気圧下にて使用できる事に加えペンシルタイプであり、チェアーサイドにて自由度の高い操作が可能である。また、従来から矯正用ブラケット材料として使用している PC および新規材料として着目した PET あるいは難接着性である POM にもぬれ性および接着強さの向上が認められた。以上のことから、プラスチック系矯正用ブラケットへの大気圧プラズマ照射は臨床応用の面において有用な表面改質法であることが示唆された。