

学位論文題名

金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジンとの界面

学位論文内容の要旨

金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジンとの接着性は、一般に貴金属では悪く、非貴金属では良いといわれている。これは非貴金属表面上に、酸化皮膜が存在し接着性の向上に関与するためと推測されているが、その詳細についてはまだ明らかになっていない。本研究では、金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジンとの界面で起こる現象を理解するために、純金属の表面に生成する表面皮膜の化学的構造および厚さを X 線光電子分光分析(XPS)を使用して推定した。さらに Ni-Cr 合金および Au-Ag-Cu 合金に対し、4-META/MMA-TBBO 系レジンとの接着性を向上させる濃硝酸浸漬処理、陽極酸化処理、高温酸化処理およびスズ電析処理というような表面処理を行ない、合金上に生成した表面皮膜の化学的構造を XPS を使用して推定した。次に、高分子や有機酸との化学的相互作用に重要とされている金属表面に存在する水酸基量を亜鉛イオンの錯体生成反応を利用して測定し、吸着レジン量との関係を調べた。また、金属表面に対する 4-META/MMA-TBBO 系レジン中の官能基の配向状態を、フーリエ変換赤外分光光度計を使用した高感度反射法(FT-IR-RAS)により推定した。そして金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジンとの結合状態を XPS により推定した。

実験方法

純度 99.7% 以上の Au、Ag、Cu、Ni、Cr、Ti、Sn をカバーガラスに真空蒸着し、生成している表面皮膜を XPS によって測定した。試料と標準物質の結合エネルギーの比較から皮膜中の元素の化学的状態を推定し、化学的状態と XPS スペクトルの積分強度とから、表面皮膜の平均化学組成と厚さを推定した。次に、Ni-Cr 合金 (Ni 80wt%、Cr 20wt%) および Au-Ag-Cu 合金 (Au 83.5%、Ag 6.0wt%、Cu 9.0wt%、その他 1.5wt%) に対して、前者には濃硝酸浸漬処理およびリン酸系の市販電解液を使用した陽極酸化処理を、後者には高温酸化処理およびスズ電析処理を行ない、生成した表面皮膜の化学的構造を XPS により推定

した。

次に、表面水酸基量を調べるために、純金属蒸着面およびリン酸水溶液中で陽極酸化処理を行なった Ni-Cr合金を、pH 6.9 に調整した塩化亜鉛と塩化アンモニウムの混合水溶液中に浸漬し、亜鉛イオンの表面水酸基との錯体形成反応を利用して金属表面に亜鉛を吸着させた。吸着した亜鉛を、硝酸中に溶解してその量を原子吸光法で測定した。さらに、純金属およびリン酸水溶液中で陽極酸化処理を行なった Ni-Cr合金を、4-META を 5wt% 含有した MMA に TBBO を加えた溶液中に浸漬した。洗浄乾燥後、金属表面に残留したレジン（吸着レジン）の量を FT-IR-RAS により測定し、金属表面の水酸基の量との関係を調べた。さらに、FT-IR-RAS により得られたスペクトルを PMMA および 4-META の KBr 法によって得られたスペクトルと比較することにより 4-META/MMA-TBBO 系レジン中の官能基の配向状態を調べた。また、金属表面上の吸着レジン を XPS により測定し、金属とレジンとの結合状態を調べた。

Au および Cr 上で 4-META/MMA-TBBO 系レジン を十分に硬化させて、液体窒素中に投入後、接着界面を剥離した。剥離した試料のレジン側の表面に対し、官能基の極在状態を調べるために角度変化法を使用した XPS 測定を行なった。検出器の取出し角が小さいほど、表面近傍からの情報が得られ、貴金属と非貴金属表面に対するレジン中の官能基の、接着界面での極在状態の違いを知ることができた。

結果および考察

4-META/MMA-TBBO 系レジンとの接着性が悪い金以外の純金属蒸着面では、主として酸化物からなる表面皮膜が存在した。つまり、レジンとの接着には金属表面に生成している酸化皮膜が重要な働きをしている。表面皮膜の厚さはすべて 5 nm 以下であったがレジンとの接着性が Cr や Sn よりもやや劣るとされている Ti の表面皮膜が最も厚く、表面皮膜の厚さは接着性とは直接関係ないことがわかった。また、Ni-Cr合金および Au-Ag-Cu合金に対して表面処理を行なった場合、生成した表面皮膜中に溶液に由来するイオン種 (NO_3^- 、 NO_2^- 、 NH_4^+ 、 PO_4^{3+}) を取り込んだり、レジンとの親和性がより良いとされる Cr、Cu、Sn が表面皮膜中に濃縮あるいは電析されたりする。

Au の表面にはほとんど水酸基は存在せず、吸着レジン量もわずかであったが、Cr や Sn では水酸基量は多く、吸着レジン量も増加の傾向にあった。リン酸陽極酸化処理を行なった Ni-Cr 合金の場合でも、水酸基量が多い条件では吸着レジン量も多かった。

スズ板上の吸着レジンのFT-IRスペクトルは PMMA のスペクトルと類似したものであったが、C=O 伸縮振動や C-O 伸縮振動に相当するピークの吸光度が相対的に増加していた。金属表面に対し、相対的に垂直に存在する伸縮振動のスペクトルはより強く現われるという”表面選択則”を考慮すると、スズ板上では、4-META/MMA-TBBO 系レジン中の C=O 軸および C-O 軸が表面に対し、相対的に垂直に存在している。しかし、Au の場合にはこのような現象は確認できなかった。また、吸着レジン量の多かった Cr の場合では水素結合が確認できた。さらに、レジンの吸着した非貴金属表面をXPSで測定した場合、結合エネルギーは、標準物質としての非貴金属酸化物の結合エネルギーよりも明らかに大きく、金属元素がレジン中の成分と反応し、金属錯体を形成している可能性がある。しかし、Au の場合にはこのような現象は確認できなかった。また、Cr から剥離したレジンに対して、角度変化法XPSにより界面近傍での極性基の極在を確認できたが、Au の場合ではやはりこのような現象は確認できなかった。これらの一連の現象の相違が 4-META/MMA-TBBO 系レジンに対する、貴金属および非貴金属の接着性の相違となって現われていた。

結 論

非貴金属表面には表面皮膜が存在しており、4-META/MMA-TBBO 系レジンとの接着に関与している。また、合金に対して表面処理を行なった場合には、表面皮膜中に溶液中のイオン種の取り込みやレジンとの親和性がより強いとされる金属の濃縮や電析が行なわれる。そして、金属表面に存在する水酸基は、レジンとの化学的相互作用に重要な働きをしている。さらに、非貴金属表面では極性基の配向や金属錯体の形成が見られたが、貴金属ではこれらのような現象は確認されない。以上のような両者の相違が接着性の相違となって現われていた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 太 田 守

副 査 教 授 下 河 辺 宏 功

副 査 教 授 内 山 洋 一

学 位 論 文 題 名

金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジンとの界面

本研究は、金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジンとの界面で起こる現象を理解するために行なわれた。金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジンとの接着性は、一般に貴金属では悪く、非貴金属では良いといわれている。これは非貴金属表面上に、酸化皮膜が存在し接着性の向上に関与するためと推測されているが、その詳細についてはまだ明らかになっていない。そこでまず、純金属の表面に生成する表面皮膜の化学的構造および厚さを推定した。さらに Ni-Cr 合金および Au-Ag-Cu 合金に対し、4-META/MMA-TBBO 系レジンとの接着性を向上させる表面処理を行ない、合金上に生成した表面皮膜の化学的構造を推定した。次に、高分子や有機酸との化学的相互作用に重要とされている金属表面に存在する水酸基量を亜鉛イオンの錯体生成反応を利用して測定し、吸着レジン量との関係を調べた。また、金属表面に対する 4-META/MMA-TBBO 系レジン中の官能基の配向状態を推定した。さらに金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジンの結合状態を推定した。

4-META/MMA-TBBO 系レジンとの接着性が悪い金以外の純金属蒸着面では、主として酸化物からなる表面皮膜が存在した。つまり、レジンとの接着には金属表面に生成している酸化皮膜が重要な働きをしていることが明らかになった。表面皮膜の厚さはすべて 5 nm 以下であったがレジンとの接着性が Cr や Sn よりもやや劣るとされている Ti の表面皮膜が最も厚く、表面皮膜の厚さは接着性とは直接関係ないことがわかった。また、Ni-Cr 合金および Au-Ag-Cu 合金に対して表面処理を行なった場合、生成した表面皮膜中に溶液に由来するイオン種を取り込んだり、レジンとの親和性がより良いとされる金属が表面皮膜中に濃縮あるいは電析されたりすることがわかった。また、金属表面水酸基量

が多いほど吸着レジン量が増加する傾向にあり、接着には金属表面水酸基が重要な働きをしていることがわかった。さらに非貴金属の場合にはレジン中の極性基が相対的に金属表面に対して垂直に配向および極在し、水素結合を起こしていた。さらに、レジンの成分と結合して金属錯体を形成している可能性があった。

これらの一連の現象の相違が 4-META/MMA-TBBO 系レジンに対する、貴金属および非貴金属の接着性の相違となって現われていると考えられた。

主査および副査出席のもとに審査を実施した。申請者に対して論文の概要を説明させたあと、研究に関連して多数の質問が行なわれた。

審査員から、歯科用金属に対し 4-META/MMA-TBBO 系レジンとの接着性を向上させる表面処理を行なった場合、どのくらいの厚さの表面皮膜を生成させるのが適切かと問う質問に対して、表面処理効果が発揮されるなら厚さはなるべく薄いほうがよいと回答した。また、接着における結合様式はどのように分類すべきかとの問いに対して、一次的な化学結合、水素結合およびファン・デル・ワールス力の 3 種類に分類できると回答した。この他に論文中の用語や記述の意味を問う質問が数多く行なわれたが、申請者はいずれの質問に対しても明確に回答した。また、申請者は引用文献の内容および関連科目についても十分に理解しており、語学の能力も十分にあると認められた。

本研究は、独創的な発想からこれまで未解明であった金属と 4-META/MMA-TBBO 系レジンとの接着機構を解明する先鞭をつけた。この研究によって、歯科医学における接着の研究は著しく向上するものと考えられる。よって、博士(歯学)の学位を授与される資格があるものと認定された。