

マイクロカテーテル用潤滑性コーティング材の開発

コーティング前処理技術と潤滑性評価技術の開発
道家康雄、西村太志

Development of lubricating coating material for micro catheters

Development of pretreatment technique and the system to measure the frictional force for micro catheters

Yasuo Doke and Futoshi Nishimura

本研究では医療機器である「カテーテル」の高機能化を目指し、血管内でマイクロカテーテルを挿通する時の摩擦を軽減する潤滑層の耐久性向上を目的としている。本年度は、潤滑性付与材のコーティングを行う前処理として真空紫外 (VUV) 光、大気圧プラズマ、および、 ω -STAR¹⁾を検討し、コーティング後の表面摩擦試験を行った。前処理無しでコーティングをしたサンプルと連続摩擦測定結果を比較し、潤滑層の耐久性を評価したところ、 ω -STARによる前処理が潤滑層の耐久性向上に効果があることがわかった。また、カテーテル製品の使用感を数値化する装置の応用技術開発を目的とし、独自開発システムによる測定方法について検討した。

1. はじめに

現代医療において、カテーテルは心臓や血管内の病気治療に大変有用な医療器具である。手術では安全かつ迅速な作業は絶対条件であり、そのため、現場の要望を忠実に実現できる素材や製品が開発されてきた。

マイクロカテーテルでは、血管内をスムーズに挿通可能とするために潤滑性を付与する表面処理が施されている。この潤滑層は、挿通の繰り返しにより損失することがあり、耐久性が高い処理技術が要望され、その対応策が検討されている²⁾。また、表面処理により付与した潤滑性評価において、マイクロカテーテル製品形状で測定可能な技術は確立されておらず、客観的な評価システムの開発が必要となっている^{3,4)}。

本課題を解決するために、平成 21~23 年度に文部科学省地域イノベーション戦略支援プログラム (都市エリア型) 岐阜県南部エリア「モノづくり技術と IT を活用した高度医療機器の開発」における共同研究において「耐穿刺性・潤滑性を有するカテーテルの開発」を遂行した⁵⁾。これまで高分子重合を用いた表面処理技術を検討してきたが、カテーテル製造メーカーにおいて、現状を考慮した緊急課題として、現在使用しているコーティング材の密着性を向上させる方法の検討が必要となった。そこで本研究ではマイクロカテーテル表面における潤滑層の耐久性向上を実現するための表面処理技術開発を目的とし、ナイロン基板表面の前処理方法の検討を行ったので報告する。また、マイクロカテーテル製品の潤滑性評価システムによる測定技術を確認するため、各種測定条件を検討したので併せて報告する。

2. 実験

2. 1 コーティング前処理方法の検討

2. 1. 1 試料

マイクロカテーテル素材であるナイロンペレット ((株) グッドテック提供) を熱プレス (200℃、2MPa)

によってフィルムとした。なお、作製したフィルムは、デシケーター保存とした。

2. 1. 2 前処理方法

各フィルムは、エチルアルコールにて脱脂処理をした。前処理装置として、VUV光照射装置 ((株) エキシマ 製 E100N-172-200V型)、大気圧プラズマ ((株) イー・スクエア製 Preciseシリーズ)、 ω -STAR (メイリツコンポーネント (株) 製2011-S-001型) を用いた。VUV光照射装置は、0.1MPa 下10分間照射した。大気圧プラズマはクリーンドライエアーを標準ガスとして、試料の走査速度は17mm/secで1往復処理した。 ω -STARは、キャリアエアーを2L/minとし、試料の走査速度は765mm/secで1往復を1回として処理した。

2. 1. 3 試験片作製方法

2.1.2の前処理後、通常カテーテルに潤滑性を付与するためのコーティング処理 ((株) グッドテックにて実施) を行ったフィルムから、10mm×50mmの短冊形状を切りだし試験片とした。

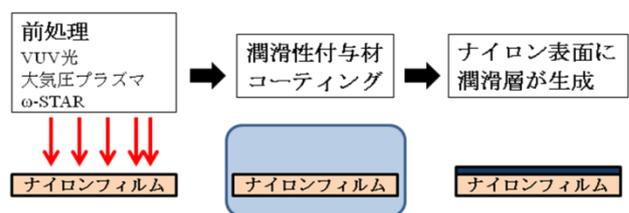


図1 試験片作製のイメージ図

2. 1. 4 潤滑層の耐久性評価

表面摩擦試験機 (新東科学 (株) 製 トライボギア TYPE38 型) を使い、試験片の表面摩擦を連続反復測定することにより潤滑層の耐久性を評価した。摩擦ジグは「金属ボール (10φ)」を用い、荷重 200gf、走査速度 6mm/秒、走査距離 30mm とし、最高 1000 往復まで測定した (図2)。また、カテーテルが液体中で利用される

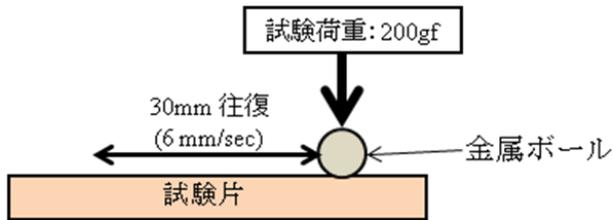


図2 潤滑層の耐久性試験イメージ図

ことを考慮して水中 (23℃) にて試験を行った。

2. 2 ω-STAR による前処理条件の検討

2. 2. 1 試料

2.1.1 同様の手順で、フィルムを作製した。

2. 2. 2 前処理方法

各フィルムは、エチルアルコールにて脱脂処理をした。ω-STAR により、試料走査速度は 765mm/sec で 1 往復を 1 回とし、処理回数は 3 回、5 回、10 回とした。また、キャリアーエアーを 4L/min とし、試料の走査速度は 765mm/sec で 1 往復 (1 回) 処理した。

2. 2. 3 試験片作製方法

2.1.3 と同様、コーティング処理を行ったフィルムから、10mm×50mm の短冊形状を切りだし試験片とした。

2. 2. 4 潤滑性の耐久性評価

表面摩擦試験機を用い、試験片の表面摩擦を連続反復測定することにより潤滑性の耐久性を評価した。摩擦ジグは「金属ボール (10φ)」形状を用い、水中 (23℃) にて、荷重 200gf、走査速度 6mm/秒、走査距離 30mm とし、最高 6000 秒 (1000 往復) まで測定した。

2. 3 マイクロカテーテル製品の摩擦力評価装置

マイクロカテーテル製品の潤滑性 (摩擦力) を数値化するために独自開発したシステムにおいて、測定条件や測定方法の検討を行った。

3. 結果および考察

3. 1 コーティング前処理方法の検討

図3に各前処理によって作製した試験片の表面摩擦試験の結果を示した。摩擦抵抗が増加し、一定値を示すようになった時点で潤滑性が無くなったと考え試験を終了した。ブランクとして、前処理していない試験片では、最初、表面摩擦抵抗力が 0.1N 程度で安定していたが、230 往復を越えたあたりから増加し、0.7N を上回り定常状態となった。初期の低摩擦状態は表面の潤滑層の効果によるものであり、その後、摩擦力が増加したのは潤滑層の損失によるものである。最終的に相対的に高い摩擦力で安定したのは、潤滑層が無くなった状態であると考えられる。この摩擦力変化の状態を基準として、前処理の効果を検討した。VUV 光処理した場合、70 回程度から摩擦力が増加した。ブランクと比較し、潤滑層の損失が早かったことから、VUV 光による前処理は密着性が悪くなったと考えられる。大気圧プラズマ処理した場合、250 往復まで低摩擦力を維持し、少しではあるが潤滑層

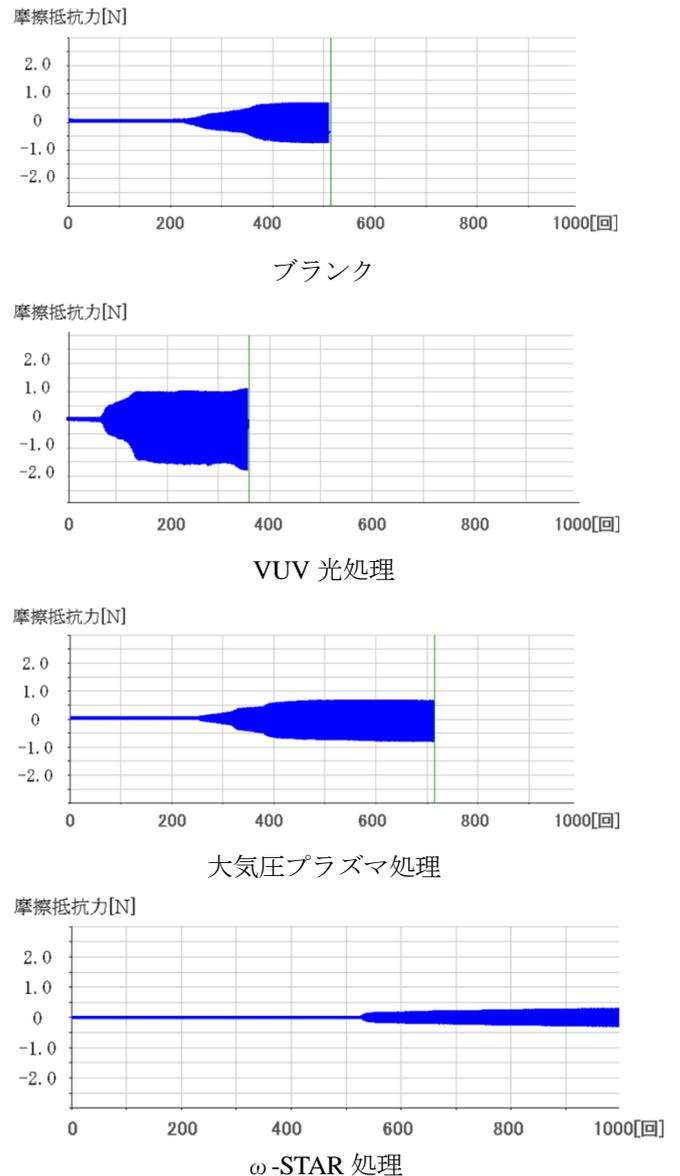


図3 前処理した試験片の表面摩擦試験結果

の耐久性を向上することができた。しかしながら、ブランクに比べて、顕著な優位性は無かった。

一方、ω-STAR により 1 回処理した試験片はブランクとの優位性は無かったが、2 回処理した試験片は、500 往復以上まで低摩擦力を維持した。これは、ブランクと比べ潤滑層の耐久性が向上したためであると考えられ、本素材とコーティング材との密着性を良くする表面改質技術として期待できる。

表1 24 時間水中放置後の表面摩擦試験結果 (表面摩擦抵抗が増加し始めた摩擦回数)

| 前処理方法 | ブランク | VUV 光 | 大気圧プラズマ | ω-STAR |
|-----------------|------|-------|---------|--------|
| 摩擦抵抗が増加した回数 (回) | <200 | 1 | <200 | <300 |

また、本実験では水中で測定をしているため、水中の滞在時間が潤滑層の耐久性に影響する可能性がある。そこで、試験片を装置に設置し、24時間水中にて放置した後、表面摩擦測定を実施した。低摩擦抵抗値が増加し始めた回数、すなわち、潤滑層の機能が低下し始めた回数を表1に示した。水中で長時間放置することにより、潤滑層が損失し易くなった（ブランクおよび大気圧プラズマ）。特に、VUV光処理した試験片では、試験開始直後から、高い摩擦力を示した。これは、水中に放置しておくだけで、潤滑層が損失したと考えられ、かなり密着性が低下していたと考えられる。一方、ブランクおよび大気圧プラズマ処理した試験片は、試験片設置直後の結果よりも摩擦抵抗値が上昇する回数が小さくなっている。これは水中に放置することで、潤滑層が損失し易くなったためであると考えられる。水中放置後の表面摩擦試験では、測定値のバラツキが大きかったため単純な比較は難しいものの、大気圧プラズマ処理が潤滑層の耐久性向上に優位性があるとは言えない結果となった。一方、 ω -STARにおける1往復処理試験片では、水中放置後においても、ブランクより潤滑層の耐久性に優位性が確認できた。基質の材料やコーティング材の種類にもよるが、少なくとも今回の実験系において、 ω -STARによる表面改質が潤滑層の耐久性向上に有効であることが示唆された。

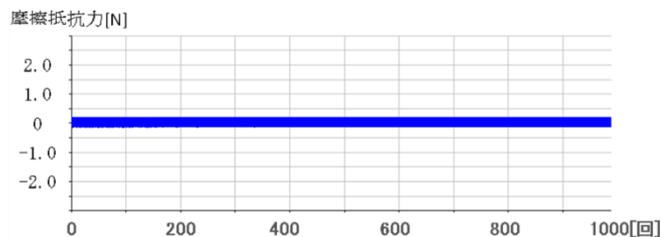


図4 前処理 (ω -STAR) 10回の試験片における表面摩擦試験結果

3.2 ω -STARによる前処理条件の検討

前処理により潤滑層の耐久性を更に向上させるためには、処理時間（処理回数）の増加が有効であると考えられた。処理回数が多いほど効果が高いと考えられたが、 ω -STARで長時間処理するとフィルムが熱変形することを考慮して、10回の処理とした。図4に前処理10回の試験片の表面摩擦試験結果を示した。ブランクでは230往復程度までであった低摩擦抵抗を1000往復まで維持した。これは、本測定中、基板表面における潤滑層を維持したことを示しており、ブランクより潤滑層の耐久性が向上したと言える。また、前処理10回の試験片では、更に500回の表面摩擦試験においても低摩擦力を維持した。更に、24時間水中放置した後の表面摩擦試験においても、図4と同様、1000往復まで低摩擦抵抗を維持した。これらの結果から、 ω -STARによる10回の前処理によ

り、ブランクと比べかなり潤滑層の耐久性が向上したと考えられる。

ω -STARによる10回の前処理では十分な効果があることがわかったが、本処理では熱が加わるため、試験片への損傷を少なくするためには処理回数が少ない方が良い。前処理回数を2回、3回、5回とした試験片により、表面摩擦抵抗を測定した結果を図5に示した。1回、2回処理では530往復程度までしか維持できなかった低摩擦抵抗が、3回、5回では1000往復まで維持した。また、キャリアーエア流量を2倍（4L/min）として前処理を2回した試験片の表面摩擦測定結果を図6に示した。本結果においても、1000往復まで低摩擦抵抗値を維持しており、潤滑層の耐久性が向上したことがわかった。処理回数が一定であっても、キャリアーガスの流量を増やすことで処理能力を高くする効果があったと考えられる。

形状やコーティング方法が違ってくるため、マイクロカテーテル製品に今回の結果がそのまま利用できるとは限らないが、潤滑性付与材のコーティングを行う前に ω -STARにより処理することで、潤滑層の耐久性向上が期待できることがわかった。実際の製品では、フィルム試験片における効果をもとに、製品形状やコーティング条件を検討していく必要がある。

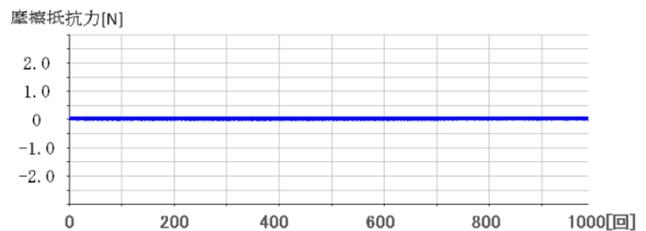
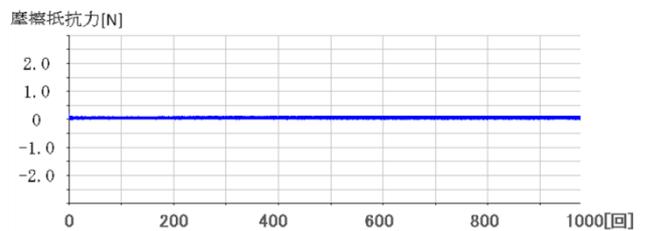


図5 ω -STARによる処理回数（上図：3回、下図：5回）の違いによる表面摩擦試験結果

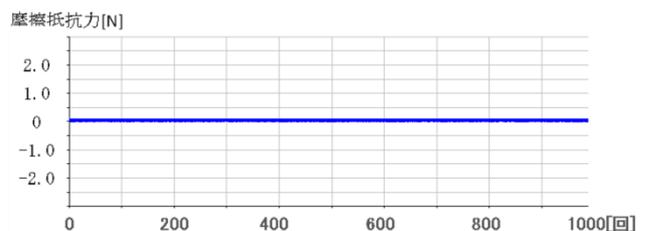


図6 ω -STAR処理におけるキャリアーエアを4L/minとした試験片の表面摩擦試験結果



図7 摩擦評価装置

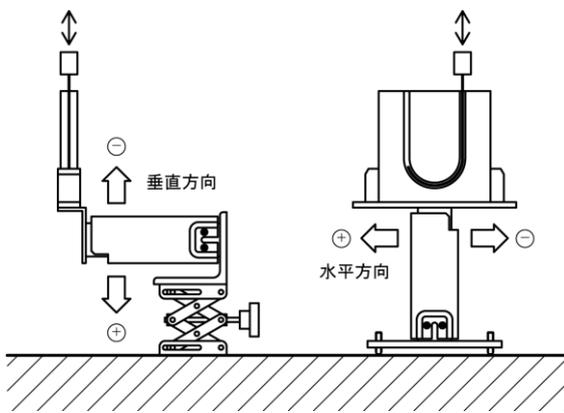


図8 センサの設置方法

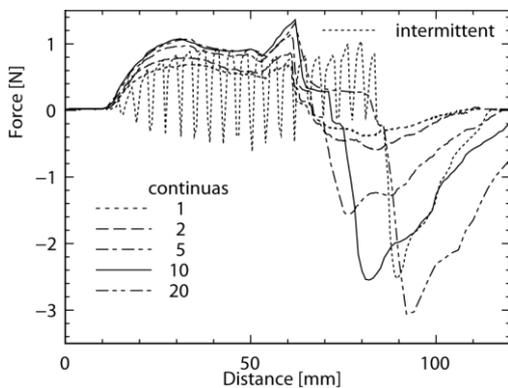


図9 速度を変えたときの摩擦

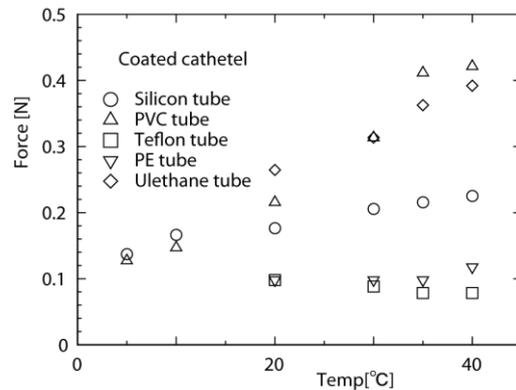


図10 温度を変えたときの摩擦

3.3 マイクロカテーテル製品の摩擦力評価装置

3.3.1 評価装置概要

図7に自作したカテーテル用摩擦試験機の外観図を示す。左側は測定部であり、右側は制御部である。測定部はさらに三つの部分に分かれている。測定部上側からトラバース部、模擬血管部、摩擦抵抗検出部である。トラバース部はカテーテルを上下に移動することができる。移動速度は1~20mm/sで変えることができ、ストロークは200mmである。カテーテルの固定部品はモーターに接続されており、カテーテルの軸周りに回転できる。模

擬血管部は血管形状の溝を掘った100×100×20mmの亚克力板と内径3mmのチューブでできている。塩ビ、またはシリコン製のチューブは亚克力板に掘られた溝にはめられる。チューブ中は蒸留水が満たされている。摩擦抵抗検出部に使用されているセンサは、容量0~600gのロードセルである。このロードセル上に模擬血管部をのせる。図8のようにセンサを設置すると、模擬血管に作用する力を垂直(左側)と水平(右側)方向に分離して測定できる。トラバース部によりカテーテルを模擬血管部に出し入れしたときに生じる摩擦抵抗力をこのセンサで検出する。また、検出した摩擦抵抗力はPCに記録される。本試験機では医師が行う操作方法と同じようにカテーテルを挿入することができる。

模擬血管にステンレスワイヤを抜き差ししたときの摩擦抵抗力の変化を図9に示す。横軸はカテーテルの移動距離、縦軸は摩擦抵抗力である。本試験機では模擬血管が下向きに押された時に正の力が作用するとしている。挿入するときの速度を変えたときの結果と、間欠的に挿入するときの結果を示している。どの場合も距離0~10mmまでは力はほぼゼロである。10~70mmでは、カテーテルは血管の曲線部に到達する。このとき、血管内壁にワイヤがこすれ、模擬血管には正の力が加えられる。70~120mmではワイヤが血管から抜かれている。このときは負の力が模擬血管に加えられる。速度が増すにつれ、距離60mmに現れるピークは大きくなる。

模擬血管材質の影響を調べるため、図10にカテーテルを模擬血管に差し込んだときのピーク値(図9で距離60mm近傍)の温度依存性を示す。横軸は温度、縦軸はピーク値である。装置の測定部(トラバース部、模擬血管部、摩擦抵抗検出部)を恒温恒湿機の中に入れ、測定部雰囲気温度を制御する。シリコン、塩ビ、ウレタン製の模擬血管では温度が高くなるとピーク値も高くなる。テフロンやポリエチレン製模擬血管では温度依存性はみられない。温度一定であれば、材質によりピーク値が異なる。これを利用し、模擬したい血管の状態(健康な場合、動脈硬化の場合など)を模擬できると考える。

模擬血管直径の影響を調べるため、図 11 に模擬血管の太さを変えたときの抵抗力を示す。温度は 35 度の雰囲気の中、シリコンチューブの内径を 2,2.5,3mm としている。カテーテルが挿入されるときは、血管内径に依存していない。抜けるとき、内径が小さいほど抵抗を大きく受ける。

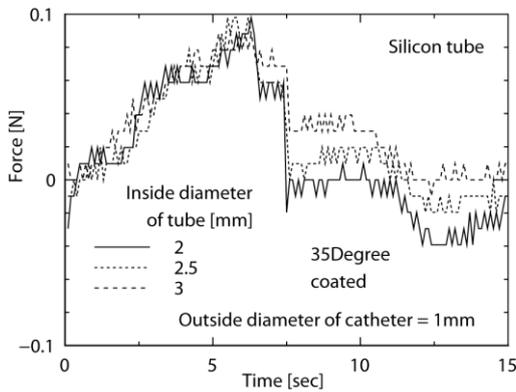


図 1 1 内径の影響

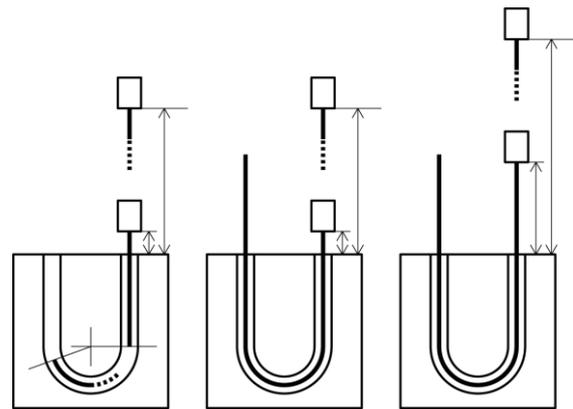


図 1 2 カテーテルの長さの影響

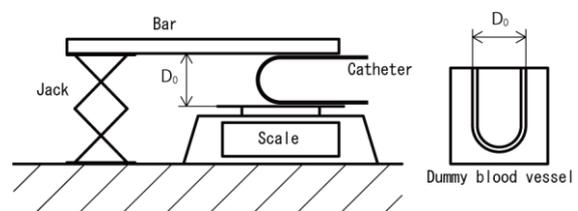


図 1 3 速度を変えたときの摩擦

3. 3. 2 摩擦係数測定

カテーテルを設計するとき、製造したカテーテルの品質管理を行うとき、摩擦係数を測定し、検査することが重要である。しかしこれまでは官能検査が主体であり、客観的な検査は行われていなかった。そこで本研究ではマイクロカテーテル用の摩擦係数測定法を提案する。

図 12 にカテーテルの長さや模擬血管の位置関係を示す。それぞれの図で黒い実線はカテーテルを、白抜きの四角はカテーテルのチャッキング部を表している、左はカテーテルが短く、模擬血管の奥まで押し込んだときでもカテーテル先端が模擬血管内にとどまる。中央はカテーテルが十分長く、先端が模擬血管から突き出している様子を示している。右はカテーテルが十分長く、押し込んだときでもチャッキング部が模擬血管から十分離れている様子を示している。左の状態では先端の影響が、中央では見かけの剛性の影響が摩擦力に現れる。摩擦係数を測定するとき、これらの影響がないように、右側の状態でカテーテルを模擬血管に挿入する。

摩擦係数を測定するとき、U字型に曲がったカテーテルが広がろうとして模擬血管を押す。このとき摩擦が発生し、模擬血管に力が作用する。そこで図 13 のようにはかりとジャッキに固定した棒により広がる力を測定する。はかりの上面と棒の間隔は模擬血管と同じにする。

図 12 の右側の状態でカテーテルを出し入れしたときの摩擦力を図 14 に示す。実線は垂直力、波線は水平力である。ここで測定された摩擦力を図 13 で測定した力で割り、求めた摩擦係数を表 2 に示す。静摩擦はポリエチレン製模擬血管が最も小さいことがわかる。

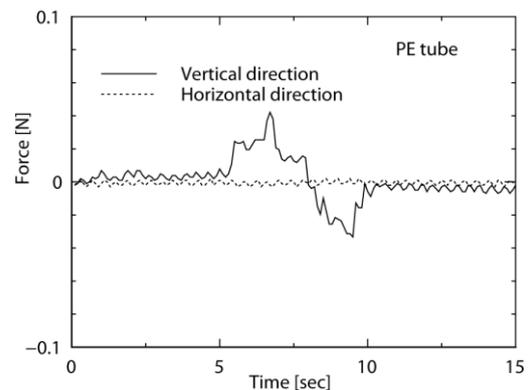


図 1 4 速度を変えたときの摩擦

表 2 摩擦係数

| | 静摩擦 | 動摩擦 |
|--------|-------|------|
| シリコンゴム | 0.121 | 0.81 |
| 塩ビ | 0.172 | 0.49 |
| ポリエチレン | 0.077 | 0.73 |
| テフロン | 0.091 | 0.68 |

4. まとめ

マイクロカテーテルにおけるコーティング前処理技術および潤滑性評価技術を検討し、次の結果を得た。

・前処理方法として、VUV 光、大気圧プラズマ、および、 ω -STAR を検討した結果、コーティングした潤滑層の耐久性は VUV 光 < ブランク < 大気圧プラズマ < ω -STAR の順であった。

・今回の実験系における ω -STARによる前処理では、処理回数を増やす、また、処理におけるキャリアーエアの供給量を増加することにより、潤滑層の耐久性を向上させる効果があった。

・開発したマイクロカテーテル用摩擦試験機では、挿通速度、温度、模擬血管の形状等の条件を変えることで、測定される摩擦力が変化することがわかった。

・模擬血管の材質により測定される摩擦係数が違うことがわかった。材質を変えることで、実際の血管の状況に合わせた模擬血管を想定することが可能となる。

なお、本報告における前処理の効果については、今回検討した材料系における結果である。基板となる材料やコーティング材の種類によって処理の効果が違うと考えられるため、実用に際しては、個別の条件に適した前処理方法を検討していく必要がある。

【謝 辞】

本研究遂行にあたり、客員研究員としてご指導・ご助言をいただきました京都大学化学研究所の辻井敬亘教授に深く感謝いたします。

本研究遂行にあたり、素材や関連情報をご提供いただいた(株)グッドテック様に深く感謝いたします。

【参考文献】

- 1) 許根泰, ω -STAR とは何か, 慶星大 学校出版部
- 2) 大西誠人ら, 公開特許公報, 特開平 5-309131
- 3) 葛谷昌之, 薬学雑誌, 126(7), pp.439 - 454
- 4) 新東科学(株), ホームページ
- 5) 道家ら, 文部科学省地域イノベーション戦略支援プログラム(都市エリア型) 岐阜県南部エリア事業報告書 pp23-25, 2012