

耐久性およびガスバリア性を有するカテーテルの開発 —ウレタン/POSS複合材料による耐摩耗性およびガスバリア性の向上—

浅倉 秀一

Development of a catheter with high durability and gas barrier properties - Improvement of abrasion resistance and gas barrier properties with polyurethane/POSS composites -

Shuichi ASAKURA

カテーテルの材料となるウレタンフィルムの耐摩耗性およびガスバリア性を向上させることを目的に、ウレタンフィルムへ3次元かご状シルセスキオキサン(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane ; POSS)をコーティングしたフィルムと、POSSとウレタンをコンポジット化したフィルムを、溶媒キャスト法と紫外線硬化によって作製した。POSSをコーティングしたフィルムでは、ガスバリア性は最も優れていたが、硬くて傷つきやすく、フィルムの柔軟性は損なわれた。一方、このPOSSをフィルム作製時のウレタン溶液中に混ぜ、コンポジットフィルムを作製したところ、耐摩耗性、ガスバリア性の両方が向上した。特にウレタンに対して4倍の重量のPOSSを添加したフィルムでは、200 gの垂直荷重での摩擦試験でも摩擦力の増加は少なく、試験後の摩耗痕も走査型電子顕微鏡で確認できない程であった。また、酸素に対するガスバリア性は何も添加していないウレタンフィルムと比較して、約75%向上した。

1. はじめに

医療用カテーテルの材質は、用途によってウレタンやナイロン、ポリエステルなど様々であり、それぞれ求められる性質も異なっている。その中でウレタン製バルーンカテーテルは、ウレタンの伸縮性を活かして先端が風船状となっており、主に血管内部の狭窄部分の拡張や心臓のポンプ機能を補助する目的で使われている。狭窄部分には、カルシウム分などの沈着による石灰化による硬化部位が存在するため、その箇所では膨張させた時に破損・破裂しない耐穿刺性や、摩耗しにくい耐摩耗性・耐擦傷性が求められている。さらに、ヘリウムガス等の不活性ガスで膨張させることから、それらのガスが外に漏出しないガスバリア性も同時に必要となる。また、操作性を良くする為に、収縮部のウレタンの膜厚はより薄い方が望ましいことから、現状製品より薄く、しかも耐摩耗性やガスバリア性等の物性を低下させない製品作りが求められている。

耐摩耗性・擦傷性に関しては、カテーテルだけでなく、スマートフォンやATMなどのタッチパネルなどの分野でも、傷付き防止が求められている。このような表面を得るためには、例えばハードコート材でコーティングすることが考えられるが、その場合、下地との密着性が問題となる。また、カテーテルのように柔軟性が必要な素材へは、ハードコート材によりその性能が妨げられたり、ひび割れが起きたりする可能性がある。

そこで本研究では、従来のカテーテル素材のウレタンフィルムにシリコンベースの無機と炭素ベースの有機の両方の構造を持ったハイブリッド材料である3次元かご状シルセスキオキサン(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane ; POSS)を複合化させ、耐摩耗性やガスバリア性を向上させることを目的とした。

2. 実験

2. 1 ウレタンフィルムの作製

原料には、熱可塑性ウレタンエラストマーを用いた。最初に、乾燥させたウレタン樹脂ペレット10 gに対しテトラヒドロフラン(THF; 和光純薬工業製特級)を190 g加え、24時間かけて攪拌子で攪拌しながらペレットを溶解させ、5 wt%のウレタン溶液を作製した。次に、この5 wt%のウレタン溶液を5 g(ウレタン含有量:約0.25 g)90 mmΦのガラスシャーレに流し、均一に広げた後、シャーレに蓋をして室温にて放置した。72時間後、シャーレの蓋を取り8時間放置した。その後、ガラスシャーレを大気雰囲気下において80℃に保った乾燥炉内で5日間乾燥させた後、80℃で真空乾燥を12時間行った。次にフィルム中の残存THFを取り除くため、ガラスシャーレからフィルムを剥がれやすくするために60℃に保たれた水中でガラスシャーレのまま浸漬させ、3時間後取り出し、シャーレからウレタンフィルムを剥がし取った。最後に、フィルム表面の水滴を窒素ブローした後、80℃に保持した乾燥炉で18時間大気雰囲気下で乾燥させた。

2. 2 POSSをコーティングしたウレタンフィルムの作製

80℃で真空乾燥させた後のガラスシャーレ中のウレタンフィルムにPOSS材料(POSS MA2310; ハイブリッドプラスチック社製)を3 ml滴下して広げた後、常温で3時間乾燥させた。このPOSS MA2310はPOSS粒子とアクリレートおよびアクリレートモノマー、紫外線(UV)硬化剤の混合物から成るUV硬化溶液である。次に、定格出力400 Wの水銀ランプ(東芝製H-400P)を100 mmの照射距離で180秒照射した。このランプは365 nmの波長の光を最も強く放射するが、紫外部全域(250 nm ~ 400 nm)を比較的均等に放

射する。UV硬化後は2.1と同様に、60℃の湯に3時間浸漬させた後にフィルムを剥がし取り、80℃で乾燥させた。

2. 3 ウレタン/POSSコンポジットフィルムの作製

約5 gのウレタン溶液が入ったテフロンビーカーにPOSS MA2310を100 μ l(ウレタンに対して約40%)または1 ml(ウレタンに対して約4倍)添加し、テフロンで被覆された攪拌子で10分間攪拌した後、ガラスシャーレに流し広げ、80℃の真空乾燥まで処理した後、水銀ランプを用いて100 mmの照射距離で180秒間照射した。その後、60℃の湯で3時間浸漬させた後にフィルムを剥がし取り、80℃で乾燥させてコンポジットフィルムを得た。

2. 4 ウレタンフィルムの評価

作製したウレタンフィルムを15 mm \times 30 mmに切り取った後、表面摩擦試験機(新東科学製トライボギアTYPE38型)の走査台に両面テープで固定した。摩擦させる治具には10 Φ の金属ボールを用いて垂直荷重を50 g、100 g、200 g、走査速度10 mm/sec、走査距離20 mmとし、900往復(3600秒)させて、摩擦抵抗力を測定した。

摩擦試験後の摩擦痕は、走査型電子顕微鏡(SEM; 日本電子製 JXA-8600S型)で観察した。

それぞれのウレタンフィルムのガスバリア性は、ガス透過率測定装置(GTRテック製)を用いて評価した。用いたガスは酸素で、測定温度を35℃、測定試験片にかかる圧力差を98.5 cmHgとし、10分の測定を3回繰り返して平均化した。

3. 結果および考察

3. 1 ウレタンフィルムの耐摩擦性評価

図1にウレタンのみで構成されたフィルムを50~200 gの垂直荷重で往復を行った結果を示す。X軸は走査時間(s)、Y軸はフィルムと金属ボール間に働く摩擦力(N)である。50 gの荷重で走査後すぐに摩擦力が大きくなっていき、100 gや200 gの荷重ではそれぞれ3000秒、1600秒過ぎでオーバーロードのため、測定不能になった。摩擦したウレタン表面は一部剥がれて下地の両面テープがむき出しになった。このウレタンフィルムの膜厚は、約32 μ mと薄いことも摩擦しやすい原因と考えられるため、80℃で真空乾燥させた後、再び約5 gのウレタン溶液を塗布し、同様に乾燥させて約52 μ mの膜厚のウレタンフィルムを摩擦試験を行った結果を図2に示す。その結果、図1のように途中にオーバーロードしなかったが、50 gの荷重では2000秒(約500往復)を経過した付近から摩擦力が増加し始め、1.0 N前後の摩擦力を示した。試験後の表面をSEMで観察した結果、ウレタン表面が擦れて摩擦している様子が見られた(図3(a))。同様に100 gの荷重では、走査直後から摩擦力が増加し始め、図3(b)のSEM写真からも50 gの時よりも激しく摩擦していることが観察された。また、200 gの荷重では、一部ウレタンフィルムが剥がれ、下地が露出している箇所があった。

次に、POSS MA2310をコーティングしたサンプルの摩

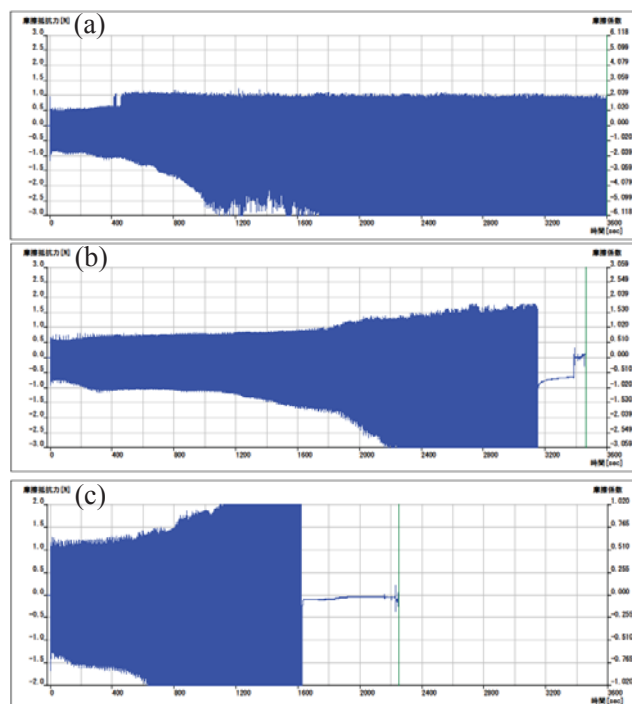


図1 ウレタンフィルムへの摩擦試験結果 (a): 荷重50 g、(b): 荷重100 g、(c): 荷重200 g

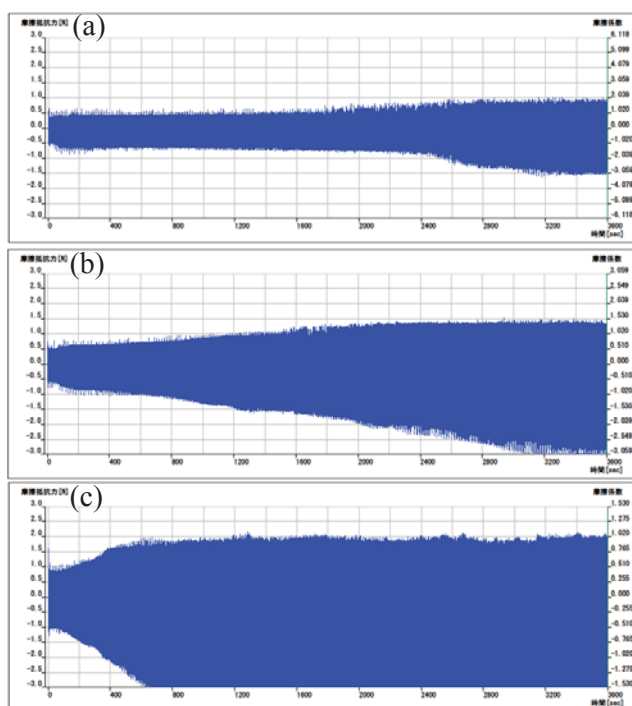


図2 2回塗りのウレタンフィルムへの摩擦試験結果 (a): 荷重50 g、(b): 荷重100 g、(c): 荷重200 g

耗試験を行った。図4に示すように、先述のウレタンフィルムよりは摩擦力の増加は見られず、50 g、100 g、200 gのどの荷重でも走査後に摩擦力が増加した後は、ほぼ同じ摩擦力で推移した。それぞれの表面のSEM写真を図5に示す。このPOSS MA2310をUV硬化させたものは膜厚も約380 μ mと厚く、ガラスの様な硬い感触であった。そのため、何もコーティングしていないウレタンフィルムと異なり、摩擦

を繰り返した時均一に表面が削れていくため、摩擦力の増加が抑制されると考えられる。しかしながら、本来のウレタンの柔軟性が失われているため、バーコーターなどを使って薄くコーティングをして、耐摩耗性を評価する必要が

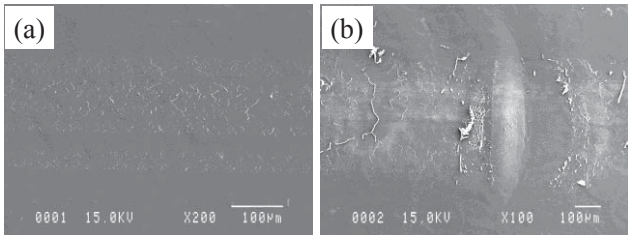


図3 2回塗りしたウレタンフィルムへの摩擦試験後の表面のSEM画像 (a): 荷重50 g、(b): 荷重100 g

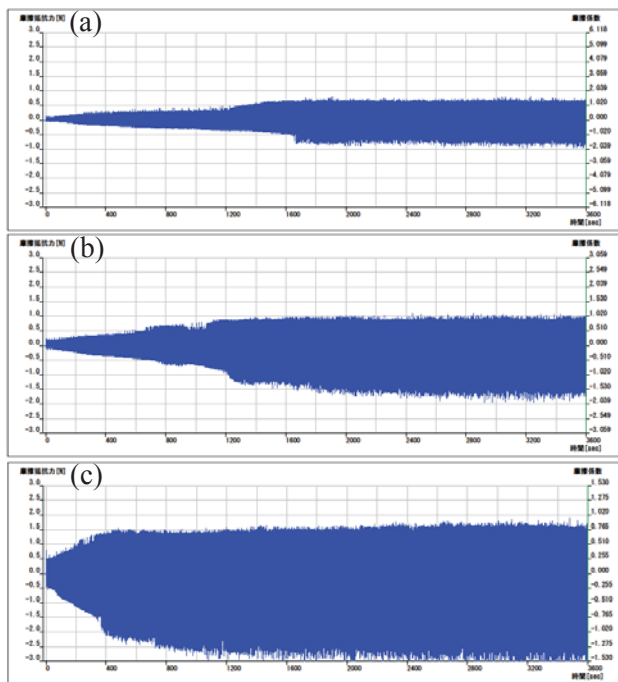


図4 POSS MA2310をコーティングしたウレタンフィルムへの摩擦試験結果 (a): 荷重50 g、(b): 荷重100 g、(c): 荷重200 g

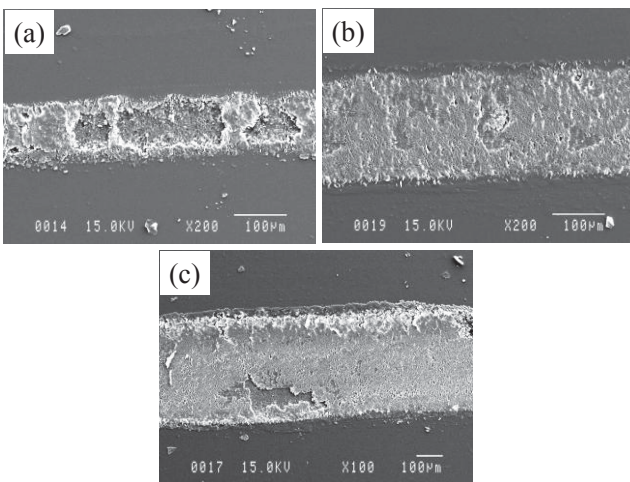


図5 POSS MA2310をコーティングしたサンプルの摩擦試験後の表面のSEM画像 (a): 荷重50 g、(b): 荷重100 g、(c): 荷重200 g

ある。

次に、POSS MA2310を100 µl添加したコンポジットフィルムの摩擦試験を行った結果を図6に示す。図2のウレタンフィルムと同様な摩擦力を示したが、200 gの荷重では途中でオーバーロードになった。また、図7のSEM写真より表面に縞模様が見られ、POSS MA2310がUV硬化してきたものと思われる。この硬い膜が摩耗し、摩耗屑が確認できた。一方、POSS MA2310を1 ml添加したコンポジットフィルムの摩擦試験を行ったところ、図8のようにこれまでのサンプルの中で最も低い摩擦力を示した。また、試験後のサンプルをSEMで観察した結果、200 gの荷重で試験を行ったサンプルでも摩耗痕は確認できなかった(図9)。

また、図7よりもはっきりとウレタンとPOSS MA2310の相分離の様子が見られた。硬いPOSS MA2310の領域と柔軟性のあるウレタン領域の相互作用によって、荷重を吸収したと考えられる。またこのサンプルは、ある程度の柔軟性も備っており、曲げることでひび割れるということとはなかった。今回は、ウレタンに対して、40%または4倍の量のPOSS MA2310を添加し、UVの照射条件も10 mmの照射

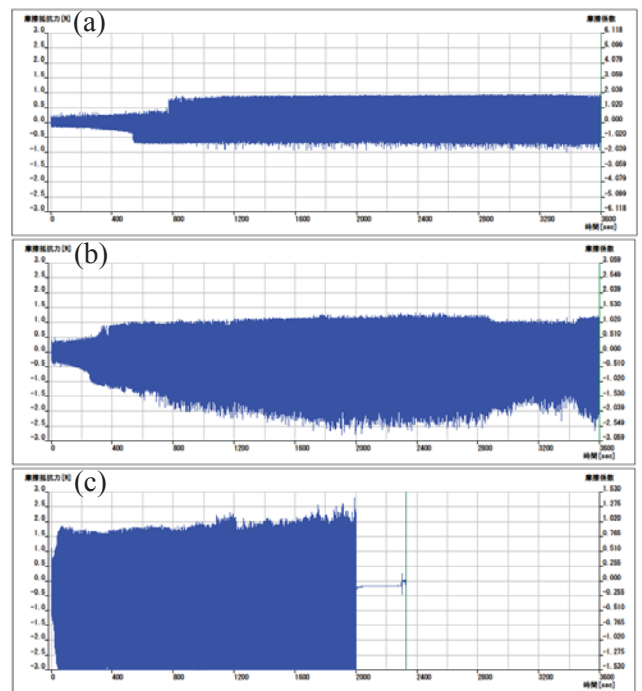


図6 POSS MA2310を100 µl添加したコンポジットフィルムへの摩擦試験結果

(a): 荷重50 g、(b): 荷重100 g、(c): 荷重200 g

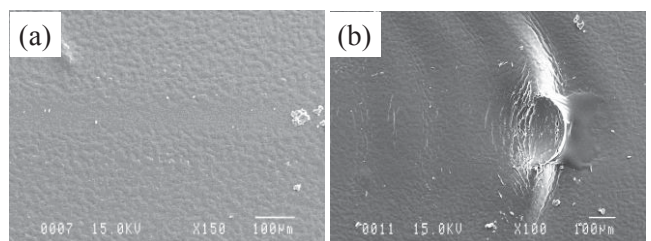


図7 POSS MA2310を100 µl添加したコンポジットフィルムへの摩擦試験結果後のSEM画像 (a): 荷重50 g、(b): 荷重100 g

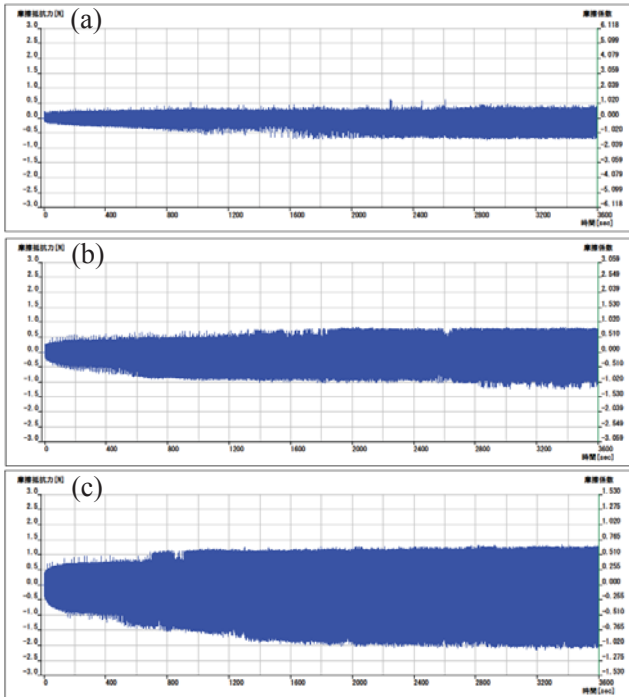


図8 POSS MA2310を1 ml添加したコンポジットフィルムへの摩擦試験結果 (a): 荷重50 g、(b): 荷重100 g、(c): 荷重200 g

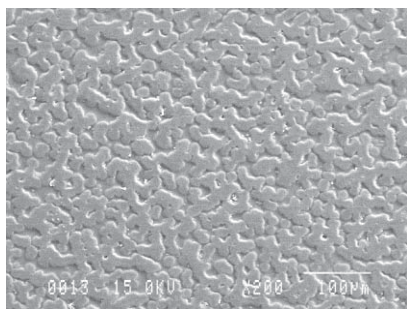


図9 POSS MA2310を1 ml添加したコンポジットフィルムへの荷重200gでの摩擦試験結果後のSEM画像

距離で180秒と固定したため、今後、添加量とUV照射量が耐摩耗性に及ぼす影響を調べていく必要がある。さらに、ウレタン溶液とPOSS MA2310の混合方法については、今回は10分間攪拌子を用いた攪拌であったが、高速ミキサー等の攪拌機を用いれば、マイクロ相分離からナノ相分離へと制御できる可能性がある。そうすれば、耐摩耗性だけでなく、さらなる柔軟性の向上も期待できる。

3. 2 ガスバリア性の評価

次に、表1に作製したサンプルの酸素透過率($\text{cc} \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$)を測定した結果を示す。ウレタンフィルムに対して、POSS MA2310をコーティングしたサンプルは、一桁酸素透過率が小さくなり、高いバリア性を示したが、先述したようにPOSS MA2310の膜厚が厚く、バリア性はこのコーティング材に起因していると考えられる。次に、コンポジットフィルムを測定した結果、100 μl 添加したものはウレタンフィルムと比べて46 %バリア性が向上し、1 ml添加したフィルムに関しては、75 %向上した。これはPOSS

MA2310が酸素ガスに対してバリア機能を持ち、フィルム中で酸素がPOSS MA2310の領域を迂回したことによってバリア性が向上したと思われる。

表1 4種類のフィルムの酸素透過率係数

ウレタンフィルム	4.72E-10
POSSをコーティングしたフィルム	1.52E-11
POSSを100 μl 添加したフィルム	2.55E-10
POSSを1ml添加したフィルム	1.19E-10

4. まとめ

本研究では、カテーテルの材料となるウレタンフィルムの耐摩耗性およびガスバリア性を向上させることを目的に、POSSを含んだ有機-無機ハイブリッド材料とウレタンとの複合化を行った。その結果、POSS MA2310をコーティングしたサンプルでは、ガスバリア性は最も優れていたが、硬くて傷がつきやすく、フィルムの柔軟性が損なわれた。一方、このPOSS MA2310をフィルム作製時のウレタン溶液中に混ぜ、コンポジットフィルムを作製したところ、摩耗性およびガスバリア性は向上し、柔軟性も備わっていた。特にウレタンに対して4倍の量のPOSS MA2310を添加したフィルムでは、摩擦試験での摩耗痕がSEMで確認できない程であった。また、酸素ガスバリア性もウレタンフィルムと比較して最大75 %向上した。このPOSS MA2310はUV硬化樹脂であるため、ウレタンに対する添加量およびUV照射量によって、耐摩耗性やガスバリア性は変化すると思われるため、さらなる条件の最適化が必要である。

Abstract

POSS (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane) coated polyurethane (PU) and PU/ POSS composites were prepared by solution cast and UV-cured methods. Then, the properties of abrasion resistance and oxygen gas barrier were investigated for the obtained films. The test results indicated that the abrasion resistance of PU covered with POSS (POSS MA2310) was slightly improved compared to the pure PU film. Furthermore, the oxygen transmission rate (OTR) of the POSS MA2310 covered film was decreased by up to one order of magnitude. However, since the POSS MA2310 layer was so rigid, the flexibility of PU was lost. On the other hand, the composite films with PU and POSS MA2310 maintained the flexibility and showed good abrasion resistance. Furthermore, abrasion track after the test was not observed by scanning electron microscope. OTR was also reduced by 75 % compared to the pure PU film.