

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、栗田貴明

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 and Takaaki KURITA

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)をコンポジット化したフィルムを、溶媒キャスト法と紫外線(UV)硬化によって作製した。UVの照射時間を1 min ~ 60 minと変化させ、それぞれの表面形状や往復摩擦力、酸素透過率を測定した。その結果、UV照射時間5 min以上のフィルムで耐摩耗性の向上が顕著に観察され、特に45 min以上照射したウレタンフィルムではウレタンのみで構成されたフィルム(ブランクフィルム)に比べ10分の1程度まで摩擦力が低下した。走査型電子顕微鏡による表面観察においては、ブランクフィルム等では大きく観察された摩耗痕が観察できないほどであり、フィルム表面の硬化に起因すると考えられる。また、酸素透過率はブランクフィルムと比較して最大で約75%向上し、POSSによるコンポジット化の有用性が示された。

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って形成された石灰化した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、ハードコート材でコーティングする方法が考えられるが、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。

かご型シルセスキオキサン(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane ; POSS)は、図1¹⁾のように $(\text{RSiO}_{1.5})_8$ で表されるかご状の構造を持ち、大きさが1 ~ 3 nmのナノ材料である。SiとOからなる無機骨格に、有機置換基(R)が結合した無機有機ハイブリッド材料となっている。近年、POSSをフィラーとしてプラスチックに添加し、耐

久性・耐熱性といった物性を向上させることが行われている²⁾。

そこで本研究では、従来のカテーテル素材の熱可塑性ウレタンエラストマーにPOSSを添加し、溶媒キャスト法と紫外線(Ultra violet; UV)硬化によってウレタン/POSSコンポジットフィルムを作製した。作製する際のUV硬化時間の違いによる、フィルムの表面形状や表面への往復摩擦試験による摩擦力の変化、および酸素の透過率について評価した。

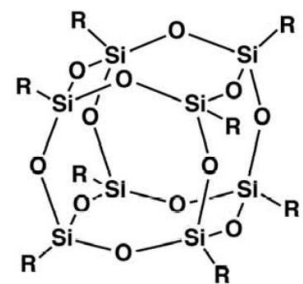


図1 POSSの構造

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にテトラヒドロフラン(THF; 和光純薬工業製特級)を加え、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12 g(ウレタン含有量:約0.6 g)を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48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9時間乾燥させた後、80℃で真空乾燥を15時間行った。次にフィルム中の残存THFを取り除くためと、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3時間浸漬させ、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℃に保持した乾燥炉内にて18時間大気雰囲気下で乾燥させた。

2. 2 ウレタン/POSS コンポジットフィルムの作製

5 wt%のウレタン溶液が入ったテフロンビーカーに、POSS ナノ粒子とアクリル成分から構成される POSS MA2310 (Hybrid Plastics, Inc. 製)を、含まれるウレタンに対して同量添加し、攪拌子で1時間攪拌した後、ガラスシャーレに流し広げ、blank膜の作製と同様の方法で80℃の真空乾燥まで処理した。その後、100 mmの照射距離で水銀ランプ(東芝製 H-400P)を用いて紫外線を照射した。照射時間は1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 minの8種とした。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. 3 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 × 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100 g、走査速度10 mm/sec、走査距離20 mmとし1000往復(約4000秒)させて、摩擦抵抗力を測定した。

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

また、原子間力顕微鏡(AFM; 島津製作所製SPM-9600)によりウレタンフィルムの表面形状、粗さを評価した。測定範囲は20 μm × 20 μmとした。

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40℃、測定試験片にかかる圧力差を98.5 cmHgとし、10分間にフィルムを透過する酸素量を測定して、酸素透過率(cc・cm/cm²・sec・cmHg)を求めた。

3. 結果および考察

3. 1 ウレタンフィルムの表面観察

作製したblankのウレタンフィルムおよびウレタン/POSS コンポジットフィルムについて、AFMを用いて表面観察を行った。最初に、図2(a)にblankのウレタンフィルムのAFM像を示す。表面粗さRaが10.4 nmであり平滑な表面であった。コンポジットフィルム作製時のUV照射による、ウレタンへの影響を評価するために、blankフィルムへUVを60 min照射した後の表面を図2(b)に示す。Raの値は11.3 nmとblankフィルムとほぼ変わらない値を示し、UVによって表面は荒れず、平滑なままであることが確認された。

図3にコンポジットフィルム作製時にUV照射によって硬化させた時間を1 min ~ 60 minと変化した場合の表面形状をAFMで観察した結果を示す。blankフ

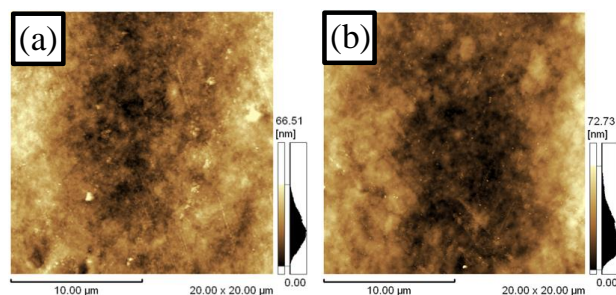


図2 ウレタンフィルム表面のAFM像 (a) UV照射無し, (b) UV照射60min

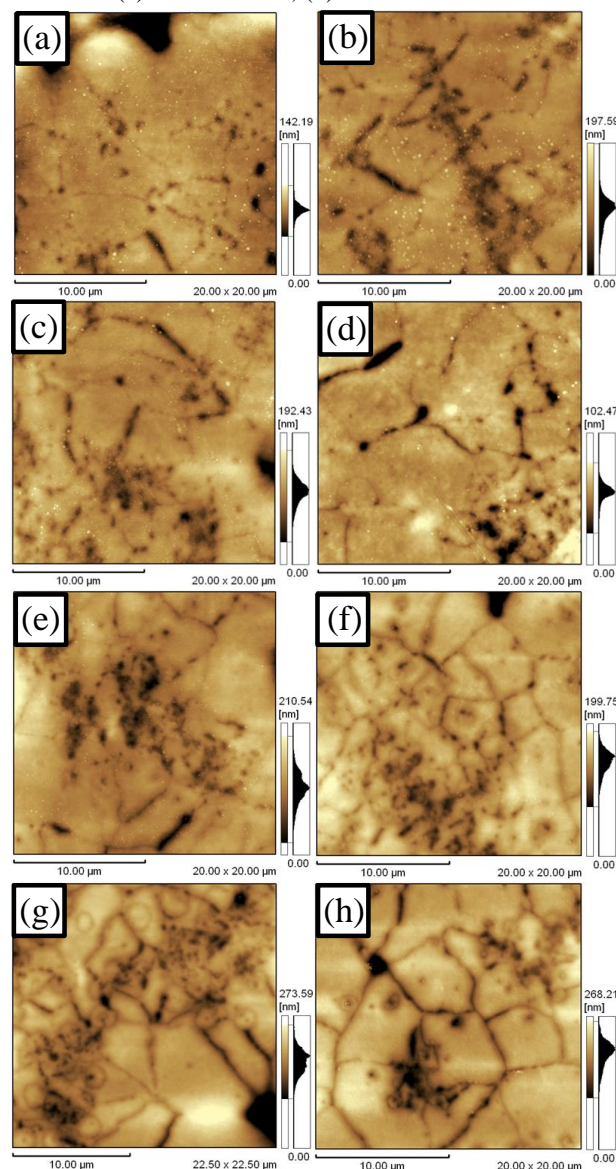


図3 ウレタン/POSSコンポジットフィルム表面のAFM像 (a) 1min, (b) 3min, (c) 5min, (d) 10min, (e) 20min, (f) 30min, (g) 45min, (h) 60min

ィルムと比べると表面は粗くなっている。また、UV照射時間が比較的長い30 min、45 min、60 minにおいては、表面に無数の斑点やひび割れが形成され、平滑性が低下していることが確認された。照射が短時間のものでは観察されておらず、図2よりウレタン自体へのUV照

射の影響は小さかったことから、POSS MA2310 に含まれるアクリル成分の UV による硬化および、それに伴って表面にひび割れが起きたと考えられる。

3. 2 ウレタンフィルムの耐摩耗性評価

図4にウレタンのみで構成されたフィルム(膜厚は約80 μm)を100 gの垂直荷重で往復測定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。時間の経過とともに摩擦力が増加し、2200秒ほどで装置の測定限界である4.9 Nを超えたため測定不能となった。摩耗したウレタン表面は一部が剥がれて下地の両面テープがむき出しになった。これらの結果よりブランクのウレタンフィルムは耐摩耗性が低いと判断される。また、図5に摩耗試験後のウレタンフィルムの表面SEM像を示す。柔らかいフィルムであるためこのように大きなたわみが発生し、このたわみの部分から摩耗が進んでいくと考えられる。

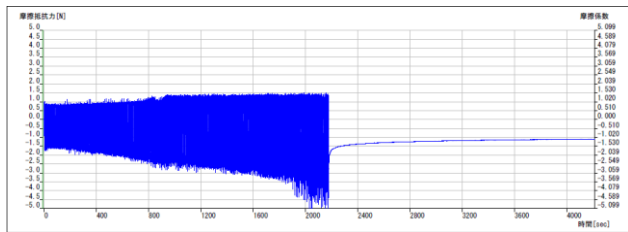


図4 ウレタンフィルムの摩耗試験結果

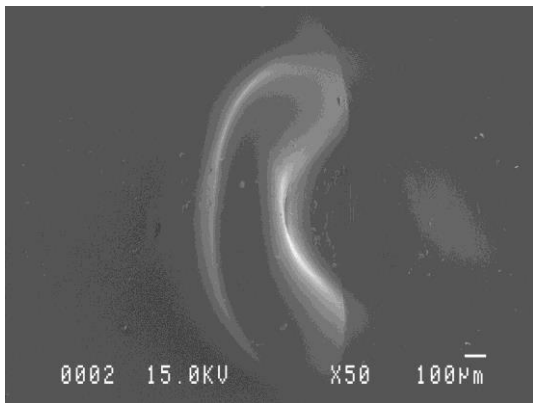


図5 ウレタンフィルムの摩耗試験後のSEM像

続いて、ウレタンの架橋の効果を評価するため、60 min 間ブランクフィルムへ UV 照射した後に摩擦試験を行った結果を図6に示す。図4のUV照射していないものと比べて摩擦力が大幅に低くなった。UV照射後、透明なフィルムが少し黄変したことから、UVによって架橋が進み、フィルムが硬化したと考えられる。

図7に、ウレタンUV照射60 minにおける摩擦試験後の表面SEM像を示す。照射を行っていないブランクフィルムとは異なり、たわみずに表面が削れていくような摩耗痕が観察された。これもフィルムが硬化したことが原因であると考えられる。

続いて、ウレタン/POSS コンポジットフィルムの摩耗試

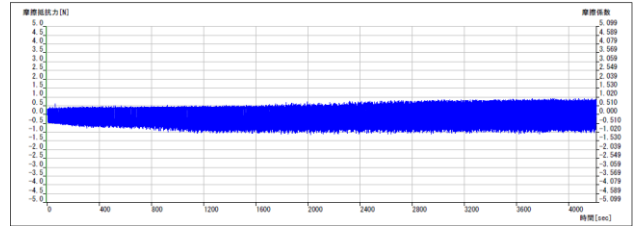


図6 UV照射60minを行ったウレタンブランク膜の摩擦試験結果

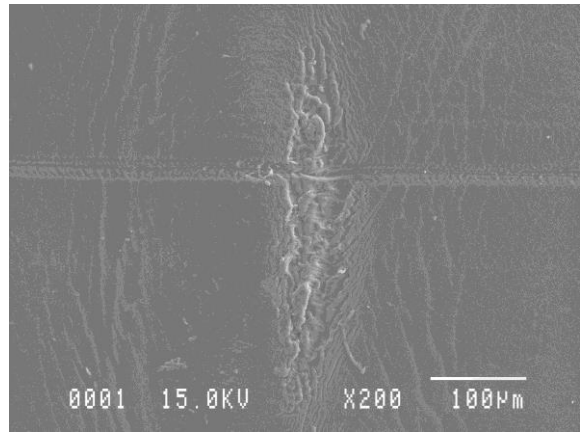


図7 UV照射60min行ったウレタンフィルムの摩耗試験後の表面SEM像

験結果を図8に示す。これより、UV照射時間1 min (a)以外のサンプルにおいて大幅な耐摩耗性の向上が見られた。ブランクや(a)のサンプルとは異なり、(b) ~ (h)の3 min以上UV照射したサンプルでは1000往復の測定でも膜が破れることはなかった。特に、UVを60 min照射した(h)ではブランクに比べて摩擦力が1/10程度まで低下している。図9には、UV照射を10 min行ったフィルムにおける摩耗試験後の表面SEM像を示す。摩耗痕と摩耗によって出来た凝集物が見られるが、UV照射時間が長くなるにつれて、摩耗痕の観察は困難になっ

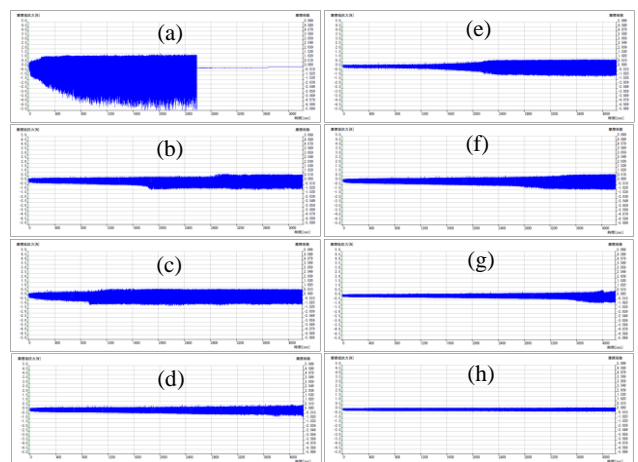


図8 UV照射を行ったウレタン/POSSコンポジットフィルムの摩擦試験結果

(a) 1min, (b) 3min, (c) 5min, (d) 10min, (e) 20min, (f) 30min, (g) 45min, (h) 60min

たことから、UV 照射によって、耐擦り傷性が付与できると考えられる。さらに、図6のPOSSを含まないウレタンフィルムにUVを60min照射したものより、向上していることから、このことはUV照射によるウレタン分子の架橋およびPOSSを含んだ成分がUVによって硬化したことに起因していると考えられる。

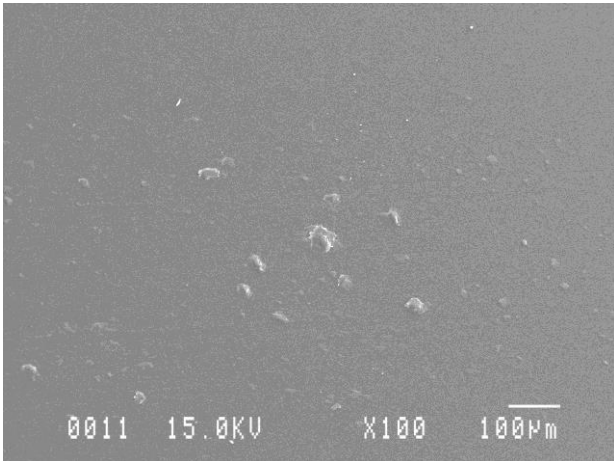


図9 UVを10min照射したPOSS/ウレタンコンポジットフィルムの摩耗試験後の表面SEM像

3. 3 ガスバリア性の評価

図10に作製したサンプルの酸素透過率(cc・cm/cm²・sec・cmHg)を測定した結果を示す。UV照射時間が0minのものは、POSSを添加していないブランクのウレタンフィルムの酸素透過率を示している。最初の1min～5minのUV照射によって大幅に酸素透過率は減少し、さらにUVを照射することで徐々に酸素透過率が小さくなり、高いバリア性を示した。60min照射したフィルムではブランクフィルムに比べて約75%ガスバリア性が向上した。これはPOSSを含む成分が酸素に対してバリア機能を持ち、フィルム中で酸素がそ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。

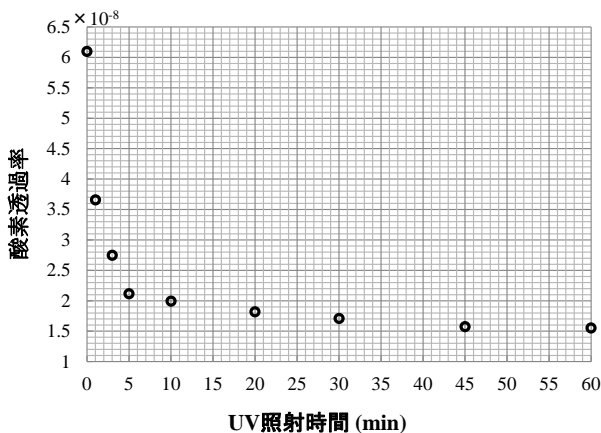


図10 ウレタン/POSSコンポジットフィルムのUV照射時間による酸素透過率の変化

4. まとめと展望

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及びガスバリア性を向上させることを目的とし、3次元かご状シルセスキオキサン(POSS)を含んだPOSS MA2310をウレタン溶液中にウレタンと1:1の割合で混ぜ、コンポジットフィルムを作製した。フィルム作製時の、UV硬化における照射時間依存性を評価したところ、UV照射5min以上のフィルムにおいて耐摩耗性とガスバリア性が飛躍的に向上した。特に、45min、60min間照射したフィルムではブランクフィルムに比べて耐摩耗性が約10倍、酸素に対するガスバリア性は約75%向上した。これは、UV照射によるウレタン分子の架橋およびPOSSを含んだ成分が紫外線によって硬化したことが原因として考えられる。これらの結果から、バルーンカテーテルの膜厚をさらに薄くしても現状の特性を発揮することが可能となり、薄膜化による操作性の向上が期待できる。このことは、手術の短時間化に繋がるため、患者さんに優しいカテーテルの実現に近づくと考えている。

【参考文献】

- 1) Hybrid Plastics, Inc. HPより引用
<http://www.hybridplastics.com/products/catalog.htm>.
- 2) Humeyra Sirin *et al*, POSS reinforced PET based composite fibers: “Effect of POSS type and loading level”, Composites: Part B, pp.395-403, 2013.