

重点共同研究（医療福祉機器）

水と二酸化炭素によるカテーテルチューブ内表面改質法の開発

小林 愛雲* 中田 あゆ美* 大森 和宏*
西間木 潤** 吉田 友幸** 篠原 尚也***

Development of a Modification Method for the Inner Surface of Catheter Tubes Using Water and Carbon Dioxide

KOBAYASHI Azumi, NAKADA Ayumi, OMORI Kazuhiro,
NISHIMAKI Masaru, YOSHIDA Tomoyuki and SHINOHARA Naoya

機能性コーティングの前処理として、二酸化炭素ファインバブル (CO₂FB) 水を用いたポリウレタンの表面改質法の開発を試みた。ポンプ圧力 0.1 MPa, CO₂ 流量 1 L/min, 恒温水槽温度 20°C で生成した CO₂FB 水の pH は最も低下し、最低で 4.1 となった。CO₂FB 水にポリウレタンシートを浸漬すると、ポリウレタンシートの表面付近に水酸基 (OH 基) が生成することが FT-IR 測定で明らかになり、最も pH が低下した CO₂FB 水で改質したシートの OH 基由来ピークが最も大きく検出された。改質したポリウレタンシートとコーティング剤 (MPC ポリマー) の密着性は高く、蒸留水中で攪拌しても剥がれが見られないことが AFM 観察により明らかになった。

Key words: ファインバブル、CO₂、加水分解、ウレタン

1 はじめに

医療分野において、樹脂材料等が生体と接触すると、生体由来のタンパク質が表面に吸着し、問題を引き起こすことが知られている。カテーテルチューブでは、血液の通過によりタンパク質がチューブ内表面に吸着して血栓を生成し、詰まり等のトラブルが発生することがある。そこで、機能性コーティング処理等による問題解決が試みられている。機能性コーティングの一つに 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン (MPC) ポリマーが挙げられるが、カテーテルチューブの素材であるポリウレタン等との密着性に課題があり、チューブ内表面の改質が必要とされている。ポリウレタンの表面改質法としては、紫外線 (UV) 照射や大気圧プラズマ処理が挙げられるが、カテーテルチューブ内表面の処理は困難である。また、グラフト処理等の例もあるが、医療用途であるため薬品の使用は制限されており、新たな改質法の開発が求められている。

一方、カテーテルチューブに用いられるポリウレタンは、二酸化炭素 (CO₂) を触媒として用い、高温高压下で加水分解することでモノマー化することが報告されている¹⁾。この技術を応用し、マイルドな条件下で CO₂ 水

(炭酸水) を用いた加水分解を行うことで、表面のみを改質できるのではないかと考えた。ここで、炭酸水を製造する方法として、高压下で CO₂ を封入する方法等存在するが、CO₂ ファインバブル (FB) を用いることで、設備上安価で比較的容易に高濃度炭酸水が製造できると考えられる。

本研究では、機能性コーティングの前処理として、CO₂FB 水を用いたポリウレタンの表面改質法を開発する。CO₂FB 水の生成条件が pH 及びポリウレタンの改質に与える影響、コーティングの密着性について検討したので報告する。

2 研究の方法

2. 1 材料

ポリウレタンは、Lubrizol 製 Pellethane 2363 80AE の射出成形シート (約 200 mm×220 mm×厚さ 3 mm) を約 20 mm×20 mm にカットし、エタノール (関東化学 (株) 製、特級) でふき取り洗浄した後、試験に供した。コーティング液は、インテリジェント・サーフェス (株) 製 MPC ポリマー分散液を用いた。

2. 2 CO₂FB 水の生成及び樹脂の改質

FB 発生装置の写真及び概略図を図 1 に示す。本装置は、水槽 (以下、FB 水槽) 内の水を循環ポンプ (三相電機 (株) 製 PH2-3/3AS5. 4) で吸い上げ、ノズル (大生工業

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 栃木精工株式会社

*** 大生工業株式会社

(株)製 HELIX NOZZLE TH-03) から吐出する際、 CO_2 を自給し FB を発生させる仕組みである。

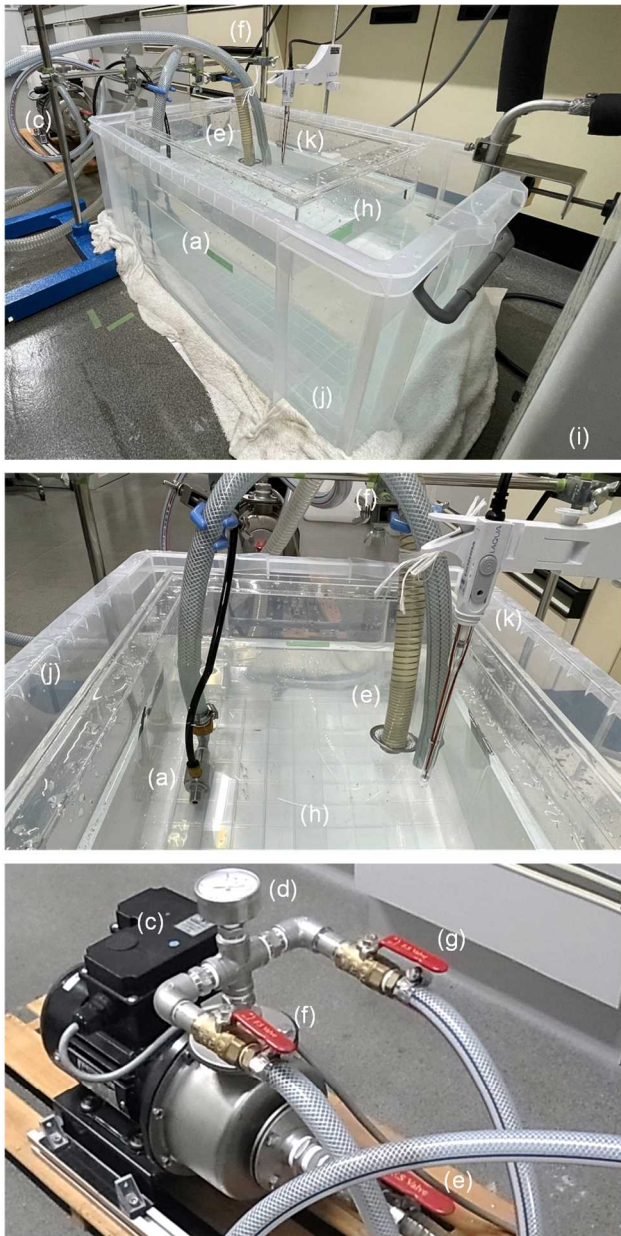


図1 FB 発生装置の写真及び概略図；(a) ノズル、(b) 流量計、(c) 循環ポンプ、(d) ポンプ圧力計、(e) 吸水路、(f) 排水路、(g) 噴射水路、(h) FB 水槽、(i) 低温恒温水循環装置、(j) 恒温水槽、(k) pH 電極、(l) CO_2 ガスポンベ

FB 発生における溶媒には約 30 L の蒸留水を用いた。FB 発生中、図 1 (g) のコックは全開とし、図 1 (f) からの排水によりポンプ圧力を調整し、 CO_2 流量は流量計により調整した。また FB 水槽の外側に恒温水槽（低温恒温水循環装置（東京理化器械(株)製 CTP-201）で温度制御）を設置し、温度を間接的に制御した。なお、今回検討した CO_2 FB 水生成条件（ポンプ圧力、 CO_2 流量、恒温水槽温度）は表 1 のとおりである。表面改質の際は、ポリウレタンシートを FB 水槽に浸漬した後、FB 生成を開始した。

2. 3 改質樹脂の乾燥

CO_2 FB 水に浸漬したポリウレタンシートを、エアブローすることで表面の水を除去した後、乾燥器（(株)東洋製作所製 FC-612）で 30°C または 60°C で 10 分間または 60 分間乾燥させた。

2. 4 改質樹脂へのコーティング

ポリウレタンシートを蒸留水に約 10 秒間浸漬した後、取り出してエアブローにより表面の水を除去した。このシートをコーティング液に約 10 秒間浸漬した後、室温で約 1 時間静置することで、コーティング処理した。

2. 5 評価

CO_2 FB 水の pH は、pH・電気伝導度メータ（(株)堀場製作所製 DS-220PC）を用いて測定した。pH 電極（(株)堀場製作所製 9680S-10D）は図 1 (k) に示す位置に設置した。

CO_2 FB 水のマイクロバブル（MB）径分布は、水槽に 40 L の水道水を入れ、液中パーティクルカウンター（ベックマン・コールター(株)製 HIAC8000A）を用いてノズル前 250 mm の位置からサンプリングし、インライン測定することにより求めた。

ポリウレタンシートの接触角は、接触角計（協和界面科学(株)製 DMS-400）を用いて測定した。測定には蒸留水を用い、滴下量は $2\ \mu\text{L}$ とした。

また、ポリウレタンシートの表面及び付着物の分析は、フーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR、日本分光(株)

表 1 CO_2 FB 水生成条件

	ポンプ圧力 [MPa]	CO_2 流量 [L/min]	恒温水槽 温度 [$^\circ\text{C}$]
条件1	0.2	1	20
条件2	0.2	1	40
条件3	0.2	1	60
条件4	0.1	1	20
条件5	0.2	0.5	20

製 FT/IR-4600) を用い、ATR 法 (ゲルマニウムプリズム) により行った。MPC ポリマー (以下、コーティング剤) の FT-IR 測定は、金属板にコーティング液を塗布し、室温で 1 時間静置した後、赤外顕微鏡 (日本分光 (株) 製 IRT-5200) を用い、顕微反射法により行った。

コーティングの密着性は、コーティング処理したポリウレタンシートを蒸留水 1 L 中で 1 時間攪拌した後、プローブ顕微鏡 (AFM, セイコー電子 (株) 製 SPI-3800) で観察することにより評価した。

3 結果及び考察

3. 1 CO₂FB 水の pH 及び MB 径分布

CO₂FB 水の pH の経時変化を図 2 (A) に、MB 径分布を図 2 (B) に示す。今回検討したいずれの条件においても、CO₂FB 水の pH は FB 生成開始から 10 分間で急激に低下し、1、2 時間後まで時間経過とともに緩やかに低下した。その後 FB 生成を停止する 24 時間後まで、pH は緩やかに上昇した。また、今回検討したいずれの条件においても 24~28 μm をピークとする MB 径分布が得られた。

ポンプ圧力と CO₂ 流量が同じで恒温水槽温度が異なる条件 1、2、3 (図 2 (a)、(b)、(c)) に着目すると、到達 pH はいずれも 4.3 だったが、恒温水槽温度が高いほど、時間経過に伴う pH の上昇は大きかった。また恒温水槽温度が高いほど、MB 濃度は低い傾向が見られた。FB においては、気泡の微細化に伴い内部圧力が増大し、ガスの溶解が促進されることが知られている²⁾。すなわち MB やウルトラファインバブル (UFB) 濃度が高いほうが、CO₂ 溶解量は多いと予想される。また、水温が高いほど溶解できる CO₂ 量は減少することが知られている。以上のことから、恒温水槽温度すなわち CO₂FB 水の温度が高いほど時間経過に伴う pH の上昇が大きいのは、MB 濃度が低いこと、また溶解できる CO₂ 量が減少することが原因と考えられる。

恒温水槽温度 20℃ の条件 1、4、5 (図 2 (a)、(d)、(e)) に着目すると、ポンプ圧力が低い条件 4 で生成した CO₂FB 水の pH は最も低下し、4.1 に達した。一方で、CO₂ 流量が少ない条件 5 で生成した CO₂FB 水の pH は最も高く、到達 pH は 4.6 だった。また、最も低い pH を示した条件 4 の MB 濃度は最も低く、一方で、到達 pH が最も高い条件 5 の MB 濃度は最も高いことが分かった。このことは前述の MB 濃度と pH の関係からは説明できない。CO₂FB 水の pH は、MB 濃度や温度だけでなく、CO₂ 流量や水流等が複雑に影響しているものと考えられる。

3. 2 CO₂FB 水による樹脂の改質

ポリウレタン等のプラスチックには、滑剤等の添加剤や離型剤等、表面に付着物が存在することがあり、表面

改質を阻害する恐れがあることから、ポリウレタンシートの表面を FT-IR で測定した (図 3)。その結果、アミドを含む付着物が確認された (図 3 (a))。これは、添加

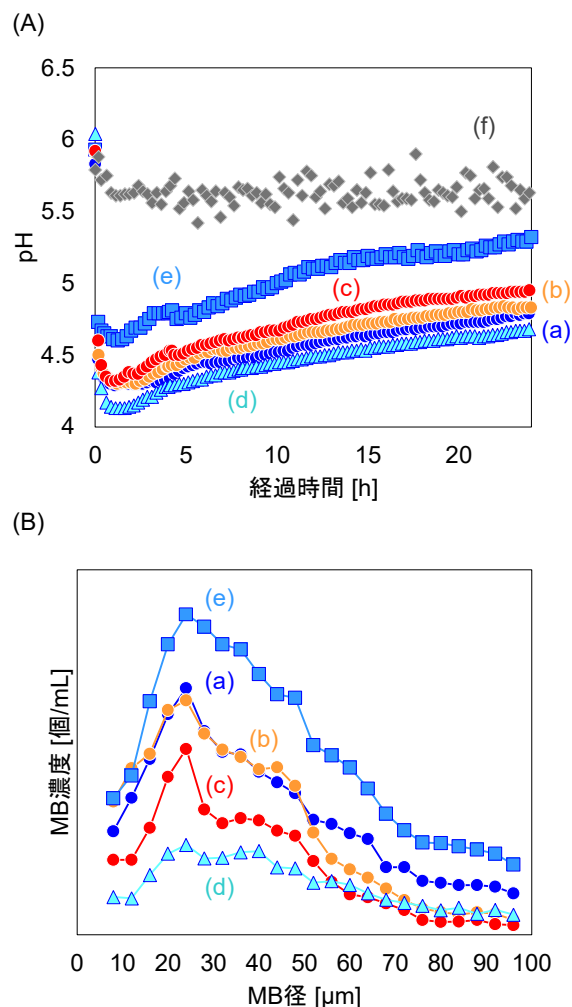


図 2 CO₂FB 水の pH (A) 及び MB 径分布 (B) ; (a) 条件 1、(b) 条件 2、(c) 条件 3、(d) 条件 4、(e) 条件 5、(f) 蒸留水、20℃

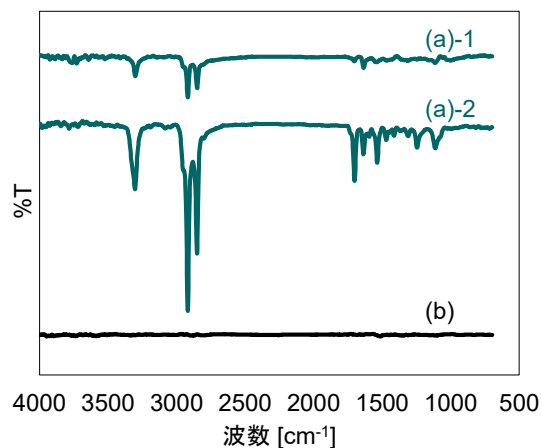


図 3 ポリウレタンシート表面付着物の FT-IR スペクトル ; (a) 未洗浄、(b) EtOH 洗浄

剤である脂肪酸アミド³⁾がブリードしたものと考えられる。

FBには洗浄効果があることが知られているが、付着物の量によっては、十分洗浄できないことが予想される。一方で、この付着物はエタノールでふき取り洗浄(以降、EtOH洗浄)することにより除去できる(図3(b))。そこで、ポリウレタンシートのCO₂FB水による改質の効果を確認するため、以降、EtOH洗浄したポリウレタンシートを実験に供した。

ポリウレタンシートをCO₂FB水に一定時間浸漬した際の接触角の変化を図4に示す。浸漬0時間(未浸漬)のポリウレタンシートの接触角には、5°程度のばらつきがみられた。ポリウレタンシートの表面には射出成形金型の転写によると思われる細かい線状の凹凸が多数確認されることから、表面形状にばらつきがあり、このことが接触角のばらつきの主な原因と考えられる。

また、恒温水槽温度20℃の条件1、4、5では、CO₂FB水浸漬時間の増加に伴い、ポリウレタンシートの接触角は低下したが(図4(a)、(d)、(e))、40℃(条件2)、60℃(条件3)では、接触角は低下した後、高くなった(図4(b)、(c))。これらのポリウレタンシートの表面をFT-IRで測定したところ、条件3で生成したCO₂FB水に4、8、24時間浸漬したシートに付着物が確認された。また、条件2においては、4、8時間では付着物は確認されなかったが、24時間では確認された。付着物のFT-IRスペクトルを図5に示す。本測定結果より、付着物は脂肪酸アミドと推定された。このことから、恒温水槽温度すなわちCO₂FB水の温度が高く、浸漬時間が長いほど、ポリウレタンシート中の脂肪酸アミドのブリードが促進されることが示唆される。そのため、以降の実験では、恒温水槽温度20℃(条件1、4、5)、40℃(条件2)のみ検討することとした。

ポリウレタンシートをCO₂FB水及び蒸留水に浸漬した際のFT-IRスペクトルを図6に示す。条件1の24時間(図6(a))、条件2の8時間(図6(b))、条件4の4、8時間(図6(c))浸漬において、3500 cm⁻¹付近に水酸基(OH基)とみられるブロードなピークが出現し、改質したことが示唆された。特に条件4で生成したCO₂FB水に8時間浸漬したポリウレタンシートにおいては、OH基由来のピークが他の条件より大きい傾向があった。そのため、以降の実験では当該条件を採用することとした。

3. 3 改質樹脂の乾燥

条件4で生成したCO₂FB水に8時間浸漬したポリウレタンシートを乾燥させたときの、接触角の変化を測定したところ、30℃で乾燥させたシートの接触角は、乾燥前と比べて明らかな差は見られなかった。一方、60℃で10

分間乾燥したポリウレタンシートの接触角は、乾燥前より7°、60分間乾燥したものは22°高くなり、濡れ性が低下していることが確認された。これらのポリウレタンシートの表面をFT-IRで測定したところ、60℃乾燥後においては、ブリード物とみられる脂肪酸アミドが確認され、またそのピークは乾燥時間10分よりも60分のほうが大きく、はっきりとみられた(図7)。

またデータは示していないが、CO₂FB水から取り出した後、24時間室温で静置したポリウレタンシートの接触角は、取り出した直後に比べて高いことが確認されている。これらのポリウレタンシートの表面をAFM観察したところ、CO₂FB水から取り出した直後に比べて、24時間静置後では付着物が増加している傾向がみられた(データ未掲載)。このことから、ポリウレタンシートのブリード物の増加が、濡れ性低下の原因と考えられる。

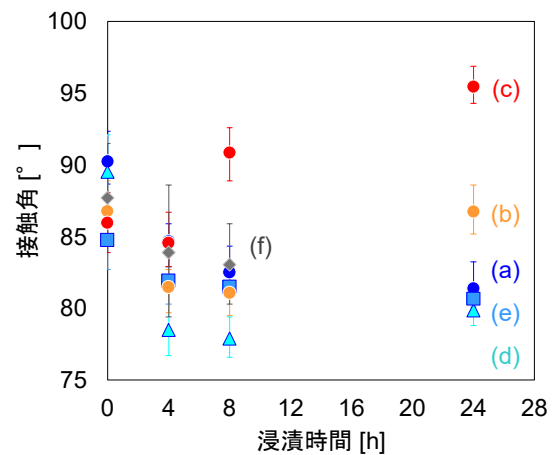


図4 ポリウレタンシートのCO₂FB水浸漬時間と接触角の関係；(a)条件1、(b)条件2、(c)条件3、(d)条件4、(e)条件5、(f)蒸留水、20℃

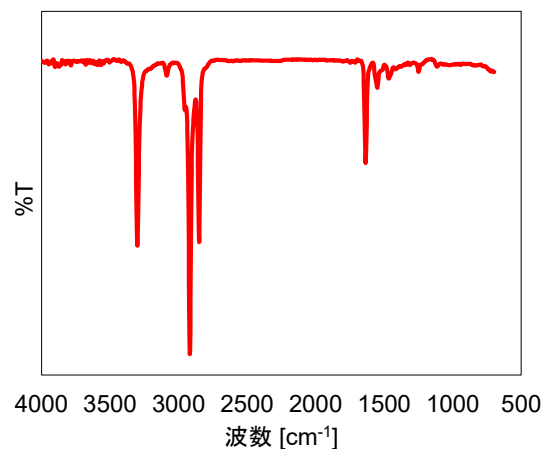


図5 CO₂FB水(条件3)に8時間浸漬したポリウレタンシート表面付着物のFT-IRスペクトル

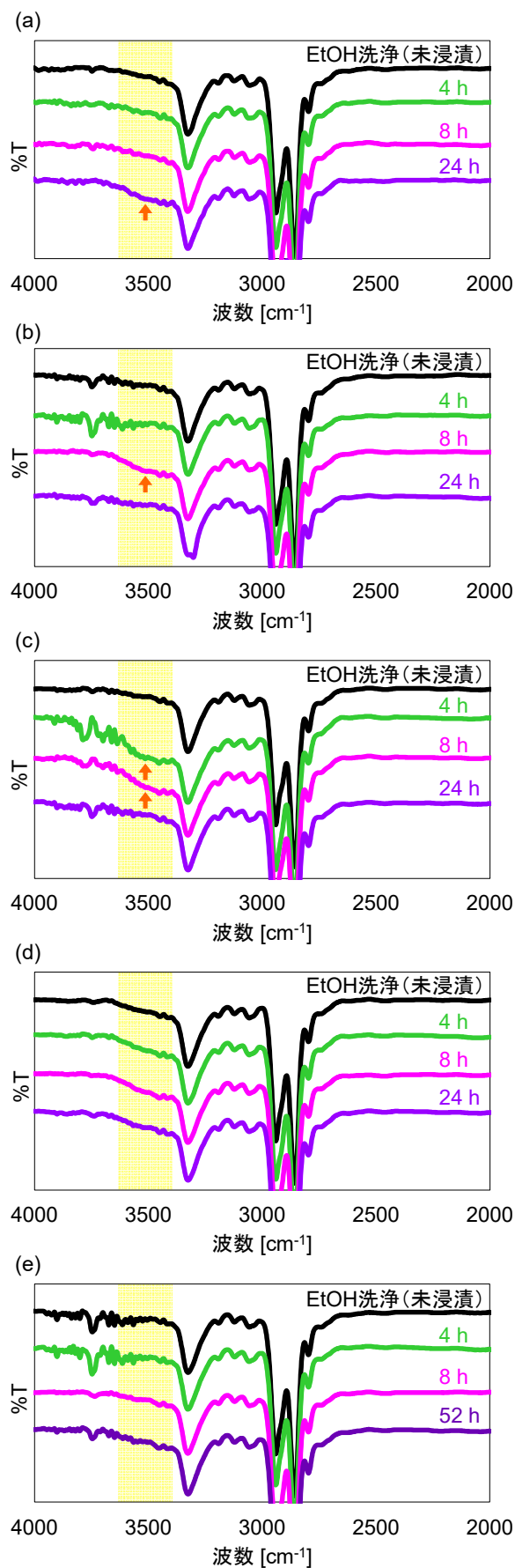


図6 ポリウレタンシート表面のFT-IRスペクトル；
(a)条件1、(b)条件2、(c)条件4、(d)条件5、(e)蒸
留水、20℃；図中の矢印はOH基由来のピークを表す

以上のことから、CO₂FB 水で改質したポリウレタンの乾燥は、より低温、短時間で行うことが適していると考えられる。

ここで、CO₂FB 水に浸漬したポリウレタンシート表面の水は、ブロワーで除去でき、またこの方法はチューブの乾燥にも適していると考えられることから、コーティング前の乾燥はブロワーを用いて行うこととした。

3. 4 改質樹脂のコーティング

コーティング処理後のポリウレタンシートに水滴を滴下し、濡れ性を評価したところ、EtOH 洗浄 (未浸漬)、条件4のCO₂FB 水8時間浸漬、いずれのシートにおいても処理前より濡れ性が向上していることが確認された。また、ポリウレタンシート表面をFT-IRで測定したところ

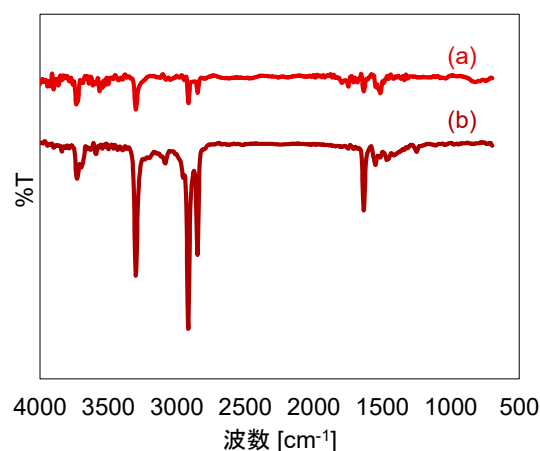


図7 CO₂FB 水 (条件4) に8時間浸漬後 60℃で乾燥したポリウレタンシート表面付着物のFT-IRスペクトル；(a)乾燥時間10分、(b)乾燥時間60分

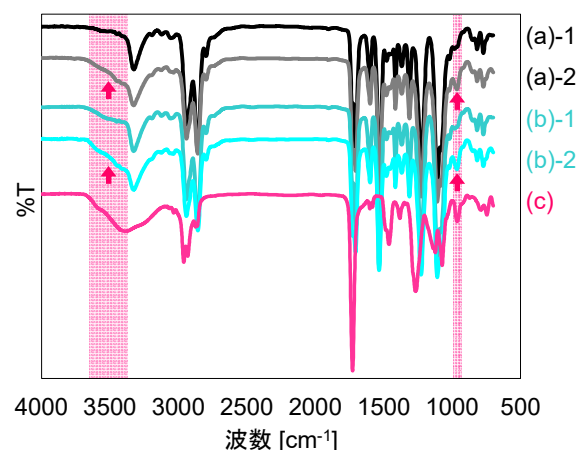


図8 コーティング処理前後のポリウレタンシートのFT-IRスペクトル；(a)EtOH 洗浄 (未浸漬)、(b)CO₂FB 水 (条件4) 8 h 浸漬、(c)コーティング剤；1 処理前、2 処理後；図中の矢印はコーティング剤由来のピークを表す

ろ、コーティング処理により 3400 cm^{-1} 及び 960 cm^{-1} 付近にコーティング剤由来のピークが出現した（図 8）。さらに、コーティング処理前後のポリウレタンシートを AFM 観察したところ、処理後においては、コーティング剤とみられる形状が全体的に観察された（図 9 (a)-2、(b)-2）。以上のことから、EtOH 洗浄（未浸漬）、 CO_2FB 水 8 時間浸漬、いずれのポリウレタンシートにおいてもコーティングされたことが確認された。

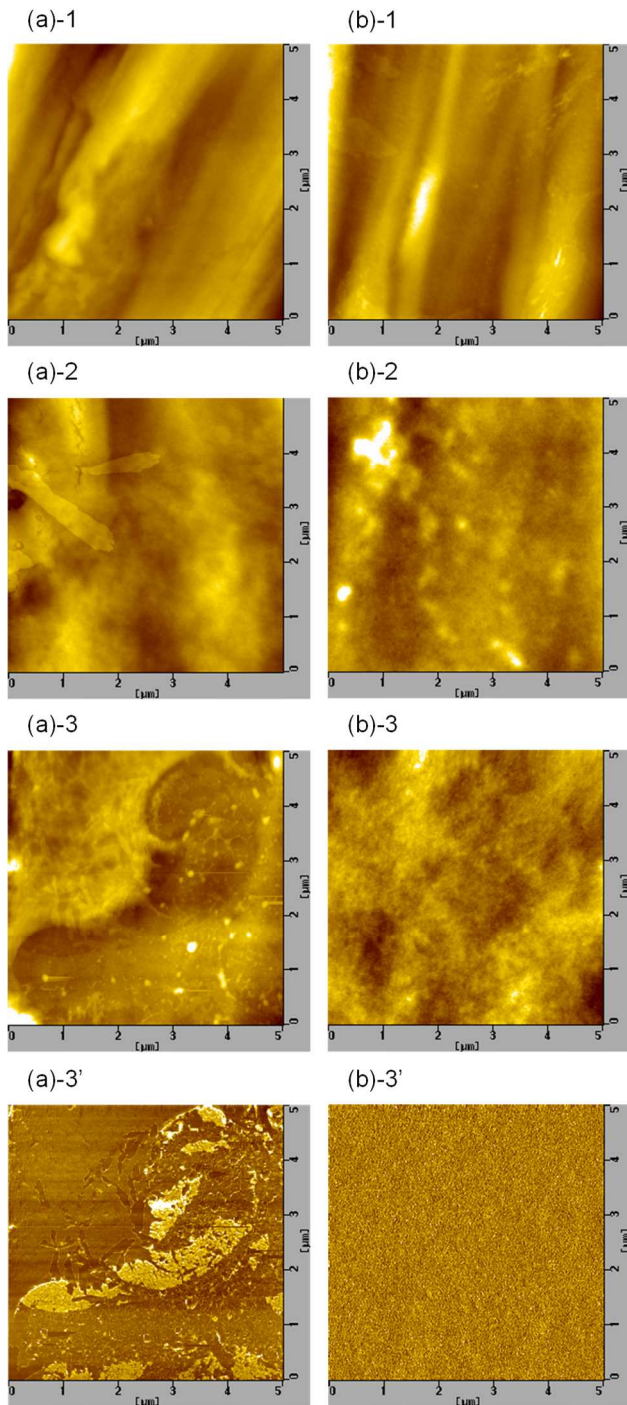


図 9 ポリウレタンシートの AFM 像；(a)EtOH 洗浄（未浸漬）、(b) CO_2FB 水（条件 4）8 h 浸漬；1 コーティング処理前、2 コーティング処理後、3 洗浄後；1～3 形状像、3' 位相像

コーティング処理したポリウレタンシートを蒸留水 1 L 中で 1 時間攪拌した後、AFM 観察したところ、 CO_2FB 水に 8 時間浸漬したものは、形状像及び位相像が均質であり、コーティング剤が全面に残っている様子が見られた（図 9 (b)-3、3'）。一方、EtOH 洗浄（未浸漬）では、形状像には表面性状の違いが、位相像には異なるコントラストが現れ、コーティング剤の一部に剥がれがある様子が観察された（図 9 (a)-3、3'）。

以上のことから、ポリウレタンシートを CO_2FB 水で改質することにより、コーティング剤の密着性が向上することが明らかになった。

4 おわりに

機能性コーティングの前処理として、二酸化炭素フラインバブル (CO_2FB) 水を用いたポリウレタンの表面改質法を開発した。 CO_2FB 水を生成し、ポリウレタンシートを浸漬、評価して次の知見を得た。

- (1) 条件 4（ポンプ圧力 0.1 MPa, CO_2 流量 1 L/min, 恒温水槽温度 20°C ）で生成した CO_2FB 水の到達 pH は最も低く、またマイクロバブル (MB) 濃度は最も低かった。一方で、条件 5（0.2 MPa, 0.5 L/min, 20°C ）の pH は最も高く、MB 濃度は最も高かった。
- (2) 到達 pH が最も低い条件 4 で生成した CO_2FB 水に浸漬したポリウレタンシートは、改質後の水酸基のピークが最も大きく、最も改質されることが示唆された。
- (3) CO_2FB 水で改質することにより、ポリウレタンシートと MPC ポリマー（コーティング剤）の密着性が向上することが明らかになった。

参考文献

- 1) 本九町卓：“日本接着学会誌”，54 (9)，343-348，(2018)
- 2) 松本真和，和田善成，亀井真之介：“高圧力の科学と技術”，32 (4)，192-204，(2022)
- 3) O. Mrad, J. Saunier, C. Aymes Chodur, V. Rosilio, F. Agnely, P. Aubert, J. Vigneron, A. Etcheberry, N. Yagoubi: “Radiation Physics and Chemistry”, 79, 93-103, (2010)
- 4) 大森和宏，桐原広成：“栃木県産業技術センター研究報告”，17, 36-41, (2020)