

172nm エキシマランプによるシリコン表面の改質と MPC ポリマーのコーティング

Surface Modification of Silicone Rubbers by A 172 nm Excimer Lamp For Coating of MPC Polymers.

坂井 宏彰¹, 神原 信志², 権 貴龍³, 隈部 和弘², 守富 寛²

¹岐阜大学工学部応用化学科

²岐阜大学大学院工学研究科環境エネルギーシステム専攻

³テルモ・クリニカルサプライ(株)

Hiroaki SAKAI¹, Shinji KAMBARA^{2*}, Guiryong KWON³,

Kazuhiro KUMABE², Hiroshi MORITOMI²

¹Department of Applied Chemistry, Gifu University, Japan

²Environmental and Renewable Energy Systems, Gifu University, Japan

³Terumo Clinical Supply Co., LTD., Japan

*Corresponding Author : kambara@gifu-u.ac.jp

Abstract

MPC polymer is attracted a great deal of attention as prevention materials of a blood clot. Therefore, development of coating techniques of MPC polymer on various medical devices is desired. However, it is difficult to do coating of MPC polymer, because most of medical devices including silicone and titan is hydrophilicity.

In this paper, the surface modification of silicone rubbers was examined by photon emission from a 172 nm wavelength using an excimer lamp. After the surface treatment, contact angles of water and MPC polymer were drastically decreased. The MPC polymer was uniformly coated by the treatment of the 172 nm VUV emission.

1. 緒言

MPCポリマーは優れた抗血栓性を有することから¹⁾, インプラントや人工臓器, スtentなど様々な医療デバイスの材料表面へコーティングが期待されている。しかし, 医療デバイスによく用いられるシリコン表面は, 疎水性であるため, 親水性のMPCポリマーをコーティングすることは容易ではない。そのため, シリコンの表面を疎水性から親水性に改質する必要がある。

MPCポリマーをシリコンに強固にコーティングするためには, シリコン表面とMPCポリマーを化学的に共有結合させることが必要である。シリコンは, Fig.1のようにシロキサン結合(Si-O-Si)を主骨格として, メチル基が取り巻く螺旋状の分子構造となっている。このメチル基を様々な官能基に置換することにより, シリコンに新たな機能を付与できることは良く知られている(変性シリコンと呼ばれる)。したがって, シリコン表面のメチル基をカルボキシル基(-COOH)または水酸基(-OH)に置換すれば, MPCポリマーの側鎖をシリコン表面に強固に結合できると考えられる。

メチル基をカルボキシル基(-COOH)に置換する方法

は, 酸化雰囲気中でプラズマを照射する方法や波長 254 nm の紫外線を照射する方法, あるいは化学的な処理法が文献で示されている²⁻⁴⁾。

本研究では, 生産性を考慮して反応時間を短くすること, またドライプロセスとしたいことから, フォトンエネルギーが高い波長 172nm の真空紫外線を用いて, 表面処理を行ない, 濡れ性の変化について調べた。また, 改質表面に MPC ポリマーを塗布し, そのコーティング特性を調べた。

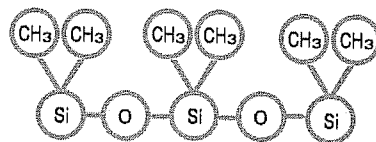


Fig.1 Outline of chemical structure of silicone.

2. 実験装置および実験方法

Fig.2 にエキシマランプ照射装置の概観を示す。写真

た場合、粒子混合拡散係数 D_2 はおよそ4倍に増加した。これより、流動化空気を傾斜させて供給することで、回転軸方向の粒子混合拡散能が飛躍的に向上することが数値計算および実験の双方から明らかとなった。

4.2 傾斜孔型多孔板の回転式流動層型微粒子プロセスへの適用

開発した傾斜孔型多孔板($\theta = 45^\circ$)および従来の空気分散板($\theta = 0^\circ$)を用いた回転式流動層において、結合液添加率 W を変化させて調製した造粒物の粒度分布をFig. 6に示す。結合液添加率が増加すると、粒度分布は粒子径の大きい領域へシフトした。このとき、従来の空気分散板を用いた場合(Fig. 6(a))、結合液添加率の増加に伴い粒子径が $350 \mu\text{m}$ 以上の粗大粒子の割合が大きく増加した。そのため、粒度分布幅は広くなり、幾何標準偏差 σ_g は増加する結果が得られた。これに対し、傾斜孔型多孔板を用いた場合、結合液添加率を増加させているにも関わらず粒度分布幅には大きな変化が見られないことから、粒子径の均一性を維持した粒子成長が進行したと考えられる。流動化空気の流入方向を傾斜させることで、迅速な粒子混合が生じ、粉体試料は回転軸方向にも素早く容易に拡散することができる。そのため、結合液が粉体層に対して均一に分散され、均一流動化状態を維持できた結果、粒度分布幅の狭い造粒物の調製が可能となったと考えられる。

5. 結言

DEM-CFD カップリングモデルを用いた数値解析によって回転式流動層における回転軸方向の粒子流動化特性を明らかにした。流動化空気を鉛直方向から傾斜させて供給した結果、層内に粒子循環流が形成されることで、回転軸方向の粒子の混合拡散能が飛躍的に向上することが実験および数値計算から明らかとなった。また、この知見をもとに開発した傾斜孔型多孔板を用いることで、結合液添加率が比較的高い条件でも結合液を粉体に対して均一に分散させることが可能となり、粒度分布幅の狭い造粒物を調製できることが分かった。

参考文献

- 1) Watano, S., Nakamura, H. et al.; *Powder Technol.*, **141**, 172-176 (2004).
- 2) Nakamura, H. and Watano, S.; *Powder Technol.*, **171**, 106-117 (2007).
- 3) Tsuji, Y. et al.; *Powder Technol.*, **77**, 79-87 (1993).
- 4) Di Felice, R.; *Int. J. Multiph. Flow*, **20**, 153-159 (1994).
- 5) Takahashi, T.; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **21**, 493-497 (1988).

Table 3 Mixing diffusion coefficient of particle ($G_0 = 7$)

Inclined angle	Mixing diffusion coefficient of particle, D_2 [m^2/s]
$\theta = 0^\circ$	2.1×10^{-4} (Calc.)
	2.6×10^{-4} (Exp.)
$\theta = 45^\circ$	8.3×10^{-4} (Calc.)
	8.8×10^{-4} (Exp.)

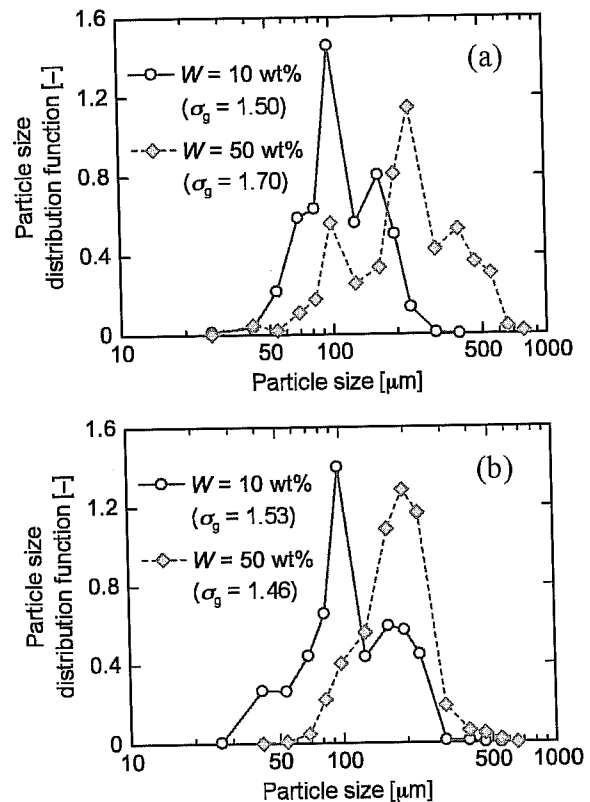


Fig. 6. Particle size distribution at various W .
 (a) conventional air distributor ($\theta = 0^\circ$);
 (b) novel air distributor with inclined holes ($\theta = 45^\circ$).

はランプを点灯し、シリコン部材を置いた状態である。

表面改質実験では、エキシマランプから5-10 mm 直上にシリコンゴムを固定し、ランプを照射し表面改質を行った。1分間照射しては接触角を写真撮影することを繰り返し、累積15分になるまで表面処理を行った。接触角の測定は、水および MPC ポリマー（溶媒：エタノール）について行った。

ランプ照射終了後、MPC ポリマーを滴下して塗布し、107°Cで5分間乾燥した。乾燥後、室温まで冷却し、ビニールテープによる接着性の確認、鋭利な先端によるひっかけ試験を行った。

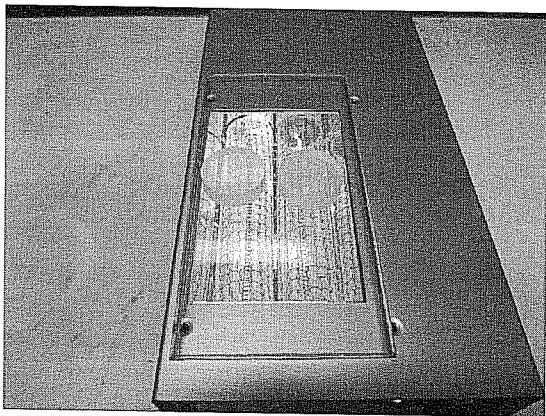


Fig.2 Excimer lamp device for surface modification.

3. 実験結果

〈3.1〉 水または MPC ポリマーの接触角の変化

Fig.3-1 は、真空紫外線照射前のシリコンに水を滴下した時の状態、Fig.3-2 は真空紫外線を15分間照射した後のシリコンに水を滴下した時の状態である。それぞれの水の接触角を測定すると、73.1°から30.2°に減少し、真空紫外線を照射することにより、シリコン表面は親水性に改質されたことがわかる。

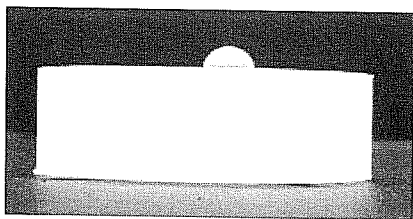


Fig.2-1 Contact angle of water on no treated silicone.

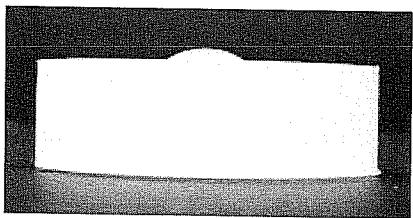


Fig.3-2 Change of the contact angle after the treatment by the 172 nm VUV irradiation for 15 min.

Fig.4 は、真空紫外線照射時間に対する水および MPC ポリマーの接触角の変化を表した図である。処理前の MPC ポリマーの接触角が水に比べて小さいのは、溶媒であるエタノールの効果である。照射時間4分まで水の接触角は比例的に減少し、その後ほぼ一定となった。MPC ポリマーの場合は、照射時間1分で接触角はほぼ0°になった。

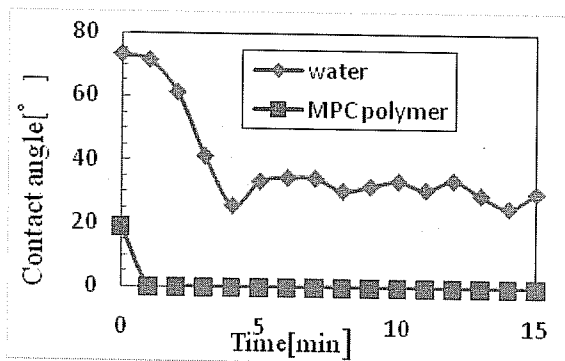


Fig.4 Change of the contact angles by the vacuum ultraviolet irradiation for water and MPC polymer.

〈3.2〉 剥離性試験

シリコン表面とコーティングの結合強さを調べるために、定量性はないが、ビニールテープを指で強く表面に貼り付け、体重で加重した後、テープをはがす剥離性試験を行った。

Fig.5-1 は、表面処理していないシリコンに MPC ポリマーを塗布・乾燥した後、剥離性試験を行なったテープ粘着面の様子である。コーティング層はテープ面にすべりつき、シリコン表面からはすっかりとれてしまった。

一方、15分間の表面処理を行ったシリコンについて剥離試験を行なったテープ面は (Fig.5-2)、一部は剥離したがコーティング層はシリコン表面にほとんど残った。

この結果から、真空紫外線照射により表面処理を行なうと、シリコン表面のメチル基が置換され、MPC ポリマーの側鎖と結合することによって、強度のあるコーティングがなされたと考える。

〈3.3〉 ひっかけ試験

シリコン表面とコーティングの結合強さを調べるために、表面処理を行なったサンプルについて物理的なひっかけ試験を行った。

Fig.6-1 はコーティング表面を指の腹でこすった後の表面状態である。表面は少しザラザラした感じが感じられたが、こすったことで表面が平滑化されたように感じた。コーティングがどの程度はがれたかはわからないが、指側に移動したコーティングは目視ではわからなかった。

Fig.6-2 は、セラミック製ペーパーナイフの鋭利な先端で、定規をそえて表面を1回ずつ3カ所こすった結果である。こすった傷は表面に3本残ったが、目視ではコーティングが削がれた様子はわからなかった。

この結果からも表面処理を行った場合、シリコンと MPC ポリマーは強度のある結合がなされたものと考えられる。

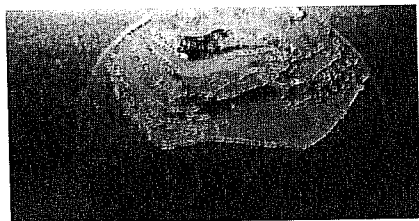


Fig.5-1 Adhesive side in peeling tests for no treated silicone.



Fig.5-2 Adhesive side in peeling tests for treated silicone.

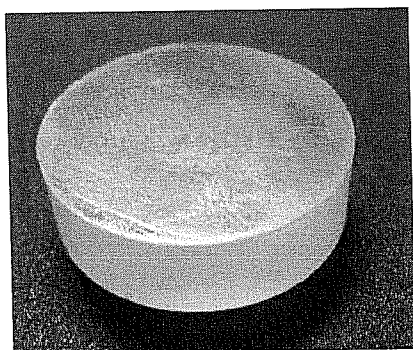


Fig.6-1 Silicone surface coated with MPC polymer.

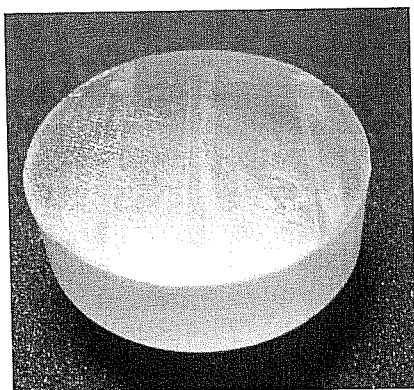


Fig.6-2 Silicone surface state after scratch tests.

4. 結言

172nm 真空紫外線を発するエキシマランプでシリコン表面を数分間照射処理すると、水およびMPCポリマーの接触角は劇的に減少した。15分間の表面処理をしたシリコンにエタノール希釈のMPCポリマーをコーティングし、低温乾燥後、剥離試験とひっかけ試験を行った。現在のところ、目視ではあるが、接着性は良好であった。

参考文献

- 1) K. Ishihara et al., *J. Biomed. Mater. Res.*, 24, 1069-1077 (1990).
- 2) R. T. Williams et al., *Biomaterials*, 25, 4659-4673 (2004).
- 3) T. Hino et al., *Vacuum*, 83, 506-509 (2009).
- 4) 川崎実, *表面技術*, 53, 490-497 (2002).