

簡便かつ効果的な ステンレス表面の化学的改質法

福岡大学 工学部 化学システム工学科
教授 八尾 滋

2022年5月31日

従来技術とその問題点

- ・ ステンレス等の材料は防食性に優れているために、ステントなどのバイオマテリアル用途にも多く用いられている。しかし、表面で血栓が生じ、梗塞を引き起こすこともあり、その表面特性の改質が望まれていた。
- ・ 金属表面の改質方法として、金属の表面でモノマーの重合反応を行うものもあるが、大面積や複雑形状、閉鎖系などの金属の表面には適用することが困難であり、改良の余地があった。

新技術の特徴・従来技術との比較

- ・ 本発明は、ステンレス表面と強固な吸着性能を持つ機能性ブロック共重合体と、それを用い、親水性や疎水性等の任意の機能が付与された表面修飾金属部材および当該表面修飾金属部材を簡単に製造することができる製造方法にある

発明の技術内容①

機能性ブロック共重合体を有する表面修飾金属部材

ブロック(A)

基盤への接着機能性部位

…ステンレスに対して吸着

ヒドロキシル基と反応し得る官能基を有するアクリル系モノマー(a)に由来する構造単位を含むブロック(A)

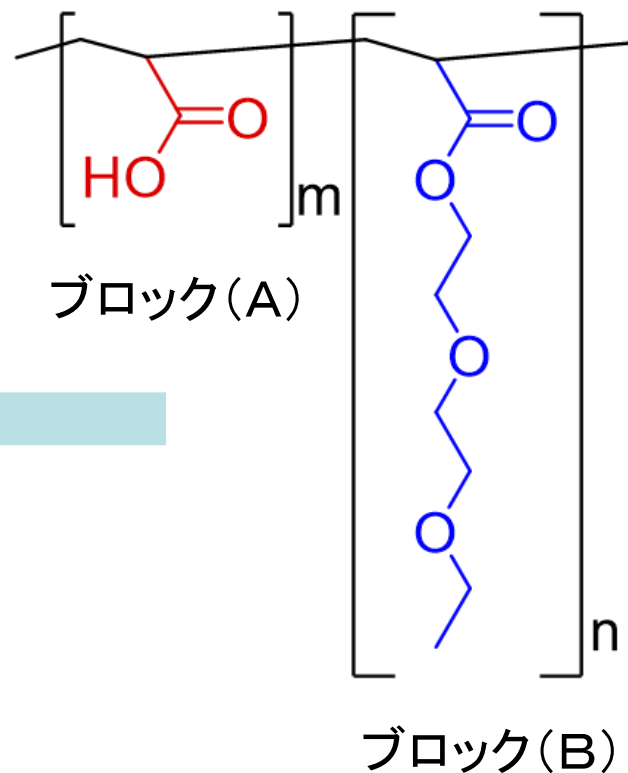
ブロック(B)

機能性部位…親水性を付与

オキシアルキレン基またはアルキル基を側鎖に有するアクリルエステル系モノマー(b)に由来する構造単位を含むブロック(B)

金属部材と、前記機能性ブロック共重合体とを有する**表面修飾金属部材**

機能性ブロック共重合体
Functional Block Copolymer
(FBC)



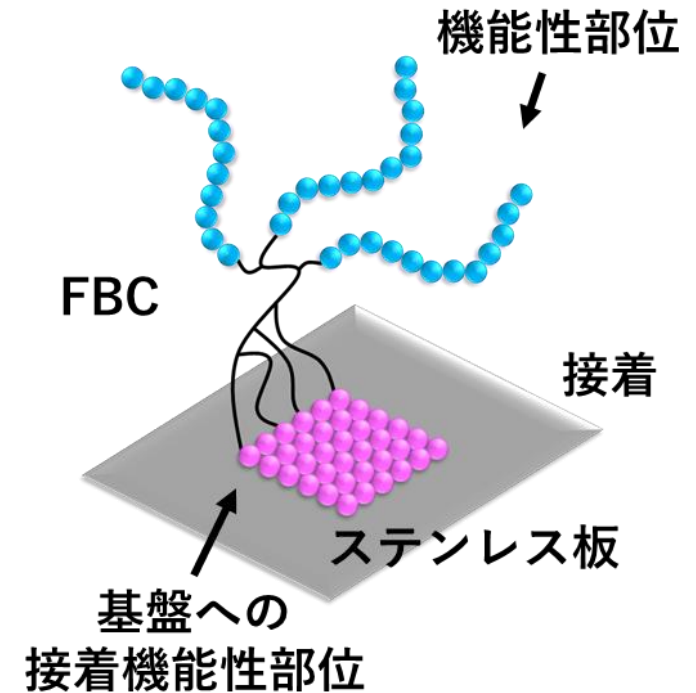
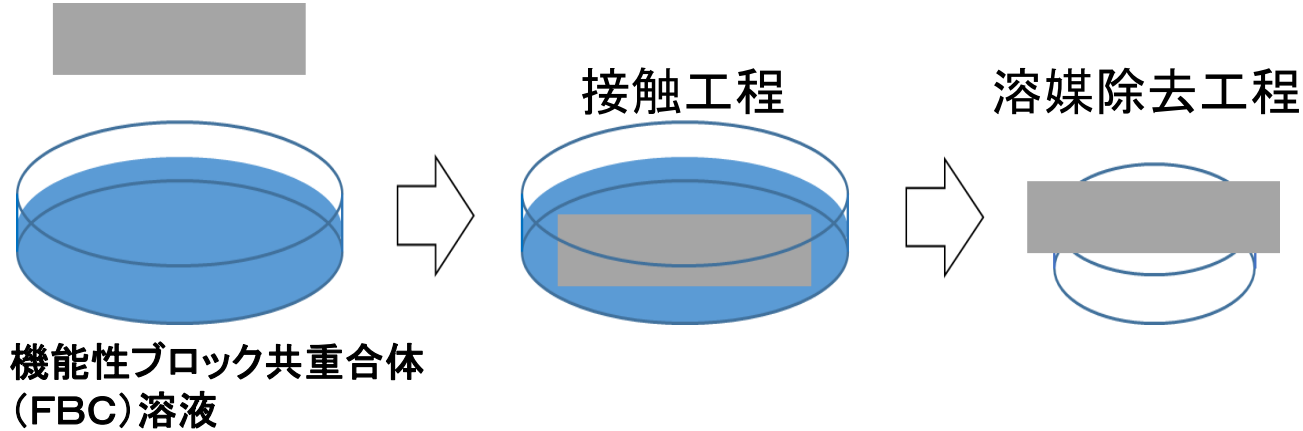
発明の技術内容②

表面修飾金属部材の製造方法

改質方法

- ディップコート法: 溶液に浸漬することで改質を行う手法
- 真空乾燥→様々な温度で溶媒を除く

表面処理(活性化)ステンレス板



- ①表面が活性化された金属部材と、機能性ブロック共重合体及び溶媒を含む表面改質剤と、を接触させる接触工程
- ②金属部材の表面から前記溶媒を除去する溶媒除去工程

を有する表面修飾金属部材の製造方法

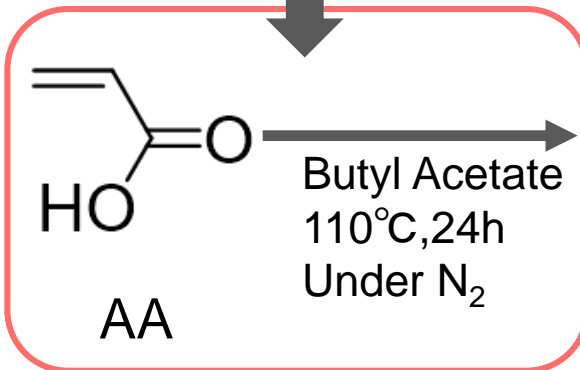
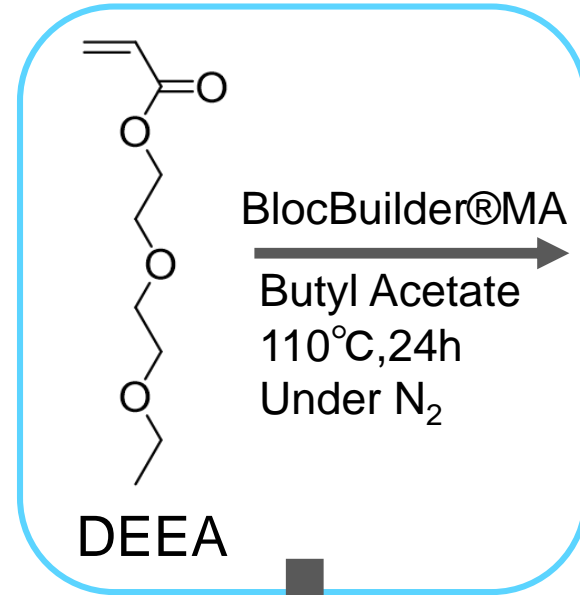
発明の技術内容③

実施例：機能性ブロック共重合体の重合

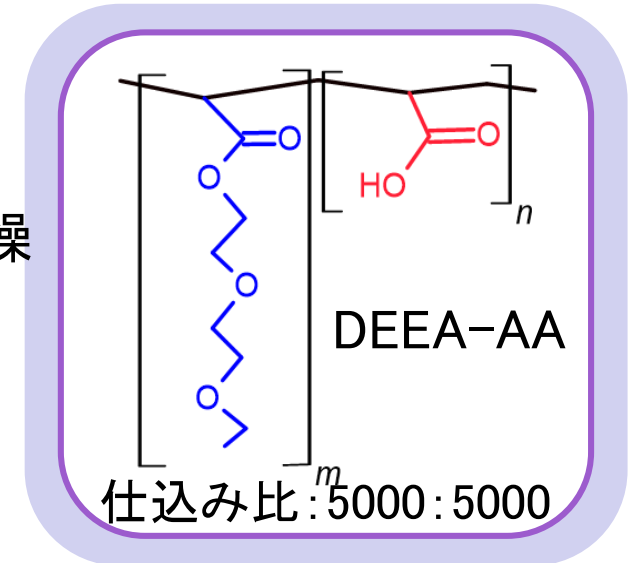
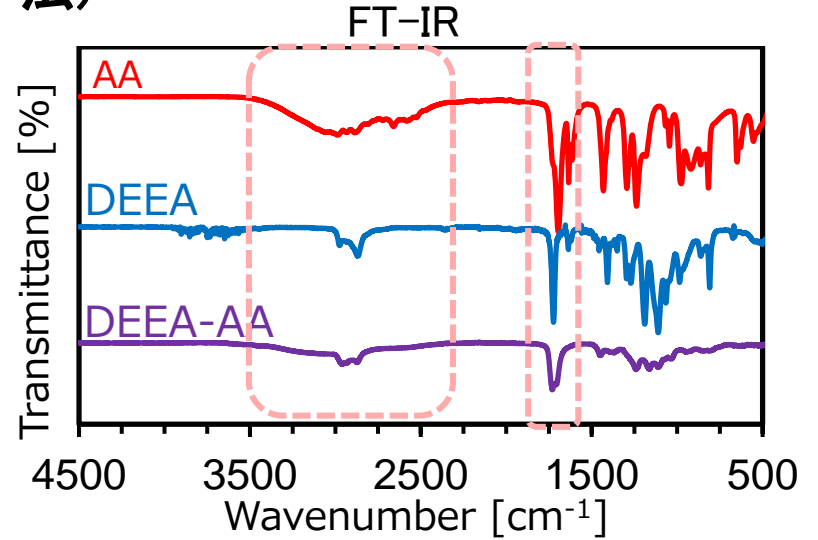
■ DEEA-AAの重合法(リビングラジカル重合：NMP法)



反応器



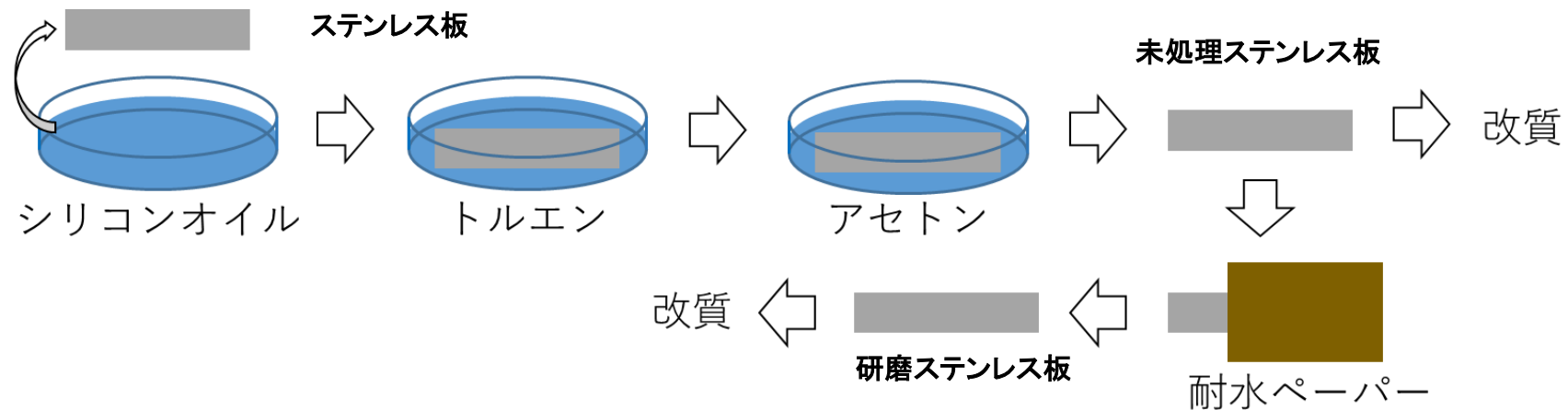
真空乾燥



発明の技術内容④-1

実施例：ステンレス板の前処理、表面改質

ステンレス表面活性化

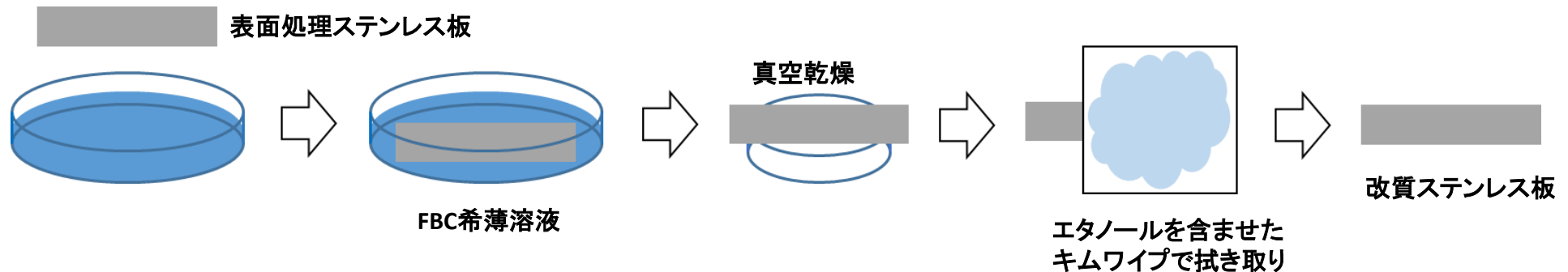


1. ステンレス板をトルエンへ浸漬、拭き取りを3回繰り返す
2. ステンレス板をアセトンへ一晩浸漬させ、取り出しキムワイプで拭き取り風乾 → **改質**（未処理ステンレス板）
3. 既に形成された酸化膜を除くためにステンレス板の片面を耐水ペーパー#2000で格子状に縦横各3分ずつ研磨
4. 水、アセトンで洗い風乾 → **改質**（研磨ステンレス板）

発明の技術内容④-2

実施例：ステンレス板の前処理、表面改質

ステンレス表面改質

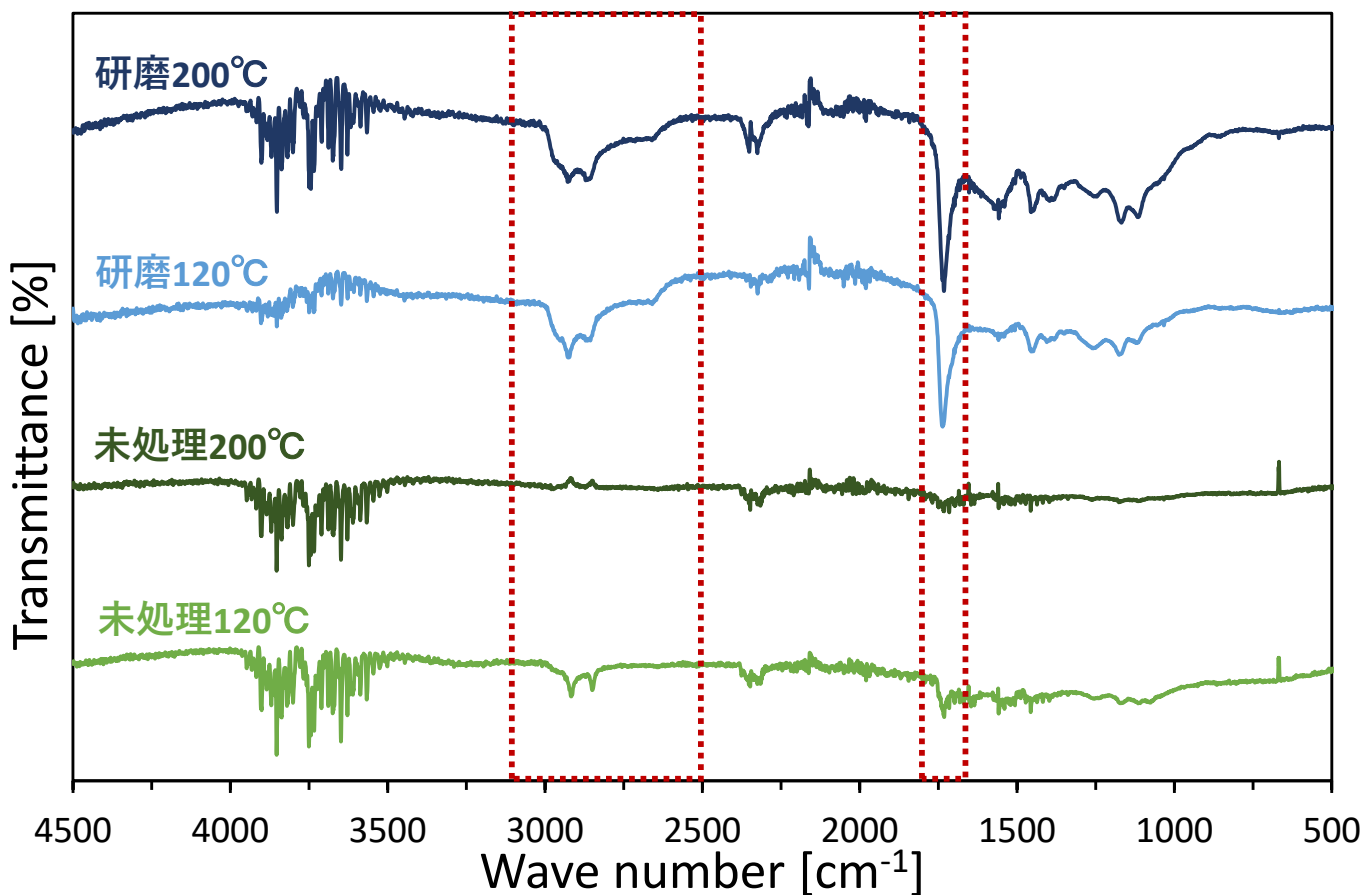


1. エタノールにFBCを0.1 wt% 添加
2. FBC溶液にステンレス板を室温で浸漬
3. ステンレス板をFBC溶液から取り出し、真空乾燥機で15～200℃で30分間乾燥
4. エタノールを含ませたキムワイプで5回拭き取り1日風乾
5. 接触角による濡れ性評価
6. FTIRによるステンレス板表面のFBC存在量評価

発明の技術内容⑤-1

実施例：表面改質ステンレス板のFTIR

FTIRを用いたステンレス表面状態によるFBC存在評価

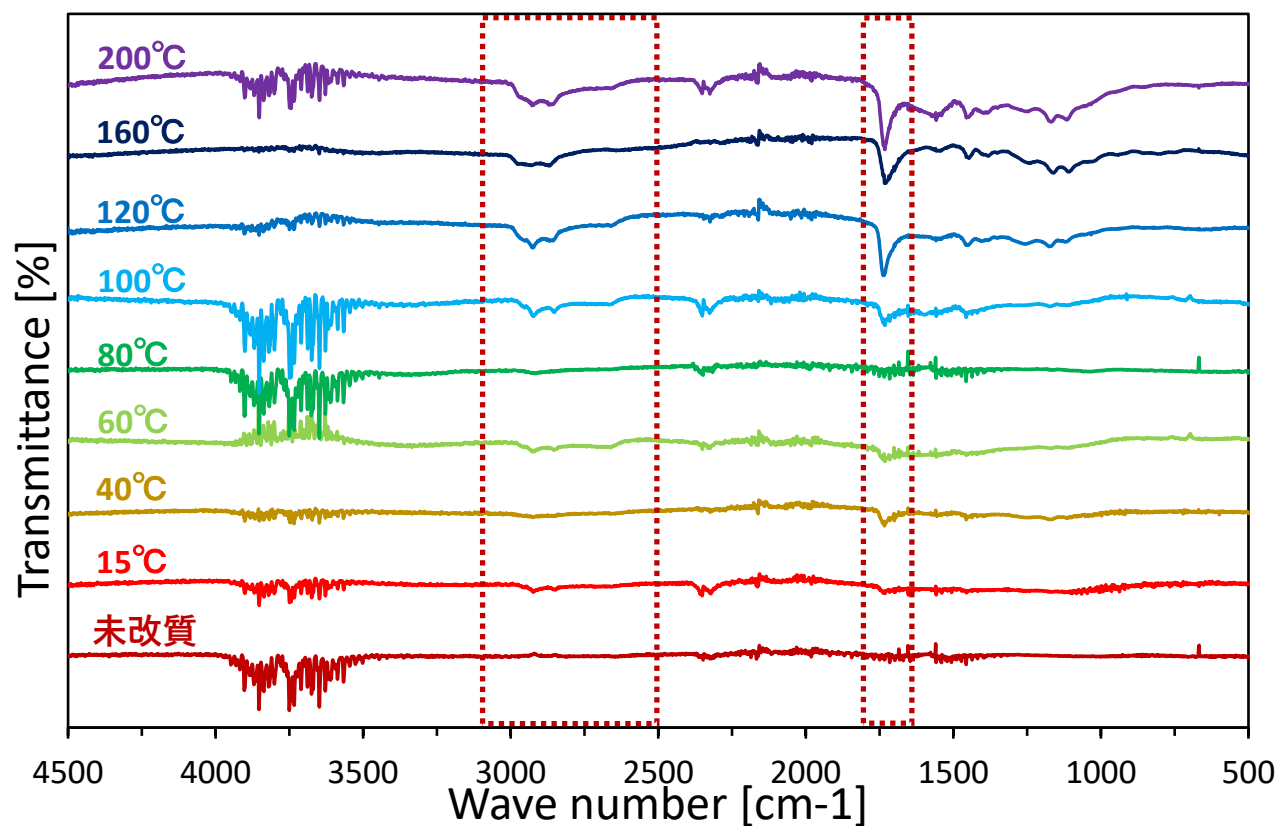


未処理ステンレス板よりも
研磨ステンレス板の方が
FBC存在量が多い

1735 cm⁻¹ C=O, 2500~3100 cm⁻¹ O-H

実施例：表面改質ステンレス板のFTIR

FTIRを用いた真空乾燥温度によるFBC存在評価



真空乾燥温度100°C以上で
ピークが強く表れた

発明の技術内容⑥

実施例：表面改質ステンレス板のSEM-EDS

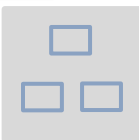
測定条件

➤ サンプル

未研磨SUS板

- 未改質 2枚
- 洗浄(改質) 2枚

1枚につき3点測定

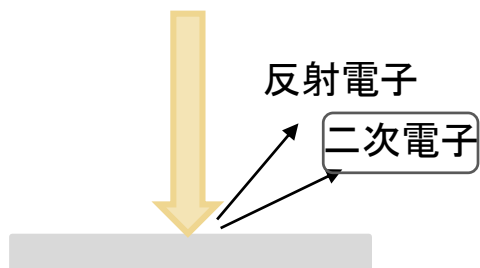


➤ 二次電子

加速電圧：5kV

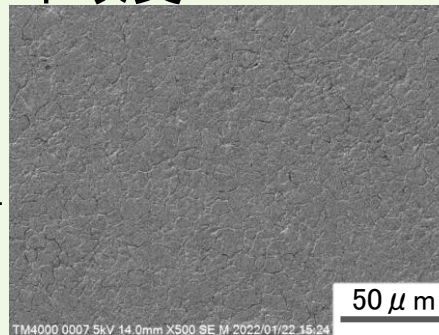
倍率：×500

入射電子

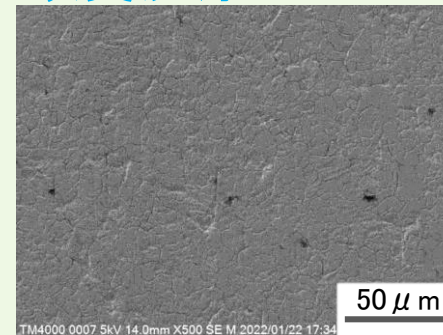


SEM画像

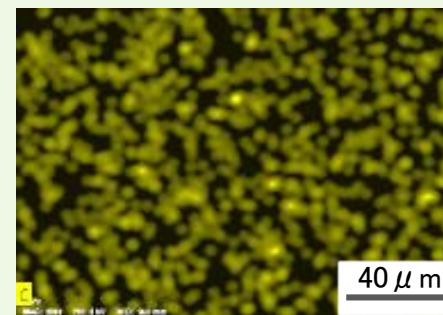
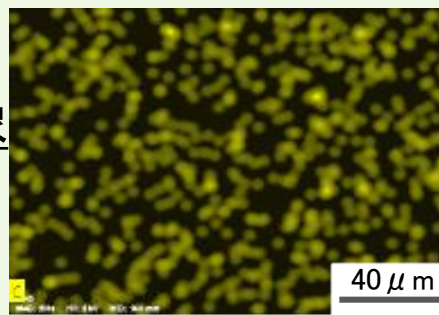
未改質



改質洗浄



EDS画像 (炭素)

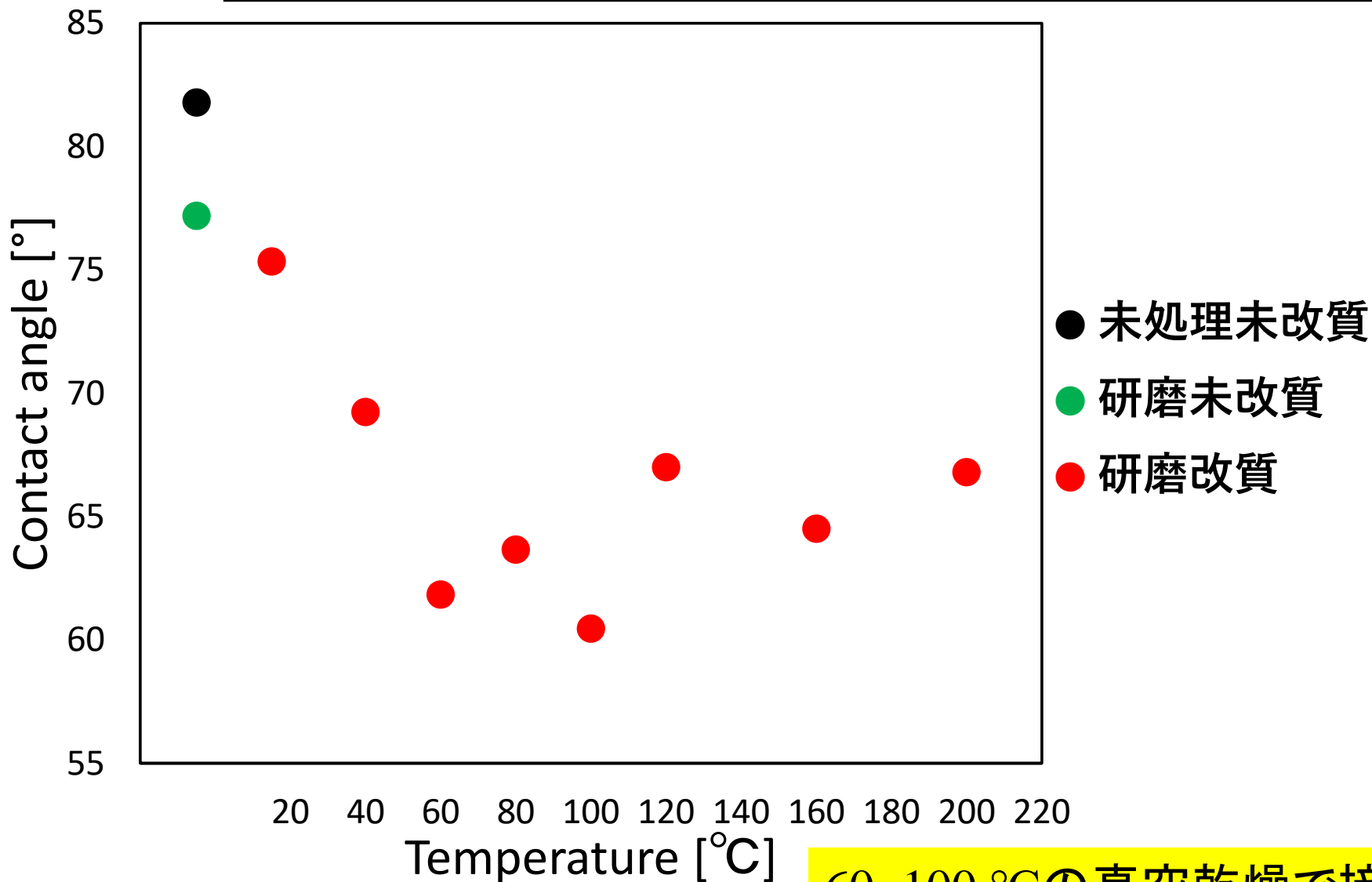


洗浄後も機能性ブロック共重合体が残存していた

発明の技術内容⑦

実施例：表面改質ステンレス板の接触角

接触角測定を用いた真空乾燥温度による濡れ性への影響評価



60~100 °Cの真空乾燥で接触角が低下

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすことで、良好な抗血栓性を持つ心血管疾患用の高性能なステントを製造することが可能となる
- また、機能性ブロック共重合体の構成ユニットを変えることにより、ステンレス表面を親油性に変えることで、バイオフィルターなどの付着を阻止することも可能と考えられる

本発明の優位性 比較表

| | 本発明 | 競合技術1 | 競合技術2 |
|---------------|---|----------------------------------|--|
| 構成 | ステンレス表面に親水基と反応する部位と親水性部位を持つブロック共重合体をコーティングし、加温により化学的に吸着させる | 親水性ポリマーを表面にコーティングする | プラズマなどを照射し、活性点を作り親水性高分子を結合するあるいは開始重合する |
| 得られる特性 | ステンレス表面の親水性 | 同左 | 同左 |
| 適用分野 | 冠動脈ステントの抗血栓化などのバイオマテリアル | 同左 | 同左 |
| デメリットと差別化ポイント | ①化学結合により表面と吸着しているために、安定性があり、剥離しにくい ②高分子溶液に浸漬するだけであるため非常に簡便かつ均質な改質が可能 | 極性的な相互作用力のみでの吸着であり、安定性に乏しく剥離しやすい | 立体的に影のある個所に活性点が作れず、不均一となる。 また操作が煩雑で高面積に対応ができずコストも高い |

実用化に向けた課題

① 親水性をより高める

現状洗浄後は接触角が60度程度となる。これを洗浄前に示す20度程度まで親水性を高める。

→ 改質基板を覆うよう、親水性機能性部位の分子量を増やす。

② 化学的・機械的な耐久性を増す

表面結合量を増加させ、摩耗による耐久性を高める。

→ 改質溶液濃度の最適化とエステル化反応処理温度の最適化を検討する。

企業への期待

- 本格的なバイオマテリアル適合性の試験は大学だけでは実施が困難である
- 企業との共同研究を実施し、可能性を追求したい

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 表面修飾金属部材およびその製造方法、
ならびに機能性ブロック共重合体
- 出願番号 : 特願2021-117679
- 出願人 : 学校法人福岡大学
- 発明者 : 八尾 滋、平井 翔

お問い合わせ先

福岡大学 研究推進部 産学官連携センター

TEL 092-871-6631

FAX 092-866-2308

e-mail sanchi@adm.fukuoka-u.ac.jp