

高透湿性義肢装具への適用を目指した新規変性シリコンの多孔化過程における相構造変化の直接観察

Direct Observation of Phase Transition of Novel Modified Silicone during Processing for Porous Fittings with High Moisture Transmission for Artificial Limb

上原 宏樹^a, 齊藤 正純^a, 金木正博^b, 増永 啓康^c, 佐々木 園^c

Hiroki Uehara^a, Masazumi Saitoh^a, Masahiro Kaneki^b, Hiroyasu Masunaga^c, Sono Sasaki^c

^a群馬大学, ^b(株)アルケア, ^c財団法人高輝度光科学研究センター

^aGunma University, ^bALCARE Co. Ltd., ^cJASRI

従来用いられている義肢用緩衝材料は透湿性が乏しく、皮膚からの不感蒸泄による汗が緩衝材料内に貯留し、皮膚障害を発生するという問題がある。本研究では、生体安全性が高いケイ素系ポリマーについて、蒸発分除去による多孔化および架橋硬化の過程を SPring-8 光源を用いた小角 X 線散乱の *in-situ* (その場) 測定によって追跡した。

Conventional artificial limb fitting exhibits poor moisture transmission, leading to the skin trouble of patients due to the sweat liquid storage between fitting and limb. In this study, the porous and cross-linking processes of silicon-based polymer having excellent biocompatibility were directly observed by *in-situ* small-angle X-ray scattering using high luminescent incident beam at SPring-8.

背景と研究目的：

ポリジメチルシロキサン (polyDMS) に代表されるシリコン材料は柔軟な構造を持ちながら化学安定性に優れており、テーピング等の医療用の低侵襲性部材としての利用が模索されている。このように直接的に皮膚に触れる材料については、皮膚呼吸を妨げずに発汗させられることが必要となるため、酸素の供給 (皮膚呼吸) と水蒸気の放出 (発汗) を同時に満たすための多孔化が要素技術の1つとなっている (Fig.1)。しかしながら、多孔化による空間創製によってシリコンの連結は途切れることになるため、酸素/水蒸気の供給/放出を狙って空孔の体積分率を上げると基材自体の機械的強度が低下するという矛盾を抱えている。



Fig.1. ケイ素系高分子を用いた「低侵襲性部材」の概念図。「第2の皮膚」としての機能を果たすよう、酸素/水蒸気の供給/放出のための多孔構造を有している。

実験：

そこで本課題では、このような多孔化過程における構造変化を追跡するために、昇温過程における小角X線散乱 (SAXS) および広角X線回折 (WAXD) 測定を行った。試料として、水を異なる分量 (20~60wt%) で含んだ新規シリコン材料を調製した。これを自作の加

熱チャンバー (Fig.2) 内の試料ホルダーに設置し、5°C/min.の一定速度で昇温した。この際の構造変化について、フラットカメラを用いてWAXD像を、また、イメージインテンシファイヤーとCCDカメラを用いてSAXS像を連続記録した。

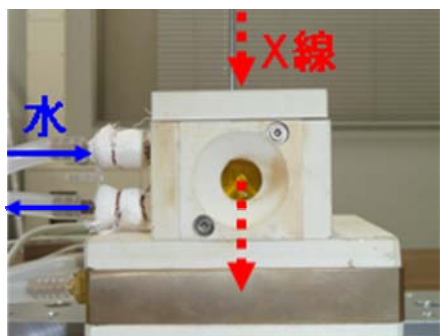


Fig.2. 自作加熱チャンバー。安全性確保のために断熱材で覆うとともに、冷却水の循環によってチャンバーおよび台座が冷却される設計になっている。

結果、および、考察：

含水試料の昇温過程においては 80°C付近から SAXS 像変化が認められた。また、含水率の上昇に伴い、ビームストッパー周りの散乱強度が増大していた (Fig.3)。

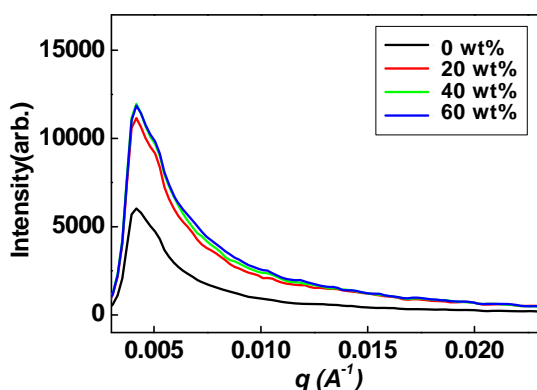


Fig.3. 異なる含水率で作製したシリコン試料の SAXS プロファイル。含水率の上昇に伴い、ビームストッパー周りの散乱強度が高くなっていることがわかる。

ここで、昇温後の試料について、室温で引張った状態で SAXS 測定を行なったところ、この散乱が引張り方向に沿って変形していた。これらのことから、このビームストッパー周

りの散乱は、空隙の存在に起因するいわゆる「ポイド散乱」であると帰属することができた (Fig.4)。

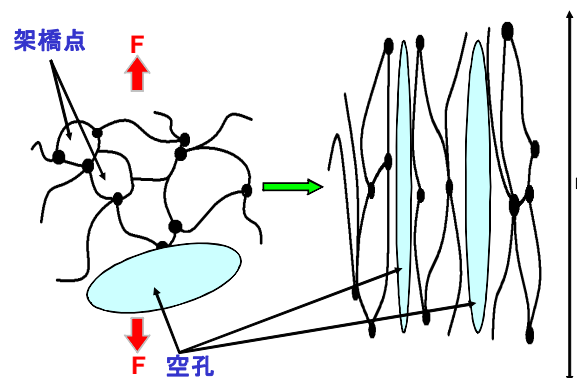


Fig.4. 変形による空孔構造変化の模式図。応力印加によって空孔の形状が変化し、ポイド散乱強度に異方性が発現する。

なお、同じ試料の熱重量変化の測定を昇温速度 5°C/min.で行なったところ、同じく 80°C付近で水の揮発に伴う重量減少が明瞭に観察されており、水の揮発が空孔形成の支配因子となっていることが確かめられた。

このような揮発反応は、数分間で完了してしまうので、通常強度の X 線源では解析に耐えうる SAXS 像を得ることは難しい。以上のことから、今回のような多孔化過程の解析においても SPring-8 の高輝度光源が大きな威力を発揮することが確かめられた。今後は、SAXS 像から切り出したプロファイルを解析することで、架橋反応に関する知見も得られると期待される。

今後の課題：

義肢適用者は装着部分に応力緩衝材として、各種エラストマーから成る末端が閉鎖されたチューブ状の「ライナー」を装着するが、従来用いられている義肢用緩衝材料は透湿性が乏しく、皮膚からの不感蒸泄による汗が緩衝材料内に貯留し、皮膚障害を発生するという問題がある。本提案により開発される多孔質

シリコーン素材は生体安全性が高く、このような問題を解決する技術となると期待される。

キーワード：

医学応用，医学材料，義肢装具，X線散乱，小角散乱，直接観察