

紫外レーザーアブレーションとポストプロセスによる ポリ乳酸の低劣化加工

山口大学大学院理工学研究科 システム設計工学系学域
教授 南 和幸
(平成 21 年度一般研究開発助成 AF-2009209)

キーワード：レーザー加工、ポリ乳酸、熱損傷

1. 研究の目的と背景

医療分野では、管腔臓器の治療法として術後の復帰が容易なカテーテルやステントが使用されているが、一般的に市販されている金属製やポリマー製のステントは永久的に体内に留まるものであるため、治療後の生存期間が長い良性疾患や成長により体の大きさが変わる若年者へのステントの適用は禁忌であった。また、血管の狭窄の再発は、ステントによる血管壁への継続的な力学的刺激が原因といわれているが、超高齢化社会の到来により増加している心筋梗塞や脳梗塞に対するこれらの治療法の確実性の向上のため、この問題の解決が強く求められている。したがって、これらの問題の解決のために一定期間後に消失する生分解性ステントの実現が必要とされている。これまでマグネシウム合金やポリ乳酸などの生分解性材料を用いた様々な形状のステントの開発と評価が進められている^{1),2)}。

ポリ乳酸, Poly lactic acid (PLA), は生分解性であるため医療用材料として様々な用途に使用されている。著者らも体内で分解, 吸収されるポリ乳酸フィルムを素材とした生分解性ステントの開発を進めるとともに加工法の評価も行ってきた^{3),4)}。著者らのステントはフィルムを素材としており, ステント製作のためのフィルムの加工には, カuttingプロッターによるせん断加工, 紫外レーザーによるアブレーション加工などを用いてきた。しかし, 試作・評価過程でフィルムの加工法に依存して引張強度や破断ひずみが低下する傾向が見られた⁵⁾。特に, 紫外レーザー加工後の引張強度, 破断ひずみの低下が大きかった。これは加工時の熱による結晶化などの熱変質層の形成が原因と考えられた。ステントでは留置する時の形状精度はあまり重要でなく, むしろ適切な柔軟性をもちながら, 一方では設計値を越える不均一な荷重や圧力, 特にバルーンカテーテルを用いた拡張時に受ける引張力に対して耐性を有する, すなわち破断強度が高く, 破断ひずみが大きいことが好ましいので, 紫外レーザー加工を適用するためにはプロセスの改善が必要である。

そこで, 本研究では, 上記の問題を解決するため, (1) 熱変質層の発生を抑制したレーザー加工プロセスの開発, (2) 劣化を回復するポストプロセスの開発を試みた。

2. 引張強度と破断ひずみの評価法

各加工プロセスの有効性を確認するため, 製作した試験片の引張試験を行うことにより, 引張強度と破断ひずみを評価した。

2.1 引張試験片

本研究で用いる素材は, 厚さ $35\mu\text{m}$ の 2 軸延伸ポリ

乳酸フィルム (東セロ (株): パルグリーン LC) である。このフィルムを各加工法によって図 1 に示す形状 (JIS 規格: K7127) の試験片を製作する。標線間距離は 25mm , 狭い平行部の幅は 6mm である。なお, 標線として幅 1mm のアルミニウム箔を貼り付けた。

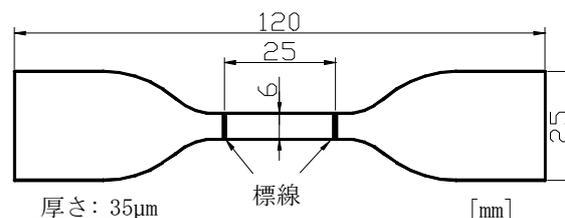


図 1 引張試験片

2.2 引張試験方法

試験片の両端約 20mm をチャックし, 一方をデジタルフォースゲージ ((株) 日本電産シンポ: FGP-2) に, もう一方を電動ステージ (SUS (株): XA-50L-200) に固定した。引張速度は JIS 規格では $100\text{mm}/\text{min}$ で定められているが, 電動ステージの仕様の関係で引張速度 $102\text{mm}/\text{min}$ (歪み速度 $127.5\%/\text{min}$) で試験した。試験中に破断までの荷重をデジタルフォースゲージ, 標線間距離をデジタル画像センサ ((株) キーエンス: CV-2000) により測定した。なお, 引張方向は 2 軸延伸により製作されているフィルムの機械進行方向 MD (Machine Direction) とした。

標線間の狭い平行部に働く引張応力を求めるために, 試験前に狭い平行部の断面積を計測しておく必要がある。狭い平行部の幅を測定顕微鏡等で間隔の 3 箇所測定し, フィルムの厚さを狭い平行部の両端根本部の 2 箇所測定する。それぞれの平均値を用いて, 狭い平行部の断面積を求める。

2.3 プレス加工により製作した試験片の試験結果

レーザー加工による試験片との比較対象としてプレス加工により試験片を製作して引張試験を行った。加工には精密タレットパンチプレス (MERC type M, (株)

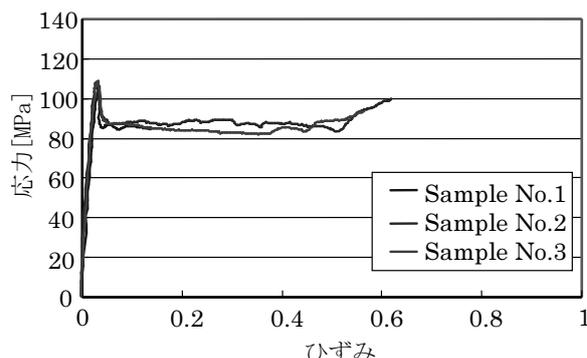


図 2 プレス加工による試験片の引張試験結果

アマダ)を用いた。結果を図2に示す。引張試験には3本の試験片を供した。平均の引張強度 106.9MPa, 破断ひずみは 0.442 であった。

3. 熱変質領域の発生を抑制したレーザ加工プロセスの検討

3・1 加工方法

紫外光 240nm~270nm に対するポリ乳酸の吸収は小さいため、紫外レーザによる加工は、実際にはアブレーションではなく熱加工に近いものと推察され、それが熱変質領域の発生の原因と考えられる。このため、

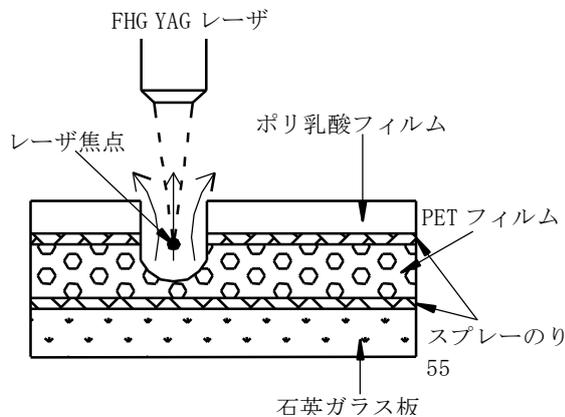


図3 レーザ光高吸収フィルムの支援による加工

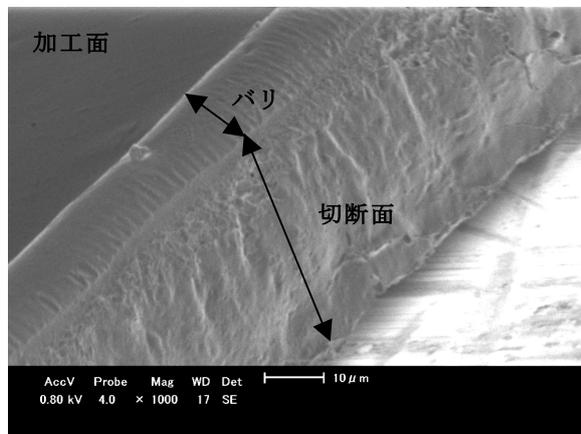


図4 切断面 SEM 写真
高吸収フィルム使用, 25mW

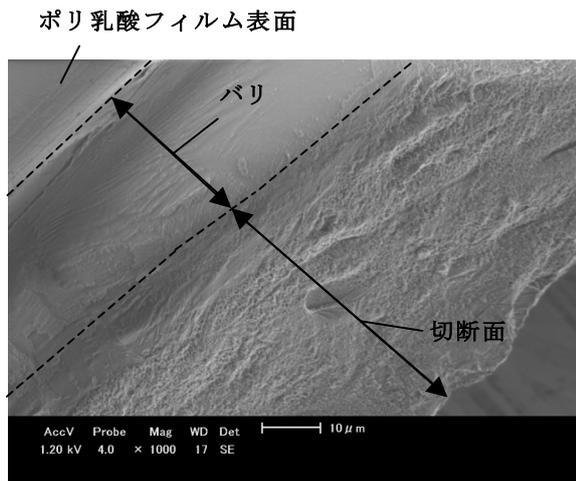


図5 切断面 SEM 写真
高吸収フィルム不使用, 112mW

当初は冷却しながら紫外レーザ加工を行うことにより熱変質領域の発生を抑制する方法の検討を計画していた。しかし、現状の加工システムでは冷却により結露や霜が加工フィルム上に発生してしまい、レーザ光の偏向、散乱が生じ、加工に障害が生じて有効な評価を行うことが出来なかった。

そこで、別な方法として、紫外光を吸収しやすいフィルムをポリ乳酸フィルムの下に敷き、この高吸収フィルムのアブレーションで発生したフラグメントを使って熔融したポリ乳酸を吹き飛ばすことにより、熱変質層の残存を減らす方法を検討した。概念図を図3に示す。加工には YAG レーザの4倍波(波長 266nm, DiNY-cwQ-FHG, IB Laser Corp)を用い、発信周波数 6KHz, 加工速度 0.5mm/s で行った。また、吸収係数の大きいフィルムには PET フィルム (ルミラー, T60-100, t: 100 μm, 東レ(株))を用いた。高吸収フィルムが無い場合で切断に必要なレーザ出力は 112mW であったが、高吸収フィルムがある場合には 25mW で切断可能であり、高吸収フィルムがない場合の 22% のパワーで加工可能であることが分かった。

3・2 切断面の観察

切断面を走査型電子顕微鏡により観察した。レーザ光高吸収フィルムを用いて加工したポリ乳酸フィルムを、45度傾斜させて斜め方向から切断面を観察した写真を図4に示す。これと比較するために、レーザ光高吸収フィルムを使わずに加工(レーザ出力 112mW)したポリ乳酸フィルムの切断面の観察写真を図5に示す。図4, 5中に示すバリ部は、フィルム表面から盛り上がっている部分であり、熔融-再凝固,あるいはポリ乳酸分子の結晶化が生じている熱変質層と考えられる。フィルム表面を光学顕微鏡で観察した結果では、図4のバリの幅は平均 45 μm, 図5のバリの幅は平均 83 μm であり、高吸収フィルムを使用することにより変質層幅を 54% まで減少させることができた。

3・3 引張試験結果

図6に引張試験結果を示す。3本の試験片を試験に供した。高吸収フィルムを用いない通常加工の試験結果の1例も併記してある。応力が増加しているにもかかわらずひずみが減少しているところがあるが、このひずみ変化量は画像センサの測定分解能とほぼ同じであり、電動ステージの振動なども影響した測定誤差である。図6より、通常加工に比べて引張強度も破断ひずみもわずかながら小さい値となったことがわかる。通常加工(112mW)での平均引張強度は 109.5MPa, 破断ひずみ 0.035 に対して、高吸収フィルムを用いた場合の平均の引張強度は 96.7MPa, 破断ひずみ 0.033

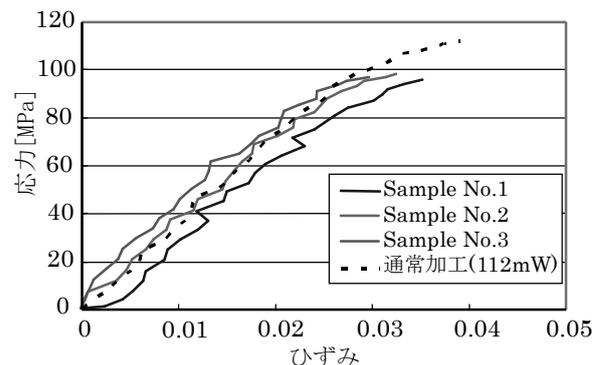


図6 引張試験結果 (レーザ出力 25mW)

である。したがって、熱変質層の大きさに関係なく、熱変質層が形成されてしまうと破断ひずみも引張強度も低下してしまうことが分かった。

4. レーザ加工後プロセスによる強度劣化回復の検討

レーザ加工による強度劣化は、熱変質層が母材と異なる機械特性に変化しているためと考えられる。そこで、レーザ加工後に熱変質層に対してさらに加工を加えることにより強度劣化を改善する方法を検討する。

4.1 バリ部塑性加工プロセスの検討

強度劣化が生じた一つの原因として、熱変質層に引張の残留引張応力が生じていることが考えられる。そこで熱変質層、すなわちバリ部に圧縮応力による塑性変形を生じさせることにより、残留引張応力を緩和して強度の改善を図ることを試みた。

バリ部はレーザ加工後に盛り上がっているため、バリ部を圧縮変形させて平坦化する加工方法を採用した。プロセスの概略図を図7に示す。レーザ加工後のフィルムをガラス基板に載せ、ガラス棒、アルミホイルと共に電気オープン内で加熱する。加熱温度は結晶化が起きない60℃とし、時間は15分間とした。その後、電気オープン内でポリ乳酸フィルム上にアルミホイルを載せ、その上をガラス棒に圧力を加えながら10往復転がすことによりバリ部を変形させる。初期段階の検討であるため圧力印加は手動で行った。ただし、バリ部高さの変形量を光学顕微鏡で測定することにより、加工度を定量的に評価した。引張試験には3本の試験片を用いた。バリ部塑性加工プロセス前のバリ部高さ（フィルム平坦部を基準としたバリ部の頂上までの高さ）は平均で18.7μm、バリ部塑性加工プロセス後の平均高さは2.0μmであった。

引張試験の結果、応力-ひずみ曲線は図6と同様の値を示し、平均の引張強度93.5MPa、破断ひずみ0.033であり、強度回復はできなかった。加工温度を高くするなどの条件の変更も考えられるが、80℃以上では全体が塑性変形してしまうため、レーザ加工形状やフィルム形状に影響を与えてしまう恐れがある。したがって、この方法ではステント製作に適した強度回復は難しいと判断された。

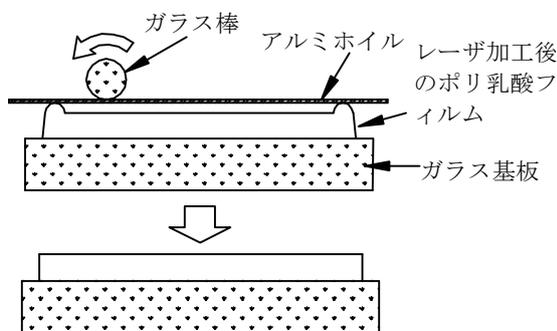


図7 バリ部塑性加工プロセスの概略図

4.2 バリ部除去プロセスの検討

これまでの予備実験で、レーザ加工後の試験片を有機溶媒に浸漬することにより、強度が若干回復することが観察されていた。様々な有機溶媒に浸漬して引張試験を行ったところ、1,4-ジオキサン:エタノール=1:3(体積比)の混合液に10分浸漬することにより引張強度が約15MPa上昇することが確認された。こ

の時に混合液を用いた理由は、1,4-ジオキサンはポリ乳酸を溶解するが溶解速度が速いため、エタノールで希釈して溶解速度を遅くするためである。この実験より、熱変質層をある程度溶解すれば強度が回復することが示唆された。しかし、この方法ではフィルム全面が溶解されてしまうため、ステント製作への応用は難しい。

そこで図8に示すようなプロセスを考案した。まずポリ乳酸フィルムを1,4-ジオキサンに溶解しないポリマーでコーティングし、その後コーティング層も一緒に紫外レーザで切断加工する。その後、1,4-ジオキサン混合液で熱変質層を除去し、最後にコーティング層を剥離する。

コーティングに用いるポリマーは、ポリ乳酸を溶解しない溶媒に溶け、1,4-ジオキサンには溶けない性質を持つていなければならない。コーティング剤としてポジレジストやエラストマー等を検討した結果、コーティング剤にはPVA(ポリビニルアルコール)が使用できることが分かった。PVAは水に溶解すると共に、1,4-ジオキサンのような有機溶媒には溶解しない。

詳しい実験条件を図8に従って説明する。まず、エタノールで洗浄したポリ乳酸フィルム(図8,1)を20wt%のPVA水溶液に浸漬、コーティングし、常温大気中で24時間乾燥する(図8,2)。これを石英ガラス基板にスプレーのりで貼り付け、固定し、紫外レーザで試験片形状に描画加工する(図8,3)。この実験における加工用紫外レーザには、波長248nmのエキシマレーザ(IPEX-848, Light Machinery Corp.)を用いた。加工条件はレーザ出力125mW、発信周波数160Hz、ビーム径φ110μm、加工速度0.5mm/sである。レーザ加工後、ガラス基板から剥離し、1,4-ジオキサン:エタノール=1:2(体積比)の混合液に浸漬して、熱変質層を溶解除去する(図8,4)。メタノー

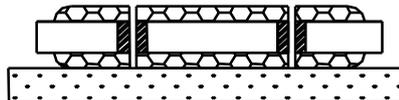
1. ポリ乳酸フィルム(厚さ35μm)



2. コーティング剤塗布



3. 紫外レーザ加工



4. 熱変質層溶解(1,4-ジオキサン混合液に浸漬)



5. コーティング剤除去

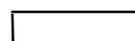


図8 熱変質層除去を含むフィルム加工プロセスチャート

ルでリンス後、水でコーティング剤のPVAを溶解除去し(図8, 5), その後真空中で24時間乾燥, 寸法測定して引張試験に供した。

エキシマレーザで加工した際のバリ部の幅は光学顕微鏡により測定したところ44~61 μm であった。したがって、この幅以上に除去すれば強度が回復するはずである。しかし、引張試験結果ではそうならなかった。また、溶解除去速度にバラツキが大きく、1,4-ジオキサン混合液に浸漬した時間と溶解量とは必ずしも比例しなかった。

表1に浸漬時間と除去量, 引張強度, 破断ひずみの結果一覧, 図9に引張試験で得られた応力-ひずみ線図を示す。表1より浸漬時間6分よりも8分の除去量の方が少なかったことが分かる。これはコーティング剤のPVAがポリ乳酸フィルムから剥離することにより混合液が回り込んで溶解範囲が広がったり, あるいはレーザ加工時にPVAがポリ乳酸フィルム断面に付着して溶解を阻害するなど, 不安定要因があるためと考えられる。どの浸漬時間でも, 除去量がバリ部の幅の3倍以上であったが引張強度の改善は見られなかった。一方, 破断ひずみにおいては, 浸漬6分(除去量の平均0.4mm)については破断ひずみが2倍以上に増加して改善が見られた。しかし, プレス加工の破断ひずみレベルには遠く及ばず, 回復効果は不十分であった。熱変質層除去後, 引張試験前の試験片の加工部を光学顕微鏡で観察した例を図10に示す。フィルム表面に垂直方向から観察したものである。切断エッジ部にはクラックが観察された。熱変質層除去前の観察では確認されていないため, 溶解除去過程で発生した, ある

いは, 潜在的なクラックが存在し, 溶解により顕在化したものと考えられる。このクラックの発生と残留が除去量が多いにもかかわらず強度回復が出来なかった理由と考えられる。しかし, 破断ひずみは改善傾向にあるため, クラックの発生を抑制できれば, 引張強度も破断ひずみも改善できるものと期待される。

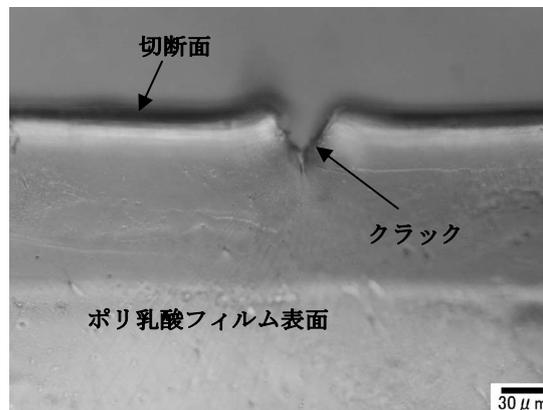


図10 熱変質層除去後の試験片表面写真

表1 熱変質層除去および引張試験結果

浸漬時間 [min]	除去量 [mm]	引張強度 [MPa]	破断ひずみ
5	0.209	84.8	0.032
6 (No.1)	0.464	83.0	0.060
6 (No.2)	0.360	80.4	0.050
6 (No.3)	0.396	82.4	0.053
6 平均	0.407	81.9	0.054
8	0.213	77.3	0.026
0 (未浸漬, No.1)	0	72.7	0.021
0 (未浸漬, No.2)	0	90.3	0.027
0 (未浸漬) 平均	0	81.5	0.024

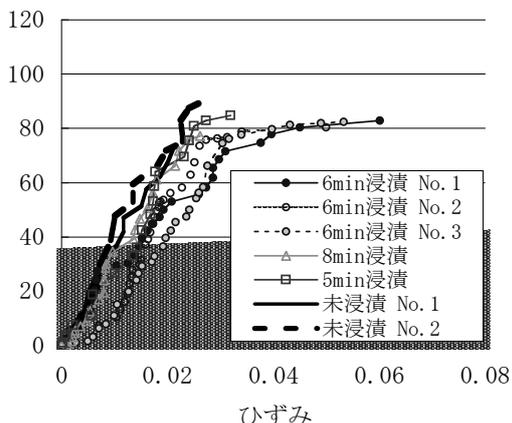


図9 熱変質層除去後の引張試験結果

5. 結言

- (1) レーザ光に対する吸収が大きい材料を加工材料の下に敷くことにより, 加工に必要なレーザ出力を低下させ, 熱変質層を小さくできることが分かった。
- (2) 熱変質層の大きさと強度低下の程度には関係が無いことがわかった。
- (3) 熱変質層の機械特性を塑性加工により改善することを試みたが, 改善することは出来なかった。
- (4) レーザ加工後に熱変質層を溶解除去する加工プロセスを考案した。
- (5) 熱変質層の溶解除去により破断ひずみが改善されることが分かった。しかし, 引張強度の改善は見られなかった。その原因はクラックの発生にあると考えられた。今後, クラックの抑制と熱変質層の除去方法の改善が必要であることがわかった。

謝 辞

本研究は(財)天田金属加工機械技術振興財団の一般研究開発助成(AF-2009209)の支援により行われた。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 伊垣敬二, 岩本正治, 山根秀樹, 斎藤憲司, 材料, Vol. 49, No.9 (2000), pp.1030-1035.
- 2) Ron Waksman, Catheterization and Cardiovascular Interventions, Vol.70 (2007), pp.407-414.
- 3) 月森真人, 南和幸, 佐藤克也, 第28回日本生体医学工学回中国四国支部大会プログラム講演抄録(2005), p.27.
- 4) 法村一平, 南和幸, 佐藤克也, 日本機械学会中四国支部第45期総会・講演会 講演論文集(2007), pp.35-36.
- 5) 田中孝之, 法村一平, 南和幸, 佐藤克也, 日本機械学会中四国支部第47期総会・講演会 講演論文集(2009), pp.253-254.