

コンタクトレンズ用ゲル素材における表面構造の解析 Analysis of Surface Structure on the Gel Material for Contact Lenses

伊藤 恵利^{a,b}, 今井 達也^b, 丸山 広美^a, 山本 勝宏^b
Eri Ito^{a,b}, Tatsuya Imai^b, Hiromi Maruyama^a, Katsuhiko Yamamoto^b

^{a, b} (株)メニコン, ^b 国立大学法人名古屋工業大学大学院
^a Menicon Co., Ltd., ^b Grad. School of NAGOYA Institute of Technology

大型陽子加速器施設 (J-PARC) の反射率 (NR) 測定、並びに大型放射光施設 (SPring-8) の硬 X 線光電子分光測定 (HAXPES) を相補利用し、シリコーンハイドロゲル表面の微細な化学変化を追跡した。今回、両評価結果より、一般的な親水化処理である放電処理により表面に発生した、化学的変化を理解することができた。

キーワード： Silicone Hydrogel, HAXPES, NR, Biocompatibility, Surface structure

背景と研究目的：

現在、眼用レンズの中でも、特に市場の大きいソフトコンタクトレンズは、シリコーン成分と親水性成分からなるシリコーンハイドロゲル (SiHy) と分類される両親媒性ゲル素材が主流となっている[1]。SiHy 素材は、優れた物質輸送能を持ち、かつ柔軟性に富む素材として、レンズのみならず他用途への応用も期待されるが、生体組織と接触するメディカルデバイスとしては、シリコーン独特の生体適合性の低さがしばしば課題となる。

過去、X 線や中性子等の量子ビームにおける散乱測定により、SiHy のバルク構造の解明が可能となり、その機能性と合わせて議論する事で、機能向上を可能にする構造、並びにその構造を実現する重合方法を解明し、分子設計指針を見出してきた[2]。

現在、次なるターゲットとして、大型陽子加速器施設 (J-PARC) の反射率 (NR) 測定、大型放射光施設 (SPring-8) の硬 X 線光電子分光測定 (HAXPES) を相補利用することで、SiHy に特徴的な表面特性の理解を試みている。なぜならば、コンタクトレンズにおいては、製品の使用形態を鑑みた時、その表面特性により、その製品の感覚的評価が下されることが多く、表面の制御が、製品の優劣に大きく影響するためである。特に、シリコーン成分を使用したレンズは、表面が撥水性を呈する確率が高く、生体適合性を下げる要因ともされている。このような感覚的な問題に対し、正確な表面状態を可視化することが急務である[3]。

そのため、SiHy の表面状態に関して、軟 X 線光電子分光法 (SX-PES) による表面元素分析を重ねてきたが、より正確な解析が求められる。SX-PES と HAXPES 等の光電子分光と NR を用いて表層の化学状態や変化を理解する事で、表面構造の解析方法を確立するとともに、良好な表面構造を形成する指針を見出す必要があると考える。

実験：

試料

メタクリル酸 3-[トリス(トリメチルシリルオキシ)シリル]プロピル (Tris) と *N,N*-ジメチルアクリルアミド (DMAA) を 57:43 (mol%) の比率で混合し、ラジカル共重合 (開始剤: AIBN, 溶媒: 1-ブタノール) に供した。得られた共重合体 (Co(T-D)) の 2% THF 溶液を調整し、中性子反射率測定用及び HAXPES 測定用のシリコーン基板上に各々スピンキャストして約 90 nm の薄膜を準備した。

更に、一部の試料を、放電雰囲気下 (0.8 Torr, CO₂, 50 W) に曝露する事で、親水化を目的とする表面改質を実施し、処理; Co(T-D)treat・未処理; Co(T-D)non の試料を準備した。

評価

1) 中性子反射率 (NR) 測定

シリコン基板 (直径 6 inch 厚み 6 mm) 上にキャストされた、Co(T-D) non 及び Co(T-D) treat の乾燥膜を試料とした。NR 測定は大型陽子加速器施設 J-PARC の MLF BL16 SOFIA (Time of Flight) において、基板側より中性子を入射し測定を行った。

2) 硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定

シリコン基板 (10×10×1 mm³) 上にキャストされた、Co(T-D) non 及び Co(T-D) treat の乾燥膜を試料とした。HAXPES 測定は、大型放射光施設 (SPring-8) の分光装置 R-4000 を用い、励起 X 線は BL46XU での HAXPES 測定の通常の手順で形成され、約 8 keV に単色化されたものとする。電子アナライザーには VG シェンタ製 R4000 を用いる。測定条件は通常 BL46XU の実験で標準的な室温測定、パスエネルギー 200 eV、スリットサイズ curved 0.5 mm、光電子の取り出し角 (TOA) は 80° 及び 15° とした。帯電対策は実施せず、測定を実施した [4]。

結果および考察：

両親媒性コンタクトレンズ用素材 SiHy に対し、放電処理の有無による表面の変化を NR 測定及び HAXPES 測定により評価した。

Figure 1 に、放電処理前後の Co(T-D) non 及び Co(T-D) treat に関する HAXPES 測定結果を示した。放電処理により Si 1s に関する結合エネルギーは約 2 eV 高結合エネルギー側へシフトしていることが確認できた。

しかしながら、課題番号 2019A1779 にかかる産業利用報告書 [5] に報告済のレンズ用素材フィルムに関する HAXPES 測定結果と比較し、Si 1s が、約 3 eV 高結合エネルギー側に観察された。そこで、測定を行ったその他元素も比較したところ、一様に高結合エネルギー側へのシフトを認めた。ポリマーのフィルムを試料とした場合、帯電により光電子を観察することができないため、帯電対策としてオスmiumコートを実施しているが、シリコン基盤への薄膜キャストフィルムである本測定試料は、測定時の帯電が抑制されるため、光電子のピークを観察できた。正確には、フィルム試料と同様オスmiumコートを行った測定結果と比較する必要があるが、C のピークを 284.6 eV と仮定し、C に関する高結合エネルギー側へのシフト分を補正したところ、Figure 2 の結果となった。

Figure 2 の測定結果に波形分離を行い各結合エネルギー成分に分解し、その割合を詳しく見積もったところ、Co(T-D) non の表面は、1842 eV の比率が高く、Co(T-D) treat の表面は、1844 eV の比率が高くなる変化が起きていることが確認できた。

この高結合エネルギー側へのシフトは、成分の化学構造より推察し、Si-C 結合が Si-O 結合へ変化したと予想した。すなわち、放電処理により、表面が酸化されたものと考えられる。

更に、この化学組成の変化の要因を検討するため、大型陽子加速器施設 (J-PARC) の反射率 (NR) 測定を実施した。

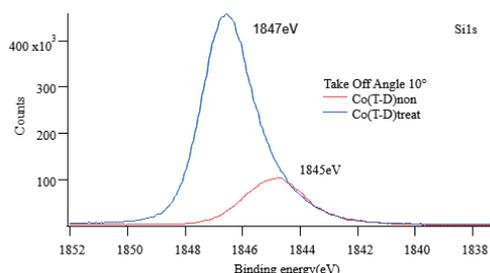


Figure 1. HAXPES Si 1s spectra of the cast films observed using X-ray of 8 keV without calibration.

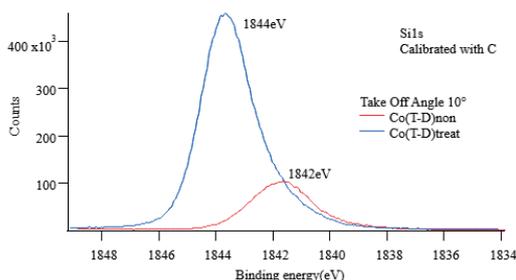


Figure 2. HAXPES Si 1s spectra of the cast films observed using X-ray of 8 keV calibrated with carbon.

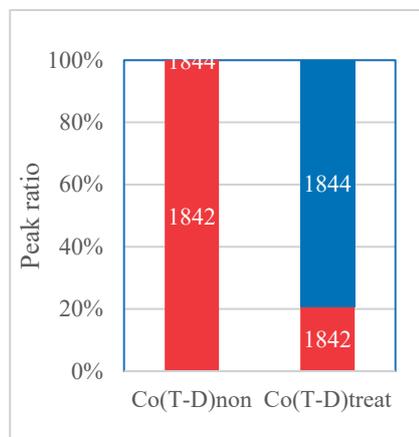


Figure 3. Peak ratio depending on Si 1s chemical shift obtained by HAXPES measurement for Co(T-D)non and Co(T-D)treat.

乾燥状態の試料に関する NR 測定を行なった結果を Figure 4 に示した。乾燥状態試料における空気側の最表層に、散乱長密度の上昇を認めた。散乱長密度が上昇する理由は、おそらく水素原子の減少に起因すると考えられる。HAXPES から放電処理により試料が酸化されることが明らかなので、NR での SLD 上昇は脱メチル基反応によるものではないかと推察された。

このように、NR 法と HAXPES 法を組み合わせることで、表面処理による SiHy 表面の微細な変化を理解することができた。

SiHy の表面評価に HAXPES を使用し、Si1s の光電子を正確に測定することが可能となり、その結果、Si 元素の結合エネルギーのシフトから、化学変化を追跡することが可能となった。このため、継続検討により、レンズ表面の課題解決に対する指針が得られるものと期待している。

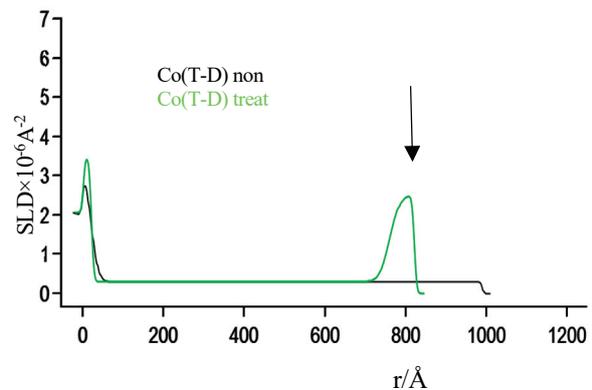


Figure 4. Scattering density profile of SiHy with and without treatment.

今後の課題：

硬度 X 線光電子分光を用いる事で、軟 X 線光電子分光では得られなかったエネルギー準位の高い光電子情報が測定可能となり、Si 1s の光電子が測定可能となったことで、これまで SX-PES の Si 2p 光電子では評価が難しかった Si 元素のケミカルシフトに議論が可能となった。しかしながら、まだ測定機会が限定されている HAXPES 測定では、本法においてのみ評価が可能な Si 1s のように、光電子に関する感度係数・ケミカルシフト等の情報に乏しく、本試験において議論した通り帯電対策及びその影響をどのように排除して議論したらよいか等、基本的な解析に検討時間を要する。正確な評価を行うために、このような基礎データの蓄積も併せて実施する必要があると考える。

参考文献：

- [1] E. Ito, 日コレ誌 **58**, No.2 116–124(2016)
- [2] K. Yamamoto, *Macromolecular Symposia* **385**, 18100181, (2019)
- [3] K. Yamamoto, 高分子論文集, **74**, No. 1, 36–40 (2017)
- [4] H. Oji, *Journal of Surface Analysis*, **21**, No.3, 121–129(2015)
- [5] E. Ito, 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2019A1779