

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、山本 勝宏^b
Eri Ito^{a,b}, Tatsuya Imai^b, Katsuhiko Yamamoto^b

^a 株式会社メニコン, ^b 名古屋工業大学
^a Menicon Co. Ltd., ^b Nagoya Institute of Technology

シリコン成分を含む両親媒性ゲル素材において、珪素元素の化学構造の解析により、その親水性の評価を試みている。特定の親水化処理により、その影響の大きさや、影響深さを、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用い、Si1s の化学状態変化を分析することで評価している。本試験においては、その精度向上のため、X 線吸収微細構造法と合わせ、感触試験でしか評価できなかった「親水性」の定量評価を試みた。

キーワード： Silicone Hydrogel、Amphiphilic、HAXPES、XAFS、NR

背景と研究目的：

医療機器の中でも生活に身近な製品であるソフトコンタクトレンズであるが、現在、両親媒性ゲル素材；シリコン成分と親水性成分からなるシリコンハイドロゲル (SiHy) [1] 素材が、その主流となっている。SiHyは、分子量の大きいシリコン成分とその他成分から形成されるポリマーが、ナノスケールの共連続相分離構造を構成し[2]、その結果、複数の優れた物質輸送特性を示し、かつ柔軟性に富む素材として、他の医療機器への応用も期待される。しかし、それら特性の一方で、シリコン独特の撥水性に代表される生体適合性の低さ・脂質との親和性の高さが課題となっており、これまでの研究から、本課題は、表面の珪素及び結合したアルキル基が要因であることが示唆されている。そのため、特に珪素を中心とする表面構造の把握^[3]が重要であるが、表面分析の難しさから、感覚試験に依存することが多かった。

これまでに、HAXPES [4-6]により、SiHy 表面における珪素元素の化学構造を解析することで、最表層及び一定深さまでの親水化の度合いが評価可能であり、その結果が感覚試験と良い相関を示すことが確認できた。並行して、大型陽子加速器施設(J-PARC)における中性子反射率(NR)測定を用いた表面分析を進めており、得られた散乱長密度変化と HAXPES により確認された化学構造変化が、有意な相関を示すことも確認している。

SPring-8 の HAXPES は、大きな入射エネルギーを与えられるため、深さ方向情報の取得に優れるが、高エネルギー故に、帯電による影響を受けやすい。一方、X 線吸収微細構造(XAFS)法は、同じく元素の化学構造を分析することが可能であり、SiHy に対し、一定深さの情報であるものの、珪素元素の結合原子違いの吸収スペクトルを正確に把握することが期待できる。

今回は、HAXPES 測定と XAFS 測定のデータを相補的に理解することで、親水化処理の制御要因である処理時間の違いが表面に与える影響を確認すると同時に、親水性の定量化を目指した。

実験方法および使用装置

試料は、SiHy素材を使用したレンズ形状試料を使用し、減圧プラズマ雰囲気下に処理時間を変えて暴露する事で、親水化表面処理を実施し、一部は未処理で、いずれも乾燥状態のまま測定に供した。

HAXPES測定は、SPring-8 BL46XUのScienta Omicron社製 R4000型光電子エネルギー分析器を用い、励起X線は約8 keVに単色化されたものとした。測定条件は、室温、パルスエネルギー200 eV、スリットサイズcurved 0.5 mm、光電子の取り出し角(TOA)は10°、15°、30°、50°及び80°とした[7]。この際、帯電対策として、オスミウムコーターを用いて、数nmのコーティングを施した状態で測定に供した。

XAFS測定は、あいちシンクロトロン光センターBL6N1において実施し、蓄積リングから二結

晶分光器を用い、珪素のK吸収端近傍のエネルギーを利用した。また、チャンバー内をHe雰囲気とすることで、大気圧下において、入射角 60° により、転換電子収量(CEY)測定を実施した。

結果および考察：

親水性の制御要因である処理時間に依存した SiHy 表面の変化の追跡を目的に、HAXPES を用いた Si 1s スペクトル及び XAFS を用いた Si の K 吸収端スペクトルを測定し、Si の化学構造変化を評価した。Figure 1 に示した Si の K 吸収端において、処理時間の増加に伴い、Si-C 由来のピーク強度が減少し、Si-O 結合由来のピーク強度の増加が確認された。Figure 2 に示した HAXPES の Si 1s スペクトルにおいては、処理時間の増加に伴う高結合エネルギー側へのシフト (Si-C から Si-O への変化) を認めた。

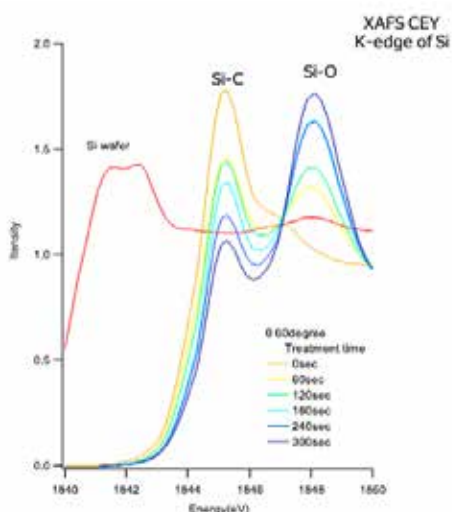


Figure 1. The correlation between hydrophilization treatment time for SiHy and the chemical structure change in Si K edge measured by XAFS

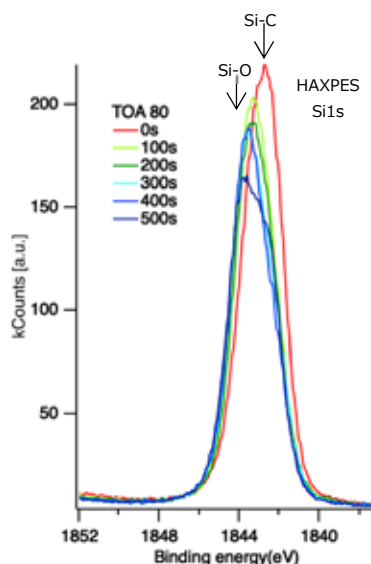


Figure 2. The correlation between hydrophilization treatment time for SiHy and the chemical structure change in Si 1s spectrum measured by HAXPES

HAXPES 測定における Si-C 結合と Si-O 結合の比率を、得られたスペクトルの波形分離をおこなうことで、処理による深さ方向の親水性の概算が可能となる。一方、Figure 1 に示した通り、XAFS 測定においては、Si-C 結合及び Si-O 結合の由来のピークをより明確に観察することが可能であった。従って、親水化処理時間に応じた、一定深さまでの Si 元素に関するピーク比を算出することで、‘親水性’の定量化が可能となる。

なお、現在評価している HAXPES における各取出し角度における測定深さ、及び XAFS CEY における測定深さに関しては、その深さのキャリブレーションを計画しており、その測定深さが算出されたところで、併せて各親水性の数値化を実施する予定である。これにより製品の表面制御法に指針が得られるだけでなく、珪素を含む両親媒性素材の表面分析の新しい手法を確立できるものと期待している。

今後の課題：

直近では、ゲル素材のようなアモルファスなソフトマター材料における、HAXPES・XAFS といった分光法における測定深さのキャリブレーションを行い、現在の観察深さを正しく定義した上で、解析を行う必要がある。

さらに、SiHy は、ゲル素材であるため、本来、水等の溶媒で膨潤した状態が完成体であり、本素材を使用した製品の使用用途の環境でもある。また、本試験において、水中における SiHy 表面の化学構造を理解するため、蒸留水への曝露履歴の有無による Si 1s スペクトルの変化を確認したところ、水に曝露することで、SiHy 表面の Si-C から Si-O への変化を認め、これは乾燥状態における変化量よりも、優位に大きいことを確認した。本現象に関しても、NR 測定の結果と合わせて、乾燥状態のキセロゲル分析から水中の SiHy の状態を予想する知見が得られるものと期待している。

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] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2019A1779.
- [5] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2019B1871.
- [6] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2019B1910.
- [7] H. Oji, *J. Surf. Anal.*, **21**, No.3, 121–129(2015).