

両親媒性ゲル素材における表面構造の解析 Analysis of Surface Structure on the Amphiphile Gel Material

伊藤 恵利^{a,b}, 河合 純希^a, 山本 勝宏^b
Eri Ito^{a,b}, Atsuki Kawai^a, 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 (Amphiphile gel, Am-gel) において、ケイ素原子周り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。本評価には、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) を用い、取出し角度 (take off angle, TOA) を変化させることで、深さ違いの情報を得る。今回、プラズマ親水化処理による Si-C 結合から Si-O 結合への変化率が、表層 (約 20 nm の深さ) では 86%、内部 (約 130 nm) では 56% と算出できた。

キーワード: silicone hydrogel, HAXPES, depth profiling

背景と研究目的:

ゲルの産業応用事例として長い歴史を持つコンタクトレンズであるが、現在は、一般的な吸水性成分のみから構成されるハイドロゲルではなく、シリコン成分と親水性成分から形成される Am-gel [1] が、その素材の主流となっている。吸水性のゲルであり、ポリマー中に水を含み溶媒和するドメインが存在する一方で、シリコン成分から形成されるドメインも持つため、ポリマー内に水を排除する部位が共存する。本特質により、各々のドメインが共連続構造を持つことで、親水性・疎水性の両方の透過パスを形成し、物質透過性の観点からは優れた機能を持つ素材となる。

一方、表面に焦点を当てると、涙液と接触して角膜上に安定する製品特性を考えた場合、表面に疎水性部位が存在することは、涙液をはじき、脂質のような疎水性生体分泌物の付着につながる [2]。そのため、バルクの高機能化を可能にするシリコン成分に関し、表面においては疎水性の性質を制御する必要がある。すなわち、Am-gel の高機能化因子であり、一方、表面における疎水性の要因であるケイ素原子に関し、親水化を図った表面設計が求められる。本課題に対し、ケイ素に関する化学構造を正確に把握することで、Am-gel 表面の特性を理解し、更に様々な親水化処理の効果を図ることが期待される。

これまでの SPring-8 における HAXPES を利用した実験により、Si 1s 光電子情報を得ることで、Am-gel 表面に関して、親疎水の性質に深く関連するケイ素の化学構造に関する表面情報が得られること、TOA を変更することで非破壊の深さ分析が可能であることが確認できている [3-5]。

一方、陽子加速器施設 (J-PARC) において中性子反射率測定 (NR) を行うことで、最表層から深さ方向への散乱長密度 (SLD) の変化を算出し、異なる観点の表面の化学構造変化の観察を行っている。

そこで、BL46XU の HAXPES における分析深さが明確になったことで、Am-gel の親水化処理による表面の化学構造変化を、量子ビームの複数プローブを利用し考察した。

実験:

試料

3-(Methacryloyloxy)propyltris(trimethylsiloxy)silane (Tris) と N,N'-dimethylacrylamide の 85/15 (wt%) 共重合体 (p(Tris-DMAA)) を、ラジカル重合法 (開始剤 AIBN、溶媒 THF) により合成した。得られた p(Tris-DMAA) の 2 wt% THF 溶液を準備し、シリコン基板上でスピンキャスト膜を形成し、約 2 日間 140°C で熱アニール処理を施して 80-100 nm の薄膜をシリコン基板上にキャストした試料を準備した。なお、キャスト膜の膜厚は、予めエリプソメーターを用いて特定した。更に、表面変化を議論する目的で、プラズマ親水化処理を施し、表面状態の異なる試料を準備した。

実験方法および使用装置

HAXPES 測定は、Scienta Omicron 社製 R4000 型エネルギー分析器を備えた HAXPES 装置を用い、約 8 keV に単色化された X 線を励起光とした。測定条件は、室温、パスイネルギー 200 eV、スリットサイズ curved 0.5 mm、光電子の TOA は 10° および 80° とした。この際、帯電対策は特に施さず、測定に供した。

NR 測定は J-PARC の MLF BL17 (SHARAKU) にて、温度 25°C、湿度 0% の環境下で行った。

結果および考察：

NR では、薄膜における深さ方向の内部構造を非破壊的に観察した。解析により、Fig. 1 に示した散乱長密度 (SLD) プロファイルが得られた。未処理試料 (non treat (dry) : 黒) は、乾燥状態において均一構造を示した。また、膜厚は、事前に測定を行ったエリプソメトリーによる評価と良い一致を見た。表面親水化処理試料 (treated (dry) : 赤) は、未処理試料と比較し、膜厚が約 20 nm 減少し、更に、表面近傍約 15 nm において SLD 値の上昇を認めた。この反応は、これまでの試験結果から、Tris 側鎖のメチル基の脱離であると推測されている。

前回及び今回の HAXPES 測定[6]により、Am-gel に関しては、TOA 80° で約 130 nm、TOA 10° で約 20 nm までの深さ情報が得られることを実測で確認した。

次に、HAXPES を用いて試料に含まれる元素ごとの化学結合エネルギーを測定した。Fig. 2 に Si 1s プロファイル及びその波形分離の結果を示した。Non treat に対し、treated は、高エネルギー側へのシフトを観察し、この結合エネルギーの変化が、Si-C 結合から Si-O 結合への変化であることは、過去の実験より確認されているが、加えて、Si 1s、O 1s、C 1s における結合エネルギーの検出強度から組成比を算出し、表面親水化処理による、C 1s の減少及び、O 1s の増加も確認した。これらの結果から、親水化処理による酸化の進行が裏付けられた。

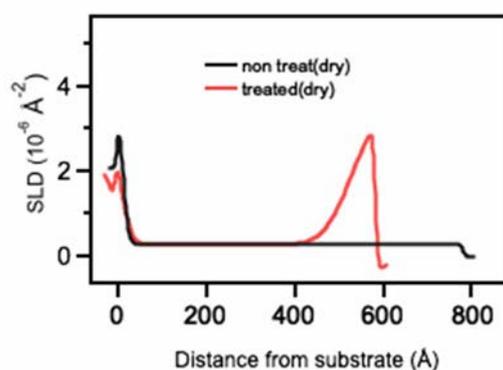


Fig.1 The behavior of SLD with or without surface treatment for SiHy measured by neutron reflectometry

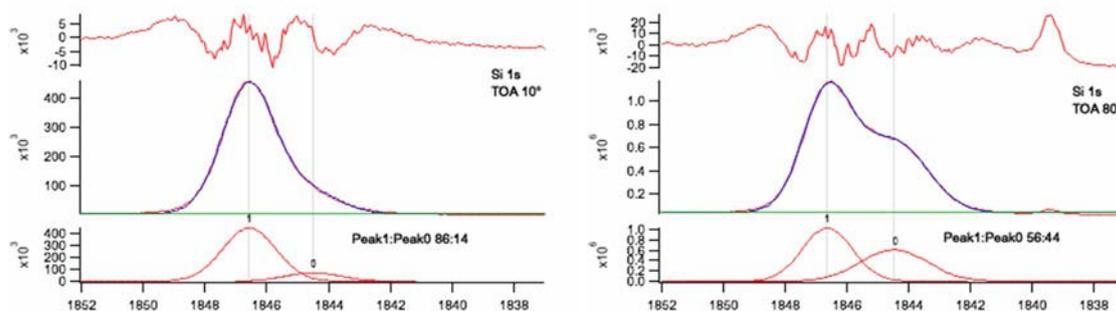


Fig.2 The binding energy profile of Si 1s at TOA 10° and 80° for Am-gel with treatment and its waveform separation results observed by HAXPES. The change to binding energy indicative of oxidation at 10° TOA was 86%, and the change at 80° TOA was 56%.

Fig. 2 の Si 1s プロファイルから、約 20 nm (TOA 10°) においては、薄膜全域において酸化の発生を確認し、約 130 nm (TOA 80°) においては変化していない部位が存在することが推測された。波形分離を行った面積比より Si 1s の酸化を示す結合エネルギーの変化率を算出したところ、TOA 10° では 86% に比べ、TOA 80° では 56% であった。両 TOA の測定結果より、表層の変化が大きく、内部 (基板側) は変化が小さいと推定される。

以上のすべての結果から、Am-gel 表面への親水化処理を施すことで、約 20% 程度の薄膜化が起こり、同時に最表層から 20 nm 程度に、NR 測定結果から示唆される Tris の側鎖メチル基の脱離

を伴う酸化反応が発生しているものと推測される。また、本試験で使用した NR 測定・HAXPES 測定・エリプソメトリーにおいて得られた深さ情報は、大変良い一致を認めており、これらの測定法を相補利用することにより、Am-gel 表面における化学構造をナノスケールで評価可能であることも確認された。

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] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2019A1779.
- [4] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2019B1871.
- [5] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2019B1910.
- [6] E. Ito 放射光横断課題産業利用報告書 CSFPR_2020A1741.