〔原 著 論 文〕

中性子反射率法によるポリジメチルシロキサン-*co*-ポリジメチルアクリルアミド
含水ゲル表面の含水性評価

山本 勝宏^{*1,*2}・伊藤 恵利^{*2,*3}・森 友香^{*2}
宮崎 司^{*4}・山田 悟史^{*5}

(受付 2016 年 9 月 2 日・審査終了 2016 年 10 月 3 日)

(早期公開 2016 年 11 月 25 日・DOI:10.1295/koron.2016-0048)

要 旨 両末端にアクリロイル基(重合反応性基)を有するポリジメチルシロキサン(PDMS-DA)と *N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMAA)とのラジカル共重合で得られるゲルは、試料中に連続相分離構造(疎水性ドメインPDMSと親水性ドメインPDMAA)を形成する。この試料は親水性ドメインのみに水を取り込む相分離構造を有したヒドロゲル(シリコンヒドロゲル)となり、近年のソフトコンタクトレンズに应用されている。コンタクトレンズとして求められる性能として、生体適合性と酸素透過性が上げられるが、装用性の向上のためにはレンズ表面の高い親水性が求められる。本研究では、酸素プラズマ処理を行った試料の表面近傍(数10nm程度)の領域の水の存在量について中性子反射率測定により評価した。プラズマ処理したレンズでは、表面近傍に水がより多く存在していることを明らかにした。

1 諸 言

近年のソフトコンタクトレンズに求められる基本性能として、生体適合性と酸素透過性があげられる。生体適合性は親水性高分子が担い、高い酸素透過性はシリコン系高分子、とりわけポリジメチルシロキサン(PDMS)が担うといった傾向にある^{1),2)}。PDMSは一般に疎水性高分子の代表でもあり、親水性高分子とは相溶性がない。これらの相反する性質をもつ高分子からなるレンズ材料を創出すると、巨視的に相分離を起こし、レンズに求められる光学特性(透明性)を維持できない。そこでPDMSの両末端にアクリロイル基をもつPDMS-DAを調整し、親水性高分子の原料であるモノマーと混合し、共重合化を行うことで透明なレンズ材料を調整する手法がとられてきた。ただし、PDMS-DAとモノマーを見た目均一に混合するには、共通溶媒による溶液重合を行う(wet

mold) 必要があった。現在はPDMSとアクリロイル基の間の親水性セグメントを結合させる工夫を施し^{3),4)}、溶媒なしで重合を行っている(dry mold)。さらに前述した高い酸素透過性を維持するにはPDMSがある程度の大きさの連続ドメインを有する必要がある。分子量約4000の両末端反応性PDMS-DAと *N,N*-ジメチルアクリルアミド(DMAA)と共重合体は、透明性を維持し、試料内部に連続相分離構造を保持していることを小角X線散乱(SAXS)および小角中性子散乱、透過型電子顕微鏡観察により明らかにしてきた⁵⁾。一方、バルク材料としての酸素透過性や含水性(生体適合性)に加えて、レンズとしての使用上の装用感も製品としての重要な因子である。装用感をパラメーター化することは容易ではないが、装用感向上にはレンズ材料の表面近傍の水の存在量が鍵を握る。疎水性PDMSを含むレンズにおいては、空气中に放置すると、表面が表面自由エネルギーの低いPDMS成分の偏析が起こる。その現象を抑制する目的で、酸素プラズマ処理を活用し、表面に極性基を生成させることで表面の親水性を長く維持することが行われている。

表面の親水性や疎水性を評価するには、簡易的には水の接触角測定が用いられるが、接触角測定では、表面の化学的性質のみならず物理的な因子(凹凸など)^{6)~9)}が大きく寄与するため、正確な親水性の議論が難しくなる。表面や基板界面近傍や、試料表面あるいは基板界面から

^{*1} 名古屋工業大学材料科学フロンティア研究院 (☎466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

^{*2} 名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻 (☎466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

^{*3} (株)メニコン経営本部コーポレートコミュニケーション部 (☎460-0006 名古屋市中区葵3-12-19)

^{*4} (一財)総合科学研究機構中性子科学センター (☎319-1106 茨城県那珂郡東海村白方162-1 いばらき量子ビーム研究センター内)

^{*5} 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所中性子科学研究施設 (☎319-1106 茨城県那珂郡東海村白方203-1)

ナノメートルオーダーで水の存在¹⁰⁾を評価するには重水素化物でコントラストを付与し測定を行う中性子反射率測定が強力な分析ツールとなる。本報では、PDMSとDMAAからなるPDMS-co-PDMAAヒドロゲルの表面近傍の水の存在量について中性子反射率測定(NR)によって評価した結果を報告する。

2 実験

2.1 試料作製

両末端にアクリロイル基を有するPDMS-DA(分子量4000)^{3),4)}とDMAA(KOHJIN)を50:50 wt%で混し、全量の約1 wt%の2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオエノン(光開始剤)を加えて均一な溶液を調整した。シリコン基板上(100 cm ϕ)に厚み2 mmのシリコンゴムで円形に枠組みを作り(内径80 cm),その中に溶液を注ぎ込んだ。上部をポリプロピレン(PP)シート(厚み数100 μ m)で気泡ができる限り入らないように覆いかぶせた(Figure 1)。その状態でPPシートの上から、すべてのモノマーが重合で消費されるまでUV照射(365 nm)を行った。UVランプの照度は1 mW/cm²でPPシート上約5 mm程度距離を取って照射した。両末端反応性基を有するPDMS-DAは架橋剤として働き、試料はゲル化する。所定の時間(60分)UV重合後(30分程度でほぼすべての原料が重合に消費されることを確認している)、試料を取り出し、念のため未反応モノマーを洗浄し取り除く作業を行った。そののち試料を完全に真空乾燥した。シリコン基板に接していた面はかなり平滑となる。試料は2系統作製し、一方はシリコン基板に接していた部分にプラズマ照射を行ったもの、もう一方は行わず重合のままの試料を準備した。プラズマ照射後すぐに重水(Aldrich)に浸した。照射していない試料も重水に同様に浸しておいた。

2.2 測定

バルク試料の相分離構造の確認は小角X線散乱(SAXS)法および小角中性子散乱法(SANS)により行った。SAXS測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設PF(BL6A)およびSPring-8(BL40B2)を利用した。PFでは検出器にImage Intensifier Charge-Coupled Device(Hamamatsu Photonics)をカメラ長250 cmの位置に設置して使用した。BL40B2ではImaging Plate(Rigaku R-Axis IV)を使用し、カメラ長約250 cmとした。X線の波長はともに0.15 nmを利用した。

SANS実験は大強度陽子加速器施設(J-PARC)の物質・生命科学実験施設のBL15(大観)にて行った。またNR実験は同施設のBL16(SOFIA)にて行った。いずれも試料は重水に浸し試料セルにつめ平衡膨潤状態で測定した。中性子源はパルス中性子であり、飛行時間型モードで測定を行った。NR測定試料は50 mm $\times$ 20 mm $\times$ 2 mmサイズに切り出して用いた。試料の平滑面を測定用シリコンウエハ(直径3 inch厚み3 mm)上に密着させて、中性子はFigure 1(4)に示すようにシリコン基板側面から導入しシリコン基板と試料界面の状態を観測することで含水量を評価した。

3 結果と考察

Figure 2にPDMSとDMAAを50:50 wt%で混合しUV重合した試料の乾燥状態および重水に浸し平衡膨潤に達した試料のSAXSとSANSプロファイルを示す。小角散乱プロファイルは乾燥状態でも膨潤状態でもブロードなピークを与え、相分離構造をもっていることを示している。含水状態では乾燥状態から体積が約1.73倍に膨潤している。散乱測定からは乾燥状態でドメイン間距離($d=2\pi/q$, 散乱ベクトルの大きさ $q=4\pi\sin\theta/\lambda$, 散乱角 2θ , 波長 λ)が14 nmであり、膨潤状態では19 nmと見

Figure 1. (Color online) Experimental procedure: (1) UV photo polymerization of PDMS-DA and DMAA, (2) the PDMS-co-PDMAA gel was treated with O₂ plasma on flat surface side and (2') without treatment, (3) the gels were immersed into D₂O before NR measurement, and (4) NR measurement.

Figure 2. (Color online) SAXS (circles and open squares) and SANS (filled squares) profiles of PDMS-co-PDMS gels in dry state (circles) and wet state (squares).

Table 1. Physical Parameter of Components

	Mass density (g/cm ³)	Solubility parameter (J ^{1/2} cm ^{3/2})	Electron density (mol/cm ³)	Scattering length density (10 ⁻⁶ /Å ²)
D ₂ O	1.10	48.0	0.555	6.36
PDMAA	1.10	24.4	0.600	0.985
PDMAA/D ₂ O ^{a)}	1.10	39.0	0.572	4.08
PDMS	0.971	15.0	0.515	0.064

^{a)} Volume fraction of PDMAA in PDMAA/D₂O estimated to be 0.38 from swelling ratio, assuming volume change has not occurred after mixing. Solubility parameter is obtained by weighed mean for volume fraction.

積もられ、約 1.3 倍になった。三次元的に均等に膨潤するとして約 2.2 倍になる。巨視的な膨潤率を微視的な膨潤率が必ずしも一致するとは限らない。PDMS, PDMAA, 水の溶解度パラメーター δ はそれぞれ、15 (J^{1/2}cm^{3/2}), 24.4 (J^{1/2}cm^{3/2}), 48 (J^{1/2}cm^{3/2})^{11,12} である (Table 1)。相互作用パラメーター χ は、 δ の差の自乗に比例するので、水を含むと水は PDMAA 領域に選択的に取り込まれるため¹³ 親水性領域の δ は PDMAA より大きくなる。すなわち、乾燥状態の時より水で膨潤状態のときの方が PDMS と親水領域間に働く相互作用パラメーターが大きくなる。ドメイン間距離 d は χ に依存することが知られている¹⁴。体積膨潤率により d の増大率が大きくなったのは、水が入ることにより、親水性領域と疎水性領域の偏斥力が増大したことによるものと考えられる。

小角散乱実験より SAXS と SANS プロファイルと比較すると矢印で示した部分が若干異なることがわかる。X 線では電子密度の空間分布を反映した散乱プロファイル

が観測されるのに対し、中性子では原子核による中性子の散乱長密度の空間分布に依存する。ここでは、重水を用いており、親水性領域と疎水性領域間に散乱長密度コントラストを明瞭につける目的で行った。SAXS, SANS 測定とも同じ試料を観測しているにも関わらず、散乱プロファイルが若干異なるのは、電子密度プロファイルが中性子による散乱長密度プロファイルと若干異なることを意味している。現状のデータのみからはこれ以上の議論はできないが、単純な親水-疎水の二成分系ではなく、PDMS と含水領域の境界に水を含まない PDMAA 領域が存在し¹³、その寄与が散乱プロファイルの違いを与えたものと考えている。

小角散乱実験から試料内部に相分離構造を形成し、ある大きさの PDMS ドメイン連続相が存在することでレンズ内部の酸素透過領域が確保される材料であることを確認した。この試料において、材料表面近傍の含水量の定量評価のため NR 測定を行うことを目的とした。NR 測定の前にかかなり平滑な面をもたせることが必要であり、実験の項目で述べたように、シリコンウエハ上で重合反応を行った。試料サイズは直径 8 mm で厚さ 2 mm であるが、50×20×2 mm にカットして試料の縁は膨潤により変形することもあり使わないようにした。シリコンウエハに接していた部分が平滑面となり、この面にプラズマ処理を施したものと処理を行わない 2 種類に試料を準備した。測定に際して、この平滑面を測定用のシリコンウエハ (直径 3 インチ厚さ 3 mm) 状に気泡が入らないように完全に密着させて専用の試料セルにセットした。中性子線は、シリコン基板の側面から導入され、シリコンウエハと試料の界面での反射率の入射角度依存性を解析することで、プラズマ処理表面の含水状態を評価することとした。

まず、酸素プラズマ処理に対する表面の化学変化について X 線光電子分光法 (XPS) にて評価した。その結果を Figure 3 に示す。共重合体試料全体の平均原子比 (Figure 3 右) は、ケイ素 13.5%, 炭素 50%, 酸素 25%, 窒素 11.5% から構成される。酸素プラズマ処理を行うことで、表面近傍は酸素原子の割合が 52.5% まで上昇し、表面近傍に酸素原子が導入 (極性基が生成) されたことがうかがえる。一方、プラズマ処理を行っていない試料は、平均組成から見てもケイ素原子が多い (21.4%) こと、また親水性高分子である PDMAA に存在する窒素原子はほぼゼロであり、表面がケイ素 : 炭素 : 酸素比が 21.4 : 52.5 : 26 となり PDMS 成分で覆われている状態 (ケイ素 : 炭素 : 酸素 = 25 : 50 : 25) であることが推測できる。XPS 測定が高真空中で行われるため表面には疎水性 (表面自由エネルギーの低い) の PDMS 成分が偏析した状態になったと考えられる。酸素プラズマ処理によって表面が効果的に極性化されたことが確認できた。ただ

Figure 3. (Color online) Atomic ratio near surface of PDMS-co-PDMAA revealed by X-ray photoelectron spectroscopy.

Figure 4. (Color online) Neutron reflectivity profiles for the interface between silicon wafer and D₂O (squares), O₂ plasma treated PDMS-co-PDMAA/D₂O (circles), and non-treated PDMS-co-PDMAA/D₂O (triangles). Solid lines indicate the calculated NR profiles obtained by the model SLD profiles as shown in Figure 5.

し、長時間空气中で放置するとやはり表面が疎水化することも確認している。そのためプラズマ処理後はすぐに重水に浸して試料を保存した。プラズマ処理していない試料も同じく重水に浸して保存し、NR 実験に供するまで重水中で保管した。

酸素プラズマ処理を行った試料および行っていない試料について NR 測定を行った結果を Figure 4 に示す。参考のため、シリコンウエハと重水からなる界面において反射率測定を行った結果も示した (□)。いずれのプロファイルの全反射臨界角を超えて、なだらかに反射率が落ちていき、明瞭なフリンジパターンはこの q レンジでは観測されず、試料内部に基板界面から垂直方向 (n) に

は明瞭な構造はなく、平均的な組成となっているように見える。小角散乱実験では相分離構造形成を確認できるが、NR では n 方向の情報が反映されるが周期的な秩序性は高くないため、NR プロファイルに明瞭なブラッグ反射は観測されない。ここで NR プロファイルにおいて明らかに異なるのは全反射臨界角 α_C の値である。全反射臨界角 α_C は、以下の式で与えられる。

$$\alpha_C = \lambda \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \quad (1)$$

ここで N は原子数密度であり、 b は散乱長であり、すなわち Nb が散乱長密度 (SLD) である。いま、実験系は中性子をシリコン基板側から導入し、シリコン基板との界面での反射率を測定しているため、実際は式 (1) は空気 (真空) 界面について当てはまるので、シリコンとの散乱長密度差 $\Delta(Nb)$ を用いなければならない。

$$\alpha_C = \lambda \sqrt{\frac{\Delta(Nb)}{\pi}} \quad (2)$$

シリコンの SLD は $2.07 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ であるため、重水との SLD 差は $4.29 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ となる。式 (2) に代入し計算を行うと、全反射臨界角は q ベクトルの大きさにして、 $0.0146 \text{ \AA}^{-1}$ と求まり、Figure 4 の結果に一致する。全反射臨界角が重水を含んだ PDMS-co-PDMAA ゲルにおいては、全反射臨界角が小さくなっており、界面近傍で高分子と水を含んだ領域がシリコン基板に密着して界面を形成していることを示している。プラズマ処理を行った試料 (△) と行っていない試料 (○) を比較すると、処理ありの試料で、全反射臨界角が大きく、基板との界面近傍に重水の量が多いことがわかった。重水で平衡膨潤に達したとき体積が 1.73 倍になっていることから、試料中の重水の体積分率は 42 vol% と見積もられる。つまり試料の平均的な SLD は $3.03 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ である。試料内部を平均 SLD とし、実験プロファイルをよく再現するモデルを立てた。その結果を Figure 5 に示す。この結果から、試料表面 (シリコン基板との界面) には重水が多く存在していることがわかった。水が多く存在している領域の厚みは、少なくとも $500 \sim 600 \text{ \AA}$ であることが明らかになった。またその領域の含水率はプラズマ処理試料で約 90 vol%，処理なしでも 80 vol% と見積もられる。

4 結 論

本研究では、試料中に共連続相分離構造 (疎水性ドメイン PDMS と親水性ドメイン PDMAA) を形成するゲルにおいて、親水性ドメインのみに水を取り込む相分離構造を有したヒドロゲル (シリコンヒドロゲル) を用いた。このゲル表面に酸素プラズマ処理を行った試料の表面近

Figure 5. (Color online) Scattering density profile (SLD) from the interface for D₂O (solid line), O₂ plasma treated (dotted line) and non-treated sample (broken line).

傍 (数 10 nm 程度) の領域の水の存在量について中性子反射率測定により評価を行った。プラズマ処理したレンズでは、プラズマ処理を行っていない試料に比べ、表面近傍に水がより多く存在していることを明らかにした。XPS 測定では空气中に試料を長時間置くと表面は PDMS で覆われる結果であったが、プラズマ処理の有無に関わらず、水に浸しておくことで、試料内部より、試料表面近傍 (約 500 Å) では含水量が大きいことも明らかとなった。

謝 辞 SAXS 実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光研究施設 (課題番号 2013G144) および高輝度光科学研究施設 (課題番号 2013A1418) にて行った。SANS 実験は J-PARC MLF の BL15 (大観) (課題番号 2014B0081) および NR 実験は BL16 (SOFIA) (課題番号 2014S08) にて遂行した。

文 献

- 1) P. C. Nicolson and J. Voigt, *Biomaterials*, **22**, 3273 (2001).
- 2) H. Yasuda and J. Rosengren, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2839 (1970).
- 3) Y. Yokoyama, N. Iwamoto, E. Ito, I. Ando, S. Ichinohe, and T. Yamazaki, Eur. Patent 0584826 (1993).
- 4) E. Ito, M. Higuchi, K. Yamamoto, K. Nagata, and T. Kinoshita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **120**, 79 (2011).
- 5) K. Yamamoto, E. Ito, S. Fukaya, and H. Takagi, *Macromolecules*, **42**, 9561 (2009).
- 6) R. N. Wenzel, *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 988 (1936).
- 7) R. N. Wenzel, *J. Phys. Chem.*, **53**, 1466 (1949).
- 8) A. B. D. Cassie and S. Boxter, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 546 (1944).
- 9) A. B. D. Cassie, *Discuss. Faraday Soc.*, **3**, 11 (1948).
- 10) Y. Ogata, D. Kawaguchi, N. L. Yamada, and K. Tanaka, *ACS Macro Lett.*, **2**, 856 (2013).
- 11) C. M. Hansen, "Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook", CRC Press (2007).
- 12) D. W. van Krevelen, "Properties of Polymers" Elsevier (1990).
- 13) Y. Mori, E. Ito, and K. Yamamoto, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **64**, 18 (2015).
- 14) A. N. Semenov, *Macromolecules*, **26**, 6617 (1993).

[Original Papers]

Water Content Near Surface of Poly(dimethyl siloxane)-co-poly(*N,N*-dimethyl acrylamide) Hydrogel Revealed by Neutron Reflectivity Measurements

Katsuhiro YAMAMOTO^{*1,*2}, Eri ITO^{*2,*3}, Yuka MORI^{*2}, Tsukasa MIYAZAKI^{*4}, and Norifumi L. YAMADA^{*5}

^{*1}Frontier Research Institute for Materials Science, Nagoya Institute of Technology (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan)

^{*2}Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology (Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555, Japan)

^{*3}Corporate Communication Department, Corporate Management Division, Menicon Co., Ltd. (3-21-19, Aoi, Nakaku, Nagoya 460-0006, Japan)

^{*4}Neutron Science and Technology Center, Comprehensive Research Organization for Science and Society (CROSS) (162-2, Shirakata, Takai, Naka, Ibaraki 319-1106, Japan)

^{*5}Neutron Science Laboratory, High Energy Accelerator Research Organization (KEK) (203-1, Shirakata, Tokai, Naka, Ibaraki 319-1106, Japan)

Telechelic poly(dimethylsiloxane) (PDMS), α,ω -terminated with acryloyl groups, was copolymerized with *N,N*-dimethyl acrylamide (DMAA) monomer to obtain a transparent gel. The gels have a phase separated structure on the nanometer scale, composed of hydrophobic (PDMS) and hydrophilic (PDMAA) domains. The gels can be swollen with water (deuterium water) that hydrates PDMAA only. This hydrogel has been used for soft contact lenses. The water content near the hydrogel surface of native and oxygen plasma treated samples was analyzed by neutron reflectivity measurements. The water content near the surface of the modified hydrogel was found to be much higher than that of non-treated samples.

KEY WORDS Polydimethylsiloxane / Poly(*N,N*-dimethyl acrylamide) / Hydrogel / Small-Angle X-ray and Neutron Scattering / Neutron Reflectivity / Surface /

(Received September 2, 2016; Accepted October 3, 2016; Advance Publication November 25, 2016) [*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 36—40 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan