

XAFSの複数検出器の活用によるカラコン印刷層に関する評価法確立

伊藤恵利^{1,2}、大谷浩二¹、押村春菜¹、松下良¹、山本勝宏²

¹株式会社メニコン、²名古屋工業大学大学院

カラコンの印刷層

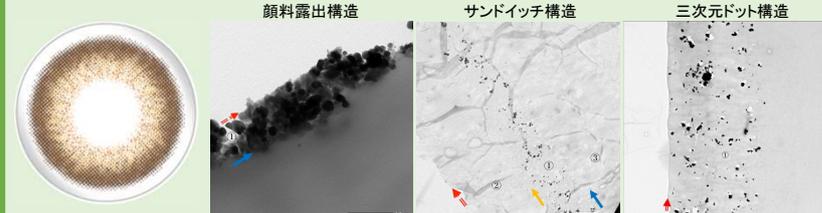


Fig.1 カラコンの印刷層の顔料分布構造の分類(TEMIによる断面観察)¹⁾

近年、カラコンの使用者数の増加に伴い、一般的なコンタクトレンズと比較してカラコン使用者に眼障害の発生割合が多いことが問題視されるようになった。その要因の1つとして虹彩模様の印刷層の品質が挙げられているが、印刷層の品質に関しては統一された情報がなく印刷層の評価法の確立に至っていない。

背景・目的

カラコンの虹彩模様の印刷に用いられる顔料は、酸化金属が含まれることが多いとされる。X線吸収微細構造法(XAFS)に着目し、それぞれ表面から約100 nmと数 μm 近傍までの元素のX線吸収スペクトルが得られるとされる転換電子収量法(CEY)と蛍光収量法(FL)を併用したカラコン印刷層における顔料分布位置の簡易判定手法を検討してきた²⁾。

CEY法において、分析深さを正しく理解することにより、本法を用いたカラコン観察の精度向上が期待されることから、CEY法におけるレンズ材料の分析深さの確認を行った。また、マルチビームを用いた各種評価法により、カラコン印刷層に関する総合理解を目的とするが、本試験においては、XAFSを活用した各種市販カラコンのデータ蓄積を行い、その評価法の有用性を検証した。

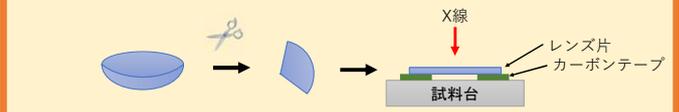
方法

1-1 TMSM^{※1}のTHF溶液を用いSUSまたはTi 板上にスピンキャストによる成膜を施した。TMSM濃度を変えることで、様々な厚みのTMSMキャスト膜により被覆した金属片を試験試料とした。

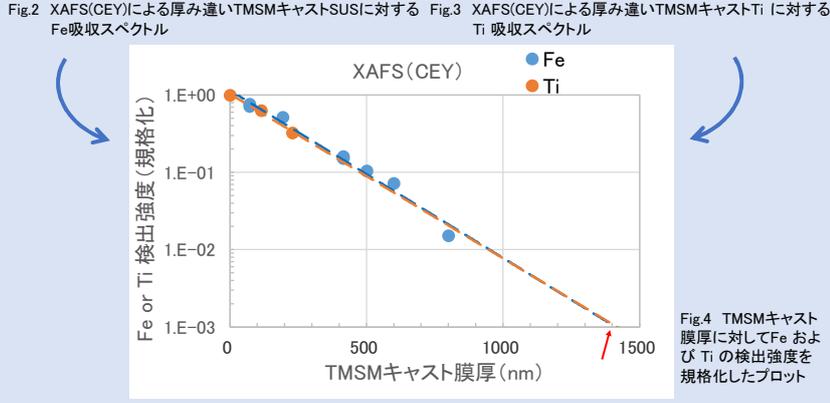
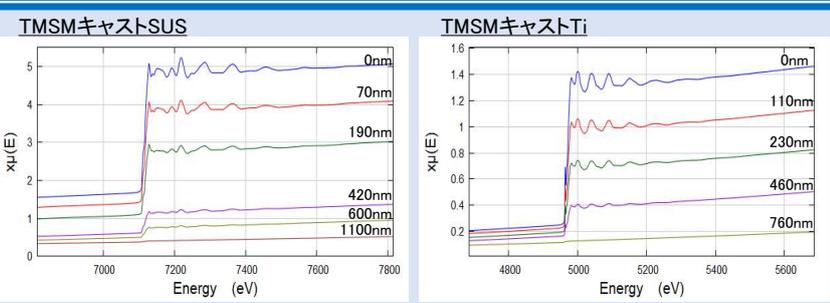
※1 TMSM : Poly(tris(trimethylsilyloxy)-3-methacryloxypropylsilane)

1-2 AichiSR BL5S1にてTMSMキャスト膜のSUSまたはTi 片に対し、XAFS(CEY)測定を行った。得られた吸収スペクトルから、Fe またはTi のedge stepの値を読み取り解析に用いた。

2-1 カラコンを扇形に切り出して平面状に乾燥させたものを試験試料とし、虹彩模様の部位を狙ってXAFS測定(CEY, FL同時測定)を行った。



結果と考察



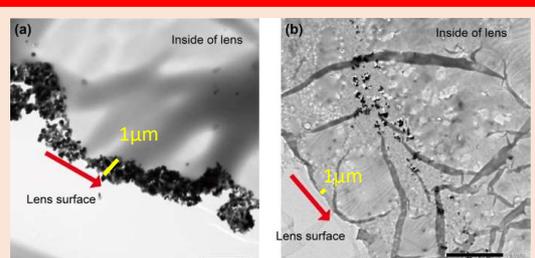
○ チタンは結晶構造の違いから、アナターゼ型、ルチル型、ブルックাইト型の種別が存在する。本研究にて、市販カラコンへのXAFS測定によりアナターゼ型とルチル型の型種の特定が可能であることが確認された。アナターゼ型はルチル型に比べて触媒活性が高いことから、このような顔料情報が得られることはカラコンの安全性判断の指針の1つと期待される。

○ Fe および Ti の検出強度を規格化したプロットから、Fe および Ti の分析深さは約1400nmと算出された。この結果から減衰長は270nmと見積もられ、検出範囲はその3倍を想定すると約1000nmが分析深さであると推測された。

○ Fe とTi の規格化プロットが同じ直線上に重なったことから、コンタクトレンズ素材に対するXAFS(CEY)測定において、Ti から Fe までのエネルギー領域(約4.9 keV~約7.1 keV)にて検出される元素の分析深さはいずれも約1000nmであるとして議論できると考えられる。

結論

- コンタクトレンズ素材に対するXAFS(CEY)測定による酸化金属元素の分析深さを約1000 nmと見積もることができた(約4.9 keV~約7.1 keV)。これにより、TEM画像によるカラコンの顔料分布構造とXAFS(CEY)分析深さを照合することが可能となり、カラコン印刷層のより一層深い理解が期待できる。
- 市販カラコンへのXAFS測定により、チタンのアナターゼ型とルチル型の型種特定が可能であることが確認された。型種違いによって触媒活性が異なることから、XAFS測定によってこのような顔料情報が得られることはカラコンの安全性判断の指針の1つとなる可能性が考えられる。



参考文献
 1) 伊藤恵利, 小原章裕, 松下良, 山本勝宏カラコン接触レンズにおける顔料成分の分布形態とソフトコンタクトレンズの分類に関する検証, 日本コンタクトレンズ学会誌, 63. 4, 2021, 156-162
 2) E Ito, E. Takase, H. Yamamoto, K. Yamamoto, Evaluation of pigment distribution in contact lenses with iris patterns by multiprobe analysis methods, Polymer Journal, 55, 2023, 1347-1356.
 3) MDR(NIMS) Materials Data Repository: <https://mdr.nims.gov.jp/> 登録データより引用 (アナターゼ型: <https://doi.org/10.48505/nims.3936>, ルチル型: <https://doi.org/10.48505/nims.3938>)