The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on the Relationship between the Physical Properties and Internal Structures of Oxygen-Permeable Optically Transparent Materials for Medical Devices
Author(s)	Yokota, Mitsuru
Citation	大阪大学, 2012, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24730
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【188】

氏　　名	横　田　　満（よこ　た　　みつる）
博士の専攻分野の名称	博　士（工学）
学　位　記　番　号	第　２５６４６　号
学位授与年月日	平成24年９月25日
学位授与の要件	学位規則第４条第２項該当
学　位　論　文　名	Studies on the Relationship between the Physical Properties and Internal Structures of Oxygen-Permeable Optically Transparent Materials for Medical Devices （酸素透過性医療用光学材料の構造と物性に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　明石　　満 （副査） 教　授　井上　佳久　　教　授　茶谷　直人　　教　授　三浦　雅博 教　授　馬場　章夫　　教　授　神戸　宣明　　教　授　生越　専介 教　授　関　　修平　　教　授　真嶋　哲朗　　教　授　安蘇　芳雄 教　授　芝田　育也

論　文　内　容　の　要　旨

本学位論文は、主としてコンタクトレンズとして使用される二種類の素材（硬質素材、ハイドロゲル素材）の創出に関するものである。角膜に影響を与えない高度な酸素透過性と共に、透明性や力学的強度にも優れた性能を有する素材を得るために、分子設計に基づいた新たなアプローチによって実用化を目指して研究を行った。

第１章　酸素透過性硬質素材の内部構造と物性

酸素透過性硬質透明素材の素材設計にあたって、従来の素材では高い酸素透過性と高い実用強度、耐久性との両立が非常に困難であった。それは、均質構造であることが大きな原因であると考え、本学位論文では二つの機能を分担できる不均一ポリマー構造に着目し、内部構造と物性（ガラス転移温度（T_g）、透明性、酸素透過係数）との関連を、透過型電子顕微鏡（TEM）観察、固体 NMR を含む種々の手段により分析した。その結果、これらの共重合体は各成分に対応した T_g を示したことから、目指す不均一構造、すなわちミクロ相分離構造の導入を達成した。また、ポリジメチルシロキサンの分子量と含有量の他に、用いるアクリルモノマーの屈折率並びに溶解度パラメーターが、透明性、酸素透過性、そしてモルフォロジーのみではなく分子運動性にも極めて大きな影響を与えることを明らかにした。

第２章　酸素透過性硬質素材の実用強度と内部構造

酸素透過性硬質素材の実用強度評価方法として、落球衝撃試験法とレンズ曲げ破壊試験法を開発し、これら二種の実用強度評価法の結果を組み合わせることで、臨床治験報告と良好な対応が得られること明らかにした。第１章の知見に基づいて開発された高い酸素透過性を有する素材や市販酸素透過性硬質コンタクトレンズの内部構造と、上記実用強度評価結果との関連を調べ、本学位論文による素材は高い酸素透過性を有すると共に優れた耐久性を有することを明らかにした。

第３章　新規シリコーンモノマー、ハイドロゲルの創成

水分とシリコーンとを共存させるシリコーン含有ハイドロゲルの創成のために、ラジカル重合反応性に優れるアクリルアミド基、親水性並びにシリコーン成分との相溶性に優れるジメチルカルバモイル基、そして酸素透過性に優れるトリス（トリメチルシロキシシリル基）の三者を含有する新規なシリコーン含有モノマーを設計、合成した。本モノマーと、水酸基を有する親水性モノマーとの相溶性は良好であり、またホモポリマー合成にあたって、従来シリコーン含有モノマーと同様の重合転化率、分子量が得られたことから嵩高い置換基を有しているにもかかわらず高い重合反応性を有すること、極性溶媒との高い親和性を有することを明らかにした。更にこの新規なモノマーは設計目標通り、水酸基を有する親水性モノマーとの共重合により、透明性が高く、かつ十分な酸素透過性を有するハイドロゲルを与えることを示した。

第４章　ヒドロシリル化による新規な表面改質

シリコーンを含有するハイドロゲルの表面水濡れ性の改良のために、撥水性の原因となるシロキサニル基に直接親水性置換基を導入する手法に着目し、ヒドロシリル化を用いた新規表面改質法を創出した。

本研究で開発した硬質素材は実用化されており、またハイドロゲル素材も今後応用展開され、眼の健康に寄与するものと期待できる。

論　文　審　査　の　結　果　の　要　旨

本論文は、主にコンタクトレンズとして使用される二種類の素材（硬質素材、ハイドロゲル素材）の創出に関するものである。角膜に悪影響を与えないために必要な高度の酸素透過性とともに、透明性や実用的な強度にも優れた性能を有する素材を得るために、微細な高分子構造設計に基づいた新たなアプローチによって、実用化を可能とする素材研究を行っている。

（１）酸素透過性硬質透明素材の設計にあたって、従来の素材では高い酸素透過性と高い実用強度、耐久性との両立が非常に困難であった。この問題点は均質構造が大きな原因であると考え、本論文では二つの機能を独立して担う不均一ポリマー構造を利用した。つまり、ポリジメチルシロキサンマクロマーとアクリルモノマーとの共重合体を用いて、内部構造と物性（ガラス転移温度（T_g）、透明性、酸素透過係数）との関係を、透過型電子顕微鏡観察、固体磁気共鳴を含む種々の分析により調べた。この結果、共重合体は各成分に対応した T_g を示し、目指す不均一構造（ミクロ相分離構造）が形成されていること、また、ポリジメチルシロキサンの分子量と含有量以外にも、用いるアクリルモノマー成分の屈折率ならびに溶解度パラメーターが、透明性、酸素透過性、モルフォロジー、さらには分子運動性にも極めて大きな影響を与えること、を明らかにしている。特に、シリコーンとの親和性、特性の近似性を有する点で、フッ素を含有するアクリルモノマーが共重合体の物性に大きな影響を与えることを明らかにしている。

（２）酸素透過性硬質素材の実用強度評価方法として、落球衝撃試験法とレンズ曲げ破壊試験法の新規な二法を開発している。これら二種の実用強度評価法の結果の組み合わせが、臨床治験の結果と良好に対応することを明らかにすると共に、前項の知見に基づいて開発された高い酸素透過性を有する素材や市販の酸素透過性硬質コンタクトレンズの内部構造と、上記実用強度評価結果との関連を調べ、本論文で開発した素材が高い酸素透過性とともに優れた耐久性をも併せて有することを明らかにしている。

（３）水分とシリコーンとを共存させるシリコーン含有ハイドロゲルの創成のために、ラジカル重合反応性に優れるアクリルアミド基、親水性ならびにシリコーン成分との相溶性に優れるジメチルカルバモイル基、酸素透過性に優れるトリス（トリメチルシロキシ）シリル基、の三者を含有する新規なシリコーン含有モノマーの設計と合成を行っている。その結果、本モノマーと、水酸基を有する親水性モノマーとの良好な相溶性、高い重合反応性、ならびに極性溶媒との高い親和性を明らかにした。さらにこの新規モノマーは、水酸基を有する親水性モノマーとの共重合により、透明性が高く、かつ十分な酸素透過性を有するハイドロゲルを与えることを明らかにしている。

（４）シリコーンを含有するハイドロゲルの表面水濡れ性を改良するために、撥水性の原因となるシロキサニル基に直接親水性鎖を導入することに着目して、ヒドロシリル化を用いた新規表面改質法を創出し、良好な水濡れ性を得ている。また、このヒドロシリル化反応を表面近傍のみに限定し良好な表面水濡れ性と優れたヒドロゲル物性とを両立させるためには、基材表面の薄層のみに SiH 基を形成させればよいこと、そのために、非酸化性であるアルゴンガス

プラズマ処理が、Si-C、C-H 結合の切断、再結合とそれに伴う SiH 基の生成をもたらし、本目的に好適であることを明らかにしている。

以上のように、本論文はシリコーン系素材を用いた互いに大きく異なる二種類の素材の分子設計法、微細構造設計法を提供するとともに、その素材の物性と分子構造、微細構造との関係を明らかにし、高分子材料科学における新たな知見を提供している。さらに、本研究で開発された酸素透過性硬質透明素材は実用化されており、またハイドロゲル素材も従来のアプローチとは異なった観点から検討されたものであることから、今後応用展開され、眼の健康に寄与するものと期待できる。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。