

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K21132

研究課題名（和文）有機ハイブリッド系で未踏の高屈折率を実現するナノ傾斜構造化法の確立

研究課題名（英文）Fabrication of functionally graded organic-inorganic nanocomposites for high refractive index

研究代表者

伊原 博隆（IHARA, HIROTAKA）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・特任教授

研究者番号：10151648

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、無機ガラスに替わる有機・無機ハイブリッド系での高屈折率透明材料の開発を目指した。当初目標として、無機酸化物系高屈折率剤としてヘテロポリ酸ナノ粒子を用い、高濃度に分散可能なモノマーやポリマーを探索した。モノマーによる重合系とポリマーへの分散系を検討した結果、どちらの系においても、側鎖に水酸基を含むアクリル系ポリマーとの組合せで高屈折率材料を作製できることが確認された。一方、ヘテロポリ酸の欠点としてポリマー成分の劣化を早める可能性があることが確認されたため、オール有機系高屈折率材料の開発を新たな研究目標として追加し、ポリマー主鎖が芳香族構造からなる高屈折率ナノ粒子の調製に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、産業界で需要の高い透明性と高屈折率あるいは高光散乱性を兼ね備えた透明光学材料の開発を目指す研究である。同材料は、太陽電池や人工照明、ディスプレイ、光学レンズ等様々な分野において必要不可欠な光学材料であり、無機ガラスに替わる軽量で、成型プロセスに優れた製法の開発が求められている。本研究では、有機・無機ハイブリッド系からなる従来にない高い屈折率の実現を目指す研究として、また全有機ハイブリッド系高屈折率を実現する高屈折率有機系ナノ粒子の開発を目指す研究として、学術的かつ社会的意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we aim to develop a high refractive index transparent material using a hybrid system to replace inorganic glass. As an initial goal, we used heteropolyacid nanoparticles as an inorganic oxide-based high refractive index agent and searched for monomers and polymers that can be dispersed at high concentrations. After examining both a monomer polymerization system and a dispersion system in a polymer, we confirmed that a high refractive index material can be produced using an acrylic polymer system containing a hydroxyl group in the side chain. On the other hand, we confirmed that a drawback of heteropolyacid is that it may accelerate the deterioration of the polymer component, so the development of all-organic high refractive index nanoparticle materials was added as a new research goal, and high refractive index nanoparticles with a polymer main chain consisting of an aromatic structure were successfully prepared.

研究分野：高分子機能材料

キーワード：高分子機能材料 ナノ材料 高屈折材料 透明材料 光散乱剤

### 1. 研究開始当初の背景

光学フィルムには、用途に応じて波長依存性や屈折率、導電性、低吸湿・低透湿、高耐熱性など様々な物理特性が求められる。中でも、無色透明で高屈折率を有する材料は、光学レンズやLED照明、ディスプレイ、反射防止膜、分光フィルター等の分野で幅広く利用されている。SiO<sub>2</sub>を主原料とする無機ガラスは、高い透明性と耐久性により、これらの分野で広く利用されてきたが、堅くて割れやすく、重いなどの欠点に加え、加工性に限界があるため、軽量かつ柔軟で加工性の良いポリマー材料が代替素材として期待されている。しかしながら、本研究で目指す高屈折率のポリマー材料を既存の方法で実現することは容易ではなく、特殊な工夫が必要となる。大別して二通りの方法があり、ポリマーを構成するユニット中にハロゲンや硫黄などの重元素や芳香環を導入する方法と、ポリマー中に金属酸化物ナノ粒子を複合化する方法がある。しかしながら、前者については分子設計ならびに合成上の限界があり、加えて屈折率はそれほど高くなく、また高コスト化や着色しやすい等の点で課題も顕著になっている。後者の手法は、汎用性ポリマーを利用できる点で簡便な手法とされており、複合化するナノ粒子としては、ナノ粒子化が容易なチタニアやジルコニア、酸化亜鉛などが用いられている。しかしながら、同法においては、ポリマーとナノ粒子間の相溶性が乏しく、高屈折率化を実現することは容易ではない。たとえば、屈折率(*n*)が1.5近傍のポリメタクリル酸メチルから*n*=1.7の複合材料を作製しようとすると、重量比で65~85%のチタニアや酸化亜鉛ナノ粒子等を複合化させる必要があるが、このような高密度充填を実現するには、ナノ粒子間の自己凝集を抑制するための分散技術の開発が必要となる。

### 2. 研究の目的

本研究では、高屈折率を示すポリマー系複合材料の開発を目的として、独自開発された無機ナノ粒子のポリマー材料への可溶化法を展開し、汎用性ポリマー材料系では困難であった高い屈折率(*n*=1.8以上)を有する複合材料の開発を目指した。また、全有機系素材からなるポリマー複合系材料の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、高屈折率ナノ粒子として主にヘテロポリ酸を用い、ポリマー材料がヘテロポリ酸に対して分散効果を示す官能基を探求して、有機・無機複合系による高屈折率化を目指した(Fig. 1)。また、複合化する無機ナノ粒子の拡散・沈降現象を活用した屈折率の傾斜化および高屈折率化を調査した。さらには、全有機系材料への展開を目指して、高屈折率を示すポリマー系ナノ粒子の作製を行い、ポリマー材料との複合化を検討した。

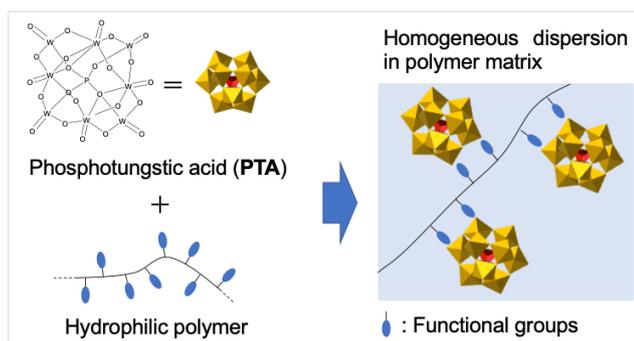


Fig. 1 Basic idea for functionalization of polymer with metal oxide nanoparticles

### 4. 研究成果

#### 4.1 モノマーおよびポリマーの探索

ポリマーシートとして透明度が高く、高屈折率を実現し、さらには屈折率の傾斜化を促進するための手法として、これまでの研究で明らかになってきた*N*-(2-ヒドロキシエチル)アクリレート(HE)およびそのポリマー(*p*HE)のヘテロポリ酸に対する高い親和性に着目して、本研究では、モノマー構造中にアミド結合を有し、また水酸基を有する*N*-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド(HM)およびトリス(ヒドロキシメチル)メタクリルアミド(TM)を採用した。また、コモノマーにアクリルアミド(AM)を採用し、コポリマーとして*cp*HM-AMおよび*cp*TM-AMを合成した。ヘテロポリ酸には、リンタングステン酸(PTA)を採用し、各ポリマーおよびコポリマーとの複合化を実施した。

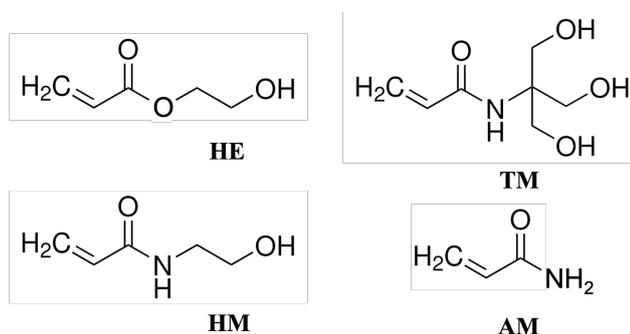


Fig. 2 Chemical structures of hydrophilic monomers applied for this study

PTA 複合ポリマーフィルムの作製には、ポリマーにより溶解性が異なるため、*p*AM では分散媒に水を使用し、その他のポリマーおよびコポリマーでは水-メタノール(1:1)溶媒を用い、キャスト法を適用した。透明度と屈折率を評価した。結果として、*p*AM では、ヘテロポリ酸の複合化可能量はかなり小さくなった(10wt%の添加で著しく白濁した)。一方、側鎖にヒドロキシル基を有する HE、HM、TM からのポリマーおよびコポリマーでは、いずれも PTA を高濃度で含有させても、無色透明を維持することができることを

確認した。とくに、含有量のみでの比較では、*p*H<sub>E</sub> と *p*H<sub>M</sub> がもっとも高く、最高値で 92wt%を実現した。そのため、ヒドロキシル基の存在が PTA の可溶化を促進していると考えられたが、ヒドロキシル基を側鎖に 3個有する TM によって PTA の含有量が増加することはなかった。一方、AM とのコポリマー化の効果は、透明度の点で効果を発揮した。たとえば、PTA を 90wt%含有させた複合フィルムの透過率を 350nm の透過率で比較すると、*p*H<sub>M</sub> では透過率 86%、*p*H<sub>M</sub>-AM では 94%となった。

#### 4. 2 屈折率の評価と高屈折率化について

原則的には、屈折率は含有する PTA の組成比によって決定されるが、分散媒あるいは PTA に溶媒和している水が低屈折率成分として混在することにより、高屈折率化が妨げられる。そのため、本研究では、フィルム作製後の水除去を、加熱や減圧等によって様々検討したが、PTA の含有量が多いほど、理論値を大きく下回る結果となった。具体的には、PTA を 90wt%含有するポリマー複合体の理論屈折率は約 1.9 となるが、実際には加熱処理により脱水処理を行った複合フィルムにおける屈折率の最高値は 1.8 に留まった。これは、PTA 中に水分子が約6個結合した場合の数値に近い値であった。

そこで、本研究の重要課題の一つである、重力方向に対して PTA の含有量を傾斜させる手法を検討した。もっとも効果のあったポリマー材料について調査結果を要約すると、70wt%に相当する PTA を含む *p*H<sub>E</sub> 溶液を含有させた溶液を調製し、複合フィルムを作製すると、溶媒の種類によって明確な組成の傾斜化が確認された。とくに酢酸エチルを媒体とした場合が顕著に現れ、もっとも明確な相分離状態が確認されたものでは、最低重力側の界面でほぼポリマー単独成分が、最高重力側の界面では PTA が高濃度に濃縮された界面が形成された。ただし、白濁や界面が微細な凹凸が形成されたため、再現性に乏しい結果となったが、最高重力側の界面で 1.8~1.9 の間で屈折率が検出された。

#### 4. 3 全有機系の高屈折率ナノ粒子の作製

PTA を含有させて高屈折率を得る手法は、汎用性のポリマー(モノマー)を利用できる点と、分散剤を利用せずに作製できる点で有用な手法であったが、PTA の触媒活性により、ポリマー成分の分解を加速する結果も確認できた。そこで本研究では、屈折率的には PTA より不利ではあるが、ポリマー成分へのダメージが小さく、また相溶性の点で有利な全有機系の高屈折率素材の開発を課題に追加して研究を進めた。その一方で、ハロゲン等のヘテロ元素は高屈折率化に効果的であるものの、分子設計上の制限が大きいため、本研究では芳香族構造を集積した微細粒子を作製し、この粒子の界面におけるポリマー剤との屈折率の差を利用した高散乱性の複合フィルムの作製を目指した。

ナノ粒子の作製法としては、研究代表者らが開発してきた 1,5-ジヒドロキシナフタレン(DHN)とトリアジナン誘導体との共重合により得られる自己集合性球状粒子化法を準用した。また、芳香族性モノマーとして、Fig. 3 に示すように、平面性のモノマーDHN と非平面性のモノマーを適用した。Fig. 4 に、作製された代表的なナノ粒子の色変化を示している。すなわち、平面性のモノマーDHN では、粒子化後の加熱焼成で黒色度が増加した。カーボン化率は焼成温度が高いほど進み、900℃での焼成で炭素含有量は 90%以上となり、屈折率はカーボンブラックに相当する値に増加した。一方、非平面性のモノマーDHB では、焼成過程により黒色化することはなかった。同様な結果は、その他の非平面性のナノ粒子においても得られた。すなわち、カーボン化(共役系の伸展)には、モノマー構造における芳香族性が重要であることがわかった。

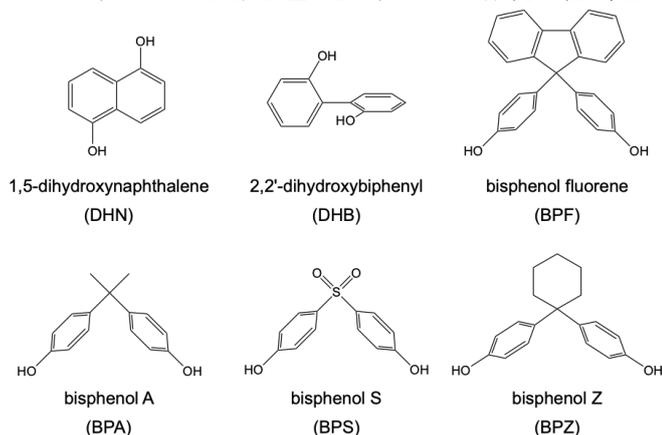


Fig. 3 Chemical structures of aromatic monomers applied for this study

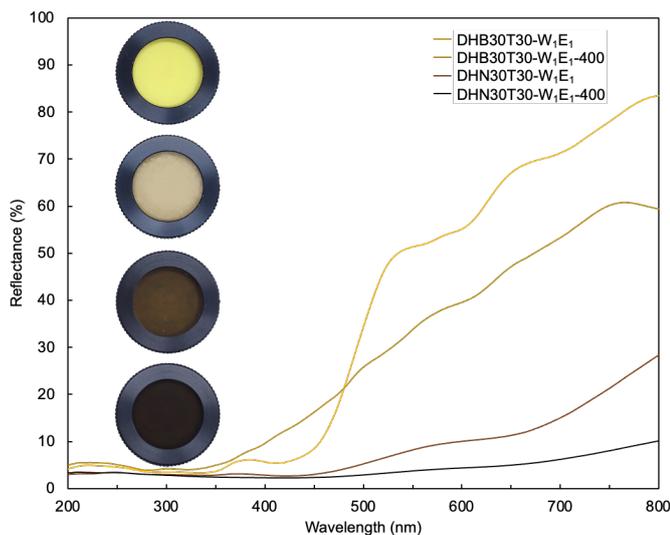


Fig. 4 Color change of the aromatic nanopartilces by calcination at 400 °C

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 N Hano, N Ryu, S Nagaoka, H Ihara, M Takafuji	4. 巻 637
2. 論文標題 Selective reflection enhancement by controlling of surface-layering structure of inorganic nanoparticles on polymer microspheres	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects	6. 最初と最後の頁 128188
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.colsurfa.2021.128188	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 J. A. Foisal, U. Oishi, R. Shinzato, Y. Kuwahara, M. Takafuji, H. Ihara
2. 発表標題 Fabrication of heteropolyacid hybridized polymer composite films with high refractive index
3. 学会等名 The 1st KOSEN Research International Symposium（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jannat Al Foisal, Yutaka Kuwahara, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara
2. 発表標題 Transparent high refractive index polymer hybrids with heteropoly acid
3. 学会等名 The 15th International Student Conference on Advanced Science and Technology（国際学会）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	永岡 昭二 (Nagaoka Shoji) (10227994)	熊本県産業技術センター（ものづくり室、材料・地域資源室、食品加工室）・その他部局等・研究主幹  (87402)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	高藤 誠  (Takafuji Makoto)  (50332086)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・教授    (17401)	
研究分担者	桑原 穰  (Kuwahara Yutaka)  (60347002)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・助教    (17401)	
研究分担者	嶽本 あゆみ  (Takemoto Ayumi)  (60505858)	沖縄工業高等専門学校・生物資源工学科・准教授    (58001)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関