

令和 2 年 6 月 16 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14269

研究課題名（和文）最重安定元素ビスマスを基盤とした高放射線吸収性・高屈折性プラスチックの開発

研究課題名（英文）Development of high radiation absorbing and high refractive polymers based on bismuth, the heaviest stable element

研究代表者

松村 吉将 (Matsumura, Yoshimasa)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30791818

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ビスマスを含有する新規ラジカル重合性モノマーの開発およびそのラジカル重合に基づく高屈折性樹脂の合成を検討した。例えば、スチレン系のビスマスモノマーを合成したところ、十分な安定性とラジカル重合性が認められた。そこで、本モノマーを熱硬化させたところ、屈折率（ n_D ）が1.69程度のフィルムが得られた。また、ビスマス-カルボン酸錯体構造を有するポリマーの合成を検討したところ、屈折率はやや劣るが無着色なフィルムを作成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで有機材料との複合がほとんど検討されてこなかったビスマスという元素を、ポリマーと分子レベルで複合することで、その機能性材料としての可能性を提唱できた。

研究成果の概要（英文）：To develop novel high refractive index polymers, we investigated the synthesis and polymerization of bismuth-containing monomers. For example, styrylebismuthine was obtained as a stable monomer. Its thermal homopolymerization proceeded efficiently without solvents under nitrogen. In addition, we prepared polymer films based on the polymerization, and evaluated the optical properties. As a result, the refractive index (n_D) of the polymer film was 1.69.

研究分野：高分子化学

キーワード：ビスマス 高屈折率ポリマー ネットワークポリマー ラジカル重合 チオール-エン反応

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ビスマスは厳密には放射性元素に分類されるが、半減期 (1.9×10^{19} 年) が宇宙の年齢 (1.4×10^{10} 年) より遥かに長い為、事実上の安定元素として扱うことができる。また、周期表を眺めるとビスマスの周囲には鉛やスズなどの毒性の高い元素が集まっているが、ほとんどのビスマス化合物は低毒性か無毒である。さらに、ビスマス試薬の多くは他の金属に比べて比較的安価である。近年、無機材料の分野においては、ビスマスを活用した超伝導体、電極材料、反磁性材料などが盛んに研究されている。しかし有機材料の分野においては、ビスマス-炭素 (Bi-C) 結合が不安定なためか、ほとんど報告がない状態であった。ビスマスを有機材料と複合することができれば、重金属としての特徴である高屈折率性や放射線吸収性などをもつポリマー材料の開発が期待できる。そのため、安定なビスマスポリマーの合成方法の開拓は重要な課題である。

2. 研究の目的

安定なビスマス含有ポリマー材料の創出を目的として、通常は不安定な有機ビスマス構造を高分子中に導入する方法の開拓を行う。また、得られたポリマーの基礎物性を評価することで、ビスマスとポリマーを分子レベルで複合することの意義を明らかにする。

3. 研究の方法

安定な有機ビスマス構造として、ビスマス-ジチオカルバメート錯体、トリアリールビスマチン、ビスマス-カルボキシレート錯体の3つの構造に着目し、これらの構造をビルディングブロックとしたモノマーの設計および重合を実施した。重合は主にフィルムの作製しやすさという観点から、熱や光によるラジカル重合を用いた。

4. 研究成果

(1) ビスマス-ジチオカルバメート錯体構造を有するモノマーの合成と重合

ビスマス-ジチオカルバメート誘導体を合成し、熱ラジカル重合を実施した。まず、ジチオカルバメートモノマーを合成したところ、熱や光に対して十分に安定であったため、安定モノマーの設計に成功したと言える。次に、熱ラジカル重合を各種条件にて実施したが、残念ながらラジカル重合性が低く、モノマーは一部転化したものの、高分子量体を得るには至らなかった。

(2) スチレン系ビスマスモノマーの合成と重合

ジチオカルボキシレート誘導体はラジカル重合性に乏しかったため、ラジカル重合性の高いモノマーの設計を行った。例えば、数少ない安定な有機ビスマス化合物として、トリフェニルビスマチンが報告されている。これはビスマスの d 軌道とベンゼン環の π 軌道の共鳴安定化によるものと予測した。そこで、ラジカル重合性に優れ、芳香族化合物であるスチレンを用いたビスマスモノマーの設計を行った (図1)。得られたモノマーは期待通り、熱や光に対して安定であり、重合性もスチレンと遜色なかった。そこで得られたポリマーのラジカル重合によるフィルムの作製を実施したところ、黄色の硬いフィルムを得ることに成功した (図2)。得られたフィルムは黄色で可視光透過率に乏しいが、屈折率 (n_D) はスチレン三置換体の硬化物で 1.69、スチレン二置換体の硬化物で 1.66 と良好であった。これらの値はビスマスを含まないポリスチレンの n_D : 1.59 よりも大幅に高い値であったため、ビスマスをポリマーに導入する効果の実証に成功した。また、これらのスチレン系モノマーは、多官能チオール類とのチオール-エン反応も可能であり、さらに高屈折率なポリマーフィルム (n_D : 1.70) が得られた (図3)。

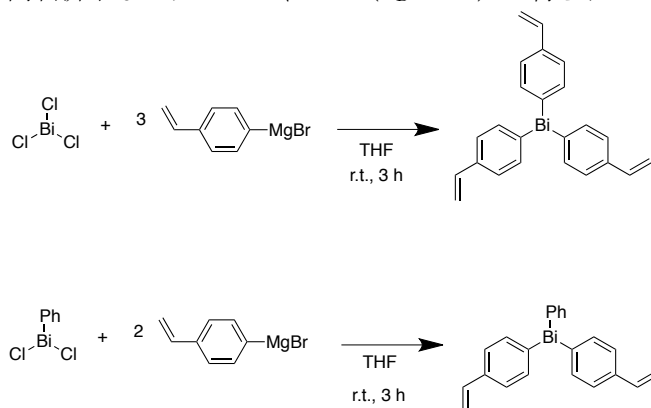


図1 スチレン系ビスマスモノマーの合成

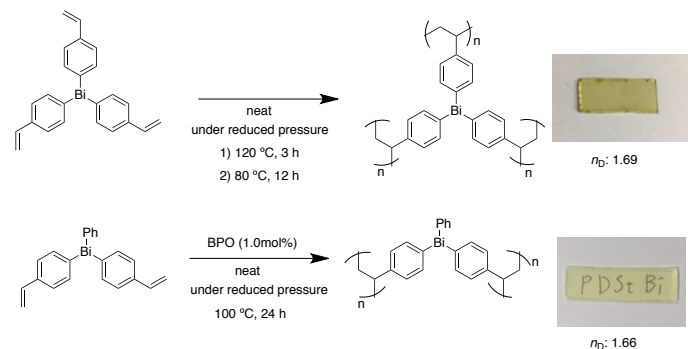


図2 ポリマーフィルムの作製

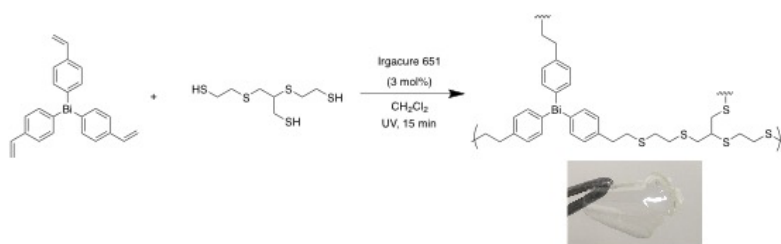


図3 チオール-エン反応によるフィルムの作製

(3) ビスマス-カルボキシレート錯体モノマーの合成と重合

上述のスチレン系ビスマスポリマーは、黄色に着色しており、光学材料用途では制限される。そこで、無着色なモノマーとして、カルボキシレート錯体モノマーを合成したところ、白色の固体として得られた。また、ラジカル重合性も十分に認められたので、コモノマーとしてジメチルアクリルアミドと混合し、光硬化を行った (図4)。期待通り、ほとんど色のついていない透明なフィルムの作製に成功した。得られたフィルムの屈折率は BiMA の含有量に比例して向上したため、高屈折率を付与できることが明らかになった (図5)。

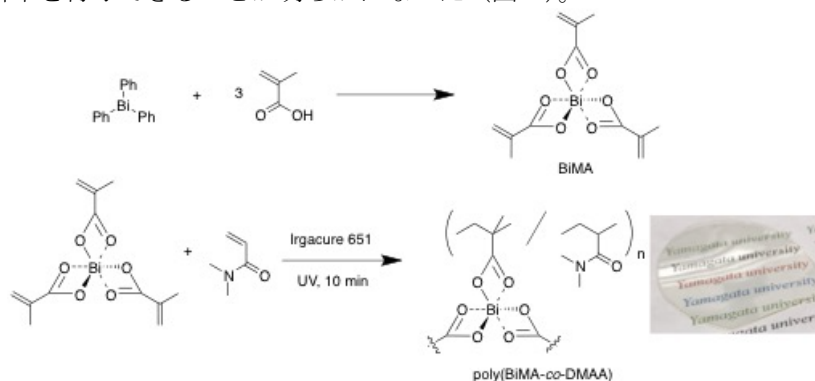


図4 ビスマス-カルボキシレート錯体モノマーの合成と光硬化

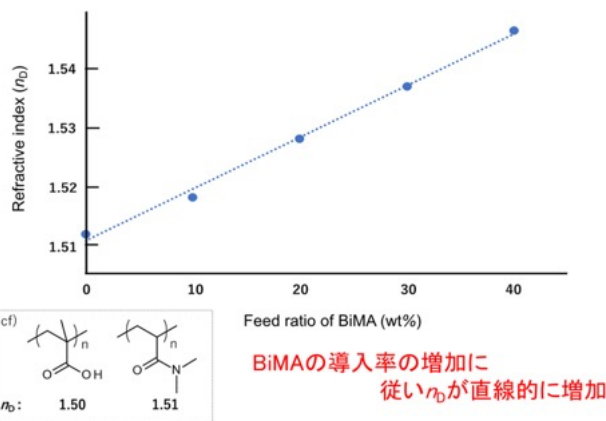


図5 Poly(BiMA-co-DMAA)フィルムの屈折率 (n_D)

また、作製したフィルムはUV光を照射することで可逆的に色が変化する、フォトクロミズム

特性を示すことがわかった（図6）。そのため、高屈折率以外にも新たな有機ビスマス材料の可能性が明らかになった。

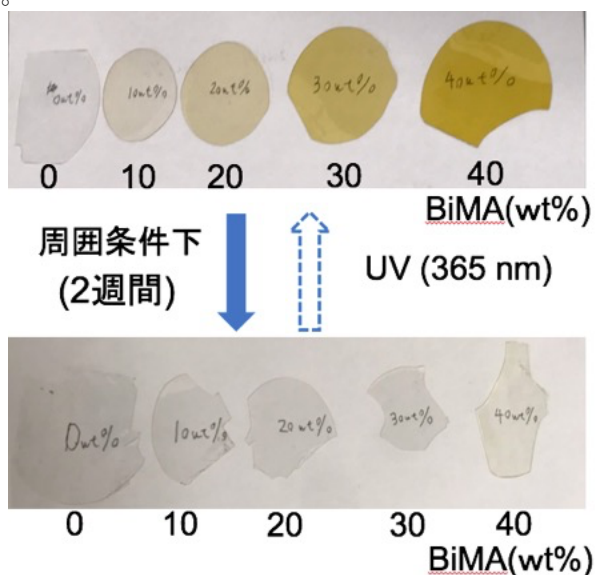


図6 ビスマスポリマーフィルムのフォトクロミズム

以上のように、当初目的としていたビスマス含有する安定なモノマーの合成とこれらを用いたラジカル重合により、高屈折率ポリマーフィルムを開発した。また、原理は明らかになっていないが、UV照射によるフォトクロミズム特性を示す材料も得られた。今後、本研究によって得られた知見に基づき、さらに研究を進展させることで、ビスマス含有する様々な機能性材料への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 松村吉将、堀越裕、宮本美幸、落合文吾
2. 発表標題 スチレン系ビスマスモノマーの重合による高屈折率ポリマーの合成
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菊田航平、松村吉将、堀越裕、宮本美幸、落合文吾
2. 発表標題 メタクリル酸ビスマスの重合と得られたポリマーの光学特性
3. 学会等名 2019高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kohei Kikuta, Yoshimasa Matsumura, Hiroshi Horikoshi, Miyuki Miyamoto, Bungo Ochiai
2. 発表標題 Polymerization of BiMA and optical properties of obtained polymers
3. 学会等名 The Second International Conference of Polymeric and Organic Materials in Yamagata University (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 薄井直樹、松村吉将、落合文吾
2. 発表標題 ビスマス-ジチオカルバメート錯体構造を含有するポリマーの合成と光・電子特性の評価
3. 学会等名 第100回日本化学会春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松村吉将、古川喜久夫、宮本美幸、西村喜男、落合文吾
2. 発表標題 スチレン系ビスマスモノマーのチオール-エン反応による高屈折率ポリマーの合成
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松村吉将、古川喜久夫、宮本美幸、西村喜男、落合文吾
2. 発表標題 官能基数の異なるスチレン系ビスマスモノマーの共重合に基づく高屈折率ポリマーの架橋密度制御とその物性評価
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菊田航平、松村吉将、古川喜久夫、宮本美幸、西村喜男、落合文吾
2. 発表標題 高屈折率ポリマーに向けたビスマスカルボキシエチルアクリレートの重合
3. 学会等名 第69回高分子年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 光学材料用樹脂組成物	発明者 松村吉将、落合文吾、堀越裕、宮本美幸	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-062670	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 光学材料用樹脂組成物	発明者 松村吉将、落合文吾、菊田航平、堀越裕、宮本美幸	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2019-162029	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究室URL
<http://ochiai.yz.yamagata-u.ac.jp>

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
連携研究者	落合 文吾 (Ochiai Bungo) (20361272)	山形大学・大学院理工学研究科・教授 (11501)	