

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410208

研究課題名(和文) イオウを仲立ちとする高屈折有機-無機ハイブリッド型ハードコートの開発

研究課題名(英文) Development of refractive organic-inorganic hybrid hard-coating materials connected with sulfur

研究代表者

落合 文吾 (Bungo, Ochiai)

山形大学・理工学研究科・教授

研究者番号：20361272

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：亜鉛アリルジチオカルバメート系モノマーのラジカル共重合およびエン-チオール反応に基づく高屈折性樹脂の合成を検討した。同モノマー、アクリレート類などの二重結合をもつモノマー、および光ラジカル開始剤、さらに必要に応じてチオール類を加えた混合物に紫外線を照射させることで、様々な透明かつ耐溶剤性に優れたフィルムの作製に成功した。屈折率(nD)は1.67程度で、同モノマーを加えずに得られたフィルムより大幅に高かった。また、ラジカル重合ではハードコートに適した硬度のある硬化物が、エン-チオール反応では柔軟で伸縮性のある光学接着剤等に適した硬化物が得られることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We developed refractive materials via photo-initiated radical copolymerization and ene-thiol reaction of zinc allyldithiocarbamate monomers. Radical polymerization gave hard and transparent film with good refractive indices potentially applicable with optical hard coating. The refractive indices increased as the content of the hybrid monomers. Ene-thiol reaction of the hybrid monomer with a tetrathiol gave flexible and transparent films with good refractive indices potentially applicable as optical adhesives.

研究分野：高分子化学

キーワード：屈折率 硫黄 金属 亜鉛 ハイブリッド材料

1. 研究開始当初の背景

表示素子、照明、太陽電池などの光が関与するデバイスにおいて、光が通過する表面の屈折性は、効率よい光の取り出しおよび取り込みの効率、すなわちエネルギー効率に大きく影響する。特にITOなどの無機透明電極が用いられる場合には、その高い屈折性のために空気界面や他のポリマーフォイルム界面での屈折率差が大きくなってしまい、望ましくない反射などが問題となる。また、上記のデバイスは持ち運ばれたり野外に置かれたりと厳しい環境で使用されることが多く、高い表面硬度や耐衝撃性などは重要な特性である。以上のことから、上記のこれからの需要が大きく増していく光デバイスに向けた高強度な高屈折率材料の開発は重要な課題である。

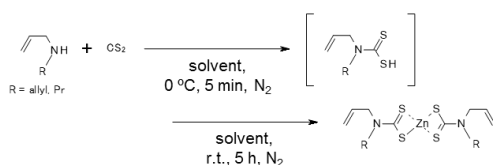
2. 研究の目的

スマートフォンなどのタッチパネル、ノートパソコンなどの表示素子表面、太陽電池などに重要な高い表面硬度と屈折率をもつ材料を開発する。成形性は有機構造で、高硬度と高屈折性は亜鉛などの金属構造で獲得できるが、両者の親和性の低さが問題となる。これを解消するために双方に高い親和性をもちながら高屈折性でもあるイオウを仲立ちとして、新しい有機-イオウ-無機ハイブリッド材料の開発を検討した。

3. 研究の方法

(1) 亜鉛 *N*-アリルジチオカルバメートのラジカル重合による高屈折性硬質フィルムの開発

アリルアミン類、二硫化炭素、および亜鉛塩からモノマーである亜鉛 *N*-アリルジチオカルバメートを合成した。



これらのモノマーの単独ラジカル重合、および種々のモノマーとのラジカル共重合を熱もしくは光開始剤存在下で行った。特にアクリレート類との光ラジカル共重合では、重合反応を矩形モールドの中で行うことにより、透明なフィルムを作製した。

(2) 亜鉛 *N*-アリルジチオカルバメートのチオール-エン反応による高屈折性軟質フィルムの開発

上記と同様の手法で得た亜鉛 *N*-アリルジチオカルバメートと多官能チオール類とのチオール-エン反応を、アクリレートと光開始剤存在下で行い、透明なフィルムを作製した。

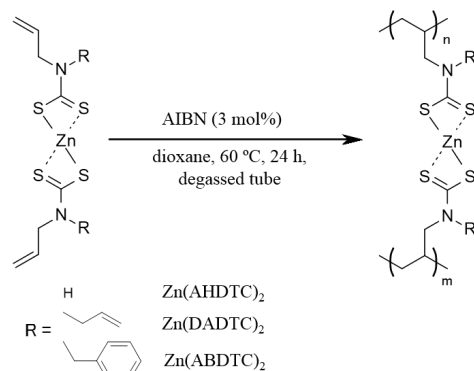
(3) 亜鉛-メルカプトチオウレタン型ハイブリッド材料の開発

多官能五員環ジチオカーボネートとアミンとの反応により系中で得られたメルカプトチオウレタンと亜鉛塩の反応により、ポリマーを合成した。得られた有機-無機ハイブリッドポリマーとポリメタクリル酸メチルもしくはポリスチレンとの混合溶液からフィルムを作製した。

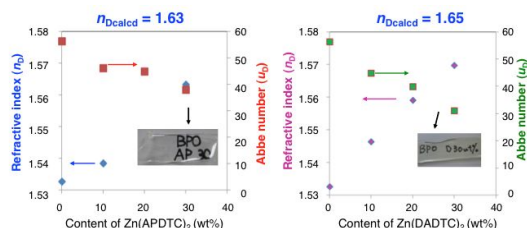
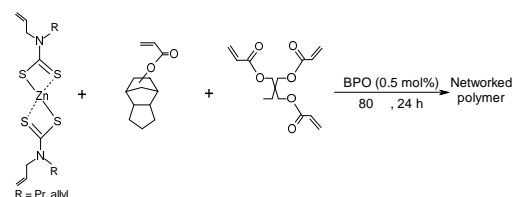
4. 研究成果

(1) 亜鉛 *N*-アリルジチオカルバメートのラジカル重合による高屈折性硬質フィルムの開発

水素、アリル基、プロピル基、およびベンジル基をもつモノマーを合成したところ、いずれも可視光吸収がない白色粉末として得られた。これらのモノマーの単独重合性はいずれも低かった。しかし、アリル基をもつジアリル型モノマーは単独重合が進行し、白色の溶媒不溶性ポリマーを与えた。



ここで、アリルおよびプロピル基をもつモノマーは種々のコモノマーとのラジカル共重合が進行した。特にアクリレート類との熱及び光ラジカル共重合では、耐溶剤性に優れた無色透明の硬質フィルムを得ることに成功した。

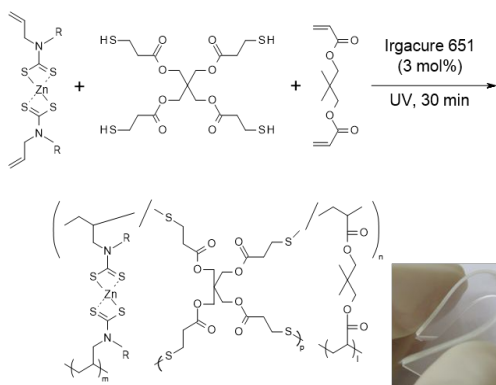


得られたフィルムの屈折率は亜鉛モノマーの添加量により向上した。この関係を元に、各亜鉛モノマーに由来する構造の n_0 を見積もったところ、ジアリル型で 1.65、アリルプロピル型で 1.63 と良好であった。ま

た、アッペ数も 30 以上と比較的高かった。

(2) 亜鉛 *N*-アリルジチオカルバメートのチオール-エンによる高屈折性軟質フィルムの開発

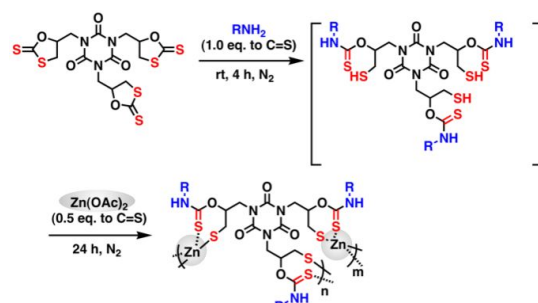
ラジカル重合と同様に、ジアリル型およびアリルプロピル型モノマーを用い、チオール-エン反応によりフィルムを作製した。この際、光開始剤存在下での UV 照射により硬化を行った。その結果、無色透明なフィルムが得られたが、ラジカル重合で得られたものとは異なり柔軟性に優れていた。



得られたフィルムの屈折率は亜鉛モノマーの添加量に従って向上し、この関係を元に、各亜鉛モノマーに由来する構造の n_D を見積もったところ、ジアリル型で 1.71 と非常に高かった。また、アッペ数は 40 以上と良好であった。屈折率を調整可能かつ優れた柔軟性を持つことから、光学接着剤などへの応用が期待できる。

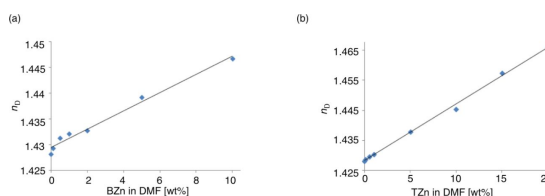
(3) 亜鉛-メルカプトチオウレタン型ハイブリッド材料の開発

過去に多官能ジチオカーボネートとアミンとの反応により得られた多官能メルカプトチオウレタンと亜鉛塩の重縮合により、ハイブリッドポリマーが得られることを報告していたが、中間体である多官能メルカプトチオウレタンの安定性などを確保するために必要な長鎖アルキル基が屈折率の向上を制限していた。そこで、多官能メルカプトチオウレタンを系中で合成するワンポット型の反応を検討した。



その結果、2-エチルヘキシル基などのよ

り短鎖のアルキル基を導入しても可溶性のポリマー得られた。得られたポリマーの構造に応じて、PMMA もしくはポリスチレンと相溶し、透明なフィルムが得られた。二官能型、および三官能型のジチオカーボネートとアミンに由来するポリマーの DMF 溶液の屈折率依存性から見積もったそれぞれの n_D は 1.60 および 1.61 と良好であった。



5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

長山真太郎、落合文吾 Zinc Bis(allyldithiocarbamate) for Highly Refractive and Flexible Materials via Thiol-ene Reaction *Polym. J.*、査読有り、2016、48 印刷中

長山真太郎、落合文吾 亜鉛ビス(アリルジチオカルバメート)の合成とラジカル重合 ネットワークポリマー、査読有り、2016、37 印刷中

落合文吾、今田裕久 One-Pot Synthesis of Organic-Sulfur-Zinc Hybrid Materials via Polycondensation of a Zinc Salt and Thiols Generated in Situ from Cyclic Dithiocarbonates、*Molecules*、査読有り、2015、20、15049-15059.

DOI: 10.3390/molecules200815049

[学会発表](計 10 件)

長山真太郎、落合文吾 Polymerization of Functional Zinc Bis(dithiocarbamate) Complexes for Application as Highly Refractive Materials, *The 11th International Conference on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering*, 2015/10/19・神奈川県横浜市・パシフィコ横浜

長山真太郎、落合文吾 Polymerization of acrylate type zinc bis(dithiocarbamate) complex for application as highly refractive materials, 第 64 回高分子討論会, 2015/9/15・宮城県仙台市・東北大学

落合文吾 Development of Organic-Sulfur-Inorganic Hybrid Materials, *International Conference on Frontiers in Materials Processing, Applications Research & Technology*, 2015/6/12, Novotel International

Convention Center, ハイデラバード(インド)

長山真太郎、落合文吾
Polymerizations of Functional Zinc-bis(dithiocarbamate) Complexes for Application as Highly Refractive Materials, *The 10th SPSJ International Polymer Conference*, 2014/12/3・茨城県つくば市・つくば国際会議場

長山真太郎、落合文吾
Thiol-ene Reaction of Functional Zinc bis(dithiocarbamate) Complexes for Application for Highly refractive Materials, *2nd International Conference of Smart Systems Engineering*, 2014/10/17・山形県米沢市・伝国の杜

長山真太郎、落合文吾
Radical Copolymerization of Zinc Bis(N-allyldithiocarbamate) Derivatives for Applications as Highly Refractive Materials, *第63回高分子討論会*, 2014/9/24・長崎県長崎市・長崎大学

長山真太郎、落合文吾
Thiol-Ene Reaction of Zinc Bis(N-allyldithiocarbamate) Derivatives and Their Application for Highly Refractive Materials, *日本化学会第94春季年会*, 2014/3/28・愛知県名古屋市・名古屋大学

落合文吾
イオウが仲立ちする有機と無機の融合による新材料の創製, *反応性・機能性材料シンポジウム*・2014/3/22・神奈川県横浜市・東京工業大学

長山真太郎、落合文吾
Zinc-bis(dithiocarbamate) Complex: Polymerization and Application as Optical Materials, *第2回グリーンマップ研究所 国際シンポジウム*, 2014/1/24・山形県米沢市・山形大学

落合文吾
Organic-Inorganic Hybrid Materials Based on Abundant Resources, *Collaborative Conference on Materials Research*, 2013/6/24, Ramada Plaza Jeju Hotel, 済州島(韓国)

〔図書〕(計 1 件)

落合文吾
有機-イオウ-亜鉛結合を基盤とする高屈折性ハイブリッド材料の開発 光の制御技術とその応用 事例集 (技術情報協会) p.261-264 (2014年3月)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 1 件)

名称: 多官能チオールと金属化合物との重縮合反応による金属錯体ならびに有機-無機ハイブリッド材料

発明者: 落合文吾、今田裕久

権利者: 山形大学

種類: 特許

番号: 特許第 5717120 号

取得年月日: 2015/2/10

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

落合文吾 (OCHIAI, Bungo)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 20361272