

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 8 月 27 日現在

機関番号：17401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2017

課題番号：26600027

研究課題名(和文) 一次元応力を用いるナノ(継ぎ目のない)傾斜屈折率光学素子の開発

研究課題名(英文) Fabrication of high-refractive index polymer composite

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)・教授

研究者番号：10151648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、分散剤をいっさい使用しないことを特徴とする高屈折率ポリマー複合体の作製法の目指した研究である。複合化には、ビニルモノマーに直接無機成分を混合し、熱重合および光重合によって透明固体を得る方法と、ポリマー溶液中に無機成分を溶解させ、キャスト法によって薄膜を作製する方法を採用した。前者の手法では、ヒドロキシエチルメタクリレートとリンタングステン酸との複合系において、重量比で約80%まで無機剤の複合化が可能となった。後者の方法では、ポリ(ヒドロキシエチルアクリルアミド)をポリマー剤に選択することにより、リンタングステン酸および棒状ナノチタニアを最大95重量%まで複合化させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In this work, we aimed to prepare the polymer composite exhibiting high refractive index. Our approach is emphasized by no use of any surfactant to disperse an inorganic component in polymer. For this purpose, direct polymerization of acrylate or metacrylate monomer with metal oxide nano-particles, and also a casting method of a polymer solution composed of hydrophilic polymer with metal oxide nano-particles were investigated. The successful results were obtained by selecting monomers or polymers having hydroxy and ester or amide bonds as an organic component and heteropoly acid or rod-like titania nano-particles. The most impactful result was shown in the combination of poly(hydroxyethyl acrylamide) with rod-like nano-titania. The highest refractive index reached $n = 1.9$.

研究分野：高分子機能材料

キーワード：高屈折率 ヘテロポリ酸 チタニアナノ粒子 複合ポリマー 透明材料

1. 研究開始当初の背景

一般に、光学フィルム材料に広く求められている重要な特性の一つに透明性があり、用途に応じて無色であることや波長依存性、偏光特性、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要求される。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、ディスプレイ、反射防止膜、分光フィルター等の分野で需要が高まっている。

無機ガラスは、もっとも古くから利用されている透明な光学材料であり、高い透明性と耐久性がある反面、堅くて脆く、重いなどの欠点があり、有機ポリマー材料を用いた軽量かつ柔軟で加工性の良い材料の開発が求められている。しかしながら、高屈折率ポリマーの開発は未だ途上であり、需要に遅れをとっているのが現状である。

ポリマー材料において高屈折率を実現するには、大別して二通りの方法がある。ポリマー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ナノ粒子をブレンドする方法がある。前者については古くから国内の化学材料メーカーが実用化してきたが、到達できる屈折率に限界があることや、高コストであること、着色しやすい等の点で課題が顕著になっている。

後者の手法は、汎用性ポリマーを利用できる点で近年とくに注目されている手法であるが、ブレンドするナノ粒子が高価であるだけでなく、ナノ粒子の高い比表面積に起因して2次凝集が起りやすく、そのため透明性の維持が困難であり、特殊な分散技術が必要となっている。

2. 研究の目的

本研究は、このような現状を考慮し、申請代表者らが開発してきた分散剤を用いない金属酸化ナノ粒子のポリマー中への直接分散法を展開して、高屈折率ポリマー複合材料の開発を目指した。さらには、高機能化の一つとして、屈折率の傾斜構造化を目指した。

3. 研究の方法

本研究は、申請者らが開発した分散剤を用いない手法、すなわち、金属酸化ナノ粒子をポリマー中に直接分散する手法をベースに研究を進めた。主に使用したナノ粒子は、ヘテロポリ酸としてリンタングステン酸およびケイタングステン酸(直径1nm程度)、チタニア(直径数十nm)からなる素材を用いた。ポリマー材料については、研究成果の項で述べる。

4. 研究成果

4.1 MMA-WO_x 複合系とその傾斜構造化

初年度は、メチルメタクリレート(MMA)とケイタングステン酸(SiWO_x)を中心に複合化を検討した。MMA中にSiWO_xを添加すると、SiWO_xの重量比で約70%まで透明溶液を得ることができた。得られた複合溶液の重合反応を熱重合および光重合によって実施した。

AIBNをラジカル開始剤として添加した系では、60℃程度の加熱によって容易に重合が進み、

透明な固体が得られることを確認した。

一方、光増感剤を添加した光重合系では、高含有 SiWO_x 系では重合が進行しにくいことが確認された。これは、高濃度では、WO_x の吸収端が光増感剤の吸収領域と重なるためである。

図1に、PMMA-リンタングステン酸(PWO_x)複合系を用いて作製されたフィルムの透過スペクトルを示している。可視光領域ではほとんど透過率が低下が見られないことにより、PWO_x は均質に分散し、可視光領域での着色もほとんどないことがわかる。その一方で、PWO_x 混合量の増加に伴って 350nm 付近の吸収端の透過率が低下していることがわかる。したがって、光増感剤の選択においては、350~400nm 付近に吸収帯を有する物質が有効であるとの結論に達した。

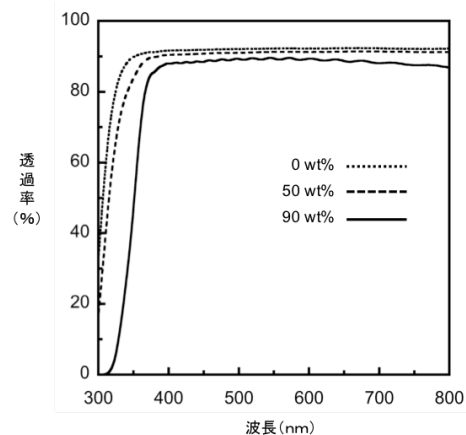


図1 ガラス基板上に製膜した PMMA/PWO_x 系複合フィルム(膜厚:約1 μm)の透過スペクトル

MMA-PWO_x 系において、重力場に曝すことによる組成の傾斜化についても検討した。40℃においてラジカル開始が可能な低温型開始剤を用い、遠心分離機内で重合を行った。その結果、得られた重合体は無色透明であったが、屈折率をボトムとトップで測定したところ、重力の低い領域ではほぼポリマー単独成分の屈折率($n \approx 1.5$)が検出されたが、これに対して、高重力に曝された領域では、 $n \approx 1.6 \sim 1.65$ 程度の屈折率が得られることが確認された。この結果により、当初目標の一つであった屈折率の傾斜化が、遠心分離という簡単な手法で実現できることを確認した。

4.2 中極性モノマーの探索

4.1 では、MMA をモノマーに用い、熱重合により容易にポリマー複合体が作製できることを述べたが、工業的には光重合プロセスが利用できることが望ましい。光重合では重合速度が遅いこと、高エネルギー照射下では生成するポリマーが着色することから、光重合プロセスに適用できるモノマーを探索することが重要となった。

ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)が MMA より相溶性が高いモノマーであること、反応溶液中に DMF を添加することによって着色が抑制できることが判明したため、HEMA と DMF の両性質を有すると思われるモノマーとして、図2に示

す 2-ヒドロキシエチルアクリルアミド (HEAAm) を適用したところ、最大混合量 80wt%まで透明性が維持できることに加えても光重合時に着色しにくいことが判明した。モノマーのヒドロキシ基と PWO_x の錯形成ならびにアミド結合由来の還元反応抑制力が効果的であったものと推測する。

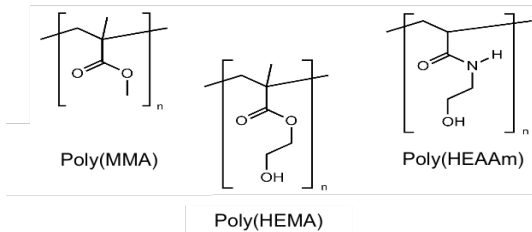


図2 本研究で主に使用したモノマー (ポリマー) の構造式

4.3 極性ポリマーを用いる高屈折率化(1)

より高い屈折率の実現を目指すため、WO_x との相性が良い (相互作用力の高い) とされるポリマーを選択し、溶液キャスト法による高屈折率ポリマー複合体の開発を目指した。

ポリマーとして、極性の高いポリビニルアルコール (PVA) およびポリビニルピロリドン、デキストランを選択した。また、無機成分としては、WO_x に加え、形状の異なる3種類のチタニアナノ粒子 (図3はその一例) を用い、ポリマーに対する相溶性や透明性を比較した。

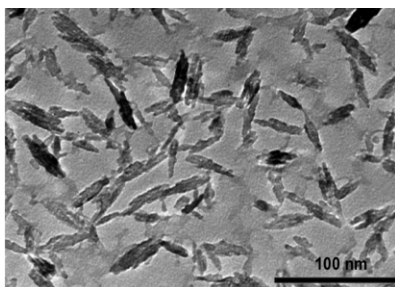


図3 もっとも分散性の高いチタニアナノ粒子の形状

結果を要約すると、ポリビニルピロリドンおよびデキストランでは、無機材の種類にかかわらず、ほとんど相溶性は見られなかった (わずか 1wt% の添加で白濁した)。また、良好な相溶性を示した PVA においても、けん化率 95% 以上の PVA のみ高い相溶性と透明性が得られた。

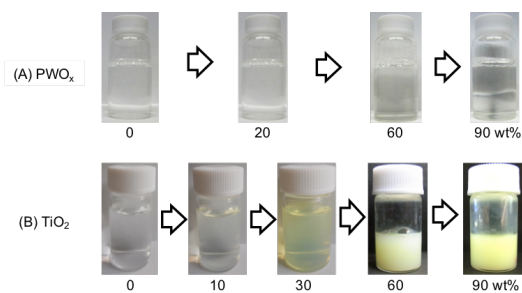


図4 PVA とナノ材料の相溶性

一方、無機材については、チタニア系では、棒状チタニア (図3) のみ PVA 系で透明溶液が得られたが、図4に示すように、最大混合量は 50 wt% までであった。これに対し PVA-PWO_x 系では、最大混合量 90wt%まで透明溶液が得られた。

PVA-PWO_x 混合溶液からキャスト膜を作製し、屈折率を測定すると、図5示すように、PWO_x の混合量に応じて屈折率の増加が確認されたが、熱処理によるアニーリングによって屈折率が増大することが確認された。これは、キャスト膜中に存在する低屈折率成分の水に由来するものと思われる。図6には、アニーリング時間と屈折率の関係を示している。

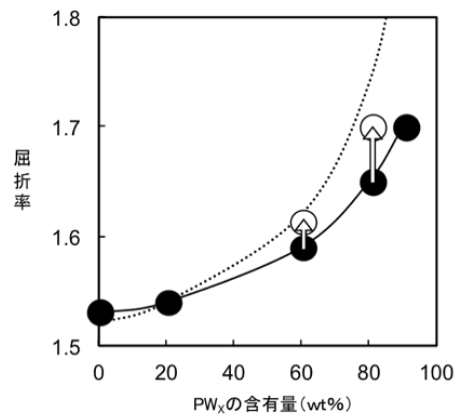


図5 PVA-PWO_x 複合フィルムの屈折率 ●はアニーリング前、○はアニーリング後の屈折率

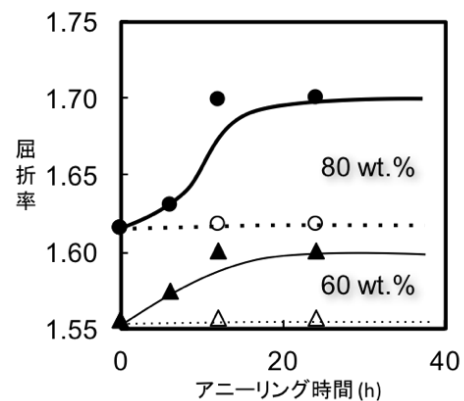


図6 PVA-PWO_x 複合フィルムの屈折率に及ぼすアニーリング効果

4.4 極性ポリマーを用いる高屈折率化(2)

より高い屈折率を有するポリマー複合体を探索・作製するため、前年度において発見された pHEAAm をベースポリマーに用い、棒状チタニア粒子との複合化について検討した。棒状チタニアは、PVA に対しては最大 70wt%まで複合化することは可能であったが、pHEAAm に変更することによって、最大複合化率は 95 wt%にまで向上した。この複合化率は、理論屈折率を Lorentz-Lorenz の式により算出すると、実に $n = 2.39$ となる。

$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = \phi_1(n_1^2 - 1)/(n_1^2 + 2) + \phi_2(n_2^2 - 1)/(n_2^2 + 2)$$

n : 複合フィルムの屈折率、 $\phi_{1,2}$: 各成分の体積分率、 $n_{1,2}$: 各成分の屈折率。

各成分の屈折率は以下のものとした。WO₃: 2.2 (文献値)、PMMA: 1.4856 (測定値)、PHEMA: 1.5053 (測定値)

一方、実測値の最大値は $n = 1.85$ 程度に留まった。そこで、薄膜内でチタニアの濃度に濃淡(傾斜)があると推測し、図7に示すように、屈折率測定用のプリズム上に直接キャストフィルム化し、薄膜の最裏面に相当する部分の屈折率を測定し、最表面の屈折率と比較した。

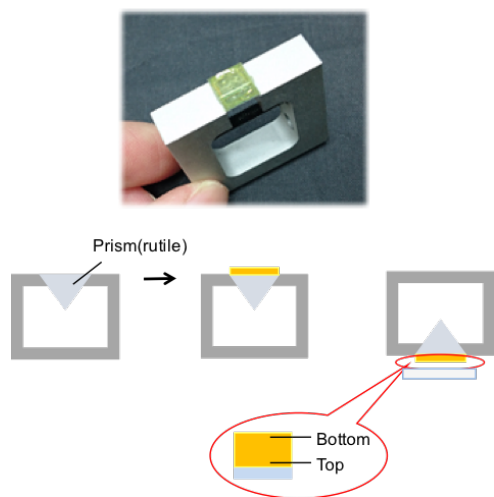


図7 プリズム上での薄膜作製と屈折率測定範囲について

表1の結果から明らかなように、薄膜の最表面と最裏面では、屈折率に顕著な差が見られなかったことから、理論値より低い屈折率は濃度傾斜によるものではなく、たとえば界面の平滑性等に起因していることも考えられる。

表1 pHEAAm-棒状 TiO₂ 複合系における屈折率

TiNP-1 : pHEAAm	Top (Glass)	Bottom (Prism)	Calcd
95 : 5	1.85	1.87	2.39
90 : 10	1.85	1.90	2.19
80 : 20	1.78	1.79	1.98

測定法は図7参照のこと。Calcd は理論値。

4.4 まとめ

本研究では、ヘテロポリ酸の特異な溶解挙動を利用した高屈折率ポリマー複合体の作製と、屈折率の傾斜化による機能化を目指した。後者については、遠心分離を組合せた簡単な手法で当初目標を達成することができたが、より高い屈折

率を実現することを優先課題と考え、当初計画を超えた複合系の開発に着手した。結果として、ヒドロキシエチルアクリルアミドをモノマーとするポリマーにおいて、棒状ナノチタニアを最大 95wt%複合化させることに成功した。この混合量は、理論屈折率 $n = 2.39$ に相当し、このようなポリマー複合材料は従来にない。残念ながら、実測値は $n = 1.90$ に留まったが、ポテンシャルの高い複合材料であることは言うまでもない。今後は、低屈折率化の原因となりうる水分の除去プロセスの確立や、界面の平滑化、さらには高密度化などを視野にいれて世界最高値を目指したい。

5. 主な発表論文等 (研究代表者は下線)

[雑誌論文] (査読あり、計2件)

- ① T. Ishii, Y. Hoashi, S. Matsumoto, M. Kuroki, H. Jintoku, T. Ogata, Y. Kuwahara, M. Takafuji, S. Nagaoka, H. Ihara: Facile Preparation of Transparent and High Refractive Index Polymer Composites by Polymerization of Monomer-Silicotungstic Acid Mixtures. *Chemistry Letters*, Vol.46, pp.489-491 (2017)
- ② S. Matsumoto, T. Ishii, M. Wada, Y. Kuwahara, T. Ogata, S. Nagaoka, M. Takafuji, H. Ihara: Facile preparation of high refractive index polymer films composited with a tungstophosphoric acid. *Materials Letters*, Vol.190, pp.236-239 (2017)

[学会発表] (計7件)

- ① H. Jintoku, M. Takafuji, H. Ihara: New method for facile fabrication of High Refractive Index Polymer/Inorganic Hybrid. 2014 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, 2014.11.30-12.5.
- ② R. Sumi, Y. Kuwahara, M. Takafuji, H. Ihara: Effects of hydration on a refractive index in PMMA-tungsten acid hybrids. EMN Hong Kong Meeting, Hong Kong, China, 2015.12.9-12.
- ③ Y. Hoashi, Y. Kuwahara, M. Takafuji, H. Ihara: Preparation of transparent and high refractive index polymer composite from direct polymerization of vinyl monomers containing heteropoly acid. EMN Hong Kong Meeting, Hong Kong, China, 2015.12.9-12.
- ④ R. Sumi, Y. Abe, Y. Kuwahara, M. Takafuji, H. Ihara: Formation of Molecular-scaled Graded Structures from Polyelectrolytes using Mega Gravity. Pusan-Gyeongnam/Kyushu-Seibu Joint

Symposium on High Polymers (17th) and
Fibers (15th), Busan, Korea, 2015.11.12 ~ 14.

- ⑤ H. Jintoku, K. Yoshida H. Ihara: High refractive index polymer-metal oxide hybrids fabricated by the simplest method based on a soap-free process.
11th Saint-Petersburg Conference of Young Scientists with international participation “Modern Problems of Polymer Science”, St. Petersburg, Russia, 2015.11.09-12.
- ⑥ S. Matsumoto, T. Ishii, M. Wada, S. Nagaoka, Y. Kuwahara, M. Takafuji, H. Ihara: Optically Transparent Polymer-Tungstophosphoric Acid Composite Films with High Refractive Index
The Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference (ANNIC), Barcelona, Spain, 2016.11.9-11
- ⑦ S. Matsumoto, T. Ishii, M. Wada, S. Nagaoka, Y. Kuwahara, M. Takafuji, H. Ihara:
Preparation and Characterization of High Refractive Index PVA Films Compositing with 12-Tungstophosphoric acid.
The 11th SPSJ International Polymer Conference, Fukuoka, Japan, 2016.12.13-16

[図書] (計2件)

- ① 伊原博隆、石井テトラポソ、松本修一、高藤誠、桑原穰、緒方智成: 技術情報協会、光学用透明樹脂の高屈折率化、低複屈折化技術、2017.
- ② 高藤 誠、桑原 穰、伊原博隆: ヘテロポリ酸を用いた高屈折率ポリマーの開発, Materials Stage, 2018.

6. 研究組織

(1) 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・教授
研究者番号: 10151648

(2) 研究分担者

緒方智成 (OGATA, Tomonari)
熊本大学・イノベーション推進機構・准教授
研究者番号: 90332866

(3) 研究分担者

佐川 尚 (SAGAWA, Takashi)
京都大学・エネルギー科学研究科・教授
研究者番号: 20225832

(4) 連携研究者

高藤 誠 (TAKAFUJI, Makoto)
熊本大学・大学院先端科学研究部・准教授
研究者番号: 50332086

(5) 研究協力者

桑原 穰 (KUWAHARA, Yutaka)
熊本大学・大学院先端科学研究部・助教
研究者番号: 60347002