

有機－無機ハイブリッド化による 有機光学材料の屈折率制御

山形大学大学院 有機材料システム研究科

酒井 望, 野尻 亮真, 川口 正剛

Refractive Index Control of Organic Optical Materials by Organic-Inorganic Hybridization

Nozomi Sakai, Ryoma Nojiri, Seigou Kawaguchi

Graduate School of Organic Materials Science, Yamagata University

1. はじめに

光学用途において屈折率 (n) や屈折率の波長依存性 (アッペ数 ν_D) は押さえておくべき最も重要な物性値である。高機能的な光学材料を設計するためにはそれらの値を精緻に制御できる手法の確立が必要である。近年、軽量化、成形加工性、低価格化へのニーズによって無機ガラスから樹脂材料への置き換わりが進んでいる¹⁻³⁾。しかし有機材料は無機材料に比べて、制御できる屈折率範囲が狭いという本質的な弱点を持っている。図1には市販されている無機光学材料と有機光学材料の屈折率とアッペ数の関係を示す。有機、無機に拘わらず屈折率とアッペ数の間にはトレードオフの関係が見られるが、有機材料 (●) は無機材料 (○) に比べて極めて狭

い範囲しかないことが分かる。アッペ数が50程度で屈折率が1.7を超えるような有機材料が開発できれば、携帯電話カメラのピックアップレンズの光学設計の自由度が格段に広がると期待されている。

筆者らは水中で安定に分散している無機 NPs を水と混ざらない疎水性の有機媒体中に凝集させることなく1次粒子径を保ったまま相移動とその場疎水化・官能基化を行う“NPsに優しい表面処理化方法”を見出した。そのよう

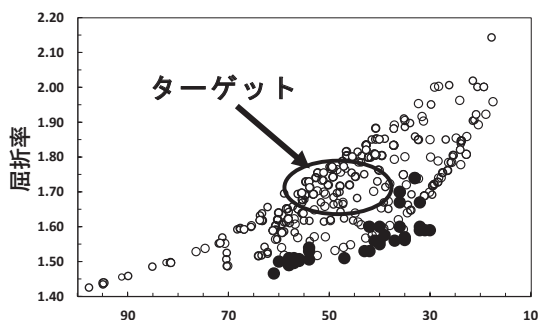


図1 屈折率とアッペ数の関係：無機光学材料 (○), 有機光学材料 (●)

〒 992-8510

山形県米沢市城南 4-3-16

TEL 0238-26-3182

FAX 0238-26-3182

E-mail : skawagu@yz.yamagata-u.ac.jp

な方法で表面処理した無機 NPs を高分子中にナノ分散させることによって高い無機含有率においても高い透明性を維持した高屈折率な熱硬化性および熱可塑性ハイブリッドバルク材料が合成できることを紹介する。

2. NPs に優しい

表面疎水(官能基)化方法⁴⁾

ZrO₂ は屈折率 ($n = 2.15$) で、優れた熱的および機械的特性、化学的に不活性、吸収端が 248 nm (約 5 eV) と低波長領域まで透明性を与える光学補強剤として期待されている。図 2 には研究室で合成した直径約 3.5nm の ZrO₂ NPs の TEM 像を示す。この ZrO₂ NPs を直接有機溶媒に分散または凍結乾燥させると凝集が起こり、二度と 1 次粒子まで再分散させることは困難である (図 3 (a))。しかし、水分散液に適切な表面処理剤存在下で少量のトルエン、および水とトルエンの両方に溶解する第 3 の溶媒 (メタノール) を加えた溶液に ZrO₂ 水分散液を加えて均一系にした後、共沸によって水とメタノールを除去する方法を用いると凝集することなく透明なトルエン分散液が得られる (図 3 (b))。NPs 表面が媒体の極性に依じて徐々に疎水化され、強いストレスを与えないで (コロイド安定性を保ちながら) 水相からトルエン相に相移動させる “NPs に優しい疎水化法” である。種々の表面処理剤を検討したところ、適切な炭素数のカルボン酸、リン酸、スルホン酸、およびエ

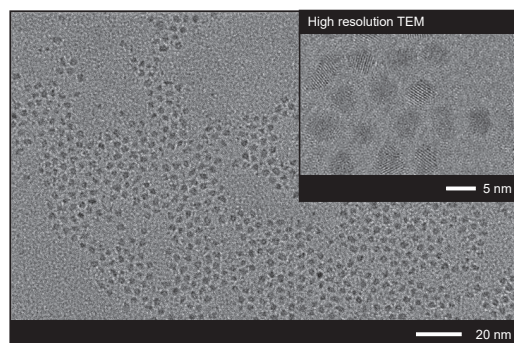


図 2 合成した ZrO₂ NPs の TEM 像

ポキシを用いた場合に凝集することなく透明なトルエンナノ分散液が得られた。表面処理された ZrO₂ NPs のトルエン分散液を真空乾燥させて粉末状態として単離し各種有機溶媒への再ナノ分散 (溶解) 性試験を行ったところ、疎水化 ZrO₂ はトルエン以外の様々な汎用有機溶媒やスチレン (St) やメタクリル酸メチル (MMA) などのビニルモノマーなどにも自発的にナノ分散し、透明な溶液を与えた。なお、再ナノ分散の状態は静的光散乱、動的光散乱、小角 X-線散乱、透過型電子顕微鏡などの測定を用いて証明されている。図 4 には筆者らがこれまで合成してきた表面機能化 ZrO₂ NPs の例を示す。ZrO₂-1 は様々な炭素数を有する長鎖カルボン酸や芳香族カルボン酸で表面修飾されたもの、ZrO₂-2 はメタクリレート基、ZrO₂-3 はスチリル基、ZrO₂-4 はエポキシ基で表面修飾されており、その後の重合に用いることができる。また、ZrO₂-5 はチオール基、ZrO₂-6 はラジカル開始剤基、ZrO₂-7 は RAFT 重合の連鎖移動剤で修飾されている。熱硬化および熱可塑性樹脂および重合法の違いで使い分けることによって様々な高分子とのハイブリット化が可能である。

(a) ZrO₂ 微粒子の分散安定性



(b) ZrO₂ 微粒子の疎水化処理とハイブリッド材料の合成方法

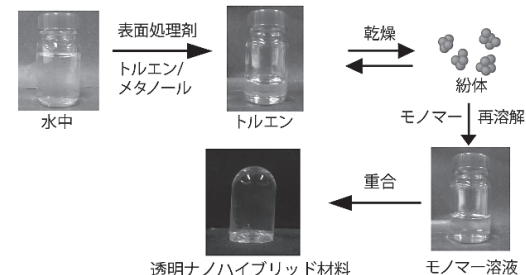
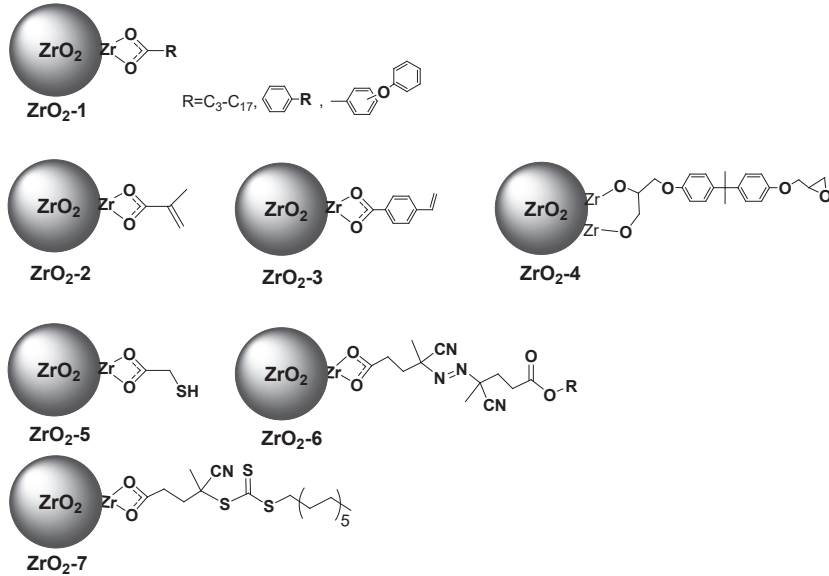


図 3 (a) ZrO₂ NPs の分散安定性、(b) 水相からトルエン相への相移動とその場疎水化方法、高透明ハイブリッドバルク材料の合成法

図4 表面機能化 ZrO_2 NPs の構造

3. 反応性 ZrO_2 NPs を用いた 高屈折率透明材料^{4,5)}

重合反応に関与する官能基を適定量 ZrO_2 NPs に導入することによって、凝集が抑制されたハイブリッド材料が得られる。連鎖重合系と逐次重合系ポリマーについて以下に紹介する。連鎖重合系ポリマーとしてポリスチレン (PSt) とポリメタクリル酸メチル (PMMA) について検討を行った。 ZrO_2 表面の重合性官能基の効果を明らかにするために表面処理剤としてヘキサ酸 (HA) とメタクリル酸 (MA) の2種類を用い、 ZrO_2 に対して表面処理剤の割合を30%と一定にしながらか HA と MA 量の重量比を10:0から0:10へと変化させて疎水化処理を行った。疎水化 ZrO_2 を所定量のモノマーにナノ分散させ、ラジカル (共) 重合を行った。重合後に得られた ZrO_2 -PSt ハイブリッド材料の外観を図5に示す。HA だけで表面修飾された ZrO_2 を用いた系 (10:0) では、重合前は透明なナノ分散液であったが重合の進行に伴い白濁が生じ、最終的にはマクロ相分離した。一方、スチレンと共重合できる MA で表面処理を行っ

た ZrO_2 微粒子を用いた場合には透明なハイブリッド材料が得られた (3:7)。また、MA 酸だけで表面処理を行った ZrO_2 の場合 (0:10) には重合後は乳白色となった。以上より、NPs はモノマー段階でナノ分散していても、重合に伴うエントロピー低下による熱力学的不安定化は避けられず、スピノーダル分解によって相分離を引き起こすこと、また、 ZrO_2 NPs に反応 (重合) 性官能基を適定量導入すると相分離および凝集を制御・抑制でき、光学的に透明なハイブリッドバルク材料が得られることが分かった。また、モノマーとして MMA を用いた場合には、1 mm のセル内にモノマー混合物を入れ光重合することによっても透明なハイブリッド材料が得られる。

逐次系ポリマーとしてエポキシ樹脂とのハイ



HA:MA = 10:0 HA:MA = 3:7 HA:MA = 0:10
図5 ポリスチレンと ZrO_2 NPs (30wt%) のハイブリッド材料の光学写真

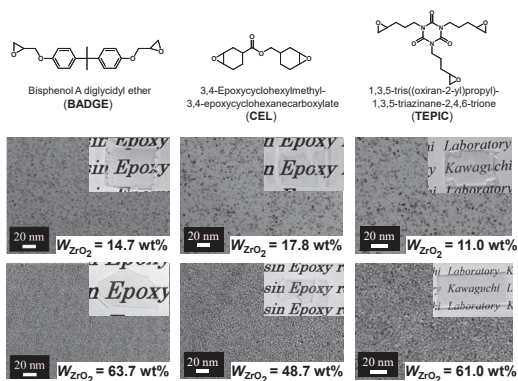


図6 表面処理剤フリーハイブリッド化学法によって調整されたエポキシベースのハイブリッド材料の光学写真およびTEM画像（左からBADGE, CEL, およびTEPIC）

ブリッド化を試みた。代表的なエポキシモノマーとしてビスフェノールA型のBADGE、脂環式のCEL、およびイソシアヌル型のTEPICの三種類について検討を行った(図6)。この場合、エポキシモノマーを ZrO_2 NPsの表面修飾剤として用い、得られる分散液を酸無水物硬化剤とリン系硬化促進剤と混合し、1 mmのセル内にモノマー混合物を入れ真空脱気後、窒素下で加熱重合を行うことによってハイブリッド化を試みた。興味深いのは、本系においてエポキシモノマーは表面処理剤とモノマーの両方の役割を果たし、硬化後には ZrO_2 NPsが表面処理剤フリーでハイブリッド化されている点である。重合後に得られた ZrO_2 -エポキシハイブリッド材料の外観および超薄切片法で切り出した試料膜のTEM画像を図6に示す。TEM像から、 ZrO_2 NPs同士の凝集は観察されず、1次粒子のままエポキシ樹脂相にナノ分散している様子が観察された。また、 ZrO_2 含有量の増加に伴い充填密度も増加している様子がわかる。

4. ハイブリッド材料の光学特性⁵⁾

ハイブリッド材料の屈折率は、 ZrO_2 の体積分率 ϕ_{ZrO_2} の増加に伴って直線的に増加し、Lorentz-Lorenz式から予想される加成型則が成り立つことが分かった。また、アッベ数(ν_D)につい

ても加成型が成り立つことが分かった。また、複屈折率(Δn)はBADGE- ZrO_2 ハイブリッドで ± 0.0033 以下、CEL- ZrO_2 ハイブリッドで ± 0.0018 以下、およびTEPIC- ZrO_2 ハイブリッドで ± 0.0007 以下とすべての系で ϕ_{ZrO_2} に対する依存性は観察されなかった。

本手法で合成された ZrO_2 ナノハイブリッド材料の n_D と ν_D を図1にプロットすると、有機光学樹脂の性能をターゲット領域まで上げることができた。また、これまでトレードオフの関係にあった有機材料の n_D の増加に伴う ν_D の減少から脱出することができる興味深い手法の1つであることが分かった。最も ν_D の高いCELベースのハイブリッド材料が高屈折率($n_D=1.668$)かつ高アッベ数($\nu_D=46.7$)を達成した。屈折率およびアッベ数の理論計算からベース樹脂およびナノ微粒子の光学特性を考慮した上でハイブリッド化することで更なる高屈折率かつ高アッベ数を達成できると期待される。

5. 文献

- 湯川博. 季刊化学総説 39, 透明ポリマーの屈折率制御, 日本化学会編, 学術出版センター, p.195 (1998).
- 高分子学会編, 超ハイブリッド材料, p.130, NTS (2006).
- 高分子学会編, 透明プラスチックの最前線, エヌ・ティー・エス (2012).
- K. Enomoto, Y. Ichijo, M. Nakano, M. Kikuchi, A. Narumi, S. Horiuchi, S. Kawaguchi, *Macromolecules*, 2017, 50, 9713 – 9725.
- K. Enomoto, M. Kikuchi, A. Narumi, S. Kawaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, 10, 13985 – 13998.