

氏名	なか がわ たか ゆき 中川 孝行
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 化学工学専攻
学位論文題目	表面修飾ナノ粒子を用いる光学用途ハイブリッド材料の開発
論文審査委員	主査 東北大学教授 阿尻 雅文 東北大学教授 塚田 隆夫 東北大学教授 蟹江 澄志 教授 高見 誠一 東北大学准教授 笈居 高明 (名古屋大学)

## 論文内容要約

近年のモバイルデバイスや車載センサーの普及、省エネルギー化のニーズ増加等に伴い、光学樹脂の加工性をもちつつ光学ガラスに迫る屈折率を有する光学材料が求められている。そのソリューションとして光学樹脂と高屈折率金属酸化物ナノ粒子 (NP) のナノハイブリッドの開発が精力的に進められている。本論文は、ナノハイブリッド形成に重要な、金属酸化物 NP の表面修飾分子設計 (溶媒や樹脂に対する分散性設計) の指針を溶解度パラメータに基づき提案し、またナノハイブリッドの光学特性設計についても提案するものである。

溶解度パラメータは、Hildebrandにより  $\delta = \sqrt{E/v}$  ( $E$ :凝集エネルギー、 $v$ :モル体積)と定義された概念である。物質1と物質2の混合 Gibbs 自由エネルギー変化  $\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^M$  における  $H^M$ は  $\Delta H^M = \phi_1\phi_2V^M(\delta_1 - \delta_2)^2$  ( $\phi_i$ :成分  $i$ の体積分率、 $V^M$ :混合後のモル体積、 $\delta_i$ :成分  $i$ の )と表現され、 $\delta_1$ と  $\delta_2$ が近い値であるほど溶解しやすいとされる。モル分率  $x$  で溶解度を表せば、次式が成立する。

$$\ln x = -\frac{\phi_1\phi_2V^M(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} + \frac{\Delta S^M}{R} \quad (Eq. 1)$$

正則溶液を前提とした Hildebrand の定義を、分散項  $D$ 、極性項  $P$ 、水素結合項  $H$  の3元系に拡張して、適用範囲を拡大した Hansen 溶解度パラメータ理論が1967年に Hansen により提案された。この3次元パラメータ系では、「 $\delta_1 - \delta_2$ 」は  $D$ 軸、 $P$ 軸、 $H$ 軸からなる3次元座標系での「距離」と定義される。現在、Hansen 理論は塗料、粉体、医薬品分野など他分野に渡り利用される実用的な理論とされている。

NP 関連では、カルボン酸系有機修飾  $ZrO_2$  NP 系の 評価などが報告されている。しかし、現時点では『NP の を測定し溶剤や樹脂種をそれに合わせる』取組みにとどまっており、『要求される相溶性を実現する の具体的かつ実用的な設計指針』を『NP の の本質的理解』にまで踏み込んで探求する研究はなされていない。加えて、高屈折率ナノハイブリッドの実現のためには、修飾剤の屈折率も組み入れた材料設計が必要であるが、その具体的な NP 設計指針は未確立であった。

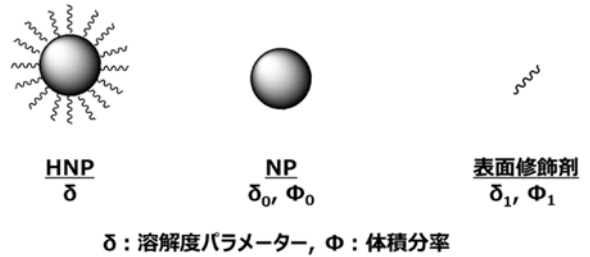
まず以下3種の表面修飾 NP (HNP) の 実測を曇点観察法(混合溶媒による非相溶点確認法)により行った。

- 【HNP-1】オレイン酸修飾  $ZrO_2$  NP、超臨界 in situ 表面修飾水熱合成品、粒子径 13.2nm
- 【HNP-2】メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾  $ZrO_2$  NP、io-litec 社製  $ZrO_2$  NP をピーズミ

ルにて表面修飾、粒子径 29.5nm

- 【HNP-3】ベンジルトリエトキシシラン修飾 ZrO<sub>2</sub> NP、超臨界水熱合成 ZrO<sub>2</sub> NP をビーズミルにて表面修飾、粒子径 19.4nm

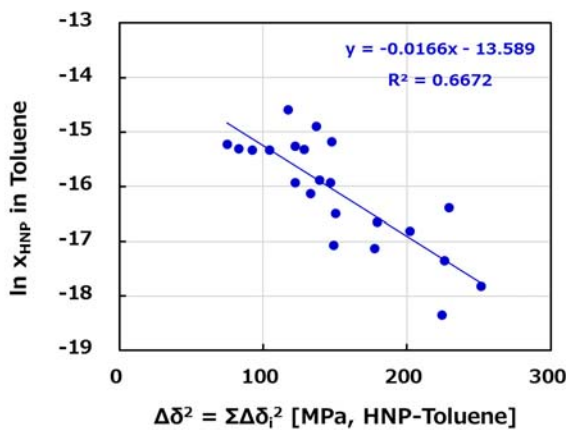
得られた は、HNP-1 では D 17.6 P 3.6 H 10.3、HNP-2 では D 16.5 P 7.6 H 9.9、HNP-3 では D 17.2 P 7.0 H 6.8 (単位 MPa<sup>1/2</sup>, 以下も同様) であった。これらの値は、修飾剤の凝集エネルギーのみを考慮した予測とは一致せず、コアとなる NP 間の相互作用による影響が無視できないことを示唆する。そこで、Fig.1 に示す様な HNP の



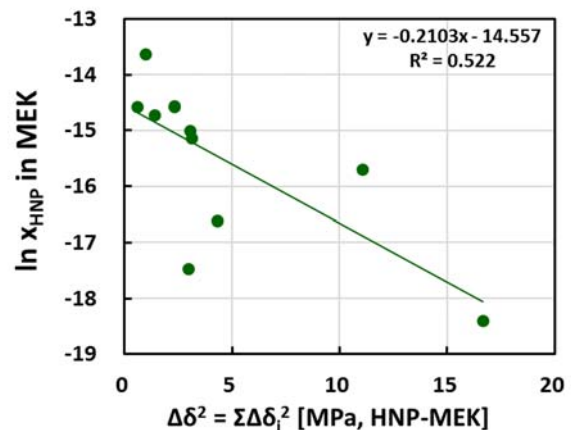
**Fig.1 考案した HNP の モデル**

モデルを考案した。この場合の HNP は、 $\delta^2 = \phi_0 \delta_0^2 + \phi_1 \delta_1^2$  (Eq.2) と表現できると仮定する。各データを元に試算した結果、コア ZrO<sub>2</sub> NP 部分の は D 23.8 P 5.9 H 20.6 となった。このコア ZrO<sub>2</sub> NP の を用いて試算した、各種修飾剤により表面修飾された HNP の で HNP の分散性を整理した。各種カルボン酸由来の HNP のトルエンに対する飽和溶解度 x を実測し、Eq.1 に従い  $\ln x$  と  $(\delta_{HNP} - \delta_{Toluene})^2$  間の相関を取ったところ、Fig.2 に示す相関関係が確認された。更に、一般式 R-Si(OR)<sub>3</sub> で示される様なシランカップリング剤修飾 TiO<sub>2</sub> NP 系についても MEK (メチルエチルケトン) 溶媒による同様な検証を行った結果を Fig. 3 に示す。カルボン酸では、修飾剤そのものの を利用したが、重合により SiO<sub>2</sub> 層が形成され、元の構造を明らかに維持しないシランカップリング剤修飾 NP では、「R - SiO<sub>2</sub>」型に近似した修飾剤モデルを用いて、Eq.2 に従い修飾剤ユニットの を計算して使用した。この系においても相関関係が得られている。

ここで得られた溶媒に対する HNP 分散性は、最終的なナノハイブリッドを形成する製造プロセスにおいて溶媒分散が必要となるケースが多いため、重要な知見である。



**Fig. 2 溶解度と 差異~RCOOH 修飾 ZrO<sub>2</sub> NP**



**Fig. 3 同左~シラカップリング 剤修飾 TiO<sub>2</sub> NP**

次に、MS 樹脂とフルオレン系エポキシ樹脂に対する分散性と HNP 種構造の相関を検討した。前者はスチレンと MMA の共重合体であり、複屈折が小さい代表的な熱可塑性光学樹脂であり、後者は樹脂骨格中の芳香環比

率が非常に高く、高屈折率を有する熱硬化系光学樹脂である。Fig.4 には、カルボン酸修飾  $ZrO_2$  NP の MS 樹脂への分散性結果を示す。同樹脂と相溶性の高いトルエンを分散性評価用モデル溶媒として選定し、モデル溶剤に対する HNP の飽和溶解度を棒グラフに示した。実際のハイブリッドにおける相溶状態観察結果と散乱率を右に示す。樹脂への分散性とモデル溶剤への分散性は概ね一致し、モデル溶剤と HNP との親和性が高いほど、高濃度でも低い散乱率を示す傾向が確認された。このことは、これまで述べてきた様な新しいモデルで溶媒中分散性だけでなく、樹脂中分散性の予測が可能であることを示している。また、フルオレン系エポキシ樹脂についても同様な傾向が確認された。

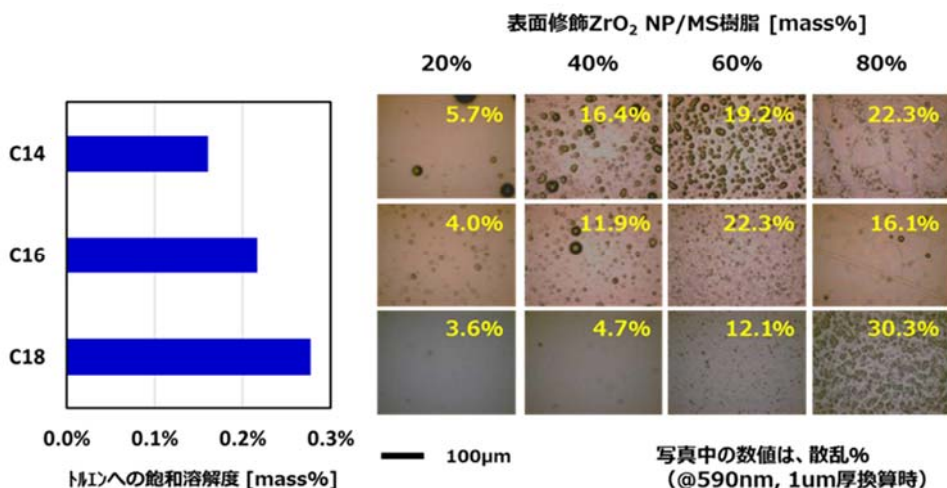


Fig. 4 RCOOH 修飾  $ZrO_2$  NP の MS 樹脂への分散性

最後に、高屈折率ナノハイブリッドの光学設計について検討した。ナノハイブリッドの屈折率  $n$  は構成要素の屈折率  $n_i$  と体積分率  $\phi_i$  から  $n = \sum_i \phi_i n_i$  (Eq.3) と表現されるため、高屈折率化には NP、修飾剤共に高屈折率材が好ましい。また、ナノハイブリッドでは NP の屈折率は修飾剤と比較して高いため、修飾剤の体積分率は小さい方が好ましい。また、高透明性のためには Rayleigh 散乱を抑制する事が重要であり、HNP を完全分散させる事が必要である。但し、Rayleigh 散乱抑制と高屈折率は理論的にトレードオフの関係にあるためバランスが重要となる。これらの考えに基づく光学設計指針と前述の分散設計を用いて、最終的に、オクチル安息香酸修飾  $ZrO_2$  NP / MS 樹脂系で屈折率  $> 1.65$ 、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン修飾  $TiO_2$  NP / フルオレン系エポキシ樹脂系で屈折率  $> 1.70$  の透過性に優れた材料系を得た。

以上より、本研究では、コアとなる NP 間の相互作用による影響を考慮した HNP の溶解度パラメータ導出モデルを提案した。このモデルに基づき導出した溶解度パラメータは、HNP の溶媒分散性の有機修飾鎖依存性を予測できることを確認した。さらに、同モデルによる樹脂中分散の予測についても同様に確認した。また、高屈折率ナノハイブリッドの光学設計指針を示すと共に、ナノハイブリッドの作製と評価も行った。本手法は、並列計算機による長時間計算を必要とすることなく、HNP の溶媒・樹脂分散性の予測・設計が可能な手法であり、今後は様々な分野に応用されていく事が期待される。