

# 論文内容要旨 (和文)

平成 27 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻 機能高分子分野

学生番号 15522208

氏 名 榎本 航之



論 文 題 目 ZrO<sub>2</sub>ナノ微粒子-エポキシ樹脂ハイブリッド光学材料の創製および特性解析

近年、光学材料分野において高透明性を維持しながら屈折率や波長分散などを制御できる有機材料の開発が強く求められている。無機ナノ微粒子 (NPs)と有機材料との複合化、すなわち有機無機ナノハイブリッド化は、材料の屈折率制御技術の一つとして期待されている。高屈折率な無機NPsを有機ポリマーマトリックスに複合化することで材料の高屈折率化を達成できると考えられる。しかしながら、当該領域における多くの研究は薄膜に対して行われたものであり、厚膜 (1 mm程度) において高透明で高屈折率なハイブリッド材料を合成する手法は必ずしも確立されていない。粒子径が数nmの無機粒子を有機マトリックス中にナノ分散させることが高透明性の実現に必須不可欠であるが、非常に困難を伴うためである。以上の背景より、著者は、水中に分散する高屈折率なシングルナノサイズのジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) NPsに注目し、ナノ分散性を維持したまま有機ポリマーマトリックス中に複合化させる手法を確立し、ハイブリッド材料の光学特性およびナノ構造解析に関する研究を行った。本論文では、それらの研究成果を纏めたものであり、以下のように八章から構成されている。

第一章では、序論として、研究背景および目的を述べている。有機物と無機NPsの複合化において重要になるのは微粒子の界面制御技術であること、無機NPsとしてシリカ、亜鉛酸化物、金、銀、白金、鉛、酸化鉄等、数多くのナノ微粒子 (数十nm)を用いた研究例があること、高屈折率化に関する過去の研究例のことについて記述している。また、ZrO<sub>2</sub> NPsの特徴、高分子化合物と複合化した際の優位性、本研究の目的や意義などについて詳述している。

第二章では、シングルナノサイズのZrO<sub>2</sub> NPsの詳細な特性化について述べている。バルクからナノサイズまでサイズの減少に伴う物理変化について、X線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、動的光散乱 (DLS)、小角X線散乱 (SAXS)を用いたNPsの結晶性、サイズおよびその分布に関する特性化手法を確立している。さらに、高精度密度計、および多角度光散乱サイズ排除クロマトグラフィー (SEC-MALS)による測定から無機NPsの密度および分子量が決定されている。

第三章では、エポキシ化合物またはカルボン酸を用いたZrO<sub>2</sub> NPsの表面処理手法の確立、表面修飾ZrO<sub>2</sub> NPsの特性解析、およびその修飾メカニズムについて述べている。カルボン酸は二配座配位の形で、エポキシ化合物は7員環の環状構造でZrO<sub>2</sub> NPs表面を修飾していることを明らかにしている。また、表面修飾ZrO<sub>2</sub> NPsが乾固後も様々な溶媒中に再ナノ分散性を有していること、多くの有機モノマーとのハイブリッド化および表面開始反応を利用したポリマーグラフトNPsの創出へ高い優位性を有していることを明らかにしている。

第四章では、カルボン酸修飾技術を用いてZrO<sub>2</sub> NPsを汎用逐次重合ポリマーの一つであるエポキシ樹脂中にハイブリッド化させる手法に関して述べている。ビスフェノールAジグリシジルエーテル (BADGE)と酸無水物硬化剤 (MHHPA)からなるエポキシモノマーへZrO<sub>2</sub> NPsを分

散させるカルボン酸を検討し、安息香酸で修飾することで良好な分散性が得られることを明らかにしている。また、重合に伴う凝集を抑制するために重合官能基である水酸基を有するサリチル酸で修飾することで重合後に高透明なハイブリッド材料が得られることを明らかとしている。本結果より高分子材料中にNPsを凝集なく複合化させるためには、NPsの分散性と反応性の両方が重要な因子であることを証明している。

第五章では、エポキシモノマーを表面処理剤およびモノマーとして用いたハイブリッド化手法の確立および得られた材料の光学特性評価に関して述べている。3種類のエポキシモノマーを検討し、溶媒置換法によりエポキシモノマーで $ZrO_2$  NPsを修飾およびモノマー中への分散を同時に行えることを証明している。また、得られた分散液を硬化剤または熱カチオン開始剤を用いて硬化することによって $ZrO_2$  NPs含有高透明エポキシハイブリッド材料が得られることを明らかとした。また、得られたハイブリッド材料の屈折率、色収差、および透過率などの光学特性を評価し、提案した理論モデルでよく記述できることを証明している。本章で確立されたハイブリッド化手法および理論モデルは、有機無機ナノハイブリッド材料の設計に関して有益な情報を提供し、光学分野における屈折率と色収差の問題を解決できる手法であることを明らかにしている。

第六章では、第五章で合成したハイブリッド材料中の $ZrO_2$  NPsの分散状態について原子間力顕微鏡 (AFM)、TEM、およびSAXSを用いた構造解析を行い、樹脂内部で $ZrO_2$  NPsが凝集することなくナノ分散していることを明らかにしている。また、単純立方格子を仮定した粒子中心間距離が5 nm以下と極近接しているにもかかわらず高透明なハイブリッド材料が得られることを明らかにしている。これらの特性解析手法は、従来用いられてきた紫外可視分光分析 (UV-vis)による透明性評価だけでは得られない、ナノ微粒子複合体中のナノオーダーでの分散性評価の新たな手法として興味もたれる。

第七章では、第五章で確立したハイブリッド化手法により $ZrO_2$  NPsのポリマーマトリックス中における分散分布(傾斜化)を有するハイブリッドフィルムの調製、特性化、および発現メカニズムに関して述べている。調製過程において硬化剤であるMHHPAが一部加水分解することおよび重合中に十分に $ZrO_2$  NPsが運動できる温度をかけることで屈折率傾斜 (GRIN)特性が発現することを明らかとしている。また、重合速度と加熱条件を制御し、表層部に $ZrO_2$  NPsを偏析させることで、表面屈折率が理論値を上回るハイブリッドフィルムが得られることを明らかにしている。

第八章では、総括として、本研究のまとめおよび展望を述べている。これまで、シングルナノサイズの無機ナノ微粒子の特性評価技術は必ずしも確立されておらず、バルク状態の物性値が多く用いられてきた。また、それらを凝集することなく高分子化合物中にハイブリッド化することは困難とされてきたため、その光学特性や内部構造解析に関する知見は報告例がない。本論文でまとめられている、ナノ微粒子の特性解析、高分子化合物へのハイブリッド化、その特性解析技術、および高分子材料内部におけるナノ微粒子の分散分布制御手法は、有機無機ナノハイブリッド材料分野において、新たな光学的、熱・機械的、電気電子的新機能の発現に大きく貢献できると期待される。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

2018 年 2 月 9 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

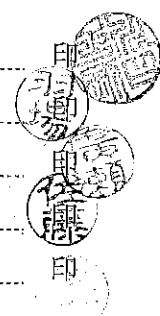
主査 川口 正剛

副査 羽場 修

副査 廣瀬 文彦

副査 佐藤 学

副査 鳴海 敦



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻・機能高分子分野		氏名	榎本 航之
論文題目	ZrO <sub>2</sub> ナノ微粒子-エポキシ樹脂ハイブリッド光学材料の創製および特性解析			
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	2018年 1月 26日～ 2018年 2月 9日	
論文公聴会	2018年 2月 9日	場 所	工学部 百周年記念会館 セミナー室	
最終試験結果	合格	最終試験年月日	2018年 2月 9日	

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本学位論文は、有機・無機ハイブリッド化による有機光学材料の屈折率の制御に関するものである。一般に、屈折率の異なる成分を混合すると容易に不透明になるが、粒子径が数nmの無機微粒子を有機マトリックス中にナノ分散できれば、散乱が抑制された高透明なハイブリッド材料が得られるものと期待されている。本論文は、水中に分散する高屈折率なシングルナノサイズのジルコニア (ZrO<sub>2</sub>) NPsに注目し、ナノ分散性を維持したまま有機ポリマーマトリックス中に複合化させる手法を確立し、ハイブリッド材料の光学特性およびナノ構造解析に関しての研究成果を纏めたものであり、以下のように8章から構成されている。

第1章では、本研究の研究背景、研究目的、本論文の研究概要が記述されている。第2章では、ZrO<sub>2</sub> NPsについてX線回折 (XRD)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、動的光散乱 (DLS)、小角X線散乱 (SAXS)、密度および光散乱を用いて詳細に特性解析を行った結果について述べている。第3章では、エポキシ化合物またはカルボン酸を用いたZrO<sub>2</sub> NPsの表面処理手法の確立、表面修飾ZrO<sub>2</sub> NPsの特性解析、およびその修飾メカニズムについて述べている。本手法で表面修飾したZrO<sub>2</sub> NPsは、乾固後も様々な溶媒中に再ナノ分散性を有していること、多くの有機モノマーとのハイブリッド化および表面開始反応を利用したポリマーグラフトNPsの創出へ高い優位性を有していることを明らかにしている。第4章では、カルボン酸修飾ZrO<sub>2</sub> NPsをエポキシ樹脂中にハイブリッド化させる手法を確立している。第5章では、エポキシモノマーを表面処理剤およびモノマーとして用いた表面処理剤フリーハイブリッド化手法を確立している。また、得られたハイブリッド材料の屈折率、色収差、透過率などの様々な光学特性を評価している。第6章では、ハイブリッド材料中のZrO<sub>2</sub> NPsの分散状態について原子間力顕微鏡 (AFM)、TEM、およびSAXSを用いた精密構造解析を行い、樹脂内部でZrO<sub>2</sub> NPsの分散状態について詳細な検討を行っている。第7章では、ZrO<sub>2</sub> NPsのポリマーマトリックス中における分散分布(傾斜化)を有するハイブリッドフィルムの調製、特性化、および発現メカニズムに関して述べている。第8章では、総括として本研究のまとめおよび展望について述べている。

本学位論文は、シングルナノサイズの無機NPsを凝集することなく高分子化合物中にハイブリッド化する手法、得られたハイブリッド材料の光学特性、内部構造の特性解析に関して有用な基礎的な学術的知見を多く含んでおり、当該分野の学術的進歩に大きく貢献するものである。本学位論文の内容は、筆頭著者として2報の査読付学術論文に掲載され、1報が投稿中、総説1件、著書5件、国際会議8件、国内発表10件、特許2件で報告されている。

以上のことより、審査基準を満たしており、合格と判断した。なお、本論文は研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

最終試験は、学位論文に関連した専門分野について口頭試問により行った。その結果、当該分野の学力、論理的思考力、研究推進能力において博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格とした。