

交互共重合体を用いた複屈折に関する研究

2024 年度

堀田 光

学位論文 博士（工学）

交互共重合体を用いた複屈折に関する研究

2024 年度

慶應義塾大学大学院理工学研究科

堀田 光

目次

第 1 章 序論	1
1.1 研究背景	1
1.2 ゼロ複屈折ポリマー技術の応用	2
1.2.1 光学レンズ	2
1.2.2 ディスプレイにおける虹ムラ	3
1.3 本論文の目的と構成	5
第 1 章の参考文献	6
第 2 章 ポリマーの諸特性と測定原理	7
2.1 緒言	7
2.2 屈折率とは	7
2.2.1 屈折率	7
2.2.2 屈折率の波長分散	7
2.2.3 屈折率波長分散と化学構造との関係	10
2.2.4 アッベ数	11
2.3 複屈折理論	11
2.3.1 複屈折現象	11
2.3.2 常光線と異常光線	12
2.3.3 複屈折結晶中の光線の挙動	14
2.3.4 複屈折媒体による偏光状態の変化	17
2.4 ポリマーの複屈折	22
2.4.1 配向複屈折	22
2.4.2 光弾性複屈折	23
2.4.3 複屈折温度依存性	25
2.5 測定原理	25
2.5.1 配向複屈折の評価方法	25
2.5.1.1 平行ニコル回転法	25
2.5.1.2 配向度	30
2.5.2 光弾性複屈折の評価方法	33
2.5.3 屈折率	34
2.5.4 透過率	35
2.5.5 曇り度	36

2.5.6	ガラス転移温度	36
2.5.6.1	ガラス転移温度に影響を与える因子	40
2.5.6.2	ガラス転移温度の評価方法	41
2.6	結言	42
	第2章の参考文献	43
第3章	ポリマーの複屈折消去法	44
3.1	緒言	44
3.2	複屈折消去法	44
3.2.1	共重合法	45
3.2.2	複屈折消去原理	46
3.3	ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計	48
3.3.1	複屈折マップ	48
3.3.2	ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計	49
3.4	本研究におけるゼロ複屈折の定義	51
3.5	結言	52
	第3章の参考文献	52
第4章	アルキル置換の<i>N</i>-置換マレイミドを用いた共重合	53
4.1	緒言	53
4.2	使用した薬品	53
4.2.1	モノマー	53
4.2.2	アミン	54
4.2.3	ポリマー	56
4.2.4	重合開始剤	56
4.2.5	溶媒	57
4.3	交互共重合体の評価	57
4.3.1	ポリマーの作製	58
4.3.1.1	P(RMI/St)の合成	58
4.3.1.2	P(MAh/St)からP(RMI/St)の合成	60
4.3.1.3	P(MAh/iB)からP(RMI/iB)の合成	61
4.3.1.4	合成した共重合体	62
4.3.2	キャスト方によるフィルムの作製	65
4.3.3	複屈折の評価	65
4.3.3.1	配向複屈折	66

4.3.3.2	光弾性複屈折	67
4.3.3.3	固有複屈折および光弾性係数	68
4.3.4	ガラス転移温度の評価	71
4.3.5	諸物性の評価	73
4.3.6	交互共重合の確認	75
4.6	結言	76
	第4章の参考文献	77
第5章	フェニル基系の <i>N</i>-置換マレイミドを用いた共重合	78
5.1	緒言	78
5.2	使用した試薬	78
5.2.1	モノマー	78
5.2.2	アミン	79
5.2.3	ポリマー	80
5.2.4	溶媒	80
5.3	交互共重合体の作製	81
5.3.1	ビニルモノマーの選定	81
5.3.1.1	P(PhMI/St)の合成	81
5.3.1.2	P(PhMI/iB), P(PhMI/Et), P(PhMI/MVE)の合成	82
5.3.1.3	キャスト法によるフィルムの作製	82
5.3.2	フェニル基種の異なるポリマーの合成	83
5.4	光学特性の評価	84
5.4.1	光弾性係数	84
5.4.2	透明性	85
5.5	<i>N</i> - <i>o</i> -methylthiophenylmaleimide の検討	86
5.5.1	P(<i>o</i> MTPPhMI /iB)の合成	86
5.5.2	P(<i>o</i> MTPPhMI /iB)の光学特性評価	87
5.6	結言	88
第6章	<i>N</i>-置換マレイミドを用いたゼロ・ゼロ複屈折ポリマー	89
6.1	緒言	89
6.2	使用した薬品	89
6.3	ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計・評価	89
6.3.1	P(EMI/St)の作製および評価	90
6.3.1.1	複屈折消去組成の算出	90

6.3.1.2	ポリマーの作製	91
6.3.1.3	複屈折の評価	92
6.3.1.4	複屈折温度依存性の評価	93
6.3.1.5	諸物性の評価	94
6.3.2	P(iBMI/St/iB)の作製および評価	95
6.3.2.1	複屈折消去組成の算出	95
6.3.2.2	ポリマーの作製	96
6.3.2.3	複屈折の評価	97
6.3.2.4	諸物性の評価	98
6.4	結言	99
	第6章の参考文献	100
第7章	結論	101
研究成果		103
謝辞		104

第1章 序論

1.1 研究背景

スマートフォンは今や世界中で普及率が増加し、日本においても一人一台以上という台数となっているため生活に必須のデバイスとなっている。特にスマートフォンを利用する中でカメラ機能は重要視されている。より高精細であったり人の目に近い色味であったりとカメラ機能を充実させる方向性は、他の機能のスペック向上のスピード減退により、より顕著になっている。スマートフォンのカメラはインカメラに1個、アウトカメラに1個備わっているのが普通であるが、カメラの進化に伴い、特にアウトカメラの個数は年々増加傾向で、中には4個も備わっている機種も存在する。1台あたりのカメラ個数について平均でさらに増加していくことは予想に難くない。自動車においてもスマートフォンと同様の傾向が生じている。衝突防止のためのセンサーや、事故対応、自動運転のためのカメラが設置され、やはりこちらも1台あたりの設置個数が年々増加している状態である。特に自動運転については発展途上であり、今後さらなる進化が生じるであろう。

カメラやセンサーを使用するデバイス等についてはスマートフォンや自動車以外にも多く存在するが挙げるときりがないためここでは省略する。現状では、それらも台数等が増加傾向であるため、カメラやセンサーの需要は高まっているが、必要不可欠な部材があり、それはレンズである。光を集光させイメージセンサーにより画像へと読み取ることとなるが、レンズには様々な特性が求められており、中でも文字を鮮明に集光するための光学特性がある。

レンズの中でも、特に目の虹彩の色素が薄い、欧米人を中心に偏光サングラスが利用されている。偏光サングラス越しに液晶や有機ELディスプレイを見ると「虹ムラ」という現象が発生する場合があります、画面が虹色のように見える。

カメラレンズに求められる光学特性と、虹ムラを防ぐための特性は、一見すると異なることであると取られてしまいかねないが、どちらも「複屈折」という特性を制御し、ほぼゼロにすることが求められている。材料をガラスにした場合、複屈折は非常に小さいため問題となることは少ないが、密度が高く軽量化が求められている。そこで材料としてポリマーが用いられている。このポリマーを用いると、複屈折が発生しやすいというデメリットがある。複屈折の詳細は第2章で述べるが、この複屈折があるとカメラレンズの場合、文字がにじむ欠点が発生する。ディスプレイの虹ムラについても複屈折が影響するものである。例えば屋外でのスマートフォンや、車に搭載されているナビや動画視聴のためのデ

ディスプレイを視認するといった場面等、偏光サングラスをかけてディスプレイを見る機会は意外にも多い。レンズや虹ムラの課題はまだ完全に解決していないのが現状である。

1.2 ゼロ複屈折ポリマー技術の応用

1.2.1 光学レンズ

ポリマーを光学レンズに使用することとして、ガラスと比較すると軽量である他、成型温度が低い、より細かい金型での成型が可能と言った理由が挙げられる。ポリマーを熱で溶かして金型に流し込む温度は、高くても 300°C 程度であり成形時の消費エネルギーを低減できる。また、流動性がポリマーの方が一般的に高いため、細かい形状の成型物についてはガラスで作製出来ない場合がある。例えばスマートフォン用のカメラレンズについて現在、基本的に全てポリマーで作製されている。

光学レンズに複屈折があった場合にどのような現象が起こるかを Fig. 1.1 に示す。複屈折とは光の振動方向によって屈折率が異なる現象のことである。写真を撮る場合、レンズで光を集光するが、その際の光の振動方向は基本的にランダムである。屈折率が最小、最大となる向きをそれぞれ Fig. 1.1 のようにした場合、屈折率が大きい方がより屈折し、屈折率の小さい方と比較して焦点がずれる。そのため、焦点がずれると文字を正しく認識できずにじむことが生じる。Fig. 1.2 に、複屈折が (a) ない場合と (b) あった場合とでの文字の見え方について示す。複屈折があると前述したとおり文字がぼやけ鮮明さが悪化する。

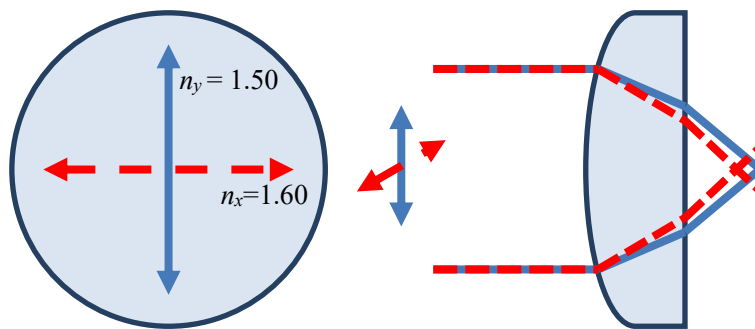


Fig. 1.1 Image of light passing through a lens with birefringence.

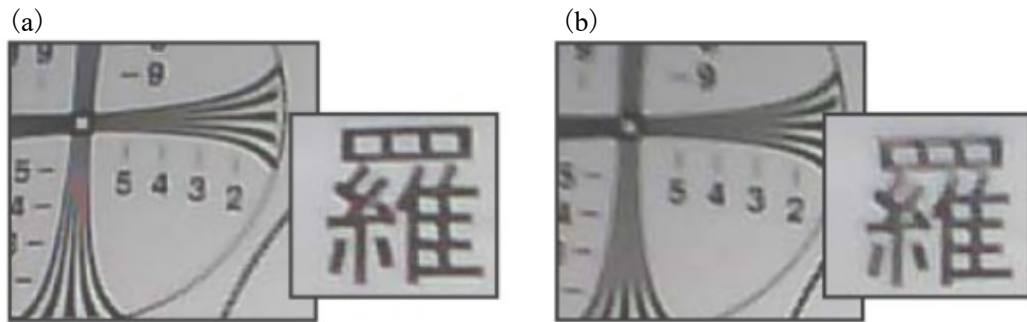


Fig. 1.2 Optical lenses of (a) low birefringence polymer and (b) high birefringence polymer [1].

実際にスマートフォンからカメラレンズを取り出し、カメラレンズの複屈折の分布を Fig. 1.3 に示す。Fig. 1.3 は、赤いほど複屈折(≡位相差(Retardation))が大きいことを意味し、青いほどゼロに近い値を示している。1つのカメラにつきレンズが複数個組み合わせられて使用されているが、すべてのレンズでゼロ複屈折とはなっていない状況である。理想的にはすべてのレンズがゼロ複屈折であるが、屈折率や形状によって組み合わせられる材料もまた異なる。従って、より多くの低複屈折、ゼロ複屈折のポリマーがあると選択肢が増えるメリットがあり、複屈折によるにじみの低減にもつながる。選択肢が増えると、枚数の小数化、薄型化と言った、光学設計の幅が広がる可能性もある。

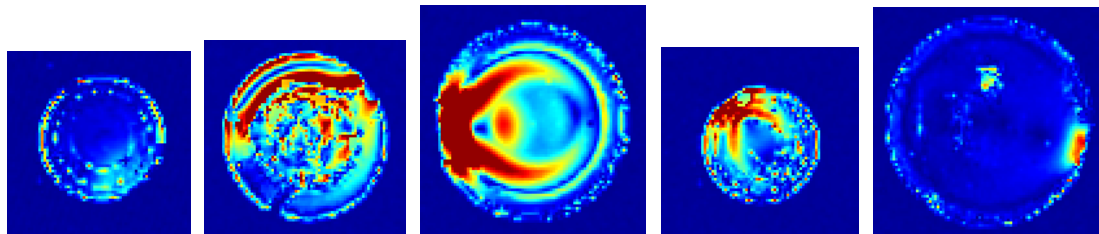


Fig. 1.3 Retardation map of optical lens.

1.2.2 ディスプレイにおける虹ムラ

日々の生活の中で日本人が偏光サングラスをかけることは多くないが、車の運転時や釣り、屋外スポーツ等で使用されることがある。Fig. 1.4 は、スマートフォンの画面を ON にした状態で、偏光板を上から載せた状態である。これは、偏光サングラス越しにスマートフォンを見るのと同じ視認の仕方である。白表示しているところであっても様々な色が視認されるのが虹ムラである。実際の表示とは全く異なる色味を示していることから、複屈折を無くすことでの虹ムラの解消が求められている。

第1章 序論



Fig. 1.4 Rainbow mura of smartphone.

虹ムラの発生には、偏光している光が複屈折を持つ媒体を通過する必要がある。そのため、偏光板を用いていないディスプレイであれば、複屈折を持つポリマーフィルムを使用しても、偏光サングラス越しで視認した際であっても基本的には虹ムラが発生しない。しかしながら所定の条件になると、偏光板がなくとも偏光が生じている場合がある。Fig. 1.5は、机の表面を反射している光を偏光板越し、また、偏光板の前に複屈折を持つポリマーフィルムを設置した場合の見え方である。Fig. 1.5の机は、一般的に市販されているもので特殊な加工がされているものではない。反射光が偏光していることを意味しており、例えばディスプレイ中に外光が内部に入射し、反射されて外部に出射された場合、その反射光が偏光している場合があり、それによって虹ムラになる可能性もある。そのため、偏光板を使用していないディスプレイにおいても低複屈折、ゼロ複屈折の材料が必要になる事が考えられる。

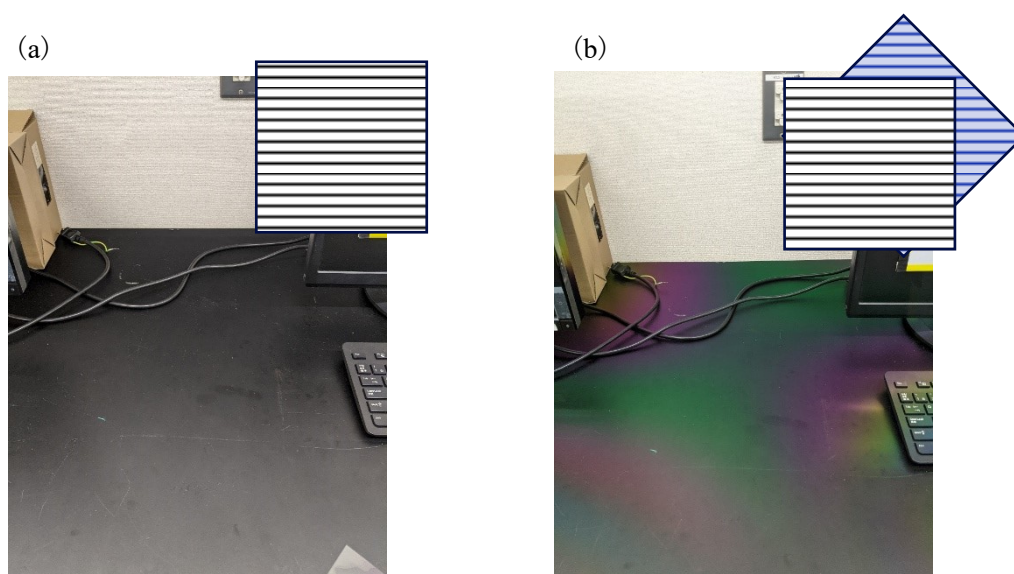


Fig. 1.5 Picture of looking at the reflection of light on a desk through (a) only polarizer and (b) polymer film having birefringence and polarizer.

1.3 本論文の目的と構成

第2章で詳細を後述するが、従来はアクリル系材料を中心に、モノマーの配列がランダムにつながるランダム共重合体でゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計が検討されてきたが、本論文では、交互共重合体を中心に複屈折性や諸物性について解明及び、解明した結果を基に温度依存性のない、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計を目的とした。

本論文は全7章で構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景としてディスプレイやレンズ向けにゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの必要性について述べた。また、本論文の目的及び構成を示した。

第2章では、複屈折性や耐熱性、また、ポリマーを合成する手法の中で特に本論文で重要な交互共重合、比較としてランダム共重合について述べた。

第3章では、これまでに実証された複屈折の消去方法について述べ、さらに当研究室から提案された従来のゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計方法について解説した。

第4章では、*N*-置換マレイミドを用いた交互共重合体の中で、*N*-置換マレイミドの置換基がアルキル基である材料の合成検討を行い、複屈折性の解析を行った。

第5章では、置換基がフェニル基系の*N*-置換マレイミドの交互共重合体の合成検討を行い、置換基の構造に応じた合成検討及び複屈折性の評価を行った。

第6章では、得られた知見を基に、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計を行い、実際に作製し評価を行った。

第7章は結論であり、本研究で得られた成果を総括するとともに、今後の展望について

第 1 章 序論

まとめた。

【第 1 章参考文献】

- [1] 三井化学株式会社, 「世界が認める高画質をあなたの手元に スマホカメラの超小型レンズ用樹脂『アペル』」, https://jp.mitsuichemicals.com/jp/techno/feature/feature_06.htm, 2024-11-12 参照

第2章

ポリマーの諸特性と測定原理

2.1 緒言

本章ではまず、複屈折の基本である屈折率について述べる。次に、複屈折について、複屈折現象とは何か、その現象はどのような影響を与えるのかを記載する。また、ポリマーの複屈折について解説する。そして、ポリマーの各物性値の測定原理について説明する。

2.2 屈折率とは

複屈折とは、光の振動方向によって屈折率が異なる現象である。まず、屈折率とは何か説明する。

2.2.1 屈折率[1]

屈折率は、物質中の光の伝搬を特徴づける最も重要な物質定数である。物質の屈折率 n は、真空中での光の速度を c 、物質媒体中の光の速度を v とすると、

$$n = c/v \quad (2.1)$$

で定義される。すなわち、屈折率は物質媒体中での光の速度を支配する物性値である。この式からもわかる通り、高屈折率ほど、屈折率媒体中での光の速度は小さくなり、低屈折率ほど光の速度は大きくなる。

2.2.2 屈折率の波長分散

一般に、物質の屈折率は異なる波長の光に対して異なる値をとる。これを屈折率に波長分散があるという。屈折率の波長分散は、媒質中の電子の運動を古典力学的モデルによって計算することにより半定量的であるが現象をかなりよく説明でき[2],[3]、量子論を用いることによってさらに詳しく取り扱うことができる[4]。ここでは前者の古典力学的モデル

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

に基づいて屈折率と波長の関係を簡単に説明する.

一般に, 誘電体の電子は原子や分子に束縛され, そのまわりを高速 ($v/c \approx 10^{-3}$) で運動している. 量子論に依れば, 最外殻電子の結合エネルギーは可視から紫外にいたるフォトン
のエネルギー $h\nu$ と同程度なので, 光が入射すると電子は光の電磁場により大きな影響を受
ける. そのため, 紫外域の吸収と可視域の分散に関与するのはこの最外核電子と考えてよ
く, 1 分子あたりの電子数は原子価数に等しい. そのため, 価電子が 1 つの原子または分
子あたりにいつある場合の電子の運動方程式は, (2.2) 式のようなになる.

$$m\ddot{s} + a\dot{s} + fs = -eE \quad (2.2)$$

ここで質量 m , 電荷 $-e$, 変位 s とし, 電場を周期的に変動する $E = E_0 e^{i\omega t}$, $a\dot{s}$ を減衰項と
する. この解は (2.3) 式で書ける.

$$s = -\frac{eE_0 e^{i\omega t}}{m\{(\omega_r^2 - \omega^2) + i\gamma\omega\}} \quad (2.3)$$

ここで $\gamma = a/m$ (減衰定数), $\omega_r = f/m$ (固有角振動数) とする.
単位体積中の分散に関与する電子数を N とし, 電子の変位の総和による巨視的な分極 P は
(2.4) 式で書ける.

$$P = -Nes \quad (2.4)$$

従って, 誘電率 ε は次式のように書ける.

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{P}{E} = \varepsilon_0 + Ne^2 \frac{1}{m\{(\omega_r^2 - \omega^2) + i\gamma\omega\}} \quad (2.5)$$

光に対し, 媒質が非磁性的 ($\mu = \mu_0$) なので複素屈折率

$$\hat{n} = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} = n - ik \quad (2.6)$$

は次式で与えられる.

$$\hat{n}^2 = 1 + \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \frac{1}{(\omega_r^2 - \omega^2) + i\gamma\omega} \quad (2.7)$$

これが, 光を吸収する場合を含めて分散を表す基本式である.

一般に上述の導出は電子密度 N が小さいとして得られる希薄な気体にしか適用できない.
しかし, 高压ガス, 液体, 固体などに対しても, 周囲の双極子の作る電場の影響を考慮し

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

た Lorentz-Lorenz の公式を用いることで(2.7)式と同様な形に表すことが出来る。

一方、可視よりも長波長側の赤外域では、入射光によるイオン間の相対運動による分極とその結果生じる吸収と分散が生じる。モデルとして、質量と電荷がそれぞれ(m_+ , e')と(m_- , $-e'$)である2種のイオンからなる結晶格子を考えると、換算質量 M を

$$M = \frac{m_+ m_-}{m_+ + m_-} \quad (2.8)$$

とにおいて、(2.2)式と同様な微分方程式をたてることができ、共有角周波数を ω_r として(2.7)に対応する式が得られる(m を M , ω_r を ω_r , γ を γ' とする、また厳密には赤外吸収は数個のピークがあるため第二項に Σ をとる)。

以上より、電子の分極による分散とイオンの分極による分散が同じ数式によって表現されることがわかる。同様の分散は、高いフォトンエネルギー $h\nu$ をもつ X 線によって K , L , M などの閉殻にある電子がはじき出されて起こる吸収によって起こり、近接粒子の影響が少ないため、スペクトル幅の狭い吸収帯を生じる。その固有角周波数は X 線領域にある。屈折率はそれぞれの波長(或いは振動数)で起こる光の吸収によって大きく変化する。

X 線付近では、物質中の最も重い元素の原子量に依存して最初の吸収が起こる。この吸収により K 核の吸収限界における励起が起こり、屈折率が急峻に落ちる。次に、この元素に関して L 核, M 核で同様に励起による吸収が起こる。物質中に存在する他の元素に関しても同様のことが起こるため、この範囲では吸収端波長が多数存在する。

X 線の範囲を過ぎて波長が大きくなると次に、紫外域において原子の結合に起因した電子遷移吸収が起こる。この吸収は強く起こり、異常分散の範囲は通常、軟 X 線から近紫外まで達するが、可視域においては正常分散となり緩やかに降下する曲線となる。そのため、可視域の分散性は紫外域での吸収に依存する。紫外域に吸収があると屈折率の波長分散性が大きくなることがクレマース・クロニッヒの関係[3]として知られており、吸収端波長がより可視域に近い波長にあるほど屈折率の波長分散性が大きくなる。

続いて赤外域、遠赤外においてはイオン間の分極による吸収が複数以上存在する。(ポリマーの配向度測定に用いる赤外吸収二色法はこの吸収を利用したものであり、この吸収については付録の赤外吸収二色法において詳しく説明する)この範囲で吸収があるたびに少しずつ屈折率が増大していき、可視域の屈折率に比べその値は大きくなる。

これらの吸収を終えて、電波の範囲では屈折率はある値に近づいていき、この範囲での吸収は数が少なくまた吸収強度も弱い。そして最終的に屈折率は媒質の誘電率の平方根で表される値に収束していく。なお、 $n < 1$ の範囲は光速 c より光が速くなることを意味し、一見物理法則に矛盾するように思われるが、これは群速度を考えれば矛盾せずに説明できる。

2.2.3 屈折率波長分散と化学構造との関係[5]

前節で説明したように、屈折率の波長分散は通常、紫外域にある電子遷移吸収に依存する。そのため、光学ポリマーを液晶ディスプレイなどの光学デバイスに応用する際は、電子遷移吸収が重要となる。一般に、物質の化学構造に依存して屈折率波長依存性が変化することは、化学構造に依存して屈折率が異なることのほか、電子遷移吸収の吸収端波長・吸収ピークが変化することに起因している。

電子遷移吸収は、光子のエネルギーと最外殻電子の結合エネルギーが等しいときに起こる吸収である（正確にはこの条件のほか、共鳴条件を満たすこと、スピン禁制則に従うことも条件となる）。具体的には、最外殻電子が最高被占分子軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital: HOMO) まで充填されている基底状態から、外部から与えられる光エネルギーを吸収し、最低空分子軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital: LUMO) へ最外殻電子が遷移する事を意味している。

可視光に影響を及ぼす電子遷移吸収として、(1) π 電子の遷移によるもの ($\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移)、(2) 孤立電子対が関係した電子遷移 ($n \rightarrow \pi^*$ 遷移)、(3) 金属原子の d 電子が関係した電子遷移 ($d \rightarrow d$ 遷移)、そして (4) 電子受容体と電子供与体の間の相互作用によって生ずる電子遷移 (CT 吸収) がある。なお、 σ 結合は非常に安定な結合であるため $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 遷移のエネルギーは大きく、エネルギーは波長の逆数に比例するためその吸収ピークは紫外域に存在し、可視光 (約 400 nm ~ 800 nm) には存在しない。例えば Polymethyl methacrylate (PMMA) の場合には、エステル基にもとづく $n \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく吸収が、フェニル基を有するポリマーの場合には $\pi \rightarrow \pi^*$ 遷移に基づく吸収が支配的である。

アモルファスポリマーの場合、一般にその吸収強度は Urbach 則に従い、(2.9) 式で表される。

$$\alpha_e = A_0 \exp(B_0/\lambda) \quad (2.9)$$

ここで A_0 , B_0 は物質に固有の定数、 λ が波長である。

一方、吸収端波長に関しては、(2.2.2) で述べた古典力学モデルから求めることは不可能である。計算により電子遷移の吸収端波長を求めるためには、多中心多電子波動関数を解き、分子全体の電子状態を量子力学的に解析する分子軌道法 (MO 法) などを行う必要がある。しかし、この方法でもポリマーなどのように、分子が絡み合った複雑な系では計算に膨大な時間がかかり、正確な数値を求めることは困難である。そのため、吸収端波長は通常、実測により求められている。

2.2.4 アッベ数

屈折率の波長分散性を示す指標としてアッベ数 (Abbe number: ν_D) が用いられている。ブラウンホーファー線の C 線 (波長 $\lambda = 656 \text{ nm}$)、D 線 (589 nm)、F 線 (486 nm) に対する屈折率をそれぞれ n_C 、 n_D 、 n_F とすると、アッベ数 ν_D は (2.10) 式で表される。

$$\nu_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (2.10)$$

これより、アッベ数が大きいということは屈折率の波長依存性が小さいということを意味する。一方、アッベ数の小さい材料を用いてレンズなどを作製すると、焦点が波長によって異なるために像が虹色に見えてしまう (色収差) といった問題があるため、光学材料としてはアッベ数の大きいものが望まれる。一般的には、無機ガラス系材料はポリマーと比較してアッベ数が大きく、分散特性に優れている。

また、通常のポリマーでは $n_C \cong n_D \cong n_F$ が成り立つので、屈折率とアッベ数との関係は (2.11) 式で近似することができる [6]。

$$\nu_D = \frac{6n_D}{(n_D + 2)(n_D + 1)} \cdot \frac{[R]}{[\Delta R]} \quad (2.11)$$

ここで、 R は分子屈折であり、 ΔR は分子分散である、(2.11) 式において分子屈折すなわち屈折率が増大すると、分子分散もそれに対応して増加するので、 $[R]/[\Delta R]$ 項の変化は小さい。しかし、 n_D を含む項は n_D の増大と共に減少する。従って、ベンゼン環等の π 結合を有する高屈折率ポリマーは一般的にアッベ数が小さい。

2.3 複屈折理論

本節では、複屈折の理論について説明を行う。

2.3.1 複屈折現象 [7]-[12]

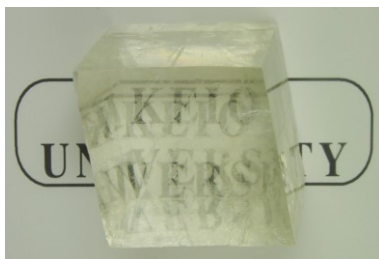
複屈折 (birefringence) とは、光の振動方向により媒体の屈折率が異なる現象である。複屈折は 1669 年、デンマークの医学博士でコペンハーゲン大学の数学教授でもあった Erasmus Barthlinus (1625-1692) により発見された。彼は方解石を通じた像が二重に見える現象に注目し (Fig. 2.1 (a))、この現象が二重屈折 (double refraction) によるものであることを見出したのである。実際に方解石の結晶を通して文字を観察すると二重に見えることが分かる。こ

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

のことから、方解石の結晶には複数の異なる屈折率を有することが推測される。また、このように複屈折は複数の屈折率を持つ現象のことを言い、その屈折率の差を複屈折と定義する。

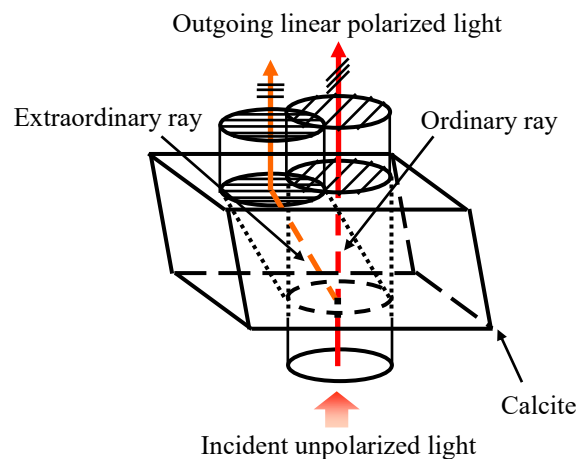
透明な複屈折媒体の場合、結晶方向によって屈折率が異なるため、界面に入射した光の速度がその振動方向によって異なる。Fig. 2.1 (b)に示すように、互いに直交する振動面を持つ 2 つの直線偏光に分かれて媒体中を伝播する。このとき屈折の法則(スネルの法則)に従う光線は常光線 (ordinary ray), もう一方は異常光線 (extraordinary ray) と呼ばれる。常光線と異常光線では、光線の手速度、つまり影響を受ける屈折率が異なり、光の伝搬経路が二手に分かれるため、像が二重に見える。

このような複屈折を起こす物質は、非等方体または異方体 (anisotropy) と呼ばれる。異方体中を進む光線は一般的に常光線と異常光線に分かれるが、ある方向については分かれずに進む。この方向を光学軸 (optical axis) と言う。光学軸方向に進む光に対し、複屈折現象は起こらない。



A calcite crystal laid on a paper with all letters showing the double refraction.

(a) Photograph of a calcite laid on a paper



(b) Ray of light through a calcite

Fig. 2.1 Birefringence appearance in a calcite: (a) a photograph of a calcite laid on a paper, (b) a ray of light through a calcite.

2.3.2 常光線と異常光線[7]-[9]

光が常光線となるか異常光線となるかは、光波の入射方向と振動方向に関係している。これを議論するには、Fig. 2.2 (a) のような屈折率楕円体 (refractive-index ellipsoid) を用いると理解しやすい。屈折率楕円体はそれぞれの軸の長さが屈折率 (n_x , n_y , n_z) の大きさに比例するように描かれた仮想の楕円体である。特に $n_x = n_y$ である結晶は一軸性結晶 (uniaxial crystal) と呼ばれる。

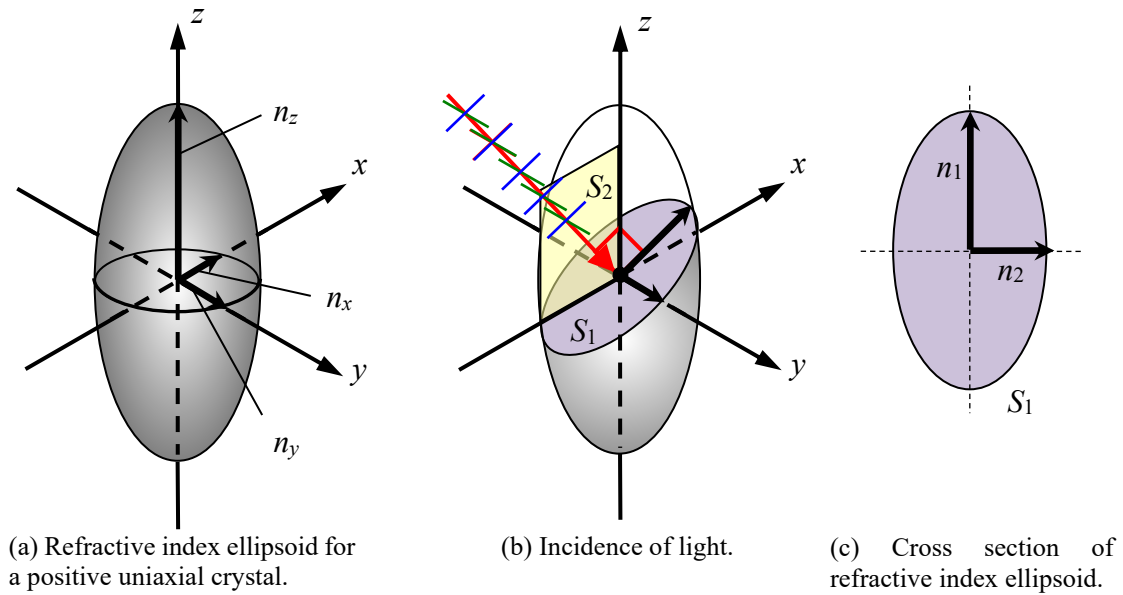


Fig. 2.2 Refractive index ellipsoid.

常光線とは，Fig. 2.2 (b)において光の入射方向と光学軸(z 軸)のなす平面 S_2 に垂直な振動面を持つ光であり，これに対して異常光線とは平行な振動面を持つ光である．ただし，光が光学軸に沿って進む場合では平面 S_2 が一意に定まらないため，常光線と異常光線の区別はない．光が常光線となるか異常光線となるかは，光波の入射方向と振動方向に関係している．

Fig. 2.2 (b) に示す方向から屈折率楕円体に光が入射する場合を考える．この光が受ける屈折率は，Fig. 2.2 (c) のように，光の入射方向に垂直で屈折率楕円体の中心を通る断面 S_1 が描く楕円の長軸と短軸の長さで表される．すなわち，異常光線の受ける屈折率は n_1 ，常光線の受ける屈折率は n_2 となり，この2つの屈折率差が複屈折 Δn である．一軸結晶の場合， $n_x = n_y$ なので光軸(z 軸)方向から入射した場合，切り取られる断面は円となり屈折率差が生じないため，複屈折は生じない．二軸結晶の場合は，3つの異なる主な屈折率がありこのような光学軸は2本存在する．

一般的には，常光線の屈折率は n_o ，異常光線の屈折率は n_e で表される．常光線の場合，屈折率は光の入射方向にかかわらず一定であるが，異常光線では入射方向によって屈折率の値が変化する．複屈折媒体に入射した光が受ける複屈折 Δn は(2.12)式により定義される．

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.12)$$

ここで， $\Delta n > 0$ となる結晶を正の複屈折性結晶 (positive birefringent crystal)， $\Delta n < 0$ となる結晶を負の複屈折性結晶 (negative birefringent crystal) という．Fig. 2.3 (a)，(b) はそれぞれ正，負の一軸結晶がもつ屈折率楕円体を示す．また Table 2.1 に様々な一軸性結晶の持つ常光線・異常光線の屈折率を示す．

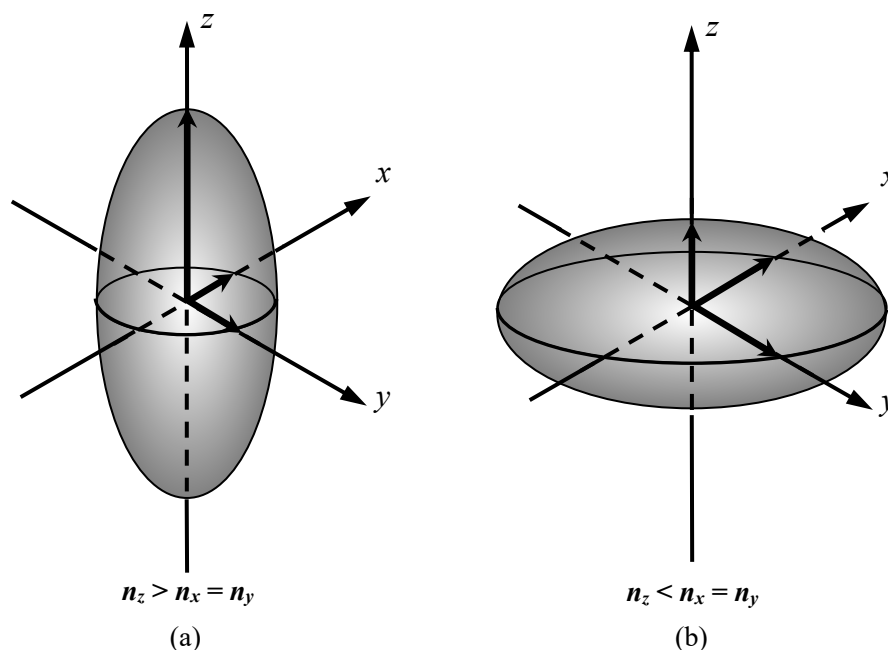


Fig. 2.3 Refractive index ellipsoids for a positive uniaxial crystal (a) and a negative uniaxial crystal (b).

Table 2.1 Refractive indices at 589.3 wavelength of some uniaxial birefringent crystals[11].

Crystal	n_o	n_e
Tourmaline	1.669	1.638
Calcite	1.658	1.486
Rock crystal	1.544	1.553
Sodium nitrate	1.585	1.337
Ice	1.309	1.313
Rutile	2.616	2.903

2.3.3 複屈折結晶中の光線の挙動[8]

ここでは、方解石結晶を例に結晶中の常光線・異常光線の挙動を解説する。方解石をはじめとする結晶は、原子間の結合が比較的弱い特定の原子面(劈開面: cleavage plane)の間に割れることが知られている。各面がこの劈開面であるように切り出された試料は劈開形(cleavage form)と呼ばれ、方解石では 79° と 101° の角からなる平行四辺形を各面とする斜方六面体である。

方解石の結晶中における常光線・異常光線の挙動を Fig. 2.4 に示す。斜方体内部には光学軸を含むような面を任意の数描くことができ、これらの面を主平面(principal plane)と呼ぶ。このうち結晶の劈開面に垂直な主平面は特に主断面(principal section)と呼ばれる。Fig. 2.4 における平行四辺形は、方解石を主断面で切った断面を表し、この主断面を横切る偏光光

線が図示されている．図中の光線に描かれた黒丸と矢印は，常光線の電場ベクトルが主平面に垂直（紙面に垂直），異常光線の電場が主断面に平行であることを示す．

Fig. 2.4 に示すように入射平面波が結晶表面の電子を振動させると，電子は二次の小波動を再放出する．この小波動は重なって再結合し，屈折波を形成する．これをホイヘンスの原理(Huygens's principal)と呼ぶ．1690 年にホイヘンスはこの説を用いて方解石中の複屈折を説明した．

結晶に入射した常光線の平面波は結晶界面で小波動を放射するが，この小波動は等方的媒質中にあるかのように，速度 $v_{\perp}$ で結晶内をあらゆる方向に広がっていく．小波動の包絡面は平面波の一部であり，波動は結晶中をまっすぐに進んでいく (Fig. 2.4(a))．一方，異常光線が入射した場合 (Fig. 2.4(b))，結晶界面では先ほどと同様に小波動が発生するものの，結晶には複屈折があるため，小波動はある方向には速度 $v_{\parallel}$ で伝播し，ある方向には速度 $v_{\perp}$ で媒体中を伝播するため小波動はある方向に伸長した楕円形状となる (Fig. 2.5)．光線は小波動の発生源 O_i と小波動と包絡面の接点 P_i を結ぶ直線 O_iP_i に平行な方向(光線方向: ray direction)に進む (Fig. 2.4(b))．入射光が自然光の場合 Fig. 2.4(a) と (b) の状態が同時に存在するため光線が直線偏光した2つの光に分かれるのである．

Fig. 2.6(a)に異方性媒体中に入射した光の電場 $\mathbf{E}$ ，ポインティングベクトル $\mathbf{S}$ ，電束密度ベクトル $\mathbf{D}$ と伝播ベクトル $\mathbf{k}$ の関係を示す．等方性媒体では $\mathbf{E}$ と $\mathbf{D}$ はスカラー量で関係づけられるため，両者は互いに平行である (Fig. 2.6(b))．一方，異方性媒体では両者はテンソル量で関係づけられ，必ずしも平行ではない．また同位相面に対し垂直な $\mathbf{k}$ は異方性媒体においては $\mathbf{D}$ に垂直である．一方で，光線方向はポインティングベクトル $\mathbf{S} = v^2 \mathbf{E} \times \mathbf{B}$ の方向に対応するため，一般に $\mathbf{k}$ の方向とは異なっている．ただし，原子の分布の仕方から，Fig. 2.7 のように $\mathbf{E}$ と $\mathbf{D}$ がともに光軸に平行か垂直な場合においては， $\mathbf{S}$ と $\mathbf{k}$ は平行になる．

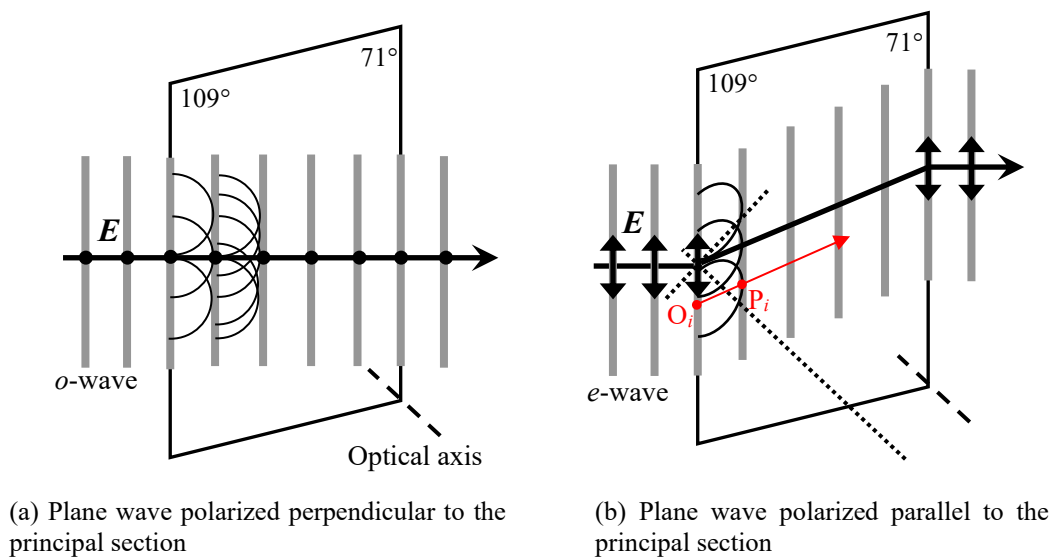


Fig. 2.4 Incident plane wave through a birefringent crystal.

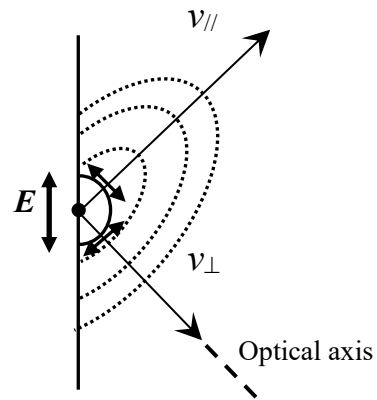


Fig. 2.5 Wavelets within a birefringent crystal.

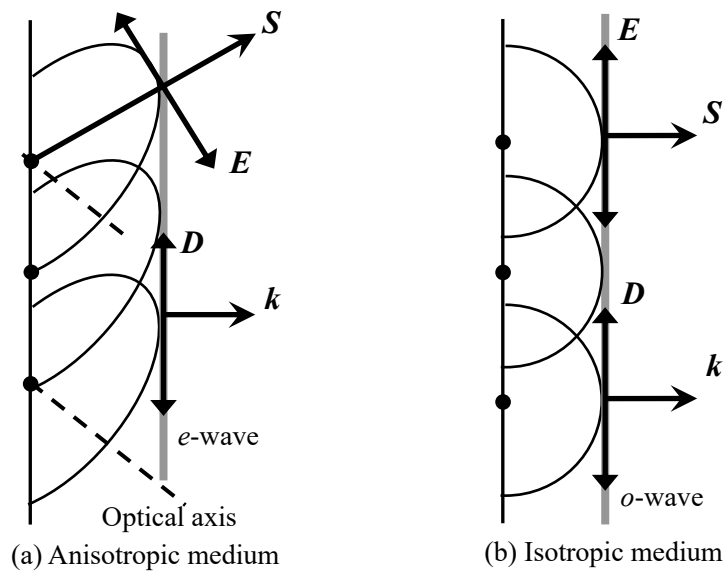


Fig. 2.6 Orientations of the E , D , S , and k vectors.

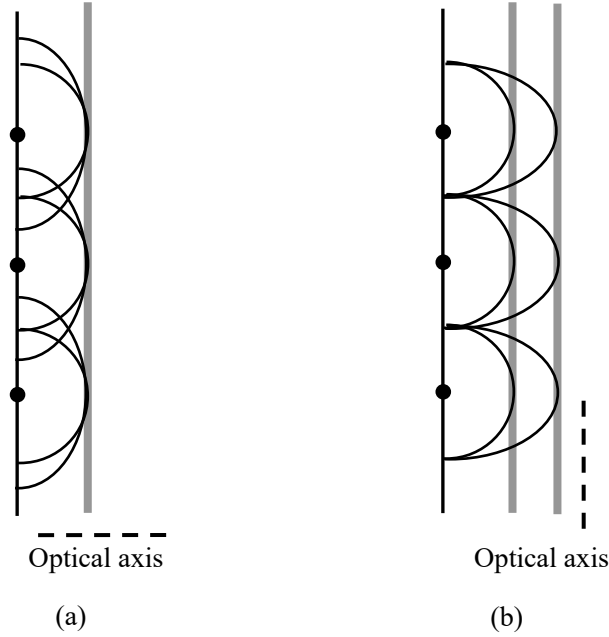


Fig. 2.7 A birefringent crystal plate cut perpendicular to the optical axis (a) and parallel to the optical axis (b).

2.3.4 複屈折媒体による偏光状態の変化[7],[11]

一軸性の複屈折媒体を仮定し，入射光(直線偏光)の偏光状態が，複屈折媒体中を伝搬する際にどのように変化をするかを説明する．いま，一軸性の複屈折媒体の光軸(y 軸)に垂直な z 軸方向から直線偏光が入射される場合を考える (Fig. 2.8)．一軸性媒体を仮定しているので，入射した光が受ける屈折率は $n_x (= n_z)$ と n_y で異なり，複屈折 Δn は次式で定義される．

$$\Delta n = n_y - n_x \quad (2.13)$$

一方， z 軸に平行に伝播する直線偏光の変位 $E(z,t)$ は以下のように記述される．ここで， λ ， c ， A ， n ， θ ， α は，入射光の波長，光速，振幅，媒体の屈折率，位相，初期位相を表す．

$$E(z,t) = A \cos \theta(z,t) \quad (2.14)$$

$$\theta(z,t) = \frac{2\pi}{\lambda} (nz - ct) + \alpha \quad (2.15)$$

複屈折媒体に入射した直線偏光の振動面と媒体の光軸とのなす角度を φ とすると，入射

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

光を次のように x 成分, y 成分に分解できる.

$$E_x(z,t) = A_x \cos \theta(z,t) \quad (A_x = A \sin \varphi) \quad (2.16)$$

$$E_y(z,t) = A_y \cos \theta(z,t) \quad (A_y = A \cos \varphi) \quad (2.17)$$

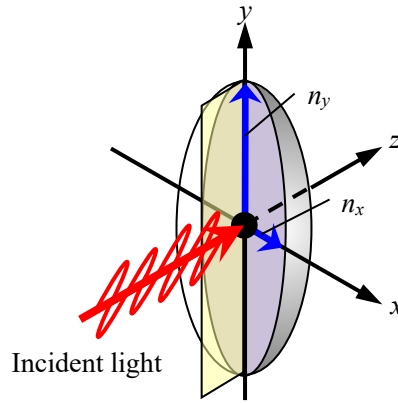


Fig. 2.8 Refractive index ellipsoid.

光が複屈折媒体中を伝播すると x , y 成分でそれぞれ受ける屈折率 n_x , n_y が異なるため, 出射時に両成分の間で位相差が生じる (Fig. 2.9). 出射偏光の振幅はそれぞれ,

$$E'_x(z,t) = A_x \cos \theta'_x(z,t) \quad (2.18)$$

$$E'_y(z,t) = A_y \cos \theta'_y(z,t) \quad (2.19)$$

となる. ただし, 両成分の位相は下記に示す通りである.

$$\theta'_x(z,t) = \frac{2\pi}{\lambda} (n_x z - ct) + \alpha \quad (2.20)$$

$$\theta'_y(z,t) = \frac{2\pi}{\lambda} (n_y z - ct) + \alpha \quad (2.21)$$

したがって, x , y 成分の出射時における位相差 δ は,

$$\delta = \theta'_y(z,t) - \theta'_x(z,t) = \frac{2\pi}{\lambda} (n_y - n_x) \cdot z \quad (2.22)$$

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

となる．ここで，複屈折媒体の厚みを d とし，先ほどの複屈折 Δn を用いれば，

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \Delta n \cdot d \quad (2.23)$$

と表すことができる．この位相差 δ から，出射光の2成分のリタデーション Re と複屈折 Δn の関係は以下のように導き出せる．

$$Re = \frac{\delta}{2\pi} \cdot \lambda = \Delta n \cdot d \quad (2.24)$$

出射偏光の変位は(2.18)式，(2.19)式の重ね合わせとして表されるため，一般に光が複屈折媒体中を伝搬する際に，入射時と出射時で偏光状態が変化する． y 軸に対し φ 傾いた直線偏波が z 軸に平行に入射すると，複屈折媒体伝搬中で x 成分と y 成分との間に Re が生じ，出射時の合成波が，例えば Fig. 2.10 に示したような楕円偏光となる．

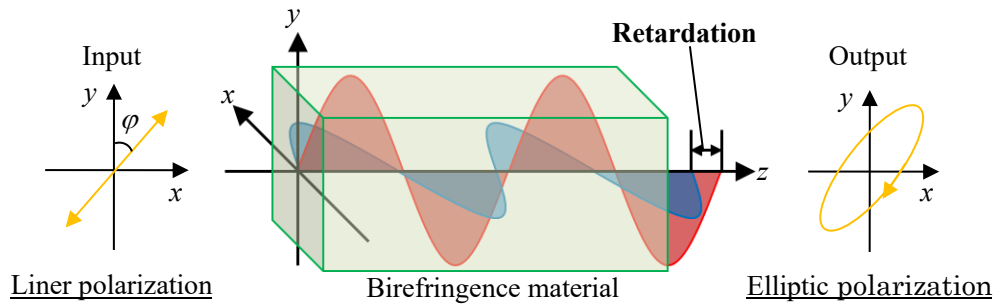


Fig. 2.9 Change of polarization state in a birefringence medium.

次に，位相差 δ と出射偏波の関係を示す． z 軸に対し 45° 傾いた直線偏波が x 軸に平行に入射したとき， y 成分と z 成分の合成波が Fig. 2.10 (a) で表される場合，出射偏波は $1/4$ 波長ずれている ($\delta = \lambda/4$)．出射点以降2つの偏波は $1/4$ 波長ずれ続けるため，合成波は円偏光となる．同様に，(b)の場合，偏波は $1/2$ 波長ずれ続けるため合成波は z 軸に対して -45° 傾いた直線偏波となり，(c)では1波長ずれ続けるため合成波は入射光と同じ 45° 傾いた直線偏波となる．Fig. 2.11 に位相差 δ と出射偏波の関係をまとめる．

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

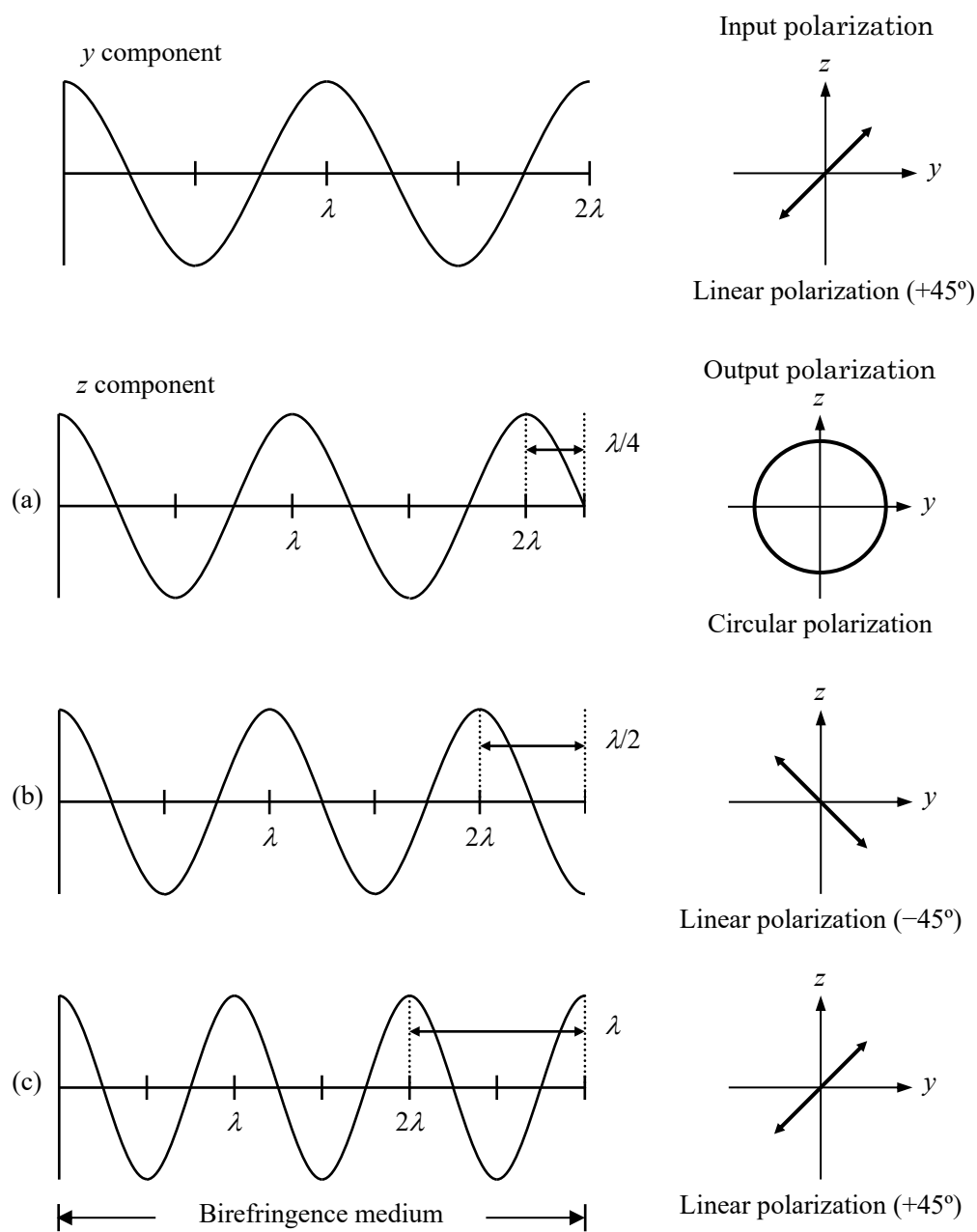


Fig. 2.10 Transition of polarization state by birefringence.

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

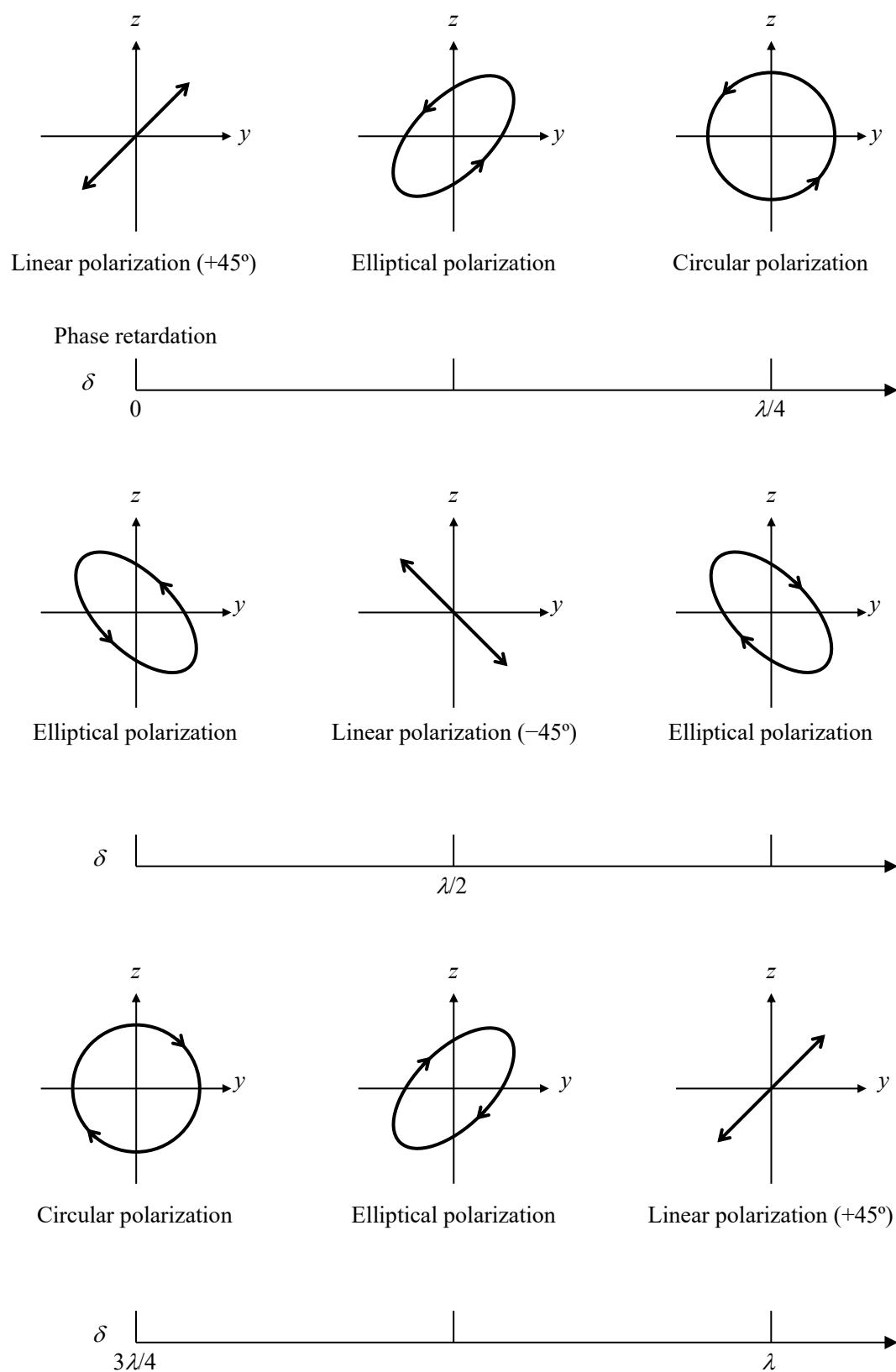


Fig. 2.11 Relationship between phase retardation δ and output polarization states.

2.4 ポリマーの複屈折[11]

2.4.1 配向複屈折

ポリマーの複屈折はこれまで多くの研究者により様々な検討がなされてきた。例えば、ガラス転移温度 T_g 以下でポリマーに応力をかけることにより生じる光弾性複屈折[11]，ポリマー希薄溶液や溶融体の流動により生じる流動複屈折[8]，幾何学的形状異方性を有した粒子がポリマーマトリクス中で配向することにより生じる分布複屈折[9]などが挙げられる。

溶融押出成形や射出成形などの成形過程で発現する複屈折が2種類ある。一つは成形時に T_g 以上でポリマー鎖が流動し配向することによって生じる配向複屈折 (orientational birefringence)，もう一方は、 T_g 以下でポリマー鎖が凍結されたガラス状態の場合に、外部から受ける応力歪みや冷却時の不均一な熱収縮によって生じる光弾性複屈折 (photoelastic birefringence) である。配向複屈折は、成形時に T_g 以上の温度でポリマー鎖がせん断応力や引張応力を受け、塑性変形し、応力の方にポリマーを構成する原子団の分極率異方性がマクロ的に揃う (配向する) ことで生じる複屈折である。

Fig. 2.12 に、配向複屈折の発現原理を表した図を示す。ポリマーを構成するモノマーユニットは、分極率異方性を有しており、それらは分極率楕円体で表すことができる。Fig. 2.12 (a) に示す通り、ポリマー鎖がランダムな状態では、モノマーユニットの分極率楕円体もランダムに配列しているため、マクロには光学的に等方性となり、複屈折は生じない。

一方で、成形時に延伸やせん断応力などの外力を受けると、Fig. 2.12 (b) に示す通り、ポリマー鎖が一方向に配向し、楕円体の軸が一定の方向に向く割合が大きくなる (屈折率に異方性が生じる) ため、複屈折が発現する。

一軸配向の場合、配向複屈折は次式で定義される。

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \quad (2.25)$$

ここで、 $n_{//}$ と $n_{\perp}$ はそれぞれ、ポリマー鎖の配向方向に平行および垂直な方向に振動している偏光が受ける屈折率である。ポリマー鎖の配向方向の屈折率が、それと垂直な方向の屈折率よりも大きい場合 ($n_{//} > n_{\perp}$) を正の配向複屈折、その逆の場合 ($n_{//} < n_{\perp}$) を負の配向複屈折と定義する。

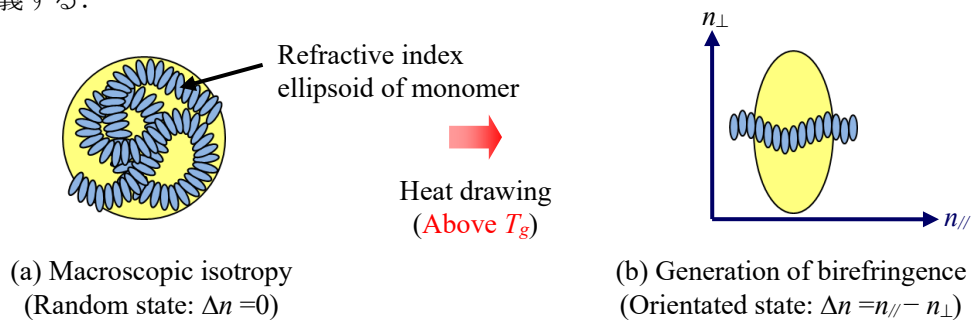


Fig. 2.12 Birefringence caused by orientation of polymer chain.

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

ポリマー鎖が完全に配向したときの複屈折を固有複屈折 n^0 と定義すると、配向複屈折 Δn は次式のように表せる。

$$\Delta n = f \cdot \Delta n^0 \quad (2.26)$$

f はポリマー鎖の配向度(配向関数)である。また、固有複屈折 Δn^0 は次式で与えられる[10]。

$$\Delta n^0 = \frac{2\pi (n^2+2)^2}{9} \frac{\rho}{n} \frac{N_A}{M} \Delta \alpha \quad (2.27)$$

$$\Delta \alpha = \alpha_x - \frac{\alpha_y + \alpha_z}{2} \quad (2.28)$$

ここで、 n は平均屈折率、 ρ は密度、 N_A はAvogadro数、 M は単位ユニットあたりの分子量、 $\Delta \alpha$ はそれぞれの方向の分極率の差である分極率異方性である。このとき、 x 方向は主鎖の配向方向に対応している。代表的なポリマーの固有複屈折 Δn^0 をTable 2.2に示す。

Table 2.2 Intrinsic birefringence of polymers[11].

Polymer	Δn^0
Polystyrene (PS)	-0.100
Poly(phenylene oxide) (PPO)	0.210
Polycarbonate (PC)	0.106
Poly(vinyl chloride) (PVC)	0.027
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	-0.0043
Polyethylene terephthalate (PET)	0.105
Polyethylene (PE)	0.044

2.4.2 光弾性複屈折

光弾性複屈折は、ガラス状態のポリマーに外力や熱収縮などによって応力がかかり、弾性的に変形した際に生じる複屈折である。応力の付加による歪みによって、ポリマー鎖を構成するある原子団が一定方向にわずかに向きを変えるために、分極方向がマクロ的に揃い複屈折を生じる。この歪みは弾性的な歪みであるので、応力を取り除くことにより複屈折は消える。Fig. 2.13は、透過軸の向きが互いに直交するように配置した2枚の偏光子(直交ニコル)の間にポリマーフィルムを置いて観察した様子である。フィルムに応力を印加することで複屈折が生じ、入射した直線偏光の偏光状態が乱れるために光が漏れる。

光弾性複屈折は次式で定義される。

$$\Delta n = C \cdot \sigma \quad (2.29)$$

C : 光弾性定数 (photoelastic coefficient)

σ : 応力 (principal stress)

上式に示すように、光弾性複屈折 Δn は応力 σ に比例し、ポリマーに固有な光弾性定数 C を比例定数とする。Table 2.3 に様々なポリマーの光弾性定数を示す。

これまでの検討から配向複屈折と光弾性複屈折は互いに関連がなく、発現機構は異なると考えられている。例えば、PSt と P α -MSt では配向複屈折はともに負であるが、光弾性複屈折はPStが正であるのに対しP α -MStは負の複屈折を示す。光弾性複屈折の発現機構は実験的に解明されていないが、本論文においても両複屈折は独立して発現するものと仮定し検討を行う。

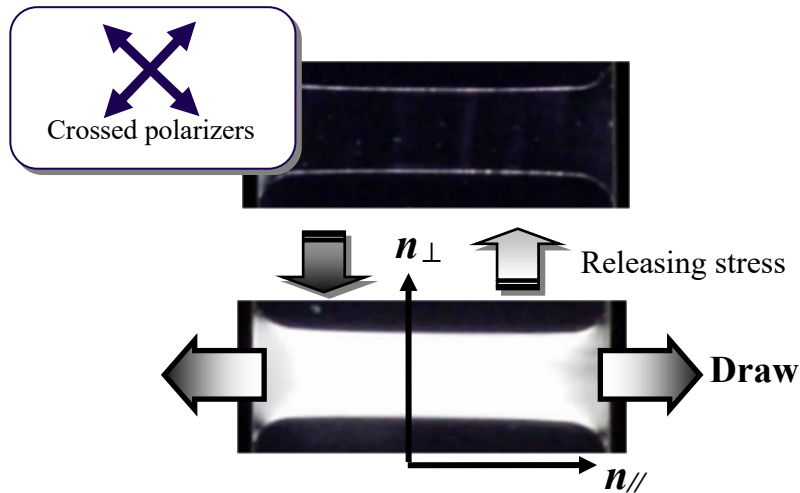


Fig. 2.13 Birefringence generation by adding stress and birefringence elimination by releasing stress.

Table 2.3 Photoelastic coefficients of polymers[11].

Polymer	C ($\times 10^{-12}/\text{Pa}$)
Polystyrene (PSt)	10.1
Poly(α -methyl styrene) (P α -MSt)	-2.0
Poly(t -butyl styrene) (P <i>t</i> -BSt)	11.0
Poly(p -chloro styrene) (P <i>p</i> -CSt)	32.6
Poly(methyl methacrylate) (PMMA)	-3.8
Poly(cyclohexyl methacrylate) (PCHMA)	5.9
Poly(phenyl methacrylate) (PPhMA)	39.8
Poly(benzyl methacrylate) (PBzMA)	45.0

2.4.3 複屈折温度依存性

屈折率は、温度によって値が変化する。複屈折もまた変化することが知られており、これが複屈折温度依存性である。所定の複屈折に制御したとしても、それはあくまでその温度下における値であり、環境温度が変化すると異なる値になる場合がある。Table 2.4 に、各ポリマーの固有複屈折の温度依存性の値を示す。Table 2.4 に示した通り、ポリマーによって値が異なり、温度が上昇するほど複屈折が上昇する、または下降するといった変化もまた異なることがわかっている。

Table 2.4 Temperature coefficient of intrinsic birefringence $d\Delta n^0/dT$ [12].

Polymer	$d\Delta n^0/dT$ ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)
PMMA	3.1
Poly(2,2,2-trifluoroethyl methacrylate) (PTFEMA)	2.5
PPhMA	-2.3
PBzMA	-1.0

2.5 測定原理

本研究における物性評価を行うにあたって、各測定の原理について説明する。

2.5.1 配向複屈折の評価方法

配向複屈折を求めるためには、位相差と膜厚、固有複屈折の算出のために配向度が必要となる。それぞれの評価方法を述べる。

2.5.1.1 平行ニコル回転法[13],[14]

複屈折の測定法にはアッペの屈折計、歪計、エリプソメーター、偏光を利用した位相差測定法などがあるが、本研究では傾斜型自動複屈折計 KOBRA-WPR(王子計測機器株式会社製)を用いた。1~5900 nm と広い測定レンジを持ち、更に高い繰り返し精度(± 1 nm)を有する KOBRA-WPR に関して解説する。これは、フィルム状サンプルから厚さ 3 mm の射出成形品にまで対応しており、本研究のサンプル測定に非常に有効である。KOBRA-WPR は平行ニコル回転法を用いた偏光解析装置であり、Fig. 2.14 に示す通り単一波長光束を偏光子側から入射し、偏光子・検光子を平行ニコルに保ちながら光線軸回りに一回転する。

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

このときの透過光強度の角度依存性から、試料の位相差と配向角を求める。

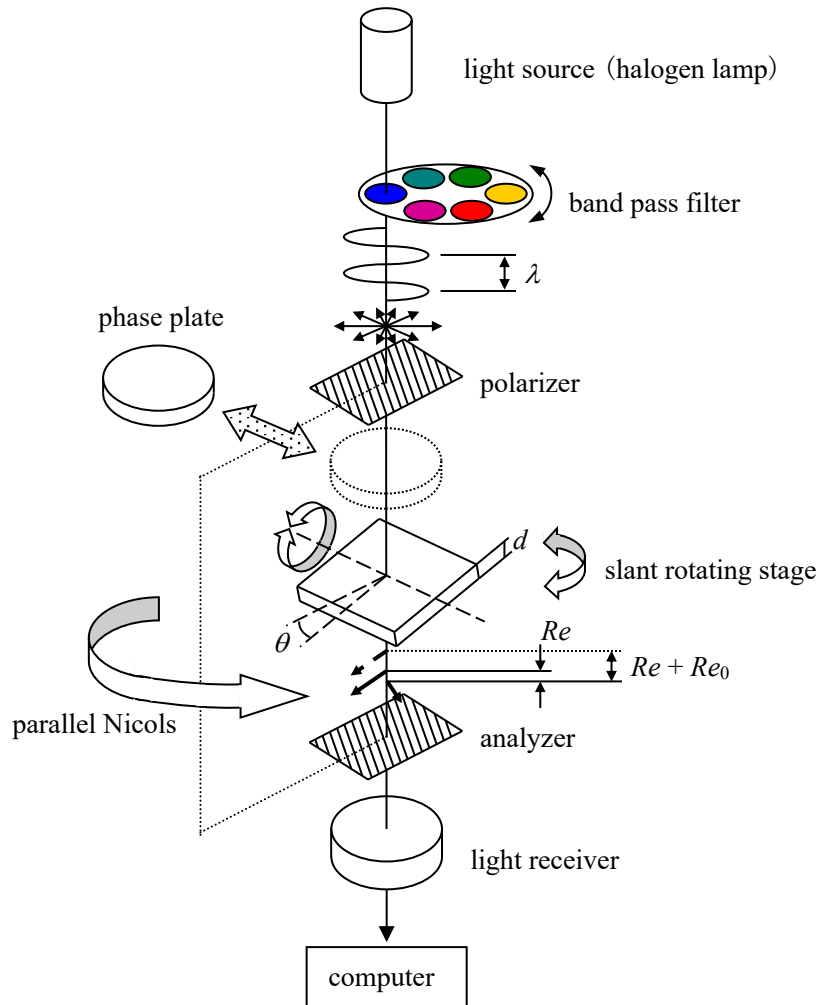


Fig. 2.14 Optics of KOBRA-WPR.

平行ニコル間に試料を置いた時の、透過光強度導出について解説する。偏光子を通過した振幅 A で pp' 方向に振動する直線偏光波は、試料中では互いに直交する振動方向 aa' , bb' を持ち、しかも速度を異にする二つの光波 A_1 , A_2 となる (Fig. 2.15(a)). 試料を通過した後、更に検光子を通過するとこれらは pp' 方向の二つの光波 A_{1p} , A_{2p} となる (Fig. 2.15(b)). ここで、これらの振幅について考察する。 A_1 , A_2 は次式で表される。

$$A_1 = A \alpha \cos(\theta - \phi) \quad (2.30)$$

$$A_2 = A \sin(\theta - \phi) \quad (2.31)$$

(2.30) 式においてまず、振幅透過率比 α を理解するために振幅透過率の定義式を (2.32) 式に示す。

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

$$\frac{A_o}{A_i} = \frac{2n}{n+n_1} \quad (2.32)$$

ここで、 A_i は入射光の振幅、 A_o は試料の表面で反射せずに透過した光の振幅である。今回は、試料が複屈折媒体のため振幅透過率は(2.33)式のように、方向性を持つ。

$$\text{aa'方向: } \frac{2n}{n+n_1}, \text{ bb'方向: } \frac{2n}{n+n_2} \quad (2.33)$$

ここで、 n は試料に入射する前の媒体の屈折率、 n_1 は試料に入射した光の aa'方向の成分が受ける屈折率、 n_2 は試料に入射した光の bb'方向の成分が受ける屈折率である。(2.33)式より、振幅透過率比 α は(2.34)式として表すことができる。

$$\alpha = \frac{2n}{n+n_1} \bigg/ \frac{2n}{n+n_2} = \frac{n+n_2}{n+n_1} \quad (2.34)$$

今回、(2.34)式は直接使用しないが振幅透過率比の理解のため掲載した。

さて、(2.30)式・(2.31)式に戻る。振幅透過率まで考慮に入れるならば本来(2.21)式を双方に使用する所だが、より多く透過する bb'方向を基準とし、振幅透過率を考慮した上で振幅を A ととらえれば、(2.30)式・(2.31)式のように表せることが分かる。

次に、 A_{1p} 、 A_{2p} を(2.35)式・(2.36)式に示す。

$$A_{1p} = A_1 \cos(\theta - \phi) = A\alpha \cos^2(\theta - \phi) \quad (2.35)$$

$$A_{2p} = A_2 \sin(\theta - \phi) = A \sin^2(\theta - \phi) \quad (2.36)$$

検光子を通過した A_{1p} 、 A_{2p} について、受光部は偏光子・検光子1回転中の2つの直線偏光の合成波の振幅の2乗(光の強さ)を検出する。ここで、透過光強度検出を議論する前に位相差 δ を定義しておく。

$$\delta = \frac{2\pi d(n_1 - n_2)}{\lambda} \quad (2.37)$$

一般に振幅 A_{1p} 、 A_{2p} 、位相差 δ の2つの光波が合成される場合、合成波の振幅 A' は次式によって表される。

$$A'^2 = |A_{1p} + A_{2p} \cdot e^{i\delta}|^2 = A_{1p}^2 + A_{2p}^2 + 2A_{1p}A_{2p} \cos \delta \quad (2.38)$$

ここで、 $\cos \delta = C$ (一定)とすれば最終的に式(2.39)のように表される。

$$A'^2 = A^2 \{ \alpha^2 \cos^4(\theta - \phi) + \sin^4(\theta - \phi) + 1/2 \cdot C\alpha \sin^2 2(\theta - \phi) \} \quad (2.39)$$

式(2.39)において、振幅の2乗を透過光強度に置き換えると式(2.40)となる。

$$I(\theta) = I_0 \{ \alpha^2 \cos^4(\theta - \phi) + \sin^4(\theta - \phi) + 1/2 \cdot C\alpha \sin^2 2(\theta - \phi) \} \quad (2.40)$$

透過光強度分布と屈折率楕円体の関係は Fig. 2.16, 2.17 のように表される。

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

(2.40) 式を(2.41) 式に変形することで、透過光強度から C を求めることができる。

$$C = \{4I(\phi + \pi/4) - (\alpha^2 + 1)I(\phi + \pi/2)\} / \{2\alpha I(\phi + \pi/2)\} \quad (2.41)$$

(2.41) 式中の α についても、(2.40) 式を変形して(2.42) 式のように求めることができる。

$$\alpha = \{I(\phi) / I(\phi + \pi/2)\}^{1/2} = \{I_0 \alpha^2 / I_0\}^{1/2} \quad (2.42)$$

C が求められることで、 $C = \cos \delta = \cos \{2\pi d(n_1 - n_2) / \lambda\} = \cos (2\pi Re / \lambda)$ から Re が求められる。ただし、このままでは次数 m が不確定である。次数 m は、何周期目かを表す。この問題を解決するためフィルタを切り替え、複数の波長で測定する(590 nm, 610 nm, 630 nm)。このとき、3つの波長域は十分狭いと考え波長分散性をほぼ無視し、3つの波長で最もリタデーションの値の差が少ない組合せをその次数と決定する。更に、 $I(\theta)$ の分布図形は、Fig. 2.18のように Re は範囲 $\lambda/2$ を1区切りとした周期性があり、次数 m を決定して(2.43) 式に代入し R を求める。また、6つの波長フィルタを切り替えて測定することで複屈折波長分散性を、試料を任意の方向に連続傾斜して測定することにより、その視野角特性を評価できる。

$$Re = \frac{\lambda}{2\pi} \left[\left\{ m - \frac{1 - (-1)^m}{2} \right\} \pi - (-1)^m \cos^{-1} C \right] \quad m = 1, 2, 3, \dots \quad (2.43)$$

-Parameter-

pp' : 偏光子を通過した直線偏光波の振動方向 (= 検光子の透過軸方向)

aa' : 試料中での光波の振動方向(遅相軸, すなわち試料面内の最大屈折率方向)

bb' : 試料中での光波の振動方向(進相軸, すなわち試料面内の最小屈折率方向)

ϕ : 試料の遅相軸方位(配向角)

θ : 偏光子・検光子の回転角

α : 試料中の二つの主屈折率方向の振幅透過率比

A : 入射光の振幅

A' : 透過光の振幅

n : 入射前の屈折率

n' : 入射後の屈折率

n_1 : aa' 方向に振動する光波に対する試料の屈折率

n_2 : bb' 方向に振動する光波に対する試料の屈折率

d : 試料厚さ

λ : 空気中での光の波長

$I(\theta)$: 透過光強度分布

I_0 : 入射直線偏光波の強度

$Re = d(n_1 - n_2)$: リタデーション

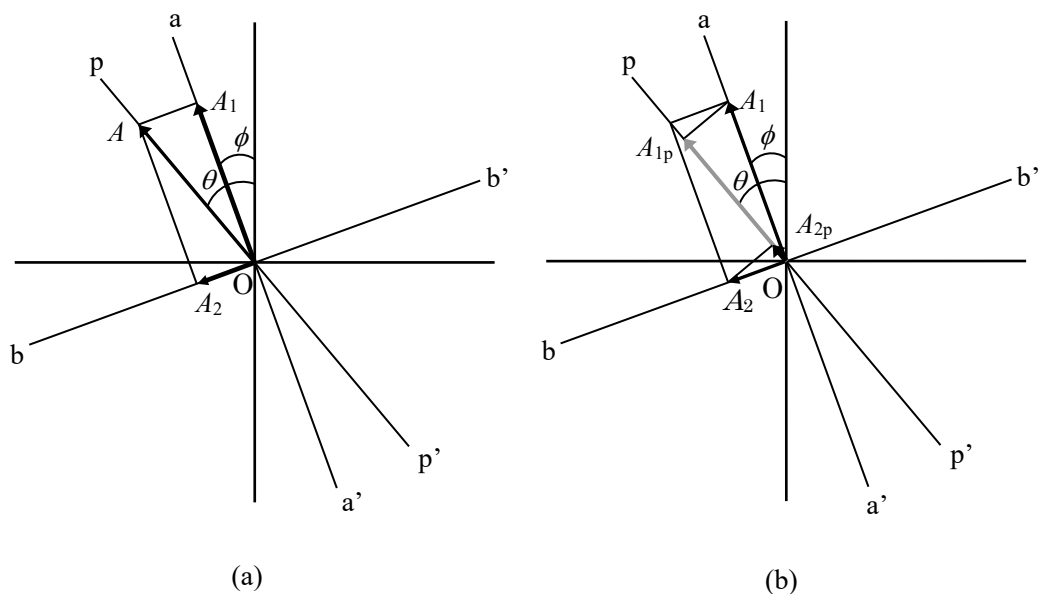


Fig. 2.15 Amplitude of light transmitting through a birefringent sample.

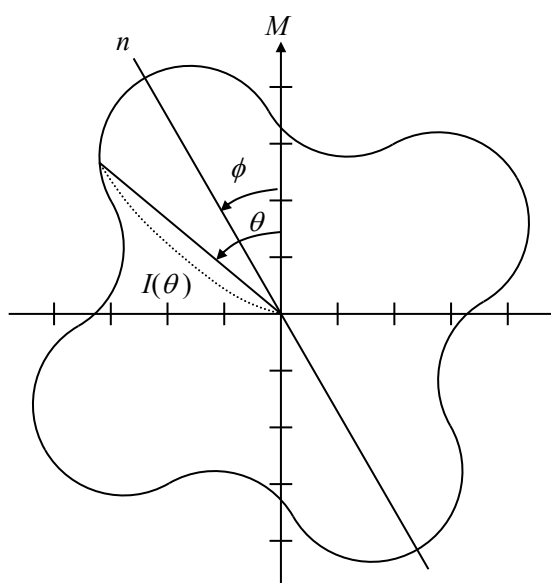


Fig. 2.16 Distribution of the intensity of transmitted light.

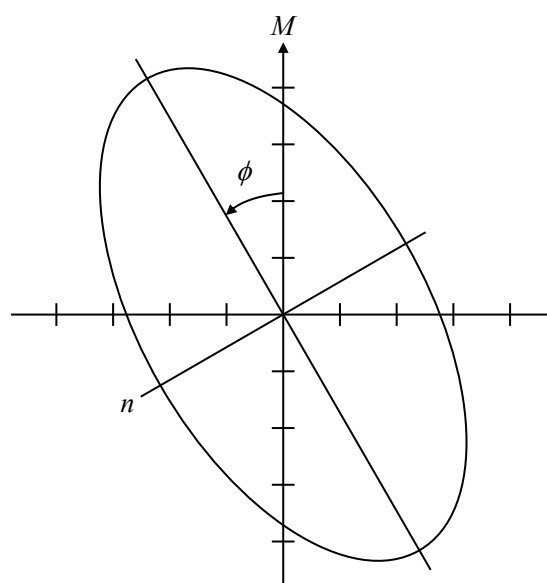


Fig. 2.17 Refractive index ellipsoid of a sample.

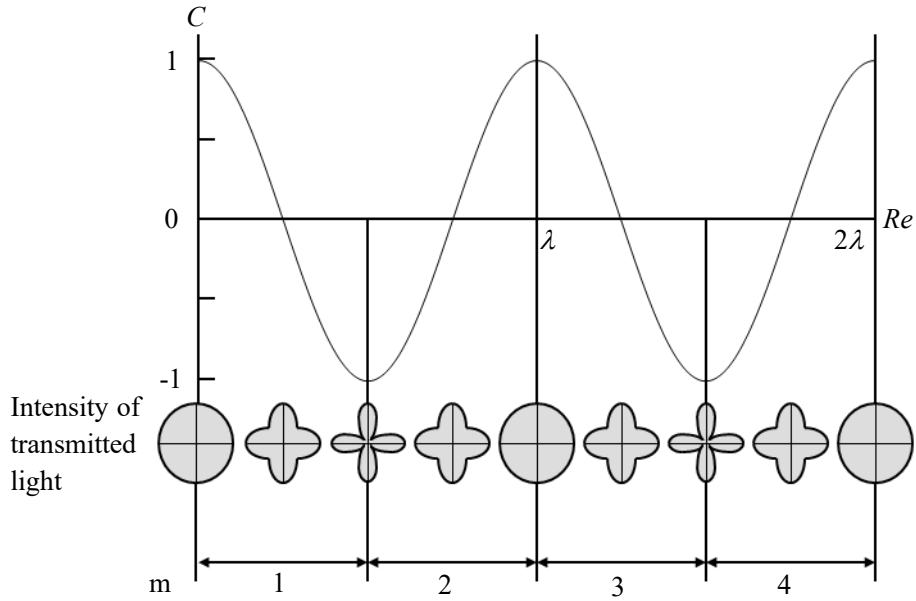


Fig. 2.18 C and $I(\theta)$ against the retardation of a sample.

2.5.1.2 配向度

配向係数 f は配向分布関数の平均値として計算され、主鎖の配向度 (Orientation function) を表す。配向分布関数は、ポリマー鎖の伸張方向に対して分子鎖がどの方向を向いているかを表すものである。分子鎖の向いている方向は、Fig. 2.19 のように直行座標 $O-X_1, X_2, X_3$ に対して X_3 軸 (延伸方向) に対する極角 θ および方位角 ϕ によって配向分布関数 $n_i(\theta, \phi)$ と表す。

配向分布関数は、Roe 及び Krigbaum によって級数展開がなされ、一軸のランダム鎖を仮定したときのその平均値である配向係数 f が (2.44) 式のように求められている。

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (2.44)$$

ここで $\langle \rangle$ は平均値を表し、 θ は Fig. 2.20 に示すように延伸方向と分子鎖方向のなす角である。 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ は空間的に考えると以下のように表せる。

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} \sin \theta d\theta} \quad (2.45)$$

(2.45) 式で計算した $\langle \cos^2 \theta \rangle$ を (2.44) 式に代入すると、完全無配向で $f=1$ 、完全配向で $f=0$ となることが分かる。

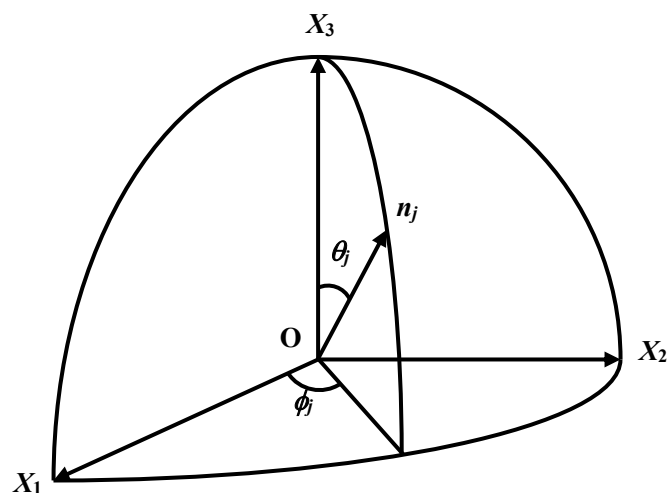


Fig. 2.19 Definition of orientation angle of n_j vector.

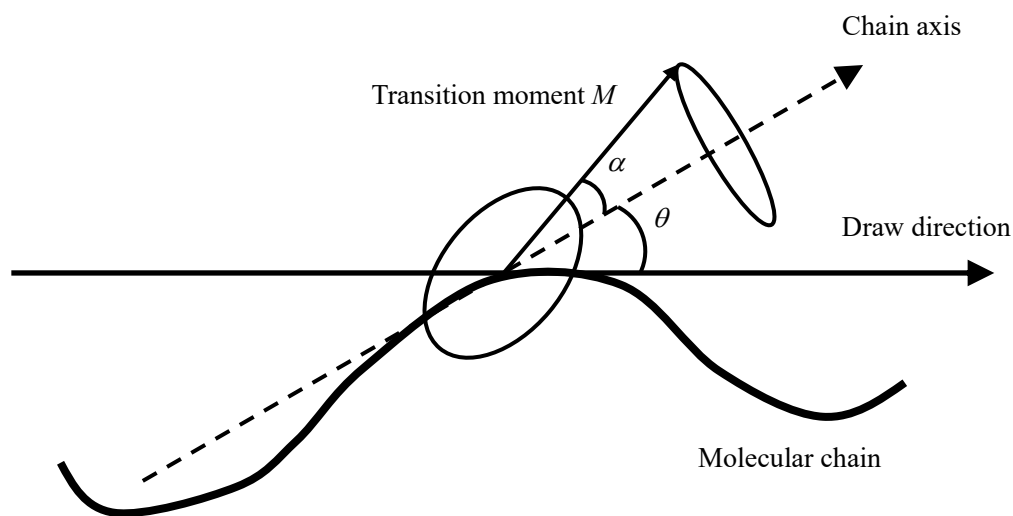


Fig. 2.20 Molecular chain and IR absorbing group.

延伸したフィルムの配向度 f を赤外吸収二色法により測定した。測定機器は Varian 7000e FT-IR を用いた。IR 分光器とサンプルの間に偏光子を設置することで、偏光赤外スペクトルを測定した。

吸光度のスペクトルが Fig. 2.21 のような形状であった場合、接線 AB と強度ピーク C からおろした垂線との交点を D とし、高さ CD をそのスペクトルの吸光度 (Absorbance) とした。

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

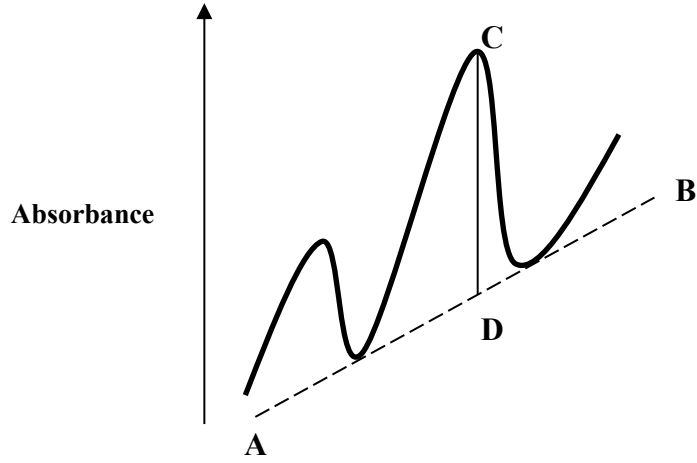


Fig 2.21 Definition of absorbance.

あるグループの遷移モーメントベクトルを $M = (M_x, M_y, M_z)$ としたとき、入射赤外光の電気ベクトル $E = (E_x, E_y, E_z)$ に対して起こる吸収強度 A は次式で表される。

$$A \propto (M \cdot E)^2 = (M_x E_x + M_y E_y + M_z E_z)^2 = (M_0 E_0 \cos \varphi)^2 \quad (2.46)$$

ここで M_0 と E_0 はベクトル M と E の大きさを表し、 φ は M と E のなす角度である。

ポリマーの延伸方向とポリマー主鎖の方向のなす角を θ 、ポリマー主鎖の方向と IR 吸収グループの遷移モーメントベクトル M の方向のなす角を α とする。延伸方向に対して平行及び垂直な偏波面を持つ IR 偏光の吸光度の平均値を $A_{//}$ 、 $A_{\perp}$ とすると、それぞれの値は以下のように表せる。

$$A_{//} = \langle \{M_0 E_{//} \cos(\theta + \alpha)\}^2 \rangle \quad (2.47)$$

$$A_{\perp} = \langle \{M_0 E_{\perp} \cos(\theta + \alpha)\}^2 \rangle \quad (2.48)$$

また、 $E_{//} = E_{\perp}$ のとき $A_{//}$ と $A_{\perp}$ の比である赤外二色比 (IR dichroic ratio: D) は以下のように定義される。

$$D = \frac{A_{//}}{A_{\perp}} = \frac{\langle \cos^2(\theta + \alpha) \rangle}{\langle \sin^2(\theta + \alpha) \rangle} \quad (2.49)$$

D と二次の配向係数 (配向度) f_D とは次式によって関係づけられる。

$$f_D = \frac{D - 1}{D + 2} \frac{D_0 + 2}{D_0 - 1} \quad (2.50)$$

$$D_0 = 2 \cot^2 \alpha = \frac{1}{\tan^2 \alpha} \quad (2.51)$$

ここで、 α が既知であれば配向度を求めることができるが、ポリマーを構成する各原子団について、実際の α はほとんど求められていない。

2.5.2 光弾性複屈折の評価方法

一般に光弾性定数は、偏光補償法により複屈折位相差を測定することで算出される。しかし上記の測定方法では測定精度が悪く、光 CT (Current Transformer) 素子のように小さな光弾性定数を持つ試料は測定できない。有限会社ユニオプト製の光弾性定数測定装置 (ABR-EX) は光ヘテロダイン干渉法を用いた複屈折測定装置 ABR-10A を用いて負荷のかかったサンプルのリタデーションを測定するため、非常に高精度で高速に測定できる。

ABR-EX の模式図を Fig. 2.22 に示す。測定の方法には、フィルムを引張して荷重をかける方法を用いた。荷重印加時に生ずる試料のリタデーションを ABR-10A により計測し、主応力差と複屈折の関係から (2.29) 式によって光弾性定数を算出する。

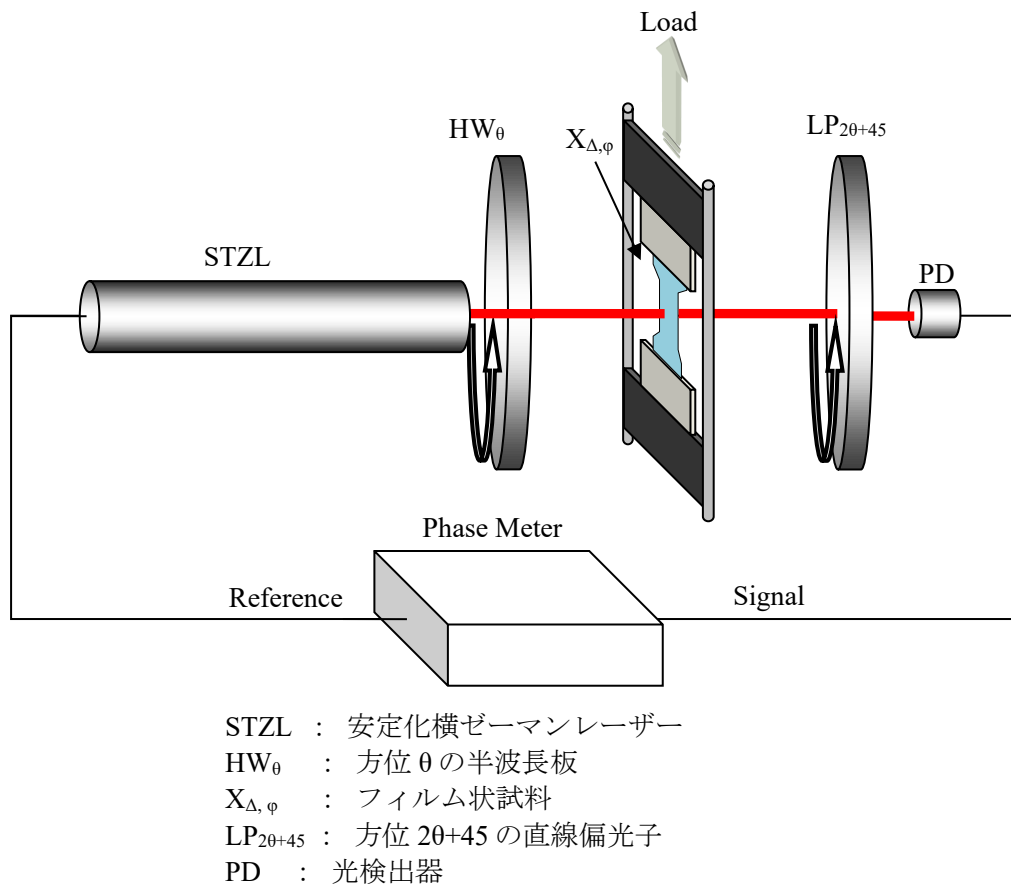


Fig. 2.22 Measurement equipment of a photoelastic coefficient, ABR-EX.

2.5.3 屈折率

Metricon 社製の Model 2010 prism coupler を用い、屈折率を測定した。プリズムカップリング法装置の概略図を Fig. 2.23 に示す。

レーザービームは高屈折率のプリズム底部に当たった後、光検知器方向に反射する。空気操作式カップリングヘッドによって測定サンプルの鏡面側をプリズム底部に接触させる。プリズム、サンプル、カップリングヘッドが取り付けられている回転テーブルによって、レーザービームの入射角 θ が変化する。ある入射角 θ (モードアングル) では、光子は全反射メカニズムからはずれ、トンネル効果により、プリズム底部を通過してサンプル内に入射する。その結果、光検知器に入る光の強度は、この角度で急激に落ち込む。その角度と測定波長でのプリズムの屈折率からサンプルの屈折率を算出する。

通常ポリマーの屈折率は波長 λ に依存する。本研究では、波長 404, 594, 656, 786, 829 nm の計 5 波長で測定を行い、屈折率波長依存性の関数である Sellmeier の式 ((2.52) 式) を用いて $n(\lambda)$ の近似曲線を算出した。

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - C^2} \quad (2.52)$$

ここで A , B , C はそれぞれ物質固有の定数であり、 C は吸収端波長を表す。測定には端面に、視認ができないほど傷のないよう研磨したバルク、または傷が視認できず埃等のゴミが付着していないフィルムを用いた。

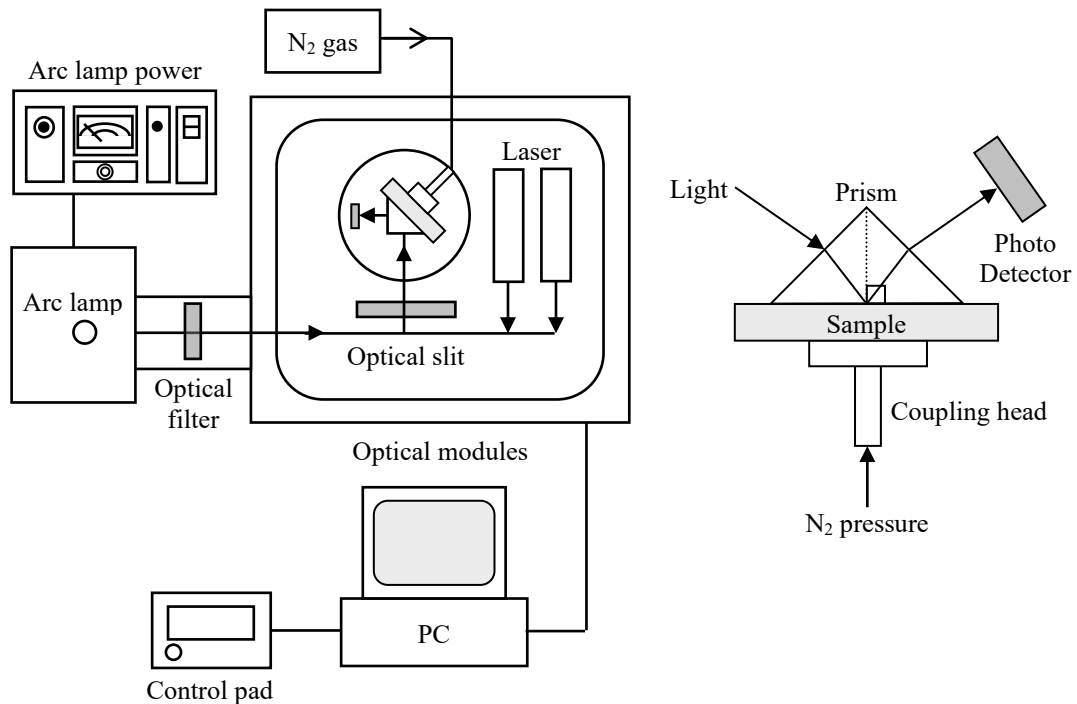
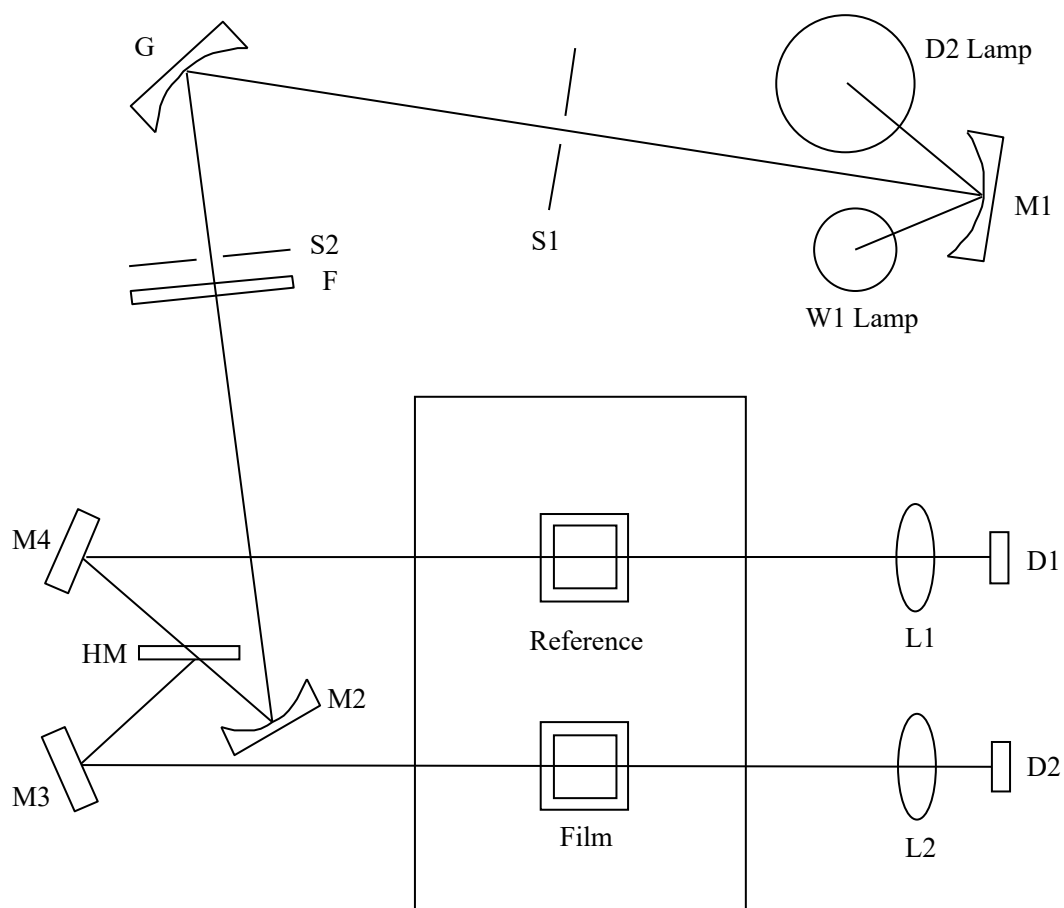


Fig. 2.23 Schematic view of prism coupler.

2.5.4 透過率

(株)島津製作所製の UV-2700 形分光光度計を用い、フィルムの透過光強度を測定した。フィルムへの入射光強度と、フィルムからの出射光強度を測定することで、透過率を求めることができる。光学系を Fig. 2.24 に示す。



- | | |
|--------------------------------------|--|
| W1 Lamp : Iodine tungsten lamp (VIS) | F : Filter |
| D2 Lamp : Deuterium lamp (UV) | M2 : Concave spherical reflector |
| M1 : Concave spherical reflector | HM : Half mirror |
| S1 : Slit | M3, M4 : Flat mirror |
| G : Diffraction grating | L1, L2 : Lens |
| S2 : Slit | D1, D2 : Detector (Silicone photo diode) |

Fig. 2.24 Schematic representation of the absorption spectrum measurement system.

光源より放射された白色光は、凹面回折格子（格子定数 1/600 nm, ブレーズ波長 250 nm, 回折面積 20 mm×25 mm）を用いた瀬谷・波岡マウントの分光器により単色光にされる。分

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

光器から出射した単色光はフィルタ(F)を透過し、トロイダルミラー(M2)を経てハーフミラー(HM)により対照側光束と試料側光束に分けられる。試料室部を通過した2つの光束は、レンズで集光されて光検知器(D1・D2)に入射する。D1ではフィルムへの入射光強度、D2ではフィルムからの出射光強度が測定される。測定波長域は190 nm–1100 nm、波長スキャン速度は100 nm/min.とした。

2.5.5 曇り度[15]

曇り度(Haze)の測定に、日本電色(株)のヘーズメーター装置 Haze Meter NH-150 を用いた。試験片を透過する光線のうち、平行成分を除いた拡散光の透過率を散乱光、試験片を透過する光線のうち、平行成分と拡散成分全てを含めた光線の透過率を全光線透過光とすると、それぞれの透過率から(2.53)式で曇り度を求めることができる。

$$\text{Haze} = \frac{T_d}{T_t \times 100} \quad (2.53)$$

ここで、 T_d は散乱光の透過率 T_t は全光線透過光の透過率である。 T_d 、 T_t はそれぞれ、Fig. 2.25 に示す方法で測定される。

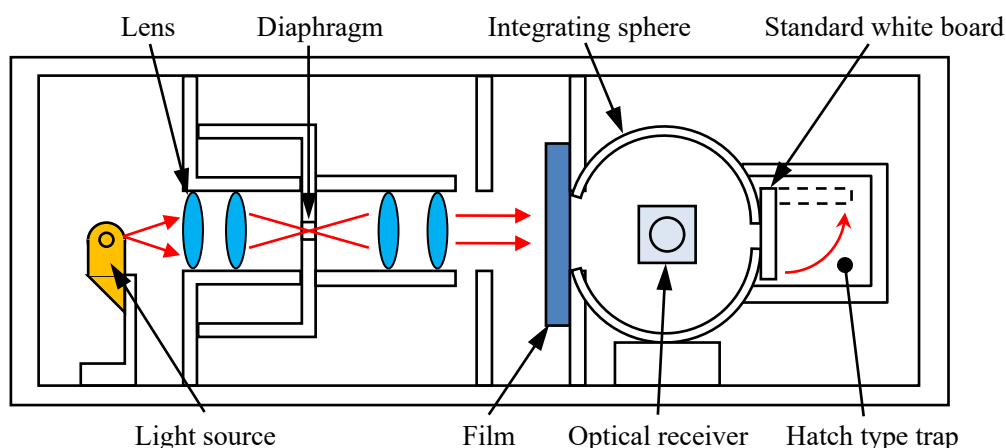


Fig. 2.25 Schematic view of the haze meter.

2.5.6 ガラス転移温度[16]–[18]

物質に温度や圧力、電界、磁界等を加えた際に物質の状態(相)が変化する。これを一般に相転移と呼ぶ。高分子では、温度上昇に伴い、副転移、ガラス転移、結晶融解等の温度相転移(単に相転移とも)が観察されるが、転移点を境に高分子の持つ物性が大きく変化するため、耐熱性の指標として転移点を用いることが多い。なかでもガラス転移は、転移前

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

後で物質の“かたい⇔柔らかい”という性質が明確に変化するため、実用的に非常に重要な転移現象である。以下では、ガラス転移に着目して、その概要を述べる。

高温で溶融状態にある高分子では、分子鎖同士の相対位置を変化させるマクロブラウン運動や、セグメント(1つの分子鎖の運動単位)のミクロブラウン運動、側鎖分子の回転や分子結合間の振動運動など、スケールの異なる多くの運動が励起されている。このような高分子を徐々に冷却していくと、スケールの大きな運動から凍結されていき、まず、融点(T_m)を境にして分子鎖の重心移動が凍結する。高分子の多くは、 T_m 以下ではエネルギー的に安定な結晶状態へ移行するが、適当な冷却条件の下では、過冷却状態のまま、さらに冷却され、ある点を境にミクロブラウン運動が凍結し、高分子の運動性が著しく低下したガラス状態へ移行する。この点をガラス転移温度と呼び、液体⇔ガラス状態間の転移をガラス転移と呼ぶ。すなわち、ガラス転移とは、非晶領域において高分子のミクロブラウン運動の凍結・解放に起因する動的な転移現象である。

一般に、相転移では転移点を境に物質の性質が大きく変化する。例えば、低分子の融解や気化では、比体積 $v = (\partial G / \partial P)_T$ や、エントロピー $S = -(\partial G / \partial T)_P$ が不連続に変化する。このように、Gibbs の自由エネルギー G の一次微分が不連続に変化する転移を一次相転移と呼ぶ。これに対し、熱膨張率 α や熱容量 C_p などは下式のように G の二次微分であるが、これらが不連続に変化するような転移を二次相転移と呼ぶ。

$$\alpha = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right) \frac{1}{v} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) \frac{1}{v} \quad (2.54)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P \quad (2.55)$$

高分子のガラス転移においては、比体積 v の温度 T に対する変化が Fig. 2.26 のように変化する。 (2.54) 式からわかるように熱膨張率 α は不連続に変化する。したがって、ガラス転移はこれまで、熱力学的な二次相転移であると考えられてきた。しかし、最近ではガラス転移を温度変化に伴う緩和現象と解されている。これは、次のような考察に基づく。

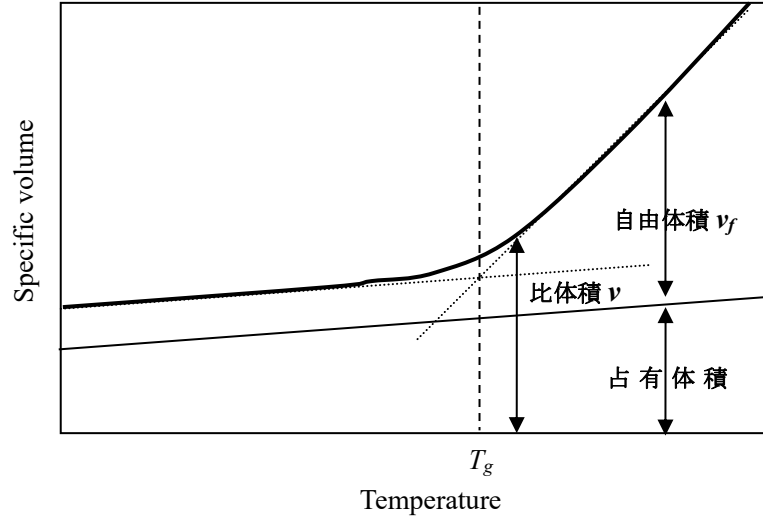


Fig. 2.26 Specific volumes of polymers against temperature [16].

ガラス転移が二次の相転移であると仮定する． Fig. 2.27 のように縦軸に圧力 P ，横軸に温度 T をとった相図を考え，ガラス相と液体相の境界線上に存在する状態 A (ガラス相)， A' (液体相) および A, A' からわずかに離れたところにある状態 B (ガラス相)， B' (液体相) をとる．このとき A, A' におけるモル体積をそれぞれ $v_A, v_{A'}$ とすると，体積は連続であるため，

$$v_A = v'_{B} \quad (2.56)$$

同様に， B, B' 間についても，

$$v_B = v'_{B} \quad (2.57)$$

が成り立つ．(2.56)，(2.57) 式の差をとると，

$$v_B - v_A = v'_{B} - v'_{A} \quad (2.58)$$

である． v を T, P の関数と考え，(2.58) 式を全微分形式で書くと，

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T dP \quad (2.59)$$

となる．ここで，熱膨張率 α は (2.54) 式，等温圧縮係数 κ は以下のように定義される．

$$\kappa = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \quad (2.60)$$

よって，これらを (2.59) 式に代入することで，

$$\alpha_l dT - \kappa_l dP = \alpha_g dT - \kappa_g dP \quad (2.61)$$

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

$$\frac{dv}{dT} = \frac{\alpha_l - \alpha_g}{\kappa_l - \kappa_g} \quad (2.62)$$

ただし、 α_l , κ_l , α_g , κ_g は液体相およびガラス相における α , κ である。

T_g 前後での熱膨張率の差を $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$, 等温圧縮係数の差を $\Delta\kappa = \kappa_l - \kappa_g$ と書くと, T_g の圧力依存性を表す式は,

$$\frac{\partial T_g}{\partial P} = \frac{\Delta\kappa}{\Delta\alpha} \quad (2.63)$$

となる。ガラス転移が二次の相転移であれば, 上式に実測値を代入しても成立するはずであるが, 種々の高分子について値を比較すると両辺の値は一致しておらず, このことから高分子におけるガラス転移は二次の相転移ではないことが分かる。

また高分子のガラス転移温度は, その分子量や測定条件によって異なる値を示すことが実験的にも明らかとなっている。このような事実からも, ガラス転移は熱力学的な相転移ではなく, 一種の緩和現象として捉えるべきであることが分かる。

高分子のガラス転移を説明する理論は, これまで数多く提案されてきた。その例を示しておく。

自由体積理論は, Fig. 2.27のように系の体積が, 高分子鎖が占める体積(占有体積)と自由に動き回れる領域(自由体積)によって構成されるとして, T_g 前後における体積変化を定性的に説明した理論である。しかし, 詳細な検討を行う中で, 理論の予測とは合致しない実験結果が報告されるなど, ガラス転移を完全に記述することはできていない。

一方, 現在もっとも有力と考えられているものに, 秩序パラメータに関する理論がある。前述のとおり, ガラス転移は緩和現象であり, ガラス状態は長い緩和時間を有する非平衡系であると考えられる。そのため, 系の状態を単一の内部パラメータで記述することはできず, 任意の秩序変数を導入することで初めて記述できるのではないかとされている。

以上のように, ガラス転移という現象自体は, 今もなお結論が導かれておらず, 物理学の未解決問題の一つとして, 現在も研究が行われている。本論文では, これら種々の理論の詳細は述べず, 緩和現象としてのガラス転移が, どのような因子に影響を受け, またどのような手法で測定されるのかに重点を置き, 説明するものとする。

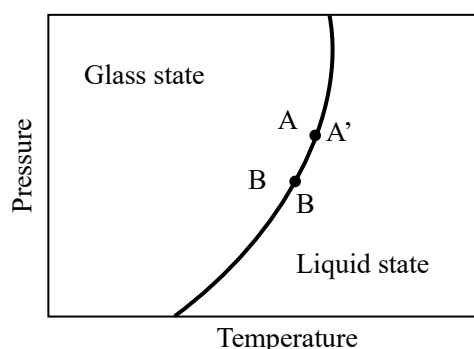


Fig. 2.27 Phase diagram [16].

2.5.6.1 ガラス転移温度に影響を与える因子

ガラス転移温度(T_g)は、高分子の持つ性質や測定条件によっても変化するため、 T_g を耐熱性の評価基準として用いる際は、どのような因子が測定結果に影響するのかを理解しておく必要がある。

T_g に影響する因子の1つ目として、分子量を挙げる。一般に、分子量が多いものほど高い T_g を示すことが知られている。分子量が小さい高分子では、系内に存在する分子鎖末端の数は多くなる。分子鎖末端は分子鎖の中心部分に比べ運動しやすく、自由体積を増大させるので、分子鎖末端の多い、すなわち分子量の小さいものは低い T_g を示す。単分散のポリスチレンの場合、数平均分子量 M_n が T_g に及ぼす影響として次の経験式が有名である。

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K}{M_n} \quad (2.64)$$

ここで T_g^∞ は分子量無限大の高分子に対する T_g 、 K は物質による定数である。この関係式はガラス転移が等自由体積であるとの考えに基づくものであり、低分子量領域を除けば、 $M_n > 3000$ の高分子に対して比較的良好に成立することが知られている。

また、高分子の化学構造も T_g に影響を与える。一般に主鎖を剛直にする構造は、温度を与えたときの運動性を低下させる作用を果たすため、高 T_g 化に寄与するものと考えられている。

第3に、高分子の立体規則性が T_g に与える影響について述べる。PMMAでは、アイソタクチック(*it*)よりシンジオタクチック(*st*)の T_g が約60°C高い。実際、Birosらは、*it*-, *st*-, ヘテロタクチックの各立体規則性のPMMAをさまざまな分率で混合し、Boyerの経験式で整理できることを報告している。

最後に、共重合体の T_g について述べる。共重合体の T_g は成分の組成によって変化し、二元共重合体ならば各成分ポリマーの T_g の間の値をとる。二元共重合体の T_g を見積もる関係式には、様々なものがあるが、ここでは一般的なGordon-Taylorの式について記す。比体積 v に対し加法性が成り立つものと仮定する。共重合体を均一な混合物とみなすことにする。

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

と、成分 1, 2 の重量分率 w_1, w_2 を用いて、

$$v = w_1 v_1 + w_2 v_2 \quad (2.65)$$

とかける．このとき共重合体の T_g は次式のようになる．

$$T_g = \frac{w_1 \Delta \alpha_1 T_{g1} + w_2 \Delta \alpha_2 T_{g2}}{w_1 \Delta \alpha_1 + w_2 \Delta \alpha_2} \quad (2.66)$$

ここで、 $\Delta \alpha_1, \Delta \alpha_2$ はそれぞれガラス転移前後における熱膨張率の差である． $\Delta \alpha_1 \approx \Delta \alpha_2$ とおける場合には、上式はさらに、

$$T_g = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} \quad (2.67)$$

と簡略化して書くことができる．

2.5.6.2 ガラス転移温度の評価方法

(株)島津製作所の熱流束型の示差走査熱量測定装置 Differential Scanning Calorimetry-50 (DSC-50) を用いてガラス転移温度を測定した (Fig. 2.28)．均熱ブロック温度 T_b を検出しながら定められたプログラム通りに昇温・降温するように制御している．均熱ブロックからは、一定の熱抵抗 R を介して試料系、基準物質系にそれぞれ Q_s, Q_r の熱が流れ込み、それぞれの温度 T_s, T_r がプログラム温度 T_b に準じて昇降する．このとき、試料系の温度 T_s 及び試料系と基準物質系との温度偏差 $\Delta T = T_s - T_r$ を検出する．基準物質としては、通常、測定温度域で熱的に不活性な物質を選ぶ (本研究では空のアルミナのセルを用いた)．しかし、試料も熱的に不活性な状態にあるときは、昇・降温初期の過度状態を経た後、両者の熱量差に基づく何らかの温度差が付いて安定する．このときの ΔT 信号を時間または試料系の温度 T_s に関してプロットした曲線をベースラインと呼ぶ．試料が仮に溶解したとして、溶解中は試料温度が一定に保たれるのに対し、基準物質の方はこれまで通り昇温を続ける．この結果 ΔT は、溶解前の一定値から外れることになる．溶解が終わると、 T_s は T_r に比べて T_b から大きくずれているため、均熱ブロックから試料系へ多量の熱が流入し、速やかに定常状態に戻っていく．

ΔT 信号を、時間または試料系温度に対してプロットしたものは、Fig. 2.29 のように、定常状態におけるベースラインと、溶解中のピークを重ねた物となる．理論的な計算によれば、ベースラインの延長とピークとで囲まれた部分の面積は、溶解に要した熱エネルギー (溶解熱 $\times$ 試料量) に比例する．低圧条件下では試料に供給された熱エネルギーは、試料のエンタルピーの増加量と一致する．

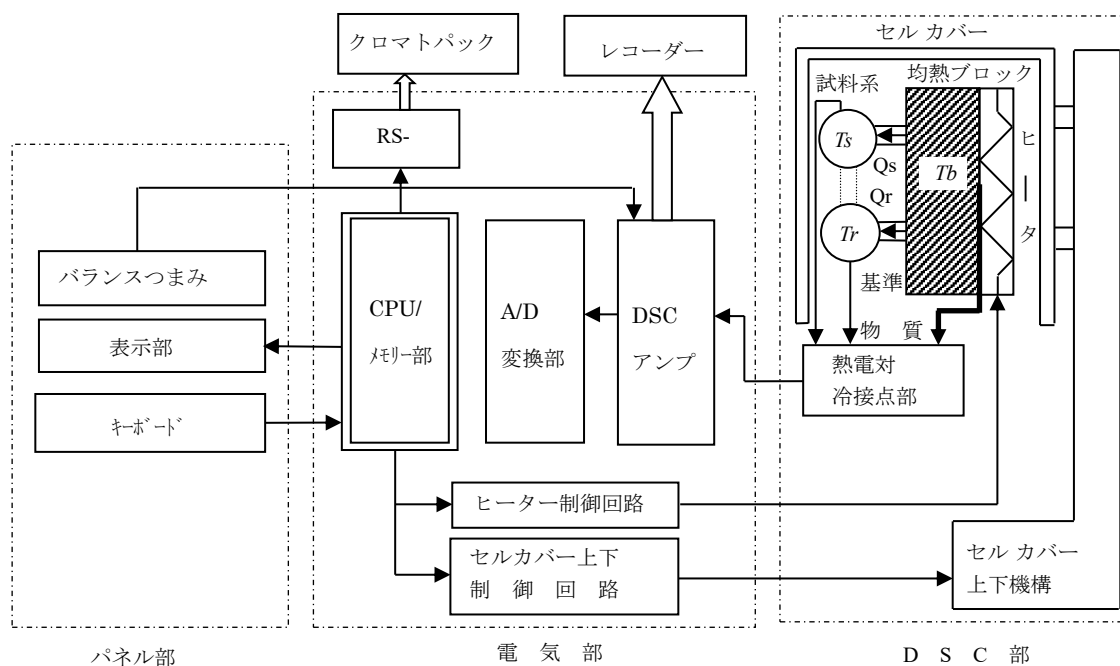


Fig. 2.28 Schematic view of DSC.

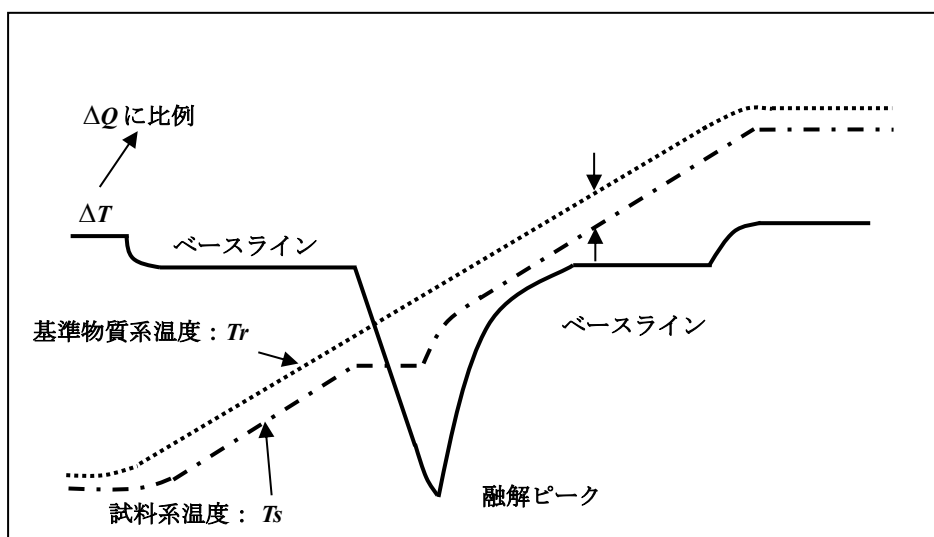


Fig. 2.29 Change of enthalpy with increasing temperature and heat flow ratio.

2.6 結言

本章では、複屈折の定義および代表的な複屈折媒体である方解石を紹介した。そして、複屈折媒体における光線の挙動を示し、さらに高分子における配向複屈折、また複屈折を

第2章 ポリマーの諸特性と測定原理

制御するためのランダム共重合法について説明した。そして最後に、本研究で使用した測定機器の測定原理について解説した。

【第2章参考文献】

- [1] 工藤宏人 監修, 「透明高分子材料の高屈折率化と屈折率制御」, 株式会社シーエムシー出版 (2019).
- [2] Francis Arthur Jenkins, Harvey Elliott White, MCGRAW HILL BOOK CO (2001).
- [3] 日本化学会編, 「透明ポリマーの屈折率制御」, 季刊化学総説 No.39, 学会出版センター (1998).
- [4] Eugene Hecht 著, 尾崎義治・朝倉利光 訳「ヘクト光学 I」, 丸善株式会社 (2002).
- [5] D. G. Holloway 著, 大井喜久夫 訳, 「ガラスの物理」, 共立出版株式会社 (1977).
- [6] 辻内順平, 「光学概論 I」, 株式会社朝倉書店 (1979).
- [7] 石黒 浩三, 「光学」, 株式会社裳華房 (1982).
- [8] Eugene Hecht, 「OPTICS 4th edition」, Addison Wesley (2002).
- [9] 山口 重雄, 「屈折率」, 共立出版株式会社 (1981).
- [10] オリンパス光学工業技術資料, 「偏光顕微鏡基本解説書」
- [11] 小池 康博, 多加谷 明広, 「高分子先端材料 One Point 1, フォトニクスポリマー」, 共立出版株式会社 (2004).
- [12] M. D. Shikanai, A. Tagaya, and Y. Koike, “Temperature-independent zero-birefringence polymer for liquid crystal displays”, Appl. Phys. Lett., 108, 131902 (2016).
- [13] 王子計測機器技術資料, 「自動複屈折計の測定原理」.
- [14] 王子計測機器技術資料, 「平行ニコル回転法透過光量表現の導出」.
- [15] 日本電色工業株式会社, 「COLUMN 06 曇り度(ヘーズ)の測定について」, <https://nippondenshoku.co.jp/web/japanese/color/column>, 2024-11-12 参照.
- [16] 妹尾 学, 栗田 公夫, 矢野 彰一郎, 澤口 孝志, 「基礎高分子科学」, 共立出版株式会社 (2000).
- [17] 高分子学会編, 「高分子の熱物性」, 共立出版株式会社 (1995).
- [18] 松下 裕秀, 「高分子化学 II 物性」, 丸善株式会社 (1996).

第3章

ポリマーの複屈折消去法

3.1 緒言

本章では、まず複屈折に波長分散が存在する基となる屈折率の波長分散性について説明する。次に、複屈折の波長分散を説明する用語・数式を定義する。また、複屈折波長分散を制御することで得られる位相差フィルムについて解説する。そして最後に、ポリマーの複屈折波長分散を制御する方法について述べる。

3.2 複屈折消去法

ポリマーの複屈折を消去する方法として最初に提案されたのはポリマーブレンド法[1], [2]である。ポリマーには正の複屈折と負の複屈折を示すものの双方が存在し、正と負の複屈折を有する2つのポリマーを適切な割合で混合させることで、複屈折は相殺される。ポリマーブレンド法ではポリマーを混合するという簡易な方法であるが、ポリマー混合物が1000 Å オーダーの屈折率の不均一構造を形成し、散乱損失の増大により白濁する傾向があるという問題を有する。白濁を抑制させるためには、屈折率が等しい2種類のポリマーを選定することが必要であるが、同程度の屈折率で互いに逆符号の複屈折を有し、かつ相溶性のよい組み合わせは稀であり、光学ポリマーの設計の自由度が極めて低い。

ポリマーブレンド法の問題点を解決した方法がランダム共重合法[3], [4]である。正および負の複屈折を示すポリマーのモノマー同士を、それぞれ適切な組成比でランダム共重合することで、数 Å オーダーのモノマーユニット単位で複屈折が相殺される。屈折率の不均一構造が数 Å オーダーであるため、過剰散乱により白濁化は抑制され、低複屈折かつ透明なポリマーを得ることができる。ポリマーブレンド法に比べて設計自由度は向上したものの、やはりランダムに共重合するモノマー同士を選定しなければならないという拘束条件がある。

また、棒状分子形状と分極率異方性を有する低分子量有機化合物をポリマーへ添加させることで複屈折を相殺させる、異方性低分子ドーピング法[5], [6]と呼ばれる消去法も存在する。ランダム共重合法は本質的に新規ポリマーを設計する方法であり、実用化するためには製造施設の大規模改築などの事業リスクを背負うことになるが、異方性低分子ドーピング法では、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)など既に量産されている光学ポリマーに異方性低分子を

第3章 ポリマーの複屈折消去法

添加するだけの簡易な方法であるため、事業リスクを極力回避したまま複屈折を低減できるという利点がある。現状では PMMA のように負の複屈折を示すポリマーの複屈折の消去には成功しているものの、正の複屈折を効率よく消去できる異方性低分子は見出されていない。また、低分子の添加は、ポリマーの可塑化効果を引き起こし、耐熱性を下げてしまうという問題もある。

ナノサイズの方法により複屈折を制御する方法も提案されている。ナノサイズの無機の複屈折性結晶微粒子の添加によりポリマーの複屈折を相殺させる、複屈折性結晶ドーブ法 [7] と呼ばれる方法である。この方法は、異方性低分子ドーブ法と同様、既存の光学ポリマーの複屈折を効率よく相殺できる点に特徴がある。また、無機の複屈折性結晶は正負両方の種類が存在し、その複屈折もポリマーに比べて大きいことから、正負いずれの複屈折を示すポリマーであっても、低添加量で複屈折を消去できる可能性がある。さらに、結晶の大きさがポリマー分子に比べて極めて大きいことから、結晶添加による可塑化効果は引き起こされず、ポリマーの耐熱性はほとんど損なわれない。しかしながら、有機ポリマーと無機結晶の相溶性は良くないため、結晶をポリマーに均一に分散させることが難しいという課題を有する。

以上挙げた 4 つの複屈折消去法は、それぞれ一長一短を有しており、どの方法が最適であるかは一概にはいえない。材料設計、成形方法、光学デバイス設計、製造施設の規模やコスト等を考慮に入れ、それらのバランスを総合的に判断した上で、使用用途に適した複屈折消去法を利用することが必要となる。

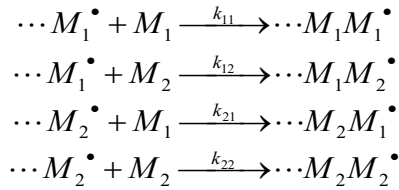
上述の 4 つの消去法は、基本的には配向複屈折の消去法であるが、液晶ディスプレイ用光学材料の場合、配向複屈折に加え、光弾性複屈折の制御も必要となる。そのため、従来の研究ではランダム共重合法を拡張させた 3 元共重合法を用いてゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの作製を行っている^[8]。これについては次節で詳しく述べる。

3.2.1 共重合法[3], [8]

共重合とは、ポリマー鎖を構成する 2 種類、またはそれ以上のモノマーが不規則に配列する重合である。モノマーをランダムに共重合させることによってポリマー内部の不均一構造を数モノマーユニット(数 10 Å)まで小さくすることができる。このサイズの不均一構造は光の波長に対してかなり小さい。その結果、透明性に優れた均一なポリマーを合成することが可能であるため光散乱の原因にならない複屈折制御方法である。

ここでは簡単にその原理について述べる。モノマー M_1 と M_2 の共重合において、成長反応としては次の 4 種の反応がある。

第3章 ポリマーの複屈折消去法



ここで、 k は成長速度定数 (Propagation rate constant) である。また、モノマー反応性比 (Monomer reactivity rate) r_1 , r_2 は (3.1) 式で定義できる。

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} \quad (3.1)$$

このモノマー反応性比及びラジカル重合による付加反応の速度は、ラジカルとモノマーの共鳴因子と極性因子に関係し、各モノマーの Q , e 値を用いて、(3.2), (3.3) 式により計算することができる。

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (3.2)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (3.3)$$

ここで、 Q_1 , Q_2 はモノマーの共鳴安定化の程度を表す尺度であり、スチレンやメタクリル酸エステルなどの共役型のモノマーについては大きく ($Q > 0.2$)、酢酸ビニルや塩化ビニルなどの非共役型のモノマーについては小さい ($Q < 0.2$)。この Q 値はメチルラジカルに対する相対的反応性 (メチル親和性) と密接な関係がある。一方、 e 値は炭素-炭素二重結合上の相対的な電子密度を表すものである。 Q 値及び e 値は、スチレンを基準値 ($Q = 1.00$, $e = -0.80$) と定め、その他のモノマーはこの基準値との相対的な値である。

モノマー反応性比 r_1 , r_2 と、共重合特性をまとめると次のようになる。

$$\begin{cases}
 r_1 = r_2 = 1 & \text{ランダム共重合 (Random copolymerization)} \\
 r_1 \cong 0, r_2 \cong 0 & \text{交互共重合 (Alternating copolymerization)} \\
 r_1 \gg 1, r_2 \gg 1 & \text{それぞれのホモポリマー (Homopolymer) が生成しやすい}
 \end{cases}$$

様々なモノマーの Q , e 値は、ポリマーハンドブック等に紹介されているので、予めモノマー反応性比を予測することが可能である。

3.2.2 複屈折消去原理[3]

Fig. 3.1 に、ランダム共重合法による配向複屈折消去の原理を示した。正および負の複屈折性を示すポリマーの、モノマー同士を適切な仕込み組成でランダムに共重合することで、配向したときにそれぞれのモノマーの分極率異方性が 1 本のポリマー鎖内で相殺し、マク

第3章 ポリマーの複屈折消去法

口的に見てもポリマーの配向度によらず複屈折は生じなくなる。

光弾性複屈折を消去する場合も配向複屈折消去と同様，正および負の光弾性複屈折を持つモノマーを適切な仕込み組成でランダム共重合させればよい。この方法により得られるポリマーは，1本のポリマー鎖内で光弾性複屈折が相殺されているため，歪みを与えても光弾性複屈折が生じないと考えられる。

前述の通り，ランダム共重合法は一本のポリマー鎖に複数種のモノマーを配列させることにより複屈折を消去する方法である。そのためモノマーをランダムに共重合させることで，ポリマー内の不均一構造を数モノマーユニット(数 10 Å)まで小さくすることができる。このサイズの不均一構造は，光の波長に対してかなり小さいため光散乱の要因にはならず，したがって透明性に優れた均一なポリマーを合成することが可能である。

以上のことから，ランダム共重合法の利点は次の2点に集約される。

- ① 光散乱の原因となる，ポリマー固体内に存在する不均一構造の大きさがポリマーブレンド法の場合よりも小さくなる。その結果，より透明性に優れたポリマーを合成することができる。
- ② 1本のポリマー鎖内で複屈折を消去しているため，成形加工の際に混練を行う必要がなく，均一なポリマーの作製が容易である。

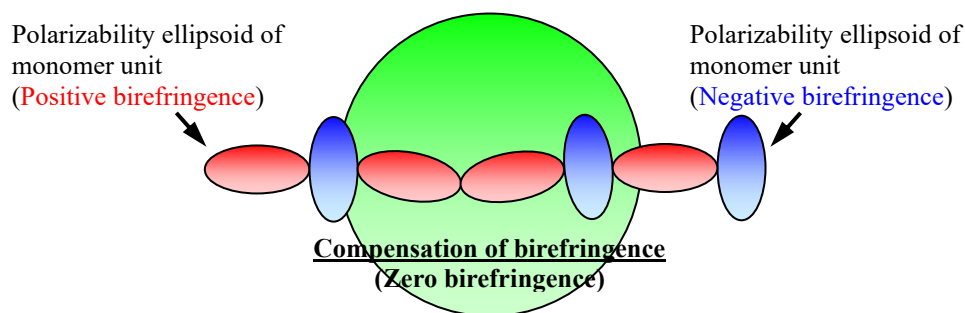


Fig. 3.1 Schematic view of birefringence-compensation by copolymerization method.

正および負の複屈折を示すポリマーのモノマー同士をそれぞれ適切な組成比で共重合することにより，1本のポリマー鎖内で，数 Å オーダーのモノマーユニット単位で分極率異方性が相殺される。ポリマー鎖単位で複屈折が相殺されているため，配向度によらず複屈折はほぼ生じない。光弾性複屈折の消去原理も，基本的には配向複屈折の場合と同様に考えられる。ポリマー鎖内で光弾性複屈折が相殺されているため，応力歪を与えても複屈折はほぼ発現しない。

3.3 ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計方法

一般に 2 種類のモノマーの共重合(二元共重合)系においてゼロ配向複屈折ポリマーおよびゼロ光弾性複屈折ポリマーの作製は可能である。しかし、それぞれの複屈折消去組成は基本的には一致しない。したがって二元共重合では配向・光弾性複屈折を個別に消去することはできても、同時消去は困難であるといえる。

小池らは、共重合に用いるモノマーを 3 種類に拡張した三元共重合法を提案し、配向複屈折と光弾性複屈折を同時消去したゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの作製に成功した[8]。以下では、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの一例として三元共重合系 Methyl methacrylate (MMA), 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA), Benzyl methacrylate (BzMA)を挙げ、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計方法を説明する。

3.3.1 複屈折マップ

所望の複屈折性を有する共重合体を設計する場合、共重合に用いるモノマーとその仕込み組成を決定する必要がある。以下の複屈折制御式によって共重合体の複屈折を推定することが出来る。

$$\Delta n = (M_1 \text{の複屈折}) \cdot (M_1 \text{の重量分率}) + (M_2 \text{の複屈折}) \cdot (M_2 \text{の重量分率}) + \dots \quad (3.4)$$

しかし、例えば三元共重合系によりゼロ・ゼロ複屈折ポリマーを設計しようとする場合、組成計算を行うことなしに、材料となるモノマーを予見するのは難しい。光学ポリマーに求められる複屈折性が多様化している今日では、膨大なポリマーの固有複屈折の値と光弾性定数の値から、計算することなくおよそその共重合の組み合わせを予想することができれば、設計が容易に行えると考えられる。

そこで、ホモポリマーの、光弾性複屈折を縦軸に、固有複屈折を横軸にとり、各ポリマーの複屈折を座標平面上の点で定義した複屈折マップが考案されている (Fig. 3.2)。さらに、ポリマーの複屈折を表すプロットを位置ベクトルと定義する。このとき、共重合体の複屈折性は、成分となるホモポリマーの位置ベクトルにそれぞれの重量分率を掛け、足し合わせた位置ベクトルで表すことができる。そのため、例えば二元共重合体複屈折性を表す位置ベクトルは、成分となる 2 つのポリマーのプロットを結んだ線分上の位置ベクトルになる。また三元共重合体の場合、3 つのプロットによって囲まれる領域内の位置ベクトルとなる。

Fig. 3.2 において原点は固有複屈折と光弾性定数がともに 0 であるため、配向複屈折と光弾性複屈折を生じない点である。前述したように三元共重合体の複屈折は 3 つのプロットで囲まれる三角形内部の点に定まるため、領域内に原点を含むような組み合わせを選べば、

第3章 ポリマーの複屈折消去法

ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーは設計可能であると考えられる。このような組み合わせとして、例えば MMA, TFEMA, BzMA が考えられる。

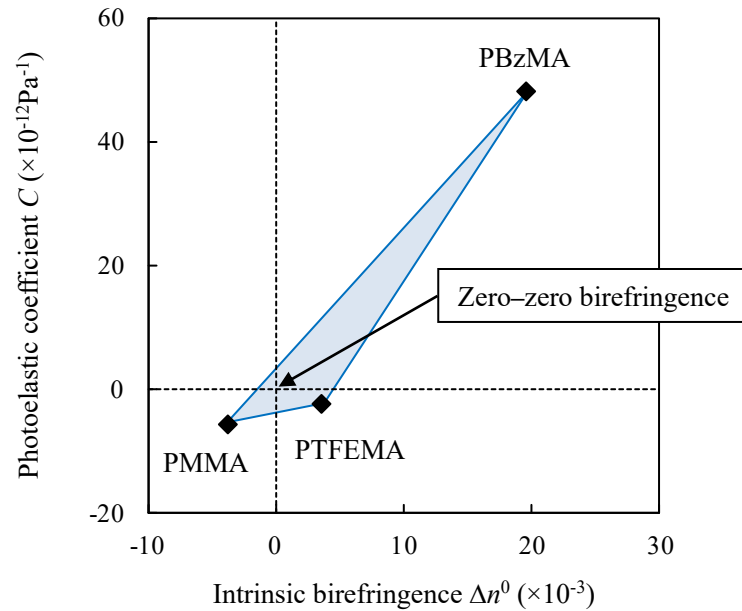


Fig. 3.2 Birefringence parameter of polymers.

3.3.2 ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計

ランダムに共重合するモノマーの組み合わせとして、MMA, TFEMA, BzMA の組み合わせが提案されている。各モノマーと反応性比の関係を Fig. 3.3 に示す。

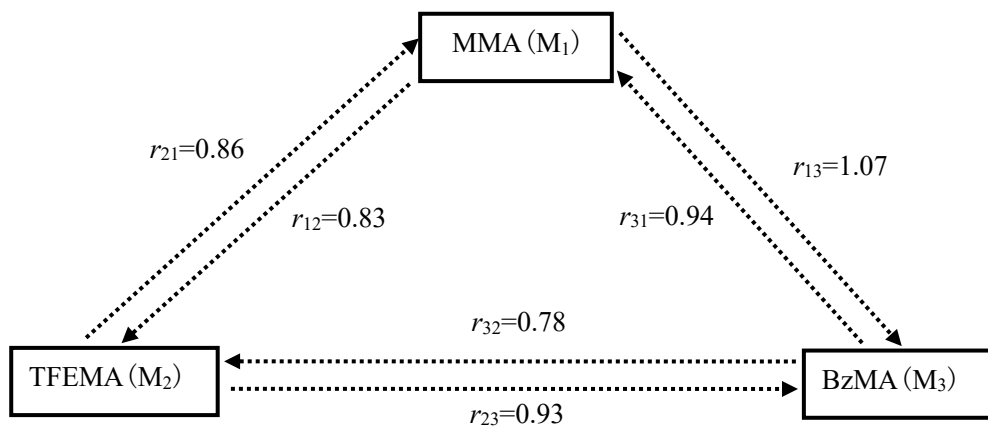


Fig. 3.3 Monomer reactivity ratios of MMA, TFEMA, and BzMA.

三元共重合体の配向複屈折と光弾性複屈折をそれぞれ Δn_{or} , Δn_{ph} とし、3つのモノマーの

第3章 ポリマーの複屈折消去法

重量分率を α , β , γ とすれば, 両複屈折は次式で表される.

$$\Delta n_{or} = \Delta n_{PMMAor} \times \frac{\alpha}{100} + \Delta n_{PTFEMAor} \times \frac{\beta}{100} + \Delta n_{PBzMAor} \times \frac{\gamma}{100} \quad (3.5)$$

$$\Delta n_{ph} = \Delta n_{PMMAph} \times \frac{\alpha}{100} + \Delta n_{PTFEMAph} \times \frac{\beta}{100} + \Delta n_{PBzMAph} \times \frac{\gamma}{100} \quad (3.6)$$

$$\alpha + \beta + \gamma = 100 \quad (3.7)$$

上式は, それぞれの複屈折を固有複屈折, 光弾性定数に置き換えても等価であるから, ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーとなる仕込み組成を導出するには, 共重合体の $\Delta n^0 = C = 0$ として以下の連立方程式を解けばよい.

$$0 = \Delta n_{PMMAor} \times \frac{\alpha}{100} + \Delta n_{PTFEMAor} \times \frac{\beta}{100} + \Delta n_{PBzMAor} \times \frac{\gamma}{100} \quad (3.8)$$

$$0 = \Delta n_{PMMAph} \times \frac{\alpha}{100} + \Delta n_{PTFEMAph} \times \frac{\beta}{100} + \Delta n_{PBzMAph} \times \frac{\gamma}{100} \quad (3.9)$$

$$\alpha + \beta + \gamma = 100 \quad (3.10)$$

上記の三元系の場合, P(MMA/TFEMA/BzMA=52/42/6 (wt. %)) の組成で, ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーとなることが先行研究より明らかにされている. このポリマーは延伸によるポリマーの配向, 残留応力による歪みのいずれに対しても複屈折を生じないことが確認されている. Fig. 3.4 は直交ニコル間において観察されたポリマーフィルム, バルクおよび射出成型品の様子を MMA, St(Styrene) 共重合体や市販アクリル樹脂と比較した写真である. また, この共重合体の耐熱性はガラス転移温度 $T_g = 104^\circ\text{C}$ であることが明らかになっている.



Fig. 3.4 Photographs of polymers between crossed polarizer. (a) Polymer films and bulks of zero zero birefringence polymer and P(MMA/St). (b) Injection molded samples of zero zero birefringence polymer and commercialized polymer.

3.4 本研究におけるゼロ複屈折の定義

本研究におけるゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの定義は、固有複屈折 $|\Delta n^0| < 1.0 \times 10^{-3}$ かつ光弾性定数 $|C| < 1.0 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ とした。この定義の数値は、実際に射出成型によって作製された板を基に決定した。射出成型で作製された、厚み 2 mm の PMMA および PC の板を参考にした。選定理由は、車載用ディスプレイに使用されているパネルやスマートフォンのカメラレンズなどが厚み 2 mm 以下であることが多いためである。複屈折を算出するのに用いるのが位相差であり、この位相差が 10 nm 未満であれば影響が軽微であることから、所定の作製条件における板の位相差が 10 nm 未満となる範囲を算出した。

(2.24), (2.26) 式より (3.11) 式が求められ、この式より、位相差 Re を 10 nm, 厚み d を 2 mm とすることで、配向度 f が分かれば固有複屈折を算出することができる。

$$Re = \Delta n \cdot d = f \cdot \Delta n^0 \cdot d \quad (3.11)$$

市販されている PMMA と PC の板の位相差を測定し、その結果を基にそれぞれの f を算出、その数値を Table 3.1 に示す。

Table 3.1 Δn^0 , Re , and f of PMMA and PC plates.

Polymer	Δn^0	Re (nm)	f
PMMA	-0.0043	-40	0.0047
PC	0.106	1000	0.0047

射出成型によって作られる場合、温度や形状などによってもポリマーの f は、変化する可能性はあるが、条件は無限とできてしまうため、今回は板を参考にした。PMMA および PC の板の f が共に 0.005 程度であることが分かった。これにより、

$$\Delta n^0 = Re / (f \cdot d) = 10 \text{ nm} / (0.005 \cdot 2 \text{ mm}) = 1.0 \times 10^{-3} \quad (3.12)$$

と求められ、 Re が 10 nm 未満ということで固有複屈折 $|\Delta n^0| < 1.0 \times 10^{-3}$ とした。

射出成型を行うと、残留応力が MPa オーダーで発生するという情報もあるが、作製条件によって変化する。一般的に工業において、作製した光学用プラスチック製品は、成形後にアニール処理という、残留応力を低減する処理が行われる。これにより、少なくとも MPa オーダーより小さい値となるが、MPa オーダーを考慮し、5 MPa 程度かかっている Re が 10 nm 未満となる範囲を設定した。(2.24), (2.29) 式より (3.13) 式が求められ、この式を基に光弾性係数 C を算出した。

$$Re = \Delta n \cdot d = C \cdot \sigma \cdot d \quad (3.13)$$

$$C = Re / (\sigma \cdot d) = 10 \text{ nm} / (5 \text{ MPa} \cdot 2 \text{ mm}) = 1.0 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \quad (3.14)$$

その結果、 Re が 10 nm 未満ということで光弾性定数 $|C| < 1.0 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ とした。なお、第 5

第3章 ポリマーの複屈折消去法

章においては、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの本定義を基準として評価を行った。

3.5 結言

本章ではまず、従来用いられてきた複屈折消去法について説明した。その後、従来の研究で提案されているランダム共重合法による複屈折消去原理を解説した。次に複屈折マップによる共重合系の設計について述べ、MMA, TFEMA, BzMA の組み合わせの例を用い、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計方法を具体的に説明した。本章で述べた手法に基づき第5章では実際に共重合系を設計する。

【第3章参考文献】

- [1] R. Hahn and J. H. Wendorff, "Compensation method for zero birefringence in oriented polymers", *Polymer*, 26(11), 1619-1622 (1985).
- [2] H. Saito and T. Inoue, "Chain orientation and intrinsic anisotropy in birefringence - free polymer blends", *J. Polym. Sci. Part B*, 25(8), 1629-1636 (1987).
- [3] S. Iwata, H. Tsukahara, E. Nihei, and Y. Koike, "Compensation for birefringence of oriented polymers by random copolymerization method", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 35(7R), 3896-3901 (1996).
- [4] S. Iwata, H. Tsukahara, E. Nihei, and Y. Koike, "Transparent zero-birefringence copolymer and its optical properties", *Appl. Opt.*, 36(19), 4549-4555 (1997).
- [5] A. Tagaya, S. Iwata, E. Kawanami, H. Tsukahara, and Y. Koike, "Zero-birefringence polymer by the anisotropic molecule dope method", *Appl. Opt.*, 40(22), 3677-3683 (2001).
- [6] A. Tagaya, S. Iwata, E. Kawanami, H. Tsukahara, and Y. Koike, "Anisotropic molecule dopant method for synthesizing a zero-birefringence polymer", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40(10R), 6117-6123 (2001).
- [7] A. Tagaya, H. Ohkita, M. Mukoh, R. Sakaguchi, and Y. Koike, "Compensation of the birefringence of a polymer by a birefringent crystal", *Science*, 301(5634), 812-814 (2003).
- [8] A. Tagaya, H. Ohkita, T. Harada, K. Ishibashi, and Y. Koike, "Zero-birefringence optical polymers", *Macromolecules*. 39(8), 3019-3023 (2006).

第4章

アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた共重合

4.1 緒言

本章では、置換基部分がアルキル基である *N*-置換マレイミド(RMI)と、ビニルモノマーとの交互共重合体の複屈折や耐熱性などの諸特性を評価する。RMI とビニルモノマーを選定した理由として、交互共重合体を生成しやすいことが知られているためである。また、RMI の置換基を変えることで諸物性を変化させることが容易である。化学構造と複屈折性の関係性を解析することで、所定の複屈折を持つポリマーを作製するにあたりどの材料を用いれば良いのかをあらかじめ予測することが可能になると考えられる。また、合成条件についても各材料で異なることから、条件の検討を行う。

4.2 使用した試薬

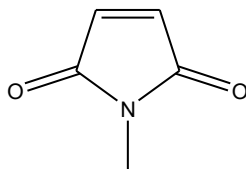
ここでは、本章で用いた試薬としてモノマー、アミン、ポリマー、重合開始剤、溶媒を示す。

4.2.1 モノマー(Monomer)

ポリマー合成に用いたモノマーについて記載する。

➤ *N*-methylmaleimide (MMI)

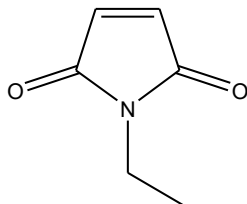
東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた。



第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

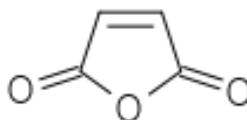
➤ *N*-ethylmaleimide (EMI)

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



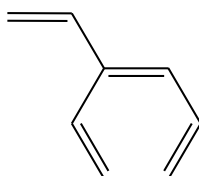
➤ Maleic anhydride (MAh)

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



➤ Styrene (St)

和光純薬工業(株)より市販されているものをを用いた. 精製方法として, 減圧蒸留を行い, 初留と, 用いた試薬の内残り約 10ml の除いたものを精製モノマーとして使用した.

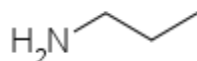


4.2.2 アミン(Amine)

RMI の置換部に導入するために一級アミンを用いた. そのアミンを記載する.

➤ Propylamine

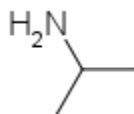
東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

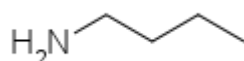
➤ Isopropylamine

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



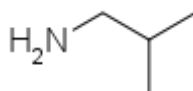
➤ Butylamine

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



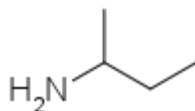
➤ Isobutylamine

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



➤ Sec-butylamine

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



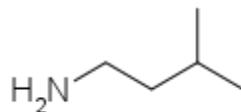
➤ Pentylamine

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



➤ Isopentylamine

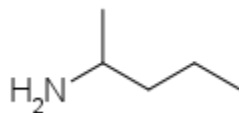
東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

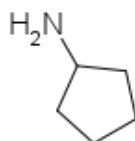
➤ 3-pentylamine

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



➤ Cyclopentylamine

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.

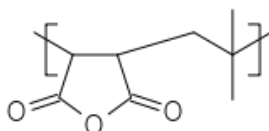


4.2.3 ポリマー(Polymer)

MAh とイソブテン (iB) を共重合させる際, iB は気体であるため重合する際に例えば SUS 製のオートクレーブを使用する, 液化した iB を使用するといったことが必要となる. ポリマーの合成を基本的に行う本章ではあるが, P(MAh/iB) は市販品を用いた.

➤ イソバン 18

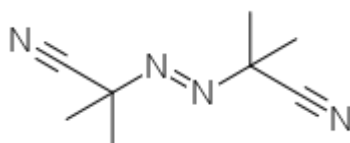
クラレ(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



4.2.4 重合開始剤(Initiator)

➤ 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)

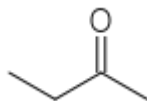
冷凍保存されているものを室温に戻してから用いた. なお, 東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



4.2.5 溶媒(Solvent)

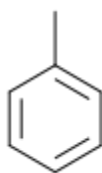
➤ Methyl ethyl ketone (MEK)

関東化学(株)より市販されているものを用いた.



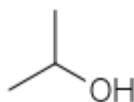
➤ Toluene (トルエン)

東京化成(株)より市販されているものを用いた.



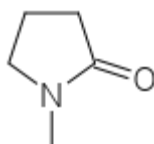
➤ Isopropyl alcohol (IPA)

関東化学(株)より市販されているものを用いた.



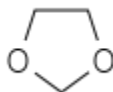
➤ 1-methyl-2-pyrrolidone (超脱水) (NMP)

富士フイルム和光純薬(株)より市販されているものを用いた.



➤ 1,3-dioxolane (ジオキソラン)

関東化学(株)より市販されているものを用いた.



4.3 交互共重合体の評価

ポリマーの複屈折や耐熱性などの諸特性を評価するため、ポリマーの合成方法、フィル

ム化, 測定方法, 測定結果について述べる.

4.3.1 ポリマーの作製

所定の置換基の RMI モノマーを購入できたものに関して, St との共重合体を直接合成した. 購入できなかった, または販売されていなかった RMI モノマーに関しては, まず MAh と, 共重合するモノマー St との共重合体を合成した後に一級アミンを用いて MAh から RMI となるよう合成した. 購入できなかった化学構造の RMI モノマーを合成してから St と重合させなかった理由として, 先に P(MAh/St) を合成することで, 共重合体中の RMI と St の比率を統一することが可能となり, 複屈折などの物性の比較がしやすくなると考えたためである. また, RMI モノマーは, 合成をする際に RMI のみでポリマーを生成することが可能である. 重合禁止剤を加えての合成手順を踏む必要があり, 重合禁止剤を取り除く工程も必要となってくるため, それを避けることも理由である. P(RMI/iB) については前述した通り, P(MAh/iB) に一級アミンを用いて MAh から RMI となるよう反応をさせた.

4.3.1.1 P(RMI/St) の合成

P(RMI/St) を得るため, 以下の手順で重合を行った. また, 用いたモノマーの添加量や合成した共重合体の組成比を Table 4.1 に示す. 共重合体の組成比は, ^{13}C -NMR の測定値より算出した. 約 170ppm が RMI の C=O の炭素, 127-128ppm が St のベンゼン環の内, 主鎖とは結合していない 5 つの炭素のピークである.

- ① セパラブルフラスコ中にモノマーとして RMI, St(RMI:St = 50:50 (mol%)) となるよう添加, 重合開始剤として AIBN(RMI, St モノマーに対して 0.3mol%添加), 溶媒として MEK(RMI, St モノマーの 4 倍量) を投入
- ② セパラブルフラスコ中に窒素充填し, 攪拌翼にて回転速度 100rpm で攪拌しモノマーを溶解
- ③ オイルバスにて 65°C, 1h セパラブルフラスコを加温 (Fig. 4.1)
- ④ 溶液を室温にしてから推定ポリマー量 5wt.% の溶液となるよう MEK を追加し攪拌
- ⑤ 大量の IPA 中に, ④ で得た溶液をスポイトで滴下 (Fig. 4.2)
- ⑥ ⑤ で析出したポリマー粉末を減圧乾燥機にて 110°C, 5h ほど (トラップに溶媒が出てこなくなるまで) 乾燥

Table 4.1 Composition ratio of P (RMI/St) s.

	Composition ratio in feed (mol%)	Composition ratio in copolymer (mol%)
MMI/St	50/50	52/48
EMI/St	50/50	47/53



Fig. 4.1 Synthesis apparatus.

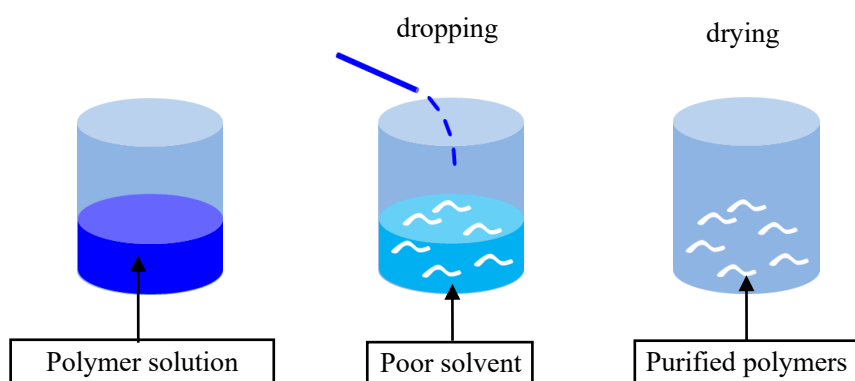


Fig. 4.2 Schematic procedure of the purification of polymers.

条件③における設定温度について、AIBNの10時間半減期温度が65℃のため、65℃と設定した。条件⑤について、この作業は再沈殿と呼ばれる精製工程である。ポリマーに対して溶解しない貧溶媒を選択する必要がある、P(RMI/St)はIPAに不溶のため貧溶媒であり選

第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

択した。この工程を経ることで、重合の際に用いた重合開始剤やモノマーの未反応物が残存している可能性があり、諸特性に影響を与える可能性があるため、それらを取り除くための精製処理として行った。精製処理により、重合開始剤は除去、残存モノマーについては1%未満であることを¹³C-NMRで確認した。⑥の減圧乾燥について、⑤で得られた粉末中に良溶媒、貧溶媒が残っており、それらをそのまま用いた場合、特に貧溶媒についてはフィルム化の際にフィルムを白化させる可能性があるため極力取り除く必要があり行った。

4.3.1.2 P(MAh/St) から P(RMI/St) の合成

P(MAh/St)を経た後、P(RMI/St)を得るため、以下の手順で重合を行った。本工程は、4.3.1.1で記載したものと異なり、入手できなかった化学構造のRMIを作製するためのものである。また、用いたモノマーの添加量や合成した共重合体の組成比をTable 4.2に示す。

- ① セパラブルフラスコ中にモノマーとしてMAh, St(MAh:St = 50:50 (mol%))となるよう添加, 重合開始剤としてAIBN(MAh, Stモノマーに対して0.3mol%添加), 溶媒としてトルエン(RMI, Stモノマーの4倍量)を投入
- ② セパラブルフラスコ中に窒素充填, 回転速度100rpmの攪拌翼で攪拌しモノマーを溶解
- ③ オイルバスにて65°C, 1h セパラブルフラスコを加熱
- ④ 溶液を室温にしてからMEKを追加し攪拌
- ⑤ 大量のIPA中に④で得た溶液をスポイトで滴下
- ⑥ ⑤で得たポリマー粉末を減圧乾燥機にて110°C, 5h ほど(トラップに溶媒が出てなくなるまで)乾燥
- ⑦ 窒素雰囲気下にしたセパラブルフラスコ中に, ⑥で得たP(MAh/St), NMPをポリマーの4倍量となるよう加え攪拌
- ⑧ 一級アミンを, P(MAh/St)中のMAhのモル比に対して200mol%を約1hかけて滴下
- ⑨ 室温で1h, オイルバスの温度を80°Cにして1h, 200°Cにして1h 攪拌
- ⑩ 溶液を室温してから推定ポリマー量5wt.%の溶液となるようMEKを追加し攪拌
- ⑪ 大量のIPA中に, ⑩で得た溶液をスポイトで滴下
- ⑫ ⑪で析出したポリマー粉末を減圧乾燥機にて110°C, 5h ほど(トラップに溶媒が出てなくなるまで)乾燥

Table 4.2 Composition ratio of P (RMI/St) s.

	Composition ratio in feed (mol%)	Composition ratio in copolymer (mol%)
P (<i>N</i> -propylmaleimide (PrMI) /St)	50/50	50/50
P (<i>N</i> -isopropylmaleimide (iPrMI) /St)	50/50	50/50
P (<i>N</i> -butylmaleimide (BMI) /St)	50/50	50/50
P (<i>N</i> -isobutylmaleimide (iBMI) /St)	50/50	49/51
P (<i>N</i> -pentylmaleimide (PeMI) /St)	50/50	49/51
P (<i>N</i> -isopentylmaleimide (iPeMI) /St)	50/50	49/51

合成条件の化学反応の工程について Fig. 4.3 に示す. MAh に一級アミンを加えると即座に反応が進みマレアミク酸へとなる. このマレアミク酸中の-NHR 中の-H と, -OH 基とを取り除くことで RMI となる(『脱水』). この『脱水』を本工程では 200℃に加熱することで行った. これは『熱イミド化』と呼ばれ, 今回は MAh と St とが重合されていることから実施することができた. 所定の置換基を持つ RMI モノマーを得る際に熱イミド化を行うと, RMI が単独で重合する可能性がある. それを防ぐため, 酸触媒を加え脱水作用を施すために無水酢酸などを加えて脱水する『化学イミド化』という工程もある. 今回, 化学イミド化についても検討を行ったが, すでにポリマーとなっている状態では反応が進みづらいことが分かり, 本研究において, 入手できなかった RMI について熱イミド化により反応させて合成した.

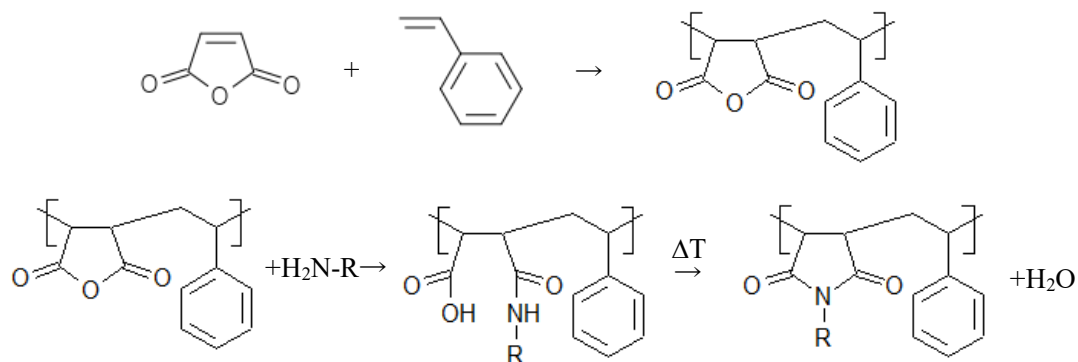


Fig. 4.3 Reaction process from P (MAh/St) to P (RMI/St).

4.3.1.3 P(MAh/iB) から P(RMI/iB) の合成

iB が気体のため合成する際にガラス製のセパラブルフラスコでは合成が困難であったため, P(MAh/iB=50/50 (mol%)) として市販されているイソバン 18 を用いて置換基を導入した.

第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

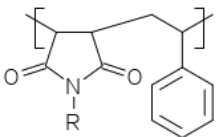
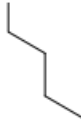
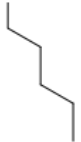
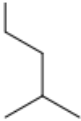
置換基を導入するにあたり、一級アミンについても低分子量となるメチルアミンやエチルアミンについても気体であり、やはり今回の合成設備では用いるのが困難であったため P(RMI/iB) 中の RMI には、プロピル基以上の分子量を持つ置換基のみ導入を行った。このイソバン 18 について、 ^{13}C -NMR の測定値より組成比を算出した。170 ppm 付近のピークが MAh の C=O の炭素、iB の側鎖部のメチル基の炭素が 24 ppm 付近のピークであり、それらのピーク強度から算出、P(MAh/iB=50/50 (mol%)) であった。MAh からすべて RMI に反応しても組成のモル比は変化しないため、本章で作製した P(RMI/iB) はすべて 50/50 (mol%) のモル比である。

- ① 窒素雰囲気下にしたセパラブルフラスコ中に、イソバン 18, NMP をポリマーの 4 倍量となるよう加え攪拌
- ② 一級アミンを、中の MAh のモル比に対して 200 mol% を約 1h かけて滴下
- ③ 室温で 1h, オイルバスの温度を 80°C にして 1h, 200°C にして 1h 攪拌
- ④ 溶液を室温してから推定ポリマー量 5 wt.% の溶液となるよう MEK を追加し攪拌
- ⑤ 大量の IPA 中に、④ で得た溶液をスポイトで滴下
- ⑥ ⑤ で析出したポリマー粉末を減圧乾燥機にて 110°C, 5h ほど (トラップに溶媒が出てこなくなるまで) 乾燥

4.3.1.4 合成した共重合体

合成した共重合体 P(RMI/St) および P(RMI/iB) のそれぞれの化学構造、名前を Table 4.3, 4.4 に示す。

Table 4.3 Chemical structure of P(RMI/St) s.

	R=
P(MMI/St)	
P(EMI/St)	
P(PrMI/St)	
P(iPrMI/St)	
P(BMI/St)	
P(iBMI/St)	
P(PeMI/St)	
P(iPeMI/St)	

第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

Table 4.4 Chemical structure of P(RMI/iB)s.

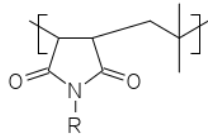
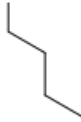
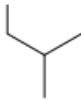
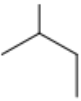
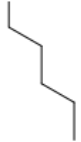
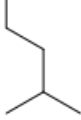
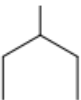
	R=
P(PrMI/iB)	
P(iPrMI/iB)	
P(BMI/iB)	
P(iBMI/iB)	
P(<i>N</i> -sec-butylmaleimide (sBMI) /iB)	
P(PeMI/iB)	
P(iPeMI/iB)	
P(<i>N</i> -3-pentylmaleimide (3PeMI) /iB)	
P(<i>N</i> -cyclopentylmaleimide (CPeMI) /iB)	

Table 4.3 に示していない構造として、より置換基の炭素鎖が長い P(*N*-hexylmaleimide/St) や環構造の P(*N*-cyclohexylmaleimide/St) などについては、フィルム化の際に脆く破断をしてしまい評価することができなかった。一般的に置換基は長鎖ほど T_g が低減し柔らかくなるが、長すぎるとその長鎖部分が凝集してしまい脆くなったと推察される。また、環構造に

第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

については剛直で T_g は増加するため硬脆くなったためフィルムが破断したことが考えられる。

4.3.2 キャスト法によるフィルムの作製

フィルムを作製するため、以下の手順でフィルム化を行った (Fig. 4.4)。

- ① 作製したポリマーに 5～10 倍量のジオキソランを加え、均一なポリマー溶液を作製
- ② クリーンブース内で、アプリケーターを用いてポリマー溶液を PET フィルム上に引き伸ばし、蓋をかぶせ 3min 溶媒を揮発
- ③ SUS 板に②を乗せ、80 °Cの乾燥機にて 3min, 120 °Cで 3min 乾燥
- ④ PET フィルム上からポリマーフィルムを剥離し、ポリマーフィルムを穴の開いた SUS 板に固定して 120 °C, 5min 乾燥

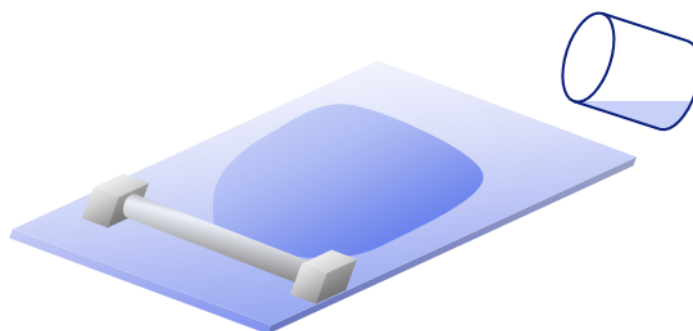


Fig. 4.4 Schematic procedure of the preparation of polymer films.

工程④について、PET フィルムに乗せた状態で乾燥させても、PET と密着している面付近の溶媒を除去できないことから、剥離後に再度、乾燥機にて乾燥行った。この工程を行わなかった場合、フィルム中に乾燥ムラが生じてしまい、しばらくすると室温でも溶媒が揮発されていくことで、PET に密着していた面も乾燥されていく。その際に固定されていないためフィルムがカールしてしまい、物性評価が正しく行えない場合がある。特に光学特性を評価する際に平坦な面を測定装置に設置する必要があるためカールは極力していない状態が良い。

4.3.3 複屈折の評価

第2章で述べたように、大きく分けて複屈折には2種類ある。本章では配向複屈折と光弾性複屈折について評価する。さらにそれぞれ求めた複屈折値から、各ポリマーの固有値

である固有複屈折及び光弾性係数を算出する。

4.3.3.1 配向複屈折

配向複屈折はガラス転移温度(T_g)以上の温度で生じる複屈折であるから、あらかじめフィルムサンプルの T_g を測定し、 T_g 以上の熱延伸温度を設定する必要がある。 T_g の詳細は後述する。

次に、ポリマーフィルムを Fig. 4.5 のようなダンベル状に切り抜き、一軸熱延伸(uniaxial drawing)した。熱延伸には、テンシロン汎用試験機(株式会社エーアンドディー製)を用いた。その際、温度は $T_g + 10^\circ\text{C}$ 、引張速度は 50 mm/min、延伸距離は 10 ~ 100 mm とした。



Fig. 4.5 Schematic representation of polymer film sample.

① リタデーシヨンの測定

延伸したフィルムのリタデーシヨンを KOBRA-WPR(王子計測(株))を用いて 450 nm, 497 nm, 549 nm, 590 nm, 628 nm, 752 nm の 6 波長で測定した。基本的には 590nm の波長の位相差の値を用いた。

② 赤外二色法を用いた配向度 f の測定

赤外吸収二色法によって延伸したフィルムの配向度 f を測定した。測定機器は Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, Inc.)を用いた。IR 分光器とサンプルの間に偏光子を設置することで、偏光赤外スペクトルを測定した。

吸光度のスペクトルが Fig. 4.6 のような形状であった場合、接線 AB と強度ピーク C からおろした垂線との交点を D とし、高さ CD をそのスペクトルの吸光度(Absorbance)とした。

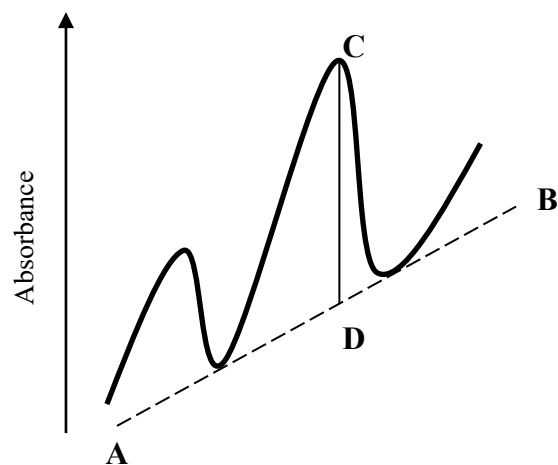


Fig. 4.6 Definition of absorbance.

測定対象のスペクトルピークとして、 2850 cm^{-1} (CH_2 対称伸縮振動)[1]を選択した。 CH_2 対称伸縮振動の遷移モーメントベクトルと主鎖のなす角度 α は 70° [1]，(2.38)式より配向度を算出することができる。

③ 固有複屈折の算出

(2.13)，(2.15)式より(4.1)式が成り立つ。

$$Re = \Delta n \cdot d = f \cdot d \cdot \Delta n^0 \quad (4.1)$$

つまり，得られたリタデーション Re ，膜厚 d ，配向度 f から固有複屈折 Δn^0 を(4.2)式により算出することができる。

$$\Delta n^0 = Re / (f \cdot d) \quad (4.2)$$

これより固有複屈折を算出した。

4.3.3.2 光弾性複屈折

作製したフィルムを Fig. 4.7 のようなダンベル形状に加工し，光弾性複屈折を測定した。なお，測定に用いるフィルムは，キャスト法により主鎖が配向しないように注意して作製したが，完全にリタデーションが残っていないサンプルを作製するのは困難である。そこで，ストークスパラメータを利用した複屈折の重ね合わせの計算を行い，応力による複屈折の変化量を導いた。

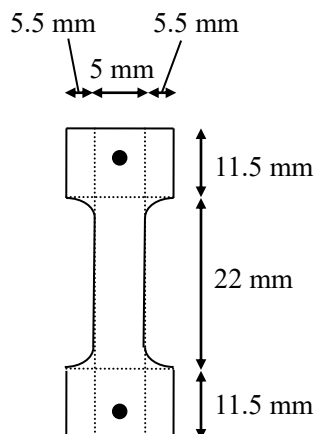


Fig. 4.7 Schematic representation of polymer film sample.

4.3.3.3 固有複屈折および光弾性係数

Table 4.3, 4.4 に示した各構造のポリマーの固有複屈折および光弾性係数を算出した．固有複屈折の算出は一例として，Fig. 4.8 に示すような各延伸フィルムの配向複屈折と配向度との関係のグラフの傾きを用いた．グラフでは，傾きが -21.1×10^{-3} のため，これが P(EMI/St = 47/53 (mol%)) の固有複屈折である．光弾性係数は，Fig. 4.9 に示した P(EMI/St = 47/53 (mol%)) の，光弾性複屈折と応力との関係のグラフの傾きを用いた．グラフでは，傾きが -1.1×10^{-12} のため，P(EMI/St = 47/53 (mol%)) の光弾性係数は -1.1×10^{-12} (Pa⁻¹) である．各共重合体の固有複屈折，光弾性係数を Table 4.5 に示す．

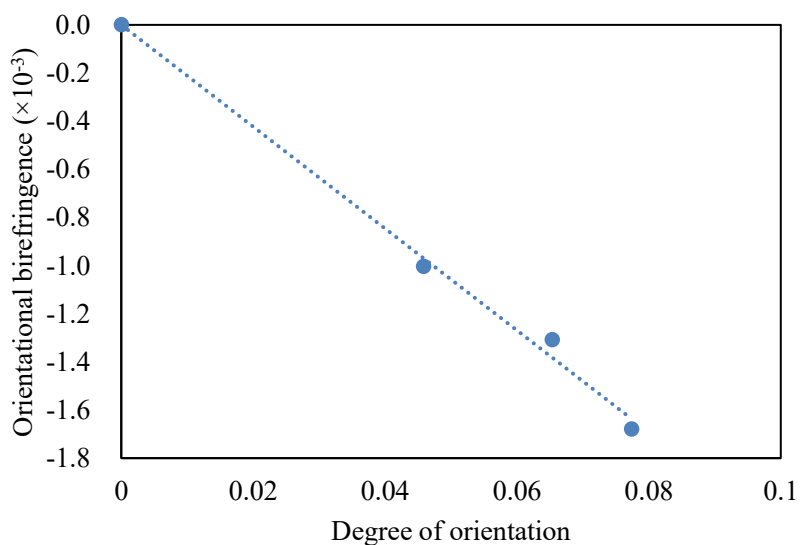


Fig. 4.8 Orientational birefringence of P(EMI/St = 47/53 (mol%)).

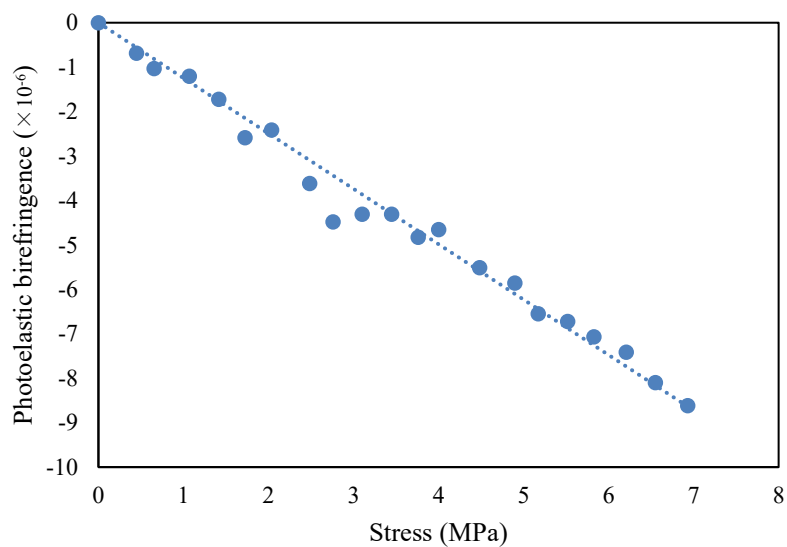


Fig. 4.9 Photoelastic birefringence of P (EMI/St = 47/53 (mol%)).

Table 4.5 Intrinsic birefringence and photoelastic coefficient of copolymers.

Copolymer	Intrinsic birefringence	Photoelastic coefficient
	($\times 10^{-3}$)	($\times 10^{-12} (\text{Pa}^{-1})$)
P (MMI/St = 52/48 (mol%))	-19.0	0.6
P (EMI/St = 47/53 (mol%))	-21.2	-1.1
P (PrMI/St = 50/50 (mol%))	-20.6	0.2
P (iPrMI/St = 50/50 (mol%))	-39.6	2.8
P (BMI/St = 50/50 (mol%))	-44.5	2.6
P (iBMI/St = 49/51 (mol%))	-35.2	-2.0
P (PeMI/St = 49/51 (mol%))	-*	2.2
P (iPeMI/St = 49/51 (mol%))	-40.5	0.6
P (PrMI/iB = 50/50 (mol%))	35.6	6.5
P (iPrMI/iB = 50/50 (mol%))	49.5	4.8
P (BMI/iB = 50/50 (mol%))	40.6	6.8
P (iBMI/iB = 50/50 (mol%))	55.5	4.7
P (sBMI/iB = 50/50 (mol%))	27.2	3.7
P (PeMI/iB = 50/50 (mol%))	-*	9.5
P (iPeMI/iB = 50/50 (mol%))	-*	8.8
P (3PeMI/iB = 50/50 (mol%))	-*	4.6
P (CPeMI/iB = 50/50 (mol%))	-*	7.4

*脆く延伸不可

第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

本章で算出した固有複屈折について、PStの固有複屈折の値が -75.1×10^{-3} であり、過去の知見[2]よりPRMIの固有複屈折の絶対値はPStより小さいことからP(RMI/St)の固有複屈折は負の値を示していた。また、置換基が長鎖ほどその値は小さくなっていた。これはiBとの共重合でも同様の傾向がみられる。一方、光弾性係数については、P(RMI/St)ではほぼすべて0前後の値を示している。当研究室では、PRMIの光弾性係数を一部算出している。今回算出した値とPRMIの固有複屈折をFig. 4.10に示す。PStとPRMIの光弾性係数は共に正の値を示している。これまでのランダム共重合における概念では、各ホモポリマーの光弾性係数に重量比を掛け合わせた値の総和が、それら材料からなる共重合体の光弾性係数に近い値を示すということを前提としてきた。これにより、光弾性係数がゼロのポリマーの合成にも成功している。一方、今回の結果を見ると「各ホモポリマーの光弾性係数に重量比を掛け合わせた値の総和」にはならない値をP(RMI/St)は示しており、中にはマイナスの値を示しているものもあった。

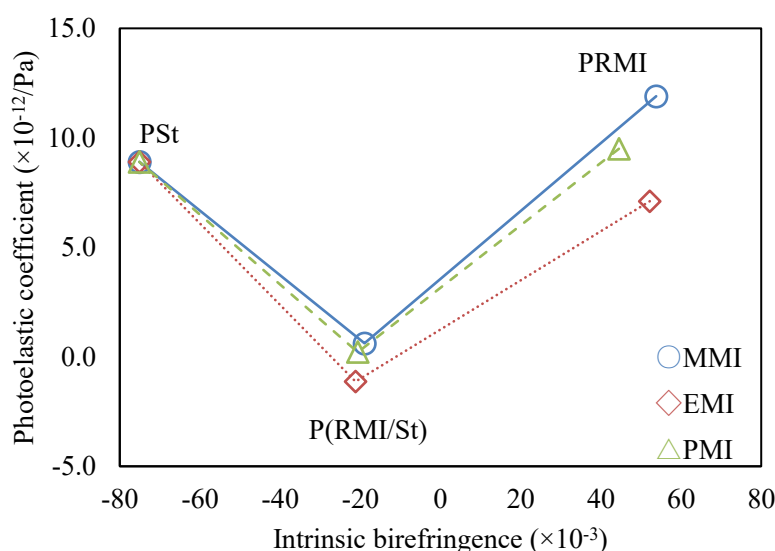


Fig. 4.10 Relationship between intrinsic birefringence and photoelastic coefficient of each polymer.

通常とは異なる現象が起こっていると推察し、RMIとStとでFig. 4.11に示すような相互作用が発生していると考えた。RMIとStの光弾性係数が正の値を示すこととして、応力をかけた際のモノマーユニットのコンフォメーションの変化に依存していると考えられる。その変化は、Fig. 4.11のとおり、Stの場合、St中のベンゼン環は応力がかかる方向に寝るような形で変化、RMIの場合はマレイミド基のC=Oが応力方向に水平になるよう変化することで、共に応力方向へ分極率が大きくなる。これにより、RMI、St共に光弾性係数が正の値を示していると推察される。一方、P(RMI/St)の場合、可能性として互いにコンフォメーションの変化を阻害するように相互作用していることで光弾性係数がゼロに近い値を示した

第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

と考えられる。RMI の置換基の分極率の影響もあるため、それらの違いから正や負の値の $P(\text{RMI}/\text{St})$ が存在する結果となったが、アルキル基の分極率はそれほど大きくはないため比較的小さい光弾性係数になったことが予想される。このコンフォメーションの動きについて検証しようと、FT-IR を用いて数値化できないか試みた。しかしながら側鎖や置換基の動きの変化については測定することができず、わずかな化学構造の角度のずれをとらえるには至らなかった。

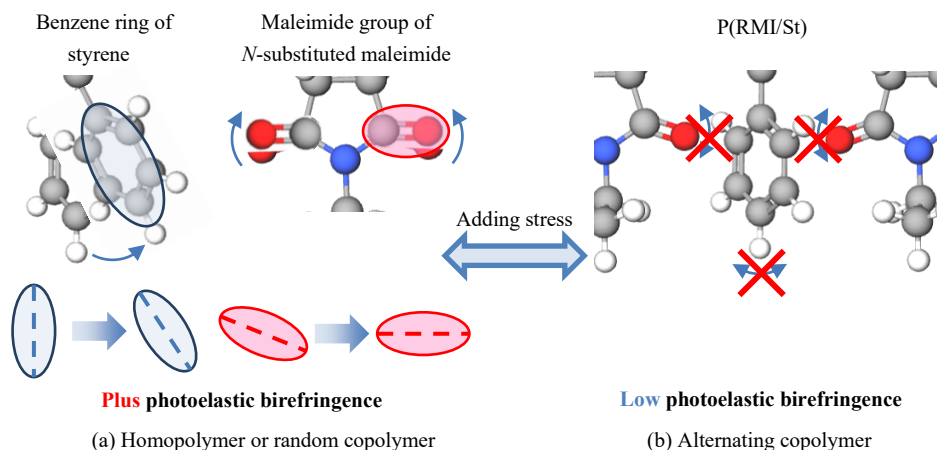


Fig. 4.11 Image of the mechanism for low photoelastic birefringence.

4.3.4 ガラス転移温度の評価

作製したポリマーの T_g を、DSC (DSC-60, 島津製作所製) を用いて測定した。測定条件として、空気雰囲気下、一度試料を T_g 以上と予想される 200~220 °C の高温にした後、二度目の昇温時における T_g を結果として採用した。測定結果について Table 4.6 に示す。

今回測定した結果と過去の知見[2]として $P(\text{RMI})$ の T_g を合わせたグラフを Fig. 4.12 に示す。 $P(\text{RMI})$ の T_g の算出方法は、組成比の異なる $P(\text{MMA}/\text{RMI})$ を合成し、それぞれの T_g から概算により求められている。これは、Gordon-Taylor の式[3]が成り立つことを前提としている。一方、Fig. 4.12 に示した通り、 $P(\text{RMI}/\text{St})$ の T_g は、 C と同様に非線形であることが示された。Table 4.7 に、Gordon-Taylor の式[3]を用いた場合の T_g の計算値と、今回測定した共重合体の T_g の実測値を示す。計算値に比べ実測値が非常に高い値を示していることから、重合に用いる材料の組み合わせによっては Gordon-Taylor の式が成り立たない可能性が挙げられる。 $P(\text{RMI})$ の T_g があくまで MMA との共重合体からの概算値ではあるため本来の $P(\text{RMI})$ はより高い T_g を有する可能性も考えられるが、その場合、未知の共重合体の T_g を算出するのに用いられる Gordon-Taylor の式が材料によって異なるということとなってしまうため、やはり材料によって成り立っていないということとなる。4.3.3.3 にも述べたのと

第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

同様の考察となるが、隣り合うモノマーユニットの相互作用が影響して T_g が向上したと考えられる。 T_g とは、第2章でも述べたように末端や側鎖部分の振動によるミクロブラウン運動から始まる。従って、側鎖の動きが制限されたことで上昇したと推察される。

Table 4.6 T_g of copolymers.

Copolymers	T_g (°C)
P(MMI/St = 52/48 (mol%))	192
P(EMI/St = 47/53 (mol%))	176
P(PrMI/St = 50/50 (mol%))	157
P(iPrMI/St = 50/50 (mol%))	168
P(BMI/St = 50/50 (mol%))	139
P(iBMI/St = 49/51 (mol%))	153
P(PeMI/St = 49/51 (mol%))	-
P(iPeMI/St = 49/51 (mol%))	139
P(PrMI/iB = 50/50 (mol%))	97
P(iPrMI/iB = 50/50 (mol%))	134
P(BMI/iB = 50/50 (mol%))	92
P(iBMI/iB = 50/50 (mol%))	102
P(sBMI/iB = 50/50 (mol%))	163
P(PeMI/iB = 50/50 (mol%))	75
P(iPeMI/iB = 50/50 (mol%))	91
P(3PeMI/iB = 50/50 (mol%))	147
P(CPeMI/iB = 50/50 (mol%))	-

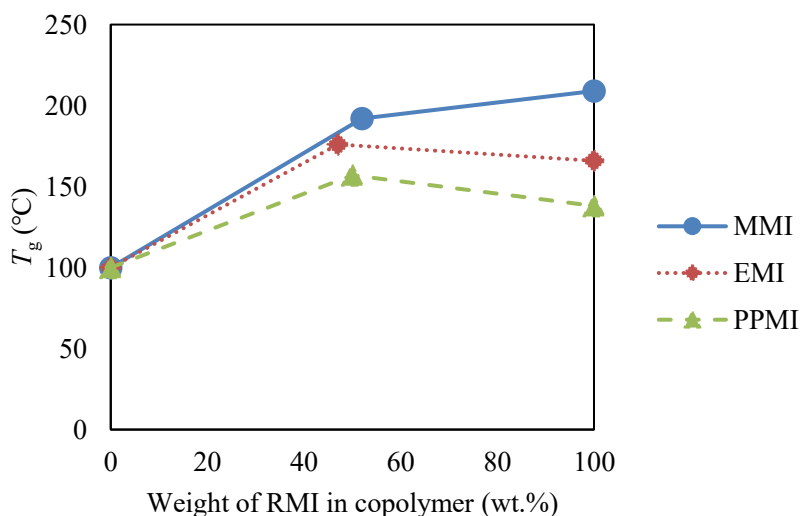


Fig. 4.12 Relationship between composition ratio and T_g of P(RMI/St).

Table 4.7 Measured values and calculated values of T_g according to Gordon-Taylor equation.

RMI	Ratio (mol%)	Ratio (wt.%)	Calculated T_g (°C)	Measured T_g (°C)
MMI	52	54	159	192
EMI	47	52	134	176
PrMI	50	56	121	157

4.3.5 諸物性の評価

光学材料において透明性は重要な指標である。特に、透過率(T_t)、ヘイズ、色味、イエローインデックス(YI)、屈折率といった光学物性は、産業において特に注視される。分光透過率及び色味、YI について可視光分光透過率測定装置、透過率及びヘイズについてヘーズメーター(HM-150N, (株)村上色彩技術研究所製)、屈折率についてプリズムカプラ(プネウム製)で測定を行い、それらの結果を Table 4.8, Fig 4.13 に示す。

Table 4.8 Transmittance, Haze, YI, and n_D of P(RMI/St)s and P(RMI/iB)s.

	T_t (%)	Haze (%)	YI	n_D
P(MMI/St = 52/48 (mol%))	90.6	0.4	0.8	1.563
P(EMI/St = 47/53 (mol%))	91.1	0.3	0.7	1.558
P(PrMI/St = 50/50 (mol%))	91.0	0.2	0.8	1.555
P(iPrMI/St = 50/50 (mol%))	91.0	0.4	1.6	1.554
P(BMI/St = 50/50 (mol%))	91.0	0.3	0.9	1.549
P(iBMI/St = 49/51 (mol%))	91.0	0.4	1.0	1.543
P(PeMI/St = 49/51 (mol%))	91.0	0.3	1.0	1.547
P(iPeMI/St = 49/51 (mol%))	91.1	0.5	1.0	1.540
P(PrMI/iB = 50/50 (mol%))	91.9	0.2	0.6	1.521
P(iPrMI/iB = 50/50 (mol%))	92.0	0.1	0.7	1.515
P(BMI/iB = 50/50 (mol%))	91.7	0.5	0.7	1.518
P(iBMI/iB = 50/50 (mol%))	92.1	0.1	0.6	1.512
P(sBMI/iB = 50/50 (mol%))	92.1	0.2	0.6	1.512
P(PeMI/iB = 50/50 (mol%))	92.0	0.1	0.7	1.515
P(iPeMI/iB = 50/50 (mol%))	92.0	0.5	0.7	1.509
P(3PeMI/iB = 50/50 (mol%))	92.0	0.5	0.8	1.512
P(CPeMI/iB = 50/50 (mol%))	91.4	0.3	1.5	1.526

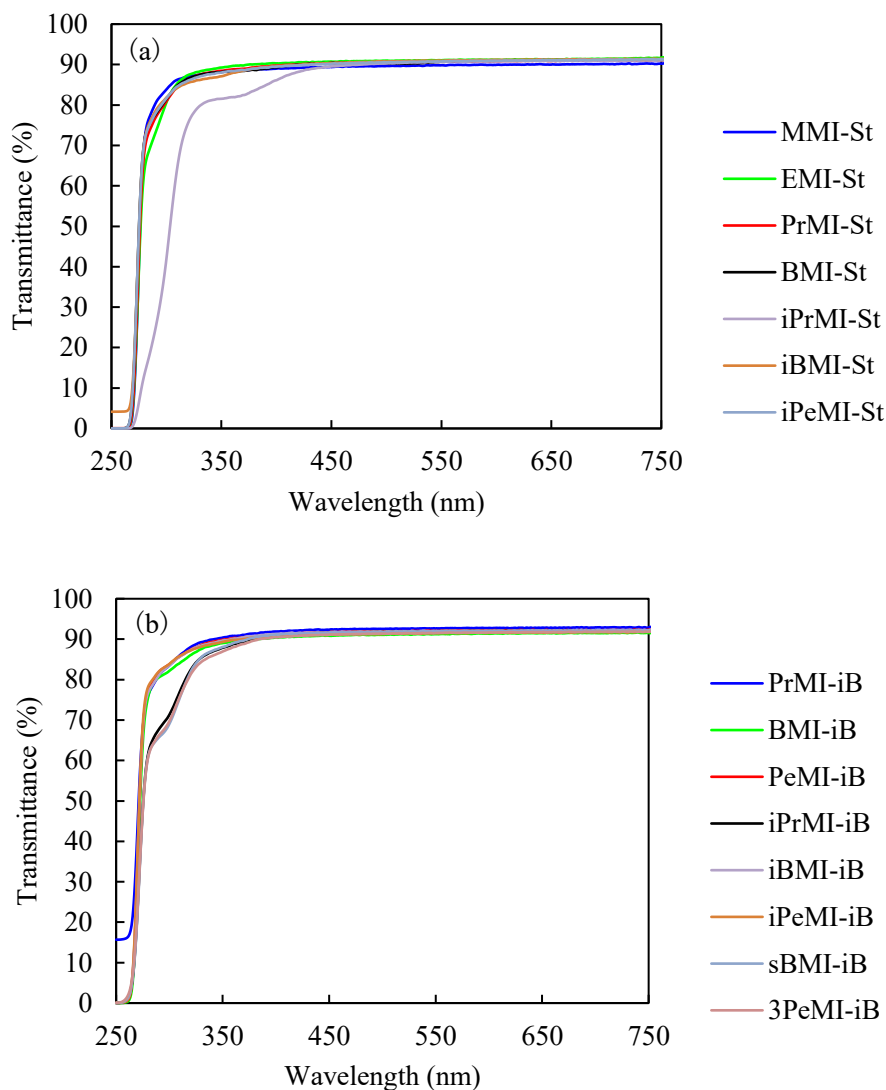


Fig. 4.13 Transmittance of (a) P(RMI/St)s and (b) P(RMI/iB)s.

ヘイズの値はすべて 1%以下の数値を示したことから、RMI と St, RMI と iB の共重合における散乱は生じていないことが示された。置換基によって屈折率に変化は生じるが、置換基が長鎖ほど屈折率はダウンしていき、枝分かれ構造をとる iPrMI や iBMI など、枝分かれのない置換基で同炭素数のものと比較すると屈折率は低い値を示す。これは、立体障害における密度の低下に由来すると考えられる。一方、環構造はより密になることから屈折率は上昇することから、例えば高屈折率が求められるカメラレンズには環構造のものが使用されることがあるため、今回の結果もそれらと一致している。

4.3.6 交互共重合の確認

^{13}C -NMR にて、P(RMI/St) が交互共重合体であることを確認した。従来のランダム共重合体とは異なる光弾性係数、 T_g を有していたため評価する必要がある。P(EMI/St) の比率違いを合成しそれぞれの ^{13}C -NMR スペクトルを Fig. 4.14 に示す。

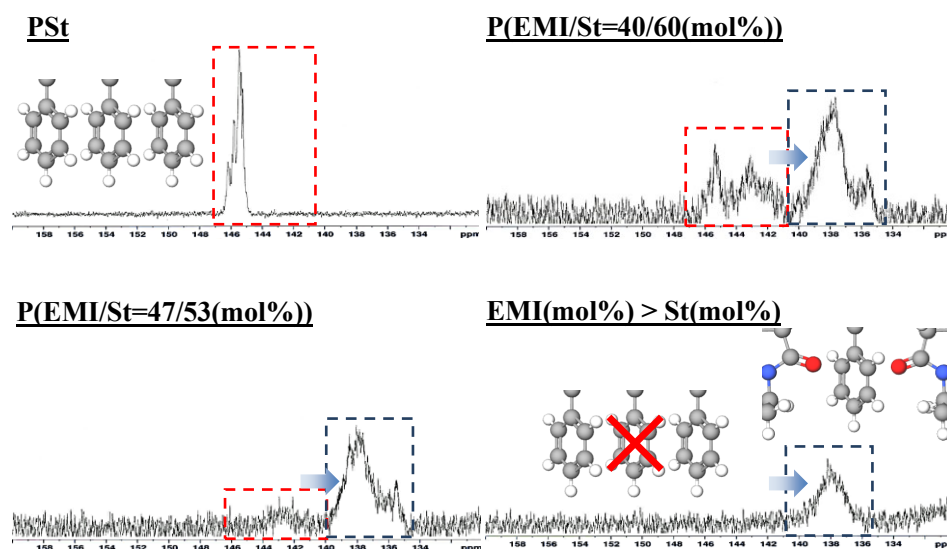


Fig. 4.14 ^{13}C -NMR spectrum of P(EMI/St)s.

PSt の場合、ベンゼン環中の炭素のピークが 145 ppm[4]付近に現れる。St の隣が RMI モノマーユニットとなった場合、137 ppm 付近へとピークがシフトしていく。Fig. 4.14 にも示した通り、PSt では 145 ppm 付近にのみピークがあらわれた。EMI の比率を上昇させるほど 137 ppm 付近にピークが現れるとともに 145 ppm のピークが減少していった。EMI の比率が St より多い共重合体の場合、St の隣が EMI のみとなったことで 145 ppm のピークは、ノイズレベル以下のピークになることが示された。これらの結果から、作製した P(EMI/St) について交互共重合体として重合され、St の隣が EMI であることが示された。これを基に、他の RMI においても同様の手順で確認することができ、Fig. 4.15 に示したように、P(MMI/St=53/47 (mol%))や P(MAh/St=50/50 (mol%))についても 145 ppm のピークがないことから交互共重合体であると言える。

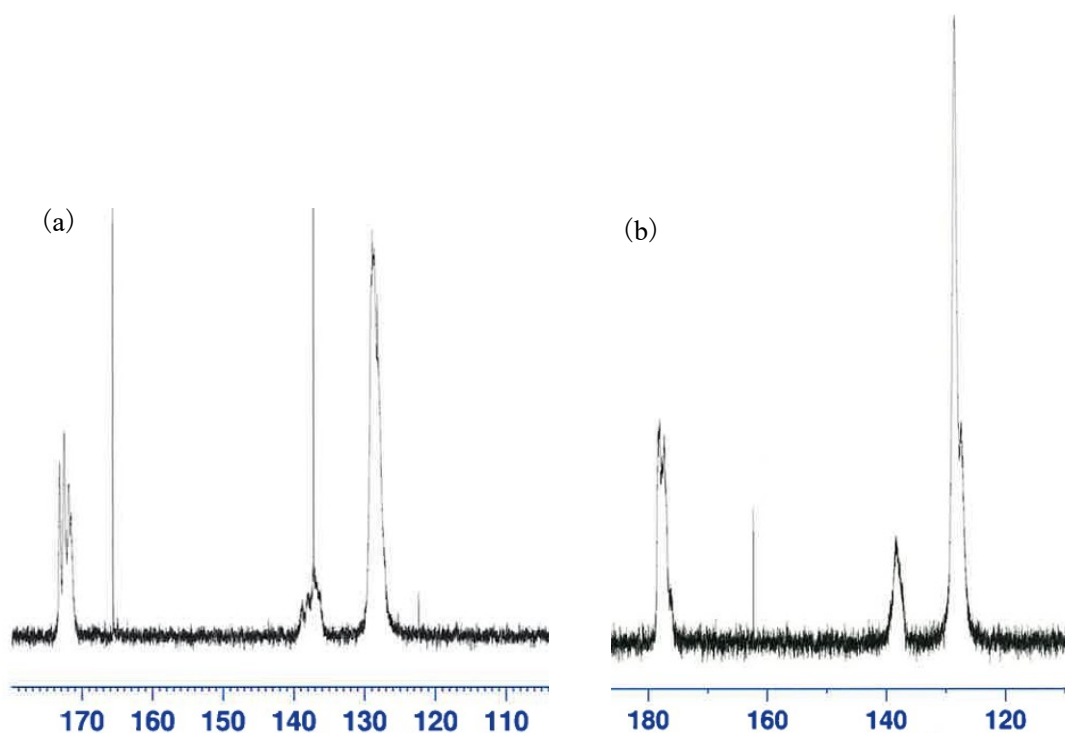


Fig. 4.15 ^{13}C -NMR spectrum of (a) P(MAh/St=50/50 (mol%)) and (b) P(MMI/St=53/47 (mol%)).

4.6 結言

本章では、RMI を用いた共重合体を合成し、それらの複屈折を含めた光学特性や熱特性について測定した。また、それらの結果から、置換基ごとの違いについて述べた。また、過去の知見と比較して、P(RMI/St)の光弾性係数と T_g が従来のランダム共重合法に則った法則に当てはまらないことが明らかになった。ホモポリマーの固有値が正の値であったとしても、共重合体は負の値を示すものもあり、「ホモポリマーの固有値に重量比を掛け合わせた数値の総和」と全く異なる値を示した。従って、通常では光弾性係数がゼロとならない組み合わせであったとしても、共重合体では全く異なる値を示す可能性がありゼロにすることも可能であることが示された。これが、交互共重合体に由来するかは明確化するに至らなかったが、交互共重合体であることは ^{13}C -NMR より確認を行った。明確化のためには、各モノマーユニットのコンフォメーションの角度が正確にわかるような高精度な測定装置が必要となると考えられる。それを用いて、応力をかけた際の側鎖の向きの変化をとらえることができれば、今回の光弾性係数や T_g が全く異なる数値になることの解明につながる。と考え、今後の研究に期待するところである。また、他の材料系においても、所定の光弾

第4章 アルキル置換の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

性係数や T_g が共重合によって作製することができる可能性があるため、特に交互共重合体の複屈折特性は、ランダム共重合体とは異なる挙動をとることを念頭に置いたうえで検討を進めるよう広く周知されることが望ましいことが示された。

【第4章参考文献】

- [1] R. Neuert, H. Springer, and G. Hinrichsen, “Orientation analysis of uniaxially drawn polystyrene films doped with fluorescent molecules by fluorescence polarization, UV-and IR-dichroism and birefringence”, *Colloid Polym. Sci.*, 263, 392-395 (1985).
- [2] S. Beppu, H. Hotta, H. Shafiee, A. Tagaya, and Y. Koike, “Investigation of optical and thermal properties of *N*-(alkyl-substituted) maleimides for use in zero-zero-birefringence polymer”, *Appl. Opt.*, 54(4), 779-788 (2015).
- [3] M. Gordon, and J. S. Taylor, “Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. i. non-crystalline copolymers”, *J. Appl. Chem. USSR*, 2(9), 493– 500 (1952).
- [4] B. E. Buchak, and K. C. Ramey, “Monomer sequence distribution in styrene-maleic anhydride copolymers”, *J. Polym. Sci.*, 14(7), 401-405 (1976).

第5章

フェニル基系の *N*-置換マレイミドを用いた共重合

5.1 緒言

本章では、置換基部分がフェニル基である *N*-置換マレイミド(RMI)と、ビニルモノマーとの交互共重合体の複屈折や耐熱性などの諸特性を評価した。RMI の化学構造が異なることで諸特性が変化する。化学構造と複屈折性の関係性を解析することで、所定の複屈折を持つポリマーを作製するにあたりどの材料を用いれば良いのかをあらかじめ予測することが可能になると考えられる。また、合成条件についても各材料で異なることから、条件の検討を行った。

第4章にて、交互共重合における特異的な光弾性係数を示したことから、置換基のコンフォメーションの動きを抑制することが可能となれば、光弾性係数をゼロに近い値にすることができると予測し、そのための検証を行った。

5.2 使用した試薬

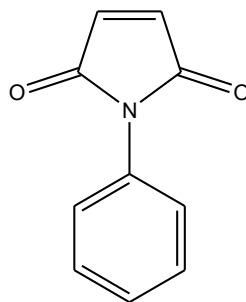
ここでは、本章で用いた試薬とその精製方法を示す。

5.2.1 モノマー(Monomer)

モノマーはすべて褐色の瓶に入れ、冷蔵庫で保存した。使用時には水分の混入を防ぐため、室温にてしばらく放置した後開栓するようにした。

➤ *N*-phenylmaleimide (PhMI)

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた。

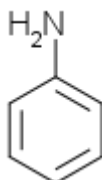


5.2.2 アミン(Amine)

RMI の置換部に導入するために一級アミンを用いた. そのアミンを記載する.

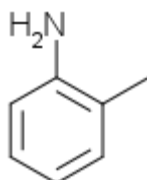
➤ Aniline

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



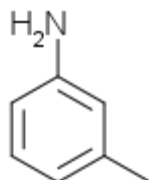
➤ *o*-Toluidine

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



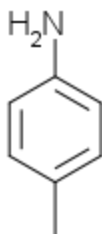
➤ *m*-Toluidine

東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



➤ *p*-Toluidine

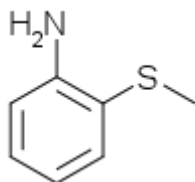
東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



第5章 フェニル系の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

➤ *o*-(Methylthio) aniline

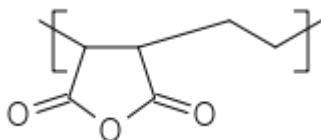
東京化成(株)より市販されているものを精製せずに用いた.



5.2.3 ポリマー(Polymer)

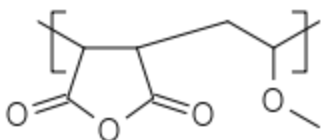
➤ P(Maleic anhydride-alt-ethylene) average Mw 100,000-500,000

Sigma-Aldrich より市販されているものを精製せずに用いた. 「-alt-」とは, 交互共重合体であることを示している.



➤ P(Maleic anhydride-alt-methyl vinyl ether) average Mw ~216,000, Mn ~80,000

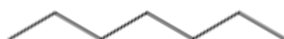
Sigma-Aldrich より市販されているものを精製せずに用いた.



5.2.4 溶媒(Solvent)

➤ Hexane(ヘキサン)

東京化成(株)より市販されているものをを用いた.



5.3 交互共重合体の作製

ポリマーの複屈折や耐熱性などの諸特性を評価するため、ポリマーの合成方法、測定結果について述べる。

5.3.1 ビニルモノマーの選定

フェニル基系 RMI の場合、アルキル基系とは異なり置換基部分の化学構造が剛直かつ立体的にも大きいサイズのため硬脆くなりやすいことが予想された。そこで、フェニル基系 RMI と共重合するビニルモノマーの選定を行った。第4章でも用いた St, iB に加え、エチレン(Et), メチルビニルエーテル(MVE)の交互共重合体にて検討した。選定基準は、フェニル基系のアミンを導入することが可能であること、成膜することが可能であることの2点である。この基準を決めるために、*N*-phenylmaleimide (PhMI) と各ビニルモノマーの交互共重合体を作製する。

5.3.1.1 P(PhMI/St)の合成

P(PhMI/St)を得るため、以下の手順で重合を行った。

- ① セパラブルフラスコ中にモノマーとして PhMI, St(PhMI:St = 50:50 (mol%))となるよう添加, 重合開始剤として AIBN(PhMI, St モノマーに対して 0.3 mol%添加), 溶媒として MEK(RMI, St モノマーの4倍量)を投入
- ② セパラブルフラスコ中に窒素充填し, 攪拌翼にて回転速度 100 rpm で攪拌しモノマーを溶解
- ③ オイルバスにて 65 °C, 1h セパラブルフラスコを加熱
- ④ 溶液を室温にしてから推定ポリマー量 5 wt.%の溶液となるよう MEK を追加し攪拌
- ⑤ 大量の IPA 中に, ④で得た溶液をスポイトで滴下
- ⑥ ヘキサンと IPA の混合液にて5回リンス
- ⑦ ⑥で析出したポリマー粉末を減圧乾燥機にて 110 °C, 5h ほど(トラップに溶媒が出てこなくなるまで)乾燥

5.3.1.2 P(PhMI/iB), P(PhMI/Et), P(PhMI/MVE)の合成

P(PhMI/iB), P(PhMI/Et), P(PhMI/MVE)を得るため、以下の手順で重合を行った。

- ① 窒素雰囲気下にしたセパラブルフラスコ中に、ポリマー(P(MAh/iB), P(MAh/Et), P(MAh/MVE)), NMP をポリマーの4倍量となるよう加え攪拌
- ② Aniline を、ポリマー中のMAhのモル比に対して200 mol%を約1hかけて滴下
- ③ 室温で1h, オイルバスの温度を80 °Cにして1h, 200 °Cにして1h 攪拌
- ④ 溶液を室温してから推定ポリマー量5 wt.%の溶液となるようMEKを追加し攪拌
- ⑤ 大量のIPA中に、④で得た溶液をスポイトで滴下
- ⑥ ヘキサンとIPAの混合液にて5回リンス
- ⑦ ⑥で析出したポリマー粉末を減圧乾燥機にて110 °C, 5hほど(トラップに溶媒が出てなくなるまで)乾燥

P(PhMI/MVE)について③の合成操作をしていたところ、着色し、さらに溶液の粘度が低下していることを確認した。最終的に、濃紺の液体となったことから、分解が生じたと推察される。可能性として、200 °C程度でPhMIとMVEとの間で分解が生じ、ポリマーの状態を維持できなかったことが挙げられる。そのため、今回はP(PhMI/MVE)について成膜評価を行えなかった。

5.3.1.3 キャスト法によるフィルムの作製

フィルムを作製するため、以下の手順でフィルム化を行った。

- ① 作製したポリマーに3~5倍量のジオキソランを加え、均一なポリマー溶液を作製
- ② クリーンブース内で、アプリケーターを用いてポリマー溶液をPETフィルム上に引き伸ばし、蓋をかぶせ3 min 溶媒を揮発
- ③ SUS板に②を乗せ、80 °Cの乾燥機にて3 min, 120 °Cで3 min 乾燥
- ④ PETフィルム上からポリマーフィルムを剥離し、ポリマーフィルムを穴の開いたSUS板に固定して120 °C, 5 min 乾燥

P(PhMI/St), P(PhMI/iB), P(PhMI/Et)の3種のポリマーの成膜を行ったところ、P(PhMI/iB)のみ破断することなくフィルムとなった。Stは、側鎖にベンゼン環があるためPhMIと同じく剛直なことから破断したことが容易に想像することができる。一方、予想とは異なりP(PhMI/Et)も破断する結果となった。これは、PhMIとEtとで側鎖の大きさに大きな差が生じたことで起こったと推察する。PhMIにはマレイミド基、ベンゼン環とあるが、Etは水素

第5章 フェニル基系の *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合

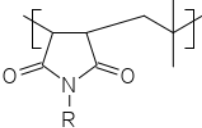
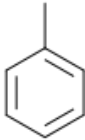
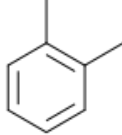
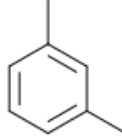
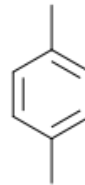
のみである。そのため、フィルムを作製したとしても大きなボイドが発生しやすいことで十分な強度を持つことができず破断したことが考えられる。側鎖にメチル基が2つある iB は、その空間を埋める形となり強度を確保するに至ったことが示唆された。

今回の結果を元に、P(MAh/iB)を用いて、構造の異なるフェニル基系 RMI の共重合体を作製し評価を進める。

5.3.2 フェニル基種の異なるポリマーの合成

5.3.1.2 にも記載した手順にて、Aniline の代わりに *o*-Toluidine, *m*-Toluidine, *p*-Toluidine をそれぞれ加えて Table 5.1 に示す構造のポリマーを作製した。また、成膜化については 5.3.1.3 に記載した手順で行った。

Table 5.1 Chemical structure of P(RMI/iB)s.

	R=
P(PhMI/iB)	
P(<i>N</i> - <i>o</i> -methylphenylmaleimide (<i>o</i> MPhMI)/iB)	
P(<i>N</i> - <i>m</i> -methylphenylmaleimide (<i>m</i> MPhMI)/iB)	
P(<i>N</i> - <i>p</i> -methylphenylmaleimide (<i>p</i> MPhMI)/iB)	

5.4 光学特性の評価

置換基がベンゼン環のみの PhMI, ベンゼン環にメチル基が1つ導入された *o*PhMI, *m*PhMI, *p*PhMI を比較することで, ベンゼン環中にメチル基があることでの光弾性係数や YI などの光学特性への影響について評価を行う.

5.4.1 光弾性係数

光弾性複屈折と応力との関係より, 合成した4種の共重合体の光弾性係数を算出し, Table 5.2 にその結果を示す.

Table 5.2 Photoelastic coefficient of copolymers.

Copolymer	Photoelastic coefficient ($\times 10^{-12}$ (Pa ⁻¹))
P(PhMI/iB = 50/50 (mol%))	24.7
P(<i>o</i> MPhMI/iB = 50/50 (mol%))	14.6
P(<i>m</i> MPhMI/iB = 50/50 (mol%))	23.6
P(<i>p</i> MPhMI/iB = 50/50 (mol%))	34.9

第4章にて, RMI と St とが相互作用することで, 各モノマーユニット中の化学構造のコンフォメーションの変化を阻害し光弾性係数がゼロに近い値を示したと考察した. この結果を踏まえて, フェニル基の回転軸方向のコンフォメーションの変化阻害することができれば, フェニル基系でも光弾性係数を低減することが可能になると考えた. そこで, メチル基を1つフェニル基中に導入した構造にすることで, 特に Fig.5.1 に示すように, オルト位にメチル基が導入されることでその阻害が発生すると予想した. Table 5.2 に示した結果からするとこの予想通り, オルト位にメチル基が導入されることで他のフェニル基と比較し 10×10^{-12} (Pa⁻¹) ほど光弾性係数が低い値を示した.

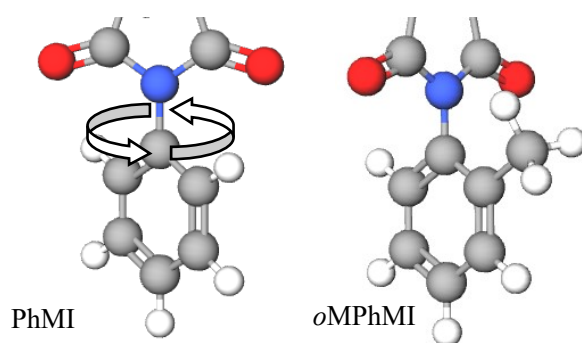


Fig. 5.1 Conformation of benzene ring.

光弾性係数がゼロとならなかったことから、フェニル基のコンフォメーションの変化をメチル基では完全には阻害できなかったが、光弾性係数の低減方法としての手法として、所定の位置に置換基を導入することでも実現できることを実証した。

5.4.2 透明性

合成した4種の共重合体の透過率、ヘイズ、YI, n_D について測定を行い、その結果を Table 5.3 に示す。

Table 5.3 Transmittance, Haze, YI, and n_D of P(RMI/St)s and P(RMI/iB)s.

Copolymer	Tt (%)	Haze (%)	YI	n_D
P(PhMI/iB = 50/50 (mol%))	90.7	0.4	1.0	1.558
P(oPhMI/iB = 50/50 (mol%))	90.9	0.2	2.2	1.539
P(mPhMI/iB = 50/50 (mol%))	90.8	0.2	0.9	1.556
P(pPhMI/iB = 50/50 (mol%))	90.6	0.1	1.6	1.557

透過率やヘイズについては大きな差異はない中で、特に YI については P(oPhMI /iB = 50/50 (mol%))のみ高い値を示した。予想されることとして、オルト位に導入したメチル基が、フェニル基のコンフォメーションを阻害することにより、主鎖方向に対して、ベンゼン環の面が垂直方向になるような状態になっていることが考えられる。ただし、合成した P(oPhMI /iB = 50/50 (mol%))中に MAh が残存している可能性もあり、その影響が及ぼされている可能性もある。

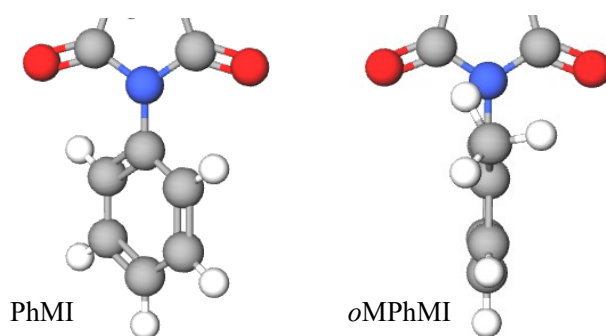


Fig. 5.2 Conformation of benzene ring of PhMI and *o*MPhMI.

5.5 *N*-*o*-methylthiophenylmaleimide の検討

カメラのレンズなど、基本的には高屈折率な材料が求められている。それは、屈折率を高くすることで集光させるための距離が短くなり、結果としてレンズの厚みを薄く、使用する材料の量も減ることから軽量化することが可能なためである。また、文字がにじんでしまうのを防ぐため、複屈折を低くする、理想的にはゼロにする必要があり、それらを同時に満たすことができる材料候補として *N*-*o*-methylthiophenylmaleimide (*o*MTPhMI) を挙げる。

5.5.1 P(*o*MTPhMI /iB) の合成

5.3.1.2 にも記載した通りに、P(MAh/iB) に *o*-(Methylthio)aniline を加えることで P(*o*MTPhMI /iB) が得られると検討をしたが、未反応の MAh が多く存在した。これは、*o*-(Methylthio)aniline 中のメチルチオ基が大きく、MAh との反応の際に立体障害が発生したと考えられる。そこで、以下のように、*o*-(Methylthio)aniline を加えてからの反応時間を長時間化して作製した。*o*MTPhMI の化学構造を Fig. 5.3 に示す。

- ① 窒素雰囲気下にしたセパラブルフラスコ中に P(MAh/iB), NMP をポリマーの 4 倍量となるよう加え攪拌
- ② *o*-(Methylthio)aniline を、ポリマー中の MAh のモル比に対して 200 mol% を約 1h かけて滴下
- ③ 室温で 1h, オイルバスの温度を 80 °C にして 3.5h, 120 °C にして 1h, 140 °C にして 3h, 160 °C にして 2h, 180 °C にして 1h, 200 °C にして 2h 攪拌
- ④ 溶液を室温してから推定ポリマー量 5 wt.% の溶液となるよう MEK を追加し攪拌
- ⑤ 大量の IPA 中に、④ で得た溶液をスポイトで滴下

⑥ IPA で5回リンス

⑦ ⑥で析出したポリマー粉末を減圧乾燥機にて 110 °C, 5h ほど(トラップに溶媒が出てこなくなるまで)乾燥

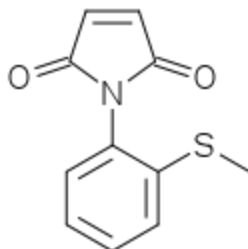


Fig. 5.3 Chemical structure of *o*MTPhMI.

反応性について, 反応途中にてサンプリングを行い, FT-IR で測定することで MAh 由来のピークがなくなり, マレアミク酸へと反応が進んでいるか確認をした. また, 200 °C の加熱によるイミド化についても同様に, FT-IR で確認を行い, マレイミド基由来のピークが出現しているかで判断をした. FT-IR の結果, おおよそ反応が進行したと判断し, フィルムを作製した.

P(*o*MTPhMI /iB) の作製にあたり長時間化することでマレイン酸からマレアミク酸へと反応を進行することが可能となったが, 炭素原子より硫黄原子の方が, 原子径が大きいことに由来すると考えられる.

5.5.2 P(*o*MTPhMI /iB) の光学特性評価

P(*o*MTPhMI /iB = 50/50 (mol%)) の光弾性係数, 透過率, ヘイズ, YI, n_D について測定を行い, その結果を Table 5.4 に示す.

Table 5.4 Photoelastic coefficient, Tt, Haze, YI, and n_D of P(*o*MTPhMI /iB = 50/50 (mol%)).

Photoelastic coefficient ($\times 10^{-12}$ (Pa $^{-1}$))	Tt (%)	Haze (%)	YI	n_D
20.9	90.5	0.3	1.0	1.582

硫黄を含有したことにより PhMI と比較して n_D が大きく上昇していることがわかる. また, YI も大きな上昇がないことから未反応の MAh についてほぼ存在していないと言える. 一方, 光弾性係数については, PhMI より小さい値を示したが *o*MPhMI より高い値となった. この結果については, メチルチオ基自体の分極率が影響したと推察される. 硫黄原子

は炭素より分極率の高い元素であり、応力印加によるコンフォメーションの変化が生じた際、小さな動きでもその影響は大きいと考えられる。

パラ、メタ位の (Methylthio)aniline を入手することができなかったため検討するには至らなかったが、オルト位以外での光弾性係数を算出することで、メチルチオ基が及ぼす影響の度合いを測ることができると推測する。硫黄系の化学構造については複屈折や分極率異方性について多くは研究されていないが、高屈折率化には多く利用されていることからさらに研究が進んでほしいところである。

5.6 結言

本章では、RMI 中に構造違いのフェニル基を導入した P(RMI /iB) を合成し、それらの複屈折や透明性について測定した。フェニル基中にオルト、メタ、パラにそれぞれメチル基が導入された構造での光弾性係数について比較し、オルト位にメチル基が存在する場合に、メチル基のない PhMI よりも光弾性係数が小さいことが明らかになった。応力印加時のフェニル基の角度を、FT-IR での測定を試みたが、その角度の変化が小さいことで解析するには至らなかったが、より精度の高い分析装置があった場合に、フェニル基の角度違いを測定することができれば化学構造のコンフォメーションの変化を抑制することでの光弾性係数低減効果が実証できると考えられる。

オルト位に置換基が存在するフェニル基であれば光弾性係数が低い可能性が見いだせたため、オルト位に炭素よりも原子径の大きい硫黄を含有した、メチルチオ基を導入した構造の P(oMTPhMI /iB = 50/50 (mol%)) を合成した。硫黄を含有したことで、PhMI よりも高屈折率となり、また、オルト位にメチルチオ基が存在することで PhMI より低い光弾性係数であることを示した。光弾性係数を下げつつも他の特性を改善したい場合に、モノマーユニット中のコンフォメーションの動きを阻害するような設計を考えることもまた、複屈折制御の手法の一つとして挙げられた。

第6章

N-置換マレイミドを用いたゼロ・ゼロ複屈折ポリマー

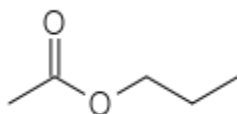
6.1 緒言

本章では、これまでに評価した RMI とビニルモノマーとの共重合体の複屈折評価結果を元に、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計及び合成を検討した。

6.2 使用した試薬

➤ 酢酸イソプロピル

東京化成(株)より市販されているものを用いた。



6.3 ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計・評価

従来のゼロ・ゼロ複屈折ポリマーは、例えば $P(\text{MMA}/\text{TFEMA}/\text{BzMA} = 52/42/6 \text{ (wt. \%)})$ [1] や、RMI を導入した $P(\text{MMA}/\text{MMI}/\text{BzMA} = 88/4/8 \text{ (wt. \%)})$ [2] が挙げられるが、これらはランダム共重合法を用いて設計されたものである。そのため、第3章でも記載したように、各ホモポリマーの固有複屈折、光弾性係数を算出し、それらの値からゼロ・ゼロ複屈折となる組成比を求めることができる。第4章で評価した結果より、交互共重合体はホモポリマーに組成比を掛け合わせた総和とは異なる数値を示すことが明らかになった。そこで、交互共重合体そのものを一つのポリマーとしてみなすことで、従来と同じようにゼロ・ゼロ複屈折ポリマーとなる組成比を算出することができると考えた。それらの評価結果を述べる。

6.3.1 P(EMI/St)の作製および評価

詳細については後述するが、第4章で評価した結果の中で、P(EMI/St)を用いることでゼロ・ゼロ複屈折ポリマーを作製することができると考えた。組成比を算出、その算出結果を元に、実際にその組成比に近いポリマーを合成し複屈折や透明性、熱特性などを評価した。

6.3.1.1 複屈折消去組成の算出

PSt, P(EMI/St), PEMI の固有複屈折、光弾性係数の関係について Fig. 6.1 に示す。第3章で述べたように、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーとは、固有複屈折の絶対値が 1.0×10^{-3} 未満、光弾性係数の絶対値が 1.0×10^{-12} (Pa^{-1}) 未満と定義しており、P(EMI/St)の組成比を調整することでその定義の範囲に入る、ポリマーになる可能性があった。

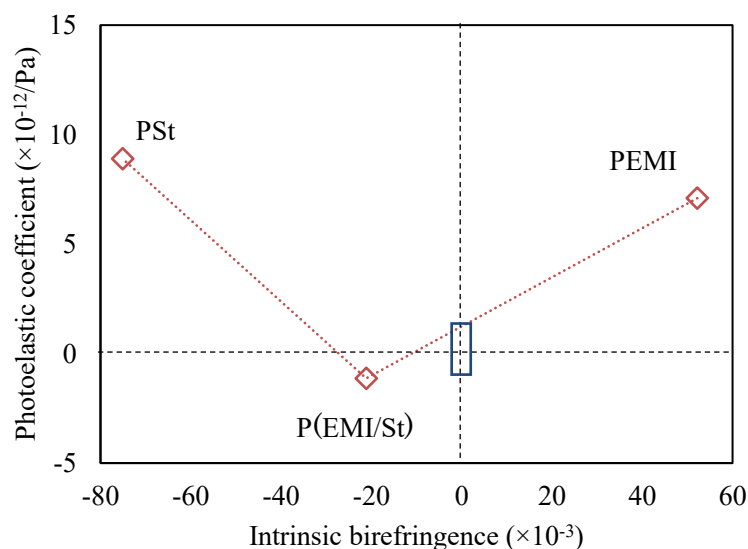


Fig. 6.1 Relationship between intrinsic birefringence and photoelastic coefficient of each polymer.

Fig. 6.1 のグラフより、ゼロ・ゼロ複屈折の定義の範囲に入る組成として、固有複屈折が -1.0×10^{-3} の場合と光弾性係数が 1.0×10^{-12} (Pa^{-1}) の場合を計算すればよいと考えた。P(EMI/St) は $\Delta n^0 = -21.2 \times 10^{-3}$, $C = -1.1 \times 10^{-12}$ (Pa^{-1})、PEMI は $\Delta n^0 = 52.2 \times 10^{-3}$, $C = 7.1 \times 10^{-12}$ (Pa^{-1}) であるため、以下の式にて算出することができる。

$$\Delta n^0 = (-21.2 \times 10^{-3}) \cdot \alpha_1 + (52.2 \times 10^{-3}) \cdot \beta_1 = -1.0 \times 10^{-3}$$

$$\alpha_1 + \beta_1 = 1$$

第6章 N-置換マレイミドを用いたゼロ・ゼロ複屈折ポリマー

$$C = (-1.1 \times 10^{-12}) \cdot \alpha_2 + (7.1 \times 10^{-12}) \cdot \beta_2 = 1.0 \times 10^{-12}$$
$$\alpha_2 + \beta_2 = 1$$

これを解くと

$$\alpha_1 = 72.5 \text{ wt.}, \beta_1 = 27.5 \text{ wt.}$$
$$\Delta n^0 = -1.0 \times 10^{-3}, C = 1.1 \times 10^{-12}$$
$$\alpha_2 = 74.1 \text{ wt.}, \beta_2 = 25.9 \text{ wt.}$$
$$\Delta n^0 = -2.2 \times 10^{-3}, C = 1.0 \times 10^{-12}$$

となり、P(EMI/St)が73 wt.%, PEMIが27 wt.%にておおよそゼロ・ゼロ複屈折に近い値となることが分かった。過去、計算値と実際に合成したポリマーとでそれぞれの固有複屈折および光弾性係数がわずかにずれることはあったため、今回もその可能性があるためP(EMI/St)組成比が70~73 wt.%程度あたりがゼロ・ゼロ複屈折ポリマーとなると予想した。

6.3.1.2 ポリマーの作製

所定の組成比となるP(EMI/St)を得るため、以下の手順で重合を行った。共重合体の組成比は、 ^{13}C -NMRの測定値より算出した。約170 ppmがEMIのC=Oの炭素、127-128 ppmがStのベンゼン環の内、主鎖とは結合していない5つの炭素のピークである。

- ① セパラブルフラスコ中にモノマーとしてEMI, St(EMI:St = 77:23 (mol%))となるよう添加, 重合開始剤としてAIBN(EMI, Stモノマーに対して0.3 mol%添加), 溶媒としてトルエン(EMI, Stモノマーの4倍量)を投入
- ② セパラブルフラスコ中に窒素充填し, 攪拌翼にて回転速度100 rpmで攪拌しモノマーを溶解
- ③ オイルバスにて65 °C, 1h セパラブルフラスコを加熱
- ④ 溶液を室温にしてから推定ポリマー量5 wt.%の溶液となるようMEKを追加し攪拌
- ⑤ 大量のIPA中に, ④で得た溶液をスポイトで滴下
- ⑥ ⑤で析出したポリマー粉末を減圧乾燥機にて110 °C, 5hほど(トラップに溶媒が出てこなくなるまで)乾燥

モノマーの添加量としてEMI:St = 77:23 (mol%)となるよう添加したことについては, EMI:St = 66:34 (mol%) (=70:30 (wt.))添加した際に, 得られたポリマーの組成比がEMI:St = 56:44 (mol%) (= 60:40 (wt.))であり, この組成のポリマーはゼロ複屈折とはならなかったため, 所望の組成比となるポリマーとなるよう添加量を調整した結果である。組成比を解析したところ, EMI:St = 77:23 (mol%)にて添加して合成したポリマーはP(EMI/St = 65:35

(mol%) (= 69:31 (wt.%))となった。

フィルムを作製するため、以下の手順でフィルム化を行った。

- ① 作製したポリマーに 8 倍量の MEK を加え、均一なポリマー溶液を作製
- ② クリーンブース内で、アプリケーターを用いてポリマー溶液を PET フィルム上に引き伸ばし、蓋をかぶせ 3min 溶媒を揮発
- ③ SUS 板に②を乗せ、80 °Cの乾燥機にて 3min, 120 °Cで 3min 乾燥
- ④ PET フィルム上からポリマーフィルムを剥離し、ポリマーフィルムを穴の開いた SUS 板に固定して 120 °C, 5min 乾燥

6.3.1.3 複屈折の評価

フィルム化した P(EMI/St = 65:35 (mol%))の複屈折を評価した。Fig. 6.2, Table 6.1 に固有複屈折と光弾性係数の算出結果を示す。

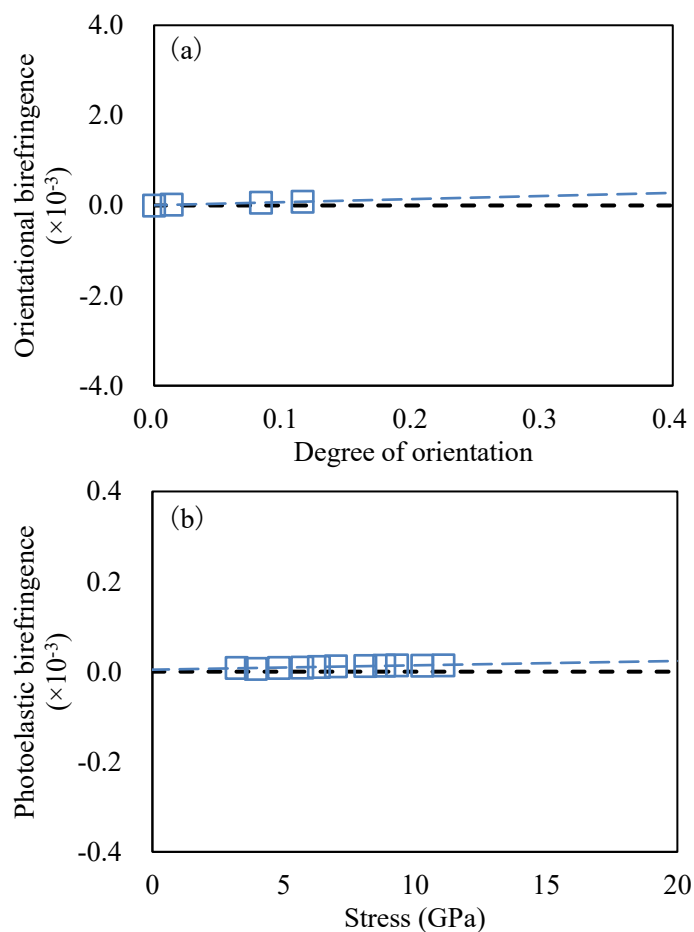


Fig. 6.2 (a) Orientational birefringence and (b) photoelastic birefringence of poly(EMI/St=65/35 (mol%)).

Table 6.1 Intrinsic birefringence and photoelastic coefficient of P (EMI/St = 65:35 (mol%)).

Copolymer	Intrinsic birefringence ($\times 10^{-3}$)	Photoelastic coefficient ($\times 10^{-12}$ (Pa $^{-1}$))
P (EMI/St = 65/35 (mol%))	0.7	0.97

Table 6.1 に示したように P (EMI/St = 65:35 (mol%)) は、固有複屈折および光弾性係数共に本研究におけるゼロ・ゼロ複屈折の定義を満たすポリマーであることが明らかになった。これまでに報告されているゼロ・ゼロ複屈折ポリマーは、少なくとも 3 種の材料を用いてきたが今回は 2 種の材料のみでゼロ・ゼロ複屈折ポリマーとなった。ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーとは、複屈折がゼロとなるよう組成を決めるがほぼ一点の組成比となるため用いる材料は少ないほうが良いと考えられる。その点で、二つの材料のみで合成できることは利点の一つであると言える。

6.3.1.4 複屈折温度依存性の評価

固有複屈折には温度依存性が存在する。そのため、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーというのは基本的に室温では成り立つが P (MMA/TFEMA/BzMA = 52/42/6 (wt. %)) には固有複屈折に温度依存性[3]があり、室温よりも高温または低温にてゼロ・ゼロ複屈折の定義から外れる値となる。P (EMI/St = 65:35 (mol%)) について複屈折温度依存性を評価した。その結果を Fig. 6.3, 比較として PMMA と合わせた結果を Table 6.2 に示す。

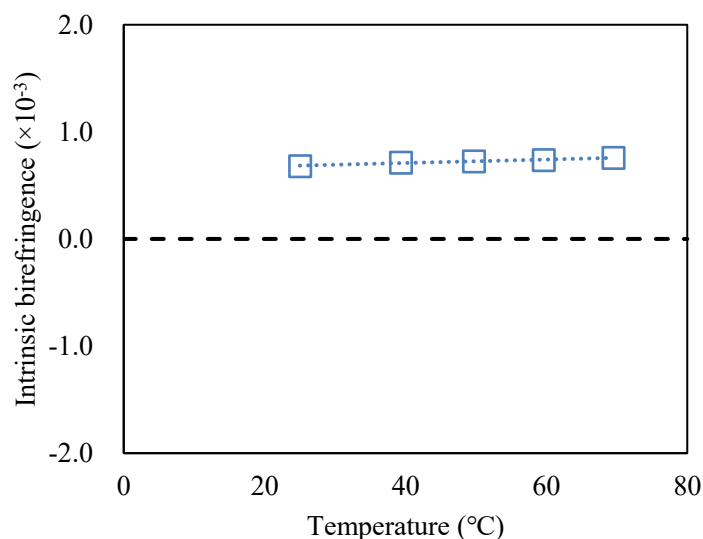


Fig. 6.3 Temperature dependence of intrinsic birefringence of P (EMI/St = 65/35 (mol%)).

Table 6.2 Temperature dependence of intrinsic birefringence of P(EMI/St = 65:35 (mol%)) and PMMA.

Copolymer	$d\Delta n^0/dT$ ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)
P(EMI/St = 65/35 (mol%))	0.2
PMMA[3]	3.1

P(EMI/St = 65:35 (mol%))の複屈折温度依存性はほぼゼロであることが明らかになった。従って、温度無依存のゼロ・ゼロ複屈折ポリマーということとなる。

6.3.1.5 諸物性の評価

フィルム化した P(EMI/St = 65:35 (mol%))の T_g , 透過率, ヘイズ, YI, n_D を評価した。Table 6.2 に T_g , 透過率, ヘイズ, YI, n_D , Fig. 6.4 に分光透過率の測定結果を示す。

Table 6.2 Transmittance, Haze, YI, and n_D of P(EMI/St = 65/35 (mol%)).

T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Tt (%)	Haze (%)	YI	n_D
192	91.2	0.5	0.7	1.547

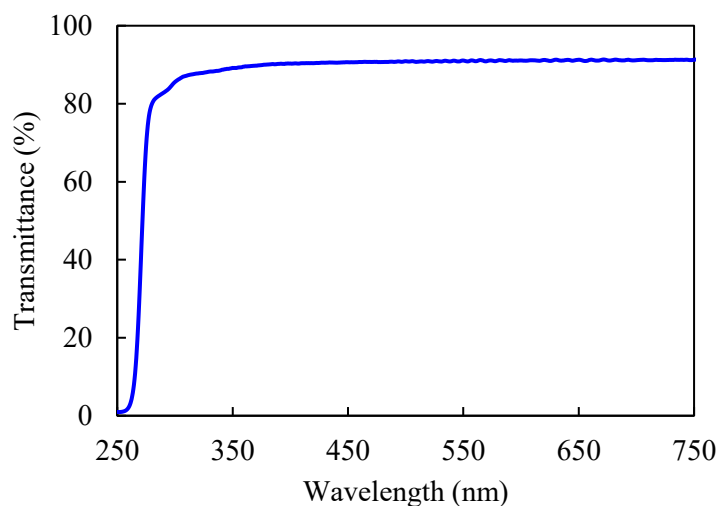


Fig. 6.4 Transmittance of P(EMI/St = 65/35 (mol%)).

まず T_g に関して, 一般的なポリマーとして PMMA (T_g : 100°C) やポリカーボネート (T_g : 150°C) があるが, それらと比べて非常に高いことが言える。そのため, 例えば製造する際に用いられる滑剤や酸化防止剤などを添加し, 可塑効果によって T_g が低下したとしても十分に高い耐熱性があることが考えられる。一方で, T_g が高すぎることから射出成型や押出

第6章 N-置換マレイミドを用いたゼロ・ゼロ複屈折ポリマー

成形といった、熱による溶融での生産にはあまり向かないことも推測される。

透明性について一般的な光学材料として使用するには十分である。ヘイズも1%未満であることから、材料内部での散乱はほぼ生じていないと言える。P(EMI/St = 65:35 (mol%))は、先にP(EMI/St)が優先的に重合され、後からPEMIが生成すると考えられる。これは、EMIとStが互いに電子受容、供与性の関係だからである。従って、P(EMI/St)とPEMIとが存在すると考えられ、ブロックコポリマーのようになっている懸念があり、それによりヘイズが高くなる可能性があった。しかしながらヘイズは低く抑えられていたことから、大きなブロック状のポリマーにはなっておらず散乱には影響をあまりしない程度のサイズで重合が行われていたのだと推察される。

6.3.2 P(iBMI/St/iB)の作製および評価

第4章で評価した結果より、ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーとなるような組み合わせを算出し、実際に合成して評価した。

6.3.2.1 複屈折消去組成の算出

第4章では、様々な置換基のRMIとビニルモノマーとの共重合体の複屈折評価を行った。固有複屈折と光弾性係数の関係のグラフをFig. 6.5に示す。このグラフ中には、P(iBMI/St = 49/51 (mol%))とP(iBMI/iB = 50/50 (mol%))の間に線を引いた。これをたどると、ゼロ・ゼロ複屈折に近い値の共重合体を作製できる可能性がみられた。iBMIを選択した理由は、以下の条件を満たしたためである。

条件① StとiB両方のビニルモノマーと共重合したRMI

⇒PrMI, iPrMI, BMI, **iBMI**, PeMI, iPeMI

条件② StとiBとの共重合の中で、光弾性係数がマイナスの値を示したRMI

⇒**iBMI**

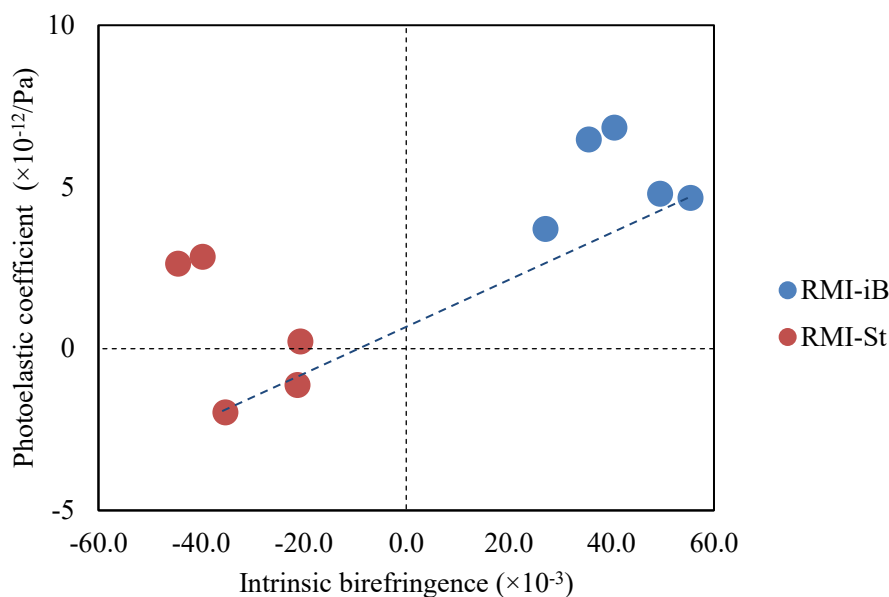


Fig. 6.5 Birefringence parameter of P (RMI/St) s and P (RMI/iB) s.

合成を行う際に交互共重合体を考えると，RMI:ビニルモノマー=50:50 (mol%)となるのが理想である．これは重合の際に交互共重合は反応の進行が早く，さらに添加したモノマーの量とポリマーの組成比がほぼ一致するためである．

P (iBMI/St) は $\Delta n^0 = -35.2 \times 10^{-3}$, $C = -2.0 \times 10^{-12} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$, P (iBMI/iB) は $\Delta n^0 = 55.5 \times 10^{-3}$, $C = 4.7 \times 10^{-12} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$

$$\Delta n^0 = (-35.2 \times 10^{-3}) \cdot \alpha_1 + (55.5 \times 10^{-3}) \cdot \beta_1 = 0.0 \times 10^{-3}$$

$$\alpha + \beta = 1$$

$$\alpha = 0.61, \beta = 0.39$$

$$C = (-2.0 \times 10^{-12}) \cdot 0.61 + (4.7 \times 10^{-12}) \cdot 0.39 = 0.6 \times 10^{-12}$$

となった．これをさらに iBMI, St, iB の比率にすると P (iBMI/St/iB = 50:30:20 (mol%)) と算出される．

6.3.2.2 ポリマーの作製

所定の組成比となる P (iBMI/St/iB) を得るため，以下の手順で重合を行った．共重合体の組成比は， ^{13}C -NMR の測定値より算出した．約 170 ppm が iBMI の C=O の炭素，127-128 ppm が St のベンゼン環の内，主鎖とは結合していない 5 つの炭素，約 25 ppm が iB 中の CH_3 のピークである．

① SUS 製のオートクレーブ中に窒素を充填し，モノマーとして MAh, St (MAh:St:iB =

第6章 N-置換マレイミドを用いたゼロ・ゼロ複屈折ポリマー

50:30:20 (mol%)となるよう添加), 重合開始剤として AIBN(MAh, St, iB モノマーに対して 0.3 mol%添加), 溶媒として酢酸イソプロピル(MAh, St, iB モノマーの 4 倍量)を投入し再び窒素を充填

- ② 攪拌翼にて回転速度 100 rpm で攪拌しモノマーを溶解
- ③ iB をオートクレーブに投入
- ④ オイルバスにて 65 °C, 8h オートクレーブを加温し脱気
- ⑤ ④で得られたスラリーを濾過し酢酸イソプロピルにて 5 回リンス
- ⑥ ⑤で得たポリマー粉末を減圧乾燥機にて 110 °C, 5h ほど(トラップに溶媒が出てなくなるまで)乾燥
- ⑦ 窒素雰囲気下にしたセパラブルフラスコ中に, ⑥で得た P(MAh/St/iB), NMP をポリマーの 4 倍量となるよう加え攪拌
- ⑧ Isobutylamine を, P(MAh/St/iB)中の MAh のモル比に対して 200 mol%を約 1h かけて滴下
- ⑨ 室温で 1h, オイルバスの温度を 80 °Cにして 1h, 200°Cにして 1h 攪拌
- ⑩ 溶液を室温してから推定ポリマー量 5 wt.%の溶液となるよう MEK を追加し攪拌
- ⑪ 大量の IPA 中に, ⑩で得た溶液をスポイトで滴下
- ⑫ ⑪で析出したポリマー粉末を減圧乾燥機にて 110 °C, 5h ほど(トラップに溶媒が出てなくなるまで)乾燥

フィルムを作製するため, 以下の手順でフィルム化を行った.

- ① 作製したポリマーに 9 倍量のジオキソランを加え, 均一なポリマー溶液を作製
- ② クリーンブース内で, アプリケーターを用いてポリマー溶液を PET フィルム上に引き伸ばし, 蓋をかぶせ 3min 溶媒を揮発
- ③ SUS 板に②を乗せ, 80°Cの乾燥機にて 3min, 120 °Cで 3min 乾燥
- ④ PET フィルム上からポリマーフィルムを剥離し, ポリマーフィルムを穴の開いた SUS 板に固定して 120 °C, 5min 乾燥

6.3.2.3 複屈折の評価

フィルム化した P(iBMI/St/iB = 50/30/20 (mol%))の複屈折を評価した. Table 6.3 に固有複屈折と光弾性係数の算出結果を示す.

Table 6.3 Intrinsic birefringence and photoelastic coefficient of P(iBMI/St/iB = 50/30/20 (mol%)).

Copolymer	Intrinsic birefringence ($\times 10^{-3}$)	Photoelastic coefficient ($\times 10^{-12}$ (Pa $^{-1}$))
P(iBMI/St/iB = 50/30/20 (mol%))	-23.0	-0.32

Table 6.3 に示した結果より, 固有複屈折の絶対値が大きくゼロ複屈折ではなかった. 一方, 光弾性係数についてはゼロ複屈折の定義内に入る数値となった. 固有複屈折が計算値から大きく外れた要因として2つ考えられる. 1つ目は, P(iBMI/St)とP(iBMI/iB)の固有複屈折算出値と実際値とで差異が生じていた可能性である. 2つ目は, 材料を組み合わせることで体積が変化したことが挙げられる. まず1つ目について, 位相差の測定の際は測定径が5 mm, 配向度算出のために用いたFT-IRでは1 mm程度である. 極力同一箇所での測定を試みたが, 測定される面積が異なり, 面内の配向のムラによって数値がばらける可能性がある. その結果, 配向度が通常よりも大きい, 又は小さいと言ったことで固有複屈折にもバラつきが生じたことが原因として挙げられる. 続いて2つ目については, これまで重量比を固有複屈折, 光弾性係数にかけ合わせて共重合体の固有値を求める形をとっていた. しかしながら必ずしもそれは正しくはなく, 前提としてほぼ同じ密度の材料を用いた場合ということが必要である. 密度が大きく異なると, 実際のモノになった際, その体積に占める割合もまた重量比とは全く異なる値となるからである. 一方, 体積比もまた必ずしも正確とは言えず, 異なる分子同士を混ぜた場合, 隙間に入り込む形で $0.5 \text{ cm}^3 + 0.5 \text{ cm}^3 \neq 1.0 \text{ cm}^3$ というように単なる足し合わせにはならない場合が存在する. モル比は重量比とほぼ同様である. これらのことから, 計算によるある程度の予測をすることはできるが, 密度や分子量等がかけ離れていないもの同士では比較的行いやすく, そうでない場合は実際と計算とで差異が生じる可能性がある.

P(iBMI/St/iB = 50/25/25 (mol%))を合成したが, 面内位相差がゼロに近づくことはほぼなく, 光弾性係数が 2.2×10^{-12} (Pa $^{-1}$)とゼロ複屈折の範囲外になってしまったため, この三元系ではゼロ・ゼロ複屈折ポリマーを作製することが出来ないということが確認された. 今回は光弾性係数のみゼロのゼロ複屈折ポリマーとなったが, 用途として $\lambda/4$ 板と言った位相差フィルムがある.

6.3.2.4 諸物性の評価

フィルム化したP(iBMI/St/iB = 50/30/20 (mol%))の T_g , 透過率, ヘイズ, YI, n_D を評価した. Table 6.4に T_g , 透過率, ヘイズ, YI, n_D , Fig. 6.6に分光透過率の測定結果を示す.

Table 6.4 Transmittance, Haze, YI, and n_D of P(iBMI/St/iB = 50/30/20 (mol%)).

T_g (°C)	Tt (%)	Haze (%)	YI	n_D
161	91.4	0.2	0.7	1.533

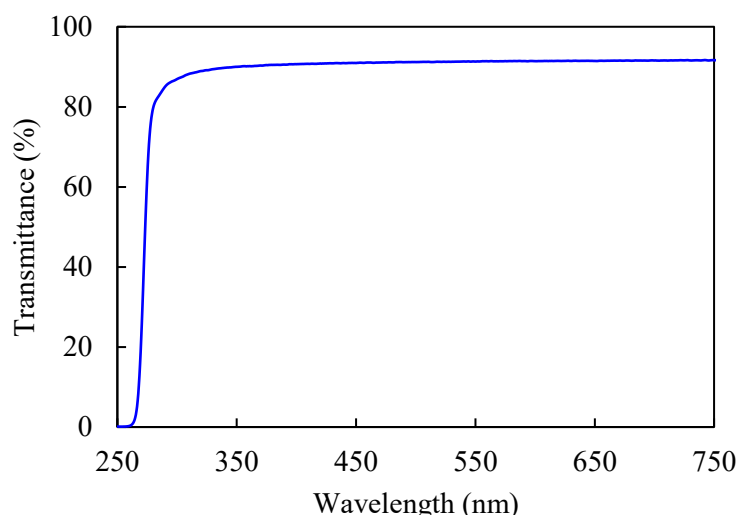


Fig. 6.6 Transmittance of P(iBMI/St/iB = 50/30/20 (mol%)).

P(iBMI/St/iB = 50/30/20 (mol%))はほぼ完全な交互共重合体であるため内部ヘイズもなく特異的な吸収も生じていないことが確認された。また T_g も高くポリカーボネート以上の耐熱性があると考えられる。

6.4 結言

本章では、これまでに評価した P(RMI/St), P(RMI/iB)の結果を元にゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計を行った。まず、組成比を調整することで二元系でもゼロ・ゼロ複屈折を示す可能性のあった P(EMI/St)を選定しゼロ・ゼロ複屈折に近い値を示す複屈折となる組成比の範囲を算出した。その結果を元に合成し P(EMI/St = 65/35 (mol%))を作製した。本研究でのゼロ・ゼロ複屈折の定義内に入る複屈折性を有することがわかり、また、複屈折温度依存性についてもほぼゼロであることが明らかになった。192 °Cと、一般的なポリマーと比べても高い T_g であり、高耐熱な温度無依存ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーを作製することに成功した。

P(RMI/St/iB)の三元系にてゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの作製を試みた。設計の中でゼロ・ゼロ複屈折となり得る材料の組み合わせおよび組成比を算出し P(iBMI/St/iB = 50/30/20 (mol%))が導き出された。この算出結果を元に実際にポリマーを合成し評価した。しかしながら固有複屈折についてはゼロではなかったが光弾性係数はゼロのポリマーであることが

示された。異なる用途にはなるが光学補償フィルムとしての用途が挙げられる。

【第6章参考文献】

- [1] A. Tagaya, H. Ohkita, T. Harada, K. Ishibashi, Y. Koike, “Zero-Birefringence Optical Polymers”, *Macromolecules*, 39(8), 3019–3023 (2006).
- [2] S. Beppu, H. Hotta, H. Shafiee, A. Tagaya, and Y. Koike, “Investigation of optical and thermal properties of *N*-(alkyl-substituted) maleimides for use in zero-zero-birefringence polymer”, *Appl. Opt.*, 54(4), 779-788 (2015).
- [3] M. D. Shikanai, A. Tagaya, and Y. Koike, “Temperature-independent zero-birefringence polymer for liquid crystal displays”, *Appl. Phys. Lett.*, 108, 131902 (2016).

第 7 章

結論

本論文は光学樹脂材料向けとして *N*-置換マレイミドを用いた交互共重合体の複屈折性、透明性を分析し、同分析で得られた特性を基に設計したゼロ・ゼロ複屈折ポリマーについて述べたものである。これまでに交互共重合体における 2 種の複屈折である配向、光弾性複屈折について研究がほとんどされていなかった。本研究では、交互共重合体となる組み合わせとして *N*-置換マレイミドとビニルモノマーを選択し、その共重合体の複屈折特性の分析、さらにその結果から応用としてゼロ複屈折となる材料の設計を目指した。第 2 章では、本論文で扱った複屈折現象について説明し、さらにポリマーの複屈折、物性値の測定原理について述べた。第 3 章では、複屈折の消去原理について述べた。

第 4 章以降において、本論文で得られた成果を以下にまとめる。

第 4 章では、アルキル基を有する *N*-置換マレイミドとビニルモノマーとの交互共重合体の複屈折、透明性、熱特性について分析を行った。*N*-置換マレイミドとスチレンとの交互共重合体では、ランダム共重合法では見られなかった、非線形的な値の変化をすることが明らかになった。*N*-置換マレイミドとスチレンそれぞれのホモポリマーの固有値に対して、それらの共重合体はホモポリマーの間付近の値を示すのが従来の結果であった。光弾性係数が共に正の値を示す *N*-ethylmaleimide とスチレンの交互共重合体は、負の値を示し、従来の概念とは全く異なる挙動を示すことが判明した。また、ガラス転移温度についても同様に、中にはホモポリマーよりも高くなる組み合わせがあることも明らかになった。この挙動について考察を行い、隣り合うモノマー同士が相互作用により、側鎖や置換基の動きを阻害することに由来すると考えた。以上の結果は、複屈折や熱特性を所望の値となる材料を設計する際に、中間の値にとらわれないということを示すものである。今後の展開として、*N*-置換マレイミドとビニルモノマーに限らず交互共重合体を伴う組み合わせ、また、交互共重合体に限らずあらゆる共重合体において、組み合わせによる非線形的な変化による更なる材料の発展が期待される。

第 5 章では、フェニル基系の *N*-置換マレイミドとビニルモノマーとの交互共重合体の複屈折、透明性について分析を行った。第 4 章での相互作用を基に、フェニル基に置換基を付与した構造にすることでベンゼン環の動きを抑制することが出来ると考え、その実証を行った。オルト、メタ、パラにそれぞれメチル基が 1 つ導入された状態の *N*-phenylmaleimide の光弾性係数を比較し、オルト位にメチルが存在すると低減することが明らかになった。

第 7 章 結論

オルト位の置換基をメチルチオ基にすることでより光弾性係数が抑制できるか検討を進めたが、こちらは *N*-phenylmaleimide より低い光弾性係数となった一方、大きな低減とはならなかった。以上の結果は、側鎖の動きを抑制することで応力印加に由来する複屈折を低減するのに有用であり、材料の組み合わせ以外での複屈折低減原理の一つになると考えられる。

第 6 章では、*N*-置換マレイミドとビニルモノマーとの評価結果を基に、応用例としてゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの設計および実証を行った。交互共重合体の状態を新たなホモポリマーとしてとらえ、組成比を変えたい場合には、その交互共重合体と、比率を高めたい、重合に用いた材料のホモポリマーとで線形的な変化を取ると考えた。ゼロ・ゼロ複屈折となりそうな組成比の範囲を算出し、その算出結果を基に共重合体の合成を行った。二元系共重合体である P(EMI/St=65/35 (mol%)) を作製し、本研究で定義したゼロ・ゼロ複屈折ポリマーであることが明らかになった。また、複屈折温度依存性について測定したところ、ほぼゼロであり、ガラス転移温度は 190 °C を超える値であったことから高耐熱温度無依存ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーの合成に成功した。従来の設計指針も取り入れつつ、新たな材料設計を用いたポリマーであり、本研究で行ったゼロ・ゼロ複屈折ポリマーに限らず光学補償フィルムと言った光学材料にも応用できると期待される。

最後に本研究の今後の展望について述べる。本研究で明らかになった交互共重合体における光弾性係数とガラス転移温度の非線形性について、*N*-置換マレイミドとスチレンの組み合わせのみで発現することが明らかになった。この特徴を応用することで、他の材料にも展開することが可能となるため、今回検討をしなかった交互共重合体や、ランダム共重合体においてもこれらの特性が発現するのか解明していくことを目指す。

高耐熱温度無依存ゼロ・ゼロ複屈折ポリマーは、優れた特性を持つ一方、特にガラス転移温度が高すぎるために成形性に問題が起こると考えられる。二元系という少ない材料で作ることが出来る事が大きな利点ではあるが、他の材料を加えることで耐熱性をあえて下げることによって成形しやすいポリマーにすると、様々な成型品へと展開できると考えられる。この先は学術的ではない領域ではない恐れがあるが、より生活が豊かになるためのモノづくりに発展できることが展望である。本論文が、光学ポリマー設計の新たな指針の一つとして、今後の応用研究や実用展開への発展に寄与することが出来れば幸いである。

本論文に関わる論文および発表

1. 定期刊行誌掲載論文（主論文に関連する原著論文）

- (1) Hotta, H. and Koike, Y., “Zero–zero-birefreingence polymer using *N*-substituted maleimide and styrene”, *Applied Optics*, Vol. 64, No. 4, pp. 735-740(2025).
<https://doi.org/10.1364/AO.543526>
- (2) Hotta, H. and Koike, Y., “Temperature-independent zero–zero-birefreingence polymer using *N*-substituted maleimide and styrene”, *Journal of Applied Physics*, Vol.137, No.1, 013102(2025). <https://doi.org/10.1063/5.0244378>

2. 定期刊行誌掲載論文（その他の論文）

- (1) Beppu, S., Hotta, H., Shafice, H., Tagaya, A., and Koike, Y., “Investigation of optical and thermal properties of *N*-(alkyl-substituted) maleimides for use in zero–zero-birefringence polymer”, *Applied Optics*, Vol. 54, No. 4, pp. 779-788(2015).

3. その他の国際会議発表

- (1) Hotta, H.*, and Koike, Y., “Novel birefringence control by alternating copolymerization”, SPIE Photonics West 2023, (San Francisco, USA, 2023).

謝辞

本論文は、著者が慶應義塾大学大学院理工学研究科後期博士課程在学中に、同大学理工学部応用科学科の片山靖教授、同大学の小池康博教授のご指導のもとに執筆したものです。

本論文の主査を引き受けてくださり、多大なご指導、ご助言をいただきました片山教授に深く感謝申し上げます。学生時代から、暖かい励ましの言葉をくださり、たくさんのご助言をくださいました小池教授に心より深く感謝申し上げます。

本論文の副査として、慶應義塾大学理工学部物理情報工学科の牧英之教授、同大学同学部応用化学科の緒明佑哉教授、並びに同大学同学部化学科の山本崇司准教授には、多くの貴重なご指導をいただきました。深く御礼申し上げます。

社会人ドクターとして本研究を進めることをお許しいただきました大日本印刷株式会社の中村典永副事業部長、中川博喜本部長、加賀康正副本部長、黒田剛志部長に深く御礼申し上げます。

最後に、常に私の体調を気遣い、この道に進むことを許し、そして支えてくれた両親と、論文執筆を暖かく支援してくれた妻 輝美に心より感謝いたします。

2025 年 3 月

堀田 光