

高分子ガラスの光学特性制御

公立千歳科学技術大学 理工学部 応用化学生物学科

谷尾 宣久

Optical Property Control of Polymer Glass

Norihisa Tanio

Department of Applied Chemistry and Bioscience, Faculty of Science and Technology, Chitose Institute of Science and Technology

1. はじめに

光技術の発展において、透明材料が果たしてきた役割は極めて大きい。特にガラス材料は長い歴史を持つ。13世紀にはレンズが文字を見るために使われ、ガラス製造技術が普及した。これにより、望遠鏡、顕微鏡、プリズムなどがつくられ、近代科学が発展した。さらに、不純物の少ない石英ガラスを用いれば、光通信が実現可能なことが示され、光ファイバー通信が進展した。そして、現在も、ガラスのもつ優れた透明性、耐熱性、寸法安定性、表面硬度などを生かして、液晶ディスプレイ用ガラス基板、スマートフォンなどの表面カバーやタッチパネル基板、そして太陽電池用カバーガラス等にガラス材料が使われている。

一方、透明なポリマー材料も、柔らかさ、軽さ、加工のしやすさ、扱いやすさといった高分

子材料の特長を生かし、光技術分野に貢献してきた。それまでガラスが使われていたところをポリマーに代えることにより機器の小型化、薄型化、軽量化が達成された。そして、現在、透明ポリマーは、ディスプレイ用光学フィルム、光ディスク、光学レンズ、光ファイバー、タッチパネルなど各種光学部材に用いられ、光技術分野を支える重要な材料となっている。

また、環境・エネルギーの観点、ユーザビリティ、ロール to ロール方式による大量生産性といった点から期待が高まる次世代照明、フレキシブル有機太陽電池、フレキシブルディスプレイ、ウェアラブルエレクトロニクスなど次世代光技術においても高性能な透明高分子フィルムが必要となる¹⁾。さらに、自動車などの産業分野で透明ポリマー材料の重要性が増している²⁾。様々な分野において、透明ポリマーを応用するためには、ポリマーの光学特性を高機能化するとともに、ガラスに比べて劣っていた諸特性を向上させていくことが必要となる。

2. 透明ポリマーの基礎

ポリマーは、規則的な繰り返しの構造単位か

〒066-8655

北海道千歳市美々 758-65

TEL 0123-27-6075

FAX 0123-27-6075

E-mail : n-tanio@photon.chitose.ac.jp

らできている。代表的な透明ポリマーであるポリメタクリル酸メチル (PMMA)、ポリスチレン (PS)、およびポリカーボネート (PC) の繰り返し単位の化学構造を図1に示す。これらの透明ポリマーは、構造的には非晶性のポリマーである。ポリマーは結晶領域を持つ結晶性ポリマーと結晶領域を持たない非晶性ポリマーに大別されるが、このうち高透明な材料となるのは非晶性ポリマーである。結晶性ポリマーの場合、結晶領域と非晶領域が混在するため、屈折率不均一構造が生じ、不透明となる。光は屈折率の不均一構造によって散乱されるからである。一方、非晶性ポリマーは、結晶領域による屈折率不均一構造を持たないため、高透明なポリマーとなりうるのである。

また、透明なポリマーは状態的にはガラスである。ガラスとは、物質の状態を表す言葉である。無機ガラスだけでなく、透明ポリマーも、状態的には、ガラスである。構造が非晶でガラス転移を示すものがガラスである。ポリマーの物理的な性質はガラス転移温度 T_g を境に変化する。 T_g 以下の温度では、高分子鎖のミクロブラウン運動は凍結しており、ガラス状態となる。一方、 T_g 以上の温度では、高分子鎖はミクロブラウン運動をしており、柔らかいゴム状態となる。よって T_g は耐熱性の目安となる。

ポリマーの光学特性は繰り返し単位の化学構造と関係がある。また、高分子鎖のパッキング

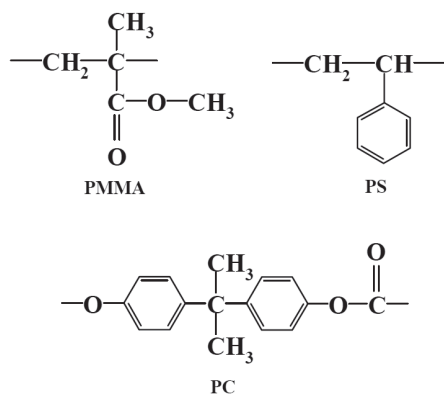


図1 代表的透明ポリマー

状態や構造的不均一性などの高次構造も光学特性に影響を及ぼす^{3), 4)}。ポリマーの光学特性を制御し、高性能化させるためには、図2に示すように化学構造と高次構造の両面からのアプローチが必要になる。

本稿では、透明ポリマーの本質的な光学特性と構造・状態の関係を解説し、屈折率制御、高透明化など光学特性を高性能化するための構造制御法について述べる。また、ガラス状態をキーワードに透明ポリマーのエイジング(経時変化)についても言及する。

3. 屈折率制御

光技術分野にポリマーが利用され、その機能が高度化してくると、様々な場面で屈折率を精密に制御する必要が生じてくる。例えば、レンズ材料としては、高屈折率で低分散なポリマーの開発が求められている。一方、ディスプレイ用反射防止膜や光ファイバーのクラッド材には低屈折率なポリマーが必要である。さらに、LED照明や有機EL照明では、効率的な光取り出しのため、その基板、封止剤等に用いられる透明ポリマーの屈折率制御が重要となる。

ポリマーの屈折率は繰り返し単位の化学構造と分子鎖のパッキング状態で決定される。そして、ポリマーの屈折率は、その繰り返し単位の分子体積 V と分子屈折 $[R]$ から Lorentz-Lorenz 式を用いて計算することができる。分子屈折は、

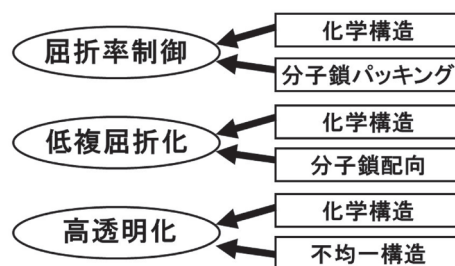


図2 Nojiri 光学特性の制御

一定波長において物質に固有な定数であり、原子屈折の合計として求められる。一方、ポリマー鎖自体の分子体積（固有分子体積）は、構成される原子の原子体積より計算することができる。しかし、実際のポリマー固体の分子体積は、分子鎖のパッキングにより空間を含むため、ポリマー鎖の固有分子体積より大きな値となる。PMMA, PS, および PC などの非晶性ポリマー固体中の分子鎖のパッキング状態はポリマーの種類によらず、ほぼ一様であることを確認し、ポリマーの屈折率を化学構造のみから計算する方法を筆者らは提案した。また、屈折率の波長依存性を示すアッペ数 ν_D は分子分散 $[\Delta R]$ （原子屈折の波長依存性である原子分散の合計）から求められる。Lorentz-Lorenz 式に基づき、繰り返し単位の化学構造から屈折率およびアッペ数を計算する方法を図3にまとめた。

筆者らは、透明ポリマーの効率的な材料開発に資するため、ポリマーの光物性値を繰り返し単位の化学構造のみから定量的に予測するシステムの開発を行っている。図3の屈折率計算法に基づき、繰り返し単位を構成する原子の種類とその数をパソコンに入力するのみで、ポリマーの屈折率 n およびアッペ数 ν_D が表示される屈折率予測システム（図4）を作成した^{5), 6)}。

ポリマーの屈折率は Lorentz-Lorenz 式に基づいて制御することができ、分子屈折と分子体積の比 $[R] / V$ が大きいほど、高屈折率となる。

水素をフッ素で置換すると、C - F 結合が強固で分極率が小さいために $[R]$ の増加は見られず、 V のみが増すことになるので低屈折率となる。水素をフッ素以外のハロゲンで置換すると、 $[R]$, V ともに増すが、前者の効果が優勢で高屈折率となる。ポリスチレンに代表される芳香族基の導入は π 電子による分極率の増加のために屈折率の上昇に効果的である。イオウ (S) の導入は、屈折率を増大させるが、アッペ数は低下する。アッペ数を低下させることなく屈折率を高くするためには、脂環式基の導入が有効である。また、 $[R] / [\Delta R]$ の値が大きい原子団がポリマーに含まれると高アッペ数（低分散）が達成される。フッ素, OH 基およびエーテル結合が繰り返し単位に含まれるポリマーは、高アッペ数になる。

現在、屈折率制御材料の研究開発が非常に活発である^{1), 3), 6)}。現在行われている材料開発のアプローチは2つに大別される。一つは上で述べたポリマーの繰り返し単位の化学構造と屈折率の関係に基づき、化学構造制御により屈折率制御する方法である。いまひとつは、ポリマーマトリックス中に無機ナノ粒子を均一に分散させる有機無機ハイブリッド法である。化学構造制御からのアプローチでは、高または低屈折率をもたらす原子または原子団を導入すること、そして分子鎖のパッキングを制御することがポイントである。また、有機無機ハイブリッド法

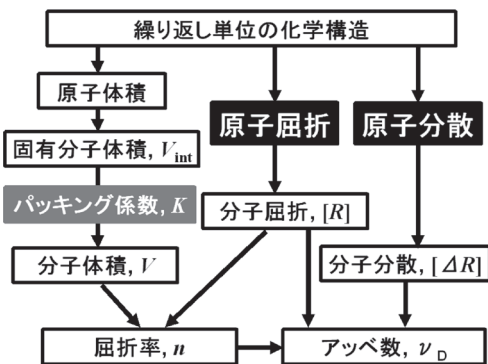


図3 屈折率の計算法

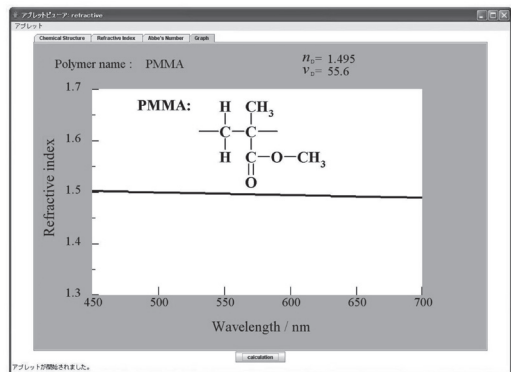


図4 屈折率予測システム

により高透明な屈折率制御材料を開発するためには、粒子の表面修飾技術や均一分散のための技術が必要になる。

4. 高透明化

ポリマー光ファイバーやディスプレイ用光学フィルムなどには高透明性が要求される。非晶性の透明ポリマー固体に数十ナノメートルのオーダーの屈折率の不均一構造が存在する場合、この不均一構造により光が散乱される。高透明性が要求される光学材料に非晶性ポリマーを応用する場合、このような不均一構造は大きな問題となる。

筆者らは高純度な透明ポリマー固体の光散乱強度の角度依存性を測定し、Debyeの理論に基づいた構造解析を行っている。そして、透明性を阻害する数十ナノメートルの大きさで、 10^{-4} オーダーの屈折率差をもつ不均一構造の発生は重合条件、熱処理条件に依存すること、 T_g 以上の温度で重合するか、熱処理することにより、内部に不均一構造を持たない低散乱損失ポリマーが作製されることを明らかにした^{7),8)}(図5)。しかし、過剰散乱を引き起こす不均一構造の原因については十分に明らかにされていない。高透明化のための知見を深めるために、非晶性ポリマー固体中に存在する不均一構造の原因を解明していく必要がある。

ポリマーの本質的な透明性を左右する要因は光散乱損失と光吸収損失である。このうち、可視から近赤外光域における光の吸収は、主に原子間結合の伸縮振動の倍音によってもたらされる。その中で、C-C、C=C、C-Oなどの結合基は、その基準振動が長波長側に現れるので可視光域にはほとんど影響を及ぼさない。しかし、大半のポリマーが構成基として有するC-H結合では、水素原子が軽量で振動しやすいため、基本振動吸収は、赤外域において低波長側の3390nmに現れる。従って、近赤外域では、このC-H伸縮振動の比較的低倍音がとびとびに現れ、これが吸収損失の大きな原因となっ

ている。これらの分子振動の倍音吸収が、どの波長にどの程度の大きさで現れるかを計算できる。ポリマーの低吸収損失化のためにはC-H結合の水素原子をより重い原子に置換する必要がある。例えば、ポリマー中の水素をフッ素に置換すれば、近赤外域において吸収量は 10^{-10} 倍に大きく減少することから、実質的に光吸収損失がゼロになることが予想される。一方、透明ポリマーの光散乱損失は、液体の光散乱理論である揺動説が適用でき、屈折率及び等温圧縮率の減少とともに減少する。揺動説理論によれば、本質的に低散乱損失なポリマー固体を得るには、低屈折率でなおかつ等温圧縮率の低いポリマーを分子設計すればよい。ポリマーの屈折率は、すでに述べたように、繰り返し単位の化学構造から計算することができる。一方、ポリマーの等温圧縮率についても、繰り返し単位の化学構造より定量的に予測する方法を我々は提案しており、分子体積が大きいほど等温圧縮率は大きくなる⁹⁾。以上より、ガラス状ポリマーの本質的な光散乱損失を、液体の揺動説理論に基づき、繰り返し単位の化学構造のみから計算することができる。

光散乱及び光吸収と分子構造の関係より、高透明ポリマーに要求される分子特性をまとめると、次のようになる¹⁰⁾。

- 1) 結晶領域による不均一構造を持たない非晶性ポリマーであること。

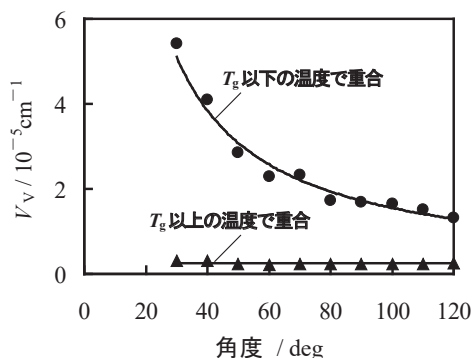


図5 70℃で96時間(●), および130℃で96時間(▲)重合させたPMMA固体の633nmにおける光散乱強度 I_V の散乱角度依存性

- 2) 屈折率および等温圧縮率の値が小さいポリマーであること。
- 3) 振動吸収の小さい原子間結合で構成されるポリマーであること。

ポリマーのフッ素化は低屈折率化に有利である。また、フッ素ポリマーは、振動吸収の小さい原子間結合である C - F 結合から構成されるため、低吸収損失化についても有利となる。非晶性全フッ素化ポリマーは最も透明なポリマーの一つであるといえる。

筆者らはポリマーの繰り返し単位の化学構造から、本質的な透明性を予測するシステムの構築を行っている。光伝送損失 (dB/km) で透明性を出力でき、光ファイバー材料の低損失化において有用な光伝送損失予測システム、及び透過率 (%) を出力でき、ディスプレイ用光学フィルムの高透明化において有用な透過率予測システムの2つのシステムを作成した¹¹⁾。

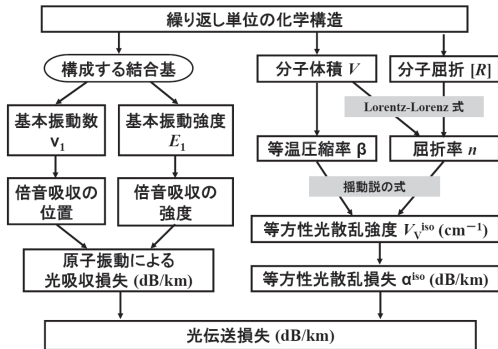


図6 光伝送損失の計算法

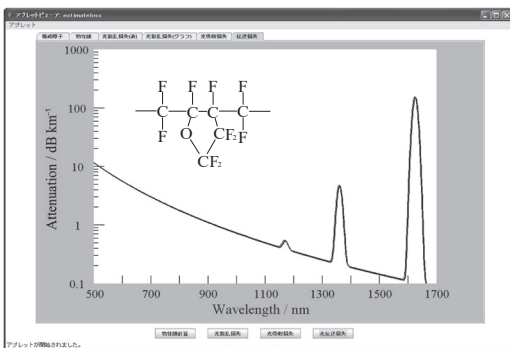


図7 光伝送損失予測システム

図6に繰り返し単位の化学構造から本質的な光伝送損失を計算する方法をまとめた。図7に、非晶性全フッ素化ポリマーの理論光伝送損失の予測システム出力画面を示す。C - F 結合の倍音ピークが現れるものの、1.3 μmにおける全フッ素化ポリマーの本質的な損失値は、0.3dB/km程度であることがわかる。これは現在用いられている長距離幹線用シリカ光ファイバーの伝送損失に匹敵する透明性である。

ポリマーを高透明化するには、化学構造および高次構造の両面からの制御が必要である。化学構造からのアプローチとしては、光散乱損失および光吸収損失の小さい原子団から構成される分子を設計する必要がある。また、高次構造からのアプローチとしては、不均一構造の大きさと屈折率差を小さくするような高次構造制御が必要になる。

5. エイジング

PMMA, PS などの非晶性ポリマーは、ガラス状態では熱力学的に非平衡な状態であり、図8に示すように、 T_g 付近の温度では体積やエンタルピーなどの熱力学量が緩和し、化学的な変化を伴わない物理的エイジングが起こる。筆者らは透明ポリマーのエイジングに伴う屈折率変化をプリズムカップリング法により評価している^{12), 13)}。PMMA ガラスを T_g 以下の種々の温度で熱処理したときの 633nm における屈折率

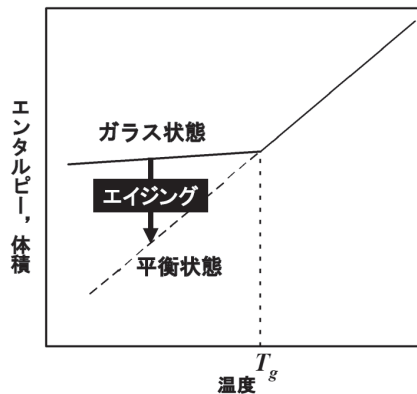


図8 ガラス状ポリマーのエイジング

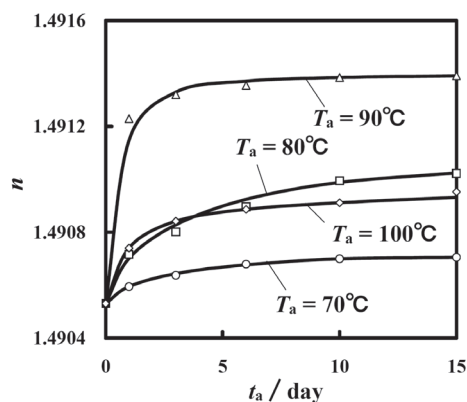


図9 PMMA ガラスを種々の温度で熱処理したときの633 nmにおける屈折率の変化

の変化を図9に示す。いずれの温度でも熱処理時間の増加に伴い、屈折率は増加したが、 T_g より20°C低い90°Cで熱処理をしたときが、最も屈折率変化が大きかった。PSおよびPCガラスについても、 T_g より20°C低い温度で熱処理をしたときが、最も体積緩和速度が大きくなる結果が得られている。また、エイジングによる構造緩和は均一に起こっており、本質的に体積緩和は過剰な光散乱損失を招かないことが明らかとなっている。

エイジングがポリマーの光学特性に及ぼす影響について研究することは、ポリマーを光学材料へ応用する場合の、光学特性の安定性・信頼性を吟味する上で重要である。

6. おわりに

透明ポリマーの光学特性について化学構造、高次構造およびガラス状態と関係づけて定量的に述べた。ポリマーの光学特性を制御し、高性能化させるためには、化学構造と高次構造の両面からのアプローチが必要になる。

また、次世代光技術分野や自動車分野に透明ポリマーを応用するためには、光学特性を高性能化するとともに、ガラスに比べて劣っていた耐熱性、熱膨張性、表面硬度、水蒸気およびガスバリア性などの特性を向上させていくことが必要となる。これらについての研究も活発にな

っている。さらにバイオプラスチックや石油由来でない天然素材による透明材料の研究も進んでいる。持続成長可能な環境調和型社会形成に資する透明ポリマー材料に期待したい。

参考文献

- 1) 谷尾宣久, 工業材料, 66 (4), pp.18-24 (2018)
- 2) 谷尾宣久, 工業材料, 69 (3), pp.16-21 (2021)
- 3) 谷尾宣久, 「透明ポリマーの材料開発と高性能化 (谷尾宣久監修)」, 「屈折率制御」pp.1-12, 「高透明化」pp.24-36, 「エイジング」pp.47-53, シーエムシー出版 (2015)
- 4) 谷尾宣久, 日本接着学会誌, 47 (5), pp.203-209 (2011).
- 5) 谷尾宣久ら, 高分子論文集, 66 (1), pp.24-30 (2009)
- 6) 谷尾宣久, 「透明高分子材料の高屈折率化と屈折率制御」, 第1章2『透明ポリマーの屈折率制御と予測』pp.11-22, シーエムシー出版 (2019)
- 7) 谷尾宣久ら, 高分子論文集, 66 (1), pp.1-9 (2009).
- 8) 谷尾宣久, 成形加工, 27 (11), pp.462-467 (2015)
- 9) N. Tanio, Y. Koike, *Jpn.J.Appl.Phys.*, 36, pp.743-748 (1997)
- 10) N. Tanio, Y. Koike, *Polym.J.*, 32 (1), pp.43-50 (2000)
- 11) 谷尾宣久, 光学, 44 (8), pp.304-309 (2015)
- 12) N. Tanio and T. Nakanishi, *Polym.J.*, 38 (8), pp.814-818 (2006)
- 13) 谷尾宣久, 塚原直樹, 高分子論文集, 66 (1), pp.31-35 (2009)