

Title	高次構造による配向高分子フィルムの複屈折制御
Author(s)	島田, 光星
Citation	
Issue Date	2017-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/14257">http://hdl.handle.net/10119/14257</a>
Rights	
Description	Supervisor:山口 政之, マテリアルサイエンス研究科, 博士

# 高次構造による配向高分子フィルムの複屈折制御

北陸先端科学技術大学院大学

島田光星

博士論文

高次構造による配向高分子フィルムの複屈折制御

島田 光星

指導教員 山口 政之

北陸先端科学技術大学院大学

マテリアルサイエンス研究科

平成 29 年 3 月

指導教員 山口 政之 教授  
北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科

審査委員主査 山口 政之 教授

審査委員 金子 達雄 教授  
北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科

谷池 俊明 准教授  
北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科

松村 和明 准教授  
北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科

猪股 克弘 教授  
名古屋工業大学大学院 工学研究科

## Birefringence control of oriented polymeric films by anisotropic structure

Hikaru Shimada

Optical anisotropy of polymeric films has been studied intensively in order to produce various types of optical films. In particular, wavelength dispersion of the optical retardation which is given by a product of birefringence and thickness is desired to be controlled correctly as a technical trend. In case of a quarter-wave plate, the retardation has to be a quarter of wavelength. It means that the birefringence of a quarter-wave plate has to increase with wavelength. Although this extraordinary wavelength dispersion is necessary for advanced displays, the orientation birefringence of general polymers decreases with wavelength. In this study, I focus on optical anisotropy of uniaxial-stretched films composed of conventional polymers. Moreover, form birefringence originated from structural anisotropy in a film was investigated to control the wavelength dispersion of the films.

Effect of uniaxial strain on optical anisotropy for a cellulose triacetate (CTA) film is investigated by simultaneous measurements of stress and birefringence. Strain rates at hot-stretching process hardly affect orientation birefringence of CTA, although stress level increases with increasing the strain rate. Furthermore, birefringence is found to decrease slightly after the cessation of the hot-stretching, i.e., stress relaxation process, beyond its glass transition temperature. Wide-angle X-ray diffraction patterns reveal that the orientation of crystals in the stretched film is not relaxed during the stress relaxation process. These results indicate that the orientation birefringence of CTA is mainly determined by the orientation of crystals.

The form birefringence originated from porous structure is investigated to produce a film showing extraordinary wavelength dispersion. A hot-stretched CTA film containing diisodecyl adipate (DIDA) shows negative orientation birefringence with ordinary wavelength dispersion, as similar to that of a pure CTA film; the absolute value of the birefringence decreases with wavelength. However, after extracting DIDA from the stretched film by immersion into an organic solvent, the birefringence of the film dramatically changes from negative to positive with extraordinary wavelength dispersion. SEM observation reveals that the film contains numerous ellipsoidal pores elongated to the stretching direction. Moreover, light transmittance of the porous film increases by decreasing the heating time and increasing the strain rate at hot-stretching process. The results indicate that the ellipsoidal pores provide the form birefringence as a positive value. The combination of form birefringence and orientation birefringence provides extraordinary wavelength dispersion. Moreover, the formation of dispersed phase, and thus the form birefringence as well as light transmittance can be controlled by conditions at hot-stretching process.

As another conventional polymer, polyethylene is employed. It is found that pure polyethylene films produced by the tubular-blowing method show positive birefringence with extraordinary wavelength dispersion. Wide-angle X-ray diffraction patterns reveal that chain axis of crystalline lamellae in the film is oriented to the flow direction. Moreover, stacked lamellae grown perpendicular to the flow direction appear, leading to the periodical change of the refractive indices in the flow direction. This structure provides the form birefringence. Furthermore, the wavelength dispersion of the refractive index of crystal region is significantly different from that of amorphous regions, which is responsible for the strong wavelength dispersion of the form birefringence. The sum of negative form birefringence originated from crystalline structure with strong wavelength dispersion and positive orientation birefringence can give extraordinary wavelength dispersion for the films.

Keywords: Optical film, Orientation birefringence, Form birefringence, Porous structure

## 序文

光学技術の開発が世界的に活発化している現在、汎用材料から先端材料、および基礎的な知見から応用的な材料設計法まで、高機能光学部材を設計するための検討が幅広い観点から行われている。高分子材料は機能性材料としての活用が期待される一方、複雑な挙動を示すことから従来の知見の更なる拡大が求められている。

本論文では高分子材料の高次構造に着目し、光学フィルムの設計に重要となる現象の解明、および新たな材料設計手法の開発・提案を行う。特に、セルロース誘導体等の汎用高分子材料を用いて、分子配向と異方的な構造を組み合わせた機能性光学フィルムの設計について述べる。次世代機能性部材の創製に向けて、本論文が少しでも役に立つこととなれば幸いである。

島田 光星

## 目次

## 第1章 序論

1-1	高分子材料の配向と異方性	1
1-2	高分子材料の複屈折	2
1-2-1	複屈折とその発現因子	2
1-2-2	面内複屈折と面外複屈折	7
1-3	光学フィルムへの応用と複屈折制御	9
1-4	光学フィルムの課題と展望	10
1-5	研究目的	11
	参考文献	14

## 第2章 配向セルローストリアセテートにおける光学異方性

2-1	緒言	18
2-1-1	バイオマス材料としてのセルロース	18
2-1-2	セルロース誘導体	19
2-1-3	光学フィルムへの応用と課題	20
2-1-4	配向複屈折に対する側鎖の影響	21
2-1-5	セルロース誘導体の高次構造	22
2-1-6	応力と複屈折	22
2-1-7	目的	23
2-2	実験	24
2-2-1	原材料	24

---

2-2-2	フィルム調製	24
2-2-2-1	溶液キャスト	24
2-2-2-2	加熱一軸延伸	25
2-2-3	測定	25
2-2-3-1	屈折率の波長依存性測定	25
2-2-3-2	複屈折測定（面外複屈折 $\Delta n_{th}$ 、面内複屈折 $\Delta n_{in}$ ）	25
2-2-3-3	動的粘弾性の温度依存性	26
2-2-3-4	応力ー光学同時測定	27
2-2-3-5	2次元X線回折測定	27
2-3	結果と考察	28
2-3-1	CTA 溶液キャストフィルムの力学・光学特性	28
2-3-2	加熱一軸延伸とフィルム面内における配向複屈折	31
2-3-2-1	延伸フィルムの面内複屈折	31
2-3-2-2	加熱一軸延伸における応力ー光学同時測	33
2-3-3	結晶の配向	37
2-4	結言	40
	参考文献	41

### 第3章 形態複屈折を利用した逆波長分散性位相差フィルムの設計

3-1	緒言	44
3-1-1	偏光と光学部材	44
3-1-2	逆波長分散性位相差フィルム	45
3-1-3	可塑剤添加法による複屈折制御	46
3-1-4	形態複屈折と光散乱	48



---

3-1-5	多孔質材料	49
3-1-6	相分離と分散相形成	50
3-1-7	相分離を利用した空隙形成と形態複屈折の発現	51
3-1-8	目的	52
3-2	実験	53
3-2-1	原材料	53
3-2-2	試料調製	54
3-2-2-1	溶液キャスト	54
3-2-2-2	加熱一軸延伸	54
3-2-2-3	可塑剤除去	54
3-2-3	測定	54
3-2-3-1	動的粘弾性の温度依存性	54
3-2-3-2	複屈折測定	55
3-2-3-3	走査型電子顕微鏡	55
3-2-3-4	紫外可視分光光度計	55
3-3	結果と考察	56
3-3-1	CTA と可塑剤の相溶性と空隙形成	56
3-3-1-1	可塑化 CTA の動的粘弾性と可塑化効果	56
3-3-1-2	可塑化 CTA の複屈折	57
3-3-1-3	可塑剤除去後の複屈折	58
3-3-1-4	相分離による空隙形成	60
3-3-1-5	空隙による光線透過率の変化	61
3-3-2	CTA と可塑剤の相分離による空隙形成制御	63
3-3-2-1	可塑剤の相分離機構	63

---

3-3-2-2	加熱一軸延伸条件による複屈折と光線透過率の変化	66
3-3-2-3	フィルム調製条件による形態複屈折と光線透過率の制御	69
3-4	結言	71
	参考文献	72

## 第4章 配向したポリエチレンフィルムの光学異方性

4-1	緒言	75
4-1-1	高分子の結晶と複屈折	75
4-1-2	流動場における結晶形成とその構造	76
4-1-3	ポリエチレンの成形方法と結晶構造	77
4-1-4	目的	83
4-2	実験	84
4-2-1	試料	84
4-2-2	測定	85
4-2-2-1	面内複屈折	85
4-2-2-2	熱特性	85
4-2-2-3	赤外二色比	85
4-2-2-4	2次元X線回折像	85
4-2-2-5	屈折率の波長依存性	86
4-3	結果と考察	87
4-3-1	複屈折	87
4-3-2	熱特性	88
4-3-3	分子配向度と複屈折との相関	89
4-3-4	ポリエチレンの結晶構造と配向複屈折	91

---

4-3-5 形態複屈折の波長依存性	100
4-4 結言	104
参考文献	105
第5章 総括	108
主要な成果	113
謝辞	122

## 第1章 序論

### 1-1 高分子材料の配向と異方性

高分子材料を取り扱う際には、低分子材料とは異なる特有の見方が必要となる。高分子には繰り返し単位の化学構造に加えて、分子量やその分布、さらには分岐構造など一次構造にも多くの自由度がある<sup>1-4)</sup>。高分子の物性はこの一次構造に大きな影響を受けるが、固体状態における高次構造は一次構造のみならず、成形条件などにも強い影響を受け、その結果として物性が大きく異なる<sup>5-8)</sup>。特に、分子鎖の配向や高次構造の不均一な分布によって生じる力学的・光学的な異方性は、高分子材料を用いた製品設計において重要となる。一般的な高分子材料の場合、分子構造に由来する異方性は分子設計時に、その配向度は加工時に決定される。力学的な異方性を考慮した製品は、テープや包装材といった日用品にも多く活用されている<sup>7,8)</sup>。一方、光学異方性は主にディスプレイ用光学フィルムに利用されており、この場合は特に精密な異方性制御が求められる<sup>9-14)</sup>。いずれの場合も、それぞれの用途に応じて等方的/異方的な配向状態を与える必要がある。

また、分子鎖の配向が特異な現象を誘起することもある。例えば、相溶状態にあるブレンド材料を変形させた際、分子配向に伴うエントロピー損により系全体の混合自由エネルギーが増加し、流動誘起相分離<sup>15)</sup>が生じる可能性がある。このように、加工段階での異方性発現は、分子設計時には予期されていなかった性質をもたらすことも考えられる。

以上の理由により、異方性を制御した製品設計には原料生産から加工まで幅広い知見が必要となる。特に光学異方性については、光学用部材の設計時には必ず考慮される特性である。また、その他の材料においても光学異方性は分子

鎖やドメインの配向度評価に用いられる<sup>16-19)</sup>など、今日の材料設計において重要な役割を担っている。

## 1-2 高分子材料の複屈折

### 1-2-1 複屈折とその発現因子

セルロース誘導体やポリカーボネート等の高透明な高分子材料は光学フィルム用材料として使用されており、現在も高分子材料を用いた光学フィルムの高機能化に向けた研究開発が進められている<sup>20-23)</sup>。液晶ディスプレイや有機 EL ディスプレイ用の光学フィルムにおいては、可視光領域の光学異方性を評価することが重要となる。その際、光学位相差、あるいは複屈折の値を用いる。複屈折とは屈折率  $n$  の異方性であり、物質の屈折率が光の偏光方向によって異なる場合に、入射光が二つの光学主軸に分かれて異なる速度で伝播する現象である<sup>1-3,10,11,23-26)</sup>。複屈折 $\Delta n$  は式(1-1)のように、ある光の振動方向の屈折率 $\Delta n_{\parallel}$ とその垂直方向の屈折率 $\Delta n_{\perp}$ の差で表される。

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} \quad (1-1)$$

実際の光学フィルムを設計する際には、複屈折に加えてフィルムの厚みを考慮する必要があり、式(1-2)で示されるように、複屈折 $\Delta n$  と厚み  $d$  の積で表される位相差  $\Gamma$  の制御が重要となる。

$$\Gamma = \Delta n \cdot d = (n_{\parallel} - n_{\perp}) \cdot d \quad (1-2)$$

複屈折を示す材料に直交する二つの偏光が入射し、光学的な位相差が生じる様子を Figure 1-1 に示す。この位相差を制御したフィルムをディスプレイに用いることで、入射光の偏光状態を制御することが可能となる。

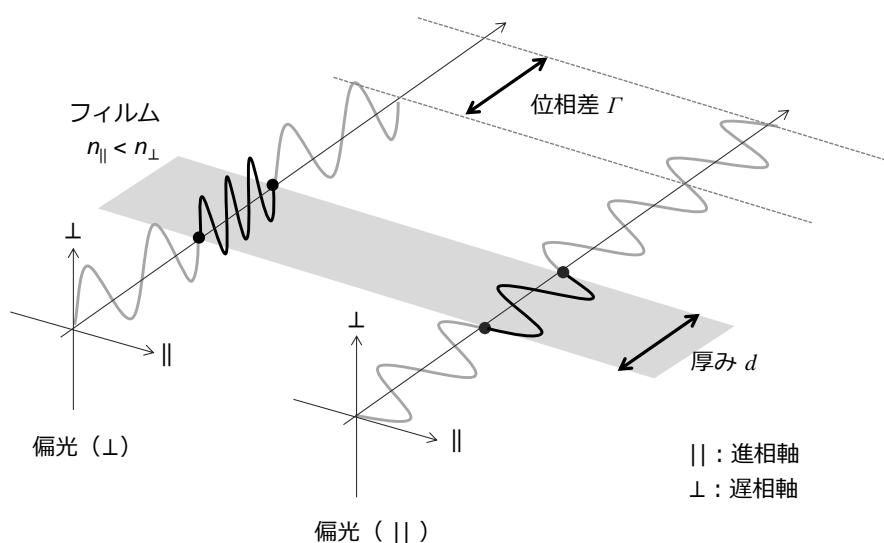


Figure 1-1 複屈折と位相差

複屈折はその発生原因に応じて、形態複屈折 $\Delta n_F$ 、配向複屈折 $\Delta n_O$ 、ガラス複屈折 $\Delta n_G$ に分類される<sup>1,10,26</sup>。また、複屈折には加成性が成り立つことが知られている。すなわち、観測される複屈折は式(1-3)のように形態複屈折、配向複屈折、ガラス複屈折の合計となり、複屈折を解析・制御するためにはこれら三つの複屈折を併せて考慮する必要がある。

$$\Delta n = \Delta n_F + \Delta n_O + \Delta n_G \quad (1-3)$$

これらの複屈折のうち、現在、機能性材料の設計に最も利用されているのは配向複屈折である。配向複屈折の詳細な発現機構については、以下のように記されている<sup>10</sup>。物質の中で周りに分極率を持った分子が存在する場合に印加される電場を考える。屈折率 $n$ は分子の分極率 $\alpha$ により、以下の Lorentz-Lorenz の式(1-4)で表すことができる。

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{N\alpha}{3} \quad (1-4)$$

複屈折は分極率の異方性が関与した物理量であり、分極率異方性のある分子の配向度により複屈折が決まる。高分子の場合は主鎖が C-C 結合で構成されて

いる物質が多いが、このような分子は縦方向と横方向とでは分極の程度が異なる。この分子が並ぶと方向によって屈折率に差が生じ、複屈折が観測されるようになる。また、高分子自体の構造によって配向時の平均的な分極率異方性も異なり、分子鎖方向に対して分極方向が平行である場合は正の複屈折、垂直方向に並ぶ場合は負の複屈折となる。Figure 1-2 に分極率異方性と複屈折の符号の関係を示す。

このような分子鎖の配向由来の複屈折を配向複屈折 $\Delta n_0$ と呼び、式(1-5)に示すように配向関数 $f$ と固有複屈折 $\Delta n^0$ との積で表される<sup>10,28)</sup>。

$$\Delta n_0 = f \cdot \Delta n^0 \quad (1-5)$$

すなわち、配向複屈折は分子鎖の構造とその配向度によって決定する。

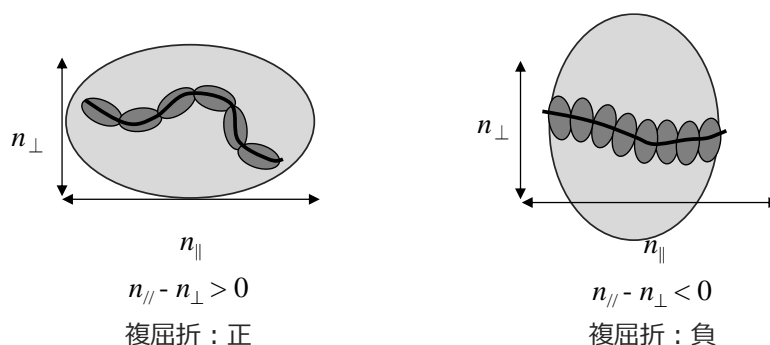


Figure 1-2 分極率異方性と複屈折の符号

ここで、配向関数 $f$ は分子の配向度を表し、高分子主鎖方向と延伸方向とのなす角を $\theta$ としたとき、式(1-6)で示される。なお、式中の $\langle \dots \rangle$ は統計平均である。

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} \quad (1-6)$$

また、分子鎖が自由に運動できる状態の場合、配向複屈折は成形時の応力に比例する。(応力光学則、式(1-7))<sup>10,29,30)</sup>

$$\Delta n_0 = C_R \sigma \quad (1-7)$$

ここで、 $C_R$  はゴム状態における応力光学係数、 $\sigma$  は応力を表す。すなわち、配向複屈折はひずみ印加時の応力に着目することで制御が可能となる。

工業的な製品評価の際、配向複屈折は成形後に分子鎖の配向が凍結されることにより観測される、という観点から残留複屈折としても扱われる<sup>10)</sup>。一方、ガラス状態の物質に変形を加えた瞬間に生じる複屈折をガラス複屈折（または光弾性複屈折）<sup>10,23,30)</sup>と呼ぶ。主鎖セグメントのひずみや結合のねじれなどが生じ、分極率異方性に影響を及ぼすことで発現する。ガラス状態においてもゴム状態と同様に応力光学則が成立するため、ガラス複屈折は以下の式(1-8)によって表される<sup>29, 31,32)</sup>。

$$\Delta n_G = C_G \sigma \quad (1-8)$$

ここで、 $C_G$  はガラス状態における応力光学係数である。光学フィルムの中でも、特にフレキシブルディスプレイ用フィルムやタッチパネル用フィルムはガラス状態で外力を受けるため、このガラス複屈折を考慮した材料設計が必要となる<sup>23,30)</sup>。なお、ガラス転移温度を超えてゴム状態にある材料では、局所的なひずみやねじれが即座に緩和するためガラス複屈折は観測されない。

ガラス複屈折、配向複屈折に加えて、異方的な高次構造をもつ材料においては形態複屈折が観測される場合がある。形態複屈折は物質の構造的な異方性由来し、光の波長より十分小さく、かつ分子のスケールより大きな空間で屈折率にゆらぎが生じている系で観測される<sup>1,26,33,34)</sup>。例えば、形状に異方性のあるナノサイズの粒子やドメインが一方向に配列している系や、マイクロ相分離によるラメラ構造やシリンダー構造を有する系においても発現する<sup>1)</sup>。

成分1および2から成る配向ラメラ構造 (Figure 1-3) を考える場合、形態複屈折は以下の式 (1-9)(1-10)(1-11)(1-12)により表される<sup>1,26,33,34)</sup>。



$$\Delta n_F = n_{F,\parallel} - n_{F,\perp} \quad (1-9)$$

$$n_{F,\parallel} = [f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2]^{1/2} \quad (1-10)$$

$$n_{F,\perp} = \left[ \frac{n_1^2 n_2^2}{f_1 n_2^2 + f_2 n_1^2} \right]^{1/2} \quad (1-11)$$

$$f_i = \frac{t_i}{t_1 + t_2} \quad (1-12)$$

( $\parallel$  : ラメラに対する平行方向、 $\perp$  : 垂直方向、 $t$  : 各成分の厚み)

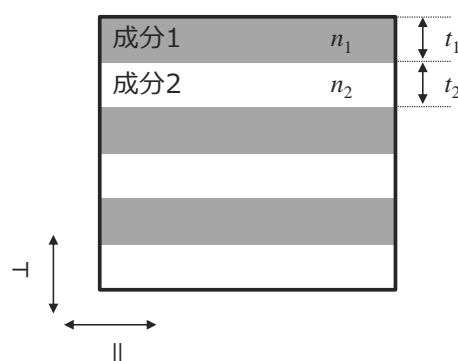


Figure 1-3 配向ラメラモデル<sup>1)</sup>

上記の式は比誘電率 ( $\kappa = n^2$ ) の異方性を想定したものであり、形態複屈折を決定する因子として2成分の屈折率差と比率（簡易的には体積分率）が重要となることを示している。また、これらの式では完全配向したラメラ構造を想定しており、実際にはドメインの形状や配向度によって理論値よりも低い値を示すことが予想される。すなわち、ドメインのアスペクト比と配向度が大きい場合、形態複屈折も理論値に近づき、より高い値を示す。なお、ここで言う2成分とは必ずしも2つの構造材料である必要は無く、単独材料に空隙や溝などを付与することでも形態複屈折が発現する。これらを活用すると、使用する材料とその配向度のみによって決定する配向複屈折とは異なり、賦形時の構造選択によって比較的自由に複屈折を付与することができる<sup>35,36)</sup>。ただし、適切な値の形

態複屈折を得るにはナノスケールの微細構造を正確に付与する必要があるため、賦形段階においては高度な技術が求められる。

以上の複屈折の概要を Figure 1-4 に示す。複屈折を制御するには、スケールの異なる起源をそれぞれ考慮する必要がある。

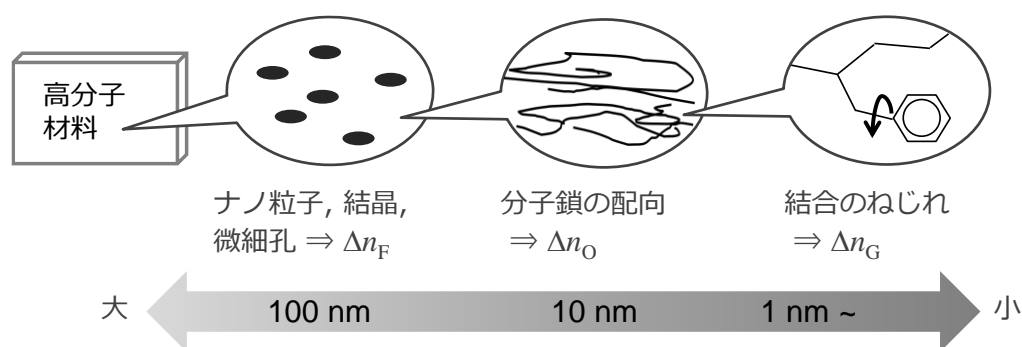


Figure 1-4 複屈折の起源

### 1-2-2 面内複屈折と面外複屈折

フィルムの場合、「複屈折」とは一般的に面内複屈折を指す。フィルム面内の一方向  $x$  (通常は流動方向もしくは分子鎖配向方向)、およびフィルム面内で  $x$  と垂直な方向  $y$  の屈折率差として以下の式(1-13)で表される。なお、面内複屈折は通常  $\Delta n$  と添字なしで示すことが多いが、本研究では面外複屈折 (後述) に関して考察することがあるため、混乱を避ける目的で添字  $in$  を付けている。

$$\Delta n_{in} = n_x - n_y \quad (1-13)$$

面内複屈折の制御は、特に位相差フィルムと呼ばれる光学フィルムにおいて重要である。位相差フィルムは光学異方性を有する偏光変換素子の一種であり、Figure 1-5 に示すように、高分子フィルムなどに配向処理を加えて光学異方性を制御した部材である<sup>25,37)</sup>。液晶層を透過してきた光は波長や角度によって異なる偏光の集合体となっており、これを表示に有用な信号に整えるのが位相差フ

フィルムの役割である<sup>37)</sup>。近年では特定の波長だけでなく、幅広い波長領域で適切な位相差を示すフィルムの開発が進められている<sup>38,39)</sup>。

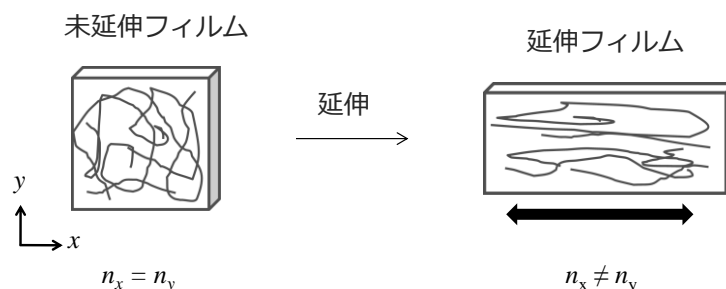


Figure 1-5 フィルム延伸による複屈折の発現

フィルム面内と厚み方向の屈折率差を評価する際は面外複屈折を用いる。面外複屈折の議論が特に活発なのは溶液キャスト法によって成形される光学フィルムの分野である<sup>40-42)</sup>。Figure 1-6に溶液キャスト法における面外複屈折発現機構を示す。溶液中の高分子鎖は統計的な糸まり状になっており、分子鎖が一方方向に配向することはない。すなわち、溶液キャスト法で製膜された場合、フィルム内の分子鎖の配向は溶液状態と変わらずランダムとなるので、複屈折は生じないはずである。それにもかかわらず、キャストフィルムの厚み方向に複屈折が生じる。この厚み方向の複屈折は面外複屈折 $\Delta n_{th}$ と呼ばれ、以下の式(1-14)で表すことができる<sup>41,42)</sup>。

$$\Delta n_{th} = \frac{n_x + n_y}{2} - n_z \quad (1-14)$$

ここで、 $z$  は  $xy$  面と垂直な厚み方向を表す。キャストフィルムでは高分子鎖が  $xy$  方向のどちらかに配向するわけではなく、従って面内複屈折は生じない。しかし、乾燥プロセスにおいて、溶媒が減少するにつれて分子鎖全体が面方向に押し付けられるように配向し、面外複屈折が生じると考えられている。

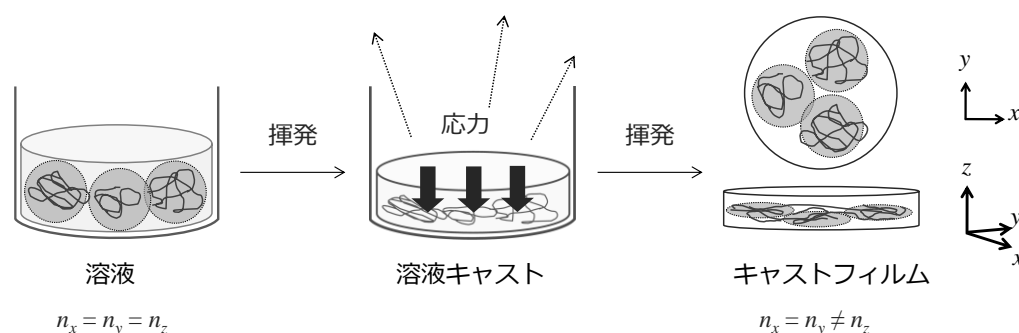


Figure 1-6 溶液キャストフィルムにおける光学異方性

面外複屈折の制御が必要とされる例として、液晶ディスプレイ用偏光子保護フィルムが挙げられる。この保護フィルムの役割は位相差フィルム等の光学補償フィルムとは異なり、液晶層を挟む二枚の偏光フィルムを強度面で支持および保護することである。すなわち、保護フィルム自体は複屈折がゼロであることを求められる<sup>41,42</sup>。この保護フィルムに面外複屈折が生じた場合、斜めから見た際にカラーシフト等が生じる。そのため、面外複屈折をできるだけ小さくするための研究が進められている。

### 1-3 光学フィルムへの応用と複屈折制御

現在、光学フィルムを設計する際には、主に配向複屈折を制御することで位相差を決定している。すなわち、位相差フィルムのように高位相差が要求される場合はフィルムをガラス転移温度以上で延伸するか、もしくは溶融押出成形することで分子鎖を配向させ、それにより生じる残留複屈折を利用する。逆に、偏光子保護フィルムのように位相差がないことを求められる場合は、溶液キャスト法や溶融成形で作製したフィルムを延伸せずにそのまま使用する。しかし、配向複屈折を決定するのは固有複屈折と配向度、すなわち材料固有の複屈折とその配向状態のみであるため、単一材料の複屈折を成形加工条件だけで変化さ

せるには限界がある。そこで、分極率異方性の異なる他の高分子材料や低分子添加剤を併せて用いることで、複屈折を足し合わせ、あるいは相殺させて理想的な位相差を得る方法<sup>43)</sup>が一般的である。すなわち、成分 A と B をブレンドしたときの複屈折 $\Delta n_{\text{total}}$ は、式(1-15)のように各成分由来の複屈折の合計値となる。

$$\Delta n_{\text{total}} = \Delta n_A + \Delta n_B \quad (1-15)$$

ポリカーボネートなどのポリマーを押出成形すると配向するが、その中に例えば炭酸ストロンチウムや炭酸カルシウムなどの微粒子を混合することにより複屈折を制御できる。具体的な例としては、Poly [methylmethacrylate (78%) - *co*-benzilmethacrylate (22%)] に SrCO<sub>3</sub> 結晶を 0.3wt% 加えた系では、複屈折が相殺されるため配向度に関わらず常に複屈折がゼロになることが報告されている<sup>44)</sup>。

#### 1-4 光学フィルムの課題と展望

これまでの光学フィルムは成形加工法や材料の組み合わせを考慮することで複屈折を制御してきたが、先端ディスプレイの開発に伴い、光学フィルムの高機能化に対するニーズが高まっている。特に、適切な位相差を与える位相差フィルムでは、偏光状態を変える波長板が 3D ディスプレイや有機 EL などに必要とされている。これらの用途では、特定の波長で適切な位相差を示すだけでは十分でなく、幅広い波長領域で求められる位相差を与える必要がある。例えば 1/4 波長板では、常に波長の 1/4 の位相差が求められる。従って、波長と共に複屈折が増加する逆波長分散性が必須となる。しかしながら、一般的な配向高分子は紫外領域に吸収を示すため、波長の増加とともに複屈折の絶対値も低下する正波長分散性を示す。そのため、複屈折の逆波長分散性を示すフィルムの設計は容易ではない。現状では、配向複屈折の符号及びその波長分散性が異なる二枚の延伸フィルムを積層することで設計されているものの、その製造コスト

は極めて高く、先端ディスプレイ開発の障害となっている<sup>38,39)</sup>。また、高分子ブレンドや共重合体等を利用するその他の方法も提案されている<sup>45-47)</sup>が、高コスト化、相溶する材料の組み合わせの制限等のため、いずれも実用化はされていない。

近年では、光学異方性の制御を目的として、形態複屈折を導入する検討も進められている。先述のように、形態複屈折は賦形時の構造選択によって複屈折を付与できることから、新たな光学異方性の制御手法として注目されつつある。形態複屈折は屈折率にゆらぎが生じている系で観測されるため、形状に異方性のあるナノ粒子を一方向に配列させた場合や、表面に光学波長より小さい溝を数多く作製することで発現させることができる。このうち後者はナノインプリンティング技術により開発が進められている<sup>35,36)</sup>ものの、コストおよびフィルムの薄膜化に対応できず未だに実用化されていない。前者もナノ粒子の分散性やフィルム製造工程および延伸工程で生じる問題が多く、工業化には遠い。このように、現状では形態複屈折を導入した光学フィルムの実用化には至っていない。しかしながら、光学フィルムにおける新たな材料設計手法となり得ることから、高分子材料における形態複屈折に関する基礎的な知見の深化、および微細構造の賦形技術の開発とともに、その活用が期待されている。

## 1-5 研究目的

本研究では、光学異方性発現機構の解明、および光学機能性材料の設計指針の確立を目指し、以下の三点について検討した。

### (1) セルロースアセテートにおける複屈折発現機構の解明

セルロースアセテートは透明性や耐熱性に優れ、かつ汎用の有機溶剤に可溶であることから工業的に広く利用することが可能であり、最近ではその特性を

生かしてディスプレイ用の光学フィルムに使用されている。特にセルローストリアセテート（CTA、工業的には TAC と呼ばれる）は、液晶ディスプレイ用偏光子保護フィルムとして現在最も汎用的に使用されている材料である<sup>20,48,49</sup>。しかしながら、近年ではディスプレイ産業の急速な発展に伴い、光学フィルムに要求される機能も高性能かつ多様化している。また、セルロース系樹脂の光学異方性については研究が進められているが、一般的な法則に従わない特異な挙動も報告されている<sup>38,39,50</sup>。今後、セルロースアセテートにおける光学特性のコントロールは種々の光学材料の機能化を図る上で重要であり、現在は需要拡大の要請に向けて成形加工技術の改良と生成設備の増強が進められている。そこで、セルロースアセテートの複屈折を調査し、その詳細な発現機構の解明を目指す。

## （2）CTA を用いた新規逆波長分散性フィルムの開発

これまでの逆波長分散性フィルムは、光学的な性能不足や可塑剤による物性の低下等の問題を多く抱えている。そこで本研究では上記の問題を解決する新たな逆分散性フィルムの設計指針確立を目的として、配向複屈折に加えて形態複屈折を利用する方法を検討した。具体的には、ナノ粒子ではなく空隙を利用することで形態複屈折を発現させ、さらにそれを配向複屈折と合わせて波長依存性を制御する方法を用いた。これにより、単独の高分子材料のみの逆波長分散性フィルムが得られるため、耐熱性の低下やブリードアウト等の問題を一掃することができる。本研究では光学フィルムとして現在最も汎用的に使われている CTA を用いて、空隙による形態複屈折を利用した逆波長分散性フィルムの設計を目指す。

### (3) 結晶性高分子における複屈折の波長依存性

形態複屈折は結晶と非晶の屈折率差によっても発現する。すなわち、異方的に成長した結晶構造を有するフィルムでは、前述の空隙を利用する手法と同様の関係が得られる可能性がある。そこで、単独材料から成るフィルムにおける複屈折の波長依存性制御を目的として、結晶性高分子材料の複屈折の波長依存性を検討する。すなわち、ポリエチレンフィルムの複屈折、および高次構造を解析することで、結晶構造と複屈折の関係を解明する。さらに、結晶／非晶の屈折率差によって生じる形態複屈折について知見を深める。これにより、単独材料から成るフィルムにおける複屈折の波長依存性制御について、新たな材料設計手法を提案する。



## 参考文献

- 1) 松下祐秀 編, 「高分子の構造と物性」, 第1版 (2013).
- 2) 高分子学会 編, 「高分子物性の基礎」(高分子機能材料シリーズ 第3巻), 初版 (1993).
- 3) 井手文雄 著, 「特性別にわかる実用高分子材料」, 工業調査会, pp. 115-158, 179-210 (2002).
- 4) ストローブル 著, 深尾浩次, 宮本嘉久, 宮地英紀, 林久雄 共訳, 「高分子の物理—構造と物性を理解するために」, 初版, シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社 (2001).
- 5) 尾崎邦宏 著, 「レオロジーの世界」, 森北出版株式会社, pp.81-97 (2011).
- 6) 日本レオロジー学会 編, 「講座・レオロジー」, 第5版, 高分子刊行会, pp. 75-148 (2001).
- 7) 増渕雄一 著, 「おもしろレオロジー—どろどろ、ぐにゃぐにゃの科学—」, 技術評論社, pp. 114-132 (2010).
- 8) プラスチック成形加工学会 編, 「成形加工におけるプラスチック材料」, 第1版, 森北出版株式会社 (2011).
- 9) 松浦一雄 編著, 「図解 高分子材料最前線」, 尾崎邦宏 監修, 初版, pp. 178-226 (2002).
- 10) 高分子学会 編, 「透明プラスチックの最前線」, 初版, 株式会社エヌ・ティー・エス (2006).
- 11) 高分子学会 編, 「高性能透明ポリマー材料」, 初版, 株式会社エヌ・ティー・エス (2012).
- 12) Lee, J., Meissner, S. C., Sudol, R. J., Opt. Exp., 15 (14), 8609-8618 (2007).
- 13) Bhattacharya, R., Konar S., Opt. Laser Technol., 44, 2210–2216 (2012).

- 
- 14) Kujawa, I., Buczynski, R., Martynkien T., Sadowski, M., Pysz D., Stepien, R., Waddie, A., Taghizadeh M. R., *Opt. Fiber Technol.*, 18 (4), 220–225 (2012).
  - 15) Yanase, H., Moldenaers P., Mewis, J., Abetz, V., Van Egmond, J., Fuller, G. G., *Rheologica Acta*, 30 (1), 89-97 (1991).
  - 16) Hay, I. L., Keller, A., *J. Mater. Sci*, 1, 41-51 (1966).
  - 17) Yamaguchi, M., Fukui, T., Okamoto, K., Sasaki, S., Uchiyama, Y. Ueoka, C., *Polymer*, 50 (6), 1497–1504 (2009).
  - 18) Bafna, A., Beaucage, G., Mirabella, F., Skillas, G., Sukumaran, S., *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 39 (23), 2923–2936 (2001).
  - 19) Gururajan, G., Ogale, A. A., *J. Raman Spectrosc*, 40 (2), 212–217 (2009).
  - 20) Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C., Tindall, D., *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1605-1688 (2001).
  - 21) 澤井大輔, 野副寛, 芳谷俊英, 塚田芳久, *Fujifilm Research & Development*, 57, 55-57 (2012).
  - 22) Uchiyama, A., Yatabe, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (1), 11, 6941–6945 (2003).
  - 23) 日本化学会 編, 「高分子と光が織りなす新機能・新物性 – 光機能性高分子材料の新展開」, 第1版, pp. 69-73 (2011).
  - 24) 佐藤勝昭 著, 「光と磁気」(現代人の物理1), 初版 (1988).
  - 25) 高分子学会 編, 「ディスプレイ用材料」, 初版, 共立出版株式会社 (2012).
  - 26) Born, M., Wolf, E., *Principles of Optics*, London, Cambridge University Press (1999).
  - 27) Seferis, J. C., *Refractive indices of polymers*, Chapter VI in *Polymer Handbook* Forth edition, New York, Wiley-Interscience, pp. 571-582 (2003).
  - 28) Treloar, L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*, Oxford, Clarendon Press (1958).

- 
- 29) Inoue, T., Okamoto, H., Osaki, K., *Macromolecules*, 24 (20), 5670-5675 (1991).
- 30) Tagaya, A., Ohkita, H., Harada, T., Ishibashi, K., Koike, Y., *Macromolecules*, 39 (8) 3019–3023 (2006).
- 31) 井上 正志, 尾崎 邦宏, *高分子論文集*, 53 (10), 602-613(1996).
- 32) 井上 正志, *日本レオロジー学会誌*, 28 (4), 167-175 (2000).
- 33) Chang, C., Peiffer, D., Stein, R. S., *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 12 (7), 1441-1456 (1974).
- 34) Richter, I., Sun, P. C., Xu, F., Fainman, Y., *App. Opt.*, 34, 2421-2429 (1995).
- 35) 今榮真紀子, 宮越博史, 増田修, 古田和三, 「構造的複屈折を用いた広帯域 1/4 波長板の最適設計」, *Konica Minolta Technology Report*, 3, 62-67 (2006).
- 36) Kikuta, H., Ohira, Y., Iwata, K., *Appl. Opt.* 36, 1566-1572 (1997).
- 37) 藤村保夫, *高分子*, 53, 428 (2004).
- 38) Yamaguchi, M., Okada, K., Abd Manaf, M. E., Shiroyama, Y., Iwasaki, T., Okamoto, K., *Macromolecules*. 42 (22), 9034–9040 (2009).
- 39) Abd Manaf, M. E., Tsuji, M., Shiroyama, Y., Yamaguchi, M., *Macromolecules*, 44 (10), 3942–3949 (2011).
- 40) Katsumata, R., Ata, S., Kuboyama, K., Ougizawa, T., *J. App. Polym. Sci.* 128 (1), 60–65 (2013).
- 41) Songsurang, K., Miyagawa, A., Abd Manaf, M. E., Phulkerd, P., Nobukawa, S., Yamaguchi, M., *Cellulose*, 20 (1), 83-96 (2013).
- 42) Songsurang, K., Shimada, H., Nobukawa, S., Yamaguchi, M., *Euro Polym J*, 59, 105–112 (2014).
- 43) Hahn, B. R., Wendorff, J. H., *Polymer*, 26 (11), 1619-1622 (1985).
- 44) Ohkita, H., Tagaya, A., Koike, Y., *Macromolecules*, 37 (22), 8342-8348 (2004).

- 45) Okaniwa, M., Kawashima, N., Kaizu, M., Mutsuga, Y., *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, 51 (15), 3132–3143 (2013).
- 46) Uchiyama, A., Yatabe, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (1), 11, 6941–6945 (2003).
- 47) Kuboyama, K., Kuroda, T., Ougizawa, T., *Macromol. Symp.*, 249–250 (1), 641–646 (2007).
- 48) Kim, J., Yun, S., *Macromolecules*, 39 (12), 4202-4206 (2006).
- 49) Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K., *Macromolecules*, 37 (20), 7683-7687 (2004).
- 50) Yamaguchi, M., Abd Manaf, M.E., Songsurang, K., Nobukawa, S., *Cellulose*, 19, 601–613 (2012).

## 第2章 配向セルローストリアセテートにおける光学異方性

### 2-1 緒言

#### 2-1-1 バイオマスマテリアルとしてのセルロース

科学技術の発展とともに、膨大な製品が生産されては消費される一方通行型の社会が問題視されつつある。そこで、これまで大量消費されてきた化石資源の代替として、豊富かつクリーンな資源であるバイオマスマテリアルの活用が求められている<sup>1)</sup>。バイオマスマテリアルは再生可能資源であり、かつカーボンニュートラルであることから、これらを永続的に利用することで循環型社会を構築することが可能となる。中でも天然多糖高分子化合物は、地球上の植物により多量に生産されるバイオマスマテリアルである。主な例として、セルロース、ヘミセルロース、リグニン、プルラン、グルコマンナン、デンプン等が挙げられ、現在は繊維や食品等に用いられているものが多い<sup>2)</sup>。しかしながら、20世紀の大量生産・大量消費型の材料開発から脱却し、地球にやさしい材料設計を目指すためには、21世紀型の新しい材料として天然多糖類をさらに活用することが重要となる<sup>1-3)</sup>。

このように、天然多糖類は今後の応用研究が期待されているが、特にセルロースに関する研究の発展は目覚ましく、すでに製品化された例も数多く存在する。セルロースは天然に最も多量に存在する高分子であり、その生産量は年間640億トンと推定されている<sup>3)</sup>。セルロース単独では、分子内・分子間にて強い水素結合を形成することにより高い耐熱性と安定性を示す。そのため実際にセルロースファイバーを用いた断熱材が製造されており、また、ファイバーをナノスケールにまで細かくすることで、軽くて高強度、かつ透明な材料を設計する方法も報告されている<sup>4)</sup>。さらに非可食性であるため、他の天然多糖類とは異

なり食糧問題と競合しないという利点もある<sup>5)</sup>。このように、セルロースは天然多糖類の中でも特に優秀な資源量や材料設計の可能性を有するため、新しい機能性素材として注目されている。

### 2-1-2 セルロース誘導体

セルロースはその優れた特性から材料設計において大きな可能性を有するものの、強固すぎる水素結合によって熱可塑性を示さず、またその安定性ゆえに使用できる溶剤が極端に限られるため、成形加工の部分で大きな障害となっている<sup>1,6)</sup>。そのため、工業的に使用する場合は水酸基を化学的に修飾した誘導体として使用する。適当な誘導体化によって成形加工性の向上と同時に力学的、光学的に多様な機能を発現させることが可能であるため、誘導体の化学構造と特性との関係を詳細に明らかにすることが求められている。Figure 2-1 にセルロースの化学構造を示す。

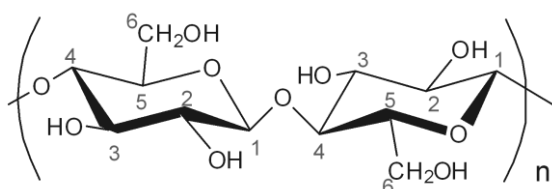


Figure 2-1 セルロースの化学構造

セルロースとその誘導体は、その豊富な資源量と材料設計の可能性によって工業的にも重要視されている<sup>7-9)</sup>。セルロースには $\beta$ -グルコース単位のC2, C3, C6位の炭素に水酸基が存在するため、化学的にいろいろな誘導体に変化させることができる。この化学修飾によって、熱可塑性や溶解性といった特性も付与することが可能となる<sup>1,7,10)</sup>。1832年、Brocconnetによって最古のセルロース誘導体

として硝酸セルロースが合成されて以来、その後の45年間に文献上で知られているセルロース誘導体は数百種にも及ぶ<sup>3)</sup>。

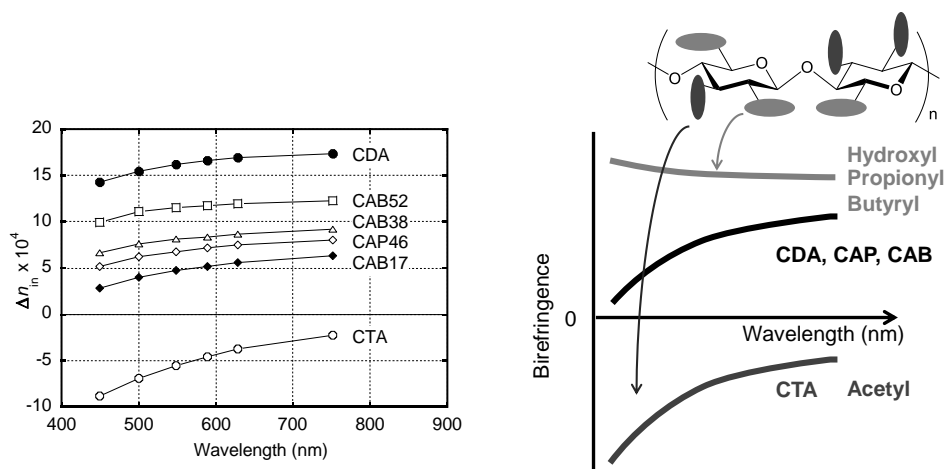
### 2-1-3 光学フィルムへの応用と課題

酢酸セルロースは工業的に生産量の大きいセルロース誘導体の1つであり、通常使用されるのはセルローストリアセテート (Cellulose triacetate : CTA, 置換度 2.8~2.92) とジアセテート (Cellulose diacetate : CDA, 置換度 2.4~2.56) である<sup>3)</sup>。第1章で述べたように、これらは透明性や耐熱性に優れ、かつ汎用の有機溶剤に可溶であることから工業的に広く利用することが可能である。これらの特性はディスプレイ用光学フィルムの材料に求められていることから、現在は需要拡大の要請に向けて成形加工技術の改良と生成設備の増強が進められている。特にCTAフィルムは、液晶ディスプレイ用偏光子保護フィルムをはじめとした光学フィルムに汎用的に用いられている<sup>7,11,12)</sup>。一般的に、CTAは融点以下においても熱分解が進行するため、フィルムは溶液キャスト法にて作成される<sup>7,13)</sup>。

光学フィルムを設計するには、それぞれの用途に合わせて光学異方性を精密に制御する必要がある<sup>14)</sup>。偏光子保護フィルムの場合は面内、面外ともに光学的に等方であることが求められる。一方、位相差フィルムは特定の波長に対して適切な面内位相差を示す必要がある<sup>12)</sup>。さらに、光学ディスプレイの発展に伴い、光学フィルムにも更なる機能化・高性能化が求められている。技術的な動向のひとつとして、幅広い波長領域で光学異方性を制御すること、すなわち複屈折の波長依存性制御が挙げられる<sup>17)</sup>。これらの要望を満たす光学フィルムを生産するには、材料自体の複屈折発現機構が詳細に理解されている必要がある。

## 2-1-4 配向複屈折に対する側鎖の影響

一般的なポリマーの配向複屈折は、主鎖の分極率異方性とその配向状態で決定する。しかし、セルロース誘導体は主鎖の分極率異方性が小さいため、修飾された側鎖の影響が重要であると考えられている。CTA の延伸フィルムは負の複屈折を示し、波長とともに複屈折の絶対値が減少する正分散性を発現する。これに対し、CDA、セルロースアセテートプロピオネート (CAP)、セルロースアセテートブチレート (CAB) は正の複屈折を示し、複屈折の絶対値が長波長側ほど増加する逆波長分散性を発現することがわかっている<sup>15)</sup>。フィルム中のアセチル基が負の正分散性、また、水酸基、プロピオニル基、ブチリル基が正の正分散性を示し、それぞれが足し合わさることで複屈折の符号と波長依存性が決定する。その概念図を Figure 2-2 に示す。

Figure 2-2 セルロースエステルの配向複屈折と側鎖の影響<sup>15)</sup>

このような研究から、エステル基の複屈折に対する寄与が明らかにされつつある。これはセルロースエステルのみではなく、様々な天然多糖類およびその変性体における光学異方性を考える上でも必要な知見である。近年ではプルランやグルコマンナンといった、セルロースとは主鎖骨格が異なる天然多糖類を光



学用途に応用する研究も進められており<sup>16, 17)</sup>、それらを用いた材料設計に対しても有用である。ただし、これまでの検討は側鎖の化学構造による影響が系統的に評価されたものであり、結晶や水素結合等による高次構造の形成や、ひずみ印加時の挙動といった面での検討は不十分である。

#### 2-1-5 セルロース誘導体の高次構造

セルロース誘導体の高次構造については以下のように考えられている<sup>1)</sup>。一般的に、高分子の結晶構造としてはポリエチレンに代表されるような折り畳み構造が知られている。しかし、剛直なセルロース誘導体の場合はこのような構造が当てはまらないと考えられている。セルロース自体にはI ~ IVの4つの結晶形態が存在し、CTAの場合は2種類の結晶形態が知られている。すなわち、セルロースIの繊維形態を保ったままアセチル化した場合はCTA I<sup>18)</sup>、溶解しながらアセチル化した場合はCTA II<sup>19)</sup>と呼ばれる構造を形成する。なお、CTA Iは単斜晶系、CTA IIは斜方晶系である。いずれの場合も1単位胞中に8個のグルコース残基が含まれる。これらの結晶が形成されることにより、主鎖だけでなく側鎖の運動性や立体配座も制限されるため、結晶の配向状態は配向複屈折を考える上で一つの重要な観点となる。

#### 2-1-6 応力と複屈折

応力と複屈折の間には密接な関係がある<sup>20-24)</sup>。レオロジー的な観点から物質の変形を考える<sup>23,24)</sup>と、理想的なフック弾性体の場合、応力の印加に伴い瞬間的に一定のひずみが発生し、応力に対してひずみが比例的に増減する。一方、純粘性の流体であれば、応力が加わると瞬間的に一定のひずみ速度の流動が生じ、応力とひずみ速度の間に比例関係がある。しかし、高分子材料は弾性と粘

性の両方の性質を併せ持つ粘弾性体であり、その挙動は材料とその構造に依存して極めて複雑となる。高分子液体の場合、外部から変形が与えられた直後には物質外部で観察される巨視的な力が発生するが、時間の経過にともない高分子鎖の熱運動により変形前の平均形態分布が回復し、系は変形したまま応力が緩和する。このように、短時間領域では弾性体、長時間領域では粘性体のように振る舞う<sup>20)</sup>。すなわち、高分子鎖の形態はひずみよりも応力と良く関連付けられており、応力と複屈折の挙動を詳細に調査することで系内部の分子形態を知ることが可能となる。

第1章で示した応力光学則は、ゴム領域や流動領域など分子鎖が自由に運動できる系にて成り立つ法則であり、応力緩和過程においても適用可能である<sup>25-28)</sup>。

$$\Delta n = C\sigma \quad (2-1)$$

ガラス状態でも同様の式は成立し、複屈折は応力に比例する。ただし、比例定数である光弾性係数はゴム状態とガラス状態で異なる。また、ガラス転移領域では、複屈折と応力はガラスとゴムのそれぞれ2つの成分関数から成り、それぞれの成分に対して応力光学則が成立する。すなわち、ゴム成分 **R** とガラス成分 **G** に対して、以下の式(2-2)(2-3)で示される修正応力光学則が成り立つ<sup>26-28)</sup>。

$$\sigma(t) = \sigma_R(t) + \sigma_G(t) \quad (2-2)$$

$$\Delta n(t) = C_R\sigma_R(t) + C_G\sigma_G(t) \quad (2-3)$$

ただし、複雑な高分子系では応力光学則が成立しないことがある。

### 2-1-7 目的

本章では CTA を用いて、配向複屈折の詳細な挙動について検討した。特に、加熱一軸延伸における、ガラス転移点を越えた状態での応力と面内複屈折の挙動について詳細に検討した。

## 2-2 実験

### 2-2-1 原材料

セルローストリアセテート (CTA, ダイセル, LT-35) を試料として用いた。諸特性について Table 2-1 に示す。分子量は数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ ) はゲル浸透クロマトグラフ分析 (GPC) にて評価した、標準ポリマーとして PS を用いた換算分子量である。また、1 グルコース単位あたりのアセチル基の数を示す値として、置換度 (DS) を記している。融点  $T_m$ 、結晶化温度  $T_c$ 、結晶融解熱  $\Delta H$  は示差走査熱量測定 (DSC, Perkin Elmer, DSC8500) より算出した。アルミニウム製のパンに約 1 mg の試料を挿填し、25 °C から 320 °C まで 20 °C/min の速度で昇温し測定を行った。なお、DSC 測定は窒素雰囲気下で行った。

Table 2-1 セルローストリアセテートの諸特性

$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_w / M_n$	DS	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
8.6	17.6	2.04	2.93	300	235	17.9

### 2-2-2 フィルム調製

#### 2-2-2-1 溶液キャスト

セルロースアセテートをジクロロメタンとメタノールの混合溶媒 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{OH} = 90 / 10$ ) に溶解させ、セルロースアセテート 4 wt% 溶液を作製した。この溶液を、室温下、ガラスシャーレ (70 mm dia x 15 mm H) を用いてキャストすることで、厚さ 60  $\mu\text{m}$  の透明なフィルムを得た。このとき、溶媒の揮発速度を統一するためにアルミホイルのカバーを用いた。得られたフィルムを、25 °C、50%RH の恒温恒湿槽中で一晩以上調湿<sup>29)</sup>し、試験片として用いた。

## 2-2-2-2 加熱一軸延伸

得られたキャストフィルムをガラス転移温度以上で加熱一軸延伸した。加熱一軸延伸は、試料を加熱一軸延伸機（UBM, S-1000）に引張型治具を備えて行った。一軸延伸の概要を Figure 2-3 に示す。試験片の初期長は 10 mm、幅は 10 mm であり、延伸速度は 0.01, 0.05, 0.10  $s^{-1}$  とした。延伸比 1.5 まで延伸を行い、延伸中の応力を測定している。得られた延伸フィルムはキャストフィルムと同様、測定前に 25 °C, 50%RH の恒温恒湿槽中で一晩以上調湿した。

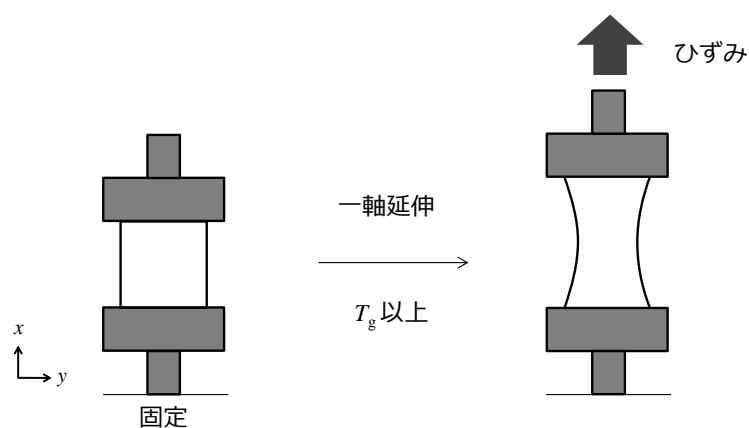


Figure 2-3 加熱一軸延伸装置の概要

## 2-2-3 測定

## 2-2-3-1 屈折率の波長依存性測定

多波長アッペ屈折計 (Atago, DR-M2) に干渉フィルター (450, 486, 532, 589, 656, 680 nm) を使用し、屈折率の波長依存性を測定した。なお、中間液として 1-Bromonaphthalene を用いている。

2-2-3-2 複屈折測定 (面外複屈折 $\Delta n_{th}$ 、面内複屈折 $\Delta n_{in}$ )

キャストフィルム、および延伸フィルムを 25 °C, 50%RH の恒温恒湿槽中で

一晩以上調湿した後、多波長型位相差測定装置（王子計測機器，KOBRA-WPR）を用いて複屈折の波長依存性を測定した。Figure 2-4 に装置の概要<sup>31)</sup>を示す。試料の上下に偏光板（偏光子・検光子）を設置し、単一波長（449.9, 498.0, 548.0, 588.8, 628.8, 751.0 nm）の光を偏光子側から照射し、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した際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ている。なお、面外複屈折を測定するに際しては、フィルム表面と垂直に偏光を入射させることで面内の位相差を測定し、さらにフィルムを40度傾けて得られた位相差から、厚み方向の位相差および複屈折を計算している。

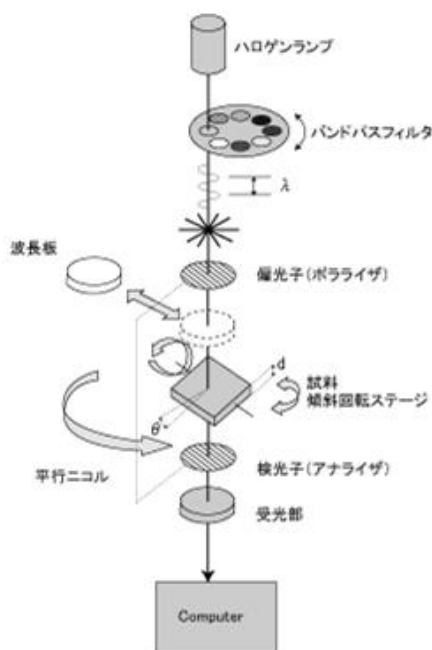


Figure 2-4 多波長型位相差測定装置の概要<sup>30)</sup>

### 2-2-3-3 動的粘弾性の温度依存性

試料の動力学特性を把握するため、強制振動型固体粘弾性測定装置（DMA, UBM, E-4000）に引張型治具を取り付け、温度範囲  $-50 \sim 250$  °C、周波数 10 Hz、

昇温速度  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の条件で動的引張弾性率の温度依存性を測定した。振動ひずみの振幅は  $3\text{ }\mu\text{m}$ （約  $0.26\%$ ）である。

#### 2-2-3-4 応力-光学同時測定

加熱一軸延伸の際に、応力と複屈折の変化を同時に測定した。装置の概要を Figure 2-5 に示す。波長  $632.8\text{ nm}$  のヘリウムネオンレーザー (L5-LPH-121, Melles Griot) を用いて、偏光板を垂直ニコル状態とし、透過光の強度より複屈折を算出した。

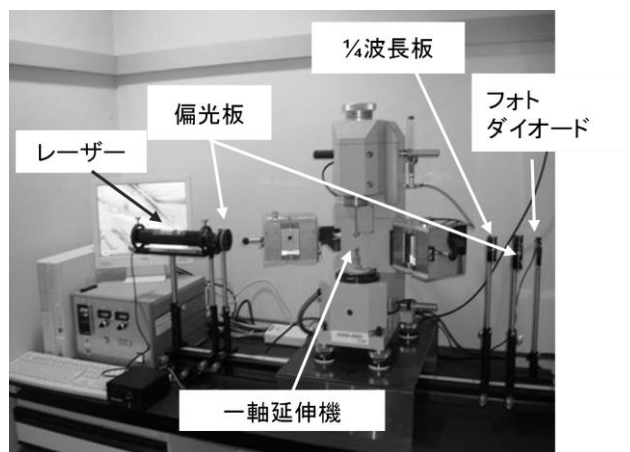


Figure 2-5 応力-光学同時測定装置の概要

#### 2-2-3-5 2次元X線回折測定

広角 X 線回折装置 (Rigaku, Smart Lab) を用いて、試験片の広角 X 線回折パターンを反射法で測定した。管電流  $30\text{ mA}$ 、管電圧  $40\text{ kV}$  とし、 $3^{\circ} < 2\theta < 60^{\circ}$  の範囲を測定した。

## 2-3 結果と考察

### 2-3-1 CTA 溶液キャストフィルムの力学・光学特性

加熱一軸延伸に用いるキャストフィルムについて、その諸特性を調査した。Figure に屈折率の波長依存性を示す。長波長側で屈折率が低下する正波長分散性を示している。また、その値は 1.46-1.48 程度であり、光学用途として工業的に用いられるプラスチックと比較して低い値を示している。

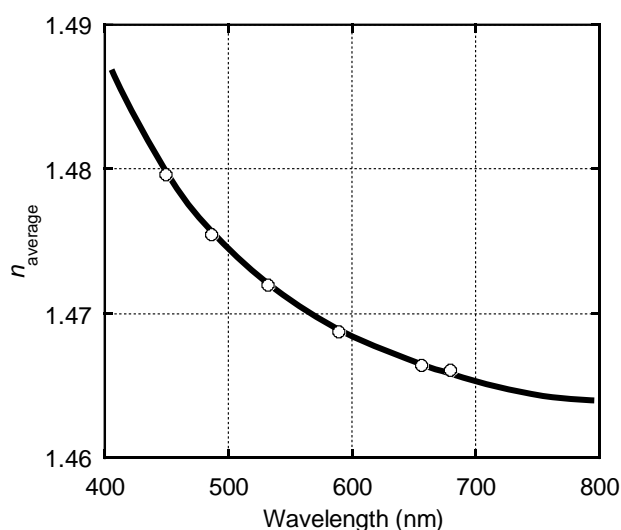


Figure 2-6 CTA キャストフィルムの屈折率波長依存性

位相差測定装置により入射角  $0^\circ$ ,  $40^\circ$  における位相差を測定し、屈折率の値も用いて面外複屈折を算出した。なお、フィルムは溶液キャスト法にて作成されたため、第1章で述べたように面内複屈折は観測されない。Figure 2-7 のように、CTA キャストフィルムは正の面外複屈折を示し、その値は長波長側で増加した。

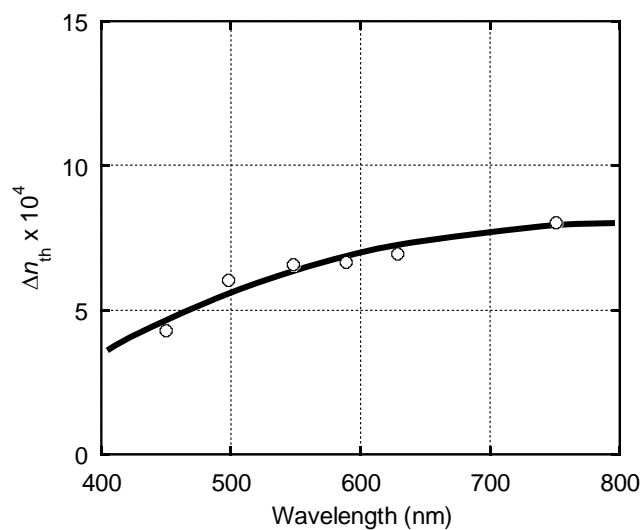


Figure 2-7 CTA キャストフィルムの面外複屈折

ここで、面外複屈折と同時に3次元屈折率も算出した。Figure 2-8 に示すように、厚み方向の屈折率  $n_z$  が面内の2方向の屈折率  $n_x, n_y$  よりも低いことがわかる。これらの結果は、CTA 分子鎖が面内に存在する形態となっている、すなわち面内配向していることを示唆している。

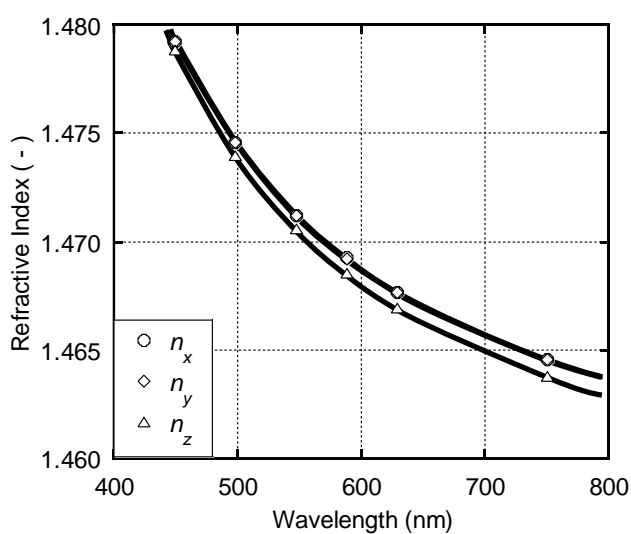


Figure 2-8 CTA キャストフィルムにおける3次元屈折率



CTA キャストフィルムの動的粘弾性の温度依存性を Figure 2-9 に示す。損失弾性率  $E''$  のピーク温度をガラス転移点  $T_g$  とすると、CTA の  $T_g$  は  $195\text{ }^\circ\text{C}$  であることがわかる。貯蔵弾性率  $E'$  は  $T_g$  付近で急激に低下し、 $210\text{ }^\circ\text{C}$  付近から再び上昇する。 $225\text{ }^\circ\text{C}$  を超えると  $E'$  の平坦領域となり、このときの値 ( $E' = 10^9\text{ Pa}$ ) は絡み合った状態の高分子溶融体における典型的なゴム状平坦領域 ( $E' = 10^6\text{ Pa}$ ) よりも十分高い<sup>24,25)</sup>。 $E'$  の挙動については、温度が  $T_g$  付近まで上昇することで一度低下するものの、溶液キャストの段階では CTA の結晶化が十分でなく、 $T_g$  を超えたことで冷結晶化が生じたと考えられる。ただし、冷結晶化の後フィルムは白濁することなく透明であった。また、 $T_g$  を超えた後の  $E'$  平坦部の存在は、結晶相が架橋点のように作用することを示唆している。すなわち、CTA は  $T_g$  以上で微小ひずみを与えた場合、架橋度の高いゴムとして力学的に振る舞う。古典的なゴム弾性論では、架橋ゴムのせん断弾性率  $G_c$  は以下の式(2-4)で与えられる<sup>23)</sup>。

$$G_c = \nu_e k_B T = \frac{\rho RT}{M_c} \quad (2-4)$$

ここで、 $\nu_e$  は架橋密度 ( $\nu_e = \rho N_A / M_c$ 、 $\rho$  は密度、 $N_A$  はアボガドロ数)、 $k_B$  はボルツマン定数、 $M_c$  は架橋点間分子量、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度を表す。ポアソン比を 0.5 とすると、引張の平衡弾性率  $E_c$  は  $3G_c$  となる。Figure 2-9 では CTA の  $E_c$  が  $398\text{ MPa}$  であることから、 $250\text{ }^\circ\text{C}$  における  $\nu_e$  は  $1.8 \times 10^{28}\text{ m}^{-3}$  と推測される。

また、 $T_g$  に対応して観測される損失正接  $\tan \delta$  のピーク幅はガラス緩和の分布を表し、ブロードなピークはガラス緩和の特性時間がブロードであることを示す。一般的な非晶性ポリマーでは鋭いピークが観測されるが、本試料はブロードである。これは結晶の存在が関与した現象であり、結晶に束縛されることにより運動性の異なる非晶鎖が多く現れることに起因している。

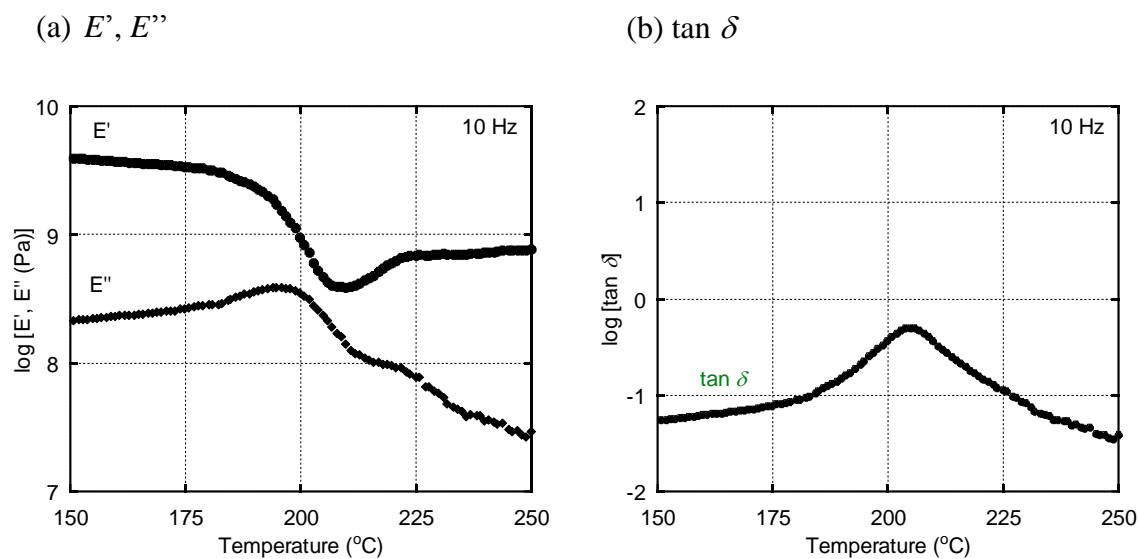


Figure 2-9 CTA キャストフィルムにおける動的粘弾性の温度依存性

### 2-3-2 加熱一軸延伸とフィルム面内における配向複屈折

#### 2-3-2-1 延伸フィルムの面内複屈折

加熱延伸は 205 °C ( $= T_g + 10$  °C)にて 10 分間加熱処理した後、同温度にて行った。加熱一軸延伸における、異なる延伸速度の応力-ひずみ曲線を Figure 2-10 に示す。応力の値は延伸速度に伴い増大している。これは、延伸速度が遅くなることで応力緩和が起りやすくなったためと考えられる。なお、延伸フィルムは公称ひずみが 0.5 に到達した時点で直ちに室温まで冷却している。

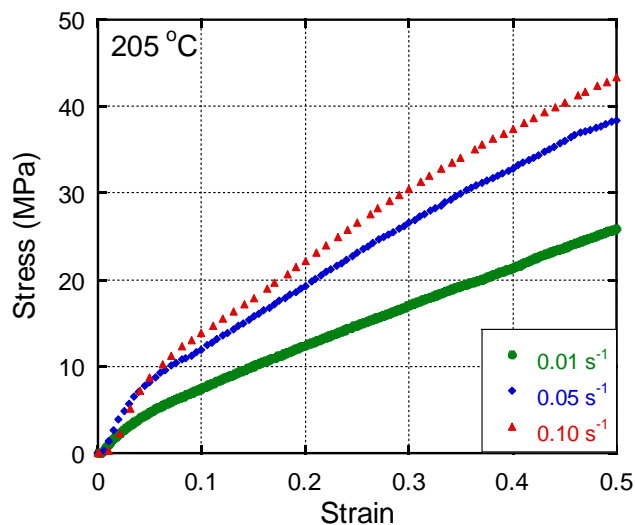


Figure 2-10 CTA フィルムの加熱一軸延伸における応力-ひずみ曲線

これらの延伸フィルムの面内複屈折を Figure 2-11 に示す。延伸速度によらず、ほぼ同じ値を示した。言い換えると、応力の値が延伸速度とともに増加しているにも関わらず、面内複屈折に対してほとんど影響を及ぼしていない。先述の通り、高分子の配向状態は応力と密接な関連がある。すなわち、本結果は応力光学則に従わない特異な挙動であることを意味している。

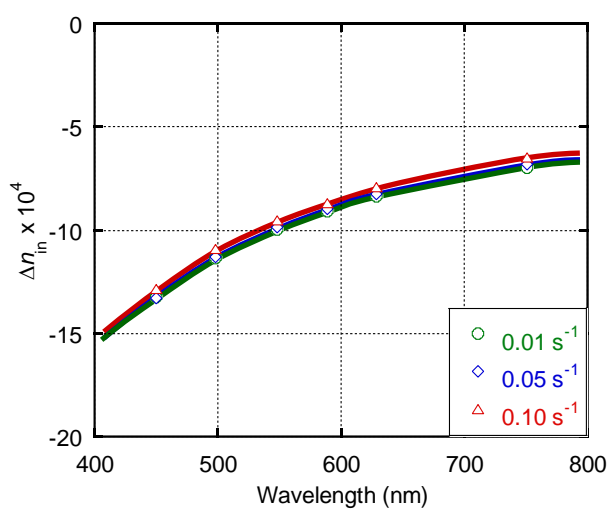


Figure 2-11 加熱一軸延伸後の CTA フィルムの面内複屈折

応力光学則を考えると、延伸速度の増加にともなう高い応力値によって面内複屈折も増大するはずである。しかしながら、Figure 2-11 の結果はそれらとは全く異なっている。この特異な挙動は、工業的に言えば面内複屈折が延伸条件に依存していないために品質安定性に優れ、その制御が容易であると評価することができる。

### 2-3-2-2 加熱一軸延伸における応力-光学同時測定

CTA フィルムにおける光学異方性の詳細な発現機構を、加熱一軸延伸時の応力と面内複屈折の同時測定によって解析した。このとき、応力と複屈折の値は10分間の加熱処理後、延伸直前の値をゼロとして調節した。さらに延伸停止後、フィルムを固定したまま延伸温度(205 °C)にて1分間保持した。Figure 2-11 に示すように、延伸中は応力、複屈折ともに増加していく。ただし、この時点で応力と複屈折は比例していない。延伸停止後、応力はただちに緩和する。これは分子鎖の熱運動に伴う配向緩和によるものと考えられる。それにも関わらず、複屈折は延伸停止後もほぼ一定の値を示した。これは、応力が粘性的な挙動を示す傾向にあるのに対して、光学的には弾性体のように振る舞うとも表現できる。ただし、応力は完全に緩和するのではなく、延伸停止直後に 15 MPa 程度まで低下し、その後は 5~10 MPa まで低下する。なお、この現象は延伸時の速度によらず観測された。

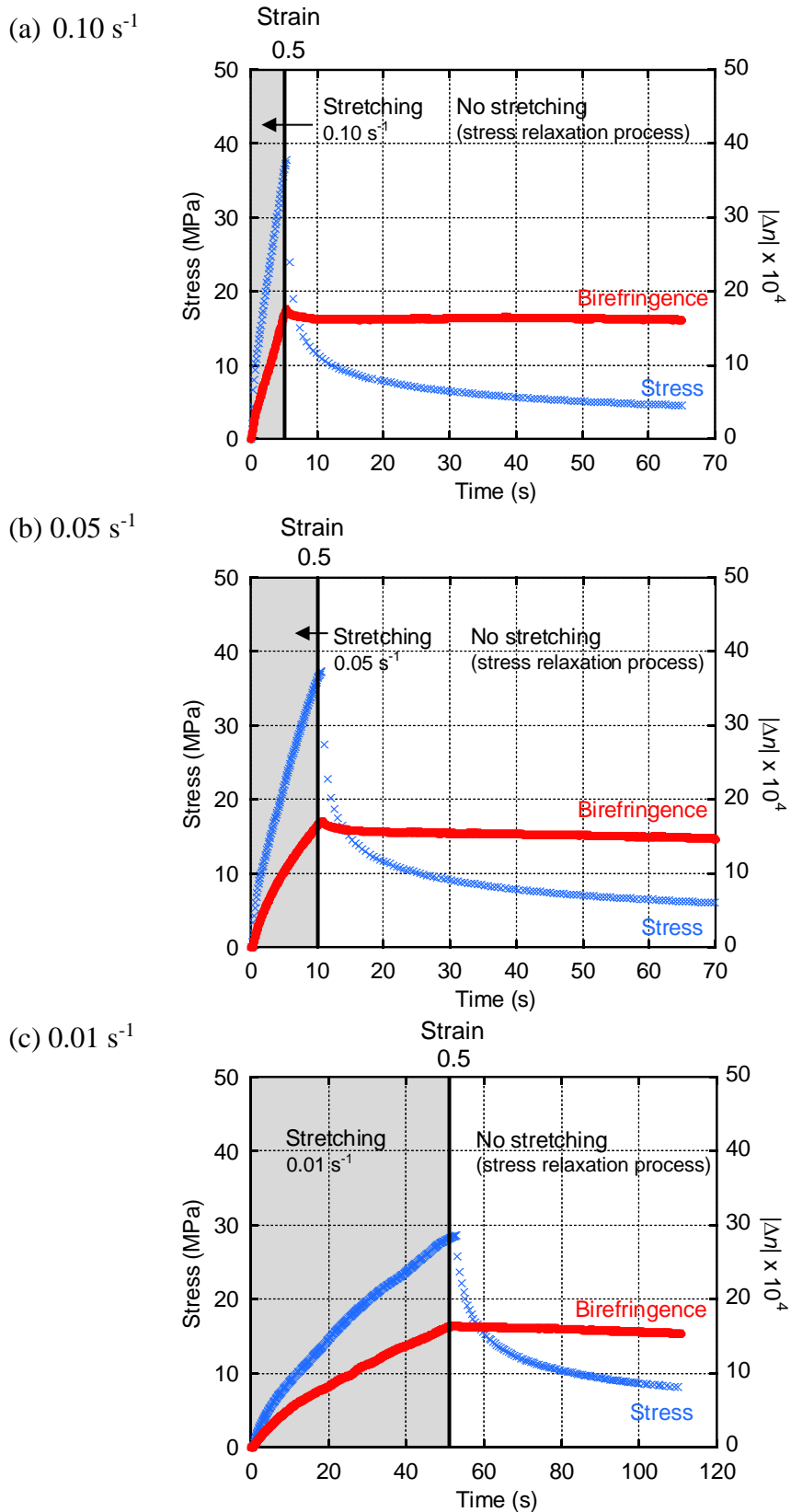


Figure 2-12 加熱一軸延伸における応力-光学同時測定

Figure 2-12 では測定開始時に応力と複屈折をゼロ点に合わせているが、実際は延伸前に複屈折が観測される。Figure 2-13 に加熱時間ごとの面外複屈折を示す。加熱時間の増加に伴い、面内複屈折が延伸フィルムの値に近づくことがわかる。

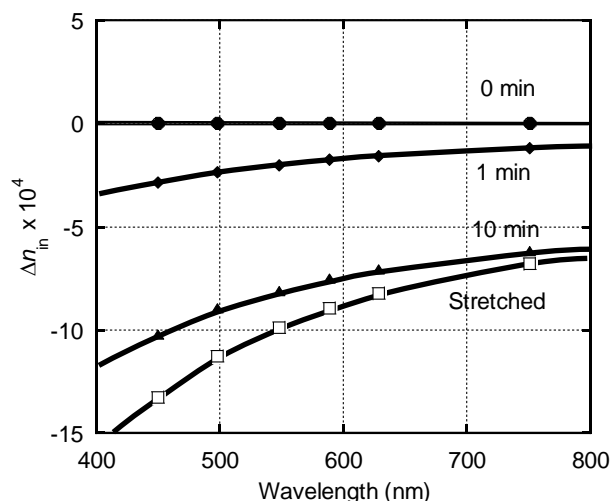


Figure 2-13 加熱処理段階における面内複屈折

この現象は以下のように説明できる、溶液キャストフィルムは、分子鎖が面内に配向しているため  $T_g$  を超えると収縮する。実際、フィルムを全く固定していない状態で 10 分間、延伸時と同じ温度(205 °C)で加熱すると、フィルムの幅が元の 80%にまで減少する。しかし、延伸前の加熱過程においては上下のチャック間距離を 10 mm で固定している。その結果、延伸前に面内複屈折が多少の応力とともに観測される。なお、加熱処理の温度や時間等の条件がすべて同じであるため、フィルムの収縮は最終的な面内複屈折の値を比較するのには影響しない。

この現象を確認するために、面内複屈折に対する熱収縮の影響について調査した。Figure 2-14 に、(a) 一軸延伸機にて固定して加熱処理したフィルム、および (b) 圧縮成形機を用いて固定せずに加熱したフィルム の三次元屈折率を示

す。なお、加熱温度は延伸温度と同じく 205 °C、加熱時間は 10 分である。一軸延伸機にて固定して加熱処理したフィルムの場合、延伸軸にあたる方向の屈折率  $n_x$  が垂直方向の屈折率  $n_y, n_z$  と比べて低い値を示す。これは、CTA が負の面内複屈折を示すことに対応している。一方、圧縮成形機を用いて固定せずに加熱したフィルムでは、3 方向の屈折率が等しくなった。この結果は、一軸延伸の前段階である加熱処理が CTA フィルムの面内複屈折に影響を及ぼしていることを示している。

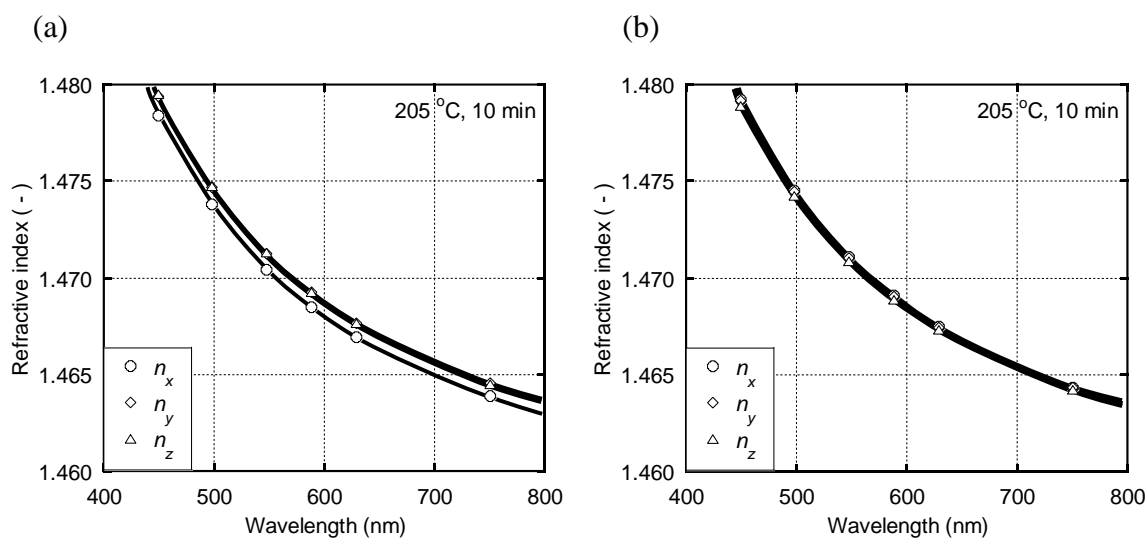


Figure 2-14 加熱処理後の3次元屈折率

(a) 一軸延伸機にて固定して加熱処理 (b) 平面に置き、固定せずに加熱処理

Figure 2-15 に、10 分間加熱処理したフィルムの動的粘弾性を示す。なお、加熱処理前のフィルム（キャストフィルム）の動的粘弾性についても比較のため同様に示す。加熱処理を行ったフィルムの場合、貯蔵弾性率  $E'$  は冷結晶化により増加するという挙動を示すことなく、単調に低下して平坦領域に至る。これは加熱処理によって結晶化が十分に成長したためと考えられる。また、 $\tan \delta$  のピーク面積が加熱処理により減少しているが、これは非晶領域の減少に起因し

ていると考えられる。すなわち、延伸段階ではフィルム中の微結晶が架橋点として作用しているため、分子鎖の配向に影響を及ぼす。

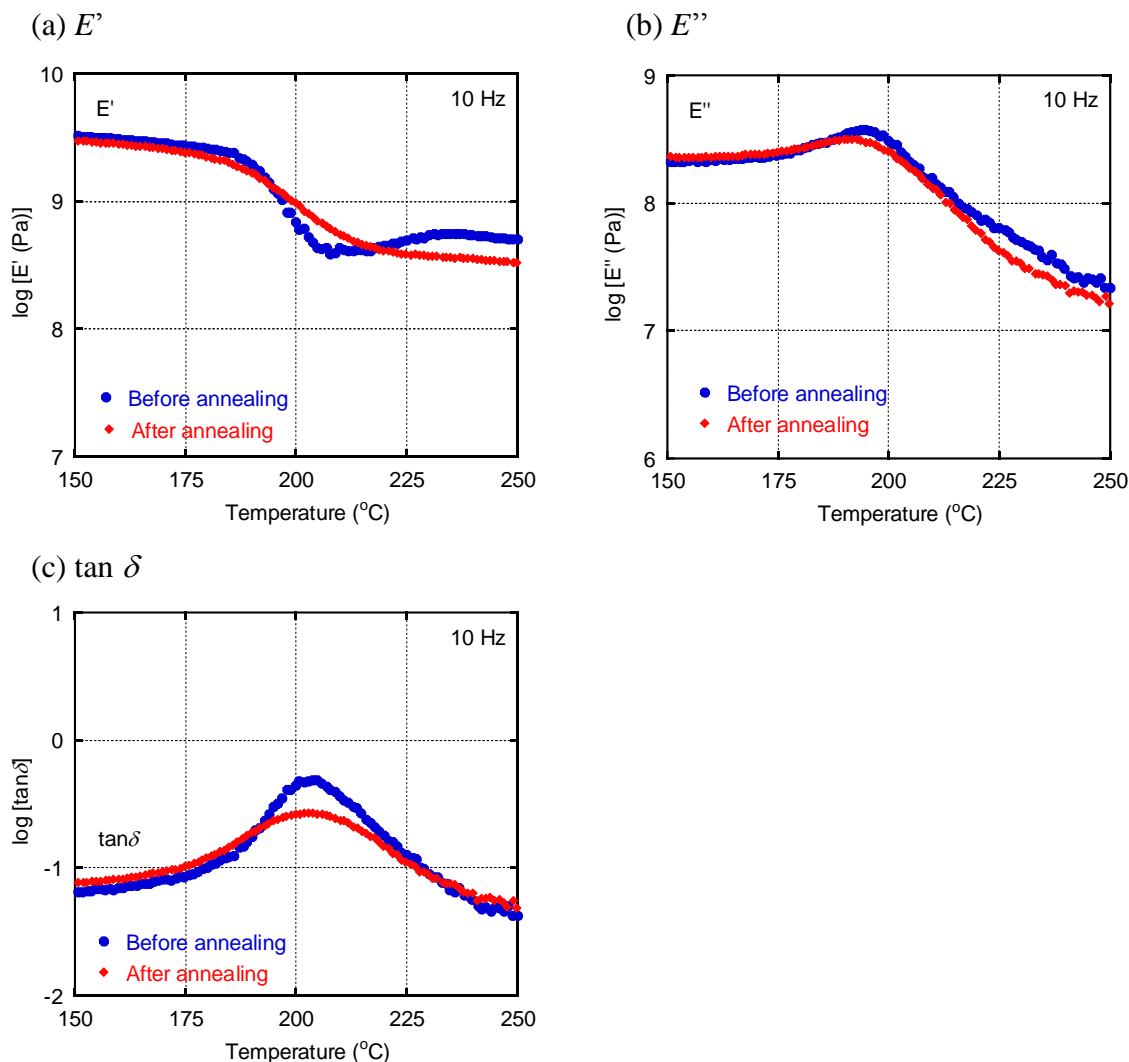


Figure 2-15 キャストフィルム、および加熱処理後のフィルムにおける動的粘弾性の温度依存性

### 2-3-3 結晶の配向

広角X線回折測定により、結晶の配向を調査した。Figure 2-16 に、加熱延伸後、延伸温度にて1分間保持したフィルムの二次元X線回折パターンを示す。

Figure 2-12 にて、延伸停止後に応力が直ちに緩和している。これは、ガラス転



移点  $T_g$  以上の領域における分子鎖の熱運動によるものであり、従って非晶相の分子鎖はほぼ配向していないと考えられる。この XRD プロファイルにおいて、 $2\theta = 7.8^\circ$  ( $d = 1.13$  nm),  $15.4 - 15.93^\circ$  ( $0.56 - 0.58$  nm) 付近の回折極大が赤道方向に強く観測される。これは、それぞれ結晶の(010)面と(020)面として帰属される。なお、CTA 結晶面の帰属については Sikorski らの報告<sup>18)</sup>に準ずる。この結果は、非晶相の分子鎖が配向緩和した後でも、結晶の配向が残っていることを示している。これは、応力緩和過程における面内複屈折の特異な挙動に対応させることができる。

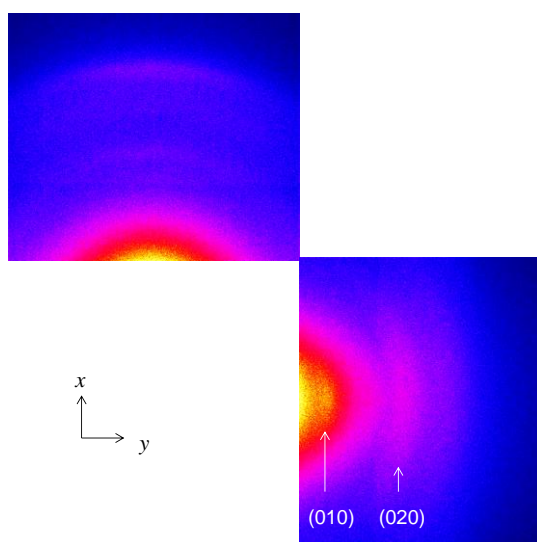


Figure 2-16 加熱延伸後、応力を緩和させた状態のフィルムにおける  
2次元X線回折パターン

Hayakawa と Ueda<sup>31)</sup>は、CTA の繰り返し単位における固有複屈折 $\Delta n^0$  をコンピュータシミュレーション計算により求めている。それによると、C6 位のアセチル基の立体配座によってその値が大きく異なるという。すなわち O5-C5-C6-O6 のねじれ角がそれぞれ $-60^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $180^\circ$  のとき、言い換えると、立体配座が gauche-gauche (gg) 型、gauche-trans (gt) 型、trans-gauche (tg) 型の際、固有複屈

折はそれぞれ $-1.72 \times 10^{-2}$ 、 $-0.60 \times 10^{-2}$ 、 $+2.26 \times 10^{-2}$ となる。それぞれの立体配座と固有複屈折の関係を Figure 2-16 に示す<sup>31,32)</sup>。

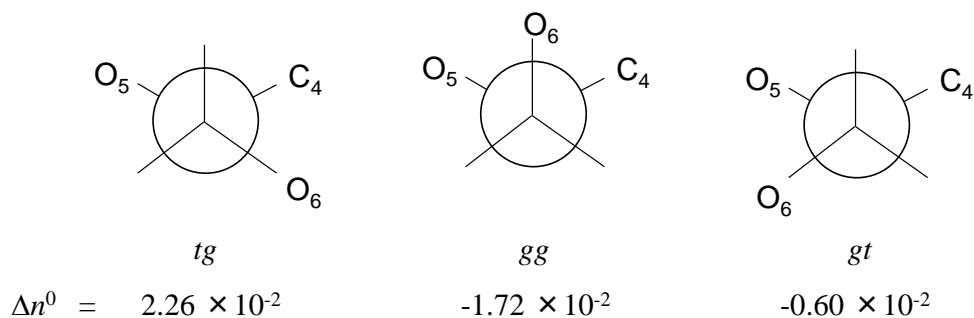


Figure 2-17 CTA の立体配座と固有複屈折<sup>31,32)</sup>

また、Sikorski らの報告<sup>18)</sup>によると、CTA I 型結晶の場合、取りうる立体配座はエネルギー的な安定性を考慮すると *gg* 型のみである。さらに、Roche らの報告<sup>19)</sup>より、CTA II 型結晶においても予想されるねじれ角は $-85^\circ$ から $-45^\circ$ 程度であり、主な立体配座は *gg* 型であると考えられる。一方、CTA 非晶相における分子鎖のねじれ角については Bocahut ら<sup>33)</sup>が評価している。それによると、非晶相においては分子鎖の 80%程が *gt* 型の立体配座を取ると考えられている。それぞれの立体配座による固有複屈折の値を考慮すると、CTA の結晶は強い負の複屈折を与えることがわかる。そのため、結晶の配向は非晶と比べて配向複屈折に強い影響を及ぼすと考えられる。すなわち、CTA の配向複屈折を決定する重要な因子は、延伸前の加熱段階で形成される結晶の配向であるといえる。

## 2-4 結言

加熱一軸延伸、およびその後の応力緩和段階における CTA の配向複屈折発現機構について検討した。加熱延伸時の応力は延伸速度とともに増加するが、CTA フィルムの面内複屈折は延伸速度によらずほぼ一定の値を示した。さらに、応力と複屈折の同時測定によって、延伸中及び延伸停止後の応力と複屈折の時間変化を検討した。延伸停止後に応力は直ちに緩和して大きく低下するものの、面内複屈折は減少せずにはほぼ一定の値を示した。広角 X 線回折パターンより、CTA 結晶の配向は延伸停止後も緩和しないことが判明した。これらの結果より、CTA の配向複屈折は、加熱段階にて形成される結晶中の分子鎖の立体配座によって決定することが判明した。

### 参考文献

- 1) セルロース学会 編, 「セルロースの辞典」, 新装版, 朝倉書店 (2008).
- 2) 小林一清 著, 「糖鎖化学の最先端技術」, シーエムシー出版 (2005).
- 3) 島健太郎 著, 「機能性セルロース 普及版」, シーエムシー出版 (2003).
- 4) Nogi, M., Iwamoto, H., Nakagaito, A. N., Yano, H., *Advanced Materials*, 21 (16), 1595–1598 (2009).
- 5) 八百健二, 大越雅之, 川島学, 山井和也, 富士ゼロックス テクニカルレポート, 22, 96-103 (2013).
- 6) 澤井大輔, 野副寛, 芳谷俊英, 塚田芳久, *Fujifilm Research & Development*, 57, 55-57 (2012).
- 7) Edgar, K. J., Buchanan, C. M., Debenham, J. S., Rundquist, P. A., Seiler, B. D., Shelton, M. C., Tindall, D., *Prog. Polym. Sci.*, 26, 1605-1688 (2001).
- 8) Kim, J., Yun, S., *Macromolecules*, 39 (12), 4202-4206 (2006).
- 9) Nishino, T., Matsuda, I., Hirao, K., *Macromolecules*, 37 (20), 7683-7687 (2004).
- 10) Crépy, L., Miria, V., Joly, N., Martin, P., Lefebvre, J.M., *Carbohydr. Polym.*, 83, 1812–1820 (2011).
- 11) Yamaguchi, M., Abd Manaf, M. E., Songsurang, K., Nobukawa, S., *Cellulose*, 19, 601–613 (2012).
- 12) Songsurang, K., Shimada, H., Nobukawa, S., Yamaguchi, M., *Euro. Polym. J.*, 59, 105–112 (2014).
- 13) Songsurang, K., Miyagawa, A., Abd Manaf, M. E., Phulkerd, P., Nobukawa, S., Yamaguchi, M., *Cellulose*, 20 (1), 83-96 (2013).
- 14) Abd Manaf, M. E., Tsuji, M., Shiroyama, Y., Yamaguchi, M., *Macromolecules*, 44 (10), 3942–3949 (2011).

- 15) Yamaguchi, M., Okada, K., Abd Manaf, M. E., Shiroyama, Y., Iwasaki, T., Okamoto, K., *Macromolecules*. 42 (22), 9034–9040 (2009).
- 16) Danjo, T., Enomoto-Rogers, Y., Takemura, A., Iwata, T., *Polym. Degrad. Stabil.*, 109, 373-378 (2014).
- 17) ロジャース有希子, 上高原浩, 高野俊幸, ノリーン・フンダドール, 岩田忠久, *高分子論文集*, 70 (10), 529-538 (2013).
- 18) Sikorski, P., Wada, M., Heux, L., Shintani, H., Stokke, B. T., *Macromolecules*. 37 (12), 4547-4553 (2004).
- 19) Roche, E., Chanzy, H., Boudeulle, M., Marchessault, R. H., Sundararajan, P., *Macromolecules*, 11 (1), 86-94 (1978).
- 20) 松下祐秀 編, 「高分子の構造と物性」, 第1版, pp.335-443 (2013).
- 21) 村上昌孝, *The TRC News*, 120, 15-17 (2015).
- 22) 井上正志, *生産と技術*, 66 (1), 68-70 (2014).
- 23) 日本レオロジー学会編, 「講座・レオロジー」, 第5版, 高分子刊行会, pp. 13-30, 139 (2001).
- 24) 尾崎邦宏 著, 「レオロジーの世界」, 第1版, 森北出版株式会社 (2011).
- 25) Treloar L. R. G, *The physics of rubber elasticity*, Oxford, Clarendon Press (1958).
- 26) Inoue, T., Okamoto, H., Osaki, K., *Macromolecules*, 24, 5670 (1991).
- 27) 井上 正志, 尾崎 邦宏, *高分子論文集*, 53 (10), 602-613(1996).
- 28) 井上 正志, *日本レオロジー学会誌*, 28 (4), 167-175 (2000).
- 29) Abd Manaf, M. E., Tsuji, M., Nobukawa, S., Yamaguchi, M., *Polymers*, 3, 955-966 (2011).
- 30) 王子計測機器株式会社, 位相差測定装置, KOBRA シリーズ, 測定原理, <http://www.oji-keisoku.co.jp/products/kobra/theory.html> (Accessed 15th November

2016).

31) Hayakawa, D., Ueda, K., *Carbohydr. Res.*, 402, 146–151 (2015).

32) Kutte, M., Brady, J. W., Naidoo, K. J., *J. Comput. Chem.*, 23 (13), 1236–1243  
(2002).

33) Bocahut A, Delannoy J. Y., Vergelati C, Mazeau K, *Cellulose*, 21 (6), 3897–3912  
(2014).

## 第3章 形態複屈折を利用した逆波長分散性位相差フィルムの設計

### 3-1 緒言

#### 3-1-1 偏光と光学部材

光は電磁波であり、電界と磁界の振動が伝播する現象である。電界と磁界の振動方向は互いに垂直でかつ光の進行方向に垂直な平面内にある。ここで、光の進行方向と磁界を含む面を偏光面と呼ぶ。偏光面の方向がそろっている場合を「偏光」と呼び、振動方向が任意の方向に一様に分布しているものを「自然光」、振動方向の分布が一様でなく特定方向に振動する光の強度がそれ以外の方向に振動する光より強いものを「部分偏光」、偏光面が特定方向のみである偏光を「線偏光」と呼ぶ<sup>1)</sup>。ここで、偏光面が互いに直交する2つの線偏光の重ね合わせを考えると、これらの位相差に応じて合成波である偏光は決まった軌道を描く。Figure 3-1 に、2つの線偏光の位相差が異なる場合の各偏光状態を示す。すなわち、位相差  $\Gamma=0$  のときには縦軸より  $45^\circ$  傾いた線偏光であり、そこから位相差が生じることで楕円偏光となる。さらに、入射光の波長を  $\lambda$  としたとき、 $\Gamma=\lambda/4$  にて円偏光となる<sup>1,2)</sup>。これらの偏光状態を制御する部材として、波長板が挙げられる。直線偏光が入射した際、 $1/2$  波長板はその角度や回転方向を変化させる。また、 $1/4$  波長板は、偏光を円偏光に変換する機能を持つ。これらの特徴から光学機材の部材として需要が高まっている。このとき、その用途に応じて対応すべき波長領域も異なるため、材料やフィルム、結晶板の組み合わせ等により制御している。

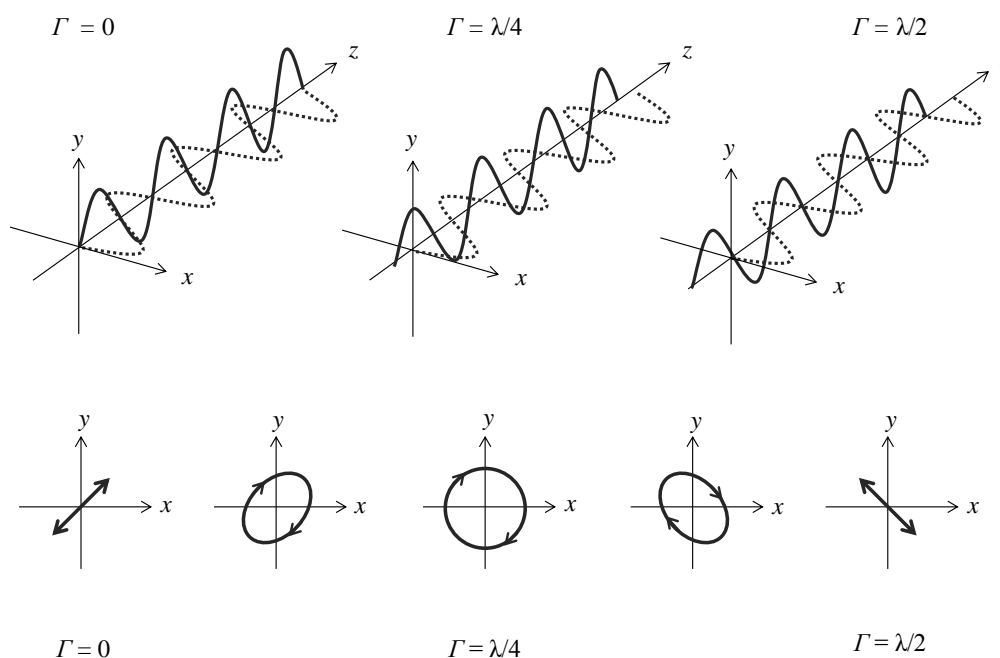


Figure 3-1 位相差と偏光状態

### 3-1-2 逆波長分散性位相差フィルム

近年の先端ディスプレイ開発に伴い、光学フィルムの高機能化に対するニーズが高まっている。特に、適切な位相差を与える位相差フィルムでは、偏光状態を変える波長板が 3D ディスプレイや有機 EL などに必要とされている。これらの用途では、特定の波長で適切な位相差を示すだけでは十分でなく、幅広い波長領域で求められる位相差を与える必要がある。特に、ディスプレイにおける 1/4 波長板は、可視光およびその近傍の波長に対して 1/4 の位相差を与えることが求められている<sup>3,4)</sup>。二つの線偏光の位相差が波長の 1/4 で振幅が同じ場合、円偏光となる。この円偏光を利用することで、有機 EL ディスプレイの反射防止機能、家庭用 3D ディスプレイの眼鏡、光ピックアップ用レンズ等を設計することができる。1/4 波長板を設計するためには、波長と共に複屈折の絶対値が増加する逆波長分散性が必須となる。しかし、一般的な高分子は長波長側で複屈折



の絶対値が低下する正波長分散性を示すためにその設計は容易ではない。逆波長分散性を得るには、Figure 3-2 に示すように、一般的には2種類以上の異なる位相差を与える成分を足し合わせる必要がある。これまでは2種類のフィルムの積層体を用いられることが多かったが、製造プロセスが困難であるために単一フィルムへの代替が強く望まれている。共重合体やポリマーブレンド等を用いた方法も考案されている<sup>5-7)</sup>が、コストや相溶する材料の組み合わせの制限といった問題がある。また、セルロース誘導体においても、CAPやCABが逆分散性を示す<sup>3,4)</sup>が、フィルムの脆化や耐熱性の低下、複屈折の不足等の課題により実用化されていない。

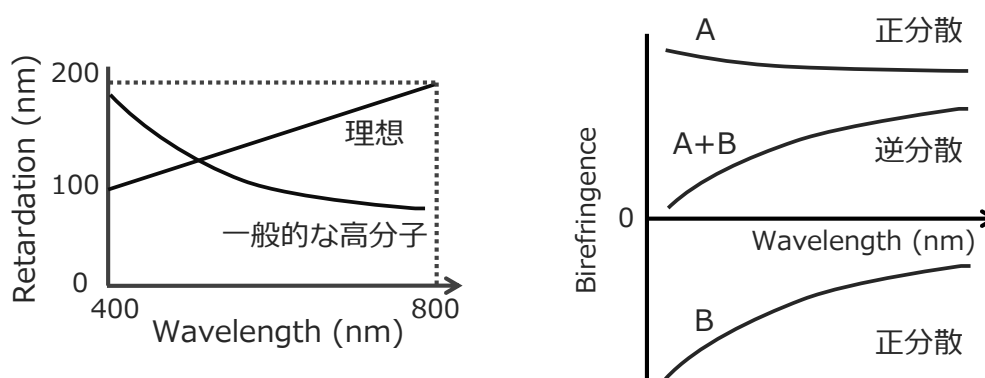


Figure 3-2 1/4 波長板における理想的な位相差と複屈折

### 3-1-3 可塑剤添加法による複屈折制御

CTA 等のセルロース誘導体を用いた複屈折制御法として、可塑剤等の添加剤を利用する方法が挙げられる。この方法では、Figure 3-3 に示すように、負の正波長分散性を示す CTA に、配向複屈折が正の値かつ弱い波長分散性を示す低分子可塑剤 (LMC) を添加し、延伸することで逆波長分散性を示すフィルムが得られている<sup>4,8)</sup>。

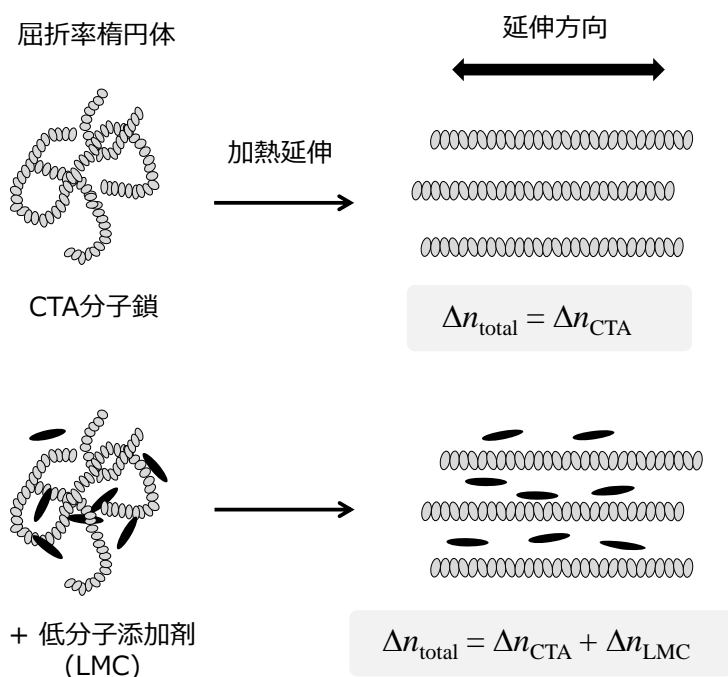


Figure 3-3 低分子添加剤を用いた CTA の複屈折制御<sup>8)</sup>

ここで、低分子化合物が高分子鎖とともに配向する現象はネマチック相互作用と呼ばれ、低分子と高分子をブレンドしたときの複屈折 $\Delta n_{\text{blend}}$ は、式(3-1)のように高分子の複屈折 $\Delta n_{\text{poly}}$ と低分子の複屈折 $\Delta n_{\text{LMC}}$ を足し合わせた値となる。

$$\Delta n_{\text{blend}}(\lambda) = \Delta n_{\text{poly}}(\lambda) + \Delta n_{\text{LMC}}(\lambda) \quad (3-1)$$

可塑剤を利用すると、マトリクスポリマーと可塑剤の配向複屈折をそれぞれ制御することで、逆波長分散性を一枚のフィルム中で発現させることが可能となる。現在はその工業的な応用が検討されているものの、可塑化効果による軟化温度の低下や相分離によるブリードアウト等が課題となっている。また、高分子ブレンドや共重合体等を利用するその他の方法も提案されているが、高コスト化、相溶する材料の組み合わせの制限等のため、いずれも実用化はされていない。そこで、これらの方法とは異なる複屈折制御法の検討が求められている。

## 3-1-4 形態複屈折と光散乱

配向複屈折による波長依存性の制御の他に、形態複屈折を利用する方法が考案されている。第1章で述べたように、形態複屈折は光学波長よりも小さく、配向複屈折よりも大きなスケールの屈折率異方性に由来する。

形態複屈折は誘電体率の異方性を考慮することで求められ<sup>9)</sup>、近年ではより高次項を含む式を用いることが多い<sup>10)</sup>。Richter ら<sup>11)</sup>は微細構造に由来する誘電率の異方性について、2次近似式を導いた。それに基づくと、形態複屈折は以下の式(3-2) (3-3) (3-4) (3-5) (3-6)(3-7)により表せる。

$$\Delta n_F = n_{2,\parallel} - n_{2,\perp} \quad (3-2)$$

$$n_{0,\parallel} = [f_1 n_1^2 + f_2 n_2^2]^{1/2} \quad (3-3)$$

$$n_{0,\perp} = \left[ \frac{n_1^2 n_2^2}{f_1 n_2^2 + f_2 n_1^2} \right]^{1/2} \quad (3-4)$$

$$n_{2,\parallel} = \left[ n_{0,\parallel}^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{t_1 + t_2}{\lambda} \right) \pi^2 f_1^2 f_2^2 (n_2^2 - n_1^2)^2 \right]^{1/2} \quad (3-5)$$

$$n_{2,\perp} = \left[ n_{0,\perp}^2 + \frac{1}{3} \left( \frac{t_1 + t_2}{\lambda} \right) \pi^2 f_1^2 f_2^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)^2 n_{0,\parallel}^6 n_{0,\perp}^2 \right]^{1/2} \quad (3-6)$$

$$f_i = \frac{t_i}{t_1 + t_2} \quad (3-7)$$

( $\parallel$  : 水平方向、 $\perp$  : 垂直方向、 $\lambda$  : 波長、 $t$  : 各成分の厚み)

成分1をドメイン、成分2をマトリックスとすると、形態複屈折を決定する因子として(1)マトリックスとドメインの屈折率差、および、(2)マトリックスとドメインの比率(体積分率)が重要であることを示している。さらに、実際の高次構造では(3)ドメインの形状(アスペクト比)も重要となる。

この形態複屈折は微粒子等の材料だけでなく、空隙や溝などによる構造的な異方性でも発現する。すなわち、材料だけでなくサブ波長構造の形状を与えることでも複屈折が観測される。また、複屈折の大きさは、形状によって制御できるという特徴がある<sup>12)</sup>。そのため、ナノインプリンティング技術により表面

にナノスケールの溝を作製し、位相差を  $90^\circ$  に合わせることで逆分散性を発現させる技術が報告されている<sup>12)</sup>。ただし、このような微細構造を利用する際には光散乱による光線透過率の低下に留意しなければならない。一般的に、ドメインのサイズが光学波長に近づくと光散乱が生じる<sup>13,14)</sup>ため、付与する構造は波長より十分小さいスケールであることが求められる。近年ではナノインプリンティング技術の発展とともに、光散乱が生じない寸法の構造を利用した機能性フィルムの研究も進められており<sup>15)</sup>、要求される高い技術力やコストの問題といった課題解決に向けた開発競争が行われている。

#### 3-1-5 多孔質材料

形態複屈折を発現させる構造の候補として、異形状の空隙（例えば、楕円形の空隙）が挙げられる。多数の空隙を有する多孔質材料は、工業的な応用や材料設計への可能性から現在も開発が進められている<sup>16)</sup>。一般的に、微細孔は表面積の増加や軽量化といった長所を与えるため、吸着剤や触媒などに好んで用いられる<sup>17-18)</sup>。さらに近年、微細孔に由来する新たな機能性付与の可能性が発案され、多孔質材料の応用範囲は拡大している。例として、空気の平均自由行程（約 60 nm）以下の微細孔は断熱性の付与が可能となる<sup>19)</sup>。さらに、ドラッグデリバリーの媒体<sup>20)</sup>やリチウムイオン電池のセパレーター<sup>21,22)</sup>等にも用いられる。これらの発展用途は、微細孔が機能性材料の設計に対して大きな可能性を秘めており、同時に各用途に対して適切なサイズ・体積分率の微細孔を与えることが必要不可欠であることを示している。このように、多孔構造を利用することで光学フィルムの更なる機能化を目指すことができる。

多孔構造を形成させるにはいくつかの手法がある。例えば、繊維結合を利用する方法、溶液キャスト等により成形した後に粒子を除去する方法、発泡成形、

プラスチックの変形を利用する方法、さらに相分離や乳化を利用する方法等である<sup>20,22-24)</sup>。相分離を利用する手法においては、空隙形成のために相分離後、分散相の成分が除去される。そのため、構造制御のためには使用する材料の相溶性が重要となる。

### 3-1-6 相分離と分散相形成

一般的によく知られるように、混合自由エネルギーは以下の式(3-8)により表される。

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (3-8)$$

( $\Delta H_{\text{mix}}$  : 混合エンタルピー、 $T$  : 温度、 $\Delta S_{\text{mix}}$  : 混合エントロピー)

式(3-8)は温度、および $\Delta H_{\text{mix}}$ により決定する相互作用パラメータが相溶／非相溶の基本的なパラメータであることを示している。これらの要因は分散相の形成を考える上で重要である。例えば、相分離を空隙形成に利用する場合、スピノーダル分解型の相分離が多数の分散相を形成させるという観点から望ましい<sup>25,26)</sup>。さらに、相分離は温度変化や物質間の相互作用の変化などの要因により引き起こされる可能性がある<sup>27,28)</sup>。

低分子材料の場合、一般的に温度  $T$  の上昇に伴い $\Delta G_{\text{mix}}$  が低下するため相溶となりやすい。一方、高分子材料においては高温領域で非相溶となる LCST 型相分離が数多く報告されている<sup>29,30)</sup>。これにはそれぞれの系において以下のような異なるメカニズムが考えられる<sup>30)</sup>。例えば 2 成分の特定の基の間に引力が働き、他の基の間には反発的な相互作用が働いている場合、温度上昇に伴い引力部分が減少して反発力が支配的となったときに相分離が生じる。また、混合によって局所的な自由体積が減少すると分子鎖の運動性が低下し、エントロピーが減少する。通常、この効果は高温側で大きくなるため、引力の効果を相殺し

て上回ることによって相分離が起こりうる。

また、高分子材料では延伸等によって生じる分子鎖の配向が相分離を引き起こす場合がある。相分離近傍のブレンド試料において、流動誘起相分離という現象を生じることが知られている。これは流動により、高分子鎖が配向するためにエントロピー損を生じ、その結果、相分離を生じるという現象であり、可塑剤とポリスチレンの系で初めて報告されている<sup>31)</sup>。反対に、一部の高分子ブレンドは流動に誘起されて濃度変動が抑えられ、相溶状態となることが報告されている<sup>32,33)</sup>。

以上のような現象を踏まえて、分散相の成長を制御するためには、相分離が生じる要因を突き止める必要がある。

### 3-1-7 相分離を利用した空隙形成と形態複屈折の発現

本研究では先述の問題を解決する新たな逆波長分散性フィルムの設計指針確立を目的として、配向複屈折に加えて空隙由来の形態複屈折を利用する方法を提案している。フィルム作成方法の概要を Figure 3-4 に示す。ナノ粒子の代わりに微細な空隙を利用することで大きな屈折率ゆらぎを与えて形態複屈折を得る。さらにそれを配向複屈折と合わせて波長依存性を制御する。

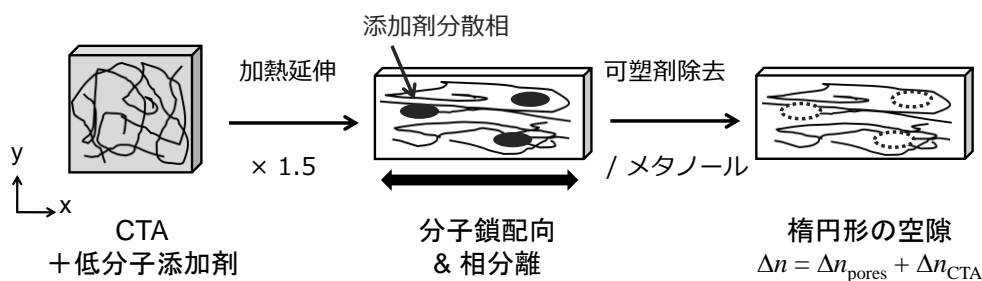


Figure 3-4 相分離を利用した異方性のある微細孔の形成方法

この方法では、溶液キャスト段階においては可塑剤が高分子中に分散しているが、加熱延伸の段階で相分離が生じる。その際に可塑剤分散相が延伸方向に引き伸ばされた形状となる。さらに、その状態から可塑剤を除去することで、楕円形の空隙が多数形成されることとなる。このように、得られるフィルムは最終的に可塑剤を除去するため、可塑剤を含まない単一材料によるフィルムとなる。そのため、耐熱性の低下やブリードアウト等の問題を一扫することができる。また、可塑化高分子の大きな問題点の一つであった相分離に対し、逆転の発想により、これを空隙の作製方法へ利用していることも本研究の大きな特長である。

この方法で得られたフィルムでは高分子鎖が配向しており、かつ空隙による構造的な異方性も生じているため、式(3-9)のように、各波長における全体の複屈折 $\Delta n_{\text{total}}(\lambda)$ は配向複屈折 $\Delta n_{\text{O}}(\lambda)$ と形態複屈折 $\Delta n_{\text{F}}(\lambda)$ を足し合わせた値となる。

$$\Delta n_{\text{total}}(\lambda) = \Delta n_{\text{O}}(\lambda) + \Delta n_{\text{F}}(\lambda) \quad (3-9)$$

以上の点を踏まえ、配向複屈折と形態複屈折の両方を利用した、新しい逆分散性フィルムの設計方法を検討した。

### 3-1-8 目的

本章では透明性や耐熱性に優れ、光学フィルムとして汎用的に使用されているセルローストリアセテート (CTA) と可塑剤を用いて延伸フィルムを作製し、可塑剤除去による面内複屈折の変化について検討する。空隙の形成には相分離することが条件となるため、相溶性の異なる可塑剤を用いて複屈折とフィルムの構造の変化を調査する。さらに、加熱延伸時の相分離ドメインや光線透過率を調査することで、可塑化 CTA における相分離機構を解明する。以上により、空隙による形態複屈折を利用した逆波長分散性フィルムの設計を目指す。

## 3-2 実験

### 3-2-1 原材料

本章では、セルロースアセテートとして CTA (ダイセル化学、LT-35 を用いた。CTA の詳細な諸特性は第2章に記載した。また、可塑剤として Diisodecyl adipate (DIDA) を主に使用し、相溶性の比較検討のために Diethyl phthalate (DEP)、を用いた。それぞれの可塑剤の構造を Figure 3-5 に、諸特性を Table 3-1 に示す。試料の溶解パラメータは Group contribution method<sup>34)</sup> により計算した。なお、可塑剤はどちらも室温において液体である。

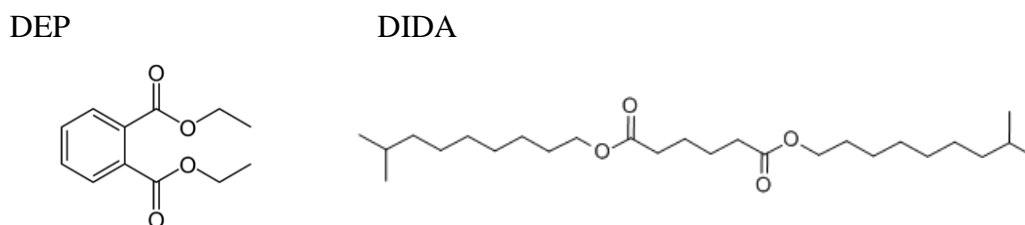


Figure 3-5 可塑剤の構造

Table 3-1 CTA および可塑剤の諸特性

	CTA	Plasticizer	
		DEP	DIDA
Solubility parameter ((MPa) <sup>1/2</sup> )	19.5	20.5	17.3
Refractive index (-)	1.48	1.50	1.45

溶解度パラメータの値より、CTA と相溶性が良いのは DEP であり、DIDA は相溶性に劣ると予想される。また、屈折率の値が CTA と可塑剤で大きく変わらないことから、可塑剤が相分離ドメインを形成する段階では複屈折は大きく変



化しない、すなわち形態複屈折は無視できると予想される。

### 3-2-2 試料調製

#### 3-2-2-1 溶液キャスト

CTA に対して可塑剤を 10phr、もしくは 15phr 加え、ジクロロメタンとメタノールの混合溶媒 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / \text{CH}_3\text{OH} = 90 / 10$ ) に溶解させて CTA 4 wt% 溶液を作製した。この溶液を、室温下、ガラスシャーレ (70 mm dia x 15 mm H) を用いてキャストすることで、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の透明なフィルムを得た。

#### 3-2-2-2 加熱一軸延伸

キャストフィルムをガラス転移温度以上で加熱一軸延伸した。加熱一軸延伸は、試料を加熱一軸延伸機 (UBM, S-1000) に引張型治具を備えて行った。試料は、初期長 10 mm、幅 10 mm、引張速度は 0.01, 0.05, 0.10  $\text{s}^{-1}$ 、延伸比 1.5 とし、10 分間加熱した後に延伸した。このとき、ひずみに対する応力を測定した。

#### 3-2-2-3 可塑剤除去

延伸した可塑化 CTA フィルムを、メタノール中に浸漬することで可塑剤を除去した。なお、浸漬時間は 6 時間とし、可塑剤の除去は重量変化、および FT-IR により確認した。

### 3-2-3 測定

#### 3-2-3-1 動的粘弾性の温度依存性

可塑剤の可塑化効果から相溶性を調査し、加熱延伸の温度を決定するために、強制振動型固体粘弾性測定装置 (UBM, E-4000) に引張型治具を取り付け、温度

範囲 -50 ~ 250 °C、周波数 10 Hz、昇温速度 2 °C /min の条件で動的引張弾性率の温度依存性を測定した。

#### 3-2-3-2 複屈折測定（面内複屈折 $\Delta n_{in}$ ）

延伸フィルムを 25 °C, 50%RH の恒温恒湿槽中で一晩以上調湿した後、多波長型位相差測定装置（王子計測機器, KOBRA-WPR）を用いて複屈折の波長依存性を測定した。試料の上下に偏光板（偏光子・検光子）を設置し、単一波長（449.9, 498.0, 548.0, 588.8, 628.8, 751.0 nm）の光を偏光子側から照射し、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した際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ている。

#### 3-2-3-3 走査型電子顕微鏡

CTA フィルムの構造を調べるために、走査型電子顕微鏡（SEM、日立 S-4100）を用いて観察を行った。装置の電子銃は冷陰極電界放出形、加速電圧は 20 kV である。なお、試料はすべて非導電性のため、イオンスパッタリング装置を用いて白金パラジウムでコーティングした後に SEM にて観察した。

#### 3-2-3-4 紫外可視分光光度計

紫外可視分光光度計（Perkin Elmer, Lambda 25）を用いて、波長 700 ~ 200 nm におけるフィルムの透明度を測定した。

### 3-3 結果と考察

#### 3-3-1 CTA と可塑剤の相溶性と空隙形成

##### 3-3-1-1 可塑化 CTA の動的粘弾性と可塑化効果

CTA および DEP, DIDA を 10 phr 加えたブレンドにおける、動的粘弾性測定の温度依存性の測定結果を Figure 3-6 に、損失弾性率  $E''$  のピーク温度、およびこの結果から決定した一軸延伸時の延伸温度  $T_{\text{draw}}$  を Table 3-2 に示す。損失弾性率  $E''$  のピーク温度をガラス転移点  $T_g$  とすると、CTA の  $T_g$  は 195 °C である。一般的に、可塑剤を添加することで可塑化効果によりガラス転移点  $T_g$  は低下する。DEP を添加したフィルムは  $T_g$  が 150 °C まで低下しており、これは可塑化効果によるものと考えられる。しかし、DIDA を添加したフィルムの場合、 $T_g$  はほとんど無可塑の CTA と変わらない。すなわち、可塑化効果が発現しにくいことが確認できる。これには CTA と可塑剤の相溶性が影響している。すなわち、DIDA は CTA との相溶性が良好でなく、少なくとも高温領域で相分離が生じていると考えられる。

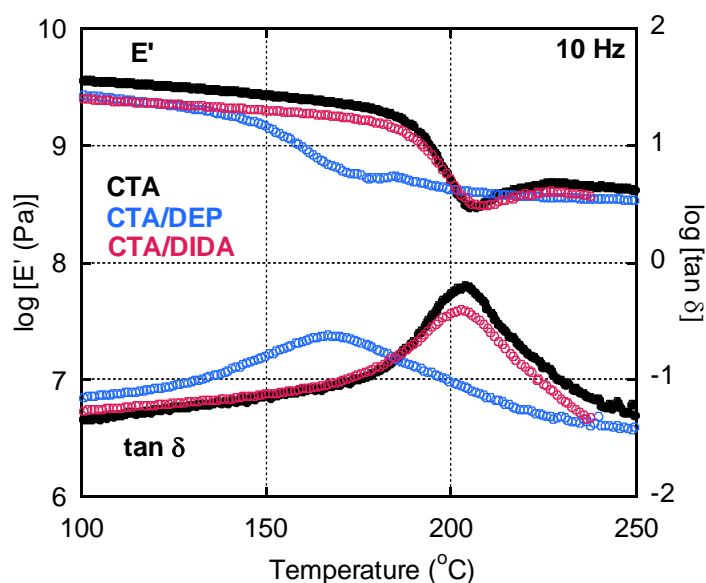


Figure 3-6 可塑化 CTA の動的粘弾性の温度依存性

Table 3-2 損失弾性率  $E''$  のピーク温度 ( $T_g$ ) と延伸温度 ( $T_{draw}$ )

	CTA	CTA/DEP	CTA/DIDA
$T_g$ (°C)	195	151	192
$T_{draw}$ (°C)	213	178	208

## 3-3-1-2 可塑化 CTA の複屈折

可塑化 CTA フィルムにおける加熱延伸時の応力-ひずみ曲線を Figure 3-7 に、延伸フィルムの面内複屈折の測定結果を Figure 3-8 に示す。なお、Table 3-2 に示した延伸温度  $T_{draw}$  は  $T_g + 10 \sim 15^\circ\text{C}$  を目安に、延伸時の応力ができるだけ等しくなる温度に設定した。加熱延伸時の応力がほぼ同じであるため、それぞれの試料の配向度は等しいとみなすことができる<sup>35)</sup>。無可塑 CTA の配向複屈折は負の正分散性を示し、各可塑剤はそれぞれ複屈折の値に影響を及ぼしていることが確認された。ここで、DIDA と比較すると DEP が複屈折を大きく変化させていることがわかる。これは、相溶状態にある可塑剤の場合、ネマチック相互作用<sup>8)</sup>によって可塑剤の配向複屈折が加わるためであると考えられる。この点からも、可塑剤の相溶性の影響が確認できる。ここで、DIDA が相分離をしていることを考えると、フィルム内部の可塑剤分散相が異方性のある形状をしている場合、形態複屈折が発現する可能性がある<sup>36)</sup>。ただし、Table 3-1 に示すように、これらの可塑剤の屈折率は CTA とほぼ同じ値であるため、可塑剤分散相に由来する形態複屈折は全体の複屈折に対してほとんど影響を及ぼしていないと考えられる。

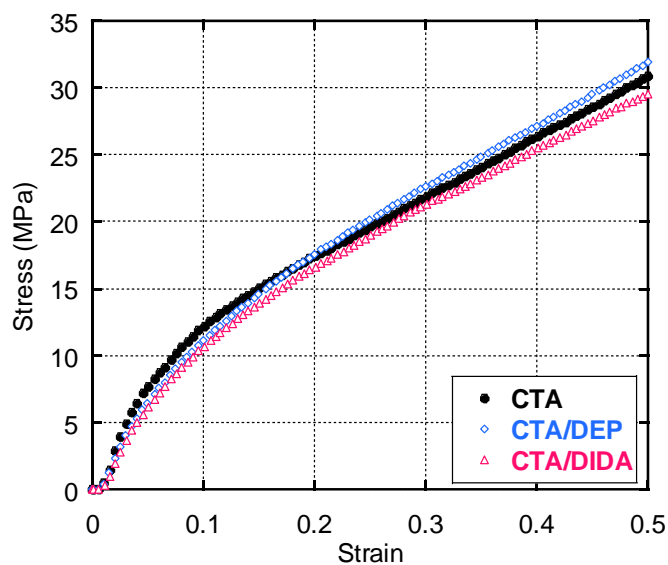


Figure 3-7 可塑化 CTA の応力-ひずみ曲線

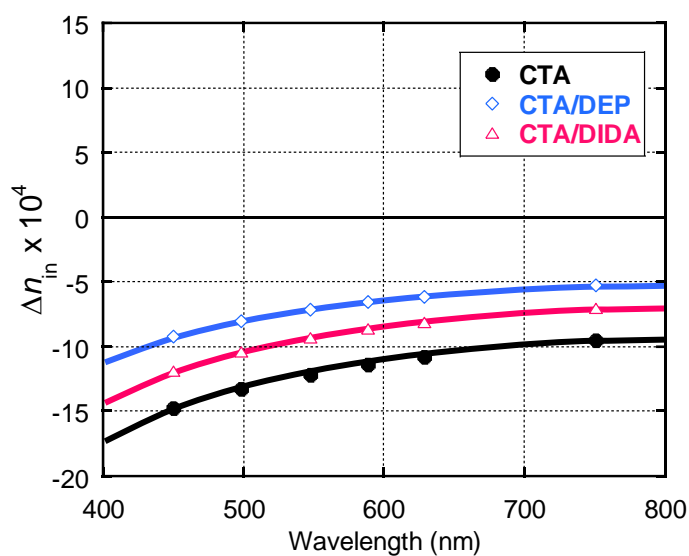


Figure 3-8 可塑化 CTA の面内複屈折

### 3-3-1-3 可塑剤除去後の複屈折

可塑化 CTA の延伸フィルムをメタノールに浸漬することで可塑剤を除去し、脱溶媒・調湿後に複屈折を再測定した。その結果を Figure 3-9 に示す。なお、FT-IR 測定により、可塑剤は全く検出できないほどに除去されていることを確認して

いる。無可塑の CTA についてはメタノール浸漬後も同様の複屈折を示すことから、溶媒による膨潤、収縮などは生じていないと考えられる。また、CTA/DEP については複屈折が低下している。これは可塑剤が除去されたことで本来の CTA の配向複屈折に近づいたためと考えられる。一方、CTA/DIDA では可塑剤除去後、負であった複屈折が正に変化している。さらに、波長依存性も正波長分散性から逆波長分散性へと変化した。可塑剤の CTA に対する相溶性の違いが、これらの現象に影響を及ぼしていると考えられる。

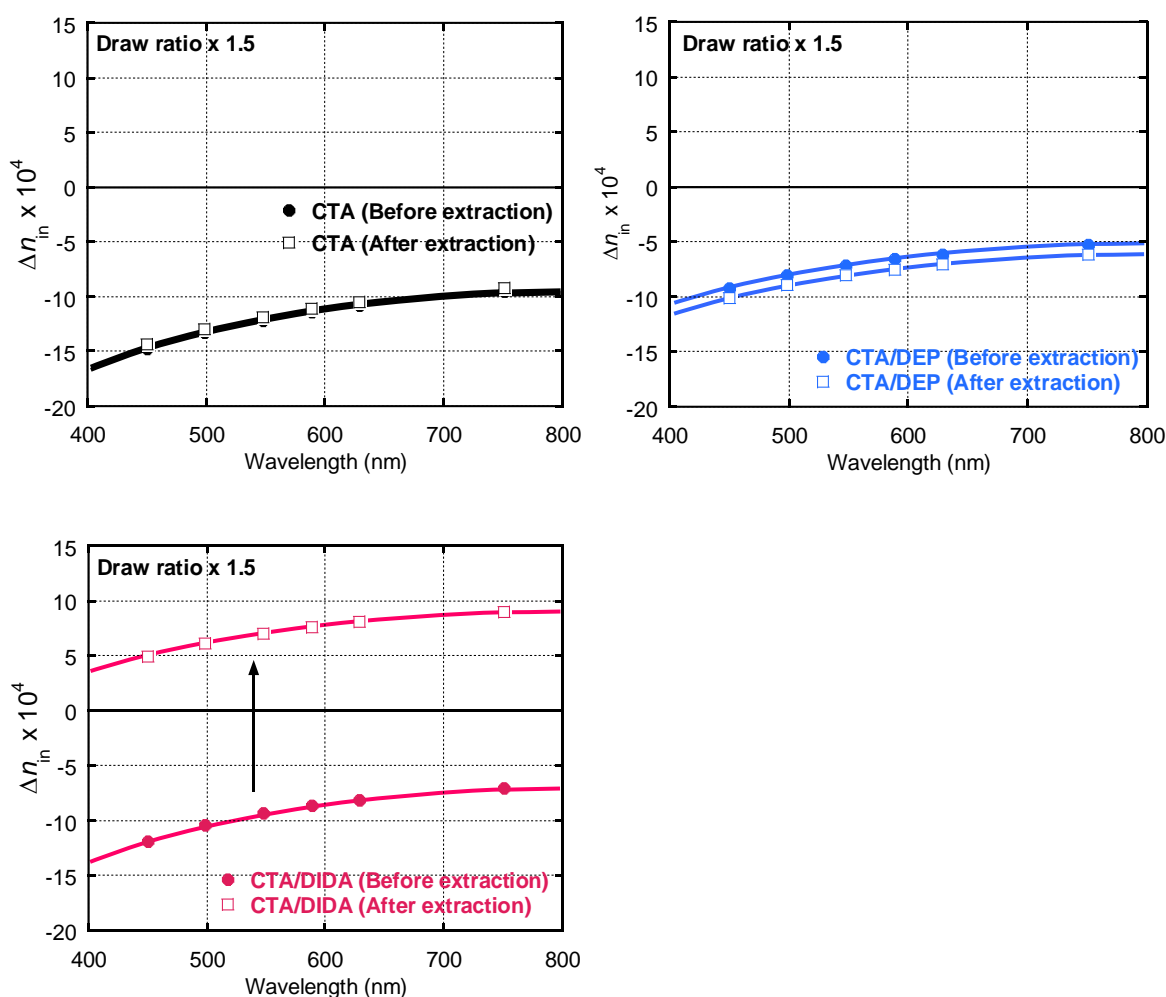


Figure 3-9 CTA および CTA/ DEP, CTA/DIDA 延伸フィルムの

可塑剤除去による複屈折の変化

3-3-1-4 相分離による空隙形成

可塑剤除去後の CTA フィルムを用いて、その構造を SEM にて観察した。Figure 3-10 に示すように、正波長分散性を示す CTA/DEP フィルムでは、可塑剤除去後に何も観測されなかった。一方、逆波長分散性を示す CTA/DIDA フィルムでは楕円形の空隙が多数形成されていることが確認された。これらの空隙は、SEM 画像より長軸約 500 nm、短軸約 200 nm 程度の楕円体であることがわかる。すなわち、これらの異方性のある構造が形態複屈折を与えていると考えられる。

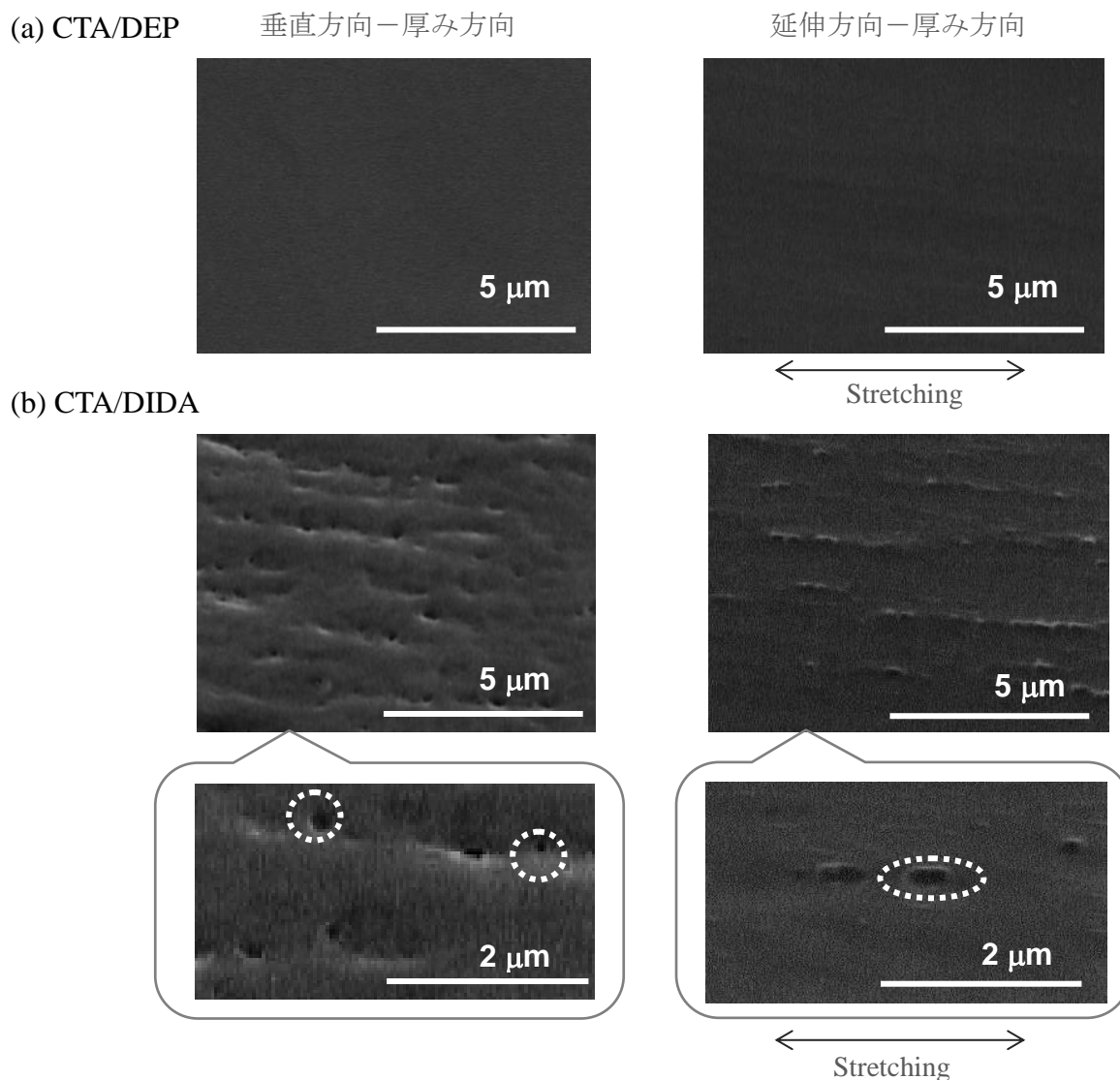


Figure 3-10 可塑化 CTA における可塑剤除去後の構造

## 3-3-1-5 空隙による光線透過率の変化

メタノール浸漬による可塑剤除去後の CTA フィルムにおける透明度を Figure 3-11 に示す。無可塑化 CTA や、正波長分散性を示す CTA/DEP フィルムと比較すると、逆分散性を示すフィルムは透明度がやや劣っていた。これは特に短波長側で顕著であり、空隙における光散乱が原因であると考えられる。すなわち、空隙サイズを十分に小さくすれば透明性は向上する。本来、形態複屈折は光学波長より小さい空間の屈折率ゆらぎにより生じるため、製品として使用可能な透明度を得ることは十分に可能であると予想される。

また、可視領域 400-700 nm における全光線透過率を Table 3-3 に示す。なお、空气中における理論上の全光線透過率  $T$  (%) は、表面反射率  $R$  を考慮して以下の式(3-10) (3-11)により算出される<sup>1,37)</sup>。

$$R = (n - n_{\text{air}})^2 / (n + n_{\text{air}})^2 \quad (3-10)$$

$$T = (1-R)^2 \times 100 \quad (3-11)$$

CTA の屈折率を 1.48 とすると、理論上の全光線透過率は 92.7% となる。Table 3-3 に示すように、可視領域においては可塑剤除去後の CTA/DIDA フィルムでも光線透過率 87% を示している。一般的な光学ディスプレイ用途においては可視光の制御が必要となるため、この値を向上させることが重要となる。



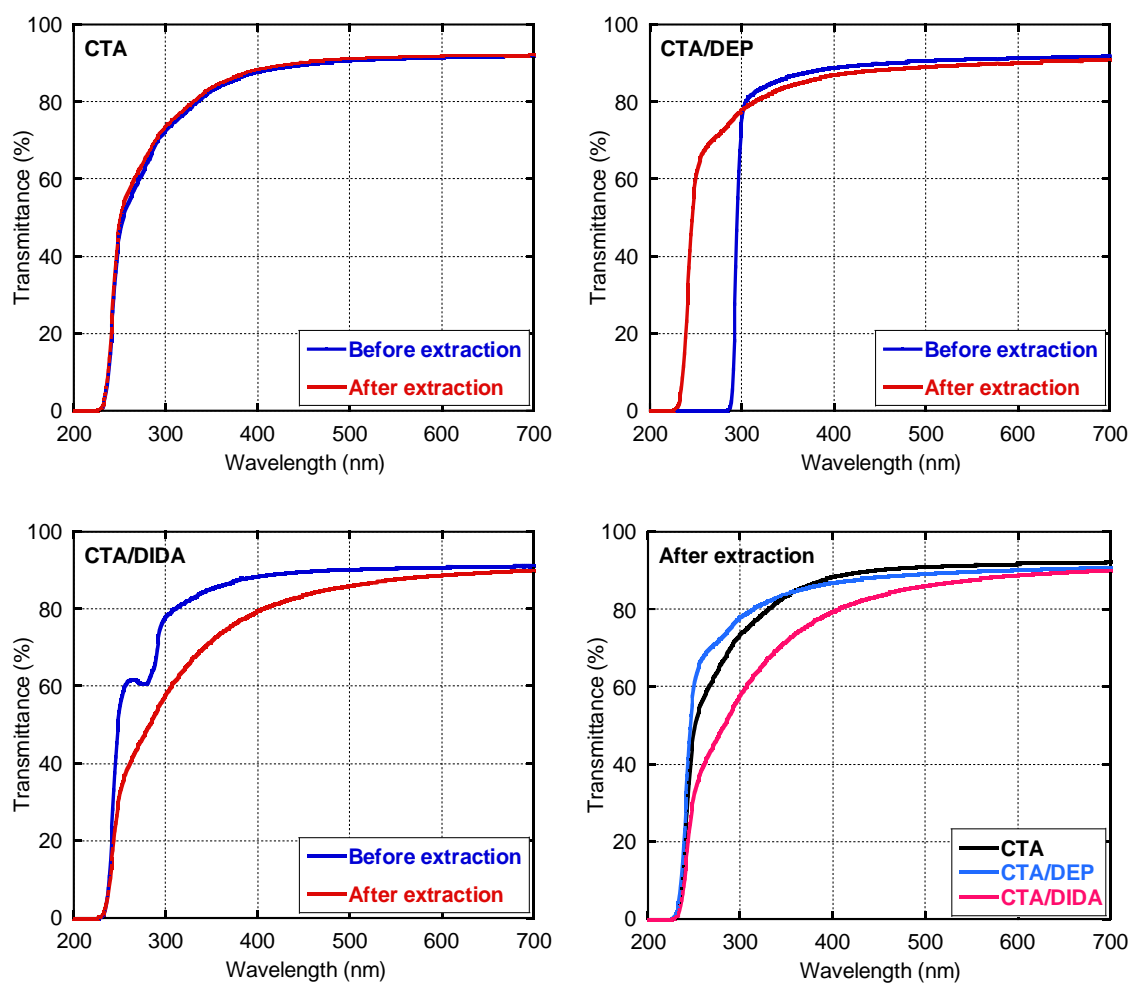


Figure 3-11 可塑化 CTA における可塑剤除去後の光線透過率

Table 3-3 波長 400-700 nm における全光線透過率

	Transmittance (%)		
	CTA	CTA/DEP	CTA/DIDA
Before	91.2	91.2	90.8
After	91.2	89.8	87.1

### 3-3-2 CTA と可塑剤の相分離による空隙形成制御

#### 3-3-2-1 可塑剤の相分離機構

フィルムの光線透過率、および形態複屈折を制御するために、CTA と可塑剤 DIDA を用いて、空隙の形状を決定する相分離機構について詳細に調査した。

フィルム調製は大きく 3 段階に分けられる。すなわち、溶液キャスト、延伸前の加熱処理、および一軸延伸である。本研究では溶液キャストの条件は変更せず、加熱段階と延伸段階の影響について検討した。

溶液キャストフィルム、延伸温度  $T_{\text{draw}}$  にて 10 分間加熱したフィルム、および加熱後に延伸したフィルムのそれぞれから可塑剤を除去し、それらの光線透過率を無可塑の CTA と比較した。Figure 3-12 に光線透過率、Table 3-4 に 400-700 nm の全光線透過率を示す。なお、無可塑の CTA も CTA/DIDA と同様にメタノール浸漬処理を行っている。Figure 3-12, Table 3-4 に示すように、キャストフィルムの段階では DIDA を添加したフィルムでも CTA フィルムと同等の値を示した。しかし、加熱処理後は CTA/DIDA の光線透過率が短波長側で大きく低下し、可視領域においても加熱前と顕著な差が観測された。また、延伸後は加熱後よりやや低い値を示した。これらの結果から、相分離による分散相の形成は主に加熱段階に生じていることが判明した。

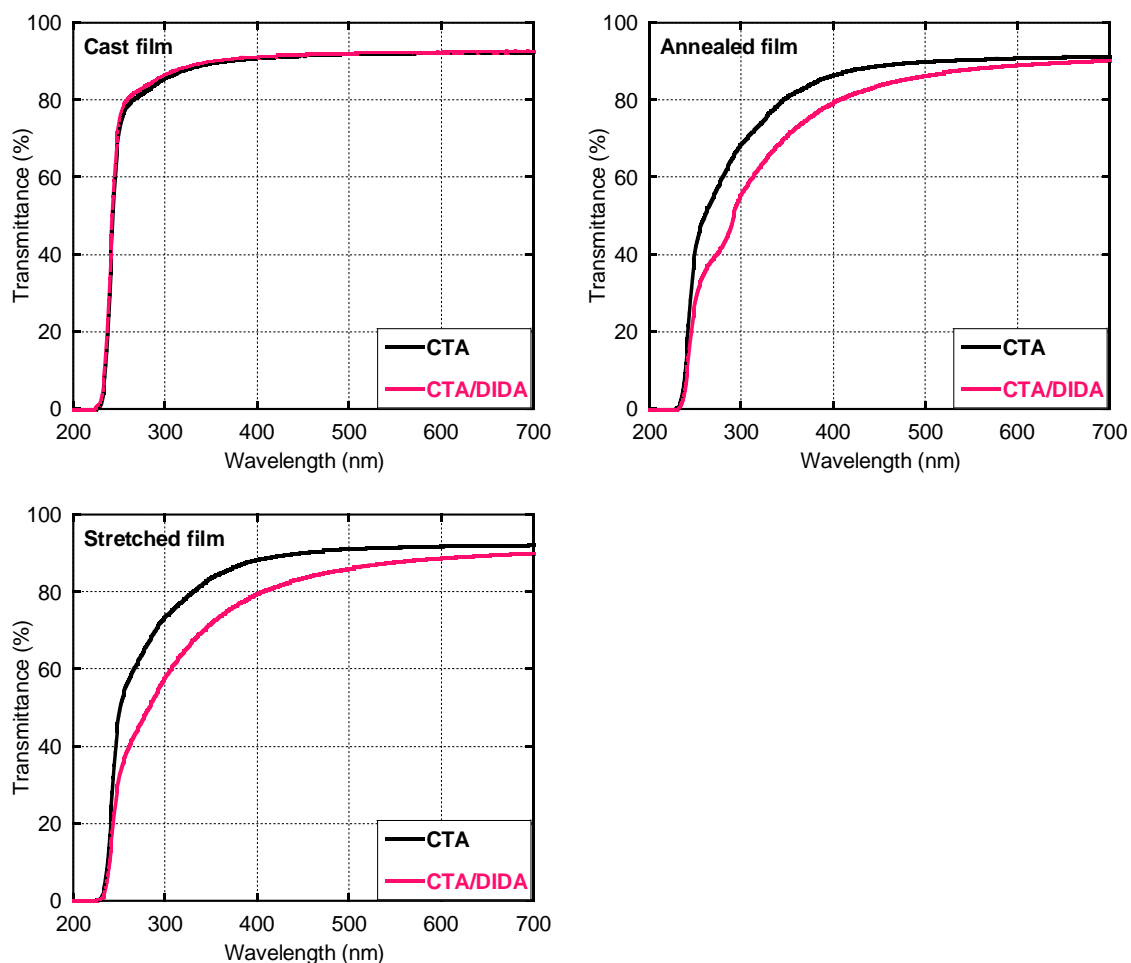


Figure 3-12 CTA, CTA/DIDA のキャストフィルム、加熱フィルム、  
延伸フィルムにおけるメタノール浸漬処理後の光線透過率

Table 3-4 CTA, CTA/DIDA フィルムにおけるメタノール浸漬処理後の  
全光線透過率 (400-700 nm)

	Transmittance (%)	
	CTA	CTA/DIDA
Cast	92.4	92.5
Annealed	91.2	87.4
Stretched	91.2	87.1

これらのCTA/DIDA フィルムの構造を観察した。その結果、Figure 3-13 に示すように、キャストフィルムの段階では空隙は観測されなかった。しかし、加熱処理後のフィルムにて小さな空隙が観測されたことから、この段階である程度の相分離が生じていることがわかる。さらに延伸後、空隙がやや大きくなるとともに延伸方向へ引き伸ばされた形状となった。すなわち、延伸によって分散相が成長すると共に延伸方向へ引き伸ばされて異方性のある形状になることが判明した。これらの観察結果は Figure 3-12 に示した光線透過率の結果と対応している。また、空隙のサイズや総体積分率の増大は、流動誘起相分離が生じたことを示唆する。

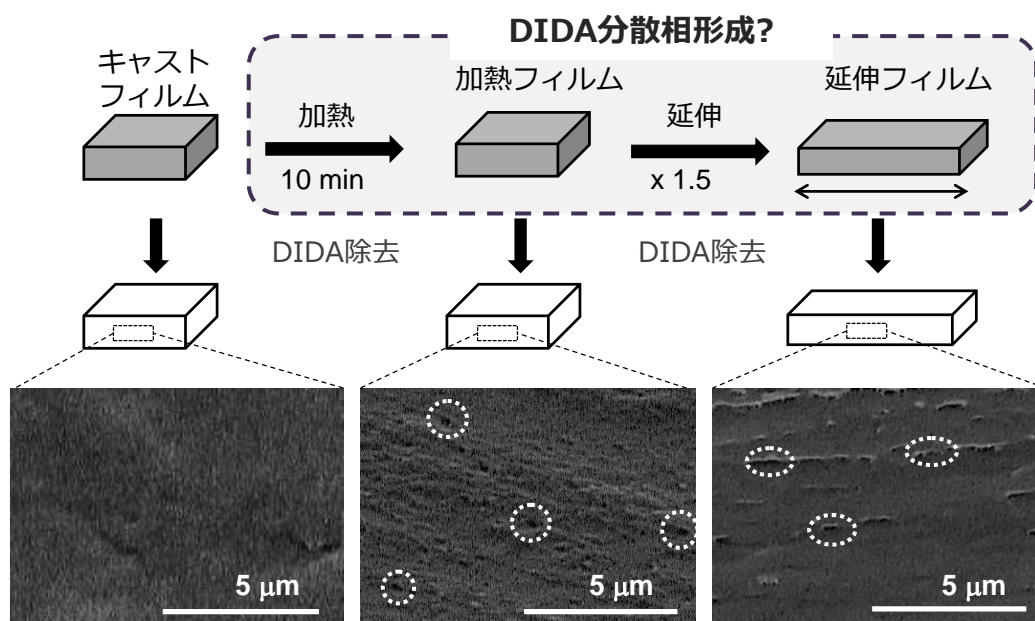


Figure 3-13 可塑化CTAにおける相分離ドメインの形成機構

すなわち、空隙のサイズおよび形状を制御するためには加熱延伸の条件が重要であり、このプロセスによって複屈折を制御できることが示唆された。

なお、DIDA を添加したフィルムであっても、キャストフィルムは透明であり、かつ、空隙が形成されていないことから、分子レベルで相溶している可能性が高い。これらのフィルムを熱処理することで相分離が生じていることから、LCST 型の相図を示す可能性が示唆される。

### 3-3-2-2 加熱一軸延伸条件による複屈折と光線透過率の変化

形態複屈折と光線透過率の制御方法を考える。前述の通り、形態複屈折の発現における要因は 2 成分の屈折率差と体積分率、および形状の異方性である。今回の系における 2 成分は CTA と空隙であるため、屈折率差は決定されている。そのため、形態複屈折を制御する上では空隙の体積分率とそのアスペクト比に考慮の余地がある。すなわち、形態複屈折を光線透過率と両立するには、サイズが小さく、かつアスペクト比の大きい空隙を多数形成させれば良い。

Figure3-14 に加熱時間による全光線透過率 (400-700 nm) の変化を示す。なお、CTA および CTA/DIDA は、どちらも CTA/DIDA の延伸温度である 208 °C にて加熱している。無可塑の CTA と比べて、CTA/DIDA フィルムの光線透過率は加熱時間に伴い低下していくことがわかる。これは DIDA 分散相が加熱に伴い成長することを示唆する。言い換えれば、加熱時間を短縮することで分散相の成長を抑え、光線透過率を上昇させることが可能となる。

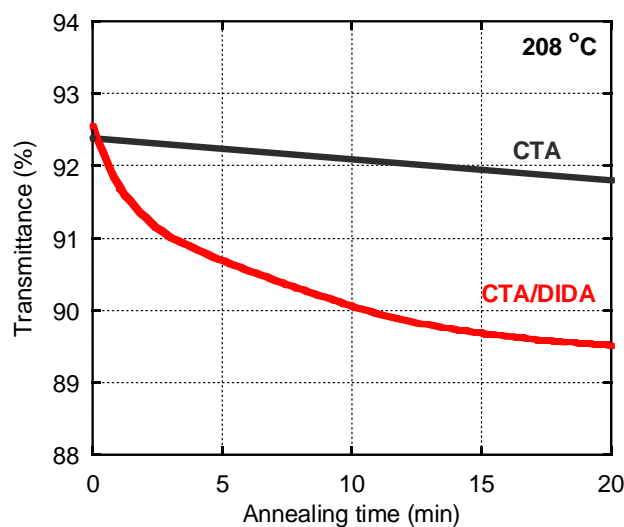


Figure 3-14 加熱に伴う全光線透過率の変化

次に、延伸段階の影響を調査した。Figure 3-15 に延伸速度  $0.01, 0.05, 0.10 \text{ s}^{-1}$  における CTA および CTA/DIDA フィルムの応力ひずみ曲線を示す。なお、延伸前の加熱処理は 10 分間行った。Figure 3-15 に示すように、延伸速度の増大とともに応力の値も増加する。これは非晶相の CTA 分子鎖の配向が強められたことを示唆する。

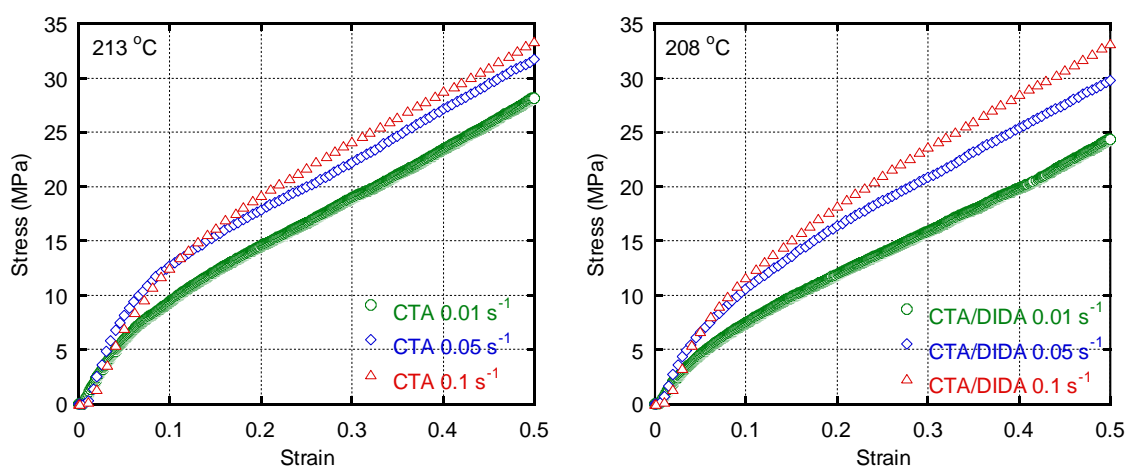


Figure 3-15 異なる延伸速度による加熱一軸延伸の応力ひずみ曲線

これらのフィルムの面内複屈折を Figure 3-16 に示す。無可塑の CTA は延伸速度、すなわち応力に関係なく一定の値を示す。CTA の配向複屈折に関する詳細な機構は第1章で述べたが、これにより空隙由来の形態複屈折を全体の複屈折の増減からそのまま評価することができる。CTA/DIDA フィルムの場合、DIDA 除去後の複屈折は延伸速度とともに増加した。

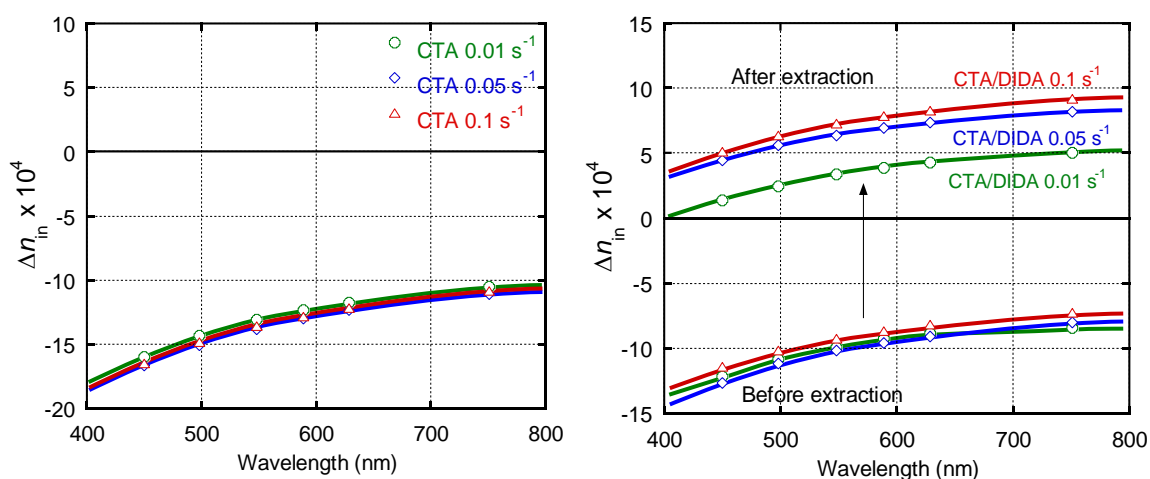


Figure 3-16 CTA, CTA/DIDA の延伸速度と複屈折変化

Figure 3-17 に、DIDA 除去後（メタノール浸漬後）の光線透過率を示す。延伸速度によらずほぼ同じ値を示していることから、Figure 3-16 の複屈折変化は CTA 分子鎖の配向に伴い、DIDA 分散相が引き伸ばされたことに起因すると考えられる。すなわち、フィルム延伸時の延伸速度を増大させることで、形態複屈折の値を増加させることが可能となる。

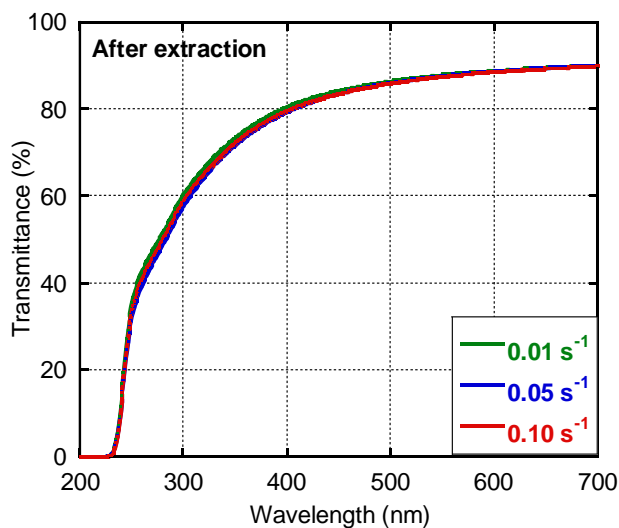


Figure 3-17 CTA/DIDA における延伸速度と光線透過率

### 3-3-2-3 フィルム調製条件による形態複屈折と光線透過率の制御

形態複屈折を大幅に増加させるには、分散相の体積分率を増やす必要がある。DIDA の添加量を 10phr から 15phr に増加させた。Figure 3-18 に示すように、面内複屈折が正の方向に増加した。ただし、全光線透過率も 86%に低下する。

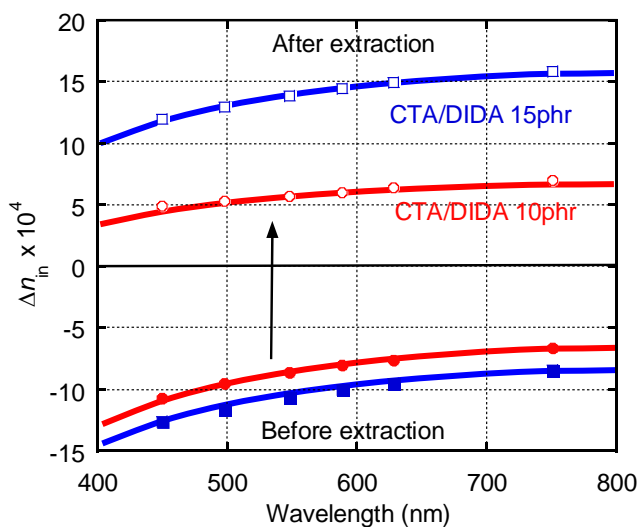


Figure 3-18 DIDA の添加量による複屈折変化



ここで、前項の結果をもとに、加熱時間を10分から1分に短縮し、延伸速度を $0.05\text{ s}^{-1}$ から $0.10\text{ s}^{-1}$ に速めた。そのときの複屈折変化をFigure 3-19に、全光線透過率の変化をTable 3-5に示す。加熱延伸条件を変化させることで、高い形態複屈折を得た状態で全光線透過率が88.6%に向上した。これは、加熱延伸時の条件によって、空隙の形状がより理想的な状態に近づいたことを示唆している。

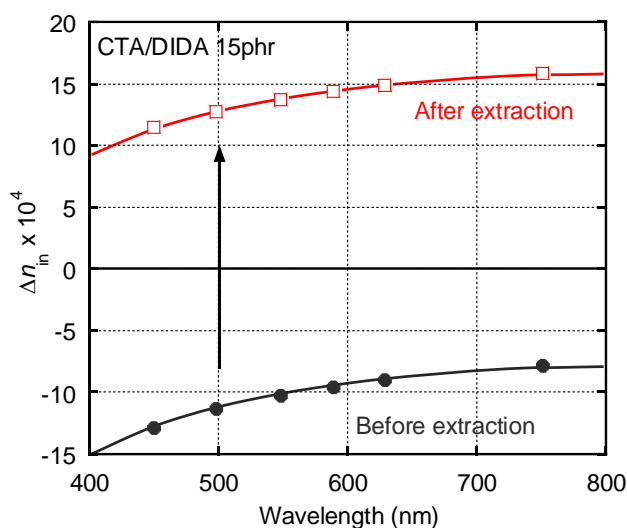


Figure 3-19 DIDA 添加量 15phr、加熱処理 1 分、延伸速度  $0.10\text{ s}^{-1}$  にて作成したフィルムの面内複屈折の変化

Table 3-5 DIDA 添加量 15 phr のフィルムにおける加熱一軸延伸条件と全光線透過率

Annealing time (min)	Strain rates ( $\text{s}^{-1}$ )	Transmittance (%)
10	0.05	86.3
1	0.1	88.6

以上の結果は、フィルム調製条件を考慮することで、形態複屈折と光線透過率の両立が可能であることを示している。

### 3-4 結言

CTA に相溶性の異なる可塑剤 DEP、DIDA を添加したフィルムを用いて、加熱延伸が複屈折と構造変化に及ぼす影響を検討した。無可塑の CTA の複屈折はメタノール浸漬による影響が無く、延伸フィルムは負の複屈折を示す。また、CTA との相溶性に優れる DEP を用いた延伸フィルムも負の複屈折を示し、可塑剤除去後は無可塑 CTA と同程度の複屈折を示す。本試験片では DEP が相溶していることからネマチック相互作用により複屈折が変化したと考えられる。そのため、DEP 抽出後は CTA に近い複屈折となる。これに対し、DIDA を用いたフィルムは可塑剤除去により正の複屈折となり、かつ逆波長分散性を示した。可塑剤除去後のフィルムを SEM にて観察すると、逆波長分散性を発現したフィルムでは多孔構造が形成されていることがわかった。すなわち、CTA と可塑剤の相分離によって形成された多孔構造による形態複屈折が正の値として全体の複屈折に寄与し、負の複屈折となる CTA の配向複屈折とあわせることで逆分散性を示したと考えられる。さらに、可塑剤添加量や加熱延伸条件を考慮することで、形態複屈折と同時にフィルムの光線透過率を向上させることに成功した。このように、可塑剤の添加量や加熱一軸延伸の条件を調整することで、光散乱を抑えつつ逆波長分散性を得る手法を確立した。

## 参考文献

- 1) 佐藤勝昭 著, 「光と磁気」(現代人の物理 1), 初版, 株式会社朝倉書店 (1988).
- 2) 高分子学会 編, 「ディスプレイ用材料」, 初版, 共立出版株式会社 (2012).
- 3) Yamaguchi, M., Okada, K., Abd Manaf, M. E., Shiroyama, Y., Iwasaki, T., Okamoto, K., *Macromolecules*. 42 (22), 9034–9040 (2009).
- 4) Yamaguchi, M., Abd Manaf, M. E., Songsurang, K., Nobukawa, S., *Cellulose*, 19, 601–613 (2012).
- 5) Okaniwa, M., Kawashima, N., Kaizu, M., Mutsuga, Y., *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, 51, 3132–3143 (2013).
- 6) Uchiyama, A., Yatabe, T., *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 (6A), 6941–6945 (2003).
- 7) Kuboyama, K., Kuroda, T., Ougizawa, T., *Macromol. Symp.*, 249–250 (1), 641–646 (2007).
- 8) Abd Manaf, M. E., Tsuji, M., Shiroyama, Y., Yamaguchi, M., *Macromolecules*, 44 (10), 3942–3949 (2011).
- 9) Ibn-Elhaj, M., Schadt, M., *Nature*, 410, 796–799 (2001).
- 10) Born, M., Wolf, E., *Principles of Optics*, 7th ed., London, Cambridge University Press, p. 735 (1999).
- 11) Richter, I., Sun, P. C., Xu, F., Fainman, Y., *App. Opt.*, 34, 2421–2429 (1995).
- 12) 今榮真紀子, 宮越博史, 増田修, 古田和三, 「構造的複屈折を用いた広帯域 1/4 波長板の最適設計」, *Konica Minolta Technology Report*, 3, 62–67 (2006).
- 13) 柴山充弘, 佐藤尚弘, 岩井俊昭, 木村康之 編著, 「光散乱法の基礎と応用」, 第1刷, 株式会社講談社 (2014).
- 14) 高分子学会 編, 「透明プラスチックの最前線」, 初版, 株式会社エヌ・ティー・エス (2006).

- 15) 西泰男, 坂井繁一, 東野楠, 町田裕一, 吉田康二郎, *Konica Minolta Technology Report*, 10, 114-117 (2013).
- 16) Silverstein, M. S., Cameron, N. R. Hillmyer, M. A. *Porous Polymers*, Hoboken, Wiley (2011).
- 17) Wakao, N., Smith, J. M., *Ind. Eng. Chem. Fundam*, 3 (2), 123-127 (1964).
- 18) Arenas, J. P., Crocker, M. J., *Sound Vib.*, 12-17 (2010).
- 19) Clyne, T. W., Golosnoy, I. O., Tan, J. C., Markaki, A. E., *Phil. Trans. Roy. Soc. A* 364 (1838), 125–146 (2006).
- 20) Selvam, S., Chang, W. V., Nakamura, T., Samant, D. M., Thomas, P. B., Trousdale, M. D., *Tissue Eng. Part C*, 15 (3), 463-474(2009).
- 21) Love, C. T., *J. Power Sources*, 196 (5), 2905-2912 (2011).
- 22) Phulkerd, P., Hagihara, H., Nobukawa, S., Uchiyama, Y., Yamaguchi, M., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 51 (11), 897-906 (2013).
- 23) Mikos, A. G., Temenoff, J. S., *Electron. J. Biotechnol.* 3 (2), 1-6 (2000).
- 24) Samthong, C., Seemork, S., Nobukawa, S., Yamaguchi, M., Praserttham, P., Somwangthanoj, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 132 (6), 41415 (8 pages) (2015).
- 25) Olmsted, P. D., Poon, W. C. K., McLeish, T. C. B., Terrill, N. J., Ryan, A. J., *Phys. Rev. Lett.* 81, 373-376 (1998).
- 26) Matsuba, G., Kaji, K., Nishida, K., Kanaya, T., Imai, M., *Polym. J.* 31 (9), 722-727 (1999).
- 27) Rangel-Nafaile, C., Metzner, A. B. & Wissbrun, K. F., *Macromolecules* 17 (6), 1187-1195 (1984).
- 28) Lee, H. J., Jung, B., Kang, Y. S., Lee, H., *J. Membrane Sci.*, 245, (1-2), 103-112 (2004).

- 29) 佐々木裕, 東亜合成グループ研究年報, 12, 14-20 (2009).
- 30) ストローブル 著, 深尾浩次, 宮本嘉久, 宮地英紀, 林久夫 共訳, 「高分子の物理 – 構造と物性を理解するために」, 初版, シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社, pp. 81-128 (2001).
- 31) Yanase, H., Moldenaers P., Mewis, J., Abetz, V., Van Egmond, J., Fuller, G. G., *Rheologica Acta*, 30 (1), 89-97 (1991).
- 32) Mazich, K. A., Carr, S. H., *J. Appl. Phys.* 54 (10), 5511-5514 (1983).
- 33) Hindawi, I., Higgins, J. S., Galambos, A. F., Weiss, R. A., *Macromolecules*, 23 (2), 670-674 (1990).
- 34) Grulke, E. A. Solubility parameter values, Chapter 7 in *Polymer Handbook*, Vol. 2, New York, Wiley-Interscience, pp. 675-711 (2003).
- 35) Treloar, L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*, Oxford, Clarendon Press (1958).
- 36) Born, M., Wolf, E., *Principles of Optics*, 2nd ed., Pergamon, Oxford (1964).
- 37) 井手文雄 著, 「特性別にわかる実用高分子材料」, 工業調査会, p. 180 (2002).

## 第4章 配向したポリエチレンフィルムの光学異方性

### 4-1 緒言

#### 4-1-1 高分子の結晶と複屈折

高分子材料における光学特性は、分子鎖の配向状態や高次構造を知る上でも重要となる。特に結晶性高分子においては、結晶の構造やその体積分率が複屈折を含む光学特性に大きな影響を及ぼす。

高分子鎖が一方向に強く配向している場合、伸びきり鎖結晶が得られることがある。しかしながら、分子鎖すべてが規則的に配列するためには、からみ合いの解消やエントロピー障壁を越えなければならず、巨大な高分子鎖が完全に結晶化するのはほぼ不可能である<sup>1-3)</sup>。そのため、結晶性高分子であっても非晶領域が必ず存在する。一般的に、高分子熔融体を徐冷すると、分子鎖が規則的に折り畳まれながら板状の結晶が成長する。このような結晶をラメラ晶と呼び、このラメラ晶が積み重なった積層ラメラ構造や、ラメラ晶が放射状に成長した球晶が結晶性高分子においてよく観察される<sup>1-3)</sup>。なお、ポリエチレンの場合、球晶内部ではラメラが規則的にねじれながら3次元的に成長する<sup>4)</sup>。

一般的に、結晶と非晶の屈折率差が大きく、かつ結晶構造が異方的に成長している場合には形態複屈折が観測されることがある。形態複屈折の符号は屈折率の異なる領域がどのような形状で存在するかによって決定づけられるため、結晶の配向方向によって変化する。また、第1章で示した式(1-9) (1-10) (1-11) (1-12)からわかるように、二つの領域の体積分率が等しいときに形態複屈折は最大となる。さらに、配向した結晶性高分子のフィルムでは、配向複屈折ももちろん生じる。一般的には結晶領域の分子配向が配向複屈折を決定づけるが、延伸フィルムでは非晶領域の配向も無視できない<sup>5)</sup>。このように、結晶の構造とそ

の配向度は、結晶性高分子材料における光学異方性を考える上で極めて重要な観点となる。さらに、結晶構造に由来する形態複屈折と配向複屈折を制御することができれば、第3章で述べたような「単独材料における複屈折の波長依存性制御」が可能となる。

#### 4-1-2 流動場における結晶形成とその構造

高分子材料の結晶構造は、化学構造や立体規則性、分子量とその分布、分岐構造によって異なる。さらに、分子鎖の構造的な因子だけでなく外場の影響を強く受ける<sup>6,7)</sup>。すなわち結晶性高分子については、高分子固有の性質と成形条件が複雑に関連した結晶化が生じる。そのため、構造形成の過程は非晶性高分子と比べてはるかに複雑である<sup>1-8)</sup>。結晶性高分子を静止場にて結晶化させると球晶が形成されることが多い。一方、流動場にて結晶化させると、分子鎖の配向による異方的な二次核形成や特異な高次構造を形成することがある。溶液や溶融体の流動結晶化においては「シシケバブ構造」を形成することが知られている。これは伸長鎖からなるシシと折たたみ鎖結晶ラメラからなるケバブにより構成されている。金谷<sup>8)</sup>の報告によると、まずシシ前駆体がせん断流動による配向に誘起されて生成する。さらに、シシを核としてケバブ構造（ラメラ晶前駆体）がエピタキシー的に生成し、その後、ケバブが明確な結晶格子を生成する。ここで、金谷<sup>9)</sup>はシシケバブ構造の形成とせん断速度の関係を Figure 4-1 のようにまとめている。また、彦坂ら<sup>10)</sup>はポリプロピレン等を対象とし、伸長流動場において形成される結晶の厚みが著しく大きくなることを報告している。このように、流動場において形成される結晶構造は、流動様式やその応力に大きな影響を受ける。

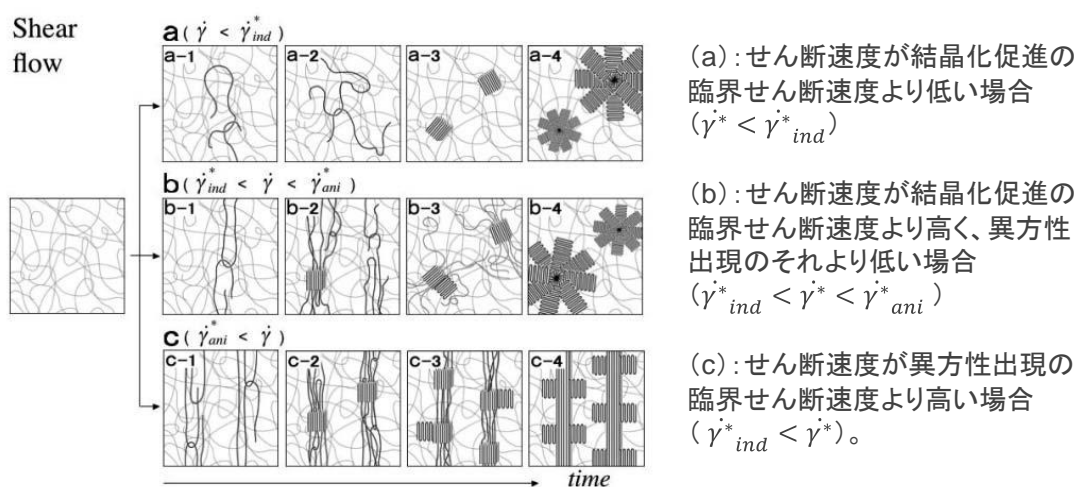


Figure 4-1 シンケバブ生成機構の模式図<sup>9)</sup>

#### 4-1-3 ポリエチレンの成形方法と結晶構造

結晶性高分子の代表的な例の一つがポリエチレンである。一般的に良く知られているように、ポリエチレンはその分岐構造に応じて高密度ポリエチレン (HDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE) 等に分類され、それぞれ結晶化度や力学的性質も異なる<sup>7,11)</sup>。ポリエチレンは容器や包装材、日用品等に多く利用されている<sup>12)</sup>他、超高分子量ポリエチレン (UHMW-PE) を用いた生体材料等の開発も行われており<sup>13)</sup>、汎用材料として活用される以外に機能性材料への応用研究も進められている。

ポリエチレンの場合、希薄溶液中で徐々に結晶化させた場合はピラミッド状の単結晶、熔融状態等で静置して結晶化させた場合は球晶を形成することが知られている<sup>1-4, 14)</sup>。しかし、一般用途においてはインフレーション成形などの押出成形や射出成形にて賦形されるため、流動場での結晶成長およびその構造を考慮する必要がある。ポリエチレンを流動場で結晶化させると伸長鎖とそれを



核として成長する折りたたみ結晶が生成することがある。前述のシシケバブ構造と同じであるが、ポリエチレンフィルムの場合には row-nucleated structure と呼ばれる<sup>15,16)</sup>。流動方向 (Machine direction, MD) に配向したシシの直径は 9 nm 程度であり<sup>17,18)</sup>、高分子量成分<sup>17,19)</sup>や短鎖分岐の少ない成分<sup>12)</sup>が存在すると、それらがシシとなることが知られている。シシからラメラ結晶が成長するが、その方向は MD に対して垂直方向、すなわち、フィルム面内で MD に垂直な方向 (Transverse Direction, TD) と厚み方向 (Normal Direction, ND) からなる面 (ND-TD 面) に一軸対称的に成長する<sup>20-22)</sup>。なお、一般的な成形方法で得られるポリエチレン結晶は斜方晶であり、その場合、結晶  $b$  軸がラメラ成長方向、 $c$  軸が分子鎖方向、 $a$  軸が  $b, c$  軸に対する垂直軸となる。

Figure 4-2 に、row-nucleated structure におけるラメラ結晶の代表例を示す<sup>15)</sup>。左図ではラメラがねじれることなく流れと垂直方向に成長している。このような構造は Keller/Machin Type II 構造、または  $c$ -structure と呼ばれており<sup>15,16)</sup>、インフレーションフィルムでは HDPE のみに観測されると考えられてきた<sup>21-23)</sup>。Lu と Sue<sup>24)</sup>は LLDPE でも本構造が観測されるがラメラ内の分子鎖はラメラ法線方向から傾いていると報告している。一方、右図では結晶ラメラがねじれながら成長し、 $a$  軸と  $c$  軸が  $b$  軸 (TD) 周りを回転している。これは Keller/Machin Type I 構造、または  $a$ -structure と呼ばれている。この構造ではラメラが規則正しくねじれるのではなく、ラメラ晶の幅方向 ( $a$  軸) が優先的に MD 配向すると報告されている。なお、本構造に関して先駆的な研究を行った Keller と Machin<sup>15)</sup>も  $a$  軸配向したラメラの存在を TEM 観察により確認しており、flat-on-view と記述している。

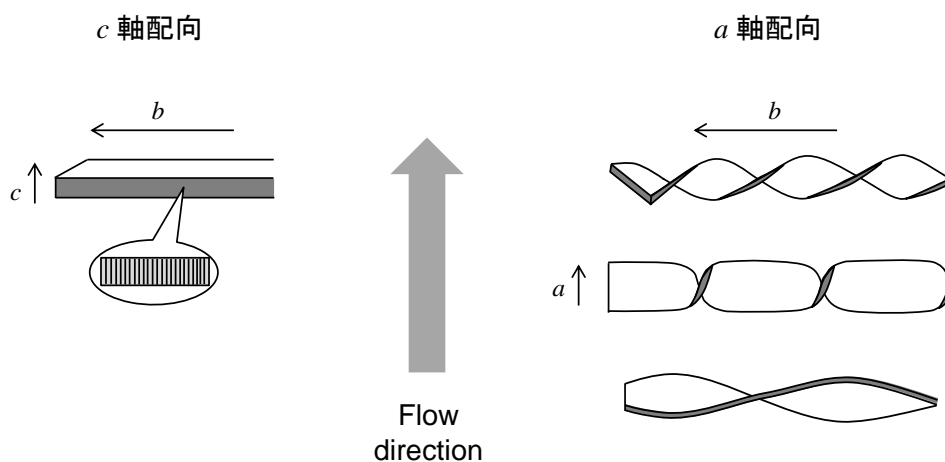


Figure 4-2 流動場におけるポリエチレンの結晶構造<sup>15)</sup>

上記の構造は、成形方法と密接に関連付けられる。例えばインフレーション成形では、Figure 4-3 に示すように、円筒状のダイより押し出された溶融体に空気を吹き込み、その後巻き取ることでチューブ状のフィルムが得られる<sup>27)</sup>。

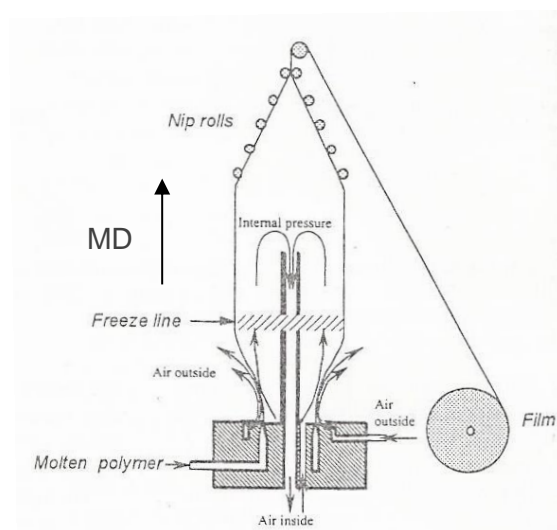


Figure 4-3 インフレーション成形<sup>27)</sup>

このような成形法においては、フィルムの巻き取りによる MD への延伸と同時に、空気の吹き込みによる TD への延伸も生じる。その結果、MD への延伸性が弱まり、インフレーション成形されたポリエチレンフィルムの多くは *a*-structure のようなねじれ構造を形成する<sup>11)</sup>。流動方向への応力が高くなるに従い、そのねじれは弱まり *c* 軸配向性が強くなる<sup>17)</sup>。ここで、ラメラのねじれと分子鎖の配向を考える。ラメラが一定の周期で規則正しくねじれたとすると、*a* 軸の配向度  $F_a$  と *c* 軸の配向度  $F_c$  は Figure 4-4 に示すように変化する<sup>8)</sup>。ただし、前述したように通常はそのねじれが途中で止まっていたり、あるいは *a* 軸配向性がより強い状態となっている<sup>15)</sup>。また、巻き取り速度が速くなると MD への応力が高くなり、*c* 軸配向性が強まる<sup>27)</sup>。Figure 4-5 にはその様子を示している。なお、row-nucleated structure はインフレーションフィルムのみならず T ダイ成形されたフィルムにも観測されることが知られている<sup>5)</sup>。

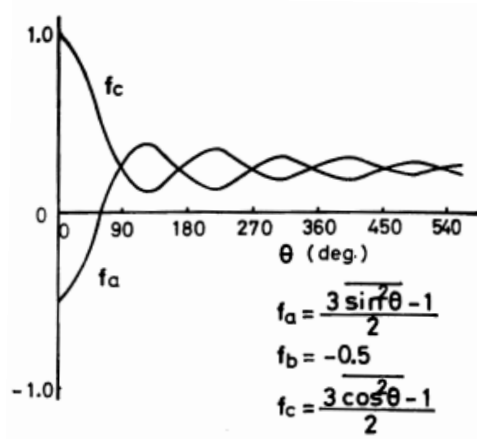
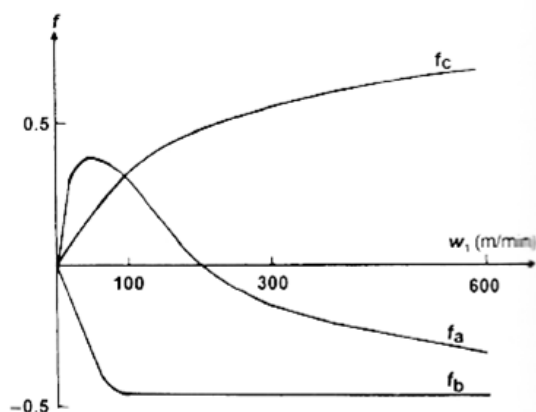


Figure 4-4 ラメラのねじれに伴う *a* 軸および *c* 軸の配向度変化<sup>8)</sup>

Figure 4-5 巻き取り速度による結晶配向度の変化<sup>27)</sup>

このような結晶構造の違いは、複屈折にも大きな影響を与える。前章にて述べたように、配向複屈折は分子の固有複屈折と配向度により決定づけられる<sup>28,29)</sup>。ポリエチレンの固有複屈折は文献により異なる<sup>28,30)</sup>が、いずれの場合も符号は正であり、従って分子鎖が流動方向に配向した場合は配向複屈折が正となる。

前述のように結晶ラメラ中には分子鎖が密に折りたたまれているため、結晶ラメラを配向関数 1、すなわち完全配向の領域と捉えることもできる。そのため、結晶化度やその配向度が配向複屈折を大きく左右する。さらに、結晶がねじれ構造を形成する場合、分子鎖方向に対応する  $c$  軸が  $b$  軸まわりを回転することになるため、ねじれの程度が複屈折に多大な影響を及ぼすと考えられる。

また、Table 4-1 に示すように、ポリエチレンは結晶と非晶の屈折率差が大きい<sup>31)</sup>。さらに、row-nucleated structure を形成した場合は結晶が異方的に成長しているため、形態複屈折が発現しうる。ポリエチレンを含む結晶性高分子の形態複屈折については過去にも報告が行われており<sup>32,33)</sup>、フィルム全体の複屈折に大きく影響することが知られている。形態複屈折の程度については、例えば高屈折率の液体を非晶領域に浸透させることで評価可能である。なお、インフレ

ーションフィルムの場合、 $b$  軸は主に TD 方向に配向するため、結晶の成長が極端に低い場合を除いて形態複屈折は負の値を示すと考えられる。ただし、結晶性高分子における形態複屈折の波長依存性については十分に検討されておらず、知見の深化が求められている。

Table 4-1 ポリエチレンの結晶 ( $a, b, c$  軸) と非晶の屈折率 (文献値) <sup>31)</sup>

$n_{a,b}$	$n_c$	$n_{amorphous}$
1.520	1.582	1.490

このように、ポリエチレンフィルムにおける結晶ラメラは、結晶内分子鎖の配向による配向複屈折と、結晶/非晶の屈折率差による形態複屈折の双方に寄与すると考えられる。そのため、フィルム全体の複屈折は結晶構造の変化に伴い大きく変化すると予想される。

第3章では負の配向複屈折を示す材料 (CTA) に正の形態複屈折 (楕円形の空隙) を組み合わせて逆波長分散性を発現させた。ここで、ポリエチレンを含む多くの高分子材料は正の配向複屈折を示すことが知られており、逆波長分散性を発現させるためには負の形態複屈折を足し合わせる必要がある。しかし、第3章で提案した手法では空隙が延伸方向に引き伸ばされた形状となり、形態複屈折は必ず正となる。すなわち、形態複屈折が負となる構造を付与することはできない。そのため、正の配向複屈折と同時に負の形態複屈折を示しうる結晶性高分子の複屈折の発現機構を詳細に解明することは、逆波長分散性フィルム等の光学フィルムを設計する上で重要な知見となる。

#### 4-1-4 目的

フィルム成形されたポリエチレンの複屈折、および高次構造を解析することで、結晶構造と複屈折の関係を解明する。さらに、結晶／非晶の屈折率差によって生じる形態複屈折について知見を深めるとともに、その波長依存性について検討する。これにより、単独材料から成るフィルムにおける複屈折の波長依存性制御について、新たな材料設計手法を提案する。

## 4-2 実験

## 4-2-1 試料

インフレーション成形 (Tubular-blowing) または T ダイ成形 (T-die) されたポリエチレンフィルム 8 種を試料として用いた。原材料は HDPE 2 種, LLDPE 4 種, LDPE 2 種であり、いずれも日本ポリエチレンにより製造されている。原材料の一覧を Table 4-2 に示す。HDPE と LLDPE-4 を除く LLDPE はチーグララー・ナッタ触媒で、LLDPE-4 はメタロセン触媒によって製造されている。また、LDPE-1 はチューブラー法、LDPE-2 はオートクレーブ法で製造されている。インフレーション成形は 50 mm $\phi$  の円筒ダイを取り付け、ブロー比 2.1 で実施した。ダイの温度は 190 °C である。また、T ダイ成形は 230 °C で実施した。

Table 4-2 試料一覧

Codes	Comonomer	Density (kg/m <sup>3</sup> )	MFI <sup>*</sup> (g/10min)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	Method	Thickness ( $\mu$ m)
HDPE-1	-	963	7.0	1.4	8.2	T-die	23
HDPE-2	-	960	0.9	1.8	13.6	Tubular	23
LLDPE-1	C4	936	1.5	2.8	11.3	Tubular	30
LLDPE-2	C4	925	1.1	3.0	11.7	Tubular	27
LLDPE-3	C4	921	1.1	3.3	12.7	Tubular	31
LLDPE-4	C6	921	1.0	3.2	10.7	Tubular	48
LDPE-1	-	928	0.7	2.0	9.1	Tubular	47
LDPE-2	-	920	1.1	1.5	11.1	Tubular	33

\* MFI: Melt flow index. (190 °C, 2.16 kg 荷重)

## 4-2-2 測定

### 4-2-2-1 面内複屈折

多波長型位相差測定装置（王子計測機器、KOBRA-WPR）を用いて複屈折の波長依存性を測定した。試料の上下に偏光板（偏光子・検光子）を設置し、単一波長（449.9, 498.0, 548.0, 588.8, 628.8, 751.0 nm）の光を偏光子側から照射し、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した際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ている。なお、面内複屈折  $\Delta n_{in}$  は以下の式(4-1)の通り定義する。

$$\Delta n_{in} = n_{MD} - n_{TD} \quad (4-1)$$

### 4-2-2-2 熱特性

示差走査熱量測定装置（DSC, Perkin Elmer, DSC8500）を用いて、試料の熱特性を評価した。アルミニウム製のパンに約 1 mg の試料を挿填し、25 °C から 200 °C まで 30 °C/min の速度で昇温させ測定を行った。なお、測定は窒素雰囲気下で行った。

### 4-2-2-3 赤外二色比

分子の配向度を調査するために、赤外分光光度計（Perkin Elmer, Spectrum 100）を用いて透過法により赤外二色比の評価を行った。偏光板を用いて MD と TD の吸光度を測定し、吸光度比（赤外二色比）より配向度を算出した。

### 4-2-2-4 2次元 X 線回折像

広角 X 線回折装置（Rigaku, R-AXIS IIc）を用いて、試験片の広角 X 線回折パターンを透過法で測定した。管電流 30 mA、管電圧 40 kV とし、 $1^\circ < 2\theta < 53^\circ$



の範囲を測定した。測定にあたり、試料はポリスチレン／トルエン溶液を用いて厚み 0.5 mm 以上となるまで重ねて貼り合わせ、乾燥させた。その後、MD-TD 面（Through view, TV）と MD-ND 面（Edge view, EV）の 2 方向より X 線を照射した（Figure 4-6）。

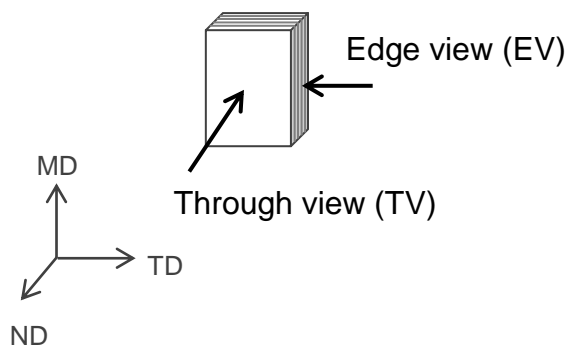


Figure 4-6 X 線回折測定における X 線の照射方向

#### 4-2-2-5 屈折率の波長依存性

アッペ屈折率計 (Atago, DR-M2) に干渉フィルター (450, 486, 532, 589, 656, 680 nm) を使用し、屈折率の波長依存性を測定した。なお、中間液として Tricresyl phosphate を用いている。

### 4-3 結果と考察

#### 4-3-1 複屈折

Figure 4-7 にフィルムの複屈折を示す。サンプルによって複屈折の値はもちろん異なるが、その符号まで異なっていることがわかる。さらに、正の複屈折を示すフィルムは波長とともに複屈折の絶対値が増大する逆波長分散性を示し、負の複屈折を示すフィルムは波長とともに複屈折の絶対値が低下する正波長分散性を示すことが判明した。

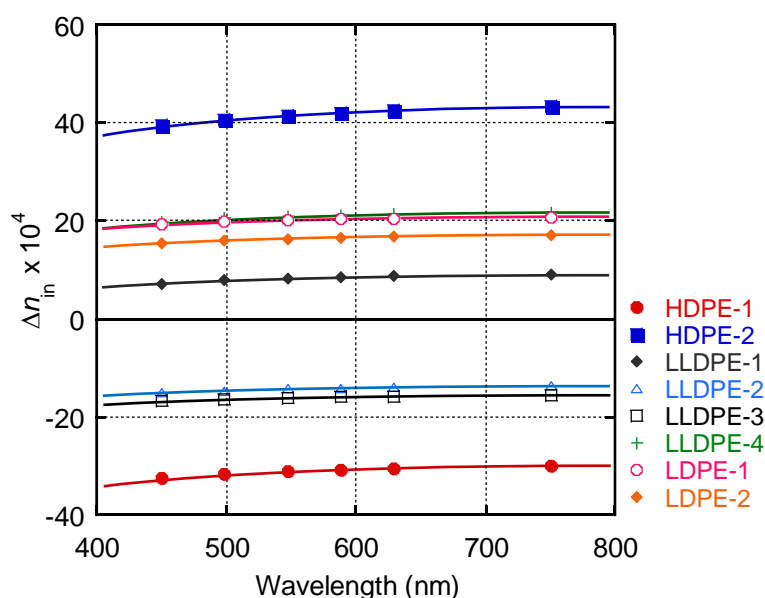


Figure 4-7 複屈折の波長依存性

前章で述べたように、ポリエチレンを含む高分子材料の屈折率は、可視領域においては基本的に波長の増加とともに低下する。そのため、屈折率の異方性を表す複屈折も長波長側で小さくなる正波長分散性を示す。一方、逆波長分散性を示す場合は複数の成分が足し合わさっていると考えられる。ポリエチレンフィルムの場合、複屈折発現の要因としては配向複屈折と形態複屈折が挙げられる。

## 4-3-2 熱特性

DSC 測定により、フィルムの熱特性を求めた。Figure 4-8 に DSC 昇温曲線、Table 4-3 に融点  $T_m$ 、結晶化温度  $T_c$ 、融解熱量  $\Delta H$ 、重量結晶化度  $X_w$  を示す。なお、重量結晶化度  $X_w$  (%) は式(4-2)によって融解熱量  $\Delta H$  (J/g) と完全結晶の融解熱量( $\Delta H_{\text{perfect}} = 293$  J/g)<sup>34)</sup> から算出した。

$$X_w = (\Delta H / \Delta H_{\text{perfect}}) \times 100 \quad (4-2)$$

Table 4-3 に示すように、結晶化度が同程度のフィルムでも、複屈折の符号や値は大きく異なる。すなわち、複屈折と結晶化度には有意な相関がない。

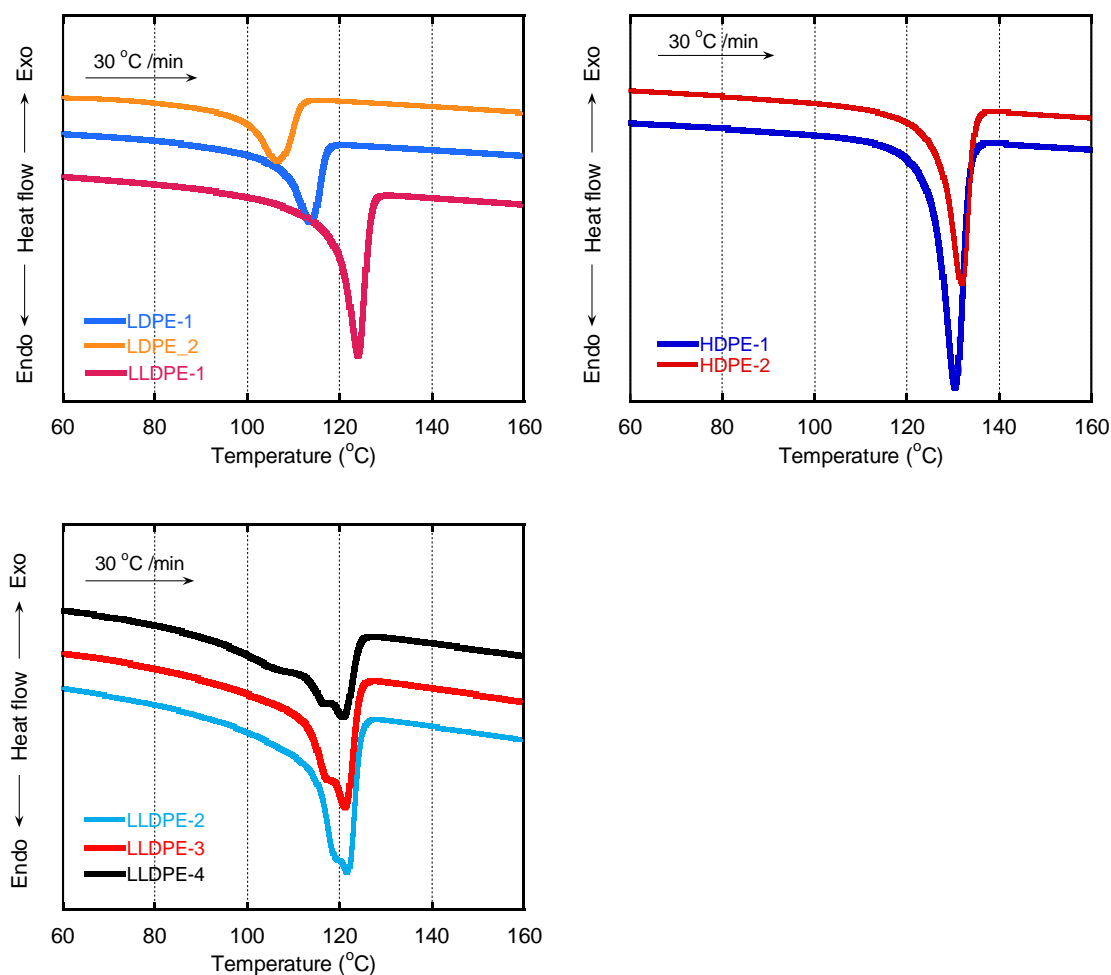


Figure 4-8 DSC 昇温曲線

Table 4-3 熱特性

	$T_m$ (°C)	$T_m'$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)	$X_w$ (%)
HDPE-1	130.4	-	107.4	220.9	75.7
HDPE-2	131.9	-	108.2	170.9	58.5
LLDPE-1	124.0	-	102.4	138.7	47.5
LLDPE-2	121.7	118.6	98.1	113.9	39.0
LLDPE-3	121.2	116.7	97.2	106.8	36.6
LLDPE-4	120.7	115.2	96.9	93.3	32.0
LDPE-1	113.6	-	93.5	98.3	33.7
LDPE-2	106.5	-	87.6	93.9	32.2

\*  $T_m'$  : 融点が2か所観測された際の低温側のピーク温度

(赤字 : 複屈折が正の逆波長分散性、青字 : 複屈折が負の正波長分散性)

#### 4-3-3 分子配向度と複屈折との相関

赤外二色比測定により、結晶の各軸ごとの配向度( $F_a, F_b, F_c$ )を以下の式により算出した<sup>35-38)</sup>。(A : 吸光度)

$$F = C (D-1)/(D+2) \quad (4-3)$$

$$D = A_{MD} / A_{TD} \quad (4-4)$$

$$F_a + F_b + F_c = 0 \quad (4-5)$$

( $a$  軸 :  $b, c$  軸に対する垂直軸、 $b$  軸 : ラメラ成長方向、 $c$  軸 : 分子鎖配向方向)

さらに、フィルム全体における分子鎖の配向度が、結晶/非晶それぞれの配向度とその体積分率に依存すると仮定し、以下の式(4-6)(4-7)により全体の配向度を算出した。 $F_{amorphous}$  は非晶の配向度、 $\chi_v$  は体積結晶化度 (-)を表す。

$$F_{total} = F_c \chi_v + F_{amorphous} (1 - \chi_v) \quad (4-6)$$

$$\chi_w = \chi_v \rho_{crystal} / \{ \chi_v \rho_{crystal} + (1 - \chi_v) \rho_{amorphous} \} \quad (4-7)$$

( $\rho_{crystal}$  : 結晶の密度 (1000 kg/m<sup>3</sup>),  $\rho_{amorphous}$  : 非晶の密度 (855 kg/m<sup>3</sup>) )<sup>39)</sup>

Table 4-4 に、フィルムの複屈折(589 nm)と体積結晶化度、および分子配向度を示す。なお、 $a$  軸は  $730 \text{ cm}^{-1}$ ,  $b$  軸は  $720 \text{ cm}^{-1}$ , 非晶は  $1353 \text{ cm}^{-1}$  の吸光度を使用して計算した<sup>40)</sup>。これらの吸収バンドでは、式(4-3)における  $C$  が 1 と近似できる<sup>27)</sup>。

Table 4-4 複屈折、体積結晶化度と結晶/非晶の分子配向度

	$\Delta n_{\text{in}} \times 10^4$	$\chi_v (-)$	Crystal			Amorphous	$F_{\text{total}}$
			$F_a$	$F_b$	$F_c$	$F_{\text{amorphous}}$	
HDPE-1	-30.7	0.73	0.27	-0.22	-0.05	-0.02	-0.05
HDPE-2	42.1	0.55	0.21	-0.28	0.08	0.02	0.05
LLDPE-1	8.5	0.44	0.15	-0.19	0.04	-0.01	0.01
LLDPE-2	-14.1	0.35	0.16	-0.15	-0.01	-0.02	-0.01
LLDPE-3	-16.0	0.33	0.19	-0.16	-0.03	-0.02	-0.02
LLDPE-4	21.3	0.29	0.16	-0.19	0.04	0.04	0.04
LDPE-1	20.3	0.30	0.11	-0.15	0.04	0.02	0.03
LDPE-2	16.5	0.29	0.22	-0.19	-0.03	0.05	0.02

次に、複屈折の値と全体の配向度の関係を調べた。Figure 4-9 に複屈折と結晶  $c$  軸の配向度、および全体の配向度との関係を示す。Figure 4-9 (a) より、一部のフィルムを除いて複屈折  $\Delta n$  と結晶の  $c$  軸配向度  $F_c$  に正の相関が観測される。また、非晶の配向度を加えた Figure 4-9 (b) では、複屈折  $\Delta n_{\text{in}}$  と分子配向度  $F_{\text{total}}$  は比例していることがわかる。分子配向が進むほど、配向複屈折はそれに比例して大きくなるが、形態複屈折も分子配向と相関があることを示唆する結果といえる。

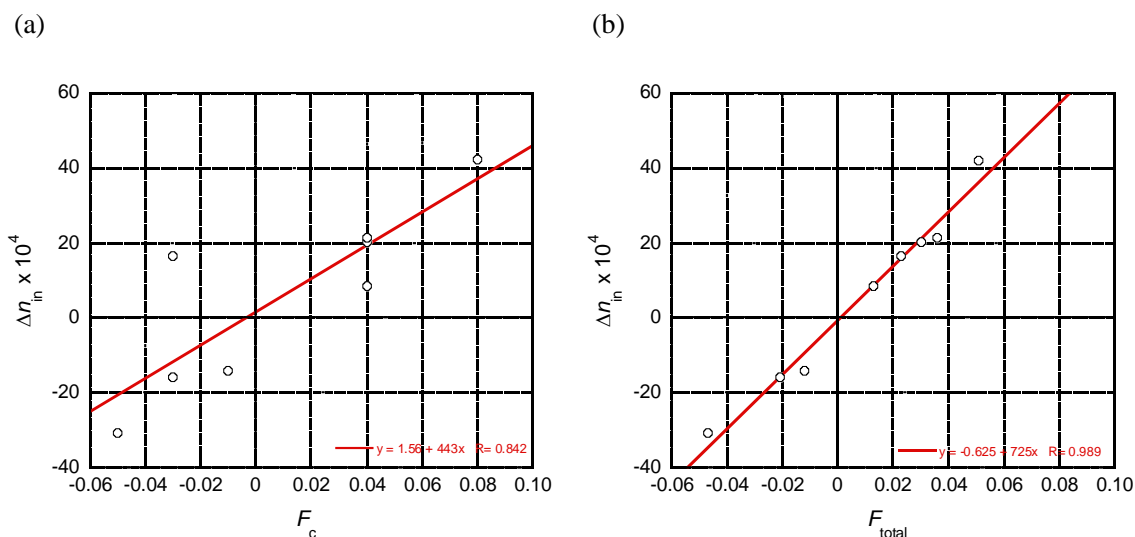


Figure 4-9 面内複屈折と分子配向度の関係

(a) 面内複屈折 $\Delta n_{in}$ の $F_c$ 依存性, (b) 面内複屈折 $\Delta n_{in}$ の $F_{total}$ 依存性

#### 4-3-4 ポリエチレンの結晶構造と配向複屈折

前述の通り、ポリエチレンのインフレーションフィルムやTダイフィルムはrow-nucleated structureを形成することが知られている。Figure 4-10にその例を示す。結晶ラメラ中では分子鎖が折り畳まれており、その構造や配向度は配向複屈折に大きな影響を及ぼすと考えられる。ラメラは流れと垂直方向に一軸対称的に成長すると考えられるが、ここでは簡易的にTDに成長したラメラとNDに成長したラメラについて考察する。

ラメラのc軸がMDに配向する現象は、全体の分子鎖がMDに強く配向しているフィルムで観測される(Keller/Machin Type II構造、またはc-structure)。このとき、ラメラの成長方向がTD・NDのどちらであるかに関わらず、ラメラ中の分子鎖もMDに配向するため、強い正の配向複屈折を与えると考えられる。一方、分子鎖のMD配向性が弱いフィルムでは、ラメラがねじれながら成長する(Keller/Machin Type I構造、またはa-structure)。a軸とc軸がb軸周りを一定

の周期で回転する場合、TD方向へ成長したラメラでは  $F_a = F_c = 0.25$ ,  $F_b = -0.5$  となり、 $c$ 軸配向に比べると弱い正の配向複屈折を与える。ND方向へ成長したラメラの場合、ねじれ周期が  $\pi/2$  ずれた箇所では分子鎖が直交することになり、配向複屈折は打ち消される。そのため、負の配向複屈折を与える可能性もある。

このように、配向複屈折は結晶構造によって大きく変化する。なお、これまでの研究では、規則正しくねじれるよりも  $a$ 軸が流動方向に配向しやすいことがわかっている。

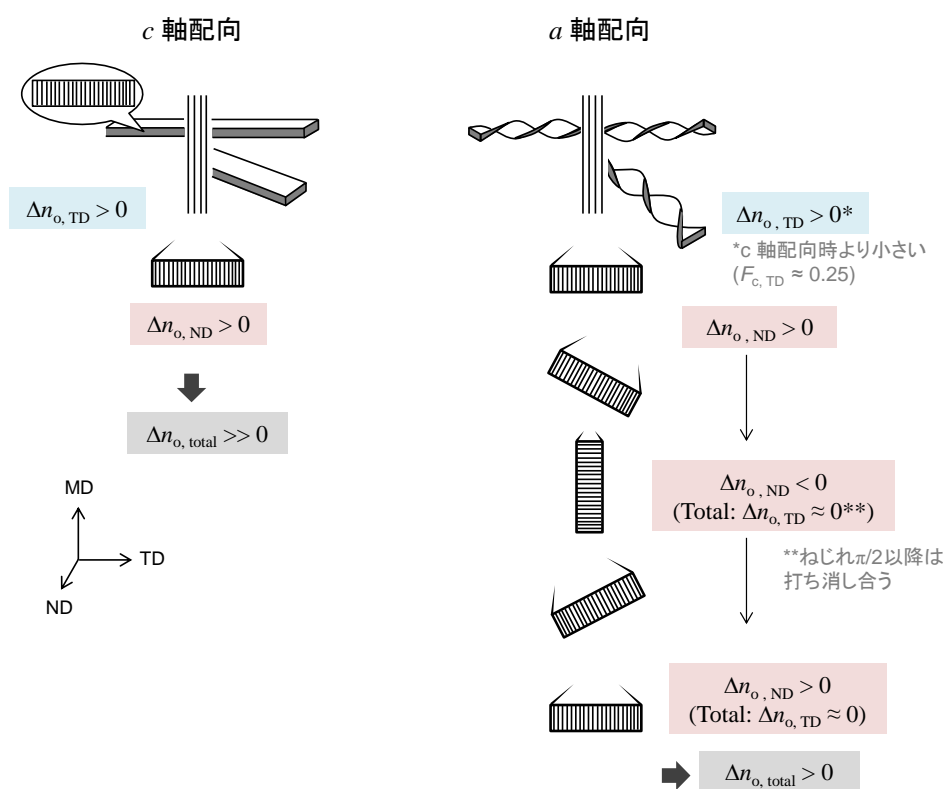


Figure 4-10 結晶構造と配向複屈折

フィルムの結晶構造を、X線回折測定により調査した。なお、 $a$ 軸配向および  $c$ 軸配向の場合、Figure 4-11<sup>41)</sup>のような方位角分布と2次元パターンを示すことが知られている。

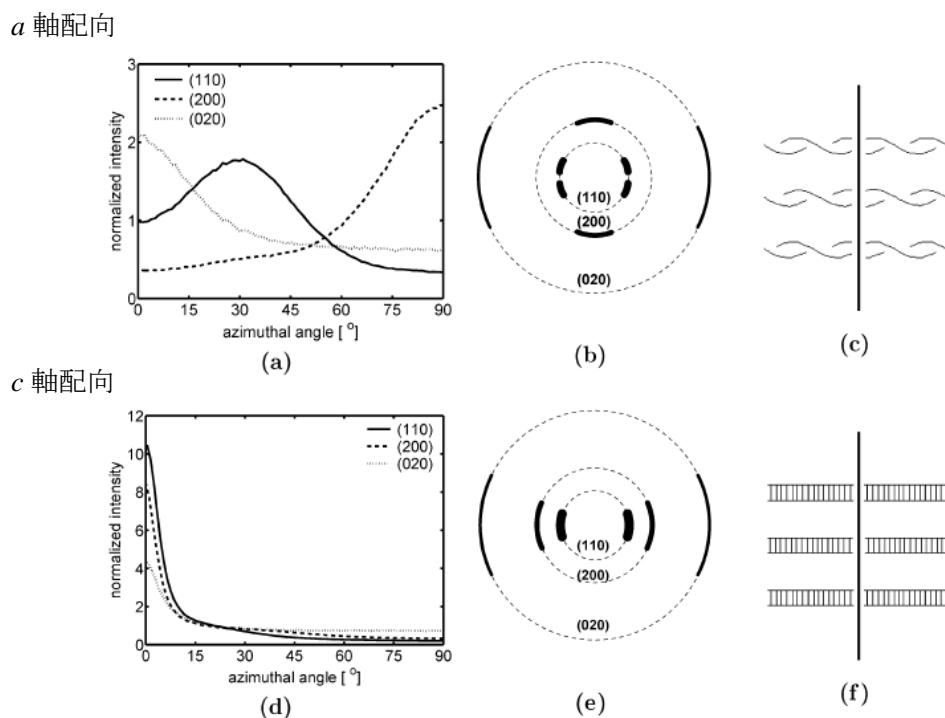


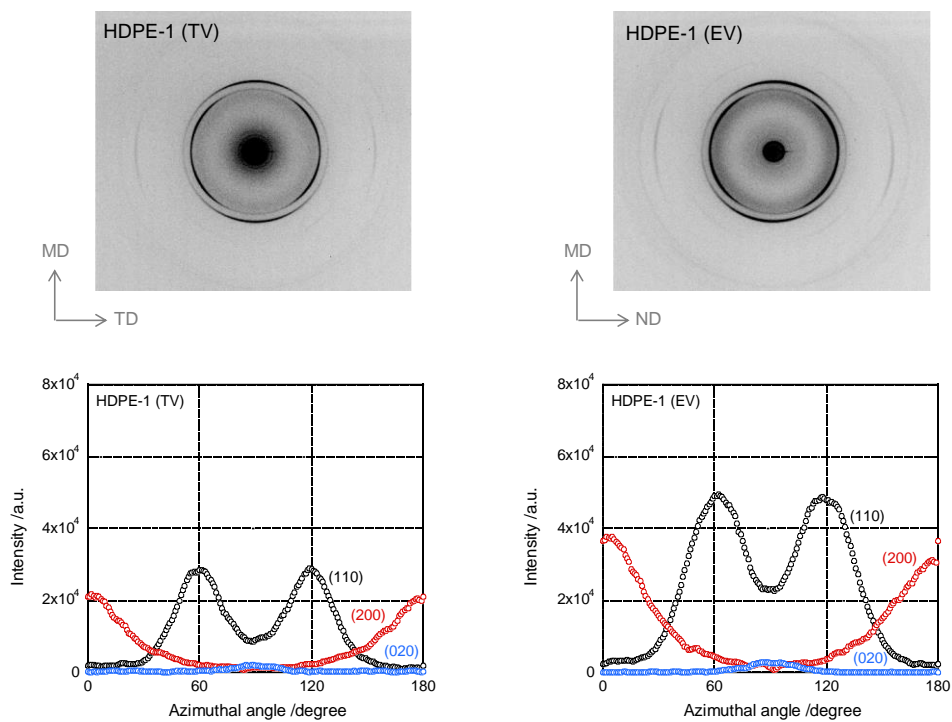
Figure 4-11 a 軸配向および c 軸配向における方位角分布と 2 次元回折像<sup>41)</sup>

Figure 4-12 に X 線回折の 2 次元パターンと方位角分布を示す。(110)面の方位角分布に着目すると、 $60^\circ$ 、 $120^\circ$  付近にピークが観測される。これらの 2 次元パターンより、すべてのフィルムにおいてラメラのねじれ構造が形成されていることがわかる。また、(200)面の方位角分布に注目すると、大きく 2 種類のパターンが存在する。すなわち、 $0^\circ$ 、 $180^\circ$  にピークが観測されるフィルムと、 $40^\circ$ 、 $140^\circ$  付近にピークもしくは平坦部が観測されるフィルムである。このうち、後者のフィルム (HDPE-2, LLDPE-4, LDPE-2) はいずれも正の複屈折を示している。

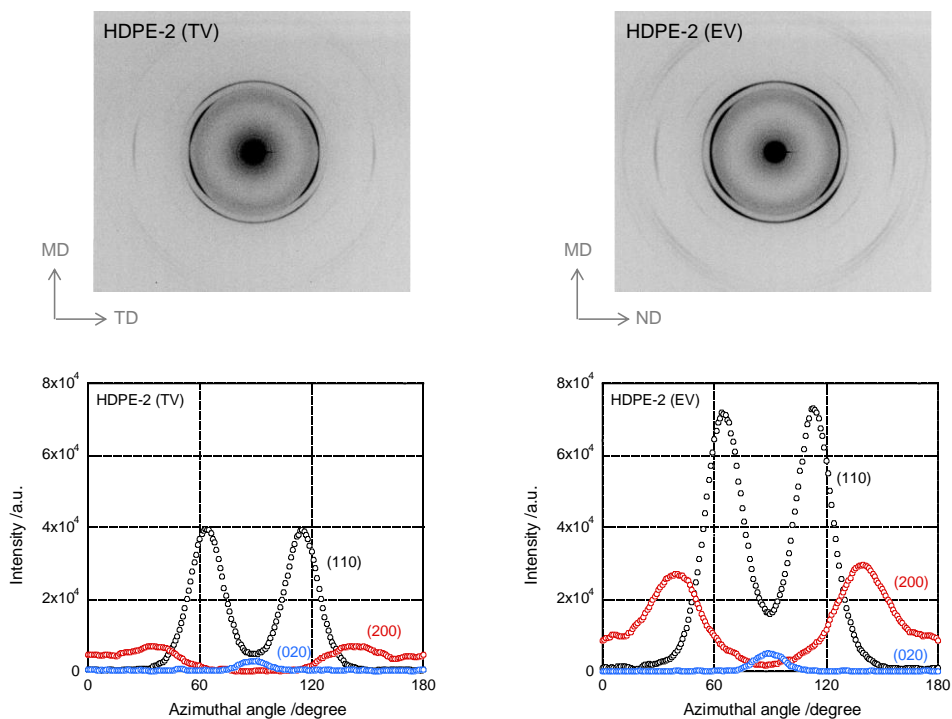
この二種類の違いは、結晶のねじれの程度により説明できる。Figure 4-13 のように、ラメラのねじれが途中 (ねじれ 1 周期中の 6 分の 1~4 分の 1 程度)<sup>16,26)</sup> で止まることにより、(200)面のピークは赤道 ( $90^\circ$ ) 付近に観測される。すなわち、ねじれの程度が複屈折の値に影響を及ぼしていると考えられる。



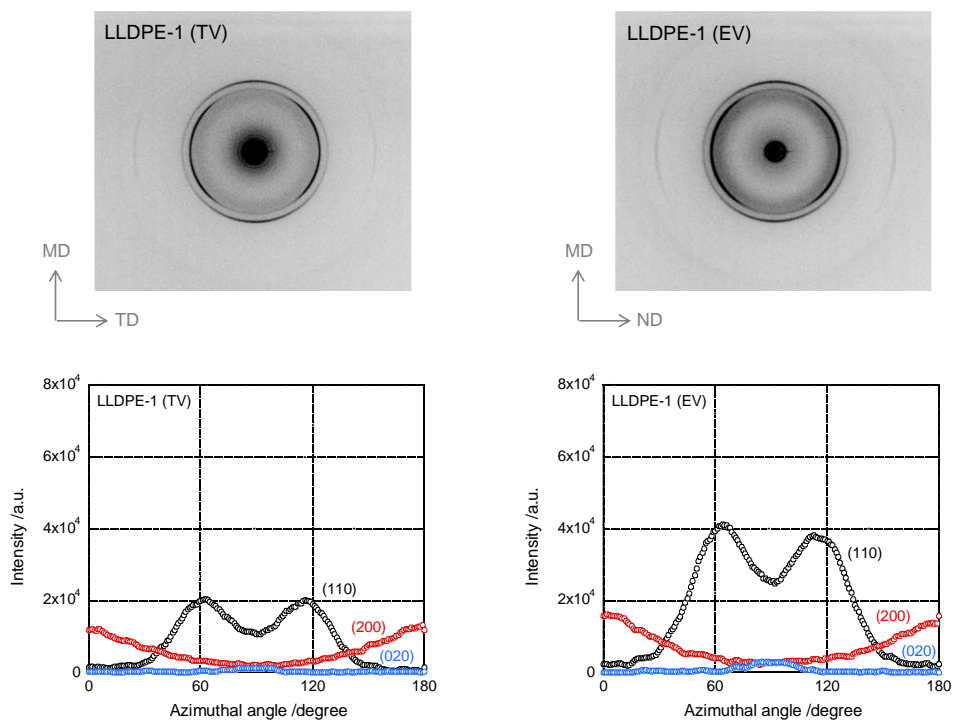
(a) HDPE-1



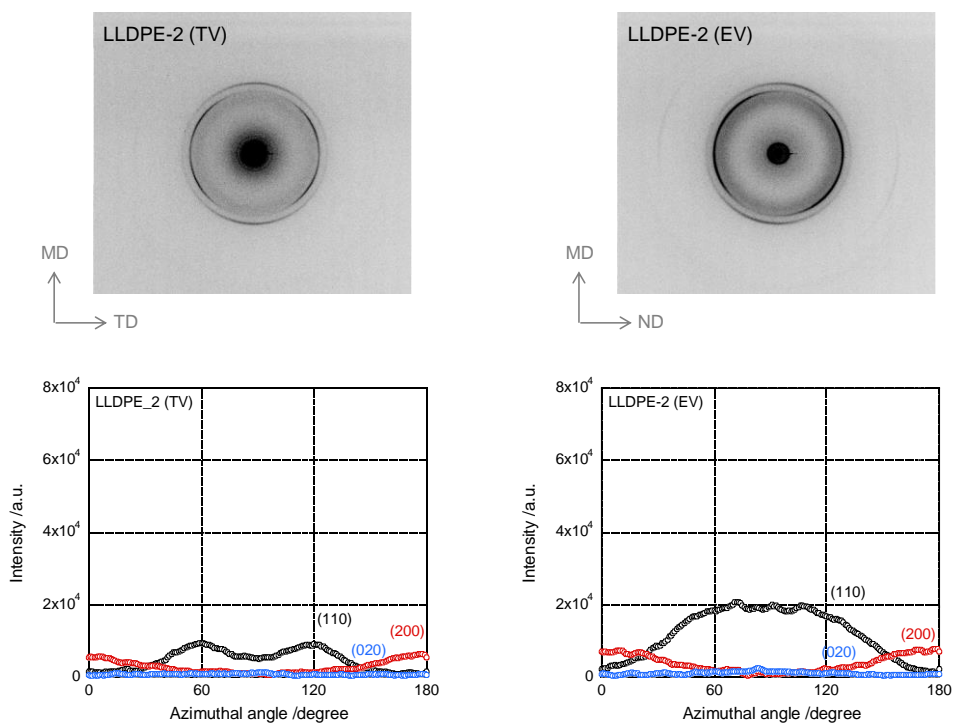
(b) HDPE-2



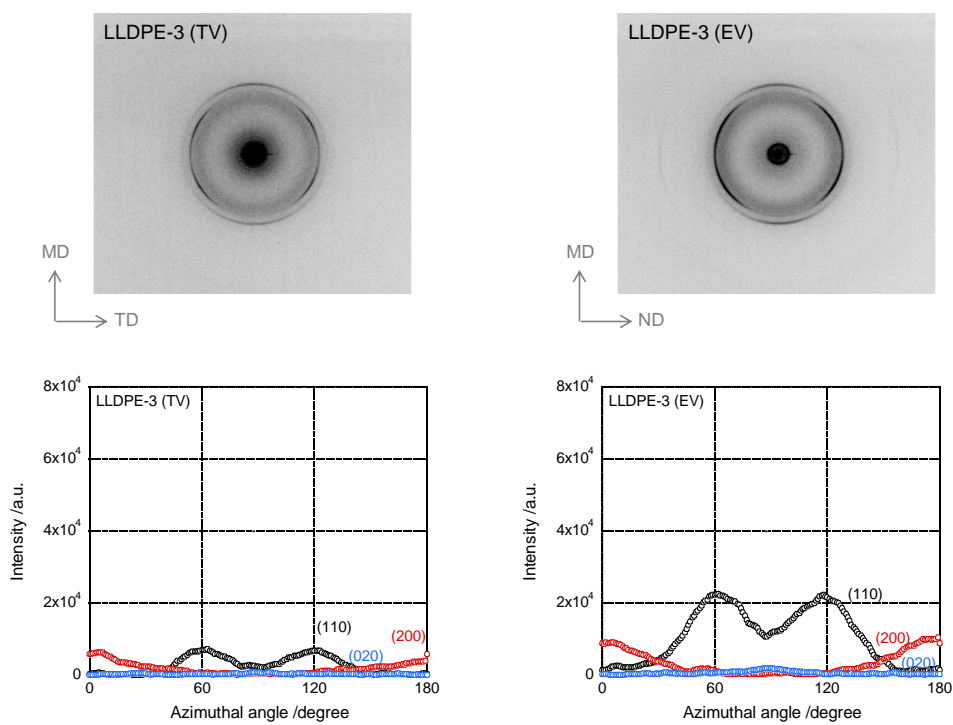
(c) LLDPE-1



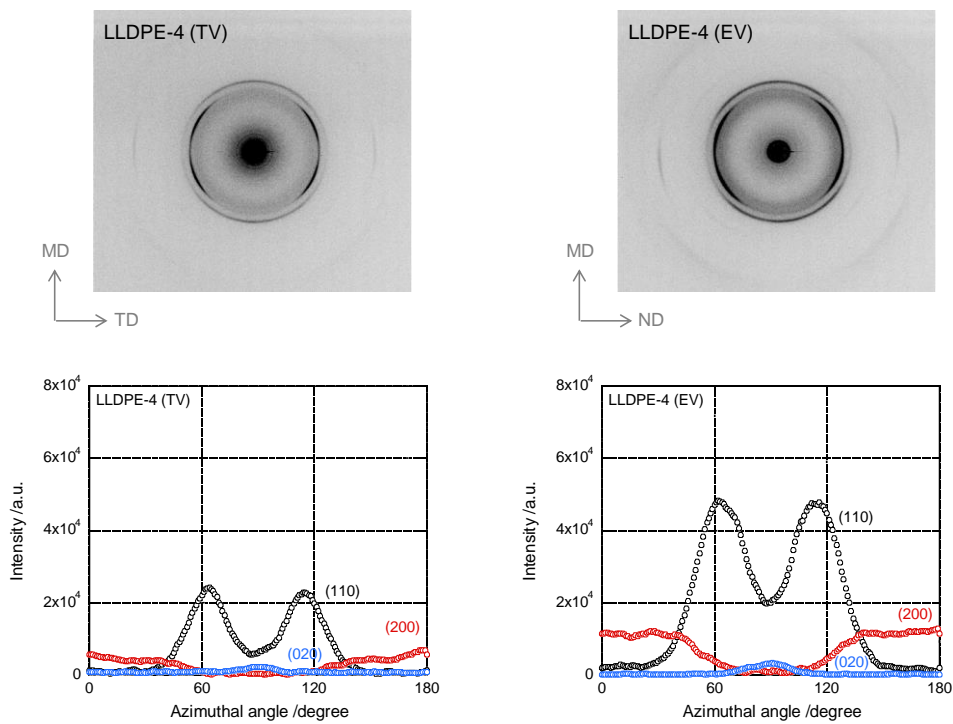
(d) LLDPE-2



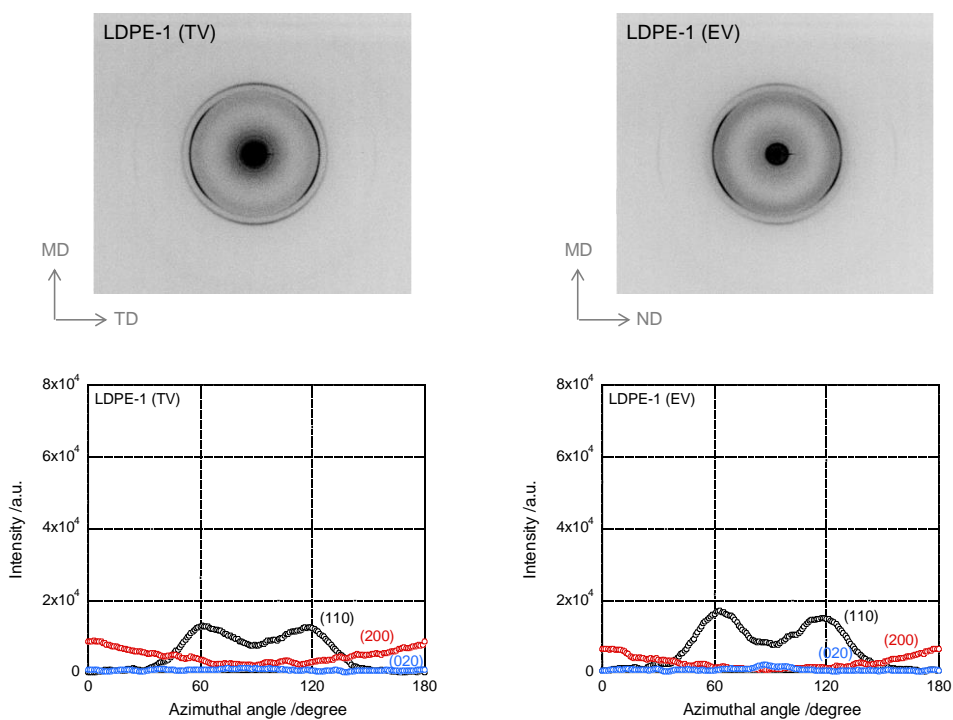
(e) LLDPE-3



(f) LLDPE-4



(g) LDPE-1



(h) LDPE-2

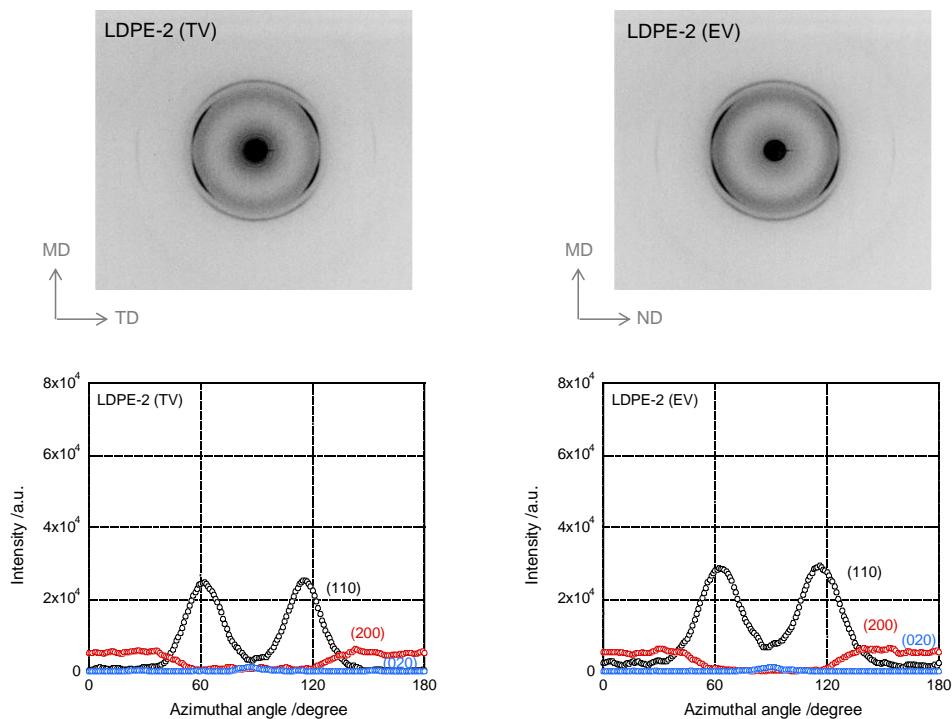


Figure 4-12 2次元 X 線回折パターンと方位角分布

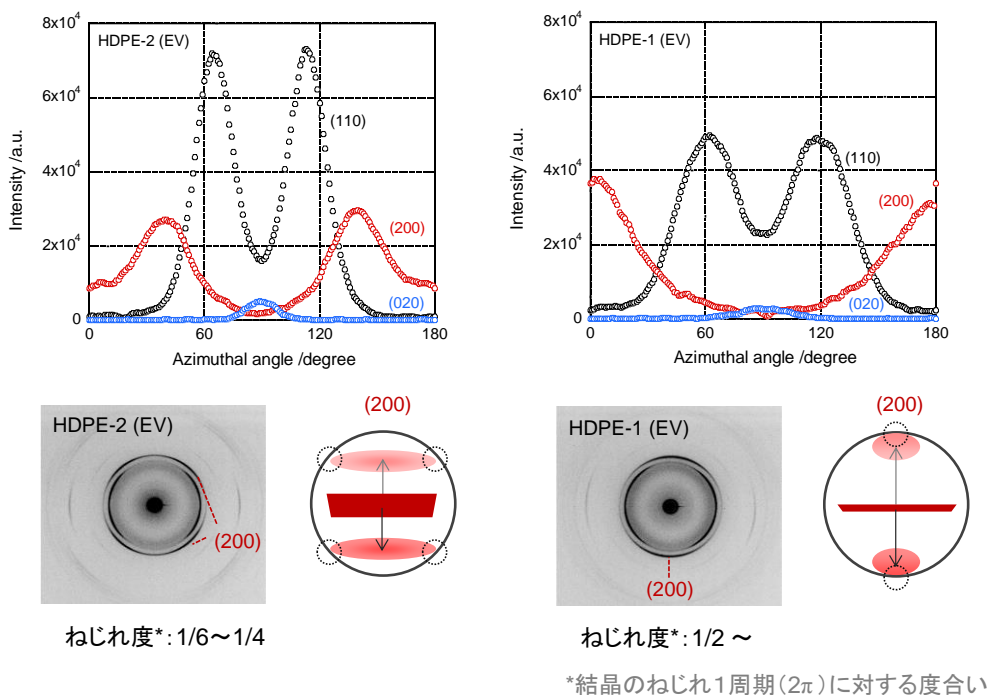


Figure 4-13 結晶のねじれと方位角分布のモデル図

X線回折測定より、結晶の配向度を以下の式(4-8) (4-9) (4-10) (4-11) (4-12) (4-13)を用いて算出した<sup>42)</sup>。なお、試料のMD方向と結晶軸  $a, b, c$  のなす角を  $\alpha, \beta, \gamma$  とする。

$$F_a = (3 \overline{\cos^2 \alpha} - 1)/2 \quad (4-8)$$

$$F_b = (3 \overline{\cos^2 \beta} - 1)/2 \quad (4-9)$$

$$F_c = (3 \overline{\cos^2 \gamma} - 1)/2 \quad (4-10)$$

$$F_a + F_b + F_c = 0 \quad (4-11)$$

$$\overline{\cos^2 \alpha} = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi_{200}) \sin^2 \varphi_{200} \cos \varphi_{200} \cdot \cos^2 \theta_{200} d\varphi_{200}}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi_{200}) \cos \varphi_{200} d\varphi_{200}} \quad (4-12)$$

$$\overline{\cos^2 \beta} = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\varphi_{020}) \sin^2 \varphi_{020} \cos \varphi_{020} \cdot \cos^2 \theta_{020} d\varphi_{020}}{\int_0^{\pi/2} I(\varphi_{020}) \cos \varphi_{020} d\varphi_{020}} \quad (4-13)$$

Table 4-5 に、Through View (TV, MD-TD 面)、Edge View (EV, MD-ND 面) における結晶配向度を示す。 $c$  軸の配向度( $F_c$ )に対して  $a$  軸の配向度( $F_a$ )が高いフィルムは  $a$  軸配向性<sup>15,16,26)</sup>が強いと考えられる。

Table 4-5 X線回折より算出した結晶軸配向度

PE films	$F_a$		$F_b$		$F_c$	
	TV	EV	TV	EV	TV	EV
HDPE-1	0.35	0.37	-0.28	-0.41	-0.07	0.04
HDPE-2	0.32	0.20	-0.30	-0.44	-0.02	0.25
LLDPE-1	0.22	0.18	-0.28	-0.37	0.06	0.19
LLDPE-2	0.25	0.28	-0.12	-0.15	-0.13	-0.12
LLDPE-3	0.31	0.44	-0.18	-0.26	-0.13	-0.18
LLDPE-4	0.37	0.30	-0.18	-0.42	-0.18	0.12
LDPE-1	0.11	0.19	-0.16	-0.21	0.04	0.01
LDPE-2	0.30	0.38	-0.32	-0.39	0.02	0.01

これらの結果をもとに行った考察を Figure 4-14 に示す。 $a$  軸配向の場合、途中までは一般的なねじれ構造と同様であるが、ラメラの ND 方向への成長に伴って強い負の配向複屈折を与えると考えられる。HDPE-2, LLDPE-4, LDPE-2 ではねじれが途中で止まっており、従って正の配向複屈折を示す。LDPE-1 と LLDPE-1 については結晶のねじれが4分の1~2分の1程度であり、配向複屈折は正の値となる。一方、HDPE-1, LLDPE-2, LLDPE-3 は  $a$  軸配向性が強く、従って負の配向複屈折を示すと考えられる。

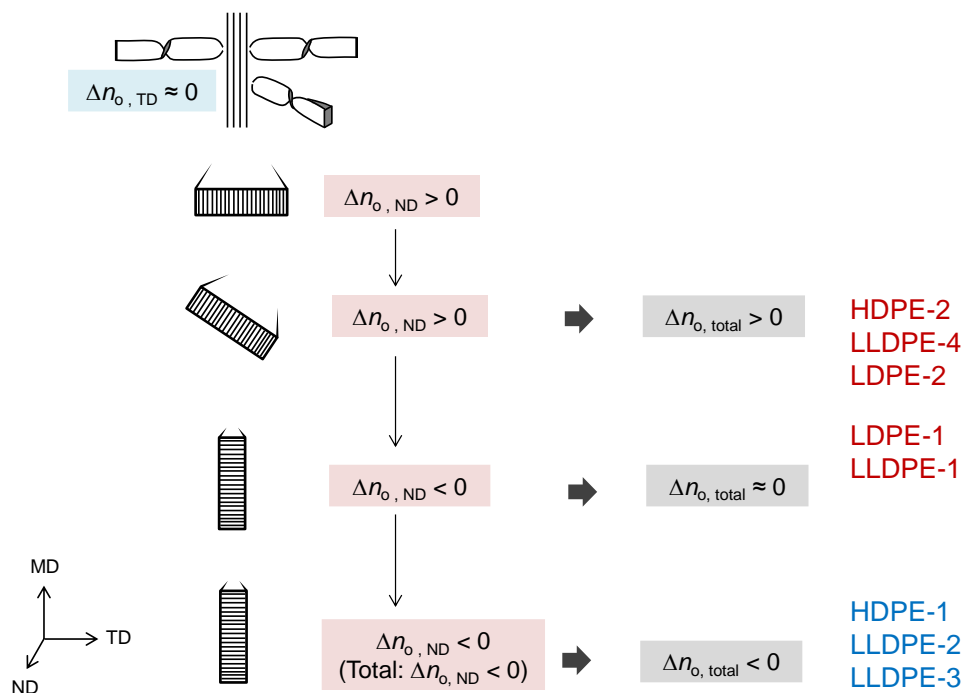


Figure 4-14 結晶の  $a$  軸配向性と配向複屈折の変化

#### 4-3-5 形態複屈折の波長依存性

前述の通り、複屈折が逆波長分散性を示すためには複数の成分の寄与が必要であり、配向複屈折に加えて形態複屈折が発現していると考えられる。Table 4-4, Figure 4-9 より、正の逆波長分散性を示すポリエチレンフィルムは分子配向度 ( $F_{total}$ ) も正であることがわかっている。すなわち、これらのフィルムでは配向複屈折が正、形態複屈折が負であると考えられる。また、足し合わせて逆波長分散性が発現するためには、形態複屈折が強い波長依存性を示す必要がある。

形態複屈折の波長依存性に関する知見を深めるため、まずは様々な波長における屈折率を測定した。Figure 4-15 にその結果を示す。結晶化度が高いほど、屈折率が高いことがわかる。波長 589.3 nm における屈折率の文献値は、HDPE = 1.54, LDPE = 1.51<sup>31)</sup>であり、この結果は妥当であるといえる。

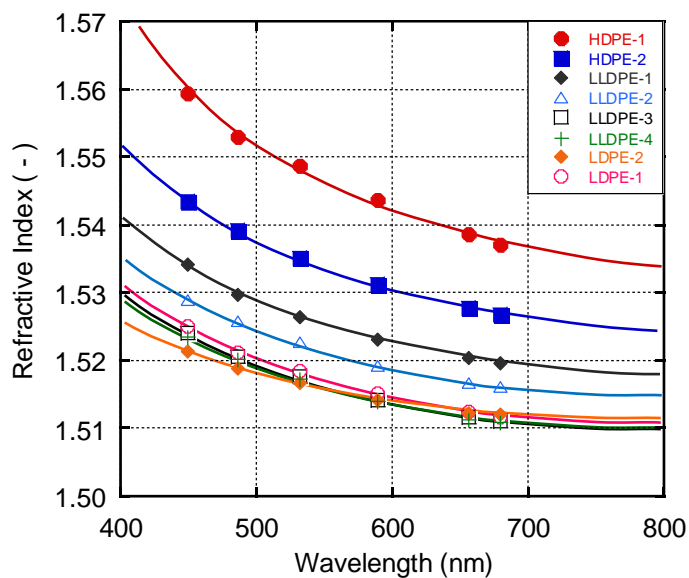


Figure 4-15 屈折率の波長依存性

さらに、体積結晶化度  $\chi_v$  (-) と各波長における屈折率  $n$  の関係を Figure 4-16 に示す。結晶化度が高いほど、屈折率の波長依存性は強いことがわかる。

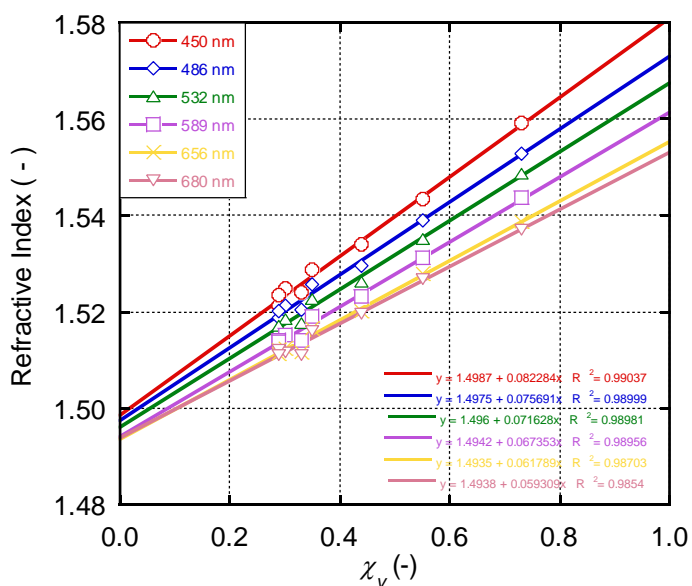


Figure 4-16 各波長における屈折率の結晶化度依存性



体積結晶化度と屈折率が比例すると仮定し、近似直線式より  $\chi_v = 0$  と  $\chi_v = 1$  (非晶と結晶) の屈折率を算出した。Figure 4-17 に示すように、 $\chi_v = 1$  の屈折率は  $\chi_v = 0$  と比較すると高く、波長依存性も強いことがわかる。

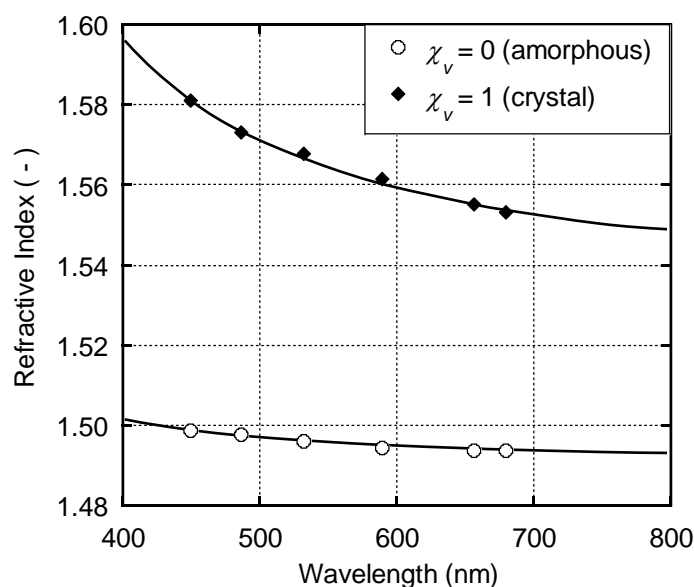


Figure 4-17 結晶と非晶の屈折率波長依存性

各波長  $\lambda$  におけるポリエチレンフィルムの形態複屈折は以下の式(4-14) (4-15) により表される<sup>33)</sup>。

$$\Delta n_F(\lambda) = \left[ \frac{n_1(\lambda)^2 n_2(\lambda)^2}{f_1 n_2(\lambda)^2 + f_2 n_1(\lambda)^2} \right]^{1/2} - [f_1 n_1(\lambda)^2 + f_2 n_2(\lambda)^2]^{1/2} \quad (4-14)$$

$$f_i = \frac{t_i}{t_1 + t_2} \quad (4-15)$$

これらの式は、形態複屈折の波長依存性が2成分(結晶と非晶)における屈折率の波長依存性の差により決定することを示す。すなわち、Figure 4-17 に示したように、結晶と非晶では屈折率の波長依存性が異なるため、形態複屈折にも波長依存性が生じることが示唆される。

以上の結果を踏まえ、Figure 4-18 に配向複屈折と形態複屈折の概要を示す。ポリエチレンフィルムの複屈折は主に配向複屈折によって決まり、形態複屈折が加わることで一部のフィルムが逆波長分散性を示したと考えられる。

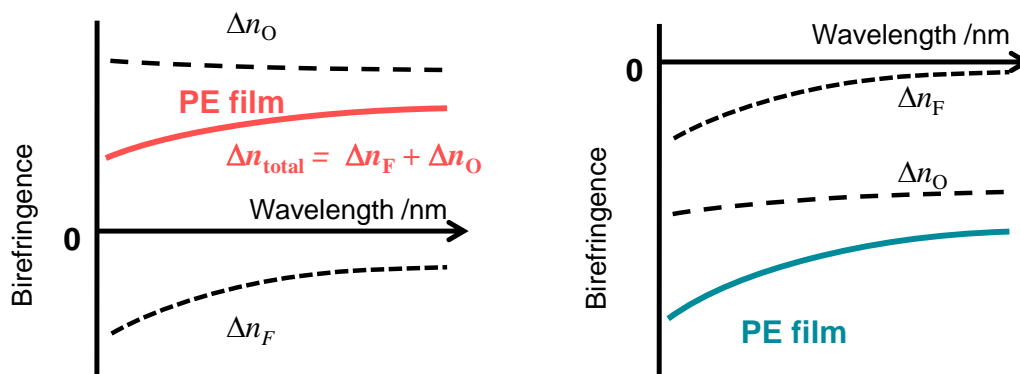


Figure 4-18 ポリエチレンフィルムにおける配向複屈折と形態複屈折

#### 4-4 結言

インフレーション成形と T ダイ成形されたポリエチレンフィルムの複屈折を測定したところ、正の逆分散性を示すフィルムと負の正分散性を示すフィルムが存在した。分子鎖の配向度と複屈折の値は比例関係にあり、配向度とともに配向複屈折はもちろんのこと、形態複屈折も単調に変化する。結晶構造の解析より、多くのフィルムにおいてラメラの  $a$  軸が流動方向に配向していることが示された。このとき、ラメラのねじれの程度によって複屈折は大きく変化することが判明した。また、ポリエチレンは結晶化度が高いほど高屈折率であり、波長依存性も強い。すなわち、結晶と非晶では屈折率の波長依存性が異なるため、形態複屈折にも波長依存性が生じると考えられる。特定のポリエチレンフィルムでは、波長依存性が弱く正の値となる配向複屈折と、波長依存性が強く負の値となる形態複屈折が足し合わさることで、逆波長分散性を示すと考えられる。

参考文献

- 1) 松下祐秀 編, 「高分子の構造と物性」, 第1版 (2013).
- 2) 高分子学会 編, 「高分子物性の基礎」(高分子機能材料シリーズ 第3巻), 初版 (1993).
- 3) ストローブル 著, 深尾浩次, 宮本嘉久, 宮地英紀, 林久雄 共訳, 「高分子の物理—構造と物性を理解するために」, 初版, シュプリンガー・フェアラーク東京株式会社 (2001).
- 4) 高分子学会 編, 奥居徳昌 著, 「構造Ⅱ: 高分子の結晶化」(高分子基礎科学 One Point 8), 初版, 共立出版株式会社 (2012).
- 5) Aggarwal, S. L., Tilley, G. P., Sweeting, O. J., J. Appl. Polym. Sci., 1 (1), 91-100 (1959).
- 6) 井手文雄 著, 「特性別にわかる実用高分子材料」, 工業調査会, pp. 115-158, 179-210 (2002).
- 7) プラスチック成形加工学会 編, 「成形加工におけるプラスチック材料」(テキストシリーズ プラスチック成形加工学Ⅲ), 第1版, 森北出版株式会社 (2011).
- 8) 松村武宣, 長沢俊夫, 高分子論文集, 32 (10), 573-580 (1975).
- 9) 金谷利治, SPring-8 Information, 12 (5), 398-402 (2007).
- 10) Hikosaka, M., Polymer, 31 (3), 458-468 (1990).
- 11) 松浦一雄 編著, 「図解 高分子材料最前線」, 尾崎邦宏 監修, 初版, pp. 20-31 (2002).
- 12) Keum, J. K. Somani, R. H., Zuo, F., Burger, C., Sics, I., Hsiao, B. S., Chen, H., Kolb, R., Lue, C.-T., Macromolecules, 38 (12), 5128-5136 (2005).
- 13) Kurtz, S. M., The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight

- Polyethylene in Total Joint Replacement, Cambridge, Academic Press (2004).
- 14) Hikosaka, M., *Polymer*, 28 (8), 1257-1264 (1987).
- 15) Keller, A., Machin, M. J., *J. Macromol. Sci., Part B-1* (1), 41-91, (1967).
- 16) 松村武宣, 長沢俊夫, *高分子論文集*, 33 (4) 171-182 (1976).
- 17) Kanaya, T., Matsuba, G., Ogino, Y., Nishida, K., *Macromolecules*, 40 (10), 3650-3654 (2007).
- 18) Bashir, Z., Odell, J. A., Keller, A., *J. Mater. Sci.* 19, 3713-3725 (1984).
- 19) Ogino, Y., Fukushima, H., Matsuba, G., Takahashi, N., Nishida, K., Kanaya, T., *Polymer*, 47 (15), 5669-5677 (2006).
- 20) Maddams, W. F., Preedy, J. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 22 (10), 2721-2737 (1978).
- 21) Maddams, W. F., Preedy, J. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 22 (10), 2739-2749 (1978).
- 22) Maddams, W. F., Preedy, J. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, 22 (10), 2751-2759 (1978).
- 23) Yu, T.-H., Wilkes, G. L., *Polymer*, 37 (21), 4675-4687 (1996).
- 24) Lu, J., Sue, H.-J., *Macromolecules*, 34 (6), 2015-2017 (2001).
- 25) Pazur, R. J., Prud'homme, R. E., *Macromolecules*, 29 (1), 119-128 (1996).
- 26) 松村武宣, *高分子論文集*, 33 (7), 389-398 (1976).
- 27) Haudin, J. M., *Crystallization in Processing Conditions*, Chapter 15 in *Handbook of Polymer Crystallization*, Hoboken, John Wiley & Sons, pp. 433-463, (2013).
- 28) Seferis, J. C., *Refractive Indices of Polymers*, Chapter VI in *Polymer Handbook* Forth Edition, New York, Wiley-Interscience, pp. 571-582 (2003).
- 29) Treloar, L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*, Oxford, Clarendon Press (1958).
- 30) Wilkes, G. L., Stein, R. S., *Physical Approach to the Measurement of Molecular Anisotropy*, Chapter 2 in *Structure and Properties of Oriented Polymers*, London, Chapman & Hall, p. 132 (2012).

- 31) Zhu, L., Chiu, F. C., Fu, Qiang., Quirk, R. P., Cheng, S. Z. D., Physical Constants of Poly(ethylene), Chapter V in Polymer Handbook Forth Edition, New York, Wiley-Interscience, p. 14 (2003).
- 32) Todo, A., Hashimoto, T., Tsukahara, Y., Kawai, H., Polymer, 20 (8), 943-950 (1979).
- 33) Chang, C., Peiffer, D., Stein, R. S., J. Polym. Sci. B. Polym. Phys., 12 (7), 1441-1456 (1974).
- 34) Mandelkern, L., Fatou, J. G., Denison, R., Justin, J., J. Polym. Sci. C, 3 (10), 803-807 (1965).
- 35) Stein, R. S., J. Polym. Sci., 31 (123), 327-334 (1958).
- 36) Read B. E., Stein R. S., Mricromolecules, 1 (2), 116-126 (1967).
- 37) Read, B. E., Ultra-Violet, Visible and Infra-red Dichroism, Chapter 4 in Structure and Properties of Oriented Polymers, London, Applied Science Publishers, pp. 150-186 (1975).
- 38) Fukui Y., Asada T., Onogi S., Polym. J., 3, 100-107 (1972).
- 39) Wunderlich, B., Crystal Melting, Chapter XIII in Macromolecular Physics Vol. 3, New York, Academic Press (1980).
- 40) Krimm, S., Liang, C. Y., Sutherland, G. B. B. M., J. Chem. Phys., 25 (3), 549-562 (1956).
- 41) Schrauwen, B. A. G., Breemen, L. C. A. v., Spoelstra, A. B., Govaert, L. E., Macromolecules, 37 (23), 8618-8633 (2004).
- 42) 河合 弘迪, 高分子, 10 (3), 308-315 (1961).

## 第5章 総括

先端ディスプレイの開発に伴い、光学フィルムの高機能化に対するニーズが高まっている。現在はより多機能かつ高機能なフィルムの開発が進められているものの、高コスト化や物性制御の限界などの課題も生じている。

本研究では、光学フィルムの設計に重要となる現象の解明、および新たな材料設計手法の開発・提案を行った。光学用途としては汎用的に使われているCTAを対象とし、加熱一軸延伸における配向複屈折の変化が特異的であることを示すとともに、その原因を解明した。また、先端ディスプレイ用の光学フィルムに求められる逆波長分散性フィルムの新しい設計法として、可塑化CTAの相分離により生じた空隙の形態複屈折を利用する方法を提案した。さらに、単独材料における複屈折の波長依存性制御手法の提案を目的として、ポリエチレンフィルムの結晶構造に由来する複屈折の発現機構を解明した。以下、本研究での検討内容を示す。

### 配向セルローストリアセテートにおける光学異方性

光学フィルムを設計するには、それぞれの用途に合わせて光学異方性を精密に制御する必要がある。それぞれのフィルムに対する要求を満たす光学フィルムを生産するには、材料自体の複屈折発現機構が詳細に理解されている必要がある。光学汎用材料であるセルロース誘導体については、これまでに高分子鎖の一次構造と配向複屈折の関係について調査されてきた。しかし、それらの検討は側鎖の化学構造による影響が系統的に評価されたものであり、高次構造の形成や、ひずみ印加時の挙動といった面での検討は不十分であった。

そこで、加熱一軸延伸、およびその後の応力緩和段階におけるCTAの配向複

屈折発現機構について検討した。加熱延伸時の応力は延伸速度とともに増加するが、CTA フィルムの面内複屈折は延伸速度によらずほぼ一定の値を示した。さらに、応力と複屈折の同時測定によって、延伸中及び延伸停止後の応力と複屈折の時間変化を検討した。延伸停止後に応力は直ちに緩和して大きく低下するものの、面内複屈折は減少せずにはほぼ一定の値を示した。広角X線回折パターンより、CTA 結晶の配向は延伸停止後も緩和しないことが判明した。これらの結果より、CTA の配向複屈折は、加熱段階にて形成される結晶中の分子鎖の立体配座によって決定することを解明した。

#### 形態複屈折を利用した逆波長分散性位相差フィルムの設計

先端ディスプレイに使用される位相差フィルムは、特定の波長で適切な位相差を示すだけでは十分でなく、幅広い波長領域で求められる位相差を与える必要がある。1/4 波長板では波長と共に複屈折が増加する逆波長分散性が必須となる。しかしながら、位相差フィルムに用いられる一般的な配向高分子は、波長の増加に伴い複屈折の絶対値が低下する正分散性を示すためにその設計は容易ではない。そこで本研究では、配向複屈折に加えて形態複屈折に注目し、微細な空隙を利用した複屈折の制御について検討した。

CTA に相溶性の異なる可塑剤 DEP、DIDA を添加したフィルムを用いて、加熱延伸が複屈折と構造変化に及ぼす影響を検討した。無可塑の CTA の複屈折はメタノール浸漬による影響が無く、延伸フィルムは負の複屈折を示す。また、CTA との相溶性に優れる DEP を用いた延伸フィルムも負の複屈折を示し、可塑剤除去後は無可塑 CTA と同程度の複屈折を示す。本試験片では DEP が相溶していることからネマチック相互作用により複屈折が変化したと考えられる。そのため、DEP 抽出後は CTA に近い複屈折となる。これに対し、DIDA を用いたフ



フィルムは可塑剤除去により正の複屈折となり、かつ逆波長分散性を示した。可塑剤除去後のフィルムを SEM にて観察すると、逆波長分散性を発現したフィルムでは多孔構造が形成されていることがわかった。すなわち、CTA と可塑剤の相分離によって形成された多孔構造による形態複屈折が正の値として全体の複屈折に寄与し、負の複屈折となる CTA の配向複屈折とあわせることで逆分散性を示したと考えられる。さらに、可塑剤添加量や加熱延伸条件を考慮することで、形態複屈折と同時にフィルムの光線透過率を向上させることに成功した。このように、可塑剤の添加量や加熱一軸延伸の条件を調整することで、光散乱を抑えつつ逆波長分散性を得る手法を確立した。

#### 配向したポリエチレンフィルムの光学異方性

異方的に成長した結晶構造を有するフィルムでは、結晶と非晶の屈折率差によって形態複屈折が発現し、多孔 CTA フィルムの複屈折と同様の関係が得られる可能性がある。そこで、単独材料から成るフィルムにおける複屈折の波長依存性制御を目的として、結晶性高分子材料の複屈折の波長依存性を検討した。

インフレーション成形と T ダイ成形されたポリエチレンフィルムの複屈折を測定したところ、正の逆分散性を示すフィルムと負の正分散性を示すフィルムが存在した。分子鎖の配向度と複屈折の値は比例関係にあり、複屈折のおおまかな値は配向複屈折に依存していることが判明した。結晶構造解析より、多くのフィルムにおいてラメラの a 軸が流動方向に配向していることが示された。このとき、ラメラのねじれの程度によって複屈折が大きく変化することが判明した。また、ポリエチレンは結晶化度が高いほど高屈折率であり、波長依存性も強い。すなわち、結晶と非晶では屈折率の波長依存性が異なるため、形態複屈折にも波長依存性があると考えられる。以上により、一部のフィルムでは配

向複屈折と形態複屈折が足し合わさったことで、逆波長分散性が発現したと考えられる。本結果は、単独材料により逆波長分散性を示すフィルムの設計法を示すものであり、今後の応用展開が期待できる。

## 今後の展望

セルロースや他の天然多糖類は、21世紀の循環型社会を築く上で重要な素材である。それと同時に、様々な機能を発現する可能性を秘めた、魅力的な物質でもある。本研究で検討した複屈折と高次構造に関する知見は、今後、これらの材料を用いて材料設計を行う際に役立つと考えている。しかし、複屈折については立体配座による固有複屈折の変化等、基礎的な部分で未解明な点も存在する。そのため、他材料の複屈折を考える上では、結晶鎖と非晶鎖それぞれの配向挙動の特定や、高次構造形成過程の解明等、よりマイクロなスケールに着目した検討が求められる。

また、空隙を利用した逆波長分散性フィルムの設計では、複屈折と光線透過率を両立させる技術を開発した。本技術を工業的に応用するためにはフィルムの薄膜化が必要であり、高透明度を保ったまま複屈折をさらに向上させる必要がある。また、フィルムが実際に使用されることを想定し、製品使用環境下における微細孔の耐久性についても検討の余地がある。

インフレーション成形とTダイ成形されたポリエチレンフィルムにおいては、結晶構造によって複屈折が大きく変化し、波長依存性も制御可能であることを明らかにした。これにより、機能性光学フィルムが単独材料により設計可能であることを示し、新たな材料設計手法を提案した。本研究ではポリエチレンについて検討したが、他の結晶性高分子における応用が期待される。

光学技術の研究開発が世界的に活発化している現在、汎用材料から先端材料、

および基礎的な知見から応用的な材料設計法まで、幅広い視点からの検討が求められる。今後、本研究がその一端を担い、次世代機能性材料の創製に向けてさらなる発展を遂げることを望む。

## 主要な成果

### 原著論文

#### 第2章

Anomalous Optical Anisotropy of Oriented Cellulose Triacetate Film.

Hikaru Shimada, Ayumi Kiyama, Panitha Phulkerd, Masayuki Yamaguchi.

Journal of the Society of Rheology, Japan, 45 (1), 19-24 (2017).

#### 第3章

Extraordinary Wavelength Dispersion of Birefringence in Cellulose Triacetate Film  
with Anisotropic Nanopores.

Shogo Nobukawa, Hikaru Shimada, Yoshihiko Aoki, Azusa Miyagawa,

Vu Ahn Doan, Hiroshi Yoshimura, Yutaka Tachikawa, Masayuki Yamaguchi.

Polymer, 55 (15), 3247-3253 (2014).

Development of Microporous Structure and its Application to Optical Film  
for Cellulose Triacetate Containing Ddiisodecyl Adipate.

Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.

Carbohydrate Polymers, 120, 22–28 (2015).

#### 第4章

Wavelength Dispersion of Birefringence of Oriented Polyethylene Films.

Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Takaaki Hattori, Masayuki Yamaguchi.

*(Submitted to Applied Optics, 2017)*

#### その他の論文および著書

Strong Orientation Correlation and Optical Anisotropy in Blend of Cellulose Ester and Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Oligomer.

Shogo Nobukawa, Hiroki Hayashi, Hikaru Shimada, Ayumi Kiyama,

Hiroshi Yoshimura, Yutaka Tachikawa, Masayuki Yamaguchi.

Journal of Applied Polymer Science, 131 (15), 40570-40580 (2014).

Control of Three-Dimensional Refractive Indices of Uniaxially-Stretched Cellulose Triacetate with Low-Molecular-Weight Compounds.

Kultida Songsurang, Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.

European Polymer Journal, 89, 105-112 (2014).

Effect of Acetylation Site on Orientation Birefringence of Cellulose Triacetate.

Shogo Nobukawa, Yukiko Enomoto-Rogers, Hikaru Shimada,

Tadahisa Iwata, Masayuki Yamaguchi.

Cellulose, 22 (5), 3003-3012 (2015).

Zero birefringence films of pullulan ester derivatives.

Takahiro Danjo, Yukiko Enomoto-Rogers, Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa,

Masayuki Yamaguchi, Tadahisa Iwata.

*(Submitted to Scientific Reports, 2016)*

Birefringence and strain-induced crystallization

of stretched cellulose acetate propionate films.

Shogo Nobukawa, Akichika Nakao, Songsurang Kultida, Panitha Pulkerd,

Hikaru Shimada, Misaki Kondo, Masayuki Yamaguchi.

*(Accepted by Polymer, 2017)*

"Optical Anisotropy of Cellulose Esters and Its Application to Optical Functional

Films" in "Handbook of Sustainable Polymers: Processing and Applications"

Kultida Songsurang, Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.

Eds. V. K. Thakur, M. K. Thakur, Chap.9, pp.341-384 (2015),

Pan Stanford Publishing, Singapore.

## 国際学会における発表

### 査読有り

- 1) Hikaru Shimada, Kultida Songsurang, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Effect of Hydrogen Bonding on Optical Anisotropy of Cellulose Esters”  
*4th International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers, Biopol 2013*, Rome, Italy, October 2013.
  
- 2) Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Form Birefringence Originated from Nano-pore Structure in Cellulose Triacetate”  
*Annual Meeting of Society of Plastic Engineering, ANTEC2014*,  
Las Vegas, USA, April 2014.
  
- 3) Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Novel Method to Control Optical Retardation in Broad Range of Wavelength”  
*International Symposium for Green-Innovation Polymers, GRIP 2014*,  
Ishikawa, March 2014.
  
- 4) Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Formation of Porous Structure and its Optical Application for Cellulose Triacetate  
Film Containing Diisodecyl Adipate”  
*Eurofillers-Polymerblends 2015*, Montpellier, France, April 2015.

- 5) Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Porous Structure Formed by Phase Separation and its Optical Application  
for Cellulose Triacetate Film”  
*31st International Conference of the Polymer Processing Society, PPS 31*,  
Jeju, Korea, June 2015.
  
- 6) Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Optical Application of Cellulose Triacetate Film Having Porous Structure”  
*13th International Conference on Advances in Foam Materials & Technology,*  
*Foams 2015*, Kyoto, September 2015.
  
- 7) Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Design of Optical Retardation Film using Form Birefringence originated  
from Porous Structure”  
*Polymer Processing Society, Regional Meeting in Europe and Africa, PPS2015*,  
Graz, Austria, September 2015.
  
- 8) Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi, “Structure and Optical  
Anisotropy of Cellulose Acetate Films”  
*International Symposium for Green-Innovation Polymers, GRIP 2016*,  
Ishikawa, March 2016.



- 9) Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Anisotropic Structure and Birefringence Control of Polymeric Films”  
*32st International Conference of the Polymer Processing Society, PPS 32*,  
Liyon, France, July 2016.
- 10) Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Manipulated Control of Phase Separation and the Shape of Dispersed Domains  
to Produce an Ideal Wave-plate”  
*The XVIIth International Congress on Rheology, ICR 2016*,  
Kyoto, August 2016.
- 11) Hikaru Shimada, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Birefringence Control of Polymeric Films by Anisotropic Structure  
and its Optical Application”  
*Asian Workshop on Polymer Processing 2016, AWPP 2016*,  
Melbourne, Australia, November 2016.
- 査読無し
- 12) Hikaru Shimada, Kultida Songsurang, Shogo Nobukawa, Masayuki Yamaguchi.  
“Optical Anisotropy in Solution-cast Films of Cellulose Ester”  
*International Symposium on Advanced Materials 2013, Ishikawa*, October 2013.

## 国内学会における発表

### 査読有り

- 1) 島田光星・Songsurang Kultida・信川省吾・山口政之  
「セルロース誘導体キャストフィルムの光学特性と調製条件」  
第 62 回高分子学会年次大会、京都 2013 年 5 月
  
- 2) 島田光星・信川省吾・山口政之  
「可塑化セルローストリアセテートの構造と光学特性」  
第 62 回高分子討論会、石川 2013 年 9 月
  
- 3) 島田光星・信川省吾・山口政之  
「可塑剤を用いたセルロースアセテートフィルムの構造と複屈折の制御」  
プラスチック成形加工シンポジア 2013、岡山 2013 年 11 月
  
- 4) 島田光星・信川省吾・山口政之  
「ナノサイズの空隙による形態複屈折の発現とその応用」  
第 62 回高分子学会北陸支部研究発表会、新潟 2013 年 11 月
  
- 5) 島田光星・信川省吾・山口政之  
「可塑剤を用いたセルロースアセテートフィルム中のナノボイド形成と  
光学特性」  
日本レオロジー学会第 41 年会、東京 2014 年 4 月

6) 島田光星・信川省吾・山口政之

「相分離を利用したナノボイド形成と複屈折」

第 63 回高分子学会年次大会、愛知 2014 年 5 月

7) 島田光星・信川省吾・山口政之

「形態複屈折を利用した逆波長分散性位相差フィルムの設計」

第 64 回高分子学会年次大会、北海道 2015 年 5 月

8) 島田光星・信川省吾・山口政之

「可塑化セルローストリアセテートにおける多孔構造の形成と  
機能性光学フィルムへの応用」

第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015、東京 2015 年 10 月

9) 島田光星・信川省吾・山口政之

「低分子添加剤を利用した機能性光学フィルムの設計」

プラスチック成形加工シンポジア 2015、福岡 2015 年 11 月

10) 島田光星・信川省吾・山口政之

「構造異方性を利用した複屈折制御と機能性光学フィルムへの応用」

第 65 回高分子討論会、神奈川 2016 年 9 月

11) 島田光星・信川省吾・山口政之

「配向高分子フィルムにおける複屈折制御と機能性光学フィルムへの応用」  
プラスチック成形加工シンポジア 2016、宮城 2016年10月

査読無し

12) 島田光星・信川省吾・山口政之、「セルロース誘導体キャストフィルムの  
光学異方性」

第61回高分子学会北陸支部若手研究会、福井 2012年11月

13) 島田光星・信川省吾・山口政之

「多孔構造を利用した逆波長分散性フィルム的设计」

第13回高分子物性研究会、石川 2015年8月

受賞等

- 1) 吉田科学技術財団、平成25年度 国際研究集会派遣研究者
- 2) 北陸先端科学技術大学院大学、平成26年度 Doctoral Research Fellow
- 3) 日本学術振興会 平成27年度特別研究員 DC2
- 4) 第13回高分子物性研究会 (2015年) 優秀ポスター発表賞
- 5) 第5回 CSJ 化学フェスタ 2015 優秀ポスター発表賞

## 謝辞

本研究の遂行、学会発表や論文作成、日々の学生生活に至るまで、多大なご指導、ご鞭撻を賜りました北陸先端科学技術大学院大学マテリアルサイエンス研究科 山口政之教授に深く感謝いたします。

研究遂行にあたり有意義なご助言をくださり、博士論文および発表をご審査くださいました金子達雄教授、谷池俊明准教授、松村和明准教授、および、名古屋工業大学大学院工学研究科 猪股克弘教授に深く感謝いたします。

共同研究を通して有意義なご助言をくださいました東京大学大学院農学生命科学研究科 岩田忠久教授に深く感謝いたします。

共同研究、および副テーマ研究にて様々なご助言をくださり、研究留学中は温かくご指導いただきましたバージニア工科大学 Sustainable Biomaterials 研究科 Kevin J. Edgar 教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行や学会発表等において、終始熱心なご指導、ご助言をくださいました信川省吾助教（現名古屋工業大学大学院工学研究科）に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、助成を賜りました日本学術振興会（課題番号：15J08243）に深く感謝いたします。

本研究の遂行にあたり、貴重な試料を提供していただきました株式会社ダイセル、日本ポリエチレン株式会社、東京大学大学院農学生命科学研究科 ロジャース有希子博士、檀上隆寛様、および、バージニア工科大学 Sustainable Biomaterials 研究科 Edgar 研究室の皆様に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、公私ともにお世話になりました山口研究

室の皆様にご心より御礼申し上げますとともに、今後の更なるご活躍をお祈り申し上げます。

最後に、学生生活を支えてくれた家族に深く感謝します。

平成 29 年 3 月  
北陸先端科学技術大学院大学  
マテリアルサイエンス研究科  
山口研究室  
島田 光星