

令和元年6月25日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04204

研究課題名(和文) 高分子の複屈折の非理想的振舞いの分子論起源の解明

研究課題名(英文) Molecular origin of nonideal behavior for intrinsic birefringence of polymers

研究代表者

井上 正志 (Inoue, Tadashi)

大阪大学・理学研究科・教授

研究者番号：80201937

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：高分子の変形や成形加工により複屈折が生じ、液晶ディスプレイの波長板等に利用されている。この複屈折と分子構造との関係は、大まかにはわかっているが、理論と実験結果には、異常な温度依存性など系統的なずれが生じている。このずれの原因を解明することで、高分子の複屈折をより精密に制御することが可能になり、高性能の高分子光学材料の開発が可能になる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高分子の複屈折は、液晶ディスプレイなどの高分子フィルムで多用されているが、その複屈折の分子論的起源は完全に解明されていなかった。従来の理論では、複屈折は温度に依存しないが実際には依存し、液晶ディスプレイの温度による色調の変化の原因となっていた。本研究により、未解明であった複屈折の温度依存性などの微視的な起源が明らかになり、高分子の複屈折をより精密に制御する方法への糸口が得られた。複屈折の精密制御は、高精細で色調の変化がない液晶ディスプレイの開発などに利用され、また高分子光学材料の開発につながるものである。

研究成果の概要(英文)：Birefringence of polymeric materials arises due to the deformation and molding of polymers, and has been used as a wave plate for liquid crystal displays. The relationship between the strain-induced birefringence and the molecular structure is roughly understood, but there are systematic deviations in theory and experimental results such as anomalous temperature dependence. By clarifying the molecular origin of this deviation, it becomes possible to control the birefringence of the polymer more precisely, and this result can be applied to develop a high-performance optical material.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：配向複屈折 光学材料 固有複屈折

1. 研究開始当初の背景

液晶ディスプレイが普及してから久しいが、4K、8K といったより高精細、高性能の機種が開発が進められている。さらに、こうした高性能のディスプレイを利用して、高性能の遠隔手術システムが考えられている。こうした用途では、忠実な色の再現が不可欠であり、また色域の拡大も必要である。現在の液晶ディスプレイでは、視野角補正、色補正のために、延伸により複屈折を付与した多数の高分子フィルムが利用されており、また有機LEDといった方式でも、反射防止を目的として高分子延伸フィルムが利用される。したがって、高分子フィルムの複屈折の精密制御は、今後さらに重要な課題となる。

2. 研究の目的

ゴム状物質の複屈折の発生機構は、主鎖セグメントの配向に由来する事がよく知られている。ガラス状高分子では、これに加えて、鎖のねじれが寄与するようになる。このように複屈折の発生機構については、状態によらず大筋では理解されている。しかしながら、実在系の複屈折では幾つかの非理想的な振る舞いがある。例えば、配向複屈折の指標である固有複屈折や応力光学係数に関して、次のような問題が指摘されるようになった。

異常な温度依存性

量子力学計算からの系統的なズレ

固有複屈折 Δn_0 は、次式に示すように繰り返し単位の分極率の異方性 $\Delta\alpha$ から計算可能な量である(1)。

$$\Delta n_0 = \frac{2\pi(n^2+2)^2}{9} \frac{\rho N_a}{n M_0} \Delta\alpha \quad (1)$$

ここで、 n は屈折率、 ρ は密度、 N_a はアボガドロ定数、 M_0 は繰り返し単位のモル質量である。分極率 α は温度 T に依存しないと見なすことができる量であり、理想的には固有複屈折は温度に依存しない。しかしながら、ポリメタクリル酸メチルでは、固有複屈折が温度に依存し、140 付近で符号の反転することが知られている。これについては、従来は側鎖のエステル基の配向方向が温度に依存するためと説明されてきた。ところが、回転対称性のため光学的異方性を持たないメチル基を側鎖に持つポリジメチルシロキサンにおいても、異常な温度依存性が観測されることがわかった。この異常な温度依存性は、応力光学係数において、より顕著にかつ系統的に観測される。応力光学係数は応力と複屈折の比であり、応力が絶対温度に比例するから、応力光学係数は温度に反比例すべきである。我々の調査の結果、多くの高分子が、原点を通らず、普遍的かつ系統的な異常な温度依存性を示すことが明らかになった。

さらに、分極率の異方性 $\Delta\alpha$ は、量子力学計算から推定可能であるが、実測値との一致はあまりよくない。これは計算誤差や実験誤差と認識されていたが、最近の我々の研究から、測定値と計算値に系統的なズレがあることが明らかになった。

以上の実験事実は、既知の固有複屈折の理論に対し、温度に依存する補正項 $C(T)$ が必要であることを示している。すなわち、

$$\Delta n_0 = B\Delta\alpha + C(T) \quad (2)$$

ここで、 Δn_0 は実測される固有複屈折、 $B\Delta\alpha$ は式1の右辺に対応する。これまでの研究から、また昨今の光学用高分子フィルムへの高性能化の要求から、 $C(T)$ がもはや無視できない量であり、 $C(T)$ の定量的な評価とその分子論的な起源の解明が急務であると考えようになり、本研究課題の申請に至った。 $C(T)$ によるリターデーションの僅かな変化が、液晶ディスプレイでは色合いの変化として、視認できるレベルである。

3. 研究の方法

本研究では、高分子の複屈折の非理想性な挙動の分子論的起源の解明を目指し、その起源として形態複屈折の原因となる自由体積に着目し、以下の実験を遂行した。

- (1) 高圧下での複屈折測定
- (2) 量子力学計算による分極率の計算
- (3) 配向度の影響
- (4) 低分子による加塑化効果
- (5) ガラス状態における非理想的振る舞いの解明のための測定

4. 研究成果

- (1) 固有複屈折の非理想性に関する研究

固有複屈折は高分子の配向複屈折の材料定数であり、さまざまな方法で多くの研究者によって測定されてきた。しかしながら、同じ高分子でも、その報告された値は時々研究者間で一致しない。これは、従来の方法では、赤外二色性法やX線散乱法を用いて配向度を決定しており、その精度が不足しているためと考えられる。さらに、高度に配向させた高分子がしばしば利用されるが、繰り返し単位に側鎖を有する高分子の局所構造は、主鎖のトランス立体配座の含有量が高い場合に变化しうる。こうした背景から、修正応力光学則 MSOR を使用する新しい方法が、固有複屈折測定のために提案されている。本研究では、様々な高分子の固有複屈折の文献データを点検し、MSOR で推定した固有複屈折の信頼性について考察した(2)。

① MSOR 法により推定した固有複屈折

表 2 は、以前の研究ですでに報告されている、さまざまな高分子の C_R 、 E_R' (), および Δn_0 の値をまとめたものである。ポリスチレンの MSOR による Δn_0 値は -0.1 であり、実験値と一致し、MSOR 法の可能性を示している。前述のように、ガラス状態での副緩和のために、MSOR はいくつかの高分子には有効ではない。これらの高分子については、固有複屈折を、Kuhn セグメントサイズおよび C_R データを使用して従来の方法から推定した。Fig. 1 は、我々の結果と報告された値との間の固有複屈折を比較したものである。複数の実験値を有する高分子については、MSOR によるデータに最も近い実験値は、明確な表現のために塗りつぶし印で表されている。Fig. 1 は、我々の MSOR 結果と他の選択された実験値との間の良い一致を示す。

MSOR によって推定される値は、無限小の配向状態に対応するものである。一方、従来の方法は、比較的高度に配向したサンプル ($f \sim 0.3$) を使用するため、繰り返し単位の局所構造は平衡非変形状態から変化する可能性がある。主鎖構造が伸長されると、主鎖のトランス立体配座の比率が増加し、側鎖の立体配座が変化する。従来の方法によるデータの散在は、このような効果による可能性がある。

ビスフェノール A ポリカーボネート、PC 3 については、報告された値の 2 つの群 (~ 0.1 および ~ 0.2) が存在する。MSOR によると、PC の固有複屈折は約 0.2 になる。PET および PPE のようなそれらの主鎖中にベンゼン環を含む高分子の固有複屈折は、多くの場合約 0.2 である。赤の四角で示されている C_R データと Kuhn セグメントサイズを使用する従来の方法でも、信頼できる推定値が得られる。PE には大きな偏差が見られ、これはネマチック NI 効果の影響によるものと考えられる。PPO 以外の他の高分子については、提示された値がすべてバルク状態で収集されたとしても、NI 効果は有意ではないようである。

② シミュレーションとの比較

上述したように、 Δn_0 値はコンピュータシミュレーションによって推定することができる。計算方法による Δn_0 の報告値は表 1 に要約されている。以前の研究では、一連の実験値との比較が行われた。しかしながら、いくつかの高分子については、一致は良くなかった。ここでは、それらの計算値を Fig. 2 の MSOR による Δn_0 値と比較する。実験値と計算値の間の対応関係はかなりよくなった。この場合も、PE の大きな違いは、NI の影響によるものと考えられる。

注意深く観察すると、実験値と計算値の間に系統的な偏差が観察されることがわかる。それらの関係は式 (3) で記述できた。

$$\Delta n_{0,exp} = A\Delta n_{0,sim} + B(T) \quad (3)$$

ここで、 $\Delta n_{0,sim}$ および $\Delta n_{0,exp}$ は、それぞれシミュレーションおよび実験方法により求めた Δn_0 である。A と B は定数で、その値はそれぞれ 0.34 と -0.013 である。特に $A \neq 1$ の場合、この系統的偏差の原因についてはよくわかない。ローレンツ - ローレンツ式 (式 (1)) は、異方性の繰り返し単位の配向のみを考慮している。しかしながら、異方性の内部電場が、周囲の異方性鎖によって作り出されるこ

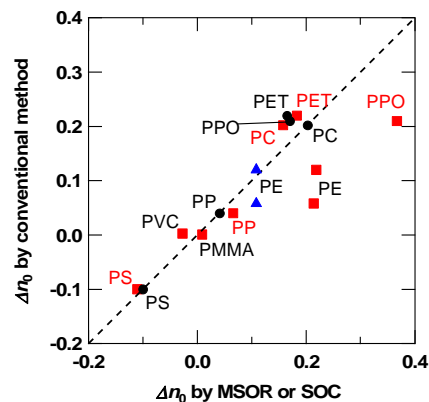


Fig. 1. Comparison of Δn_0 by conventional method and MSOR or SOC. Black circle symbols and red square ones are respectively, Δn_0 by MSOR and SOC.

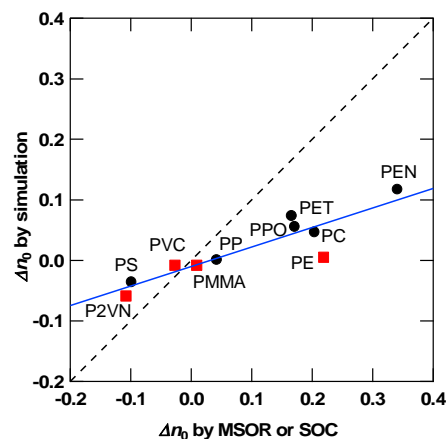


Fig. 2. Comparison of Symbol n_0 by calculation method and MSOR or SOC. The blue line is approximate straight line Symbol n_0 by each method. Black circle symbols and red square ones are respectively, Symbol n_0 by MSOR and SOC.

とがあり、それは複屈折を生じさせる。このような効果を考えるために、完全に配向した鎖の集団を考えよう。高分子材料の自由体積は、典型的にはガラス転移領域周辺で約 0.025 であり、鎖自体が棒状で異方性であるため、その分布も異方性になると考えられる。このような系では、鎖の形態複屈折を考慮する必要がある。非常に予備的な計算により、約 0.01 の複屈折が予測された。ローレンツ-ローレンツ方程式で考慮されていない非理想的な項は、今後の重要な課題である。

以上、MSOR によって推定された固有複屈折について、その信頼性について検討した。MSOR 結果と他の実験値の間の良い一致が確認できた。一方、実験値とシミュレーション値の間の系統的な偏差が観察され、シミュレーション法の改良は、鎖の形状複屈折を考慮することに加えることで可能であり、これは固有複屈折を正確に予測するための重要である。

(2) 固有複屈折の温度・圧力依存性

高分子系の複屈折について、その温度依存性などの非理想的な振る舞いの原因について、その解明を目的として固有複屈折の温度・圧力依存性について検討を行った。先に述べたように、種々の高分子の固有複屈折の測定と文献調査を行い、さらに計算機シミュレーションとの比較を行った。ここの計算機シミュレーションでは、繰り返し分極率の異方性のみを考慮している。その結果、実験値と計算値には、系統的な誤差が存在することが明らかになった。この原因は、先に述べたようにセグメントの形態複屈折に由来するものと考えれば、固有複屈折は圧力に依存すると考えられる。そこで、偏光変調法による高感度の複屈折測定装置を開発し、さらに圧力セルと組み合わせることで、高分子の固有複屈折の圧力依存性を検討した。高耐圧のセルの窓材には、強度の観点からサファイヤを使用する必要があり、その結晶に由来する複屈折の影響の校正方法をまず検討した。ポリスチレン、ポリカーボネートについて測定を行ったところ、圧力依存性は弱く装置の残留複屈折と同程度であった。最終的には、複屈折の圧力依存性は、10/GPa 程度となった。この値は、圧縮率を用いた推定値に比べて 1000 倍程度大きいことから、形態複屈折が関与していることが示唆された。次に、固有複屈折の温度依存性について検討を行った。PS の固有複屈折の温度依存性の係数は、0.01/K 程度であった。これは、 dC_R/dT で、 $\sim 10^{-11}/(\text{PaK})$ に相当する。高分子の熱膨張係数が 0.001/K 程度であることを考えると、固有複屈折の温度依存性ははるかに大きく、この場合も形態複屈折が関与していることが示唆された。

<引用文献>

1. Janeschitz-Kriegl, H. *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*; Springer-Verlag: Berlin, 1983.
2. Okada, Y., Urakawa, O., Inoue, T., "Reliability of intrinsic birefringence estimated via the modified stress-optical rule", *Polym J*, **Vol. 48**(No. 11), 1073-1078(2016).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

1. "Cu/Zn-superoxide dismutase forms fibrillar hydrogels in a pH-dependent manner via a water-rich extended intermediate state", Noriko Fujiwara, Michiru Wagatsuma, Naoto Oba, Daisaku Yoshihara, Eiichi Tokuda, Haruhiko Sakiyama, Hironobu Eguchi, Motoko Ichihashi, Yoshiaki Furukawa, Tadashi Inoue, Keiichiro Suzuki, *PLoS ONE*, **2018**, 13 (10).(査読あり)
2. "A Self-Build Apparatus for Oscillatory Flow Birefringence Measurements in a Co-Cylindrical Geometry", Reina, Tanaka; Shangwei, Li; Yu, Kashiwagi; Tadashi, Inoue, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **2018**, 46 (5), 221-226.(査読あり)
3. "Relationship between global and segmental dynamics of poly(butylene oxide) studied by broadband dielectric spectroscopy", Osamu, Urakawa; Minoru, Yamane; Shota, Tomie; Tadashi, Inoue, *The Journal of Chemical Physics*, **2018**, 148, 034904.(査読あり)
4. "Viscoelastic Properties of Tightly Entangled Semiflexible Polymer Solutions", Yuki, Okada; Yuka, Goto; Reina, Tanaka; Takuya, Katashima; Xinyue, Jiang; Ken, Terao; Takahiro Sato; Tadashi, Inoue, *Macromolecules*, **2018**, 51 (23), 9626-9634.(査読あり)
5. "Role of Stress-optical Rule in Rheo-optics", Tadashi, Inoue, *Oleoscience*, **2018**, 18 (11),553-560.(査読あり)
6. "Anisotropic Dynamics of Benzonitrile Confined in δ and ϵ Clathrate Phases of Syndiotactic Polystyrene", Hideo, Kobayashi; Sho, Akazawa; Urakawa, Osamu; Fumitoshi, Kaneko; Tadashi, Inoue, *Macromolecules*, **2018**, 51 (21), 8611-8619.(査読あり)
7. "Rheological Behavior of Weakly Associated Polymers", Osamu, Urakawa; Hiroyoshi, Ikuta; Satoshi, Maji; Tadashi, Inoue, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **2018**, 46 (3),131-137.(査読あり)
8. "Linear viscoelastic studies on a transient network formed by host-guest interaction", Kashiwagi, Yu; Katashima, Takuya; Nakahata, Masaki; Takashima, Yoshinori; Harada, Akira; Inoue, Tadashi, *Journal of Polymer Science PartB : Polymer Physics*, **2018**, 56 ,1109-1117.(査読あり)
9. "Introducing Large Counter Anions Enhances the Elastic Modulus of Imidazolium-Based Polymerized Ionic Liquids", Atsushi, Matsumoto; Ciprian, Iacob; Takeru, Noda; Osamu, Urakawa; James, Runt; Tadashi, Inoue, *Macromolecules*, **2018**, 51 (11), 4129-4142.(査読あり)

10. "Effect of Non-Ideality of Wave Plate in Polarization Imaging Method for Rheo-Optical Studies on CTAB/NaSal Aqueous Solution", Naoto Oba, Tadashi Inoue, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **2018**, 46 (2),93-98.(査読あり)
11. "Re-Examination of Terminal Relaxation Behavior for High Molecular Weight Ring Polystyrene Melts", Yuya Doi, Atsushi Matsumoto, Tadashi Inoue, Takuro Iwamoto, Atsushi Takano, Yushu Matsushita, Yoshiaki Takahashi and Hiroshi Watanabe, *Rheol.Acta*, **2017**, 56(6),567-581.(査読あり)
12. "A Rheo-Optical Study on Reinforcement Effect of Silica Particle Filled Rubber", Tadashi Inoue, Yoshinori Narihisa, Takuya Katashima, Satoshi Kawasaki, Toshio Tada, *Macromolecules*, **2017**, 50(20),8072-8082.(査読あり)
13. "Polymerized Ionic Liquids: Correlation of Ionic Conductivity with Nanoscale Morphology and Counterion Volume", Ciprian Iacob, Atsushi Matsumoto, Marissa Brennan, Hongjun Liu, Stephen J. Paddison, Osamu Urakawa, Tadashi Inoue, Joshua Sangoro, and James Runt, *Acs Macro Lett*, **2017**, 6(9),941-946.(査読あり)
14. "Reliability of intrinsic birefringence estimated via the modified stress-optical rule", Yuki Okada, Tadashi Inoue, *Polymer Journal*, **2016**, 48, 1073-1078.(査読あり)
15. "An Apparatus for Birefringence and Extinction Angle Distributions Measurements in Cone and Plate Geometry by Polarization Imaging Method", Naoto Oba, Tadashi Inoue, *Rheologica Acta.*, **2016**, 55 (9), 699-708.(査読あり)
16. "High Frequency Viscoelastic Measurements Using Optical Tweezers on Wormlike Micelles of Nonionic and Cationic Surfactants in Aqueous Solutions", Ken Morishima, Tadashi Inoue, *Journal of Rheology*, **2016**, 60 (6), 1055-1067.(査読あり)

〔学会発表〕(計 7件)

1. Tadashi Inoue, "Viscoelastic Properties and Molecular Dynamics of Cellulose Derivatives as Semiflexible Polymers", The 12th SPSJ International Polymer Conference (IPC2018)(招待講演)(国際学会), 2018年, 広島, 日本.
2. Tadashi Inoue, "Viscoelastic Properties and Molecular Dynamics of Cellulose Derivatives as Semiflexible Polymers", The 7th Pasific Rim Conference on Rheology(招待講演)(国際学会), 2018年, 済州島, 韓国.
3. Tadashi Inoue, "Reinforcement Effect of Silica Particle Filled Rubber", EP2017(招待講演)(国際学会), 2017年, 西安, 中華人民共和国.
4. Tadashi Inoue, "Reinforcement Effect of Silica Particle Filled Rubber", Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium (招待講演)(国際学会), 2017年10月8日, 山形大学, 米沢市.
5. Tadashi Inoue, "Linear Viscoelasticity of Wormlike Micelles Revisited" International congress on rheology, 2016(招待講演)(国際学会), 2016年8月9日, 京都
6. 岡田佑樹, 井上正志, 「高分子の固有複屈折における温度依存性について」, レオロジー学会第43年会, 2016年5月12日, 東京大学生産技術研究所, 東京都.
7. 岡田佑樹, 井上正志, 「半屈曲性高分子の粘弾性と複屈折」, レオロジー学会第43年会, 2018年5月16日, 日本ペイント品川事業所, 東京都.

〔図書〕(計 3件)

1. 岡田佑樹, 井上正志, 「ゼロ複屈折高分子の分子設計」, 「光学樹脂の屈折率、複屈折制御技術」, pp150-160, 技術情報協会 (2017)
2. 浦川理, 「ポリマーアロイによる耐衝撃性向上のための理論とその実際」, 「プラスチックの破壊・破壊メカニズムと耐衝撃性向上技術」 pp 240-249, サイエンス&テクノロジー株式会社 (2017)
3. 浦川理, 「ポリマーアロイのモルフォロジーと構造制御」(第2章), 「第三・第四世代ポリマーアロイの設計・制御・相溶化技術」(監修 今井 昭夫), pp 7-21, S&T出版 (2016)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称：人工毛髪用ポリエステル系繊維及びそれを含む頭飾製品
 発明者：保坂彌稼、畑野貴典、橋本友道、井上正志
 権利者：カネカ
 種類：特許
 番号：2016-001230
 出願年：2016年
 国内外の別：国内

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
なし

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：浦川 理

ローマ字氏名：URAKAWA, Osamu

所属研究機関名：大阪大学

部局名：理学研究科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：70273539

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。