

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 17 日現在

機関番号：13903

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25870268

研究課題名(和文) 側鎖配向を利用した透明ポリマーの複屈折制御機構

研究課題名(英文) Mechanism of birefringence control for optical polymers by side-chain orientation

研究代表者

信川 省吾 (Nobukawa, Shogo)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50609211

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、セルロースエステルを用い、高分子フィルムの複屈折およびその波長依存性に対する側鎖の影響を調べた。まず、フィルムの調製方法により、側鎖であるエステル基の配向状態が異なり、複屈折の符号や波長依存性が大きく変化することがわかった。また、置換基や数の異なるセルロースエステルを用いることで、エステル基の構造や位置による複屈折への影響を明らかにした。さらに、低分子を少量添加することで、複屈折が增強されることも見出した。これは、低分子成分が高分子と協同的に配向するためである。また、相分離を用いてフィルム中にナノサイズの空隙を発現させることで、複屈折の符号を変化させることにも成功した。

研究成果の概要(英文)：In this work, effect of side groups on birefringence and its wavelength dispersion in cellulose ester films was investigated. It was found that the film processes, which were solution-cast and hot-stretching, affect the orientation of ester groups, leading that sign and wavelength dispersion of birefringence were drastically changed. Additionally, substitution degree and position of cellulose esters showed the strong effect on the optical property. Furthermore, addition of small molecules enhanced the birefringence in stretched films due to the cooperative orientation with the polymer chains. Anisotropic nano-pores generated from birefringence in cellulose triacetate film, resulting that the birefringence was successfully improved.

研究分野：高分子物性

キーワード：複屈折 波長依存性 セルロースエステル 側鎖構造 配向緩和 応力-複屈折同時測定 形態複屈折 配向相関

1. 研究開始当初の背景

近年、液晶ディスプレイなどの表示デバイスの軽量化や高性能化のために、位相差フィルムの薄膜化や高機能性の向上が求められている。特に、3D ディスプレイや有機 EL ディスプレイ用としては、位相差フィルムが有する複屈折が波長に比例する必要がある。このような特性を「逆波長分散性」と呼ぶ。例えば、非晶性高分子であるポリメタクリル酸メチルやポリカーボネートは透明性が極めて高く、光学フィルムとして有用であるが、その複屈折は波長とともに減少（正分散性）し、位相差フィルムにとって理想的な特性を示さない。これは、単一の繰り返し単位で構成される高分子では、理論上、複屈折は正分散性となるためである。この問題を解決するため、一般的には、フィルムの重ね合わせや共重合、ブレンド法が用いられている。(図1) しかしながら、体積膨張率の差や耐熱性、コスト、ブレンドの組み合わせの制限など、様々な課題があるため、単一成分による材料設計が求められている。

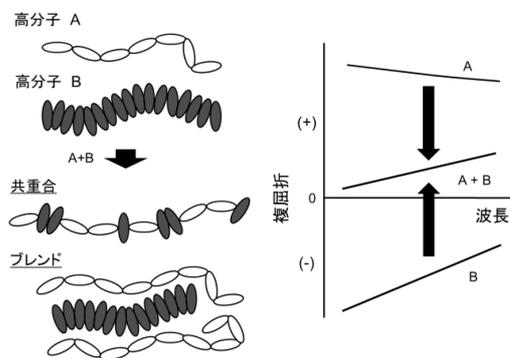


図1. 共重合法による複屈折制御. 楕円は各成分の繰り返し単位あたりの分極率異方性を表す.

高分子材料が持つ複屈折 Δn は、配向 (Orientation) \text{ ガラス (Glass) 形態 (Form) の3つの複屈折で構成される。

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

特に、位相差フィルムに重要なものは配向複屈折 Δn_O であり、分子鎖の配向度 F と固有複屈折 Δn^0 の積となる。

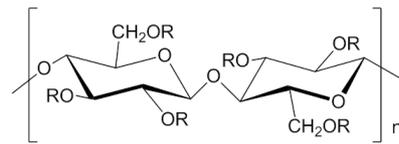
$$\Delta n_O = \Delta n^0 F \quad (2)$$

固有複屈折は繰り返し単位に分極率異方性で決まるため、複屈折の符号は分子構造のみに依存する。また、その波長依存性は個々の分子に固有で、配向度に依存しない。すなわち、高分子フィルムの延伸条件を変えても、複屈折の波長依存性を制御することは困難である。

2. 研究の目的

近年、我々はセルロースエステル (図2) の側鎖 (エステル基) の種類を変えることで、

複屈折の波長依存性を制御できることを見出した。既に光学材料として利用されているが、セルローストリアセート (CTA) は負の配向複屈折を示し、その波長依存性は正分散である。



R = COCH₃ (CTA)
 R = COCH₃, COCH₂CH₃ (CAP)
 R = COCH₃, COCH₂CH₂CH₃ (CAB)

図2. セルロースエステルの化学構造.

一方、CTA のアセチル基の一部をプロピオニルまたはブチリル基に変化させると、正の複屈折でかつ逆分散を示すようになる。これは、2種類のエステル基が異なる符号の複屈折を示すためである。すなわち、エステル基の分率により、複屈折の符号や波長依存性を制御できる可能性がある。しかしながら、複屈折に対する主鎖の影響や、エステル基の配向状態など、分子レベルでの理解は不十分である。そこで本研究では、セルロースエステルの複屈折に対するエステル基の影響を調べた。また、低分子添加やナノ構造導入による影響についても検討した。

3. 研究の方法

エステル基の種類の影響

セルロースエステルの側鎖をアセチル (Ac) \text{ プロピオニル (Pr) \text{ ブチリル (Bu) と順に伸ばしていくことで、 T_g は低下し、複屈折は負から正へと転じることが判明している。この時、Ac は主鎖に対して垂直、Pr と Bu は平行な分極率異方性を持つと考えられている。しかしながら、配向状態は把握されていない。そこで、加熱延伸法と溶液キャスト法によりフィルムを調製し、エステル基の配向状態と複屈折の関係調べた。なお、用いたセルロースエステルの特性は表1の通りである。

表1. セルロースエステルの分子量と各置換基の重量分率 (置換度).

Samples	Compositions, wt%			Molecular Weights	
	Acetyl	Propionyl	Butyryl	$M_n \times 10^{-5}$	$M_w \times 10^{-5}$
CTA	43.6 (2.96)			1.3	3.5
CDA 2.4	36.2 (2.41)			-	-
CAP 0.2-2.6	2.5 (0.19)	46 (2.58)		0.77	2.1
CAB 2.1-0.7	29.5 (2.08)		17 (0.73)	0.62	2.7
CAB 1.1-1.7	13.8 (1.05)		37.7 (1.74)	0.68	3.0
CAB 0.2-2.6	2.0 (0.17)		52 (2.64)	0.082	0.78

(Degree of substitution)

エステル基の置換位置の影響

複屈折に対する置換位置の影響を調べるために、置換数が2であるキシランエステルをセルロースエステルに添加し、そのフィルムの複屈折を比較した。

低分子添加による影響

エステル系低分子を 0~20 wt%の割合でセルロースエステルに添加し、その延伸フィルムの複屈折および波長依存性を比較した。また、非相溶性低分子との相分離を利用することで、ナノスケールの棒状な空隙を形成させ、その複屈折への影響を調べた。

4. 研究成果

エステル基の配向と複屈折

セルロースエステルの主鎖のピラノース環は球状であり、分極率異方性は小さいと考えられるため、複屈折は主鎖ではなく、側鎖であるエステル基に由来する。したがって、波長 λ における CAB の複屈折は 2 つの Ac 基と Bu 基の配向によって決定される。

$$\Delta n_{CAB}(\lambda) = \Delta n_{Ac}(\lambda) + \Delta n_{Bu}(\lambda) \quad (3)$$

CTA は置換基が全て Ac 基であるから、Ac 基由来の複屈折は負の正分散性であるとみなせる。CAB の複屈折の波長依存性を再現するには、Bu 基は正分散性で正の複屈折を示す必要がある。CAP についても同様に考察すると、Pr 基の複屈折は Bu 基と同じような波長依存性になると考えられる。さらに、CAP0.2-2.6 は同じ置換度の CAB0.2-2.6 よりも複屈折が小さいため、1 置換基あたりの複屈折は Bu 基 > Pr 基である。また、CAP や CAB が逆分散性を示すため、波長依存性は Ac 基の方が他の 2 つのエステル基よりも強いと判断できる。一方、アセチル化度が低いセルロースジアセテート (CDA) は水酸基を含むが、図 3 の結果より、水酸基も Bu 基と同様に、弱い正分散性の正の複屈折として寄与していることがわかる。

以上の結果をまとめたものを図 4 に示す。いずれの側鎖も複屈折は正分散性を有する、符号の異なるエステル基が共存する場合は、逆分散性の複屈折を示す。すなわち、エステル基分率により、複屈折の波長依存性制御が可能である。

一方、溶液キャスト法を用いると、高分子鎖は面内に配向する。平面内を x-y 軸、厚み方向を z 軸とすると、主鎖は x-y 方向に配向している。側鎖であるエステル基は主鎖に結合しているものの、主鎖の配向と同一とは限らない。そこで、各方向の屈折率から以下の式で定義される面外複屈折 Δn_{th} を測定し、エステル基の配向状態を評価した。

$$\Delta n_{th} = (n_x + n_y) / 2 - n_z \quad (4)$$

図 5 に溶液キャストフィルムの面外複屈折を示す。CAP と CAB については、図 3 の配向複屈折の傾向と一致しているが、CTA は符号が異なっている。単純に側鎖と主鎖の配向相関が延伸フィルムと一致しているのであれば、面外複屈折と配向複屈折の符号は一致するはずである。すなわち、CTA の Ac 基の配向が変化している可能性がある。そこで、ATR 法による赤外分光測定を行ったところ、エステル基は種類によらず面内に配向していることが明らかとなった。

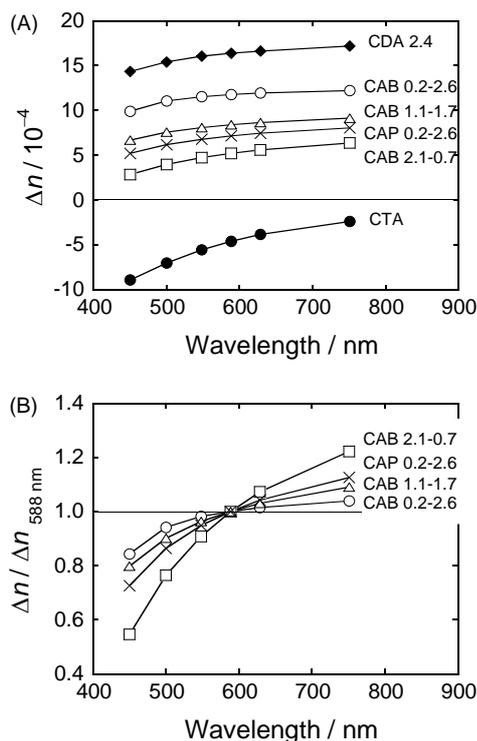


図3. 置換基と置換度の異なるセルロースエステルの複屈折と波長依存性の比較。(B)は複屈折を588 nmの値で規格化してある。

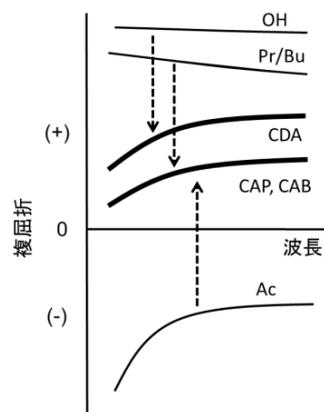


図4. セルロースエステルの複屈折と置換基の関係。

低分子添加による影響

セルロースアセテートプロピオネート (CAP) に、アルキルナフタレートオリゴマー (C₂Np、C₆Np、数字はアルキル鎖の炭素数を表す) を 10 wt% 添加し、その配向複屈折を比較した。

一般的に、2成分系の複屈折 Δn は各成分の和で表される。

$$\Delta n = \Delta n_{\text{CAP}} + \Delta n_{\text{add}} \quad (5)$$

延伸フィルムの複屈折は全ての試料で正の値となり、ブレンドはバルクCAPよりも高い値を示した。複屈折は配向度に比例することから、CAP成分の複屈折はブレンドでもバルクと同程度であると考えられる。すなわち、本結果は、分子間のネマチック相互作用により添加剤分子がCAP鎖に沿って配向することを示唆している。図5に5式より見積もった添加剤の複屈折を、延伸ひずみに対してプロットする。どちらの添加剤もひずみに比例して複屈折が増加しており、単調に配向が進んでいることがわかる。また、赤外二色比を測定したところ、添加剤分子は延伸開始と同時にCAP鎖による配向誘起を受けることが明らかとなった。また、 C_2Np と C_6Np で比較したところ、配向相関に関係したネマチック相互作用はアルキル鎖が長いほど弱くなることも判明した。

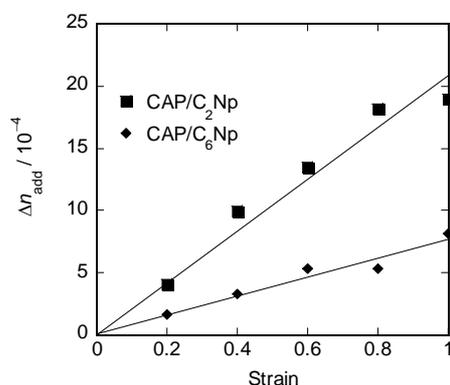


図5. 添加剤の複屈折とひずみの関係

ナノポーラス構造による複屈折制御

形態複屈折 Δn_F はマトリクス内に異方的な粒子が分散している場合に生じる。ただし、透明性を損なわないためには、粒子サイズが可視光の波長以下である必要がある。また、分散させる粒子はマトリクスと屈折率が異なればよいので、固体である必要はなく、空隙も有効であると考えられる。すなわち、ナノサイズのボイド(空隙)を形成させることで、形態複屈折による複屈折制御が可能であると考えられる。この仮定に基づき、ナノボイドによるセルロースエステル複屈折制御を試みた。

セルロースエステルの一つであるCTA中に異方的なボイドを形成させる。相溶性の低い揮発性添加剤をCTAと溶液混合した後、溶液キャスト法によりフィルムを得た。その後、フィルムを加熱延伸することで相分離と添加剤の相形状の制御を行った。CTAに対する非溶媒(メタノール)中に浸漬し、添加剤のみを抽出し、多孔質延伸フィルムを得た。

延伸直後のCTAおよびCTA/添加剤フィルムの複屈折を図6に示す。どちらのフィルムも同程度の負の複屈折を示しており、添加剤の影響は確認されなかった。しかしながら、添加剤を除去すると、複屈折は負から正へ大きく変化した。さらに、波長依存性は正分散性から逆分散性へと転じており、位相差フィルムに有用な特性を示すことも判明した。

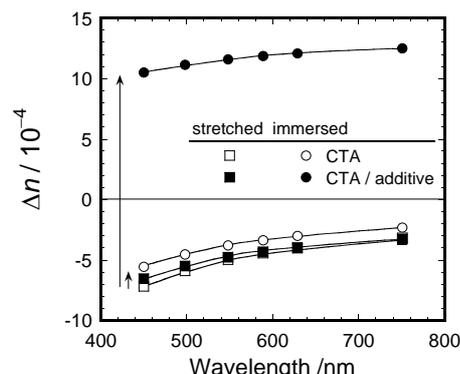


図6. CTAおよびCTA/DOA延伸フィルムの複屈折の波長依存性。メタノール浸漬前を四角で、浸漬後を丸で表す。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

S. Nobukawa, Y. Enomoto-Rogers, H. Shimada, T. Iwata, M. Yamaguchi, Effect of acetylation site on orientation birefringence of cellulose triacetate, *Cellulose*, **22**, 3003-3012 (2015), refereed

DOI: 10.1007/s10570-015-0730-z

T. Sako, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Surface localization of poly(methyl methacrylate) in the miscible blend with polycarbonate, *Polymer J.*, **47**, 576-579, (2015), refereed

DOI:10.1038/pj.2015.37

T. Huang, M. Miura, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Chain packing and its anomalous effect on mechanical toughness for poly(lactic acid), *Biomacromolecules*, **16**, 1660-1666, (2015), refereed

DOI: 10.1021/acs.biomac.5b00293

木山あゆみ, 信川省吾, 山口政之, 架橋ゴム中に分散した低分子化合物の延伸過程における配向挙動, *プラスチック成形加工学会誌*, **27**, 305-309 (2015), 査読有

信川省吾, 溶融体基本特性, *プラスチック成形加工学会誌*, **27**, 271-274 (2015)

信川省吾, 透明高分子材料の光学特性の改質, *ケミカルエンジニアリング*, **60**, 7-13 (2015)

S. Nobukawa, Y. Aoki, Y. Fukui, A.

Kiyama, H. Yoshimura, Y. Tachikawa, M. Yamaguchi, The effect of flexible chains on the orientation dynamics of small molecules dispersed in polymer films during stretching, *Polymer J.*, **47**, 294-301 (2015), refereed, DOI: 10.1038/pj.2014.126

H. Shimada, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Development of Microporous Structure and its Application to Optical Film for Cellulose Triacetate Containing Diisodecyl Adipate, *Carbohydrate Polym.*, **120**, 22-28 (2015), refereed, DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.11.056

S. Nobukawa, H. Shimada, Y. Aoki, A. Miyagawa, V. A. Doan, H. Yoshimura, Y. Tachikawa, M. Yamaguchi, Extraordinary wavelength dispersion of birefringence in cellulose triacetate film with anisotropic nanopores, *Polymer*, **55**, 3247-3253 (2014) refereed, DOI: 10.1016/j.polymer.2014.05.037

S. Nobukawa, H. Hayashi, H. Shimada, A. Kiyama, H. Yoshimura, Y. Tachikawa, M. Yamaguchi, Strong orientation correlation and optical anisotropy in blend of cellulose ester and poly(ethylene 2,6-naphthalate) oligomer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 40570 (2014), refereed, DOI: 10.1002/app.40570

K. Songsurang, H. Shimada, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, Control of Three-Dimensional Refractive Indices of Uniaxially-Stretched Cellulose Triacetate with Low-Molecular-Weight Compounds, *Eur. Polym. J.*, **59**, 105-112 (2014), refereed

DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.021

[学会発表](計 21 件)

信川省吾, 透明プラスチックの複屈折と力学特性, 第 20 回成形加工春季セミナー, 2016 年 3 月 18-19 日, 石川, 招待講演

S. Nobukawa, Y. Enomoto-Rogers, T. Iwata, M. Yamaguchi, Orientation birefringence of cellulose triacetate / xylan acetate blend, *Pacificchem 2015*, 2015 年 12 月 15-20 日, Hawaii

信川省吾, 高分子材料の偏光・複屈折の基礎、測定・制御技術 ~ 高分子光学特性の高性能化に向けた材料設計 ~, 11 月サイエンス&テクノロジーセミナー, 2015 年 11 月 19 日, 東京, 招待講演

信川省吾, 蓮沼誠紀, 山口政之, 逆可塑性化ポリカーボネートの応力光学係数の抑制機構, 成形加工シンポジウム '15, 2015 年 11 月 2-3 日, 福岡

信川省吾, 蓮沼誠紀, 山口政之, ガラス状高分子における応力光学係数の異方性,

第 63 回レオロジー討論会, 2015 年 9 月 23-25 日, 神戸

信川省吾, 高分子材料における偏光・複屈折の測定原理と制御方法, 9 月情報機構セミナー, 2015 年 9 月 11 日, 東京, 招待講演

信川省吾, 蓮沼誠紀, 山口政之, 溶融延伸によるガラス状高分子の応力光学係数の抑制, プラスチック成形加工学会第 26 回年次大会, 2015 年 6 月 3-4 日, 東京

信川省吾, 分子配向制御と伸長レオロジー, プラスチック成形加工学会 第 144 回講演会, 基礎から学ぶレオロジー「押出成形とレオロジー」, 2014 年 12 月 10 日, 東京, 招待講演

信川省吾, 非晶性高分子の力学および光学特性の改質, 第 55 回関東地区レオロジー研究会, 2014 年 12 月 9 日, 東京, 招待講演

S. Nobukawa, K. Songsurang, M. Yamaguchi, Three Dimensional Orientation of Small Molecules in Cellulose Triacetate Film by Uni-axial Stretching, Asian Workshop on Polymer Processing 2014 (AWPP 2014), 2014 年 11 月 16-20 日, Taiwan

S. Nobukawa, M. Yamaguchi "Form birefringence in nano-porous cellulose ester film", IUPAC 10th International Conference on Novel Materials and their Synthesis, 2014 年 10 月 11-15 日, China, invited

信川省吾, 蓮沼誠紀, 宮川あずさ, 山口政之, ポリカーボネートの光弾性係数に対する逆可塑性の影響, 第 62 回レオロジー討論会, 2014 年 10 月 15-17 日, 福井

S. Nobukawa, H. Shimada, M. Yamaguchi, Optical property and nano-porous CTA films generated by poor solvent, 10th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes and Intercalates (POLYSOLVAT-10), 2014 年 9 月 22-25 日, Italy

S. Nobukawa, H. Shimada, M. Yamaguchi, Wavelength dispersion of birefringence for CTA films with porous structures, IUPAC MACRO 2014, 2014 年 7 月 6-11 日, Thailand

信川省吾, Kultida Songsurang, 山口政之, セルローストリアセテート中の低分子の三次元配向, レオロジー学会第 41 年会, 2014 年 5 月 15-16 日, 東京

信川省吾, セルロースエステル光学フィルムの材料設計, 北陸・関東高分子若手研究会 2013 ミニシンポジウム, 2013 年 9 月 13 日, 石川, 招待講演

信川省吾, 山口政之, セルロースエステルフィルムの複屈折に対する加工条件の

影響，成形加工シンポジウム'13，2013年11月7-8日，岡山

S. Nobukawa, Y. Aoki, M. Yamaguchi, Orientation correlation and birefringence in cellulose ester/aromatic additive blends, EPNOE 2013, 2013年10月21-24日，France

信川省吾，島田光星，山口政之，セルローストリアセテートの複屈折制御，第61回レオロジー討論会，2013年9月25-27日，山形

信川省吾，山口政之，セルロースアセテートプロピオネートの複屈折の波長分散性，第62回高分子討論会，2013年9月11-13日，石川

- ② 信川省吾，青木祥彦，吉村洋志，立川豊，山口政之，セルロースエステル/添加剤系の分子配向と光学特性，第62回高分子年次大会，2013年5月29-31日，京都

〔図書〕(計1件)

K. Songsurang, H. Shimada, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, "Optical Anisotropy of Cellulose Esters and Its Application to Optical Functional Films" in "Handbook of Sustainable Polymers: Processing and Applications", pp.341-384, Eds. V.K. Thakur, M.K. Thakur, Pan Stanford Publishing, (2015)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

信川 省吾 (NOBUKAWA, Shogo)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50609211