

側鎖配向が関与した光学材料用高分子フィルムの分子設計

Material design of polymer films utilizing side-chain orientation for optical applications

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 助教 信川 省吾
School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology, Shogo Nobukawa

1. はじめに

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、位相差フィルムの複屈折が波長に比例する必要がある [1]。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。

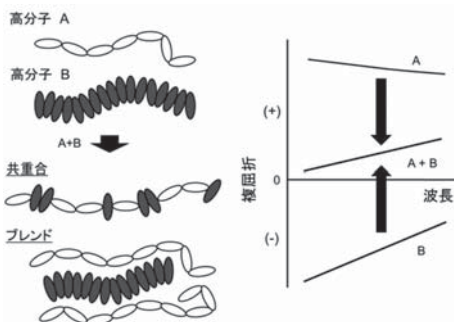


図 1. 共重合法による複屈折制御。楕円は各成分の繰り返し単位あたりの分極率異方性を表す。

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

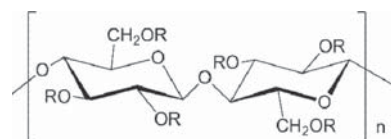
$$\Delta n = \Delta n_O + \Delta n_G + \Delta n_F \quad (1)$$

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の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。

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 [2]。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テート (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。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



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。

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複屈折に対するエステル基の影響、および主鎖とエステル基の配向について検討を行った。また、ナノサイズの空隙(ボイド)による複屈折制御も試みた。

- ・セルロースエステルの配向複屈折
- ・延伸中の主鎖とエステル基の配向挙動
- ・ナノボイドによる複屈折制御

2. セルロースエステルの配向複屈折

これまで、セルロースエステルの側鎖をアセチル (Ac)、プロピオニル (Pr)、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 [2]。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が、配向状態は把握されていない。そこで、溶液キャストフィルムを用いて、各エステル基の配向状態と複屈折の関係を検討した。

溶液キャストフィルムでは、溶媒蒸発過程で分子鎖は平面内に配向する。セルロースエステルの複屈折は側鎖であるエステル基により決定されるため、厚み方向の複屈折を調べることで、エステル基の配向状態を評価できる。

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)

試料

実験に用いたセルロースエステルの特性値を表 1 に示す。各セルロースエステルをジクロロメタンに溶解させ、溶液キャスト法によりフィルム状の試験片を得た。

一軸延伸フィルムの配向複屈折

これまでの研究で、Ac 基のみを置換基として持つ CTA の複屈折は正分散性であるが、2種類のエステル基を有するセルロースエステルでは逆分散性となることが判明している [2]。図 3 (A) に各セルロースエステルの複屈折の波長依存性を示す。図中の数字はそれぞれのエステル基の置換度を表している。ピラノース環 1 つあたりの最大の置換度は 3 であるため、CTA 以外は完全なエステル化ではなく、同程度の割合で水酸基が残っている。CAB に注目すると、図 3 (A) に示すように、Bu 基の置換度が大きくなるにつれて、複屈折が正に強くなっている。また、図 3 (B) で波長依存性を比較すると、Bu 基が多くなるにつれて、波長分散性も系統的に変化していることがわかる。

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。

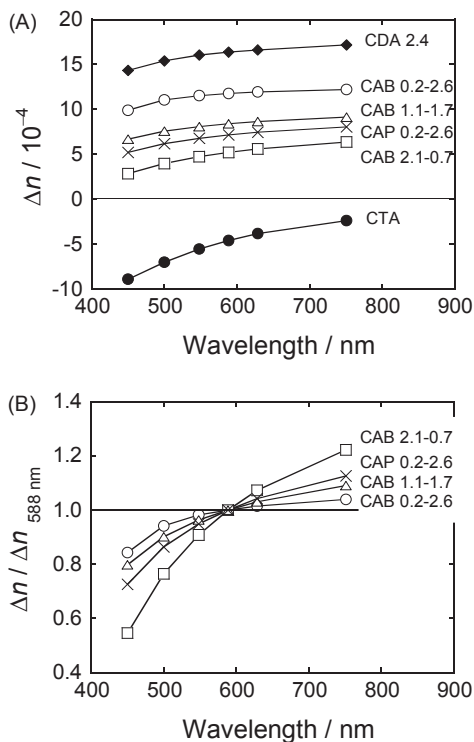


図3. 置換基と置換度の異なるセルロースエステルの複屈折と波長依存性の比較. (B) は複屈折を 588 nm の値で規格化してある.

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。

溶液キャスト中のエステル基の配向 [3]

溶液キャストフィルム中で、分子鎖はフィルム平面内に配向する。これは溶媒の蒸発にともな、フィルム厚が急速に低下するためである。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。

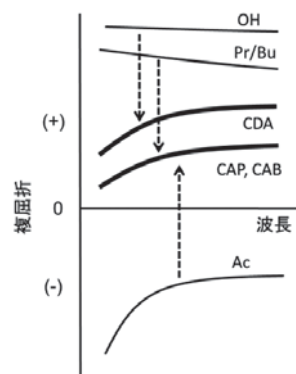


図4. セルロースエステルの複屈折と置換基の関係.

$$\Delta n_{th} = (n_x + n_y) / 2 - n_z \quad (3)$$

図5に溶液キャストフィルムの面外複屈折 Δn_{th} 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、平面内のエステル基の配向を調べるために、ATR法による赤外分光測定を行った。図6に示すように、主鎖内のピラノース環のエーテル結合と、エステル基のC=O結合とのピーク強度比は、溶媒の揮発速度を変えても変化していない。すなわち、溶媒の揮発速度が速いほど主鎖の配向は強くなり、それに追従してエステル基の配向も強くなっていることがわかる。本結果はAc基が主鎖に垂直に結合していることに合致しない。また、他のCAPやCABについても同様に、主鎖の配向が強くなるほどC=Oのピーク強度

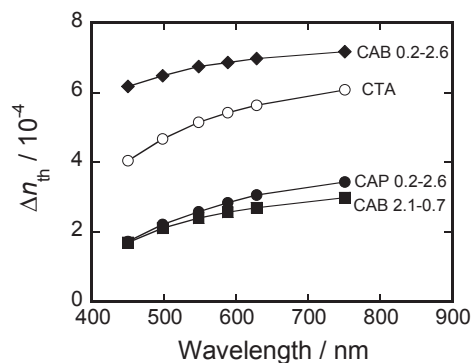


図5. 溶液キャスト後のセルロースエステルフィルムの面外複屈折.

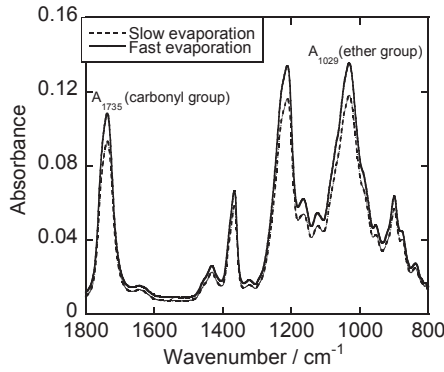


図6. CTA フィルムの ATR FT-IR スペクトル。

は大きくなった。

上記の結果を説明するには、図7に示すようなモデルが妥当である。まず溶媒が揮発する過程で、主鎖は x-y 平面内に配向する。Ac の分極率異方性は主鎖に対して垂直に大きく、Pr と Bu は平行に大きい。この時、主鎖とともにいずれのエステル基も x-y 平面内に配向するため、全てのセルロースエステルは正の面外複屈折を示す。本結果は一軸延伸フィルムの場合と大きく異なる。以上のように、フィルム調製条件により、側鎖であるエステル基の配向状態が面内に配向する。

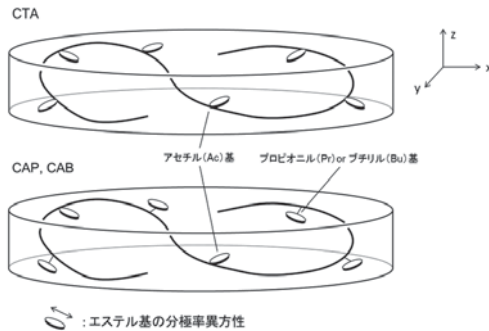


図7. 溶液キャストフィルム中のエステル基の配向. 全てのエステル基は面内に配向している。

3. 多波長型複屈折測定装置の開発

複屈折には波長 λ 依存性があり、以下の Sellmeier の式で表される。

$$\Delta n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_{ab}^2} \quad (3)$$

ここで λ_{ab} は吸収波長で、分子構造により決定される。また、 λ_{ab} が長くなるほど、波長依存性は強くなる。セルロースエステルの主鎖のピラノース環と側鎖のエステル基を比べると、後者は共役結合があるために λ_{ab} は長い。すなわち、側鎖由来の複屈折の波長依存性は強くなるはずである。この考えを踏まえ、延伸と同時に複屈折の波長依存性を測定することで、主鎖と側鎖の配向状態を別々に評価できると考えられる。そこで、井上ら [4] の方法を用いて、図8に示す応力 - 複屈折同時測定装置を開発した。

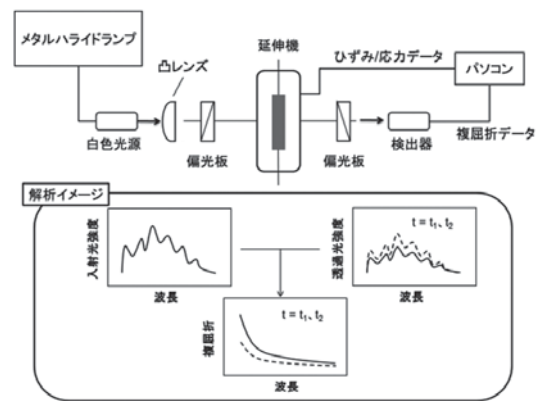


図8. 本研究で開発した応力 - 複屈折同時測定装置の概略図とデータ解析イメージ。

一例として、セルロースアセテートプロピオネート (CAP) 複屈折の波長依存性を図9に示す。ひずみが大きくなるほど、波長依存性が強くなるのがわかる。主鎖に比べて、Ac や Pr などの側鎖由来の複屈折は波長依存性が強いいため、本結果は、延伸が進むほどエステル基の配向が強くなることを示している。

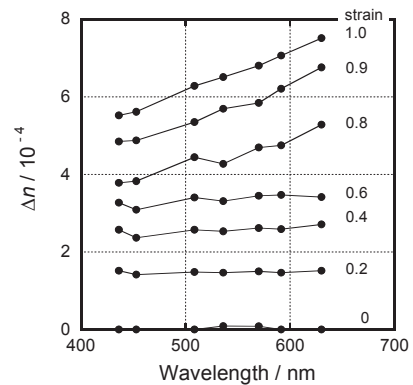


図9. 各ひずみでのCAPの複屈折の波長依存性。ひずみが高くなるほど波長依存性は強くなる。

一般に、応力は高分子の主鎖の配向のみを反映する。そのため、複屈折の波長依存性と合わせて、応力も測定することで、主鎖と側鎖の配向を分離することが可能である。今後は、延伸中の側鎖の配向挙動を調べる予定である。

4. ナノボイドによる複屈折制御

式1の形態複屈折 Δn_F はマトリックス内に異方的な粒子が分散している場合に生じる [5]。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ッ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の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。相溶性の低い不揮発性添加剤を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。さらにCTAに対する非溶媒であるメタノールを用いて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10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

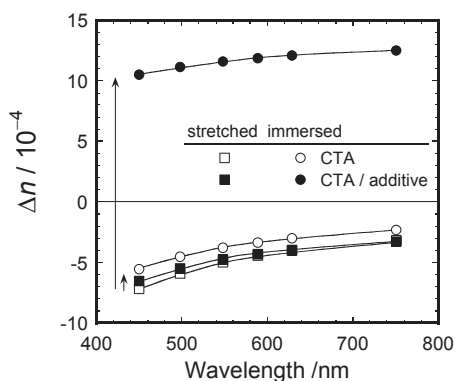


図10. CTAおよびCTA/DOA延伸フィルムの複屈折の波長依存性. メタノール浸漬前を四角で、浸漬後を丸で表す。

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。

5. まとめ

本研究では、側鎖配向やナノサイズの空隙を利用することで、セルロースエステルの複屈折の波長依存性を制御することに成功した。

謝辞

本研究は、北陸先端科学技術大学院大学の山口政之教授、Kultida Songsurang 博士、島田光星氏との共同研究です。また、ご支援いただいた京都技術科学センターに感謝いたします。

参考文献

- 1) 透明プラスチックの最前線, 高分子学会編, 2006
- 2) Yamaguchi et al., *Macromolecules*, **42**, 9034 (2009)
- 3) Songsurang et al., *Cellulose*, **20**, 83 (2012)
- 4) Inoue et al., *Polymer J.* **30**, 929 (1998)
- 5) Ibn-Elhaj and Schadt, *Nature*, **410**, 796 (2001)

研究成果発表

- 1) 信川省吾, 北陸・関東高分子若手研究会2013 ミニシンポジウム, 石川, 2013(招待講演)
- 2) 信川省吾, 山口政之, 第62回高分子討論会, 石川, 2013
- 3) 信川省吾, 島田光星, 山口政之, 第61回レオロジー討論会, 山形, 2013
- 4) Songsurang Kultida, 信川省吾, 山口政之, 第61回レオロジー討論会, 山形, 2013
- 6) Shogo Nobukawa, Yoshihiko Aoki, Masayuki Yamaguchi, EPNOE 2013, France, 2013
- 7) Nobukawa et al., "Extraordinary wavelength dispersion of orientation birefringence in cellulose triacetate film with anisotropic nanopores", *polymer*, in press.