



重金属イオン含有透明樹脂の光学的性質

江口 州志・小山 徹・浅野 秀樹・和嶋 元世

(株)日立製作所日立研究所 〒319-12 日立市久慈町 4026

(1985年10月23日受理)

Optical Properties of Transparent Resin Containing Heavy Metal Ion

Shuji EGUCHI, Toru KOYAMA, Hideki ASANO and Motoyo WAJIMA

Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 4026, Kujicho, Hitachi 319-12

Transparent resins containing heavy metal ion, such as Pb^{2+} or Ba^{2+} , were obtained by copolymerization of metal salts of plural carboxylic acids, carboxylic acids and chlorostyrene. The refractive indices and the Abbe numbers were measured for the synthesized resins. The refractive index increases with increasing the metal contents in the both resins containing Pb^{2+} and Ba^{2+} . The Pb^{2+} brings about the small decrease in the Abbe number of the resin, but not the Ba^{2+} . The molecular refraction and the reciprocal molecular volume which are the factors determining the refractive index, were calculated respectively in order to elucidate the effect of metal ions on the optical properties. As the result, it is found that the reciprocal molecular volume contributes to the refractive index more effectively. Thus, it is inferred that the introduction of heavy metal ion into polymer matrix is an effective method to obtain the materials which have the high refractive index and Abbe number.

1. 緒 言

透明高分子は光学ガラスに比べると、屈折率が低いことが知られている¹⁾。それゆえ、高屈折率化のために芳香族基やフッ素以外のハロゲンを高分子中に導入することが試みられている¹⁾。一方、ガラスの場合は、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 La^{3+} などの分極率が高く、イオン半径の比較的小さい金属イオンの導入により材料の高屈折率化が行なわれている。そこで、高分子中にもこれらの金属イオンを導入することができれば、屈折率を高くすることが可能であると考えられる。しかし、重金属イオンを含む高分子は結晶化やイオン凝集による不均一化が生じるため、透明になりにくい。したがって、含金属透明高分子の報告例はモノアルキルイタコン酸金属塩からなる樹脂などの数例に限られている^{2,3)}。また、樹脂の光学的性質に及ぼす金属イオンの影響についても詳細には検討されていないのが現状である。

本報では、重金属として鉛とバリウムを用い、これらのイオンを含む透明樹脂を合成し、それらの光学的性質

に及ぼす金属イオンの影響について報告する。

2. 実 験

2.1 重金属イオンを含む透明樹脂の合成

Pb^{2+} と Ba^{2+} を含む透明樹脂の合成は Fig. 1 に示す方法に従った。メタクリル酸は試薬特級のを減圧蒸留して用いた。ケイ皮酸 (CA) と 3-フェニルプロピオン酸 (3-PPA) は試薬特級のを再結晶によって精製した。これらの有機カルボン酸は Fig. 1 に示すようにすべての系で同じ配合量にした。クロルスチレンはオルソ/パラ=60/40 の混合物 (三菱瓦斯化学株式会社製) を減圧蒸留した後使用した。金属化合物である一酸化鉛 (PbO) と水酸化バリウム 1 水和塩 ($Ba(OH)_2 \cdot H_2O$) は試薬特級のを、重合開始剤であるジミリスチルパーオキシジカーボネートは日本油脂株式会社製のものを精製せずして用いた。まず、メタクリル酸と CA または 3-PPA をベンゼンに溶解し、40~50°C で PbO または $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ と反応させることによって組成物 (I) を得る。次に、(I) とクロルスチレンを混合後、水とベン

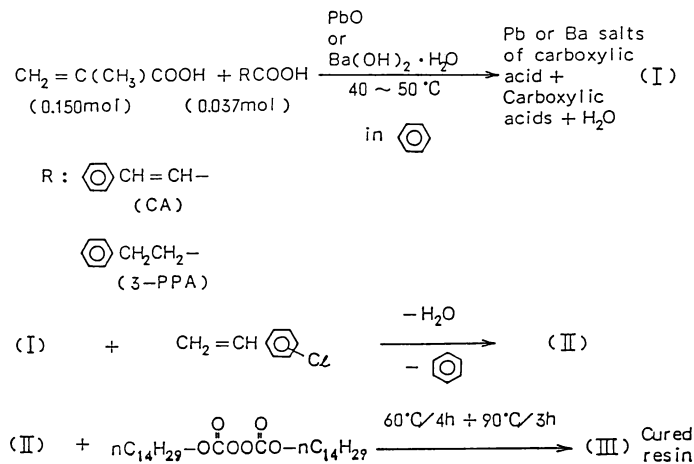


Fig. 1 Synthesis of transparent resin containing metal ion.

ゼンを減圧留去して組成物 (II) とする。組成物 (II) に 0.2 wt% のジメリスチルパーオキシジカーボネートを加え、加熱硬化して透明樹脂 (III) を得た。本報では組成物 (I) を重合して得られる樹脂の光学的性質を求め、これを目的としている。しかし、組成物 (I) は高粘度でも重合が速いため、脱水・脱ベンゼンが困難であり、

透明樹脂を得ることができない。そのため、透明樹脂 (III) の光学的性質をまず求め、その結果から組成物 (I) よりなる樹脂の光学的性質を導き出している。したがって、金属含量 (C) は組成物 (I) における素材仕込量として定義し、(1) 式で示す。以下、本報で示す金属含量はすべて (1) 式によって計算された値を表わす。

$$C = \frac{[\text{PbO or Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_{\text{mol}}}{[\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}]_{\text{mol}} + [\text{RCOOH}]_{\text{mol}} + [\text{PbO or Ba(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_{\text{mol}}} \times 100 \quad (1)$$

Pb^{2+} と Ba^{2+} は 2 価であるため、 C の最大値はほぼ 33 mol% である。

金属化合物が反応の過程において当量的にイオン化していることを次のようにして確認した。樹脂の赤外吸収スペクトルの測定から、 $-\text{COOH}$ の $\text{C}=\text{O}$ の吸収と $-\text{COO}^-$ の $\text{C}=\text{O}$ の吸収はそれぞれ $1,695 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1,530 \text{ cm}^{-1}$ である。このとき、これらの吸光度比 $D_{1530}/(D_{1695} + D_{1530})$ は仕込量 (1) 式で計算される値とほぼ対応した。

2.2 測定方法

樹脂の光学的性質である屈折率 (n_D) とアッペ数 (ν_D) はアタゴ社製精密アッペ屈折率 3 形を用いて、 23°C で測定した。アッペ数は屈折率の波長依存性を示す値であり、次の (2) 式で定義される。

$$\nu_D = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \quad (2)$$

ここで、 n_D 、 n_F 、 n_C はそれぞれ 589.3、486.1、656.3 nm の屈折率である。

密度は室温において、水中置換法によって求めた。

樹脂の赤外吸収スペクトルは粉末試料で KBr 錠剤を作製し、日立赤外分光光度計 260-50 型を用いて測定し

た。紫外・可視スペクトルは 2 mm の透明板を日立自記分光計 340 型を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 重金属イオンを含む透明樹脂の光学的性質

Fig. 2 と **Fig. 3** は Pb^{2+} と Ba^{2+} を含む透明樹脂の屈折率およびアッペ数とクロルスチレンの配合量の関係を示す。ここで、金属含量は Pb^{2+} の系において 20~29 mol%、 Ba^{2+} の系では 9~19 mol% の範囲で変化させている。 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} の含量がそれぞれ 30、20 mol% 以上になると、イオン架橋によるゲル化によって白色沈殿物が生じ、透明な樹脂が得られなかった。**Fig. 2** と **Fig. 3** において屈折率、アッペ数ともにクロルスチレンの配合量とほぼ比例関係にあることがわかる。すなわち、樹脂の屈折率 (n_F) とアッペ数 (ν_F) については (3) 式および (4) 式のように、各成分ポリマーの屈折率とアッペ数の重量分率に対する加成性が成り立つことが考えられる。

$$n_F = n_1\omega_1 + n_2(1 - \omega_1) \quad (3)$$

$$\nu_F = \nu_1\omega_1 + \nu_2(1 - \omega_1) \quad (4)$$

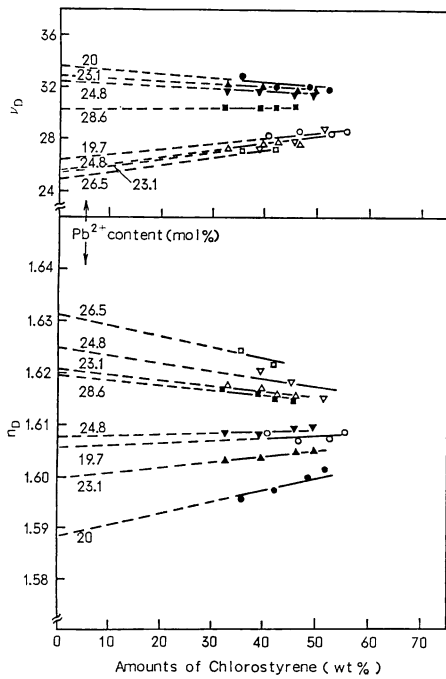


Fig. 2 Refractive index and Abbe number vs. amounts of chlorostyrene for resin containing Pb^{2+} . (○, △, ▽, □) CA; (●, ▲, ▼, ■) 3-PPA.

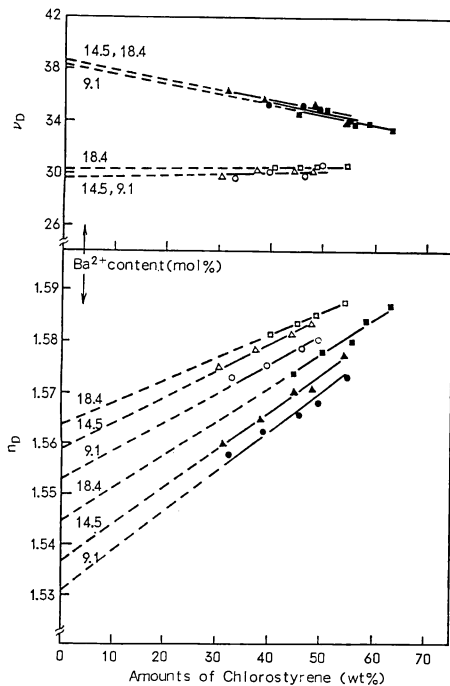


Fig. 3 Refractive index and Abbe number vs. amounts of chlorostyrene for resin containing Ba^{2+} . (○, △, □) CA; (●, ▲, ■) 3-PPA.

ここで、 n_1 と ν_1 はクロルスチレンポリマーの屈折率とアッペ数であり、 n_2 と ν_2 は金属イオンを含む有機カルボン酸ポリマーの屈折率とアッペ数である。また、 ω_1 はクロルスチレンの重量分率である。実際に、ポリマーがランダム共重合体の場合には(3)式と(4)式が成立することが報告されている^{4,5)}。

したがって、Fig. 2 と Fig. 3 において、クロルスチレンポリマーの屈折率とアッペ数をもとに、おのこの直線をクロルスチレン配合量 0 wt% の点まで外挿すれば、金属イオンを含む有機カルボン酸ポリマーのみの屈折率とアッペ数を求めることができる。ここで、クロルスチレンポリマーの屈折率は文献値の 1.610⁶⁾ を用いることにし、アッペ数は Fig. 2 において 3-PPA を用い、金属含量が 28.6 mol% である系のアッペ数がクロルスチレンの配合量の変化にもかかわらず、30.3 と一定であることからこの値を用いることにする。

以上のようにして求めた屈折率とアッペ数を金属含量に対してプロットしたのが Fig. 4 である。屈折率は Pb^{2+} と Ba^{2+} の両者の系ともに金属含量が増すにつれて直線的に高くなっている。しかし、屈折率の変化を示す勾配は Pb^{2+} の系が約 2.6 倍大きくなっている。ア

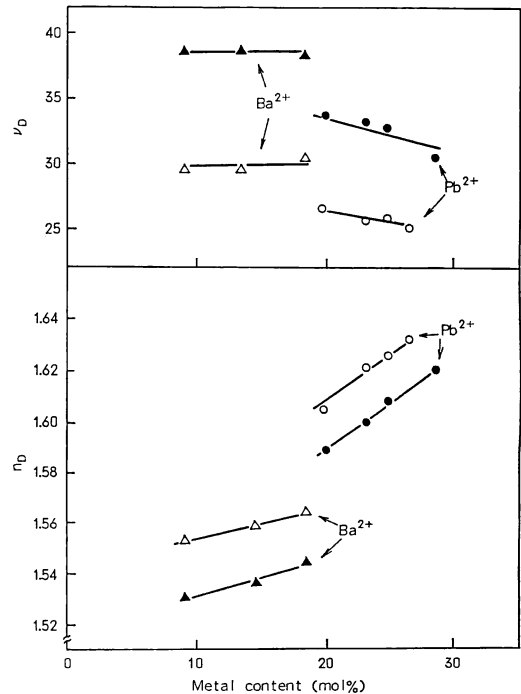


Fig. 4 Refractive index and Abbe number vs. metal content for resin containing Pb^{2+} or Ba^{2+} . (○, △) CA; (●, ▲) 3-PPA.

ッペ数は Pb^{2+} の系で金属含量に対して低下しているが、 Ba^{2+} の系では一定である。このように Pb^{2+} は樹脂の高屈折率化に大きな効果を示すが、同時にアッペ数をやや低下させる。これに対して、 Ba^{2+} はアッペ数を低下させないで高屈折率化できることがわかる。しかし、 Pb^{2+} の系におけるアッペ数の低下は従来の高分子と比べてもまだ小さいことが推定できる。たとえば、ポリメチルメタクリレート ($n_D=1.492$, $\nu_D=57.8$), ポリフェニルメタクリレート ($n_D=1.5706$, $\nu_D=35$), ポリペンタクロルフエニルメタクリレート ($n_D=1.608$, $\nu_D=22.5$)⁶⁾ において、アッペ数の屈折率に対する低下の比率を2者の高分子間で計算すると、それぞれ290と334になる。一方、 Pb^{2+} の系では50~80と約1/5である。

次に、CAと3-PPAを含む系で屈折率とアッペ数を比べると、前者がより高屈折率となるが、アッペ数は小さくなっている。しかし、屈折率とアッペ数の金属含量による変化は両者ともほぼ同じ勾配を示しているため、金属イオンによる影響は同程度であることがわかる。その原因として金属含量が増えたときの樹脂の構造変化が関係しているものと考えられる。これらの系はメタクリル酸の量が多いため、金属含量9mol%以上ではCAと3-PPAの両者の系ともにメタクリル酸同士のみのイオン結合が形成されているものと推定される。もし、メタクリル酸とベンゼン環を含む有機カルボン酸あるいはベンゼン環を含む有機カルボン酸同士でイオン結合が形成されるならば、屈折率とアッペ数の金属含量による変化はCAと3-PPAの構造の違いのために異なってくることが予想される。

3.2 樹脂の分子屈折と分子容

樹脂の屈折率に及ぼす金属イオンの影響を(5)式のLorentz-Lorenz式に含まれる分子屈折 $[R]_u$ と分子容 V_u の二つの因子に分けて考察し、 Pb^{2+} と Ba^{2+} の違いを明確にした。(5)式では高分子そのものの分子屈折と分子容のかわりに高分子の繰返し単位あたりの分子屈折と分子容を考える⁴⁾。

$$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} = \frac{[R]_u}{V_u} = [R]_u \frac{\rho}{M_u} \quad (5)$$

ここで、 ρ は樹脂の密度、 M_u は高分子の繰返し単位あたりの分子量である。 $[R]_u$ は分極率と比例関係にあるため、 $[R]_u$ が大きくなれば屈折率は高くなるが、アッペ数が小さくなる。一方、 V_u を小さくしても同様に高屈折率化できるが、この場合は分極性にならぬ影響を及ぼさないため、アッペ数の低下はおこらない。透明高分子では高屈折率になるほどアッペ数が小さくなる傾向

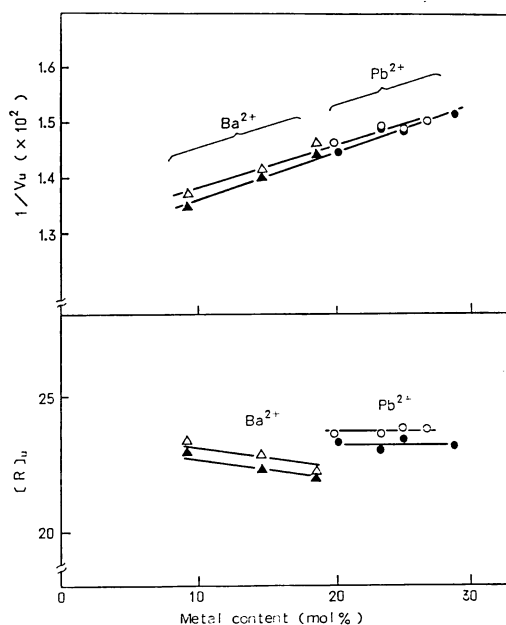


Fig. 5 Molecular refraction and reciprocal molecular volume vs. metal content. (○, △) CA; (●, ▲) 3-PPA.

にある。この原因としてはおもに、分極性の高い基を分子中に導入する方法しか採用できないためであると考えられる。光学ガラスの場合は分子容を小さくすることが可能であるため、高屈折でしかもアッペ数の大きな材料を得ることができる⁷⁾。

まず、分子屈折と分子容の算出方法について述べる。分子容は樹脂の密度を測定し、その値をクロルスチレンの配合量に対してプロットした後、クロルスチレン0wt%まで外挿した値 ρ と分子量 M_u との比 M_u/ρ として求めた。ここで、クロルスチレンポリマーの密度は1.245(25°C)の実測値を用いた。また、分子量 M_u は共重合体の繰返し単位あたりで表わされるものと仮定し、各組成の分子量とモル分率の和として計算した。分子屈折はFig. 4に示される屈折率と先に得られた分子容の値を(5)式に代入することによって得ることができる。

分子屈折と分子容の結果をFig. 5に示す。ここでは、分子容の屈折率に対する寄与という観点から分子容の逆数を示している。分子容の逆数は Pb^{2+} と Ba^{2+} の両者の系とも金属含量が増すにつれて大きくなっている。そして、その変化はひとつの直線で表わすことができる。したがって、屈折率に対する分子容の寄与は Pb^{2+} も Ba^{2+} も同じであることがわかる。また、CAの系と

3-PPA の系を比べると、絶対値は前者のほうがやや大きい、直線の勾配はほとんど変わらない。ここで、有機カルボン酸と金属イオンの結合状態について検討する。前節で、金属含量 9 mol% 以上ではメタクリル酸同士のイオン結合が優先的に形成されているのではないかと述べた。このことは Fig. 5 に示すように、分子容の逆数が CA と 3-PPA の系ともにほぼ同じ勾配の直線であることから推定できる。したがって、 Pb^{2+} と Ba^{2+} が分子容に及ぼす寄与は同じであるため、 $-COO^-$ の酸素イオンとの結合状態、たとえば金属イオンに対する酸素イオンの配位数は金属イオンの種類によらず一定であると考えられる。





一方、分子屈折は Ba^{2+} の系で金属含量とともに直線的に低下している。しかし、 Pb^{2+} の系ではほとんど一定である。この傾向は有機カルボン酸の種類によらず同じであるが、絶対値は CA の系が大きくなっている。以上のように分子屈折は Pb^{2+} と Ba^{2+} の系の間で異なっていることがわかる。そこで、その原因を考察するため各成分の分子屈折、とくに金属のイオン屈折を求めた。

一般にガラスでは構成イオンの個々についてのイオン屈折の和を分子屈折と考えることができ、分子屈折にはほぼ加成性が成り立つといわれている⁹⁾。したがって、金属イオンを含む樹脂の分子屈折 $[R]_0$ も構成成分の個個についての分子屈折とモル分率の和として(6)式で表わせるものとして仮定する。

$$[R]_0 = m_1 R_1 + m_2 R_2 + m_3 R_3 + m_4 R_4 \quad (6)$$

ここで、 R_1, R_2, R_3, R_4 はそれぞれ金属イオンのイオン屈折、CA または 3-PPA の陰イオン屈折、メタクリル酸の陰イオン屈折、メタクリル酸の分子屈折である。また、 m_1, m_2, m_3, m_4 はそれぞれの成分の仕込量から計算したモル分率である。さらに、これらの成分の分子屈折は原子屈折の和として計算する。なお、酸素原子の陰イオン屈折 (R_{O^-}) がわかっていないので、イタコン酸モノエテルの鉛塩ポリマーの屈折率 (1.5670) と比重 (1.309)³⁾ ならびに Pb^{2+} のイオン屈折としてとりあえずガラスの文献値である 11.65⁹⁾ を用いて計算する。その結果、得られた R_{O^-} は 6.0 である。これらの値を用いて R_2, R_3, R_4 を算出する。CA 陰イオンと 3-PPA 陰イオンの R_2 はそれぞれ 44.0 と 44.5 である。 R_3 と R_4 はそれぞれ 22.8 と 19.4 である。一方、樹脂の分子屈折 $[R]_0$ は Fig. 5 で求められているので、(6)式を用いて Pb^{2+} と Ba^{2+} の R_1 を計算する。各金属配合量について計算を行なったので、Table 1 にそ

Table 1 Calculated values of R_1 and R_2 .

Metal ion	RCOOH	R_1	R_2
Pb^{2+}	 CH_2CH_2-	14.8	44.5
	 $CH=CH-$	17.7	44.0
Ba^{2+}	 CH_2CH_2-	7.5	44.5
	 $CH=CH-$	13.1	44.0

$$R_3 = 22.8, R_4 = 19.4$$

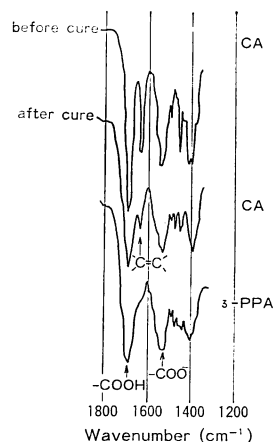


Fig. 6 Infrared absorption spectra of resin containing Ba^{2+} . (Ba^{2+} content 14.5 mol%)

の平均値を示す。

R_1 は Pb^{2+} と 3-PPA を含む系で 14.8 となる。この値は先のガラスにおける Pb^{2+} のイオン屈折 11.65 よりやや大きい。この差はガラスと樹脂における金属イオンの結合状態の違いやイタコン酸モノエテル鉛塩と本報の樹脂の構造の違いによるものと考えられる。したがって、絶対値を議論するよりも Pb^{2+} と Ba^{2+} の値を相対的に比較することにする。 Ba^{2+} と 3-PPA を含む系では R_1 は 7.5 となる。 Ba^{2+} のイオン屈折は Pb^{2+} のそれと比べて約 1/2 小さいことがわかる。そのため、 Ba^{2+} の分極性は Pb^{2+} と比べてはるかに小さいことが推定できる。また、CA の系と 3-PPA の系を比べると、前者の R_1 が大きくなっている。ここで、 Ba^{2+} の系で CA を用いた樹脂の硬化前と硬化後ならびに 3-PPA を用いた樹脂の硬化後の赤外吸収スペクトルを Fig. 6

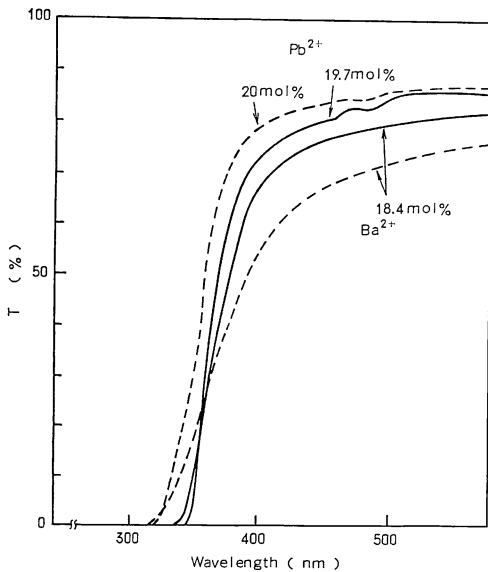


Fig. 7 UV-VIS spectra of resin containing Pb^{2+} or Ba^{2+} . — CA; 3-PPA.

に示す。両者の赤外吸収スペクトルを比べると、CA の系では $>C=C<$ による $1,640\text{ cm}^{-1}$ の吸収が硬化後も観測される。一方、3-PPA の場合はこの吸収が完全に消えている。そのため、この吸収は CA に含まれる二重結合によるものと考えられる。おそらく、CA の二重結合の一部は硬化後も未反応のまま存在するため、金属とのイオン結合によって何らかの相互作用が生じたものと考えられる。その影響が分極性を大きくし、 R_i を大きくしたものと思われる。

Table 1 に示す金属イオン屈折の違いは紫外・可視スペクトルの差としても現われている。一般に分極率が大きくなると、吸収波長は紫外部の吸収が強くなるために長波長側へシフトすることが知られている¹⁾。したがって、光線透過率がゼロとなる紫外部の波長を観測すれば、分極率の程度を知ることができる。Fig. 7 に Pb^{2+} と Ba^{2+} の紫外・可視スペクトルを示す。金属含量は Pb^{2+} の系と Ba^{2+} の系において近い値を選んだ。光線透過率がゼロとなる波長は Pb^{2+} の系において CA と 3-PPA を用いた樹脂でそれぞれ 344 nm と 317 nm である。 Ba^{2+} の系では CA と 3-PPA を用いた樹脂でそれぞれ 334 nm と 312 nm である。 Pb^{2+} の系は Ba^{2+} の系よりも 5~10 nm 長波長へシフトしているため、

Pb^{2+} の分極率が大きいことを示している。次に、同じ金属イオンを含む系で CA と 3-PPA を比べると、前者の方が 20~25 nm 長波長へシフトしているため、CA の分極率が大きいことがわかる。これらの結果は Table 1 に示す結果と同じ傾向にある。

以上のように、分子容を小さくする効果は Pb^{2+} の系も Ba^{2+} の系も同じであるが、分子屈折は Ba^{2+} の系が小さくなっている。これは Ba^{2+} のイオン屈折が Pb^{2+} のそれよりも小さいためである。そのため、 Ba^{2+} は Pb^{2+} と比べて樹脂の高屈折率化に対する効果は小さくなるが、アッペ数の低下がおきなかったものと考えられる。

4. ま と め

Pb^{2+} と Ba^{2+} を含む透明樹脂を合成し、これらの樹脂の光学的性質を測定するとともに金属イオンの影響について考察した。

Pb^{2+} と Ba^{2+} を含む樹脂は金属含量が増すにつれて屈折率が高くなるが、アッペ数についてはそれぞれわずかに低下するか、ほとんど一定である。これらの樹脂は高屈折率化に対して、分子屈折よりも分子容を小さくする効果が大きく影響していることがわかった。したがって、高分子中における重金属イオンの導入は高屈折率で、しかもアッペ数の大きな材料、すなわち低分散高屈折率材料を得るための有効な方法であると考えられる。

文 献

- 1) 大塚保治: "高分子の光学的性質はどこまで上げられるか", 高分子, 27 (1978) 90-96.
- 2) 見矢 勝, 美馬精一: "高屈折率透明樹脂の合成(第1報)", 大工試季報, 27 (1976) 129-135.
- 3) 見矢 勝, 美馬精一: "高屈折率透明樹脂の合成(第2報)", 大工試季報, 27 (1979) 136-141.
- 4) R. B. Beeves: "Polymer characterization by refractometry," J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 12 (1974) 1407-1415.
- 5) Y. Ohtsuka, T. Senga and H. Yasuda: "Light-focusing plastic rod with low chromatic aberration," Appl. Phys. Lett., 25 (1974) 659-661.
- 6) M. Kline: *Analytical Chemistry of Polymers, Part III, Identification Procedures and Chemical Analysis* (Interscience, New York, 1962) p. 46.
- 7) 久保田広, 浮田祐吉, 倉田軍太夫: 光学技術ハンドブック (朝倉書店, 東京, 1981) p. 568.
- 8) 成瀬 省: ガラス工学 (共立出版, 東京, 1972) p. 294.
- 9) 成瀬 省: 同上 (1972) p. 296.