

最近の技術から

非複屈折性光学ポリマー固体

小池 康博

慶応義塾大学理工学部 〒223 横浜市港北区日吉 3-14-1

1. はじめに

高分子に歪を加えると分子配向が起こる。この配向により分極異方性を有する原子団が一定方向に配列するため、一般にポリマー固体は配向複屈折を生じる。高分子を材料とする光学系として、光学レンズや光ディスク等がある。これらは成型時に機械的力が加わるため、集光性が悪くなる、偏波が乱れるなど配向複屈折が問題になっている。これを低減化させるため、正および負の複屈折をもつポリマーのブレンド法が提案されている^{1,2)}。透明な光学材料への応用を考えた場合には、ポリマー鎖を構成するモノマーユニット単位での複屈折の消去が必要となる。筆者らは、複屈折の値が正負異なるポリマーを与えるモノマーをランダムに共重合することにより、均一性、透明性に優れた非複屈折性光学ポリマー固体を提案し³⁾、そのようなポリマーの合成を行ってきた。その原理と光学特性について解説する。

2. 複屈折消去の原理

ポリマーフィルムやファイバーを延伸して、複屈折が生じた場合を考える。延伸方向つまり高分子の配向方向に平行な偏波面をもつ光の屈折率を n_{\parallel} 、それに垂直な偏波面をもつ光の屈折率を n_{\perp} とすると、複屈折 Δn は(1)式で表される。

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

ポリマーを構成するモノマーユニット一つずつは分極異方性により複屈折性を示すが、一般に PMMA などの無定形ポリマーでは、ポリマー鎖がランダムであるため、巨視的には複屈折はゼロとなっている。ところが、ポリマー鎖が延伸方向に並びだすとモノマー単位の分極率楕円体もそれに伴い配向して複屈折を生じる。したがって、モノマーユニットに分極異方性が存在する場合には、多かれ少なかれ配向複屈折はホモポリマーに本質的なものである。

複屈折の正負が異なるポリマー同士を混ぜ合わせて複

屈折を消去する“ブレンドポリマー”では、コイル状になっている一つのポリマーの大きさが 100 \AA のオーダーであり、さらに、この二つの異なるポリマーの相溶性がよくない場合にはブレンドポリマーによくみられる相分離を生じる。このため、ブレンドポリマー固体の波長オーダーでの均一性、透明性は、一般に共重合体よりも劣る。

一方、それぞれ正負の複屈折を与えるモノマー同士をランダムに共重合させると、それぞれ異なるモノマーユニットの分極率楕円体の長軸の向きが異なるため、数 \AA 程度のオーダーでモノマーユニット同士の分極異方性を消去し合い、配向によって複屈折が生じない透明ポリマー固体を得ることができる。それを模式的に図1に示す。筆者らは、複屈折の正負が異なりランダム共重合が可能であるモノマーの組み合わせを以下のように検討した。

3. 非複屈折性共重合体

ポリメタクリル酸メチル (PMMA) をはじめ、光学材料として興味ある種々のポリマーフィルム ($50 \sim 100 \mu\text{m}$) をキャスト法にて得た。これらをシリコンオイル中 90°C で延伸を行い、複屈折測定用サンプルとした。複屈折は、 20 nm 以下では直交鋭敏色板法を、それ以上に対してはバビネの補償板を用いて測定した。

まず、種々のポリマーのフィルムを延伸により配向させ、正の複屈折を生じるものと負の複屈折を生じるものとに分類した。結果を表1に示す。

ここで、たとえば MMA-3FMA および MMA-BzMA の組み合わせでは、ランダム共重合体となり光学的に均一な透明固体となる。

組成の異なる MMA-3FMA ポリマーフィルムの、延伸に伴う複屈折の変化を図2に示す。モノマー組成比 MMA/3FMA = 44/56 (wt/wt) で合成されたポリマーフィルムは延伸により複屈折がほとんど生じないことがわかる。また、MMA-BzMA 系の場合には、MMA/

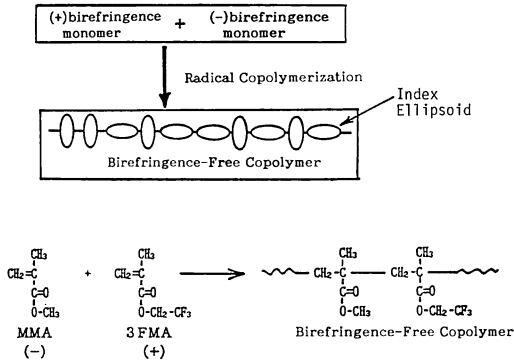


図 1 ランダム共重合法による配向複屈折消去の原理

表 1 正および負の複屈折を与えるモノマー

負の複屈折	正の複屈折
Methyl methacrylate (MMA)	Trifluoroethyl methacrylate (3 FMA)
Styrene	Trihydroperfluoropropyl methacrylate (4 FMA)
Butyl methacrylate (BMA)	Benzyl methacrylate (BzMA)
Cyclohexyl methacrylate (CHMA)	

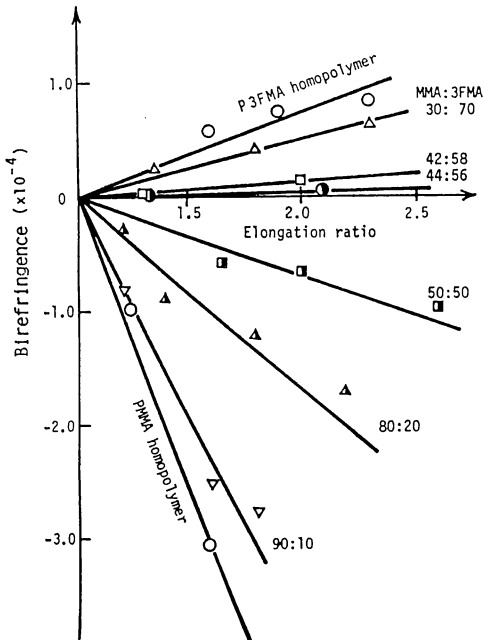


図 2 MMA-3FMA ポリマーフィルムの延伸に伴う複屈折の発現

BzMA=82/18 (wt/wt) において、同様に複屈折はほぼ完全に消去された。

次に、配向複屈折を決定する分子配向挙動について述べる。配向複屈折は分子鎖の構成単位であるモノマー当

表 2 偏光赤外二色法より求めたホモポリマーの固有複屈折 Δn^0

ポリマー	Δn^0
Poly (MMA)	-4×10^{-3}
Poly (3 FMA)	2×10^{-3}
Poly (BzMA)	2×10^{-2}

りの光学的異方性とその配向分布によって決まる。前者を屈折率値で表したものが固有複屈折 Δn^0 であり、後者は配向関数 f で表される。これらは(2)式の関係がある。

$$\Delta n = \Delta n^0 \cdot f \quad (2)$$

配向関数 f を求めるためには、配向したポリマーのフィルムサンプルを偏光赤外二色法を用いて解析する。延伸方向に垂直および平行な偏波面をもつ赤外線吸収度、 A_v および A_h を測定し、(3)式より配向関数を求めることができる。

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1}{2} = \frac{D - 1}{D + 2} \frac{2 \cot^2 \alpha + 2}{2 \cot^2 \alpha - 1} \quad (3)$$

$$D = A_v / A_h$$

ここで θ は延伸方向とポリマー鎖の方向とのなす角、 α はポリマー鎖と吸収の遷移モーメントベクトルとのなす角である。MMA, 3FMA, BzMA の延伸ポリマーフィルムを用い、偏光赤外二色法より f を求め、それぞれの固有複屈折を見積もった。結果を表 2 に示す。それぞれの固有複屈折は 10^{-3} 以上と大きい。

4. おわりに

正負異なるポリマーを与えるモノマー同士をランダム共重合することにより、配向複屈折の存在しないポリマー固体を合成することができた。得られたポリマー固体の散乱損失値は数十 dB/km であり、これは PMMA などのホモポリマー固体の透明性に匹敵する。

文 献

- 1) B.R. Hahn and J. H. Wendorff: "Compensation method for zero birefringence in oriented polymers," *Polymer*, **26** (1985) 1619.
- 2) H. Saito and T. Inoue: "Chain orientation and intrinsic anisotropy in birefringence-free polymer blends," *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **25** (1987) 1629.
- 3) 小池康博, 西山健彦, 富塚重之, 谷尾宣久, 大塚保治: "低複屈折性共重合体": 第 7 回 オプティクスとエレクトロニクス有機材料に関するシンポジウム (繊維学会, 1990) A-93.

(1990年10月12日受理)