

Title	高次構造による配向高分子フィルムの複屈折制御
Author(s)	島田, 光星
Citation	
Issue Date	2017-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/14257
Rights	
Description	Supervisor: 山口 政之, マテリアルサイエンス研究科, 博士

氏 名	島 田 光 星		
学 位 の 種 類	博士(マテリアルサイエンス)		
学 位 記 番 号	博材第 420 号		
学 位 授 与 年 月 日	平成 29 年 3 月 24 日		
論 文 題 目	高次構造による配向高分子フィルムの変屈折制御		
論 文 審 査 委 員	主査 山口政之	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	金子達雄	同	教授
	谷池俊明	同	准教授
	松村和明	同	准教授
	猪股克弘	名古屋工業大学大学院	教授

論文の内容の要旨

Optical anisotropy of polymeric films has been studied intensively in order to produce various types of optical films. In particular, wavelength dispersion of the optical retardation which is given by a product of birefringence and thickness is desired to be controlled correctly as a technical trend. In case of a quarter-wave plate, the retardation has to be a quarter of wavelength. It means that the birefringence of a quarter-wave plate has to increase with wavelength. Although this extraordinary wavelength dispersion is necessary for advanced displays, the orientation birefringence of general polymers decreases with wavelength. In this study, I focus on optical anisotropy of uniaxial-stretched films composed of conventional polymers. Moreover, form birefringence originated from structural anisotropy in a film was investigated to control the wavelength dispersion of the films.

Effect of uniaxial strain on optical anisotropy for a cellulose triacetate (CTA) film is investigated by simultaneous measurements of stress and birefringence. Strain rates at hot-stretching process hardly affect orientation birefringence of CTA, although stress level increases with increasing the strain rate. Furthermore, birefringence is found to decrease slightly after the cessation of the hot-stretching, i.e., stress relaxation process, beyond its glass transition temperature. Wide-angle X-ray diffraction patterns reveal that the orientation of crystals in the stretched film is not relaxed during the stress relaxation process. These results indicate that the orientation birefringence of CTA is mainly determined by the orientation of crystals.

The form birefringence originated from porous structure is investigated to produce a film showing extraordinary wavelength dispersion. A hot-stretched CTA film containing diisodecyl adipate (DIDA) shows negative orientation birefringence with ordinary wavelength dispersion, as similar to that of a pure CTA film; the absolute value of the birefringence decreases with wavelength. However, after extracting DIDA from the stretched film by immersion into an organic solvent, the

birefringence of the film dramatically changes from negative to positive with extraordinary wavelength dispersion. SEM observation reveals that the film contains numerous ellipsoidal pores elongated to the stretching direction. Moreover, light transmittance of the porous film increases by decreasing the heating time and increasing the strain rate at hot-stretching process. The results indicate that the ellipsoidal pores provide the form birefringence as a positive value. The combination of form birefringence and orientation birefringence provides extraordinary wavelength dispersion. Moreover, the formation of dispersed phase, and thus the form birefringence as well as light transmittance can be controlled by conditions at hot-stretching process.

As another conventional polymer, polyethylene is employed. It is found that pure polyethylene films produced by the tubular-blowing method show positive birefringence with extraordinary wavelength dispersion. Wide-angle X-ray diffraction patterns reveal that chain axis of crystalline lamellae in the film is oriented to the flow direction. Moreover, stacked lamellae grown perpendicular to the flow direction appear, leading to the periodical change of the refractive indices in the flow direction. This structure provides the form birefringence. Furthermore, the wavelength dispersion of the refractive index of crystal region is significantly different from that of amorphous regions, which is responsible for the strong wavelength dispersion of the form birefringence. The sum of negative form birefringence originated from crystalline structure with strong wavelength dispersion and positive orientation birefringence can give extraordinary wavelength dispersion for the films.

Keywords: Optical film, Orientation birefringence, Form birefringence, Porous structure

論文審査の結果の要旨

本研究では、配向した高分子フィルムが示す複屈折に着目し、その絶対値および波長依存性を制御する新しい方法を提案している。

まず、セルロースをアセチル化して得られる透明性プラスチック「セルローストリアセテート」に着目し、加熱延伸過程および延伸停止後の配向複屈折を調べた。一般的な高分子フィルムを加熱延伸すると、応力に比例した配向複屈折が観測されるが、セルローストリアセテートでは延伸を停止して応力が低下（緩和）しても配向複屈折の値が変化しないことを見出した。X線による構造解析を行ったところ、加熱延伸時にわずかに存在する結晶が複屈折の値をほぼ決定していることが判明した。結晶は配向緩和に要する時間が長く、また、応力と比例する非晶鎖の分子配向度は全体の複屈折にほとんど影響を与えないために本現象が観測される。延伸条件の変動に伴う複屈折変化が生じにくいことから、工業的応用が容易な材料であるといえる。

さらに、このセルローストリアセテートに可塑剤を添加して延伸を行い、延伸フィルムの配向複屈折を評価した。その結果、相溶性に優れる可塑剤の場合には、ポリマー分子鎖と共に可塑剤

分子も配向し複屈折が変化するのに対して、相溶性に劣る可塑剤は分散相を形成し速やかに配向緩和を生じる。そのため可塑剤分子は複屈折に全く影響を及ぼさない。しかしながら、相分離し延伸された可塑剤を有機溶媒によって抽出すると複屈折の値は大きく変化することがわかった。可塑剤分散相の抽出によって生じたナノボイドが大きな形態複屈折を生じるために、本現象が観測される。また、形態複屈折と配向複屈折は絶対値が逆であり、かつ、波長依存性が異なる。その結果、フィルム全体としては波長の増加と共に複屈折が増加する「逆波長分散性」を示す。逆波長分散性の位相差フィルムは、 $1/4$ 波長板などを中心に強いニーズがあり工業的な応用が期待される。

形態複屈折は高分子のラメラ結晶によっても発生し、配向複屈折と合わせることでやはり逆波長分散性のフィルムを設計することが可能である。本研究では、工業的な方法で製造されたポリエチレンフィルムを用いて、分子配向に伴う配向複屈折と、結晶ラメラの配向によって生じる形態複屈折を利用することで逆波長分散性フィルムを設計している。これまでに報告されていない方法であり、製造条件の変更により複屈折とその波長依存性を制御することが可能になる。

以上、本論文は、光学機能性材料の新しい設計手法を提案しており、材料科学やレオロジー、光学分野に対して学術的に貢献するところが大きい。よって博士（マテリアルサイエンス）の学位論文として十分価値あるものと認めた。