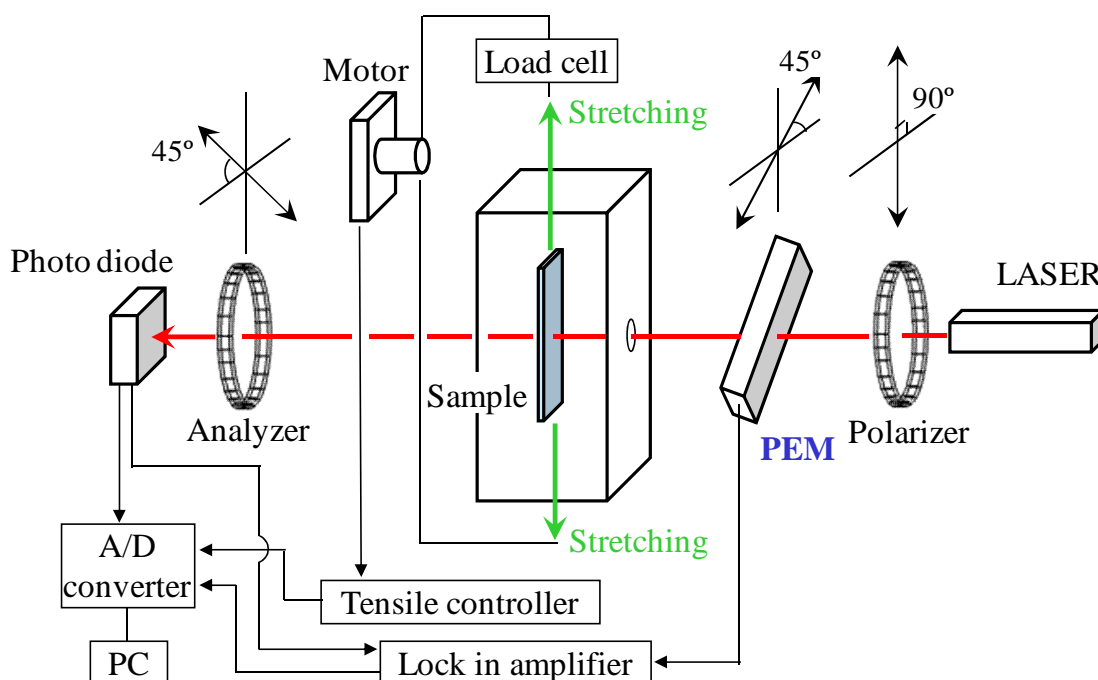


## 微小変形時の複屈折の高速測定

液晶ディスプレイ用位相差フィルムでは大きな複屈折を制御するのに対して、その他のほとんどの光学材料では複屈折が小さいことが求められていますように、複屈折の制御は光学材料の設計の基本になります。

レーザー光、グラントムソンプリズム、周期的に位相差を印加させる光弾性変調器、フォトダイオードからなる複屈折測定装置を構築することで、位相差(複屈折 $\times$ 試料厚み)が0.01nm以下の高精度で0.01秒以内の高速で複屈折の測定が可能になりました。また、熱延伸器を装着することで、広い温度領域での高分子フィルム試料の延伸時あるいは応力緩和時の応力と複屈折の同時測定が可能になっています。

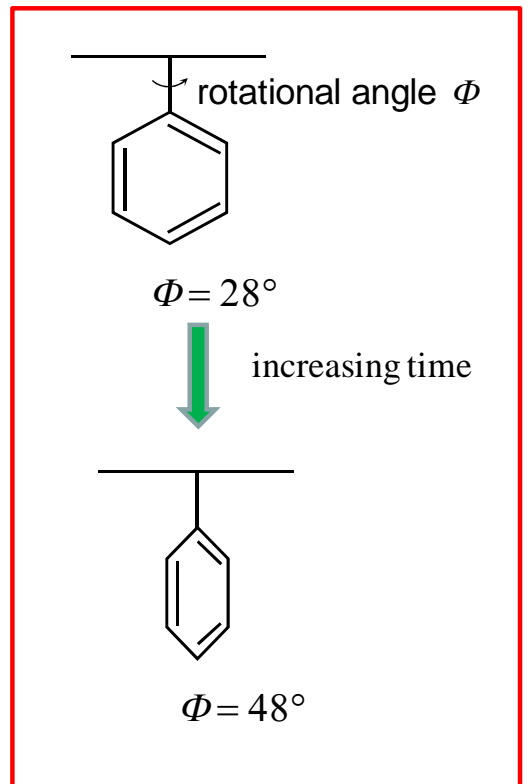
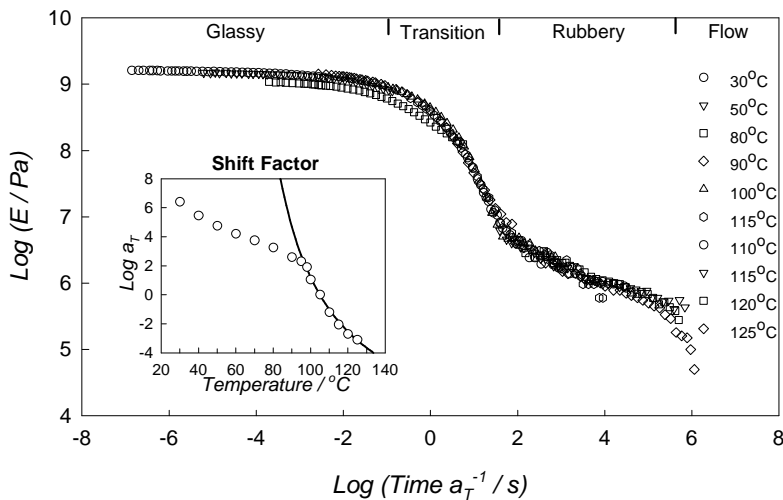


# スチレン系高分子の複屈折緩和挙動

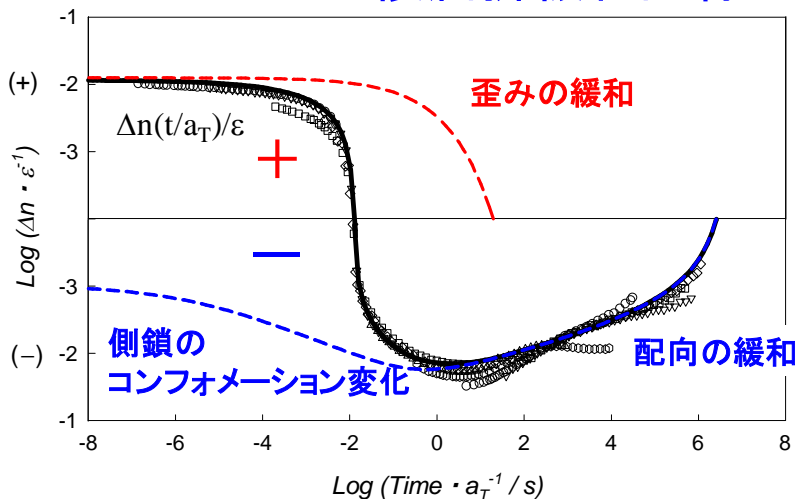
スチレン系高分子の一軸延伸後の応力・複屈折緩和挙動の結果から、ガラス領域において複屈折が正から負へと符号が変化していることがわかります。

複屈折緩和の分離評価から、複屈折の符号の変化はフェニル基のコンフォメーション変化によると考えられ、その緩和時間は0.15sと長く、固体NMRから求められるフェニル基の回転振動に基づくβ緩和に比べて極めて遅いことがわかりました。

## 応力緩和曲線



## 複屈折緩和曲線

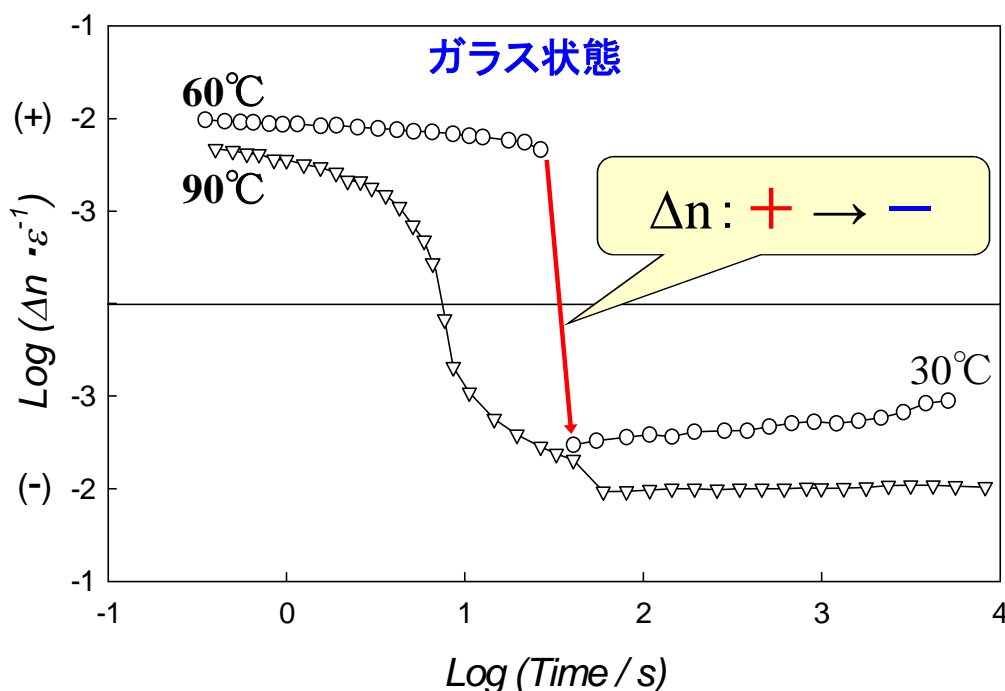


## 弾性変形後の複屈折

高分子を延伸すると歪み量が弾性変形領域内であれば延伸を解除することで応力はゼロに戻ることが知られています。ところが、複屈折はゼロに戻らない場合もあることがわかりました。

スチレン系高分子をガラス領域の60°Cで応力緩和させた後に30°Cへ急冷するとともに歪みを解除すると、複屈折がゼロにならずに正から負へと変化することが見いだされました。また、90°Cでの応力緩和後に急冷と歪み解除を行うと、負の複屈折値はゼロに近づかずに、より負に大きくなりました。

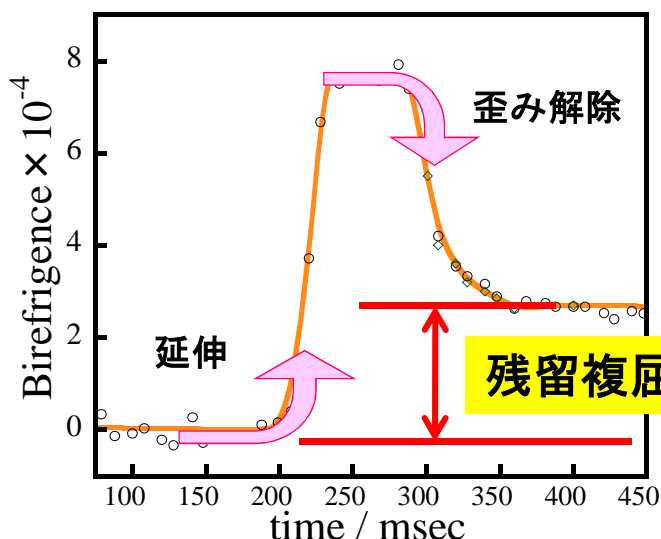
このように複屈折がゼロに回復せずに負の複屈折が残留することは、歪みの解除により正の複屈折を示す「歪み」複屈折が解消されるのに対して、負の複屈折を示す「配向」複屈折が解消されずに残留することによると理解できます。



# ポリカーボネートの弾性変形後の複屈折

ポリカーボネートではガラス領域における「配向」複屈折が大きいため、スチレン系高分子と同様に歪み解除後に残留複屈折が生じます。

残留複屈折は歪みを長時間保持するほど、また、高温ほど大きくなります。



弾性変形域 (0.5%)で  
一軸延伸

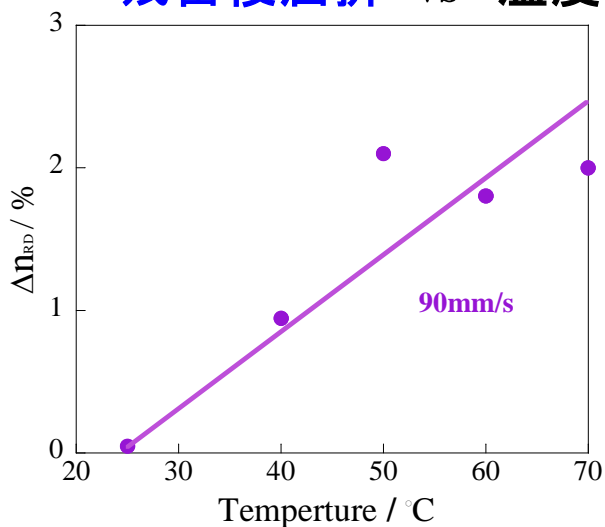


歪み解除



**残留複屈折**

## 残留複屈折 vs 温度



残留した **配向** の尺度

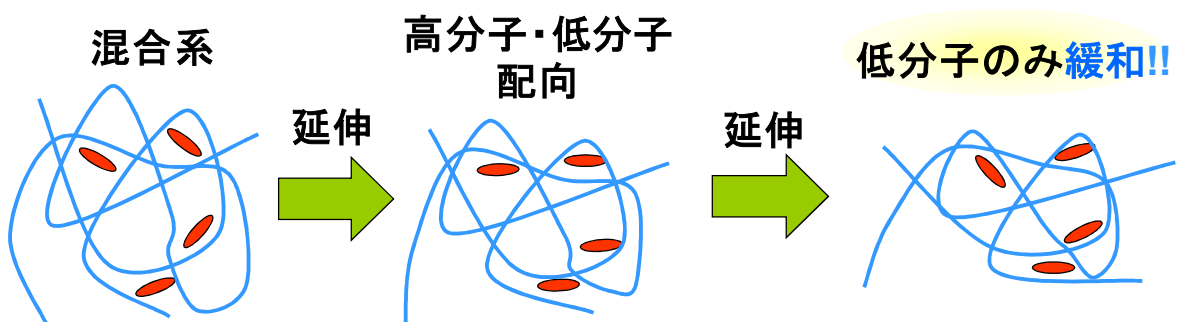
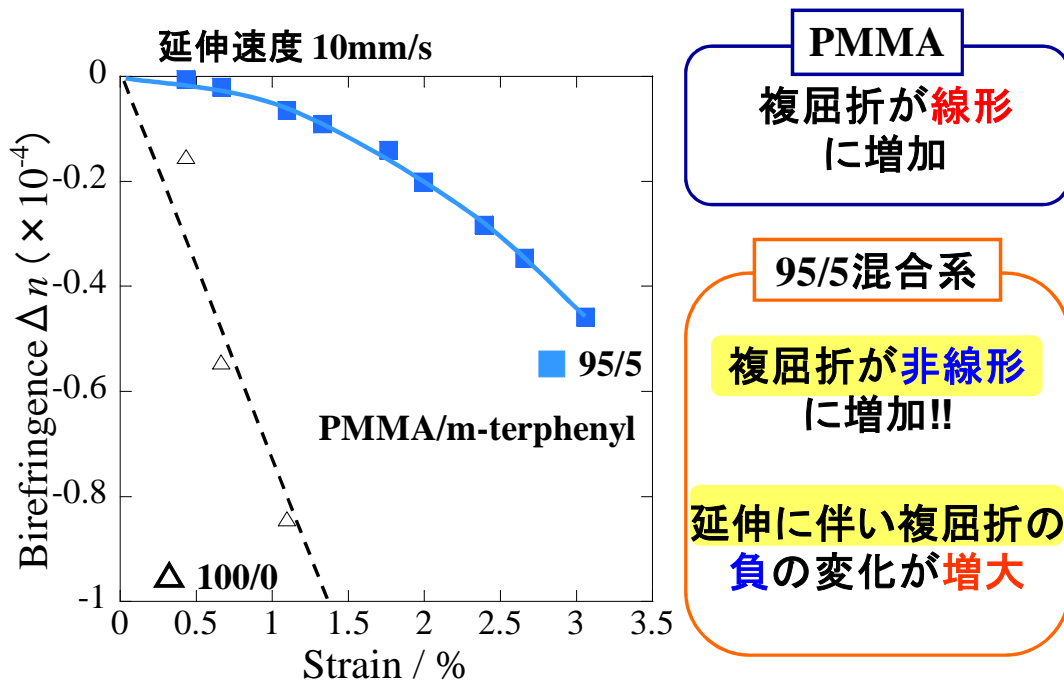
**残留複屈折：**

$$\frac{\text{残留した } \Delta n}{\text{一軸延伸による } \Delta n} \times 100[\%]$$

# 高分子／低分子系の一軸延伸中の複屈折挙動

ポリメタクリル酸メチル (PMMA)/*m*-ターフェニル (低分子) ブレンドの一軸延伸過程の応力・複屈折同時測定を行ったところ、応力は歪みに対して線形に増加したのに対して、複屈折は非線形に増加することが見いだされました。

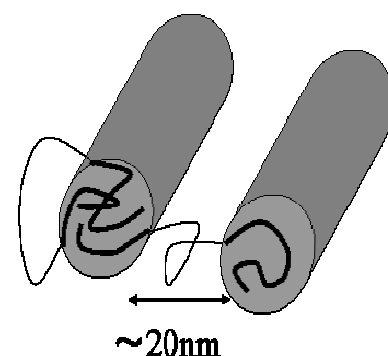
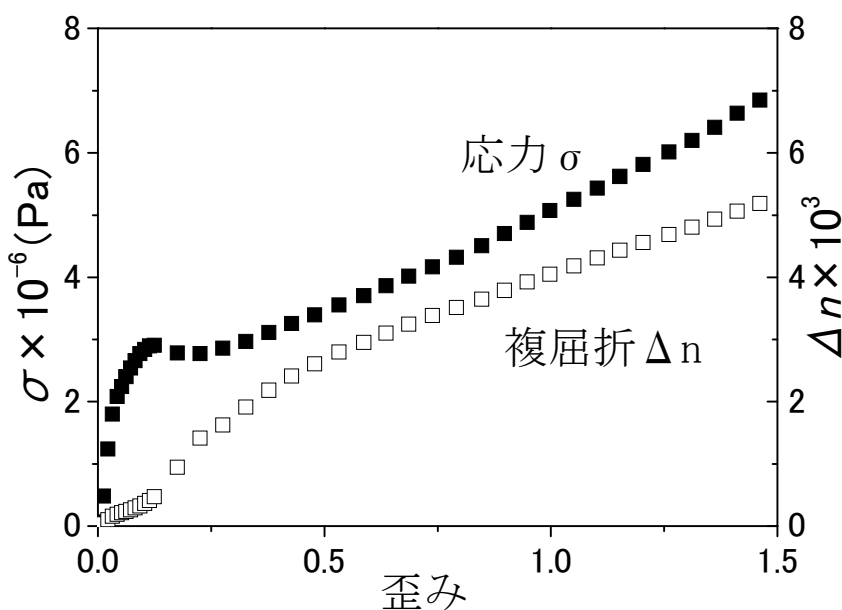
このような特異な複屈折挙動は、高分子 (PMMA) と低分子は協同的に配向されるのではなく、高分子の配向中に低分子のみが配向緩和することによると考えられます。



## ブロック共重合体の一軸延伸中の複屈折挙動

ブロック共重合体は球状や棒状など様々な形状の10nmオーダーの規則的な相構造、つまりはマイクロ相分離構造を自己組織的に形成しています。

ゴムマトリックス中にサイズが数十nmで棒状のプラスチックドメインが分散したマイクロ相分離構造を有するブロック共重合体を室温で一軸延伸したところ、マトリックスがゴムで形成されているにも関わらず、応力 $\sigma$ は明確な降伏点を示し、降伏後に急激に増加しました。それに対して、複屈折 $\Delta n$ は降伏後に急激に増加して、歪み0.5以降は徐々に増加することから、光弾性係数 $\Delta n/\sigma$ は歪みの増加に対して一定値を示さないことがわかりました。

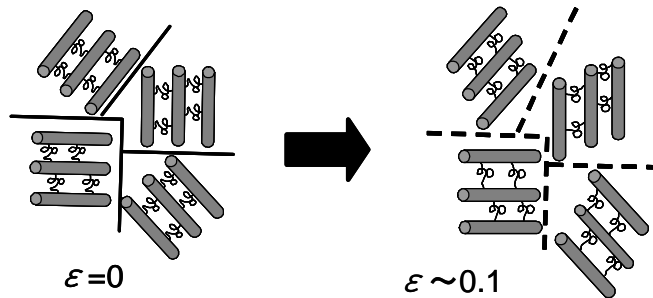


降伏後から歪み0.5の間の急激な増加は棒状プラスチックドメインの配向による形態複屈折に起因します。

ゴムセグメントの分子配向に基づく複屈折の増加と棒状ドメインの配向による形態複屈折の増加を分離評価することで、平行に配列した棒状プラスチックドメインが配向して、歪み0.5までにその配向係数が0から約0.6に増加することで形態複屈折が増大して、その後は棒状ドメインの配向の度合いは変化せずに、ゴムマトリックスのみが配向することが示唆されました。

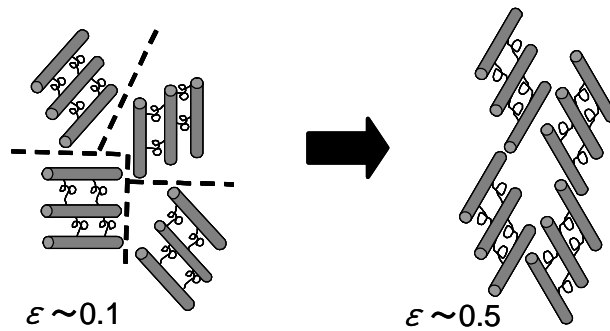
$\epsilon=0-0.1$

ゴムセグメントのみが配向する



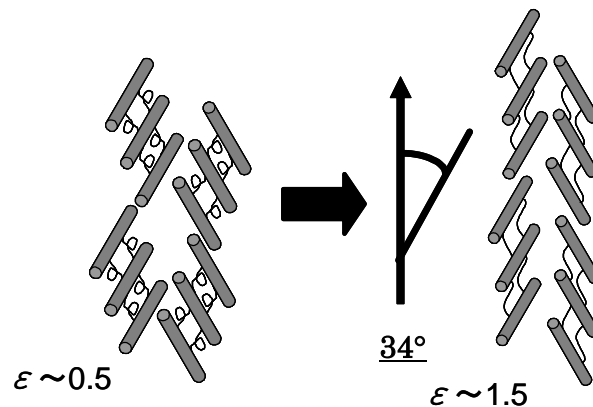
$\epsilon=0.1-0.5$

棒状プラスチックドメインが急激に配向する



$\epsilon=0.5-1.5$

ゴムセグメントのみ配向する

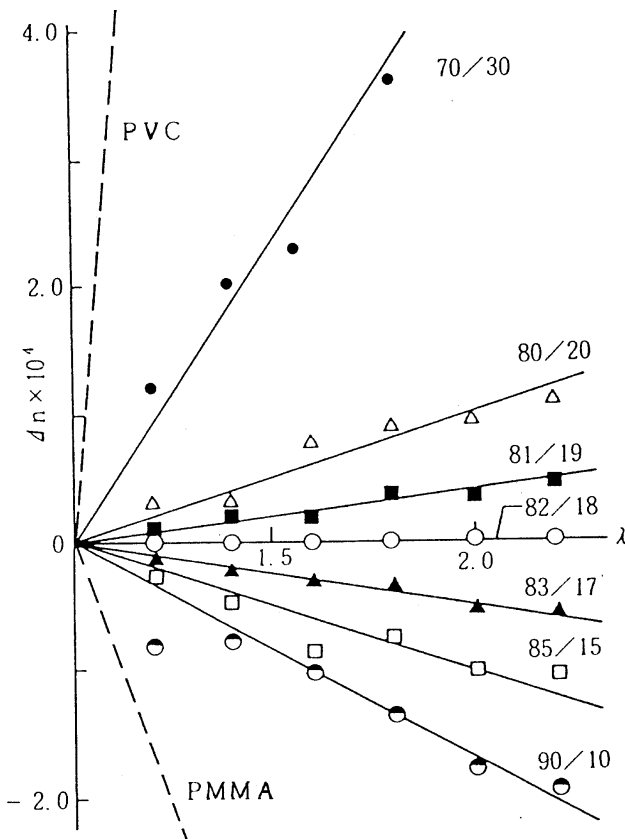


# 複屈折フリーポリマーブレンド

高分子の成形加工時に生じる配向複屈折はほとんどの光学材料に好ましくありません。互いの複屈折が正と負で、しかも分子レベルで相溶するポリマーブレンドであれば透明性を損なうことなく、非複屈折材料を得ることができます。

一相系ポリマーブレンドのポリ塩化ビニル(PVC)/PMMAブレンドのフィルム試料を熱延伸すると、延伸によりPMMAは負の複屈折、PVCは正の複屈折を有し、複屈折相殺組成(18/82)のブレンドでは、いくら延伸しても複屈折がゼロになります。

このように正と負の複屈折性ポリマーを相溶させた材料を用いれば、分子配向が残存・凍結されても成形物の複屈折をゼロにできます。



0/100      20/80      40/60  
PVDF/PMMA

PVDF/PMMA系の射出成形試料を2枚の偏光板に挟んで撮った写真