

第1章 高分子の密度の測定・分析

(株) 島津製作所 鷲尾 一裕

はじめに

「密度とは、物質単位体積当りの質量である」という定義は、中学校で教えられる基本的な内容である。理科の実験だけではなく、身の回りの多くの現象を説明する場合に用いられる「密度」は、物質の性質を予測・評価する上では欠かすことのできない重要な物性情報のひとつになっている。その対象は固体、液体、気体の三態によらない。したがって密度の測定とひとくちにしても、オンライン測定や密度分布のその場測定などを含めればその範囲は非常に膨大である。

本章では、主に固体や粉体の密度測定手法について、研究開発や品質管理の目的で、実験室レベルで行なわれるものについて解説してみたい。冒頭の定義は、固体の密度測定においては、特に物質の体積をどのように見積もるかという点で、非常にあいまいな要素を含んでいる点に注意が必要である。

見本

1. 密度の定義

1.1 固体と細孔、空隙

固体の体積をどのように見積もるかについて、最初にレンガの体積を考えてみる(図1)。レンガの体積は、その形状を(完全な)直方体と考えれば三辺の長さ(A, B, C)を測定し掛け合わせれば求めることができる。しかし実際のレンガの表面には、多くの大小の凹凸や割れ目、孔、隙間が存在する。表面に開口部を持たない内部の空間も存在する可能性がある。前者を開孔、後者を閉孔と呼び、表面や内部に存在するこれら空間のことを総称として細孔や気孔(以下細孔)と呼ぶ。細孔は固体ではないが、固体の性質を左右する重要な要素である。密度を測定する場合、固体の体積としてこれら細孔の体積を含めるのか含めないのかを認識しておく必要がある。これらの扱いにより、採用する測定手法やその呼び方、測定結果が変わってしまうからである。もちろん測定目的や要求される測定精度にも大きく依存する。

図1のレンガの表面をもう少し詳細に見てみよう。レンガに定規を当てたときの隙間が白い部分である。この部分にはもちろん細孔が含まれるが、細孔と呼べない固体外部の空間がある。言い換えれば、理想的な平滑面をもつ特定の形(平面、立方体、球など)との間の隙間である。

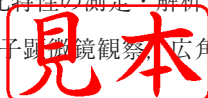
第2章 結晶高次構造 / 結晶化特性の測定・解析

東京農工大学 斎藤 拓

はじめに

身近な高分子の中で結晶になり得るものとして、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン6、ポリエチレンテレフタレートがよく知られており、それらは結晶性高分子とよばれている。結晶性高分子において形成される結晶は、偏光顕微鏡では μm 次元の球状の結晶、電子顕微鏡では nm 次元の板状の結晶が観察されるように、サイズの異なる構造から成る階層構造いわゆる高次構造を形成している¹⁾。これらのサイズ・形状・配列の度合いなどの高次構造の違いが力学物性などの諸物性を大きく変えるので、高次構造の制御は材料設計を行う上で極めて重要になる。結晶高次構造を制御するためには構造のサイズや特徴に適した方法による測定・解析が不可欠である。

本章では、結晶高次構造 / 結晶化特性の測定・解析方法として代表的な偏光顕微鏡観察、光散乱測定、小角X線散乱測定、電子顕微鏡観察、広角X線回折測定、DSC測定を挙げて、具体例を示しながら概説する。



1. 結晶化のさせ方と結晶高次構造

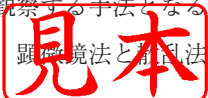
結晶性高分子を融解温度以上で溶融させるとその分子鎖は糸まり状の形状をしている。それを融解温度以下に冷却すると分子鎖は折り畳まれながら規則正しく配列することで結晶化(溶融結晶化)して、厚みが数 nm ～数十 nm のラメラとよばれる板状の結晶が形成される。一般に高分子を結晶化させても、その100%が結晶化することではなく、ラメラの間に結晶化していない非晶領域が存在する(図1)。例えば、高密度ポリエチレンでは約30%、ポリプロピレン、ナイロン6、ポリエチレンテレフタレートでは約70%の非晶領域が存在する。なお、非晶領域は①結晶表面付近で折り畳まれた分子鎖、②隣り合う結晶を連結する分子鎖(タイ分子)、③一方の結晶のみにつながっている分子鎖、④結晶に拘束されていない分子鎖から成り、②のタイ分子が結晶間の力の伝達を担うために高分子結晶の力学物性に最も大きく寄与すると考えられている。ラメラは非晶領域を挟んで規則正しく積層されることでラメラスタックあるいはフィブリルが形成され、その積層体の間にも非晶領域が存在する。ラメラが中心から放射状に成長することで、直径が数 μm ～数百 μm の球晶と呼ばれる球状の結晶が得られる(図1)。

第3章 相分離構造の測定・分析

東京工業大学 扇澤 敏明

はじめに

より高性能・高機能な高分子材料を得るために材料の複合化が多くなされており、混合の組み合わせの多様化が進み、それに伴い混合技術の進展がめざましい。高分子系においても、ポリマーアロイ・ブレンドの研究の重要性が増してきており、工業的な面だけではなく、科学的な理解を深めようとする基礎的な研究も活発である。混合系の物性はその構造に左右されると言っても過言ではない。ポリマーアロイ・ブレンドの多くは相分離しており、完全に相溶したまま使うことはまれである。それゆえ、その相分離構造の制御が最も重要となり、それを行うためにも構造の正確な測定および分析が必要不可欠となる。

相分離構造を観察する方法を大別すると、顕微鏡に代表される実像の構造観察方法(形態観察)と散乱法などに代表される分光学的な手法がある。相分離構造を直接観察するのではなく相溶状態や相分離している相の状態を観察する手法となると、数多くの分光学的手法や熱分析法などが使えることになる。ここでは、顕微鏡法と散乱法による相分離構造を測定する手法を中心に説明する。

特に、顕微鏡による形態観察及び散乱法の測定原理及び高分子への一般的な応用については、「新高分子実験学6: 高分子の構造(2) 散乱実験と形態観察」(高分子学会編)¹⁾に詳細に記述されているので、参照されたい。また、ポリマーアロイ・ブレンドに関しては、「ポリマーABCハンドブック」(高分子学会, 高分子ABC研究会編)²⁾にキャラクターゼーションの項目があるので、参照されたい。ここでは、著者自身の観点からポリマーアロイ・ブレンドの相分離構造の測定・分析手法に関することのみを取り上げて解説する。

1. 形態観察(顕微鏡法)

相分離構造を観察する手法としては、実際の像を見るのが最も手っ取り早く、また最も説得力のあるものである。それゆえ、顕微鏡による方法が最も一般的で重要であるといえる。顕微鏡には、コントラストとして利用する現象や観察したい構造の大きさによって、光源として何を用いるかを使い分ける必要がある。さらに、最近ではプローブ顕微鏡の発達が目覚ましいが、どのような現象を利用しているのかといった原理的なものを理解した上で使い分ける必要がある。

第6章 ガラス転移の測定・分析

エスアイアイ・ナノテクノロジー(株) 大久保 信明

はじめに

高分子はガラス転移の前後でさまざまな特性が大きく変化するため、ガラス転移の測定・分析は、ガラス転移が起こる温度(ガラス転移温度, T_g)や、転移前後の比熱容量, 膨張率, または粘弾性特性などの諸特性を把握する上で重要である。またガラス転移は、化学構造はもとより、分子量, 結晶性および結晶化度, 架橋の有無および架橋密度, 分子配向, 可塑化やブレンド, または熱履歴などの影響を受けるため、成型加工の条件や最終製品の品質にも関わってくることから、とくに高分子材料を扱ううえでガラス転移の測定・分析は必須となっている。

ガラス転移の測定・分析には、一般に熱分析法が用いられている。熱分析とは、国際熱測定連合(International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry ; ICTAC)の定義では、「物質の温度を一定のプログラムにしたがって変化させながら、その物質(あるいはその反応生成物)のある物理的性質を温度(または時間)の関数として測定する一連の技法の総称」となっている^{1,2)}。つまり「熱分析」という名称の総称であり、測定対象としてどのような物理量を検出するかによっていくつもの測定技法に分類される。表1にICTACによる熱分析技法の分類(抜粋)を示す。熱分析を行う際には、どの技法を用いるかにより得られる情報や知見が異なるため、分析の目的に応じて最適な測定技法を選択する必要がある。高分子のガラス転移を測定・分析する熱分析法としては、示差熱分析(Differential Thermal Analysis ; DTA), 示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry ; DSC), デイラトメトリー(Dilatometry), 熱機械分析(Thermo-Mechanical Analysis ; TMA), 動的粘弾性測定(Dynamic viscoelastic measurementまたはDynamic Mechanical Analysis ; DMA)または誘電率測定(Dielectric measurement)などがあげられる。これら各技法の原理等についての詳細な解説は他書にゆずり²⁻⁶⁾、本章では、ガラス転移現象の概要を解説するとともに、ガラス転移の測定・分析に一般的に多く用いられている方法としてDSC, TMAおよびDMAによる分析事例を紹介する。

見本

第7章 熱膨張の測定・分析

東京工業大学 扇澤 敏明

はじめに

物質は、いろいろな条件により膨張したり収縮したりする。特に、ほとんどの場合熱により膨張する。つまり、非平衡あるいは準安定状態、相転移領域にある物質は熱により収縮することがあるが、相転移領域を含まず平衡状態にある物質は熱力学の要請により熱膨張することになる。しかも、その膨張の程度は物質・材料によって大きく異なる。温度が全く変化しない状況下で使われる材料はほとんどないことから、熱膨張の制御は大変重要である。

最近では、高分子材料が軽量、易成形性などのために多くの分野で用いられるようになったが、熱膨張係数が大きいという大きな欠点がある。これを克服するために、熱膨張係数の小さい金属や無機系の充填材を混ぜるといった複合化が多用されている。逆に、金属や無機系の材料の機能を活かして軽量化や成形性を向上させるために、高分子を混ぜるといったことも多々行われている。しかし、熱膨張係数の大きい高分子と小さい無機系材料を複合化した場合、大きな熱応力が発生することから、このような問題についても対処していかなければならない。また、軽くて割れない透明性材料への要望などから、透明なまま熱膨張を抑えた高分子材料への期待も大きい。現状ではなかなか難しい。このように、工業的な面からは熱膨張挙動を測定しそれを制御していくことはたいへん重要である。それだけでなく、熱膨張はすべての物質で起こり最も基本的な物性の一つであるゆえに、工業的な面からだけでなく、アカデミックな面においてもたいへん重要である。つまり、体膨張は比容(密度の逆数)の温度依存性測定から評価されるが、この比容に多くの物性(例えば、屈折率)が依存しているために、たいへん重要であるといえる。

見本

1. 熱膨張係数の定義

熱膨張挙動の測定には、線膨張と体膨張がある。線膨張係数 α と体膨張係数 β の定義は、それぞれ以下のとおりである (α , β という表記は理科年表による)。

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

第8章 耐強度性と硬さ

(財)化学物質評価研究機構 隠塚 裕之

1. 強度について

プラスチック，エラストマーに代表される高分子材料は，軽量性・高い比強度・易成形性・低コストなどの優れた特性をもっており，自動車・建築・家電等の多くの分野で広く使用されている。このように，非常に優れた特性を多く有する高分子材料であるが，製品が使用される状況において要求される特性がまったく異なるので，製品設計を行う場合に材料の設計をよく吟味する必要がある。

その要求特性の中でも最も製品の仕様に影響を及ぼすのは強度であろう。製品の強度は肉厚のみならず形状等にも大きく影響され材料選定がカギとなる場合が多く，材料選定に関する成書は多く出版されている¹²⁾。

1.1 弾性と粘性

弾性 (elasticity) とは，力を加えることにより一時的に変形するが，除荷すれば元の形状に復帰する性質をいう。多くは固体に見られる性質であり，鉄などの金属材料は高弾性の物質である。一般的に「弾力性がある」等の表現が使われ，これがほぼ弾性と同義と考えられているが，変形しやすく，かつ，すぐに元に戻ることを指しており物理的な意味での弾性とは異なる。また，elasticityの語源はギリシャ語の「戻る」からきている。

多くの高分子材料は，微小変形 (弾性範囲内) では変形しても元の形状に戻る，つまり弾性的な性質を示す。この現象を最初に発見したのは *Robert Hooke* であり，それにちなんでフックの法則と呼ばれる。弾性の意味するところは応力とひずみの関係が直線性をもって定まっていることであり，多くの場合比例関係である線形弾性として取り扱われる。このとき，応力 σ はひずみ ε に比例し，その比例定数 E を弾性率という。特に引張り変形に対する E をヤング率 (引張弾性率) という。

$$\sigma = E \varepsilon \quad (\text{フックの法則})$$

この線形を示す範囲の変形を弾性変形という。また，応力が材料固有の限界点を超えると，弾性の性質から元にもどらない塑性変形を起こす領域へ変わる。その際の限界点を弾性限界点または降伏点という。硬質PVCを試料とした引張試験の応力/ひずみ曲線を図1に示す。こ

第10章 FT-IR法による化学反応型樹脂の硬化率測定

富士電機ホールディングス(株) 並木 陽一

はじめに

接着剤、封止材、塗料など、化学反応で硬化させて使用する高分子材料(本章では「化学反応型樹脂」と称する。)の硬化状態の評価としては、(1)使用目的に適する力学的物性に達している、(2)加熱、UV照射などの硬化条件が適切であり化学反応(硬化反応)が終了に至っている、の両面を確認することが望ましい。

これらのうち、(1)については他の章で詳しく解説されているので、本章では(2)に関するものを取り上げて紹介する。

硬化反応を評価する方法にはDSC、光DSC¹²⁾、XPSなどいくつかの分析的手法が挙げられるが、中でもFT-IRは他の分析方法と比較して汎用性が高いため、硬化反応評価のほか、合成研究、異物解析、品質管理など多方面で利用されている。化学反応型樹脂の分野では、メーカーだけでなくユーザーにおいても開発部門や製造部門の実験室に設置されている場合が多い。硬化率測定に関しては適用できる化学反応型樹脂の種類が多く、FT-IR装置は分析装置の中で硬化率測定に最も多く利用されているといえる。このような理由により、本章では特にFT-IRによる硬化率測定について解説していく。

本章ではFT-IR法による化学反応型樹脂の硬化率測定技法を紹介するだけでなく、読者自身が測定を実践することを前提に考え、手順や注意事項を重点的に解説する。また、読者には化学や分光学を専門としない化学反応型樹脂ユーザーもいることを想定し、他分野の技術者にも理解しやすい表現を心がける。

なお、本章ではひとつの汎用分析技術としての手法を「FT-IR」と称し、その手法で分析するための装置を「FT-IR装置」、FT-IRを化学反応型樹脂の硬化率測定に応用した手法を「FT-IR法」と記述する。かつて広く普及した分散型IR装置を用いても基本的には同様の測定を行うことができるが、近年では赤外分光法の多くをFT-IRが占めていることからこれらの用語に統一し、必要な場合を除いて区別しないこととする。

1. 硬化率測定の概要

FT-IRで化学反応型樹脂の硬化率を求めるには、硬化反応による化学構造変化で大きさが変

第11章 耐光劣化性の測定・分析

神奈川大学 今井 秀秋

はじめに

高分子材料の劣化は、光、熱、水、酸素、窒素酸化物や硫黄酸化物などの化学的な要因、温度変化によるストレスや風雨・砂などによる物理的な要因、あるいは微生物やバクテリアなどの生物的な要因で引き起こされる。その中でも、光による劣化の影響は大きく、光劣化を抑制するために光安定剤、熱安定剤や光遮蔽剤などの開発が現在でも行われている。

高分子材料の光劣化は、光の累積暴露量に比例すると考えられ、とくに紫外線領域の光量の影響が大きい。屋外環境で使用される高分子材料が晒される太陽光の波長範囲を表1に示す¹⁾。また紫外線には、UV-Aと呼ばれる315～380nmの波長範囲、UV-Bと呼ばれる280～315nmの波長範囲、UV-Cと呼ばれる100～280nmの波長範囲がある。地上では280nm以下の光はオゾン層などによって吸収されるので、通常では無視できるレベルの強度になっている。

代表的な高分子の最大吸収波長(表2に示す²⁾)。これから、高分子材料は太陽光の近紫外線領域の光を吸収する性質があることが分かる。したがって、普通の条件では、高分子材料の劣化に影響を与えるのはUV-AとUV-B領域の紫外線である。高分子材料がこれらの波長領域の紫外線に暴露された場合、高分子の分子結合エネルギーより吸収された光エネルギーの方が大きければ、高分子鎖は切断されて劣化、分解していくことになる。

表1 太陽光の波長帯

波長 (nm)	名称	太陽光線中の割合 (%)	波長 (nm)	名称	太陽光線中の割合 (%)
100～200	遠紫外線	0.2	700～1000	短赤外線	22.0
200～380	近紫外線	7.5	1000～2000	中赤外線	23.0
380～700	可視光線	41.0	2000～10000	長赤外線	6.0

第14章 難燃性の評価, 測定技術

西澤技術研究所 西澤 仁

はじめに

世界各国で運用されている燃焼試験, 難燃試験は, 多くの種類があり, 各国, 各製品の種類によって様々な試験法が採用されている。着火性, 延焼性, 発熱量, 発煙性, 有害性ガス発生量等に分類して整理してみると表1のように分類される。

表1 難燃性評価, 測定技術の分類と運用規格

試験項目	評価項目	運用規格、試験規格
着火の容易さ	引火点、発火点、酸素指数 着火時間 熱線着火、熱棒着火	JISK7201、UL94 UL746A、UL1410
表面燃焼性(水平 垂直等)	着火後の燃焼速度、延焼距離 自己消炎時間	UL94V,H、ASTMD-568-77
発熱量	総発熱量、平均発熱量 (コーンカロリメーター) DTA 分析	ASTME1354、ISO5660 NFPA264A、JR 燃焼試験規格、建築基準法
電気エネルギーによる 方法	高電流アーク試験 トラッキング試験 耐コロナ性	UL746A、ASTMD195 UL1410
発煙性	光学密度、粒子の濃度	JISA1321、JISD1201 ASTMD2843、NBS 法
発生ガス 有害性ガス	コーンカロリメーター (CO、CO ₂ ガス) ハロゲン化水素発生量 動物(ラット、マウス)有害性試験法	EM ケーブル規格(発生ガス吸収水 PH) IEC754-1、754-2 VDE0472 JISA1321、DIN 法、FAA 法 NBS 法
燃焼残渣 成分分析	コーンカロリメーター TGA(ΔW)	-
特殊製品試験法 繊維、 寝具類 電線、ケーブル	メッセルバーナー法 マイクロバーナー法 エアーミックスバーナー法 クレビス法 垂直トレイ試験法	消防法 JISA1322、JISL1091 DOCF4-72UFAC BS3852、 IEEE383、JISC3521 UL1501

第15章 ガス透過性/ガスバリア性の測定・分析

明治大学 永井 一清

はじめに

高分子材料のガス透過性は、繊維や製紙産業における材料の水蒸気透過のコントロールに端を発し研究が進み、それらの技術は形を変え、現在ではコンタクトレンズや化粧品等の開発にも利用されている。

一方、高分子材料のガスバリア性が注目されたのは、1960年代頃に食品包装への応用が検討され始めた時からである。食品を保護する目的から始まった高分子バリア材料も、時代の流れとともに電気電子用途や光学材料用途へと展開している。ガスバリア性の要求レベルは、有機EL、太陽電池、液晶等への用途展開により、高分子によるバリア度の極限に迫ろうとしている。

透過性とバリア性は、求められる特性が正反対である(図1)。選択的透過性もしくは選択的バリア性は分離性とも言われ、透過性とバリア性の特性の総合である。高分子材料を用いたガス分離は、1970年代に医療用の酸素富化空気の製造や石油精製時の生成ガスの分離において実用化された。現在では分離対象物も増え、クリーンエネルギー水素の製造や地球温室化効果のある二酸化炭素の分離回収にも利用されている。

表1に、代表的な高分子材料の酸素、二酸化炭素および水蒸気の透過係数の一覧をまとめる¹⁻⁷⁾。

高分子の主鎖と側鎖の構造を変えるだけで、約1億倍異なる透過性/バリア性を生み出すことができる。どの高分子においても、水蒸気が一番速く高分子材料を透過する。その次は、二酸化炭素である。この3種類のガスの中では、酸素が一番遅く透過する。透過係数に違いが表れているということは、表1に示した高透過性から高バリア性の高分子材料すべてに、ガス分離特性があるということである。

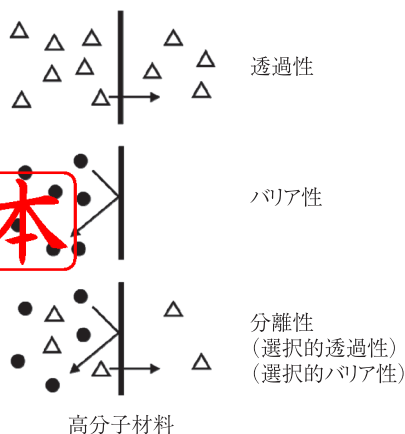


図1 高分子材料の透過性とバリア性

第17章 誘電的特性、導電性の測定・分析

(財)小林理学研究所 古川 猛夫 児玉 秀和

はじめに

高分子の多くは誘電体であり、電界を加えたとき電気分極の形でエネルギーを蓄積する性質を持つ。そのような性質から、高分子は優れた絶縁材料として広く用いられている。一方で電流を良く流す高分子もある。その多くは電子やイオンなど電荷を輸送するキャリアを添加した高分子複合体である。共役二重結合をもつ高分子にドナーやアクセプターをドーピングすると金属に匹敵する高導電体となる。金属塩やカーボンブラックとの複合体も半導体域の導電率を示し、様々な用途に供している。

また、一部の高分子には特別な対称性を持ち、相互作用を有するものがある。誘電体の中で対称中心を持たないものは圧電性を持ち、電気エネルギーと力学エネルギーの相互変換を行う。さらに圧電体の中で自発分極を持つものは焦電性を有し、電気エネルギーと熱エネルギーの相互変換を行う。自発分極が電界によって反転できるものは強誘電体となる。これら特別な機能を持つ高分子はセンサーやアクチュエータなどの機能素子に利用される。

これまで、誘電率や導電率の測定は、物質の誘電性や導電性の微視的機構を解明する手段として数多くの研究がされてきた。本章では、はじめに電氣的物性の基礎として誘電性と導電性について述べる。高分子は鎖状分子の遅い運動や不均一性を反映する顕著な誘電緩和を示す。同時に様々な大きさの導電性を併せ持っている。そのために、誘電率や導電率は正弦波電場を用いて、複素数として測定され、その周波数や温度スペクトルが重要な情報を与える。複素誘電率と複素導電率は数学的に簡単な関係があるので、一方を測定すれば他方へ容易に変換できる。本稿では複素誘電率と複素導電率について測定方法について述べた後、その発展させた測定手法として、非線形誘電率測定、強誘電分極反転測定、圧電共鳴測定についても解説する。

1. 電氣的物性の基礎¹⁾

電氣的物性は物質内部の電荷の運動に起因する。高分子の様々な電氣物性を図1にまとめる。誘電性とは電場のもとで電荷が弾性的に変位して分極を形成し、導電性とは電荷が粘性的に移動して電流を生じることをいう。誘電性と導電性はそれぞれ、電気エネルギーの貯蔵および輸送を行い、電氣物性の2本の柱を構成する。これら電氣物性の評価は、電圧、電荷あるいは電

第18章 電気絶縁性の測定・分析

豊橋技術科学大学 長尾 雅行 村上 義信

はじめに

電気絶縁材料は同時に誘電材料としての性質も兼ね備えるため誘電・絶縁材料とも呼ばれ、その電氣的性質には表1に示すような誘電性と電気絶縁性の2つが同時に存在している。本章ではこの中で電気絶縁性に関する測定と分析について述べる。

表1 誘電・絶縁材料の電氣的性質とそれに関する物性定数

{	誘電性	誘電分極 …… 比誘電率 (ϵ_r')
		誘電損失 …… 比誘電損率 (ϵ_r''), 誘電正接 ($\tan \delta$)
{	電気絶縁性	電気伝導 …… 電気抵抗率 (ρ), 導電率 (σ)
		絶縁破壊 …… 絶縁破壊の強さ (F_b)

見本

電気絶縁性はさらに電気伝導特性と絶縁破壊特性に分類される。また、これらの特性に影響を与える重要な要因として空間電荷特性が挙げられる。絶縁材料中の空間電荷は以前は測定不可能であったが、最近ではPEA (Pulsed ElectroAcoustic) 法の発明・普及により、その振る舞いが分かりつつある。以下、絶縁材料の電気伝導特性、絶縁破壊特性、空間電荷特性に関する測定と分析について述べる。

1. 電気伝導特性

固体絶縁体に電圧を印加すると、ごくわずかではあるが電流(漏れ電流)が流れる。この漏れ電流を測定した後、この電流値から抵抗率を評価し、抵抗率を材料における絶縁性の指標の一つとすることが一般的である。ここでは、測定例を含めた一般的な電気伝導測定方法と電気伝導機構の概論を以下に紹介する。

1.1 電気伝導測定法と測定例

図1に一般的な電気伝導(体積抵抗率)測定に用いられる電流測定システムの概略図を示す。電極系は試料に高電圧を印加するための高電圧電極(電極①)、試料中の電流を測定するため

第20章 光学特性 / 屈折率・透明性

千歳科学技術大学 谷尾 宣久

はじめに

ディスプレイ用光学フィルム，光ディスク，光学レンズ，光ファイバーなど，情報の表示，記録，伝送を担う光技術分野の中心にあるのが光学ポリマーであり，技術の高度化により，高透明化，精密屈折率制御，低複屈折化など究極的な光学特性が要求されている。このような究極的な光学特性を引き出すためには，突き詰めればポリマーの構造を制御し，理想的な光学特性を実現するしかない。光学材料には非晶性のポリマーが用いられている。非晶構造を理解し，非晶構造制御による光学ポリマー設計を進める必要がある^{1,2)}。

ポリマーは，規則的な繰り返しの構造単位からできている。代表的な透明光学ポリマーであるポリメタクリル酸メチル (PMMA)，ポリスチレン (PS)，およびポリカーボネート (PC) の繰り返し単位の化学構造を図1に示す。ポリマーの光学特性は繰り返し単位の化学構造と関係がある。また，高分子鎖のパッキング状態や構造的不均一性などの高次構造も光学特性に影響を及ぼす。ここでは，ポリマーの屈折率と透明性について，化学構造および高次構造と関係づけて定量的に述べ，**見本** 屈折率を制御し，高透明化するにはどのようにして構造を制御し，どのような分子設計をしたらよいかについて解説する。また，屈折率，透明性および非晶構造の評価・解析法について述べる。さらに，屈折率および本質的な透明性をポリマーの化学構造のみから定量的に予測する予測システムなど最新の研究成果についても紹介させていただく。

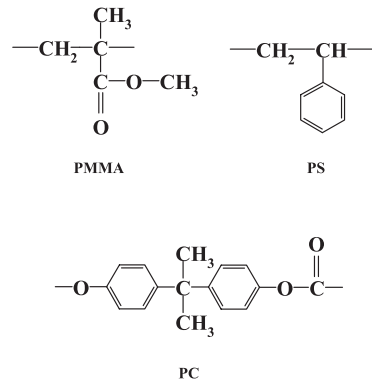


図1 透明非晶性光学ポリマー

1. 屈折率

1.1 屈折率と分子構造

屈折率と分子構造を関係づける基礎となるのが，Lorentz-Lorenz式^{3,4)}である。これによれば，ポリマーの屈折率 n は，その繰り返し単位の分子体積 V と分子屈折 $[R]$ から式 (1) を用いて計算することができる。

第23章 ミセルやゲルの構造と物性分析

東京農工大学 村上 義彦

はじめに

高分子が架橋した三次元網目構造体であるゲルは、含水性・構造柔軟性・物質吸収性に富み、温度などの特定の外的因子や、特定の分子に応答して体積が変化する特徴的な分子設計も可能な材料である。また、親水性連鎖と疎水性連鎖からなるブロック共重合体は、会合することによって、特徴的な構造を有する自己組織化体を形成する。特に、ジブロック共重合体が形成する直径数ナノメートルのミセル状の自己組織化体の場合には、疎水性の内核(core)と親水性の外殻(shell)が明確な二層構造が構築されている。このミセルの内核は非水的なマイクロ環境を形成しており、疎水性物質のリザーバーとして用いることができる。一方、外殻は、水中への溶解性を高める役割があり、内核に内包した疎水性物質をあたかも親水性物質のように扱うことを可能とする。これらの特徴から、ミセルやゲルは、その応用が医療分野を中心に盛んに検討されている。本稿では、ミセルやゲルの構造や物性分析を中心に述べる。

1. ブロック共重合体の相分離によるミセル形成

ここで二種類のモノマーをAおよびBとする。すると、これらのモノマーから生成される高分子は、その構造によって、単独重合体(ホモポリマー。AAAAAA \cdots 、BBBBBB \cdots など)および共重合体(コポリマー。ABBAAB \cdots 、AABABA \cdots など)に分類される。共重合体中におけるモノマーの結合順序がランダムな場合はランダム共重合体と呼ばれ、共重合体中のAとBの割合は、反応時のAとBの組成比や相対的反応性によって決まる。一方、共重合体中におけるモノマーの結合順序に規則性がある場合は、交互共重合体(ABABABAB \cdots 、AAABAAABAAAB \cdots など。下線部は繰り返し単位)あるいはブロック共重合体(AAA \cdots AAABBB \cdots BBB, AAA \cdots AAABBB \cdots BBBAAA \cdots AAAなど)と呼ばれる。交互共重合体としては、塩化亜鉛などの存在下で重合して得られたメタクリル酸メチル-スチレン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリアミノ酸である(AlaGly) $_n$ (アラニルグリシンを重合して得られる)などがある。また、ブロック共重合体としては、ポリスチレン-ポリブタジエン、ポリスチレン-ポリテトラヒドロフランをはじめ、さまざまな合成例が報告されている。