

論文内容要旨（和文）

平成26年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻

氏名 加藤 宣之



論文題目 特殊ポリカーボネートの分子構造が光学特性に及ぼす影響

ポリカーボネート(PC)樹脂は、その透明性、耐熱性、加工性から様々な用途に用いられており、様々な小型レンズの素材としても用いられてきた。そして近年の小型カメラの更なる細密化、レンズの非球面化に伴い、それらレンズ素材であるPC樹脂の需要が更に高まっている。またそれらPC樹脂のレンズへの適用範囲が広がるにつれて、更なるPC樹脂の高性能化、多様化が求められてきている。すなわち、低複屈折かつ良成形性を持ちながら、様々な屈折率を有する特殊PC類の開発要求である。小型カメラには、その光学収差を抑えるため、屈折率(n_d)の異なるレンズ素材が組み合わせて用いられ、それらレンズ素材は大きく3つに分類される。すなわち高 n_d 素材($n_d > 1.60$)、中 n_d 素材($n_d = 1.55 \sim 1.6$)、低 n_d 素材($n_d < 1.55$)である。それらは、それぞれの光学収差を補償し合うように組み合わせてカメラが設計されている。Bisphenol-A(BPA)から作られる一般的なPC樹脂は中 n_d 素材として既に用いられているが、一般PC樹脂に加えて最近、高 n_d 素材、低 n_d 素材の特殊PC樹脂が開発されている。それら三種類のPC樹脂を用いたレンズはさらに薄肉化が要求され、その成形加工性とレンズ性能の安定性の両立が課題である。そこで本研究では、それら精密成形レンズに用いられている様々な屈折率を有するPC樹脂類の成形性と物性、特に分子量と光学特性の基礎研究を行った。

まず高 n_d 素材として知られるFluorene Bisphenol Polymer(FBP)のうち、最も実用されているBiphenoxyethanolfluorene(BPEF)-PC($n_d=1.64$)を選び、その成形加工性について流動性の観点から検討した。その結果、成形片の複屈折性や金型形状の精密転写性には流動性、すなわち溶融樹脂粘度が大きな影響を与えることを確認した。溶融樹脂粘度は分子量に支配されるので、複屈折性や成形加工性は分子量依存性が大きいと言い換えられる。次に他の重要な基礎物性についても分子量がどのような影響を及ぼしているか検討した。すなわち、レンズ性能の重要な指標である屈折率(n_d)、アッベ数(ν_d)ガラス転移温度(T_g)、光弾性係数(ε)、そして密度(d)について、分子量の一つの指標である重合数(degree of polymerization; D_p)がそれらに与える影響を検討した。またPCの高分子鎖末端基が与える影響も調査した。その結果、BPEF-PCの末端基と D_p は n_d 、 T_g 、 ε に大きな影響を与えるが、 ν_d 、 d には大きな影響を与えないことが分かった。また D_p から導かれるPCの結合基であるカルボニル基のポリマー中の重量分率(CO)により、 n_d 、 T_g 、 ε の挙動が表現できることが分かった。 ν_d 、 d は分子量への依存が大きくなことも分かった。また n_d はCOと二次の関係にあり、 T_g 、 ε の逆数はCOと二次の関係にあることも見出した。このことから、特殊PCであるBPEF-PCをレンズ素材に用いる場合、分子量からの溶融流動性の決定は、その物性値の変化、また高分子鎖末端基も考慮して慎重に行うことが重要である。

次いで、中 n_d 素材($n_d=1.58$)として用いられる一般PC樹脂のBisphenol-A(BPA)-PCに

ついて同様に検討した。すなわち D_p と末端基が n_d 、 T_g に与える影響を検討した。結果、BPA-PC の末端基と D_p は、 n_d と T_g に大きな影響を与える、BPA-PC の CO でそれら挙動を、BPEF-PC 同様に表せた。それらの関係は BPEF-PC と同じであった。一般的に用いられている PC 樹脂の分子量が異なるグレードの屈折率を精密に測定したところ、本研究で導いた結果と同じように、屈折率の分子量依存性を確認した。これまで、一般 PC 樹脂の屈折率は安定している物性値として取り扱われていたが、今後の更なる精密な使用用途においては、その使用分子量領域を慎重に検討することが重要である。

最後に、低 n_d 素材 ($n_d=1.53$) として近年開発され、カメラレンズ素材としての実用が始まっている Dinorbornenedimethanol(DNDM)-PC についても同様に検討した。すなわちすなわち D_p と末端基が n_d 、 ν_d 、 T_g に与える影響の検討である。結果、DNDM-PC についても上記 2 つの PC 同様、それらの末端基と D_p は、 n_d と T_g に大きな影響を与えたが、特に屈折率の分散値であるアッペ数 (ν_d) は、分子量と末端基により非常に大きな値の変動があることが分かった。末端基が水酸基の場合、 ν_d の分子量依存性はほぼ無いが、末端基がフェノール基である場合、分子量が低い領域では ν_d が小さく、分子量が上がるにつれ ν_d も大きくなり全く違う挙動を示し、分子量と末端基が ν_d に非常に大きな影響を与えることが分かった。また DNDM-PC 中の CO により、それら挙動が記述できることも確認できた。すなわち n_d と ν_d は CO と二次の関係にあり、 T_g の逆数は CO と二次の関係であった。

上記 3 種の PC の末端基と D_p に対する T_g の挙動は Flory-Fox 式から説明でき、 n_d 、また ν_d の挙動は Lorenz-Lorenz 式の分子屈折 [R] と分子分散 [ΔR] により説明できることを明らかにした。また同じ重合度でも、分子鎖末端が水酸基の場合、それがフェノール基の場合より T_g が高くなることも分かったが、それは水素結合によると考えられた。

本研究により、ポリマーの屈折率が分子量に依存するという極めて重要な事柄を明らかにできた。またオリゴマー程度の低分子量の物性を丁寧に調べることで、実験上、高粘度で得られない分子量領域のポリマー物性を予測することにも応用できると考えられる。薄肉レンズの性能を設計値通りに発現するには、目的成形品に対する最適分子量領域、またそれに対応する精密成形条件を導き出すことが重要である。

論文内容要旨（英文）

平成26年度入学 大学院博士後期課程

有機材料工学専攻

氏名 加藤 宣之



論文題目

The Effect of Molecular Structure on Optical Properties of Specialty Polycarbonates

The polycarbonate (PC) resin has been used also as a material of various small lenses. Recently the specialty PC resins of three kinds of refractive index (n_d) have been used for the lens usage. The general PC resin made from Bisphenol-A (BPA) is already used as a middle n_d material, and the specialty PC resin of the high n_d material made from Bisphenoxyethanolfluorene (BPEF), and the low n_d material made from Dinorbornenedimethanol (DNDM), have been developed and also used. In this study, the influences of the average degree of polymerization (D_p) which is derived from number average molecular weight (M_n) and terminal end group on optical and thermal properties of specialty PC resins with various n_d were investigated.

In the case of BPEF-PC, for hydroxyl terminated polymer, n_d decreased with increasing D_p . On the other hand, for a phenolic terminated group, n_d increased with increasing D_p , and both converged to same value in high D_p region. In the case of BPA-PC, for both of hydroxyl and phenolic terminated polymer, n_d decreased with increasing D_p . In the case of DNDM-PC, for hydroxy end group and phenolic end group polymers, n_d decreased with increasing D_p , and both converged to same value in the high D_p region. But the Abbe number (v_d) of a hydroxy end group polymer is not dependent on D_p , and the v_d of a phenolic end group polymer is greatly dependent on D_p . The correlation of D_p and n_d of three resins were quite different. Though n_d and v_d of terminated polymer were different in the low D_p region, both converged to the same value in high the low D_p region.

As for glass transition temperatures (T_g), both terminal group series were increased as D_p increased. The correlation of D_p and T_g of three resins were same. Though T_g of hydroxyl terminated polymer was higher than that of phenolic terminated polymer in the low D_p region, both converged to the same value and the inverse number of T_g had linear correlation against the weight percentage of carbonyl groups (CO), which was calculated by D_p .

This study revealed that optical properties such as n_d , and v_d were affected by the D_p and polymer end structures. With the increasing demand for accuracy in optical properties, it was shown that we need to pay attention to perspectives that were previously thought to be unrelated to optical properties.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和3年2月10日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 伊藤 浩志

副査 岡田 修司

副査 杉本 昌隆

副査 前山 勝也

副査

伊藤
印

岡田
印

杉本
印

前山
印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料工学専攻・有機デバイス分野 氏名 加藤 宣之		
論文題目	特殊ポリカーボネートの分子構造が光学特性に及ぼす影響		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和3年1月20日～ 令和3年2月4日
論文公聴会	令和3年2月4日	場所	GMAP 4階406室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和3年2月4日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000字程度)

ポリカーボネート(PC)は、その透明性、耐熱性、加工性から様々な用途に用いられており、様々な小型レンズの素材として用いられている。近年の小型カメラの更なる細密化、レンズの非球面化にともない、レンズ素材であるPCの需要が更に高まってきており、その技術の発展が期待されている。PC非球面レンズの適用範囲が広がるにつれて、更なるPCの高性能化と多様化が求められ、高屈折率PC($n_d > 1.60$)、中屈折率PC($n_d = 1.55 \sim 1.6$)、低屈折率PC($n_d < 1.55$)の3種類の特殊PCがレンズ素材に用いられるようになっている。本論文の目的は、精密成形レンズに用いられている3種類の屈折率を有する代表的なPCの成形性、物性、特に分子量と分子鎖末端基が光学特性に与える影響を明らかにすることである。①高 $n_d(=1.64)$ として知られるFluorene Bisphenol Polymer(FBP)であるBPEF-PCについて、②中 $n_d(=1.58)$ として用いられているBisphenol-A(BPA)-PCについて、③低 $n_d(=1.53)$ として近年開発され、カメラレンズ材料としての実用が始まっているDinorbornenedimethanol(DNDM)-PCについての物性を、モノマーからポリマーまで連続的に検討した結果、分子量、また分子量の一指標である重合数及びそれらの結合基であるカーボネート結合中のカルボニル基の分子内重量分率と、分子鎖末端基の構造に、それら素材の屈折率が大きく依存し、また重合数により連続的に変化していくことが明らかとなった。これらの現象の報告は、これまでなく非常に新規性が高い。また、それらの特異な光学特性の挙動は、それらの分子構造におけるLorenz-Lorenz式の分子屈折[R]と分子分散[ΔR]により説明できることを明らかにした。また、それらの熱特性についても検討されており、Flory-Fox式から、それらの熱特性についても十分に考察されていた。本学位論文は、研究背景および目的が的確に述べられ、論文構成も適切で体裁も整っている。さらに、各章の研究内容について、目的やその取り組み方、結果に対する考察やその記述も論理的になされており、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。研究テーマの新規性・独自性については、査読付きの英文学術誌に2報が掲載済みとなっており、本研究に対して客観的な評価が得られている。また、これまで国際学会で2件の口頭発表も行っている。

本学位論文は学位論文審査基準（大学院理工学研究科博士後期課程）を満たしており、合格と判定した。以上を考慮した結果、申請者の論文は博士論文としての新規性や独自性を有しており、また、論文構成も適切であり、理論と実証を基に有意な結論が述べられている。よって、審査の結果を合格とする。なお、本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は、学位論文を中心とした60分の口頭発表ならびに30分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分にあり、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格と判定した。