最も光を通す高分子とはどのようなものであるか？高分子の透明性については、おそらくポリマー光ファイバー (POF) の分野で最もよく研究されていると思われるので、ここでは POF の開発研究を基に、“最も光をよく通す高分子”についてお話をしよう。

まず一般的に透明性を表す尺度として単位 dB/km (デシベル/キロメートル) が用いられている。これはある材料において、光を I_0 の強度で入射させ 1 km 導波させた後の出射光強度が I_1 となったとき、以下の関係式で表されるものである。

$$\text{dB/km} = -10 \cdot \log\left(\frac{I_1}{I_0}\right) \quad (1)$$

たとえば伝送損失が 3 dB/km ということは、入射した光の強度は 1 km 進んだところでは約半分に減衰することである。

さて、初の POF は 1968 年デュポン社より報告されている¹⁾。光を通すコア材料は当時最も透明であると考えられていた PMMA (メタクリル酸メチルポリマー) であった。しかし伝送損失が可視光領域では 1000 dB/km (たとえば POF 中を光が 10 m 進むと、その強度は 1/10 になってしまう) と非常に大きかったため、実用的ではなかった。しかし、高分子材料は価格が安く、機械的特性に優れているため取り扱いやすいことから、その後、日本の企業、研究機関が中心となって、低損失化の研究が続けられた。その結果、同じ PMMA でありながら不純物除去を丹念に行うことにより、1981 年には約 1 桁損失の低い (100~200 dB/km) POF が作製されるに至った²⁾。さらに 1983 年には NTT により、PMMA の水素原子を重水素原子に置き換えることにより、可視光から近赤外領域にかけて約 20 dB/km の損失を有する重水素化 POF が得られた³⁾。現在のところ、この値が実験的にはチャンピオンデータである。

さて、実際にこの透明性を支配している要因は何だろうか？

この答えは、材料の散乱損失と吸収損失である。

散乱損失：一般に光の散乱は屈折率の揺らぎによって生じる。これは Rayleigh や Mie らによって示されている。例えば牛乳を例に考えてみよう。

日常私たちが飲んでる牛乳は白色である。これは、水の中に存在している牛乳の粒子 (主に蛋白質であり、屈折率は水とは異なる) が、乳濁しており、ちょうど可視光の波長オーダーの大きさであるため、極端に光を散乱することにより白く見えているのである。もし新種の

牛乳を作ったとしよう。その牛乳に含まれる粒子の大きさを通常の粒子の 100 分の 1、あるいはそれ以下に小さくすれば、おそらく牛乳は透明になっていくであろう。

さて話を高分子材料に戻そう。高分子材料内でさまざまな形態をとることができる (微結晶やアモルファス等)。すなわち高分子の高次構造により材料内で密度揺らぎが生じる。これはとりもなおさず屈折率揺らぎとなる。この揺らぎの大きさ (領域) が、光の波長オーダーに近づくと、光の散乱が飛躍的に増大するのである。このような高分子材料内の不均一構造と散乱についてはここ 20~30 年の間に Debye の散乱理論等を基にして多くの研究がなされているが^{4)~6)}、近年 PMMA やポリスチレン等のいわゆる無定形高分子材料では十分に熱処理をすることにより、材料内での不均一構造が消失することが報告されている⁷⁾。そして、その等方性散乱損失 (V_v 散乱) は Einstein によって式 (2) に示されたような揺動説理論⁸⁾から見積もることができる。

$$V_v^{\text{iso}} = \frac{\pi^2}{9\lambda_0^4} (n^2 - 1)^2 (n^2 + 2)^2 k T \beta \quad (2)$$

ここで、 n は高分子材料の屈折率、 k はボルツマン定数、 β は等温圧縮率、 λ_0 は真空中の光線の波長、 T は絶対温度である。この揺動説理論では散乱損失は等温圧縮率および屈折率の減少と共に減少することを示している。現在、光散乱損失測定から得られている PMMA の V_v 散乱値は 9.7 dB/km であり、式 (2) に T_g での PMMA の n と β 値を入れて計算した 9.5 dB/km にほぼ等しい⁹⁾。この式から、より低散乱損失な高分子材料を得るためには、低屈折率で、なおかつ等温圧縮率の低い材料を分子設計すればよいといえる。

実際に低屈折率な高分子材料を得るには、それを構成するモノマーユニットの分子体積が大きく、分子屈折が小さい必要がある。一方、等温圧縮率の低い高分子材料を得るには、分子体積が小さい必要がある。分子体積に関しては相反する条件であるが、これらの点を考慮することにより、高分子材料の分子構造から低散乱損失化を進めることができる。

例えば、分子内にフッ素を導入した高分子材料は屈折率が低いため、低散乱損失になることが期待される。PMMA のエステル部にフッ素を導入した材料 (屈折率 1.42) の V_v 散乱損失値は 8.2 dB/km となり、PMMA よりも低散乱損失となった¹⁰⁾。これはフッ素の導入により分子体積が大きくなったため等温圧縮率が大きくなったが、それよりも屈折率が減少する効果が反映されたた

小池 康博

慶應義塾大学理工学部応用化学科
助教授, 工博

め, 散乱損失値が減少したものと考えられる。

吸収損失: 物質に光を照射すると, ある原子間の結合の伸縮振動や変角振動と共鳴振動する波長の光が, 優先的に吸収される。炭素 (C) 原子と水素 (H) 原子を基本とする高分子材料では, 水素原子が軽量で振動しやすいため, C-H 結合の基本伸縮振動吸収は理論的に 3,390 nm のところに現れる。したがって光通信で考えられている光源の波長である近赤外領域では, この伸縮振動の低次の倍音吸収がとびとびに現れ, これが吸収損失の大きな原因となっている。これらの近赤外から可視の波長領域での吸収エネルギーの大きさは, モースポテンシャル理論により計算することができる¹¹⁾。図 1 に理論的に計算した炭素原子と各種の原子の結合による倍音振動吸収の位置 (波長) と吸収エネルギーの大きさの計算結果を示す。縦軸の値は損失 (dB/km) であり, 波長 630 nm に注目すると, PMMA の場合には C-H の 6 倍音の吸収損失があるため, 約 400 dB/km と見積もられる。一方, 水素原子を重水素原子や, フッ素原子に置換すると, 図 1 に示されるように振動吸収は長波長側へシフトするため, C-D 結合の場合は PMMA の 10^{-2} 倍, C-F 結合の場合は PMMA の 10^{-10} 倍と吸収量は大きく減少する。

最も透明な高分子: 「最も透明な高分子」, 言い換えれば「最も光を通す高分子材料」はどのようなものであるか, その分子構造と関係づけて示してきた。本質的に透明な高分子を得るには, 散乱損失の点からは, 低屈折率でなおかつ, 等温圧縮率の低い高分子材料を分子設計すれば

図 1 炭素原子と各種原子の結合による吸収損失の倍音波長と損失値

よい。また, 吸収損失の点からは, 振動吸収の小さい原子間結合で構成される分子が有利である。フッ素を導入すると, 分子体積が増えるため, 等温圧縮率はわずかに上昇するが, 屈折率が低くなるため散乱損失は低下し, C-F 結合は C-D 結合よりさらに振動吸収が小さいため吸収損失は大幅に低減化することが予想される。

以上を総合すると, 最も光をよく通す高分子は“無定形フッ素高分子”と言えるであろう。そのようなポリマーはデュボンや旭硝子などから市販されているが, その透明性の極限值については報告されていないので, これまでの議論を基に予測してみよう。

散乱損失値は

波長 1.0 μm では 0.4 dB/km

波長 633 nm では 2.6 dB/km

吸収損失値は図 1 より

波長 1.0 μm では 8.0×10^{-3} dB/km

波長 633 nm では 2.0×10^{-9} dB/km (≈ 0 dB/km)

となる。

実際の伝送損失は吸収損失と散乱損失の和であるため, 極限值は

波長 1.0 μm では 0.4 dB/km

波長 633 nm では 2.6 dB/km

と予測される。このようなフッ素ポリマーでは, 吸収損失は無視できるほど小さいので, 可視から近赤外領域にかけての透明性は (2) 式の散乱損失が支配的となろう。上の 0.4 dB/km という値は, シリカ光ファイバーの透明性に匹敵する。プラスチックは本当はとても透明なのである。

文 献

- 1) R. G. Brown, B. N. Derick: *Appl. Opt.*, **7**, 1565 (1968)
- 2) T. Kaino, M. Fujiki, S. Nara: *J. Appl. Phys.*, **52**, 7061 (1981)
- 3) T. Kaino, K. Jinguji, S. Nara: *Appl. Phys. Lett.*, **42**, 567 (1983)
- 4) M. Dettenmaier, E. W. Fischer: *Kolloid-Z. U. Z. Polymer*, **251**, 922 (1973)
- 5) R. E. Judd and B. Crist: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 171 (1980)
- 6) B. Crist and M. Marhic: *SPIE*, **297**, 169 (1981)
- 7) Y. Koike, N. Tanio, T. Ohtsuka: *Macromolecules*, **22**, 1367 (1989)
- 8) A. Einstein: *Ann. Phys.*, **33**, 1275 (1910)
- 9) Y. Koike, S. Matsuoka and H. E. Bair: *Macromolecules*, **25**, 4807 (1992)
- 10) N. Tanio, Y. Koike, Y. Ohtsuka: *Polym. J.*, **21**, 259 (1987)
- 11) W. Groh: *Makromol. Chem.*, **189**, 2861 (1988)

高分子ギネスブック

〈高分子ギネスブック〉の名称については「ギネスブック」(©騎虎書房)の承諾を得ている。

反論コーナー

掲載のチャンピオンデータは, 執筆者が現時点で知りうる範囲での記述によるものであり, 必ずしも最高の記録であるとは限りません。数値についての疑念や, 上回る数値の主張, また測定の評価法についての異論や質問を歓迎いたします。 編集委員会