

トライアルユース課題実施報告書

実施課題番号：2004B0893-RI-np-TU

実施課題名：偏光フィルム中のヨウ素のXAFSによる構造解析

実験責任者所属機関及び氏名：日東電工株式会社 島津 彰

使用ビームライン：BL19B2

1. 緒言

ポリビニルアルコール(PVA)は、多くの産業分野で利用されている代表的な合成高分子の1つである。特にヨウ素を吸着させたフィルム(I-PVA)は延伸することで高い偏光性能をもつことが知られている。この特性を使った液晶表示装置に欠かせない偏光板としての需要が、近年の液晶表示装置の急速な拡大とともに飛躍的に伸びている。しかしながら、液晶表示装置の高品質化、高精細化に伴い、偏光板の高性能化が要求されている。

PVAにヨウ素が吸着することで偏光性能が発現する理由は、PVAの分子鎖間に取り込まれたポリヨウ素がPVAとの間に錯体を形成し、フィルムの1軸延伸とともに配向することにあるとされる。したがってフィルムの延伸に伴うポリヨウ素の配向挙動の理解は偏光性能向上に繋がる基礎的知見として重要な課題になっている。PVA中のポリヨウ素の主成分は偏光ラマン法¹⁾やメスバウアー法²⁾、あるいは紫外～可視光の吸収波長³⁾から I_3^- 等のポリヨウ素アニオンと考えられているため、フィルム中におけるその配向性の詳細な解析が望まれる。ヨウ素に関するEXAFS法による解析⁴⁾も報告されているが、偏光性能に関わる延伸条件や配向角に関する知見はよく知られていない。本報では、延伸に伴うポリヨウ素の配向性に関する理解を深めることを目的として、種々の延伸条件で調製されたI-PVAフィルムについてEXAFS法による評価を実施した結果について報告する。

2. 実験方法

ヨウ素を吸着させ、それを1軸方向に延伸させて厚さ30~90 μm 程度のI-PVAフィルム試料を調製した。また I_2 、 I^- 、 I_3^- のリファレンス試料として、 I_2 ヘキサン溶液、 $K^+ I^-$ 水溶液、 $K^+ I_3^-$ 水溶液を調整した。溶液のヨウ素濃度は1wt%程度とした。これらの試料について、SPring-8のBL19B2でヨウ素のK吸収端EXAFSスペクトルを室温にて透過法により測定した。この際フィルム試料は十分な強度を得るために延伸軸を合わせて所定の厚さに積層したものをを用いた。ポリヨウ素の配向性は試料台に回転ステージを設け、フィルムの延伸軸とX線の電場ベクトル方向のなす角 θ を0(平行)~90度(垂直)に変動させて、EXAFS振動強度の θ 依存性を測定することで評価した。

3. 結果および考察

3. 1 液体試料

測定された EXAFS スペクトルを通常の方法によりバックグラウンド除去、規格化、および k^3 の重み付けをおこない、EXAFS 振動関数 $k^3 \chi(k)$ とそのフーリエ変換 $|FT|$ から動径分布関数を求めた。 I_2 ヘキサン溶液、 $K^+ I^-$ 水溶液、 $K^+ I_3^-$ 水溶液に関する $|FT|$ を Fig.1 に示す。

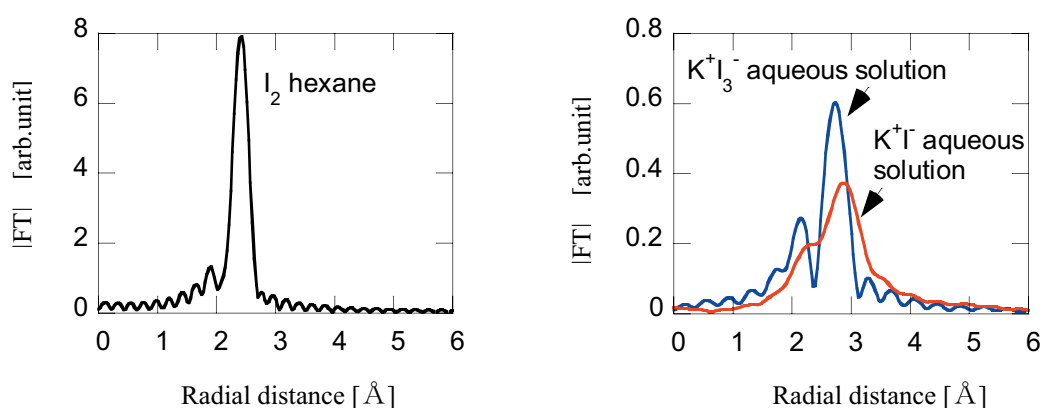


Fig.1 $|FT|$ of EXAFS functions $k^3 \chi(k)$ of iodine solutions

偏光性能に関わるポリヨウ素アニオン I_3^- の I-I 距離は 2.92 \AA で、この値は I_2 分子 (2.67 \AA) より長く、 I^- 同士の相関長 (2.99 \AA) よりも短いことがわかる。 I_2 分子の結合距離は Tshiwata ら⁵⁾ の実測値 (2.66 \AA) とほぼ一致しており、本実験値の妥当性を支持している。以降、I-I 距離 2.92 \AA 付近のピークに着目し、PVA フィルム中のポリヨウ素アニオンの配向性を調べた結果について述べる。

3. 2 フィルム試料

初期長さの 5.5 倍に延伸した I-PVA フィルムについて、EXAFS 振動関数 $k^3 \chi(k)$ とその $|FT|$ の θ 依存性を Fig.2 に示す。 $k^3 \chi(k)$ は明らかな θ 依存性を示し、I-I 距離 2.92 \AA 付近のピークは、X 線電場ベクトルの方向がフィルムの延伸軸と平行の場合 ($\theta = 0^\circ$) に最大となり、垂直の場合 ($\theta = 90^\circ$) に最小となった。したがって、延伸倍率 5.5 倍の試料ではポリヨウ素アニオンがフィルムの延伸軸にほぼ平行に配向していることが明らかとなった。次に延伸倍率 1.1 倍および 3 倍の I-PVA フィルムについて、同様に求めた $|FT|$ を Fig.3 に示す。 $\theta = 0^\circ$ と 90° における $|FT|$ 強度の違いは延伸倍率の増大に伴い顕著になる傾向を示し、延伸倍率を 1.1 倍 \rightarrow 3.0 倍 \rightarrow 5.5 倍と変えるに従い、ポリヨウ素アニオンが延伸軸に沿って徐々に配向していくことが明らかとなった。

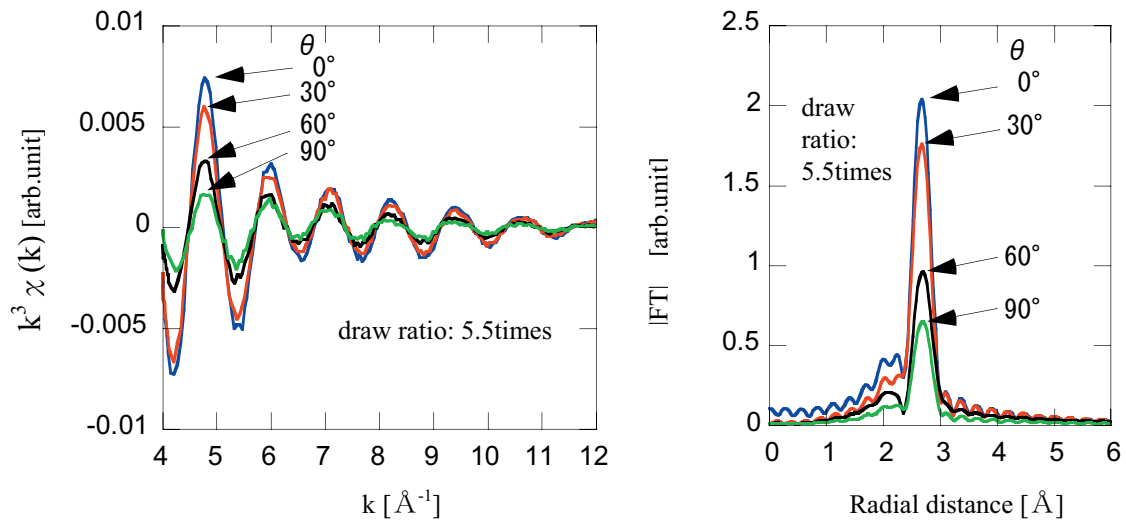


Fig.2 EXAFS functions $k^3 \chi(k)$ and their |FT| of I-PVA film. θ [deg]: angle between electric field vector and drawn direction.

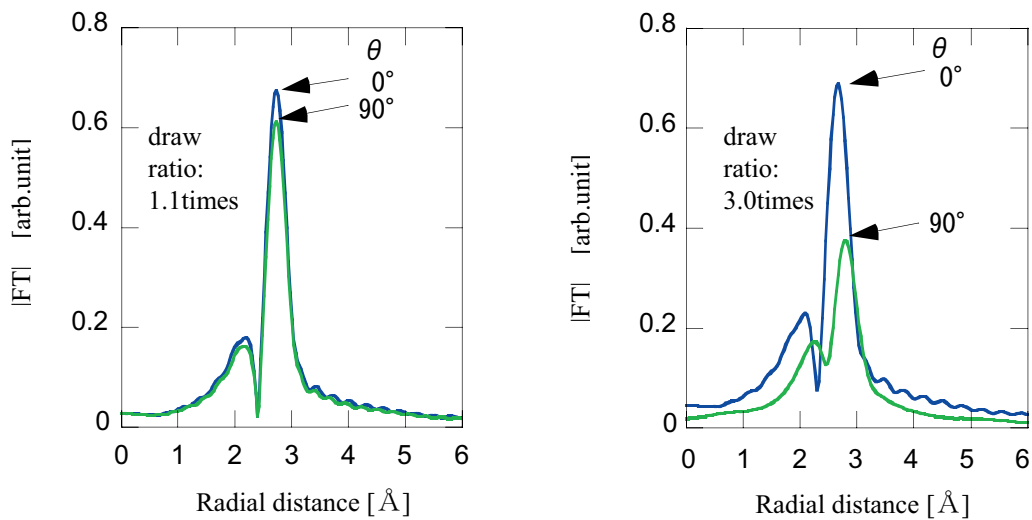


Fig.3 |FT| of EXAFS functions $k^3 \chi(k)$ of I-PVA film. θ [deg]: angle between electric field vector and drawn direction.

4. まとめ

ヨウ素を吸着させた PVA フィルムはその 1 軸延伸により、ポリヨウ素アニオンが配向することで高い偏光性を示すと考えられている。今回、放射光を用いた EXAFS 測定により、フィルムの延伸軸に対するポリヨウ素アニオンの配向性評価が可能であり、延伸倍率に伴う配向挙動を追跡できることがわかった。延伸による偏光性能の発現をポリヨウ素アニオンが延伸軸方向に配向していく挙

動に関連付けることができた。XAFS 法は実用的な偏光フィルム中のヨウ素の状態評価法として興味深いといえる。

謝辞

本課題を実施するにあたり、JASRI の梅咲則正氏、本間徹生氏に多大なご支援をいただきましたことに深く御礼申し上げます。また、本課題がトライアルユース課題に採択され、本研究を遂行できたことに感謝いたします。

参考文献

- 1) Y. Ohishi et al, Polym. J., 19, 1261 (1987).
- 2) T. Seto et al, Hyperfine Interact., 68, 221 (1991).
- 3) Y. S. Choi et al, Polym. J., 23, 977 (1991).
- 4) T. Yokoyama et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 469 (1995).
- 5) Tshiwata, et al., J. Chem. Phys., 80, 1411 (1987).