

トライアルユース課題実施報告書

実施課題番号：2005A0078-NI-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。PVA 中のポリヨウ素の主成分は I_3^- や I_5^- 等のポリヨウ素アニオンと考えられている¹⁻³⁾。したがって偏光性能向上に繋がる基礎的知見を蓄積するためにはフィルムの延伸に伴う I_3^- や I_5^- の配向挙動や局所構造に関する評価が重要な課題になっている。これまでに 2004B の実験において、放射光を用いた EXAFS 測定により I-PVA 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、I-PVA フィルムの延伸倍率に伴う配向挙動を追跡できることがわかった。本研究では、ポリヨウ素-PVA 錯体の局所構造と実用的に重要である着色研究への XAFS 法の応用の可能性を探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 L_1 および L_3 端の XANES 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。フィルム中ヨウ素濃度は 0.2~3wt%程度とした。これらの試料について、SPring-8 の BL19B2 でヨウ素の L_1 および L_3 吸収端 XANES 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。

3. 結果および考察

3. 1 偏光フィルムの XANES スペクトル

延伸倍率を 1~5.5 倍に変えた以外は同一の条件で調製したフィルムについて、

XANES 測定を実施した。通常の方法によりバックグラウンド除去、規格化をおこない得られたヨウ素 L_1 および L_3 端 XANES スペクトルをそれぞれ Fig.1 と Fig.2 に示す。

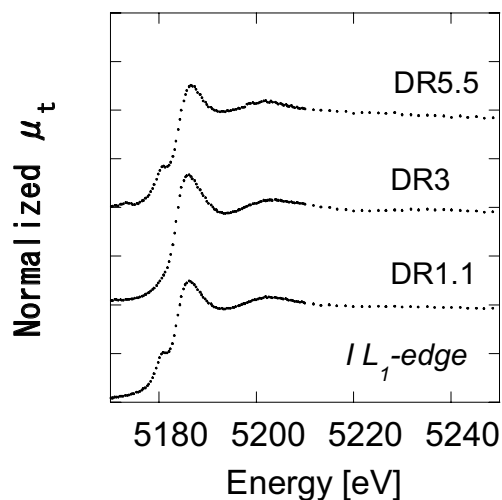


Fig.1 I L_1 -edge XANES spectra of I-PVA films. DR: Draw ratio

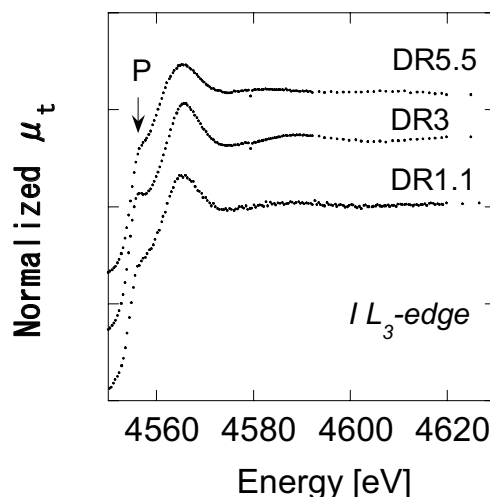


Fig.2 I L_3 -edge XANES spectra of I-PVA films. DR: Draw ratio

ヨウ素 L_1 端、 L_3 端共に XANES スペクトルのピーク位置の延伸倍率依存性は小さいことがわかる。このことから検討範囲内において、延伸によるポリヨウ素錯体の電子状態の変化は顕著でないと考えられる。また、我々はヨウ素 L_3 端 XANES において、ショルダーピーク (Fig.2 のピーク P) に着目している。谷田らはヨウ素溶液の XANES において、O, H, I の局所構造に由来すると示唆される同様なピークを検出している⁴⁾。したがって PVA 中においても、O, H, I の局所構造が XANES スペクトルに反映されていると示唆され、興味深い。

3. 2 着色と XANES スペクトルの関係

I-PVA フィルムの着色は、主に I_3 と I_5 の存在比によって変化することが知られる。相対的に I_3 濃度が高い場合は赤色、 I_5 濃度が高い場合は青みを帯びる。そこで、XANES の偏光フィルム着色研究への応用の可能性を探るために、ポリヨウ素の主成分が I_3 の試料 (略称 red) と I_5 の試料 (略称 blue) についてヨウ素 L_3 端 XANES 測定をおこなった。延伸倍率は 5.5 倍である。各試料の典型的な紫外-可視吸収スペクトルを Fig.3 に示す。試料 red は試料 blue に比べて I_3 濃度が高く、 I_5 濃度が低いことがわかる。次に各試料に関するヨウ素 L_3 端 XANES スペクトルを Fig.4 に示す。試料 blue の XANES ピークは試料 red と比べて明らかに低エネルギー側にシフトしている。このことから、偏光フィルムの着色に関わる電子の遷移を XANES 測定により検討できることが明らかとなり、SPring-8

の XANES 測定が偏光フィルムの着色研究に応用できることがわかった。

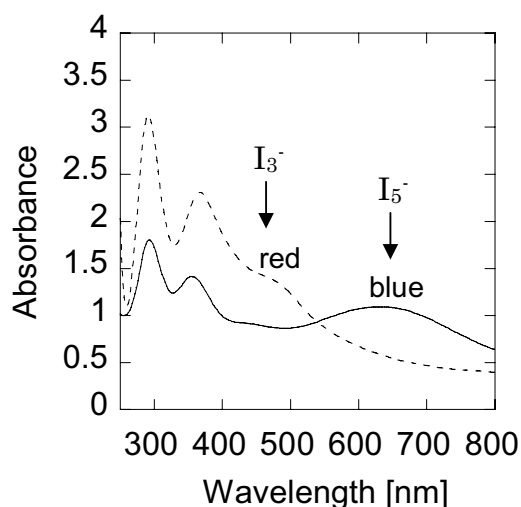


Fig.3 UV-visible spectra of drawn I-PVA films. Draw ratio: 5.5 times.

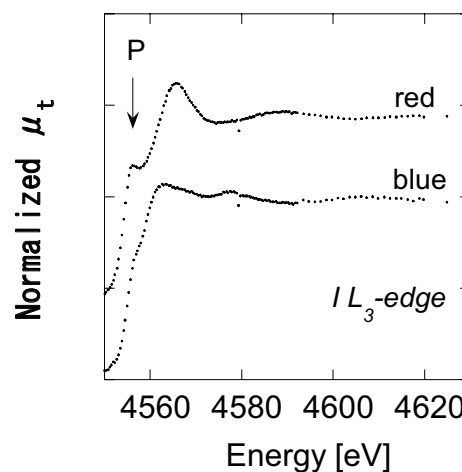


Fig.4 I L_3 -edge XANES spectra of I-PVA films. red and blue refer to I-PVA films described in Fig.3. Draw ratio: 5.5 times

4. まとめ

PVA にヨウ素を吸着させた偏光フィルムの性能はフィルム中のポリヨウ素-PVA 錯体の状態に強く影響を受けている。今回、放射光を用いた XANES 測定によってポリヨウ素-PVA 錯体の局所構造や着色に関連する知見を得られることがわかった。SPring-8 XANES 法は実用的な偏光フィルム中のポリヨウ素-PVA 錯体の状態評価法として期待される。

謝辞

本課題を実施するにあたり、JASRI の梅咲則正博士、本間徹生博士、および京都大学大学院工学研究科の田中功博士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) H. Tanida et al, Bull. Chem. Soc. Jpn., 76, 1735 (2003).