

# 偏光板用 PVA/ヨウ素延伸フィルムの SAXS/WAXS による構造解析

日東電工(株)基幹技術センター信頼性評価技術部 宮崎 司

## 1. はじめに

高分子の構造には以下のような 3 つの大きな特長がある。①広い長さスケールにわたる複雑な階層構造をもつ、②バルクと構造や物性が異なる表面層の影響が無視できない、③ソフトマターと総称されるように、製造・加工工程や使われる環境によって構造が大きく変わる。

たとえば結晶性高分子では、nm 以下の結晶のパッキング構造から、 $\mu\text{m}$  以上の球晶構造まで、広い長さスケールにわたって複雑な階層構造をもつ。

一般的に表面とバルクでは構造が異なることは、広く認識されている。表面の影響が分子一個の大きさの範囲まで及んでいると仮定すると、無機材料の場合と違い、高分子材料ではその範囲は数 nm から数十 nm にまで及ぶ。こうなると表面層を無視することはできなくなる。

また高分子材料は製造・加工工程で大きく構造を変えるし、使われる環境が変わるだけでも構造を大きく変える。実際の工程内でどのような構造変化をするのか、使われる環境でどう構造が変化するのか、その場で観察することが必要である。

企業において、このように厄介な高分子の構造をできるだけちゃんと見てやる必要があるのは、構造と物性の間に密な相関があって、ある材料に望みの特性を発現させるためには、その材料の構造を精密に評価し、制御する必要があるからである。

X線散乱法は、上で述べた厄介な高分子の構造を評価する上で多くのメリットがある。広角X線散乱(WAXS)と小角X線散乱(SAXS)による同時測定により、nm 以下から数百 nm におよぶ広い長さスケールの構造を一度にみることができる。さらに試料を種々の環境下で観察することができるというメリットがある。これは電子顕微鏡などでは非常に難しい。たとえば、高分子フィルムの加工工程のひとつである、延伸過程や結晶化過程で何がおこっているのか、“その場”観察をすることができる。

ただし、これらは放射光のような輝度の高いX線を使うことによるのみ可能となることでもある。そこで我々のグループではここ数年来、SPring-8 の放射光を使って高分子構造のその場観察をおこなってきた。本講演では、それらの研究の一端をご紹介したい。まず偏光板の基材として使われるポリビニルアルコール(PVA)の水中延伸過程における構造変化を SPring-8 において SAXS と WAXS で調べた結果について述べる。

## 2. 応用事例；ポリビニルアルコールフィルムの水中延伸過程における構造変化

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。ヨウ素水溶液中で PVA フィルムを延伸することにより、ヨウ素を吸着・配向させることで高い偏光性能をもつ偏光板が製造できることが知られている[1]。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市場拡大とともに飛躍的に伸びている。一方で、液晶パネルの高品質化、高精細化にともない、偏光板の高性能化が不可欠になっているが、

高性能化のための指針は得られていない。そこで我々はまず、水中で PVA フィルムを延伸した時にどのような構造変化をするのか調べる実験を計画した。

図 1(a)に水中で測った PVA フィルムの応力-歪曲線を示す。初期の弾性領域は非常に狭く、すぐに応力がまったく上がらず、歪のみが大きくなる領域が来る。その後いわゆる歪硬化が起こり、約 500%の歪で破断する。この曲線を微分した結果(図 1(b))、約 200%程度の歪で歪硬化が起こることがわかる。

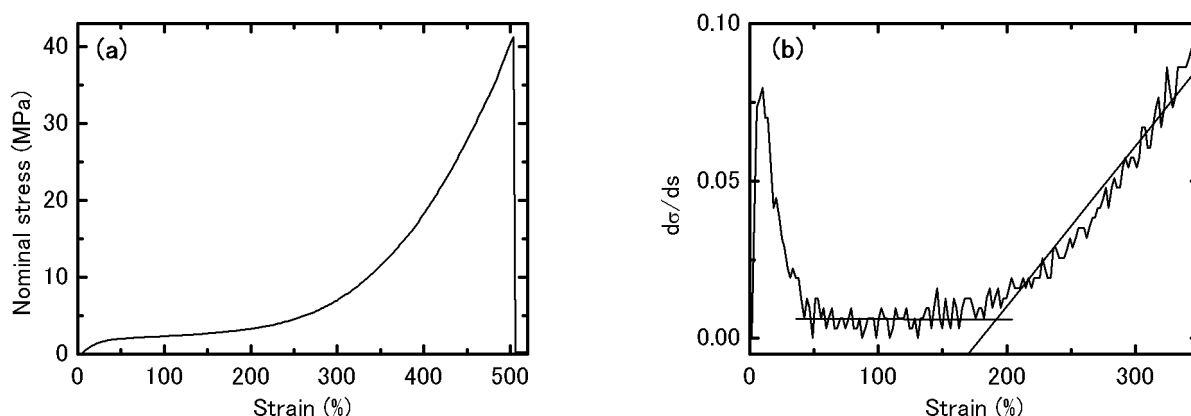


図 1. (a)水中(25°C)での PVA フィルムの応力-歪曲線、(b)応力-歪曲線の微分

この水中延伸過程でおこっている構造変化を調べるため、水中延伸過程における PVA フィルムの応力-歪/SAXS[2]および、応力-歪/WAXS 同時測定[3]をおこなった。水につけた状態のフィルム一枚からの散乱を検出するため、図 2(a)(b)のような延伸機を製作した。フィルムを左右対称に延伸するようにし、測定中X線のあたる場所が動かないようにした。チャックに固定したフィルムの真下には水槽を設置している。フィルムの固定後ジャッキで水槽を引き上げることで、フィルムを水に浸けることができる。水温は室温~100°Cの範囲で調整できるようにしている。フィルムまわりの水の層厚は重要で、たとえ放射光の輝度の高いX線を用いたとしても水の層の厚みが大きいと吸収が大きく、測定できない。図 2(b)に示すとおり、水の層の厚みはフィルムをスムーズに延伸できる条件で、できる限り薄くするように 1 mm にした。窓材は 25 μm 厚のポリイミドフィルム

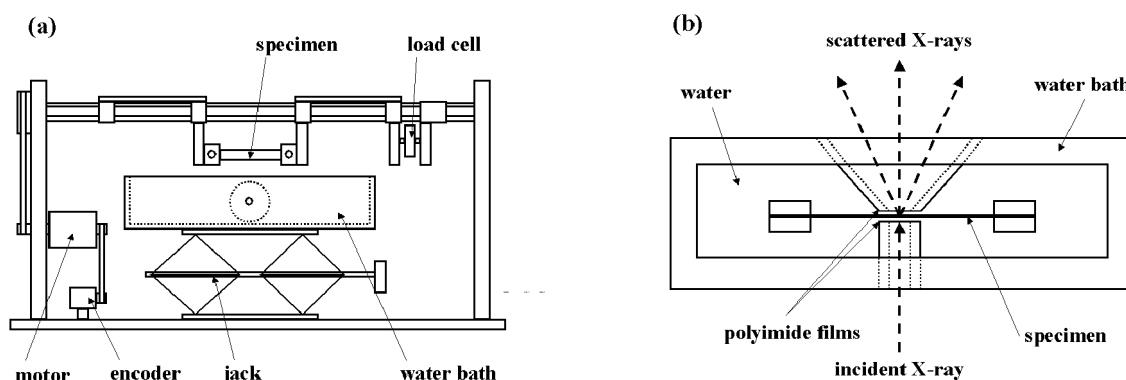


図 2. 実験に用いた延伸機;(a)全景(b)水槽部を上からみた図

を使っている。

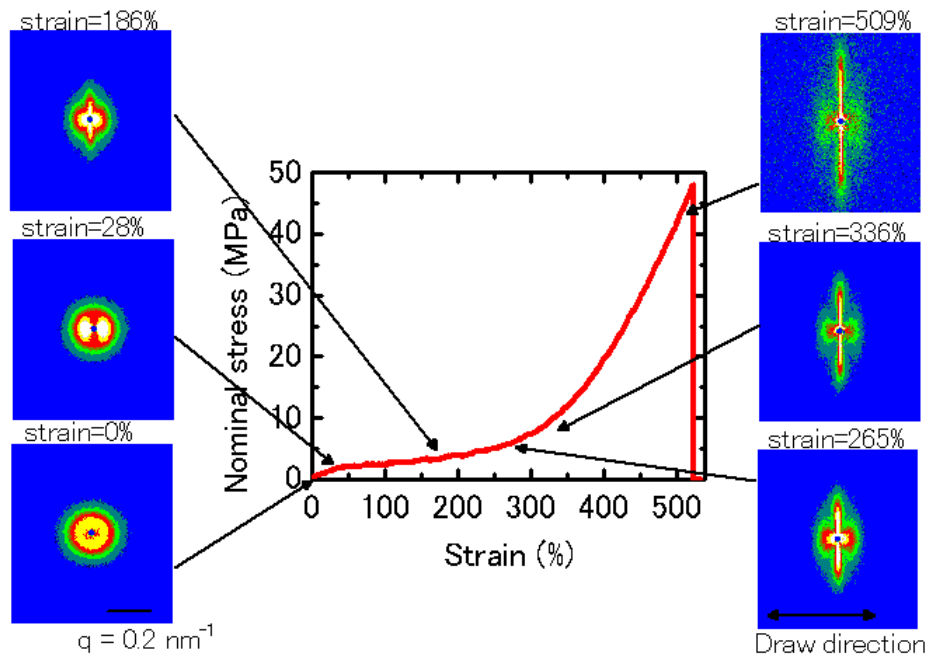


図 3. 水中延伸過程(25°C)における PVA フィルムの応力-歪/SAXS 同時測定結果

実験は SPring-8 の BL40B2 でおこなった。測定に用いたX線の波長は 0.1nm で検出器としてはイメージインテンシファイアつき CCD 検出器を用いた。カメラ長は SAXS では約 1800mm、WAXS では約 190mm とした。同時測定中のフィルム延伸速度は 5mm/min とし、1 つの散乱パターンを取得するための露光時間は 15 s で、30 s 間隔で散乱パターンを取得した。

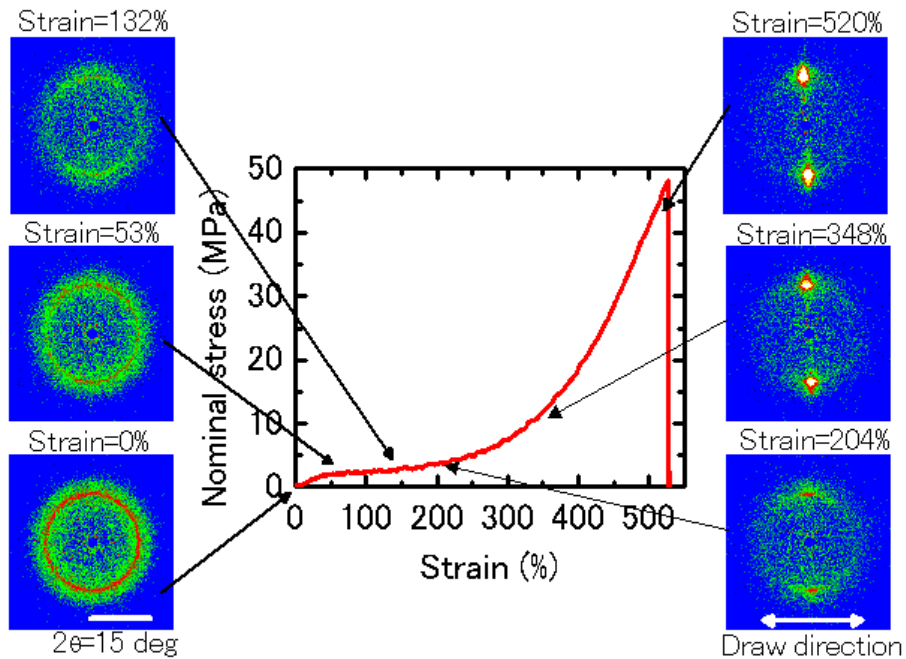


図 4. 水中延伸過程(25°C)における PVA フィルムの応力-歪/WAXS 同時測定結果

応力-歪/SAXS および応力-歪/WAXS の測定結果の一例を図 3, 4 に示す。歪の増加に従い散乱パターンの大きな変化が認められた。SAXS では延伸初期にラメラ周期に起因する散乱が

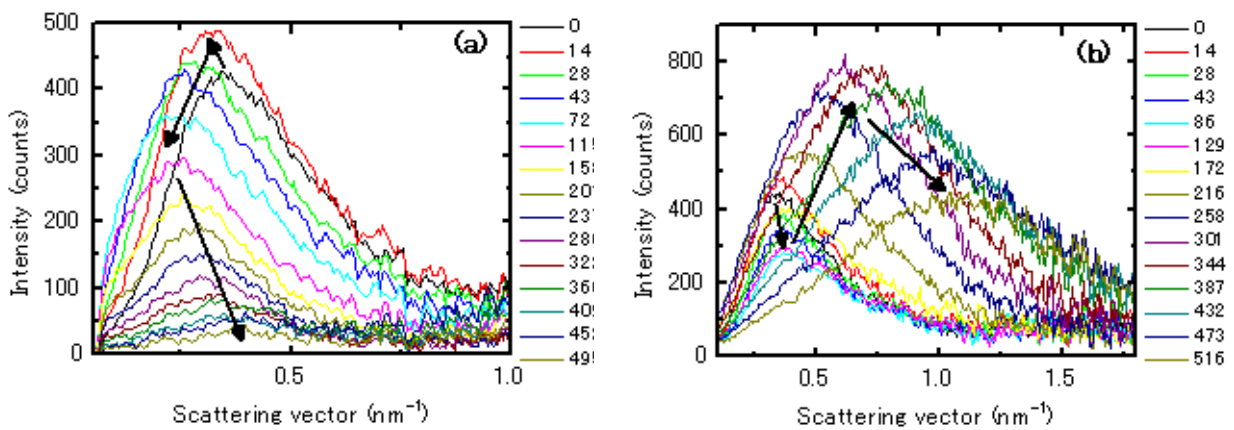


図 5. 2 次元 SAXS 像の延伸方向(a)および延伸と垂直方向(b)の 1 次元プロファイル

延伸方向に集光してくる。このことから延伸初期に結晶ラメラが延伸と垂直方向に配向してくることがわかる。これは WAXS の結果で、延伸初期に  $(100)(\bar{1}10)$  反射が延伸と垂直方向に配向することからもわかる。その後 SAXS では約 200%の歪で、延伸と垂直方向にストリーク状の散乱が出現し、延伸にともなって高  $q$  側に長くなる。WAXS では延伸にともない結晶配向が進むことと、結晶性の散乱強度の増減がみとめられた。

これらの様子を定量的に把握するため、SAXS では延伸方向、およびそれと垂直方向の一次元プロファイルを取り(図 5)、ピーク位置から長周期の変化を調べた(図 6)。WAXS では  $(100)(\bar{1}10)$  反射の、仰角方向のプロファイルから配向度を(図 7)、一次元プロファイルを結晶性散乱と非晶性散乱にピーク分離することにより結晶化度を(図 8)算出した。

その結果延伸方向では、延伸初期に約 70%程度の歪まで急激に長周期が伸びるが、その後は逆に緩やかに縮んでいくことがわかった。延伸と垂直方向では、初期から緩やかに長周期が低下し、約 200%の歪から急激に低下する。初期における延伸方向の長周期の伸びはフィルムのマクロな伸びと比例している。また長周期は可逆的に伸縮する。別の実験でフィルムは水に浸漬すると非晶領域だけが水で膨潤し、ゴム化することがわかっている。そのため約 70%の歪までは、フィルムがゴム状に伸びる領域であるといえる。ただし、非晶領域の伸びは 70%が限界で、それ以上伸ばそうとするとラメラが割れて応力を緩和することで長周期が縮むと考えられる。ラメラ晶が割れて応力を緩和することは、図 7 に示したように、延伸初期急激に高くなる配向度が 50%程度の歪でレベルオフすることからもわかる。延伸初期での結晶化度の低下もラメラの割れにともなう結晶鎖の解きほぐしで理解できる(図 8)。

さらに延伸が進み歪が 200%程度以上になると、力学的には歪硬化が(図 1(b))、SAXS では延伸と垂直方向に強いストリーク散乱が出現する。フィルムの微視的構造がラメラ構造からフィブリル構造に転移していくことが推測される。さらに WAXS によりこの歪硬化は、延伸誘起結晶化をともなっていることがわかった(図 8)。

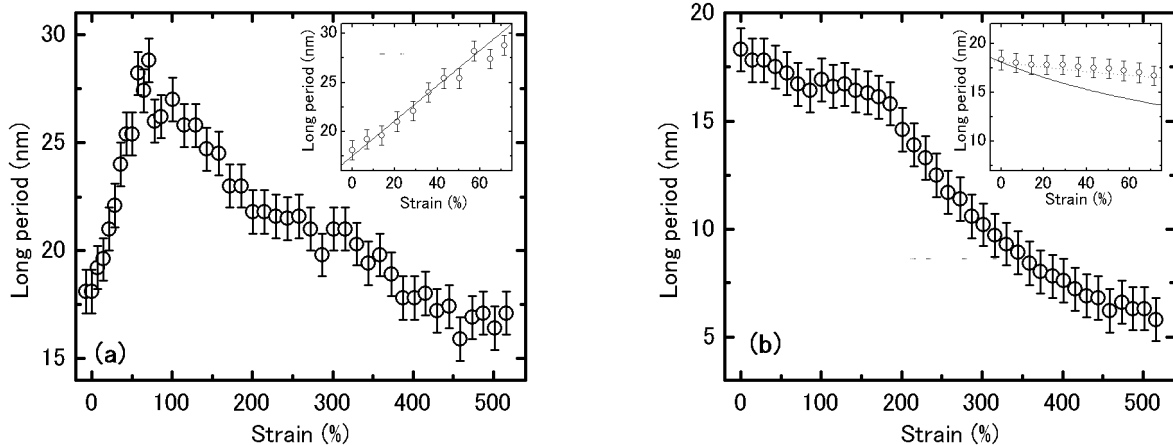


図 6. 延伸方向(a)および延伸と垂直方向(b)の長周期の変化

その後の延伸では、歪硬化が起こっているにもかかわらず、延伸方向の長周期は下がり続ける。このことは、フィブリルには応力が伝達されておらず、緩和がおこなっていることを意味していると考えている。この領域ではフィブリル間のスライディングにより、フィルムはマクロに伸びると同時に、フィブリル間非晶領域が応力を伝達し配向すると考えられる。さらに WAXS からは、延伸誘起結晶化がこの領域で進んでいること (図 8) がわかるので、フィブリル間非晶領域の配向が進ん

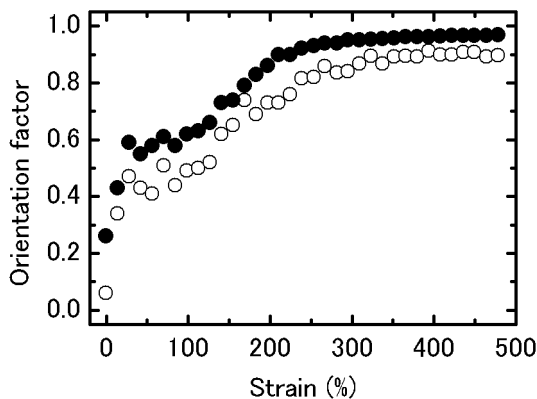


図 7.  $(100)(\bar{1}10)$  反射を用いた結晶の配向度; ○は配向関数から、●は仰角方向のプロファイルの半値幅から決定

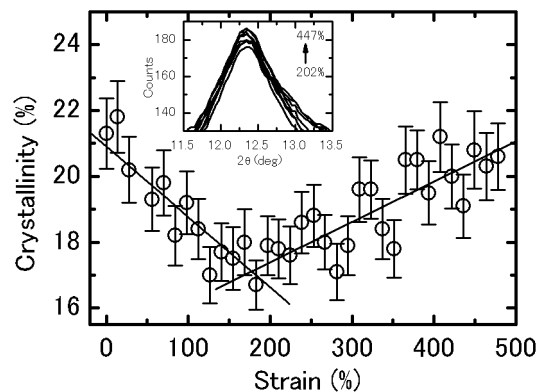


図 8. 延伸過程の結晶化度; 挿入図は 1 次元プロファイルのピークトップ

だところで結晶化がおこなっているようである。

これらの観察の結果、延伸後のフィルム微細構造として、図 9 のようなモデルが考えられる。このモデルの最も重要な点は、フィブリル間の配向非晶領域の発達である。もしヨウ素水溶液中で延伸した場合、ヨウ素はパッキング密度の高い結晶中には入り込んでいかなないと考えられるから、ヨウ素錯体が形成される場所は、非晶領域と思われる[4]。ただ通常非晶領域の分子鎖は無配向であるから、無配向の分子鎖と相互作用してできるポリヨウ素錯体も無配向であろう。この無配向なヨウ素錯体は 2 色性には寄与しない。延伸過程、特に延伸後期に形成されるフィブリル間の配向非晶領域は、一部の配向が進んだ領域では延伸誘起結晶化がおこなわれるほど分子鎖が配向

している。そのため、ここに形成されたヨウ素錯体は高度に配向し、高い2色性に寄与すると考えられる。

この考え方が正しければ、いかにこの配向非晶領域を増やしてやるか、さらに配向度をあげてやるか、という視点が今後の偏光子設計に重要である。そこで実際のヨウ素水溶液中での延伸過程も同様の手法で、その場観察を始めている。この実験によりヨウ素錯体の形成過程が観察されると期待される。講演ではその初期の結果についても報告したい。

### 3. おわりに

我々のグループでは、数年前より SPring-8 の放射光を使った高分子材料の構造評価をおこなっている。今回その一端をご紹介した。

企業における製品開発は、年々高機能化を目指しておこなわれている。そのためには材料の複合化とともに、製造・加工プロセスの革新が求められている。そうすると益々、プロセス中でどのような構造変化をしているのか、その場観察する必要性が出てくる。我々はこのような背景で放射光利用を考えている。実験室X線でも可能な構造評価と、放射光ならではの、放射光でしかできない評価を明確に切り分け、差別化していくことが重要である。

来年度には、高分子をはじめとしたソフトマターの構造解析に特化した専用ビームラインが SPring-8 に建設され、利用がはじまる。高分子関係者が間借りしていた既存のビームラインと比較し、輝度、分解能とも格段に優れた装置になる予定である。今後、このビームラインでしかできない実験計画を練っていくつもりである。

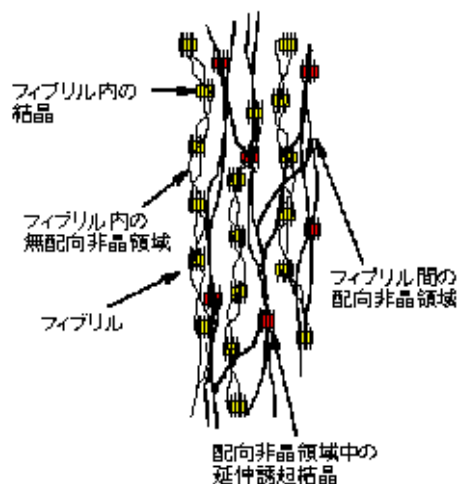


図 9. 水中延伸 PVA の構造モデル

### 参考文献

- [1] Sakurada, I. *Polyvinyl Alcohol Fibers*; Marcel Dekker: New York, 1985.
- [2] Miyazaki, T.; Hoshiko, A.; Akasaka, M.; Shintani, T.; Sakurai, S. *Macromolecules* 2006, 39, 2921.
- [3] Miyazaki, T.; Hoshiko, A.; Akasaka, M.; Sakai, M.; Takeda, Y.; Sakurai, S. *Macromolecules* 2007, 40, 8277.
- [4] Miyasaka, K. *Adv. Polym. Sci.* 1993, 108, 91.