 <b>MLF Experimental Report</b>	提出日 Date of Report 2015年9月30日
課題番号 Project No. 2014AM0002 実験課題名 Title of experiment ポリビニルアルコールの水中溶解挙動評価 実験責任者名 Name of principal investigator 鎌田 洋平 所属 Affiliation 株式会社クラレ	装置責任者 Name of responsible person 小泉 智 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA BL20 実施日 Date of Experiment 2014年11月22日～24日

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)  
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.
<p><b>背景</b></p> <p>ポリビニルアルコール(PVA)フィルムは、高い透明性と延伸すると高い配向性が得られる特徴を持ち、液晶ディスプレイ(LCD)パネルの必須部材である偏光板の基礎材料として幅広く使用されている。一般に、偏光板製造工程において PVA フィルムは水溶液中に浸漬された状態で延伸される。このような過程において、浸漬状態での PVA フィルム中の結晶などの高次構造は、延伸性や延伸過程における構造変化に大きな影響を与えるものと考えられる。本実験では、水中での PVA フィルム構造の詳細を明らかにすることを目的に、重水(D<sub>2</sub>O)浸漬状態での小角 X 線散乱(SAXS)実験を行うとともに、あわせて小角中性子散乱(SANS)実験やパルス NMR による評価を実施した。</p> <p><b>試料</b></p> <p>ポリビニルアルコールフィルムとして、株式会社クラレ実験室にて調整した水溶液キャストフィルムを用いた。110℃で 90 秒の熱処理を行った試料(以後 110℃品)および 150℃で 90 秒の熱処理を行った試料(以後 150℃品)の二つのフィルム試料を実験に用いた。</p>

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。) Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.
<p><b>実験方法</b></p> <p>乾燥状態の評価として、SPring-8・BL03XU の第 2 ハッチにて、広角 X 線散乱(WAXS)および SAXS 実験を実施した。</p> <p>水中浸漬状態の評価については、測定前処理として、フィルム試料を、30℃、40℃、50℃、60℃の 4 つの異なる温度条件において、それぞれ 3 時間浸漬させた後、室温で保管した後、測定に用いた。</p> <p>パルス NMR 実験には、ブルカー・バイオスピン社製 minispec 装置を用いた。試料は直径約 1cm の専用ガラスチューブに D<sub>2</sub>O 浸漬状態のままフィルム試料を設置し、30℃の測定温度で評価した。測定には Solid Echo 法を用い、<sup>1</sup>H の T<sub>2</sub> 緩和スペクトルを得た。</p> <p>SANS 実験は、J-PARC・iMATERIA で実施した。試料セルとして、Al を窓剤とした直径 20mm 厚さ 1mmn のセルを用い、フィルム試料を D<sub>2</sub>O 浸漬状態のまま封入し室温で測定を行った。SAXS 実験は、カプトンを窓剤とした直径 5mm 厚さ 2mm の試料セルにフィルム試料を D<sub>2</sub>O 浸漬状態のまま封入し室温にて測定を行った。SPring-8・BL03XU の第 2 ハッチにて実験を実施した。SAXS、SANS 共に二次元検出器を用い小角散乱像を取得した後、全方位積分を行い、一次元の散乱プロファイルを得た。</p>

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

### 結果

乾燥状態でのフィルムのWAXS結果をFigure 1a)に、SAXSの結果をc)に示す。150°C品は110°C品と比べて、結晶化度が高いこと、ラメラ長周期が長いことが見て取れる。Figure 1b)に示すようにベースラインを引き、一つの非晶ピークおよび2つの結晶ピークを仮定し、ピーク分離を行い、結晶ピークの割合から結晶化度の指標を導出した。ピーク分離の結果、結晶化度指標は、110°C品で34.5[%]、150°C品で36.3[%]であった。またSAXSの散乱曲線にローレンツ補正<sup>[1]</sup>を行った後、ピーク位置 $q^*$ を読み取り、長周期 $d=2\pi/q^*$ を導出した結果、110°C品では9.1[nm]、150°C品では10.1[nm]が得られた。熱処理条件の違いにより、本検討試料は、乾燥状態において、結晶化度および長周期サイズに差が現れている。

Figure 2a)にパルスNMRの結果を示す。浸漬処理温度が高くなるにつれて、 $T_2$ 緩和の遅い成分、すなわち運動性の高い成分が増加していることが確認できる。高温での浸漬処理により、一部結晶が溶解し、非晶成分の割合が増えていることを反映しているものと考えられる。Figure 2b)に緩和曲線を3成分でフィッティングした結果を示している。フィッティングにおいて $a_1 \sim a_3$ および $\tau_3$ を可変パラメータとしている。最も運動性の低い成分の緩和時間 $\tau_1$ と次に運動性の低い成分 $\tau_2$ に関しては、可変パラメータとしてフィッティングした後、全ての測定結果の平均値を用い固定値としてフィッティング

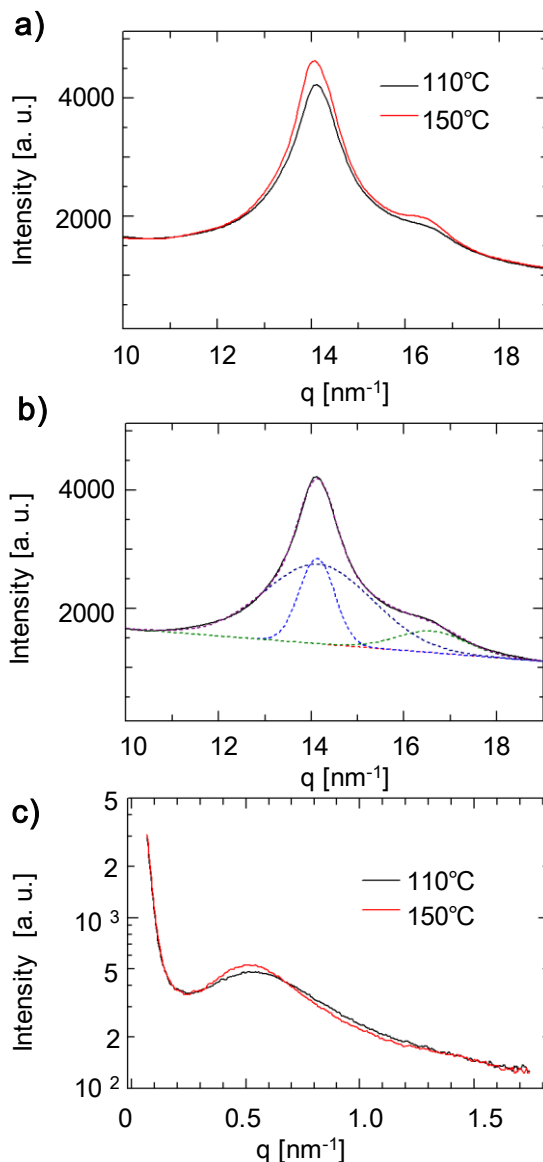


Figure 1. WAXS/SAXS measurements in dry condition. a) WAXS patterns, b) Peak separation, c) SAXS patterns

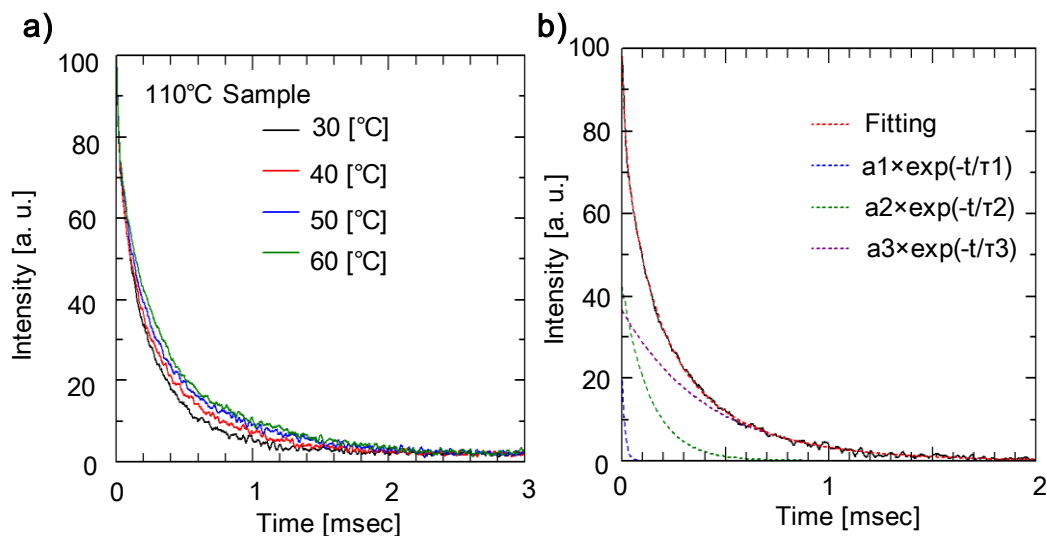


Figure 2. a)  $T_2$  relaxation decay for 110°C samples. b) Fitting results.

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

を行った。ここで、 $\tau_1$  は 0.014[sec]、 $\tau_2$  は 0.135[msec]が得られ、これらをフィッティングに用いた。

Figure 3に、フィッティングにより得られた、a1～a3成分の割合を示す。定性的ではあるが、a1成分は結晶、a2成分は拘束された非晶、a3成分は十分膨潤した非晶の量を反映しているものと解釈している。30°C浸漬条件の結果を比較すると、150°C品は110°C品に比べa1およびa2成分の割合が多く、乾燥状態と同様に結晶化度が高い状態にあると考えられる。浸漬温度が高くなると、結晶が溶解し結晶化度が低くなる傾向にある。150°C品は結晶化度の低下傾向が顕著であるのに対し、110°C品での低下は緩やかである。60°C浸漬処理後では、150°C品と110°C品の差は減少する傾向にある。今回の試料では、高温熱処理品では、初期の結晶化度は高いものの、浸漬処理において、溶解しやすい結晶量が多いものと解釈している。

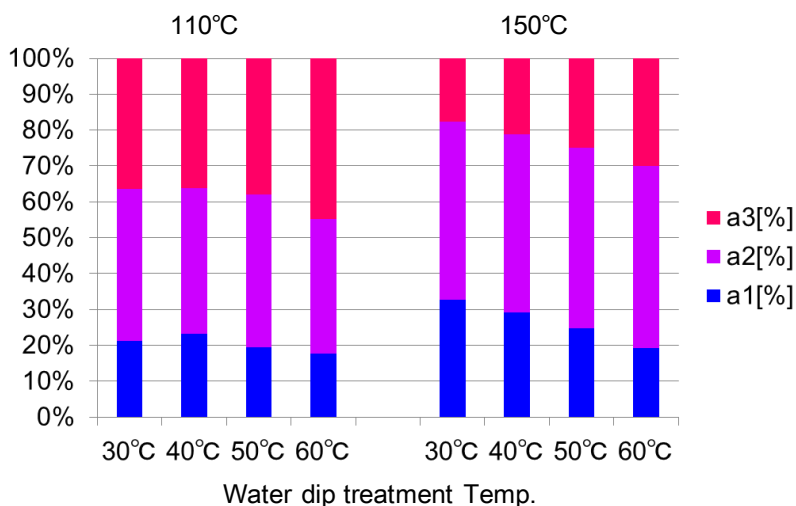


Figure 3. Fitting results of a1, a2, a3 ratio

Figure 4a)に110°C品のSANSの散乱曲線を示す。4b)にローレンツ補正後の散乱曲線を示す。浸漬処理温度が高くなると低q領域に存在するラメラ長周期由来の回折ピーク強度が増加し、ピーク位置が低q側へシフトする傾向が現れている。150°C品についても、散乱曲線の変化として同様の傾向が得られた。

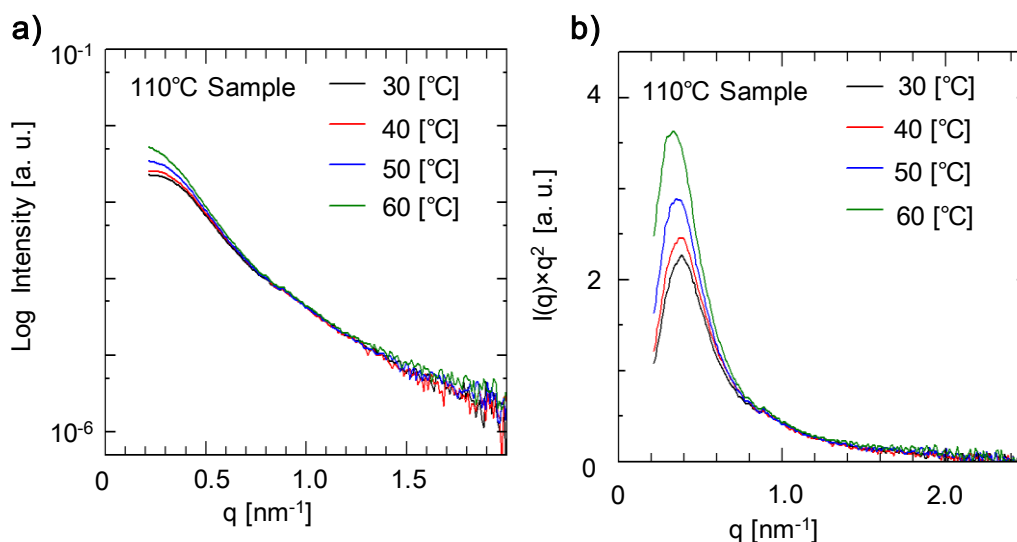


Figure 4. a) SANS patterns. b) Lorentz-corrected SANS patterns.

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

ここで、低  $q$  側へのシフトは長周期の小さいラメラ構造から溶解することで、系中の平均ラメラ長周期サイズが増大したことによる可能性や、浸漬温度によりラメラ結晶間の非晶の膨潤率が高くなりラメラ長周期が増大している可能性が考えられる。また、ピーク強度の増加については、 $D_2O$  浸漬条件において再結晶化が進むことは考えにくいことから、膨潤が進み、結晶部と重水が浸入した非晶部との散乱コントラストが増大したことによるものではないかと推測している。

次に詳細な解析を行うために、式(1)を用いた相関関数<sup>[2]</sup>の導出を行うこととした。

$$K(z) \propto \int_0^{\infty} q^2 \cdot I(q) \cdot \cos(qz) \cdot dq \quad (1)$$

実験値をそのまま用いて相関関数を導出すると、積分範囲の打ち切りの影響や統計的なノイズを反映し、相関関数の大きな形状に小さな振動が加わったものとして導出されてしまう。そのような振動構造を除去するために、本検討では実験データを式(2)に示す 8 つのガウス関数の和を用いて最小二乗フィッティングを行い、得られた関数を用いて相関関数を導出することとした。

$$\text{Fitting function } f(q) = \sum_{i=1}^{i=4} G_i(q) \quad (2)$$

$$G_i(q) = a_i \times \left\{ \exp\left(-\left(\frac{q-q_i}{b_i}\right)^2\right) - \exp\left(-\left(\frac{q+q_i}{b_i}\right)^2\right) \right\}$$

Figure 5a)に実験データのフィッティングの一例を示す。4 つの  $G_i(q)$  の関数およびそれらの和であるフィッティング結果を実験値と合わせて示している。Figure 5b)にフィッティング結果をフーリエ変換することにより得られた相関関数を示す。相関距離から長周期サイズ  $L$  およびラメラ結晶厚みの指標  $d_c$  を導出した。また得られた  $L$  から  $d_c$  を差し引いたものをラメラ非晶厚みの指標  $d_a$  として導出した。

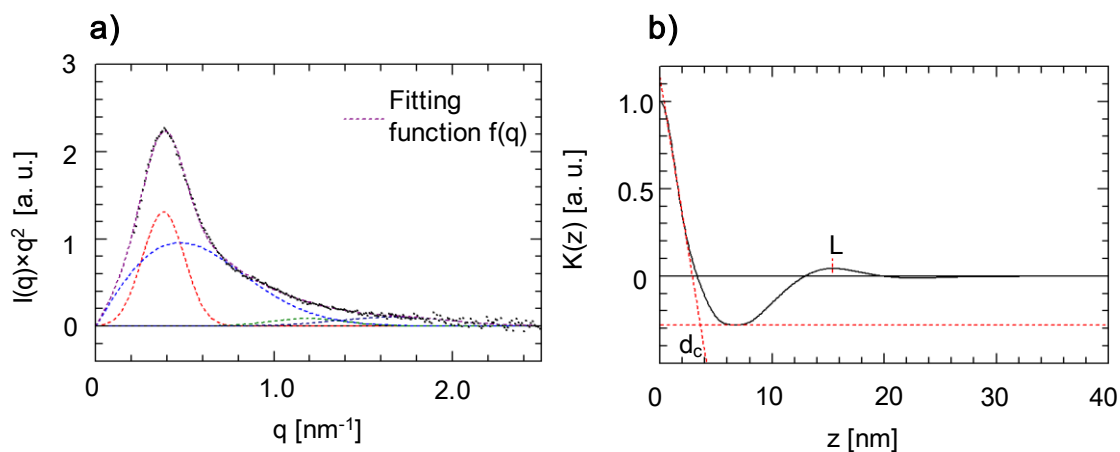


Figure 5. a) Fitting function  $f(q)$ . b) 1-D correlation function.

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

Figure 6 に SANS および SAXS より導出したラメラ長周期を示している。ここで、ローレンツ補正後のピーク位置より導出した長周期  $d$  と相関関数により導出した長周期  $L$  をあわせて示している。SAXS についても、SANS と同様の解析を行った結果を示している。

測定方法および導出方法で若干の差が現れているが、測定結果の傾向は良く一致している。乾燥状態のラメラ長周期は 150°C 品が 110°C 品に比べて長いのにに対し、浸漬状態では 110°C 品が 150°C 品よりも長周期が長くなる傾向が現れている。このことから、150°C 品のラメラにおいて結晶間の非晶は 110°C 品のものと比べて膨潤しにくい傾向にあるものと考えられる。また、浸漬処理において、処理温度が高くなると長周期が長くなる傾向にある。

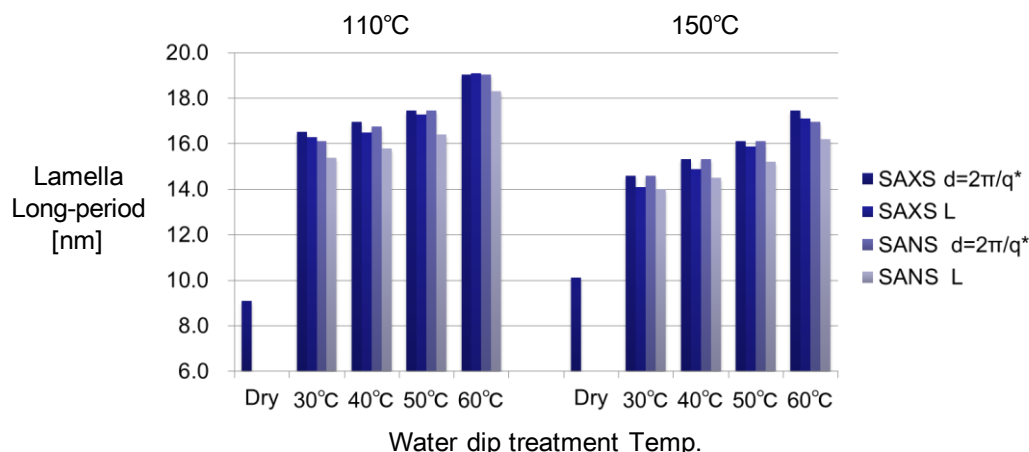


Figure 6. Lamella Long-period results from SANS and SAXS.

Figure 7 に SANS および SAXS から導出した結晶厚みおよび非晶厚みの結果を示す。結晶厚みに関しては、浸漬条件および試料間において大きな差は現れていない。このことから、浸漬処理温度が高くなるにつれてピーク位置が低  $q$  側にシフトし、ラメラ長周期が増大した結果に関しては、結晶厚みの薄い(ラメラ長周期の短い)構造が優先的に溶解することによるものとは考えにくい。ラメラ長周期の増大は、浸漬処理温度が高くなることで、ラメラ中の非晶の膨潤が進み非晶厚みが厚くなったことに由来するものと考えられる。非晶厚みについては 110°C 品が 150°C よりも大きい傾向にある。

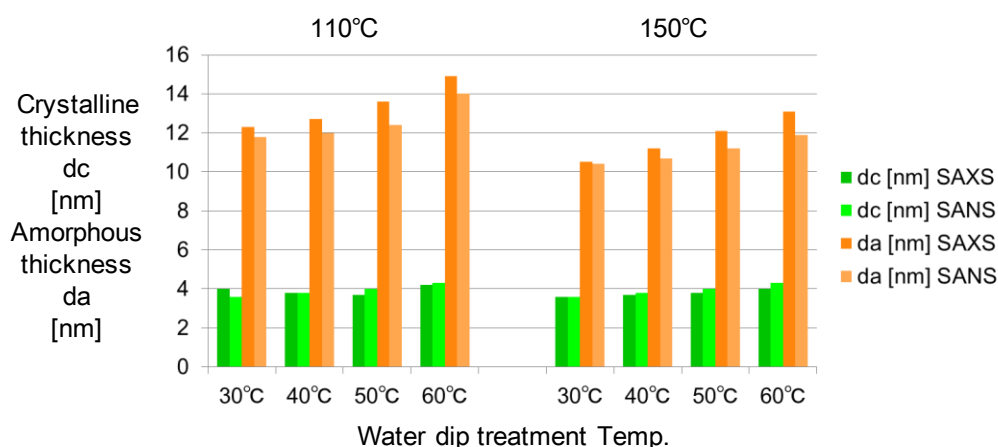


Figure 7. Crystalline thickness  $d_c$  and amorphous thickness  $d_a$  results from SANS and SAXS.

## 2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

本結果から、PVA フィルムでは高温熱処理を行うと、初期構造として結晶化度が高く、ラメラ長周期は長くなる。ラメラ間の非晶は膨潤しにくい構造を持ち、タイ分子や絡み合い点が多く形成されている可能性が考えられる。浸漬溶解過程において、タイ分子・絡み合い点の構造が緩和されながら、ラメラ間の非晶はさらに膨潤するものと推測される。高温熱処理品では、タイ分子・絡み合い点など膨潤を妨げる構造が多いため、低温熱処理品と比べてラメラ間非晶が膨潤しにくく、構造の緩和とともにラメラ結晶中に欠陥が増加し、低温処理品と比較して結晶の溶解が早く進んでいるものと解釈している。

### まとめと今後

異なる温度の熱処理を施した実験室作製モデル PVA フィルムについて、重水浸漬・熱処理後の構造変化について、パルス NMR、SANS、SAXS を用いて評価した。高温で熱処理した場合、乾燥状態においてフィルムの結晶化度の増加、ラメラ長周期の増大が確認された。一方、重水浸漬処理後の評価により、高温で熱処理したフィルムは、溶解しやすい結晶成分が多いこと、ラメラ中の非晶は膨潤しにくい構造にあること、ラメラ中の結晶厚みは処理温度を変えた溶解過程においても大きく変化しないという結果が得られた。

今回の検討では、ラメラ結晶の横方向の広がりについての情報は得られていない。溶解過程において、タイ分子・絡み合い点の構造が緩和しているとする、結晶の欠陥が増加し横方向の広がりが小さくなる可能性が考えられる。また、ラメラ間非晶の膨潤が溶解過程で変化している結果が得られたが、フィルム全体において非晶の膨潤度が一定か、あるいは膨潤の異なる非晶領域が存在しているかについて興味を持たれる。今後の検討として、水中 WAXS による結晶に関する情報の取得や、コントラストバリエーション SANS による非晶中の構造差の有無などの評価を進めたい。

### 参考文献

[1] *Macromolecules*, **2006**, 39(8), 2921–2929

“SAXS Studies on Structural Changes in a Poly(vinyl alcohol) Film during Uniaxial Stretching in Water”

[2] *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, Vol. 18, 1343–1359 (1980)

“Direct Evaluation of the Electron Density Correlation Function of Partially Crystalline Polymers”