

(6) (高分子/液晶) 複合膜用高分子材料の合成

研究機関：日本油脂(株)筑波研究所

①はじめに

ノーマルモード型の高分子/液晶複合膜表示素子の電気光学的応答機構のモデルを図6-1に示す。

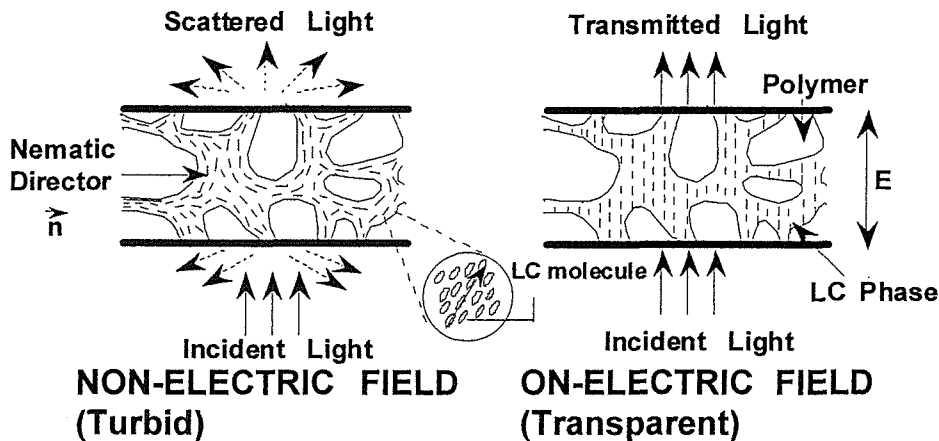


図 6-1 ノーマルモード型 (高分子/液晶) 複合表示素子膜の電気光学効果

此处で、光学的に透明な高分子とランダム配向状態の不透明な液晶が混在した膜、その界面で光が散乱して白色の不透明状態 (OFF) となるが、この膜に両面に透明な電極を設けて電圧を印加 (ON) すると電界方向に液晶が配向するため、界面での光の反射が少なくなって透明な状態となる。更に電界を除去 (OFF) すると膜中の液晶は高分子界面の影響によりランダム配向状態に戻り不透明な状態となる。この電圧駆動による可逆的な変化を利用した表示素子は偏光板を必要としないため、明るく屋外でも十分視認性が確保でき大面積過も可能である事から非常に期待されている表示素子である。

①-1 研究課題

一般の透明な高分子材料、例えば、スチレン樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂などを高分子/液晶複合膜に用いた場合、高分子が液晶に溶解 (又は膨潤) するなどして表示素子 (複合膜) の耐熱性が不十分である。また電圧の OFF⇌ON に対応した白色⇌透明の応答性 (応答速度) の問題や、白色・透明状態における可視光透過率の差 (コントラスト) 小さいためコントラストを高くする必要があるなど課題も多い。

これらの課題を解決するには、高分子材料の透明性だけでなく耐熱性や化学的性質を考慮した材料の選択、さらには機械的物性など高分子の一次 (主鎖) 構造に基づく物性だけでなく、二・三次 (側鎖や立体などの) 構造も考慮する必要があり、更には液晶のドメイ

ンのサイズや液晶と高分子の界面における相互作用など、様々な角度からの検討が重要である。

①-2 これまでの研究結果

透明性に優れた（メタ）アクリル酸メチル樹脂（PMMA）を（高分子／液晶）複合膜の高分子材料として用いた場合、電気光学特性は優れたコントラストを示すが、電圧の昇降における透過率曲線のヒステリシスが大きいことが問題となっていた。一方、これと類似した構造を有するポリフマル酸ジイソプロピル（HiPiPF）（化学構造は図 6-2）系の液晶複合膜では、駆動電圧は高いが、ヒステリシスが非常に小さく、表示特性的明らかに優れている事が明らかとなった。これは HiPiPF の高分子構造と分子運動性の低さ（高い Tg）によると判断している。一方、駆動電圧が PMMA 系より高くなる原因としては、液晶と高分子の相互作用が弱いため複合膜中の液晶ドメインサイズが小さくなる事から明らかとなっている。

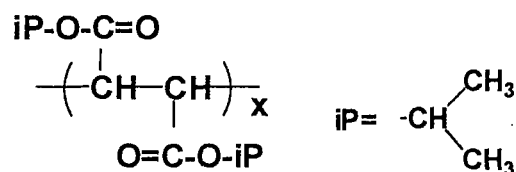


図 6-2 HiPiPF の化学構造式

① 平成 12 年度

②-1 研究目的

前述したように、HiPiPF／液晶複合膜の液晶ドメインサイズや液晶の配向を制御している因子、高分子界面と液晶間に働く作用、ポリフマル酸ジエステルのエステルアルキル基の分子運動と液晶のスイッチング特性との関係なども明らかではなく、高分子／液晶複合膜表示素子の開発ために、マトリクス高分子の影響を定性的且つ定量的に明らかにすることは非常に重要である。これらの観点から、平成 12 年度は、研究実績のある HiPiPF に構造的に類似したポリフマレートを合成し、基本的なキャラクタリゼーションを実施する。

具体的には、種々の直鎖アルキル基を有する対称なフマル酸ジエステル（CnCnF）を合成し、HiPiPF のモノマーである iPfPF と CnCnF をランダム共重合して、種々の組成の（iPfPF）-（CnCnF）コポリマーを合成し、組成分析、分子量測定、NMR 測定、動的粘弾性測定などを行いその特性を明らかにする。

②-2 平成 12 年度の研究成果

所定量の CnCnF と iPfPF をガラスアンプルに取り、低温でのラジカル重合に有効な有機過酸化物を添加して、窒素置換・減圧を繰り返して酸素を除いて溶封した上で、35℃の恒温槽で長時間重合を行なって、出来る限り分子量の高いポリマーの合成を試みた。生成したポリマーを一旦トルエンに溶解し、大量のメタノール中に投じてポリマーを沈殿させ

た後取り出した。ポリマーは再沈澱操作を繰り返して精製を行って分析資料とした。

分子量 (M_w , M_n) は、排除限界 1000 万 (ポリマーサイエンス社製、MIX-B) のカラムを用い、RI 検出器付きの装置で GPC 測定を行ない、既知分子量の標準ポリスチレンとの比較から算出した。

共重合体 {C(CnFn/iPiPF)} の組成は、H-NMR 測定を行って iPiPF および CnFn に基づくシグナルの面積比からそれぞれの含有率を求め、共重合体の組成比を決定した。

熱特性に関しては、ポリマー溶液のキャスト法でフィルムサンプルを作成して、動的粘弾性測定により評価を行なった。

共重合体 {C(iPiPF/CnFn)} の組成分析結果、GPC 測定結果、動的粘弾性測定から得られた結果を表 6-1 及び表 6-2 まとめた。

表 6-1 及び表 6-2 から、単独重合体 (HC2C2F および HC4C4F) の分子量は HiPiPF に比べてかなり低い、これはモノマーのラジカル単独重合性の差に起因しており、反応性の高い iPiPF の含量が多くなるに従って分子量も増加している事が判る。

熱特性に関しては、HiPiPF のガラス点温度 ($T_g=508K$) は、アクリル樹脂 (PMMA $T_g=378K$)、ポリスチレン ($T_g=373K$)、ポリ塩化ビニル ($T_g=353K$) 等よりかなり高く、耐衝撃性に優れ耐熱性及び透明性も有するポリカーボネート ($T_g=423K$) と比べても優れている事が判る。

表 6-1 C(iPiPF/C4C4F) の G P C 測定並びに熱特性

Lot. No.	Polymer (mol/mol)	G P C		T_g (K) *1
		M_w	M_w/M_n	
IST-5	H(iPiPF)	317000	5.90	508
IST-8	C(iPiPF/C4C4F) (90/10)	279000	3.07	500
G8	C(iPiPF/C4C4F) (80/20)	322000	1.44	480
G7	C(iPiPF/C4C4F) (70/30)	321000	1.88	475
G6	C(iPiPF/C4C4F) (50/50)	280000	3.30	409
G5	H.(C4C4F)	96000	2.64	333

*1 : $T_g(K)$ は、動的粘弾性測定において α 緩和の $Tan \delta$ の極大値より算出

表 6-2 C(iPiPF/C2C2F)のGPC測定並びに熱特性

Lot. No.	Polymer (mol/mol)	GPC		Tg (K) *1
		Mw	Mw/Mn	
IST-5	H(iPiPF)	317000	5.90	508
IST-7	C(iPiPF/C2C2F) (90/10)	207000	3.29	500
U3	C(iPiPF/C2C2F) (80/20)	251000	2.10	503
IST-10	C(iPiPF/C2C2F) (75/25)	158000	3.43	493
U2	C(iPiPF/C2C2F) (70/30)	164000	2.70	490
U1	C(iPiPF/C2C2F) (50/50)	134000	2.51	-
U9	C(iPiPF/C2C2F) (20/80)	80000	2.24	450
U10	H(C2C2F)	61000	2.16	421

*1 : Tg(K)は、動的粘弾性測定においてα緩和のTan δの極大値より算出

HC2C2F および HC4C4F の Tg は各々 421K、333K で HiPiPF よりかなり引くが、共重合体 C(iPiPF/CnFn) になると Tg は上昇する。何れも C2C2F および C4C4F の含有率が多くなると直線的に Tg が低下し、C4C4F 含む共重合体の方の Tg 低下率が大きくなる事が判った。

ポリマール酸ジエステルの構造を図 6-3 に示した。

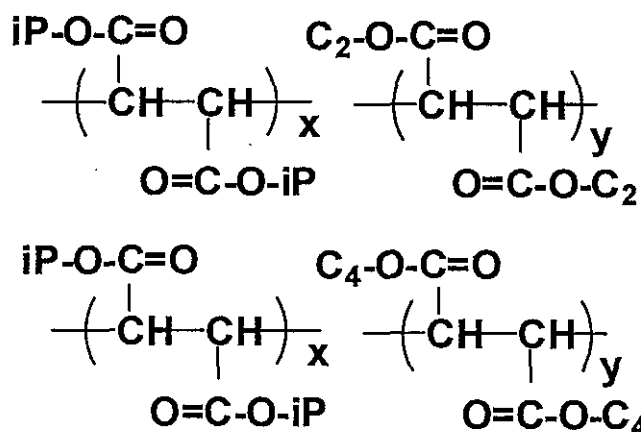


図 6-3 ポリマール酸ジエステルの化学構造式 (C(iPiPF/CnFn) (Cn=C2C6) の化学構造式

③平成13年度

③-1 研究目的

平成12年度の研究で合成したフマレート共重合体 {C(iPiPF/CnFn)} のキャラクタリゼーションから得られたデータをもとに、さらに構造の異なるフマレート共重合体 {C(iPiPF/C2C6C2C6F)} の合成する。一方、高分子/液晶複合膜の電気光学効果にマトリクス高分子の誘電特性が影響することが考えられるため、これまでに合成したフマレート及び新た

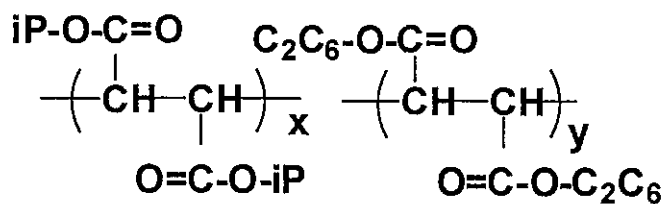


図 6-4 ポリマール酸ジエステルの化学構造式 (C(iPiPF/CnFn) (Cn=C2C6) の化学構造式

に合成した高分子の誘電特性の評価により、マトリクス高分子材料としてのポリフマレートの特性を明らかにする。

③-2 平成13年度の研究成果

分岐アルキル基である2-エチルヘキシル基(C2C6)を有するフマレートモノマーとジイソプロピルフマレート(iPiPF)との共重合体{C(iPiPF/C2C6C2C6F)}の合成を行った。重合方法、ポリマーの精製方法、分子量測定、動的粘弾性測定は前述の方法で行った。合成したポリフマレートの構造を図6-4に示した。

共重合体{C(iPiPF/C2C6C2C6F)}の組成分析結果、GPC測定結果、動的粘弾性測定から得られた結果を表6-3にまとめた。

(表6-3は、DiPFとジ-2エチルヘキシルフマレートの共重合体の結果を示します。)

表6-3 C(iPiPF/C2C6C2C6F)のGPC測定並びに熱特性

Lot. No.	Polymer (mol/mol)	GPC		Tg (K) *1
		Mw	Mw/Mn	
V13B	H(iPiPF)	386000	2.39	512
IST-9	C(iPiPF/ C2C6F) (90/10)	490000	4.34	506
IST-12	C(iPiPF/ C2C6F) (75/25)	582000	7.97	484
IST-15	C(iPiPF/ C2C6F) (50/50)	366000	10.17	465
IST-18	H(C2C6C2C6F)	82000	5.13	-*2

*1 : Tg(K)は、動的粘弾性測定において α 緩和のTan δ の変曲点より算出

*2 : 非常に脆く、評価ができません。

表6-3から、単独重合体(HC2C6C2C6F)の分子量はHiPiPFに比べて低いが、表6-1のHC2C2Fに比べて大きい値である。これは単量体自体の分子量が高い分分子量が高くなった判断している。iPiPFとのラジカル共重合性では、C2C2FまたはC4C4Fの場合と同様、反応性の高いiPiPFの含量が多くなるに従って分子量も増加しているが、分子量分布(Mw/Mn)も狭くなる傾向にあり、C2C6C2C6Fは連鎖移動反応が起こりやすく分子量分布を広くする作用があることが判った。

熱特性に関しては、HC2C6C2C6Fのガラス点温度は、サンプルが脆くて測定できなかったが、C(iPiPF/C2C6C2C6F=50/50)のTgが465Kで、C2C2Fの共重合体と同様の耐熱性を有している事が判った。

ポリフマレートの単独及び共重合体の(比)誘電率の測定結果を図6-5に示した(周波数依存性)。

共重合体組成と比誘電率との関係を図6-5に示した。

比誘電率とモノマー組成との間には良好な直線関係が認められた。

ポリマレートは高分子／液晶複合膜表示素子用の材料として、1) 駆動電圧の低下、2) 透明電極基板との密着性、3) 複合膜強度、の改善課題があったが、これらの改良方法として①短い直鎖アルキル基の導入と②分岐状を有するアルキル基の導入が有効であり、さらに③高分子量化することにより解決できる事が明らかと成った。

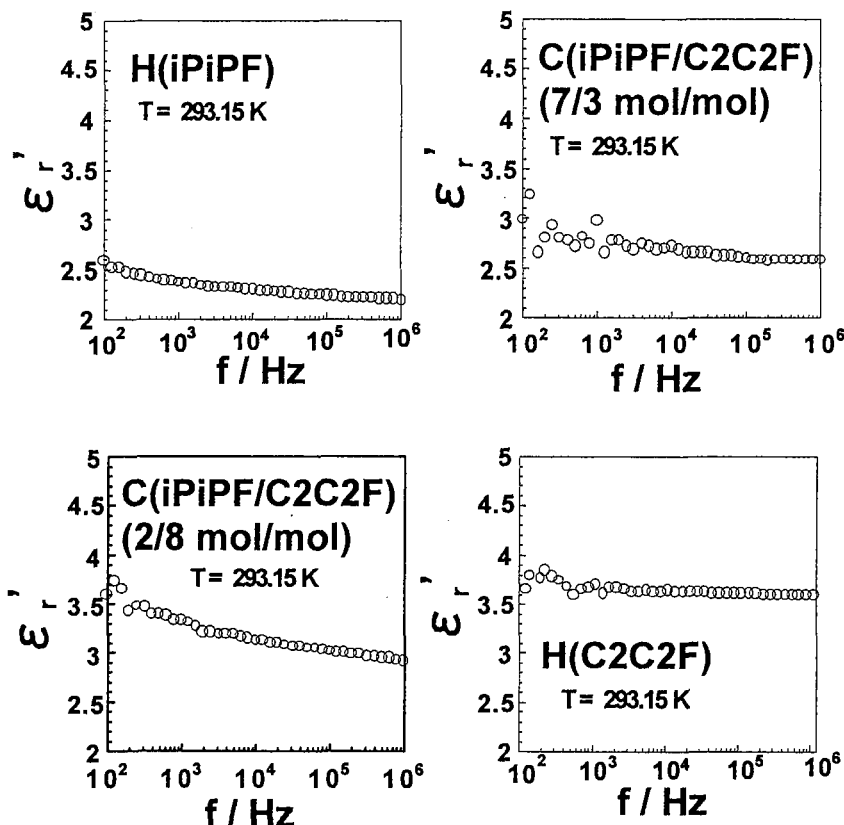


図 6-5 C(iPiPF/C2C2F)における比誘電率 (ϵ_r') - C2C2F 比率 (mol%) 依存性

④平成 14 年度

④-1 研究目的

ポリマレートを用いて高分子／液晶複合膜表示素子を作成する方法は、液晶と高分子の混合の有機溶媒液を、透明電極（下部電極）にコーティングし溶剤の蒸発をコントロールして複合膜を作成するが、小面積の表示素子であれば上部電極の作成は簡単であるが、大面積化を行う場合電極の作成方法、膜と電極の密着性や膜厚のコントロールなどが課題となる可能性がある。

通常の比較的面積の大きな液晶表示素子であっても、回路を形成した透明電極を有する二枚のガラス基板間に液晶を流し込んで作成するというプロセスは一般的である。同様のプロセスを複合膜表示素子に応用して、液晶と高分子を形成するモノマーの混合を二枚の基板間に導入し、熱又は紫外線を用いて重合させて高分子と液晶を相分離させる事が出来れば大面

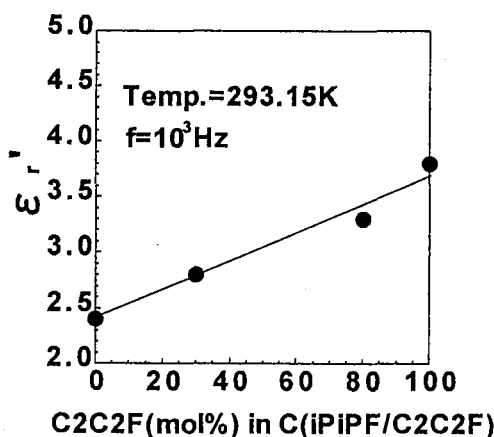


図 6-6 H(iPiPF) , H(C2C2F) , 及び C(iPiPF/C2C2F) (7/3 , 2/8 mol/mol) の比誘電率 (ϵ_r') - 周波数 (f) 依存性

積化の課題は解決できる可能性がある。

ところで、フマレートモノマー系のラジカル共重合の研究から、紫外線重合性の高い系（フマレートモノマー・ビニルエーテル系）がアクリル系と同様の重合反応性を有する事を見出し、フマレートモノマー／ビニルエーテル系組成物を用いた高分子／液晶複合膜表示素子の提案を行なった。この提案は、昨年から表示機能グループで取り上げられ研究が行われているが、今年度はこれまでのポリフマレートの研究成果に基づいて表示機能グループと連携して、紫外線硬化性フマレートモノマー／ビニルエーテル系の用いた大面積の高分子／液晶複合膜表示素子の開発に協力する。

④-2 平成14年度の研究成果

フマレートモノマーとしては、各種フマレートモノマーのなかからラジカル重合反応性の高いジイソプロピルフマレート、ジ-*s*-ブチルフマレート、ジシクロヘキシルフマレートを表示機能グループに提供すると同時に、直鎖アルキルビニルエーテル、分岐アルキルビニルエーテル、二官能性のビニルエーテルモノマー、さらには極性基含有ビニルモノマー及びアクリロイル基含有ビニルエーテルモノマーの合成のアドバイス、サンプルを供給した。

⑤まとめ及び今後の展望

本事業の後半3年間参画し、スタート時弊社固有ポリマーであるポリフマレートを複合膜用材料として最適化するための検討を進め、次年度も継続して材料の最適化を進めると同時にプロセス変更に対応してフマレートモノマー及びビニルエーテルモノマーを使った新しい紫外線樹脂組成物の提案をした。最終年度は紫外線硬化性組成物開発に直接は関る事は無かったが、フマレートモノマーのラジカル重合反応性に関する研究やポリフマレートの物性研究の成果を大表面積の高分子・液晶複合膜表示素子の開発生かせることが出来た。

弊社は、企業活動の一環として液晶表示素子用原料を供給することを目的として、本事業に参画したのであるが、残念ながら本事業で得られた成果が弊社の事業に直接は寄与するものではない。しかしながら、本事業に参画する事で得られた有形無形の財産は今後弊社の中で大きく育っていくものと確信している。