

令和 5 年 6 月 23 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04301

研究課題名（和文）高熱伝導性エポキシ樹脂の開発を指向した無機粒子表面での液晶分子の配向制御

研究課題名（英文）Alignment control of liquid crystal molecules on the surface of inorganic particles for the development of high thermal conductive epoxy resin

研究代表者

羽場 修（Haba, Osamu）

山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授

研究者番号：70261328

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：まず、ネマチック液晶に対する垂直配向剤として、アミノ基を持たない配向剤について設計合成した。その結果、液晶性基を持つエポキシドとエチレンオキシ鎖を持つエポキシドとを共重合したコポリエーテルが良好な性質を持つことがわかった。次にエポキシ樹脂の作成に用いる、液晶性基を有するジエポキシドの合成を行った。ジエポキシドには、硬化温度よりも低温から硬化に必要な温度までの広い温度範囲でネマチック相を示すことが求められるが、単独の化合物ではそのような性質を満たすことができなかった。しかし、2種類の化合物を混合することで、比較的広い範囲でネマチック相を示すジエポキシドを調整することが可能であることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

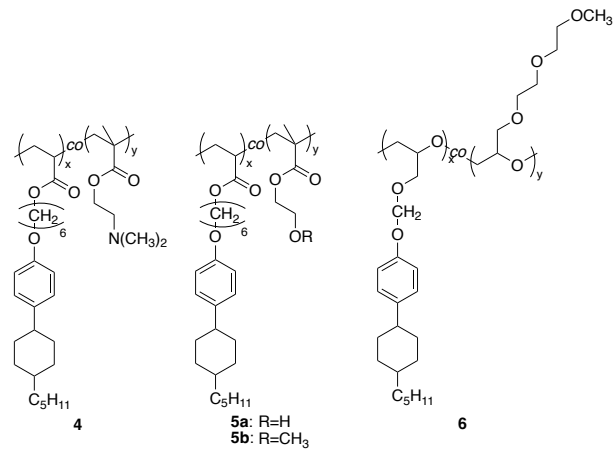
ネマチック液晶の垂直配向剤として、アミノ基を持たないポリマーが機能することを見いだした。垂直配向剤は液晶を必要とする用途において、均一な配向が必要な際に表面の面積の大小にかかわらず利用可能である。本課題で取り上げた電子材料の封止材の他に、液晶ディスプレイなどの用途にとって、アミノ基は電流のリークを誘起するため使用に制限があった。本課題で開発した配向剤を用いることで、このような用途への利用が広がる可能性がある。

研究成果の概要（英文）：First, we designed and synthesized an alignment agent without amino groups for a homeotropic orientation of nematic liquid crystal. As a result, copolyethers prepared from the copolymerization of an epoxide having a mesogenic group and an epoxide having an ethyleneoxy chain were found to have good properties. The next step was to synthesize a diepoxide with liquid crystalline groups for use in the preparation of epoxy resins. Diepoxides are required to exhibit a nematic phase over a wide temperature range from lower than the curing temperature to the temperature required for curing, but a single compound could not satisfy such a property. However, it was found that by mixing two different compounds, it was possible to tailor a diepoxide that exhibited a nematic phase over a relatively wide range.

研究分野：高分子合成化学

キーワード：垂直配向 高分子配向剤 ネマチック液晶

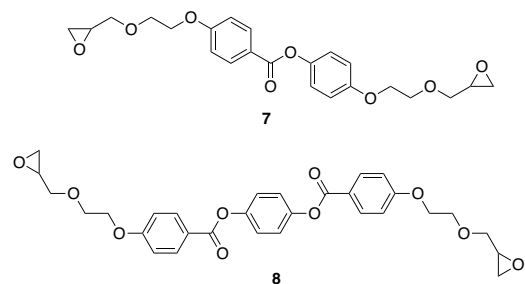
は、側鎖に第1世代デンドロンを有する側鎖型液晶性ポリマー (SCLCP) (2) や、さらに分岐を減らした2分岐型のSCLCP (3)、液晶性基を有するがアミノ基を持たないモノマーと、アミノ基を持つモノマーとの共重合体4についても確認している。これらの全てが持つアミノ基は電気化学的に1電子酸化されて、ラジカルカチオンなどの電荷を有する化学種を生成するため、電子回路に悪影響を及ぼす可能性がある。



そこで、アミノ基を持たないコポリマー5、さらには、主鎖をポリエーテルとしたコポリマー6を合成し、その垂直配向誘起能について検討した。

2) ネマチック液晶となるジエポキシドの合成とその配向挙動

液晶性基を有するジエポキシド7、8を合成し、その液晶性ならびに配向挙動について検討した。液晶性についてはDSCを用いた相転移挙動と偏光顕微鏡観察による液晶組織の観察によって行なった。配向挙動については、配向剤の存在下/非存在下での偏光顕微鏡を用いた観察により検討した。



4. 研究成果

1) 新規配向剤の合成

これまでに合成してきた配向剤は液晶性基と3級アミノ基を持つことが、構造上共通する特徴であった。このうちアミノ基は親水基としてガラスのような親水表面への吸着サイトとして働き、同時に疎水性の液晶性基が液晶中に溶け込んで垂直配向の引き金になると考えてきた。3級アミノ基は、十分な親水基でありながら、疎水的な液晶への適度な溶解性も持つ優れた親水基であった。しかしアミノ基は、電気化学的に1電子酸化されてラジカルカチオンやカチオン種を生成するため、電子回路の封止材として用いた場合に電流のリークなどを引き起こす可能性がある。そこで、アミノ基に変わる親水基として、ヒドロキシ基あるいはエーテルを利用することを考え、液晶性基をもつアクリレートと、ヒドロキシ基あるいはエーテル基をもつメタクリレートの共重合体(それぞれ5a、5b)を合成した。

一般的なネマチック液晶として知られる 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル (5CB) に、合成したコポリマー**5**を 1 wt%の濃度で混合して、サンプルを調製した。得られた混合物を未処理のガラス基板に挟み、等方相から 1.0 °C/min で徐冷した。その後室温で偏光顕微鏡 (POM) 観察を行い、ポリマーの垂直配向誘起能を評価した。結果の一部を図 1 に示す。**5a** ではセル全体に暗視野やが見られたこと、コノスコープ像において十字のアイソジャイアが見られることから、5CB への垂直配向誘起が確認できた。一方、**5b** では、ネマチック由来のシュリーレン組織が見られ、配向方向はランダムであった。垂直配向を誘起できた **5a** でも、液晶モノマーの組成 (F_{LC}) を下げていくと 5CB への溶解性が低下したため、水素結合の可能なヒドロキシ基の凝集が起こっている可能性が示唆された。

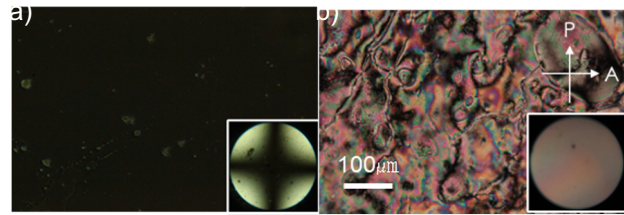


図 1. 1wt%の a) **5a** ($F_{LC}=0.42$) あるいは b) **5b** ($F_{LC}=0.30$) を混合した 5CB の偏光顕微鏡写真 (挿入図はそれぞれのコノスコープ像)

そこで次に、ヒドロキシ基を使わずにコポリマーの親水性を向上させる方策として、主鎖へのエーテルの導入を考えてポリマー**6**を設計し、対応するエポキシドの共重合によって合成した。アクリレートと同様に、5CB との混合物をガラスセルに封入し POM 観察を

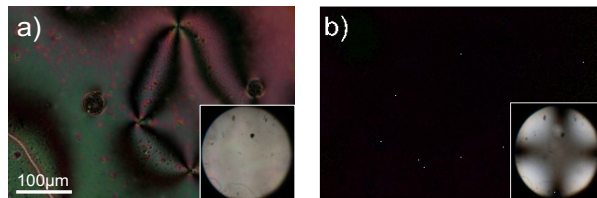


図 2. 1wt%の **6** を混合した 5CB の偏光顕微鏡写真 (挿入図はコノスコープ像)。a) $F_{LC}=0.08$ 、b) $F_{LC}=0.26$ 。

行った。結果の一部を図 2 に示す。液晶性モノマーの組成が小さい ($F_{LC}=0.08$) **6** を用いた時は、シュリーレン組織が観察され、5CB の配向はランダムであったが、 $F_{LC}=0.26$ の **6** では、セル全体が暗視野となり垂直配向を誘起していた。このように組成によっては **6** はネマチック液晶に対して垂直配向を誘起できることがわかった。加えて **6** はネマチック液晶への溶解性も良好であり、アミノ基を持たない配向剤として有望であると考えられる。

2) ネマチック液晶となるジエポキシドの合成とその配向挙動

エポキシ樹脂を作成する際のモノマーとして利用するために、液晶性を有するジエポキシド **7** および **8** を合成した。DSC 測定および偏光顕微鏡観察の結果、**7** は等温相から冷却していくと、13°C でネマチック相を示した。ネマチック相から昇温すると、18°C で低温再結晶化して結晶相となり、その後 51°C で溶融して等方相となるモノトロピックな性質を示した。一方、**8** は室温で結晶であり、昇温に伴って 124°C でネマチック相となり、186°C で当方相転移した。ジエポキシドの硬化反応は一般に室温付近～150°C 程度で行われる。本課題ではネマチック相で硬化を行う必要があるが、**7** では液晶の温度範囲が狭すぎ、**8** では液晶となる温度が高すぎるため、いずれもモノマーとしては適当ではないと判断した。そこで両者を混合した混合液晶について相転移温度を測定した。図 3 に降温過程で作成した相図を示す。**7** のモル分率 (f_7) を 0.3 以上とすることで、100°C 以下から 50 K くらいの温度範囲でネマチック相をとるようになり、安定なネマチック相を比較的低温から形成できた。一方、 f_7 を 0.5 以上にすると、**7** のモノトロピックな性質が強く表れ、昇温過程での再結晶化が見られたり、スメクチック相が見られるなど複雑な相転移挙動を示した。したがって、 f_7 は 0.4 が適当であると考え、その配向挙動を検討しようとしたが、この混合物は配向剤を混合しなくとも、ガラス基板上で自発的に垂直配向し、配向剤の効果について検討することができなかつた。このような挙動がジエポキシド全般にみられる広範なものなのか、この化合物にのみ観察されるものなのかは不明であり、さらなる検討が望まれる。

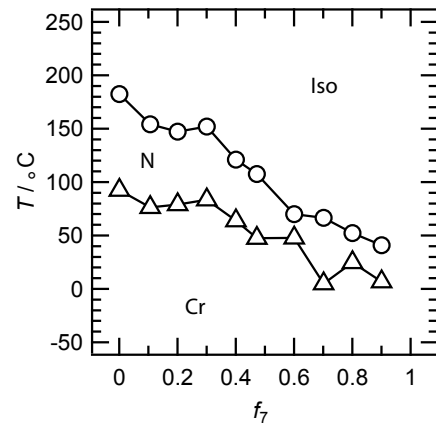


図 3. **7/8** 混合物の相転移温度の **7** のモル分率 (f_7) に対する変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤崎裕康、羽場修、桃井優一
2. 発表標題 液晶基を有する(メタ)アクリレートとアミノ基を含まない親水性モノマーとの共重合体の合成と垂直配向誘起能
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤皓輝、羽場修、桃井優一
2. 発表標題 液晶基を有するエポキシドとオリゴエチレンオキシ基を含むエポキシドとの共重合体によるネマチック液晶への垂直配向誘起
3. 学会等名 2021高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤崎康裕、羽場修、桃井優一
2. 発表標題 側鎖型液晶ポリマーのネマチック液晶への垂直配向誘起効果におけるヒドロキシ基またはメトキシ基を有する親水性モノマー成分の影響
3. 学会等名 2020高分子学会東北支部研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------