

高分子分散型液晶複合膜作製に用いる重合開始剤の光学的性質への影響

那谷 雅則 (大分大学 理工学部理工学科, manata@oita-u.ac.jp)

馬場 潤一 (大分大学 大学院工学研究科, v22f1003@oit-u.ac.jp)

甲斐 奈月 (大分大学 理工学部)

中川 翔吾 (大分大学 大学院工学研究科)

氏家 誠司 (大分大学 理工学部, seujiie@oita-u.ac.jp)

Relationship between optical properties and polymerization initiators used in PDLC preparation

Masanori Nata (Faculty of Science and Technology, Oita University, Japan)

Junichi Baba (Graduate School of Engineering, Oita University, Japan)

Natsuki Kai (Faculty of Science and Technology, Oita University, Japan)

Shogo Nakagawa (Graduate School of Engineering, Oita University, Japan)

Seiji Ujiie (Faculty of Science and Technology, Oita University, Japan)

要約

高分子分散型液晶複合膜 (PDLC: polymer dispersed liquid crystal) は建材用および車載用の窓 (スマートウィンドウ、調光液晶デバイスなどと呼称) として実用化されており、より高機能化に向けた検討が行われている。このPDLCは多くの場合、光重合による相分離法を用いて作製される。光重合に用いる重合開始剤の種類および添加量がヘーズ (Haze) 値および電場応答性に及ぼす影響について調べた。重合開始剤として、アルキルフェノン系の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (I-1) と2種類のアシルホスフィンオキサイド系化合物 (ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド (I-2)、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド (I-3)) を用いた。重合開始剤の違いおよび添加量は、初期状態および電場応答時のHaze値に強く影響した。I-3を用いたときに初期状態のHaze値を上昇させた。このI-3に多官能性チオール系架橋剤を併用することで、初期状態のHaze値を少し上昇させ、電場応答時のHaze値およびしきい値電圧を低下させた。

Abstract

Polymer dispersed liquid crystals (PDLCs), which consist of a polymer network and liquid crystal material, are used in building materials and automotive windows (so-called smart windows, light-controlling liquid crystal devices, etc.). PDLCs have been researched to improve their optical properties and electric field response. In general, PDLCs are prepared by phase separation method via photopolymerization. In this study, the effects of polymerization initiators for the haze value were investigated. An alkylphenone (1-hydroxycyclohexyl-phenyl ketone (I-1)) and two types of acylphosphine oxides (bis(2,4,6-trimethylbenzoyl) phenylphosphine oxide (I-2) and 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide (I-3)) were used as the initiators. I-3 increased the haze value in the initial state (0 V) and decreased the haze value when an electric field was applied. The combination of I-3 and a thiol cross-linking agent further reduced the haze value under the electric field.

キーワード

高分子分散型液晶複合膜, 光重合, 重合開始剤, 光学機能, 電場応答性

1. 緒言

高分子分散型液晶複合膜 (PDLC) の作製方法には、複数の方法があるが、多くの場合モノマーと液晶物質からなる均一混合溶液から重合によって、高分子と液晶物質に分離させる方法が用いられる。モノマーの重合方法として、熱重合、光重合などがある。熱重合および光重合では、それぞれエポキシモノマーおよびビニルモノマーが用いられることが一般的である。熱重合は材料に変形・変質の問題があるため好ましくなく、生産速度の観点からも難がある。一方、光重合は室温で数十秒から数分の反応時間でPDLCを生産でき、成形時の変形もなく量産にも適している。そのため、ビニルモノマーの光重合による相分離法が多く用いられている (Sutherland et al., 1993; Nasir et al., 2022; 氏家, 2021)。例えば、シアノ

ビフェニル系混合液晶E8とビニルモノマーとの均一混合液体に重合開始剤を添加し、光重合すると白濁したPDLCを容易に作製することができる。このとき重合開始剤の種類や添加量は、PDLCのヘーズ (Haze) 値と電場応答性に強く影響する。そこで、本研究では光重合に用いる重合開始剤について、PDLCのHaze値や電場応答性の向上のための条件を調べた。また、多官能性チオール系架橋剤のHaze値に対する影響についても検討した。

2. 実験

液晶物質としてシアノビフェニル系ネマチック液晶のE8 (図1、誘電率異方性 $\Delta\epsilon > 0$) を用い、モノマー成分として1官能性および2官能性のビニルモノマーを主成分とする混合ビニルモノマーを使用した。重合開始剤として汎用に用いられるアルキルフェノン系開始剤 (I-1) に加え、光の透過性が低い試料でも内部硬化性に優れるアシルホスフィンオキサイド系開始剤 (I-2およびI-3) を用いた。重合開始剤 (I-1、I-2および

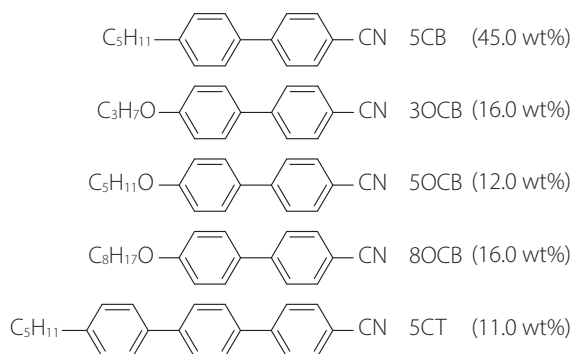
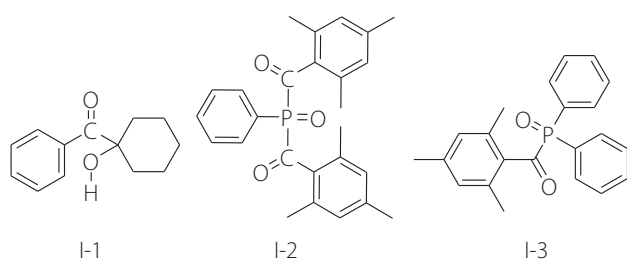


図1：E8の組成



- I-1: 1-hydroxycyclohexyl-phenyl ketone
 (product name: Omnirad 184)
 I-2: bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphine oxide
 (product name: Omnirad 819)
 I-3: 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphine oxide
 (product name: Omnirad TPO N)

図2：重合開始剤の構造

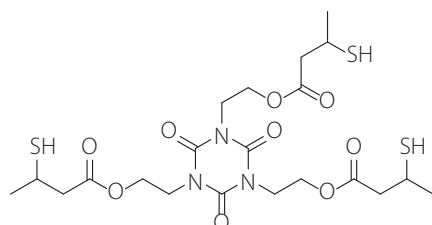


図3：架橋剤の構造 (TCR3)

I-3)および多官能性チオール系架橋剤 (TCR3) を図2および図3に示す。E8とビニルモノマーとの均一混合液体に重合開始剤と架橋剤を混合し、重合反応混合物 (RCs) を作製した (E8の含有量は60 wt%に固定した)。その混合液体に20 μm の球状スペーサを添加し、透明電極ガラスに挟み、室温で紫外線照射して光重合させ、PDLCを得た。ビニルモノマーの反応状況については、 ^1H NMR測定によって調べた。光重合前後の ^1H NMRスペクトルから、ビニルモノマーが重合し、高分子化したことを確認した (図4)。

光重合は、LED露光機 (シーシーエス株式会社) を用いて、8.0 mW/cm^2 、照射距離15 cmで行った。Haze値はHaze Meter (NDH8000：日本電色工業株式会社) を用いて測定し、PDLCの初期状態 (0 V) と電圧印加時のHaze値を評価した。

液晶物質60 wt%、モノマーと重合開始剤の合計が40 wt%に調整した均一混合溶液を導電性ガラスに挟み光重合した (セル厚：20 μm)。重合開始剤の添加量を2 wt%にした場合

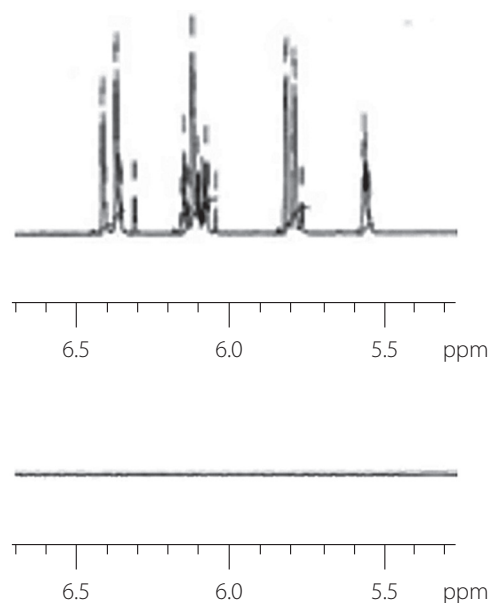


図4：重合前 (a) および重合後 (b) の ^1H NMRスペクトル

表1：重合開始剤とHaze値の関係 (セル厚：20 μm)

重合開始剤	Haze (%)	
	0 V	60 V
I-1 (2 wt%)	45.7	27.7
I-2 (2 wt%)	77.5	48.2
I-3 (2 wt%)	84.5	28.9
I-3 (1 wt%)	65.1	20.9
I-3 (0.8 wt%)	63.9	40.0

の比較から、I-3を用いた場合に電場無印加時のHaze値が最も高く、60 V (60 Hz) 印加時のHaze値の変化量も最も大きくなった (表1)。このため、I-3を本実験に用いた。

3. PDLCの光学的性質

作製したPDLC (E8：ビニルモノマー：重合開始剤 (I-3) = 60 wt%：38 wt%：2.0 wt%) の外観を図5に示す。初期状態 (0 V) では光散乱によって白濁している (図5 (a))。60 Vを印加すると直ちに透明に変化する (図5 (b))。明瞭なHaze値の変化は30 ~ 40 Vで確認された。偏光顕微鏡 (直交ニコル下) を用いて観察すると30 V程度までは光学的異方性が確認され (図6 (a))、40 V以上では暗視野になった (図6 (b))。PDLCは初期状態では液晶分子の配向はマクロ的にはランダムで、光散乱状態を示す。一方、しきい値以上の電圧が印加されると液晶分子が垂直に配向し、暗視野となる。このPDLCのSEM観察では高分子の中に1 μm 径程度の液晶滴が分散している構造が観察される (氏家他, 2021)。

4. 重合開始剤の種類と添加量の効果

重合開始剤の添加量を2.0 wt%としたときのPDLCの初期状態のHaze値は、I-3を用いたときが最も大きく、白濁度が高くなった。そこで、I-3を0.8、1.0、2.0 wt%とした場合のPDLCのHaze値を評価した。その結果、2.0 wt%のときに、

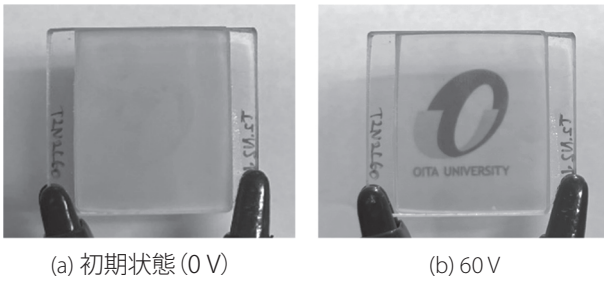


図5：PDLC（セル厚：20 μm）の電場下での光学的変化

表2：RCsのI-3とTCR3の組成

サンプル	組成/wt%	
	I-3	TCR3
A	4	0
B	2	2
C	4	2
D	2	4
E	4	4

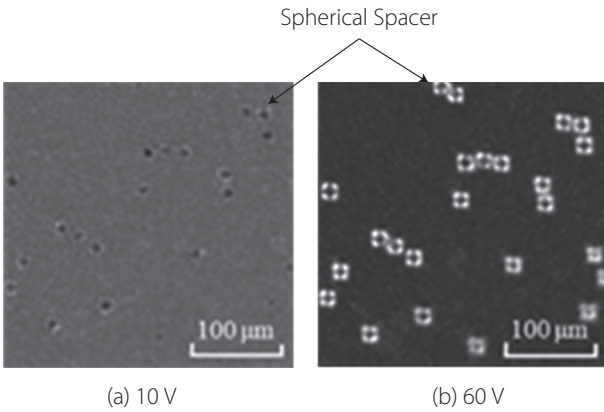


図6：PDLCの光学組織

PDLCの初期状態のHaze値が高く、電圧印加によるHaze値の変化も大きかった。

5. 多官能性チオール系架橋剤の利用

I-3と3官能性チオール系架橋剤（TCR3）を加え、RCsを作製し、PDLC（セル厚：20 μm）を表2のB～Eの組成で作製した。B～Eは、TCR3を添加していないAと初期状態および60 Vの印加時のHaze値が類似であった（図7）。しかし、しきい値電圧は、TCR3を4 wt%加えたときにAよりも低下し、I-3をAと同じ4 wt%添加したEが最も低くなった。

6. まとめ

本研究では、重合開始剤の種類、添加量、架橋剤の組み合わせなどを変化させPDLCを構築した。検討した3種類の重合開始剤の中でアシルホスフィンオキサイド系開始剤I-3を用いた場合に、0 VのときのHaze値が最も高く、60 V印加時のHaze値の変化量も最も大きくなった。I-3を用いた場合に3官能性チオール系架橋剤を4 wt%添加することで、それを用いていない場合よりしきい値電圧が低下した。この成果から、PDLCの構築では、重合開始剤の種類、添加量、架橋剤の組み合わせなど微調整することが、高性能化のためには必要であることが明らかになった。このような微調整条件は用いる液晶物質によっても変化することから、必要とされる条件に合わせた材料組成および成膜プロセスの制御が必要である。

引用文献

- Nasir, N., Kumar, S., Kim, M., Nguyen, V. H., Suleman, M., Park, H. M., Lee, S., Kang, D., and Seo, Y. (2022). Effect of the photoinitiator concentration on the electro-optical properties of thiol-acrylate-based PDLC smart windows. *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 5, No. 6, 6986-6995.
- Sutherland, R. L., Natarajan, L. V., and Tondiglia, V. P. (1993). Bragg gratings in an acrylate polymer consisting of periodic polymer-dispersed liquid-crystal planes. *Chemistry of Materials*, Vol. 5, No. 10, 1533-1538.

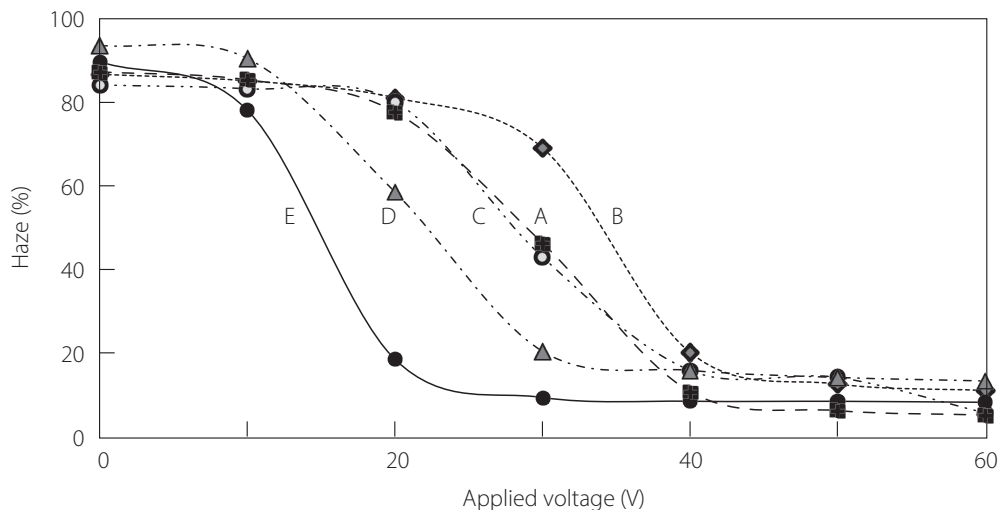


図7：多官能性チオール系架橋剤を用いたPDLCのHaze値の電場依存性

氏家誠司・馬場潤一・那谷雅則(2021). 調光液晶の最新動向.
成形加工, Vol. 33, No. 12, 420-424.

氏家誠司・三宮礼茄・馬場潤一・那谷雅則(2021). 車用調光
液晶シートに用いられる高分子ネットワークの熱的性質.
科学・技術研究, Vol. 10, No. 2, 197-200.

受稿日：2024年11月23日


受理日：2024年12月17日

発行日：2024年12月25日

Copyright © 2024 Society for Science and Technology



This article is licensed under a Creative Commons [Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International] license.

 <https://doi.org/10.11425/sst.13.199>