

## 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

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

馬場 潤一 (九州ナノテック光学株式会社, [junichi\\_baba@kyunano.co.jp](mailto:junichi_baba@kyunano.co.jp))

三宮 礼茄 (大分大学 大学院工学研究科, [v20f1001@oita-u.ac.jp](mailto:v20f1001@oita-u.ac.jp))

那谷 雅則 (大分大学 理工学部, [manata@oita-u.ac.jp](mailto:manata@oita-u.ac.jp))

### Thermal properties of polymer networks used in light control liquid crystal sheets for cars

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

Junichi Baba (Kyushu Nanotec Optics Co., Ltd., Japan)

Ayaka Sannomiya (Graduate School of Engineering, Oita University, Japan)

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

#### 要約

調光液晶シートは、電極基材の間に（高分子ネットワーク/液晶）複合膜（PNLC）を挟み込んだ構造をもち、電場駆動によって光の透過と遮蔽を可逆的に行うことができる。本研究では、PNLCの機能に重要な役割を果たす高分子ネットワークの熱的性質について調べた。高分子ネットワークの熱機械分析（TMA）測定の結果から、ガラス転移温度は87℃、熱膨張率は、室温～120℃の範囲で $1.05 \times 10^{-4}/K$ であることが明らかになった。この熱膨張率は調光液晶シートの基材として用いられるポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂と同程度である。PNLCの電極基材面に平行な断面についての走査電子顕微鏡（SEM）観察から、高分子ネットワークは液晶連続相が存在する径0.5～1.4 μmの孔をもち、0.9～1.0 μmの孔径が全体の52%を占めることが明らかになった。高分子ネットワークを1時間加熱処理（40、60、80、100℃）しても、孔径はほとんど変化しなかった。

#### Abstract

In this study, we investigated the thermal stability of polymer networks, which plays an important role in the function of polymer network-liquid crystal composite films. A glass transition temperature of the polymer network was found to be 87 °C. The thermal expansion coefficient of the polymer network was  $1.05 \times 10^{-4}/K$  from room temperature to 120 °C, which resembled that of polyethylene terephthalate. The polymer network had 0.5-1.4 μm pore diameter where the liquid crystal continuous phase exists, and 52 % of the pores had the diameters of 0.9-1.0 μm. The heat treatment of the polymer network was performed at 40, 60, 80, and 100 °C for 1 h. The pore size of the polymer network was almost unchanged by heat treatment, indicating excellent thermal stability.

#### キーワード

調光液晶, 高分子ネットワーク-液晶複合膜, TMA測定, SEM観察, 熱的性質

#### 1. 緒言

高分子と液晶材料の複合材料である（高分子/液晶）複合膜は、電場によって光の透過-遮蔽を可逆的に繰り返すことができる調光機能システムである（Craighead et al., 1982; Doane et al., 1985; 液晶便覧編集委員会, 2000）。（高分子/液晶）複合膜には、液晶滴が高分子内に分散され、液晶滴が粒状に高分子で区切られている高分子分散型液晶（PDLC）と立体的網目状の高分子ネットワーク中に液晶材料が連続相になるように導入されている（高分子ネットワーク/液晶）複合膜（PNLC）がある（図1）。PNLCがPDLCよりも高透過率を実現でき、低電圧駆動を可能にすると考えられている。最近、PNLCを用いた調光液晶シートが車用窓（標準装備品）として実用化された（氏家他, 2021）。

ガラス電極基材の代わりにプラスチック電極基材を用いることで、フレキシブル調光液晶シートを実現することができる。この場合、高分子ネットワークとプラスチック電極基材

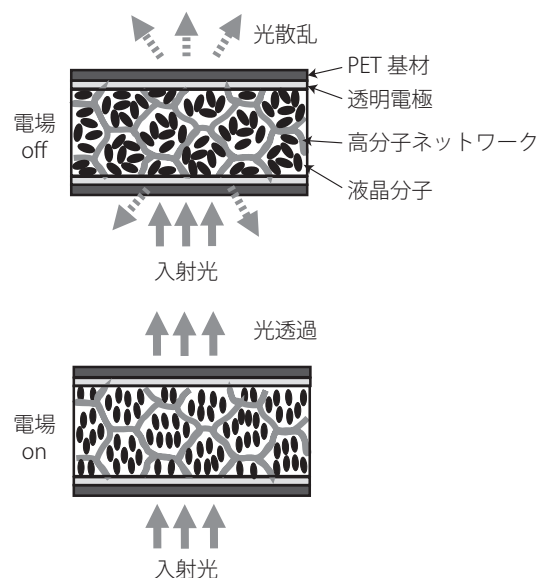


図1：PNLCの模式図

注：PNLCは高分子ネットワークと液晶連続相の複合膜で、電場offのときには液晶分子の配向方向はランダムであるが、電場onのときには液晶分子は電場方向に揃う。

とが剥離しないように、これらの密着性をより向上させることが不可欠である。特に、車載用を想定した場合、高温時の調光液晶シートの高い安定性が必要である。そこで、本研究では、高分子ネットワークの熱的性質を調べることを目的とする。

## 2. 実験

### 2.1 材料

調光液晶シートから、液晶材料をアセトンで洗い流して得た高分子ネットワークを試料1とした。また、試料1について、40、60、80、100℃で1hの加熱処理を行った試料をそれぞれ試料2、試料3、試料4、試料5とした。

### 2.2 測定

熱的性質は、DSC測定 (Mettler-Toledo DSC1) およびTMA測定 (島津製作所 TMA-60) によって調べた。微細構造は、SEM観察 (日本電子 JCM-7000 NeoScope™ SEM) によって調べた。SEM観察は、高真空モードで行った。比較のため、液晶材料を含むPNLCのSEM観察も行った。減圧下で液晶材料の質量変化がないことから、PNLCについても高真空モードでSEM観察を行った。

## 3. 高分子ネットワークの熱的性質

試料1のDSC測定では、ガラス転移および融解に対応する転移挙動は観測されなかった (図2)。試料1は、空孔を多数有する状態であるため、熱伝導性が低くガラス転移を検出できなかったものと考えられる。

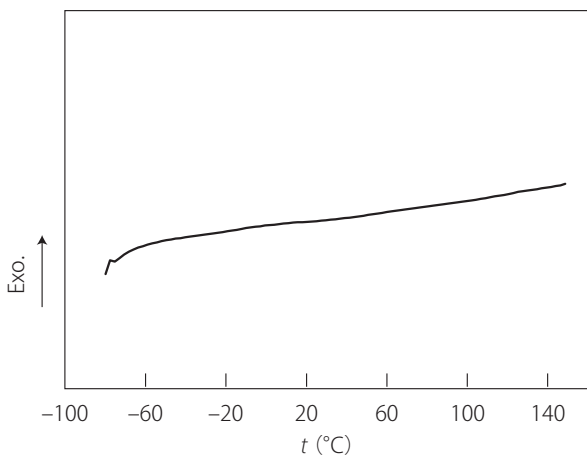


図2：試料1のDSC曲線

注：走査速度 10℃/min。

試料1のTMA測定では、図3の温度-膨張曲線が得られた。この曲線の低温側と高温側の接線の交点から求めたガラス転移温度 ( $T_g$ ) および熱膨張率を表1にまとめる。TMA曲線の接線 (図3の破線) の交点から、 $T_g$  は87℃と決定された。 $T_g$  以下の温度域での熱膨張率は  $2.0 \times 10^{-5}/K$  であった。 $T_g$  より高い温度域で熱膨張率は急激に大きくなった。

比較のため調光液晶シートの基材であるPET樹脂についてもTMA測定を行った。PET樹脂も  $T_g$  (75℃) を境に熱膨張率

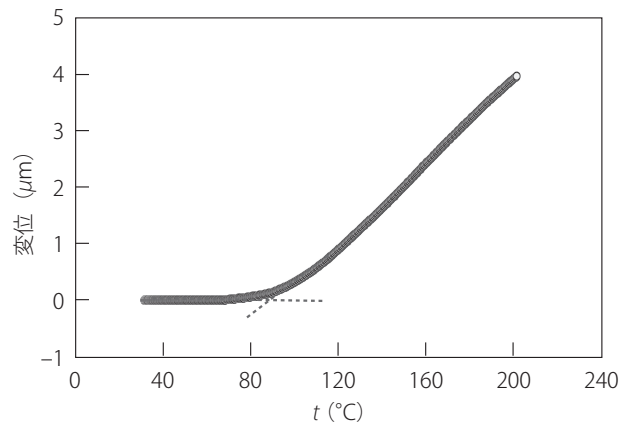


図3：試料1のTMA曲線

注：接線 (破線) の交点が  $T_g$  である。

表1：試料1の熱的性質

高分子ネットワークの特性	物性値
ガラス転移温度 ( $T_g$ )	87℃
$T_g$ 以下での熱膨張率	$2.0 \times 10^{-5}/K$
$T_g$ 以上での熱膨張率	$2.04 \times 10^{-4}/K$
室温～120℃での平均熱膨張率	$1.05 \times 10^{-4}/K$

が異なり、 $T_g$  以下に比べ、 $T_g$  以上で熱膨張率が高くなった。PET樹脂の  $T_g$  以下での熱膨張率は  $6.0 \times 10^{-5}/K$  であった。高分子ネットワークおよびPET樹脂のそれぞれの  $T_g$  以下では、熱膨張率は高分子ネットワークの方が少し小さな値となった。一方、室温～120℃の範囲で比較すると、高分子ネットワークおよびPET樹脂の熱膨張率は、それぞれ  $1.05 \times 10^{-4}/K$  および  $1.10 \times 10^{-4}/K$  であった。これは、高分子ネットワークが調光液晶シート利用温度範囲でPET樹脂レベルの熱安定性をもつことを示唆している。

## 4. 高分子ネットワークの構造

PNLCの断面のSEM像を図4に示す。液晶材料が存在するところは、円形のドメインとして観察される。このPNLCから液晶材料をアセトン洗浄で取り除いた試料1のSEM像を図5に示す。図4と図5に示すように、アセトン洗浄後も高分子ネットワークの断面の形状に変化は認められなかった。円形の孔

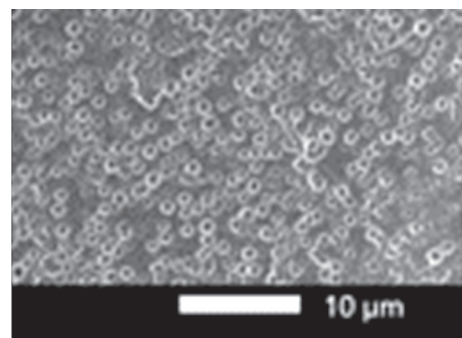


図4：PNLCのSEM像

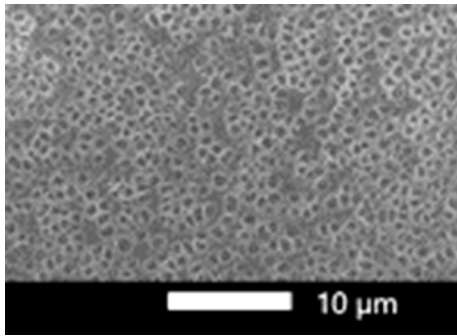


図5：試料1のSEM像

は洗い流した液晶連続相の断面の大きさに相当する。

図5における孔径の分布は、図6のようになる。孔径は、0.5 ~ 1.4 μmの範囲で分布しているが、特に0.9 μm、1.0 μm程度のもが多く存在しており、これらが全体の52%を占める。アセトン洗浄後の高分子ネットワークについて、加熱処理を行った試料2~5のSEM像を図7に示す。加熱処理後の孔径の変化の平均を図8に示す。各孔径は加熱処理により多少伸びたり縮んだりする変化が観測されるが、孔径の平均は、100 °Cまでの範囲でほぼ一定である。この事実は、TMA測定で室温~120 °Cの範囲では、高分子ネットワークの熱膨張率がPET樹脂のそれと同程度という結果に対応しており、調光

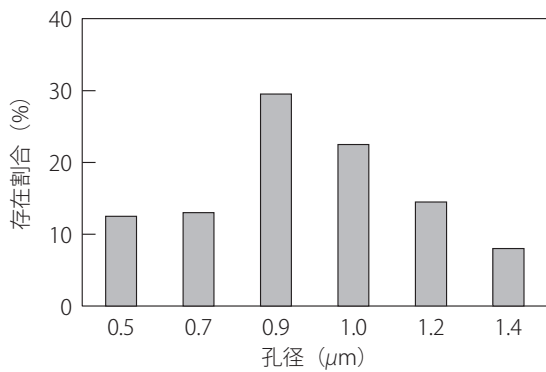


図6：試料1の孔径分布

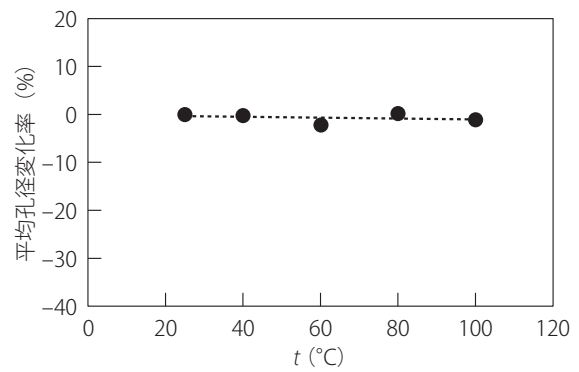
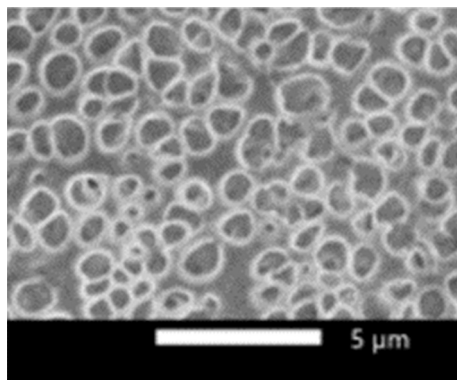
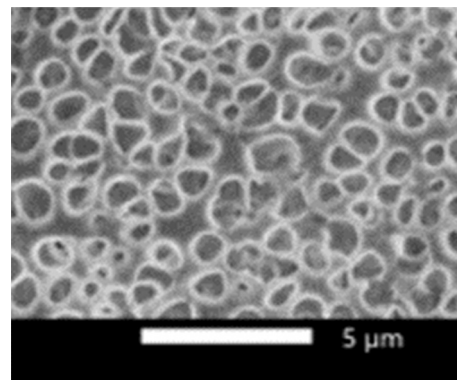


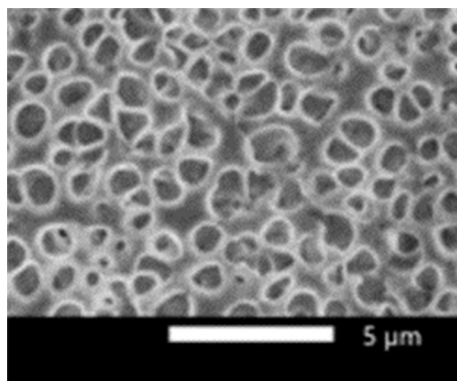
図8：加熱処理による高分子ネットワークの孔径の変化



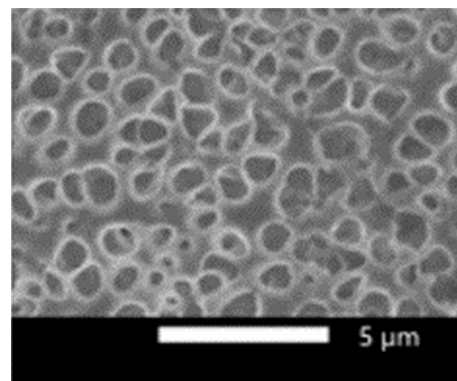
(a) 試料2



(b) 試料3



(c) 試料4



(d) 試料5

図7：加熱処理後の高分子ネットワークのSEM像

注：加熱温度：(a) 試料2; 40 °C、(b) 試料3; 60 °C、(c) 試料4; 80 °C、(d) 試料5; 100 °C。

---

液晶シートの利用温度範囲で高分子ネットワークの構造が熱的に安定であることを示している。

## 5. まとめ

本研究の高分子ネットワークの断面の平均的な孔径は、0.9 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  程度であり、120  $^{\circ}\text{C}$  程度までは加熱処理を行ってもほとんど変形しないことが明らかになった。このことは、高分子ネットワークの熱膨張率が低いことと一致した。これらの結果は、高分子ネットワークが熱的に安定で、実用的に用いられる温度範囲において、電場駆動に支障が起きるような変形がないことを示唆している。このような特性は、高分子ネットワークが、複数の架橋剤とモノマーとの共重合によって得られる架橋度の高い高分子 (氏家他, 2021) であることによって実現されていると考えられる。

## 引用文献

- Craighead, H. G., Cheng, J., and Hackwood, S. (1982). New display based on electrically induced index - matching in an inhomogeneous medium. *Applied Physics Letters*, Vol. 40, No. 1, 22-24.
- Doane, J. W., Vaz, N. A., Wu, B.-G., and Zumer, S. (1986). Field controlled light scattering from nematic microdroplets. *Applied Physics Letters*, Vol. 48, No. 4, 269-271.
- 液晶便覧編集委員会 (2000). 液晶便覧 第1版. 丸善.
- 氏家誠司・馬場潤一・那谷雅則 (2021). 調光液晶の動向. 成形加工, Vol. 33, No. 12, 420-424.

(受稿：2021年11月29日 受理：2021年12月14日)