

電場により配向制御した液晶性エポキシ樹脂の熱機械的性質

著者	原田 美由紀, 倉谷 英敏, 越智 光一
雑誌名	ネットワークポリマー
巻	26
号	2
ページ	91-97
発行年	2005-06-10
その他のタイトル	Thermo-mechanical Property of Liquid Crystalline Epoxy Resin Network Arranged by an Electric Field
URL	http://hdl.handle.net/10112/5818

電場により配向制御した液晶性エポキシ樹脂の熱機械的性質

原田 美由紀*・倉谷 英敏・越智 光一

概 要

ジアゾメチン型メソゲン基を有する液晶性エポキシ樹脂を電場の下で硬化した。得られた硬化物の異方性が偏光顕微鏡・広角 X 線回折測定・偏光顕微 IR により評価された。その結果、得られたネットワークは比較的規則正しく一定方向に配列していることが明らかとなった。また、その異方性ネットワークの熱的・機械的性質を検討するために動的粘弾性・線膨張係数測定・引っ張り試験などが行われた。これらの測定項目に対しても、ネットワークの異方性を反映した結果を示した。

1. 緒言

液晶構造を形成する単位であるメソゲン基を骨格構造中に含有した液晶性エポキシ樹脂はモノマー状態で液晶性を示す温度範囲を有するものを指す。すでに、多数の研究者によってメソゲン基の化学構造の異なる液晶性エポキシ樹脂の合成例が報告されている^{1~4)}。この樹脂は、硬化の際の条件を様々にコントロールすることによって、構築される三次元ネットワークの構造に規則性を付与できることが知られている。しかしながら、通常の硬化条件として用いられる温度を変化させるだけでは、硬化物に局所的な配列を多数持つポリドメイン構造を導入することはできるもののマクロに見ると等方性を示す構造となる^{5,6)}。マクロにも異方性を持たせた硬化物の調製^{7,8)}は、温度条件の変化だけでは困難であるため、それほど多く報告されていない。

本研究では、温度条件以外の因子として電場下と

いう特殊な条件のもとで、液晶性エポキシ樹脂の硬化反応を行うことを試み、その硬化物の異方性を評価するとともに熱的・機械的性質に与えるネットワークの異方性の影響を検討した。

2. 実験

2.1 試薬

エポキシ樹脂にはジアゾメチン型エポキシ樹脂 (DGEDAZM) を合成し用いた。

[I] ジアゾメチンベンゾールの合成

p-フェニレンジアミン 5.0g (東京化成株, 0.046mol) に対し、溶媒としてエタノール 60ml と DMSO 10ml を加え溶解させたものに、20ml のエタノールに溶解させた p-ヒドロキシベンズアルデヒド 11.3g (東京化成株, 0.092mol) を加えた。触媒である ZnCl₂ を微量加え 40℃ で 4 時間攪拌した。得られた粗結晶をエタノールで洗浄し乾燥させた。

[II] ジアゾメチン型エポキシ樹脂の合成

[I] で得られたジアゾメチンベンゾール 15.82g (0.05mol) とエピクロロヒドリン 92.52g (和光純薬株, 1.0mol) を加え約 20ml の DMSO を加えた。触媒であるテトラメチルアンモニウムブロマイドを微

* 関西大学工学部

〒 564-8680 大阪府吹田市山手町 3-3-35

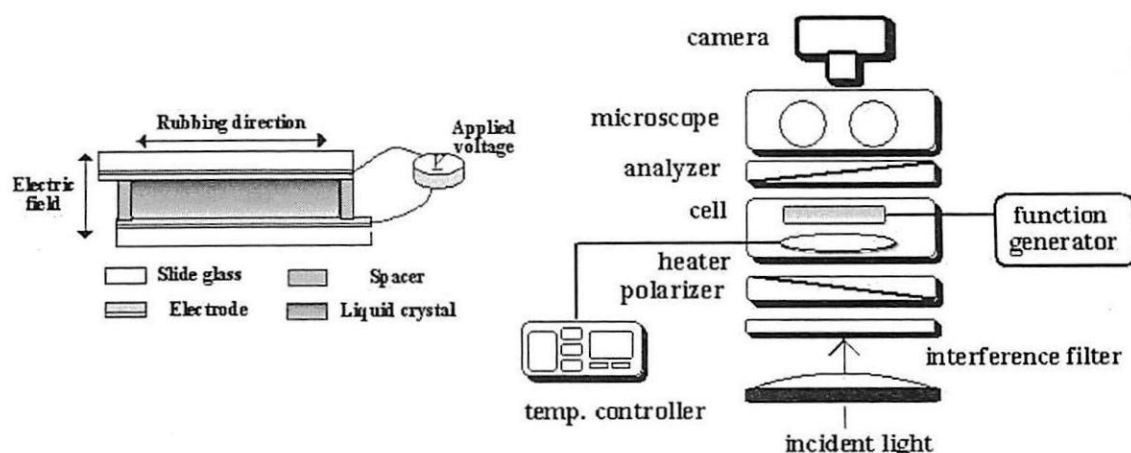
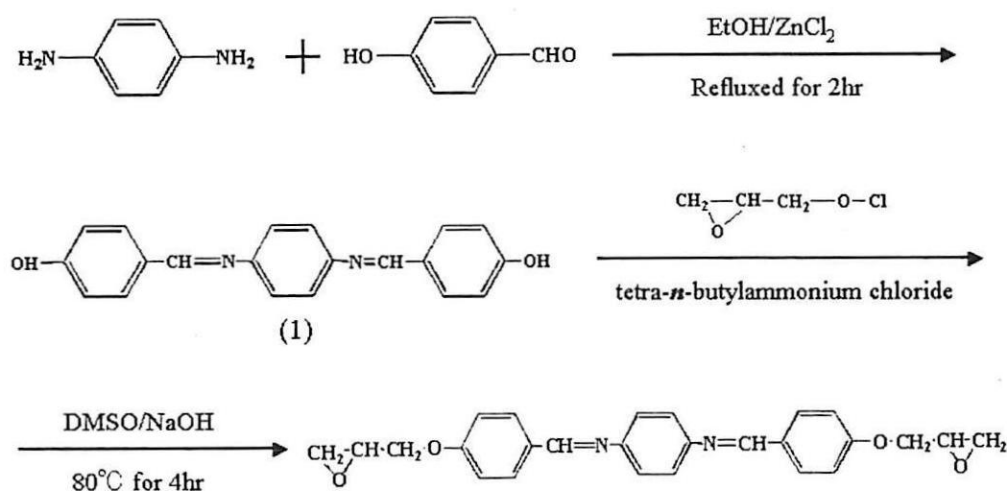


Fig. 1 Method of a sample preparation under a electric field



Scheme 1 Synthesis pathway for the diazomethine-diglycidylether (DGEDAZM).

量加え 80°C のオイルバス中で粗結晶を完全に溶解させ、その後 NaOH (4.8g) を溶解させた 50% 水溶液を約 1 時間かけ滴下した。その後 4 時間攪拌し、得られた粗結晶をクロロホルムで洗浄し目的の生成物を得た。

得られた生成物は NMR, IR, DSC 等で同定され、160°C から 195°C の温度範囲でネマチック相を示すことが確認された。

2.2 試料の調製

ジアゾメチン型エポキシ樹脂に硬化剤である 4,4'-ジアミノジフェニルエタン (以後 DDE と略記) を当量加え十分に乳鉢で混合した。液晶セルの作製には、透明電極 (ITO 膜) が塗布されたスライドガラス上にポリイミド薄膜を塗布したものを用いた。同じ方向にラビング処理したスライドガラス 2 枚の間

に樹脂・硬化剤の混合物を 50 μm のスペーサーを挟み、一旦加熱溶解して均一にした後、急冷することで液晶セルを作製した。この液晶セルをホットステージ上に設置し、直流電圧を印加することで硬化物の調製を行った。硬化条件は、電場下において 160 °C・2h, その後電場を印可しない

状態で 180 °C・4h + 200 °C・2h の後硬化を行った。

2.3 測定

液晶性の確認は偏光顕微鏡 (オリンパス製, BHSP) を用いて、ステージ上に温度制御可能なホットステージを設置し加温しながら行った。

DSC 測定は示差走査熱量計 (DSC220C, セイコー電子工業製) を用いて、昇温速度 5 °C/min で行った。

硬化物の異方性の確認は広角 X 線回折測定装置 (R-AXIS-IV, 理学電気製) を用いて行った。電圧・電流は 40 kV, 60 mA とし, X 線源には Cu を用いた。

また、偏光 IR 測定はフーリエ変換型赤外分光光度計 (SPECTRUM2000, PERKIN ELMER 社製) を用いて、分解能 4 cm⁻¹, 積算回数 64 回で透過法により行った。

動的粘弾性測定は非共振強制振動型装置 (Rheogel-E-4000, UBM 社製) を用いて引っ張りモードで行った。試料形状は $10.0 \times 5.0 \times 0.05$ mm のフィルム状とし、周波数 10 Hz, 変位振幅 $5.0 \mu\text{m}$, 昇温速度 $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 測定温度範囲 $-150 \text{ }^\circ\text{C} \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$ で行った。

線膨張係数測定は熱応力・歪装置 (TMA/SS-120C, セイコー電子工業(株)製) を用いて、温度変化に伴う試料長さの変化から求めた。試料形状は $7.0 \times 3.5 \times 0.05$ mm のフィルム状とし、昇温速度 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 荷重 2.0 gf, 測定温度範囲 $-100 \text{ }^\circ\text{C} \sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$, 引っ張りモードで行った。

$$\alpha = (dL/dT) \times (1/Lt)$$

ここで、 (dL/dT) は、試料長-温度曲線の接線の傾きであり (Lt) は温度 t での試料長である。

引張り試験は、熱応力・歪装置 (TMA / SS-120C, セイコー電子工業(株)製) を用いて、変位モード (変位速度 $30 \mu\text{m}/\text{min}$) で行った。試料形状は $7.0 \times 1.2 \times 0.05$ mm のフィルム状とした。

3. 結果及び考察

3.1 電場印加時における液晶性エポキシ樹脂モノマーの相構造変化

合成したジアゾメチン型エポキシ樹脂モノマーの電圧応答性を確認するため、セル内に一定量のモノマーを封入し $160 \text{ }^\circ\text{C}$ のホットプレート上で加熱した。このときの偏光顕微鏡観察結果を Fig. 2 に示す。電場を印加していない系は、ネマチック相に特有の複

屈折パターン (シュリーレン組織) を呈した。このことから、一定方向にラビング処理を行っているにも関わらずポリドメイン構造を形成し、マクロに等方性を保持していることが確認できる。また、2 V 程度の低い電圧を印加した場合には、複屈折パターンにはほとんど変化が現れなかった。これに対して、9 V の電圧を印可した系は、明るい線が規則正しく等間隔に並んだ縞状模様のウイリアムズドメイン構造⁹⁾を示した。さらに電圧を高く (27 V) すると、この縞状模様が乱れて非定常状態となり、いわゆる動的散乱モードとなることが確認された。これらのことから、印加する電圧は低すぎても高すぎても配列性の高い状態を保持して硬化することができないものと考えられ、熔融状態でウイリアムズドメイン構造を示す程度の電圧を印加するのが適当であると考えられる。

3.2 電場下におけるエポキシ樹脂の硬化及びその異方性

そこで、電場を印加せず硬化した系と印加電圧を 9 V として硬化したフィルムの相形態を偏光顕微鏡により確認した。その結果を Fig. 3 に示す。電場を印加せずに硬化した系 (Fig. 3 (a)) においては、シュリーレン組織が明瞭に観察されることからポリドメイン構造を有したネットワークが形成されていることが分かる。これに対して電場を印加しながら硬化した系 (Fig. 3 (b)) においては、視野全体が非常に明るく観察されるものの、特定の組織に起因する

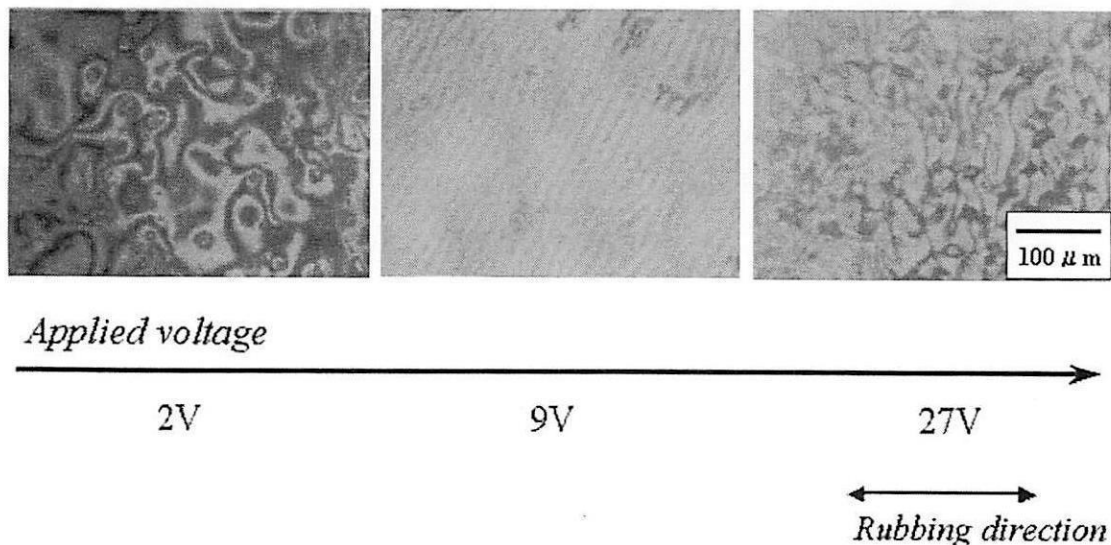


Fig.2 Polarized optical micrographs of the DGEDAZM monomer.

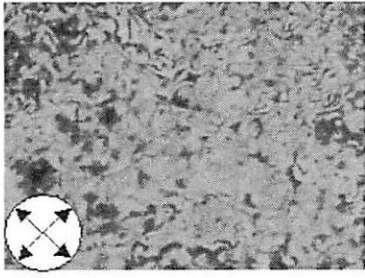
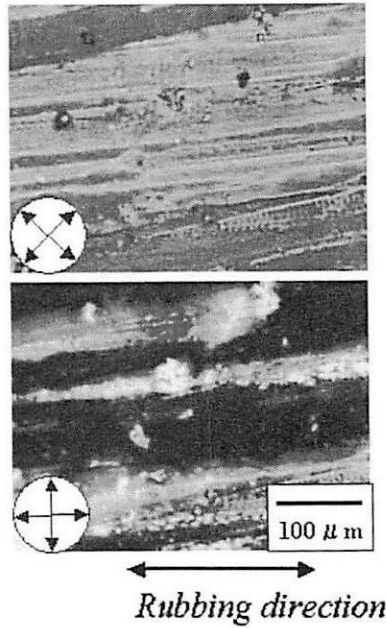
(a) *Non-electric field*(b) *Electric field (9V)*

Fig.3 Polarized optical micrographs of DGEDAZM/DDE system cured under a electric field.

ような模様は確認されなかった。また、この系における偏光顕微鏡観察を消光位 (Fig. 3 (c)) で行ったところ、視野は全体的に非常に暗く観察されることから、この系が異方性を持ったネットワークを形成しているものと考えられる。この結果から、電場を印加しながら硬化反応を行うことによって異方性硬化物の作製が可能であるものと考えられる。

そこで、この異方性を異なる手法においても確認するために、X線回折測定を行った。得られたラウエ像を Fig. 4 に示す。電場を印加せずに硬化した系においては、デバイ環が均一な円を形成しており硬化物がマクロに等方性であることが分かる。これに対して、電場を印加しながら硬化した系においては、輝点が局所に集約していることから異方性を持った

異方性ネットワークにおいてどの構造部位が配列に関与しているのかを調べるため、偏光 IR 測定を行った (Fig. 5)。ここで、偏光方向の定義は X 線回折測定により判断した異方性ネットワークの長軸方向とした。その結果、電場を与えずに硬化した系では平行及び垂直の偏光 IR の各吸収強度にほとんど変化が見られなかった。このことから、ネットワーク中の各結合がマクロでランダムに存在していることが確認できる。これに対して、電場下で硬化した系においては 1620 cm^{-1} 付近に見られる C=N 結合の伸縮振動に起因するピーク及び、 1600 cm^{-1} 付近に見られる芳香環の骨格振動に起因するピークにおいて各偏光 IR に対する吸収強度が変化しており、垂直の IR に比べ平行の IR をより多く吸収している

ことがわかる (C=N 伸縮振動: 二色比 $R = 0.16$, 芳香環骨格振動: $R = 0.23$)。また、 2877 cm^{-1} 及び 2924 cm^{-1} 付近に見られるメチレン基に起因するピークにおいてはほとんど強度に変化が見られなかった (C-H 対称伸縮振動: $R = 0.02$, C-H 非対称伸縮振動: $R = 0.00$)。これは C=N 結合・芳香環は比較的ネットワーク中で異方性を有しているもののメチレン鎖は比較的ランダムな状態で存在していることを示しており、ネ

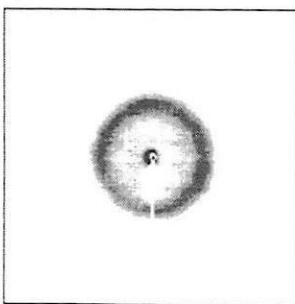
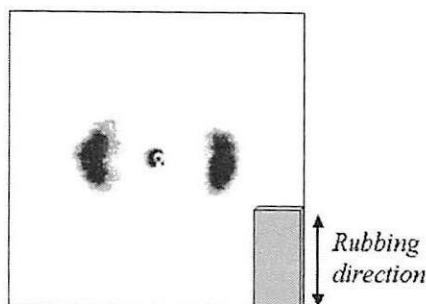
(a) *Non-electric field*(b) *Electric field*

Fig.4 Wide angle X-ray diffraction patterns of the DGEDAZM/DDE cured under the (a) non-electric and (b) electric field.

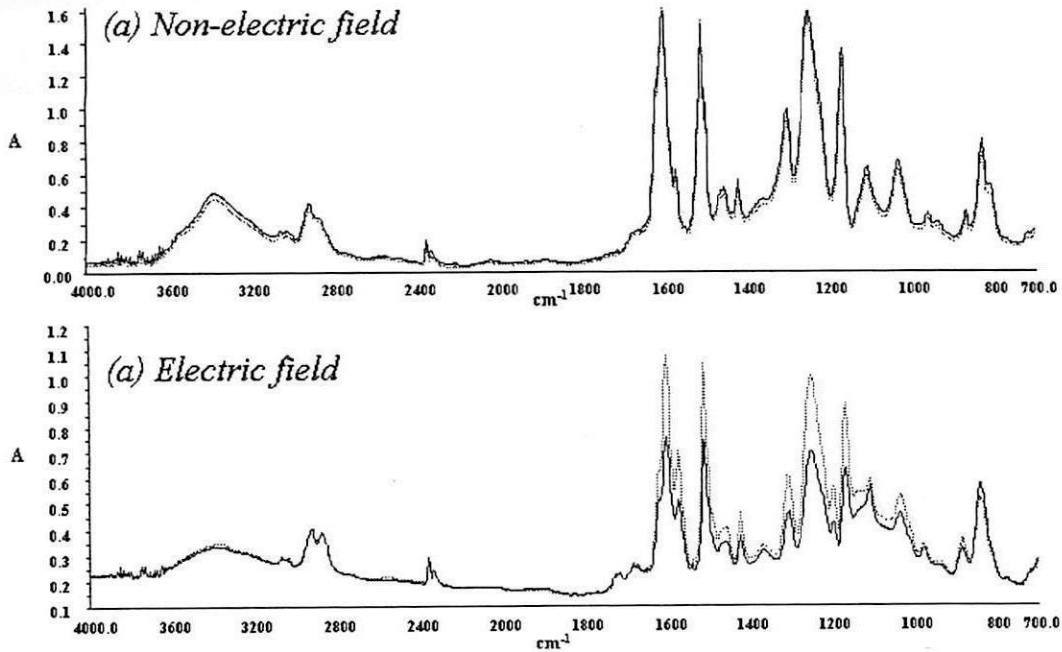


Fig.5 Polarized IR spectra of DGEDAZM/DDE cured under the (a) non-electric and (b) electric field. Parallel $A_{//}$ (—), Perpendicular A_{\perp} (··).

ネットワーク中では主にメソゲン基が高い配列性を保持しているものと考えられる。

3.3 電場硬化したエポキシ樹脂の熱的・力学的特性

電場を印加せず硬化したポリドメイン系、電場下で硬化した系の配列方向（ラビング方向と一致）及びそれと直交する方向の異方性硬化物に対する動的粘弾性挙動の温度依存性を Fig. 6 に示す。すべての系において、貯蔵弾性率は低温から高温領域にわたって比較的高い値を保持しており、200℃付近からガラス転移に伴う弾性率の若干の低下はあるものの、汎用のエポキシ樹脂硬化物に比べるとそのゴム状弾性率の値は非常に高い値を保持していることが分かる。特に、電場硬化系においては配列方向に対する弾性率は非常に高い値を示すのに対して、それと直交する方向の弾性率は約 1/2 程度の低い値を示している。これは、配列したネットワークの共有結合方向に対する弾性率は高いのに対して、それに直交する方向では分子間力が主に影響するためであるものと考えられる。また、ポリドメイン系はこれらの硬化系と比較するとその中間程度の弾性率を示している。硬化物内に多数存在するドメイン中ではメソゲン基が特定の方向に配列しているものの、その

配列方向はドメインごとに一定ではないため、配列方向の異なる電場硬化系の中間程度の弾性率を示したものと考えられる。また、 $\tan \delta$ 曲線においてもすべての系が比較的小さなピークしか示さないことから、メソゲン基の導入によってネットワークの運動性がかなり抑制されていることを示すものと考えられる。

次に、硬化物の熱膨張性を検討するため線膨張係数測定をおこなった。Fig. 7 にその結果を示す。すべての系において 200℃付近から膨張係数の急激な

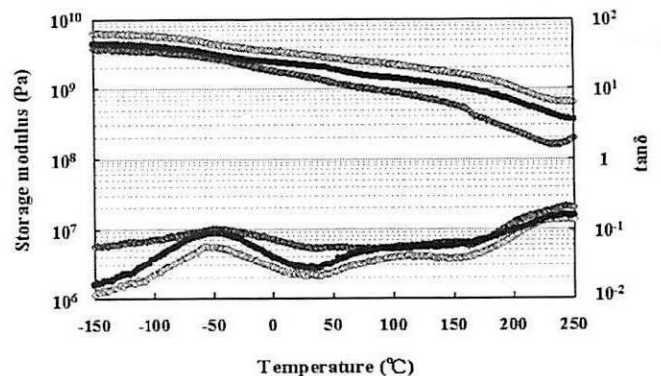


Fig.6 Dynamic mechanical property of the DGEDAZM/DDE system.
 (●): non-electric field (polydomain),
 (◆): electric field (monodomain //),
 (◇): electric field (monodomain ⊥)

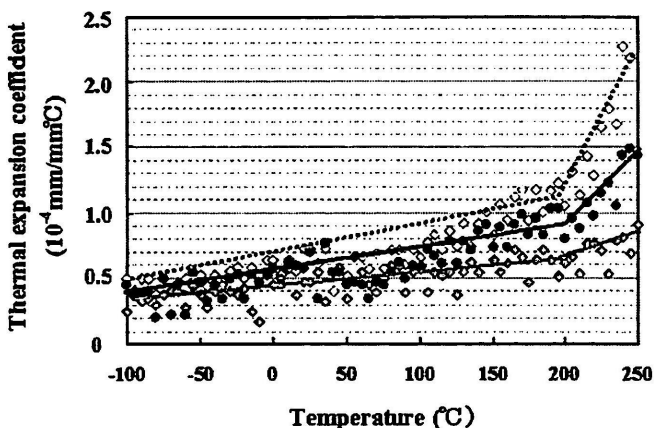


Fig.7 Thermal expansion coefficient of the DGEDAZM/DDE system.
 (●): non-electric field (polydomain),
 (◆): electric field (monodomain //),
 (◇): electric field (monodomain ⊥)

増加が観察される。先に示した動的粘弾性の測定結果においても $\tan \delta$ ピークが観察されることから、ガラス転移に伴って系の膨張率が増加したことを示すものと考えられる。また、電場を印加した系の配向方向では膨張係数の増加は非常に小さく、温度変化に伴う膨張がほとんど起こらないことを示している。これに対して、それと直交する方向においては逆にポリドメイン系よりも遙かに大きな膨張係数を示している。配列方向には共有結合による相互作用が強いと考えられるためそれほど膨張しないが、それと直交する方向には分子間力が主に働くものと考えられ比較的膨張しやすいという傾向を示したものと考えられる。これらの結果からも、ネットワークの異方性が膨張係数に反映されていることが分かる。

次に、力学的性質を調べるために引っ張り試験を行った。得られた各系の応力-歪み曲線を Fig. 8 に示す。この結果から、ポリドメイン系に比べ電場により配列した系では配列方向には破断応力が非常に高くなり、それと直交する方向へはそれほど高い値を示さないことが分かる。また、曲線の傾きから得られる弾性率についても同様の傾向を示している。この結果は、先の動的粘弾性測定により得られた結果とよく一致しており、力学的性質においても異方性となっていることが分かる。

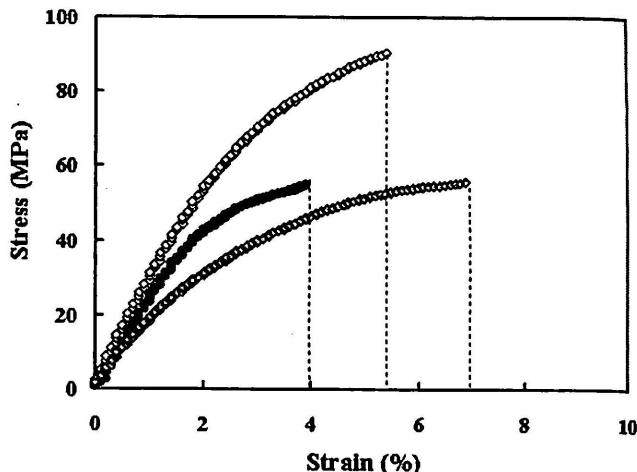


Fig.8 Stress-Strain curves of the DGEDAZM/DDE system.
 (●): non-electric field (polydomain),
 (◆): electric field (monodomain //),
 (◇): electric field (monodomain ⊥)

4. 結論

ジアゾメチン型エポキシ樹脂を電圧下で反応させることによって硬化物を調製した。偏光顕微鏡観察、X線回折及び偏光IR測定から、この系がマクロに異方性を持ったネットワークを形成していることが示された。このように異方性もつネットワークは、熱的、力学的な特性においてもその配列を反映することが明らかとなった。

参考文献

- 1) G. G. Barklay, C. K. Ober, K. I. Papathomas and D. W. Wang, *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.*, 1992, 30, 1831-1843
- 2) J. Y. Lee, J. Jang, S. M. Hong, S. S. Hwang and K. U.Kim, *Polymer*, 1999, 40, 3197-3202
- 3) W. Mormann, M. Brocher and P. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.*, 1997, 198, 3615-3626
- 4) J. S. Grebowicz, *Macromol. Symp.*, 1996, 104, 191-221
- 5) A. Shiota and C. K. Ober, *J. Polym. Sci. Part A; Polym. Chem.*, 1996, 34, 1291-1303
- 6) E. J. Choi, H. K. Ahn, J. K. Lee and J. I. Jin, *Polymer*, 2000, 41, 7617-7625
- 7) B. C. Benicewicz, M. E. Smith, J.D. Earls, R. D. Priester Jr., S. M. Setz, R. S. Duran and E. P. Douglas, *Macromolecules*, 1998, 31, 4730-4738
- 8) A. Shiota and C. K. Ober, *Macromolecules*, 1997, 30, 4278-4287
- 9) 松本正一、角田市良、液晶の基礎と応用、工業調査会、1991

[Original]

Thermo-mechanical Property of Liquid Crystalline Epoxy Resin Network Arranged by an Electric Field

Miyuki HARADA* and Hidetoshi KURAYA, Mitsukazu OCHI

*Faculty of Engineering, Kansai University
(3-3-35, Yamate-cho, Suita, Osaka, 564-8680 Japan)

Synopsis

A Liquid crystalline epoxy resin containing a diazomethine type mesogenic group was cured under an electric field. The anisotropy of the cured system was evaluated using polarized optical microscopy, wide angle X-ray diffraction and polarized microscopy FT-IR measurement. As the results, it was clarified that the network chains of cured system existed in an arranged state in a fixed direction. Moreover, dynamic mechanical analyses, thermal expansion measurement and tensile test were carried out to investigate the thermo-mechanical properties of the anisotropic network. The resulting behavior reflected the character of anisotropy network structure.

(Received September 26, 2004)