

## 3P077

### シアノビフェニル型分子保護 Pd ナノ粒子を添加した液晶 5CB の調製と特性

(山口東理大・工<sup>1</sup>, 中部大・工<sup>2</sup>)

善明 あかり<sup>1</sup>, 大久保 朱莉<sup>1</sup>, 山本 康平<sup>1</sup>, 沖 功士<sup>1</sup>, 井口 眞<sup>1</sup>, 藪内 一博<sup>2</sup>

#### Preparation and Function of Liquid Crystal 5CB

#### Doped with Pd Nanoparticles Stabilized by Cyanobiphenyl Derivatives

(Tokyo Univ. of Sci., Yamaguchi<sup>1</sup>, Chubu Univ.<sup>2</sup>)

Akari Zenmyo<sup>1</sup>, Akari Ohkubo<sup>1</sup>, Kohei Yamamoto<sup>1</sup>, Koji Oki<sup>1</sup>, Makoto Inokuchi<sup>1</sup>, Kazuhiro Yabuuchi<sup>2</sup>

### 1. 序

金属ナノ粒子を添加した液晶表示素子が良好な電気光学特性を示すことが報告されている。この方法では、ナノ粒子を液晶に分散させるための保護分子が重要となる。本研究では、5CB 類似のシアノビフェニル部位をもつ保護分子を用いた Pd ナノ粒子を調製し、それを添加した液晶の配向秩序について相転移挙動と電気光学特性に対する保護分子の効果から考察した。対象とした保護分子は、Fig.1 に示す低分子保護剤 (A, n=4, 5, 6, 7) と高分子保護剤 (B, n=5, 10) である。

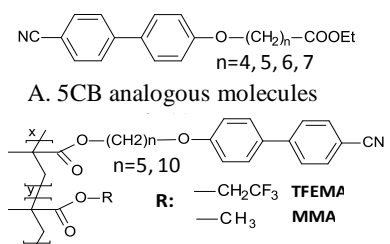


Fig.1 Chemical structures of cyanobiphenyl-based ligand molecules

### 2. 実験方法

低分子保護剤は鎖長 n=4, 5, 6, 7 の臭化カルボン酸からエチルエステルを合成し、4-シアノ-4'-ヒドロキシビフェニル(HCB)とのエーテル化反応より目的物を得た。高分子保護剤は HCB と 5-クロロ-1-ペンタノールまたは 10-クロロ-1-デカノールのエーテル化後、メタクリル酸クロリドとの縮合反応から得た合成モノマーとメタクリル酸メチルとの原料比 1: 3, 1: 10 の共重合体(MMA 型)及び、メタクリル酸 2,2,2-トリフルオロエチルとの共重合体(TFEMA 型)を合成した。酢酸 Pd と保護剤の THF 溶液から光還元法により調製したナノ粒子及び保護剤を 5CB に 0.01~0.3 wt% で混合し、5CB への相溶性と相転移挙動を偏光顕微鏡及び DSC(NETZSCH DSC204F1)を用いて調べた。また、試験用液晶セル(d=5 μm)に注入し、電気光学特性(大塚電子 LCD5200)を測定した。

### 3. 結果と考察

#### (1) Pd ナノ粒子

低分子保護剤を用いた場合、THF 中に良好に分散した Pd ナノ粒子が得られた。TEM 観察による粒径は n=4 で 3.5 nm、n=5 で 1.4 nm、n=6 で 1.5 nm、n=7 で 2.1 nm であった。高分子保護剤の場合も THF 中に良好に分散した粒径 2-3 nm のナノ粒子が得られた。

#### (2) 5CB との相溶性と相転移温度

**低分子保護剤** 5CB はナノ粒子と保護剤の添加量が増えると流動性を失い、0.3 wt% では凝固した。Fig.2 にナノ粒子と保護剤のみを添加した 5CB の相転移温度( $T_{ni}$ )の濃度依存性を示す。保護剤添加(点線)では、 $T_{ni}$  は n=4, 5, 6, 7 の順にかつ添加量が増えるほど高くなる。また、ナノ粒子添加(実線)では、n=5 の  $T_{ni}$  は濃度に応じて低下するが、n=4, 6, 7 は添加量が 0.1% または 0.2% まで上昇

し、さらに増えると下降を示した。

**高分子保護剤(MMA 型)** ナノ粒子の添加では、 $T_{ni}$ は濃度に依存して明瞭に低下し、さらに  $n=5$  1:3,  $n=10$  1:3,  $n=10$  1:10 の CB 部位の割合が高い順に  $T_{ni}$ は低下した。このことは、CB 部位が 5CB に強く作用することを示している。保護剤添加の場合は、おおよそ添加量に応じて  $T_{ni}$ は低下するが、ナノ粒子添加の  $T_{ni}$ との間に低分子型のような明瞭な上下の関係は見られない。

低分子型保護剤では、ナノ粒子と保護剤の共存によって  $T_{ni}$ は明らかに低下するが、高分子型ではナノ粒子との共存による明瞭な効果は見られない。相転移温度の高低は、添加による液晶の配向秩序の強弱と関係し、低分子型直鎖保護分子は配向を強め、ナノ粒子と高分子保護分子は弱める効果があると考えられる。

### (3) 電気光学特性

**低分子保護剤** Fig.3 に保護分子のアルキル鎖  $n=4, 5, 6, 7$  と閾値・飽和電圧の関係を示す。閾値・飽和電圧は保護剤のみの添加によって 5CB よりわずかに低くなるが、Pd ナノ粒子の添加によって飽和電圧で 0.7 V、閾値電圧で 0.4 V 程度上昇し、5CB よりも高くなる。このことは、Fig.2 で示した相転移温度  $T_{ni}$ のナノ粒子添加による低下と鎖長依存性が電気光学特性と関連することを示唆している。

**高分子保護剤** MMA 型の場合、保護剤( $n=5$  1:3,  $n=10$  1:3)添加では作動電圧は濃度に依存して低下した。一方、ナノ粒子添加の場合、低電圧化の効果が見られたが、明瞭な濃度依存性は見られない。TFEMA 型( $n=10$  1:3, 1:10)の場合、ナノ粒子・保護剤添加とも作動電圧は 0.1wt% 添加で -0.1 V 程度のわずかな低下が観測された。TFEMA 型の電気光学特性と  $T_{ni}$ には MMA 型との顕著な相違は見られず、5CB に対してはフッ素原子導入による明確な差は見られなかった。

液晶にナノ粒子を添加する方法において、5CB の電気光学特性は、保護分子の形状、鎖長、官能基に依存しており、適切な分子でナノ粒子を保護することによって液晶表示素子の電気光学特性を改善できると期待される。そのためには、配向秩序の指標となる相転移温度と電気光学特性の関係を、回転粘性率や弾性定数などの物性測定を通して明らかにすることが必要である。

(1) 善明、沖、近藤、井口、籾内 日本化学会中国四国支部西日本大会(2011) 2P-22

(2) 善明、沖、山本、井口、籾内 日本化学会第 83 回春季年会(2012) 3PD-030

・本研究は、文部科学省「地域イノベーションクラスタープログラム」(山口グリーン部材クラスター)の助成を受けて行っている。

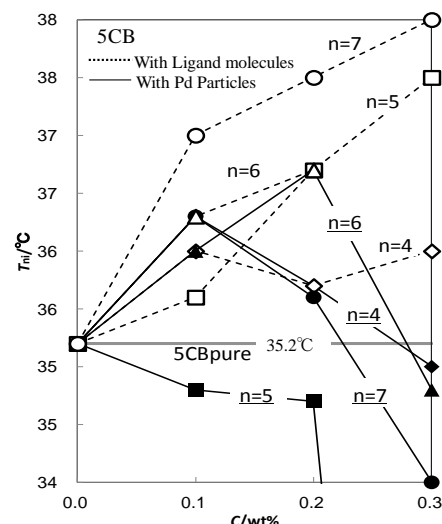


Fig.2 N-1 phase transition temperature of 5CB doped with Pd particles and 5CB analogous ligand molecules

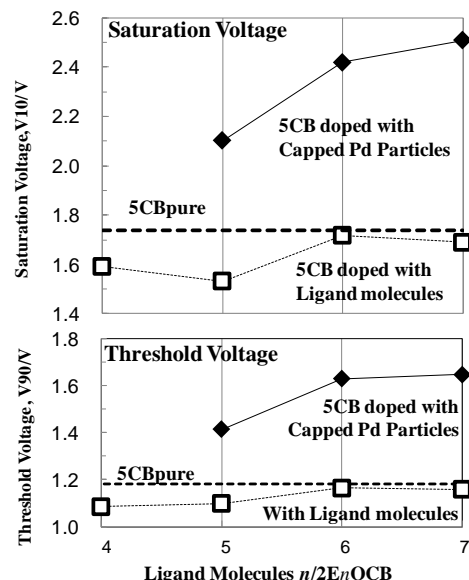


Fig.3 Electro-optical properties of 5CB doped with Pd particles and 5CB analogous ligand molecules