

(様式第4号)

液晶エラストマーの構造のシアノ基型メソゲン基濃度依存性 Cyano Type Mesogenic Unit Concentration Dependency on Structure of Liquid Crystal Elastomer

岡部 弘高

Hiroataka Okabe

九州大学大学院工学研究院エネルギー量子工学部門

Department of Applied Quantum Physics and Nuclear Engineering, Faculty of
Engineering, Kyushu University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

液晶エラストマー(Liquid Crystal Elastomer)は高分子液晶を架橋したもので、電圧印加により形状変形を引き起こすので、アクチュエータとして期待されている。電界応答性がよいシアノ基を持つ液晶分子からなる液晶エラストマーを作成し、その特性を調べている。今回の実験ではこれまでより架橋濃度が小さいものを調べ、室温付近でリエントラントネマチック相の出現が示唆された。

(English)

The liquid crystal elastomer (LCE) is one of the electric-field responsive polymers, and expected to apply to artificial muscles and soft actuators. We introduced a cyano group to the mesogenic unit to improve the electric property of LCE. In this study, we investigated the sample crosslinked by lower concentration, and found that the reentrant nematic phase emerged in room temperature.

2. 背景と研究目的：

液晶エラストマーは高分子網目に液晶分子(メソゲン基)を組み込んだゴム状のもので、液晶分子の方向を揃えて合成する方法が開発されてから注目を集めている。この様な液晶エラストマーに電圧を加えると液晶分子が回転し、体積変化なしに形状が変形する。電圧を取り除くと、元の形に戻る。体積変化が無いので繰り返し使用に強く、液晶分子の一斉回転なので応答速度が速く、様々なサイズのものを合成できるという優れた点があり、液晶分子を高分子主鎖として組み込んだ主鎖型液晶エラストマーは人工筋肉に、我々がここで研究対象としている液晶分子を側鎖として組み込んだ側鎖型は極小サイズのアクチュエータにと幅広い分野への応用が期待されている。また、液晶エラストマーは温度でも変形し、さらに液晶分子に由来する有用な光学特性を持っているので、それらを利用した素子としても期待されている。

我々は、大きな電気双極子モーメントを持つシアノ基を持つ液晶分子を導入した液晶エラストマーを合成し、電界応答性の改善を図った。しかし電界応答性の大きな向上は見られなかった。そこで、シアノ基型の特徴や構造などの基礎物性を調べて、今後の設計指針としたいと考えている。これまでの X 線回折実験で、液晶分子がスメクチック相となり、層厚は液晶分子に占めるシアノ基型が 50%では一般の液晶と同じく温度の上昇とともに厚くなるのに対し、70%と 100%では薄くなるのが分かっている。本課題の目的は、架橋濃度が小さく、シアノ基をさらに増やした新たな試料を合成したので、その層構造の温度変化を調べることである。

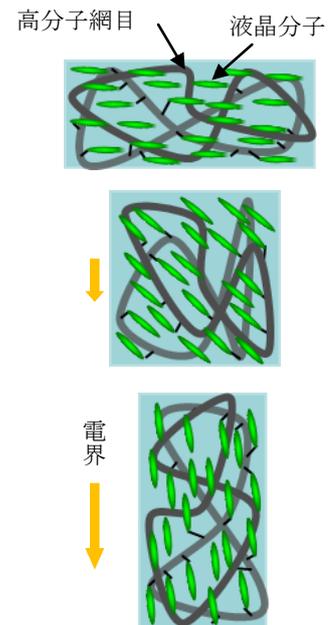


図1 液晶エラストマーの電界応答

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

液晶エラストマー試料は、図2の分子から合成したものである。今回は従来型の末端にメトキシ基を含む液晶分子であるメソゲン基のメトキシ基をシアノ基に置き換えたシアノ型メソゲン基をポリメチルシロキサンの側鎖として結合させ、ヒドロキノン型架橋分子でゲル化させたものである。架橋分子濃度4%である。架橋剤は液晶分子に入れ替わるようにエラストマーに入るのので、同じシアノ基型100%でも架橋剤の濃度が小さいほど、エラストマー中でのシアノ基型液晶分子の濃度は大きくなる。

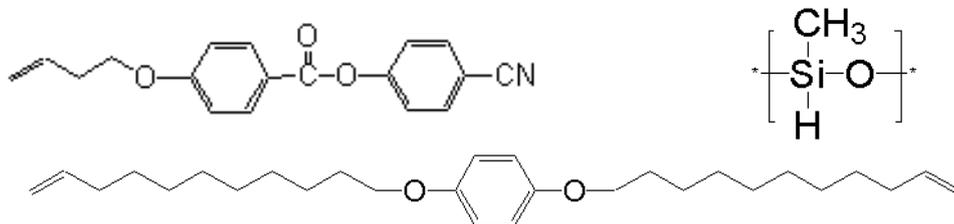


図 2 液晶エラストマーのメソゲン基と高分子主鎖および架橋分子

液晶分子の配向が揃ったモノドメイン液晶エラストマーは2段階で合成を行った。形状が維持できるほど反応が進んだ段階で取り出し、それ以後は応力を加えながら最後まで反応を終わらせた。

測定はBL15の小角X線散乱装置を用いた。X線のエネルギーは8keVで、図3のように、試料からイメージングプレートまでのカメラ長は200mmで、イメージプレートシステムで散乱(回折)強度を2次元で記録した。試料部は温度をコントロールし、散乱プロファイルの温度変化を測定した。

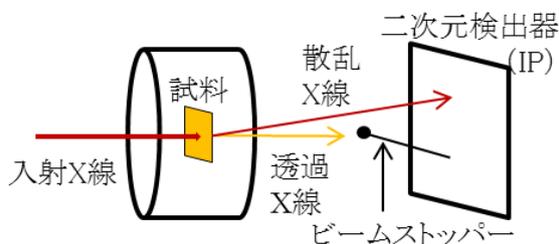


図 3 X線小角散乱測定装置の配置

4. 実験結果と考察

図 4 にスメクチック相構造の典型的な回折パターンを示す。メソゲン基が横に並んだ間隔に相当する広角側の波数に広がった回折ピークがみられる。小角側には液晶分子が層状に並んだスメクチック相の層厚に相当する小角側波数に円弧型の回折ピークが見られる。広角側と小角側の回折ピークはおおよそ 90 度回転した方位角で現れている。この回折パターンでは、配向が悪く、広角側、小角側とも広がりが大きい。

試料の温度を 125°C に上げた後に室温まで冷却しながら撮影した 125°C、60°C、27°C における回折パターンを図 5 に示す。125°C では液晶分子はアイソトロピック相となっており、液晶分子の大きさに相当する波数では等方的で広がったピークが見られる。小角側には明確なピークは見られず、スメクチック相構造も全く残っていないことが確認できる。

次に 60°C まで温度が下がった状態では内側の小角側に円弧状の回折ピーク(層構造に由来する)が現れていることがわかる。広角側のピークも若干シャープになっている。またアイソトロピック相のように等方的ではなく、広角側、小角側

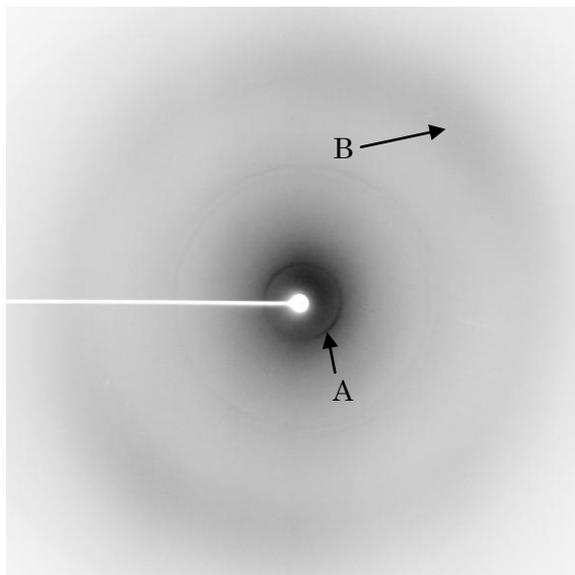


図 4 X線回折パターンの一例:Aの円弧状のパターンはスメクチック相の層厚に対応し、Bは液晶分子間に対応する。

の点線楕円で示した辺りが強くなっており弱く配向していることが分かる。

さらに温度が下がった 27°C の回折パターンでは、広角側のパターンには 60°C との明確な違いは見られないが、小角側の回折ピークは明らかに弱くなっている。これまでに実験を行った他の架橋濃度の試料でも 60°C 辺りで小角側回折ピーク値が最大となる傾向はあったが、室温付近で小角側ピークがこれほど弱くなった試料はなかった。

以上の結果から、室温近辺では液晶分子の相構造が無くなりつつあることを示しており、液晶分子の配向方向に明確な変化は見られないことから、スメクチック相の下にネマチック相が現れている可能性が高い。通常、ネマチック相はスメクチック相より対称性が高い相なので、スメクチック相よりも高温で現れる。そこで、このようにスメクチック相よりも低温で現れるネマチック相はリエントラントネマチック相と呼ばれている。リエントラントネマチック相が観測された液晶はシアノ基を持つものだけであり、双極子モーメントを打ち消すようにダイマーが形成されることがリエントラントネマチック相の原因と推測されていることから、この試料でもダイマーの形成とリエントラントネマチック相の出現が起きていると推測される。

5. 今後の課題：

大きな電気双極子モーメントを持つシアノ基を持つ液晶分子を導入した液晶エラストマーを合成し、電界応答性の改善を図ったが、液晶分子がダイマーを形成するために電界応答性の改善ができないことが分かった。今後はダイマーを作らないような方法（シアノ基濃度を下げる、電界印加の上で重合させるなど）を検討する必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

現在 1 編投稿中

7. 参考文献

1. Liquid Crystal Elastomers (International Series of Monographs on Physics), Mark Warner, Eugene Michael Terentjev, Oxford University Press, USA
2. Multifunctional liquid crystal elastomers: Large electromechanical and electro-optical effects, S. Hashimoto, Y. Yusuf, S. Krause, H. Finkelmann, P. E. Cladis, H. R. Brand, S. Kai, Appl. Phys. Lett. 92, 181902 2008
3. Trifunctionally Cross-Linked Liquid Single Crystal Elastomers: Swelling Dynamics and Electromechanical Effects, D. U. Cho, Y. Yusuf, P. E. Cladis, H. R. Brand, H. Finkelmann, S. Kai, Jpn. J. Appl. Phys., 46, pp.1106-1113, 2007
4. Temperature Dependence of Electromechanical Effects in a Swollen Polydomain Liquid Crystalline Elastomer, J. H. Huh, J. Xin, Y. Yusuf, S. Kai, J. Phys. Soc. Jpn., 74 pp.242-245, 2005

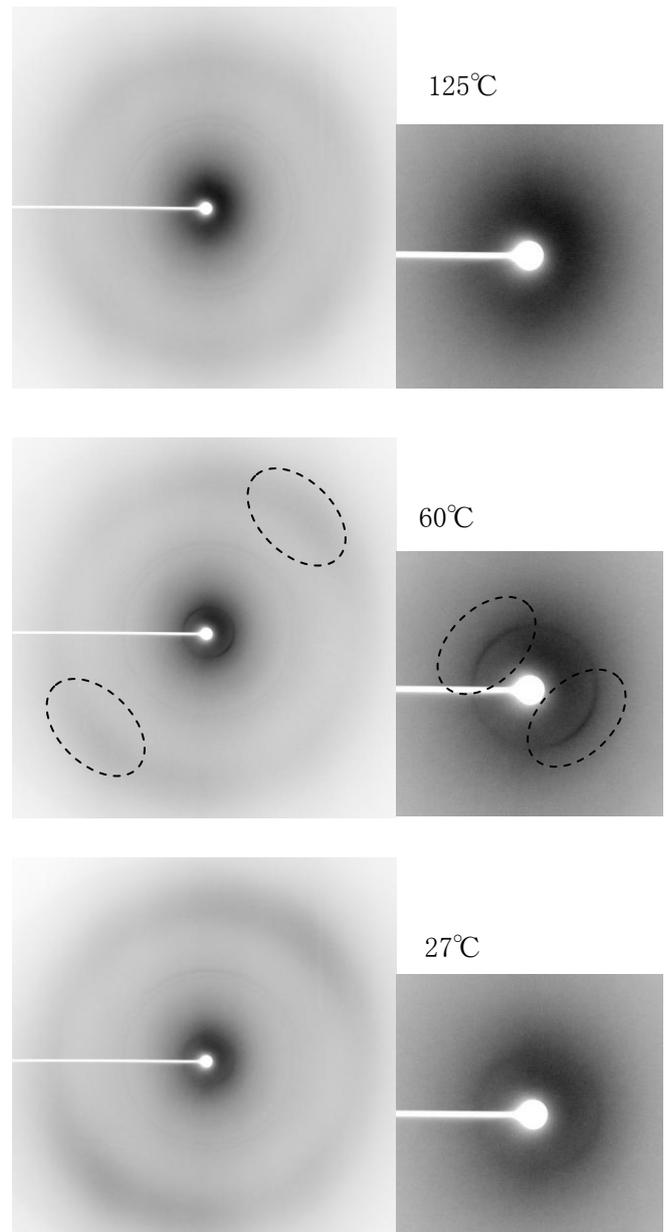


図 5 125°C、60°C、27°C の X 線回折パターン
右は中央部を拡大したもの

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

- ・液晶エラストマー

高分子液晶を架橋したもので、電圧印加で液晶分子の配向変化が起き変形するので、アクチュエータとして期待されている。

- ・X線小角散乱

単色X線の物質による小さい散乱（回折）角で生じる散乱（回折）。物質内に密度の異なる1～100nm程度の領域があるとき、これらが散乱（回折）体となって生じる。