

(1) SAXSによる液晶エラストマーの構造および相解析

岡部 弘高 九州大学大学院工学研究院

1. はじめに

液晶エラストマー(Liquid Crystal Elastomer: LCE)は図1のように液晶分子(メソゲン基)を高分子ネットワークに組み込んだもので、液晶の異方的性質とゴム弾性を併せ持つ物質である。図1に示したように、LCEは電荷印加により内部のメソゲン基が回転を起こし、それに伴って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。LCEにはメソゲン基の高分子鎖への結合方式によって図2のような側鎖型と主鎖型があり、側鎖型が素子など、主鎖型がロボットなど、様々な分野のアクチュエータとして応用の可能性を秘めている。

また、多くのアクチュエータが体積変化によって駆動されるために、繰り返し使用に対し破壊し易いのに対し、LCEは体積変化を伴わない形状変形であるため繰り返し使用に強く、形状変形がLCE内の液晶性分子の配向変化に起因していることから応答速度が速いのも優れた点である。

我々はLCE実用化のため、側鎖型において電界応答性の高いシアノ基型メソゲン基を、濃度を変えて導入した液晶エラストマーを新たに合成した。その膨潤、電界応答などには、これまでのものとは違う特性が現れ、より詳細な分析を行うためには、その構造や相を明らかにする必要性が生じた。また主鎖型においては、変形の機構を明らかにするためにメソゲン基回転の様子を明らかにする必要性があった。

そこで本研究では、X線の特徴が優れた放射光による実験を行って、その構造および相を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

実験ではBL15又はBL11の小角X線散乱装置を用いた。X線のエネルギーは8keVで、ビームの大きさは0.6×0.6mm²であった。イメージングプレートまでのカ

メラ長は約200mmである。図3に実験の概略と散乱像の一例とメソゲン基の配列の様子を示した。LCEで散乱されたX線は一方向に配向したメソゲン基の間隔に相当する波数に緩慢な散乱ピーク(図中2)を生じる。緩慢になるのはメソゲン基が一般の液晶と同じく運動性を保っているためである。また、小角側にメソゲン基の長さ、又は層厚に相当する波数にピーク(図中1)が表れる。広角側と小角側のピークが成す角(図中β)はメソゲン基がネマチック相やスメクチックA相の場合には90度、同C相の場合は90度より小さくなる。

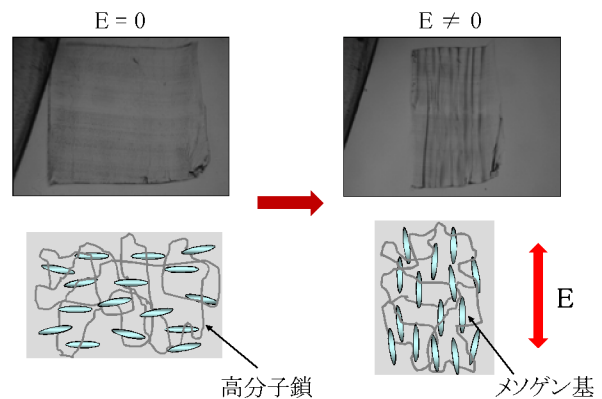


図1 液晶エラストマーの電界応答

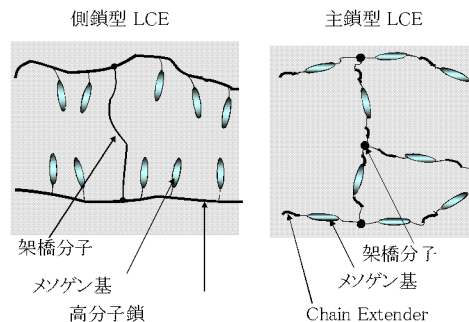


図2 側鎖型と主鎖型液晶エラストマー

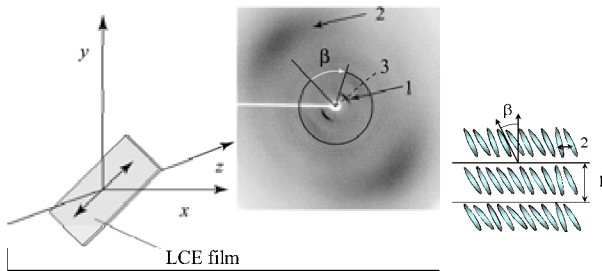


図3 実験の概略

3. 結果と考察

図4にシアノ基100%試料の小角側のスメクチック相の層厚由来の散乱の方位角プロファイルを示す。室温側ではピークが広く低いが、温度が上がるにつれてピークが鋭くなり、60°C辺りで最も高くなっていることが分かる。図5と6は層の厚さと、ピークの半値幅を示した。図より、層厚は高温ほど薄くなり、層の半値幅が60°Cで最も小さくなっている。即ち、60°Cではスメクチック性が最も強く、低温ではスメクチック性が弱くなっていることが分かった。

この結果から、温度が低くなるにつれてシアノ基型メソゲンがダイマーを形成して層厚が平均として大きくなり、ダイマーを形成することでスメクチック相からサイボタクチックネマチック相へと転移していることが分かった。

図7(a)~(d)は0、14、16、18gの錘で力を加え測定した主鎖型LCEの回折像である。同図(a)から、小角側に4つのピークが見られ、LCEのメソゲン基がスメクチックC相を成していることが分かる。広角側のピークに着目すると、(a)と(b)から、錘が無い状態から錘が14gになるまでの変化は小さく、(c)より16gで回転をはじめ、(d)では18gで回転が終了していることが分かる。また、小角側のピークは(c)で一旦判別できなくなっており、このことから、メソゲン基が回転を始めると共にスメクチック相の層構造が崩れ、メソゲン基の回転が終わると同時に再度層構造が出来ることが分かる。層の法線方向の弾性率は大きいので、層の回転には相当のエネルギーが必要と考えられる。このことが、ネマチック相をなすLCEに比べてメソゲン基が回転し難く、さらに層の回転が起こる応力を閾値として急激に回転が起こる原因となっていると考え

られる。

以上の結果より、メソゲン基の相やメソゲン基の相互作用とLCEのアクチュエータとしての特性の関係が明らかになった。今後は、メソゲン基や相を用途に応じてコントロールしてゆくことが重要となるであろう。

参考文献

1. Liquid Crystal Elastomers, M Warner, E. M. Terentjev ed, Oxford University Press, Oxford 2007

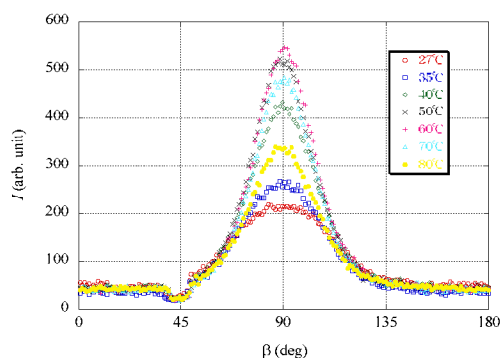


図4. シアノ基型100%試料の方位角プロファイルの温度変化

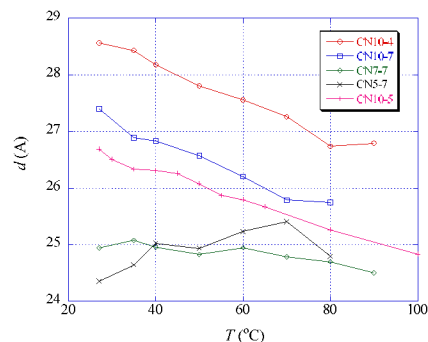


図5. 各試料スメクチック相層厚の温度変化：図中記号 CNXX-?はXXがシアノ基型メソゲン基の割合(×10%)、?が架橋剤濃度を表す。

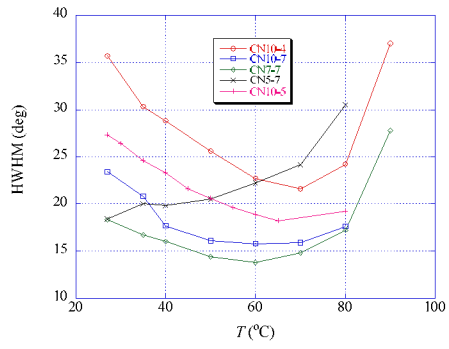


図6. スメクチック相の層による散乱の方位角プロファイルの半値半幅の温度変化

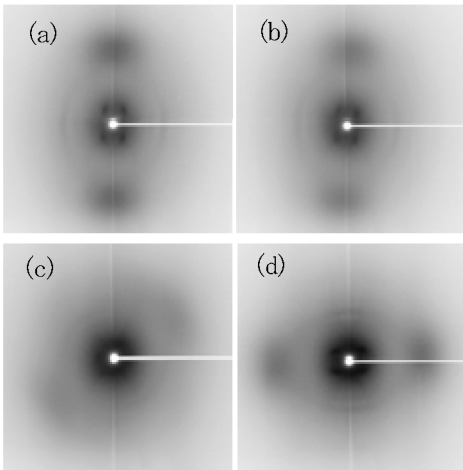


図7. 錘で応力を加えた時の回折パターン