

(様式第4号)

## シアノ基型液晶エラストマーの長周期構造解析 Long range structural analyses of cyano type liquid crystal elastomers

岡部 弘高  
Hirotaka 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、異方的性質とゴム弾性を併せ持っている。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、シアノ基の双極子によって室温付近で液晶分子のダイマーが形成されていることが確認できた。

#### (English)

The liquid crystal elastomer (LCE) is one of the electric-field responsive polymers, and expected to apply to artificial muscles and soft actuators. In this study, we introduce a cyano group to the mesogenic unit to improve the electric property of LCE, and investigate the alignment of the mesogenic units. From X-ray diffraction profiles, we found that the dimers of mesogenic units were formed about 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、人工筋肉から極小サイズのアクチュエータまで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。しかし予想に反し、このエラストマーで電界応答性の大きな向上は見られなかった。そして、導入したシアノ基の濃度を変えると硬さや液晶に浸した時の膨潤し易さが特異的に変わり、シアノ基を導入していないエラストマーとは違う特性が現れた。その原因は、液晶分子の配向状態がこれまでと異なっているためと考えられる。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%では薄くなることが分かっている。本課題では小角領域のより詳細な測定を行ってスメクチック相の特性についての知見を得ることである。

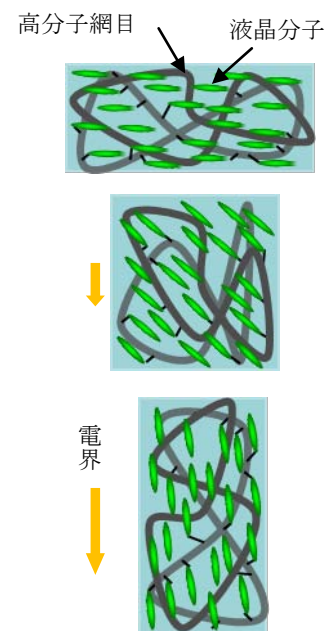


図1 液晶エラストマーの電界応答

### 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4~7%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。

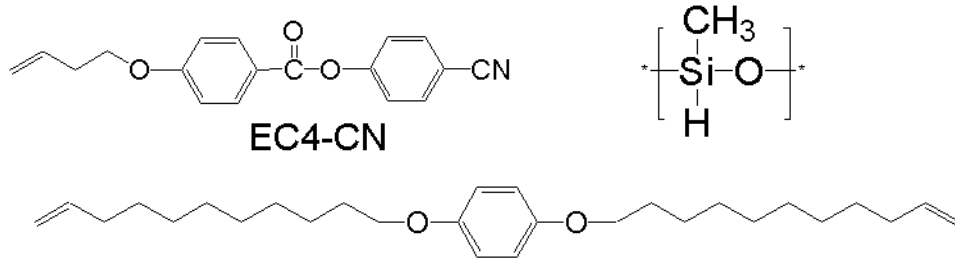


図2 液晶エラストマーのメソゲン基と高分子主鎖および架橋分子

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を200mm~1000mmまで変化させイメージング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。

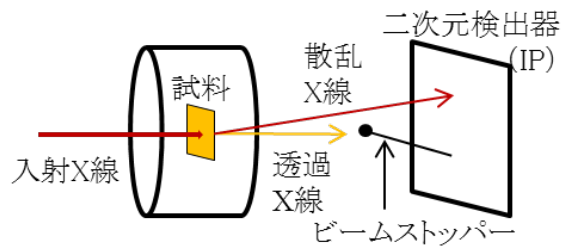


図3 X線小角散乱測定装置の配置

### 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三日月型の回折ピークが見られる。当然ながら、広角側と小角側の回折ピークはおよそ90度回転した方位角で現れている。小角側の回折ピークには2次や3次の弱いピークも見られる。

27℃と60℃での回折を図5に示す。より高温である60℃での内側の三日月状の回折ピーク(層構造に由来する)が27℃に比べて強いことが分かる。さらに詳しく調べるために各温度で図4の破線での回折強度のプロファイルをプロットしたのが図6である。

温度を80℃から減少させると、60℃で回折ピークの強度が極大になり、さらに低

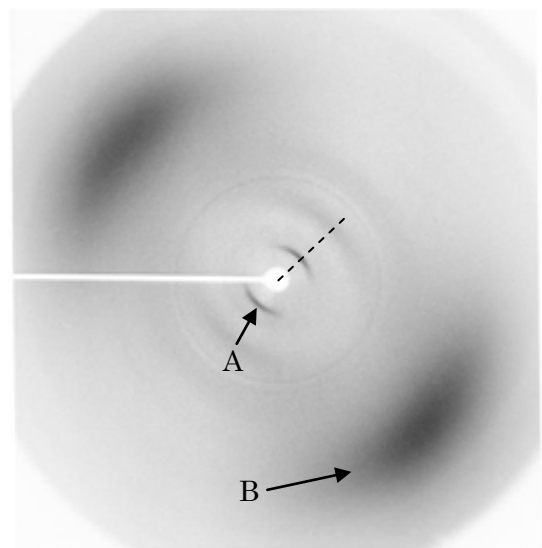


図4 X線回折パターンの一例:Aの三日月状のパターンはスメクチック相の層厚に対応し、Bは液晶分子間に対応する。

温では再び強度が減少することから、低温では層構造が一部無くなっているか層が乱れているかを示す。一方、温度上昇とともにピークが高波数側にシフトしてゆき、層厚が減少してゆくことを示す。

これらは次のように理解される。①低温では分子が層内で傾くスメクチック C 相が生じる、②一方 60°C より高温側では層内のディレクターは層に垂直に揃った状態から傾いていく。すなわち低温側、高温側ともスメクチック C 的の様相を示し、矛盾する。しかしシアノ基が末端に結合した液晶分子は、①分子が反平行に並びダイマーを形成する傾向がある、②モノマーは双極子相互作用で層構造を安定化する傾向が強い。①ではダイマーは互いの双極子が打ち消しあい、他のダイマーとの相互作用が弱まり低温でなければ安定した層を作らない。以上から、低温ではダイマーによるサイボタクティックネマチックをとり、温度の上昇と共にダイマーは次第にモノマーに分離し、より強固な層構造を形作る。低温で散乱強度が減少する振る舞いは、このダイマー型のサイボタクティックネマチック相の形成を反映していると考えられる。

また、モノマーとダイマーの混合系では、その長さの平均が層厚に反映されるので、低温でより層厚が増加するのは、ダイマーの数が増加しているためと説明できる。さらに、排除体積効果によりダイマー同士ではスメクチック C の配列をとる傾向にあり、その様子も回折像中に見出した。

図 3 に拡大した 27°C での回折パターンを示す。層構造に由来する回折ピークは低温では正円に乗らない。これは、ディレクターと平行でない方向には薄い層厚があること、すなわちドメイン状スメクチック C 相が存在するサイボタクティックネマチック相であることを示唆する。

## 5. 今後の課題：

これまでの結果から通常の液晶とは異なる液晶エラストマーの特性が明らかになりつつある。応用への展開を進めるためにもこのような基礎的知見についてさらなる蓄積が必要であり、力学特性との対応も調べる必要がある。

## 6. 論文発表状況・特許状況

現在 1 編投稿中

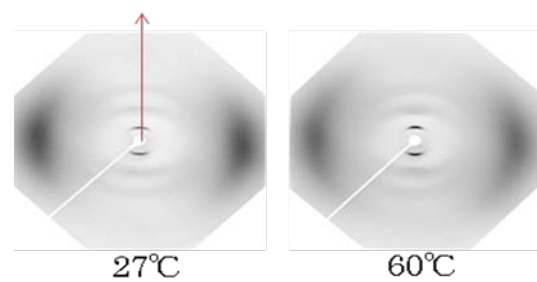


図 5 27°C と 60°C での X 線回折パターン

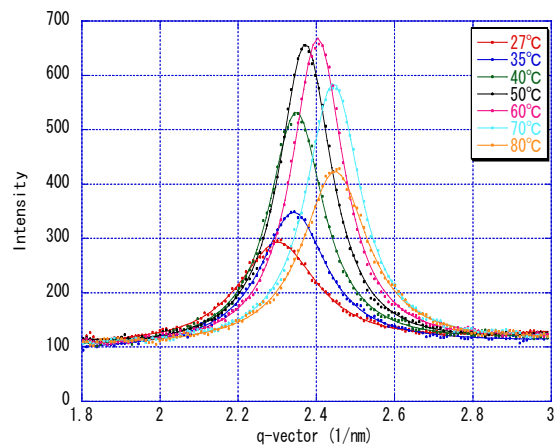


図 6 各温度での X 線回折強度プロファイル

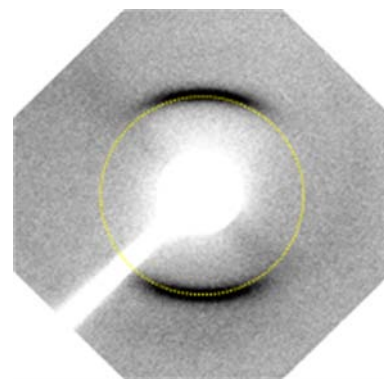


図 7 X 線回折パターンの小角領域  
(図 4A 付近を拡大したもの) (27°C)

## 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

## 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。