液晶ゲルの外部刺激応答

液晶とゲルのハイブリッドである液晶ゲルは、液晶の異方的な光学・電気特性と、ゲルのゴム弾性・膨潤特性がカップリングすることにより、興味深い外部刺激応答を発現する。温度変化による液晶相転移が誘起する形状変化を伴う体積相転移や、電気光学効果を伴う電場変形などの液晶ゲルに特有の現象が見いだされ、刺激応答性材料としての可能性も広がっている。

浦山 健治
瀧川 敏算

1. はじめに

高分子網目構造にメソゲン基を有する液晶高分子網目 (Liquid Crystalline Polymer Networks: LCN) は、ポリマーネットワークと液晶のハイブリッドである。LCN はゴムのように可逆的に変形し溶媒を取込んで膨潤するだけでなく、液晶のように異方的な光学・電氣的性質を有して等方相-液晶相転移を示す。LCN の面白さはゴムと液晶の両方の性質に加え、双方がカップリングして新しい物性や外部刺激応答を発現する点にある^{1), 2)}。LCN が最初に合成されたのは1980年代初頭であるが³⁾、1990年代には液晶が巨視的に配向したモノドメイン LCN が作製されるようになり、この分野の研究が急速に発展している。本稿ではそれらすべての研究を網羅できないので、液晶ゲル (溶媒で膨潤した LCN) の温度・電場応答挙動に焦点を当てる。

2. LCN の作製と分類

LCN は液晶性モノマー (またはポリマー) を架橋することにより作製される。たとえば、図 1 に示すモノマー MP または MN と架橋剤 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) の反応から、網目の側鎖にメソゲン基をもつ LCN が得られる。重要な点は、架橋時の液晶モノマーの配向状態が LCN のネマチック (N) 相の構造に大きな影響を与えることである。液晶モノマーを等方 (I) 相あるいは多数の液晶

図 1 液晶モノマーと架橋剤の例

ドメインがランダム配向した (巨視的配向のない) ポリドメイン N 相で架橋した場合、形成される LCN (POLY-LCN) はポリドメイン N 相を示す。液晶モノマーが巨視的に配向したモノドメイン N 相で架橋すると、モノドメイン N 相を示す LCN (MONO-LCN) が得られる。MONO-LCN の作製法は複数報告されており^{1), 2), 4), 5)}、筆者らは、ポリイミド配向膜を塗布したセル (ギャップ約 30 mm) 中で一軸配向させた N 相のモノマー MP を光架橋することによって MONO-LCN-P を⁶⁾、MP または MN を I 相の温度で架橋して各々 POLY-LCN-P, POLY-LCN-N を作製している⁷⁾。

3. 液晶ゲルの温度応答挙動

“ゲルの体積相転移”は、温度などの外部環境のわずかな変化に応答して溶媒中のゲルの体積 (膨潤度) が大きく変化する現象である。Tanaka による発見以来、さまざまなゲルが体積相転移を示すことが明らかにされている⁸⁾。筆者らは温度変化で N-I 相転移を示す (サーモトロピック) LCN の膨潤挙動を調べている。非液晶性溶媒 di-n-

URAYAMA, Kenji (左)

京都大学大学院工学研究科 (615-8510 京都市西京区京都大学桂)・助教授、博士(工学)。1994年 京都大学大学院工学研究科博士課程中退。専門は高分子物性。

TAKIGAWA, Toshikazu (右)

同上・教授、博士(工学)。1982年 大阪大学大学院基礎工学研究科修士課程修了。専門は高分子物性。

Stimulus-Response of Liquid Crystalline Gels

図2 等方性溶媒(DAP)中のモノドメインLCNの(a)平衡膨潤度と配向オーダーパラメーターおよび(b)軸比と形状異方性の温度依存性
線は平均場理論による予測

amylphthalate (DAP) 中におけるモノドメイン試料 MONO-LCN-P の膨潤度 Q と液晶配向方向 (ダイレクター) およびその垂直方向の軸比 $\lambda_{||}$, $\lambda_{\perp}$ の温度依存性を図2に示す⁶⁾。 Q および λ は乾燥状態の I 相を基準 (1) とした各温度での“平衡値”であり、一軸配向のため $Q = \lambda_{||}\lambda_{\perp}^2$ である。ゲルは I 相とモノドメイン N 相の間を T_{NI}^G 付近の狭い温度範囲で連続的に転移する^{9a)}。 $N \rightarrow I$ 相転移は体積相転移を誘起し、 I 相が膨潤相でモノドメイン N 相が収縮相となる¹⁰⁾。 $N \rightarrow I$ 相転移は体積変化だけではなく形状変化もひき起こし、 N 相のゲルはダイレクター方向に伸びた形状になる ($\lambda_{||} > \lambda_{\perp}$, $\alpha = \lambda_{||}/\lambda_{\perp} > 1$)。 N 相のゲルは、体積が I 相よりも小さいにもかかわらずダイレクター方向の長さは I 相よりも長く、液晶配向による自発的な伸長が大きいことがわかる。 N 相で冷却すると、体積はほとんど一定のまま形状異方性 (α) が増加していく。このように側鎖の液晶配向は網目主鎖の配向を誘起し、巨視的な伸長が生じる。

膨潤溶媒の液晶性は LCN の膨潤にどのような影響を与えるのだろうか？ 低分子液晶 4-*n*-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB; 図3) 中での MONO-LCN-P の膨潤挙動を図3に示す¹¹⁾。 T_{NI}^G に加えてゲル周囲の溶媒の $N \rightarrow I$ 相転移温度 (T_{NI}^S) があるため、系全体が I 相 ($T > T_{NI}^G$)、ゲルは N 相で周囲は I 相 ($T_{NI}^S < T < T_{NI}^G$)、系全体が N 相 ($T < T_{NI}^S$)、の相の種類が異なる3つの温度領域がある^{9b)}。ゲルの N 相は、LCN とゲル内部の液晶溶媒からなる単一のモノドメイン N 相である。膨潤度は T_{NI}^G 付近で連続的に大きく変化し全体として回帰的な温度依存性を示す¹⁰⁾。 N 相のゲル ($T < T_{NI}^G$) に現れる形状異方性 ($\alpha > 1$) は周囲の溶媒の相の種類に関係なく温度の低下とともに増加していく。ただし、 $\lambda_{||}$ と $\lambda_{\perp}$ の温度依存性は T_{NI}^S を境に変化している。膨潤度と形状の温度依存性は各温度領域に特徴的であり、各液晶の配向状態と密接に関連している。また、

図3 液晶溶媒(5CB)中のモノドメインLCNの(a)平衡膨潤度、(b)軸比と形状異方性、および(c)配向オーダーパラメーターの温度依存性
線は平均場理論による予測

この形状変化を伴う体積変化は冷却・加熱を繰返しても可逆的に起こる (図 2, 3 参照)。

“体積と形状が分子の配向秩序に支配される”のは、他のゲルにはない液晶ゲルの際立った特徴である。液晶ゲルの平均場理論^{12), 13)}を用いると、この特徴をより明確に理解できる^{6), 11), 14)}。この理論は不連続転移を予測する点と形状異方性を過剰評価している点¹⁵⁾を除けば、実験結果の特徴をよく記述している (図 2, 3 参照)。まず、膨潤度と各液晶分子の配向オーダーパラメーター S_i (添字 $m, 0, b$ は LCN のメソゲン, ゲル中の溶媒, 周囲の溶媒を表す) の関係に着目しよう。(1) ゲルの N - I 相転移 (S_m のジャンプ) は体積相転移をひき起こし, I 相が膨潤相で N 相が収縮相になる; (2) 周囲の溶媒が N - I 相転移 (S_b のジャンプ) しても膨潤度変化は連続であり膨潤曲線が屈曲する; (3) 液晶溶媒系の $T_{NI}^S < T < T_{NI}^G$ の領域では、冷却するとゲルの分子配向 (S_m, S_0) が高くなり膨潤が誘起される; (4) ゲル内外で分子配向 (S) に (大きな) 差がない温度領域 ($T < T_{NI}^S$ と $T > T_{NI}^G$) では、膨潤度の温度変化はほとんどない、ことがわかる。形状変化に目を移すと、(5) ゲルが $I \rightarrow N$ 転移すると配向方向に自発伸長が生じる; (6) N 相のゲルを冷却すると分子配向の増加 (S_m の増加) によって形状異方性が大きくなる、ことなどがわかる。

N - I 相転移が一次相転移であるのに MONO-LCN の体積相転移で不連続性が生じない理由は明確にはわかっていない。この問題に対しては、巨視的な液晶配向をもたないポリドメイン液晶ゲルの体積相転移が不連続的に起こること^{7), 16), 17)}が重要な手がかりになると思われる。また、POLY-LCN は膨潤に異方性はないが、液晶溶媒中の膨潤度が MONO-LCN と同様の回帰的な温度依存性を示す^{7), 17)}ことは興味深い。この結果は、LCN の膨潤度 (体積) は巨視的な配向にはほとんど影響されず、局所的な配向によって支配されていることを意味する。本項で述べた膨潤挙動の特徴は、LCN が I 相で膨潤する系であればメソゲン基や (液晶) 溶媒の化学構造によらず普遍的であることが確かめられている^{6), 11), 16), 17)}。また、架橋密度の影響¹⁸⁾や非液晶性網目/液晶溶媒系¹⁹⁾の膨潤挙動も明らかにされている。

4. 液晶ゲルの電場応答挙動

液晶分子は大きな誘電異方性のためにたやすく電場配向し、同時にその光学異方性のために大きな複屈折変化を生じる (電気光学効果)。“固体”である液晶ゲルでは、メソゲンが電場配向するとマクロな変形が起きる²⁰⁾。さまざまなゲルの電場変形が報告されているが²¹⁾、たとえばイオンの拡散に律速される高分子電解質ゲルの変形に比べて、電場に直接応答する液晶配向によるゲルの変形は駆動速度が圧倒的に速いという利点がある。このために、液晶ゲルの電場変形は人工筋肉などのソフトアクチュエーターやセン

サーなどのデバイスとして期待される。

液晶分子の誘電異方性 ($\Delta\epsilon = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp}$; $\epsilon_{||}$ は分子長軸方向, $\epsilon_{\perp}$ はその垂直方向の誘電率) の正負は、電場に対する分子長軸の配向方向を決めるために表示デバイスなどでは非常に重要な因子となる。 $\Delta\epsilon > 0$ の液晶の電場下のダイレクターと電場方向は一致するのに対し、 $\Delta\epsilon < 0$ の液晶のそれは垂直関係にある (図 4)。 $\Delta\epsilon$ の正負は LCN の電場変形にどのような影響があるのだろうか? 筆者らは $\Delta\epsilon$ の正負が異なる円柱状のポリドメイン液晶ゲルの直流電圧下の変形挙動を調べている (図 4)²²⁾。 $\Delta\epsilon$ が同符号の液晶溶媒で膨潤した各 LCN は、電極などによる固定はされず自由に變形できる状態にある。 N 相では、 $\Delta\epsilon > 0$ のゲルは電場方向に最大で約 20% 伸長されるのに対して、 $\Delta\epsilon < 0$ のゲルは電場方向に圧縮される (言い換えると電場に垂直方向に伸長される)。これは構成液晶分子のダイレクターの電場配向方向にゲルが伸長され、 $\Delta\epsilon$ の正負により伸長方向を可変できることを意味する。一方、 I 相のゲルは $\Delta\epsilon$ の正負に関係なく電場方向に電場強度の 2 乗に比例する圧縮ひずみを生じ、ありふれた常誘電体の電場変形 (電歪効果) を示すことから、液晶配向による電場変形には分子間のネマチック相互作用が必要である、ことがわかる。

図 4 に示したポリドメイン液晶ゲルの電場変形では、複屈折変化は明確には見られない。一方、モノドメイン液晶ゲルの電気光学効果は複数報告されているが²³⁾、それに伴うマクロな変形は観察されていない。重要な点は、これらのゲル²³⁾は電極一体型のセル中で作製されそのまま測定に供されているために、力学的に強く拘束されている (少なくとも電場方向に対して変形できない) ことである。筆者らはこの点に着目し、MONO-LCN-P が 5CB で膨潤したゲル膜 ($\Delta\epsilon > 0$; $Q = 4.1$) を膜厚 (34 μm) よりも大きなギャップ (40 μm) の ITO 透明電極間に置き、周囲からの束縛がない状態で電場応答を調べている (セル内はシリコンオイルで満たされている)²⁴⁾。初期のダイレクター (x 方向) に対して垂直方向に交流電場 (周波数 1 kHz) を

図 4 誘電異方性の正負の異なるポリドメイン液晶ゲルの電場変形挙動

図5 誘電異方性が正のモノドメイン液晶ゲルの電気光学効果に伴う異方的な電場変形
(a) 交流電圧（振幅 750 V）印加前後の偏光顕微鏡像。A, P は検光子，偏光子の光軸。(b) 複屈折とひずみの電圧振幅依存性（左）。図中矢印はしきい値（約 35 V）。ダイレクターの再配向に誘起される異方的な変形の模式図（右）

印加すると、ダイレクターが電場方向（ z 方向）に再配向して複屈折 $\Delta n_{\text{eff}} (=n_x - n_y)$ が大きく減少すると同時にゲルが異方的に変形する（図 5）。応答時間は約 5 ms であり、電場の ON/OFF に対して可逆的な応答を示す。 Δn_{eff} は初期値 (Δn_{eff}^0) の約 5% まで減少し、電場方向へダイレクターの高度な再配向が起こっている。同時に生じる変形は著しく異方的で、 x 方向に最大で約 11% 程度の収縮が起こるのに対し、 y 方向のひずみはほとんどゼロである。一般に膨潤ゲルはゴムと同様に変形による体積変化がほとんどないため、ひずみ γ について $\gamma_z \approx -\gamma_x$ ($\gamma_y \approx 0$) が成立する。つまり、 x 方向の収縮ひずみと同程度の大きさの伸長ひずみが電場方向（ダイレクターの再配向方向）に生じる。ひずみと複屈折変化はよく相関していることから、 x - z 面内で起こるダイレクターの再配向が同面内で変形を誘起し、それに関与しない y 方向はほとんど変形しない（図 5 b）といえる。また、電場応答が生じるためのしきい値 ($V_c \approx 35$ V) が存在するが、低分子液晶や未架橋高分子液晶とは異なり液晶ゲルのしきい値は電圧ではなく電場で支配されると考えられている^{1), 23)}。

5. おわりに

液晶ゲルに特徴的な外部刺激応答である「温度変化による液晶相転移が誘起する形状変化に伴う体積相転移」と「電気光学効果に伴う電場変形」について述べた。前者は応力場や電場などの外場に強く影響を受け、液晶相の発現・消失とゲルの拡散が結合することによって特徴的なダイナ

ミクス^{25), 26)}が現れることが期待される。後者は、液晶ゲルが電気光学効果に伴う高速駆動のアクチュエーターとして機能することを示している。 $\Delta\epsilon$ の正負と初期配向の組合せにより、多様な電場変形と電気光学効果が考えられる。液晶とゲルの特性のカップリングはこれら以外にも新しい物性や機能性の発現の可能性を秘めていると思われ、液晶ゲルの今後の研究の展開が期待される。

文 献

- 1) M. Warner, E. M. Terentjev: "Liquid Crystal Elastomers," Oxford Univ. Press, 2003
- 2) 浦山健治: 「高分子ゲルの最新動向」第 11 章, シーエムシー出版, 2004
- 3) H. Finkelmann, H. J. Kock, G. Rehage: *Macromol. Rapid Commun.*, **2**, 317 (1981)
- 4) J. Küfer, H. Finkelmann: *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 717 (1991)
- 5) C. H. Legge, F. J. Davis, G. R. Mitchell: *J. Phys. II*, **1**, 1253 (1991)
- 6) K. Urayama, Y. O. Arai, T. Takigawa: *Macromolecules*, **38**, 3469 (2005)
- 7) K. Urayama, Y. Okuno, T. Kawamura, S. Kohjiya: *Macromolecules*, **35**, 4567 (2002)
- 8) 田中豊一: ゲルと生命, 東京大学出版会, 2002
- 9) a) T_{NI}^{G} は溶媒による液晶性の希釈効果で乾燥時の転移温度 ($T_{\text{NI}}^{\text{N}} = 109^\circ\text{C}$) よりも低い; b) $T_{\text{NI}}^{\text{S}} < T_{\text{NI}}^{\text{N}}$ の場合, 低分子の混合液晶のように $T_{\text{NI}}^{\text{S}} < T_{\text{NI}}^{\text{G}} < T_{\text{NI}}^{\text{N}}$ となる¹⁷⁾.
- 10) 乾燥状態の LCN や液晶溶媒の相転移時の密度変化は数%以下であり、膨潤度変化は専らゲル中の溶媒量の変化による。
- 11) K. Urayama, Y. O. Arai, T. Takigawa: *Macromolecules*, in press.
- 12) X. J. Wang, M. Warner: *Macromol. Theory Simul.*, **6**, 37 (1997)
- 13) A. Matsuyama, T. Kato: *J. Chem. Phys.*, **116**, 8175 (2002)
- 14) 浦山健治, 新井裕子, 瀧川敏算: 液晶, 印刷中
- 15) a) 理論値の S_m の過剰評価が主因であろう。同じ主鎖骨格の側鎖型 LCN (乾燥状態) の S の実験値^{15b)} はたかだか 0.3 程度である。
b) D. L. Thomsen, P. Keller, J. Nacri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, B. R. Ratna: *Macromolecules*, **34**, 5868 (2001)
- 16) K. Urayama, Y. Okuno, S. Kohjiya: *Macromolecules*, **36**, 6229 (2003)
- 17) K. Urayama, Y. Okuno, T. Nakao, S. Kohjiya: *J. Chem. Phys.*, **118**, 2903 (2003)
- 18) Y. Okuno, K. Urayama, S. Kohjiya: *J. Chem. Phys.*, **118**, 9854 (2003)
- 19) Y. O. Arai, K. Urayama, S. Kohjiya: *Polymer*, **45**, 5127 (2004)
- 20) 最初の報告は, R. Zentel: *Liq. Cryst.*, **1**, 589 (1986)
- 21) ソフトアクチュエータ開発の最前線, 長田義仁編, エヌ・ディー・エス, 2004
- 22) K. Urayama, H. Kondo, Y. O. Arai, T. Takigawa: *Phys. Rev. E*, **71**, 051713 (2005)
- 23) たとえば, C.-C. Chang, L.-C. Chien, R. B. Meyer: *Phys. Rev. E*, **56**, 595 (1997)
- 24) K. Urayama, S. Honda, T. Takigawa: *Macromolecules*, **38**, 3574 (2005)
- 25) K. Urayama, Y. O. Arai, T. Takigawa: *Macromolecules*, **37**, 6161 (2004)
- 26) 間下ら, 高分子学会予稿集 (2005)