刺激応答性液晶エラストマーの新展開

浦山健治

Recent Progress of Stimulus-Responsive Liquid Crystal Elastomers

Kenji URAYAMA

Dept. of Materials Chemistry, Kyoto University

E-mail: urayama@rheogate.polym.kyoto-u.ac.jp

Abstract: This article reviews the recent progress of liquid crystal elastomers (LCE) with a wide variety of stimulus-responsive properties that stem from the strong coupling of macroscopic shape (distortion) and molecular orientational order. We introduce the responses of nematic, smectic and cholesteric elastomers to temperature change, electric fields and mechanical stresses. The unique stimulus-responsive properties of LCEs provide a possibility of the applications to soft actuators and sensors as well as new interesting issues in the physics of polymers and liquid crystals.

Keywords: Liquid Crystal Polymers/Elastomers/Liquid Crystal Elastomers

1. はじめに

近年の合成技術の発展により、高度な分子設計と分子集合体の秩序構造の積極的な制御が可能になり、新しい機能性高分子材料が次々と創製されている。本稿で述べる「液晶エラストマー (Liquid Crystal Elastomer)」(以下 LCE と略す) は液晶とエラストマーのハイブリッドであり、分子の配向秩序と系のマクロな形状が強く相関しているユニークな材料である。LCE では分子配向が誘起するマクロなひずみは非常に大きく、数百%に達することもある。逆にゴムである LCE は小さな力で可逆的な大変形が可能であり、外力方向に液晶を容易に再配向させることができる。LCE のこのような特性は、液晶配向とゴム弾性の強いカップリングの産物である。

ソフトマター物理のパイオニアのひとりである de Gennes が LCE の概念を示したのは約 30 年前である¹⁾。液晶配向による自発変形を示す LCE が約 15 年前に初めて合成され²⁾、液晶とエラストマーのハイブリッド化の効果が実証されると、液晶と高分子科学の両分野の合成、物

性および理論研究者が多数参入し LCE の研究分野は急速に発展した。独特の刺激応答性を示す LCE は、高分子および液晶の科学に新しい展開をもたらしているだけでなく、ソフトアクチュエーターなどの刺激応答性材料への応用が期待されている^{3)~6)}。最近では LCE に特化した国際会議⁷⁾も 2 年ごとに開催されている。本稿では LCE の物性を網羅することはできないが、最近の注目すべき研究動向を紹介する。なお、LCE は架橋高分子液晶に分類されるが、ゴム弾性を発現するすなわちエラストマーとして挙動するものに本稿は対象を限定する。

2. モノドメイン液晶エラストマーの作製

液晶相は並進や回転の対称性によって、ネマチック (N) 相、コレステリック (キラルネマチック) (Ch) 相、スメクチック (SmA および SmC) 相などに分類され (図 1)、各相ではその分子配向秩序に由来する特徴的な物性が発現する。液晶配向の異方性がマクロな物性に反映する LCE を得るには、液晶モノマー (ポリマー) を一様に配向させた状態で架橋する必要がある。後述するように、このような架橋で得られたマクロな液晶配向をもつ「モノドメイン LCE」は、ランダムな配向状態の等方 (I) 相と液晶相の間の転移を繰り返しても、液晶相では元のマクロな液晶配向を回復する。2000 年初頭までには図 1 のすべての液晶相のモノドメイン LCE が合成された。

一軸配向の N-LCE および SmA-LCE の作製には、架橋

京都大学大学院工学研究科材料化学専攻 (615-8510 京都市西京区京都大学桂)・准教授、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。

図1 液晶相の分類。(a) ネマチック相; (b) コレスティック相; (c) スメクチック A 相; (d) スメクチック C 相

図2 主鎖/側鎖複合型 N-LCE の合成例¹¹⁾

時に一軸性の外場が必要であり、伸長応力²⁾、磁場⁸⁾、配向膜^{9), 10)}などが用いられている。図2にヒドロシリル化反応を用いた主鎖/側鎖複合型 N-LCE の合成の一例を示す¹¹⁾。また、液晶ポリマーを熔融紡糸^{12, 13)}あるいは電解紡糸¹⁴⁾で一軸配向させ自己組織化や光重合によって架橋し LCE 繊維を作製した例もある。

二軸対称性の SmC-LCE の場合、二軸性の外場を印加する必要がある。伸長方向を変えて2段階で一軸伸長する方法¹⁵⁾および一軸伸長後にせん断応力を加える方法¹⁶⁾が報告されている。SmC-LCE の作製法は平岡の総説¹⁷⁾が詳しい。

Ch-LCE は、アキラルな反応性液晶モノマーと非反応性のキラルドーパントを混合し、らせん構造を誘起した状態で架橋反応を行う方法(インプリント法)¹⁸⁾、または反応性キラルドーパントと液晶モノマーの共重合により架橋する方法¹⁹⁾、によって作製されている。配向セル内での架橋、もしくは1段階目の架橋反応後のゲルを拘束した状態で一方向に脱膨潤(乾燥)させながら2段階目の架橋反応を進行させることによってモノドメイン構造が得られている。

3. 温度応答性

温度変化によって液晶配向が変化すると、LCE は配向度変化に応じたマクロ変形を示す。この温度応答性は LCE の代表的な物性であり多くの研究がある³⁾。主鎖/側鎖複合型 N-LCE (図2) のマクロ伸縮の温度依存性を図3に示す。ランダム配向の高温側の I 相から N 相に転移すると LCE は液晶配向方向(ダイレクター方向)に自発的に一軸伸長し、配向度の増大とともに同方向の軸比 $\lambda_{\parallel}$ (I 相の高温領域で $\lambda_{\parallel}=1$) は大きくなり $\lambda_{\parallel}$ は 2.5 に達する。変形は熱可逆的であり、再び I 相まで昇温するとともに形状に回復する。この LCE の主鎖型液晶成分を増加させていくと $\lambda_{\parallel}$ は最大で 3.5 に達する一方で、同成分をまったく含まない側鎖型 LCE の場合 $\lambda_{\parallel}$ は 1.5 程度である¹¹⁾。液

図3 主鎖/側鎖複合型 N-LCE の温度変化による伸縮挙動 (N-I 相転移温度: 88°C)¹¹⁾

晶基の配向度は同程度でも、主鎖型は液晶配向が網目の配向に直接的に反映されるため、側鎖型よりも生じるひずみは大きくなる。 $\lambda_{\parallel}$ および配向度の変化は相転移前後で連続的であり、配向度が不連続変化する低分子液晶の相転移挙動とは異なっている。この原因については、架橋によって LCE に刷り込まれた配向場や構造不均一性が外場として作用し超臨界的な挙動が現れるためと考えられている^{20), 21)}。

その他の LCE についても、各液晶相の配向を反映したマクロ変形が観察されている。一軸性の SmA-LCE は N-LCE と同様のマクロ伸縮を示すが、二軸性の SmC-LCE では一軸性の伸縮に加えて、SmA から SmC へ転移する際に生じる層法線に対するメソゲン基の傾斜に対応してマクロな変形が生じる¹⁶⁾。Ch-LCE では、温度変化によるらせんピッチの増減に伴い、らせん軸方向にマクロな伸縮が起こる¹⁹⁾。各 LCE の液晶配向とマクロな変形の相関は、おもにソフト弾性理論³⁾によって解釈されている。

温度変化で誘起される変形を用いれば、LCE に仕事をさせる、すなわちアクチュエーターとしての利用が可能である。de Gennes ら²²⁾は相転移温度を最適化することによって LCE の人工筋肉への応用を提案している。温度変化で LCE が外部にできる仕事を評価したり^{9), 23)}、熱伝導性を高め応答速度を向上させるために LCE 薄膜を積層したデバイスを作製した研究²⁴⁾もある。

上述の乾燥(ゴム)状態では温度変化による LCE の体積の変化はない。溶媒中で膨潤した N-LCE (ネマチックゲル) では、液晶配向の変化は系の化学ポテンシャルに大きな影響を与え、溶媒の流入入によってゲルの体積が変化する。とくに、ゲルが I $\rightarrow$ N 相転移すると膨潤状態から収縮状態に変化する体積相転移が起こる^{10), 25)}。モノドメインネマチックゲルは体積変化に加え配向方向のマクロ伸縮も示すため、温度応答は異方的な形状変化を伴った体積変化として観察され¹⁰⁾、形状が相似のまま体積変化する非液晶ゲルとは大きく異なっている。ネマチックゲルの膨潤は液晶

図4 柱状突起の規則パターンをもつアゾベンゼン含有 N-LCE の光応答挙動³⁷⁾. (a) 紫外光照射 (30 秒間) 後; (b) 紫外光照射停止 (10 分間) 後. 写真は Cambridge 大学の Huck 教授の厚意による.

配向が支配因子であり、非液晶ゲルとは異なる平衡特性^{10), 26), 27)}, ダイナミクス²⁸⁾, 外場効果²⁹⁾などが明らかになっている。ネマチックゲルの温度応答の詳細に関しては筆者の総説^{5), 30), 31)}を参照していただきたい。

4. 光 応 答 性

前項では温度による配向度変化が誘起する LCE のマクロ変形を紹介した。アゾベンゼン部位を含む液晶では、紫外光を照射するとトランス体から屈曲したシス体に異性化し液晶相の秩序が乱れて配向度が低下する。LCE やネマチックゲルのメソゲン基にアゾベンゼン部位を導入し、光誘起の配向度変化によって等温でマクロな伸縮^{32), 33)}や体積変化³⁴⁾を起こす試みも多く行われている。紫外光照射による異性化と可視光照射などによる逆異性化のサイクルによって LCE を繰り返して伸縮させ、発生する応力や仕事などが調べられている。伸縮変形だけでなく、池田らは膜表面のみで紫外光を吸収させると LCE 膜をバイメタルのように屈曲できること³⁵⁾, およびランダム配向のポリドメイン LCE はあらゆる偏光面に応答するため、偏光方向によって屈曲方向を任意に変えられることを示している³⁶⁾。

リソグラフィーの手法 (レプリカモールド法) で表面が微細加工された LCE を作製し、外部刺激によって変化する表面パターンへの応用が報告されている^{37), 38)}。Huck らは、幅 700 μm, 高さ 40 μm 程度の柱状突起物が規則的に配列した表面をもつアゾベンゼン含有 LCE を作製し、光および温度応答性を調べている³⁷⁾ (図 4)。紫外光照射もしくは昇温による等方相への相転移によって突起部分の形状変化が誘起されている。この表面パターンの変化は外部刺激によって可逆的に起こすことが可能であり、マイクロデバイスなどへの応用が期待される。

5. 電 場 応 答 性

電場はデバイスの制御変数として利用しやすく駆動速度が速いことなどから、液晶デバイスの大半は電場で駆動されている。電場によって LCE の液晶を再配向させればそ

図5 液晶溶媒で満たされた透明電極間 (50 μm) に置かれたネマチックゲル (膜厚 35 μm) の電場による変形挙動 (無偏光による観察)

れに応じた高速なマクロ変形が期待できる。しかし、大半の LCE は有意な変形を生じるためには非現実的な高電圧を必要とする (後述の SmC*-LCE は除く)。N-LCE を低分子液晶溶媒で膨潤させたポリドメイン^{39)~41)}およびモノドメインネマチックゲル^{42)~44)}は電場によって大きく変形することが明らかになっている^{30), 31)}。ネマチックゲルの電場による大きな変形は、液晶性溶媒による膨潤のために系の液晶性および誘電異方性をほとんど低下させないまま、弾性率を低下させることができたためである。図 5 に初期ダイレクターの垂直方向に交流電場 (1 kHz; 矩形波) を加えた際のモノドメインネマチックゲルの変形の様子を示す。この例では電極間 12 MV/m の電場強度で約 25% の収縮ひずみが初期ダイレクター (x) 方向に生じている。ダイレクターの再配向方向すなわち電場 (z) 方向にゲルは伸張されるが、ダイレクターの回転軸 (y) 方向のひずみはほとんどなく、 x 方向に (変形前後で体積は不変であるので) ゲルは縮む。変形は xz 面のみで起こっており、変形の主因は電歪効果 (Maxwell 力) などではなくダイレクターの回転である。これは、液晶の誘電異方性の正負によって電場に対する伸長方向が変化することからも明らかである^{41), 45)}。観察された変形モードは純ずりであり、複屈折の変化から求めたダイレクターの回転角とひずみの相関が明らかにされ、ソフト弾性理論の描像との対応が議論されている⁴⁴⁾。

モノドメインネマチックゲルの変形および複屈折の電場の印加および除去時の応答時間 (rise time および decay time) はミリ秒から数十ミリ秒のオーダーである⁴⁶⁾。このゲルは多量の液晶溶媒 (70 vol% 以上) を含むが、ゲルと同程度の厚さ (40 μm) のセル中での液晶溶媒単独の複屈折の decay time は数秒のオーダーであり、ゲルに比べて 100 倍以上長い。decay time は系の粘性係数と弾性係数の比で決まるが、ネマチックゲルの短い decay time は、液晶のフランク弾性よりも圧倒的に大きいゲルの弾性によって復元力が支配されており、ゲル中の液晶溶媒も網目と一体となって応答していることを示している。応答時間の電場依存性などから、ネマチックゲルの弾性率や粘性係数が評価できることが期待されるが、ダイナミクスの定式化は検討中の課題である。液晶の誘電異方性の正負と初期

配向のタイプ（ホモニアス配向やホメオトロピック配向など）を組み合わせれば、ネマチックゲルの電場応答（変形と光学応答）は非常に多様になり今後の展開が期待される。

LCE をゴム状態で電場駆動するためには、SmC 相の中でもキラルな系である SmC* 相の強誘電性の利用が効果的である。SmC*-LCE は、中心対称性がなく電場によって反転可能な自発分極をもつため、強誘電相を発現する。強誘電性由来の大きな電歪効果だけでなく、SmA-SmC* 転移温度近傍では電場によってメソゲンが傾く電傾効果によるマクロな変形も期待できる。Lehmann らはゴム状態の SmC*-LCE が両効果によって 1.5 MV/m の電場強度で約 4% のひずみを発現することを示している⁴⁷⁾。Spillmann らも電傾効果を利用して約 15 MV/m の電場強度で約 8% のひずみを観察し、この変形が約 20 kPa の応力を発生することを報告している⁴⁸⁾。

6. 力学応答性

前項までは外部刺激によって生じた液晶の再配向が誘起する LCE のマクロ変形について述べた。因果関係を逆にして、マクロ変形によって液晶を再配向させることができる。たとえば、初期ダイレクターと垂直な方向に LCE を伸張すると、ダイレクターの 90° 回転が起きる。外力を解放すると、ダイレクターは初期方向を回復する。このような伸張による配向スイッチング挙動は LCE 研究の黎明期から調べられていたが⁴⁹⁾、ホモニアス配向（膜面に平行な一軸配向）の N-LCE 薄膜を対象にしていた。筆者らはホメオトロピック配向（膜面に垂直な一軸配向）の N-LCE 薄膜を作製し、配向スイッチング挙動を調べた⁵⁰⁾（図 6）。ホモニアス配向系と異なり、ホメオトロピック配向系ではダイレクターの回転軸方向（y 方向）のひずみが直接観察でき、また試料両端（クランプ部）の束縛がマクロな液晶配向に及ぼす複雑な影響⁵¹⁾が薄膜条件下では無視できるようになるため解析が容易になる。図 6 に伸長（z 方向）時の工学応力および y 方向の真ひずみ（ ϵ_y ）の ϵ_z 依存性を示す。赤外二色比測定から図中の領域 II がダイレクターが xz 平面内で回転する過程に相当することが明らかになっており、同過程では応力がほぼ一定になること、および y 方向の縮みが著しく小さいこと（ポアソン比 $\mu_{yz} = -\epsilon_y/\epsilon_z = 0.17$ ）がわかる。この変形モードは、電場誘起のダイレクター回転時の変形（図 5; $\mu_{yz} \approx 0$ ）と類似しており、純粋変形がダイレクター回転時の普遍的な変形モードであることが示唆される。領域 II のこのような変形モードおよび擬平坦応力はソフト弾性理論およびそれを発展させたセミソフト弾性理論の描像と似ているが³⁾、擬平坦応力の起源についてはダイレクター回転がきわめて容易に生じるソフトモードの存在を主張するソフト弾性理論とは別の解釈も

図 6 ホメオトロピック配向 N-LCE の伸長による再配向過程における工学応力とポアソン比 μ_{yz} (図中の勾配) の真ひずみ依存性⁵⁰⁾

図 7 SmA-LCE を層平行および層垂直方向へ伸長したときの伸長方向とその垂直方向の軸比の関係⁵⁵⁾。図は Freiburg 大学の Kramer 氏の厚意による。

提案されている⁵²⁾。伸長方向へのダイレクターの回転が完了すると、応力は再び増加し変形挙動も等方性のゴムと同じ ($\mu_{yz} = 1/2$) になる（領域 III）。

一次元結晶・二次元液体の構造をもつ SmA-LCE では顕著な力学異方性が現れる^{53)~55)}。図 7 は、層に対して平行 (x) および垂直 (z) 方向に一軸伸長したときの伸長方向とその垂直方向の軸比の関係である⁵⁵⁾。層垂直 (z) 方向に伸長したときは、試料は伸びの垂直方向に均等に縮む ($\mu_{xz} = \mu_{yz} = 1/2$)。一方、層平行 (x) 方向に伸長したときは z 方向にはほとんど縮まず ($\mu_{zx} \approx 0$)、層の面内方向は大きく縮む ($\mu_{yx} \approx 1$)。LCE はゴムなのでどちらの伸長条件でも（図 6 の N-LCE の伸長も含む）変形による体積変化は（ほとんど）ないことに注意されたい。図 7 の SmA-LCE は弾性率の異方性も大きく、x および z 方向に伸長したときの微小ひずみ領域のヤング率の比 E_z/E_x は約 10 であり、層平行および層垂直方向の力学的刺激に対してそれぞれ系の液体的および固体的な秩序が顕著に反映されている。 E_z/E_x は Sm 相の構造欠陥の量に敏感なようであり、報告値は $3 < E_z/E_x < 75$ とかなり開きがある^{53)~55)}。大きな伸長が SmA

構造の破壊や再配列挙動に及ぼす影響についても調べられているが^{53)~55)}、系によって定性的に異なる結果が得られている。架橋密度、メソゲンの化学構造、欠陥量の差異などが理由にあげられているが、さらに系統的な研究が必要であろう。自発分極をもつ SmC*-LCE は、外力に応じて大きな分極を発生する圧電エラストマーとして挙動し圧電定数の定量が行われている。SmC*-LCE の圧電効果については総説¹⁷⁾を参考にされたい。

Ch-LCE の場合、らせん軸に対して垂直方向に伸長するとらせんピッチが変化することが選択反射の波長帯のシフトの観察などから示されている^{56), 57)}。らせん軸（膜厚方向）に対して垂直に一軸伸長した場合、膜厚の減少とともにらせんピッチは減少するが、らせん軸方向は他方向よりも弾性率が高いために縮みにくいことが実験と理論から明らかにされている⁵⁷⁾。また、Ch-LCE に色素をドーピングすると、低分子 Ch 液晶にみられるような色素の蛍光が選択反射帯の端で増幅されたことによるレーザ発光が確認されている。この Ch-LCE を均等に二軸伸張すると、らせんピッチの減少に伴いレーザ発光の波長がシフトする⁵⁶⁾。

動的粘弾性については、N-LCE と SmA-LCE が液晶相を示す温度範囲や相転移近傍の温度では損失正接 ($\tan \delta$) がかなり大きい ($\tan \delta \approx 1$) ことが報告されている^{58), 59)}。メソゲンの種類や網目構造とダンピング性の相関が調べられ、LCE の高ダンピングエラストマーとしての応用が提案されている。

7. ま と め

LCE の刺激応答挙動に関する最近の研究動向を紹介した。液晶とエラストマーのハイブリッド化は各成分の単なる和ではなく新しい現象や物性を生むことを理解いただけたら幸いである。LCE の多様な物性の学問的解釈は液晶物理と高分子物理を融合した理論を必要とし、理論分野にも新しい問題を提供している。理論の進展については詳述できなかったので文献を参考にされたい。LCE の研究分野は、合成、物性、理論分野の各研究者が相互に協調し刺激しあう形で発展してきており、基礎的な物性の知見は相当蓄積されてきている。一方、低分子液晶などに比べると、LCE の諸物性の高性能化のための分子設計の指針はまだ確立されていないのが現状である。基礎科学と応用の両面からの LCE の研究の発展を望みたい。

文 献

- 1) P. G. de Gennes: *C. R. Acad. Sci., Ser. B*, **281**, 101 (1975)
- 2) J. Kupfer, H. Finkelmann: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **12**, 717 (1991)
- 3) M. Warner, E. M. Terentjev: "Liquid Crystals Elastomers" (revised edition), Clarendon Press, London, 2007
- 4) P. Xie, R. J. Zhang: *J. Mater. Chem.*, **15**, 2529 (2005)
- 5) K. Urayama: *Macromolecules*, **40**, 2277 (2007)
- 6) 浦山健治: 日本ゴム協会誌, **80**, 52 (2007)
- 7) The 4th International Liquid Crystal Elastomer Conference が 2007 年に Slovenia で開催された (<http://ilcec2007.fiz.uni-lj.si/>)
- 8) C. H. Legge, F. J. Davis, G. R. Mitchell: *J. Phys. II*, **1**, 1253 (1991)
- 9) D. L. Thomsen, P. Keller, J. Naciri, R. Pink, H. Jeon, D. Shenoy, B. R. Ratna: *Macromolecules*, **34**, 5868 (2001)
- 10) K. Urayama, Y. O. Arai, T. Takigawa: *Macromolecules*, **38**, 3469 (2005); *ibid.*, **38**, 5721 (2005)
- 11) A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev: *Eur. Phys. J. E.*, **6**, 181 (2001)
- 12) J. Naciri, A. Srinivasan, H. Jeon, N. Nikolov, P. Keller, B. R. Ratna: *Macromolecules*, **36**, 8499 (2003)
- 13) S. V. Ahir, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev: *Adv. Funct. Mater.*, **16**, 556 (2006)
- 14) S. Krause, R. Dersch, J. H. Wendorff, H. Finkelmann: *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2062 (2007)
- 15) K. Semmler, H. Finkelmann: *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3197 (1995)
- 16) K. Hiraoka, W. Sagano, T. Nose, H. Finkelmann: *Macromolecules*, **38**, 7352 (2005)
- 17) 平岡一幸: 日本液晶学会誌, **11**, 325 (2007)
- 18) C. D. Hasson, F. J. Davis, G. R. Mitchell: *Chem. Commun.*, **22**, 2515 (1998)
- 19) S. T. Kim, H. Finkelmann: *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 429 (2001)
- 20) P. Pasini, G. Skacej, C. Zannoni: *Chem. Phys. Lett.*, **413**, 463 (2005)
- 21) L. Petridis, E. M. Terentjev: *Phys. Rev. E*, **74**, 051707 (2006)
- 22) P. G. deGennes, M. Hebert, R. Kant: *Macromol. Symp.*, **113**, 39 (1997)
- 23) C. M. Spillmann, J. Naciri, M. S. Chen, A. Srinivasan, B. R. Ratna: *Liq. Cryst.*, **33**, 373 (2006)
- 24) C. A. Spillmann, J. Naciri, B. D. Martin, W. Farahat, H. Herr, B. R. Ratna: *Sensors and Actuators A*, **133**, 500 (2007)
- 25) K. Urayama, Y. Okuno, T. Kawamura, S. Kohjiya: *Macromolecules*, **35**, 4567 (2002)
- 26) X. J. Wang, M. Warner: *Macromol. Theory Simul.*, **6**, 37 (1997)
- 27) A. Matsuyama, T. Kato: *J. Chem. Phys.*, **114**, 3817 (2001)
- 28) K. Urayama, R. Mashita, Y. O. Arai, T. Takigawa: *Macromolecules*, **39**, 8511 (2006)
- 29) K. Urayama, R. Mashita, I. Kobayashi, T. Takigawa: *J. Chem. Phys.*, **127** (2007)
- 30) 浦山健治, 瀧川敏算: 高分子, **54**, 470 (2005)
- 31) 浦山健治, 新井裕子, 瀧川敏算: 日本液晶学会誌, **9**, 168 (2005)
- 32) H. Finkelmann, E. Nishikawa, G. G. Pereira, M. Warner: *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 01 (2001)
- 33) M. H. Li, P. Keller, B. Li, X. G. Wang, M. Brunet: *Adv. Mater.*, **15**, 569 (2003)
- 34) 早田祐貴, 永野修作, 竹岡敬和, 関 隆弘: 高分子討論会予稿集, **55**, 4113 (2006)
- 35) T. Ikeda, M. Nakano, Y. L. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa: *Adv. Mater.*, **15**, 201 (2003)
- 36) Y. L. Yu, M. Nakano, T. Ikeda: *Nature*, **425**, 145 (2003)
- 37) Z. Q. Yang, G. A. Herd, S. M. Clarke, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, W. T. S. Huck: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1074 (2006)
- 38) A. Buguin, M. H. Li, P. Silberzan, B. Ladoux, P. Keller: *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1088 (2006)
- 39) R. Zentel: *Liq. Cryst.*, **1**, 589 (1986)

- 40) R. Kishi, Y. Suzuki, H. Ichijo, O. Hirasa: *Chem. Lett.*, 2257 (1994)
- 41) K. Urayama, H. Kondo, Y. O. Arai, T. Takigawa: *Phys. Rev. E*, **71**, 051713 (2005)
- 42) K. Urayama, S. Honda, T. Takigawa: *Macromolecules*, **38**, 3574 (2005)
- 43) Y. Yusuf, J. H. Huh, P. E. Cladis, H. R. Brand, H. Finkelmann, S. Kai: *Phys. Rev. E*, **71**, 061702 (2005)
- 44) K. Urayama, S. Honda, T. Takigawa: *Macromolecules*, **39**, 1943 (2006)
- 45) K. Urayama, T. Takigawa, in *Cross-Linked Liquid Crystal-line Systems: From Rigid Polymer Networks to Elastomers* G. Crawford, D. Broer, S. Zumer, Eds.: Taylor and Francis, in press
- 46) K. Urayama, A. Fukunaga, I. Kobayashi, T. Takigawa: *Proc. SPIE*, **6654**, 66540J (2007)
- 47) W. Lehmann, H. Skupin, C. Tolksdorf, E. Gebhard, R. Zentel, P. Kruger, M. Losche, F. Kremer: *Nature*, **410**, 447 (2001)
- 48) C. M. Spillmann, B. R. Ratna, J. Naciri: *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007)
- 49) たとえば, G. R. Mitchell, F. J. Davis, W. Guo: *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2947 (1993)
- 50) K. Urayama, R. Mashita, I. Kobayashi, T. Takigawa: *Macromolecules*, **40**, 7665 (2007)
- 51) S. Conti, A. DeSimone, G. Dolzmann: *Phys. Rev. E*, **66**, 061710 (2002)
- 52) H. R. Brand, H. Pleiner, Martinoty: *Soft Matter*, **2**, 182 (2006)
- 53) E. Nishikawa, H. Finkelmann, H. R. Brand: *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 65 (1997)
- 54) R. Stannarius, V. Aksenov, J. Blasing, A. Krost, M. Rossle, R. Zentel: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 2293 (2006)
- 55) D. Kramer, H. Finkelmann: *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 2318 (2007)
- 56) H. Finkelmann, S. T. Kim, A. Munoz, P. Palffy-Muhoray, B. Taheri: *Adv. Mater.*, **13**, 1069 (2001)
- 57) P. Cicuta, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev: *Phys. Rev. E*, **70**, 011703 (2004)
- 58) S. M. Clarke, A. R. Tajbakhsh, E. M. Terentjev, C. Remillat, G. R. Tomlinson, J. R. House: *J. Appl. Phys.*, **89**, 6530 (2001)
- 59) P. H. Patil, C. R. Hedden: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **45**, 3267 (2007)