

液晶エラストマーゲルのネットワーク構造と相変化のダイナミクス

九州大学工学研究院・教授 甲斐 昌一

1. 初期の研究目標と実際の研究推進

本研究では、下記のような項目について研究を行った。

1) 液晶エラストマーゲルにおけるクロスリンキングの濃度ならびにタイプ(二官能性、三官能性)は、ゲル・エラストマーの相変化と弾性に反映される。それらの相転移のダイナミクスを調べ、転移温度や弾性効果とクロスリンキングの濃度・性質との関係を実験的に明らかにする。

成果1. クロスリンキングの効果は、三官能性で強く堅くなるとともに転移点の架橋濃度が鋭くなることが明らかとなった。(参考文献5-7)

2) クロスリンキングの液晶性が低分子液晶で膨潤ダイナミクスに大きな寄与をしていると思われるが、その詳細がまだ解明されていない。そこでCB5 によって膨潤された二官能性と三官能性クロスリンカーで作られた液晶エラストマーの熱力学特性の研究を行う。

成果2. 膨張ダイナミクスはモドメインとポリドメインで異なり、モドメインでは異方的な膨潤特性を、ポリドメインでは等法的な特性を示す。また二官能性では、異方性質が著しく、三官能性では弱いことが分かった。(参考文献4)

3) 側鎖型の液晶エラストマーと主査型液晶エラストマーを合成し、その物性を測定し比較検討を行う。

成果3. 側鎖型と主査型液晶エラストマーの合成に成功し、その特性を測定した。主査型、側鎖型で電気力学効果、膨潤特性が大きく異なる。(参考文献1-3)

2. 研究成果

2-1. 液晶エラストマーのメゾゲン依存性

側鎖に結合するメゾゲン分子として、シアノ基(-CN)とメトキシ基(-OCH₃)をもつメゾゲン分子を準備した。前者では極性が大きく正の誘電異方性を示し、後者は負の誘電異方性を示す。図1では一例として架橋濃度 7%、シアノ基のメゾゲン濃度 50%(CN5-7)、70%(CN7-7)、100%(CN10-7)の3種のX線データを示した。室温でのX線回折によるとシアノ基の濃度が増すとともにネマチック相からスメクチックA相、C相と変化する。また、復屈折の温度依存性から等方相からネマチック相、あるいは直接スメクチック相に転移しているものと見られる。また熱機械効果(変形率(伸張率) λ)ではシアノ基濃度とメトキシ基濃度が等しい場合には秩序度の温度変化に比例した効果が得られたが、シアノ基濃度が増すとともに秩序度の温度変化とは一致しない変形率 λ の変化を示した。シアノ基濃度が増加することによって λ が秩序度と相関をもたずに変化する様子が現れ、これはSAからScへの変化が生じたためと推測された。その例は図1のCN10-7に対するX線回折のピークからも知れる。また小角散乱強度から判断すると、シアノ基100%の場合にはスメクチック相はサイボタティック・ネマチック相と呼ばれる小さな塊にちぎれたスメクチック層の集合体となり、かつ層がダイマー構成となっていると理解された。

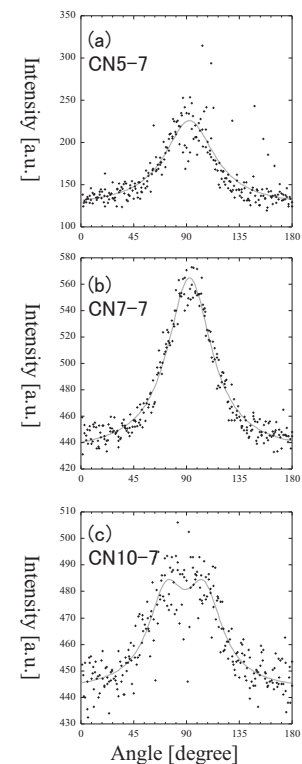


図1. X線回折における小角散乱

2-2. 主鎖型液晶エラストマーの弾性効果

図2に示すように、応力-変形特性を測定すると、モノドメインでは変形の小さな領域ではほとんど応力を必要とせず、いわゆる平坦部(ここでは弾性率約数kPa)が観測される。これは、液晶分子の回転によるものであることが確認された。また、この領域を越えると急速に大きな弾性率(100kPa以上)となり、大きな応力が必要となることが分かった。なお、側鎖型と主鎖型液晶の大きな違いは膨潤特性にあり、主鎖型では熱機械特性ならびに膨潤率が大きく、体積が6~8倍となることがわかった。

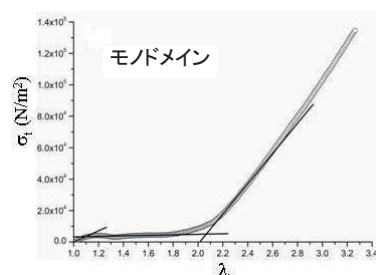


図2. 応力-変形曲線

2-3. 液晶エラストマーの電気力学効果

電界印加によって形状変化と共に光学的変化が誘起された。その際の透過率変化と収縮率の電界依存性を示したのが図3である。この図で見られるように、電界印加に伴う収縮率と光透過率が比例していることが分かる。これは電界印加に伴ってポリドメインからモノドメインに転移することを示し、いわゆる電界誘起のPM転移が生じることが見いだされた。

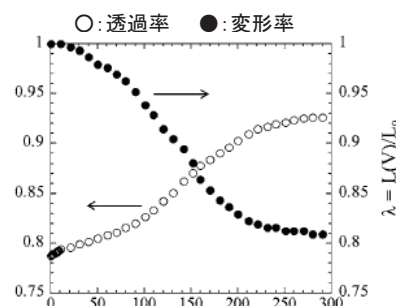


図3. 主鎖型ポリドメインの収縮率と光透過率の電界依存

<参考文献>

I 学術論文

1. Main Chain Liquid-Crystalline Elastomers: Swelling Dynamics and Electromechanical Effects, Yusril YUSUF, Shigehiro HASHIMOTO, P. E. CLADIS, Helmut R. BRAND, Simon KRAUSE, Heino FINKELLMAN, Shoichi KAI, Molecular Crystals Liquid Crystals, Vol.508, pp.367/[729]- 369/[741], January, 2009
2. Multifunctional Liquid Crystal Elastomers: Large Electromechanical and Electro-Optical Effects, Shigehiro HASHIMOTO, Yusril YUSUF, Simon KRAUSE, Heino FINKELMANN P. E. CLADIS, Helmut R. BRAND, and Shoichi KAI, Applied Physics Letters, Vol.92, pp.181902-1-3, May, 2008
3. Electromechanical and Electrooptical Effects of Liquid Crystal Elastomers Swollen with a Low Molecular Weight Liquid Crystal, Yusril YUSUF, Shigehiro HASHIMOTO, Dong-Uk CHO, Helmut R. BRAND, Heino FINKELMANN and Shoichi KAI, Molecular Crystals Liquid Crystals, Vol. 477, pp. 127/[621] - 135/[629], December, 2007
4. Shape Anisotropy and Optical Birefringence Measurements of Dry and Swollen Liquid Single Crystal Elastomers, Yusril YUSUF, Naoki MINAMI, Shohei YAMAGUCHI, Dong-Uk CHO, P. E. CLADIS, Helmut R. BRAND, Heino FINKELMANN and Shoichi KAI, Journal of the Physical Society of Japan, Vol. 76, No.7, pp. 073602-1 -4, July, 2007
5. Trifunctionally Cross-Linked Single Crystal Elastomers; Swelling Dynamics and Electromechanical Effects, Dong-Uk CHO, Yusril YUSUF, P. E. CLADIS, Helmut R. BRAND, Heino FINKELMANN and Shoichi KAI, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 46, No.3A, pp. 1106 - 1113, March, 2007
6. Thermo-Mechanical Properties of Tri-Functionally Crosslinked Liquid Single Crystal Elastomers, Dong-Uk CHO, Yusril YUSUF, P. E. CLADIS, Helmut R. Brand, Heino FINKELMANN and Shoichi KAI, Chemical Physics Letters, Vol.418, pp.217-222, January, 2006
7. Electro-optical effects of swollen polydomain liquid crystal elastomers, Dong-Uk CHO, Yusril YUSUF, Shigehiro HASHIMOTO, P. E. CLADIS, Helmut R. BRAND, Heino FINKELMANN, and Shoichi KAI, Journal of the Physical Society of Japan, Vol.75, No.8, pp.083711-1-4, August, 2006

II 著書

電界駆動型液晶エラストマーアクチュエータの物性と応用, 甲斐昌一, 未来を動かすソフトアクチュエータ—高分子・生体材料を中心とした研究開発—, 監修:長田義仁, 田口隆久, シーエムシー出版, pp.135-145, 2010年12月