

(様式第4号)

液晶エラストマーの表面構造と電界収縮時のメソゲン基の配向(Ⅲ) Surface structure of liquid crystal elastomer and orientation of the mesogenic units under electric field contraction

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、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。今回は電界印加のための電極としてアルミ箔が可能なかを調べた。また、応力でメソゲン基を配向させてその様子を調べた結果、回転がある応力で急激に起こることが分かった。

(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 considered using of aluminum foil as an electrode. Moreover, we applied stress and investigated the orientation of mesogenic units, and found that rotation of mesogenic units occurred rapidly at certain stress.

2. 背景と研究目的：

近年のロボット産業の発展に伴い次世代アクチュエータとしてソフトマター・アクチュエータの開発が期待されている。そこで我々は電界応答性高分子である液晶エラストマー(Liquid Crystal Elastomers : LCE)に注目し研究を進めている。

LCEは高分子ネットワーク構造に、液晶分子であるメソゲン基(mesogenic unit)が結合した構造で、メソゲン基の組み込まれ方によって側鎖型と主鎖型があり(図1)、側鎖型は超小型アクチュエータ、主鎖型は人工筋肉などに適している。

またメソゲン基の配向状況によって巨視的に揃っているモノドメイン試料と、巨視的に等方的なポリドメイン試料があり、電界印加時の形状変形に違いがある(図2)。

これまで主鎖型モノドメイン試料は、ポリドメイン試料と同程度の電界印加ではほとんど変形しなかったが、ある条件で作成したものはこれまでで最大の電界応答性を示すことが見いだされた。そこで本研究では、大きな電界応答を示す液晶エラストマーの構造について明らかにすることを目的とした。

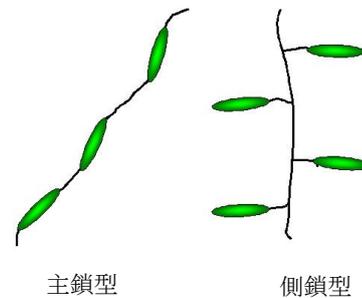


図1 メソゲン基(液晶分子)の組み込まれ方

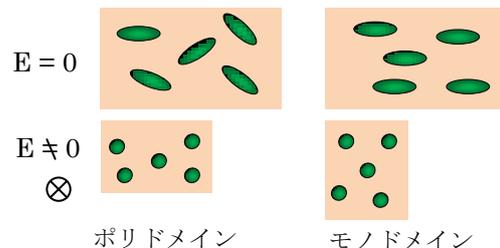


図2 ポリドメインは電界によって二次元的に収縮するが、モノドメインの収縮は一次元的である。ただし体積一定の形状変形なので、厚みは増している。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

図3に実験で用いた主鎖型モノドメインLCEの構成要素と構造を示す。メソゲン基とChain extenderからなる主鎖が架橋点を5つ有する架橋分子(Cross linker)で結合されネットワーク構造を形成する。LCEの厚さは約400 μm で、スライスを行っていない。電界応答実験では20 μm 程度にスライスするが、これまでの実験で20 μm 厚では配向の変化を明確に見分けられるほど強い回折像を得られなかったため電界印加との同時測定は断念し、図4の実験の配置図のように、電界印加のための電極にアルミ箔を用いることの可否と応力を加えて(錘の重さを0g~18gまで2gずつ増やしながらか)メソゲン基回転について測定を行った。今回の実験でもX線のエネルギーは8keV、カメラ長は約200mm、ビームの大きさは0.6×0.6mm²であった。

図5は試料で観測されたスメクチック相(分子の配向方向が揃っており、さらに層構造ができる)の分子配列の模式図である。試料は分子の配向が揃っており(モノドメイン)、その長軸方向が試料(シート状)の長辺と平行になるように切り出されている。実験では回折パターンからメソゲン基同士の間隔 d_{mesogen} 、スメクチック層構造の層厚 d_{layer} 、および層の傾き角度 ϕ_{layer} などが求められる。

4. 実験結果と考察

図6はアルミ箔(12 μm 厚/枚)に挟んだ状態での回折像である。右図中、中心が波数0の点となり、内(小角)側の黒い部分はスメクチック相の層厚(図5の d_{layer})由来の回折ピークで、外(広角)側の黒い部分はメソゲン基の配列(図5の d_{mesogen})由来のピークである。層の傾き角度 ϕ_{layer} は小角散乱領域と広角散乱領域のピークの角度のずれで約90°であることが確認できる。最広角側にはアルミ由来の回折線が確認できる。このことから、400 μm 程の厚さの試料であれば電極込みで回折像の測定が可能であることが確認できた。今後、現有装置以上の高電圧印加でメソゲン基の配向変化を測定できる可能性がある。

図6(a)~(d)は錘が0,14,16,18gで測定した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、このLCEのメソゲン基がスメクチックC相をなしていることが分かる。そしてメソゲン基の配向に対応す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では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、このことは、メソゲン基の回転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の回転のし難さの原因になっており、さらに層の回転が起こる応力を閾値として急激に回転してしまうものと考えられる。

以上のことから、大きな電界応答性を示す試料は、なんらかの理由で閾値が低いだけではないかとい

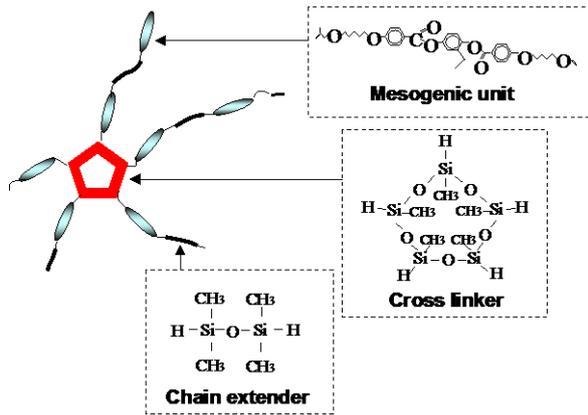


図3 試料の構成要素と構造

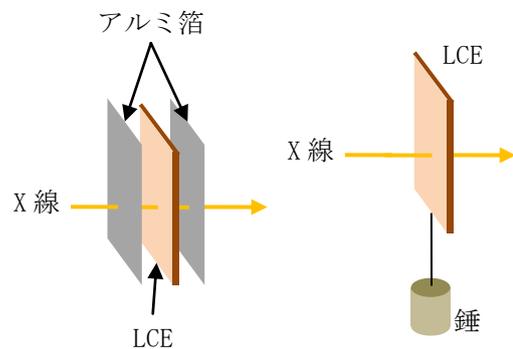


図4 X線回折実験の配置

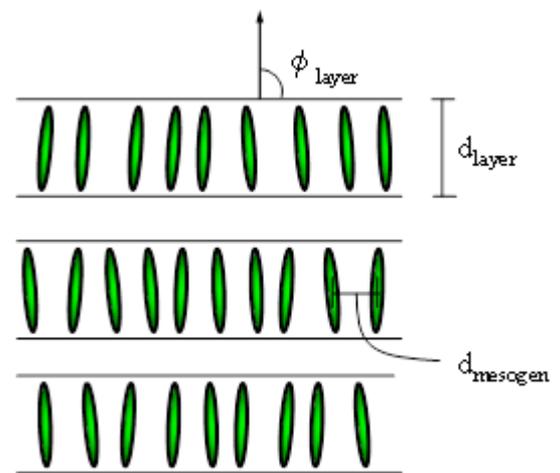


図5 液晶分子の配列

う推論が出来る。例えばスライス時の表面の粗さなどに由来する層の回転のし易さであるが、今後の検討が必要である。

5. 今後の課題：

当初の目的である電界印加で配向や構造を調べ、大きな変形を起こす原因を明らかにすることは出来なかったが、電極や、メソゲン基の回転に関する有用な知見を得ることができた。今後は当初の目的を達するための実験方法を検討する必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

「主鎖型液晶エラストマーの電気力学効果」という題で2010年（平成22年度）応用物理学会九州支部学術講演会にて口頭発表を行った。本課題の成果については今後まとめる予定。

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。

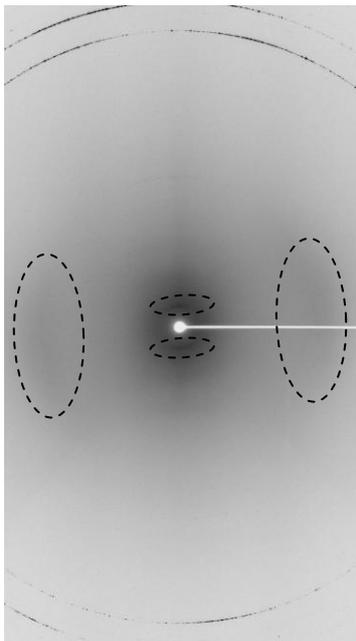


図6 アルミ箔とLCEの回折像

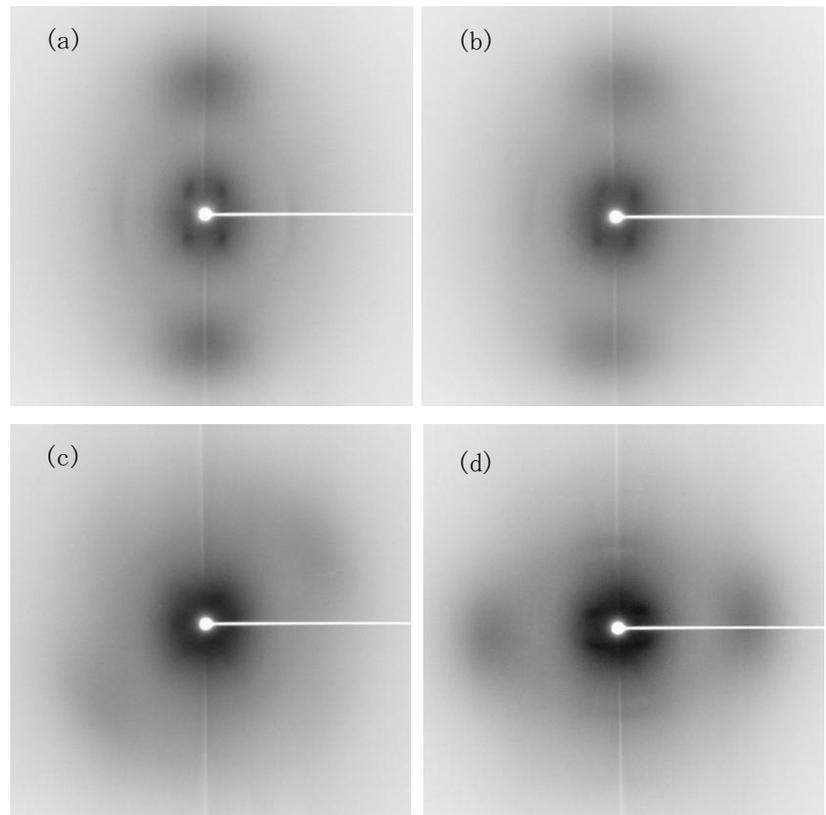


図7 錘で応力を加えた時の回折パターン
(a)0g, (b)14g, (c)16g, (d)18g