

(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(Ⅱ) 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。今回の実験では電界印加時の高速応答に必須となる低分子液晶による膨潤時の構造を調べ、低分子液晶が配向し層構造をつくっていることが分かった。

#### (English)

The liquid crystal elastomer (LCE) is one of the electric-field responsive polymers, and expected to apply to artificial muscles and soft actuators. For the high speed response by electric field, the swelling by the low-molecular liquid crystal must be needed. Under swelling condition, the molecules in the elastomer aligned and make layer structure.

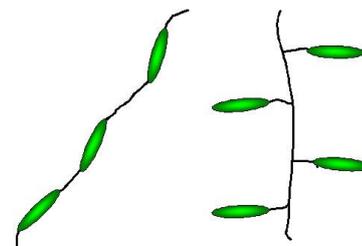
### 2. 背景と研究目的：

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)。

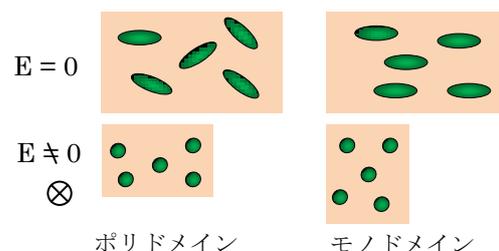
これまで主鎖型モノドメイン試料は、ポリドメイン試料と同程度の電界印加ではほとんど変形しなかったが、ある条件で作成したものはこれまでで最大の電界応答性を示すことが見いだされた。そこで本研究では、大きな電界応答を示す液晶エラストマーの構造について明らかにすることを目的とした。



主鎖型

側鎖型

図1 メソゲン基(液晶分子)の組み込まれ方



ポリドメイン

モノドメイン

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的である。ただし形状変形なので、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を厚さ $20\mu\text{m}$ になるようスライスし、より小さな電界で収縮させるために低分子液晶である5CBで膨潤させた。

図4は実験の配置図とスメクチック相の試料を測定したときの回折パターン (ただし、今回の試料のものではない) の例である。今回の実験でもX線のエネルギーは $8\text{keV}$ 、カメラ長は $200\text{mm}$ 、ビームの大きさは $0.6\times 0.6\text{mm}^2$ であった。

図5はスメクチック相 (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。図4ではビームストッパーの影が回折ピークに重ならないように試料を垂直方向から $45^\circ$ 傾けている。実験では回折パターンからメソゲン基同士の間隔 $d_{\text{mesogen}}$ 、スメクチック層構造の層厚 $d_{\text{layer}}$ 、および層の傾き角度 $\phi_{\text{layer}}$ などが求められる。右図中、中心が波数0の点となり、内 (小角) 側の黒い部分 (矢印1) はスメクチック相の層厚 (図5の $d_{\text{layer}}$ ) 由来の回折ピークで、外 (広角) 側の黒い部分 (矢印2) はメソゲン基の配列 (図5の $d_{\text{mesogen}}$ ) 由来のピークである。層の傾き角度 $\phi_{\text{layer}}$ 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 $90^\circ$ であることが確認できる。

### 4. 実験結果と考察

電界による変形を行うには試料を薄くスライスする必要がある。我々が通常用いる厚さは $20\mu\text{m}$ であり、大きな変形を起こすにはこれに数 $10\sim$ 数 $100\text{V}$ の交流電圧を印加する。そこでX線回折実験用の試料も同様な厚さにスライスし、まずはその状態で回折実験を行った結果が図6(a)である。

図6(a)では数時間の積算 (蓄積リングの電流値で定義する線量としては $500\text{mA}\cdot\text{hour}$ ) を行っているが、試料が低原子量の高分子試料であり、厚さも薄いことから回折・散乱強度は小さく、明確なピークは観

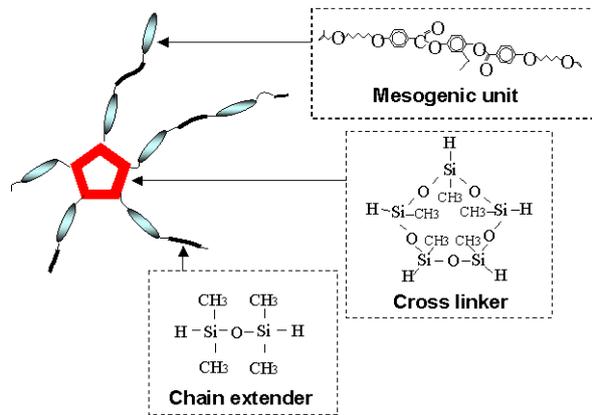


図3 試料の構成要素と構造

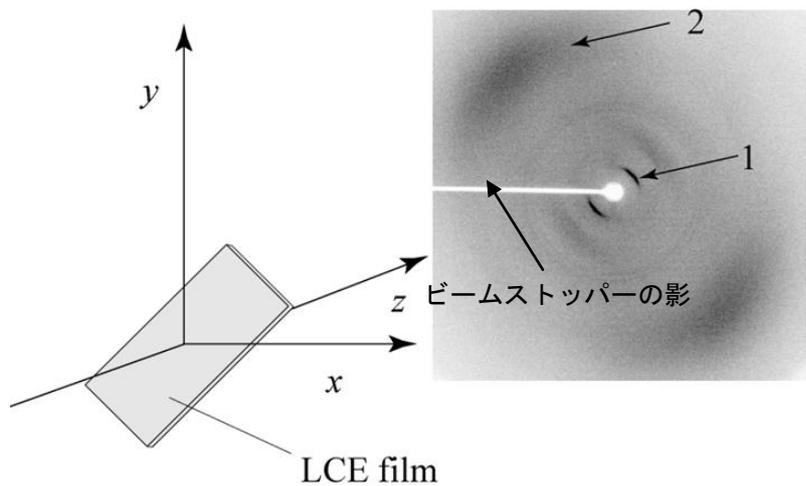


図4 X線回折実験の配置図と回折・散乱パターン

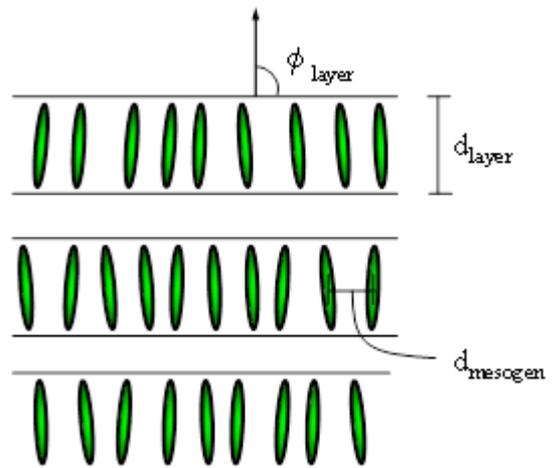


図5 液晶分子の配列

測されなかったが、点線部分の強度が若干強く、メソゲン基の配向による可能性がある。

図(b)は膨潤に使う低分子液晶 5CB をカプトンで作成した袋に入れて測定したものである。線量は  $40\text{mA} \cdot \text{hour}$  と少ないが、小角領域にスメクチック層構造に対応するピークが対の円弧状に見えている。同様に 5CB 分子の配列に由来するピークが広角領域に円弧状に観測される。ピークは点ではなく円弧状に広がっており、5CB はバルクの液体状で配向処理もしていない状態ではきれいに配向をしていないことが分かる。

図 6 (c)は  $20\ \mu\text{m}$  厚にスライスした試料を 5CB に数時間浸して膨潤させた試料を測定したものである。線量は  $120\text{mA} \cdot \text{hour}$  と(a)に比べて少ないが、明確なピークが観測でき、5CB のみに比べてよく配向していることが確認できる。膨潤させた試料はモノドメイン試料であり、膨潤前の(a)ではメソゲン基の回折ピークは見えていないことから、(c)で現れたピークはエラストマー中に吸収された 5CB 分子によるものと考えられる。バルク液体時には配向していなかった 5CB がモノドメインのメソゲン基に平行になることによって、配向したことが分かる。

#### 5. 今後の課題：

今後は電界を印加して配向や構造がどうなるかを明らかにし、大きな変形を起こすための方法を検討する。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

現在関連論文を 1 編投稿中で、本実験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  $1\sim 100\text{nm}$  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。

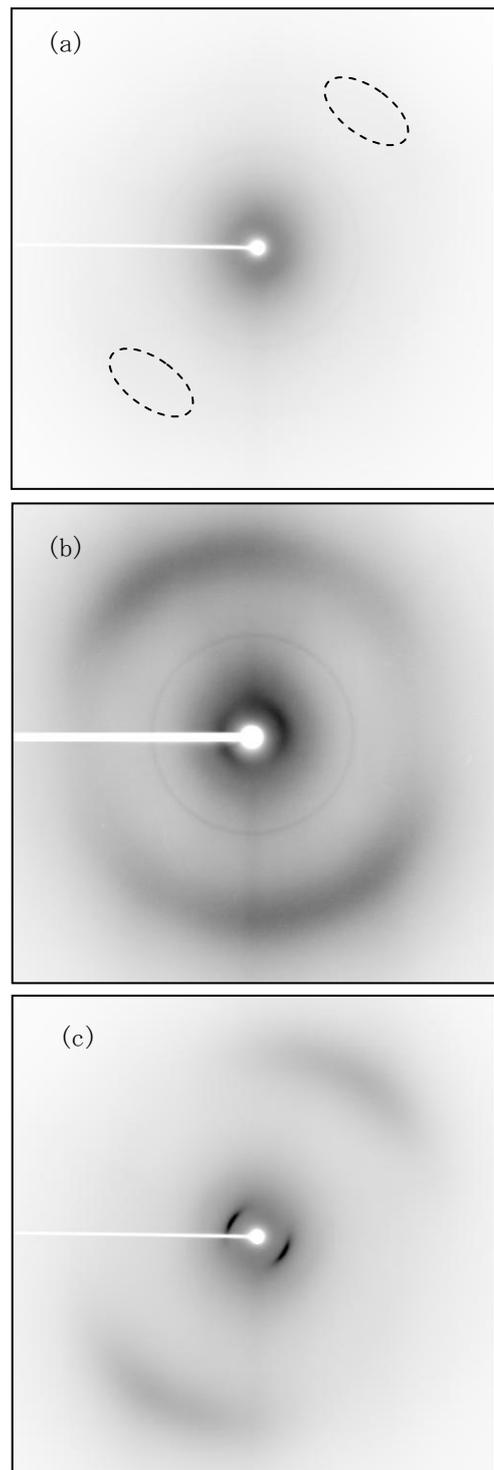


図 6 回折パターン

(a)  $20\ \mu\text{m}$  厚スライス試料、(b) 5CB のみ、(c) 5CB で膨潤させた試料