

二周波駆動液晶を用いた電場応答性球状エラストマーの創製

Development of electric-field responsive spherical elastomers constructing with dual frequency liquid crystals

立命館大学生命科学部応用化学科 助教 金子 光佑

Department of Applied Chemistry, College of Life Sciences, Ritsumeikan University, **Kosuke Kaneko**

要旨

液晶エラストマーは「ポリマーネットワークの力学的性質」と「液晶相の異方性(液晶分子の配向秩序など)」とのカップリングによる新たな物質系の可能性を秘めた機能性材料であり、人工筋肉やソフトアクチュエータへの応用が提案されている。本研究では報告例の少ない「球状」の液晶エラストマーを開発し、微小サイズアクチュエータへの応用を図る。また、電場に対して応答性のよい形状変化が期待できる二周波駆動液晶を用いた球状液晶エラストマーの創製に加え、印加交流電場の周波数に対するエラストマーの変形量や変形に伴う応答時間に及ぼす材料構成成分の影響を検討し、どのような重合性液晶モノマーと架橋剤の成分比が適切かを明らかにする。さらに、球状液晶エラストマーの作製後、電場刺激により可逆的に粘度を変化させることができる電気粘性流体(ER流体)へ応用することによってアクチュエータへの実装を図る。

1. はじめに

エラストマーはゴム状の弾力性を有する高分子材料の総称であり、近年発展している新たな分子設計によって、さらなる新機能を備えた高分子材料の開発を進めることが可能となっている。その一つの機能が液晶性である。液晶材料が示す最も魅力的な特性は、その分子配向を電場・磁場・光・温度などにより制御できることである。このような液晶モノマーをエラストマー中に組み込むことにより、高分子材料に外部刺激応答性をもたせることができる¹⁻⁷。この様な液晶エラストマーに電圧を加えると内部の液晶分子の電場配向により形状が変形し、電圧を取り除くと元の形に戻る。このように、液晶エラストマーは①ゴム状の弾力性をもつ高分子材料なので繰り返し使用に強く、②液晶分子の一斉回転により応答速度が速く、③様々なサイズのもの合成できる、という優れた特性を有する。本研究では報告例の少ない「球状」の液晶エラストマーを開発し、極小サイズアクチュエータへの応用を図る。また、電場に対して応答性のよい形状変化が期待できる二周波駆動液晶を用いた球状液晶エラストマーの創

製に加え、印加交流電場の周波数に対するエラストマーの変形量や変形に伴う応答時間に及ぼす材料構成成分の影響を検討し、どのような重合性液晶モノマーと架橋剤の成分比が適切かを明らかにする。

棒状の形状をしている液晶分子は極性基の結合位置によって、分子全体の双極子モーメントの向きと大きさを調整することができる。液晶分子に電圧を印加すると、その電場方向に液晶分子が揃うように配向しようとする。しかし、ある種の液晶分子に対して印加する交流電場

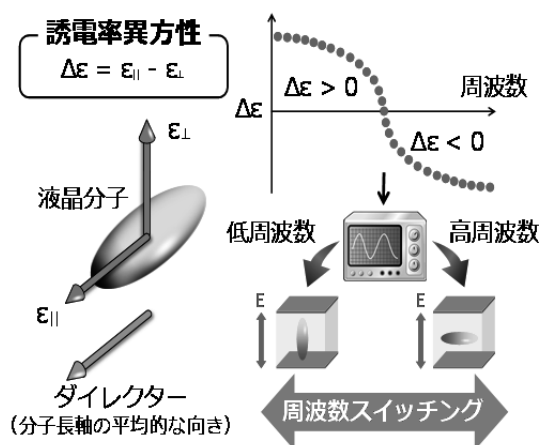


図1 二周波駆動液晶の配向メカニズム

の周波数を数ヘルツ～数メガヘルツまで変化させると、電場方向に平行に配向していた分子が、ある周波数を境に垂直に配向するようになる。このようにみかけの誘電率異方性が正から負に変化する現象を示す液晶材料を二周波駆動液晶という。液晶相には配向様式の違いにより数種類に分類でき、その中でも最も配向秩序度の低いものはネマチック相という。ネマチック液晶は配向秩序度が小さいことから粘度が低く、電場に対する応答性が良いため、一般に使用されているディスプレイの液晶材料として広く活用されている。そこで本実験では、このような低粘度で応答性がよく、印加電圧の周波数に対する配向様式の違いを示すネマチック二周波駆動液晶の合成を第一の目的とした。

二周波駆動液晶をエラストマーに導入することで、各周波数において分子の配向変化に駆動力を付与することができるため、応答性の改善が期待される。そこで本研究では、二周波駆動性を持つ液晶分子(以下 5D-CI-5 と略記)を用いたエラストマーを作製した。球状液晶エラストマーの二周波駆動方式による変形様式(予想図)を図 2 に示す。図に示されるように、低周波数領域ではエラストマーを電場に対して平行に伸長させ、高周波数領域では電場に対して垂直に伸長させることを第二の目的とした。

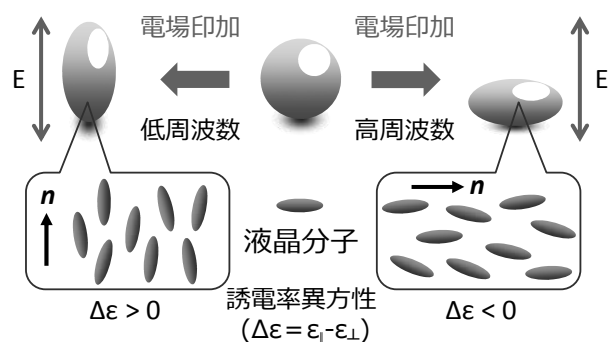


図 2 二周波駆動型液晶エラストマーの変形様式

2. 実験方法

液晶エラストマーの高分子ネットワークを形成する方法の代表例として、チオール-エン

反応が挙げられる。チオール-エン反応はチオール基(-SH)とアルケン(-CH=CH₂)の間で起こる結合形成反応であり、開始剤によって生じたチイルラジカルが付加する連鎖機構で進行する。この反応は化学選択性が高く、副反応を生じにくいことから、クリックケミストリーを体現する反応の一つと捉えられている。本研究では、二周波駆動性ネマチック液晶として既知化合物の構造の一部を変更させ、ビニル基(-CH=CH₂)を結合させた 5D-CI-5 を母液晶とし、4 つのチオール基を持つペンタエリトリトールテトラキス(架橋分子 A)および両末端にアルケンを持つ 1,9-デカジエン(架橋分子 B)を架橋剤として用いた(図 3)。

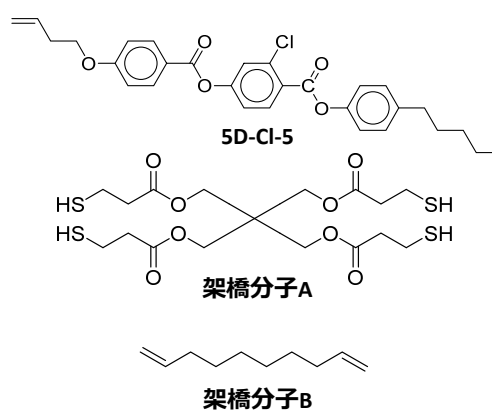


図 3 二周波駆動型液晶エラストマーの構成成分の構造式

5D-CI-5 の相転移挙動は示差走査熱量(DSC)測定および偏光顕微鏡(POM)観察により決定し、その際の走査速度は 5.0 °C/min とした。誘電率の測定には、ポリイミドによる配向処理(ラビング方向: 垂直配向および水平配向、セル厚: 10±0.5 μm)が施された市販品の電極付ガラスセル(EHC KSHH-10/B311P6NSS05 および EHC KSRO-10/B311P6NSS05)を使用した。温度制御装置(Linkam L-600A)を取り付けた誘電体解析装置(東陽テクニカ Dielectric Interface 1296)を用いて、対象試料の各配向状態における誘電率($\epsilon_{//}$ および ϵ_{\perp})を求め、その値から誘電率異方性($\Delta\epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$)を算出した。得られたエラストマーの形状は走査電子顕微鏡

(HITACHI Miniscope TM-1000) (以下、SEM と略記) を用いて確認した。

3. 実験結果

3-1 5D-CI-5 の相転移挙動

5D-CI-5 の DSC 測定および POM 観察の結果を図 4 および図 5 にそれぞれ示す。DSC 測定の結果から昇温過程では 72 °C (①) および 138 °C (②) で吸熱ピークが確認された。POM 観察により、72 °C~138 °C の温度範囲においてシュリーレン組織が確認されたことからピーク①は結晶からネマチック (N) 相への転移に伴うピークであると判断した。138 °C 以上の温度範囲では観察像が暗視野となったことからピーク②は N 相から等方相 (Iso.) への転移に伴うピークであると判断した。また、昇温過程では 137 °C (③) および 11 °C (④) で発熱ピークがそれぞれ確認された。POM 観察より、11 °C~137 °C の温度範囲において再びシュリーレン組織が確認されたことからピーク③は Iso. → N 相転移に伴うピークであると判断した。11 °C 以下の温度範



図 4 5D-CI-5 のシュリーレン組織 (降温過程 90 °C)

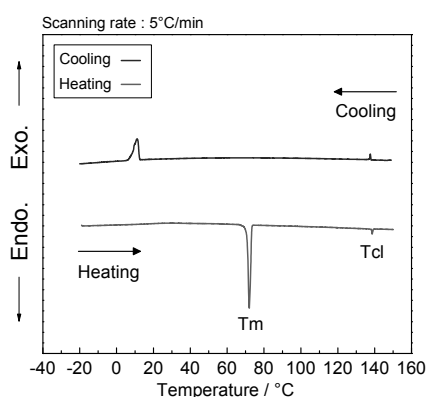


図 5 5D-CI-5 の DSC 曲線

围では結晶組織が確認されたことからピーク④は N 相から結晶相への転移に伴うピークであると判断した。

3-2 5D-CI-5 の誘電特性

5D-CI-5 のネマチック相における誘電率異方性の周波数依存性測定の結果を図 6 に示す。80 °C~120 °C の温度範囲内において誘電緩和が認められた。測定周波数範囲内である 1,000 ~100,000 Hz において誘電率異方性が正から負に変化するクロスオーバー周波数 (以下、 f_c) は 80 °C のみであり、 $\Delta\epsilon$ の符号が切り替わるクロスオーバー周波数は 4.32×10^5 Hz、 $\Delta\epsilon$ は 0.96 (10 kHz) および -0.30 (1000 kHz) であった。また、100 °C 以上の高温領域では、測定周波数範囲内において f_c は観測されなかった。以上の結果より、5D-CI-5 は低温において二周波駆動性を示すことが明らかとなり、エラストマーの構成要素として用いることとした。

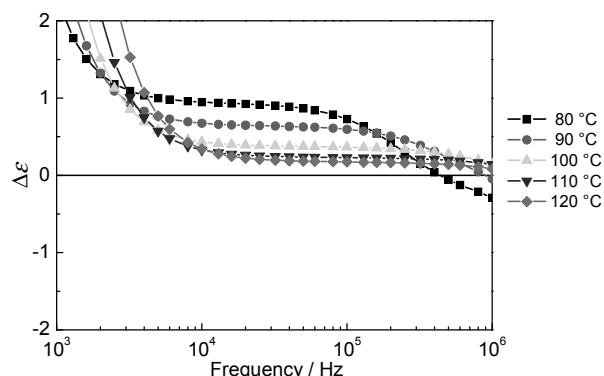


図 6 5D-CI-5 の誘電率異方性

3-3 球状エラストマーの合成および物性評価

球状エラストマーの作製においては、図 7 に示す我々が新規に考案したマイクロ流体デバイス (2017 年度) を用い、有機相と連続相 (水系) をそれぞれ異なる流速で押し出すことにより粒径が数百 μm の液晶ドロップレットを作製し、連続相を流れる液晶ドロップレットに紫外線を照射することにより重合反応を行うシステムを利用した。未反応の低分子材料を有機溶媒で数回洗浄し、遠心分離により合成したエラストマーの精製および分離を行った。

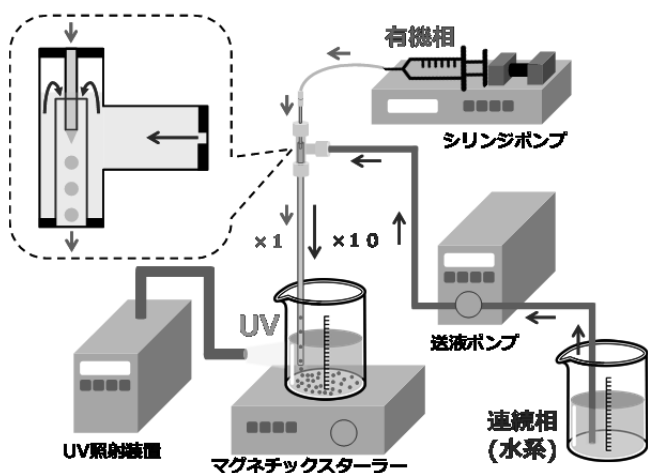


図7 球状エラストマーの作製セットアップ

チオール基とビニル基の官能基をそれぞれ持つ架橋剤と、二周波駆動性液晶分子および光開始剤を混合し、エラストマーの作製に用いた。その際、液晶モノマー(5D-CI-5)：架橋分子 A：架橋分子 B = 8 : 2 : 1 (mol%) となるように試料を調製した。しかし、この条件下において非常に粘性のある液体に近い物質が得られた。この原因として、架橋分子の割合が少なく、高分子ネットワークが形成されなかったと判断した。そこで、高分子ネットワークの形成を優先させるために、液晶モノマー(5D-CI-5)：架橋分子 A：架橋分子 B = 4 : 2 : 2 (mol%) に再調製し、エラストマーの作製を行った。その後、FT-IR スペクトルを用いてエラストマーの重合が進行したかを確認した。

エラストマーの IR スペクトルの結果を見てみると、 1740 cm^{-1} にエステル結合由来の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動、 1580 cm^{-1} および 1490 cm^{-1} にベンゼン環由来の伸縮振動、 810 cm^{-1} にハロゲン由来の $\text{C}-\text{Cl}$ 伸縮振動、 560 cm^{-1} に $\text{S}-\text{C}$ 伸縮振動がそれぞれ観測された。架橋分子 A のみの IR スペクトルを比較すると、架橋分子 A のスペクトルの 2570 cm^{-1} で確認された $\text{S}-\text{H}$ 伸縮振動がエラストマーのスペクトルでは確認できず、 560 cm^{-1} に $\text{S}-\text{C}$ 伸縮振動によるスペクトルが確認されたため、チオール-エン反応による重合が行われ、エラストマーが作製できたと判断した。

図8に得られたエラストマーのSEM画像を示す。図からわかるように、大きさは若干不均一であるが直径数百 μm のきれいな球状のエラストマーが得られていることが確認された。今回の実験では、有機相と連続相の流速の相対比を有機相：連続相=1：10で行った。本セットアップで作製するエラストマーの形状や粒径、粒径分布は、有機相と連続相の流速や照射UV強度などに大きく影響されると考えられる。今後、これらの条件を最適化することにより、粒径が均一な球状のエラストマーの作製が可能になると考えられる。

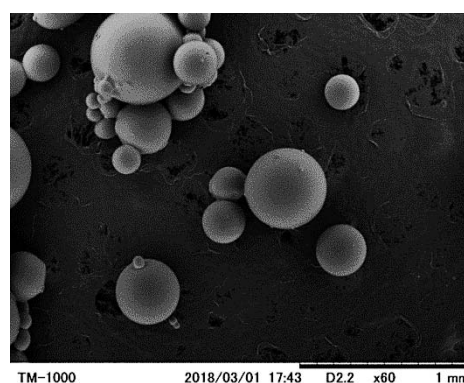


図8 球状エラストマーのSEM画像

エラストマーのDSC測定の結果、昇温過程において $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ でベースラインシフトが確認された。また $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近で非常にブロードなピークが確認された。POM観察では、球状のエラストマー内部に複屈折が観察され、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で徐々に暗視野に変化した。これらの結果から、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近に液晶相から等方相(Iso.)への転移点を持つエラストマーが得られたと判断した。しかし、光学組織が不鮮明であるため液晶相の同定には至っておらず、今後、小角エックス線回折実験を行い、詳細な周期構造を明らかにする予定である。

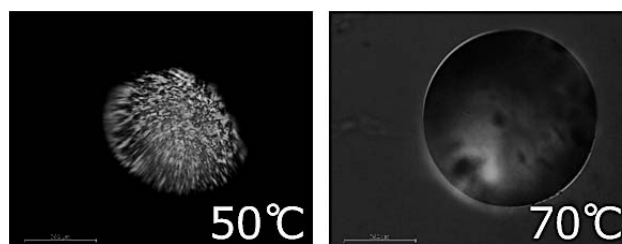


図9 球状エラストマーのPOM画像

球状の液晶エラストマーの電場応答性については、シリコンオイルに分散させたエラストマーをセル厚 10 μm の ITO ガラスセルに充填して、電場によるエラストマーの形状変化を POM 観察により確認する予定であったが、粒径の制御ができずにこのセルを用いた実験には至っていない。今後、粒径の制御もしくは厚さの大きいスペーサーを用いてセルを作製し、エラストマーの電場応答性について検討する。

4. まとめ

本研究では、二周波駆動性液晶分子(5D-CI-5)を合成し、DSC 測定および POM 観察により相転移挙動を確認した。また、この二周波駆動性液晶分子を 2 種類の架橋分子と混合し、UV 照射による重合反応により球状エラストマーの作製を目指した。その結果、新規セットアップを用いることにより、大きさが不均一ではあるが球状エラストマーを作製することに成功した。しかし、当初の目的であった電場によるエラストマーの形状変化の検討には至らなかった。

今回の結果をもとに、粒径を制御しながらエラストマーを作製するための反応条件を再検討する必要がある。また、今回、液晶モノマー(5D-CI-5)：架橋分子 A：架橋分子 B = 4：2：2 (mol%) の割合で試料を調製することでエラストマーの作製を実現できたが、液晶モノマー濃度を増やす、もしくは誘電率異方性の絶対値が大きくなるような分子設計を考案することで電場応答性を高めながら、高分子ネットワークが十分に形成できる混合割合を検討することが今後の課題として挙げられる。

謝辞

本研究を遂行するための資金を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに深く感謝いたします。また有益な御助言いただいた立命館大学生命科学部の花崎知則教授、瀧上清美博士、具足毅氏、藤岡大毅氏、金子喜三好博士に深甚なる謝意を表します。

参考文献

- [1] T. Ikeda, J. Mamiya, Y. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 506-528 (2007).
- [2] M. Yamada, M. Kondo, J. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C. J. Barrett, T. Ikeda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 4986-4988 (2008).
- [3] H. Yu, T. Ikeda, *Adv. Mater.*, **23**, 2149-2180 (2011).
- [4] H. Yang, A. Buguin, J.-M. Taulemesse, K. Kaneko, S. Méry, A. Bergeret, P. Keller, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15000-15004 (2009).
- [5] C. Ohm, N. Kapernaum, D. Nonnenmacher, F. Giesselmann, C. Serra, R. Zentel, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5305-5311 (2011).
- [6] K. Urayama, *Macromolecules*, **40**, 2277-2288 (2007).
- [7] K. Urayama, E. Kohmon, M. Kojima, T. Takigawa, *Macromolecules*, **42**, 4084-4089 (2009).