

研究内容及び成果の本文

【試料作製】

反応性液晶キラルモノマー A*-6OCB(Fig.1a) , 非反応性液晶溶媒 4-*n*-hexyloxy'-cyanobiphenyl(6OCB; Fig.1a), 架橋剤 1,6-hexanediol-diacrylate(HDDA; Fig.1a)および光重合開始剤 Irgacure784 の混合物を, プラナー配向処理を施したガラスセルに封入し, モノド

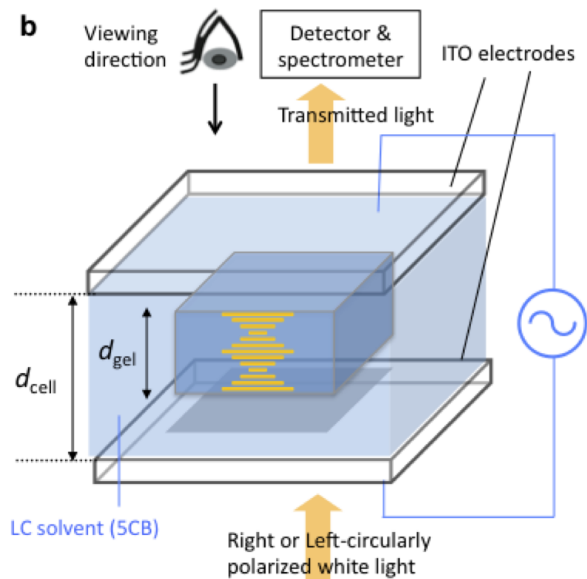
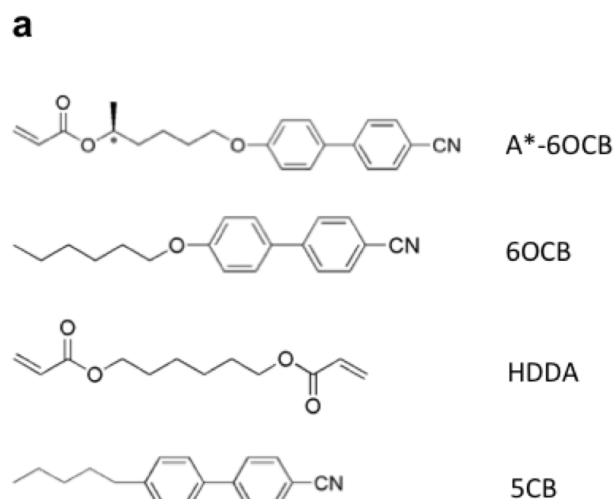


Fig.1 (a) Chemical structure of the employed substances. (b) Experimental geometry for the electro-optical and electrical mechanical effects.

メインコレステリック液晶相で波長 526nm の光を 30 分間照射し光開始ラジカル重合を行った. 得られた薄膜を洗浄および乾燥し, 膜厚方向に巨視的ならせん配向軸をもつコレステリック液晶エラストマー (CLCE) 膜を作製した.

CLC ゲルは, CLCE 膜を低分子液晶 5CB で平衡に至るまで膨潤させることにより得た. 膨潤状態でのゲル中の溶媒量は約 68vol%であった.

【測定】

CLCE膜の右円偏光(R*)および左円偏光(L*)の白色入射光に対する透過光スペクトルは, PMA12(浜松ホトニクス)を用いて測定した. 偏光顕微鏡を用いて, 膜厚方向(z軸)に垂直な二方向(x, y)の軸比 λ_x, λ_y を温度を変数として調べた. λ_i ($i = x, y, z$)は等方相($T = 140^\circ\text{C}$)での長さを1とした*i*方向の長さである. λ_z は体積一定($\lambda_x\lambda_y\lambda_z = 1$)の条件より求めた.

CLC ゲルをゲルの厚さ ($50 \mu\text{m}$) よりも大きなギャップ ($72 \mu\text{m}$) をもつ透明電極セルに入れ (ゲルに力学的拘束はない), セルを 5CB で満たした. 1kHz の矩形波をらせん配向軸に平行に印加し, 右 (R*)あるいは左 (L*) 円偏光の白色光を入射し, 透過光のスペクトルを測定した (Fig. 1b). また, 膜厚方向からゲルのマクロな変形挙動を観察し, ひずみの電場強度依存性を調べた.

[結果と考察]

CLCE 膜の熱応答特性

CLCE 膜の R* の白色入射光に対する透過光スペクトルの温度依存性と反射光の様子を Fig.2 に示す。ガラス転移温度 ($T_g \approx 60^\circ\text{C}$) 以上の温度領域では、R* に対してある波長域で透過率の著しい減少が見られた。一方、図には示さないが L* に対しては同波長域で透過率の減少は見られないことから、N-ChE は R* に対して選択反射を示すことがわかった。液晶相 ($60^\circ\text{C} < T \leq 110^\circ\text{C}$) では温度の上昇に伴って選択反射のピーク波長 (λ_R) は長波長側へシフトした。

λ_R と軸比 (λ_x , λ_z) の温度依存性を Fig.3 に示す。

λ_x と λ_y に有意な差は見られなかったため、 λ_x のデータのみを示す。 λ_R , λ_x , λ_z はガラス領域 ($T \leq 60^\circ\text{C}$) と等方相 ($T > T_{Ch-I} \approx 110^\circ\text{C}$) では温度変化に関わらずほぼ一定値を示した。液晶相 ($60^\circ\text{C} < T \leq 110^\circ\text{C}$) では昇温に伴い λ_R と λ_z は増加し、 λ_x は減少した。これは、昇温により液晶の配向度が減少するため、らせんピッチ長が増加し、らせん軸方向のマクロナ伸長変形が誘起されたことを示している。昇温過程と冷却過程でデータに有意な差は見られず、選択反射特性および変形挙動は熱可逆的であった。

λ_z と λ_R の関係を Fig.4 に示す。 λ_R と λ_z の関係は直線近似でき、らせん軸方向の試料の長さ とピッチ長の変化の関係はアフィンのであることがわかった。

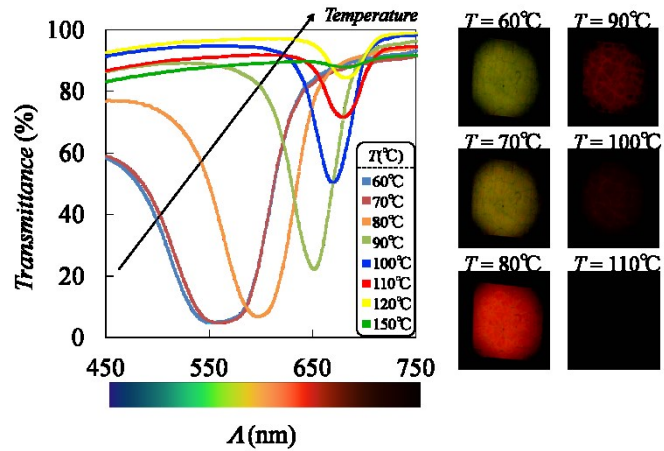


Fig.2 Temperature (T) dependence the transmission spectra of the CLCE film for the incident light with right-circularly polarization.

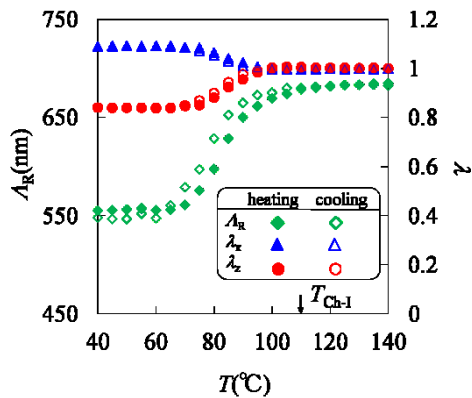


Fig.3 Temperature (T) dependence of λ_R , λ_x and λ_z for the CLCE film.

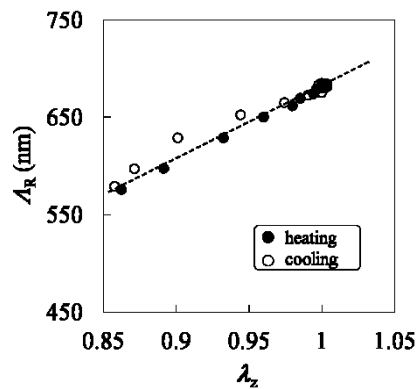


Fig.4 Relationship between λ_R and λ_z for the CLCE film.

CLC ゲルの電場応答特性

CLC ゲルの透過光スペクトルと概観を Fig. 5 に示す。Fig. 5 (Left) ではゲル周囲の液晶溶媒のポリドメイン組織の透過光への影響を除くため、周囲の液晶溶媒を配向させるがゲルには影響を及ぼさない低電場を印加している。入射光 R^* に対しては 750nm から 500nm の波長領域において透過率 (T) が減少するが、 L^* に対しては同波長領域では T の減少はみられない。これは同波長領域で選択反射が生じているためであり、ゲルの透過像はその選択反射により R^* に対しては濃い青色を呈し、 L^* に対しては無色透明である。

電極間で電場強度 20.8MV/m の電場を印加すると、ゲルは電場の垂直方向すなわちらせん配向軸に垂直な面内で等方的に収縮し、そのひずみは約 12% であった (Fig. 5, Right)。ゲルの体積は変形前後で変化しないので、電場方向すなわちらせん配向軸方向に約 25% 程度伸びていることがわかる。これは、ゲルのメソゲン基の誘電異方性が正であり電場方向に配向するため、同方向へのゲルの伸長が誘起されたためである。ひずみは電場強度の増加とともに増加することがわかった (Fig. 6a)。また、電場を除去すると、ゲルは初期状態を完全に回復した。また、透過光スペクトルより、電場を印加すると選択反射の波長域が高波長側にシフトしていることがわかる (Fig. 5, Right)。一般的なコレステリック液晶では電場を印加すると、選択反射の波長域は低波長側にシフトすることが知られており、ゲルで観察された結果とは逆の傾向である。コレステリック液晶での電場効果は、電極間の系の長さの制限のために生じるコレステリック相の undulation によって説明されている。ゲルの場合、電場下で厚さ方向の長さが増大しピッチ長が増加することができるため、長波長側への選択反射のシフトが生じたと考えられる (Fig. 6b)。

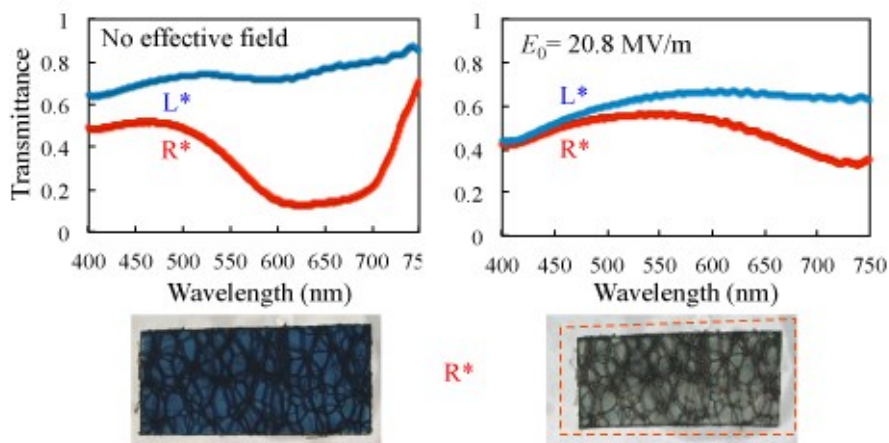


Fig. 5. Transmission spectra and images of the CLC gel under no effective electric field (Left) and under a field strength of 20.8 MV/m (Right). L^* and R^* denote the left- and right-circularly polarized incident light, respectively.

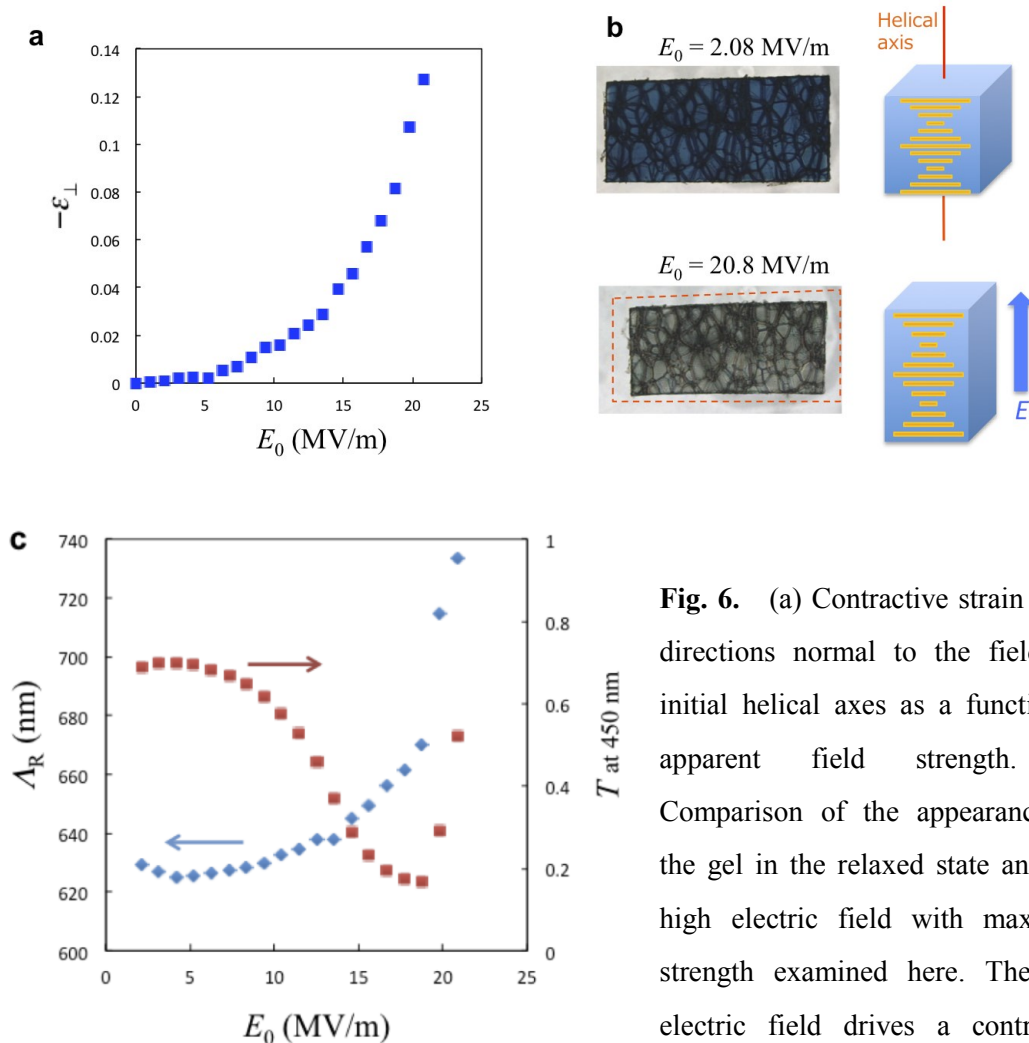


Fig. 6. (a) Contractive strain in the directions normal to the field and initial helical axes as a function of apparent field strength. (b) Comparison of the appearances of the gel in the relaxed state and at a high electric field with maximum strength examined here. The high electric field drives a contractive strain of 13% in the direction normal

to the field axis, resulting in the elongation of 32% in the field direction because of volume conservation. (c) Characteristic wavelength of the selective reflection notch (λ_R) and the transmittance at 450 nm for L^* , which is not related to the selective reflection, as a function of apparent field strength.

選択反射の特性波長(λ_R)は電場強度の増加とともに長波長側にシフトする挙動がみられた (Fig.6c). 一方, 選択反射に関与しない可視波長(450nm)での透過度は複雑な電場強度依存性を示した. 透過度はある電場強度(約 19MV/m)までは減少したが, それを超えると再び増加し, 無電場時とほぼ同じ値まで回復した (Fig.6c).

観察されたひずみ, 選択反射の特性波長, 透過度の電場強度依存性を説明する模式図を Fig. 7に示す. 低電場では, らせんの配向軸の乱れが生じフォーカルコニック構造が形成され光の

透過度は減少する。一方で、らせん軸の傾斜により入射光に対するブラッグ反射に関する周期長は長くなるため、選択反射域は長波長側にシフトする。電場がある程度高くなると、電場方向の試料の伸びが大きくなるため、らせん配向軸の乱れが緩和され透過度が回復する。このように、低電場域では低分子コレステリック液晶の電場応答でみられるような液晶配向の Herfrich 変形とゲルのマクロな伸びの効果が競合し、高電場域ではゲルのマクロな伸びの効果が優勢となると考えられる。概念的には、さらに高電場ではらせん配向は完全に解かれ、電場方向にダイレクターが完全に配向するはずであるが、相当な高電場を必要とする。実験では不純物による電氣的短絡などの問題により、このような高電場域での挙動は観察はできなかった。

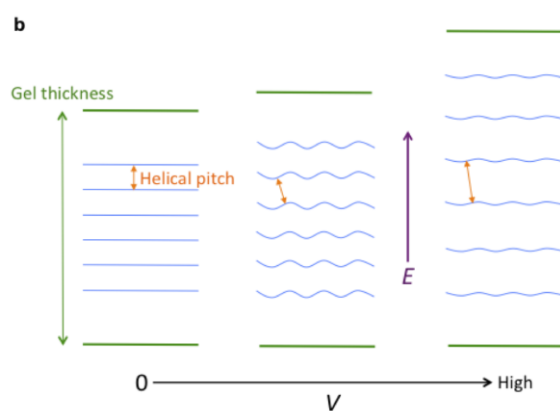


Fig. 7. Schematic representation of the conjectures for the effects of an electric field on the director configuration in the CLC gels.

[本研究結果に関する発表論文]

Fuchigami, Y., Takigawa, T., Urayama, K., “Electrical Actuation of Cholesteric Liquid Crystal Gels”, *ACS Macro Lett.*, **3**, 813-818 (2014) DOI: 10.1021/mz5003382.

Tsuchitani, A., Haruhisa, A., Urayama, K., "Pronounced Effects of Cross-linker Geometries on the Orientation Coupling between Dangling Mesogens and Network Backbones of Side-Chain Type Liquid Crystal Elastomers", *Polymer*, **61**, 29-35 (2015) DOI: 10.1016/j.polymer.2015.01.069.

[本研究結果に関する学会発表]

渕上雄太¹・瀧川敏算・浦山健治, 「コレステリック液晶ゲルの電場による駆動」, 高分子討論会, 長崎, 2014年9月24日

永井芙蓉・西川幸宏・浦山健治, 「コレステリック液晶エラストマーの温度応答挙動」
日本学術会議材料工学連合講演会, 京都, 2014年10月27日