

せん断変形下で架橋した側鎖型液晶エラストマーの フレクソエレクトリック分極

川崎 香菜^{*1} 佐藤 ひな^{*1} 大野 和樹^{*1} 新堀 圭人^{*1}

山田 勝実^{*2} 平岡 一幸^{*2}

Spontaneous polarization due to flexoelectric effect in liquid crystalline elastomers prepared by cross-linking under shear deformation with bend distortion

Kana Kawasaki^{*1} Hina Sato^{*1} Kazuki Ono^{*1} Keito Niibori^{*1}

Katsumi Yamada^{*2} Kazuyuki Hiraoka^{*2}

Flexoelectric polarization in liquid crystalline elastomers with wedge-shaped mesogens was investigated. Flexoelectric polarization was fixed in the elastomers cross-linked under shear deformation with bend distortion. The electric charge caused by polarization due to the flexoelectric effect was estimated to be $-1,172 \text{ pC/mm}^2$ in bend-distorted liquid crystalline elastomers, whereas a small electric charge of less than -372 pC/mm^2 was detected in non-oriented elastomers. We tentatively conclude that the macroscopic polarization due to the flexoelectric effect emerged and was fixed in the liquid crystalline elastomers by cross-linking under bend distortion.

1 緒言

液晶エラストマーは液晶相の対称性に起因した異方性とポリマーネットワークの力学的性質を併せ持つ材料である¹⁻⁵⁾。液晶ディスプレイに用いられるネマチック液晶相においては、「広がり (splay)」、「ねじれ (twist)」、「曲がり (bend)」の3つの配向ベクトル (配向ベクトルとはメソゲン分子長軸の局所的な平均方向を示すベクトル) の弾性変形が知られている⁶⁾。そのうちの広がり変形と曲がり変形ではフレクソエレクトリック効果により分極が発生するが⁶⁻⁸⁾、液晶の流動性のため変形状態はすぐに消失し、それに伴い分極も消滅する。一方、液晶エラストマーはソフト固体であり、これらの変形を架橋により固定化できるため⁹⁻¹⁵⁾、フレクソエレクトリック効果により発生した分極の固定化が可能であり、その電界応答を利用した人工筋肉やソフトアクチュエーターへの応用が期待される。尚、フレクソエレクトリック効果とは上述のように曲がり変形や広がり変形などの配向変形により分極が生じる現象であり、撓電 (とうでん) 効果と訳される。

これまで広がり変形の固定化ならびに分極の発生は報告されているが¹³⁻¹⁵⁾、曲がり変形の固定化についての報告はない。そこで、本研究ではフレクソエレクトリック効果が期待される楔形の分子形状を持つコレステロール誘導体をメソゲンとして用い (メソゲンとは液晶

などの中間相を形成する分子)、せん断応力下において架橋反応を施すことで、曲がり変形が固定された液晶エラストマーの作成を試み、その分極発生について検討した。

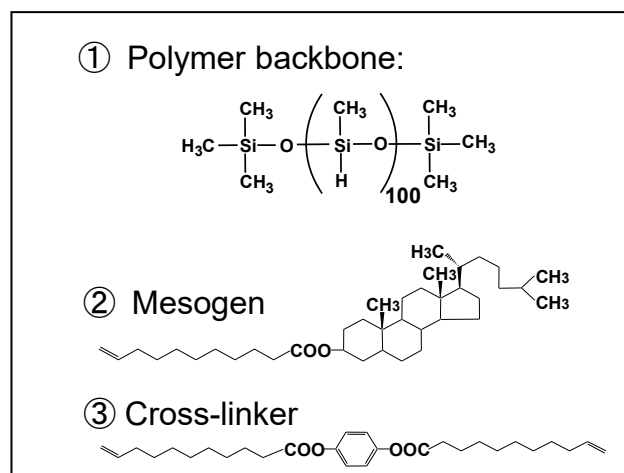


Figure 1. System used for investigation. Chemical structures of polymer backbone, chiral mesogen, and cross-linker.

2 実験

2.1 液晶エラストマーの合成

^{*1} 東京工芸大学 工学部化学・材料コース 学部4年生 ^{*2} 東京工芸大学 工学部 工学科 化学・材料コース 教授
2024年8月23日 受理

Fig. 1 に液晶エラストマーの合成に用いた試薬の化学構造を示す。図中に①で示した主鎖ポリマーとして重合度 100 程度のポリメチルヒドロシロキサン (polymethylhydrosiloxane : 2.0 mmol) を用いた。②として示した反応性メソゲンとしてコレステリック相及びキラルスメクチック A (SmA*: *はキラルの意味) 相を呈するコレステロール誘導体モノマー (undecylenic acid cholesteryl ester : 1.6 mmol) を、③として示した架橋剤 (クロスリンカー) として二官能性の undecylenic acid 4-undec-10-enoyloxy-phenyl ester (以下、U10 : 0.2 mmol) を用い、これらをヒドロシリル化反応により主鎖ポリマーに側鎖として導入した。これらの試薬をトルエン溶媒に溶かし、トルエンで 10 倍希釈した GELEST.INK 製白金触媒 (Platinum-Divinyl Tetramethyl-Disiloxane Complex: 50°C以下活性のもの) を 76 μ l 加え、遠心機の中で回転速度 6000 rpm、温度 48°C、合成時間 6 時間の条件で反応させ、架橋反応が完了する前に試料を取り出した。その後、Fig. 2 に示すようにせん断変形で加えながら架橋反応を続け (24 時間)、反応を完了させて試料を作成した。

また、応力を印加しないように水上に浮かせて架橋反応を行った未配向試料も作成した。

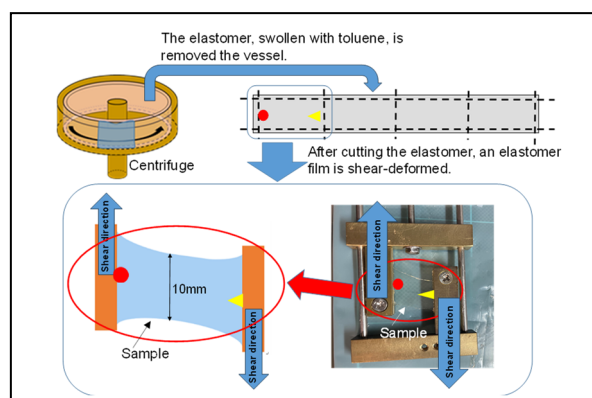


Figure 2. Preparation of a shear-deformed liquid crystalline elastomer.

2.2 偏光顕微鏡観察

偏光顕微鏡観察は株式会社ニコン製の OPTIPHOT-POL を用い、クロスニコル下で観察を行った。サンプルを偏光子 (ポラライザー) と平行に置きサンプル台を回転させ視野部の明暗の変化を観察した。写真撮影の際は、カメラ用レンズ 2.5 倍と対物レンズ 4 倍を用いた。

2.3 X 線回折実験

X 線回折測定には理学 (株) 製の複合材料 X 線解析システム NANO-Viewer ベンチ型小角 X 線測定部を用いた。X 線源は Cu-K α (波長 λ : 1.54 Å、管電流 : 30 mA、管電圧 : 40 kV) を用いた。モノクロメーターとして Confocal ミラーを用い、二次元半導体検出器 PILATUS 200K により得られた X 線回折像をコンピューターに取り込んで解析を行った。X 線回折実験はカメラ長 91.0 mm、露光時間 5 min

で測定を行った。

2.4 分極測定

分極の発生の確認するため、KISTLER 製の Charge Meter Type 5015 を用いて表面電荷の温度依存性を測定した。電極として試料表面に接触させたワニ口クリップの接触面積は 1.5 mm² であった。

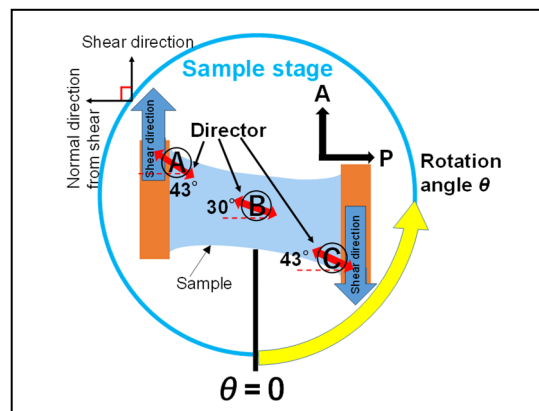


Figure 3. Geometry of polarizing microscopy observation.

3 結果と考察

3.1 偏光顕微鏡観察

せん断変形試料における配向ベクトルの変形を確認するため、クロスニコル下で偏光顕微鏡観察を行った。Fig. 3 に示すように試料をサンプルステージに乗せ、黄色の矢印の方向に回転させながら、せん断変形試料の末端部 A 点、中心部 B 点、末端部 C 点の 3 か所を観察した。

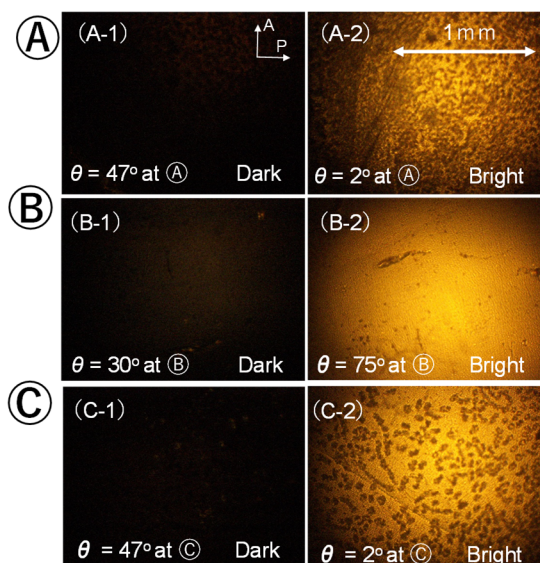


Figure 4. Polarizing microscopy observation of a shear-deformed liquid crystalline elastomer. The elastomer is observed at (A), (B) and (C) in Fig. 3. θ is the rotation angle of the sample stage.

Fig. 4 に偏光顕微鏡写真を示す。せん断変形試料末端部 A 点では Fig. 3 中に示すように配向ベクトルがせん断方向の法線方向から 43° 傾いて配向しているため、サンプルステージの角度が $\theta = 47^\circ$ の時に最も暗く、 $\theta = 2^\circ$ で最も明るくなった [Fig. 4(A-1)と(A-2)]。中心部 B 点ではせん断方向の法線方向から 30° 傾いて配向しているため、 $\theta = 30^\circ$ の時に最も暗く、 $\theta = 75^\circ$ の時に最も明るくなった [Fig. 4(B-1)と(B-2)]。末端部 C 点ではせん断方向の法線方向から 43° 傾いて配向しているため、 $\theta = 47^\circ$ の時に最も暗く、 $\theta = 2^\circ$ の時に最も明るくなった [Fig. 4(C-1)と(C-2)]。

上述の観察結果から推定される試料における曲がり・ねじれ・広がりなどの配向ベクトルの変形を明確にするために、座標を伴った図を Fig. 5 としてあらためて示す。Fig. 5 に示したようにせん断変形試料では z 軸に進むにつれて配向ベクトル $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ が x 軸方向に倒れており、試料全体が典型的な曲がり変形 ($\partial n_x / \partial z$) していること分かる^{6, 16)}。

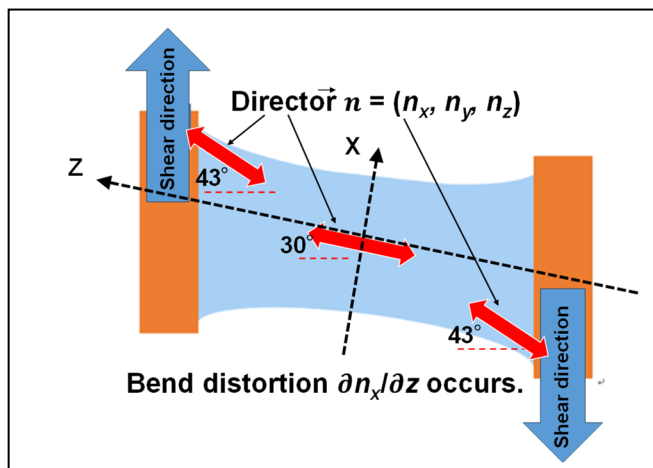


Figure 5. Schematic of a shear-deformed liquid crystalline elastomer, in which bend distortion of director ($\partial n_x / \partial z$) occurs.

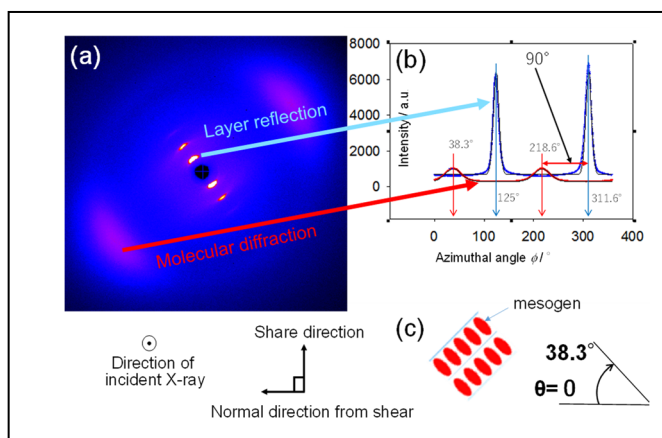


Figure 6. X-ray investigation at (A) of shear-deformed liquid crystalline elastomer. (a) X-ray diffraction pattern at room temperature. (b) Azimuthal intensity profiles of molecular diffraction at wide-angle reflection and layer reflection at small-angle reflection. (c) Schematic of molecular alignment.

3.2 X線回折

Fig. 6(a)にせん断変形試料 A 点における室温の X 線回折像を示す。広角側にメソゲン分子の散乱が、小角側にスメクチック層の反射が確認できる。Fig. 6(b)に示した X 線回折強度の方位角依存性において層とメソゲンのピーク位置が 90° ずれており、この試料はメソゲンがスメクチック層法線方向に配向した SmA 構造であることを示している。さらにメソゲンの散乱ピークから配向ベクトルの方向がせん断方向の法線から 38.3° 傾いていることが見積もられる [Fig. 5(c)]。この結果は偏光顕微鏡観察の結果とほぼ一致している。また試料 B 点ではせん断方向の法線から 30° 、C 点は 41.3° 傾いており、これらの結果も偏光顕微鏡観察の結果とほぼ一致した。

尚、未配向試料についても X 線回折を行い、配向ベクトルとスメクチック層が配向していないことを確認した。

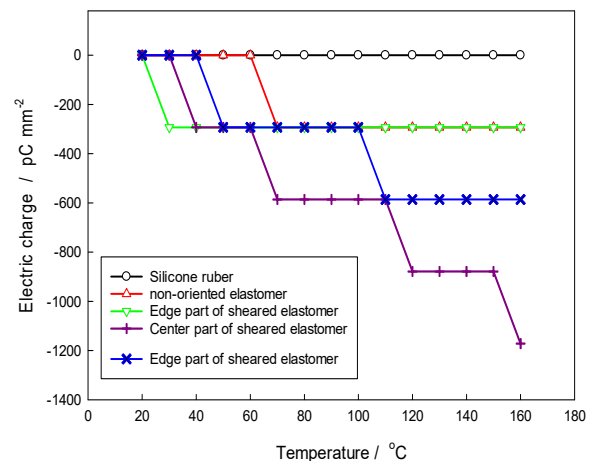


Figure 7. Temperature dependence of surface charge density of a shear-deformed liquid crystalline elastomer with bend distortion of director.

3.3 分極測定

Fig. 7 に各種試料の表面電荷の温度依存性を示す。図中に示した液晶相の温度領域は同じ試料を用いた前報における X 線回折の温度依存性と走査型質量分析結果に拠る¹³⁾。参照試料のシリコンゴムでは測定温度範囲内で電荷は観測されなかった。未配向試料においては室温から 60°C の温度範囲では電荷は観測されなかった。 70°C で $-372 \text{ pC}/\text{mm}^2$ の電荷が観測されたが、それ以上の温度でも $-372 \text{ pC}/\text{mm}^2$ を超える電荷の発生は確認されなかった。

せん断変形試料では上述の A、B、C、の三か所について表面電荷の測定を行った。左末端部 A 点においては、 30°C 付近で $-372 \text{ pC}/\text{mm}^2$ の電荷が発生し、それ以上の温度でも $-372 \text{ pC}/\text{mm}^2$ を超える電荷の発生は確認されなかった。中心部 B 点においては、 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ で $-372 \text{ pC}/\text{mm}^2$ の電荷が観測され、さらに温度上昇に伴い電荷の増加がみられ、 160°C で

は $-1,172 \text{ pC}/\text{mm}^2$ の電荷が観測された。右末端部 C 点においては、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ で $-372 \text{ pC}/\text{mm}^2$ の電荷が観測され、温度上昇に伴い電荷の増加がみられ、 110°C で $-586 \text{ pC}/\text{mm}^2$ の電荷が観測された。

本研究で用いたコレステロール誘導体モノマーは Fig. 8(a)に示すように楔型形状を有するとともに、前報に於いて分子長軸方向に 1.1 D 程度の電気双極子モーメントを持つことを、Gaussian 09 Revision E.01 の PM6 法を用いた計算により報告した [Fig. 8(a)参照]¹³⁾。また、液晶エラストマーの特徴として架橋点が配向を束縛するため等方相に相当する温度領域においても配向秩序が残存することが報告されている¹⁷⁾。本研究で使用した試料と同じ化学構造を持つ液晶エラストマーにおいても、等方相の温度領域において $S = 0.2$ 程度の秩序パラメーターが存在することが報告されており、等方相の温度領域は「等方相」ではなく「擬似等方相 (Pseud-isotropic phase)」と呼ばれている^{13,14)}。そのため、室温から 100°C 程度の間の SmA^* 相の温度領域では層構造がフレクソエレクトリック分極の発現を阻害するが、ネマチック的な配向秩序を有する擬似等方相では曲がり変形に伴うフレクソエレクトリック効果により楔型のメソゲンが配向し巨視的な分極が生じたものと考えられる [Fig. 8(b)参照]。

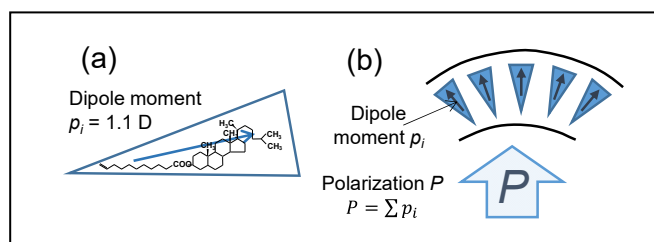


Figure 8. Schematic of emergence of macroscopic polarization due to flexoelectric effect. (a) The cholesterol-derived mesogen is a wedge-shaped molecule. The arrow indicates the direction of electric dipole moment. (b) Bend distortion causes the emergence of macroscopic polarization due to the flexoelectric effect.

4 結論

本研究では楔形分子をメソゲンとして用い、架橋反応時に応力をかけていない試料(未配向試料)とせん断変形下で架橋し配向を固定化した試料を作成しフレクソエレクトリック効果と分子配列の関係について検討した。せん断変形試料では配向ベクトルが曲がり変形した状態で架橋固定されており、フレクソエレクトリック効果による分極に起因すると考えられる表面電荷の発生を確認した。主な結果は以下の通りである。

- (1) せん断変形試料では試料全体で配向ベクトルの曲がり変形が確認された。
- (2) 参照試料のシリコンゴムでは測定温度範囲内で電荷は

観測されなかった。未配向試料では 60°C 付近で -372 pC の電荷が発生したが、それ以上の温度では -372 pC を超える電荷の発生は確認されなかった。せん断変形試料では、ネマチック秩序の残る疑似等方相である 160°C において最大 $-1,172 \text{ pC}/\text{mm}^2$ の表面電荷が観測された。この大きな表面電荷は、配向ベクトルの曲がり変形によるフレクソエレクトリック分極に起因するものと考えられる。

5 今後の展開

ポリシロキサン高分子主鎖にコレステロール誘導体を楔型メソゲンとして側鎖に導入し、せん断変形下で架橋することにより配向ベクトルの曲がり変形を伴う液晶エラストマーの合成に成功した。この試料は曲がり変形下で発生したフレクソエレクトリック効果による分極が架橋固定されるため自発分極を持つ液晶エラストマーとなっている。本研究で得られた「自発分極を有する液晶エラストマー」は電場による変形機能などが期待され、今後は開発した液晶エラストマー材料を用いて電場駆動する人工筋肉用材料やアクチュエーター材料を試作したいと考えている。

6 謝辞

本研究は JSPS 科研費 基盤研究 (C)20K05654 の助成を受けたものです。研究助成に感謝します。

参考文献

- 1) Finkelmann H, Kock HJ, Rehage G. Liquid crystalline elastomers – A new type of liquid crystalline material. *Makromol Chem Rapid Commun*. 1981;2:317–322.
- 2) Zentel R. Liquid crystalline elastomers. *Angew Chem Adv Mater*. 1989;101(10):1437–1445, and references therein.
- 3) Brand HR, Finkelmann H, Physical properties of liquid crystalline elastomers. In: editors, Demus D, Goodby J, Gray GW, Spiess HW, and Vill V. *Handbook of Liquid Crystals*. Vol. 3. Weinheim: Wiley-VCH; 1989. pp. 277–302.
- 4) Warner M, Terentjev EM. In: *Liquid Crystal Elastomers* Revised edition. Oxford: Clarendon Press; 2007. pp. 1–46.
- 5) De Gennes, PG. Un muscle artificiel semi-rapide. *C R Acad Sci Paris*. 1997; t 324 Série II b:343–348.
- 6) 福田敦夫・竹添秀男, 強誘電性液晶の構造と物性, コロナ社, pp. 50-95 (1990).
- 7) Meyer RB. Piezoelectric effects in liquid crystals. *Phys Rev Lett*. 1969;22:918–921.
- 8) De Gennes PG, Prost J. In: *The Physics of Liquid Crystals* 2nd ed. Oxford: Oxford Science Publications; 1993. pp. 135–139.
- 9) Hiraoka K, Stein P, Finkelmann H. Electromechanics of a

- chiral smectic C elastomer: Measurement of complex piezoelectric constant through successive phase transformation. *Macromol Chem Phys.* 2004;205:48–54.
- 10) Hiraoka K, Kobayashi M, Kazama R, Finkelmann H. Electromechanics of monodomain chiral smectic C elastomer: Mechanical response to electric stimulation. *Macromolecules.* 2009;42:5600–5604.
 - 11) Hiraoka K, Kishimoto T, Kato M, Tashiro T. Electroclinic and electromechanical effects of a side-chain chiral smectic A elastomer. *Liq Cryst.* 2011;38:489–493.
 - 12) Hiraoka K, Kashimura H, Tanaka S, Kaneshima S. Electric-field-induced deformation of chiral smectic A liquid-crystalline elastomers composed of cholesterol derivative mesogens. *Mol Cryst Liq Cryst.* 2017;646:168–175.
 - 13) Hiraoka K, Taira S, Hoshino Y, Ishihara T, Yanasa K, Oshima M, Electric-field-induced deformation caused by electroclinic and flexoelectric effects in liquid-crystalline elastomer with wedge-shaped mesogens derived from cholesterol. *Liq Cryst.* 2021;47:1535–1545.
 - 14) Hiraoka K, Ishihara T, Minami H, Taira S, Komesu S, Yamada K, Spontaneous polarization due to flexoelectric effect in liquid crystalline elastomers prepared by cross-linking under spallay distortion. *Liq Cryst.* 2022;49:2051–2057.
 - 15) Hiraoka K, Ishihara T, Minami H, Taira S, Yamada K, Hiejima T, Flexoelectric Polarization in Liquid Crystalline Elastomers Prepared by Cross-Linking under Horseshoe-Shaped Deformation. *Symmetry.* 2023;15:616.
 - 16) 竹添秀男, 渡辺順次, “液晶・高分子入門 《物性科学入門シリーズ》”, 裳華房, pp. 32-33 (2004).
 - 17) Hiraoka K, Tagawa N, Baba K, Shape-memory effect controlled by the crosslinking topology in uniaxially-deformed smectic C* elastomers, *Macromol Chem Phys.* 2008;209:298–307.