

2E09

液晶溶媒中の液晶ゲルの相転移と外場効果

(三重大学 工学部) ○松山明彦・加藤忠哉

Influence of an external field on the swelling of nematic gels dissolved in nematogenic solvents.

Akihiko Matsuyama and Tadayo Kato, (Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University, Tsu, Mie 514-8507.)

The effects of a magnetic field on the swelling of a nematic gel immersed in a low molecular weight liquid crystal solvent are examined by using a mean field theory. The nematic-isotropic (paranematic) phase transition temperature of the gel and that of the solvent are controlled by the external field. As a result of an anisotropic coupling between the gel and solvent, the shape of the gel is discontinuously (or continuously) elongated with increasing the strength of the external field. We examine the condition for a first- and second-order volume phase transition of the gel under a magnetic field.

1. はじめに

液晶構造をもった高分子ゲル（液晶ゲル）は人工筋肉や異方性をもつ電気光学材料などの分野で近年注目されてきている。高分子ゲルにネマチックやスメクチック構造を持たせることにより、応答性の改善や様々な新しい機能を持たせることができる。液晶分子の配向を力学的に、あるいは、温度、電場や磁場などでコントロールすることは、液晶ゲルのもつ可能性を探るためにも重要である。これまでのところ、力学的な応答に関する液晶ゲルの研究は幅広く行われてきているが、溶媒に溶かした液晶ゲルの相転移 [1,2] に関する研究はあまり行われていない。また液晶ゲルの体積相転移や形態変化は、分子の配向秩序化によって引き起こされるので、等方性ゲルの相転移のメカニズムとは全く異なるはずである。本研究では平均場理論を基礎にして、いろいろな溶媒分子中における液晶ゲルの体積相転移や形態変化とその電場（磁場）効果について考えていく。

2. 自由エネルギー

主鎖型（あるいは側鎖型）液晶高分子を架橋してつくった液晶ゲルと低分子液晶（液晶溶媒）の混合系を考えよう。ここで取り扱う平均場理論の枠組みでは主鎖型と側鎖型の区別はしない。架橋点間の高分子の全セグメントを n ，スペーサーのセグメント数を n_s ，メソゲンの軸比を n_m ，液晶溶媒分子の軸比を n_0 とする。繰り返し単位の個数を t とすると、 $n = (n_s + n_m)t$ となる。ここでは、簡単にするために高分子の直径と液晶分子の直径は同じ長さ (a) とする。ゲルを構成している高分子の本数を N_g ，ゲル中の液晶溶媒分子の数を N_0 とする。ゲルの体積分率は

$$\phi = a^3 n N_g / V \quad (1)$$

で与えられる。ここで、 a^3 は単位セグメントの体積、 $V = a^3 N_t$ はゲルの体積、 $N_t \equiv V/a^3 = (n N_g + n_0 N_0)$ は単位セルの個数を示す。メソゲンの体積分率は $\phi_m = (1-p)\phi$ ， $p \equiv n_s/(n_m +$

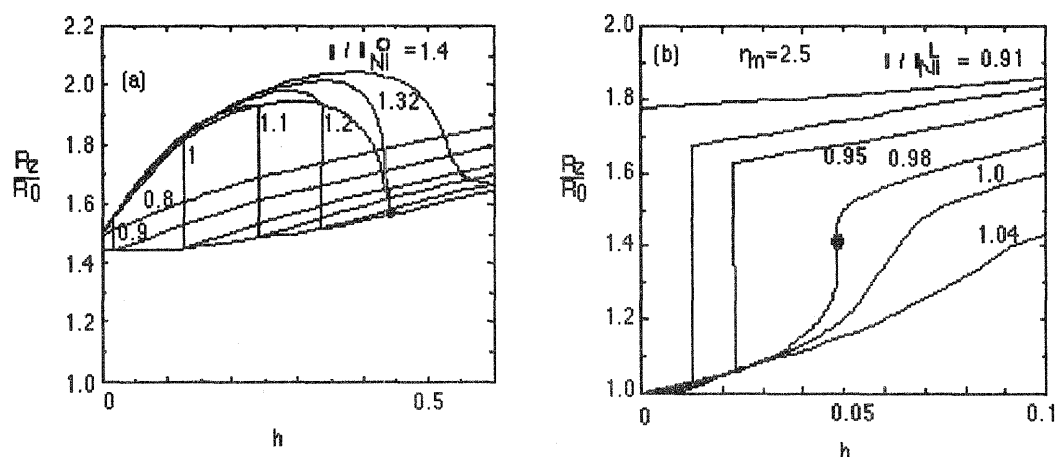


図 1: (a) 等方性溶媒中の液晶ゲルの伸張度 R_z/R_0 と外場 h の関係 (b) 液晶溶媒中の液晶ゲルの伸張度 R_z/R_0 と外場 h の関係

n_s), で与えられる。熱平衡状態におけるゲルの自由エネルギーは次の 4 つの項によって与えられる。

$$F = F_{el} + F_{mix} + F_{nem} + F_{ext}, \quad (2)$$

第 1 項はゲルの変形による弾性自由エネルギー、第 2 項はゲルと溶媒分子の混合自由エネルギーであり、Flory-Huggins 理論によってあたえられる。第 3 項はネマチック秩序化による自由エネルギー変化、第 4 項は、電場や磁場などの外場による液晶分子の自由エネルギー変化を示す。

3. 電場や磁場による液晶ゲルの変形

液晶分子は電場や磁場などの外場により配向させることができる。液晶ゲルに外場をかけることにより、液晶ゲルは形を変えようとする [6]。しかし、溶媒が等方的か液晶的かによりその挙動は異なる [3]。図 1(a) はいろいろな温度下での等方性溶媒中の液晶ゲルの伸張度 R_z/R_0 と外場 h の関係の計算結果を示す。外場が強くなるにつれて、等方的なゲルからネマチックゲルに相転移するところで、ゲルは不連続に凝縮する。図 1 (b) はいろいろな温度下での液晶溶媒中の液晶ゲルの伸張度 R_z/R_0 と外場 h の関係を示す。外場が強くなるにつれて、等方的なゲルからネマチックゲルに相転移するところで、ゲルは不連続に伸張する。また高温側では、ゲルは連続的に伸張していく。外場の増加につれて、等方性溶媒中の液晶ゲルは不連続に収縮し、液晶溶媒中の液晶ゲルは不連続に伸張する。

温度や電場、磁場などの外場の変化によって液晶ゲルは様々な相転移を示す。液晶ゲルを何と混ぜるかによっても相転移の挙動は大きく変わる。

参考文献

- [1] X. J. Wang and M. Warner, *Macromol. Theory Simul.* **6**, 37 (1997). [2] A. Matsuyama and T. Kato, *J. Chem. Phys.* **114**, 3817 (2001). [3] A. Matsuyama and T. Kato, *Phys. Rev. E* **64**, 010701(R) (2001).