

## 液晶エラストマー・液晶ゲルの外場応答特性

浦山 健治

京都大学大学院工学研究科 材料化学専攻

## 1. はじめに

液晶エラストマー (LCE: Liquid Crystal Elastomer)は、その名の示すとおり液晶とエラストマー (ゴム弾性体) のハイブリッドである。LCE はゴム弾性をもつ柔軟な高分子網目中に、液晶性の剛直なメソゲン基が導入された構造をもつ (図1)。構造だけに着目すると LCE は高分子液晶の一種にすぎないように見えるが、LCE は従来の高分子液晶の範疇には収まらない独特な物性を発現する[1-4]。LCE と未架橋の高分子液晶の決定的な違いは、後者は流動するため本質的に液体であるのに対し、LCE は流動しないゴム弾性固体である点にある。LCE の最も重要な特徴は、ゴム弾性と液晶性のハイブリッド特性により「液晶の分子配向と材料のマクロな形状 (変形) が強く結合している」ことである。LCE の独特な刺激応答特性はこの特徴に由来している。ここで注意したいのは、LCE の架橋度はゴム弾性が発現するほどに十分に低いことである。架橋度が過剰に高くなるとゴム弾性を失い、液晶性樹脂に分類される系になり液晶配向とマクロ変形の結合はみられなくなる。

液晶配向とマクロ変形の結合に由来する LCE の代表的な物性として巨大な熱変形がある[5] (図2)。図2の LCE はサーモトロピック液晶であり約  $90^{\circ}\text{C}$  に等方相-ネマチック相転移温度( $T_N$ )がある。ランダム配向の等方(I)相から巨視的な一軸配向をもつネマチック(N)相に転移すると試料がダイレクター方向に伸び、その伸びは温度の低下とともに、すなわち液晶の配向度の増加とともに増加していく。この例では配向方向の長さは室温付近で I 相の約 2.5 倍に達する (報告値で最も大きい変化は約 4 倍である) [6]。LCE の熱変形の規模は全材料の中で最大といわれている。また、重要なことはこの変形は熱可逆的ということである。熱変形の伸長方向を決めている因子について疑問に思われた方も多いただろう。後述するように、この LCE は液晶がマクロ配向した状態の架橋により作製されて

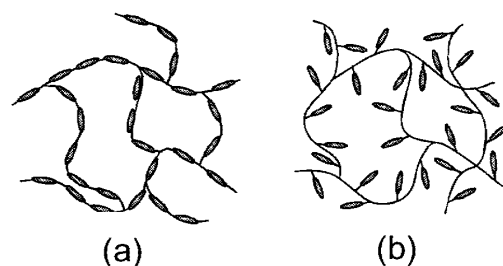
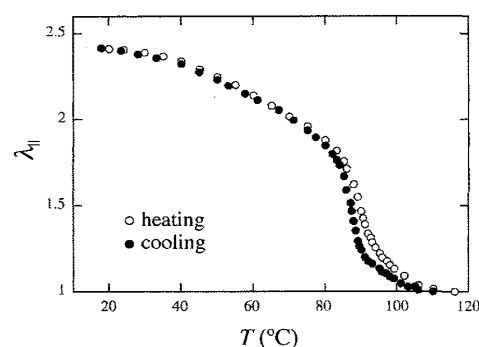


図1. (a)主鎖型; (b)側鎖型 LCE

図2. モノドメイン LCE の熱変形挙動[5].  $\lambda_{\parallel}$  はダイレクター方向の軸比

おり、その配向を系が記憶しているのである。その意味では LCE は形状記憶材料の一種ともいえる。

液晶を用いた高分子の形状記憶については、de Gennes による一連の思考実験がある[7, 8]。この概念が Finkelmann ら[9]によるモノドメイン（巨視的配向をもつ）LCE の合成によって実験的に実証されると、多数の実験・理論研究者が LCE の分野に参入した。現在は、LCE に特化した国際会議(International Liquid Crystal Elastomer Conference)が隔年開催されるほどにまで活況を呈している[10]。LCE は、液晶配向とマクロ変形の結合による多様な刺激応答性を発現するため、基礎研究の対象としてだけでなく機能性材料としても注目を集めている。また、物性の解釈にはゴム・ゲルの物理と液晶物理の融合が必要とされ、理論分野にも新しい問題を提起をしている。本稿は著者の研究を中心に、LCE および溶媒で膨潤した LCE（液晶ゲル）の温度、電場、とひずみに対する応答挙動とその物理的背景を紹介する。

## 2. LCE の作製

ここでは LCE の作製法に関して、詳細には立ち入らず概念について簡単に述べる。図1にあるように、LCE にはメソゲン基の位置によって主鎖型および側鎖型（両者の複合型もある）に大別できる。主鎖型ではメソゲン基と網目の配向は直接結びついているのに対し、側鎖型ではその関係は間接的（誘起配向）である。側鎖型 LCE のメソゲン配向と網目配向のカップリングの強さは、網目骨格の化学構造や網目骨格とメソゲン基をリンクする柔軟なスペーサー部の長さなどに依存する。これらの因子に依存して、網目配向とメソゲン配向の関係（平行あるいは垂直）も変化する。以降の記述は、紹介する実験の事例とあわせて両者の配向が平行であるケースに限定する。

構造から明らかなように主鎖型 LCE の方が液晶配向を強く反映した物性を示すことが多いが、一般には側鎖型よりも合成およびエラストマーであるための柔軟性の制御（分子設計）が難しい。著者らは一官能性の液晶性モノマー（図3上）と二官能性の架橋剤（図3下）の反応により、側鎖型 LCE を作製している。この場合、網目骨格が炭素-炭素結合から成り、液晶モノマーの剛直部が網目骨格から側鎖としてぶら下がった構造になる。LCE の物性には、網目の化学構造だけでなく架橋時の液晶の配向状態が極めて重要な因子となる。なぜなら、架橋時の液晶配向が LCE に記憶されるからである。前章でも紹介したように、この配向記憶は等方相-液晶相転移を繰り返しても消失しない。一般に液晶は N 相でも特別な配向操作をしない限り、ポリドメイン構造を形成する。ポリドメイン構造は多数のランダム配向したドメインで形成され、ドメイン内の局所的な配向秩序はあるものの巨視的な配向秩序はない。このような状

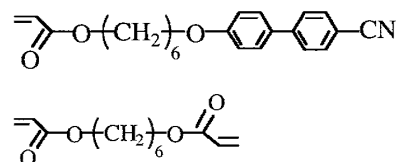


図3. LCE 作製に用いる化合物の一例

態で架橋された系はポリドメイン LCE となり巨視的配向をもたず、図2のようなマクロな熱変形は示さない。

巨視的配向をもつモノドメイン LCE を得るには液晶を一様に配向させた状態で架橋反応を行なう必要がある。モノドメイン LCE を初合成した Finkelmann らの方法[9]は2段架橋法と呼ばれ、最初の架橋反応で高分子液晶を緩く架橋しておき、この架橋体を伸長し液晶を配向させた状態で2段階目の架橋反応を行う。この方法で得られた LCE は巨視的配向の記憶をもち、図2のようなマクロな熱変形を可逆的に示す。2段架橋法は簡便とはいえないが、架橋による液晶配向のゴムマトリックスへの刷り込み（液晶の配向記憶）を実証した意義は非常に大きい。この概念を応用してコレステリックやスメクチック配向のモノドメイン LCE も得られている[1]。

磁場や配向膜を用いて液晶をマクロ配向させ架橋する方法もある。これらの手法では架橋反応は1回のみという利点がある。我々はラビングしたポリイミド膜を表面塗布したガラスセル中に化合物を封入し、巨視的に一軸配向させた状態で光架橋反応を行い、反応後にフィルム状試料をセルから取り出すことによりモノドメインのネマチック LCE を得ている[11]。特に断らない限り、以下に紹介するのは図3の化合物とこのような方法で得られたモノドメインネマチック LCE の挙動である。

### 3. 液晶ゲルの体積相転移と膨潤・収縮ダイナミクス

LCE を溶媒で膨潤させると液晶性のゲルになる。著者らはこの液晶ゲルの平衡膨潤挙動を調べ、液晶相転移に伴って体積が大きく変化する（体積相転移）ことを実験的に見いだした[12]。液晶ゲルの体積相転移は、分子配向の秩序化-無秩序化を駆動力としている点で従来のゲルの体積相転移とは物理的起源が異なっている。液晶ゲルの体積相転移は、Warner ら[13, 14]や松山ら[15, 16]の平均場理論によって実験に先行して予測されていた（当時、不勉強なことに我々はそれを知らずに実験していた）。図4にモノドメイン LCE/非液晶性（等方性）溶媒系の体積相転移挙動を示す[11]。I 相から N 相に転移すると、ゲルの体積が減少するとともにダイレクターの方向に伸びた形状になる。このように液晶ゲルの体積相転移は異方的な形状変化を伴うという特徴がある。ポリドメイン液晶ゲルの場合も（異方的な形状変化はないが）同様の体積相転移を示すが[12, 17, 18]、モノドメインの連続的な転移と異なり不連続転移である。モノドメインの連続転移（図2、図4、図5）は、ダイレクターの記憶効果が外場のように働き転移が超臨界的になるためと考えられている[1]。

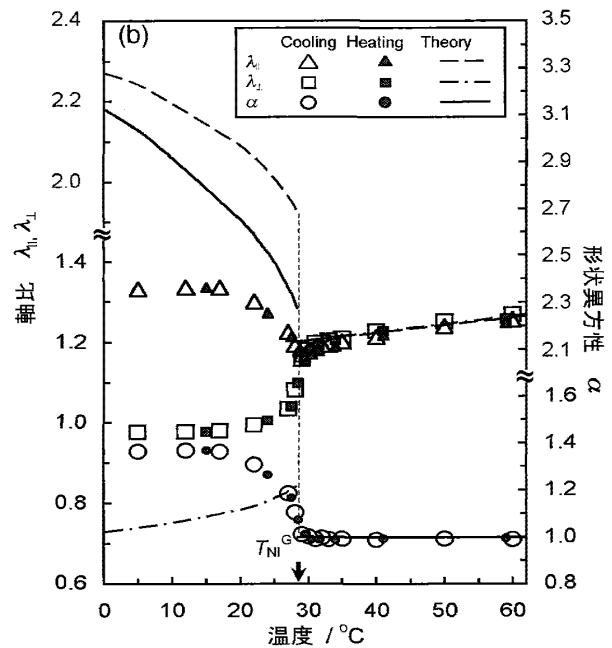
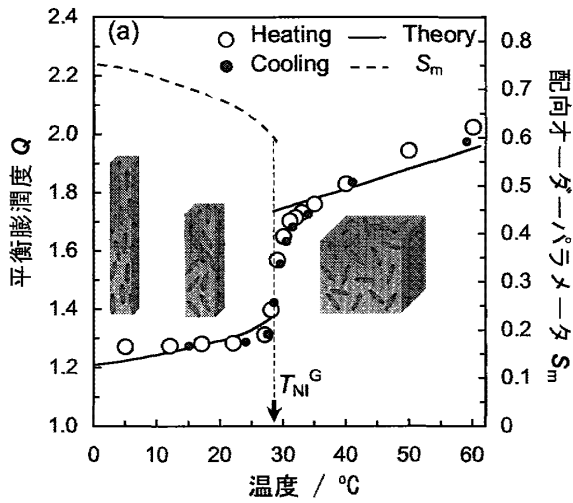


図 4. モノドメイン LCE/等方性溶媒系の体積相転移挙動[11]。  $\alpha = \lambda_1/\lambda_0$

膨潤溶媒に低分子液晶溶媒を用いると、ゲル外部の溶媒の配向状態にも依存した膨潤挙動が観察される (図 5) [19]。この系では、ゲルと外部の液晶溶媒の 2 つの独立した相転移温度 ( $T_{NI}^G$  と  $T_{NI}^S$ ) がある。LCE は液晶溶媒と単一の N 相を形成しゲルの相転移温度  $T_{NI}^G$  は純液晶溶媒  $T_{NI}^S$  と LCE (乾燥状態) の相転移温度の間に現れる (定性的には液晶ゲルは LCE と低分子液晶の混合液晶と考えればよい)。等方性溶媒の場合と同じように、I 相 ( $T > T_{NI}^G$ ) ではゲルは等方的に大きく膨潤する一方で、 $T_{NI}^G$  でゲルが N 相に転移すると (周囲の溶媒は I 相のまま) ダイレクターの方向に伸びた形状で収縮する。 $T_{NI}^S < T < T_{NI}^G$  では、冷却に伴って形状異方性が増加するが体積が再び増加していく。系全体が N 相である  $T < T_{NI}^S$  では、ゲルの体積は系全体が I 相である  $T > T_{NI}^G$  と同程度である一方、形状はダイレクター方向に伸びている。このように、ゲルの内外で配向秩序の差が少ないとき ( $T > T_{NI}^G$ 、 $T < T_{NI}^S$ ) はゲルは膨潤し、その差が大きいときゲルは収縮する。形状異方性は、液晶の配向度とともに大きくなるため低温ほど大きくなる。架橋密度[20]や液晶性の程度[21]が体積相転移に及ぼす影響も調べられている。 $T_{NI}^S$  と  $T_{NI}^G$  の大小関係が逆の系 ( $T_{NI}^S > T_{NI}^G$ ) も考えられるが[14, 16]、実験例はない。

膨潤の平衡はゲル内外の溶媒の化学ポテンシャルが等しくなるという条件によって達成される。平均場理論によれば、液晶ゲルの自由エネルギー( $F$ )は、ゲルの弾性エネルギー( $F_d$ )、ゲルと溶媒の混合エネルギー( $F_{mix}$ )、各液晶分子間のネマチック相互作用エネルギー( $F_{nem}$ )の和として表せる[14, 16, 19, 22]。

$$F = F_d(\phi, S_m) + F_{mix}(\phi) + F_{nem}(\phi, S_m, S_0) \quad (1)$$

ここで、 $\phi$ 、 $S_m$ 、 $S_0$  は LCE 濃度、LCE およびゲル中の液晶溶媒のオーダーパラメータであり、等方性溶媒の場合  $S_0 = 0$  である。 $F_d$  には液晶配向と変形の結合効果を含む LCE 独特の弾性

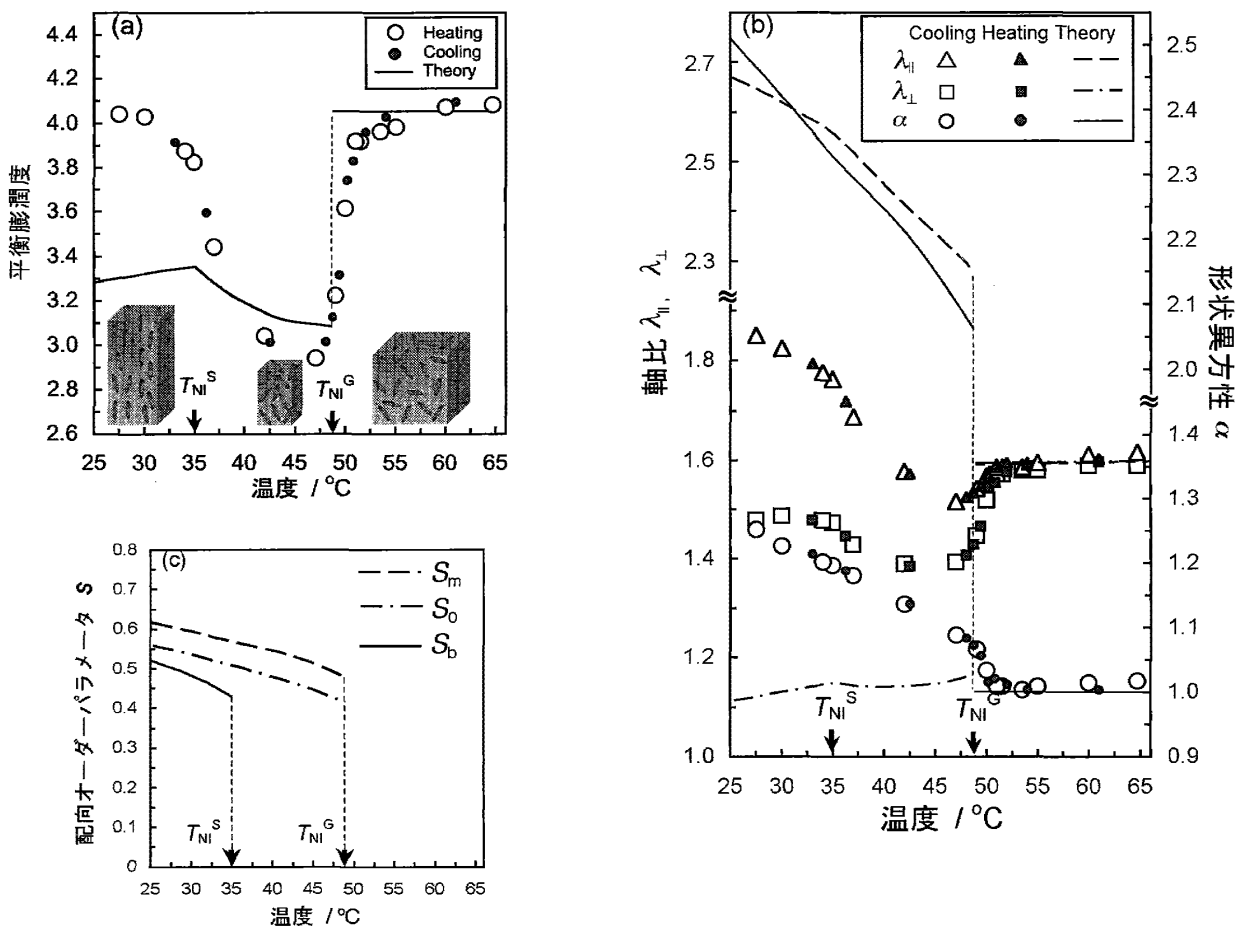


図5. モノドメインLCE/液晶溶媒系の体積相転移挙動[19]。  $\alpha = \lambda_{\perp} / \lambda_{||}$ 。

エネルギー、 $F_{mix}$ にはFlory-Huggins理論、 $F_{nem}$ にはMaier-Saupe理論による表式が用いられる。具体的な式については論文[14, 16, 19, 22]を参考にして頂きたい。この理論による予測を図4、5中に示した。理論はN相での形状異方性を過剰評価しているが（これは $S$ の理論値が実際よりもかなり大きいことに起因する）、形状変化を伴う液晶ゲルの体積相転移挙動を定性的に記述している。特に、液晶ゲルの体積や形状異方性が液晶の配向秩序( $S$ )によって支配されていることが示されている。

液晶ゲルは膨潤・収縮のダイナミクスにおいても等方性ゲルにない特徴を示す[23]。膨潤度の変化が十分に小さいとき、等方性ゲルの膨潤・収縮はゲルの形状によらずほぼ等方的に（相似的な形状を保ったまま）進行する[24, 25]。液晶ゲルの膨潤・収縮過程は等方的ではなく、ダイレクター方向あるいはその垂直方向の長さにオーバーシュートあるいはアンダーシュート挙動がみられる。これは、液晶ゲルの膨潤・収縮ダイナミクスが特性時間が大きく異なる2つのモード、すなわち形状変化モードおよび体積変化モード、から成ることに由来している。体積変化モードはゲルの拡散による非常にゆっくりしたモードで等方性ゲルと共通のものである。一方、形状変化モードは液晶の配向度の変化に起因しており、温度変化に

すばやく追従するため非常に早い。このため、温度ジャンプ後には配向度変化に応じた形状変化が短時間領域で生じ、化学ポテンシャル差に応じた体積変化がゆっくりと進行することになる。従って、温度ジャンプの初期温度および目標温度の組み合わせ（相図上の位置）によって、ある方向の長さにオーバーシュートやアンダーシュート挙動がみられる[23]。

#### 4. 液晶ゲルの電気光学効果と電気力学効果

液晶は電場に対して鋭敏な応答を示す。電場方向への液晶の再配向が生じ、それに伴って複屈折が大きく変化する。この電気光学効果は液晶ディスプレイの基本原則である。液晶ゲルに電場を印加すると、液晶の再配向に伴ってマクロ変形が生じる。この液晶ゲルの電場変形はポリドメイン、モノドメインどちらの系においても観察されるが[26-31]、配向変化と変形の相関を議論するにはモノドメイン系が単純であるため、以下ではモノドメイン液晶ゲルの結果について述べる。

溶媒を含まないモノドメイン LCE の電場駆動には非現実的な高電圧を必要とする。強誘電性液晶を用いた LCE ではドライ状態の電場変形が観察されているが[32]、変形量は液晶ゲルに比べると非常に小さくまた変形の物理的起源が異なるので本稿では立ち入らない。LCE を低分子液晶溶媒で膨潤させると、系の液晶性を低下させないままソフト化できるため、現実的な電圧で変形挙動を観察することができる。図6に低分子液晶 5CB

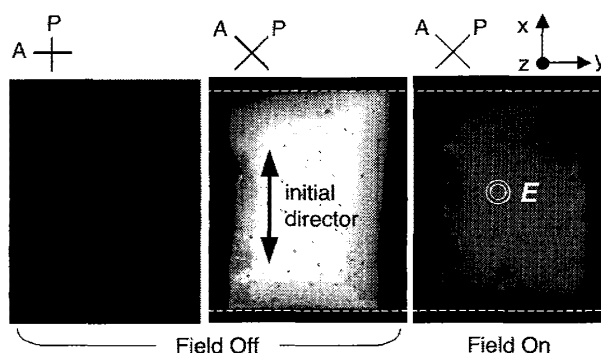


図 6. 液晶ゲルの電気光学力学効果[30]. 透明電極間距離は  $40\ \mu\text{m}$ 、ゲルの厚さは  $34\ \mu\text{m}$ . A と P は検光子と偏光子の偏光方向. 交流電圧の振幅は  $750\ \text{V}$ 、周波数  $1\ \text{kHz}$ .

で平衡膨潤させた LCE の電場応答挙動の写真を示す[29]（電場変形の動画は文献[33]の supporting information にある）。透明電極間はゲルの厚さよりも大きく空隙はシリコンオイル（非溶媒）で満たされており、ゲルは外部から力学的な拘束はうけていない状態にある。十分な高電場を加えると像が暗く（複屈折がほとんどゼロ）になりダイレクターが電場方向に回転していることがわかる。同時に、異方的なマクロ変形が生じており、電気光学力学効果というべき挙動がみられる。初期ダイレクター方向(x 軸) にゲルが縮む（この場合約 10%）のに対し、ダイレクターの回転軸方向 (y 軸) は変形していない。変形前後でゲルの体積は変化しないので、ゲルは電場方向 (z 軸) に約 10%伸びている。変形様式でいえば、純ずりに近い変形が生じている。この電場変形の主因はダイレクターの電場方向への回転であり、常誘電体にみられる Maxwell 力などの効果ではない[34]。このことはメソゲン基の誘電異方性の正負によって伸長方向が変化することからも明らかである[28]。

図7にひずみおよび複屈折の電圧依存性を示す[30]。図中の複屈折は無電場での値で規格化されている。印加電圧が増加するにつれ、ひずみは増加し複屈折は減少する。十分に高電圧になると、複屈折は初期値の5%程度にまで減少しダイレクターがほぼ電場方向に配向していることがわかる。複屈折の変化からダイレクターの回転角( $\theta$ : 初期状態は $\theta = 0^\circ$ 、電場方向は $\theta = 90^\circ$ )を求めることができる。この系のように複屈折値があまり大きくない一軸配向の場合は良い近似として

$$\sin^2\theta \approx 1 - \Delta n_{\text{eff}} / \Delta n_{\text{eff}}^0 \quad (3)$$

と表すことができる。この式から求めた $\sin^2\theta$ に対するひずみのプロットを図8に示す。架橋密度が異なる3種の試料に関して、両者はほぼ線形関係にあることがわかる。非拘束下のモノドメインLCEのダイレクターが $90^\circ$ 回転するときの変形モードについては、90年代にOlmsted[35]やVerweyら[36]の理論的な研究がある。この理論では観察されたような純ずり変形が生じることが予想されている。同理論の変形勾配テンソルを用い、さらにゲルが薄膜であるという条件を考慮すると、

$$\gamma \approx (1 - k^{-1}) \sin^2\theta \quad (4)$$

という実験でみられたような線形関係が導かれる[30]。ここで $k$ は液晶性由来の系の異方性の程度を表すパラメータである。(4)式の線形関係およびダイレクターの $y$ 軸まわりの回転挙動は電場下の偏光赤外分光測定によっても確かめられた[37]。 $\gamma$ と $\theta$ の $V$ 依存性のさらに精密な理論解析も行われている[34]。

液晶ゲルの電場に対する力学応答および光学応答のダイナミクスも調べられている[33]。電場印加時および除去時の複屈折およびひずみの応答時間の電場依存性を図9に示す。応答時間は変化量が全変化量の70%に達した時間として評価した。電場印加時の複屈折とひず

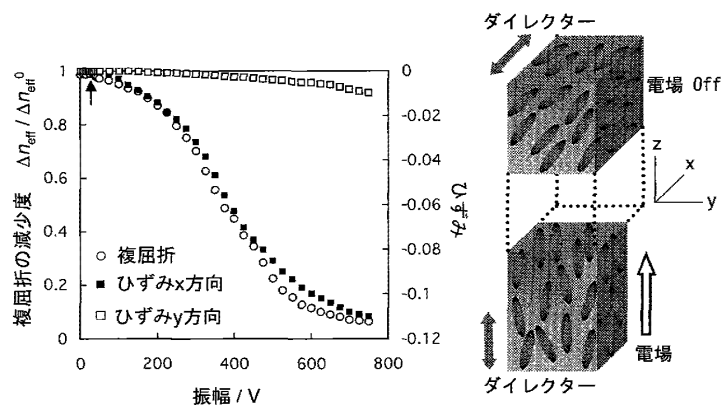


図7. 液晶ゲルの電気光学力学効果[29]

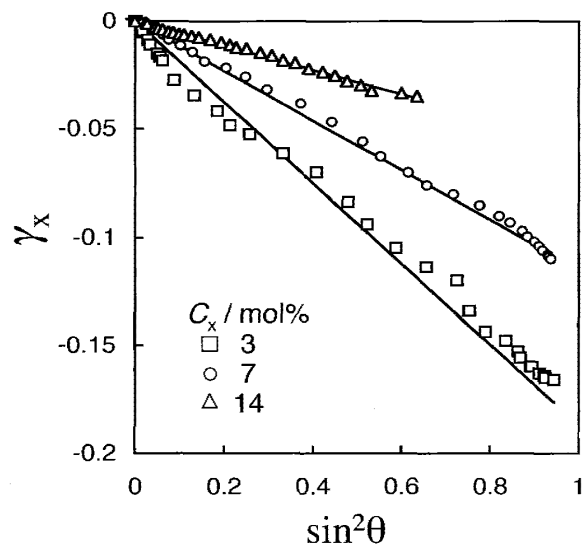


図8. 架橋濃度( $C_x$ )の異なる液晶ゲルのひずみとダイレクターの回転角の関係[30]

みの応答時間( $\tau_{ON}^{\Delta n}$ および $\tau_{ON}^{\gamma}$ )は電場の $-2$ 乗に比例し、電場除去時の同応答時間 ( $\tau_{OFF}^{\Delta n}$  および $\tau_{OFF}^{\gamma}$ ) は電場に依存しないという低分子液晶と類似した挙動がみられた。一方で、ひずみの応答時間はいずれの場合も複屈折の応答時間よりも約 10 倍大きい。複屈折はメソゲンの配向、ひずみは網目骨格の変形を表すことから、両者の応答時間の大きな差異は側鎖型 LCE であることに由来する可能性もあるが、詳細は現在のところ不明である。また、液晶ゲル( $C_x = 7 \text{ mol\%}$ )は液晶溶媒を 80%近く含むがその $\tau_{OFF}^{\Delta n}$  ( $\approx 3 \text{ ms}$ ) はゲルと同程度の厚さ ( $25 \mu\text{m}$ ) のセル中の純液晶溶媒の $\tau_{OFF}^{\Delta n}$  ( $\approx 3 \text{ s}$ ) と比べると3桁も小さい。これは配向回復の物理的起源が両者で全く異なっていることを意味している。その起源は液晶溶媒ではフランク弾性であるが、液晶ゲルでは架橋時に刷り込まれたダイレクターの記憶効果である。この記憶効果の弾性定数がフランク弾性のそれよりも圧倒的に大きいのである。また、フランク弾性に支配される液晶溶媒の応答時間はセル厚が小さいほど短くなるが、ゲルの応答時間はゲルのサイズに依存しない。これはゲル中のダイレクターの記憶効果がマトリックス全体に由来するバルク効果であることを示している。さらに、これらの結果は液晶ゲル中で LCE と単一 N 相を形成している液晶溶媒は網目と一体となって応答することも示唆している。観察された液晶ゲルのダイナミクスの定式化についても考察が行われている[33]。

### 5. ポリドメイン LCE の超ソフト弾性

表題の「超ソフト弾性」は著者らの実験結果[38]から Biggins ら[39]が名付けた「supersoft elasticity」を借りたものである。多数のドメインがランダム配向したポリドメイン LCE を伸長すると、伸長方向に巨視的に一軸配向したモノドメインに転移すること (ポリドメイン-モノドメイン転移、以下 PM 転移と略す) は以前から知られていた[40, 41]。この挙動は、前項までの液晶の配向変化によるマクロ変形とは因果関係が逆であり、マクロ変形によって生じる液晶の再配向である。第2項で述べたように、ポリドメイン LCE(PLCE)は架橋時に

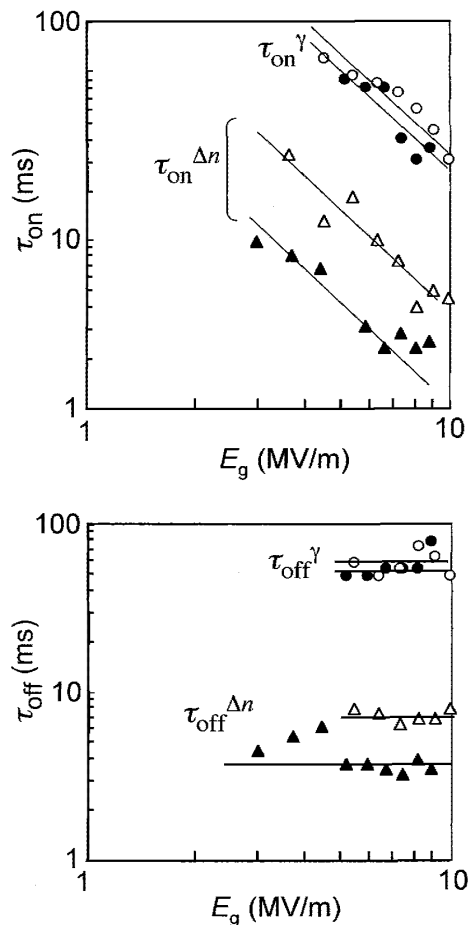


図 9. 液晶ゲルの光学・力学応答の rise time と decay time の電場強度依存性[33].  $C_x = 7, 10 \text{ mol\%}$  (filled and open symbols)



ランダム配向した液晶を架橋することによって得られるが、作製には2通りの道筋がある。ポリドメイン配向したN相で架橋して得られるN-PLCE、と高温のI相で架橋し冷却することによって得られるI-PLCEである。著者らは、これらの2種のPLCEを伸長した場合、最終的なモノドメイン状態には差異はないが、転移に要する力学的な仕事( $W_{PM}$ )に顕著な差があり、I-PLCEの $W_{PM}$ が極端に小さいことを見いだした[38]。このようなPM転移に対する架橋履歴の大きな効果は内田[42]によるシミュレーションの予測と定性的に一致している。

図10に同じ架橋密度をもつI-PLCEとN-PLCEの応力( $\sigma$ )とメソゲンのオーダーパラメータ( $S$ )のひずみ( $\epsilon$ )依存性を示す[38]。 $S$ は巨視的な配向を表し、伸長前はポリドメイン状態のためゼロである。伸長に伴い $S$ は増加し最終的に一定値 $S_{mono}$ となりモノドメイン状態になる(転移に伴い、外観は不透明から透明に変化する)。両者の $S_{mono}$ に有意な差はみられないが、 $S$ の顕著な増加がみられる領域の応力-ひずみ挙動は大きく異なる。すなわち、I-PLCEでは非常に小さな一定の応力( $\sigma_c \approx 2$  kPa)でPM転移が生じている。ゼロひずみから平坦部終点のひずみ区間で応力-ひずみ曲線を積分することによって得られる $W_{PM}$ は、初期弾性率(曲線の初期勾配に相当)の数%にすぎない。この結果はI-PLCEでは非常にわずかな力学的仕事でポリドメインがモノドメインに転移することを意味している。少し誇張気味に言えば、I-PLCEは有限変形に必要な張力を与えるとほぼ同時にモノドメインに転移している。一方、N-PLCEでは応力-ひずみ曲線には平坦部は現れず、応力は徐々に増加していく。N-PLCEの $W_{PM}$ はI-PLCEの10倍以上であり、架橋時のポリドメイン配向の記憶効果が液晶再配向の束縛となっていることが示唆される。偏光顕微鏡観察でも、N-PLCEとI-PLCEでは組織構造に顕著な差がみられ、N-PLCEは架橋前とほぼ同様のポリドメイン構造を保持している[38]。興味深いことに、架橋履歴の効果は転移後の $S_{mono}$ や液晶相転移温度にはみられず、転移挙動に顕著に現れる。I-PLCEの超ソフト弾性は、I相架橋であるためにN相のポリドメイン

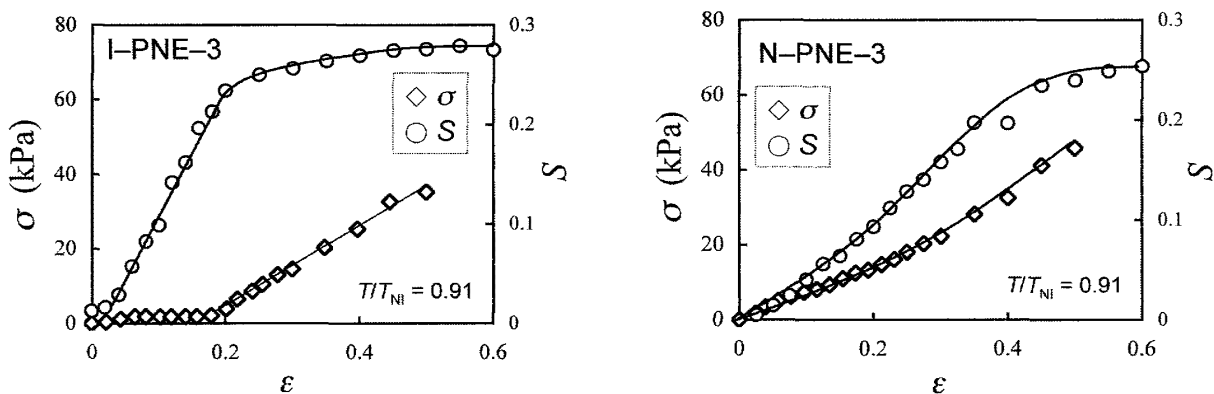


図10. I相およびN相架橋ポリドメインLCEのポリドメイン-モノドメイン転移[38]

構造中の各ドメイン間に配向相関がなく、各ドメインがほとんど束縛なしに伸長方向に再配向できるためである。I-PLCE および N-PLCE の弾性自由エネルギーの定式化は Biggins ら[39] によって議論されている。

液晶のポテンシャルエネルギーは配向方向に依存しないことから、理想的なモノドメイン LCE では初期ダイレクターと垂直方向に伸長すると、応力ゼロで伸長方向にダイレクターを再配向できるというソフト弾性の概念[1, 43, 44]が LCE 研究の黎明期より盛んに議論されてきた（例として文献[45]と同号掲載の同論文に対する複数の研究者による議論を参照）。上述したように、現実的にはモノドメイン LCE を得るには N 相の配向状態で架橋する必要があるため、必然的にダイレクターの方向は系に記憶される。この記憶効果がある限り、ソフト弾性をモノドメイン LCE で明瞭に観察するのは（その兆候はみられるとしても）現実的には難しい。この点で、I 相架橋したポリドメイン LCE は配向記憶をもたないため、ソフト弾性の効果をより明瞭にみることができる。もちろん、架橋点や網目鎖のからみ合いなどは非理想性の因子として作用するから、真のソフト弾性（応力ゼロで液晶再配向する）の観察は無理であろう。一方で、I-PLCE の  $W_{PM}$  は架橋密度が低くなると減少することから[38]、架橋密度を極端に低くすると真のソフト弾性への漸近挙動がみられるかもしれない。

## 6. おわりに

LCE・液晶ゲルの刺激応答挙動について著者らの研究を中心に紹介した。ゴム弾性と液晶性の結合効果が生むユニークな物性の一端が伝われば幸いである。2011 年には第 6 回 LCE 国際会議が日本で開催予定であり、LCE に興味をもたれた読者は是非ご参加頂きたい。

## 謝辞

本稿で紹介した著者らの研究は、瀧川敏算教授（京都大学）、京都大学に在学した新井（奥野）裕子博士、近藤秀怜氏、本田聖二氏、福永篤史氏、間下 亮氏、公門えつこ氏、小島正寛博士、イタリア国際高等研究院(SISSA)の Antonio DeSimone 教授、ローマ第 3 大学の Luciano Teresi 博士、ハイデルブルグ大学の Patrick Kirsch 博士らとの共同研究の成果である。この場を借りて感謝申し上げたい。

## 参考文献

1. Warner M and Terentjev EM. Liquid Crystals Elastomers (Revised Edition). London: Clarendon Press, 2007.
2. Xie P and Zhang RJ. J. Mater. Chem. 2005;15:2529.
3. Urayama K. Macromolecules 2007;40(7):2277-2288.

4. 浦山健治. 高分子 2008;57(6):453 - 458.
5. Tajbakhsh AR and Terentjev EM. European Physical Journal E 2001;6(2):181-188.
6. Wermter H and Finkelmann H. e-Polymers 2001:no. 013.
7. de Gennes PG. Physics Letters A 1969;28:765.
8. de Gennes PG. C. R. Acad. Sci., Ser. B 1975;281:101.
9. K pfer J and Finkelmann H. Makromolekulare Chemie-Rapid Communications 1991;12(12):717-726.
10. 2009 年は米国ケント大学液晶研究所で開催された。 <http://ilcec2009.lci.kent.edu/>
11. Urayama K, Arai YO, and Takigawa T. Macromolecules 2005;38(8):3469-3474.
12. Urayama K, Okuno Y, Kawamura T, and Kohjiya S. Macromolecules 2002;35(12):4567-4569.
13. Warner M and Wang XJ. Macromolecules 1992;25(1):445-449.
14. Wang XJ and Warner M. Macromolecular Theory and Simulations 1997;6(1):37-52.
15. Matsuyama A and Kato T. Journal of Chemical Physics 2001;114(8):3817-3822.
16. Matsuyama A and Kato T. Journal of Chemical Physics 2002;116(18):8175-8182.
17. Urayama K, Okuno Y, Nakao T, and Kohjiya S. Journal of Chemical Physics 2003;118(6):2903-2910.
18. Urayama K, Okuno Y, and Kohjiya S. Macromolecules 2003;36(16):6229-6234.
19. Urayama K, Arai YO, and Takigawa T. Macromolecules 2005;38(13):5721-5728.
20. Okuno Y, Urayama K, and Kohjiya S. Journal of Chemical Physics 2003;118(21):9854-9860.
21. Arai YO, Urayama K, and Kohjiya S. Polymer 2004;45(15):5127-5135.
22. 浦山健治, 新井裕子, 瀧川敏算. 日本液晶学会誌 2005;9(3):168-179.
23. Urayama K, Mashita R, Arai YO, and Takigawa T. Macromolecules 2006;39(24):8511-8516.
24. Li Y and Tanaka Y. J. Chem. Phys. 1990;92(2):1365-1371.
25. Urayama K, Murata N, Nosaka S, Kojima M, and Takigawa T. Colloid and Polymer Science 2009;136:107-112.
26. Zentel R. Liquid Crystals 1986;1(6):589-592.
27. Kishi R, Suzuki Y, Ichijo H, and Hirasa O. Chemistry Letters 1994(12):2257-2260.
28. Urayama K, Kondo H, Arai YO, and Takigawa T. Physical Review E 2005;71(5):051713.
29. Urayama K, Honda S, and Takigawa T. Macromolecules 2005;38(9):3574-3576.
30. Urayama K, Honda S, and Takigawa T. Macromolecules 2006;39(5):1943-1949.
31. Yusuf Y, Huh JH, Cladis PE, Brand HR, Finkelmann H, and Kai S. Physical Review E 2005;71(6):061702.
32. 例えば、Lehmann W, Skupin H, Tolksdorf C, Gebhard E, Zentel R, Kruger P, Losche M, and Kremer F. Nature 2001;410(6827):447-450.

33. Fukunaga A, Urayama K, Takigawa T, DeSimone A, and Teresi L. *Macromolecules* 2008;41(23):9389-9396.
34. Corbett D and Warner M. *Soft Matter* 2009;5:1433.
35. Olmsted PD. *Journal de Physique II* 1994;4(12):2215-2230.
36. Verwey GC and Warner M. *Macromolecules* 1995;28(12):4303-4306.
37. Fukunaga A, Urayama K, Koelsch P, and Takigawa T. *Physical Review E* 2009;79:051702.
38. Urayama K, Kohmon E, Kojima M, and Takigawa T. *Macromolecules* 2009;42:4084.
39. Biggins JS, Warner M, and Bhattacharya K. *Physical Review Letters* 2009;103:037802.
40. Schatzle J, Kaufhold W, and Finkelmann H. *Makromol. Chem.* 1989;190:3269.
41. Clarke SM, Terentjev EM, Kundler I, and Finkelmann H. *Macromolecules* 1998;31:4862.
42. Uchida N. *Physical Review E* 2000;62(4):5119-5136.
43. Golubovic L and Lubensky TC. *Physical Review Letters* 1989;63(10):1082-1085.
44. Warner M, Bladon P, and Terentjev EM. *Journal de Physique II* 1994;4(1):93-102.
45. Martinoty P, Stein P, Finkelmann H, Pleiner H, and Brand HR. *European Physical Journal E* 2004;14(4):311-321.