

ネマティックゴムの相転移¹

お茶の水女子大学理学部 奥村剛²

1 はじめに

フレキシブルな高分子鎖中にメソゲン基を組み入れ、そのような高分子の溶液を架橋すると、ネマティック液晶性を持ったエラストマーが得られる。このようなゴムやゲルは 1981 年に Finkelmann らによって合成された。1991 年にシングルドメインのサンプルが得られるようになると [2]、このようなサンプルは、温度ジャンプによるネマティック相 (N 相) から等温相 (I 相) への転移に伴って、マクロスコピックな形状が大きく変化することがわかった。このようなネマティックゴムは、ソフトな材料としても興味深い。相転移の観点から見たときにも面白い点を含んでいるので、これについて述べる。

2 相転移は不連続か連続か？

通常の N-I 相転移は、ランダウの弱い一次相転移理論によってその本質が理解でき、ネマティック秩序変数は転移温度で有限のジャンプを示す。しかし、ネマティックゴムの場合には、少なくとも見かけ上、連続転移のように見えることが知られている。ここでは、モノドメインサンプルを得るために行われる架橋の過程に着目する。はじめに弱い架橋を行った後、張力下で最終的な架橋を行うが、この 2 段階目の過程が、完成試料に非等方性を与えると考えられる。秩序変数と弾性歪みの線形結合を考えたランダウエネルギーをもとにすると、必然的に外場が印加されたもとの一次相転移を観測することとなる。このために、低温相は実は完全に等方ではなく温度に依存した弱いネマティック秩序を持つと同時に、見かけ上、転移が連続に見えるようになる。さらに、後で述べるように不均一な核生成・成長が起こるために転移が連続に見えるものと思われる。

3 相転移がゆっくり進むのはなぜか？

ネマティックゴムの温度ジャンプによる形状変化は分の単位の時間を要し、通常の N-I 相転移とは比較にならないほどゆっくりと進む。通常の N-I 相転移は室温付近で起こる「弱い」相転移

¹この原稿は、P.-G. de Gennes 氏との共同研究による原著論文 [1] にもとづく。

²E-mail: okumura@phys.ocha.ac.jp

であるので、転移温度でのエネルギーバリアも低く、相転移温度とスピノダル温度の温度差も小さい。ところが、上述の秩序変数と弾性歪みのエネルギーの解析によると、 $N \rightarrow I$ 転移に関しては従来の意味でのスピノダル温度での不安定性が、歪みとの結合が原因で解消してしまうことがわかった。しかも、次節に述べるように核生成の機構を考えると、均一な生成・成長は期待しにくいことがわかる。一方、 $I \rightarrow N$ 転移に関してはスピノダル点は不安定なままであることもわかった。

4 マルテンサイト変態との類似

N 相に I 相の核が生じたとして、その界面での歪み場のマッチングを考えると、その界面は N 相のディレクターと一定の角度を成して現れることが示唆される。したがって、核は球状ではなく、特定の角度をなした円盤状に現れる。しかし、この場合、必然的に円盤の周囲に歪み場のミスマッチが起こりエネルギー的に損をするために、このような核の生成・成長のエネルギーバリアは球状の場合に比べても高くなることが期待できる。この状況は金属にみられるマルテンサイト変態と良く似ている。

5 議論

本稿では、ネマティック秩序変数と弾性歪みの結合が相転移に及ぼす影響について述べた。上に述べたことから、ネマティックゴムの $N \rightarrow I$ 転移は不均一な核の生成・成長によって起こっているものと考えられるが、その不均一性の原因としては高分子鎖ネットワークの不均一性を考えている。不均一な核の生成・成長であっても、円盤状の核が現れると予想される。実験的な検証を期待したい。応用の観点からは、相転移が早く終了するようにしたいわけであるが、円盤状コロイドを合成段階で外場を用いて特定の角度に埋め込んだり、試料に角度に対応したずり応力をかけてみるものが考えられるであろう。

謝辞

Mark Warner、Eugene Terentjev 両氏に、この分野の実験的背景について教えていただいたことに感謝する。研究会での、中西秀、太田隆夫、内田就也各氏の質問・コメントに感謝します。

参考文献

- [1] P.-G. de Gennes and K. Okumura, *Europhys. Lett.* **63** (2003), 76.
- [2] Finkelmann et al., *Macromol Chem. Rap. Commun.* **12** (1991), 717.