

液晶ゲルの体積相転移

(京大化研) 浦山健治、奥野裕子、中尾俊夫、麴谷信三

側鎖型液晶ゲルを合成し、低分子液晶溶媒および等方性溶媒中で膨潤させ、相挙動および膨潤挙動を温度を変数として調べた。液晶ゲル／液晶溶媒系では、ゲルおよびゲル外部の純溶媒の等方相-ネマチック相転移温度(T_{NI}^{G} , T_{NI}^{S} ; 本研究では $T_{\text{NI}}^{\text{G}} > T_{\text{NI}}^{\text{S}}$)があり、相状態として3つの特徴的な温度領域が現れる。すなわち、系全体が等方相である $T > T_{\text{NI}}^{\text{G}}$ 、ゲル内部はネマチック相で外部は等方相である $T_{\text{NI}}^{\text{G}} > T > T_{\text{NI}}^{\text{S}}$ 、系全体がネマチック相である $T < T_{\text{NI}}^{\text{S}}$ である。ゲルの膨潤は系の相状態と強く相関しており、上記の3領域で特徴的な挙動が観察された。平衡膨潤度(Q)の温度依存性の実験結果の一例を図1(a)に示す[1]。降温に伴い、 $T_{\text{NI}}^{\text{G}}/T_{\text{NI}}^{\text{S}}=1.012$ で、ゲルは内部の液晶溶媒とともに等方相からネマチック相へ転移し、同時に不連続的な体積減少を示した(体積相転移)。さらに降温すると、ネマチックゲルは外部の溶媒を取り込み、膨潤度は再び増加した。 $T=T_{\text{NI}}^{\text{S}}$ で、ゲル外部の液晶溶媒のネマチック転移が起こるが、ゲルの体積変化は連続的であった。 $T < T_{\text{NI}}^{\text{S}}$ では、 Q は温度によらずほぼ一定であった。また、昇温過程においても同様の結果が得られ、温度履歴の影響はほとんど見られなかった。

実験結果は、液晶ゲルの平均場理論[2,3]でよく記述できることがわかった。図1(a)に実験データに理論の予測をフィッティングした結果を示す。また、同時に計算された各液

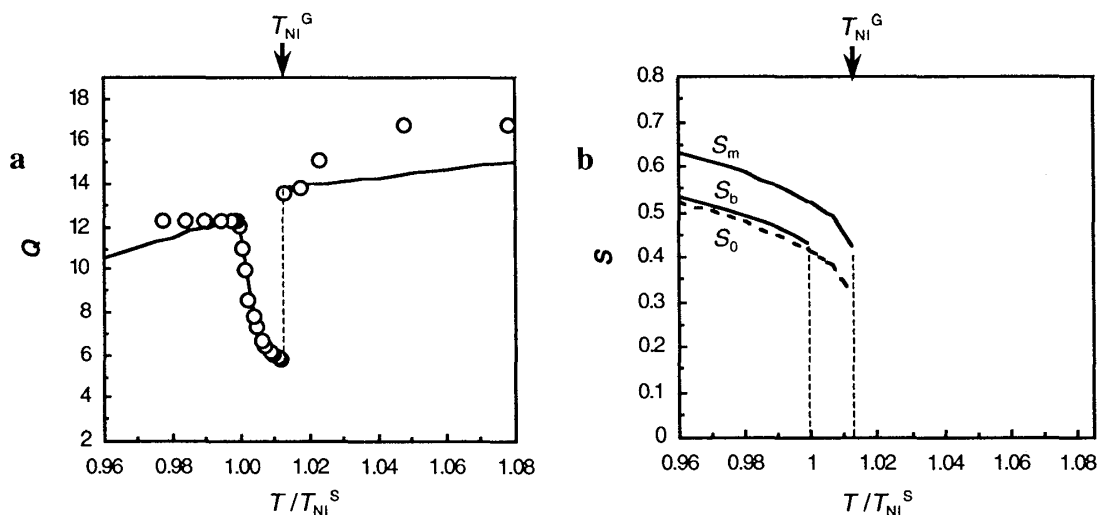


Fig. 1. (a) Degree of equilibrium swelling of a LC gel in a nematic solvent as a function of reduced temperature. The temperature is reduced by the nematic-isotropic temperature of the nematic solvent outside the gel (T_{NI}^{S}). The solid line represents the prediction of a mean-field theory. (b) Orientational order parameters of mesogen on gel, nematic solvents inside and outside the gel (S_m , S_0 , S_b , respectively) as a function of reduced temperature calculated using the mean-field theory with the same parameter values as (a).

晶分子の配向オーダーパラメータ(S_m :ゲルのメソゲン; S_0 :ゲル中の溶媒分子; S_b :ゲル外部の溶媒)の温度依存性も示す(図 1(b))。理論では、ゲルのメソゲンとゲル中の液晶溶媒が同時にネマチック転移すること、ゲル内部のネマチック転移が不連続的な体積減少をもたらすこと、および $T_{NI}^G > T > T_{NI}^S$ ではゲル内部の液晶分子の配向度の増加が、再膨潤を誘起することが熱力学的に示されている。

また、等方性溶媒中でも、液晶ゲルは体積相転移を示すことが実験的に確認された。図 2 にフタル酸ジブチル(DBP)およびフタル酸ジ-n-アミル(DAP)中における液晶ゲルの Q の T 依存性を示す。降温過程において、ゲルはある温度で膨潤状態から収縮状態に不連続的に変化した。収縮状態ではゲルが白濁したが、ネマチック相は観察されなかった。また、液晶溶媒系と異なり、昇温過程では転移が連続的になったり、転移温度領域が高温側にシフトするという温度履歴効果が見られた。等方溶媒系の収縮ゲルはメソゲン基の凝集によってミクロ相分離していると考えられる。この構造がネマチック転移の途中で凍結された擬平衡構造であるのか、あるいはメソゲン-溶媒間の混合に関する相互作用が体積相転移の主因であることを示しているのかについては検討中である。

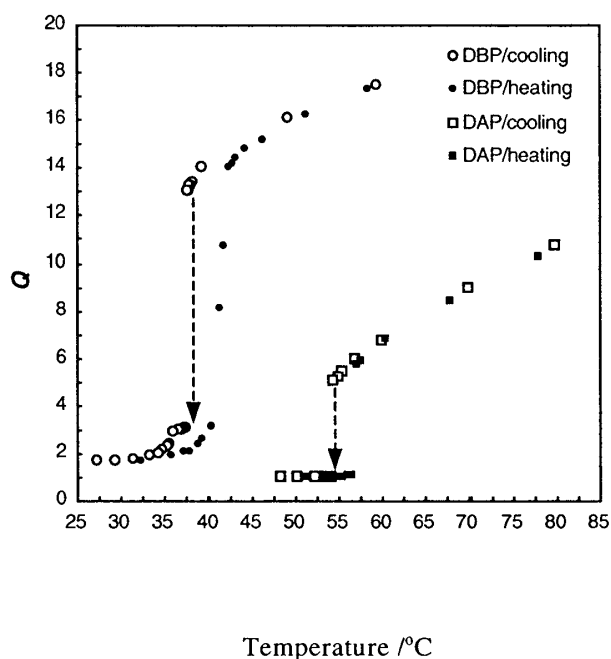


Fig. 2. Degree of equilibrium swelling of a LC gel in the isotropic solvents DBP and DAP as a function of temperature.

文献：

- 1) K. Urayama, Y. Okuno, T. Kawamura, S. Kohjiya, *Macromolecules*, **35**, 4567 (2002).
- 2) X. J. Wang, M. Warner, *Macromol. Theory Simul.* **6**, 37 (1997)
- 3) A. Matsuyama, T. Kato, *J. Chem. Phys.*, **116**, 8175 (2002).