

液晶相転移に誘起されるゲルの体積相転移のダイナミクス

(京大院工) 浦山健治、新井裕子、瀧川敏算

緒言

網目中に液晶基を有する液晶ゲルは、液晶とゲルの性質を持つハイブリッドである。我々は、低分子液晶溶媒で膨潤した液晶ゲルが、ゲルのネマチック (N)-等方相 (I) 転移に伴い不連続的な体積変化を示す (体積相転移) ことを実験的に見だし、その平衡特性を明らかにしてきた¹⁾。液晶溶媒で膨潤した液晶ゲルは一種の (相溶した) 混合液晶である。溶媒中の液晶ゲルに相転移温度を挟んだ温度ジャンプを与えると、膨潤 (あるいは収縮) によってゲル中の溶媒濃度が増加するため、N-I 相転移とゲルの協同拡散がカップリングしたダイナミクスが期待される。本研究では、温度ジャンプ幅の異なる $N \rightarrow I$ ($I \rightarrow N$) 相転移に誘起される液晶ゲルの膨潤 (収縮) 挙動のダイナミクスを調べた²⁾。

実験

シアノビフェニル系の液晶基を側鎖にもつ円柱状 (直径約 $300 \mu\text{m}$) の液晶ゲルを、シアノビフェニル系の低分子液晶溶媒中で膨潤させた。所定の初期温度 (T_i) でゲルを平衡膨潤させた後に目標温度 (T_d) に温度ジャンプし、ゲルの直径変化および相変化を偏光顕微鏡を用いて観察した。

結果と考察

図 1 に、本研究で用いたゲルの平衡膨潤時の直径 (d) と温度の関係を示す。等方相 ($T > T_{NI}^G$) のゲルは膨潤相にあるが、 T_{NI}^G でゲルがネマチック相に転移すると不連続的に収縮相に転移する。 $T < T_{NI}^G$ ではゲル内部の溶媒は網目の液晶基と単一ネマチック相を形成している。ネマチック相はポリドメイン構造であり、膨潤は等方的である。また、本研究の実験で用いた温度領域 ($T > T_{NI}^S$; T_{NI}^S は純液晶溶媒の転移温度) では、ゲル外部の溶媒は常に等方相である。N 相の初期温度 ($T_i = T_{NI}^G - 1.7^\circ\text{C}$) から、 T_{NI}^G からの距離 ($\Delta T = T_d - T_{NI}^G$) が異なる I 相の目標温度 (T_d) への温度ジャンプを行った。

温度ジャンプ後の $N \rightarrow I$ 相転移および膨潤過程の様子は ΔT に強く依存し、定性的には 3 つのタイプ (Case (i) ~ (iii)) に大別される。図 2 と図 3 に、Case (i) ~ (iii) の偏光顕微鏡像とゲルの直径変化を示す。 ΔT が十分に大きい場合 (Case (i))、 $N \rightarrow I$ 相転移は昇温ジャンプ中にすばやく完了し、完全に等方相となったゲルの膨潤が進行する。その膨潤過程は、ほぼ単一指数緩和で記述できる。

ΔT が適度に小さい場合 (Case (ii))、膨潤過程で N 相と I 相の共存が観察される。膨潤によってゲル中に外部溶媒が取り込まれるに伴い、 $N \rightarrow I$ 相転移はゲル表面から中心に向かってゆっくりと進行する。 $t = t_{NI}$ で $N \rightarrow I$ 相転移は終了するが、その後も完全に等方相となったゲルの膨潤が進行する。膨潤曲線は $t = t_{NI}$ (図中矢印) で変曲点を示し、全過程は $N \rightarrow I$ 相

転移を伴った膨潤(t_{NI})と等方相ゲルの膨潤(t_{NI})の2段階から成り、各過程は単一指数緩和でよく近似できる。 t_{NI} と t_{NI} の膨潤の緩和時間 τ_1 と τ_2 、および t_{NI} に関するArrheniusプロットを図4に示す。 t_{NI} および τ_1 は T_d の増加とともに減少するが、両者の比は T_d によらずほぼ一定であり(約2.6)、 t_{NI} の膨潤過程が $N \rightarrow I$ 相転移と強く相関していることがわかる。この $N \rightarrow I$ 相転移に関する活性化エネルギー(ΔE)は $4.8 \times 10^5 \text{ J/mol}$ と求められ、通常のバルクの液晶の ΔE よりも2桁ほど大きい。これは、液晶相転移がゲルの協同拡散とカップリングした結果、転移が極めて遅く進行することによる。液晶相転移と強く相関している τ_1 とは対照的に、完全な等方相での膨潤過程(t_{NI})の τ_2 は温度に依存しない。

ΔT が非常に小さい、すなわち $T_d \approx T_{NI}^G$ の場合(Case (iii))、 $N \rightarrow I$ 相転移はゲル表面の傷や端から不均一に進行し、それに伴う膨潤も不均一になる。 ΔT が小さいとcase (ii)の ΔE を十分上回ることができず、 $N \rightarrow I$ 相転移が不均一な核生成と成長過程によって進行するためと考えられる。Case (iii)の $N \rightarrow I$ 相転移および膨潤は非常に遅く、その緩和時間は他の場合と比べて数倍長くなった。 $I \rightarrow N$ 相転移に伴う収縮過程については、当日述べる。

文献) 1) *Macromolecules*, **35**, 4567 (2002); *J. Chem. Phys.*, **118**, 2903 (2003). 2) *Macromolecules*, in press.

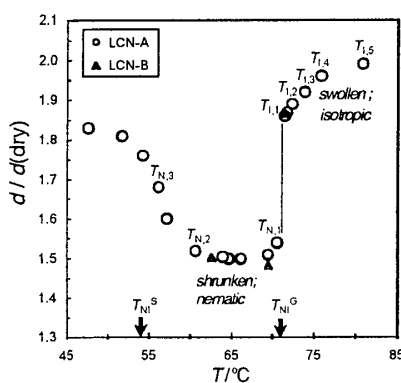


Fig. 1. Equilibrium diameter (d) of gel as a function of T .
 d is reduced by the diameter in the dry state.

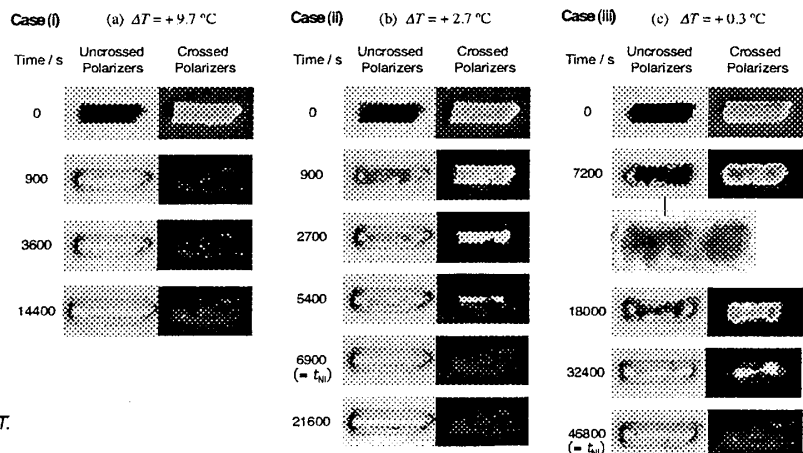


Fig. 2. Optical micrographs of swelling and $N \rightarrow I$ transition processes after T -jumps with various ΔT .

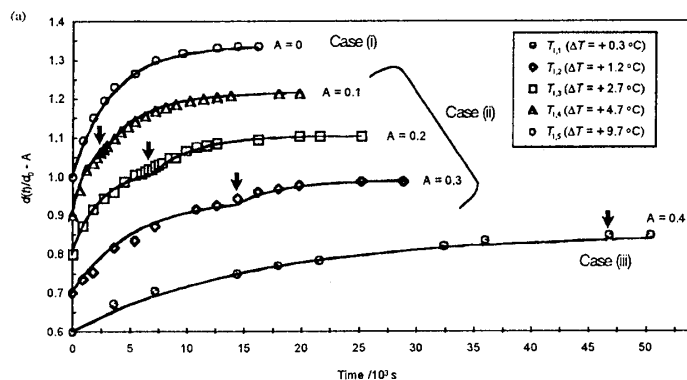


Fig. 3. Time dependence of gel diameter after T -jumps with various ΔT .
The curves are shifted to avoid overlapping. The arrows indicate t_0 .

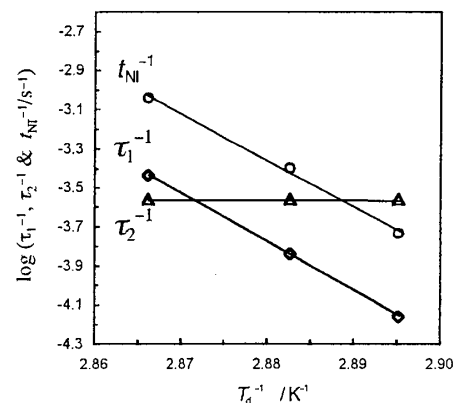


Fig. 4. The Arrhenius plot of each characteristic time.