解説・展望

機能性液晶高分子

川角昌弥

Functional Liquid Crystalline Polymers

Masaya Kawasumi

1．はじめに

約100年以上前にReinitzer[1]とLehmann[2]により発見された低分子液晶は，その後多くの発見改良をへて，現在ディスプレイ用の表示材料として隆盛を極めている[3,4]。一方，高分子液晶の歴史はまだ浅く，1940年代からのタバコモザイクビールス，DNAやポリペプチド等の生体系剛直高分子に基づくリオトロピック液晶の研究に始まり，1970年代後半になってようやくさまざまな構造の液晶高分子が合成されるようになった[5]。液晶高分子はその分子構造により主に主鎖型と側鎖型に分類される。現在，主鎖型液晶高分子は構造用材料として実用化されているが，機能性を目指した側鎖型液晶高分子の研究において実用化されたものはほとんどない。本稿ではこの機能性液晶高分子に焦点をあて，低分子液晶と比較しながら液晶高分子のいかなる特徴が機能に反映されているか，あるいはどんな点が欠点になっているのかを明らかにしつつ，機能性液晶高分子の本質とその可能性を探ってみたい。

1．1　液晶とは

液晶とはどんな状態なのだろうか。**Fig. 1**に，Y軸に系の秩序度，X軸にその流動性をとり，結晶，アモルファス，等方性液体とともに液晶のマッピングを試みた。等方性液体は流動性が高く無秩序な状態である。一方，アモルファスは流動性をもたず，かつ無秩序な状態と言えよう。結晶は流動性をまったく示さないが，三次元的に長距離的な秩序をもつ状態である。これらに対し，液晶は，流動性を有しつつ配向に関する長距離的な秩序を保持している異方性液体の状態である。液晶をその構造により分類すると，分子が一方向に配向しその重心がランダムなネマチック相，一つの面内において分子の配向方向は一定であるが，この面に隣接する面では配向方向が少しねじれてらせん構造を形成しているコレステリック相，および層構造を有するスメクチック相に大別できる。これら液晶はドメインを形成し，その内部では分子は均一な液晶構造を形成している。このドメイン内部には，誘電率，磁化率，屈折率，導電性，透過性，粘弾性といったさまざまな物性に異方性があり，液晶固有の各種の性質の源となっている。特に重要な性質は以下の2点であると思われる。

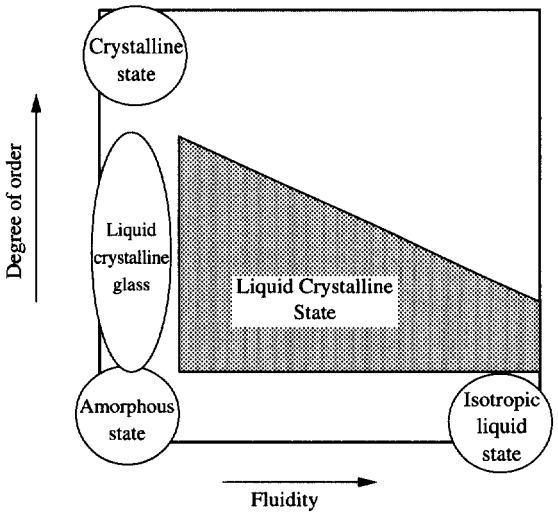


Fig. 1　Comparison between liquid crystalline state and other states in terms of their degree of order and fluidity.

キーワード　液晶, 高分子, 機能性, 合成

1) 電場あるいは磁場により液晶分子の配向状態をコントロールできる(フレデリックス転移)。
2) 外力あるいは界面の状態によって容易に分子配向させうる。

このように液晶は外場によって配向方向をコントロールでき，この配向変化に伴う屈折率などの物性変化を機能に結び付けることができる。さらに，コレステリック液晶の示す円偏光の選択反射やカイラルスメクチックC相の強誘電性等，それぞれの相構造に特有の性質を機能に結び付けることもできる。

1．2　低分子液晶と高分子液晶の比較

上記の液晶の性質や構造は低分子，高分子に限らず見られるが，両者のあいだにはさまざまな違いが見られる。一般的に液晶分子の高分子化に伴い，弾性および粘性が増大する。高粘性であるがゆえに，配向転移に要する時間が長くなり表示素子への応用は不利になると思われるがこの点については後に詳細に議論する。一方で，大きな弾性定数は液晶中の構造欠陥を減少させる効果があることが指摘されている[6]。電場やずり応力，表面配向処理等を用いれば容易に均一透明で安定な液晶モノドメインを得ることができる。高分子特有の高い機械的特性は，得られた液晶材料に十分な強度，耐衝撃性を与えるであろう。また，熱的な性質においても液晶高分子に有利な点がある。一般的に，分子量の増大とともに結晶化は抑制され，液晶-等方転移温度は上昇する傾向がみられる[7]。すなわち，液晶相を示す温度範囲は高分子化により広がる場合が多い。さらに，高分子はガラス転移温度が比較的高く，流動性のある液晶構造を液晶ガラス状態として凍結することができる(Fig. 1)[6]。これは記録材料などを考えた場合，極めて有利な性質である。

2．機能性液晶高分子の合成

液晶高分子の模式図を**Fig. 2**に，具体的な化学構造式の例を**Fig. 3**に示す。液晶分子はメソゲン基と呼ばれる棒状もしくは板状の剛直なグループ(芳香環等)を含む。液晶高分子はこのメソゲン基のつながり方により主鎖型，側鎖型，複合型に分類されるが，高強度高弾性の高性能液晶高分子

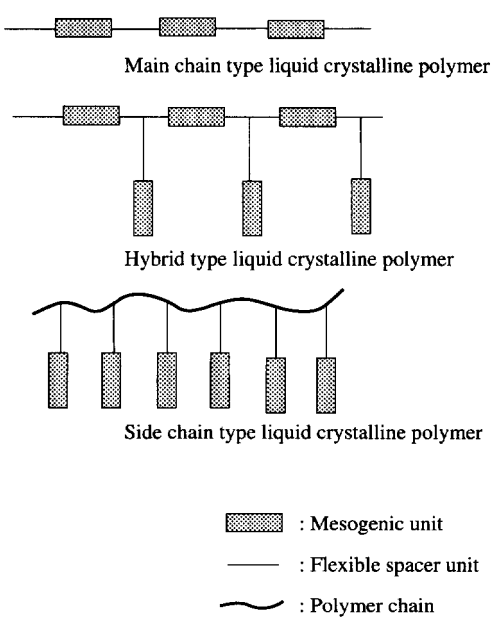


Fig. 2　Types of liquid crystalline polymers.

は主鎖型，外場により応答しうる機能性液晶高分子は側鎖型が多い。複合型は機能性をねらったものであるが例は少ない。主鎖型液晶高分子は剛直なメソゲン分子を主鎖中に取り込み，液晶場をもちいて分子を配列させることにより，高強度，高弾性を実現している。その代表例はサーモトロピック液晶性を示すポリエステル1や，リオトロピック液晶性を示す芳香族ポリアミド2である。一方，側鎖型液晶高分子では，高分子たる主鎖が液晶材料への機械的な強度やガラス転移温度の上昇といった高分子特有の性質を付与しつつ，側鎖メソゲン基はこの主鎖からメチレン鎖等のスペーサーを介して離れることにより，低分子液晶と似たモビリティーを与えることをねらっている。

このような側鎖型液晶高分子においては，主鎖構造，分子量，スペーサーの長さ，メソゲン基の構造，置換度，共重合組成等，構造パラメーターが多く，低分子液晶に比べて，幅広い分子設計が可能となる。主鎖構造は主に高分子としての性質を支配するのに対し，スペーサーを含めた側鎖部分は液晶としての性質に大きく関与してくる。一般的に，スペーサーの長さは短すぎると主鎖の影

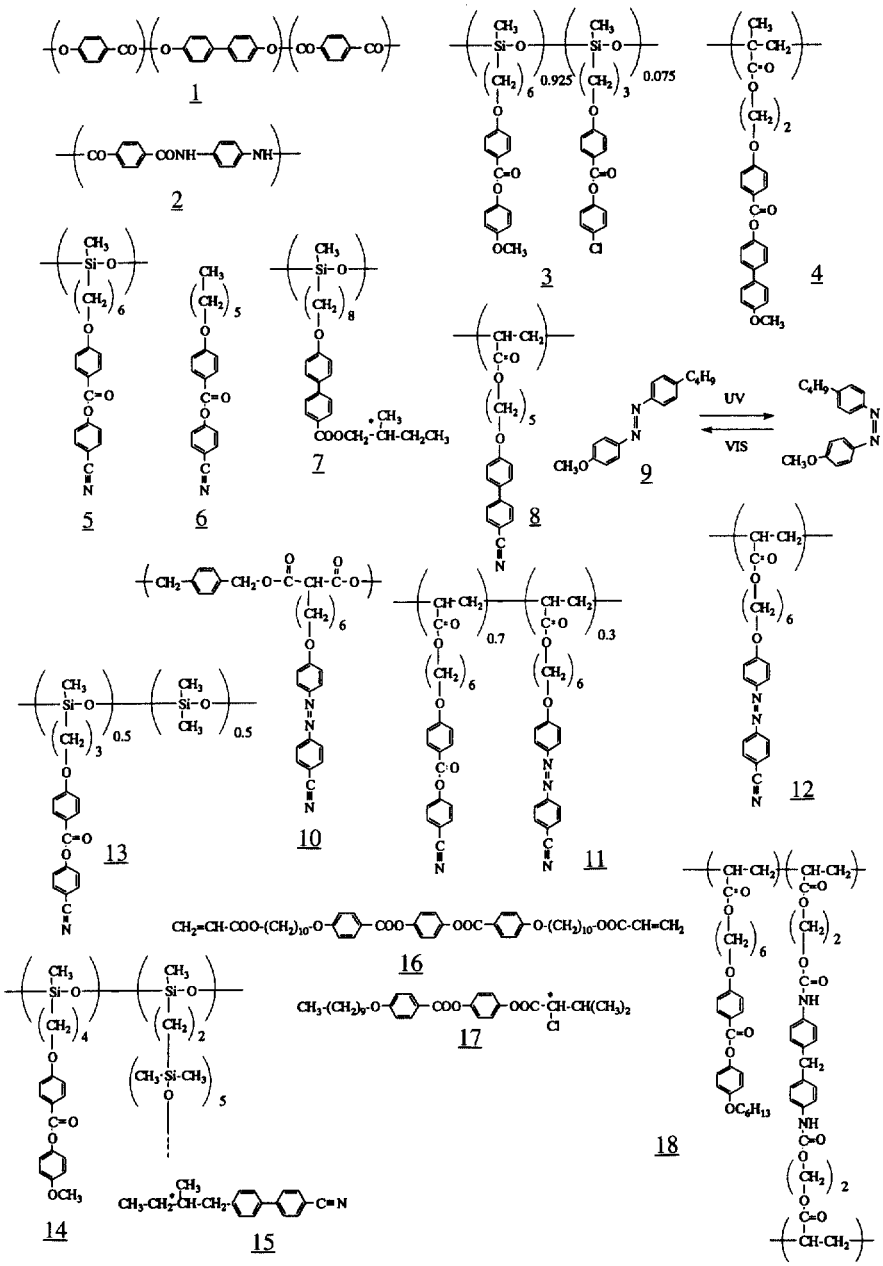


Fig. 3 Chemical structures of liquid crystalline polymers, monomers, and dopants.

響を受け液晶相を形成しにくくなり，ある程度の長さになるとネマチック相を示すようになる。さらに長くなるとより秩序度の高いスメクチック液晶相を形成する傾向にある。メソゲン基は剛直さによる液晶形成能と，外場に応答する機能の担い手としての役割をあわせもつ。たとえば電場応答性をあげるには誘電異方性の大きな構造もしくは大きな永久双極子を持つ構造が，光応答性を付与するためにはフォトクロミック基を導入することが必要になる。側鎖型液晶高分子を合成するには，

一般的に次の2種の方法がとられる。

1) 側鎖型モノマーの重合

メタクリル基，アクリル基，あるいはビニルエーテル基[8]を重合性官能基とし，これにスペーサーを介してメソゲン基を付けたモノマーを重合することにより得られる。あるいは，ビニル基以外の官能基も使用できる。例としてマロン酸エステルにスペーサーを介してメソゲン基をもつモノマーとジオールの重縮合が挙げられる[9]。最近ではビニルエーテルのリビングカチオン重合を利用してより精密な分子量のコントロールが可能になってきている[8]。

2) 反応性高分子と側鎖型モノマーとの高分子反応

側鎖型液晶高分子は反応性官能基を有する側鎖型モノマーと反応性高分子との高分子反応によっても合成できる。例としてポリメチルハイドロジェンシロキサンとビニルモノマーとの白金触媒による付加反応がある。

これら合成法において二官能性のモノマーを一部加えることによって容易に三次元架橋も可能である[10]。また，二官能性モノマーを液晶状態で重合することにより，その液晶構造を三次元固定化することが試みられている[11]。

直接，機能を目指したものではないが，最近では，主鎖にポリチオフェンの導電性高分子[12]やα-ヘリックス構造を有するポリペプチド鎖を導入した側鎖型高分子[13]，さらには環状構造[14]あるいはデンドリマーと呼ばれている高度分岐型の液晶高分子[15]など特異な幾何構造をもつもの，水素結合[16]や金属コンプレックス[17]などの非共有結合基を含んだ液晶高分子等も合成されており，合成面からみた液晶高分子の可能性はますます広がりを見せていると言えよう。

3．光機能

3．1　表示，調光材料への応用

現在，低分子液晶でもっとも研究され，かつ商品化も進んでいるのが電気光学効果を利用したディスプレイ用材料である[3, 4]。一方，液晶高分子を表示素子として用いようという試みは比較的初期の段階から研究されてきた。まず，液晶高分子の電気光学効果に関する基礎について述べ，初期の研究を概観し，その後で高速応答化の試みについて述べたい。

液晶分子を透明電極間にはさみ，基板に対して特定の方向に配向させる。この配向のさせかたとしては，液晶分子を基板に対して一様に平行に配向させるホモジニアス配向，垂直に配向させるホメオトロピック配向，さらに基板に対して平行であるが，上下でその方向が90度ねじれたツイストネマチック配向等がある。通常このような分子配向を得るには，基板に表面処理を施す。たとえば平行配向を得るには，基板上にポリイミド樹脂を塗布したものをガーゼ等で数回以上ラビング処理したものが用いられる。一方，垂直配向させるには，一塩基性クロム錯体あるいはシランカップリング剤等で処理したものを使用するのが一般的である。これらの液晶セルに電界Eを印加すると，液晶分子の誘電異方性（$\Delta\varepsilon$）に応じて分子の配向が変化し，それに伴い液晶セルの光学的性質（複屈折）が変化する。ここで液晶セルに対して偏光板を適当に組み合わせることにより明暗を表示できるわけである。例としてツイストネマチックにおける電界効果を**Fig. 4**に示す。光の入射側の液晶分子の配向方向と同じ方向の直線偏光が得られるよう偏光板Aをセットする。この直線偏光をセルに入射すると，偏光面は分子のねじれにそって90度回転し，偏光板Aに対して直交するように配置した偏光板Bを通ることができる。すなわち明状態に対応するわけである。一方，液晶分子の誘電異方性が正の場合（分子の短軸方向に対して長軸方向に大きな誘電異方性をもつ場合）セルに臨界電圧以上の電圧を印加すると，らせんがほどけホメオトロピック配列となり偏光面を回転できなくなる。したがって偏光は偏光板Bにより遮断され，暗状態となる。

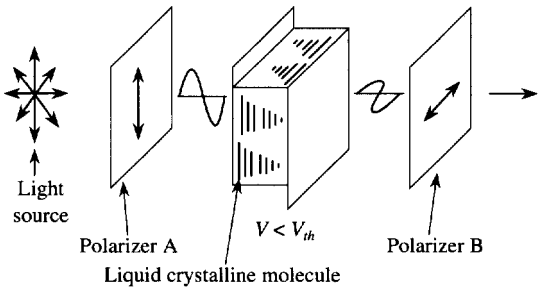
上記の各種初期配列における電気光学効果において，配向変化を起こす臨界電界（E_{th}）と臨界電圧（V_{th}）は式(1)により表される[5]。

$$V_{th} = dE_{th} = \pi (K_i/\varepsilon_0|\Delta\varepsilon|)^{1/2} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

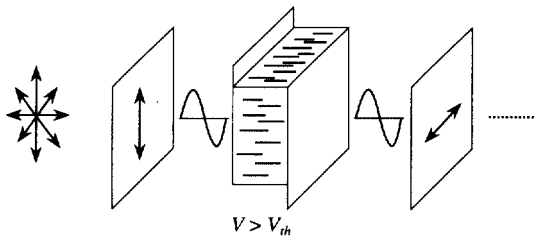
V_{th}；臨界電圧

d；電極間距離

E_{th}；臨界電界



a) Twisted planar alignment
($V < V_{th}$; V: applied voltage; V_{th} : threshold voltage)



b) Homeotropic alignment ($V > V_{th}$)

Fig. 4 Principle of twisted nematic liquid crystalline display.

K_i ; 液晶の弾性定数
ε_0 ; 真空の誘電率
$\Delta\varepsilon$; 液晶分子の誘電異方性

ここで，K_i は液晶の弾性定数で初期配向がホモジニアス配向ではスプレー（広がり）に対する弾性定数（K_1）を用い，ホメオトロピック配向に対してはベンド（曲がり）弾性定数（K_3），ツイストネマチック配向に対しては，$K_1 = (K_3 - 2K_2) / 4$ が用いられる。ここで K_2 はツイストひずみに対する弾性定数である。この式は液晶分子の弾性定数が小さい程，誘電異方性が大きい程，臨界電圧 V_{th} は小さくなり低電圧で駆動できることを表している。

一方，電界印加によるネマチック液晶の配向転移における応答時間は式(2)，(3)により表される[5, 18, 19]。

$$\tau_r = \eta_i d^2 / (\varepsilon_0 |\Delta\varepsilon| V^2 - K_i \pi^2) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

$$\tau_d = \eta_i d^2 / K_i \pi^2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

τ_r ; 立ち上がり応答時間
d ; 電極間距離
η_i ; 粘性率
ε_0 ; 真空の誘電率
$\Delta\varepsilon$; 液晶分子の誘電異方性
V ; 印加電圧
K_i ; 液晶の弾性定数
τ_d ; 立ち下がり応答時間

ここで，τ_r と τ_d はそれぞれ立ち上がりおよび立ち下がりの応答時間であり，通常，光の透過量が初期状態の10％から90％あるいは90％から10％になった時間である。この式から粘性率が小さい程立ち上がりおよび立ち下がりの応答時間が短くなることがわかる。さて液晶分子の高分子化により，これら諸パラメーターはどのように変化するのであろうか。

Pranotoら[20]，正の誘電異方性をもつ側鎖型シロキサンコポリマー3をホモジニアス配向させたセルの電気光学特性を詳細に調べた。その結果，V_{th}，τ_r及びτ_dは温度に大きく依存し，温度が高くなるほど低下した。具体的にはセル厚13μm，印加電場周波数 f=0.2kHzにおける V_{th} は87.2℃で13.3V，105℃で4.2Vであり，30Vにおけるτ_rはそれぞれの温度で23.4sと0.39s，15Vにおけるτ_dは，6.2sと2.6sであった。印加電圧とτ_rの関係から，η_1 と K_1 を求め低分子液晶の値と比較した。コポリマー3のスプレー弾性率 K_1 は 3×10^{-12}Nで同じ還元温度 ($T_{red}=T_m/T_i$; T_m : 測定温度，T_i : 等方転移温度) で比較した低分子系と較べて同程度であったが，η_1 は 10^3–10^4 cPであり，低分子液晶に較べて，10^2–10^3倍とかなり大きな値を示した。

一方，Finkelmannら[21]，側鎖型ポリメチルメタクリレート4をホメオトロピック配向させた液晶セルにおいてベンド弾性率 K_3 および η_1 を求め，いずれも還元温度で比較すると低分子系と同程度であることを報告している。

彼らは，ツイストネマチック配列における電気光学特性も調べている[22]。3と類似の構造を有する各種側鎖型ポリシロキサンを用いて，セルを作製し末端極性基，スペーサー長，高分子化の影響を調べたところ，極性基の極性が高い程，スペーサー長が長いほど V_{th} は低下した。これはそれぞれ$\Delta\varepsilon$の増大，Kの減少に対応しているものと思われる。一方，高分子化による V_{th} には大きな変化

は見られなかった。これに対して，τ_r，τ_dは高分子化によりかなり増大し，これは粘性率の増大によるものとしている。

以上の結果をまとめると，初期配列により違いが見られるが，還元温度で比較するかぎり，高分子化により弾性定数K_iに大きな変化はなく，結果として臨界電圧V_{th}はあまり大きく変化しない。高分子化による粘性率η_iの増大に伴い，応答時間τ_r，τ_dは増大する傾向にあるようである。ここでひとつ注意しなければならないのは，これらのデーターはいずれも還元温度における比較であり，実際のディスプレイ材料として考えるならば，同一温度での比較を議論すべきである。通常，高分子化することにより転移温度は上昇するため，同一温度で比較すれば高分子系の臨界電圧や応答時間はさらに増大するはずである。したがって，液晶ポリマーの上記原理に基づくディスプレイへの応用は，機械的強度の高さを生かした大面積化という点で興味ある素材であるが，応答速度の点で実用的とは言えない。

これら初期の電気光学効果の研究に対して，最近では高速応答化を目指した研究が行われている。ここでは二つの例を紹介したい。

第一の例として高分子液晶に低分子液晶を混合することにより低粘性化し，高速応答化をねらう研究が進められている。梶山ら[23]は，高分子液晶に，類似な構造をもつ低分子液晶を混合することにより，メモリー性のある光散乱型の表示膜が作成できることを示した。スメクチック側鎖型ポリシロキサン5に低分子液晶6を40重量%混合した複合膜は，数Hz以下の低周波電界を印加したときは，イオン伝導により主鎖が乱流状態となり，光を強く散乱して不透明となる。一方，数十Hz以上の高周波にたいしてはホメオトロピック配向をとり，透明となる。両状態へは可逆的に移行でき，電場を除去した後も，それぞれの状態で安定に保存されることが示された。本系においては応答時間が数十秒とかなり遅いが，ポリシロキサン5のスペーサー長を短くし（メチレン数，3）シアノ基をメチル基に置き換えたものはネマチック相を示し，これとネマチック性低分子液晶の混合系における誘起スメクチック相においては数百msと高速化が達成できることが示された。

第二の例は，まったく別の原理に基づき高速化を図ろうという試みである。すなわち，カイラルスメクチックC相を示す強誘電性液晶高分子の表示素子への応用である。表示原理を**Fig. 5**に示す。通常カイラルスメクチックC相において分子はらせん構造をとり，自発分極の方向はらせん軸にそって回転しているため，マクロな双極子モーメントは打ち消されている。しかしながら，セル厚をらせんピッチより小さくすることによりこのらせんがほどけ，Fig. 5のように自発分極をセルに対して垂直にそろえることができる。この自発分極は電場により反転することができ，この反転に伴い液晶分子のチルト方位も反転し，その光学的特性を変化させることができる。ここで側鎖メソゲン基は，主鎖との結合点を中心にしてコーン上を回転することになり，側鎖全体の配向方向が90度変化するネマチック液晶系とは，その分子運動がかなり異なる。さらに，強誘電相中の自発分極は電界と直接相互作用するので，自発分極をもたないネマチック液晶に較べ桁違いに短い時間でスイッチングが行なわれ，粘性の高い高分子系においても比較的速い応答速度が期待できる。森脇らは[24]，側鎖型ポリシロキサン7を含めさまざまな構造の強誘電性液晶高分子を合成し，その電界応答時間を詳細に調べた。それらの電界応答時間は低分子系の強誘電性液晶に較べて遅くなるが，それでももっとも高速のものは室温で数msと，低分子のネマチック液晶よりも一桁はやい応答時間を示している。ここで，応答速度を犠牲にしても高分子を用いる理由は以下の点に集約される。まず，表示素子として用いるためには液晶分子を基板上に配向させる必要があるが，液晶高分子においては単純な曲げせん断を与えることによりこの配向処理が可能なため，素子の製造プロセスが大幅に簡略化される。また，大面積化が容易であること，耐衝撃性にすぐれること等が挙げられる。現在，より大きな自発分極をもつものが探索[25]されており，もっとも実用化に近い高分子系表示材料のひとつであると考えられる。

３．２　光記録材料への応用

液晶高分子はその液晶ドメイン構造を光により

制御することにより，光で読み取り可能な光記録材料となりうる。この場合，液晶高分子のガラス状態を利用することにより，記録した情報を長時間安定に保存できることが最大の利点である。

光記録方式には大きく分けてヒートモード方式とフォトンモード方式がありそれぞれ長短所をもつ。以下にそれぞれの代表例を示す。

ヒートモード方式は，Shibaevら[26]により最初の報告がなされた。**Fig. 6**にその原理図を示す。シアノビフェニル系ポリアクリレート8を電場でホメオトロピック配向させたフィルム上にレーザービームで加熱することにより，その部分を等方相に転移させる。このときホメオトロピック配向は破壊され，冷却と同時に液晶ポリドメインが現れる。ホメオトロピック配向部は透明であるが，ポリドメイン部は光を強く散乱し，コントラストが生じる。このコントラストに基づいて情報の記録ができるわけである。このヒートモード方式では熱による記録方式であるため，必要なレーザーパワーが比較的大きいこと，熱の拡散のため分解能が低いことなどが欠点である。一方，記録した情報の非破壊読みだしができる点が長所である。

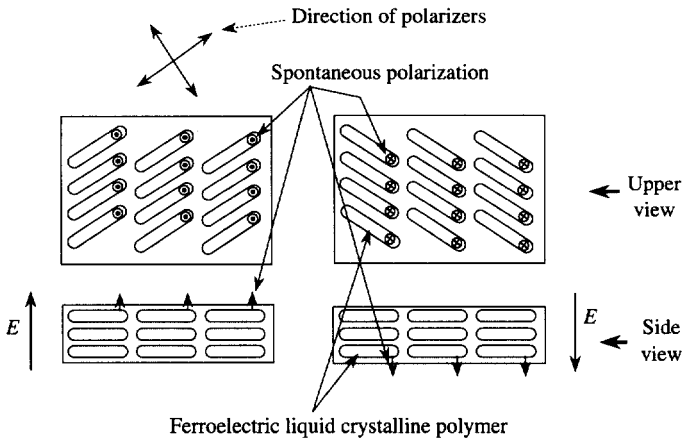


Fig. 5 Principle of ferroelectric liquid crystalline display.
(E indicates the direction of applied electric field)

一方，フォトンモードによる記録方式では，アゾベンゼン等のフォトクロミック分子の光異性化反応を利用するものであり，ヒートモード方式の欠点である熱の拡散による分解能の低下がない点で有利である。一方，情報の完全な非破壊読みだしが難しい点が欠点とされている。

クロミック分子を液晶ポリマー中にブレンドあるいは共重合して，液晶-等方相転移を光により誘起させることにより情報を書き込むことが可能であることが示されている[27]。Ikedaらは8と類似のシアノビフェニル系アクリルポリマーに5mol%のアゾベンゼン誘導体9をドープした系の等温光相転移を詳細に調べた。UV照射によりアゾベンゼン基はトランス体からシス体に異性化する。トランス体はロッド状であり，液晶相と相容するが，シス体はもはやロッド状ではなく，液晶相を不安定化するものと思われる。結果として系の液晶–等方転移温度は下がる。このサンプルを液晶–等方転移温度の直下におき，光照射により液晶相から等方相への相転移を誘起させうることが示された。この相転移により書き込んだ情報はガラス状態に凍結保存

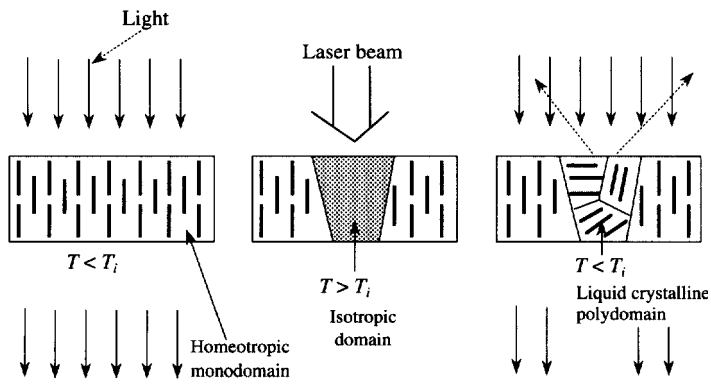


Fig. 6 Principle of thermorecording of homeotropically aligned liquid crystalline film by laser beam.
(T : temperature; T_i : isotropization temperature)

できる。

最近，偏光を照射することにより，材料中に屈折率や二色性を誘起するPOA（Photoinduced Optical Anisotropy）効果を利用した記録方式が注目されている[28)]。液晶高分子においてもこの効果を利用したものが報告されている。Wendroffらは，シアノアゾベンゼンポリエステル10および側鎖型アクリレートコポリマー11を用いて，直線偏光によりイメージやホログラムを光記録しうることを示した[29, 30)]。この場合，ホメオトロピック配向した均一フィルムに514.5nm の直線偏光を照射することにより，露光部のアゾベンゼン基をトランス体からシス体へ異性化させることができる。この異性化にともなう屈折率変化を利用して情報を記録する。読みだしは記録を壊さないように632.8nm の赤色光を利用している。本手法の分解能は0.3μm に達することが報告されている。ここで興味深いことに，アゾベンゼン基がシス体からトランス体へ戻った後も，情報は保持されている。これはアゾベンゼン基のシストートランス異性化において液晶分子の配向そのものが変化しており，アゾベンゼン基がトランス体へ戻った後もこの配向が保持されるためと考えられている。さらに最近の研究ではこの液晶分子の配向方向が入射レーザー光の偏光面により制御することが可能であることが示された[31, 32)]。この現象の概念図を**Fig. 7**に示す。あらかじめホモジニアス配向させたネマチック性ポリアクリレート12の液晶セルに液晶分子の配向軸から–10度ずれた方向に偏光面をもつ直線偏光を照射することにより，分子の配向方向が+40度に変化することが示された。これは偏光の電気ベクトル方位に吸収遷移モーメントをもつフォトクロミック基が方位選択的に光反応をおこすことが原因となっていると考えられている。驚くべきことに，この配向変化はガラス状態で起こったことが報告されている。このように分子配向を制御できれば，従来のON-OFFによるデジタル的な記録ではなく，配向方向に基づく情報も記録できることになり，情報の高密度化が達成できるものと思われる。

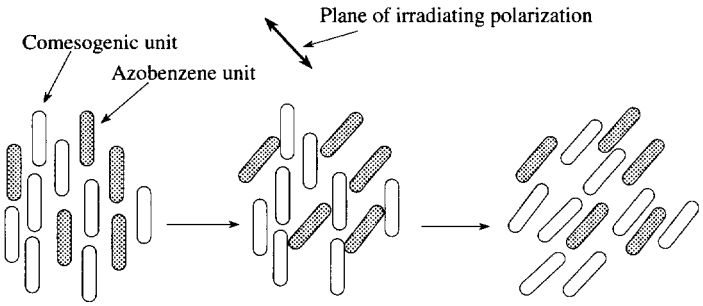


Fig. 7 Schematic representation of linearly polarized laser-induced reorientation of the optical axis in liquid crystalline polymer.

4．電気-力学機能

4．1　電気粘性流体

真庭らは側鎖型シリコーンポリマー13をジメチルシリコーンで希釈した試料の電気粘性（ER）効果を報告している[33, 34)]。これまで，粒子をオイル中に分散した粒子分散型の電気粘性流体が知られているが，これらの系においては，粒子の沈降が問題となる。一方，この系は均一系であり，本質的に沈降は問題とならない。このER効果は液晶相のみで発現しているが，低分子液晶では観察されないことから，大きな粘性変化は高分子鎖の絡み合いが関係しているものと考察されている。

4．2　ピエゾエラストマー

通常，低分子あるいは高分子液晶いずれにおいても外力を受けたとき流れが生じる。一方，物理的もしくは化学的な架橋点を有するエラストマーにおいては，そのような流れは架橋構造により阻害され，ゴム弾性が生じる。このエラストマー構造と異方性液体である液晶を組み合わせることにより，外力によって液晶分子の配向挙動を制御できる新しいタイプのエラストマーを合成することができる[35~38)]。この液晶エラストマーの電気力学機能についてみてみたい。

ネマチックエラストマー14とキラル化合物15とをブレンドするこ

とにより得られたコレステリックエラストマーのピエゾ効果が報告されている[39]。液晶エラストマーのピエゾ効果はBrand ら[40, 41]によって予測され，コレステリックエラストマーにおいては，そのら旋軸の方向に応力を加えたときに同方向に起電力を生ずるものとされた。すなわち，最大のピエゾ効果を発現させるためには，なんらかの方法によりメソゲン基を応力軸に対して垂直に配向させる必要があるわけである。Finkelmannらはスペーサーの長さを最適化することにより，この配向が応力により自発的に誘起されることを見いだした。**Fig. 8**はコレステリックエラストマーの様々な温度での応力-ひずみ曲線を示す。等方相においては通常のゴムと同様の挙動を示すのに対し，コレステリック相においては広い歪み範囲にわたって応力0の状態が続く。この領域において側鎖メソゲン基は応力に対して垂直に配向し，ら旋軸が平行に配向した巨視的に均一なドメインを形成する。このドメイン形成後，圧縮応力が急激に立ち上がっている。一方，**Fig. 9**は起電力と歪みの関係を示しているが，応力の立ち上がりに対応して起電力が生じている。液晶エラストマーが外力に応答して自発的に自己組織化を行ない，効率よくピエゾ効果を発揮するということでたいへん興味深い系である。一方，彼らは電場による変形現象も観察しており[42]，そのほとんどはピエゾ効果によるものと結論している。この実験から求められた逆圧電定数は水晶の400倍に達することが報告されている。

高いピエゾ効果を発揮するためには，単一ドメインを形成させ適切な方向に応力を加えることが重要となるが，応力のない状態で単一ドメインを形成させる手法としてHikmet[11]によって提案さ

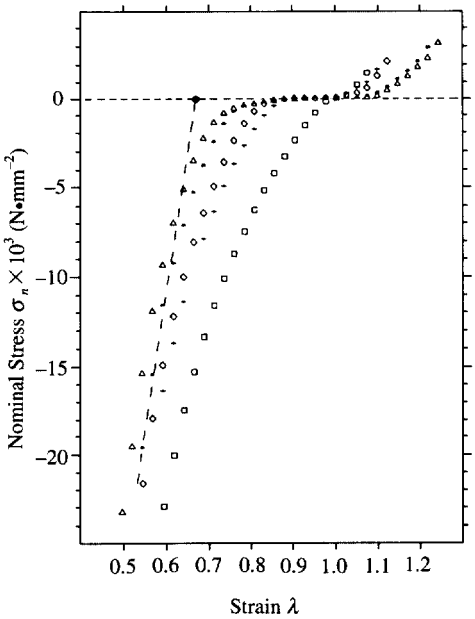


Fig. 8 Nominal stress σ_n versus strain λ of cholesteric elastomer for different reduced temperatures:
(△): $T_{red} = T / T_i$ (T: measuring temperature; T_i =cholesteric to isotropic phase transition temperature) = 0.965;
(*): T_{red} =0.993;
(◇): T_{red} =0.997;
(+): T_{red} =1.003;
(□): T_{red} =1.023.

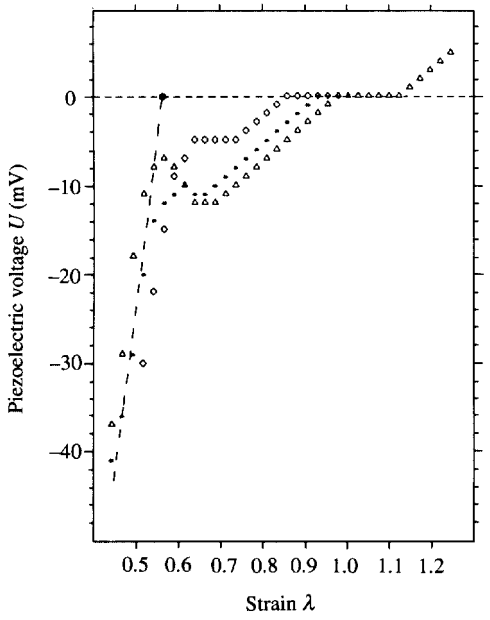


Fig. 9 Piezoelectric voltage U versus strain λ of cholesteric elastomer for different reduced temperatures:
(△): T_{red} =0.965;
(*): T_{red} =0.993;
(◇): T_{red} =0.997.

れた手法がある。単一ドメインのカイラルスメクチックC液晶状態にある二官能性モノマー16とカイラルドーパント17の混合物を光重合し，液晶構造を架橋固定した。この系においてもピエゾ効果が観測されており，その強度に異方性があることが報告されている。

また，側鎖だけでなく主鎖にもメソゲン基を有するポリエステルを用いて，コレステリック相および強誘電相であるカイラルスメクチックC相におけるピエゾ効果を調べた[9]。この場合，議論はまだ定性的ではあるが，カイラルスメクチックC相においてより大きなピエゾ効果を示したとしている。

これらは新しいタイプの柔軟なピエゾ素子として，衝撃センサーや圧力センサー，ソフトアクチュエーターなどへの応用が可能であると思われる。

5．分離透過機能

分離膜においては，選択性とともに，高い透過性が要求される。一般に結晶状態にある膜は，良好な選択性を示すが，透過性能が低い。一方，等方性の液体膜は，透過性は高いが，選択性に劣る。この選択性と透過性の両立を図るためには系の秩序度が高くなお流動性の大きな状態（Fig. 1の右上の領域）が好ましいと思われる。そこで，ある程度の秩序をもちつつ，流動性を有する液晶状態を分離透過膜に応用することが考えられる。

Finkelmannら[43]は様々な側鎖型液晶性エラストマーを用いて炭化水素ガス（メタン，エタン，プロパン，ブタン，イソブタン）の透過挙動を詳細に調べたところ，予想通り等方相よりもスメクチック液晶相において高い選択性を示した。具体的には，メタン分子はブタン分子に比較して，等方相で2.09倍透過するが，スメクチック液晶相では9.76倍透過し，選択性は5倍弱まで向上する。またプロパン分子はブタン分子に対して等方相で1.44倍透過し，液晶相では3.20倍透過した。比較する透過分子のサイズの違いが大きくなると，液晶相における選択性は等方相に比較して顕著に向上していることがわかる。一般的には，液晶相の方が等方相に較べ，低温側であるため透過係数は低下する傾向にあるが，メタクリル系エラストマー18においては，液晶相で選択性のみならず透過性も増大することが示された。この異常な現象は液晶相での拡散係数の増大に基づくものであるが，その原因については不明である。その詳細が明らかになれば選択分離膜として極めて有望な系になりうると思われる。

一方，Hsiueら[44]は，シリコーン系ポリマーのO_2 / N_2およびCO_2 / CH_4の透過挙動を調べた。ガラス状態から液晶状態に移行する領域において，透過性のみならず選択性P_{O_2} / P_{N_2}，P_{CO_2} / P_{CH_4}も増大するという特異な現象を見いだしている。

液晶ポリマーのガスクロマトグラフィーへの応用が試みられている。Smithら[45]は，不完全燃焼で生じ発癌性を有する多環芳香属炭化水素の分析にネマチック性の側鎖型液晶ポリマーをガスクロマトグラフィーのStationary Liquidとして用いて，**Fig. 10**に示したような良好な分離を見た。この場合の分離メカニズムは棒状分子からなる液晶状態に，棒状分子が捕捉されやすいことに基ずくものとされ，従来のガスクロマトグラフィーのメカニズム（蒸気圧，エネルギー的な相互作用）とは異なる。低分子ではなく高分子液晶とすることにより，液晶相の安定性を向上させると同時に，カラムからの液晶もれをふせぐことができる。

6．まとめ

以上，液晶高分子のみせるさまざまの機能を低分子液晶との比較を交えながら概観してきた。記録材料のように液晶高分子の液晶としての性質と高分子としての性質をうまく利用し巧みに機能へ結び付けている例もあれば，表示材料のように高分子であるがゆえの欠点のためその可能性が制限される場合もある。したがって液晶の高分子化によりあらゆる点がよくなるわけではないことはもちろんである。むしろ液晶分子の高分子化により，液晶の機能的側面に新たなディメンションが加えられたと捉えるべきであろう。分子配向を外場により自由に操ることができ，さらに必要なときにその構造を凍結できる液晶高分子は，今後ここであげた分野のみならず様々な分野に応用展開が期待できるものと思われる。

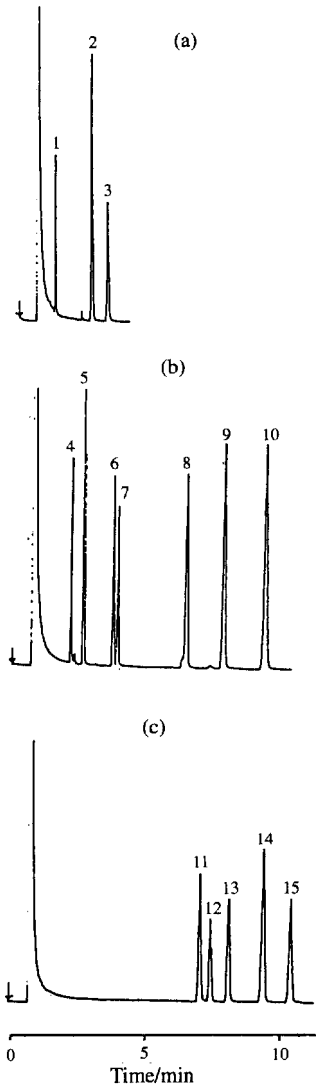


Fig. 10 Separations of (a) three-, (b) four-, and (c)five-ring polycyclic hydrocarbons by gas chromatography using liquid crystalline polymers as a stationary liquid.
Solutes: fluorene (1); phenanthrene (2); anthracene (3); fluoranthene (4); pyrene (5); 1,2-benzofluorene (6); 2,3-benzofluorene (7); triphenylene (8); benz[a]anthracene (9); chrysene (10); benzo[b]fluoranthene (11); benzo[k]fluoranthene (12); benzo[e]pyrene (13); perylene (14); and benzo[a]pyrene (15): Column temperatures: (a), 180°C; (b), 135°C; (c), 275°C.

参 考 文 献

1) Reinitzer, F. : Monatsh. Chem., **9**(1888), 421
2) Lehmann, O. : Z. Phys. Chem., **4**(1889), 462
3) 佐々木昭夫, 苗村省平 : 液晶ディスプレイのすべて, (1993), 工業調査会
4) 佐藤進 : 液晶とその応用, (1984), 産業図書
5) 飯村一賀, 浅田忠裕, 安部明広編 : 液晶高分子 –その基礎と応用–, (1989), シグマ出版
6) 渡辺順次 : 高分子, **41**-9(1992), 654
7) Percec, V. and Keller, A. : Macromolecules, **23**(1990), 4347
8) Percec, V. and Myongsoo, L. : Macromolecules, **24**(1991), 2780
9) Vallerien, S. U., Kremer, F., Fischer, E. W., Kapitza, H., Zentel, R. and Poths, H. : Makromol. Chem., Rapid Commun., **11**(1990), 593
10) Bualek, S. and Kohjiya, S. : 日本ゴム協会誌, **65**-1(1992), 44
11) Hikmet, R. A. M. : Macromolecules, **25**(1992), 5759
12) 飯田博文, 小出直之 : 高分子学会予稿集, **42**-3(1993), 1232
13) 富永俊彦, 渡辺順次 : 高分子学会予稿集, **42**-3(1993), 1242と1243
14) Percec, V., Kawasumi, M., Rinaldi, P. L. and Litman, V. E. : Macromolecules, **25**(1992), 3851
15) Percec, V. and Kawasumi, M. : Macromolecules, **24**(1991), 6318
16) 木原秀元, 加藤隆史, 瓜生敏之, 氏家誠司, 飯村一賀, 藤嶋昭, Fréchet, M. J. : 高分子学会予稿集, **42**-3(1993), 1204
17) Hanabusa, K., Suzuki, T., Koyama, T., Sirai, H. and Kurose, A. : Polym. J., **22**-2(1991), 183
18) Jakeman, E. and Raynes, E. P. : Phys. Lett., **39A**(1972), 69
19) Koelmans, H. and Van Boxtel, A. M. : Mol. Cryst. Liq. Cryst., **12**(1971), 185
20) Pranoto, H. and Hasse, W. : Mol. Cryst. Liq. Cryst., **98**(1983), 299
21) Goozner, R. E. and Finkelmann, H. : Makromol. Chem., **186**(1985), 2407
22) Finkelmann, H., Kiechle, U. and Rehage, G. : Mol. Cryst. Liq. Cryst., **94**(1983), 343
23) 梶山千里 : LCポリマー高性能高機能への新たな展開-講演要旨集, (1993), 49, 繊維学会
24) 森脇文雄, 川嵜健次 : LCポリマー高性能高機能への新たな展開-講演要旨集, (1993), 43, 繊維学会
25) 北爪智哉 : 機能材料, **9**(1989), 43
26) Shibaev, V. P., Kostromin, S. G., Platé, N. A., Ivanov, S. A., Vetrov, V. Yu. and Yakovlev, I. A. : Polym. Commun., **24**(1983), 364
27) Ikeda, T., Kurihara, S., Karanjit, D. B. and Tazuke, S. : Macromolecules, **23**(1990), 3938
28) 関隆広 : 高分子, **41**-12(1992), 844
29) Eich, M., Wendorff, J. H., Reck, B. and Ringsdorf, H. : Makromol. Chem., Rapid Commun., **8**(1987), 59

30) Eich, M. and Wendorff, J. H. : Makromol. Chem., Rapid Commun., **8**(1987), 467
31) Anderle, K., Birenheide, R., Eich., M. and Wendorff, J. H. : Makromol. Chem., Rapid Commun., **10**(1989), 477
32) Stumpe, J., Müller, L., Kreysig, D., Hauck, G., Koswig, H. D., Ruhmann, R. and Rubner, J. : Makromol. Chem., Rapid Commun., **12**(1991), 81
33) 真庭俊嗣, 佐藤富雄, 谷口恵子, 井上昭夫 : 日本化学会講演予稿集, II(1993), 250
34) 真庭俊嗣, 井上昭夫 : 高分子学会予稿集, **42**-4(1993), 1591
35) Gleim, W. and Finkelmann, H. : Makromol. Chem., **188**(1987), 1489
36) Hammerschmidt, K. and Finkelmann, H. : Makromol. Chem., **190**(1989), 1089
37) Schätzle, J., Kaufhold, W. and Finlelmann, H. : Makromol. Chem., **190**(1989), 3269
38) 米澤賢輝, 池田裕子, 麹谷信三 : 高分子学会予稿集, **42**-4(1993), 847
39) Meier, W. and Finkelmann, H. : Makromol. Chem., Rapid Commun., **11**(1990), 599
40) Brand, H. R. : Makromol. Chem., Rapid Commun., **10**(1989), 441
41) Brand, H. R. and Pleiner, H. : Makromol. Chem., Rapid Commun., **11**(1990), 607
42) Hirschmann, H., Meier, W., Finkelmann, H. : Makromol. Chem., Rapid Commun., **13**(1992), 385
43) Reinecke, H. and Finkelmann, H. : Makromol. Chem., **193**(1992), 2945
44) Hsieh, C.-J., Hsiue, G.-H. and Hsu, C.-S. : Makromol. Chem., **191**(1990), 2195
45) Apfel, M. A., Finkelmann, H., Janini, G. M., Laub, R. J., Lühmann, B.-H., Price, A., Roberts, W. L., Shaw, T. J. and Smith, C. A. : Anal. Chem., **57**(1985), 651

著 者 紹 介

川角昌弥　　Masaya Kawasumi
生年：1960年。
所属：高分子材料研究室。
分野：液晶高分子の合成。
学会等：高分子学会, 日本化学会会員。
Ph. D.。