

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4940426号  
(P4940426)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl.		F I
<b>G02B</b> 5/30	<b>(2006.01)</b>	G02B 5/30
<b>G02F</b> 1/13	<b>(2006.01)</b>	G02F 1/13 500
<b>C08L</b> 21/00	<b>(2006.01)</b>	C08L 21/00
<b>C08L</b> 67/04	<b>(2006.01)</b>	C08L 67/04
<b>C08K</b> 5/315	<b>(2006.01)</b>	C08K 5/315

請求項の数 8 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2006-100704 (P2006-100704)  
 (22) 出願日 平成18年3月31日(2006.3.31)  
 (65) 公開番号 特開2007-270077 (P2007-270077A)  
 (43) 公開日 平成19年10月18日(2007.10.18)  
 審査請求日 平成20年11月25日(2008.11.25)

(73) 特許権者 504258527  
 国立大学法人 鹿児島大学  
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号  
 (74) 代理人 100090273  
 弁理士 園分 孝悦  
 (72) 発明者 板原 俊夫  
 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号  
 国立大学法人 鹿児島大学内

審査官 岩田 行剛

最終頁に続く

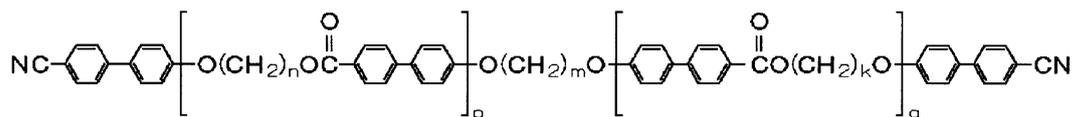
(54) 【発明の名称】 液晶フィルム、液晶エラストマーの製造方法、液晶フィルムの製造方法及び液晶ゲルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エラストマー及びポリ- -カプロラクトンの中に、含有率が50重量%以下の化1に示すオリゴマー-液晶がミクロ相分離した状態で内包されていることを特徴とする液晶フィルム。

【化1】



(式中、p = 0、1、2、3； q = 0、1、2； n、m、k = 3 ~ 12)

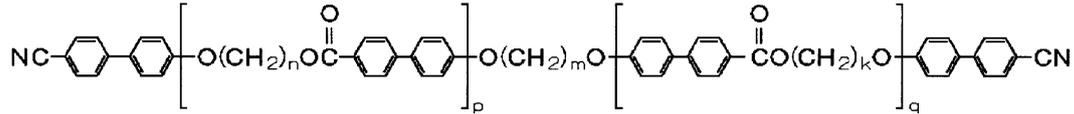
【請求項2】

前記エラストマーは、ポリブタジエンであることを特徴とする請求項1に記載の液晶フィルム。

【請求項3】

エラストマーと含有率が50重量%以下の化2に示す液晶分子との混合物を170 ~ 220 の範囲で加熱することによって液晶エラストマーを製造することを特徴とする液晶エラストマーの製造方法。

## 【化2】



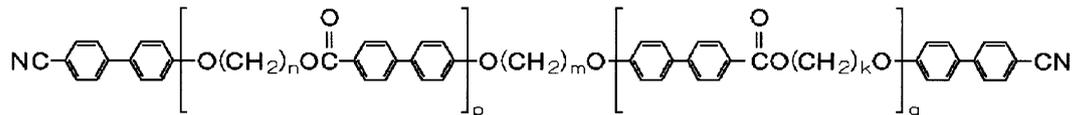
(式中、 $p = 0, 1, 2, 3$  ;  $q = 0, 1, 2$  ;  $n, m, k = 3 \sim 12$  )

## 【請求項4】

エラストマーと含有率が50重量%以下の化3に示す液晶分子との混合物を有機溶媒に溶かし、前記有機溶媒を蒸発させることによって生じた物質を170～220の範囲で加熱することによって液晶エラストマーを製造することを特徴とする液晶エラストマーの製造方法。

10

## 【化3】



(式中、 $p = 0, 1, 2, 3$  ;  $q = 0, 1, 2$  ;  $n, m, k = 3 \sim 12$  )

## 【請求項5】

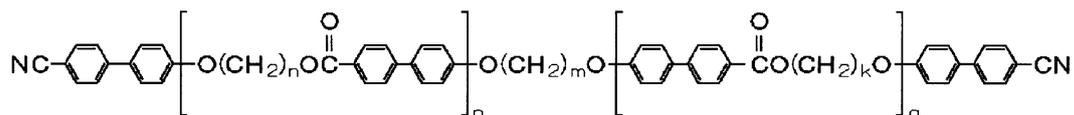
前記エラストマーは、ポリブタジエンであることを特徴とする請求項3または4に記載の液晶エラストマーの製造方法。

20

## 【請求項6】

エラストマーと、含有率が50重量%以下の化4に示すオリゴマー液晶と、ポリ-ε-カプロラクトンとの混合物を有機溶媒に溶かし、前記有機溶媒を蒸発させることによって生じた物質を加熱することによって液晶フィルムを製造することを特徴とする液晶フィルムの製造方法。

## 【化4】



(式中、 $p = 0, 1, 2, 3$  ;  $q = 0, 1, 2$  ;  $n, m, k = 3 \sim 12$  )

## 【請求項7】

前記エラストマーは、ポリブタジエンであることを特徴とする請求項6に記載の液晶フィルムの製造方法。

## 【請求項8】

請求項3～5の何れか1項に記載の製造方法によって製造された液晶エラストマーに有機溶媒を混合して膨潤させることによって液晶ゲルを製造することを特徴とする液晶ゲルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、液晶フィルム、液晶エラストマーの製造方法、液晶フィルムの製造方法及び液晶ゲルの製造方法に関し、例えば、表示素子等に用いて好適な技術に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

液晶エラストマー及び液晶ゲルについては多数の特許出願や論文があり、その製造方法や応用が研究されている。例えば、特許文献1に示すようなジエン系ゴムを主鎖として、液晶分子を側鎖とする液晶エラストマーや、特許文献2に示すような液晶分子とゲル化剤とからなり、ゲル化剤は分子間水素結合が可能な基およびアルキレン基を1分子中にそれぞれ2個以上有する液晶ゲルが開示されている。

50

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 2 9 0 4 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 2 1 5 5 6 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 4 - 7 5 6 2 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4 】

一般に、液晶エラストマーは液晶分子を高分子鎖の側面に共有結合させた側鎖型高分子液晶を架橋剤を用いて架橋するというものであった。一方、エラストマーの中に液晶分子を内包させるという方法は簡単な調整と多様な組み合わせから多様な応用として重要である。しかし、液晶分子を多量にエラストマーに内包させるとゴム状弾性はなくなり（ぼろぼろの塊になり）、また、液晶分子の少量をエラストマーに内包させた場合は液晶性を示すのが困難となるなどの問題があった。

10

【 0 0 0 5 】

本発明は前述の問題点に鑑みてなされたものであり、液晶分子が少量でも明瞭に液晶性を示すことができるようにすることを目的としている。

【課題を解決するための手段】

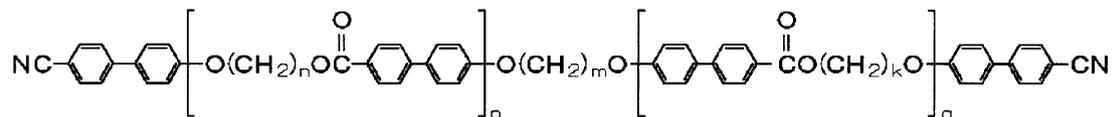
【 0 0 0 6 】

本発明の液晶フィルムは、エラストマー及びポリ - - カプロラク톤の中に、含有率が 5 0 重量 % 以下の化 1 に示すオリゴマー液晶がミクロ相分離した状態で内包されていることを特徴とする。

20

【 0 0 0 7 】

【化 1】



(式中、p = 0、1、2、3； q = 0、1、2； n、m、k = 3 ~ 12)

【 0 0 1 0 】

本発明の液晶エラストマーの製造方法は、エラストマーと含有率が 5 0 重量 % 以下の化 1 に示す液晶分子との混合物を 1 7 0 ~ 2 2 0 の範囲で加熱することによって液晶エラストマーを製造することを特徴とする。

30

【 0 0 1 1 】

本発明の液晶エラストマーの製造方法の他の特徴とするところは、エラストマーと含有率が 5 0 重量 % 以下の化 1 に示す液晶分子との混合物を有機溶媒に溶かし、前記有機溶媒を蒸発させることによって生じた物質を 1 7 0 ~ 2 2 0 の範囲で加熱することによって液晶エラストマーを製造することである。

【 0 0 1 2 】

本発明の液晶ゲルの製造方法は、エラストマーと、含有率が 5 0 重量 % 以下の化 1 に示すオリゴマー液晶と、ポリ - - カプロラク톤との混合物を有機溶媒に溶かし、前記有機溶媒を蒸発させることによって生じた物質を加熱することによって液晶フィルムを製造することを特徴とする。

40

【 0 0 1 3 】

本発明の液晶ゲルの製造方法は、前記に記載の製造方法によって製造された液晶エラストマーに有機溶媒を混合して膨潤させることによって液晶ゲルを製造することを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明によれば、エラストマーの中に、化 1 に示すオリゴマー液晶がミクロ相分離した状態で内包されている。これにより、液晶分子が少量でも明瞭に液晶性を示すことができ

50

る。したがって、表示素子（高分子分散型表示素子）や光防御膜としての利用が可能となる。

【0015】

また、液晶エラストマーは、エラストマーと液晶分子との混合物、または前記エラストマーと液晶分子との混合物を有機溶媒に溶かし、前記有機溶媒を蒸発させることによって生じた物質を170～220の範囲で加熱することによって製造する。これにより、170～220という比較的低い温度で大きな吸熱を生じて架橋が起こるため、架橋剤を用いずに容易に液晶エラストマーを製造することができる。また、架橋剤を用いないことにより、架橋剤の影響に対して考慮する必要をなくすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

主鎖型高分子液晶は溶液中においても排除体積効果により方向性をもって配列する。このことは一般の液晶分子の数倍の長さ（分子量）のあるオリゴマー液晶分子をエラストマー内に内包させると、主鎖型高分子液晶に似て大きな排除体積効果によりオリゴマー液晶分子は少量でもエラストマー内で方向性をもって配列すると期待される。すなわちオリゴマー液晶分子をエラストマー内に内包させることで、液晶分子を高分子鎖の側面に共有結合させた側鎖型高分子液晶と同様の液晶性が期待できる。

【0017】

一方、特許文献3に記載の、ビフェニル誘導体オリゴマー（上記化1の化合物）は、従来の一般の液晶分子に比べ、液晶から等方性液体へのエンタルピー変化が大きいなどの特性を持つ液晶となる。このオリゴマー液晶分子は一般の液晶分子の数倍の長さ（分子量）があり、オリゴマー液晶分子をエラストマー内に内包させると、少量でもエラストマー内で方向性をもって配列すると考えられる。

【0018】

そこで本発明者は、このオリゴマー液晶分子をエラストマーに内包させることにより、内包した液晶分子が少量でも安定な液晶性を有することを特徴とする新規な液晶エラストマーを発明した。以下、本発明の液晶エラストマーについて図面を参照しながら説明する。

【0019】

化1のオリゴマー液晶分子とポリブタジエン（シス体、分子量：200万 - 300万）をクロロフォルムに溶かす。そして、クロロフォルムが蒸発すると粘着性の固形物が残る。その固形物を加熱すると170 - 220で大きな吸熱が生じ（固形物の形態で吸熱温度が異なる）、ポリブタジエン間に架橋が起こる。その結果、化1のオリゴマー液晶分子を内包したエラストマーが得られる。この化1のオリゴマー液晶分子を内包したエラストマーはクロロフォルムに不溶となり、クロロフォルム中では数分で大きく膨潤したゲルとなる。なお、クロロフォルムに溶かさずに、メノウ乳鉢などで化1のオリゴマーとポリブタジエン（シス体、分子量：200万 - 300万）をよく混ぜ合わせたものを加熱してもよい。また、エラストマー分子としてポリブタジエン（シス体、分子量：200万 - 300万）を用いる場合は、他の液晶分子（例えば、CB5（4 - シアノ - 4' - ペンチルビフェニル））と混合したものでも170 - 220という比較的低い温度で液晶エラストマーを得ることができる。

【0020】

化1のオリゴマー液晶分子とポリブタジエン（シス体、分子量：200万 - 300万）の割合により生じるエラストマーのゴム状弾性が異なる。オリゴマー液晶分子の割合が多いと架橋が少なくゴム状弾性は小さくなるため、硬い固体となり、オリゴマー液晶分子の割合を少なくするとゴム状弾性が大きくなる。しかしオリゴマー液晶分子の長さが長くなると、少量でもオリゴマー液晶分子の液晶性が現われる。例えば、トリマーの場合は13%以下（重量%）、ヘキサマーの場合は9%以下（重量%）でも液晶性が現われる。なお、オリゴマー液晶の含有率が50wt%を超えると、架橋が少なくなり、得られる液晶エラストマーが硬く脆い塊状になる。

10

20

30

40

50

## 【0021】

また、化1のオリゴマー液晶分子とポリブタジエン（シス体、分子量：200万 - 300万）に別のポリマー分子を混合することが出来る。化1のオリゴマー液晶分子とポリブタジエン（シス体、分子量：200万 - 300万）にポリイソプレン（シス、天然ゴム製、分子量：約38000）を混合すると柔らかくなり、ポリ-ε-カプロラクトン（分子量：7万 - 10万）を混合すると硬いエラストマーとなる。またポリエチレングリコールやポリビニルアルコールを適度な割合で混合することができる。さらに液晶分子とポリブタジエン（シス体、分子量：200万 - 300万）にポリ-ε-カプロラクトン（分子量：7万 - 10万）を混合すると容易に液晶を内包したフィルムが得られる。多様な液晶を内包したフィルムを重ねることで特異な液晶性のフィルムを調製することが出来る。

10

## 【0022】

上記のオリゴマー液晶エラストマーは液体や液晶で膨潤させることにより新規なゲルが提供される。クロロフォルム中では数分で大きく膨潤したゲルとなる。トルエンやラウリン酸メチル等の脂肪酸エステルでも容易に膨潤するが、アセトンでは膨潤は容易ではなく数時間かかる。エタノールや水では膨潤しない。オリゴマー液晶分子はトルエンやラウリン酸メチルには不溶であることから、トルエンやラウリン酸メチルを吸って膨潤したゲル中ではオリゴマー液晶分子とトルエンやラウリン酸メチルはマイクロ相分離している。オリゴマー液晶エラストマーは液晶のCB5（4-シアノ-4'-ペンチルピフェニル）を吸って膨潤するが、特に40℃以上に加熱すると膨潤率が大きくなる。

## 【0023】

これらのオリゴマー液晶エラストマーやそのゲルは方向性の伸縮として応答する人工筋肉や電気、光、温度などの外部刺激を力学的応答に変えるアクチュエーター、マイクロ相分離と液晶の方向性の制御を利用した表示素子や光防御膜などとしての利用が期待される。

20

## 【0024】

次に、液晶分子とポリブタジエン、またはポリブタジエンとポリマーの混合物から成るエラストマーの調製およびそれが液体や液晶を吸うことによりゲルの調製、それらのエラストマーとゲルの特徴についての具体的な説明を行う。

## 【0025】

オリゴマー液晶とポリブタジエン（分子量：200万 - 300万）の混合系において、ポリブタジエン濃度（重量%）が低い時は、マイクロ相分離した液晶が生じる。ポリブタジエン濃度（重量%）を高くするとマイクロ相分離した液晶ではなくゲル化がおこるようになり、そのゲルをさらに昇温すると液晶に変わる。しかしポリブタジエン濃度（重量%）をさらに高くすると等方性液体になるまでゲル化の状態が続く。DSCで液晶性が確認出来ることから、これは液晶を含むゲル状態であることを示している。

30

## 【0026】

図1A～図1Fは、トリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ ）とポリブタジエンの割合を変えた時の熱による状態の変化を示す写真である。トリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 12$ ）とポリブタジエン（重量比93：7）の混合物をクロロフォルムに溶かし、室温でクロロフォルムを蒸発させると白い固形物が残る。その固形物を2枚のカバーガラスにはさみ、サーモプレート上で加温する。154℃まで昇温すると図1Aに示すように結晶が融けるとすぐに一部ゲル化した筋状の模様が現れるが、155℃まで昇温すると、図1Bに示すようにマイクロ相分離したネマチック液晶に変わる。

40

## 【0027】

トリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ ）とポリブタジエン（重量比90：10）の時は、図1Cに示す結晶状態が、161℃まで昇温すると図1Dに示すように筋状の模様のゲル状態に変わる。しかしさらに昇温するとゲル状態は消え、ネマチック液晶に変わる。

## 【0028】

一方、トリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 12$ ）とポリブタジエン（重量比26：74）の時はゲル化による筋状の模様が観察され（図1E、図1F参照）、昇温してもネマ

50

チック液晶は観察されない。このようにトリマー ( $p = 1$ 、 $q = 0$ ) とポリブタジエンとの混合物でポリブタジエンの割合を増やしていくと、通常の液晶ではなくゲル化が起こる。ただし図 1 E や図 1 F において偏光顕微鏡で明るく見えることや示唆走査熱量計 (DSC) から液晶を含むゲル状態であることがわかる。

#### 【0029】

オリゴマー液晶分子 (化 1 の化合物) とポリブタジエン (分子量: 200 万 - 300 万) の混合物をクロロフォルムに溶かし、室温でクロロフォルムが蒸発すると白い固形物が残る。その固形物を示唆走査熱量計 (DSC) のセルに詰め、DSC で  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で約 220  $^\circ\text{C}$  まで昇温させると、200  $^\circ\text{C}$  付近で (混合物の組成や形状で変わる) 大きな吸熱ピークが観察される。これはポリブタジエン (分子量: 200 万 - 300 万) の架橋によるものである。また、室温まで冷却後その固形物は弾性のあるゴム状になる。この液晶エラストマーの調製は市販の液晶分子、CB5 (4 - シアノ - 4' - ベンチルピフェニル) や 4 - シアノ - 4'' - p - テルフェニルとポリブタジエンからの同様の方法で得られる。なお DSC で加熱前の固形物はクロロフォルムに可溶であるが、約 220  $^\circ\text{C}$  まで昇温させた後はクロロフォルムに不溶となり、クロロフォルム中で大きく膨潤するようになる。

#### 【0030】

図 2 は、代表的な DSC でのポリブタジエン間の架橋による吸熱を示す図である。図 2 における曲線 201 は、ポリブタジエン (分子量: 200 万 - 300 万) とポリイソブレン (分子量: 約 38000) の重量比が 10 : 3 の混合物を示す。曲線 202 は、ポリブタジエン (分子量: 200 万 - 300 万) とトリマー ( $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ ) の重量比が 1 : 1 の混合物を示す。吸熱は小さく、架橋も少ないことがわかる。また、ゴム状弾性の小さい固体が得られる。曲線 203 は、ポリブタジエン (分子量: 200 万 - 300 万) とヘキサマー ( $p = 2$ 、 $q = 2$ 、 $n = m = 12$ ) の重量比が 9 : 1 の混合物を示す。

#### 【0031】

ポリブタジエンは、加熱前はクロロフォルムに可溶であるが、200  $^\circ\text{C}$  付近の吸熱 (ポリブタジエンの大きさや形、加熱速度に依存) に伴い、ポリブタジエン分子間に架橋が起こり、この吸熱の後クロロフォルムに不溶となりゴム状弾性体となる。

#### 【0032】

さらにオリゴマー液晶とポリブタジエン (分子量: 200 万 - 300 万) の混合物を約 220  $^\circ\text{C}$  まで昇温させた際のポリブタジエン (分子量: 200 万 - 300 万) の架橋は顕微鏡観察により確認される。

#### 【0033】

図 3 A ~ 図 3 F は、トリマー ( $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ ) とポリブタジエンの混合物 (重量比 13 : 87) を温度別の顕微鏡観察の結果を示す写真である。図 3 A は、22  $^\circ\text{C}$  (加熱前) の状態を示し、図 3 B は、185  $^\circ\text{C}$  に加熱した状態を示す。さらに、図 3 C は、200  $^\circ\text{C}$  に加熱した状態を示し、図 3 D は、215  $^\circ\text{C}$  に加熱した状態を示す。また、図 3 E は、220  $^\circ\text{C}$  にして 15 分後の状態を示し、図 3 F は、室温まで冷却後の状態を示す。図 3 A ~ 図 3 F に示すように、185  $^\circ\text{C}$  くらいから大きな変化をして 220  $^\circ\text{C}$  に 15 分放置すると完全にゴム状態になっていることが分かる。

#### 【0034】

また、上記の方法で調製された液晶エラストマーは偏光顕微鏡観察と DSC からポリブタジエンのゴム状態の中にオリゴマー液晶がミクロ相分離していることが分かる。図 4 A ~ 図 4 D は、液晶エラストマーの偏光顕微鏡観察の結果を示す写真である。図 4 A は、トリマー ( $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ ) とポリブタジエンが 2 : 3 の割合で含まれているエラストマーを 147  $^\circ\text{C}$  に加熱して薄く切ったものである。液晶が光っており、液晶の周りはゴム状態が囲むようにできているのが分かる。170  $^\circ\text{C}$  まで昇温した写真が図 4 B である。液晶が消え、液体に変わろうとしているのが分かる。

#### 【0035】

また、図 4 C は、トリマー ( $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ ) とポリブタジエンが 1 :

10

20

30

40

50

4の割合で含まれているエラストマーを150に加熱して薄く切ったものである。さらに、図4Dは、トリマー( $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ )とポリブタジエンが1:4の割合で含まれているエラストマーを200まで昇温後、148まで降温したものである。エラストマー内でオリゴマー液晶分子がミクロ相分離していることが分かる。

【0036】

図5A及び図5Bは、オリゴマー液晶エラストマー内の液晶分子の相転移の温度とポリブタジエン濃度との関連を示す図である。オリゴマー液晶分子とポリブタジエンが相分離しているため、液晶エラストマー内の液晶分子の相転移はポリブタジエン濃度にほとんど依存していない。

【0037】

図5Aに示すように、トリマー( $p = 1$ 、 $q = 0$ )ではポリブタジエン(図中PB)濃度が低いときには融点の低下が見られるが、図5Bにおいて、ヘキサマー( $p = 2$ 、 $q = 2$ )では相転移はポリブタジエン濃度にほとんど依存していない。ヘキサマーとポリブタジエン(重量比9:91)の場合でも、ポリブタジエン内でヘキサマーの相転移が明瞭に観察される。以上の結果からオリゴマー液晶エラストマーは室温ではポリブタジエンの高分子鎖の中にオリゴマー分子が結晶またはスメクチックガラスとしてミクロ相分離しており、加温によりミクロ相分離したオリゴマー分子が液晶性を示すことがわかる。

【0038】

オリゴマー液晶エラストマーは室温ではゴム弾性をもち、加熱するとオリゴマー分子の液晶性を示す。図6A~図6Dは、オリゴマー液晶とポリブタジエンのエラストマーを加熱(昇温)した際のエラストマー内の液晶性の発現の様子を示す写真である。

【0039】

図6Aは、トリマー( $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ )とポリブタジエンが19:81の割合で含まれているエラストマーを170に加熱した際の液晶性の発現を示している。図6Aに示すように、加温するとトリマーはエラストマーの中に集中してくることが分かる。図6Bは、トリマー( $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ )とポリブタジエンが1:7の割合で含まれているエラストマーを170に加熱した際に液晶性が消える様子を示している。このことはトリマーの含有率が13wt%でも液晶性を示すことを意味している。

【0040】

図6Cは、ヘキサマー( $p = 2$ 、 $q = 2$ 、 $n = m = 12$ )とポリブタジエンが5:6の割合で含まれているエラストマーを室温で2つ並べて断片を重ねておいた状態を示している。ヘキサマー濃度が高いため、室温では切断した断片の端の部分は節くれ立っている。また、図6Dは、図6Cに示す2つのエラストマーを175に加熱したものである。図6C及び図6Dに示すように、オリゴマー液晶エラストマーは2つの断片が175に加熱されると、液晶状態で1つになり、オリゴマー液晶がエラストマーの中に集中してくることがわかる。

【0041】

図7は、トリマー( $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ )とポリブタジエンのエラストマーにおけるトリマー濃度と液晶性との関連をDSCで示した図である。なお、昇温速度はいずれも5/minである。曲線704は純粋なトリマー( $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ )のDSCを示す。曲線701~703は、トリマー( $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ )とポリブタジエンの重量比それぞれ52:48、38:62、19:81でのエラストマーにおける液晶性を示す。曲線703(重量比19:81)では液晶から液体への相転移は非常に幅広くなっており、これ以上にトリマー濃度を低下させると液晶から液体への相転移をDSCで観察することは困難となる。

【0042】

図8は、ヘキサマーのエラストマーにおける液晶性との発現をDSCで示した図である。曲線801は純粋なヘキサマーのDSCである。曲線802はヘキサマーとポリブタジエンの重量比が9:91でのエラストマーにおけるトリマーの液晶性を示す。わずか9%であってもヘキサマーのエラストマーは明瞭に液晶性を示していることがわかる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 3 】

曲線 8 0 3 はヘキサマーとポリブタジエン（シス体、分子量：2 0 0 万 - 3 0 0 万）にポリ - - カプロラクトン（分子量：7 万 - 1 0 万）を混合した場合のエラストマーにおける液晶性との発現を D S C で示す。なお、5 5 付近の発熱はポリ - - カプロラクトンに起因する。図 8 では曲線 8 0 1、8 0 2、8 0 3 とともに液晶から液体への相転移温度はほとんど変わらない。これは、ヘキサマーとポリブタジエンがミクロ相分離しているためである。

## 【 0 0 4 4 】

液晶分子とポリブタジエン（シス体、分子量：2 0 0 万 - 3 0 0 万）にポリ - - カプロラクトン（分子量：7 万 - 1 0 万）を混合すると、液晶分子を内包したフィルムが得られる。図 9 A ~ 図 9 D は、その液晶フィルムの偏光顕微鏡による観察結果を示す写真である。

10

## 【 0 0 4 5 】

図 9 A は液晶分子を入れずにポリブタジエンとポリ - - カプロラクトン（重量比 6 5 : 3 5）で作ったフィルムの偏光顕微鏡写真である。図 9 B は液晶分子として市販の C B 5 とポリブタジエンとポリ - - カプロラクトン（重量比 2 7 : 4 3 : 3 0）とからなるフィルムの偏光顕微鏡写真であり、C B 5 がポリブタジエンとポリ - - カプロラクトンからなるフィルムに斑点状にミクロ相分離していることが分かる。

## 【 0 0 4 6 】

図 9 C は液晶分子としてトリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 1 0$ ）とポリブタジエンとポリ - - カプロラクトン（重量比 1 9 : 4 1 : 4 0）とからなるフィルムの室温での偏光顕微鏡写真で、トリマーは斑点状にミクロ相分離している。図 9 D は図 9 C のフィルムを 1 7 0 に加熱し液晶状態にした後、その液晶状態のまま 1 1 0 まで冷却したものである。トリマーの液晶性が発現している。

20

## 【 0 0 4 7 】

なお、上記のフィルムはポリブタジエン（シス体、分子量：2 0 0 万 - 3 0 0 万）の代わりポリイソプレン（シス、天然ゴム製、分子量：約 3 8 , 0 0 0）とポリ - - カプロラクトン（分子量：7 万 - 1 0 万）とからも得られる。すなわち、液晶分子とポリイソプレンにポリ - - カプロラクトン（分子量：7 万 - 1 0 万）を混合すると、液晶分子を内包したフィルムが得られる。

30

## 【 0 0 4 8 】

オリゴマー液晶エラストマーは室温ではゴム弾性を持ち、加熱するとオリゴマー分子の液晶性を示す。さらにこのオリゴマー液晶エラストマーを有機溶媒の中に入れると、有機溶媒が入って膨潤したゲルが得られる。例えば、クロロフォルム中数分で膨潤して透明なゲルになる。また、トルエンやラウリン酸メチルでは数十分から 1 時間で膨潤し、白く濁ったゲルが得られる。これは液晶のオリゴマー分子がトルエンやラウリン酸メチルに不溶なため、ゲル中で液晶のオリゴマー分子がトルエンやラウリン酸メチル中にミクロ相分離しているためである。そのためトルエンを蒸発させるとゲルは元の液晶エラストマーに戻る。ラウリン酸メチル中で膨潤して得られたゲルは、ラウリン酸メチルが高沸点のため蒸発せずにやわらかいゴム状になる。

40

## 【 0 0 4 9 】

一方、液晶のオリゴマー分子はクロロフォルムに可溶のため透明なゲルになり、そのゲルをクロロフォルムから取り出すとクロロフォルムに溶けた液晶分子もゲルから出て行くため、ゲルはもとの液晶エラストマーには戻らない。

## 【 0 0 5 0 】

図 1 0 A ~ 図 1 0 F は、オリゴマー液晶エラストマーの液体中での膨潤を示す写真である。図 1 0 A はトリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 1 0$ ）とポリブタジエン（重量比 1 : 7）とからなるオリゴマー液晶エラストマーであり、クロロフォルムを加える前の状態を示している。図 1 0 B はクロロフォルムを加えてから 8 分後において、図 1 0 A のオリゴマー液晶エラストマーがクロロフォルム中で膨潤している状態を示している。前述した

50

ようにオリゴマー液晶分子はクロロフォルムに溶けるため、クロロフォルム中では全体が透明なゲルとなり、ミクロ相分離は観察されない。

【0051】

図10Cはテトラマー ( $p = 1$ 、 $q = 1$ 、 $n = m = 12$ ) とポリブタジエン (重量比1:6) とからなるオリゴマー液晶エラストマーであり、トルエンを加える前の状態を示している。図10Dはトルエンを加えてから2時間後において、図10Cのオリゴマー液晶エラストマーがトルエン中で膨潤している状態を示している。テトラマーが膨潤したゲル中で白く濁っているのは、オリゴマー液晶分子がトルエンに不溶であることから、テトラマーがミクロ相分離しているためである。

【0052】

図10Eはヘキサマー ( $p = 2$ 、 $q = 2$ 、 $n = m = 10$ ) とポリブタジエン (重量比34:66) とからなるオリゴマー液晶エラストマーであり、ラウリン酸メチルを加える前の状態を示している。図10Fはラウリン酸メチルを加えてから1時間後において、ヘキサマーがラウリン酸メチル中で膨潤している状態を示している。ヘキサマーがラウリン酸メチル中でミクロ相分離している。

【0053】

図11A～図11Dは、テトラマーのトルエン中での膨潤とその膨潤した断面を示す写真である。図11Aはテトラマー ( $p = 1$ 、 $q = 1$ 、 $n = m = 12$ ) とポリブタジエン (重量比37:63) とからなるオリゴマー液晶エラストマーであり、トルエンを加える前の状態を示している。図11Bはトルエンを加えてから45分後において、図11Aのオリゴマー液晶エラストマーがトルエン中で膨潤している状態を示している。図10C及び図10Dに示すオリゴマー液晶エラストマーに比べテトラマーの濃度が高いため、図11Bに示す写真は図10Dに比べ全体的に白い部分が多くなっている。

【0054】

図11Cはトルエンを加えてから1時間後において、図11Aのオリゴマー液晶エラストマーがトルエン中で膨潤している状態で、膨潤したゲルを薄く切断した断面である。テトラマーがゲルの内部に集中し、その周りをトルエンで膨潤したゲルが覆っているのが分かる。なお、図11Dは図11Cの顕微鏡写真である。

【0055】

オリゴマー液晶エラストマーを液晶の中に入れると、液晶が入って膨潤したゲルが得られる。CB5 (液晶範囲: 22 - 35) 中では、室温の液晶状態では膨潤は極めて遅いが、液晶温度より少し温度が高い状態で容易に膨潤したゲルが得られた。また膨潤は均等ではなく方向性をもっている。またより高温ではさらに膨潤は速く進む。図12A～図12DにCB5中での膨潤を示す。

【0056】

図12Aはヘキサマー ( $p = 2$ 、 $q = 2$ 、 $n = m = 12$ ) とポリブタジエン (重量比45:55) とからなるオリゴマー液晶エラストマーであり、液晶分子CB5を加えた後の室温状態を示している。図12Bは図12Aのオリゴマー液晶エラストマーを80℃に加熱した状態を示している。前述したように、膨潤は均等ではなく方向性をもっていることがわかる。

【0057】

図12Cは図12Aのオリゴマー液晶エラストマーを80℃に加熱した後、50℃まで冷却した状態を示している。図12Dは図12Aのオリゴマー液晶エラストマーを80℃に加熱した後、室温まで冷却した状態を示している。

【0058】

以上のように、本発明の最も重要な点は、調製の容易さと多様な組み合わせが可能なことである。オリゴマー液晶分子と分子量200万から300万のポリブタジエン (シス体) を用いると170℃から220℃という比較的低い温度で架橋でき、液晶性をもつエラストマーを調製することが出来る。得られたオリゴマー液晶エラストマーは、従来の液晶エラストマーと同様のゴム弾性、液晶性、膨潤性をもっている。このことは従来の液晶エ

10

20

30

40

50

ラストマーが目指してきた人工筋肉やアクチュエーターとしての利用が可能である。

【0059】

一方、従来の側鎖型高分子液晶をエラストマーにしたものとの大きな相違は、オリゴマー液晶がエラストマー内でミクロ相分離していることであり、このことを利用して表示素子（高分子分散型表示素子）や光防御膜としての利用が可能である。

【0060】

なお、オリゴマー液晶エラストマーの調製に用いた試薬は下記のとおりである。

(a) トリマー、テトラマー、ヘキサマー（オリゴマー液晶）：特許文献3に記載されている製法によって作製されたもの。

(b) ポリブタジエン（シス、分子量：200万 - 300万）：アメリカ合衆国 Aldrich 社製。 10

(c) ポリイソブレン（シス、天然ゴム製、分子量：約38000）：アメリカ合衆国 Aldrich 社製。

(d) ポリ-ε-カプロラクトン（分子量：7万 - 10万）：和光純薬工業株式会社製。

(e) ポリエチレングリコール（分子量：15000 - 25000）：ナカライテスク株式会社製。

(f) ポリビニルアルコール（重合度 約2000）：和光純薬工業株式会社製。

(g) CB5（4-シアノ-4'-ペンチルピフェニル）：和光純薬工業株式会社製。

【図面の簡単な説明】 20

【0061】

【図1A】トリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 12$ ）とポリブタジエン（重量比93：7）の混合物をクロロフォルムに溶かし、室温でクロロフォルムを蒸発させて154℃まで昇温したときの状態を示す顕微鏡写真である。

【図1B】図1Aに示す混合物を155℃まで昇温したときの状態を示す顕微鏡写真である。

【図1C】トリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ ）とポリブタジエン（重量比90：10）の混合物をクロロフォルムに溶かし、室温でクロロフォルムを蒸発させたときの状態を示す顕微鏡写真である。

【図1D】図1Cに示す混合物を161℃まで昇温したときの状態を示す顕微鏡写真である。 30

【図1E】トリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 12$ ）とポリブタジエン（重量比26：74）の混合物をクロロフォルムに溶かし、室温でクロロフォルムを蒸発させて163℃まで昇温したときの状態を示す顕微鏡写真である。

【図1F】図1Eに示す混合物を165℃まで昇温したときの状態を示す顕微鏡写真である。

【図2】代表的なDSCでのポリブタジエン間の架橋による吸熱を示す図である。

【図3A】トリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ ）とポリブタジエンの混合物（重量比13：87）の加熱前の状態を示す顕微鏡写真である。

【図3B】図3Aに示す混合物を185℃に加熱した状態を示す顕微鏡写真である。 40

【図3C】図3Aに示す混合物を200℃に加熱した状態を示す顕微鏡写真である。

【図3D】図3Aに示す混合物を215℃に加熱した状態を示す顕微鏡写真である。

【図3E】図3Aに示す混合物を220℃に加熱して15分経過した時の状態を示す顕微鏡写真である。

【図3F】図3Eに示す混合物を室温まで冷却した状態を示す顕微鏡写真である。

【図4A】トリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ ）とポリブタジエンが2：3の割合で含まれているエラストマーを147℃に加熱して薄く切ったものを示す顕微鏡写真である。

【図4B】トリマー（ $p = 1$ 、 $q = 0$ 、 $n = m = 10$ ）とポリブタジエンが2：3の割合で含まれているエラストマーを170℃に加熱して薄く切ったものを示す顕微鏡写真であ 50

る。

【図4C】トリマー ( $p = 1, q = 0, n = m = 10$ ) とポリブタジエンが1 : 4の割合で含まれているエラストマーを150 に加熱して薄く切ったものを示す顕微鏡写真である。

【図4D】トリマー ( $p = 1, q = 0, n = m = 10$ ) とポリブタジエンが1 : 4の割合で含まれているエラストマーを200 まで昇温した後、148 に降温して薄く切ったものを示す顕微鏡写真である。

【図5A】オリゴマー液晶エラストマー内のトリマー ( $p = 1, q = 0, n = m = 12$ ) の相転移の温度とポリブタジエン濃度との関連を示す図である。

【図5B】オリゴマー液晶エラストマー内のヘキサマー ( $p = 2, q = 2, n = m = 10$ ) の相転移の温度とポリブタジエン濃度との関連を示す図である。

【図6A】トリマー ( $p = 1, q = 0, n = m = 10$ ) とポリブタジエンが19 : 81の割合で含まれているエラストマーを170 に加熱した際の液晶性の発現を示す拡大写真である。

【図6B】トリマー ( $p = 1, q = 0, n = m = 10$ ) とポリブタジエンが1 : 7の割合で含まれているエラストマーを170 に加熱した際に液晶性が消える様子を示す拡大写真である。

【図6C】ヘキサマー ( $p = 2, q = 2, n = m = 12$ ) とポリブタジエンが5 : 6の割合で含まれているエラストマーを室温で2つ並べて断片を重ねておいた状態を示す拡大写真である。

【図6D】図6Cに示す2つのエラストマーを175 に加熱した状態を示す拡大写真である。

【図7】トリマー ( $p = 1, q = 0, n = m = 10$ ) とポリブタジエンのエラストマーにおけるトリマー濃度と液晶性との関連をDSCで示した図である。

【図8】ヘキサマー ( $p = 2, q = 2, n = m = 12$ ) のエラストマーにおける液晶性との発現をDSCで示した図である。

【図9A】液晶分子を入れずにポリブタジエンとポリ-ε-カプロラクトン(重量比65 : 35)で作ったフィルムを示す顕微鏡写真である。

【図9B】液晶分子として市販のCB5とポリブタジエンとポリ-ε-カプロラクトン(重量比27 : 43 : 30)とからなるフィルムを示す顕微鏡写真である。

【図9C】液晶分子としてトリマー ( $p = 1, q = 0, n = m = 10$ ) とポリブタジエンとポリ-ε-カプロラクトン(重量比19 : 41 : 40)とからなる室温でのフィルムを示す顕微鏡写真である。

【図9D】図9Cのフィルムを170 に加熱し液晶状態にした後、その液晶状態のまま110 まで冷却した状態を示す顕微鏡写真である。

【図10A】トリマー ( $p = 1, q = 0, n = m = 10$ ) とポリブタジエン(重量比1 : 7)とからなるオリゴマー液晶エラストマーであり、クロロフォルムを加える前の状態を示す写真である。

【図10B】クロロフォルムを加えてから8分後において、図10Aのオリゴマー液晶エラストマーがクロロフォルム中で膨潤している状態を示す写真である。

【図10C】テトラマー ( $p = 1, q = 1, n = m = 12$ ) とポリブタジエン(重量比1 : 6)とからなるオリゴマー液晶エラストマーであり、トルエンを加える前の状態を示す写真である。

【図10D】トルエンを加えてから2時間後において、図10Cのオリゴマー液晶エラストマーがトルエン中で膨潤している状態を示す写真である。

【図10E】ヘキサマー ( $p = 2, q = 2, n = m = 10$ ) とポリブタジエン(重量比34 : 66)とからなるオリゴマー液晶エラストマーであり、ラウリン酸メチルを加える前の状態を示す写真である。

【図10F】ラウリン酸メチルを加えてから1時間後において、ヘキサマーがラウリン酸メチル中で膨潤している状態を示す写真である。

10

20

30

40

50

【図1 1 A】テトラマー ( p = 1、 q = 1、 n = m = 1 2 ) とポリブタジエン ( 重量比 3 7 : 6 3 ) とからなるオリゴマー液晶エラストマーであり、トルエンを加える前の状態を示す写真である。

【図1 1 B】トルエンを加えてから 4 5 分後において、図 1 1 A のオリゴマー液晶エラストマーがトルエン中で膨潤している状態を示す写真である。

【図1 1 C】トルエンを加えてから 1 時間後において、図 1 1 A のオリゴマー液晶エラストマーがトルエン中で膨潤している状態で、膨潤したゲルを薄く切断した断面写真である。

【図1 1 D】図 1 1 C の顕微鏡写真である。

【図1 2 A】ヘキサマー ( p = 2、 q = 2、 n = m = 1 2 ) とポリブタジエン ( 重量比 4 5 : 5 5 ) とからなるオリゴマー液晶エラストマーであり、液晶分子 C B 5 を加えた後すぐの室温状態を示す写真である。

【図1 2 B】図 1 2 A のオリゴマー液晶エラストマーを 8 0 ℃ に加熱した状態を示す写真である。

【図1 2 C】図 1 2 A のオリゴマー液晶エラストマーを 8 0 ℃ に加熱した後、 5 0 ℃ まで冷却した状態を示す写真である。

【図1 2 D】図 1 2 A のオリゴマー液晶エラストマーを 8 0 ℃ に加熱した後、室温まで冷却した状態を示す写真である。

【符号の説明】

【 0 0 6 2 】

3 0 1 ~ 3 0 3 曲線

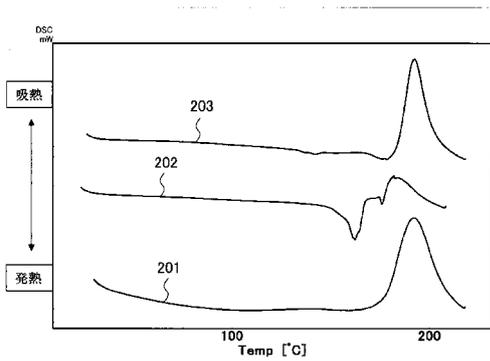
7 0 1 ~ 7 0 4 曲線

8 0 1 ~ 8 0 3 曲線

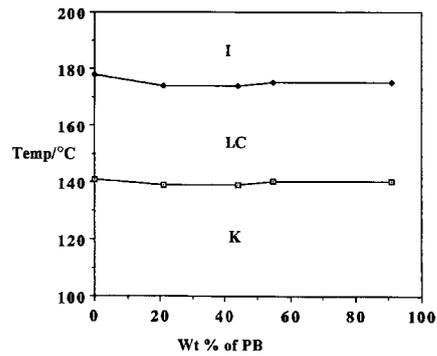
10

20

【図 2】

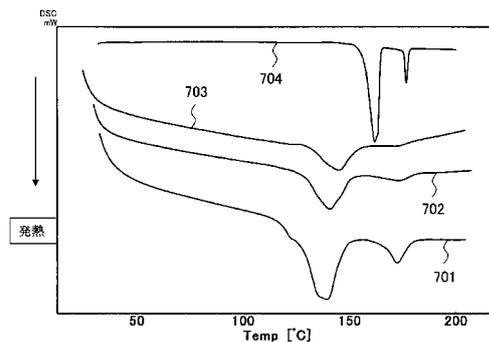
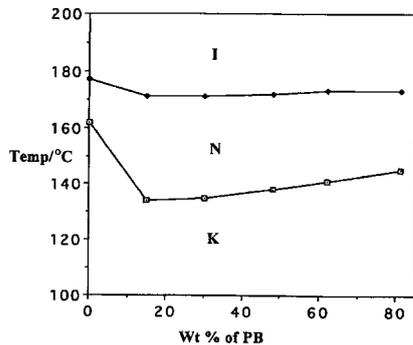


【図 5 B】

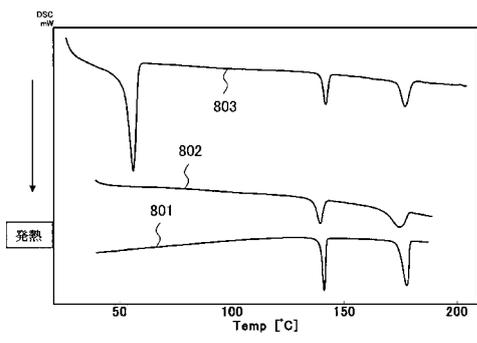


【図 7】

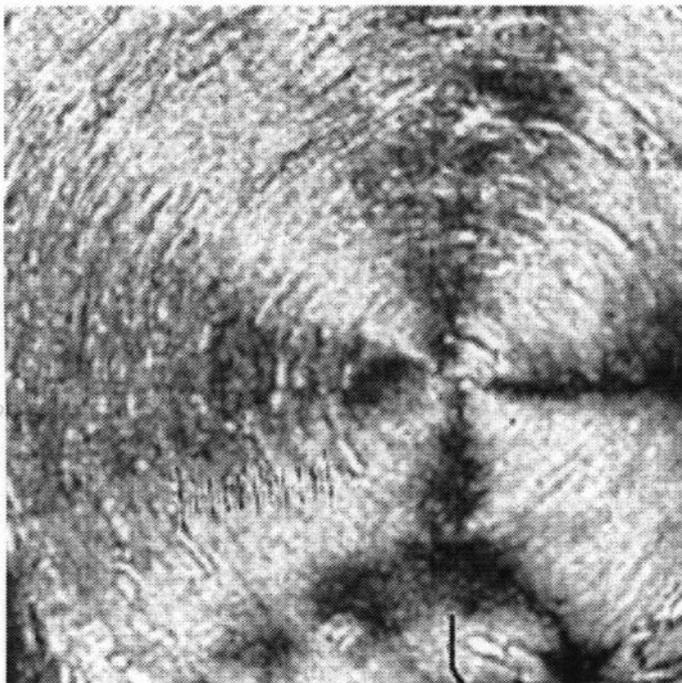
【図 5 A】



【 図 8 】



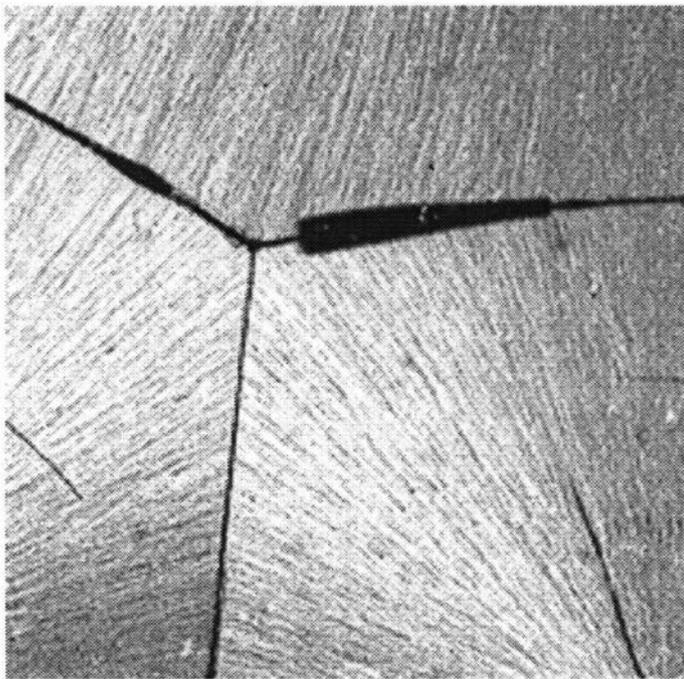
【 図 1 A 】



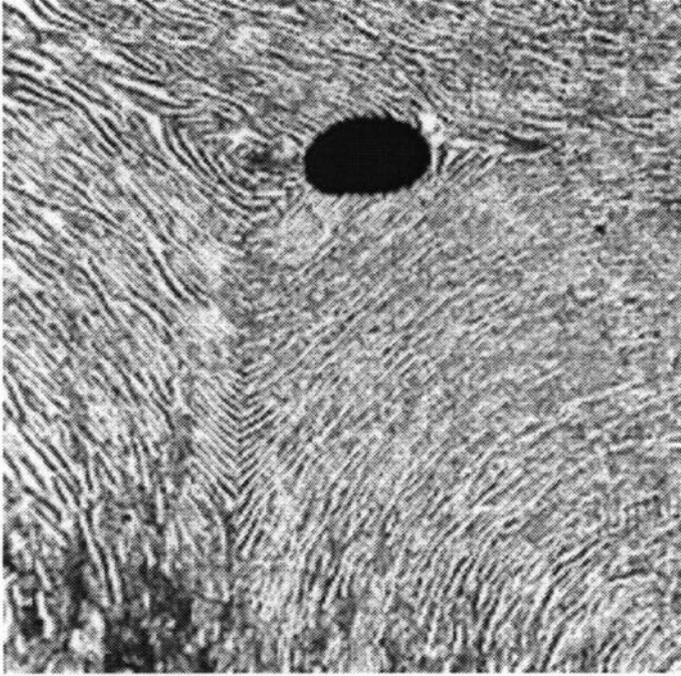
【 1 B】



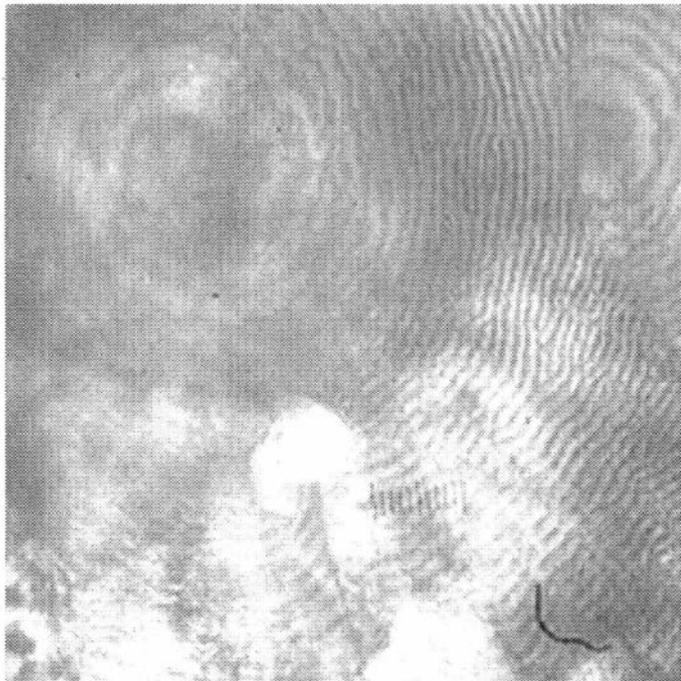
【 1 C】



【図 1 D】



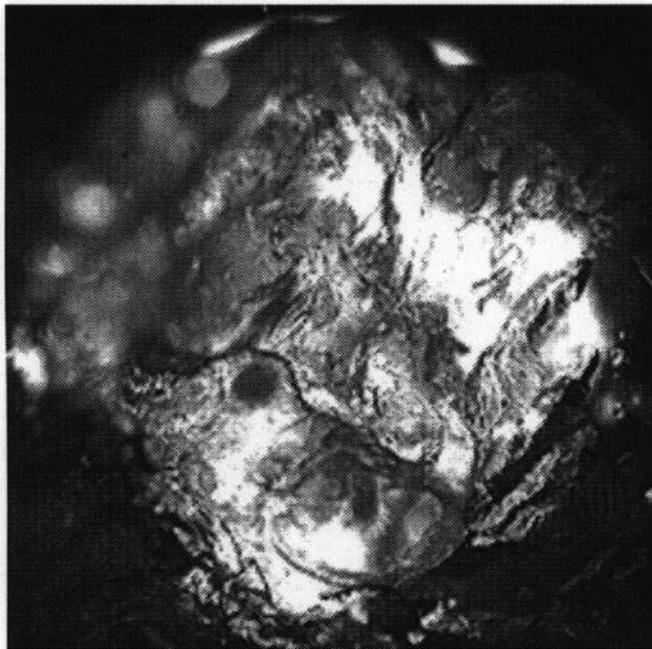
【図 1 E】



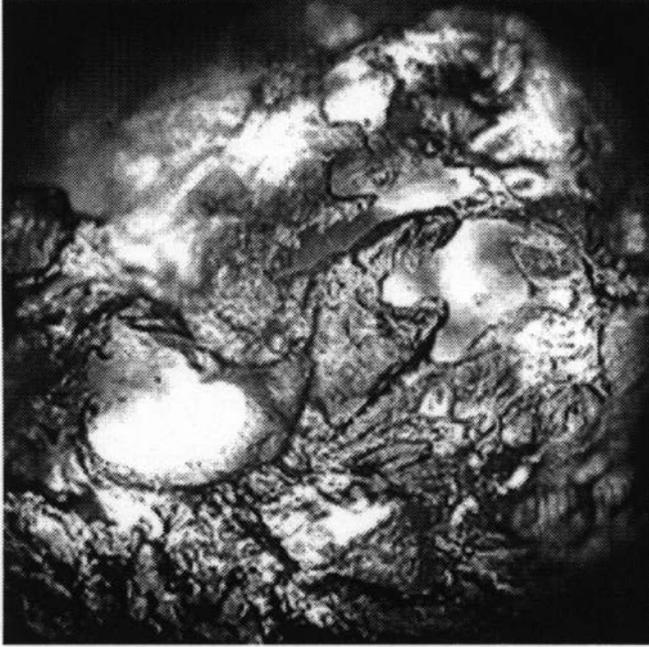
【図 1 F】



【図 3 A】



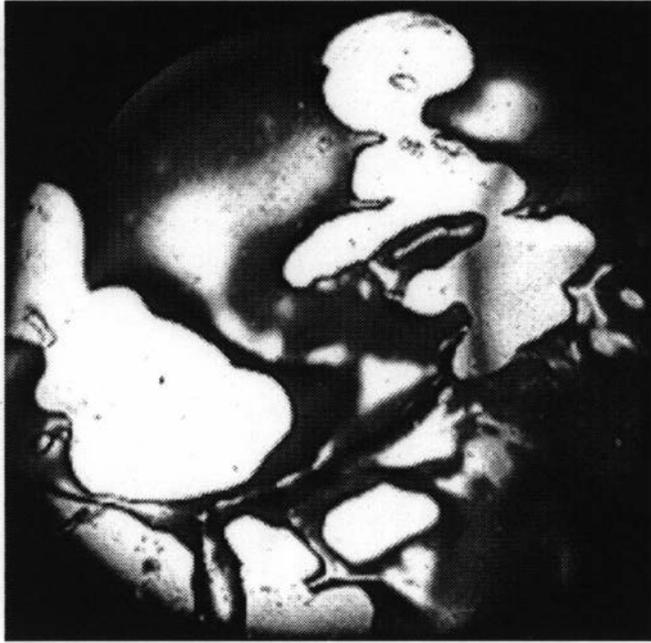
【図 3 B】



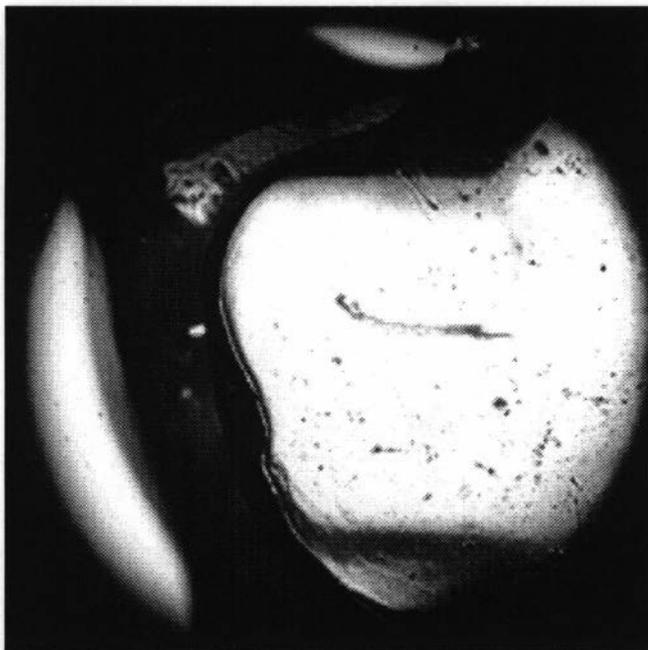
【図 3 C】



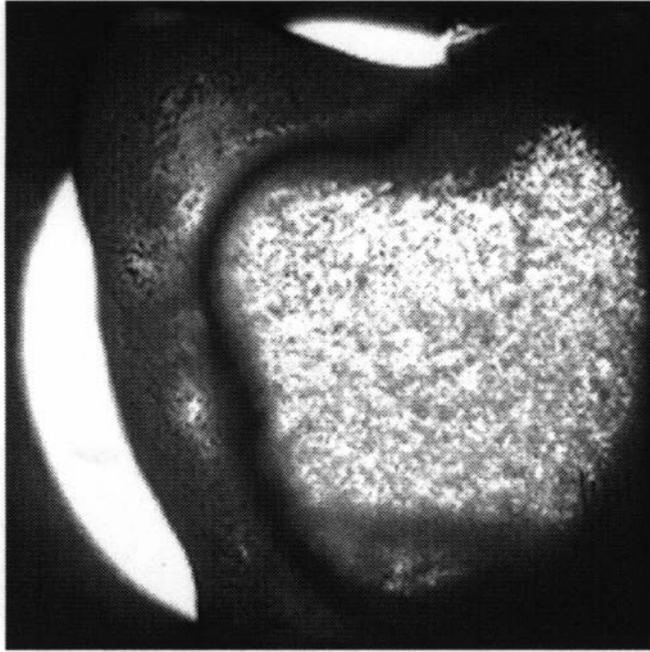
【 3 D】



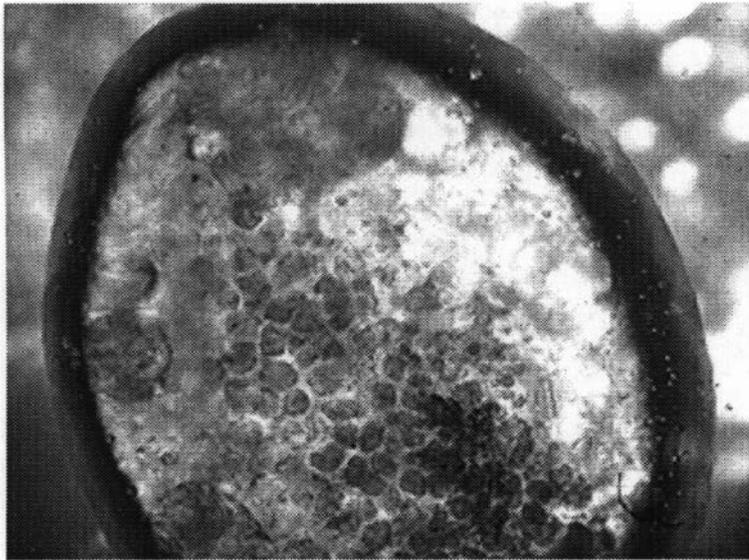
【 3 E】



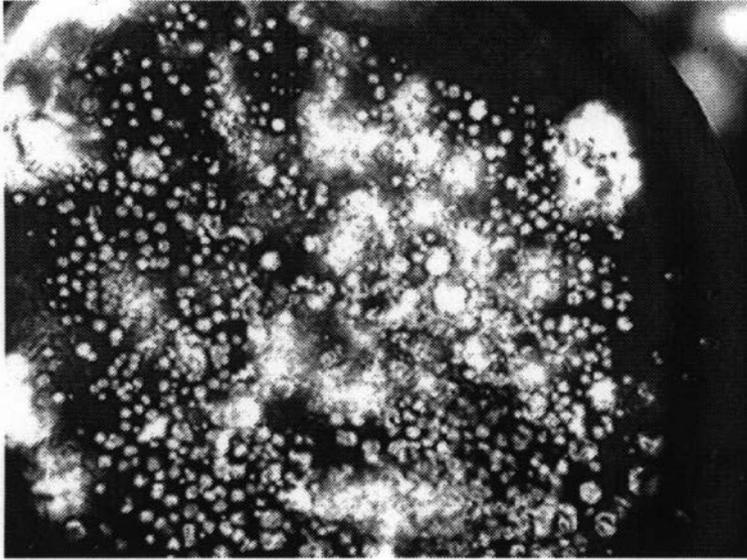
【 3 F】



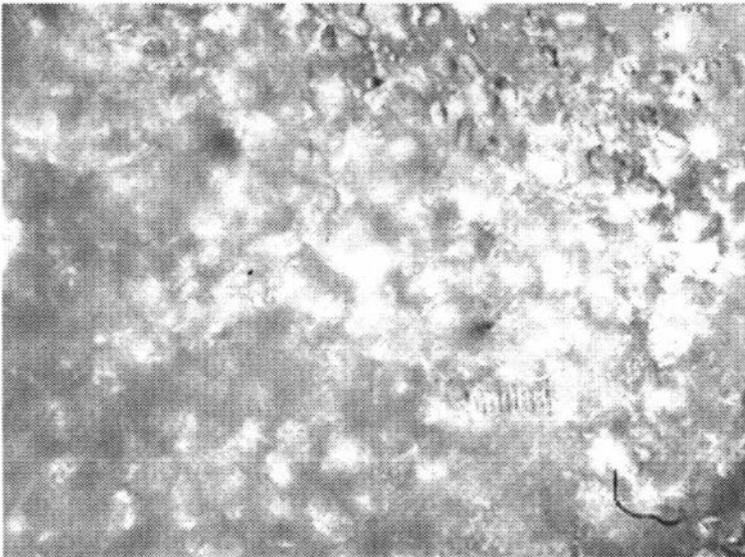
【 4 A】



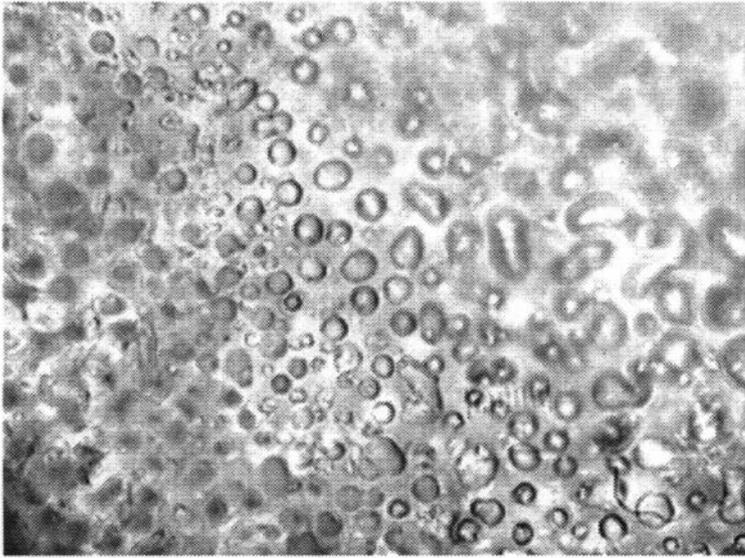
【図 4 B】



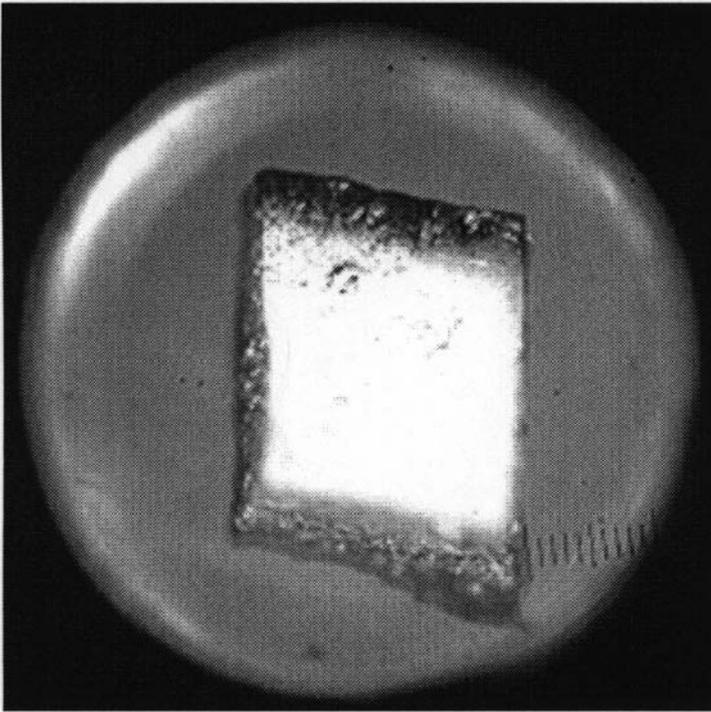
【図 4 C】



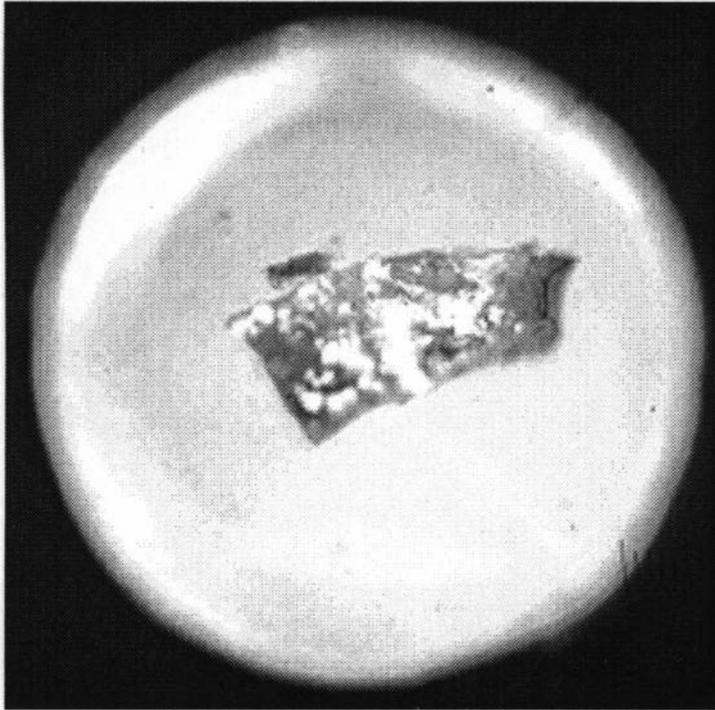
【図 4 D】



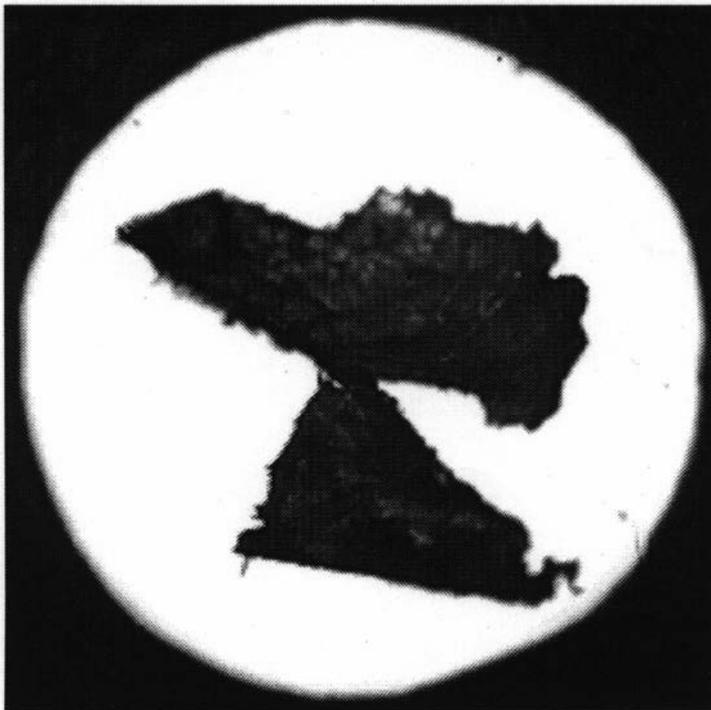
【図 6 A】



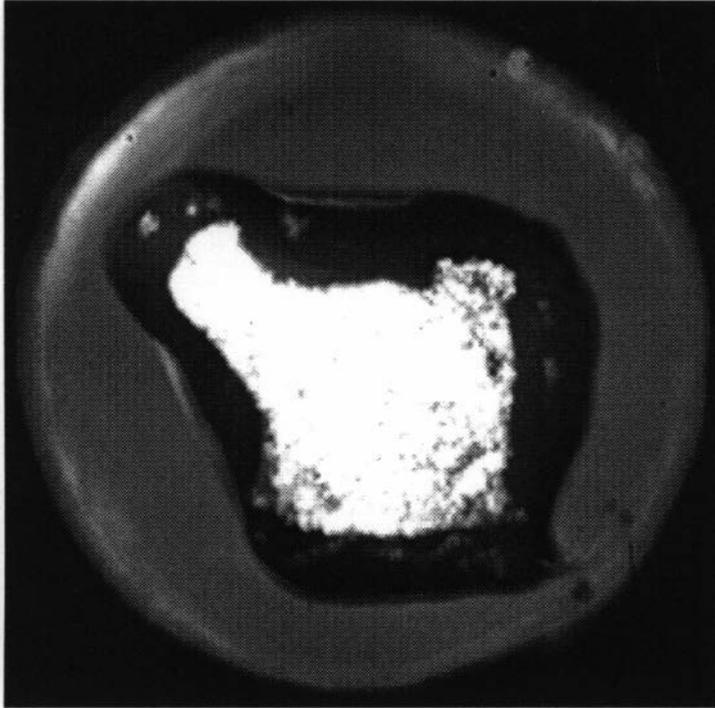
【 6 B】



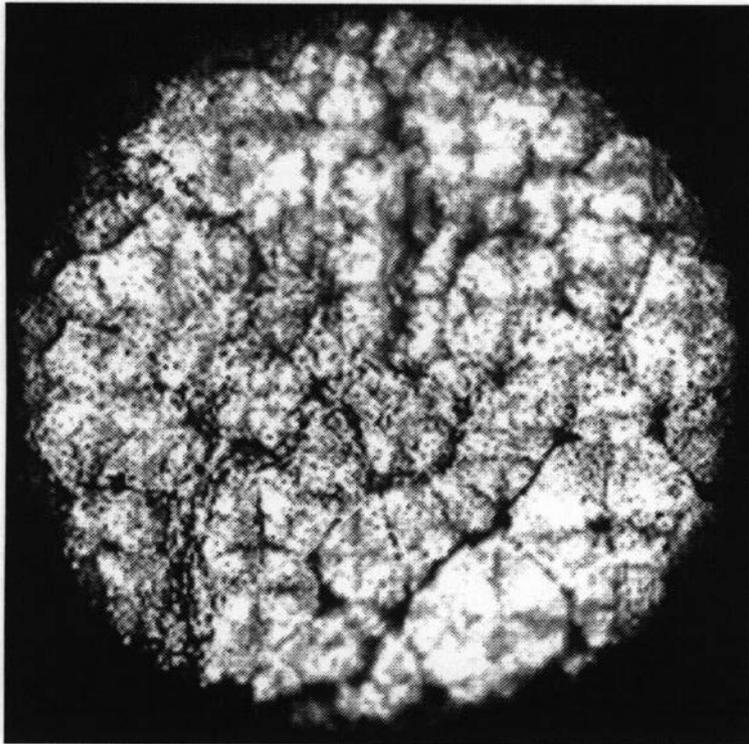
【 6 C】



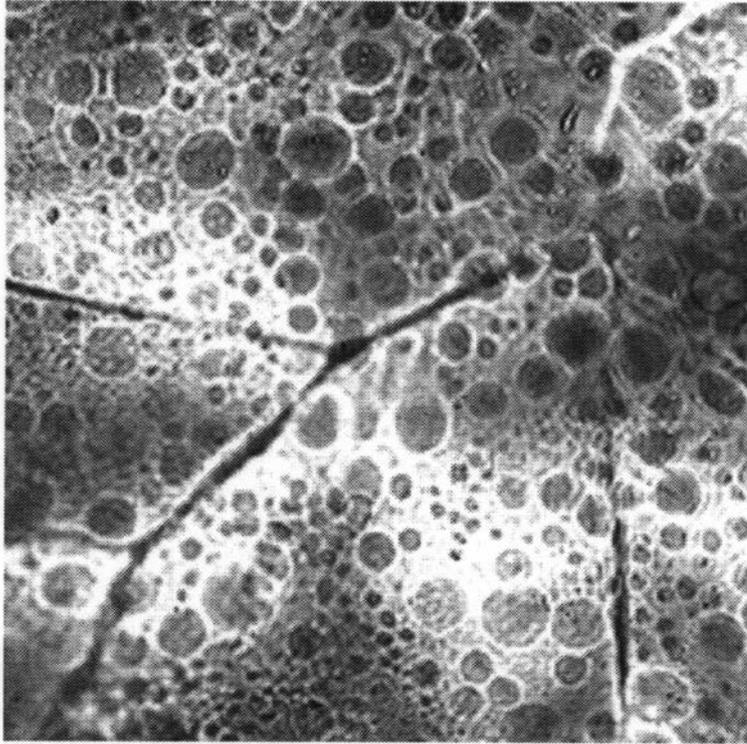
【図 6 D】



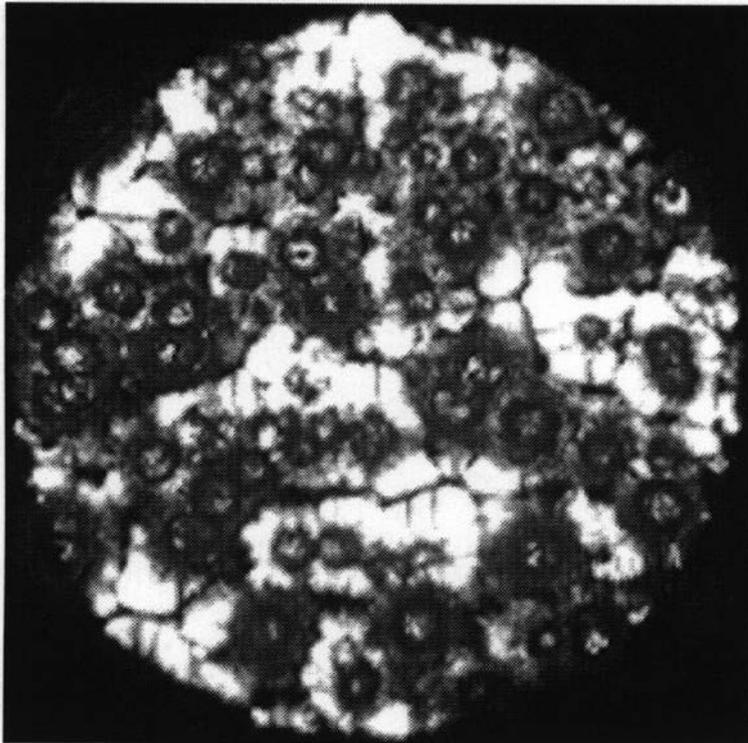
【図 9 A】



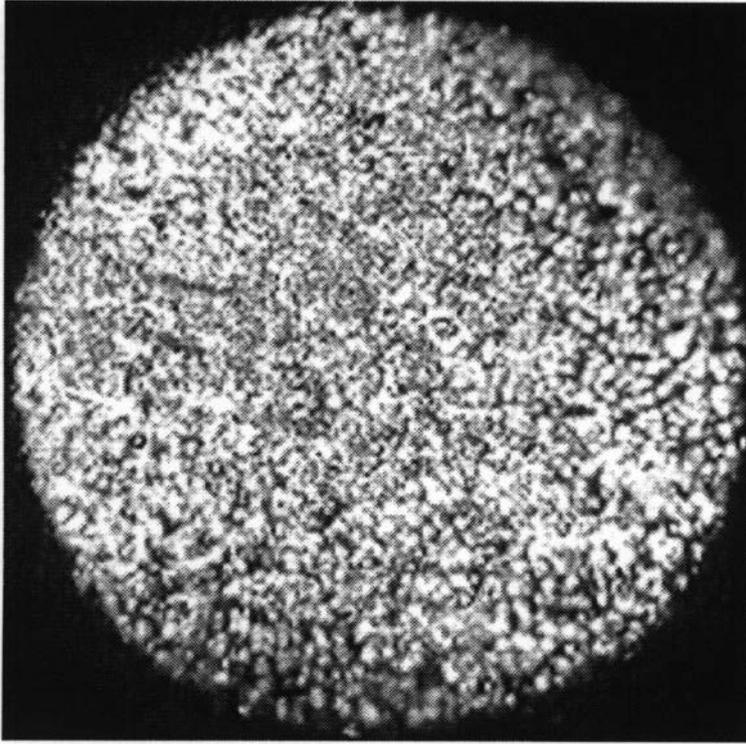
【 図 9 B 】



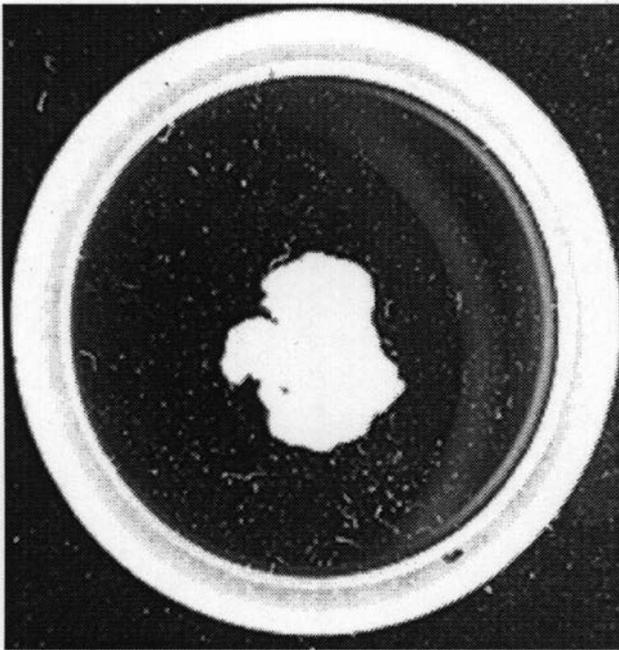
【 図 9 C 】



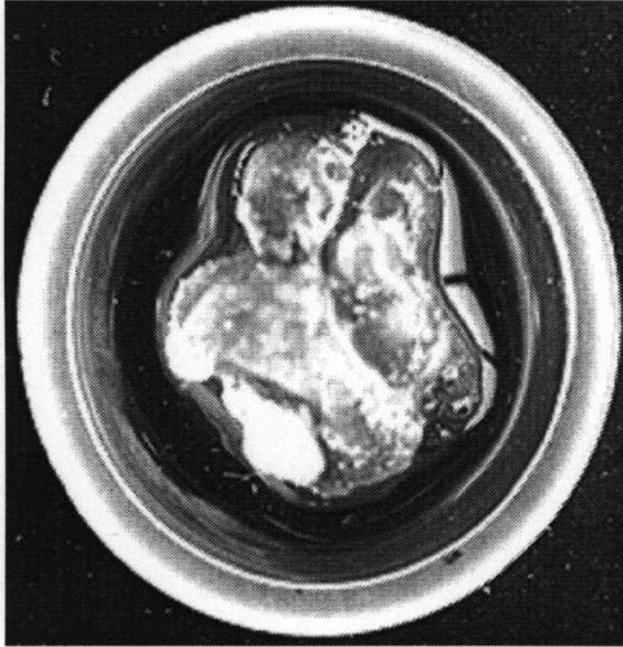
【図 9 D】



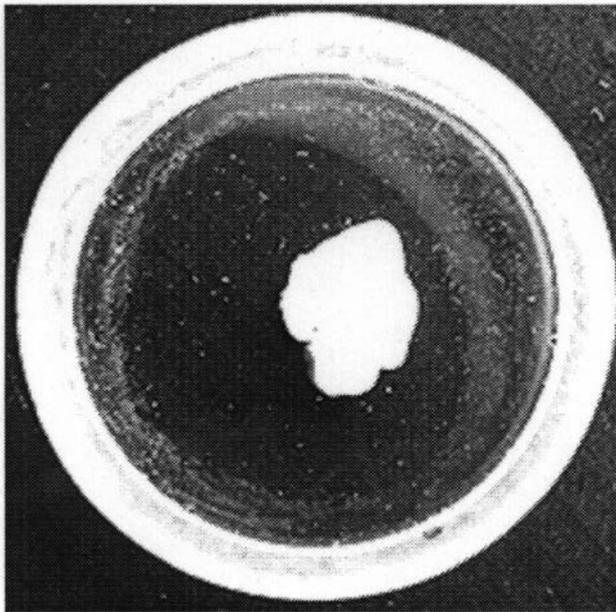
【図 10 A】



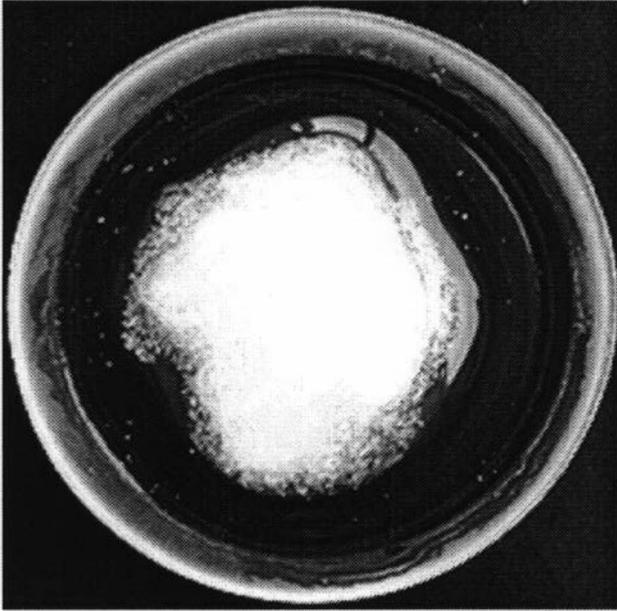
【 10B】



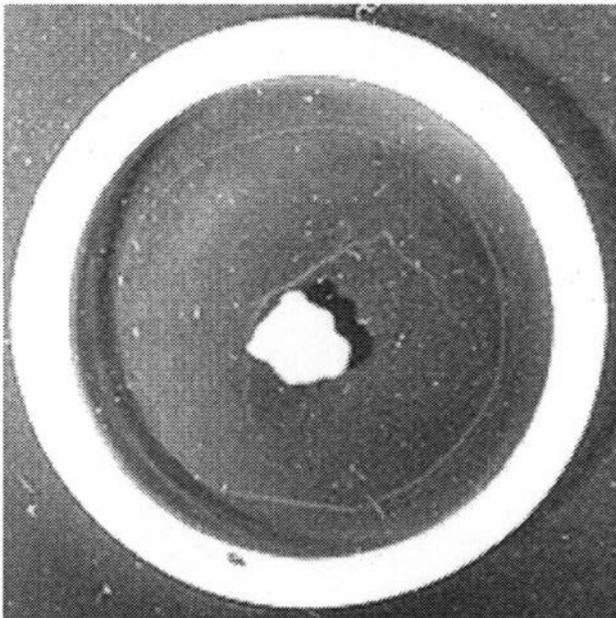
【 10C】



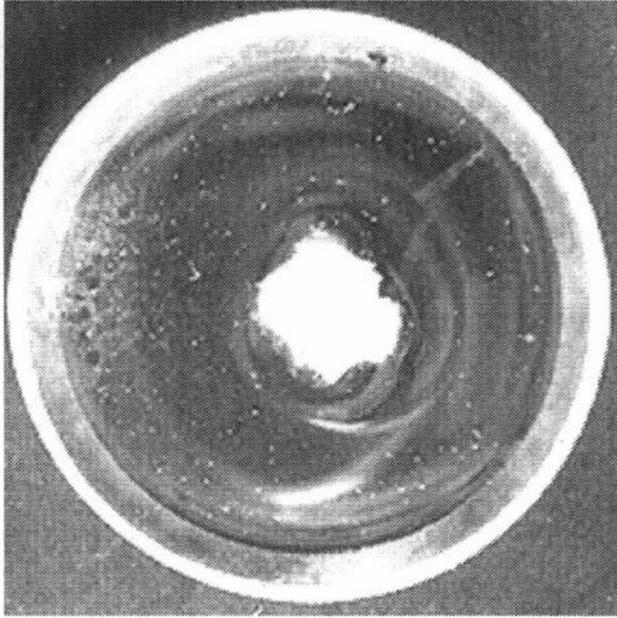
【 1 0 D】



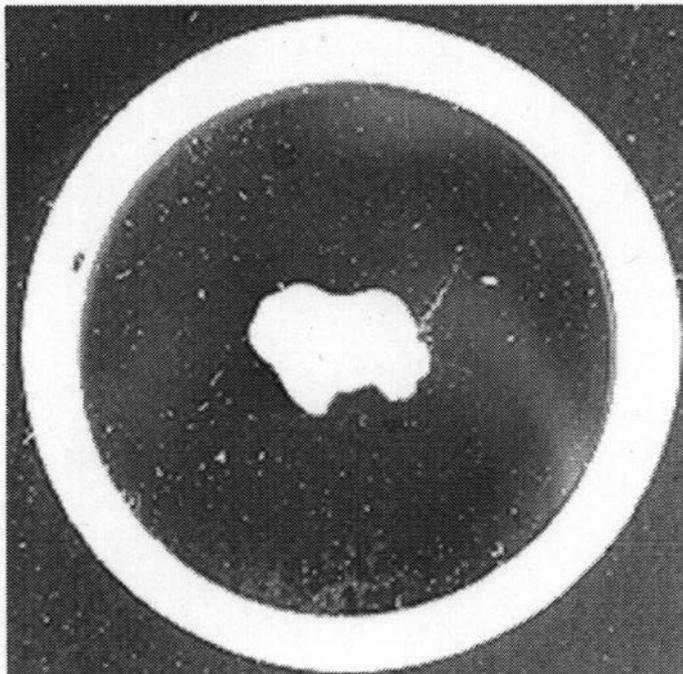
【 1 0 E】



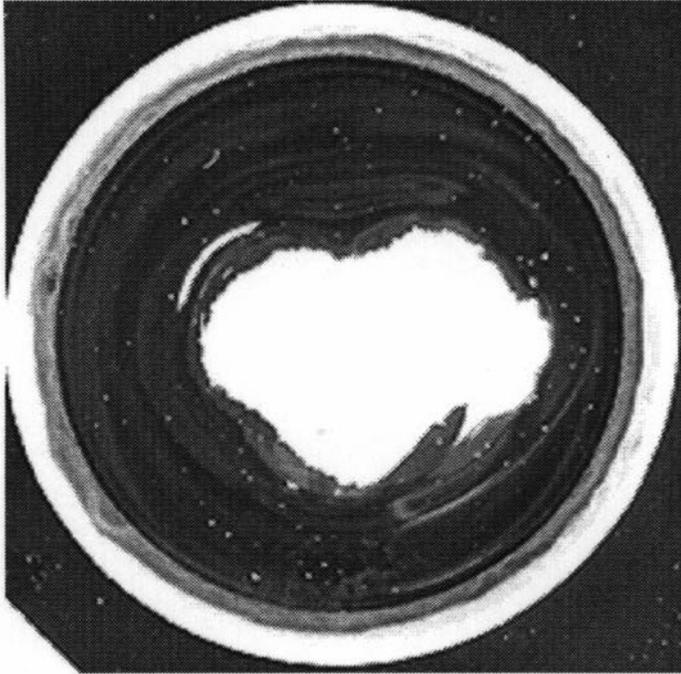
【 1 0 F】



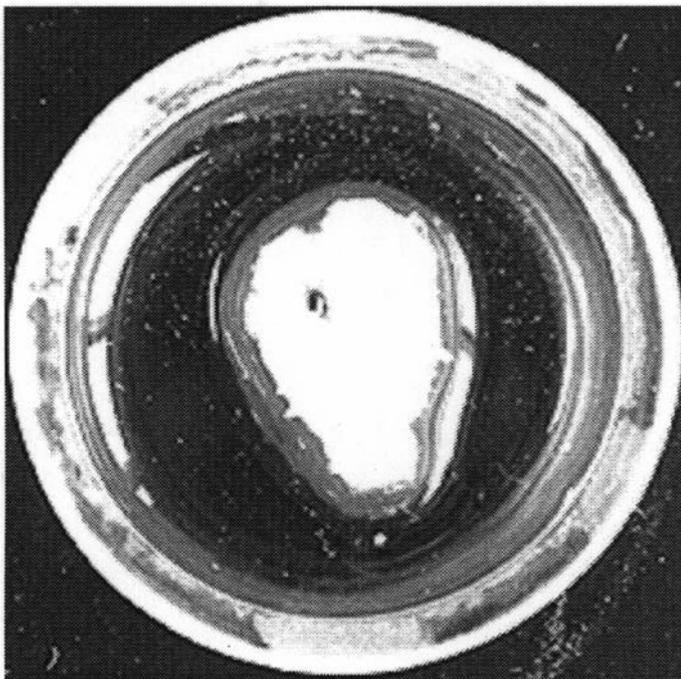
【 1 1 A】



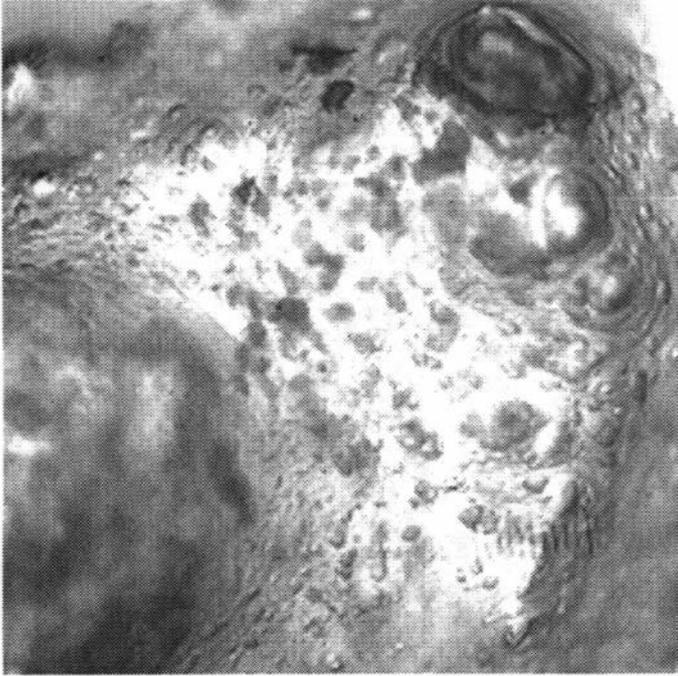
【 1 1 B】



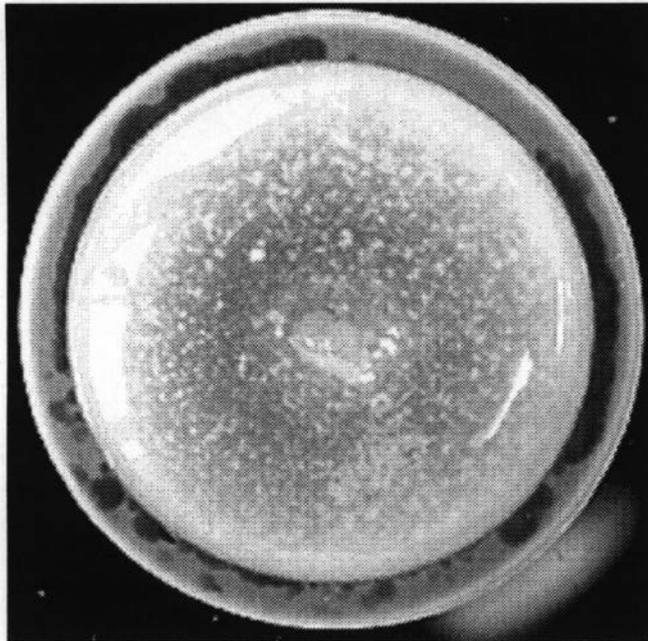
【 1 1 C】



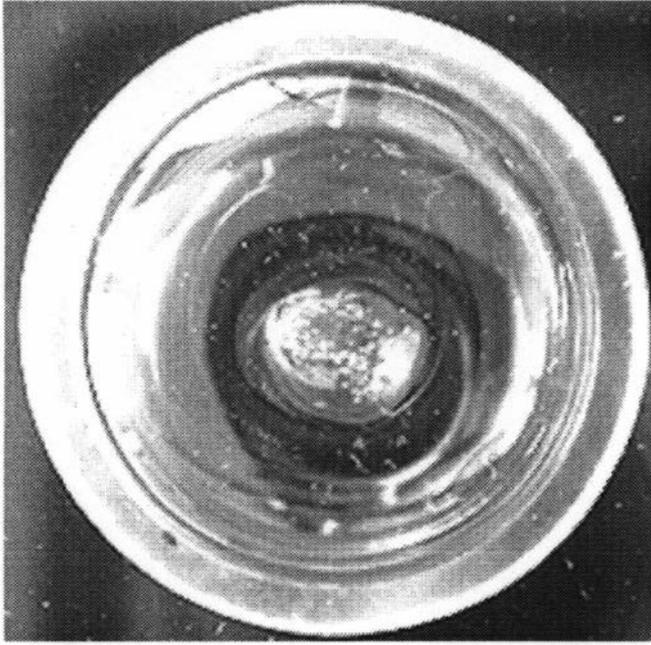
【 1 1 D】



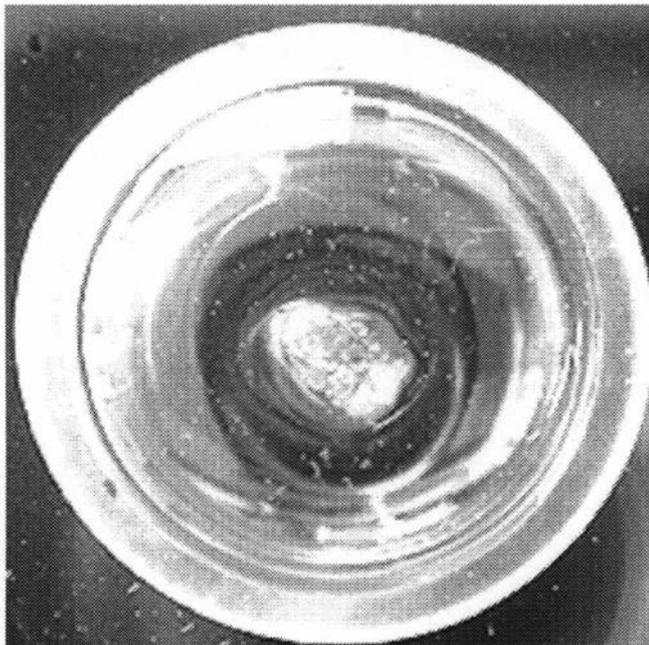
【 1 2 A】



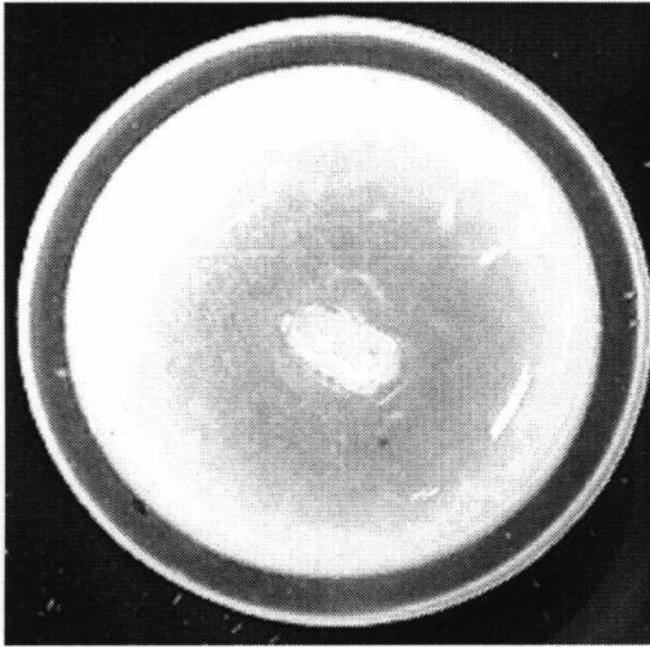
【 1 2 B】



【 1 2 C】



【 1 2 D】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 3 6 5 6 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 4 - 0 7 5 6 2 3 ( J P , A )  
特開平 0 1 - 3 0 9 0 2 5 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 1 8 3 9 8 ( J P , A )  
特開平 0 5 - 1 7 3 1 9 0 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 0 0 4 8 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 8 L      1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4  
G 0 2 B      5 / 3 0  
G 0 2 F      1 / 1 3