

令和 5 年 5 月 8 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K20967

研究課題名（和文）摩擦付着が可変な液晶エラストマ複合材の創製

研究課題名（英文）Liquid crystal elastomers with tribological tunability

研究代表者

大園 拓哉（Ohzono, Takuya）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・上級主任研究員

研究者番号：40344030

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ロボットハンド指先等のための材料として期待できる、付着と脱着特性が切り替わる材料を目指し、刺激応答性の液晶性を有するゴム材（液晶エラストマ）に着目し、その特殊な力学的特性の活用や他材料との複合化を通じ応用するための基礎研究を探索的に行った。その結果、液晶エラストマを構成する材料と物性の相関、準塑性的特性の把握、その準塑性的性質が特に粗面に対して付着性・脱着性の切り替えに優れること等を見出し、本材の応用可能性の拡がりを示すことができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液晶エラストマというゴムでありながら液晶性を有する材料が、例えばロボットハンド指先の材料として活用できるという期待のもとで、その応用可能性を詳細に探ることを目的として研究を行った。その結果、特にその特異な力学特性はゴムとは異なって、ある程度の範囲で流動的に変形できる準塑性を発見し、その特異な特性を用いることで、粗面に対して比較的強く付着し、光等の刺激で脱離させられるという、これまでにない応用可能性を示すことで、本材料の応用可能性を明確化できた。

研究成果の概要（英文）：We focused on elastomeric materials with stimulus-responsive liquid crystalline properties (liquid crystalline elastomers) and conducted exploratory basic research on their application by utilizing their unique mechanical properties and compositing them with other materials, aiming to develop materials with switchable adhesion and desorption properties that are promising as materials for robot hand tips. As a result, we found the correlation between the monomer compositions and physical properties of liquid crystalline elastomers, the understanding of their semi-plastic properties, and the fact that their semi-plastic properties are superior in switching adhesion/desorption properties, especially on rough surfaces, and were able to show the expansion of the application potential of this material.

研究分野：ソフトマター物性

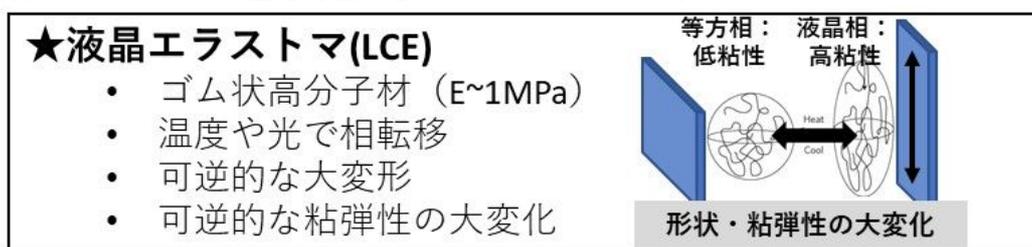
キーワード：液晶エラストマー トライボロジー 付着 ゴム ポリマー 光制御

1. 研究開始当初の背景

摩擦や付着は、可動部、トルク伝達部等の実用装置上で重要であり、状況に応じて滑り状態(低摩擦、低付着)からグリップ状態(高摩擦、高付着)まで幅広い特性が求められる。摩擦や付着に関わるその界面材料における要素として、界面凹凸構造やバルク粘弾性などがある。従来、これら要素は目的に応じて設計選択され、一定の摩擦係数(摩擦力/垂直抗力)や付着力等の特性を発揮する一方、その特性自体は、押さえつけの度合いや摩擦等で受動的に変化するだけであった(静的)。よって、もしそれら要素をアクティブに変えられると、状況に応じた摩擦や付着の自在制御ができるため、これまでのプラスチック、ゴムやシート材機能を飛躍的に拡張し、例えば全く新しいロボットハンドやスマートテキスタイル等の開発に繋がる。そのため、このようにアクティブに機能を変えられる基礎材料の開発とその応用可能性を探ることが課題となっていた。

2. 研究の目的

その能動的なトライボロジー特性変化のため、刺激応答性の液晶エラストマ(Liquid Crystal Elastomer, LCE)に着目した。液晶エラストマはゴム弾性体の一種であり、液晶状態では内部に分子配向性をもつが、熱や光刺激を加えて等方相にすると、その配向性をなくし、通常のゴム状態になる。この時、分子配向性がポリマー構造と関連するため、相転移時に部材形状が大きく変わりうるうえ、粘弾性特性も大きく変わる。これらの変化を上手く活用し、摩擦・付着をアクティブに大きく変えることが狙いである。その実現に向けて、この液晶エラストマの刺激応答変化で接触界面の状態変化を起こすべく材料そのものの力学物性、その表面デザインとその材料物性制御方法の探索がまず必要となる。そこで本研究の遂行により、界面での摩擦や付着現象の理解の深化とともに、動的かつ機能的(スマート)な布地、グリップ材、免振材等の実現に繋がる液晶エラストマ材料の基礎物性知見を得ることを目指した。



3. 研究の方法

(1) 液晶エラストマをトライボロジー機能に活用するに向けて、まず関係する基礎物性とその調節手段の確立のために探索を行った。力学物性として準塑性と力学的ヒステレシス、それらへの微結晶性の影響を調査した。

液晶エラストマの準塑性の状況を把握するため、その構成モノマー分子との関係を解明するため、架橋状態やポリマー主鎖の硬さに影響する分子等を変えて一連の液晶エラストマを設計・合成し、その応力-ひずみ特性をはじめとする力学物性試験および、液晶ドメイン形態について偏光顕微鏡や偏光光散乱法を用いてそのヒステレシス挙動の解明を試みた。

ポリマーネットワーク中に微結晶が発生しやすいモノマーを導入した系について、その力学特性への影響を調査した。

今後のトライボロジー機能の光制御を目論見、光応答性モノマーのデザインと合成、またそのモノマーを導入した液晶エラストマ系について、光による力学特性の変化を生み出す様子を調査した。

(2) 液晶エラストマの準塑性活かしたトライボロジー特性としてその変形性を活用し、粗面への付着特性を調査した。また光応答性も活用し、その付着状態から脱離状態へのスイッチング特性を評価した。

(3) 上記の調査を通じて偶然に見出した、液晶エラストマ内での配向周期構造についてその構造解析と、光拡散機能への応用について検討した。

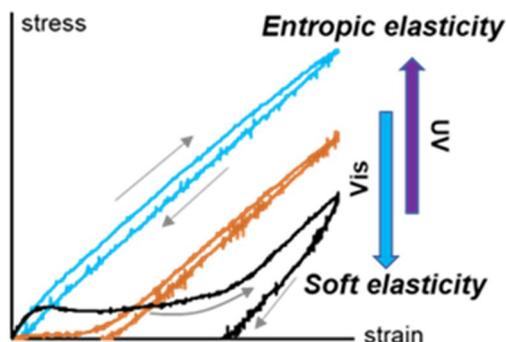
4. 研究成果

(1) その結果、主鎖に液晶性モノマーを導入した主鎖型液晶エラストマでは一般的に、ひずみ印可サイクル後に大きな変形が残ることを見出した。この力学応答は、一見、塑性変形であり、加えた変形があるひずみ範囲で残るが、材料を液晶-等方相の相転移温度以上にすると、初期形状が回復することも確認した。よってこの塑性は見かけ上の塑性で、ネマチック液晶状態のみ発生する準塑性と言え、主鎖型液晶エラストマの特異な性質であることを確認した。機構としてはネマチック相互作用によって主鎖の緩和が強く拘束されているモデルを提出した[1]。

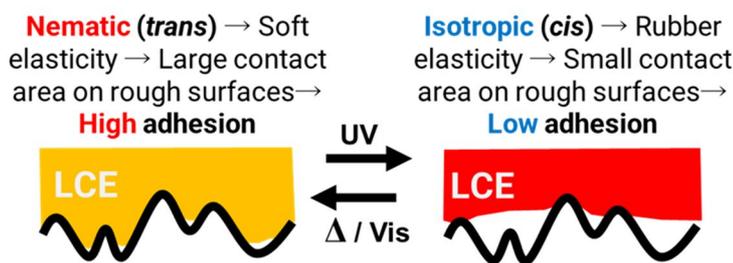
液晶エラストマの中で微結晶を形成するモノマーを見出し、その量に応じた微結晶量の増減をX線散乱解析などで明らかにした。その場合に、材料が硬くなり、力学的変形のヒステレシス

も大きくなることを見出した。また、等方相に相転移させると、弾性に戻ることも確認し、この性質は形状記憶材料に類似していることを見出した。この性質による付着力の上昇も確認できた[2]。

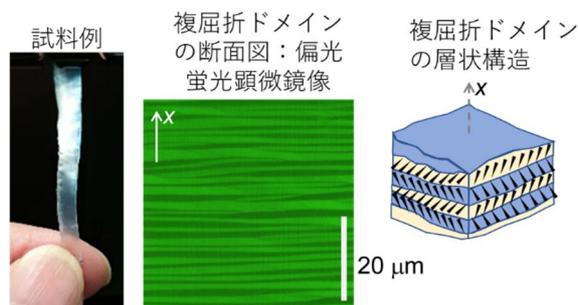
光応答性のアゾベンゼンを有するモノマーを導入することで、光で液晶性の程度を操作できる液晶エラストマの組成を見出した。その結果、同じ室温において、液晶 - 等方相の相転移を光照射で起こせることを示した。その相転移に付随して、上記の準塑性状態と等方相時のゴム弾性の状態のスイッチングが起こることも確認し(右図: 応力 - ひずみ応答が光で大きく変わっている) この変化が付着力の変化を生み出せることも示した[3]。加えて側鎖にアゾベンゼンを有する新規モノマーをデザイン合成し、その光応答力学物性への影響を明らかにした[4]。



(2) 上記(1)- の準塑性の特性を活用した動的付着機能の拡張を行った。粗面を有する相手材に対して、準塑性のおかげでその粗面によく追従して変形し、密着することで、その付着力が増し、さらに相転移させた等方相での弾性状態にすると、材料が初期の平面状態に速やかに回復するため、その密着状態が解かれ、付着力が大きく下がるということを見出した(下図)。すなわち、液晶エラストマは特に粗面に対して付着力のオン オフ能力が高いことを示した[5]。



(3) 上述の物性検討中に、ある操作後に偶然キラキラとした状態があることに気づき、その構造の解析を行うと、内部に液晶配向の方向が周期的変わるストライプ構造が発生していることが分かった(下図)。その周期は1 μm 程度のため、可視光に対して粗いグレーティングとして働いていることも、角度依存散乱スペクトル等の解析から明らかとなった。この構造は延伸操作によって延伸ひずみに応じて変調できることも示し、可逆的に調節可能な光拡散材として活用できることを見出した。初期計画にはない派生的な成果であり、トライボロジ機能に加えて液晶エラストマの新たな応用可能性を示すことができた[6,7]。



< 引用文献 >

- [1] T. Ohzono, K. Katoh, H. Minamikawa, M.O. Saed, E. M. Terentjev, *Nat. Commun.*, 12, 787 (2021).
- [2] T. Ohzono, H. Minamikawa, E. Koyama, Y. Norikane, *Macromolecules*, 54, 8987–8995 (2021).
- [3] T. Ohzono, H. Minamikawa, E. Koyama, Y. Norikane, *Adv. Mater. Interface*, 8, 2100672 (2021).
- [4] T. Ohzono, E. Koyama, *Polymer*, 260, 125377 (2022).
- [5] T. Ohzono, E. Koyama, *Polym. Chem.*, 13, 2694 (2022).
- [6] T. Ohzono, H. Minamikawa, E. M. Terentjev, *Commun. Mater.*, 3, 29 (2022).
- [7] T. Ohzono, E. Koyama, *Macromol. Rapid Commun.*, 43, 2200599, (2022).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Ohzono Takuya, Koyama Emiko	4. 巻 260
2. 論文標題 Enhanced photocontrollable dynamic adhesion of nematic elastomers on rough surfaces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 125377 ~ 125377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2022.125377	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ohzono Takuya, Koyama Emiko	4. 巻 13
2. 論文標題 Effects of photo-isomerizable side groups on the phase and mechanical properties of main-chain nematic elastomers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 2694 ~ 2704
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2PY00256F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ohzono Takuya, Minamikawa Hiroyuki, Terentjev Eugene M.	4. 巻 3
2. 論文標題 Stabilized director buckling patterns in nematic elastomers and their dynamic optical effects	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Communications Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s43246-022-00253-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Ohzono Takuya, Koyama Emiko	4. 巻 43
2. 論文標題 Photo Rewritable Glaring Patterns Composed of Stripe Domains in Nematic Elastomers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2200599 ~ 2200599
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202200599	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ohzono Takuya, Minamikawa Hiroyuki, Koyama Emiko, Norikane Yasuo	4. 巻 8
2. 論文標題 Unlocking Entropic Elasticity of Nematic Elastomers Through Light and Dynamic Adhesion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Materials Interfaces	6. 最初と最後の頁 2100672 ~ 2100672
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admi.202100672	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ohzono Takuya, Minamikawa Hiroyuki, Koyama Emiko, Norikane Yasuo	4. 巻 54
2. 論文標題 Impact of Crystallites in Nematic Elastomers on Dynamic Mechanical Properties and Adhesion	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 8987 ~ 8995
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.1c01160	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ohzono Takuya, Norikane Yasuo, Saed Mohand O., Terentjev Eugene M.	4. 巻 12
2. 論文標題 Light-Driven Dynamic Adhesion on Photosensitized Nematic Liquid Crystalline Elastomers	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 31992 ~ 31997
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c08289	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ohzono Takuya, Katoh Kaoru, Minamikawa Hiroyuki, Saed Mohand O., Terentjev Eugene M.	4. 巻 12
2. 論文標題 Internal constraints and arrested relaxation in main-chain nematic elastomers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 787
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-021-21036-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 大園拓哉、小山恵美子
2. 発表標題 ネマチックエラストマーの主鎖から飛び出た側鎖の液晶秩序への影響
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大園拓哉、南川博之、E.M. Terentjev
2. 発表標題 Stabilized Stripe Domains in Nematic Elastomers with Dynamic Pearlescence
3. 学会等名 ILCC2022(国際液晶学会（国際学会）)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takuya Ohzono
2. 発表標題 Stripe domain with dynamic light diffusion in nematic elastomers
3. 学会等名 OLC2021 SWS2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大園拓哉、南川博之、E.M. Terentjev
2. 発表標題 ネマチックエラストマー中に安定化した配向座屈パターンと動的光拡散性
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大園拓哉
2. 発表標題 ネマチックエラストマーの力学特性への微結晶の影響
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大園拓哉
2. 発表標題 ネマチックエラストマーの光誘起粘性変化と付着力変化
3. 学会等名 第 6 9 回レオロジー討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大園拓哉
2. 発表標題 ネマチックエラストマーの光誘起エントロピー弾性
3. 学会等名 2 0 2 1 日本本液晶学会討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuya Ohzono
2. 発表標題 Polarized microscopy of polydomain textures of nematic elastomers
3. 学会等名 OLC2021 国際光液晶学会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大園拓哉
2. 発表標題 部材の凹凸や粘弾性の変化を活用した機能拡張
3. 学会等名 第69 回高分子討論会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大園拓哉
2. 発表標題 凹凸や粘弾性の可変性による表面機能の拡張
3. 学会等名 第29 回ポリマー材料フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	則包 恭央 (Norikane Yasuo) (50425740)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・ 製造領域・研究グループ長 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
英国	Cambridge University		