



Title	LIQUID CRYSTAL FORMATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF SCHIZOPHYLLAN' A TRIPLE-HELICAL POLYSACCHARIDE
Author(s)	Van, Kazuo
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27770
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	伴	かず	夫
学 位 の 種 類	理	学	博 士
学 位 記 番 号	第	6 6 6 7	号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 59 年 12 月 10 日		
学 位 授 与 の 要 件	理学研究科 高分子学専攻		
	学位規則第 5 条第 1 項該当		
学 位 論 文 題 目	3重ラセン多糖シゾフィラン水溶液における液晶形成		
(主査)	教 授 藤田 博		
(副査)	教 授 小高 忠男 教 授 小林 雅通 助教授 寺本 明夫		

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は棒状多糖の液晶形成に関する始めての報告である。内容は、3重ラセン多糖シゾフィラン水溶液における液晶形成、形成した液晶の光学的性質、濃厚水溶液における熱力学的性質及び等方一液晶相平衡の研究に関するものである。主な結果及び結論を述べる。

1. 液晶形成 シゾフィラン水溶液が高濃度でコレステリック液晶を形成する事を、以下の実験事実から結論した。(1)直交ニコル下の観察でコレステリック液晶に特有の模様が見られた。(2)レーザー光を照射するとコレステリックピッチに相当する回折リングを生じた。(3)非常に大きな旋光度を示した。
2. 光学的性質 シゾフィラン液晶溶液の旋光分散挙動は等方溶液のそれとは全く異っており、長波長側のデータはde Vries 理論によく従い、得られたコレステリック面の複屈折 Δn は別の測定から得た値と一致した。 Δn から求めたシゾフィラン3重ラセンの複屈折の絶対値は、他の多糖ザンサン及びセルロースの値に比較して小さい。この違いは多糖間の主鎖及び側鎖のコンホメーションの違いで説明できる。
3. 等方一液晶相平衡及び熱力学的性質

液晶—等方相図 液晶—等方相境界濃度をコレステリックピッチの濃度依存性及び沈降解析という2つの新しい方法により、5—80°Cの間の種々の温度で決定した。得られた温度—濃度相図には、等方領域と液晶領域をへだてるほぼ垂直な狭い2相領域が存在し、液晶相は少くとも40重量%までは広がっている。

理論との比較 相境界濃度の分子量依存性を棒状高分子の無熱溶液に関するFlory及びOnsager理論と比較したが、理論と実験の一一致は見られなかった。理論と実験のずれの原因として、(1)試料の多分

散性, (2)屈曲性及び(3)シゾフィラン水溶液を無熱溶液と仮定した事の3点について検討したが, (1), (2)では両者のいずれは説明できなかった。

相互作用パラメータ χ (3)を検討するため, シゾフィラン等方溶液の熱力学的性質を光散乱及び沈降平衡実験で調べた。結果を Flory 理論で解析したところ, 負で濃度に依存する相互作用パラメータ χ を得た。この事はシゾフィラン水溶液が無熱溶液でない事を意味する。

そこで, Flory 理論にこの χ を考慮することにより, 溶液の非無熱性が等方一液晶相平衡に与える影響を調べたが, 実験と理論のずれを解消する事はできなかった。以上より, 現在提案されている棒状高分子に関する理論では, シゾフィラン水溶液の等方一液晶相平衡を定量的に説明することができないと結論した。

論文の審査結果の要旨

棒状高分子の溶液が高濃度でリオトロピック液晶を形成する事はよく知られている。しかし従来の研究では, 用いられた試料が多分散で溶解性もよくなく, 分子特性についても十分検討されていない。したがってこれまで液晶形成に関し, 理論との定量的な比較検討が可能なデータは殆どない。

伴君の着目した3重らせん多糖シゾフィランは水によく溶け分子特性(剛直棒状)も明らかにされており, 濃厚溶液研究には現在考えられる最適の材料である。本研究では, 種々の光学測定からこの多糖水溶液がコレステリック液晶を形成する事を見出し, その異常に大きい旋光能の原因を解明した。さらに分子量分布の狭い試料を用いて, 等方一コレステリック相平衡の温度, 分子量依存性を詳細に検討した。得られた実験結果は, 従来の棒状高分子溶液の理論とは定量的には一致せず, 理論に問題がある事をはじめて明らかにした。この他溶液内での規則構造発現に関し興味ある知見が報告されている。

以上のごとく, 本研究は棒状高分子溶液の研究に新しい一步を進めたもので, その結果をまとめた本論文は, 理学博士の学位論文としては十分価値あるものと認める。