

Title	棒状および半屈曲性高分子溶液の等方－液晶相平衡
Author(s)	伊藤, 隆司
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35951
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について <a>〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【3】

氏名・(本籍)	伊藤隆司
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 8051 号
学位授与の日付	昭和 63 年 3 月 25 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	棒状および半屈曲性高分子溶液の等方-液晶相平衡
論文審査委員	(主査) 教授 寺本 明夫 (副査) 教授 勝部 幸輝 教授 小高 忠男 助教授 則未 尚志

論文内容の要旨

棒状または半屈曲性高分子の溶液は、低濃度では等方的であるが、高分子濃度を増すとある濃度から液晶を形成し始め、更に高濃度では溶液全体が液晶相になる。中間濃度では、等方相と液晶相が共存し平衡する。これら相境界濃度は高分子の分子量、高分子鎖の剛さ、及び高分子-溶媒間相互作用によって変化する。

本研究ではとくに高分子の分子量または鎖の剛さ(持続長 q で表す)をパラメータとして等方-液晶相平衡の考察を試みた。試料としてかなり剛い高分子である三重らせん多糖シゾフィラン($q=200\text{nm}$)及び典型的半屈曲性高分子であるポリ(ヘキシルイソシアネート)(PHIC)($q=20-40\text{nm}$)を用いた。本論文の結果・考察を以下にまとめる。

1. 棒状高分子に対する Flory 格子理論をシゾフィラン-水二成分系の実験データと比較すると、低分子量及び高分子量域で両者は大きく異なる。低分子量域の不一致は等方性及び非等方性相互作用の導入により改善することができた。高分子量域の不一致はシゾフィラン三重らせんの屈曲性によるものである。
2. 半屈曲性高分子の等方-液晶相境界濃度は鎖の剛さに著しく依存し、棒状高分子に対する理論から大きく外れる。
3. 棒状分子に対する Onsager 理論をみみず鎖モデルに拡張した Khokhlov と Semenov の理論によると、相境界の濃度は q 、鎖の直径 d 、及び Kuhn セグメント数 N (分子長/ $2q$)のみの関数で表される。これらパラメータに希薄溶液実験から得た値を用いて PHIC、シゾフィランの相平衡実験結果を理論と比較したところ、 $q > 30\text{nm}$ の系について Khokhlov-Semenov 理論は実験データをほぼ定量的に説明

明できた。

4. $q < 30\text{nm}$ の系においては q が小さい程、即ち鎖が柔らかいほど実験値はKhokhlov-Semenov理論値から外れる傾向を示した。Khokhlov-Semenov理論では分子間相互作用を第二ビリアル係数項までで近似している。しかし、実測した溶媒の化学ポテンシャルは第二ビリアル項まででは表されなかった。このことが理論と実験の不一致の大きな原因であると考えられる。

5. 分子量の異なる2種の高分子+溶媒の二成分系相平衡実験をシゾフィラン-水系及びPHIC-トルエン系について行った。得られた相図は等方性相互作用 χ を考慮したAbe-Flory理論に定性的に一致していたが、定量的な一致には程遠かった。これらの相図は、Khokhlov-Semenov理論を三成分系へ拡張したOdijk理論によってよく表された。しかしこの理論と実験の比較の手法は不完全なものであり、さらに厳密な比較が必要であることを指摘した。

論文の審査結果の要旨

棒状高分子の溶液は、薄ければ等方的であるが、ある濃度 ϕ' （体積分率）以上では液晶相が現れ、さらに高濃度 ϕ'' 以上では完全な液晶相となる。この液晶形成は棒状高分子のみならず半屈曲性高分子でも見られ、 ϕ' 、 ϕ'' は分子量（分子長 L ）、分子間相互作用とともに高分子鎖の剛直性にも依る。伊藤隆司君は、半屈曲性高分子としてポリ（ヘキシルイソシアネート）（PHIC）を取り上げ、 ϕ' 、 ϕ'' の分子量、溶媒、温度（これらを通じて剛直性が変化）依存性、熱力学函数につき詳細なデータを得た。伊藤君は、このデータ及び既報の三重らせん多糖シゾフィラン（棒状高分子）のデータも、棒状高分子についてのOnsager及びFloryの理論とは全く合わず、その程度は剛直性の低い程著しい事を見出した。一方KhokhlovとSemenovは、Onsager理論を屈曲性を持つ連続な棒（Kratky-Porod鎖、長さ L 、持続長 q 、直径 d ）に拡張した（KS理論）。この理論では、 ϕ' 、 ϕ'' が分子形態のパラメータ（ L 、 q 、 d ）のみで表される。伊藤君は、PHIC及びシゾフィランのデータを用いて、適度に剛直な高分子（ $q > 30\text{nm}$ ）に対してはKS理論が定量的に成り立つ事を示した。また、相図及び熱力学データの考察から理論の限界についても明らかにした。

AbeとFloryは、二成分棒状高分子（長さのみが異なる）の溶液には、等方-液晶相平衡の他に等方-液晶（1）-液晶（2）三相平衡、液晶（1）-液晶（2）二相平衡の存在を予言した。伊藤君はシゾフィラン水溶液を用いて、この予言の定性的な正しさをはじめて立証し、剛直性を考慮したOdijkの理論（KS理論の三成分系への拡張）によりほぼ定量的に説明できる事も示した。以上の結果は、高分子溶液の液晶形成にはじめて分子レベルの説明を与えたもので、今後のこの分野の研究にも有力な指針となる。理学博士の学位論文として充分価値あるものと認める。