

アミロースアルキルカルバメート-乳酸エチル系のリオトロピック液晶構造 Structure of Lyotropic Liquid Crystals of Amylose Alkylcarbamates in Ethyl Lactates

寺尾憲, 小山田景子, 佐藤尚弘

大阪大学大学院理学研究科、〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

1 はじめに

アミロースは水溶液中で比較的高い屈曲性を持つことが知られており、その誘導体についても液晶性の研究はみられない。最近、我々は図1に示すアミローストリス (*n*-ブチルカルバメート) (ATBC) が、分子内水素結合によって安定化された剛直な形態を溶液中でも保持すること[1-3]、テトラヒドロフラン (THF) 中でコレステリック液晶相が発現することを見出した[1]。同様の剛直らせん構造および液晶性は類似の化学構造を持つアミローストリス (エチルカルバメート) (ATEC) やアミローストリス (*n*-ヘキシルカルバメート) (ATHC) についてもみられた。これらの高分子が剛直鎖として振る舞う THF 中と乳酸エチル中において液晶性を詳細に調べた結果、THF 中ではコレステリック液晶を形成するのにに対し、乳酸エチル溶液はより低濃度で白濁した液晶相を形成すること、THF 溶液とは異なり、選択反射がみられなかった。この乳酸エチル中の液晶相の構造を調べるため、本研究では放射光を用いた小角 X 線散乱 (SAXS) 測定を行った。

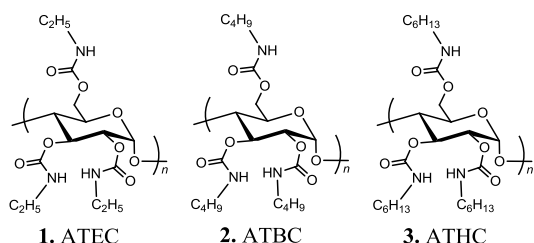


図1: ATEC, ATBC, ATHC の化学構造式

2 実験

ATEC、ATBC、ATHC 試料の乳酸エチルおよび THF 濃厚溶液について PF の BL-10C および SPring-8 の BL40B2 で SAXS 測定を行った。イメージングプレート (Rigaku R-AXIS VII) を検出器とし、太さ 1.5 mm または 2 mm の石英キャピラリーに詰めた溶液の散乱像を得た。10 T の磁場を 50 時間印加した溶液の SAXS 測定も行った。

3 結果および考察

図2に ATBC 2 試料の乳酸エチル濃厚溶液の SAXS プロファイル (散乱強度 $I(q)$ 対散乱ベクトルの絶対値 q のプロット) を示す。小角側にいくつかのピークが見られる。最小角のピークが希薄溶液中の測定より決められた分子鎖長よりも少し長く、ま

た高次のピークが1次のピークの整数倍の位置にあることから、スメクチック液晶の形成が明らかになった。また、磁場配向試料のデータより、これらの分子は磁場方向に配列することがわかった。またコレステリック液晶を形成する THF 中ではこのような小角側のピークはみられない。これら2つの溶媒の希薄溶液中において ATBC の分子形態はそれほど変わらないことから、異なる液晶相の出現は高分子-溶媒間のなんらかの相互作用の違いに起因すると考えられる。

また、広角側には鋭い2本のピークが観測された。これらの内、小角側のピークは分子鎖軸に垂直に配向したため分子鎖間の距離に由来するものであることがわかった。これに対し、広角側のピークは小さく、試料によっては観測できないこともあり、また、明確な磁場配向を示さなかったことから、キャピラリーの壁付近に異なる液晶構造が存在することが示唆される。ATEC や ATHC の乳酸エチル系についても同様の結果が得られた。

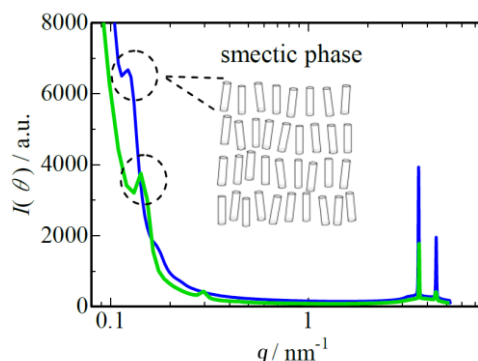


図2: 分子量の異なる2つの ATBC 試料の乳酸エチル濃厚溶液の小角 X 線回折プロファイル
緑: 分子量 6 万、青: 分子量 13 万

謝辞

測定法等を指導いただいた大阪大学の猪子洋二博士に感謝する。液晶の磁場配向に関する議論・実験でお世話になった京都大学の木村恒久教授、木村史子博士、大阪大学の諏訪雅頼博士、アミロース試料をご提供頂いた大阪府立大学の北村進一教授に感謝する。

参考文献

- [1] K. Terao, *et al.* *Macromolecules* **43** (2010) 1061-1068.
- [2] Y. Sano, *et al.* *Polymer* **51** (2010) 4243-4248.
- [3] S. Arakawa *et al.* *Polym. Chem.* **3** (2012) 472-478.