— 論 文 —

(日本化学会誌, 1988, (3), p.326~331)

© 1988 The Chemical Society of Japan

ポリ(L-グルタミン酸 γ -ベンジルエステル) 液晶のピッチ—温度関係¹⁾²⁾

(1987 年 6 月 4 日 受理)

森 紀 夫

ポリ(L-グルタミン酸 γ -ベンジルエステル) 液晶のコレステリックピッチ (P) の温度 (T) 依存性が、溶媒の種類を変えて一定濃度の下で測定された。これまでに報告されている異なった実験結果を詳細に検討した結果、ピッチの温度依存の正確な関数形を得るためにはつぎの二点が必要であることがわかった。(1) ピッチは時間に依存しない、熱力学的平衡状態にあること。(2) 測定している系が、等方相やゲル相を含まない、単一な液晶相であること。さらにこれまでに提出された、または想定される P - T 関係式の中で、いずれの関数形が実験事実をより正確に表示しているかを決定するために、統計学的手法を用いて比較検討した。これらの諸点を踏まえて検討した結果、もっとも正確なピッチの温度依存の関数形は溶媒の種類によらず、コレステリックらせんの回転角に相当するピッチの逆数 $1/P$ が、温度の逆数 $1/T$ の一次関数であるという結論が得られた。この結論は、従来の分散力のほかに、分子同志の衝突による反発力の効果を導入した木村らによる理論結果の、 $1/P$ の温度依存の項と正確に一致した。

1 緒 言

ポリ(L-グルタミン酸 γ -ベンジルエステル) (以下 PBLG と略記する) 溶液は、ある臨界濃度を越えるとコレステリック液晶を形成し³⁾、そのピッチの大きさ (P) は、濃度、溶媒、溶質の分子量とともに、温度⁴⁾ (T) に依存することが知られている。ピッチの温度依存の関数形 (以下 P - T 関係式と略記する) については、これまでに多くの異なった報告が出されているが、これらの諸結果はつぎのように要約することができる。(1) ピッチが温度の一次関数であるとするもの⁵⁾。(2) あるかぎり温度範囲でのみ、ピッチが温度の一次関数であるとするもの⁶⁾。(3) ピッチの逆数 ($1/P$) が温度の一次関数であるとするもの^{7)~9)}。さらに、理論的な考察から $1/P$ が温度の逆数 $1/T$ の一次関数である、という結果も導びかれている¹⁰⁾。

このように、 P - T 関係式は実験事実同志、および実験と理論との間で一致していない。その不一致の原因を解明するために、著者はつぎの点について検討した。(1) PBLG 液晶はいずれも粘度の高い高分子濃厚溶液である。したがって温度を変化させたときに、ピッチは熱力学的平衡に達しているであろうか。ある文献では極端な場合、たとえば、PBLG- N,N -ジメチルホルムアミド (以下 DMF と略記する) 系液晶では、等方相からコレステリック相へ急冷したとき、熱平衡に達するまでに十数日を要した、ということが報告されている¹¹⁾。(2) PBLG-DMF 系の相図などから明らかなように、単一相の非等方相状態にある PBLG 液晶は、温度の上昇とともに二相共存相 (等方相、液晶相) へ、さらに単一な等方相へと相変化を起こすことが知られている¹²⁾。これまでの報告では、 P - T 関係式を求める場合、いかなる相にわたるデータを使用したかが必ずしも言及されていない。単一な液晶相と二相共存相とでは、 P - T 関係式は異なっていることも考えられる。(3) PBLG は希薄溶液中において溶媒の種類によって異なった会合状態をとり、分子分散をする溶媒として DMF、 m -クレゾールなどが、分子会合する溶媒としては、1,4-ジオキサン (以下ジオキサンと略記する) などが知られている¹²⁾¹³⁾。PBLG の希薄溶液中での会合状態と液晶構造との関連については、現在までのところ明らかにされていないが、 P - T 関係式が溶媒の種類によって

東京工芸大学工学部, 243-02 厚木市飯山字西登山

- 1) この報文を“ポリアミノ酸の液晶構造 (第4報)”とする。
- 2) 前報(第3報), N. Mori, *Chem. Lett.*, 1981, 95.
- 3) C. Robinson, J. C. Ward, R. B. Beevers, *Discuss. Faraday Soc.*, 25, 29(1958).
- 4) C. Robinson, *Tetrahedron*, 13, 219(1961).
- 5) D. B. DuPré, R. W. Duke, *J. Chem. Phys.*, 63, 143 (1975).
- 6) P. S. Russo, W. G. Miller, *Macromolecules*, 16, 1690 (1983).
- 7) Y. Uematsu, I. Uematsu, in *ACS Symp. Ser.*, No. 74, 136(1978).
- 8) H. Toriumi, Y. Kusumi, I. Uematsu, Y. Uematsu, *Polym. J.*, 11, 863(1979).
- 9) H. Toriumi, S. Minakuchi, I. Uematsu, Y. Uematsu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19, 1167(1981).

- 10) H. Kimura, M. Hosino, H. Nakano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 51, 1584(1982).
- 11) E. L. Wee, W. G. Miller, *J. Phys. Chem.*, 75, 1446 (1971).
- 12) P. Doty, J. H. Bradbury, A. M. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 947(1956).
- 13) 渡辺 啓, 日化, 1965, 179.

異なっている可能性についても検討を要すべきことと思われる。(4) P - T 関係式を実験的に見いだす場合、溶媒の沸点や凝固点、さらに溶解度の温度依存などの制約により、一般に測定温度の範囲は制限されている。したがってたとえば、 P vs. T , $1/P$ vs. T , $1/P$ vs. $1/T$ などをプロットすると、一見したところでは、いずれも直線的な関係が得られる場合もあり得る。この点に関しては、統計学的手法にしたがって回帰直線からの偏差を検討すべきであると思われる。

本研究の目的は、すでに報告されている諸結果を比較検討し、上記の四点に留意しながら、PBLG コレスティック液晶の正確な P - T 関係式を実験的に見いだすことである。得られた結果は、すでに提出されている理論結果と比較される。

2 実験方法

2.1 試料

PBLG は NCA 法によって、1,2-ジクロロエタン中で、トリエチルアミンを反応開始剤に用い合成された ($[\eta] = 0.87$, $M = 1.5 \times 10^5$)。溶媒は測定温度範囲をなるべく広くするために高沸点のものを使用し、かつ PBLG が希薄溶液中で分子分散する DMF と m -クレゾール、分子会合度の大きいジオキサン、低温から 60°C 付近まで液晶-ゲル状態が共存する特異な溶媒として知られている¹⁴⁾ベンジルアルコール (以下 PhCH_2OH と略記する) が選択された。 PhCH_2OH は試薬特級を精製することなしに、ほかの溶媒は常法にしたがって脱水蒸留を行なって使用した。PBLG の濃度はすべての試料で 16.5% (v/v) にとった。

2.2 コレスティックピッチの測定

時間に依存しない熱力学的平衡状態にあるピッチの温度依存性を見いだすために、ピッチの時間依存の実験結果をもとにして、つぎのような方法を用いた。まず、適当に温度を変化させて系がネマチック構造をとる温度 (以下ネマチック温度と略記する) を見だし、4~5日間熟成させた。つぎにすべての試料を測定最低温度 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に制御された恒温水槽中に急冷し、4~5日間熟成させてからピッチを測定した。それ以降は 5°C ごとに温度を上昇させたが、60°C まではそれぞれの温度で4~5日間、60°C を

こえると1~2日間、また、ネマチック構造が出現した場合は2~4日間、それぞれ熟成させたのちにピッチを測定した。測定方法は、試料を光路長約 2 mm のガラスセルに封入し、温度制御装置を取りつけた偏光顕微鏡下で写真撮影法を用いて行なった。

3 実験結果

3.1 ピッチの時間依存

Miller らは⁹⁾、これまでに報告されているピッチの値は、熱力学的平衡状態にないことを主張している。この点をさらに検討するために PBLG-DMF, PBLG-ジオキサンの二つの系を用いてピッチの経時変化を測定した。前者は等方相 (125°C) およびネマチック相 (80°C) から、後者はネマチック相 (95°C) およびコレスティック相から、それぞれ 20°C に急冷された。DMF 系について等方相から測定した結果が図 1 に示されている。偏光顕微鏡による観察と合わせて、得られた結果はつぎのように要約される。(1) コレスティックらせん構造の形成過程は、ある一定時間経過後、与えられた温度によって決定された大きさのピッチが出現し、時間の経過とともにコレスティック相の割合が増加し、系全体がコレスティック液晶相となる。測定可能なピッチの出現する時間は約 2 時間、系全体がコレスティック相となる時間は 8~10 時間程度であった。この結果は、ピッチが指数関数的に減少して、約 120 時間程度で一定値に達するという、さきの Miller らの結果⁹⁾と、定性的にも定量的にも一致しなかった。

比較のために、ネマチック相からコレスティック相へのピッチの経時変化が図 2 に示されている。この方法によるピッチの経時変化も等方相からコレスティック相へのそれと同様であるが、測定可能なピッチの出現する時間が、DMF 系では約 20 分であるのに対して、ジオキサン系では約 50 時間かかり、かつ平衡に達したと思われる時間は前者では約 3 時間、後者では 4 日程度であった。両方の系におけるピッチの経時変化は、現象的にはほぼ同様であるが、ジオキサン系ではコレスティック相の出現時間および平衡に達する時間がきわめて長い。このことは、ジオキサン系の粘度が本研究で用いたほかの三つの試料にくらべて、とくに高いことに対応していると思われる。ジオキサン系に対してはコレ

Fig. 1 Time dependence of the pitch in PBLG-DMF solution at 20°C, quenched from the isotropic phase at 125°C

Fig. 2 Time dependence of the pitch in PBLG solutions in DMF (○) and in 1,4-dioxane (●) at 20°C, quenched from the nematic phases of 80 and 95°C, respectively

ステリック相 (55°C) から 20°C へのピッチの経時変化を調べたが、ピッチは指数関数的に減少し、約 24 時間で時間に依存しない平衡なピッチが得られた。また平衡に達するまでの時間は、急冷された温度が高いほど短いことも確かめられた。

以上の結果をもとにして平衡条件が十分に確保されるように、(2.2) に示した測定方法を決定し、ピッチの温度依存性を測定した。

3.2 ピッチの温度依存

さきに示した方法にしたがって得られた PBLG-DMF 系の例が、Miller らの結果⁹⁾とともに図 3 に示されている。分子量および測定方法の違いにもかかわらず P - T 曲線の形は、きわめて類似している。Miller らはこの結果から、DMF 系のピッチは 18~40°C の温度領域でのみ温度の一次関数である、と結論づけている。しかし、著者はこのデータをピッチ P ではなくその逆数、すなわち、コレステリックらせんの回転角に相当する $1/P$ を、 T または $1/T$ に対してプロットしてみた (図 4, 5)。これらの図から明らかなように、必ずしも全測定範囲にわたっているといえないまでも、一定の測定範囲内で、直線関係が得られている。

4 種類の異なった溶媒中での測定結果が Miller ら⁹⁾のそれとともに、図 4 および 5 に示されている。 $1/P$ に対して前者は T 、後者は $1/T$ を横軸にとってある。図中に示した矢印 C はゲルが融解した温度、矢印 B は二相共存相 (等方相、液晶相) が観察された温度を示している。DMF 系においては C 点以下の温度では、コレステリックらせん構造は崩壊するが、 PhCH_2OH 系ではすでに報告されているように¹⁰⁾、ゲル-液晶共存相が観察された。図 4 および 5 から、実験結果はつぎのように要約される。(1) 得られた結果を詳細に見ると、曲線は複雑な形をしており、いずれのプロットの方法においても測定された全温度領域にわたって単一の P - T 関係式を求めることは困難である。液晶-ゲル共存相においては、ピッチが温度に依存しないのか否かは本実験からだけでは判断できなかった。また系の中に等方相が出現する B 点を境に、高温側と低温側とは P - T 関係式は異なっていると思われるが、この点については後に検討する。著者は以下の議論において、B-C 間、すなわち系が単一の液晶相だけから構成されている温度領域に限定して P - T 関係式を求めることにする。(2)

Fig. 3 Temperature dependence of the pitch of PBLG-DMF liquid crystal compared the Russo and Miller's data⁹⁾ (●) with those in this work (○)

DMF 系についてはほかの溶媒と異なり、二つの異なった方法においてプロットされたいずれのグラフから、40~50°C 付近に屈曲点が見いだされた。この特異な結果は、測定をくり返すことによって再現性を示すことが確かめられた。屈曲点が出現する原因については現在の段階では明らかにされていない。そこで DMF 系については、この屈曲点を境に 20~45°C と、50~80°C の二つの温度領域に分割し、それぞれの領域についての P - T 関係式を検討した。(3) 単一の液晶相だけが出現する温度領域についてみると、図 4 および 5 に示した異なった方法によるプロットは、一見したところいずれもよい近似で直線関係が得られているように思われる。したがって、これらの図だけからではどちらの方法が実験事実をより正確に表わしているかを判断することは困難である。そこで次節において、回帰直線からのずれの程度を定量化して検討する。

Fig. 4 Plots of $1/P$ vs. T for PBLG solutions in benzyl alcohol ($\square$), 1,4-dioxane ($\blacktriangle$), DMF ($\circ$) and m -cresol ($\triangle$)

The Russo and Miller's data⁹⁾ for PBLG-DMF are plotted ($\bullet$)

Fig. 5 Plots of $1/P$ vs. $1/T$ for PBLG solutions

3.3 標準偏差を用いたデータ解析

一般に、回帰直線からのずれの程度を表わす量として、次式で定義される標準偏差（以下偏差と略記する） S が用いられている¹⁵⁾。

$$S^2 = \frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N \{(1/P_i) - (A + BX_i)\}^2$$

ここで N はデータ数、 A および B は最小二乗法によって得られた直線の係数、 X_i は図 4 では絶対温度、図 5 ではその逆数である。測定されたピッチ P および $1/P$ の平均値の有効数字のケタ数は、いくつかの与えられた温度での測定値について偏差を計算して検討した結果、多くとも 3 ケタ程度である。これに対して、温度は

$\pm 0.1^\circ\text{C}$ 以内に制御されているので有効数字のケタ数は少なくとも 4 ケタとることができる。したがって、横軸の値の誤差は無視することができ、縦軸だけに誤差を含むと仮定している通常の最小二乗法が十分適用され、回帰直線からのずれの程度を表わすことができると考えられる。得られた計算結果が表 1 にまとめられている。これから、つぎのような結論が導びかれると思われる。

(1) 縦軸 $(1/P)/10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ の値の有効数字は、せいぜい小数点以下 2 ケタ程度であり、また偏差の有効数字のケタ数は、一般に 2 ケタ程度とされている¹⁵⁾。DMF 系については、二つの分割された領域はいずれも温度範囲が狭く、この系については偏差の差は有意な差を示しているとは認められない。したがって、 $1/P$ vs. T 、 $1/P$ vs. $1/T$ のいずれのプロットが直線関係を正確に表わしているかは、この系だけから判断することはできない。(2) 単一な液晶相だけが出現する温度領域が広がるにつれて、DMF を除

15) 粟屋 隆, “データ解析”, 学会出版センター (1983) 第 8 章。

Table 1 The standard deviation (S) from the straight line obtained by the least-squares method

Solvent	Temperature range (°C)	Number of data	Standard deviation $S/10^{-2} \mu\text{m}^{-1}$	
			($1/P$) vs. T plot	($1/P$) vs. $1/T$ plot
DMF ^{a)}	20~45	6	0.048	0.047
DMF	50~75	6	0.052	0.047
PhCH ₂ OH ^{b)}	65~95	6	0.337	0.281
1,4-Dioxane	20~80	13	0.170	0.099
<i>m</i> -Cresol	15~95	14	0.109	0.083

a) DMF: *N,N*-Dimethylformamide.

b) PhCH₂OH: Benzyl alcohol.

くほかの系においては、 $1/P$ vs. $1/T$ プロットの方が、偏差の値が小さくなっており、また、さきの議論から S の値は有意な差であることは明らかである。したがって、PBLG-溶媒系のコレステリック液晶の P - T 関係式は、溶媒の種類に依存せずに、均一な液晶相の中では $1/P$ が $1/T$ の一次関数である、という結論が得られた。

4 考 察

本研究で得られた結論は、これまでに報告された実験結果とは異なっているもので以下において、二、三の点について検討する。

(1) 緒言において述べたように Dupré ら⁹⁾は、PBLG-ジオキサン系で、ピッチは温度の一次関数であると結論づけている。しかし示されたデータからは、 P - T 曲線はわずかではあるが下に凸のように見える。さらに系がコレステリック構造からネマチック構造へ連続的に変化するとすれば、ピッチは無限大に発散しなければならず、 P - T 関係式は直線とはなり得ない。また、本実験で得られた結果では、図3に示した DMF 系と同様に、ジオキサン系においてもピッチはネマチック温度に近づくにつれて、連続かつ急激に増加していることから、Dupré らの結果は系が熱平衡に達していないのではないか、という疑問を否定できない。また DMF 系については、40~50°C 付近に P - T 関係式を不連続にする特異な温度領域が存在し、この系だけの議論では PBLG-溶媒系についての一般的な関係式を見いだすことは困難であると思われる。

他方、植松ら⁷⁾、鳥海ら⁸⁾⁹⁾は多くの溶媒系で $1/P$ が T に対して直線関係にあることを示している。しかし、 $1/P$ が $1/T$ ではなく、 T に対して、より直線的であるという定量的な議論はなされていないものと思われる。両方の相違はわずかであり、いずれがより正確であるかを定性的に見いだすことは困難であることは、すでに述べた。さらに、 $1/P$ が T の一次関数であるという結論は、ある文献では⁹⁾、観測された全温度領域にわたって成立しているとされている。著者は、単一な液晶相と、等方相を含む二相共存相とでは、 P - T 関係式は異なっている場合もあり得ると考えられるので、つぎのような検討を行なった。

(2) 図6に Miller ら¹¹⁾によって得られた PBLG-DMF 系に類似の、仮想的な相図が示されている。図の中央上向きの矢印は、ある一定濃度のもとで系の温度を増加させた場合の相変化を示している。A-B 間は二相共存相 (図中で Biphasic) である。R 点において、系は濃度が C_1 である等方相 P 点と、 C_2 の濃度である Q 点に相分離している。温度が増加するにつれて Q 点は高濃度

Fig. 6 Schematic representation of expected phase changes for the PBLG-solvent system

The vertical arrow in the center of the figure indicates the pathway of the phase change at a given concentration as the temperature increases

側に移動する。一般に $1/P$ は濃度の増加関数であることが実験的に知られているので³⁾、 $1/P$ は温度の増加による変化のほか、濃度の増加にもなる変化が加わる。B 点 (等方相が出現する温度) が観察された系 (DMF, *m*-クレゾール, PhCH₂OH) では、それより高温側では図4および5に示された曲線は、しだいに単一な液晶相のそれから、はずれてくることが認められる。PBLG-溶媒系の詳細な相図は、DMF 系を除いては報告例が見あたらないので一般的な結論をだすことは困難である。しかし、上に述べた議論から、少なくとも図6に類似の相図を示す系については、 P - T 関係式は均一な液晶相と二相共存相とは異なっていると考えられる。

(3) 木村ら¹⁰⁾は、液晶構造を形成する分子間相互作用として、これまでに提出されている Maier-Saupe¹⁰⁾-Goossens¹⁷⁾ の引力ポテンシャルに加えて、分子同志の衝突にともなう反発力のポテンシャルを導入し、ポリペプチドコレステリック液晶の P - T 関係式を導いた。彼らによって得られた結果は次式に要約される。

$$\frac{1}{P} = A \left(\frac{T_N}{T} - 1 \right)$$

ここで A は溶質の分子量、濃度などに依存するが、温度には依存しない係数、 T_N はネマチック温度である。カッコ内に示されている温度依存の項は、本実験で得られた結論とまったく同等である。さらに温度がネマチック温度にきわめて近い場合、すなわち $|T - T_N| \ll T_N$ のとき上式の温度依存の項は $(1 - T/T_N)$ に置きかえることができる。この結果は、ネマチック温度に近い領域においては $1/P$ vs $1/T$ と $1/P$ vs T の両方のプロットは、いずれも直線となることを示している。言い換えれば、両方のプロットは、測定温度がネマチック温度からはずれている領域において差

16) W. Maier, A. Saupe, *Z. Naturforsch.*, **14 a**, 882 (1959).

17) W. J. A. Goossens, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 237 (1971).

異が認められることを意味している。表1からわかるように測定温度がネマチック温度から離れているジオキサン系において、偏差の差がもっとも大きいことは、木村らの理論結果の少なくとも温度依存の項が、本実験の結果と一致していることを示している

と考えられる。

本研究をまとめるにあたり、有益な助言をいただきました愛知技術短期大学の伊藤 敏教授に深く感謝します。

Pitch-Temperature Relationship in Poly(γ -benzyl L-glutamate) Liquid Crystals†

Norio MORI

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Polytechnics ;
Iiyama, Atsugi-shi 243-02 Japan*

The functional form for the temperature(T) dependence of the cholesteric pitch(P) of poly(γ -benzyl L-glutamate) (PBLG) was experimentally investigated, being compared with the results which have previously been reported in some literatures. The solvents used in this study were benzyl alcohol, N,N -dimethylformamide, m -cresol and 1,4-dioxane. Concentration of PBLG was determined to 16.5 volume percent. A particular caution was paid for obtaining the value of time-independent pitch. Three functional forms were assumed for the analysis of the experimental data obtained.

We found it difficult to determine the P - T relationship over the entire range measured (Figs. 4 and 5). At the temperatures above B-point where biphasic region is found at first and below C-point where gel phase disappears, we assumed that the P - T relationship was distinct from that in anisotropic single phase (liquid crystal one in Fig. 6). Therefore our discussion in this paper was limited only to the anisotropic single phase. In the four kinds of solutions studied here, a linear increase was not observed in the pitch P with increasing temperature (Fig. 3), while both plots of $1/P$ vs. T (Fig. 4) and $1/P$ vs. $1/T$ (Fig. 5) seem linear at first sight in the range mentioned above. We calculate the standard deviation from the straight line obtained by the least-squares method.

From the result, it was concluded that the reciprocal pitch $1/P$ corresponding to the cholesteric twist angle was linear against $1/T$ rather than T in the variety of solvents. The result agrees exactly with the temperature-dependent term of $1/P$ in the Kimura's theory on the cholesteric liquid crystals of polypeptide taking into account the effects of molecular exclusion and of attractive intermolecular force.

† Liquid Crystalline Structures of Poly- α -amino Acids. IV.