

## 低分子ゲル化駆動セグメントを導入したポリマー型ゲル化剤の開発

信州大学大学院総合工学系研究科 星沢裕子・小河 睦・鈴木正浩・白井汪芳・英 謙二  
三井化学株式会社 永井 直・中井一宙

### Development of Polymer Type of Gelators with Gelation-causing Segments

*Hiroko Hoshizawa*<sup>\*1</sup>, *Mutsumi Ogawa*<sup>\*1</sup>, *Masahiro Suzuki*<sup>\*1</sup>, *Hirofusa Shirai*<sup>\*1</sup>, *Kenji Hanabusa*<sup>\*1</sup>,  
*Tadashi Nagai*<sup>\*2</sup>, and *Kazuhiro Nakai*<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup> Department of Functional Polymer Science, Faculty of Textile Science and Technology,  
Shinshu University, Tokida 3-15-1, Ueda 386-8567, Japan

<sup>\*2</sup> Mitsui Chemicals, Inc., 580-32 Nagaura, Sodegaura, Chiba 299-0265, Japan

**Abstract** : Gels formed by low molecular weight gelators occasionally turn into crystals because of the metastable state. In order to improve the defect of low molecular weight gelators, we focused on polymers which can rarely be separated from solution as crystals due to the molecular weight distribution and the entanglement of polymer chain. We prepared polymer type of gelators by covalently attachment of gelation-causing segments on poly(olefin)s. The prepared polymer type of gelators formed physical gels in various solvents. The formed gels were very stable and the gel state remained even after one year. Properties of gelators were studied by gelation tests and the gelation mechanism was cleared by FT-IR, TEM, and FE-SEM.

(Received 2 November, 2008 ; Accepted 16 January, 2009)

## 1. 緒 言

低分子化合物を溶媒に加熱溶解させた後に冷却すると、結晶化するかあるいは溶媒のままかのいずれかの状態に落ち着く。しかし、稀に放冷過程で溶液からゲルへ変化する場合がある。低分子化合物によるゲル化は、分子間の水素結合、ファンデルワールス力、 $\pi$ - $\pi$ スタッキング、静電相互作用などの非共有結合を原動力として自己会合し繊維状会合体を形成する。その繊維状会合体が3次元的に絡まりあうことで網目中に溶媒が取り込まれてゲルは形成される。物理ゲルを形成する低分子化合物は一般にゲル化剤と呼ばれ最近、盛んに研究が報告されている[1-6]。

ゲルは我々の身の回りに数多く存在し様々な分野で利用されている。例えば、食品の寒天やゼリー、整髪料や化粧品、ソフトコンタクトレンズ、スポーツ用具、衛生用品、除放射性医薬まで幅広く応用されており我々の生活に欠かせない存在である。しかしながら、低分子化合物によって形成されるゲルは準安定状態で、長時間放置すると結晶へ転移してしまうという欠点がある。ゲルの結晶化はゲルの崩壊を意味しており、これは様々な分野へ応用する上での妨げとなる。我々は分子量分布や屈曲鎖の運動により結晶化しないというポリマーやオリゴマーの性質に注目し、ポリシロキサン[7]やポリエーテル[8,9]

などに低分子のゲル化駆動セグメントを導入してポリマー型ゲル化剤の開発を行ってきた。本研究ではこれまでに注目をしてこなかった安価な工業中間体であるオレフィンオリゴマーを用いて新規なポリマー型ゲル化剤の開発を行った。

## 2. 実 験

### 2.1 測定装置

透過型電子顕微鏡(TEM)観察には日本電子製のJEM-SS型透過型電子顕微鏡を用いた。電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)観察には日立製S-5000型電界放出走査型電子顕微鏡を用いた。フーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトル測定はJASCO FS-420 spectrometerを用いて行なった。

### 2.2 ゲル化テスト

ゲル化テストは、秤量した各化合物を蓋付試験管(内径14 mm)内で1 mlの溶媒へ加熱溶解し、溶解性を調べると共に25℃の恒温槽で2時間静置したときの状態を調べた。このとき、試験管を逆さまにしても溶媒が流出せず、軽くたたいても崩れないものをゲルとした。また、ゲル化した溶媒については、溶媒を添加して最小ゲル化濃度(MGC)を求めた。

### 2.3 TEM 観察

銅製グリット400メッシュを使用し、MICA法によっ

て約 140 Å に炭素膜でコーティングした。各種化合物を有機溶媒に加熱溶解して、MGC の 1/4 以下の濃度の溶液を調製した。この溶液をグリッドに滴下して 3 時間以上減圧乾燥した。これを約 50 mg/ml の酸化オスミウムを溶かしたアセトン溶液の蒸気で一晚ネガティブ染色したものをサンプルとして TEM 観察した。

## 2.4 FE-SEM 観察

ゲル化駆動セグメント及びポリマー型ゲル化剤の各種溶媒の希薄ゲル(MGC の 1/2 以下)を調製し、これを FE-SEM 専用の試料台にキャストし一晚減圧乾燥しサンプルを作製した。これらのサンプルを膜厚が約 100 Å になるように白金-パラジウムで蒸着した。

## 2.5 FT-IR スペクトル測定

FT-IR 測定は積算回数 32、分解能 2  $\text{cm}^{-1}$  で行った。溶液 FT-IR スペクトルでは、光路長が 50  $\mu\text{m}$  の  $\text{CaF}_2$  窓液体用組み立てセルを用いた。また、固体の FT-IR スペクトルは KBr 法により測定した。

## 2.6 合成

### 2.6.1 末端に官能基を有するポリオレフィン

末端に官能基を有するポリオレフィンとして 5 種類のポリマー F140EP, FC200EP, F140DL, FC140DL, FC140OR を使った。平均分子量はそれぞれ 1500, 1200, 1500, 1600, 1400 である。なお、F140EP, FC200EP, F140DL, FC140DL, FC140OR はいずれも三井化学㈱から供与された。

### 2.6.2 ゲル化駆動セグメント

ゲル化駆動セグメントとして 1~8 の化合物を合成した。2~4 は文献[9]に従い、また 5~8 は文献[8]に従い合成した。

#### 2.6.2.1 ゲル化駆動セグメント 1

1 g の L-イソロイシルアミノドデカン[10]を 100 ml のナスフラスコに量り取り約 10 ml の THF に溶かし、氷浴中で攪拌した。ここに 0.814 g の N-カルボベンゾキシアミノカプロン酸クロリドを加え、0.44 ml のトリエチルアミン加えた。氷浴中で 1 時間、室温で 1 晩攪拌した。熱時ろ過し、ろ液をエバポレーターで減圧乾固させ、約 15 ml のエタノールと約 100 ml のジエチルエーテルから再結晶した。収率 77 % で N-カルボベンゾキシアミノカプロイル-L-イソロイシルアミノドデカンを得た。1 g の N-カルボベンゾキシアミノカプロイル-L-イソロイシルアミノドデカンを 50 ml のナスフラスコに量り取り 40 ml の 2-メトキシエタノールに溶かした。窒素気流下でパラジウム炭素を加え、水添した。シリカゲル TLC で反応が完了していることを確認し、自然ろ過によりパラジウム炭素を取り除いた。エバポレーターで溶媒を除去し、約 10 ml の THF と約 50 ml のヘキサンから再結晶を行った。収率 63 % で化合物 1 を得た。FT-IR(HBr) : 3290  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -NH, amide), 2919  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-), 2850  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-), 1636  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$  C=O, amide I), 1545  $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ -NH, amide II)

#### 2.6.3 ポリマー F140EP-1

0.495 g の 1 と 1.5 g のポリマー F140EP を 100 ml のナ

スフラスコに測り取り、約 30 ml のトルエンに溶かした。これを 120 °C で一晚還流した。これをエバポレーターで減圧乾燥し、真空ポンプで乾燥した。粗生成物を 50 ml のトルエンに溶かし 400 ml の石油エーテルを加えて再沈した。これをガラスフィルター SIBATA17GP100 によりろ過し得られた生成物を真空ポンプで乾燥した。1.07 g の F140EP-1 を得た。FT-IR(HBr) : 3422  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -NH amide), 2917  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-), 2849  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-), 1654  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$  C=O amide I), 1637  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$  C=O amide I), 1560  $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ -NH amide II)

#### 2.6.4 ポリマー FC200EP-1

0.495 g の 1 と 1.2 g のポリマー FC200EP を 100 ml ナスフラスコに量り取り、約 30 ml のトルエンに溶かした。これを 120 °C で一晚還流し、エバポレーターで減圧乾燥し真空ポンプで乾燥した。得られた生成物をアセトンに加熱溶解させ熱時ろ過し、冷却して析出物を吸引ろ過し真空ポンプで乾燥した。1.63 g の FC200EP-1 を得た。FT-IR(HBr) : 3289  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -NH amide), 2918  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-), 2849  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-), 1634  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$  C=O amide I), 1560  $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ -NH amide II)

#### 2.6.5 ポリマー F140DL-2, F140DL-3, FC140DL-2, FC140DL-3

$2.0 \times 10^{-3}$  mol に相当するゲル化駆動セグメント 2 または 3 を 100 ml ナスフラスコに測り取り、30 ml のクロロホルムに溶かした。1.5 g のポリマー F140DL を測り取りこれを約 30 ml のトルエンに溶かした。ここにジラウリン酸ジブチルスズ(低分子ゲル化剤の 1/100 モル)を加えて約 110 °C で一晚還流した。IR 測定を行い、2270  $\text{cm}^{-1}$  付近のイソシアナート基のピークが消失し 1700  $\text{cm}^{-1}$  にウレタン結合のピークが現れたことを確認した。エバポレーターで減圧乾燥し、エタノールに加熱溶解後、熱時ろ過した。放冷後、生成物を吸引ろ過し真空ポンプで乾燥した。FT-IR(HBr) : 3338  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -NH amide), 2917  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-), 2849  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$ -CH<sub>2</sub>-), 1700  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$  C=O urethane), 1624  $\text{cm}^{-1}$ ( $\nu$  C=O urea), 1561  $\text{cm}^{-1}$ ( $\delta$ -NH amide II)

#### 2.6.6 ポリマー FC140OR-2, FC140OR-3, FC140OR-4, FC140OR-5, FC140OR-6, FC140OR-7, FC140OR-8

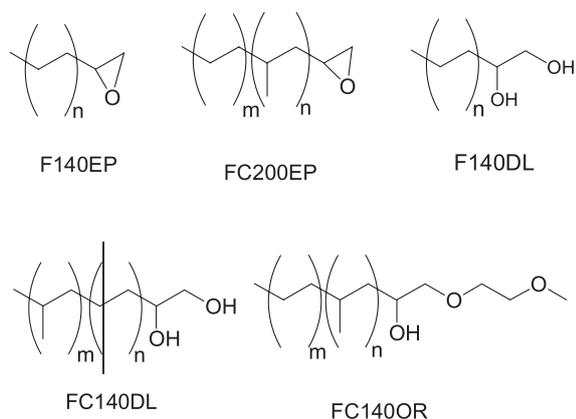
0.5 g のゲル化駆動セグメント 2~8 と水酸基に換算して等モルのポリマー FC140OR を 100 ml のナスフラスコに測り取り、30 ml のクロロホルムに溶かした。ここにジラウリン酸ジブチルスズ(低分子ゲル化剤の 1/100 モル)を加えた。これを 60 °C で一晚還流した。IR 測定を行い 2270  $\text{cm}^{-1}$  付近のイソシアナート基のピークが消失し 1683  $\text{cm}^{-1}$  にウレタン結合のピークが現れたことを確認した。エバポレーターで減圧乾燥し真空ポンプで乾燥した。生成物を石油エーテルで熱時ろ過し、真空ポンプで乾燥した。これを 50 ml のクロロホルムに溶かし 400 ml の石油エーテルを加えて 1 晩攪拌し再沈した。これをガラスフィルター SIBATA17GP100 により吸引ろ過し得られた

生成物を真空ポンプで乾燥した. FT-IR(HBr): 3304  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  -NH amide), 2918  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  -CH<sub>2</sub>-), 2849  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  -CH<sub>2</sub>-), 1728  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O ester), 1685  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O urethane), 1638  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O amide II), 1619  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C=O urea), 1567  $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta$  -NH amide II)

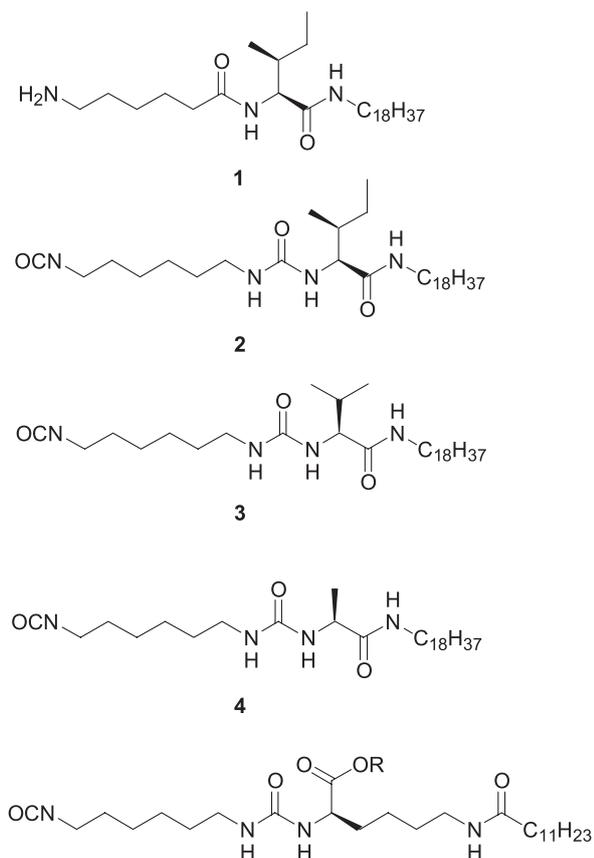
### 3. 結果と考察

#### 3.1 ポリマー型ゲル化剤の合成

末端に官能基を有するポリオレフィンとして Fig. 1 の 5 種類のポリマー F140EP, FC200EP, F140DL, FC140DL, FC140OR を使った. また, ゲル化駆動セグメントとして

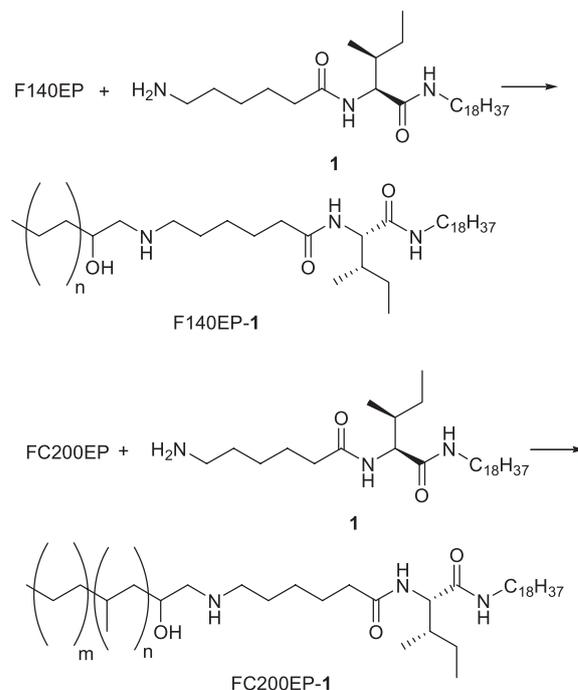


**Fig. 1** Structures of terminal functional polymers.

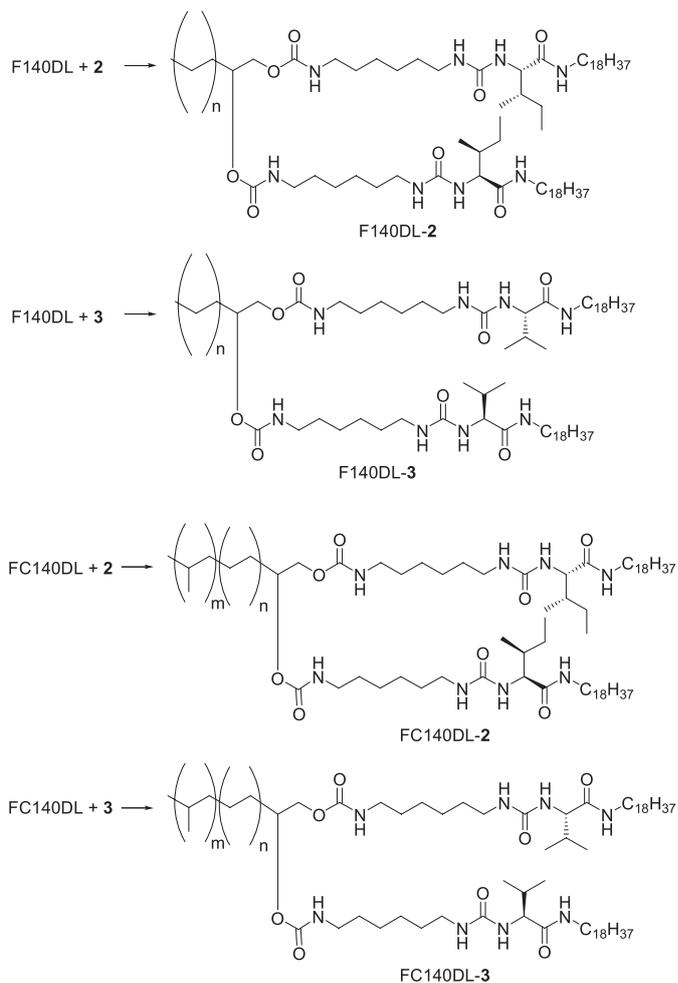


5; R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 6; R = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, 7; R = C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, 8; R = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>

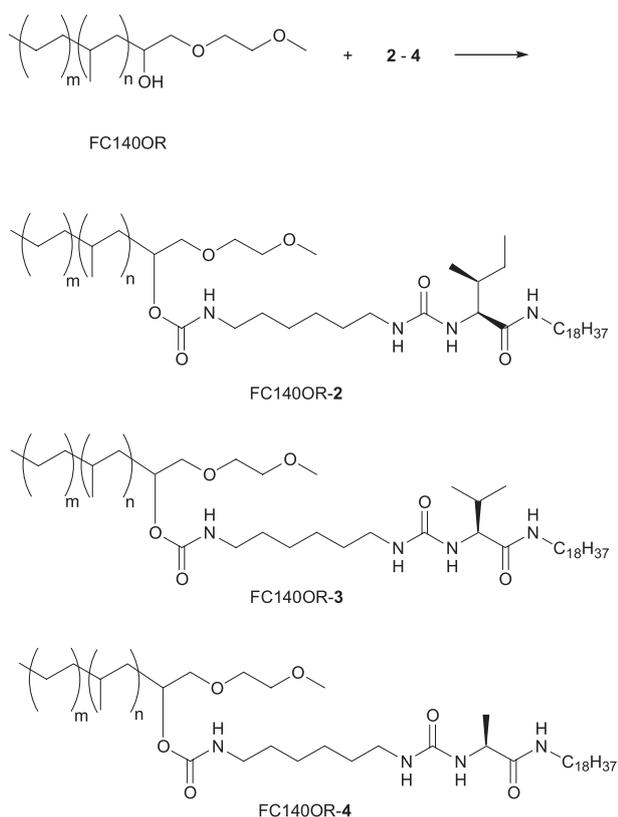
**Fig. 2** Structures of gelation-causing segments.



**Fig. 3** Synthesis of F140EP-1 and FC200EP-1.



**Fig. 4** Synthesis of F140DL-2, F140DL-3, FC140DL-2, and FC140DL-3.



**Fig. 5** Synthesis of FC140OR-2, FC140OR-3, and FC140OR-4.

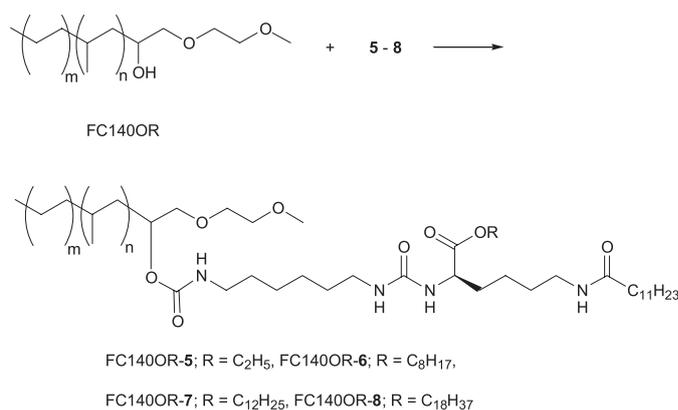
Fig. 2 に示す 1~8 の化合物を合成した。

エポキシ基への付加縮合によるポリマーの F140EP-1 と FC200EP-1 の合成を Fig. 3 に示す。また、末端にジオール基を有するポリマー F140DL と FC140DL とゲル化駆動セグメント 2,3 との付加反応による F140DL-2, F140DL-3, FC140DL-2, FC140DL-3 の合成を Fig. 4 に示す。また、モノオール型ポリマー FC140OR とイソシナナート基と反応では Fig. 5, 6 に示した FC140OR-2, FC140OR-3, FC140OR-4, FC140OR-5, FC140OR-6, FC140OR-7, FC140OR-8 を合成した。

### 3.2 ゲル化特性

ゲル化テストの結果を Table 1 に示す。低分子ゲル化剤 1 はメタノール以外のアルコール系溶媒、環状エーテル、芳香族系溶媒、極性溶媒、オイル類に対してゲル化能を示した。オイル類に対しては特に少量の添加でゲル化することができた。

FC200EP-1 はシクロヘキサノン、ブタノール、1,4-ジオキササン、トルエン、ニトロベンゼン、シクロヘキサノン、サラダ油、アマニ油、IPM(ミリスチン酸イソプロピル)に対してゲル化能を示した。FC200EP-1 はゲル化駆動セグメントの 1 がゲル化できなかったシクロヘキサンをゲル化することができた。さらに、1 が溶けない溶媒にも可溶となり粘性溶液やゆるいゲルを形成する。このことからゲル化にはゲル化駆動部位だけでなくポリマー鎖もゲル化を促す効果があると考えられる。またポリマー型ゲル化剤 F140EP-1 ではシクロヘキサノン、ニトロベンゼン、オ



**Fig. 6** Synthesis of FC140OR-5, FC140OR-6, FC140OR-7, and FC140OR-8.

イル類をゲル化した。

FC140OR シリーズのゲル化テストの結果を Table 2 に示す。FC140OR-2 は、シクロヘキサノン、環状エーテル、芳香族系溶媒、極性溶媒、オイル類に対してゲル化能を示した。FC140OR-3 はシクロヘキサノン、THF、芳香族系溶媒、オレイン酸、リノール酸、サラダ油に対しては弱いゲルを形成し、ヘキサノン、ブタノール、シリコン油、アマニ油に対して硬いゲルを形成した。また FC140OR-4 は、トルエン、ニトロベンゼン、オレイン酸、リノール酸、シリコン油、アマニ油に対してゲル化能を示した。FC140OR-2, FC140OR-3, FC140OR-4 のゲル化能を比較すると FC140OR-2 は FC140OR-3 や FC140OR-4 に比べ少量の添加で多くの有機溶媒をゲル化することができた。

次に、L-リシンを基盤とする低分子ゲル化剤 FC140OR-5, FC140OR-6, FC140OR-7, FC140OR-8 を比較検討する。FC140OR-5 はトルエン、クロロベンゼン、DMF に対してはゲル様になったがゲル化はせずブタノール、ニトロベンゼン、シクロヘキサノン、脂肪酸、シリコン油、アマニ油に対してはゲル化能を示した。FC140OR-6 はブタノール、ニトロベンゼン、シクロヘキサノン、オイル類に対してゲル化能を示した。FC140OR-7 はシクロヘキサノン、ブタノール、1,4-ジオキサノン、芳香族系溶媒、DMSO、オイル類、IPM に対してゲル化能を示した。また FC140OR-8 はブタノール、THF、芳香族系溶媒、クロロホルム、シクロヘキサノン、オイル類、IPM に対してゲル化能を示した。アルキル鎖とゲル化能の関係で比較すると、ドデカノールを使ってエステル化した FC140OR-7 は FC140OR-5, FC140OR-6, FC140OR-8 に比べ少量の添加でより多くの有機溶媒をゲル化することができた。FC140OR シリーズはブタノールを除くアルコール系溶媒に対して溶解しなかった。これはアルコールのような極性溶媒にはゲル化剤の疎水性のポリマー鎖のため難溶性になるからだと考えられる。F140DL-3 は FC140DL-3 に比べより多くの溶媒をゲル化することができた。また FC140DL-3 は FC140DL-2 に比べより多くの溶媒を少量の添加でゲル化することができた。同じゲル化駆動セグメントを用いたゲル化剤でもポリマー鎖がポリエチレンのみのポリ

マーの方がエチレンとプロピレンの共重合体のポリマーよりも幅広い溶媒をゲル化できることがわかった。

### 3.3 電子顕微鏡観察

低分子ゲル化剤 2,7 とこれをポリマー FC140OR に導入したゲル化剤 FC140OR-2, FC140OR-7 のトルエンゲルの TEM 像を Fig. 7a~d に示す。これらの写真から繊維状会合体が絡まりあっていることが分かる。これは分子間の水素結合、ファンデルワールス力などの分子間相互作用によって形成された繊維状の会合体である。そしてこの繊維状会合体が網目状に絡まりあうことで 3 次元網目構造を形成し、この網目中に溶媒を取り込みゲルを形成している。

低分子ゲル化駆動セグメントとポリマーに導入したポリマー型ゲル化剤の TEM 写真 Fig. 7 (a, c) と Fig. 7 (b, d) を比較すると低分子ゲル化駆動セグメントの方が比較的太い繊維状会合体を形成しておりポリマー型ゲル化剤の方が細い繊維状会合体を形成している。この原因としては、ポリマー鎖と低分子ゲル化駆動セグメントが形成する繊維状会合体が絡まりあって太い繊維を形成するのを妨げることが考えられる。言い換えると低分子ゲル化剤は繊維状会合体同士が密に絡まり合い網目が小さくなり溶媒が取り込みにくくなるためゲル化しにくく、結晶化しやすくなると考えられる。一方、ポリマー型ゲル化剤では

先に述べたようにポリマー鎖の存在により太い繊維状会合体を形成しにくく細い繊維状会合体の 3 次元網目構造を形成しているためゲルとして安定に存在できると考えられる。このようにポリマー型ゲル化剤によって形成したゲルは結晶化しにくく長期間安定に存在すると考えられる。Fig. 8(a) に低分子ゲル化駆動セグメント 7 の 1,4-ジオキサゲル、Fig. 8(b) にポリマー型ゲル化剤 FC140OR-7 のトルエンゲル、Fig. 8(c) に低分子ゲル化駆動セグメント 2 の 1,4-ジオキサゲル、Fig. 8(d) にポリマー型ゲル化剤 FC140OR-2 のトルエンゲルの SEM 像を示す。これより 7, FC140OR-7 は幅約 30~60 nm の繊維状会合体を形成していることがわかる。前項の TEM 観察の結果に裏づけされるようにナノサイズの繊維が集合して大きい繊維状会合体を形成しているのだと考えられる。また、低分子ゲル化剤 2 では繊維状会合体というより膜状構造が観察された。これは複数の繊維状会合体が凝集し膜のように広がったのではないかと考えられる。また FC140OR-2 ではシート状構造が見られた。

### 3.4 FT-IR

FC140OR-7 のトルエンゲルを調製し、25 °C から 80 °C まで 5 °C ずつ温度を上昇させ、ゲルの視覚的変化を観察した。その結果、25 °C から 60 °C までは透明なゲルを形成していたが 65 °C ではそのゲルが崩れ部分ゲル状態と

**Table 1** Results of gelation test and minimum gel concentrations (mg/ml) at 25°C

Solvent	1	FC200EP-1	F140EP-1	F140DL-2	F140DL-3	FC140DL-2	FC140DL-3
Cyclohexane	I	GO(80)	LG(100)	I	I	GTL(80)	GO(80)
Ethanol	GO(60)	I	I	I	I	I	I
1-Propanol	GO(60)	I	I	I	I	I	I
2-Propanol	GO(60)	I	I	I	I	I	I
Butanol	GO(60)	GO(80)	LG(100)	I	GO(60)	I	P
Ethyl acetate	I	LG(100)	I	I	I	I	I
THF	GO(60)	LG(100)	I	I	I	P	GO(60)
1,4-Dioxane	GO(40)	GO(40)	LG(100)	I	I	I	P
Toluene	GT(20)	GTL(80)	PG(100)	GO(60)	GO(100)	LG(100)	GT(80)
Chlorobenzene	GT(40)	VS(100)	LG(100)	GO(80)	LG(100)	LG(100)	GT(60)
Nitrobenzene	GT(20)	GTL(40)	GTL(40)	GO(60)	GTL(60)	P	P
DMF	GO(60)	PG(100)	PG(100)	I	GO(80)	P	P
DMSO	GTL(20)	VS(100)	VS(100)	LG(100)	VS(100)	P	P
Chloroform	I	VS(100)	I	I	I	P	P
Cyclohexanone	GO(20)	GO(60)	I	GO(80)	GO(100)	GO(80)	P
Oleic acid	GO(80)	VS(100)	GO(80)	GO(80)	LG(100)	P	P
Linoleic acid	GO(80)	VS(100)	GO(40)	LG(100)	GO(80)	P	P
Salad oil	GO(10)	GO(40)	GTL(40)	GO(60)	GO(60)	P	GO(40)
Silicone oil	GTL(10)	VS(100)	GTL(40)	VS(100)	GO(80)	P	P
Linseed oil	GO(10)	GO(40)	GO(40)	GO(40)	GO(60)	P	P
(-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -O-) <sub>4</sub>	I	I	LG(100)	I	I	I	P
(-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -O-) <sub>5</sub>	I	I	LG(100)	I	I	I	P
IPM	GTL(10)	GO(40)	LG(100)	GO(60)	LG(100)	GO(40)	GO(80)

GT = Transparent gel, GTL = Translucent gel, GO = Opaque gel, S = Solution, I = Almost insoluble, PG = Partial gel

なった。さらに 80 °C では完全な溶液状態となった。この各温度に対する FT-IR 測定の結果を Fig. 9 に示す。まず溶液状態ではアミド基のカルボニルの伸縮振動が 1670 cm<sup>-1</sup> 付近、ウレア基のカルボニルの伸縮振動が 1650 cm<sup>-1</sup> 付近にブロードなピークとして現れた。一方、ゲル状態ではアミド基は 1640 cm<sup>-1</sup> 付近、ウレア基では 1620 cm<sup>-1</sup> 付近にピークが現れ、溶液状態よりも低波数側にシフトしていることが分かる。このことは、ゲル形成に分子間水素結合が重要であることを示している。ウレタン基、エステル基のカルボニルの伸縮振動はゲル状態でのピークは溶液状態のピークに比べわずかにシフトしているがアミド基、ウレア基のシフトに比べほんのわずかであるためにこの繊維状会合体の主な駆動力はアミド基、ウレア基の水素結合であると考えられる。ウレタン基のゲル化への関与へは次の二つの説を考えることができる。一つはウレタン基の水素結合は非常に弱く、その上このゲル化剤は構造上ポリマー鎖の根元にあるためにポリマー鎖に邪魔され水素結合しにくいということである。もう一つはポリマー鎖が絡まり合うことで分子同士が集合し分子間が近づくことで非常に弱いウレタン基の水素結合でもわずかに関与するのではないかという考えである。どち

らの考えであれ、この繊維状会合体の主な駆動力はアミド基、ウレア基の水素結合であると考えられる。

#### 4. 結 論

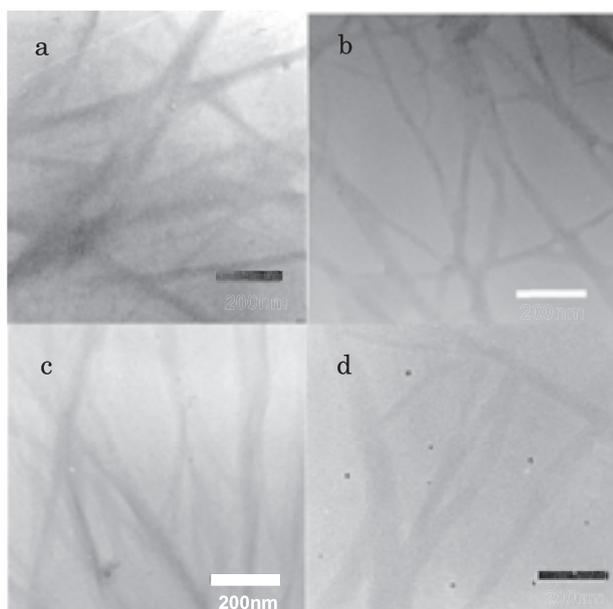
今回用いたオレフィンオリゴマーは安価な工業中間体であるため様々な分野への応用が期待される。そのポリマーに低分子ゲル化駆動セグメントを導入することでゲル化能を付与することができた。もともとポリマーだけではほとんどの溶媒に溶けにくくゲル化能は全くない。しかし、このポリマー鎖に低分子ゲル化駆動セグメントを導入することで溶媒に溶けやすくなりゲル化能が発現した。このことはゲル化駆動セグメントのゲル化能をポリマー鎖が邪魔することなく振る舞っていることを示唆している。さらにゲル化駆動セグメントよりもゲル化能の上昇したポリマー型ゲル化剤についてはポリマー鎖がゲル化を促す働きをしていると考えられる。また TEM や FE-SEM 観察から低分子ゲル化剤と同様にポリマー型ゲル化剤から形成したゲルも 3 次元網目構造を形成しておりこの網目中に溶媒を取り込むことでゲルを形成していると考えられる。さらに低分子ゲル化剤から形成されたゲ

**Table 2** Results of gelation test and minimum gel concentrations (mg/ml) at 25°C

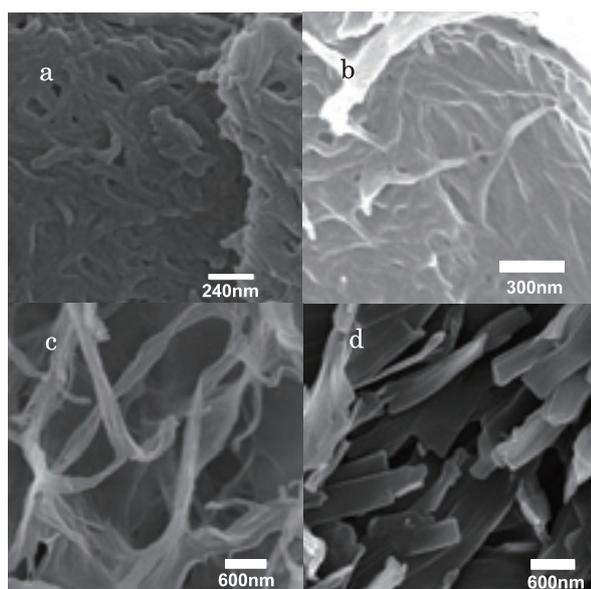
Solvent	FC140OR-2	FC140OR-3	FC140OR-4	FC140OR-5	FC140OR-6	FC140OR-7	FC140OR-8
Hexane	I	GO(40)	I	I	I	I	I
Cyclohexane	GO(60)	LG	I	I	LG(100)	GO(60)	I
1-Propanol	I	I	I	I	I	I	PG(100)
2-Propanol	I	I	I	I	LG(100)	LG(100)	PG(100)
Butanol	I	GO(100)	S	GO(60)	GO(100)	GO(80)	GO(40)
Ethyl acetate	I	I	I	I	I	PG(100)	I
THF	GO(60)	LG	LG(100)	P	PG(100)	LG(100)	GO(100)
1,4-Dioxane	GO(60)	I	LG(100)	P	LG(100)	GO(100)	LG(100)
Toluene	GT(40)	LG	GTL(100)	LG(100)	GTL(80)	GTL(40)	GT(40)
Chlorobenzene	GT(40)	LG	P	LG(100)	LG(100)	GT(40)	GT(40)
Nitrobenzene	GTL(40)	LG	GTL(100)	GTL(60)	GTL(40)	GTL(40)	GTL(40)
DMF	GO(40)	I	LG(100)	LG(100)	LG(100)	LG(100)	VS(100)
DMSO	GT(40)	I	I	P	P	GT(80)	VS(100)
Chloroform	LG	LG	LG(100)	S	P	P	GO(60)
Cyclohexanone	GO(40)	LG	I	GO(100)	GO(100)	GO(80)	GO(60)
Oleic acid	GO(80)	LG	GO(80)	GO(60)	GO(80)	GO(60)	GO(100)
Linoleic acid	GO(80)	LG	GO(80)	GO(60)	GO(80)	GO(40)	GO(60)
Salad oil	GO(40)	VS	VS(100)	S	GO(100)	GO(40)	GO(60)
Silicone oil	GO(40)	GTL(60)	GTL(60)	GTL(40)	GT(40)	GTL(60)	GO(60)
Linseed oil	GO(40)	GO(60)	GTL(40)	GO(60)	GO(80)	GTL(40)	GO(60)
(-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -O-) <sub>5</sub>	I	I	I	LG(100)	I	I	I
IPM	VS	I	VS(100)	VS(100)	VS(100)	GO(60)	GO(100)

GT = Transparent gel, GTL = Translucent gel, GO = Opaque gel, S = Solution,

I = Almost insoluble, PG = Partial gel

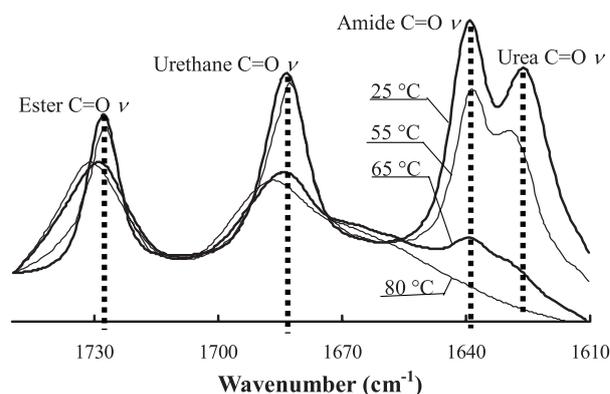


**Fig. 7** TEM images. (a) toluene gel formed by **7**, (b) toluene gel formed by FC140OR-7, (c) toluene gel formed by **2**, (d) toluene gel formed by FC140OR-2.



**Fig. 8** FE-SEM images. (a) 1,4-dioxane gel formed by **7**, (b) toluene gel formed by FC140OR-7, (c) 1,4-dioxane gel formed by **2**, (d) 1,4-dioxane gel formed by FC140OR-2.

ルよりもポリマー型ゲル化剤から形成されたゲルの方が細い繊維状会合体を形成しており、安定で柔軟なゲルを形成できることが確認された。また、FT-IR 測定の結果からこの繊維状会合体の主な駆動力はアミド基、ウレア基の水素結合であることが確認できた。なお、今回合成し



**Fig. 9** Temperature controlled IR spectra of FC140OR-7 (40 mg/ml) in toluene.

たオレフィンオリゴマーを用いたポリマー型ゲル化剤は非常に安定なゲルを形成し、1年経った今もゲルは崩壊することなく形状を保っている。

## 謝 辞

本研究の一部は文部科学省グローバル COE プログラムの助成を受けて実施されたものであり謝意を表す。

## 文 献

1. L. A. Estroff and A. D. Hamilton, *Chem. Rev.*, **104**, 1201 (2004).
2. N. Sangeetha and U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, **34**, 821 (2005).
3. M. George and R. G. Weiss, *Acc. Chem. Res.*, **39**, 489 (2006).
4. F. Fages, *Low Molecular Mass Gelators, Top. Curr. Chem.*, Vol. 256, New York, Springer (2005).
5. R. G. Weiss and P. Terech, *Molecular Gels*, Dordrecht, Springer (2006).
6. D. K. Smith, *Low molecular weight organic gelators, Special Issue, Tetrahedron*, **63**, 7285 (2007).
7. S. Okabe, K. Ando, K. Hanabusa, and M. Shibayama, *J. Polym. Sci. B*, **42**, 1841 (2004).
8. M. Suzuki, C. Setoguchi, H. Shirai, and K. Hanabusa: *Chem. Eur. J.*, **13**, 8193 (2007).
9. M. Suzuki, R. Yanagida, C. Setoguchi, H. Shirai, and K. Hanabusa, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **46**, 353 (2008).
10. K. Hanabusa, K. Hiratsuka, M. Kimura, and H. Shirai, *Chem. Mater.*, **11**, 649 (1999).