

目的別テーマ：有機ナノファーバーの形成と応用

17 年度研究テーマ

15-1-3：L-アミノ酸を基盤とした高分子ゲル化剤の開発

ABSTRACT

On the basis of novel strategy that is the introduction of a low-molecular-weight gelator acting as a gelation-causing segment into polymers, we succeed the development of new poly(propylene glycol)- and poly(ethylene glycol)-based polymer gelators with L-lysine. These gelators can form the organogels in many organic solvents; especially, **3b** is the best gelator among **1-3**. The TEM study indicates that the polymer gelators create a three-dimensional network formed by entanglement of self-assembled nanofibers. From the FT-IR study, the formation of organogels is induced by self-assembly of L-lysine segments via hydrogen bonding and van der Waals interactions.

研究目的

低分子ゲル化剤を高分子へ導入し、ゲル化駆動部位として機能させることによって、油や有機溶媒を効率よくゲル化できる新規高分子有機ゲル化剤の開発を目的とする。

一年間の研究内容と成果

我々は、L-リシン型低分子ゲル化剤をポリプロピレングリコール (PPG) やポリエチレングリコール (PEG) あるいはポリジメチルシロキサン (DMSA) へ導入した新規高分子化合物を合成し、それらの油や有機溶媒に対するゲル化能について検討した。まず、末端に反応性基であるイソシアネート基を持つ L-リシン型低分子ゲル化剤を合成した。これは、L-リシンアルキルエステルと過剰の 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートとの反応から 90% 以上の収率で得ることができた。次に、末端にアミノ基あるいはヒドロキシル基を持つ高分子と反応することで L-リシン型低分子ゲル化剤を含む高分子化合物を合成した。今回、PPG や PEG は平均分子量が約 2000、DMSA は約 950 と 4500 のものを使用した。そして、それらの油や有機溶媒に対するゲル化テストを行なった。

Table 1 は、今回合成した高分子化合物の各種有機溶媒や油類に対するゲル化テストの結果を示す。また、比較のため、低分子ゲル化剤 A、B の結果も示した。表中の数字は、最小ゲル化濃度を示し、1L の溶媒をゲル化させるのに必要なゲル化剤の量を g 単位で示したものである。まず低分子ゲル化剤について、A、B とともに比較的良いゲル化能を示した。また、ドデシルエステルを持つ B の方がより多くの有機溶媒をゲル化できる。

高分子化合物 **1-3** は、多くの有機溶媒や油類に対してゲル化能を持つ。しかしながら、ポリマーセグメントの種類やゲル化剤セグメントまたはゲル化剤とポリマーとの結合様式によってゲル化能が著しく影響されることがわかった。例えば、**1** と **2** を比較すると、ポリマーセグメントが PPG の方が PEG のときよりも多くの溶媒をゲル化する。また、**2** と **3** では、ウレタン結合を通して結合した **3** の方がよいゲル化能を示す。さらに、**3a** と **3b** では、ドデシルエステルのゲル化剤を持つ **3b** のゲル化能が良い。一方、ジメチルシロキサンポリ

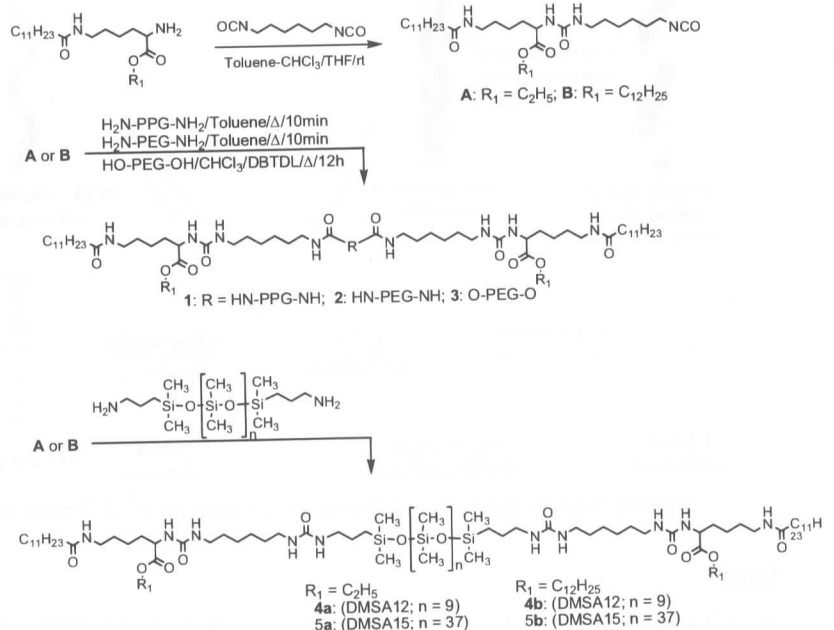


Table 1. Organogelation properties at 25 °C

| Solvents | A | 1a | 2a | 3a | 4a | 5a | B | 1b | 2b | 3b | 4b | 5b |
|-----------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| $^{\circ}\text{C}_6\text{H}_{12}$ | 20 | — | — | — | — | 20 | 5 | 7 | — | 15 | 2 | 3 |
| AcOEt | 10 | 25 | 20 | 15 | 20 | 20 | — | 8 | 15 | 30 | 8 | 7 |
| Acetone | 10 | — | — | 30 | 30 | 40 | — | 8 | — | 30 | 25 | — |
| Cyclohexanone | 20 | 30 | 30 | 20 | 10 | 20 | 30 | 20 | 20 | 15 | 15 | 15 |
| THF | 40 | — | 30 | — | 15 | 35 | — | — | — | 40 | 10 | 20 |
| 1,4-Dioxane | 10 | 15 | 15 | 15 | 20 | 30 | 15 | 15 | 15 | 20 | 15 | 15 |
| Ph-CH ₃ | 5 | 5 | 15 | 30 | 5 | 6 | 15 | 5 | 5 | 20 | 2 | 2 |
| Ph-Cl | 15 | 7 | 25 | 20 | 5 | 7 | 15 | 5 | 15 | 10 | 3 | 3 |
| Ph-NO ₂ | 7 | 7 | 15 | 15 | 15 | 20 | 15 | 20 | 20 | 15 | 7 | 8 |
| DMF | — | — | — | — | — | — | — | 30 | — | 30 | 10 | 10 |
| DMSO | — | — | — | — | — | — | 30 | 35 | 20 | 15 | 25 | — |
| CH ₃ CN | 10 | — | 20 | 20 | 30 | 40 | — | 20 | — | — | — | — |
| Oleic acid | — | — | 50 | — | 20 | 25 | 7 | — | — | 10 | 30 | 20 |
| Linoleic acid | — | — | — | 40 | 20 | 25 | 15 | — | — | 10 | 30 | 20 |
| Salad oil | 10 | — | 50 | 40 | — | — | 30 | 10 | — | 40 | — | — |
| Linseed oil | 10 | — | 50 | 40 | — | — | 15 | 10 | — | 30 | — | — |
| IPM | 15 | 40 | — | 20 | 10 | 30 | 30 | 3 | — | 40 | 8 | 4 |
| Triolein | 25 | — | — | 20 | 40 | — | 15 | 10 | — | 20 | 30 | — |
| PC | 5 | 20 | 30 | 20 | — | — | 15 | 20 | 30 | 20 | — | — |
| TEG | — | 25 | — | 20 | — | — | 30 | — | — | 20 | — | — |
| PEG200 | 15 | 25 | — | 15 | — | — | 15 | — | 50 | 20 | — | — |
| PEG400 | — | 35 | — | 25 | — | — | 25 | 20 | 50 | 20 | — | — |
| MePEG550 | 15 | 25 | — | 15 | — | — | 20 | 20 | 50 | 20 | — | — |
| PPG700 | 15 | — | — | 15 | — | — | 20 | 10 | 50 | 20 | — | — |
| Si4 | — | — | — | — | 30 | 25 | — | — | — | — | — | 15 |
| Si5 | — | — | — | — | 30 | 10 | — | — | — | — | — | 15 |

Values denote minimum gel concentration (MGC, g/L) necessary for gelation. Experimental errors are ± 1 (g/L). INS: almost insoluble; —: non gelation at 50 g/L. PC: propylene carbonate; TEG: tetraethylene glycol; PEG: poly(ethylene glycol); MePEG: poly(ethylene glycol) monomethyl ether; PPG: poly(propylene glycol).

マーを持つ 4-5 は、PPG や PEG の化合物と比べると、そのゲル化能は低くなったが、いくつかの有機溶媒や油類をゲル化できる。特に、化粧品関係によく使われる環状シロキサン系溶媒を効率よくゲル化した。これらの前駆体ポリマーはこのようなゲル化能を持たないことから、これらの高分子ゲル化剤は導入した低分子ゲル化剤部分がゲル化駆動部位として機能していることを示唆する。

このようなゲル化の機構について検討するために、ゲルから調整したサンプルの電子顕微鏡観察を行なったところ、直径が約数十から数百ナノメートルの繊維状会合体が絡み合った 3 次元網目構造が観測された。前駆体ポリマーは溶液あるいはワックス状であり電子顕微鏡観察から 3 次元網目構造は観測されないことから、高分子ゲル化剤で観測された 3 次元網目構造はおもにゲル化駆動部位であるゲル化剤部分の自己集合によって形成された超分子ポリマーであることが考えられる。そこで、ゲル化の駆動力について検討するために、これらの高分子ゲル化剤によって形成された有機ゲルの FT-IR 測定を行なった。その結果、水素結合したアミド基およびウレア基あるいはウレタン基に由来する IR ピークが観測された。一方、ポリマーセグメントに由来する IR ピークは、固体状態、ゲル状態ならびに溶液状態いずれの場合もあまり変化しなかった。このことは、ゲル化の要因が主にゲル化駆動部位の分子間水素結合やファンデルワールス力による自己集合であり、高分子セグメントは補足的な役割を担っていることを示唆する。結果として、形成された超分子ポリマーが 3 次元網目構造形成し、高分子セグメントは超分子ポリマーの架橋点あるいは溶媒を取り込むための空間を提供することで、油や有機溶媒をゲル化する。

展望

今回、低分子有機ゲル化剤を通常の高分子へ導入した新規高分子ゲル化剤の開発に成功した。現在まで、油や有機溶媒を効率よくゲル化できる高分子化合物はほとんど報告されておらず、このような高分子化合物は応用性が広がると期待できる。今後は、他の汎用性高分子をもちいて同様な方法で新規高分子ゲル化剤の開発について検討する。