

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350117

研究課題名(和文)新規ゲル化剤・増粘剤の開発とその実用化に向けての研究

研究課題名(英文)Study on development of new gelators and thickeners and their application

研究代表者

英 謙二 (HANABUSA, Kenji)

信州大学・学術研究院繊維学系・教授

研究者番号：60126696

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,400,000円

研究成果の概要(和文)：5-アミノイソフタル酸や3,5-ジアミノ安息香酸を出発原料にしてゲル化剤や増粘剤の開発に成功した。透過型電子顕微鏡、走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、蛍光顕微鏡を使い、増粘化する場合とゲル化する場合とでは分子集合体の形態に違いがあることを明らかにした。レオロジー測定によってニュートン流体と非ニュートン流体があることを明らかにするとともに、非ニュートン流体を発現する増粘剤についてはチキソトロピー性を調べた。

開発したゲル化剤・増粘剤の実用化を目指し、安価な原料を使った合成法を確立した。非晶性を付与するポリマーとしてポリエーテル、ポリエステル、ポリシロキサンが有望であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：We succeeded in the synthesis of gelators and thickeners from 5-aminoisophthalic acid and 3,5-diaminobenzoic acid. We studied the difference of aggregates of gelation and thickening by transmission electron microscope, scanning electron microscope, atomic force microscope, and fluorescence microscope. We also clarified the existence of Newtonian fluid and non-Newtonian one by rheology and studied the thixotropic behavior of non-Newtonian fluid formed by thickeners.

With practical use in mind, we succeeded in establishment of preparation process. We found that commercially available cheap materials such as polyethers, polyesters, and polysiloxanes were useful for being amorphous.

研究分野：超分子化学

キーワード：ゲル ゲル化剤 ゲル化駆動セグメント 増粘剤 超分子化学

1. 研究開始当初の背景

水や有機溶媒を物理的にゲル化(固化)することのできるゲル化剤は超分子化学の見地に立った学問的興味としてのみでなく、製品に応用しようという実用面でも注目を集めている。低分子化合物によるゲル化の挙動は結晶化と類似している。結晶を溶媒中で加熱すると溶けて均一溶液となる。これを冷やすと溶解度の差に応じて結晶化する。しかし、まれに結晶化の代わりにゲル化する場合があり、これがゲル化剤による物理ゲル化の現象である。結晶化もゲル化も原動力は共に水素結合やファンデルワールス力などの非共有結合的相互作用である。一方、増粘剤は溶媒中で非共有結合的相互作用を通して高分子様の巨大繊維状会合体を形成するために高粘稠物を形成する。このようにゲル化剤や増粘剤によるゲル化、増粘化は機構的にはわかっているが、分子設計はいまだ不可能である。ゲル化剤や増粘剤開発の指針や安価で安全なゲル化剤の開発は急務である。

2. 研究の目的

安全で安価な新規ゲル化剤や新規増粘剤を開発することとその実用化を目的とした。また、化学者であれば誰でもが簡単に合成し利用できるゲル化駆動セグメントをラインアップし、その有用性を証明することを目的とした。ポリマーやオリゴマーにゲル化駆動セグメントを導入し安定なゲルを形成する新規なゲル化剤を開発し実用化を目指した。研究代表者がこれまでに開発した増粘剤を Key Material として新規な増粘剤を開発する。ゲル化剤と増粘剤の作用機構の基本は分子間の非共有結合によって超分子会合体を形成することにあるが、固化物を作るゲル化剤と高粘稠物を形成する増粘剤では巨視的現象が異なる。その機構の違いを明らかにすることにより、増粘剤の分子設計指針を確立することを目的とした。ゲル化剤と増粘剤の工業的ニーズに応えるべく、実用化を目指した。

3. 研究の方法

原料として L-バリンよりはるかに安価な D,L-フェニルアラニンを選んだ。ラセミ体化合物は一般に結晶性がよく、ゲル化能がない。本研究ではラセミ体を出発原料に使うと安価なゲル化剤を開発した。出発原料に D,L-フェニルアラニンを使うと、L-L、D-D、L-D の3種類の光学異性体ができる。L-LとD-Dのそれぞれにはゲル化能があるが、L-LとD-Dの等モル混合物のラセミ体は結晶性がよくゲル化能はない。しかし、L-LとD-DにジアステレオマーのL-Dを混在させて結晶性を防ぐ。

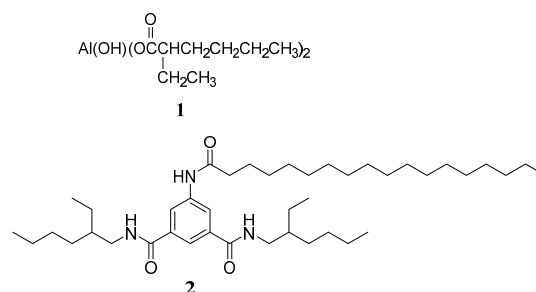
ゲル化駆動セグメントのラインアップと有用性の証明についてはアミノ酸誘導体のゲル化駆動セグメントをもとに α -プロピオラクトン、無水コハク酸、ジソシアナート、

ウンデシレン酸、プロモウンデカン酸を反応させることにより、-OH 基、-COOH 基、-NCO 基、-CH=CH₂ 基、-Br などの官能基を導入したゲル化剤を開発する。

4. 研究成果

(1) 低分子化合物による溶剤の増粘化

低分子化合物の増粘剤の特徴は加熱時に溶媒に容易に溶け、少量の添加で数万 cP の高い粘性を示すことである。また、その粘稠液を加熱すると粘性は劇的に低下し、ほとんど純粋な溶媒と同じ粘性になる。一方、汎用高分子による増粘は溶媒への溶解に長時間を要し、その粘稠液は加熱しても粘性はほとんど低下しない。増粘現象をひき起こす低分子化合物としてはすでに 2-エチルヘキサン酸アルミニウム 1 が知られており、インキの増粘剤として使われている。1 は炭化水素系溶剤に室温で溶解し粘稠溶液を形成する。1 は静電相互作用によって高分子様の会合体を形成するために増粘現象を惹起すると考えられている。工業中間体である安価な 5-アミノイソフタル酸ジメチルを原料に合成した化合物 2 は種々の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、スチレン、軽油などを増粘化した。2 のトルエン溶液 (15 g L⁻¹) の粘度は顕著な温度依存性を示し、20 °C では 38,500 cP の粘稠液が 50 °C では 9,200 cP へと低下した。温度上昇に伴い分子間水素結合が部分的に切れ、高分子様の超分子集合体が解離するので粘性が低下することが分かった。



(2) ポリマー型ゲル化剤の開発

低分子化合物によって形成されるゲルは、長期間放置すると結晶へ転移してしまう場合がある。これはゲルが準安定状態にあるためであり、結晶化は数時間後におこる場合もあれば数年後におこる場合もありそのゲルの安定期間はさまざまである。いずれにしてもゲル化剤の工業的応用を考えると結晶化はゲルの崩壊を意味しており重大な欠点である。一方、ポリマーやオリゴマーは分子量分布や屈曲鎖の運動により結晶化しない。そこで結晶化しないというポリマーやオリゴマーの性質を利用して安定なゲルを形成するゲル化剤を開発した。ゲル化駆動部位をポリマーの一部に共有結合を介して付加させる

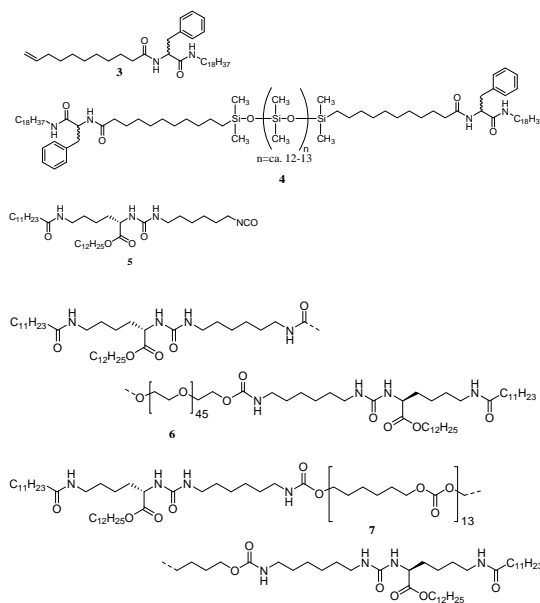
ことにより、ポリマー特有の非結晶性を利用し、結晶化せずに安定なゲルを形成するポリマー型ゲル化剤を開発した。例えば、安価なラセミの D,L-フェニルアラニンから合成した化合物 3 をポリジメチルシロキサンに導入するとポリマー型ゲル化剤 4 が得られた。

ポリマー型ゲル化剤 4 を用いて、化粧品にしばしば利用されているトリス(2-エチルヘキサン酸)グリセロール(極性油)、流動パラフィン(非極性油)、デカメチルシクロペンタシロキサン(シリコンオイル、D5)の三成分の混合溶媒を選び、ゲル化能を調べた。トリス(2-エチルヘキサン酸)グリセロール/流動パラフィン/D5 の混合溶媒(重量比が 10:0:0 から 0:0:10 までの計 66 種)に対する化合物 4 のゲル化テストを行った。ゲル化剤 4 はどの比率の混合溶媒でも 20 mg/mL でゲル化することができた。流動パラフィンの比率が高い混合溶媒では透明ゲル、D5 の比率が高い混合溶媒では白色不透明ゲルとなった。また、トリス(2-エチルヘキサン酸)グリセロールの比率が多い混合溶媒や流動パラフィンと D5 の比率に近い混合溶媒では半透明ゲルとなった。三成分混合溶媒中に占める流動パラフィンの割合が 5~7 割になると透明ゲルを形成した。混合溶媒ゲルが半透明ゲルになるのは D5 が多い時であり、D5 を極端に多く含む混合溶媒では不透明ゲルを形成した。

次に同じ溶媒を使い濃度 20 mg/mL のゲルを作製してゾル-ゲル相転移温度を調べた。相転移温度が一番高かったのは流動パラフィン、D5 の一成分ゲルの時で、66~70 である。トリス(2-エチルヘキサン酸)グリセロールの占める割合が多くなるにつれ相転移温度は低下し、56~60 となった。トリス(2-エチルヘキサン酸)グリセロールの比率が少なくても、流動パラフィンと D5 の比率が同じくらいではゾル-ゲル相転移温度は 61~65 である。純粋の流動パラフィンと純粋の D5 から得られるゲルの相転移温度は同じくらいだが、二つを混ぜることにより相転移温度が低下した。

また、廉価なポリマー材料として両末端に水酸基を有するポリエーテルとポリカーボネートに着目した。イソシナナート基をもつゲル化駆動部位 5 を合成し、水酸基への付加反応によりポリエーテル型ゲル化剤 6 とポリカーボネート型ゲル化剤 7 を開発した。ゲル化駆動部位 5 とポリエーテル型ゲル化剤 6、ポリカーボネート型ゲル化剤 7 のゲル化能を調べた。ゲル化駆動部位 5 のゲル化能と同様に 6 や 7 にも強いゲル化能があることが分かった。5、6、7 の特徴はオレイン酸やリノール酸などの酸性の溶剤やポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのポリエーテル系の液体を数重量%の添加でゲル化できることであった。また、5 に比べ 6 や 7 がゲル中で形成する繊維状会合体は細く、会合体間の空間は大きいことがわかっていいる。これは、6 や 7 におけるゲル化駆動部

位の割合が小さいため繊維状会合体は細くなり、高分子セグメントがゲル化駆動部位同士の密な自己集合化を和らげるため会合体間に大きな空間を生じたと考えられる。この三次元網目構造内に溶媒をトラップすることで、6 や 7 は 5 がゲル化できなかった溶媒をゲル化したと考えられる。



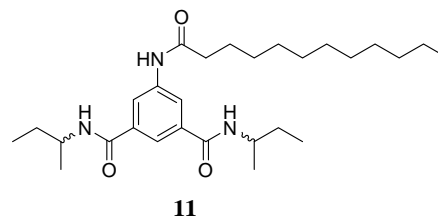
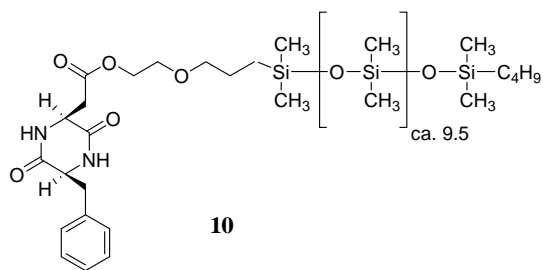
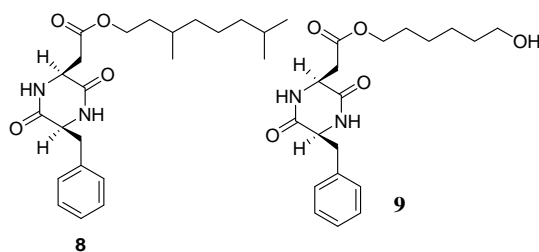
(3) チキソトロピー性を示すゲル化剤

3,7-ジメチルオクチルエステルの環状ジペプチド 8 は優れたゲル化剤であるが、n-ドデシル基のような直鎖アルキル基を導入すると結晶が析出してしまいゲルを形成しない。一方、親水性の 6-ヒドロキシヘキシル基を導入したゲル化剤 9 は純水やアルコール、さらにアルコール水溶液に対してチキソトロピー性のゲルを形成した。チキソトロピー性とは固化状態のゲルに攪拌や振動のような力を加えると構造が破壊されて流動性のゾルになり、そのゾルを静置すると再びゲル化する現象である。チキソトロピーは粘土やコロイド分散系などの高濃度懸濁液に多く観察され、水素結合や分子間相互作用によって形成される三次元的な架橋構造が、せん断によって破壊された後に一定時間静置することで構造を再形成するために生じる。これは等温可逆的な現象で、塗料や接着剤などに応用されている。

また、ポリジメチルシロキサンセグメントを導入したゲル化剤 10 は様々な有機溶媒中でチキソトロピー性を示した。例えばデカン、流動パラフィン、トルエン、キシレン、メシチレン、ミリスチン酸イソプロピル、デカメチルシクロペンタシロキサンなどに対しチキソトロピー性のゲルを形成した。すなわち、ゲル化剤 9、10 から調製されたゲルに攪拌や振動を与えると、速やかにゾルへと変化する。そして、室温下で数分から数時間静置すると再びゲルを形成する。この現象は半永久的に繰返し可能である。ゲル化剤 10 とデカンが

ら調製したデカゲルに初期せん断を加えて完全にゾル化し、その直後に 0~100 /sec の加速と減速せん断を加えるとヒステリシスループが得られた。この後、サンプルを 30 分静置して同様の測定を行なうと曲線が得られた(第2回目)。第1回目の曲線は測定開始直後に小さい山を生じ、第2回目の曲線は大きな山を描いた。これは2回目のせん断加速時に、1回目よりも大きなせん断応力を観察できたことを示す。つまり、30分間の静置中に構造の再形成が生じてゲル化しているものと考えられる。この測定は30分ごとに繰返し何度行っても、第2回目の曲線とほぼ同じ曲線を辿った。この性質を利用すれば、室温下で半永久的にゾル-ゲル転移を起こす製品の開発が期待でき、複数成分を含む化粧品や整髪料などの調製に応用が可能である。さらにゲル化剤 **9**、**10** の特筆すべき点は、それぞれアルコールまたはシリコンオイルに対し透明ゲルを形成することであった。化粧品などへ応用されるゲルは、その意匠性が重要である。白濁などの濁りを生じるゲル化剤では、見た目にも美しくない上、着色などの加工も困難となる。ゲル化剤 **10** は、化粧品等に多用されているものの透明ゲルを作るのが難しいシリコンオイルに対し透明ゲルをするので、化粧品用ゲル化剤への応用が期待される。

また、5-アミノイソフタル酸誘導体 **11** はベンゼン、トルエン、クロロベンゼンに対してチキソトロピー性を示した。回転速度 100 r.p.m での **11** のトルエン溶液 (7 g L^{-1}) の粘度の時間依存性を調べた。粘度の時間分散測定の結果から測定開始時には 1010 cP であった粘度が、時間経過と共に徐々に低下し、約 50 秒後には 610 cP で一定となった。また、**11** のトルエン溶液 (7 g L^{-1}) のヒステリシスループ測定の結果から、せん断速度の上昇時と下降時で曲線にヒステリシスが生じた。このヒステリシスは、せん断速度の上昇時には各プロットにおいて三次元的な会合体の絡まり合いが存在しているため、せん断応力が多少大きくなっているのに対し、せん断速度の下降時にはサンプル中の会合体は二次元的に解けた状態にあるため、せん断速度上昇時よりも下降時でせん断応力が小さくなったと考えられる。すなわち化合物 **11** はチキソトロピー性を持っている。このような粘性の低下、ヒステリシスはニュートン流体である化合物 **2** では見られない。



5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計5件)

- 1) K. Hanabusa, M. Suzuki, Physical gelation by low molecular weight compounds, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有、89, 2016, 174-182. DOI:10.1246/bcsj.20150309
- 2) K. Hanabusa, M. Suzuki, Development of low molecular weight gelators and polymer-based gelators, Polymer Journal, 査読有、46, 2014, 776-782, DOI:10.1038/pj.2014.64
- 3) 英謙二、ゲル化剤に関する最近の動向、高分子、査読有、63, 2014, 180-184
- 4) M. Suzuki, M. Kikuchi, K. Hanabusa, Photocatalytic activity of titanium oxide nano-networks fabricated through Organogel route using L-isoleucine-based gelator, SENI GAKKAISHI, 査読有、70, 2014, 213-217
- 5) 英謙二、ゲル化剤の開発とその特徴、フレグランスジャーナル、査読無、42, 2014, 34-41

[学会発表](計5件)

- 1) 佐野真由、鈴木正浩、英謙二、官能基を含むゲル化剤の特性評価、第63回高分子年次大会、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)、2014年5月29日
- 2) 富田祐樹、英謙二、鈴木正浩、アミン成分をもつL-リシンを基盤とした有機塩型ゲル化剤の特性、第63回高分子年次大会、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)、2014年5月29日
- 3) 吉村飛鳥、鈴木正浩、英謙二、3-アミノ-1-フェニル-2-ブテン-1-オンを含むゲル化剤の開発とホルムアルデヒド検出、第

- 63 回高分子年次大会、名古屋国際会議場
(愛知県名古屋市)、2014 年 5 月 28 日
- 4) 佐々木純平、鈴木正浩、英謙二、L-イソロイシンを基盤とした Eu(III)錯体のゲル化剤の合成と特性評価、第 63 回高分子年次大会、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)、2014 年 5 月 28 日
 - 5) 石丸光男、英謙二、鈴木正浩、カルボン酸系薬物成分を有する二成分系ゲル化剤、第 63 回高分子年次大会、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)、2014 年 5 月 29 日

〔図書〕(計 1 件)

- 1) 英謙二(分担執筆)、NTS 出版、ゲルテクノロジーハンドブック、2014、833(511-516)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

英 謙二 (HANABUSA, Kenji)
信州大学・学術研究院繊維学系・教授
研究者番号：60126696

(2) 研究分担者

鈴木 正浩 (SUZUKI, Masahiro)
信州大学・学術研究院繊維学系・教授
研究者番号：30334915