

機関番号： 32660
 研究種目： 若手研究 (B)
 研究期間： 2009～2011
 課題番号： 21750199
 研究課題名 (和文) 外部からの刺激に応答するジェミニ型界面活性剤の開発とその機能性評価
 研究課題名 (英文) Development and Characterization of Stimulus-Responsive Gemini Surfactants
 研究代表者
 酒井 健一 (SAKAI KENICHI)
 東京理科大学・理工学部・助教
 研究者番号： 20453813

研究成果の概要 (和文)：

外部からの刺激に応答し、分子集合体の形成能や界面吸着能が任意に変化するジェミニ (二鎖二親水基) 型界面活性剤を開発した。カルボン酸、アミン、オキシエチレン鎖、あるいは光重合性基などを分子構造中に組み込むことで、溶液のpH、温度、塩強度などの変化、あるいは光の照射により、界面化学的な物性が変化する界面活性剤を得た。低環境負荷を特長とするジェミニ型界面活性剤に刺激応答性も付与できたことで、新たな機能性有機材料として利用展開されることを期待する。

研究成果の概要 (英文)：

Stimulus-responsive gemini surfactants have been developed in this research project. The stimulus-responsive groups include carboxylic acid, amine, oxyethylene, and photo-polymerizable units, and these surfactants exhibit pH, temperature, ionic strength, and photo responsive nature in their aqueous solutions. It is anticipated that these surfactants will find applications as stimulus-responsive and environmentally friendly smart organic materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野： 化学

科研費の分科・細目： 材料化学・有機工業材料

キーワード： 界面活性剤・分子集合体・刺激応答

1. 研究開始当初の背景

(1) ジェミニ (双子) 型界面活性剤とは、通常の一鎖一親水基型界面活性剤 2 分子を連結基でつなげた有機材料である。その一般的な特徴として、極めて低い臨界ミセル濃度 (cmc) を有しているにも関わらず良好な水溶解性を示すこと、また、表面張力の低下能や気泡の安定性にも優れるといったことが報告されており、少量の添加で従来型以上の機能を発現できる環境調和型の

次世代材料として注目を集めている。

(2) 外部環境 (pH・温度・塩強度など) の変化、あるいは光を照射することによって構造が変化する両親媒性物質は近年、次々と開発されている。実験条件を適切に設定すれば、外部環境の変化 (刺激) に応答して両親媒性物質の極性 (すなわち親水性・疎水性のバランス) も変化し、分子集

合体の形成能や界面への吸着能に有意な変化が生じる。

(3) コロイド・界面化学、あるいは機能性有機材料の研究分野において、外部からの刺激に応答するジェミニ型界面活性剤の開発およびその機能性評価に注目が集まっている。

(4) 刺激応答性のジェミニ型界面活性剤として比較的早い時期から注目されてきたのは、アズベンゼンやスチルベンといった光応答性官能基を連結基として導入した化合物である。また、酸化還元反応の結果として連結基（ジスルフィド結合）が解裂あるいは再結合するジェミニ型界面活性剤も報告されている。これらジェミニ型界面活性剤の刺激に対する応答性（さらにはその可逆性）は極めて優れていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、外部からの刺激に応答し、会合体形成能や界面吸着能が任意に変化するジェミニ型界面活性剤の創製をめざした。ジェミニ型界面活性剤の有する特長を生かしつつ、低環境負荷でしかも汎用性に優れた高機能界面活性剤の開発をめざした。

3. 研究の方法

(1) 本研究課題では、汎用性が高く、しかも低環境負荷な官能基（例えばアミン、カルボン酸、オキシエチレン鎖など）を分子構造中に組み込むことで、外部からの刺激に応答するジェミニ型界面活性剤を得た。具体的には、以下の化合物群（構造式を図1に示す）を検討対象に設定した。これらの界面活性剤は、外部からの刺激によりその物理化学的性質が変化することはもとより、少量の添加でも界面化学的な機能を十分に発現できる分子設計になっている。

① オレイン酸を出発原料として合成したカルボン酸導入ジェミニ型界面活性剤（pH応答性）（図1a）

② オレイン酸を出発原料として合成したオキシエチレン鎖導入ジェミニ型界面活性剤（温度応答性）（図1b）

③ 陽イオン種と陰イオン種の水中混合によるジェミニ型界面活性剤複合体（pH応答性）（図1c）

④ 光重合性基を有する陽イオン性ジェミニ型界面活性剤（光応答性）およびそれを用いて調製されたカプセル状の分子集合体（塩強度応答性）（図1d）

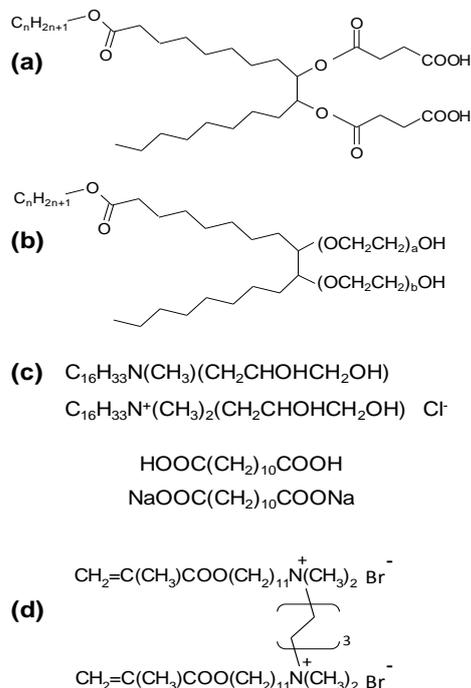


図1 化学構造式

(2) 上記①～④の化合物群について、それらの希薄水溶液物性（界面吸着能と分子集合体形成能）を評価した。具体的には、表面張力、ピレン蛍光、動的光散乱（DLS）等の各種測定を行ったと同時に、分子集合体の形状を透過型電子顕微鏡（TEM）観察により評価した。また、一部の化合物については、界面活性剤の濃厚水溶液物性についても評価した（目視・偏光顕微鏡観察・小角X線散乱（SAXS）測定等を実施）。

(3) 上記(2)の項目について、外部刺激を与える前後でそれぞれの測定を行い、化合物群①～④の刺激応答性を評価した。

(4) 上記④の化合物については、水中で有機（メラミンホルムアルデヒド MF）微粒子に吸着させた後、界面活性剤の光重合と MF 微粒子の酸溶解を経ることでカプセル状の分子集合体を調製した。ここで得られたカプセル状の分子集合体について、サイズ変化の塩強度依存性を DLS 測定により評価した。

4. 研究成果

(1) オレイン酸を出発原料として合成したカルボン酸導入ジェミニ型界面活性剤

① 各 pH における溶解状態を確認し、希薄水溶液物性の測定条件を pH 9 に決定した。この pH において当該の界面活性剤は分子溶解し、溶液は無色透明となった。一方、溶液の液性が酸性から中性の領域においては、当該の界面活性剤は不溶化した。

② 図2にNaCl (10 mM) 添加系の表面張力測定結果を示す。アルキル鎖が長くなるとcmcは低下した。またGibbsの吸着式から分子占有面積を算出すると、アルキル鎖が長いほど界面活性剤が気/液界面に密にパッキングしていることがわかった。これはアルキル鎖間の疎水性相互作用が鎖長の増加に伴って強化されたためである。ピレン蛍光測定からもほぼ同値のcmcが見積もられた。またDLS測定から、 $n=6, 8$ のサンプルについては直径1~3 nmのミセル、 $n=10$ のサンプルでは直径10~20 nmの分子集合体形成が確認された。

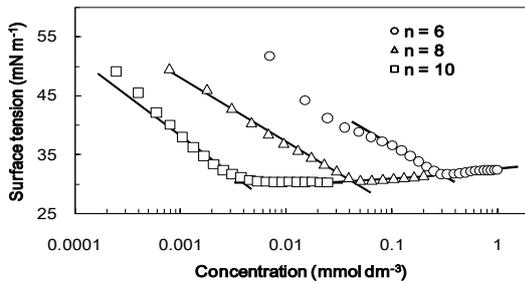


図2 カルボン酸導入ジェミニ型界面活性剤の表面張力 - 濃度曲線

③ pH7で当該の界面活性剤による不溶性単分子膜を調製した。表面圧-分子面積等温線の測定結果から、アルキル鎖の長いものほど秩序性の高い不溶性単分子膜を形成することがわかった。さらに $n=8$ のサンプルについて赤外外部反射測定を行ったところ、界面に存在する分子数が増加するのに伴い、アルキル鎖はゴーシュ構造からトランス構造へと変化していくことがわかった。すなわち、気/液界面に存在する分子数が増加するほど、アルキル鎖は直立に配向していくことが示唆された。

④ 以上のように、オレイン酸を出発原料として合成したカルボン酸導入ジェミニ型界面活性剤はアルカリ性の水溶液中で良好な界面活性能(界面吸着能と分子集合体形成能)を有している一方で、酸性ないし中性の実験条件下では実質的に不溶化し、気/液界面に不溶性の単分子膜を形成することが示された。

(2) オレイン酸を出発原料として合成したオキシエチレン鎖導入ジェミニ型界面活性剤

① 上記界面活性剤の曇点を希薄な濃度領域(1 wt%)で測定したところ、 $a+b=30$ のサンプルは 69°C 、 $a+b=20$ のサンプルは 45°C 、 $a+b=10$ のサンプルは室温以下であった。オキシエチレン鎖が短くなるほど、界面活性剤の親水性が低下することを意味

している。

② $a+b=20$ と 30 のサンプルについて、希薄水溶液物性を 25°C で評価した。表面張力を測定すると、cmcは μM オーダーまで低下しており良好な界面活性能が示された。また、これらの界面活性剤は水溶液中で直径10 nm程度の球状ミセルを形成した。

③ $a+b=20$ のサンプルについて、温度-濃度相図を作成したところ、ミセル溶液相の他にラメラ液晶相の形成が示唆された。このような相挙動は界面活性剤の臨界充填パラメータに基づき理解される。

④ 以上のように、オレイン酸を出発原料として合成したオキシエチレン鎖導入ジェミニ型界面活性剤は低環境負荷かつ汎用的であることはもとより、温度に依存した分子集合体形成能を有することが示された。

(3) 陽イオン種と陰イオン種の水中混合によるジェミニ型界面活性剤複合体

① ジェミニ型界面活性剤の合成は容易ではなく、簡便な手法で同等な性質を有する両親媒性物質を得ることができれば魅力的な機能性有機材料となる。そこで、陽イオン種(三級アルキルアミンあるいはアルキル四級アンモニウム塩)と陰イオン種(アルキルジカルボン酸)の水中混合によりイオン対を形成させ、ジェミニ型界面活性剤と構造的に類似した複合体の調製を試みた。

② 核磁気共鳴および質量スペクトルの結果より、上記の陽イオン種と陰イオン種は2:1のモル比で水中混合されると、化学量論的な複合体を形成することが示唆された。ここで、陰イオン種1分子は陽イオン種2分子を橋掛けする役割を担っており、結果として、ジェミニ型界面活性剤と類似な構造を有する複合体を形成していることが示唆された。

③ 図3に表面張力の測定結果を示す。陽イオン種(アルキル四級アンモニウム塩)を単独で系に添加した場合よりも、複合体の方が表面張力は全濃度領域で低下し、cmcも有意に低下した。すなわち、陰イオン種1分子と陽イオン種2分子から成る複合体は、界面化学的な物性という点でもジェミニ型界面活性剤と類似な性質を有していることが示された。

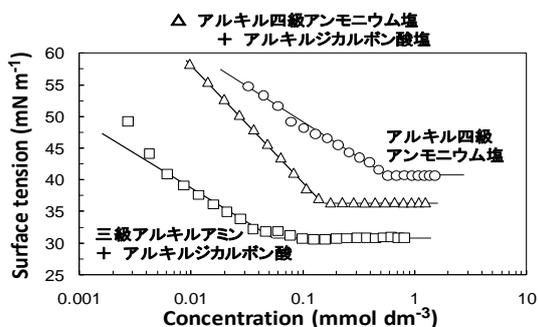


図3 陽イオン種と陰イオン種の混合系における表面張力 - 濃度曲線

④ 本研究で使用した陽イオン種（三級アルキルアミン）と陰イオン種（アルキルジカルボン酸）は pH に応じてその解離状態が変化する物質である。そのため、pH を変化させることで複合体の形成と崩壊を制御し、界面活性能もそれに伴い有意に変化することがわかった。すなわち、本研究で調製されたジェミニ型界面活性剤と類似な複合体は pH 応答性を示す機能性有機材料と認められる。

（4）光重合性基を有する陽イオン性ジェミニ型界面活性剤およびそれを用いて調製されたカプセル状の分子集合体

① 光重合性基を有する陽イオン性ジェミニ型界面活性剤を合成した。この界面活性剤は水溶液中で MF 微粒子の表面に吸着層を自発形成した。ここに紫外光を照射すると、吸着していた界面活性剤分子が光重合し、MF 微粒子の表面で高分子薄膜を得ることができた。すなわち、当該の界面活性剤は光の照射に応答して、その物理化学的性質が変化したことになる。

② 上記①の操作に引き続き、MF 微粒子（コア）を酸で溶解させると高分子薄膜（シェル）のみが残ったカプセル状の分子集合体を得ることができた。

③ 上記②で調製されたカプセル状の分子集合体は、塩強度の変化に応じてそのサイズが有意に変化した。DLS による測定結果を図 4 に示す。溶液中の塩強度が上昇すると、分子集合体のサイズは減少した。このような変化は、分子集合体を構成している四級アンモニウム基間の静電的な相互作用に基づくと考えられる。

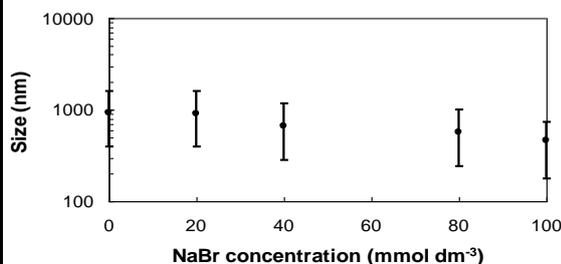


図4 カプセル状分子集合体サイズの塩強度依存性

④ 上記③までで調製されたカプセル状の分子集合体は、塩強度の変化に応じてそのサイズも変化するため、塩強度応答性の有機材料と認められる。この性質を利用して、カプセル内部に取り込まれた水溶性物質の徐放性試験を行ったところ、塩強度が低い（すなわち、カプセル状の分子集合体が大きくなる）ときの方が速やかに放出されることがわかった。以上の結果は、当該の分子集合体が刺激応答性のスマートカプセルとして機能する可能性を示している。

（5）以上、本研究を総括すると、アミン、カルボン酸、あるいはオキシエチレン鎖といった官能基を導入することで、低環境負荷を特長とするジェミニ型界面活性剤の利点を損なうことなく、外部からの刺激応答性もそこに付与することができたといえる。本研究課題においては、刺激応答性ジェミニ型界面活性剤の物理化学的な物性評価を中心に進めてきたが、外部からの刺激に応じた有用物質（薬剤・香料剤等）の捕捉・放出システムの構築、あるいは界面（気/液、液/液、固/液等）のスマート修飾といった分野の発展に際し、今回得られた知見が活用されることを期待する。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

① H. Sakai, Y. Okabe, K. Tsuchiya, K. Sakai, M. Abe, Catanionic Mixtures Forming Gemini-like Amphiphiles, *J. Oleo Sci.* **2011**, *60*, 549-555. (査読有)

② K. Sakai, N. Umemoto, W. Matsuda, Y. Takamatsu, M. Matsumoto, H. Sakai, M. Abe, Oleic Acid - Based Gemini Surfactants with Carboxylic Acid Headgroups, *J. Oleo Sci.* **2011**, *60*, 411-417. (査読有)

③ K. Sakai, K. Izumi, H. Sakai, M. Abe, Polymerizable Gemini Surfactants at Solid/Solution Interfaces: Adsorption and Polymerization on Melamine Formaldehyde Particles and Capsule Fabrication, *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, *343*, 491-495. (査読有)

〔学会発表〕（計 8 件）

- ① 古川由実・高松雄一朗・酒井健一・酒井秀樹・阿部正彦：オレイン酸にオキシエチレン鎖を導入した非イオンジェミニ型界面活性剤の水溶液物性
2011年度材料技術研究協会討論会
2011年12月2日：東京理科大学
- ② N. Umemoto, Y. Takamatsu, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe
Oleic Acid - Based Gemini Surfactants with Carboxylic Acid Headgroups
The 4th Asian Conference on Colloid and Interface Science, 2011年11月24日
National Cheng Kung University（台湾）
- ③ 梅本直・高松雄一朗・酒井健一・酒井秀樹・阿部正彦：カルボン酸基を有するオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の界面化学物性
第63回コロイドおよび界面化学討論会
2011年9月8日：京都大学
- ④ Y. Furukawa, Y. Takamatsu, T. Ogawa, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe
Physicochemical Properties of Novel Oleic Acid-Based Heterogemini Surfactants with Polyoxyethylene Headgroups
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2010年12月17日
Hawaii Convention Center（米国）
- ⑤ 古川由実・高松雄一朗・酒井健一・酒井秀樹・阿部正彦：オレイン酸にオキシエチレン鎖を導入した非イオンジェミニ型界面活性剤の希薄水溶液物性
2010年度色材研究発表会
2010年11月5日：タワーホール船堀
- ⑥ 泉恵子・酒井健一・酒井秀樹・阿部正彦：重合性ジェミニ型界面活性剤を利用した中空粒子の調製およびその高機能化
2009年度材料技術研究協会討論会
2009年12月5日：東京理科大学
- ⑦ 泉恵子・酒井健一・酒井秀樹・阿部正彦：重合性ジェミニ型界面活性剤を利用した中空粒子の調製および高機能化
第62回コロイドおよび界面化学討論会
2009年9月17日：岡山理科大学
- ⑧ 酒井健一・泉恵子・小椋孝介・酒井秀樹・阿部正彦：重合性ジェミニ型界面活性剤：水中における分子集合体構造の固定化およびその応用展開
日本油化学会第48回年会
2009年9月10日：名古屋工業大学

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
酒井 健一 (SAKAI KENICHI)
東京理科大学・理工学部・助教
研究者番号：20453813
- (2) 研究分担者
該当者なし
- (3) 連携研究者
該当者なし