

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18350115
 研究課題名（和文） ゲル化駆動セグメントの合成とそれを利用したポリマー型ゲル化剤の開発、及び機能評価

研究課題名（英文） Preparation of gelation-causing segments, development of polymer type of gelators containing the segments and their function evaluation

研究代表者

英 謙二 (HANABUSA KENJI)
 信州大学・大学院総合工学系研究科・教授
 研究者番号：60126696

研究成果の概要：私たちがこれまで開発してきた特に強いゲル化能を示すゲル化剤の構造をもとに、官能基を有する新規なゲル化駆動セグメントを合成した。非晶性のポリマーあるいはオリゴマーとして安価な工業中間体であるポリウレタン原料の種々のポリジオールを利用した。開発したポリマー型ゲル化剤は汎用溶媒に対し良好なゲル化能を確認した。ポリマー型ゲル化剤であるので結晶化することはなく、半永久的に安定なゲルを形成した。化粧品用のゲル化剤として有用であることを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2007年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
年度			
年度			
総計	13,300,000	3,990,000	17,290,000

研究分野：超分子化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子化学・繊維材料

キーワード：ゲル、ゲル化剤、物理ゲル、ポリマー、水素結合

1. 研究開始当初の背景

最近、水や有機溶媒を物理的にゲル化(固化)することのできる低分子化合物が報告されている。このような化合物はゲル化剤と呼ばれ、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。実際、廃油固化剤、制汗商品、流出油処理剤として実用化されている。申請者は10年以

上前から、低分子ゲル化剤の開発を研究テーマとしてきた。しかし、低分子ゲル化剤によって形成されるゲルは準安定状態にあり、長期間放置すると結晶へ転移してしまう場合がある。この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が、いずれにしろ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。このように研究開始当時の背景は、半永久的にゲルを保ち続けるゲル化剤の開発は非常に重要な研究課題であった。

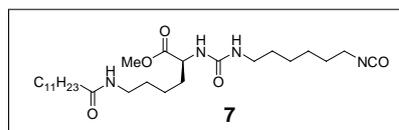
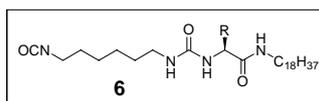
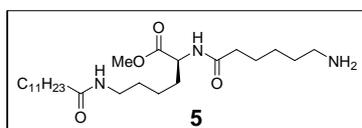
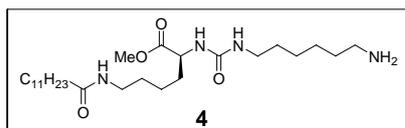
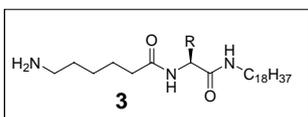
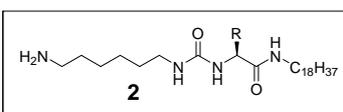
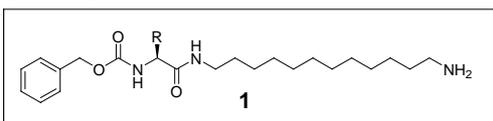
2. 研究の目的

本研究では、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という事実を利用して安定なゲルを形成するゲル化剤を開発することを目的とした。すなわち、(a)水素結合や疎水性相互作用などの非共有結合をとおして液体をゲル化するゲル化駆動としての機能と(b)非晶性のポリマー（あるいはオリゴマー）は溶液中から結晶化しないという現象に着目し、これらの二つの機能を結合させた結晶へ転移しない安定なゲルを形成するゲル化剤ポリマーの合成を目的とする。具体的には、(b)の機能を有する非晶性のポリマーあるいはオリゴマーを(a)の機能をもつゲル化駆動部位を共有結合でつなげることにより、ゲル化駆動部位の自己集合性と高分子の非晶性という一見、相矛盾する二つの機能を階層化させた新規なポリマー型ゲル化剤を開発しようとするものである。

3. 研究の方法

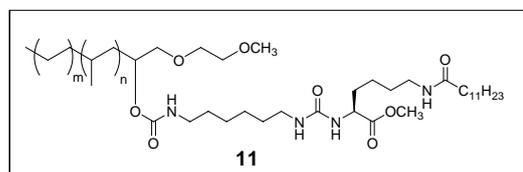
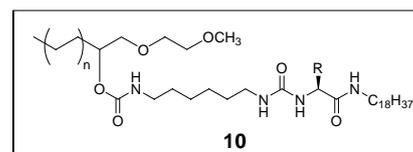
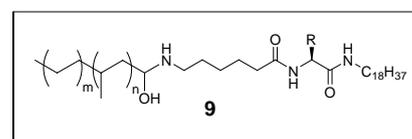
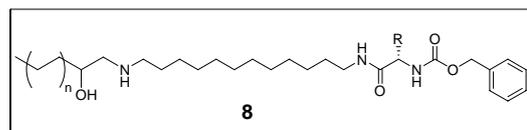
(1) 新規なゲル化駆動セグメントの合成

官能基としてアミノ基を有する新規なゲル化駆動セグメント(1~5)やイソシアネート基を有する新規なゲル化駆動セグメント(6,7)を合成した。合成したゲル化駆動セグメントには強いゲル化能があることが分った。



(2) 新規なポリオレフィン型ゲル化剤の合成

非晶性のポリマーあるいはオリゴマーとして片末端官能性ポリオレフィンを利用した。片末端官能性ポリオレフィンにはFI触媒を使うラジカル重合により大量に製造されており、極めて安価である。エポキシ基を有する片末端官能性ポリオレフィンにゲル化駆動セグメント1や2を付加させることによりポリオレフィン化合物8や9を合成した。また、水酸基を有する片末端官能性ポリオレフィンにイソシアネート基をもつゲル化駆動セグメント6や7を付加させるとポリオレフィン化合物10や11が得られる。片末端官能性ポリオレフィンには上記以外にも構造の異なるものあるいは平均分子量の異なるものなど幾つかのタイプがあり、多数のポリオレフィン型ゲル化剤を合成した。



(2) ゲル化剤としての機能評価

合成したゲル化駆動セグメントやポリオレフィン型ゲル化剤のキャラクタリゼーションのために顕微赤外スペクトルメータ、核磁気共鳴スペクトルメータ、元素分析装置を使い行った。ポリオレフィン型ゲル化剤の分子量分布はMALDI-TOF-MASを用い、その溶液粘性は粘度測定装置によ

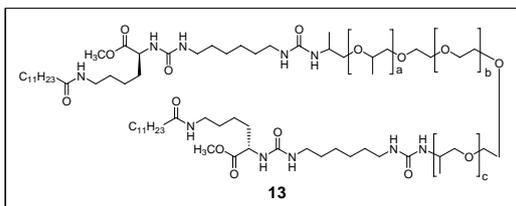
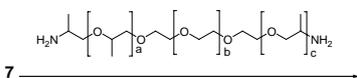
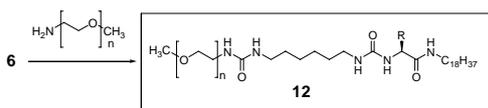
り測定した。

また、様々な溶媒、溶剤に対するゲル化テストを行い、そのゲル化能を調べた。ゲル化するものについては25℃におけるゲル化の最小必要添加量（最小ゲル化濃度）を決定した。化粧品製造に多用されている流動パラフィン、トリカプリリン、トリオレイン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンについては香料などの第三成分を加えゲル化能を詳細に調べた。

また、ポリオレフィン型ゲル化剤によって形成されるゲルのゾルへの熱転移時の熱力学的エンタルピー変化を熱量測定装置（本研究課題で購入した設備備品）で測定した。本装置により、ポリオレフィン型ゲル化剤の熱安定性を調べることができた。物理ゲル化に際してはゲル化剤分子の自己集合により超分子構造体が形成されるので、透過型電子顕微鏡や走査型電子顕微鏡を使い、超分子構造体を観察した。ゲル化の直接の要因となる三次元網目構造がいかなる非共有結合によって作り上げられるのかを顕微赤外スペクトルメータや核磁気共鳴スペクトルメータを使い明らかにした。

(3) 新規なポリエーテル型ゲル化剤の開発

新たなポリエーテル型ゲル化剤の開発を行った。アミノ基を有するポリエーテルにゲル化駆動セグメント**6**や**7**を付加させるとによりポリエーテル型ゲル化剤**12**や**13**を合成した。ここで**13**の合成に用いたポリエーテルはJEFFAMINE®という界面活性剤であり、極めて安価に入手でき実用化を考える上で有用な原料である。

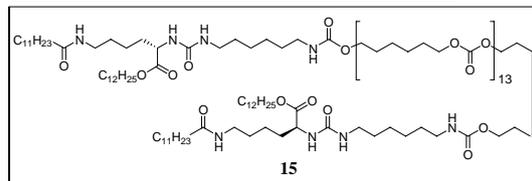
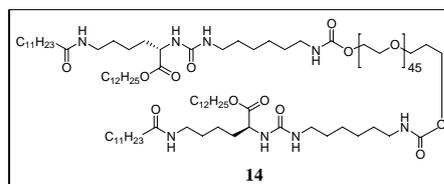


骨格となるポリエーテルは水溶性なので合成されたポリエーテル型ゲル化剤は水をゲル化できるヒドロゲル化剤であることが判明した。水もまた化粧品に多用されてい

る溶媒であるので、ポリエーテル型ゲル化剤は水分散系の化粧品原料としてのポテンシャルが高い。また、ポリエーテル型ゲル化剤のヒドロゲルのゾル・ゲル転移時の熱力学的エンタルピー変化を熱量測定装置で測定した。

4. 研究成果

低分子化合物によって形成されるゲルは準安定状態にあり、長期間放置すると結晶へ転移してしまう場合がある。この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が、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することができる。筆者はこれまで開発してきた低分子ゲル化剤の骨格をゲル化駆動セグメントに盛り込み、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、結晶化せずに安定でしかも透明均一なゲルを形成するポリマー型ゲル化剤を開発した。



(1) ポリエーテル型、ポリカーボネート型、ポリオレフィン型ゲル化剤

次に、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セグメント**7**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**(14)**とポリカーボネート型ゲル化剤**(15)**を開発した。ゲル化駆動セグメント**7**とポリエーテル型ゲル化剤**(14)**、ポリカーボネート型ゲル化剤**(15)**のゲル化能を表1に示す。表中の数値はゲル化に必要なゲル化剤の最小添加量(g L⁻¹)である。ゲル化駆動セグメント**7**のゲル化能と同様に**14**や**15**にも強いゲル化能があることがわかる。**7**、**14**、**15**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る。

最も安価なポリマーはポリエチレン、ポリプロピレンであろう。M社のFI触媒で製造されているエチレン・プロピレン共重合体をポリマーセグメントに選びポリオレフィン型ゲル化剤 **11** を合成した。**11** はシクロヘキサン、トルエン、1,4-ジオキサン、DMF、DMSO、オレイン酸、サラダ油などを数重量%の添加でゲル化した。

表1 ゲル化駆動セグメント **7** とポリマー型ゲル化剤 **14**、**15** のゲル化能

溶媒	7	14	15
シクロヘキサン	5	15	10
メタノール	沈殿	沈殿	25
シクロヘキサノン	30	15	40
アセトン	沈殿	30	20
酢酸エチル	沈殿	30	40
1,4-ジオキサン	15	20	15
ニトロベンゼン	15	15	15
DMSO	30	15	15
PC	15	20	10
オレイン酸	7	10	40
リノール酸	15	10	20
シリコンオイル	粘性	20	40
アマニ油	15	30	30
ミリスチン酸 iPr	30	40	40
トリオレイン	15	20	20
PEG200	15	20	15
PEG400	25	20	10
MePEG350	20	20	15
MePEG550	20	20	15
PPG700	20	20	10
PPG1000	30	20	10

数値は 25℃における最小ゲル化濃度 (g/L)

(2) ポリシロキサン型ゲル化剤

次に結晶化を妨げるためのセグメントとして選んだポリマーは屈曲性に富むポリジメチルシロキサンである。ゲル化駆動セグメント **16** を使いヒドロシリル化反応によってポリジメチルシロキサンに結合させたポリマー型ゲル化剤 **17** を合成した。そのゲル化能を表 2 に示す。表中には形成されたゲルの外観とゲル化に必要なゲル化剤の最小添加量 (g/L) を示した。ゲル化駆動セグメント **16** の性質を反映して **17** にも強いゲル化能があることがわかる。これはバックボーンとして存在するポリシロキサンがゲル化駆動セグメント間の自己会合を妨げないことを示

唆している。また、**16** の形成するゲルの多くは不透明か半透明であるのに対して **17** はほとんどの溶媒に対して透明ゲルを形成した。図 2 は **16** と **17** によって形成されたエタノールゲルを比較した写真である。**16** は可視光を散乱する大きなサイズの網目構造を形成するため不透明ゲルになるけれども、**17** はポリシロキサンの立体障害のために大きなサイズの網目構造にまでは成長できず、透明ゲルを形成すると考えられる。

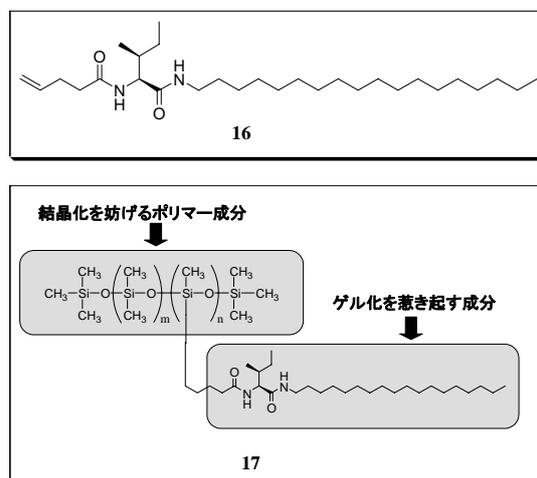


表2 ゲル化駆動セグメント **16** とポリマー型ゲル化剤 **17** の形成するゲルの比較

溶媒	16	17
DMSO	半透明 (7)	透明 (7)
DMF	不透明 (13)	不透明 (7)
エタノール	不透明 (12)	透明 (10)
1-PrOH	半透明 (19)	透明 (13)
アセトン	不透明 (7)	透明 (5)
酢酸エチル	不透明 (9)	透明 (5)
トルエン	透明 (11)	透明 (25)
灯油	不透明 (5)	透明 (5)

カッコ内の数値は 25℃における最小ゲル化濃度 (g/L)



図1 ゲル化剤 **16** によって形成されたエタノールゲル(左)とポリマー型ゲル化剤 **17** によって形成されたエタノールゲル(右)

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 23 件)

- ① 星沢裕子、小河睦、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二、永井直、中井一宙(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)、繊維学会誌, 65 巻 103-109, 2009、査読有
- ② M. Suzuki, M. Yumoto, H. Shirai, K. Hanabusa, (Supramolecular Gels Formed by Amphiphilic Low-Molecular-Weight Gelators of N^α , N^ϵ -Diacyl-L-Lysine Derivatives), *Chem. Eur. J.* 14, 2133-2144, 2008, 査読有
- ③ M. Suzuki, R. Yanagida, C. Setoguchi, H. Shirai, K. Hanabusa, (New Polymer Organogelators with L-Isoleucine and L-Valine as a Gelation-Causing Segment: Organogelation by a Combination of Supramolecular Polymer and Conventional Polymer), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 46, 353-361, 2008, 査読有
- ④ M. Suzuki, M. Yumoto, H. Shirai K. Hanabusa, (A family of low-molecular-weight organogelators based on N^α, N^ϵ -diacyl-L-lysine: Effect of alkyl chains on their organogelation behaviour), *Tetrahedron*, 64, 10395-10400, 2008, 査読有
- ⑤ Y. Chen, B. Li, X. Wu, Z. Zhu, M. Suzuki, K. Hanabusa, (Hybrid silica nanotubes with chiral walls), Y. Yang, *Chem. Commun.*, 49, 48-4950, 2008, 査読有
- ⑥ Y. Yang, M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, (Control of Mesoporous Silica Nanostructures and Pore-Architectures Using a Thickener and a Gelator), *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 581-587, 2007, 査読有
- ⑦ M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, (Supramolecular Hydrogel Formed by Glucoheptonamide of L-Lysine: Simple Preparation and Excellent Hydrogelation Ability), *Tetrahedron*, 63, 7302-7308, 2007, 査読有
- ⑧ Y. Yang, M. Nakazawa, M. Suzuki, H. Shirai, K. Hanabusa, (Fabrication of helical hybrid silica bundles), *J. Mater. Chem.* 17, 2936-2943, 2007, 査読有
- ⑨ M. Suzuki, C. Setoguchi, H. Shirai, K. Hanabusa, (Organogelation by Novel Polymer Organogelators with L-Lysine Derivative: The Formation of a Three-Dimensional Network Consisting of Supramolecular Polymer and Conventional Polymer), *Chem. Eur. J.* 13, 8193-8200, 2007, 査読有
- ⑩ M. Suzuki, T. Sato, H. Shirai, K. Hanabusa, (Cationic surfactant-triggered formation of a supramolecular hydrogel by a negatively charged L-valine derivative), *New J. Chem.*, 31, 69-74, 2007, 査読有
- ⑪ M. Suzuki, H. Saito, H. Shirai, K. Hanabusa, (Supramolecular Organogel Formation Triggered by Acid-Base Interaction in Two-Component System Consisting of L-Lysine Derivative and Aliphatic Acids), *New J. Chem.* 31, 1654-1660, 2007, 査読有
- ⑫ M. Suzuki, Y. Nakajima, T. Sato, H. Shirai, K. Hanabusa, (Fabrication of TiO_2 using L-lysine-based organogelators as organic templates: control of the nanostructures), *Chem. Commun.*, 377-379, 2006, 査読有
- ⑬ Y. Yang, M. Suzuki, H. Fukui, H. Shirai, K. Hanabusa, (Preparation of Helical Mesoporous Silica and Hybrid Silica Nanofibers Using Hydrogelator), *Chem. Mater.* 18, 1324-1329, 2006, 査読有
- ⑭ M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, (Poly(dimethylsiloxane)-Based Polymer Organogelators with L-Lysine Derivatives as a Organogelation-Causing Segment), *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 44, 3817-3824, 2006, 査読有
- ⑮ Y. Yang, M. Suzuki, S. Owa, H. Shirai, K. Hanabusa, (Control of helical silica nanostructures using a chiral surfactant), *J. Mater. Chem.* 16, 1644-1650, 2006, 査読有
- ⑯ M. Suzuki, T. Sato, H. Shirai, K. Hanabusa, (Powerful low-molecular-weight gelators based on L-valine and L-isoleucine with various terminal groups), *New J. Chem.* 30, 1184-1191, 2006, 査読有

- ⑰ K. Hanabusa, T. Numazawa, S. Kobayashi, M. Suzuki, H. Shirai, (Preparation of metal oxide Nanotubes Using Gelators as Structure-Directing Agents), *Macromol. Symp.*, 235, 52–56, 2006, 査読有

[学会発表] (計75件)

- ① 星沢裕子、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二 (チキソトロピー性を示すシロキサン含有ゲル化剤の開発)、日本化学会第88春季年会、2008. 3. 28、東京
- ② 岸幸代、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二 (L-イソロイシンおよびL-バリンを基盤とした高分子型ゲル化剤の開発)、日本化学会第88春季年会、2008. 3. 28、東京
- ③ 瀬戸口千穂、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二 (L-リシン誘導体を有するポリエステル系高分子有機ゲル化剤)、第57回高分子学会年次大会、2008. 5. 30、横浜
- ④ 丸山祐佳里、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二、(L-アミノ酸エステルの有機塩型低分子ゲル化剤) 第57回高分子学会年次大会、2008. 5. 29、横浜
- ⑤ 谷村咲、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二、(両性イオン型低分子ゲル化剤の開発とゲルの評価) 第57回高分子学会年次大会、2008. 5. 29、横浜
- ⑥ 岸幸代、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二 (ポリエチレングリコール鎖を持つL-イソロイシン型高分子ゲル化剤の特性)、第57回高分子討論会、2008. 9. 25、大阪
- ⑦ 英謙二、小河睦、鈴木正浩、白井汪芳 (ゲル化駆動セグメントを導入したポリオレフィン型ゲル化剤の開発)、平成19年度繊維学会秋季研究発表会、2007. 10. 26、京都
- ⑧ 窪田はる香、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二 (糖を有するL-リシン誘導体を基盤とした双頭型ハイドロゲル化剤)、日本化学会第87春季年会、2007. 3. 26、大阪
- ⑨ 鈴木正浩、柳田亮介、瀬戸口千穂、白井汪芳、英謙二 (L-バリンおよびL-イソロイシンを持つ高分子有機ゲル化剤)、第56回高分子討論会、2007. 9. 20、名古屋
- ⑩ 太田佑樹、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二 (ゲル化駆動セグメントにL-アミノ

- 酸誘導体を用いたポリビニルピリジン型ゲル化剤の合成と特徴)、第56回高分子討論会、2007. 9. 20、名古屋
- ⑪ 木村大輔、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二、(低分子ゲル化剤を用いた酸含有極性溶媒のゲル化とその性質) 第56回高分子討論会、2007. 9. 20、名古屋
- ⑫ 菊池正寛、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二、(低分子ゲル化剤を用いたナノ構造を持つ酸化チタンの調製とその光触媒活性) 第56回高分子討論会、2007. 9. 20、名古屋
- ⑬ 小河睦、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二、永井直、中井一宙 (オレフィンオリゴマーを用いた新規ゲル化剤の開発)、第56回高分子討論会、2007. 9. 20、名古屋
- ⑭ 瀬戸口千穂、鈴木正浩、白井汪芳、英謙二 (ゲル化駆動部位にL-リシン誘導体を用いた高分子ゲル化剤)、第55回高分子学会年次大会、2006. 5. 25、名古屋

6. 研究組織

(1) 研究代表者

英謙二 (HANABUSA KENJI)

信州大学・大学院総合工学系研究科・教授
研究者番号：60126696

(2) 研究分担者

鈴木正浩 (SUZUKI MASAHIRO)

信州大学・大学院総合工学系研究科・准教授
研究者番号：30334915

(3) 連携研究者

該当なし