

# 光学活性を有する低分子ゲル化剤のらせん凝集における階層構造

Hierarchical Structure of Helical Aggregates of Optically Active Low-Molecular Weight Gelators

利用者 武野宏之<sup>1)</sup>、前原亜希子<sup>1)</sup>、山口大輔<sup>2)</sup>、小泉智<sup>2)</sup>

Hiroyuki TAKENO, Akiko MAEHARA, Daisuke YAMAGUCHI, Satoshi KOIZUMI

所属 1)群馬大学、2)日本原子力研究開発機構

キーワード 低分子ゲル化剤、ゾルーゲル転移、小角中性子散乱 (SANS)、自己集合

## 1. 目的

低分子ゲル化剤は溶媒中で自己集合することによりファイバー構造を形成し、そのファイバーが三次元ネットワーク化することでゲル化する[1]。低分子ゲル化剤は非常に低い濃度で溶媒をゲル化させることができ、廃油固化剤、増粘剤、化粧品など多岐にわたり利用されている。自己集合によるこのようなファイバー形成は興味深い、現時点においてその形成機構は明らかではない。本研究では、光学活性を有する低分子ゲル化剤を用いて、ナノメートルからマイクロメートルスケールまでの非常に幅広い空間スケールでゲルの構造を階層的に調べることにより、その形成機構を明らかにすることを目的とする。

## 2. 方法

低分子ゲル化剤として、12-ヒドロキシステアリン酸 (12-HSA) を用いた (これまでの研究で、キセロゲルに対してらせん状のファイバーが形成されることが報告されている[2])。試料を有機溶媒中で温めて溶解させ、その後、室温で静置することによりゲルを作製した。作製したゲルに対して、日本原子力研究開発機構東海研究所の小角中性子散乱装置SANS-Jを用いて、その構造を調べた。

## 3. 実験結果

図2にR-12-HSAゲル(溶媒:トルエン, 3wt%)のゾル領域からゲル領域までの温度領域におけるSANSプロファイルの結果を示す。散乱強度は温度の上昇とともに徐々に減少し、DSC測定より求められたゲルの融点以上の温度で急激に減少した。融点以上の温度では散乱プロファイルは散乱ベクトル $q$ にほとんど依存しない形を示した。他の組成でも同様の結果が得られた。これらの結果は温度の上昇とともにファイバーが徐々に融け、融点以上で完全に融解し均一溶液に変化したことを示唆する。ファイバー断面サイズの解析(図3, 4)の結果、その平均の慣性半径は85-90オングストロームで温度に対してほとんど変化しなかった。

十分長いrodからの散乱式

$$2\pi/L \ll q \ll 2\pi/R_c$$

$$I(q) = \frac{L\pi}{q} I_c(q)$$

$$I_c(q) = A^2 \exp\left(-\frac{R_c^2 q^2}{2}\right)$$

$L$ : rodの長さ,  $I_c$ : 断面からの散乱

$R_c$ : 断面の慣性半径

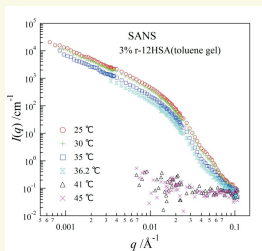


図2 3wt% R-12-HSAゲル(溶媒:トルエン)のSANSプロファイル

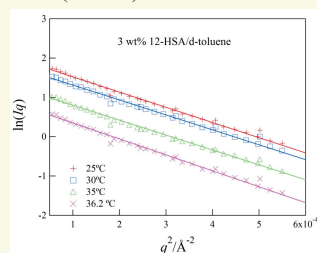


図3  $\ln(I(q))$  vs  $q^2$ のグラフ

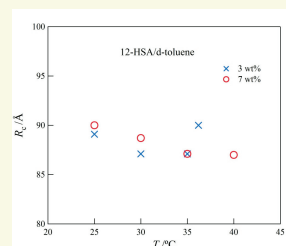


図4 ファイバー断面の慣性半径の温度依存性

表1 12-HSAのゲル化の溶媒依存性 (3wt%, 室温)

溶媒	エタノール	アセトン	THF	酢酸	DMSO	トルエン
状態	溶液	溶液	溶液	溶液	溶液	透明ゲル
溶媒	ベンゼン	キシレン	ドデカン	ヘキササン	シリコンオイル	水
状態	透明ゲル	透明ゲル	白濁ゲル	白濁ゲル	白濁ゲル	不溶

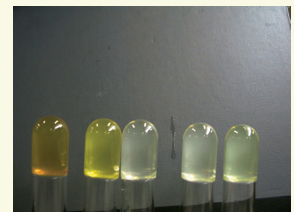


図1 食用油を固めた12-HSAゲルの写真(左からごま油、オリーブ油、えごま油、菜種油、グレープシード油)

## 4. まとめ

12-HSAゲルのファイバーは結晶性であり[3]、温度上昇とともにファイバーは少しずつ融解する。この挙動は混合系(ゲル化剤/溶媒混合系)の融解曲線からの予測と一致する。このファイバー融解の際、ファイバー径が徐々に細くなっていくのではなく、ファイバー密度(本数)が減って融解していくことが分かった。透明なゲルを形成するトルエンゲルでは、ファイバー断面の慣性半径が85-90オングストロームのナノファイバーを形成していることが分かった。

## 5. 引用(参照)文献等

- [1] Terech P, Weiss RG, Chem Rev 1997; 97: 3133.
- [2] Tachibana T, Kambara H, Bull Chem Soc Jpn 1969; 42: 3422.
- [3] Takeno H, Mochizuki T, Yoshida K, Kondo S, Dobashi T, Progr Colloid Polym Sci 2009; 136: 47.