

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

武野宏之¹⁾前原亜希子¹⁾山口大輔²⁾小泉智²⁾

Hiroyuki TAKENO Akiko MAEHARA Daisuke YAMAGUCHI Satoshi KOIZUMI

¹⁾群馬大学²⁾原子力機構

(概要)

小角中性子散乱 (SANS) 法を用いて、低分子ゲル化剤/有機溶媒混合系から形成されるオルガノゲルの構造を調査した。ゲルの構成要素は結晶性のファイバーから成り、解析の結果、ファイバー断面の慣性半径は 85-90 オングストロームを有していることが明らかとなった。ゲルの構造は温度に強く依存し、示差走査熱量計 (DSC) より得られる融解温度以上で散乱強度は劇的に減少した。その散乱プロファイルの形は散乱ベクトル q にほぼ独立であり、融点以上で均一な溶液が形成されていることが示される。一方、ゲル領域では温度上昇とともに散乱プロファイルの形は変化しないものの、その強度は減少し、ファイバーの密度が温度上昇とともに減少することが明らかとなった。

キーワード:

小角中性子散乱、低分子ゲル化剤、階層構造

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、ゾル-ゲル転移挙動の詳細やゲル形成機構に関する知見は十分でない。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調べることにより、ゾル-ゲル転移挙動やゲルの階層構造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、R 体の 1,2-ヒドロキシステアリン酸 (R-12-HSA)、溶媒に重水素化トルエンを用いた (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])。WAKO 社から購入した R-12-HSA 試料をヘキサノールと酢酸エチルの混合溶媒を用いて、再結晶を繰り返すことにより試料を精製した。精製したゲル化剤試料を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、ゲル状態からゾル状態までの幅広い温度領域で構造を調べた。幅広い空間スケールで構造を調査するために、試料-検出器間距離を 2.5m, 10m の 2 つの条件で測定を行った。さらに小角領域における構造を調査するために、集光型中性子超小角散乱装置による測定を行った。また、25 °C、7 wt% の R-12-HSA/重水素化トルエンゲルにおいては、広角散乱測定も行った。これらのデータを繋げることにより、非常に幅広い空間スケールの構造を調査でき、ゲルの階層構造に関する知見を得ることができる。

3. 研究成果

Figure 1 に 7wt%R-12-HSA ゲル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。ゲル領域 (25-40 °C) では散乱ベクトル $q=0.127 \text{ \AA}^{-1}$ にピークが存在することがわかる。R-12-HSA のパウダー試料の散乱でもほぼ同じ位置にピークが観測されており、このピークは (001) 反射によるものと考えられる。また、以前の研究では、広次ピークもパウダー試料とピーク位置が一致する結果が得られている[3]。これにより、ゲルの構成要素は結晶性であると考えられる。また、小角側の散乱挙動は q に対してほぼ -1 のべき乗を示しており、棒 (ファイバー) 状の凝集体が形成されていることが示される。25-40 °C の温度領域で散乱強度は温度の上昇とともに

に徐々に減少した。さらに温度を上げると、DSC 測定より求めたゲルの融点 ($T_{m,DSC} = 42.4 \text{ }^\circ\text{C}$) 以上の温度 (45 $^\circ\text{C}$) で散乱強度は急激に減少した。融点以上の温度では 散乱プロフィールは散乱ベクトル q にほとんど依存しない形に変化した。他の組成 (3wt%, 1wt%) 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な溶液に転移したことを示す。

ゲル領域における散乱プロフィールを棒状の散乱式を用いて解析を行った。十分長い棒状粒子の散乱は以下の形で与えられる。

$$I(q) = \frac{L\pi}{q} I_c(q) \tag{1}$$

ここで、 L は棒状粒子の長さ、 I_c は断面の散乱を表す。 $2\pi/L \ll q \ll 2\pi/R_c$ の条件下では、 I_c は以下の形で表される。

$$I_c(q) = A^3 \exp\left(-\frac{R_c^2 q^2}{2}\right) \tag{2}$$

(1)、(2) 式を用いて解析した結果、ファイバー断面の平均の慣性半径 R_c は温度を変化させてもほとんど変化せず、85–90 オングストロームの間にあることがわかった。この挙動より、温度が変化してもファイバーの形態や断面のサイズはほとんど変化しないことが明らかとなった (Figure 2)。

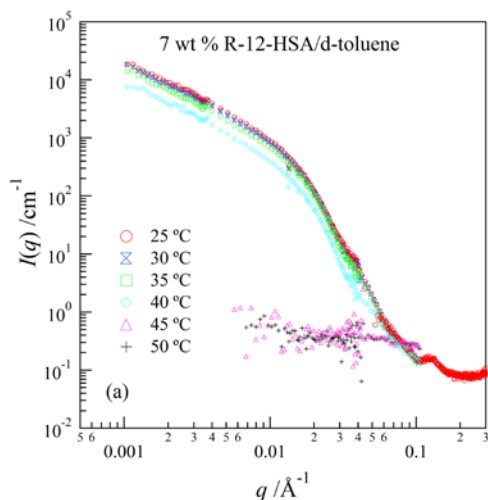


Figure 1 SANS profiles at various temperatures for 7 wt% 12-HSA gel.

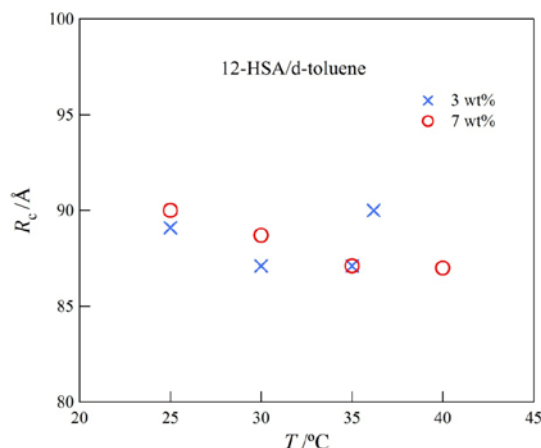


Figure 2 Temperature dependence of R_c , where R_c represents the cross-section of the fibers.

4. 結論・考察

R-12-HSAゲルは結晶性のナノファイバーから構成されていることが明らかとなった。棒状粒子の散乱による理論式を用いて解析した結果、ファイバー断面の慣性半径は 85–90 オングストロームであった。示差走査熱量計 (DSC) より得られる融解温度以上で散乱強度は劇的に減少した。その散乱プロフィールの形は散乱ベクトル q にほぼ独立であり、融点以上で均一な溶液が形成されていることが示された。この結果は結晶性の高分子ゲルのゾル-ゲル転移挙動とは異なる [4]。高分子ゲルではゾル-ゲル転移温度以上でファイバーがかなり残っていることが報告されている。ゲル領域では、温度上昇とともに構成要素のファイバーは少しずつ融解する。この挙動は二成分混合系の固体-液体の相図からの予測と一致する。このファイバー融解の際、ファイバー径は徐々に細くなっていくのではなく、ファイバー密度 (本数あるいは長さ) が減って融解していくことが明らかとなった。

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, Yoshiba K, Kondo S, Dobashi T, Progr Colloid Polym Sci 2009; 136: 47.
- [4] Takahashi A, Nakamura T, Kagawa I Polymer J. 1972; 3: 207.