

糖を基材とした低分子量オルガノゲル化剤の開発

株式会社サナス 和田 千代子

1. Introduction

有機溶媒を固めたり増粘させたりすることができるオイルゲル化剤は、化粧品や医薬、廃油処理、インキ材料など様々な産業で使われている。特にこの 20 年ほど、ポリマーに代わって低分子量のオイルゲル化剤 (Low-Molecular-Weight OrganoGelators, LMWOG) がさかんに開発されてきた。LMWOG は、(1) 低分子であるため、分子構造・分子量が明確である、(2) ゲル化の駆動力は水素結合や疎水相互作用などの非共有結合である、(3) そのため、溶媒中に比較的低温で溶解し、冷却するとゲル化を起こす、(4) 溶解とゲル化は、熱可逆的である、(5) 重量%にして数%以下の少量でゲル化する、など、優れた特徴をもつ。一方、(株) サナスは、主に澱粉・糖化品の製造・販売を行っており、糖、澱粉に関する研究開発に実績を有する。この研究開発の過程で、澱粉由来の希少糖である 1, 5-アンヒドロ-D-グルシトール (AG) を発酵により大量合成することに成功した。AG は、一般的な糖分子が有する、反応性が高い 1 位の水酸基が無い。このため、AG は高温で安定であり、pH による構造変化を受けないなど化学的安定性も高いため、材料基材としても魅力的である。そこで材料基材としての用途を検討した結果、この AG の水酸基をパルミチン酸エステルで置換した 16AG 分子 (図 1) が溶媒中でファイバーネットワークを形成し、様々な有機溶媒をゲル化する LMWOG であることを発見した。そこで、中性子散乱実験により 16AG が形成するオイルゲルの構造をナノスケールで解析し、構造形成のメカニズムを解明することを目的とした。

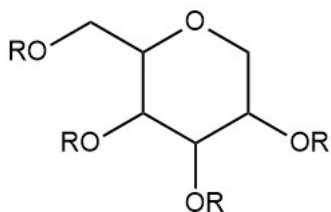
2. Experiment

重エタノールおよび重シクロヘキサノールへ化合物 16AG を加熱溶解したのち室温で放置し、1 wt% ゲルを調製した (それぞれのサンプルを 16AG-DE および 16AG-DCH と略す)。これらのゲルと、粉末の 16AG 計 3 サンプルを石英セルに封じて試料とし、中性子散乱測定を行った。

3. Results

それぞれのサンプルの中性子散乱曲線を図 2 に示す。粉末の 16AG では、 $q = 0.11, 0.22, 0.32 \text{ \AA}^{-1}$ にピークが観察された (図 2a)。このサンプルは、X 線回折測定により 55 \AA を長周期とするラメラ構造を形成していることが示されているが、中性子散乱の結果も同様のラメラ構造形成を示唆した。重エタノールおよび重シクロヘキサノールの 16AG ゲルサンプルの中性子散乱曲線は、 $0.01 \text{ \AA}^{-1} < q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲で散乱強度がおおよそ q^{-4} に比例した (図 2b, c)。このことは、サンプルが明確な界面をもつ二相構造を形成していることを示唆する。これらの中性子散乱曲線は二相系で用いられる Debye-Bueche 式にフィッティングすることができ、その相関長 ξ を求めたところ 16AG-DE で $\xi = 217 \text{ \AA}$ 、16AG-DCH で $\xi = 511 \text{ \AA}$ となった。さらに、16AG-DE の散乱曲線は $q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ の領域で Debye-Bueche の曲線から上方へはずれ、相関長のサイズよりもさらに大きな構造が形成されていることがわかった。以上の結果から、16AG が形成するゲルの構造について次のように考察した。まず 16AG 分子は長周期 55 \AA のラメラを基本構造としたファイバーとなり、これらがネットワーク構造を形成して溶媒をゲル化する。この時、16AG-DE および 16AG-DCH で得られた相関長は、それぞれのゲルの網目のメッシュサイズを反映していると考えられる。また、16AG-DE の散乱曲線から示唆される相関長よりさらに大きな構造は、ゲル化の初期過程で生じる相分離に由来する、ゲル中のファイバーの粗密を反映した構造であると考えられる。

16AG-DE は白濁したゲル、16AG-DCH は透明度の高いゲルが得られるが、この外観の違いはゲル中のファイバーの粗密構造に起因するものと考察した。



16AG

図 1 16AG の構造

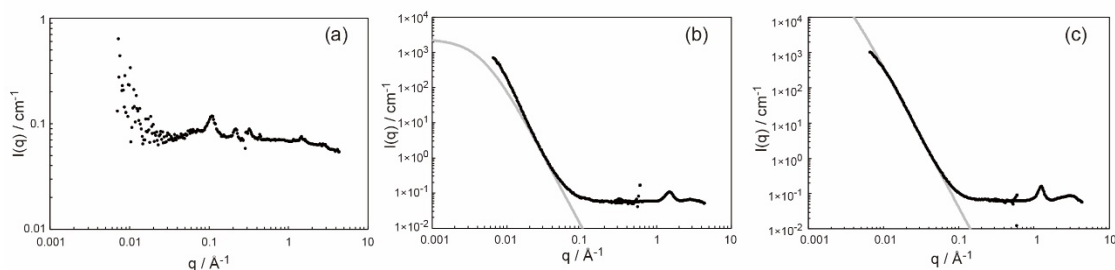


図 2 (a)16AG 粉末、(b) 16AG-DE ゲル、および(c) 16AG-DCH ゲルの中性子散乱曲線。(b)および(c)中のグレーの線は Debye-Bueche 関数によるフィッティングカーブを示す。

4. Conclusion

16AG のオルガノゲルがラメラを基本構造とするファイバーにより形成されていること、ゲル化する溶媒の種類によって網目のメッシュサイズやゲルの形成過程が異なることを明らかにした。本実験で得られた知見は、オルガノゲルの物性制御に役立てることができると期待される。