

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

学位論文題目

分子設計とレオロジー特性を関連付けた新規オイルゲル化剤の開発

氏 名

坂西 裕一

本研究は、テトラアミド骨格を有する低分子オイル増粘剤を対象とし、そのオイル中での増粘メカニズムについての理解を深めるとともに、現象を制御することによって新しい材料を創製する手法の提案を目的とした。異なる側鎖を有するテトラアミド型低分子オイル増粘剤を合成し、これらのオイルの増粘作用をレオロジー的手法と熱化学的手法、光学的手法によって明らかにした。この際、側鎖の溶解性と結晶性によって得られる増粘効果の違いに着目し、その影響について説明を加えた。最後に開発したオイル増粘剤を用いて、オイル中での粒子に対する沈降抑制剤としての応用例を示した。

第1章では、まずゲル剤の種類とこれらの構造および物性について解説した。次にオイル中でネットワークを形成する駆動力が異なる低分子オイル増粘・ゲル化剤およびその関連する従来の研究を述べ、その分子設計に対する基礎研究の必要性を指摘した。これらを踏まえ、ゲル化・増粘作用を制御する意図と本研究の目的を述べた。さらに、本研究で明らかにすべき項目と各章の構成を説明した。

第2章では市販の添加剤の増粘効果を評価するとともに、新たに側鎖が異なるベンゾフェノンテトラカルボキシアミド (BTDA-R) を合成し、これらを溶解させたオイルのレオロジー特性を評価した。またそのオイル増粘物性と分子構造を関連付けるべく、BTDA-R が形成する自己組織体の形成状態に対し、分子軌道法計算、赤外吸収スペクトル分析、示差走査熱量測定解析、および透過型電子顕微鏡観察を行った。この結果、BTDA-R の増粘効果は、オイル中で形成される繊維状自己組織体由来し、これはアミド結合による分子間水素結合相互作用を駆動力としていることを明らかにした。

第3章では、中心骨格にベンゼンを有し、側鎖が異なるピロメリット酸テトラカルボキシアミド (PMDA-R) を新たに合成し、そのオイル溶液のレオロジー物性を評価すると共に熱化学的手法および光学的手法により、自己組織体の各分子の配列状態と相転移挙動を明らかにし増粘作用との関連を考察した。実験結果より、側鎖をかえることで結晶性とオイルへの溶解性を制御でき、さらに2つの異なる側鎖を2本ずつ有する PMDA-R (ヘテロ型) は様々なオイルへの増粘効果と粘弾性付与効果を与えることが分かった。

第4章では、そのほかの中心骨格を有するテトラアミドを新たに合成し、そのオイル溶液のレオロジー物性に与える影響を評価することを目的とした。その結果、中心にシクロヘキサン、ブタンを有するテトラアミド化合物もオイル増粘効果を与えるが、そのオイル溶液は測定範囲のせん断領域においてシクロヘキサン型は $G' < G''$ 、中心骨格にブタンを用いた場合は同測定範囲で $G'' < G'$ となった。これは形成される自己組織体の長さに起因すると考えられる。

第5章では、第2章から第5章までの結果から、異なるレオロジー特性を有するオイルを粉体の沈降抑制剤に適用する。すなわち最終製品としてサンスクリーン製剤をモデルとして酸化チタンのオイル中での沈降抑制剤としての応用結果について評価した。イソドデカンに異なる動的粘弾性を与えるホモ型とヘテロ型の PMDA-R を添加し、高重力加速度条件下で酸化チタン粒子の沈降有無について評価した。この結果、PMDA-R はいずれも粒子沈降抑制剤として機能し1.0 wt%添加で4000 Gを超えても沈降抑制が可能であった。これはオイルに与える貯蔵弾性率付与効果の高さに関連することが示唆された。

本研究の学問的な意義は、テトラアミド骨格を有する低分子オイル増粘・ゲル化剤を対象とし、分子構造とそのオイル増粘効果の関連性についての知見を示したもので、この分野の発展に寄与できるものである。また、本研究で開発したオイル増粘剤は、沈降抑制剤への応用をはじめ、各種オイル製品の機能性向上につながるという点で、工学的な意義のあるものである。

【論文審査結果の要旨】

本研究は、テトラアミド骨格を有する低分子オイル増粘・ゲル化剤を対象とし、そのオイル中での増粘メカニズムについての理解を深めるとともに、現象を制御することによって新しい材料を創製する手法の提案を目的としたものである。異なる側鎖を有するテトラアミド型低分子オイル増粘・ゲル化剤を合成し、これらのオイルへの増粘作用をレオロジー測定によって評価するとともに熱化学的手法、分光学的手法によってそのメカニズムを解明するために有用な情報を得た。この際、側鎖によって溶解性と結晶性を制御することで増粘効果が変わることに着目し、中心骨格の違いによって自己組織体のモルフォロジーに影響することについて説明を加えた。最後に開発したオイル増粘・ゲル化剤を用いて、オイル中での粒子に対する沈降抑制剤としての応用例を示した。

第1章では、まずゲル剤の種類とこれらの構造および物性について解説した。次にオイル中でネットワークを形成する駆動力が異なる低分子オイル増粘・ゲル化剤およびその関連する従来の研究を述べ、分子設計に対する基礎研究の必要性を指摘した。これらを踏まえ、増粘・ゲル化作用を制御する意図と本研究の目的を述べた。さらに、本研究で明らかにすべき項目と各章の構成を説明した。

第2章では市販の添加剤の増粘効果を評価するとともに、新たに側鎖が異なるベンゾフェノンテトラカルボキシアミド (BTDA-R) を合成し、これらを溶解させたオイルのレオロジー特性を評価した。さらにレオロジー特性と増粘・ゲル化剤の分子構造を関連付けるべく、BTDA-R が形成する自己組織体に対し、分子軌道法計算、赤外吸収スペクトル分析、示差走査熱量測定解析、および透過型電子顕微鏡観察を行った。この結果、BTDA-R の増粘効果はオイル中で形成される繊維状自己組織体に由来し、これはアミド結合による分子間水素結合相互作用を駆動力とし、オイルへの相溶性は側鎖に大きく依存することを明らかにした。

第3章では、中心骨格にベンゼンを有し、側鎖が異なるピロメリット酸テトラカルボキシアミド (PMDA-R) を新たに合成し、そのオイル溶液のレオロジー特性を評価すると共に熱化学的手法および分光学的手法により、自己組織体の各分子の配列状態と相転移挙動と増粘作用との関連を考察した。実験結果より、側鎖を変えることで結晶性とオイルへの溶解性を制御でき、さらに2つの異なる側鎖を2本ずつ有する PMDA-R (ヘテロ型) は様々なオイルへの増粘効果と粘弾性付与効果を示すことが分かった。

第4章では、異なる中心骨格を有するテトラアミドを新たに合成し、そのオイル溶液のレオロジー特性に与える影響を評価した。その結果、中心にシクロヘキサン、プタンを有するテトラアミド化合物もオイル増粘効果を与えるが、両者の粘弾性には大きな差異が見られ、これは形成される自己組織体の形状に起因すると考えられた。

第5章では、第2章から第4章において開発した増粘・ゲル化剤をオイル中の粒子分散系の沈降抑制剤としてサンスクリーン製剤をモデルとし、オイル中での酸化チタンの沈降抑制剤としての応用を検討した。イソドデカンに PMDA-R を添加し、高重力加速度条件下で酸化チタン粒子の沈降の有無について評価した。この結果、PMDA-R は粒子沈降抑制剤として顕著な効果を示し、1.0 wt%添加で 4000 G を超えても沈降抑制が可能であった。この際、PMDA-R のホモ型とヘテロ型によって貯蔵弾性率の違いによる沈降抑制効果の差異がみられた。

本研究の学問的な意義は、テトラアミド骨格を有する低分子オイル増粘・ゲル化剤を対象とし、分子構造とそのオイル増粘効果の関連性についての知見を示したもので、この分野の発展に寄与できるものである。また、本研究で開発したオイル増粘剤は、沈降抑制剤への応用をはじめ、各種オイル製品の機能性向上につながるという点で、工学的な意義のあるものである。

本審査会、公聴会におけるコメントと主要な質問は、以下の通りである。

- ・本研究で開発した合成物の純度はどの程度か。どのような分析方法で確認したのか。
- ・市販のゲル化剤は本研究で選定した油類にはほとんど溶解していないが、選定はどのように考えたのか。
- ・DSC の実験方法について、サンプル量はいくらか。また、解釈について補足説明が必要である。
- ・合成した増粘・ゲル化剤に対して種々の熱分析を行い、増粘メカニズムを議論しているが、熱的特性と粘度にどのような関係があると考えているのか。
- ・乾燥した増粘・ゲル化剤の熱分析の結果とその溶媒中での振る舞いにどのような対応があるのか。
- ・酸化チタン粒子の沈降が防止できるメカニズムがイメージしにくい。
- ・合成した増粘・ゲル化剤はオイル以外の溶媒に使用できないか。イオン液体に対してはどうか。
- ・合成した増粘・ゲル化剤の積層形態についての解釈にいくつかの仮定があり、今後、これを明確にすること。

この他にも多数の質問があり、発表者から適切で明確な回答がなされた。また、研究成果の出願状況の説明に対して、もっと広くとれるのではないかという弁理士の方のコメントもあった。

以上より、本研究は独創的であり、信頼性、有効性ともに優れており、博士（工学）の論文に十分値するものと判断した。