

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

Development of New Organogelators
through the Linkage of their Molecular Design
and Rheological Properties

2015年3月

坂西 裕一

山口大学大学院理工学研究科

学位論文の要旨

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。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、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、両者の粘弾性特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。

Abstract

The present study focused on low molecular weight organogelators of tetracarboxamides, with the goal of gaining further understanding of both the mechanism underlying their viscosity-increasing effect and techniques to produce new compounds. Tetracarboxamides having different chemical side chains were synthesized and their viscosity-increasing mechanism was revealed through rheological, thermal, and optical analyses. Furthermore, detailed explanations were added by focusing on the different effects of the rates of solubility and crystallinity of the compounds. We adopted these compounds as anti-sedimentation agents to disperse particles in oils as an example of an industrial application.

Chapter 1 provides an outline of organogelators, including their characteristics, molecular structures, and basic properties. The conventional studies that have revealed network structures built by different driving forces are described, and the necessity of the fundamental study of molecular design is explained. A strategy to control the effects of both gelation and increasing viscosity is expressed, and the study's objective is stated.

In Chapter 2, the viscosity-increasing effects of commercially available additives are evaluated. Then, benzophenone tetracarboxamide organogelators having different side chains (BTDA-R) are synthesized and their rheological properties are measured. The molecular mechanisms underlying the viscosity-increasing and/or gelation properties are analyzed by molecular orbital calculation, infrared absorption spectrum (IR) analysis, differential scanning calorimetry (DSC), and transmission electron microscopy (TEM), taking the molecular structures into consideration. The viscosity-increasing properties of BTDA-R are reflected in the wormlike self-assembled structures in oils,

which are caused by the driving force of the intermolecular hydrogen bonding relation between the amide groups.

In Chapter 3, new organogelators, tetra alkyl/alkenyl pyromellitimides with four chemical side chains (PMDA-R), are synthesized to clarify both their states of arrangement and phase transition behaviors by rheological, thermodynamical, and optical measurements. The results indicate that the solubility and crystallinity of the compounds can be controlled by changing the length of the side chains. Furthermore, PMDA-R having two different side chains show greater versatility for a variety of oils and exhibit viscoelasticity.

In Chapter 4, tetracarboxamide compounds having aliphatic structures as central skeletons are newly synthesized to evaluate their influences on the rheological property. The loss modulus is larger than the storage modulus for cyclohexane tetracarboxamide (HPMDA-R) in isododecane, while the opposite result is obtained for butane tetracarboxamide (BT-R). The difference might be caused by the scale of the self-assembled structure built by tetracarboxamide having a different central skeleton.

In Chapter 5, the compounds synthesized in this study are qualified as anti-sedimentation agents. The results suggest that the addition of 1wt% synthesized organogelators could prevent particle sedimentation of titanium (IV) oxide-isododecane slurry under high acceleration conditions of more than 4000 G.

The academic significance of this study is our demonstration of the linkage between molecular design and rheological properties by using low molecular weight organogelators of tetracarboxamides as an example. This report provides not only a method to develop suitable compounds, but also the knowledge of molecular design that is needed for progress in this field.

The newly developed organogelators obtained in this study can be applied to improve the final products for a wide range of industrial uses that include anti-sedimentation agents.

目次

第1章 序論	1
1. 1 緒言	1
1. 2 従来の研究	4
1. 3 本研究の目的と構成.....	10
1. 4 本研究の意義と工学的応用	13
第2章 市販の増粘・ゲル化剤の評価と新規に合成したBTDA-Rの増粘効果	15
2. 1 緒言	15
2. 2 実験方法	15
2. 2. 1 試料.....	15
2. 2. 2 溶解性とレオロジー評価.....	20
2. 2. 3 その他の分析手法.....	27
2. 3 実験結果および考察.....	28
2. 3. 1 市販品の溶解性とレオロジー特性.....	28
2. 3. 2 BTDA-Rの溶解性とレオロジー	30
2. 3. 3 ゲル化・増粘剤がオイル中で形成する自己組織体.....	35
2. 3. 4 結晶性の評価	37
2. 4 結言	40
第3章 増粘効果に及ぼすPMDA-Rの側鎖の影響	41
3. 1 緒言	41
3. 2 実験方法	42

3. 2. 1	試料.....	42
3. 2. 2	溶解性とレオロジー評価.....	44
3. 2. 3	その他の分析方法.....	44
3. 3	実験結果および考察.....	45
3. 3. 1	PMDA-R のオイル溶解性とレオロジー特性	45
3. 3. 2	オイルの極性がPMDA-Rの自己組織体に与える影響.....	52
3. 3. 3	PMDA-Rの結晶性と熱相転移挙動.....	54
3. 4	結言	60
第4章 増粘・ゲル化剤の増粘効果に及ぼす中心骨格の影響		61
4. 1	緒言	61
4. 2	実験方法	61
4. 2. 1	試料.....	61
4. 2. 2	評価方法	65
4. 3	実験結果および考察.....	66
4. 3. 1	BT-Rのオイル溶解性とオイル溶液のレオロジー特性.....	66
4. 3. 2	ゲル化・増粘剤がオイル中で形成する自己組織体.....	70
4. 3. 3	HPMDA-Rのオイル溶解性とレオロジー特性	75
4. 4	結言	78
第5章 オイル増粘・ゲル化剤；PMDA-Rの応用例		79
5. 1	緒言	79
5. 2	実験方法	79
5. 2. 1	オイル溶液の調製およびレオロジー評価	79

5. 2. 2	粒子沈降抑制評価.....	81
5. 3	実験結果および考察.....	81
5. 3. 1	酸化チタンについて.....	81
5. 3. 2	粒子沈降抑制評価.....	82
5. 3. 3	スラリーの平衡流動特性.....	83
5. 4	結言.....	87
第6章	結論.....	89
	参考文献.....	95
	論文リスト.....	100
	謝辞.....	102

第1章 序論

1. 1 緒言

増粘・ゲル化剤は液体の粘度を高める目的で混合される添加物の総称であり、食品、化粧品、塗料、医薬品をはじめとし、工業製品のみならず様々な産業で用いられている。ゲル化・増粘剤によって対象となる流体や分散系、スラリーなどのハンドリング性の向上、安定性向上、含有固体成分の沈降抑制、チクソ性の付与などが可能となる。

水溶液に添加されるゲル化・増粘剤の種類を表 1-1 に示した。これらは有機化合物と無機化合物に大別され、前者の代表的なものとして親水性ポリマーが挙げられる。これは水溶性とポリマー間の分子間相互作用の両方を有するため、ネットワークを形成して内部に水を抱え込む巨視的な構造によって、増粘・ゲル化能を発現する。

表 1-1 水系増粘剤

有機物	天然高分子	植物系 (多糖類)	グアーガム、デンプン、寒天、マンナン、カラギーナン、クインシードガム等
		微生物系 (多糖類系)	ヒアルロン酸、デキストラン、サクシノグリカン、カードラン等
		植物系 (タンパク質)	コラーゲン、ゼラチン、カゼイン、アルブミン等
	半合成高分子	セルロース系	ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カチオン化セルロース等
		でんぷん系	可溶化デンプン、カルボキシメチルデンプン等
		アルギン酸系	アルギン酸プロピレングリコールエステル等
		その他多糖類誘導体	
	合成高分子	ビニル系	ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド及びその誘導体等
		その他	ポリエチレンオキシド、PEO-PPO共重合体等
無機物	粘度鉱物、シリカ等		

(CMC 出版 「水溶性高分子の基礎と応用技術」(2009 年) p. 21、表 1 をもとに作成)

図 1-2 は親水性ポリマーの一つであるヒドロキシエチルセルロース（HEC）の分子構造である。HEC の分子量は数万～数百万の巨大ポリマーであり、分子内に剛直なセルロース骨格と親水基（水酸基、ヒドロキシエチル基）を有する。

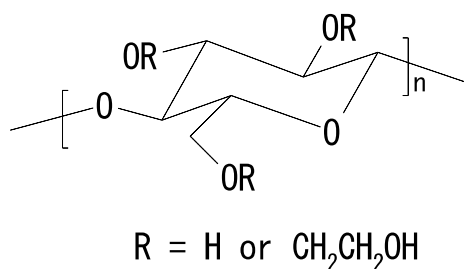


図 1-2 HEC の分子構造

HEC を水に溶解させた場合、水酸基の作用により図 1-3 に示すようなポリマーのネットワークを水溶液全体に形成する。その結果、ネットワークの中に水が包括され、その運動性が低下することで巨視的に溶液が高い粘度を示すことになる。

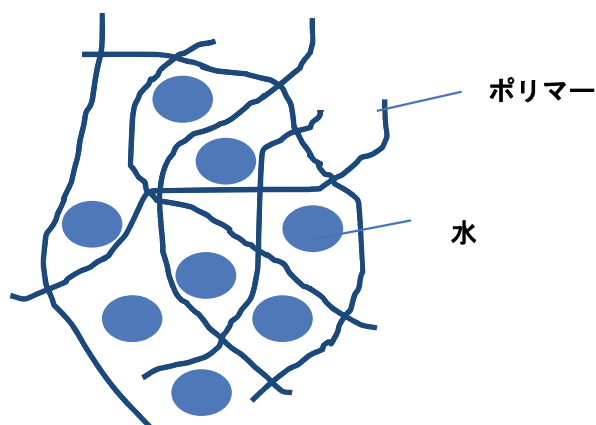


図 1-3 HEC のポリマーネットワーク構造

一方、非水系（オイル）の増粘・ゲル化剤（以下、オイル増粘・ゲル化剤と呼ぶ）として、例えば 12・ヒドロキシステアリン酸が知られている。これは少量をオイルに添加することで固化が起こり、使用後のてんぷら油を簡単に廃棄できる商品として販売されている。またナパーム弾の原料として、ナフテン酸とパルミチン酸のアルミニウム塩が使用されている。この他、市販されているオイル増粘・ゲル化剤を表 1-4 に示す。表中の“粒子分散”とは、酸化チタン、二酸化珪素などの微粒子をオイルに分散させた系である。これら粒子がファンデルワールス力により擬似的なネットワークを形成し、オイルの運動性を低下させることで増粘・ゲル化が起こる。また、“エステル化オリゴマー・ポリマー”、“変性シリコーン”は官能基を付加したポリマーである。オイル中において、これが分子間相互作用を示すことによりネットワークを形成し、ポリマーの絡み合いによる増粘・ゲル化作用が発現する。“オイルワックス複合体”は高結晶性のパラフィンと低結晶性のパラフィンからなる配合物であり、加熱・冷却により系内でカードハウス構造を形成してゲル化するもので、口紅に使用されている。

表 1-4 オイル増粘・ゲル化剤の種類とその性能 （東京工科大学柴田 セミナー資料より）

	オイル分離 しにくい	多様な オイルで可	高温調整 不要	透明性	増粘
低分子ゲル化剤	×	×	×	○	×
粒子分散	×	△	○	△	○
エステル化オリゴマー・ポリマー	△	△	△	△	×
変性シリコーン	△	×	○～△	○	○
オイルワックス複合体	○	○	△	×	×

低分子のオイル増粘・ゲル化剤はその実用性と超分子化学的興味からこの十数年の間に大きく発展してきた。その駆動力は水素結合、ファンデルワールス力、 $\pi-\pi$ 相互作用、静電相互作用などの分子間相互作用であり、このいずれかの作用でまず一元的な分子集合体が形成され、それらが束になってナノファイバーとなり、さらにこれらが三次元的に絡み合うことで、結果としてオイルが増粘・ゲル化能が発現すると考えられる。

1. 2 従来の研究

これまでさまざまな低分子オイル増粘・ゲル化剤が合成され、報告されている (Terech et al. 1997) が、低分子オイル増粘・ゲル化剤の発見は偶然に頼ることが多く、分子構造とこれらが形成するゲル物性との関係を理解したうえで開発されてきたとは言い難い。そもそもゲルは分散系的一种であるが、分散質のネットワークにより分散媒が流動性を失い、系全体として固体状になったものである。分散質がネットワークを形成する架橋方法により、化学ゲルと物理ゲルに大別される。化学ゲルはネットワークが共有結合により形成されたものを言い、物理ゲルはそれ以外の分子間力等で形成されたものを言う。物理ゲルは分散質の種類により高分子ゲルと低分子ゲルに大別される。従来、高分子ゲルが広く用いられてきたが、近年低分子でもゲル化する分子 (低分子オイル増粘・ゲル化剤) が次々と発見され、注目を集めている。この低分子増粘・ゲル化剤は分子量が 1000 以下のゲル化剤分子が自己組織化してネットワークを形成することにより機能を示す。上述した 12-ヒドロキステアリン酸やアルミニウム塩はこの例であり、他にもジベンジリデンソルビトール、デヒドロアビエチン酸カルシウム塩がある。実用化されている低分子オイル増粘・ゲル化剤としてジブチルラウロイルグルタミドの分子構造を図 1-5 に示した。

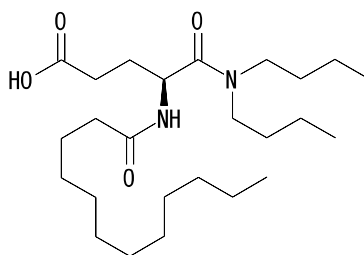


図 1-5 ジブチル라우ロ일글타미드의分子構造

この物質はオイル中でアミド結合部位の分子間水素結合により分子が互いに積層し、さらにこれが束になることで巨大会合体が形成されてゲル化する。ジブチル라우ロ일글타미ドは本来、結晶性分子であるが、オイル中では結晶性が阻害され、ゲルは擬似安定状態となる。その要因は라우로일基が周囲のオイルに親和性を有し、形成される巨大会合体がオイル中で広がる性質を持つためと考えられる。

図 1-7 に示す 2,3-bis-n-decyloxyanthracene はアルカン、アルコール、アミン類などをゲル化させることが報告されている (Brotin et al. 1991)。

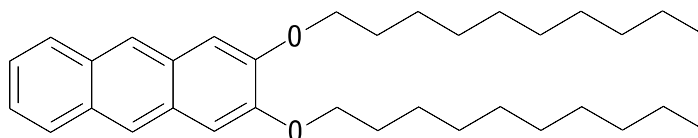


図 1-7 2,3-bis-n-decyloxyanthracene の分子構造

この物質が有機溶媒中で形成する巨大会合体の駆動力はアントラセン骨格の π - π 相互作用に起因していると考えられる。また類似体である 2,3-dialkoxynaphthalene は有機溶媒をゲル化させることができないが、これはナフタレン骨格はその相互作用が弱いことが要因である。この物質が形成するオイルゲルの動的粘弾性試験より、貯蔵弾性率が損失弾性率よりも優位な物理ゲルであることが報告され、そのオイルゲル化作用はオイル中で形成される微小結晶の絡み合いによるものであると考えられている (Terech et al. 1997)。一般

的にアントラセンはその強すぎる π - π 相互作用のため結晶性が高く、有機溶媒への溶解性は低い。しかし、2,3-bis-n-decyloxyanthracene に付加されているデシル基がその溶媒溶解性を担保することで、形成された自己組織体が有機溶媒中で 3 次元的に広がると考えられる。

Cholesteryl 4-(2-anthryloxy) butanoate がオイル増粘・ゲル化剤として駆動することが報告されている (Lin et al. 1987)。

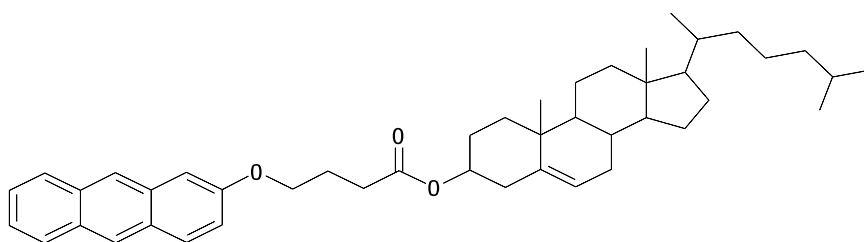


図 1-7 Cholesteryl 4-(2-anthryloxy) butanoate の分子構造

この場合の駆動力はアントラセン部位の π - π 相互作用に加え、コレステリル基のファンデルワールス力であると考えられる。コレステリル基を分子内に有する化合物が形成する液晶はコレステリック液晶と呼ばれる配向状態をとり、液晶形成材料としてよく用いられている。これはコレステリル基が不斉炭素を有することに起因する。Cholesteryl 4-(2-anthryloxy) butanoate に付加されているコレステリル基は自己組織体を形成する駆動力のみならず、アントラセン部位の π - π 相互作用による結晶化抑制、有機溶媒への親和性向上として駆動していると考えられる。また類似化合物である cholesteryl anthraquinone-2-carboxylate も同様にオイル増粘・ゲル化剤として機能することが報告されている (Itoh et al. 1993)。

現在さまざまなオイル増粘・ゲル化剤の報告から分子設計するための指針が体系化されつつあり、低分子オイル増粘・ゲル化剤の構造に求められる事項として以下が挙げられる (セミナー 2011)。

1. 水素結合、疎水性相互作用、 π - π 相互作用、静電相互作用などの分子間相互作用によって繊維状の巨大会合体が形成できること
2. ファンデルワールス力、水素結合欠陥などにより巨大会合体が連結し、三次元化すること
3. 準安定状態であるゲルを安定化させる要因が存在すること（結晶への転移を妨げる要因が存在すること）。

分子間に π - π 相互作用と水素結合相互作用が期待される低分子オイル増粘・ゲル化剤としてウレア構造 (Bouteiller et al. 2005) を有する化合物が報告されている。さらに環状骨格であるシクロヘキサンを中心骨格に有したトリカルボキサミド誘導体も報告されている (Hanabusa et al. 1997 (1))。

最も多く研究されている化合物のひとつとして図 1-8 に示す 1,3,5-ベンゼントリカルボキサミド (Hanabusa et al. 1997(2)) が知られている。

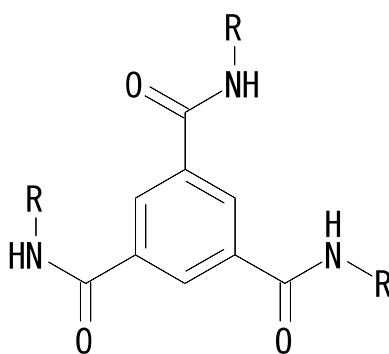


図 1-8 1, 3, 5 -trialkyl benzene tricarboxamide の分子構造

これは様々なオイルに対して効果を示す低分子オイル増粘・ゲル化剤であり、適用できるオイルはその側鎖によって調整できる。側鎖にアルキル基を有するトリアルキル 1,3,5-ベンゼントリカルボキサミド以外にも、側鎖に芳香環を有する誘導体 (Nagarajan et al.

2014)、不斉炭素を有する側鎖 (Smulders et al. 2008; Wilson and Gestel 2006; Stals et al. 2009)、フェニルオキサゾイル基 (Tanaka et al. 2011)、アルコキシアルキル基 (Jimenez et al. 2009)、ピリジル基 (Tzeng et al. 2006)、ハロフェニル基 (Rajput et al. 2010)、オリゴエチレングリコール基 (Stals et al. 2009)、また ポリマー (Roosma et al. 2008) などが報告されている。これらは化学構造の中心 (基本骨格) にベンゼン環があり、その周囲に 3 つのアミド基を有した化合物であり、その自己組織体形成の駆動力は主にアミド結合部位の水素結合相互作用と考えられる。ベンゼントリカルボキサミド誘導体の類似の化合物として、3 つのアルキル基のうち分岐アルキル基が 1 つ導入された 1 - アシルアミノ 3,5 - ビス (2 - エチルヘキシルアミノカルボニルベンゼン) は、オイルに粘弾性を付与できることが報告されており (Inoue et al. 2005; Shikata et al. 2011)、その動的粘弾性特性は短周波数側では Maxwell 型のモデルでうまく表現できる。これは絡み合いを有するポリマー溶液やひも状ミセルを形成する水溶液に特有の性質であり、形成された繊維状の自己組織体はポリマーによく見られるレプテーションによる緩和挙動に加え、分子組み換えによる絡み合い解消機構が提案されている (Shikata et al. 1987; Shikata et al. 1988; Imai et al. 2001)。この解消機構は「幽霊通り抜けモデル」と呼ばれ、絡み合い点で接触する複数の自己組織体同士の水素結合が組み変わることで、別の複数の自己組織体を生成する。すなわち π - π 相互作用やファンデルワールス力等による結晶性を駆動力にしたゲル化剤とは異なり、これを構成する低分子化合物がある程度の自由度をもって組み変わる。さらに増粘されたオイルには物理的な外力に対して高い靱性および復元性を有するものも見られるであろう。

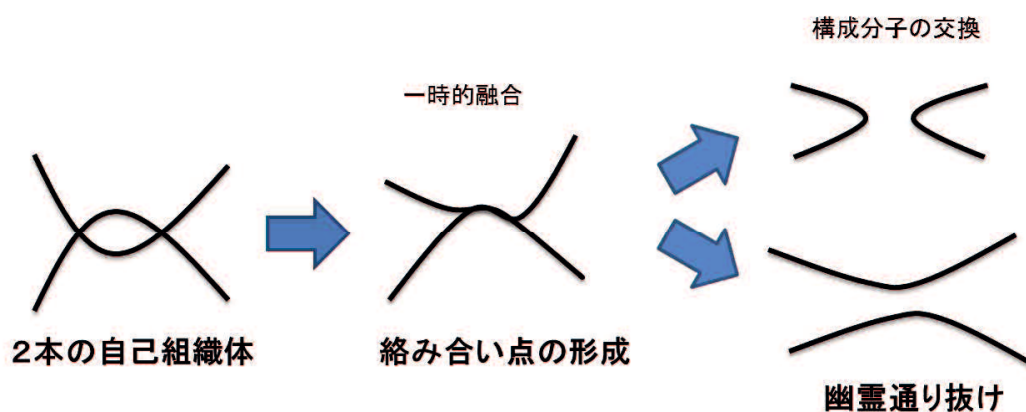


図 1-9 幽霊通り抜けモデルの概念図

このように芳香環に異なるアルキル基もしくは分岐アルキルを導入されたオイル増粘・ゲル化剤は、オイルに粘弾性を付与する有効な手段であると考えられる。しかし、その合成の困難さから、異なるアルキル基もしくは分岐アルキルが導入された類似の化合物はこれ以外にはほとんど報告されていない。一方、Webb ら (2007) や Tong ら (2009) により 4 つのアルキル基を側鎖に備えたピロメリット酸テトラアミドが合成され、オイルの増粘効果が報告されている。これらの化合物は中心のベンゼン骨格による π ・ π 相互作用に加え、4 箇所のアミド基での分子間相互作用が可能であるため、1, 3, 5-ベンゼントリカルボキサミドに比較してより強力な増粘・ゲル化作用が期待できるが、オイル種に対する汎用性は低く、使用は限定的である。

1. 3 本研究の目的と構成

前節において、従来の研究を概観し、低分子オイル増粘・ゲル化剤の構造とその性能および増粘・ゲル化メカニズムを関連付けて述べてきた。これまで数百種類の低分子オイル増粘・ゲル化剤が報告されているが、化合物の増粘・ゲル化効果と分子構造の関係についての報告は少ない。分子設計についての指針といえるものは全く不十分な状況ではあるが、オイル増粘・ゲル化剤が形成する自己組織体に起因することは確かであり、これを構成する化合物の分子間相互作用の影響を関連付けて議論する必要がある。これまで連続体力学、すなわち、レオロジー的検討により主として自己組織体の物理物性が検討され、一方、有機合成化学により低分子ゲル化剤の分子間相互作用が研究されてきた。このような状況において、Shikata et al. (2011) によってベンゼントリカルボキサミドが添加されたオイルの詳細な動的粘弾性解析が行われた。しかし、分子構造の差異と増粘したオイルの関係づけは不十分である。

本研究では側鎖と中心骨格を変えた複数の化合物を合成し、各種オイルに対する溶解性と溶液のレオロジー特性を解析することで、分子構造とレオロジー特性の関係を明らかにし、さらに化合物の相転移挙動を関連付けることで、有効な分子設計の指針を得ることを目的とする。これらの候補化合物は、側鎖の鎖長、分子内に付加する側鎖の種類・数・分岐度、中心骨格の種類からなり、それぞれの部位が増粘・ゲル化効果へ与える影響をレオロジー的手法、熱化学的手法、分光学的手法によって明らかにするとともに、そのメカニズムについて説明を加える。このように本研究は低分子オイル増粘・ゲル化剤を対象とした研究を通して、化学構造とその増粘現象を関連付けて検討することで両者についての理解を深めるとともに、その分子設計指針を構築するための手法を提案することを目的とする。

具体的に以下に示す項目について検討する。

- 1) 市販のオイル増粘・ゲル化剤、および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する。またそのオイル増粘特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を分子軌道計算、赤外吸収スペクトル分析、示差走査熱量測定解析により明らかにする。
- 2) 上記に加え側鎖の影響を詳細に議論する。このため、新たに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、温度が自己組織体に与える構造変化の影響を評価する。
- 3) 様々な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する。
- 4) オイルを媒体とした粒子分散系の沈降抑制剤として増粘・ゲル化剤を適用する。ここではサンスクリーン製剤をモデルとし、酸化チタンのオイル中での沈降抑制効果を評価することで、本研究で新規に開発した増粘・ゲル化剤の応用例を示す。

本論文の構成を図 1-11 に示す。第 1 章を序論とし、まず増粘・ゲル剤の種類とこれらの構造および物性について解説する。ここでは一般的なゲル化剤としてヒドロゲル化剤、低分子オイル増粘・ゲル化剤とその応用例、およびその増粘・ゲル化メカニズムについて解説する。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、およびその先行研究についてまとめる。異なる側鎖を複数有する低分子オイル増粘・ゲル化剤を用いることで物理的外力に対して高い靱性を有するオイル溶液の調製が期待できる。本研究では、増粘・ゲル化のメカニズムを解析することで、低分子オイル増粘・ゲル化剤の分子構造と増粘物性の関連性を明らかにし、これらが超分子の基礎研究に有用で

あることを述べ、本研究の目的、構成、意義を示す。第2章では市販のオイル増粘・ゲル化剤、および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する。この結果を BTDA-R の分子構造を関連付けるべく、形成する自己組織体の形成状態を分子軌道計算、赤外吸収スペクトル分析、示差走査熱量測定解析により明らかにする。第3章では、中心により単純なベンゼン骨格を有し、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、自己組織体の相転移挙動について評価する。第4章では、様々な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する。第5章では、第2章から第4章までの結果から、本研究で開発した増粘・ゲル化剤をオイル中の粒子の沈降抑制剤として応用することを考え、サンスクリーン製剤をモデルとした応用研究について述べる。最後に第6章において、本研究をまとめ、結論とする。

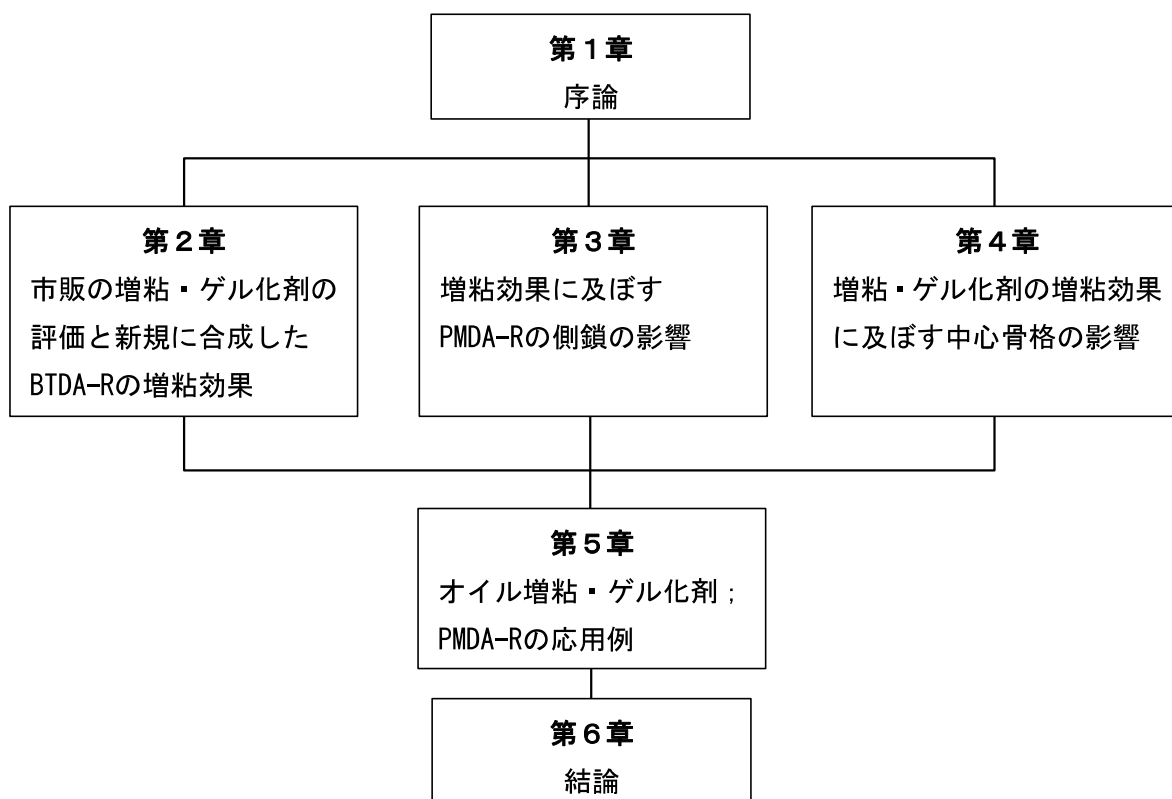


図 1-11 本論文の構成

1. 4 本研究の意義と工学的応用

本研究の学問的な意義は、低分子オイル増粘・ゲル化剤について適用できるオイルの種類、増粘やゲル化の能力、及び粘弾性の付与を含む基礎研究を進展させることである。本研究で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基礎的な知見を示し、この分野の発展に寄与する。また提案された制御技術を用いて製造するオイル増粘剤は、沈降抑制剤への応用など最終製品の機能性向上につながり、工学的な意義がある。

低分子オイル増粘・ゲル化剤はわずか数%未満の添加によりオイル中で繊維状の自己組織体を形成し、増粘・ゲル化を呈する。これまで増粘・ゲル化剤の分子構造がオイルの増粘やゲル化に与える影響について系統的に評価された研究はほとんどない。また、分子構造を変えたゲル化剤を合成し、これを様々なオイルに添加することで、化合物の分子構造とその増粘・ゲル化能、および相転移挙動を関連付けて評価することに、本研究の価値がある。一方、分子構造と増粘・ゲル化能の関連付けによって、例えば増粘・ゲル化剤分子に異なる側鎖を導入したり、中心骨格を変えることで、オイル種に対する用途が広がり、増粘・ゲル化能のみならず、ゲル化能もある程度自由に操作できることを提案する。重要なことは特定の化学式を有する低分子オイル増粘・ゲル化剤の提案（モノの提案）ではなく、特定の増粘・ゲル化物性を与える化合物を設計するためのアプローチを示す（手法の提案）ことにあり、そのことが工学的な利用に対する価値を高めるとになると考える。

本研究で行うオイル中における酸化チタンの沈降抑制に関する実験は、その応用の一つである。本研究で取り扱う内容は、化粧品、潤滑剤、塗料、医薬品をはじめとした各種工業製品に適用可能な技術である。

本研究は、低分子オイル増粘・ゲル化剤が与える増粘現象の理解を深めると共に、現象

を制御することによって新しい材料の創製を提案するものである。

第2章 市販の増粘・ゲル化剤の評価と新規に合成したBTDA-Rの増粘効果

2. 1 緒言

従来より様々なオイル増粘・ゲル化剤が市販されているが、多くは特定の用途に対して開発されたものであり、多種のオイルに対し十分な相溶性を示すものではない。よってオイルの種類によっては溶解しない場合や溶解しても十分な増粘効果が得られないこともある。本章ではまず工業製品として市販されている代表的なオイル増粘・ゲル化剤を入手し、様々なオイル種に対する汎用性と増粘効果の定量的な評価を系統的に行うことで、市販の添加剤を用いたオイルのレオロジー制御についての問題点を明らかにすることを目的とする。次に新規のオイル増粘・ゲル化剤としてベンゾフェノンを中心骨格とし、4つのカルボキシアミドを側鎖に持つベンゾフェノンテトラカルボキシアミド (BTDA-R) を新たに合成した。ここでは側鎖の長さを変え、複数のオイルに対する溶解性とレオロジー特性を評価する。さらに、溶液のレオロジーとBTDA-Rの分子構造の関係を明らかにすることを目的とし、BTDA-Rが形成する自己組織体に着目した分光学的分析、熱分析、および分子軌道法計算を行う。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 試料

・オイル

本実験で用いた 8 種類のオイルを表 2-1 に示した。表の上から順に、2 つのパラフィン油、3 つのエステル油、3 つのトリグリセリドである。流動パラフィン は機械油の原料として汎用的に使用されており、その他は一般的な化粧品の基礎原料である。

表 2-1 本実験で使用したオイル

Organic solvent	Supplier
Liquid paraffin (流動パラフィン)	Moresco Co., Japan
Isododecane (イソドデカン)	Maruzen Petrochemical Co., Japan
Isostearyl isostearate (イソノナン酸エチルヘキシル)	Kokyu Alcohol Kogyo Co., Japan
Acetyl 2-ethylhexanoate (オクタノ酸セチル)	Kokyu Alcohol Kogyo Co., Japan
2-ethylhexyl isononanoate (イソステアリン酸イソステアリル)	Kokyu Alcohol Kogyo Co., Japan
Tri2-ethylhexanoate (トリカプリリン)	Kao Co., Japan
Trioctanoate (2-エチルヘキサノ酸トリグリセリド)	Kao Co., Japan
Sunflower oil (ひまわり油)	Niko Chemicals Co., Japan

・市販のオイル増粘・ゲル化剤

本実験に用いた 8 種類の市販のオイル増粘・ゲル化剤（以下、市販品と記載）を表 2-2 に示した。表中添加剤 1, 4, 5 は化粧品や医薬品に、3 は食品に、2, 6, 7 は塗料・インクに用いられている。

表 2-2 本実験で使用した市販品

Additive No.	Material	Brand name	Company
1	Stearoyl inulin	Leoparl ISL2	Chiba Flour Milling Co., Ltd.
2	Hydrogenated castor oil	SN thickener	SAN NOPCO Co., Ltd.
3	Triglycerin pentastearate	TAISET 50	Taiyo Kagaku Co., Ltd.
4	N-2-ethylhexanoyl-L-glutamic acid di-n-butyl amide	EB-21	Ajinomoto Co., Inc.
5	N-lauroyl-L-glutamic acid di-n-butyl amide	GP-1	Ajinomoto Co., Inc.
6	Aromatic polyuria	BYK-410	BYK Co., Ltd.
7	Aromatic polyuria	BYK-E410	BYK Co., Ltd.

・新規ゲル化剤：BTDAR の合成

合成したBTDA-Rの化学構造式を図2-1に示した。BTDA-Rはその合成方法から図2-2に示した位置異性体を含有すると考えられる。

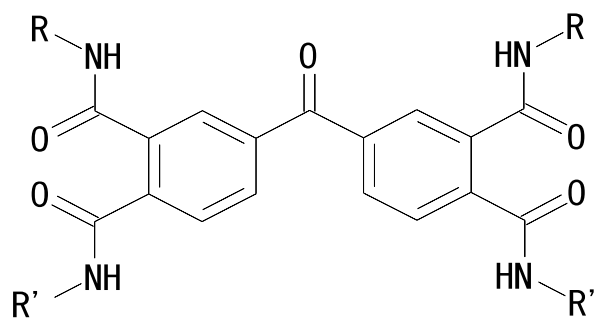


図2-1 BTDA-Rの化学構造式

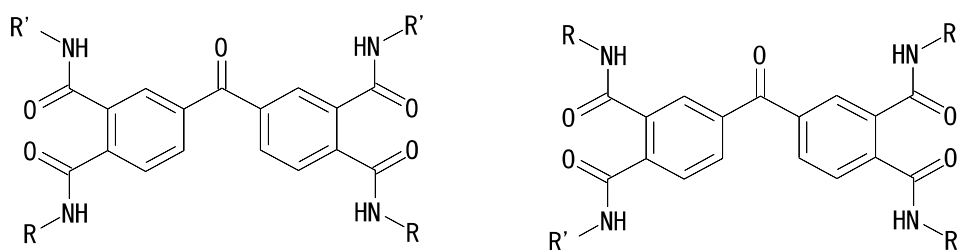


図2-2 BTDA-Rの位置異性体

BTDA-Rの側鎖（RとR'）を表2-3に示すように変え、化合物1～11とした。化合物1～7は同じ4つの側鎖を有し、化合物8～11は異なる2つの側鎖を有する。以後、前者をBTDA-R（homo）、後者をBTDA-R（hetero）と称する。

BTDA-Rの合成方法を化合物8（3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ2エチルヘキシルアミドジオレイルアミド）を例として以下に示す。

ジムロート冷却管、窒素導入口および滴下ロート、熱電対を備えた100 mL 4つ口セパラブルフラスコにピリジン20 mL、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物3.0 g (0.012 mol)、オレイルアミン6.47 g (0.024 mol) を仕込んだ。系内温度を50 °Cに設定し、3時間熟成した。その後、2エチルヘキシルアミン3.1 g (0.024mol)、ジイソプロピルカ

ルボジイミド6.1 g (0.048 mol) を仕込み、さらに8時間熟成を行った。その後、得られた粗液の低沸分をエバポレータにて除去し、メタノールで洗浄して淡黄色の湿粉を得た。さらに得られた湿粉についてCHCl₃/メタノール(70/30 (v/v)) で再結晶を行い、5.3 gの化合物8を得た。この合成の収率は41%であった。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ 0.83 - 0.96 (m, 18H), 1.35 - 1.45 (m, 66H), 1.55 - 1.72 (m, 8H), 1.90 - 2.08 (m, 8H), 3.31-3.43(m, 8H), 5.40 - 5.49 (m, 4H), 7.45 - 7.54 (m, 4H), 7.65 - 7.73 (m, 6H)

表2-3 BTDA-Rの側鎖とその命名

Compound No.	R	R'
1	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃
2	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇
3	2-ethylhexyl	2-ethylhexyl
4	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅
5	n-C ₁₄ H ₂₉	n-C ₁₄ H ₂₉
6	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇
7	Oleyl	Oleyl
8	2-ethylhexyl	Oleyl
9	n-C ₁₈ H ₃₇	Oleyl
10	2-ethylhexyl	n-C ₁₈ H ₃₇
11	2-ethylhexyl	n-C ₁₂ H ₂₅

・ 試料の調製

一般に基剤に対しゲル化剤の添加濃度を徐々に増加させていくと、急激にゲル化して流動性を失う臨界濃度が存在する。これを最小ゲル化濃度 (Minimum gelation concentration, MGC) といい、ゲル化剤の能力 (ゲル化能) の指標の一つとして用いられる。これに対し、一定量の増粘・ゲル化剤を基油に添加し、その増粘効果を測定する方法があり、多くの試料を迅速にスクリーニングすることができる。この際、増粘・ゲル化剤の用途やそのコストを考慮した現実的な濃度を設定する必要がある。本研究では溶液に対する増粘・ゲル化剤の濃度を 1 wt% としてゲル化能を評価した。

試料はオイルに増粘・ゲル化剤を添加し、80～120℃で12時間ホットプレートスターラー上で攪拌して調製した。

2. 2. 2 溶解性とレオロジー評価

増粘・ゲル化剤のオイルへの溶解性は溶液の濁度によって評価した。このため目視観察と紫外線可視分光光度計 (UVmini1240、島津製作所製) を使用した光透過率の計測を行った。分光光度計の測定部の概略を図 2-3 に示した。光源から出た白色光は分光器に入り、白色光は分光器によって目的の波長に選択され、単色光となる。濁度計測では光の波長を 660 nm とした (JIS-K0101)。強度 I_0 の単色光を試料に照射し、その透過光の強度 I を検出器で測定すると、式(2-1)によって透過率 % T が求められる。

$$\%T = I / I_0 \times 100 \quad (2-1)$$

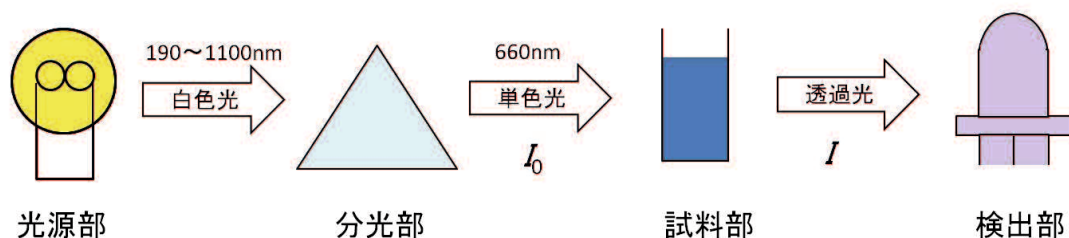


図 2-3 紫外線分光光度計の測定部

レオロジー測定にはコーンプレート型レオメータ (NRM-2000 改、エルクエスト製) を使用し、25°C における平衡流動特性と動的粘弾性を測定した。装置の治具を図 2-4 に示した。試料溶液をプレート上にキャストし、コーンとプレート間に試料が満たされるようにした。

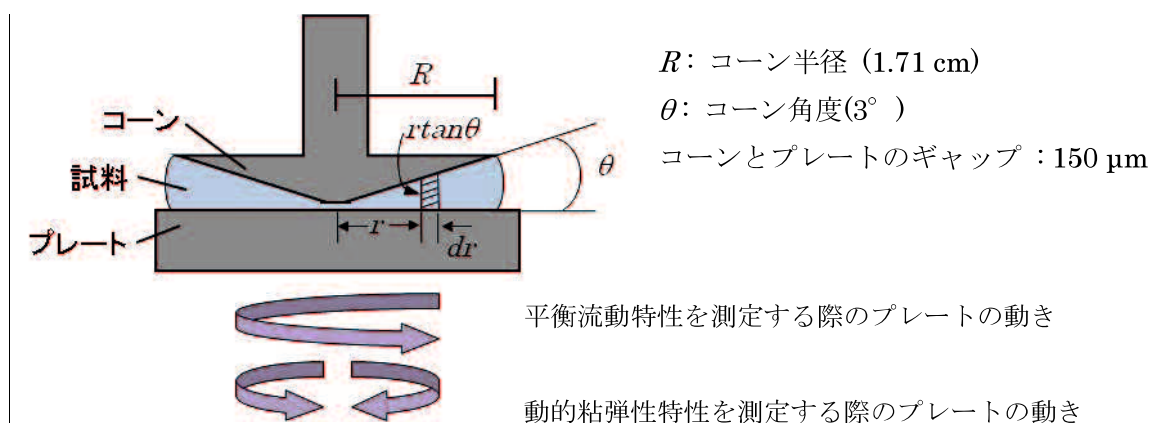


図 2-4 コーンプレート型粘度計の治具

ここで、試料中の半径 r 、幅 dr の円環部分について考える。角速度 ω でプレートを一方向に回転した場合、 $r \tan \theta$ 間にコーン面の速度 ($r\omega$) とプレート面の速度 (0) 差に起因する

せん断速度場が発生する。コーン角度 θ が小さい場合は $\tan \theta$ は θ に近づく（コーン面とプレート面は近似的に平行であるとみなされる）ため、せん断速度 $\dot{\gamma}$ は次式のようになる。

$$\dot{\gamma} = \frac{r\omega}{r \tan \theta} \cong \frac{\omega}{\theta} \quad (2-2)$$

すなわち、コーンとプレート間のせん断速度は半径 r に関わらず、試料のどの部分においても一定である。ここで、 $\dot{\gamma}$ におけるコーン面上の幅 dr の円環部分が受ける粘性力 dF は粘度 η を用いて以下のようにあらわされる。

$$dF = \eta \cdot 2\pi r dr \cdot \dot{\gamma} \quad (2-3)$$

半径 R のコーンが受けるトルク T は(2-3)式をコーン表面にわたって積分することによって求められる。

$$T = \int_0^R r dF = \int_0^R 2\pi r^2 \eta \dot{\gamma} dr = \frac{2\pi\eta\omega R^3}{3\theta} \quad (2-4)$$

これを変形すると、

$$\eta = \frac{3\theta}{2\pi\omega R^3} T \quad (2-5)$$

となり、コーンにかかるトルクから粘度を算出できる。

平衡流動特性は一定せん断速度場における試料の平衡応力を測定し、さらにそのせん断速度を段階的に変化させることによって得られる流動曲線によって表記できる。また、各せん断条件でニュートンの粘性法則が成立すると考え、得られた平衡応力をそのときのせ

せん断速度で除すことにより、各せん断速度における粘度が求められる。これを見かけ粘度と呼ぶ。本実験ではせん断速度を $0.001 \sim 500 \text{ s}^{-1}$ の範囲で変え、平衡流動特性を評価した。

粘性と弾性の両方の性質を持ち合わせた流体を粘弾性流体と呼ぶ。弾性はバネ模型によって表わされる。バネに力を加えると同時に瞬間的に伸びが起こり、力を取り除くとバネは瞬間的に元の状態に戻る。この挙動が完全弾性である。一方、粘性はダッシュポット模型によって表わされる。ダッシュポットに力を加えるとピストンの位置は時間に比例して変わる。力を除いたときダッシュポットの位置はそのままであり、弾性と違って元の位置に戻ることができない。この挙動が完全粘性である。弾性を表わすバネと粘性を表わすダッシュポットを組み合わせることで、物質の粘弾性を表記することができ、その最も簡単なモデルの一つとしてバネとダッシュポットを直列結合したマックスウェルモデルがある(図 2-5)。

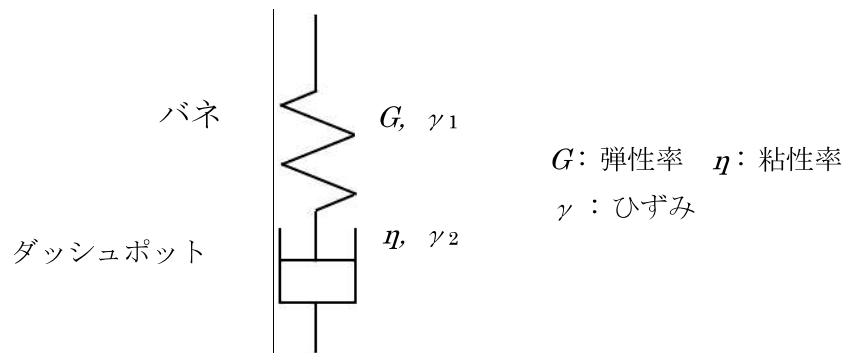


図 2-5 マックスウェルモデル

マックスウェルモデルに応力 σ を加えた場合、バネはフックの法則、ダッシュポットはニュートンの粘性法則よりそれぞれひずみ γ_1, γ_2 を生じ、 σ は(2-6)式で表わされる。

$$\sigma = G\gamma_1 = \eta \frac{d\gamma_2}{dt} \quad (2-6)$$

伸長ひずみはバネとダッシュポットを直列に結合しているため、バネとダッシュポットの変形の和が全変形量になる。すなわち、

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (2-7)$$

となり、(2-6)、(2-7) 式より以下の関係式が得られる。

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (2-8)$$

ここで時間ゼロにおいてひずみ γ_0 を与え、これを維持する。すなわち、

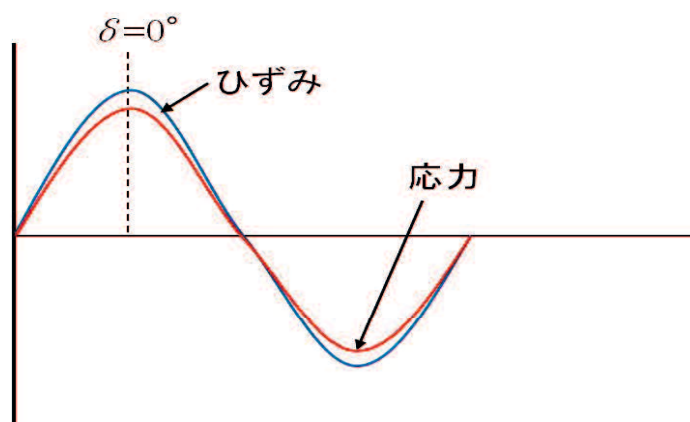
$$\begin{aligned} t = 0 \quad \gamma &= \gamma_0 \\ t > 0 \quad \frac{d\gamma}{dt} &= 0 \end{aligned} \quad (2-9)$$

となり、これを初期条件として (2-8) 式を解くと、マックスウェルモデルの応力緩和の基礎式が得られる。

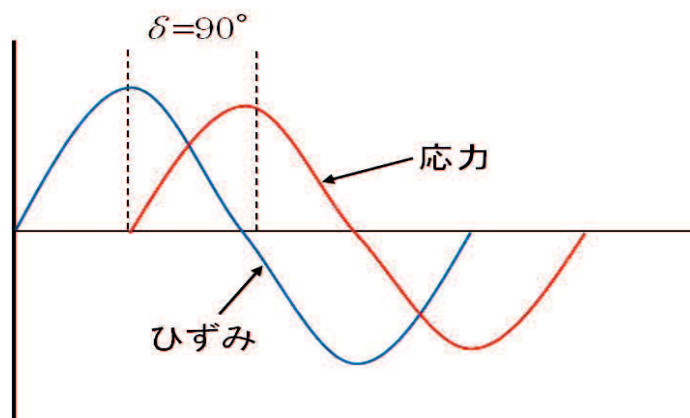
$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2-10)$$

試料が固体の場合はその両端をはさみ、一定の変形を与えることができるが、流体をはさむことができないため、動的粘弾性測定と呼ばれる方法で粘弾性特性を測定する。これはプレートに正弦波振動を印加し、そのときのコーンの応答を観察する方法である。図2-6に正弦波振動のひずみとそのときの応力の応答波形を示した。フックの法則に従う純弾性体の場合、ひずみと応力は同じ位相の波形となり、ニュートンの粘性法則に従う純粘性体の場合、ひずみは応力より $\pi/2$ 進んだ波形となる。粘弾性体の場合は純弾性と純粘性の間の位相をもつ波形になる。

純弾性体



純粘性体



粘弾性体

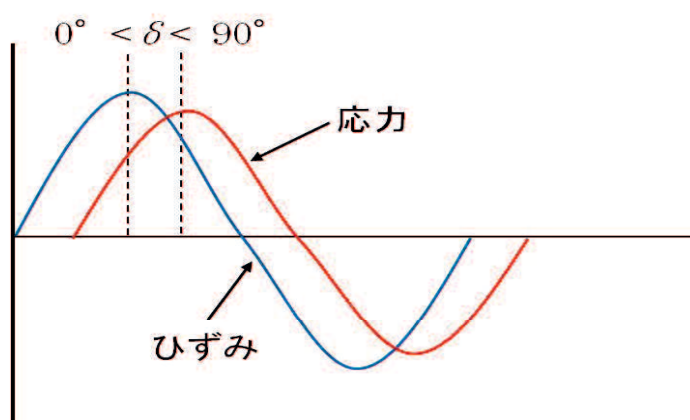


図 2-6 動的粘弾性試験のひずみと応力の応答波形

時間 t におけるひずみは (2-11) 式、印加したひずみに対する応力は (2-12) 式で表わされる。

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2-11)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (2-12)$$

ここで i は複素数、 δ は位相差である。(2-11) 式を (2-12) 式で除することによって、複素剛性率 G^* が得られる。

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\gamma(t)} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t + i\delta} e^{i\delta}}{\gamma_0 e^{i\omega t}} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \quad (2-13)$$

オイラーの式 ($e^{ix} = \cos x + i \sin x$) を用い、複素表面上に表すため、 G' と G'' を導入する。

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G' + iG'' \quad (2-14)$$

ここで、弾性成分を表す G' を貯蔵弾性率、粘性成分を表す G'' を損失弾性率 と呼ぶ。

本実験では粘弾性特性の周波数依存性を 0.1~2.0 rad/s の範囲で測定し、このときのひずみは 0.1 とした。

2. 2. 3 その他の分析手法

合成したオイル増粘・ゲル化剤が形成する自己組織体を透過型電子顕微鏡 (TEM) (JEM-140、日本電子製) で観察した。オイル・増粘剤をヘキサンに溶解させ、サポートフィルムグリッドに付着させた後、2時間乾燥させ、2%酸化オスミウム水溶液で4時間着色させた。TEMの加速電圧は100 kVとし、TEM像を撮影した。

増粘・ゲル化剤分子同士の会合の駆動力を赤外吸収スペクトル分析から検討した。結晶の場合はKBR法で測定し、クロロホルム溶液は液膜法で測定した。装置はFT/IR-6200typeA (島津製作所製) を使用した。

増粘・ゲル化剤の熱分析として、示差走査熱量測定 (DSC) を行った。10 wt%の化合物 **1-8** をそれぞれクロロホルムに溶解し、これらの溶液を簡易密封容器に入れて試料とした。装置はEXSTAR DSC6000 (Hitachi High-Tech Science Corporation) を使い、結晶化温度と結晶化熱を測定した。なお、測定は初期温度-60 °C、昇温速度5 °C / minの条件で行った。

増粘・ゲル化剤の分子同士の会合を分子軌道法計算により推定した。分子構造およびエネルギー評価はプログラムSCIGRESSバージョン2.3 (富士通株式会社) を使い、PM5レベルで計算した。得られた2分子会合構造から、増粘・ゲル化剤のどの官能基間の相互作用が生じているかを特定した。

2. 3 実験結果および考察

2. 3. 1 市販品の溶解性とレオロジー特性

7種類の市販品をオイルに溶解させ、目視による溶解性の観察と光透過率測定を行った結果を表2-4に示した。目視によって溶解せず浮遊物や沈降が確認され、溶解しないと判断された試料はセル中をハッチングで示した。また、表中の値は660 nmの光透過率(%)を示す。表より、市販品の溶解性は概して低く、いずれのオイルにも溶けないものもあった。市販品**1, 2, 3, 5**はオイルに対して増粘・ゲル化を示したが、適用できるオイルが限定的である。またイソドデカンに対しては増粘可能な市販品を見出すことはできなかった。溶解性が低い試料については、添加した増粘・ゲル化剤の固形分がオイル中に懸濁した状態であり、そのマクロ的な凝集体が溶液の粘度に影響することが考えられた。これは本研究が着目している増粘効果とは本質的に異なるものであることから、溶解性が低い試料のレオロジー測定は行わないこととした。

表 2-4 市販品のオイルへの溶解性

Additive No.	イソドデカン	流動パラフィン	イソノナン酸 エチルヘキシル	オクタン酸 セチル	イソステアリン酸 エチルヘキシル	トリカプリリン	2-エチルヘキサン 酸トリグリセリド
1		75.4%	4.0%	2.1%	33.4%	3.4%	4.1%
2		31.8%					
3				10.1%	8.0%	6.0%	6.0%
4							
5			56.1%	54.4%		54.0%	46.8%
6							
7							

市販品**1**と**2**を流動パラフィンに添加した場合の平衡流動特性を図2-7に示した。流動パラフィンは25 °Cで140 mPa・sの粘度を示し、せん断速度に依存せず一定の粘度を示すニュートン流体の挙動を示した。一方、市販品**1**と**2**を添加した場合は典型的な擬塑性流体の挙動を示し、10 s⁻¹においておよそ4倍の粘度上昇が見られた。

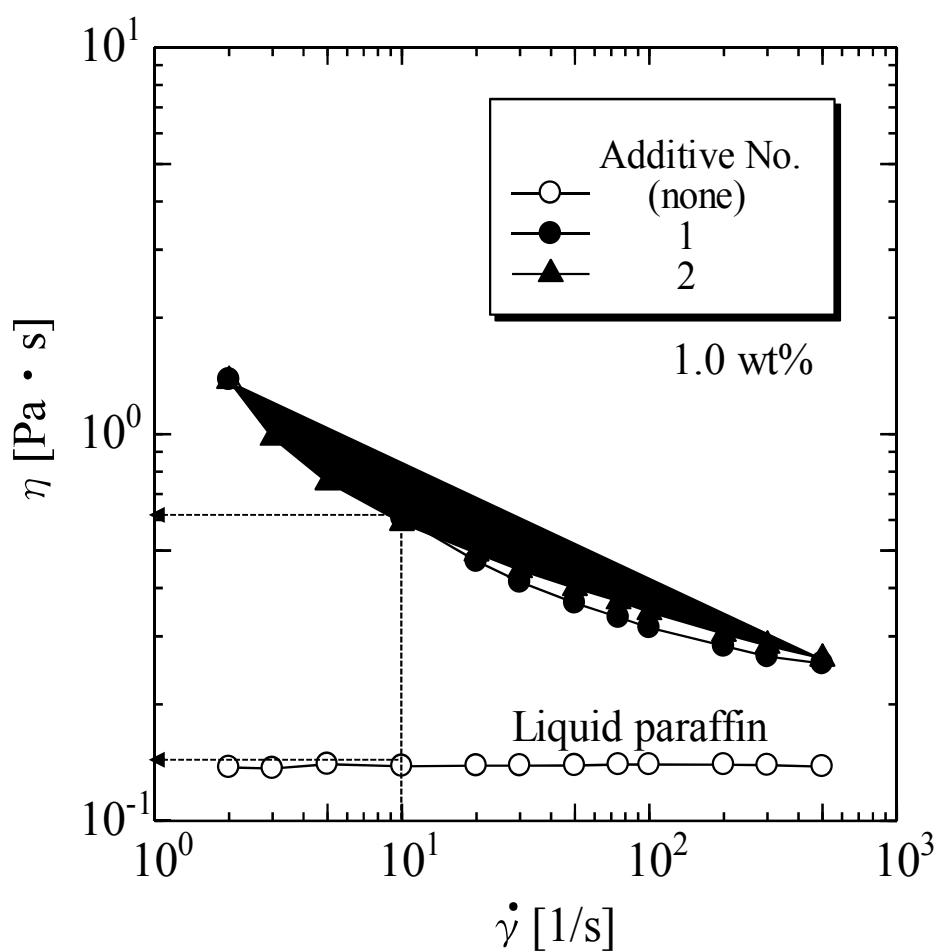


図2-7 市販品**1**、**2**を添加した流動パラフィン溶液の平衡流動特性

目視で明らかに溶解していない試料以外について平衡流動特性測定を行い、 10s^{-1} における相対粘度を表2-5にまとめた。市販品**1**はオクタンサンセチルに対し、**16.8**倍の相対粘度を示したが、その他は基油に対し数倍しか増粘できなかった。市販品の添加量を増やしたとしても、溶解性が低いことから高い増粘効果を期待することはできない。また、化粧品や生理用品の原料であるイソドデカンを増粘できる市販品が今回選定した中には無かった。以上より、本研究で新規に合成する添加剤は市販品よりも高い増粘効果を示し、かつイソドデカンに有効なものであることが要求される。

表2-5 市販品を添加したオイルの相対粘度 (25 °C, 10 s⁻¹)

Additive No.	イソドデカン	流動パラフィン	イソノナン酸 エチルヘキシル	オクタン酸 セチル	イソステアリン酸 エチルヘキシル	トリカプリリン	2-エチルヘキサ ン酸トリグリセリド
1		4.4	4.0	16.8	7.4	3.1	3.0
2		4.3					
3				5.1	4.5	3.6	3.8
5			ゲル	ゲル		ゲル	ゲル

2. 3. 2 BTDA-Rの溶解性とレオロジー

BTDA-R (化合物**1**~**11**) をイソドデカンに1.0 wt%添加したところ、**1**, **3**, **7**, **10**を除く8つの試料が良好な溶解性を示した。そこで、これらの試料に対し平衡流動特性を測定し、図2-8に示した。いずれの合成物を添加した場合も擬塑性流体の挙動を示し、せん断速度が 10 s^{-1} における相対粘度は100から600を超える顕著な増粘効果を示した。

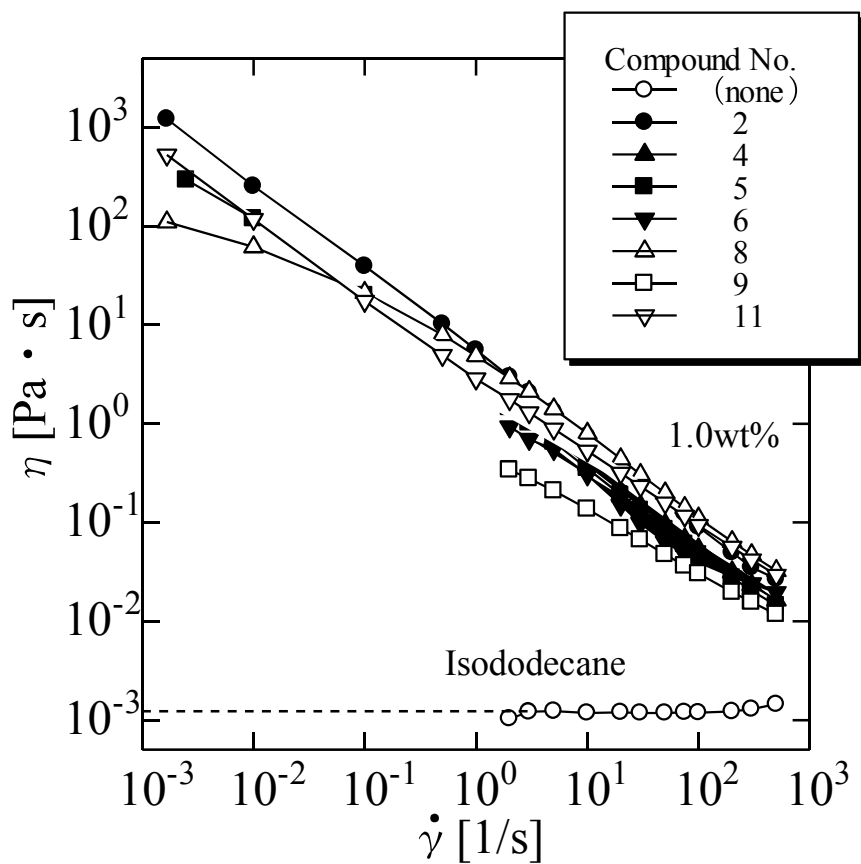


図 2-8 BTDA-R (2, 4 - 6, 8, 9, 11) を添加したイソドデカン溶液の平衡流動特性

表2-6はBTDA-R（化合物1 - 11）を4種類のオイルに添加した溶液の溶解性と平衡流動特性測定から求めた 10 s^{-1} の相対粘度をまとめたものである。表の結果を概観すると、市販品に比べ、顕著な増粘効果を示す合成物が存在し、汎用性も広いといえる。また、市販品はイソドデカンに溶解しなかったが、多くのBTDA-Rはイソドデカンに可溶であり、高い増粘効果を示すことがわかる。ここで、BTDA-R (homo) において、2-エチルヘキシル基を有する化合物3とオレイル基を有する化合物7のイソドデカンへの溶解性は低く、増粘効果も示さなかった。しかし、2-エチルヘキシル基とオレイル基を2本ずつ有するBTDA-R

(hetero) **8**はイソドデカンに対して高い溶解性と増粘効果を示した。このことは合成物に異なる側鎖を持たせることで、オイルに対する相溶性を制御できることを示唆するものである。

表2-6 BTDA-R を添加したオイルの相対粘度 (25 °C, 10 s⁻¹)

	Compound No.	流動パラフィン	イソドデカン	ひまわり油	オクタン酸セチル
BTDA-R (homo)	1				
	2		629.9		
	3				
	4		330.4		
	5		299	1.6	
	6	13.1	258.2	2.3	13.8
	7	2.9			
BTDA-R (hetero)	8		676.3	1.6	11.2
	9	4.9	115.9		30.3
	10	3.2			
	11		449.8		

一方、オイルの種類によってBTDA-Rが示す増粘効果が異なるが、これはオイルの極性とBTDA-Rがオイル中で形成する自己組織体の構造に起因すると考えられる。実際に溶解した化合物を添加したオイル溶液の平衡流動特性はせん断速度の上昇とともに粘度が低下する擬塑性流体の挙動を示したが、これはオイル中で形成しているBTDA-Rの自己組織体の相互作用（絡み合い or 凝集）がせん断力によって緩和するためであると考えられる。

図 2-9 に BTDA-R (homo) の化合物 2 を 0.5, 1.0, 2.0 wt% 添加したイソドデカン溶液の動的粘弾性を示した。濃度が 0.5 wt% のときは G' が G'' をやや上回っているが、濃度が上昇すると G'' が上回っている。

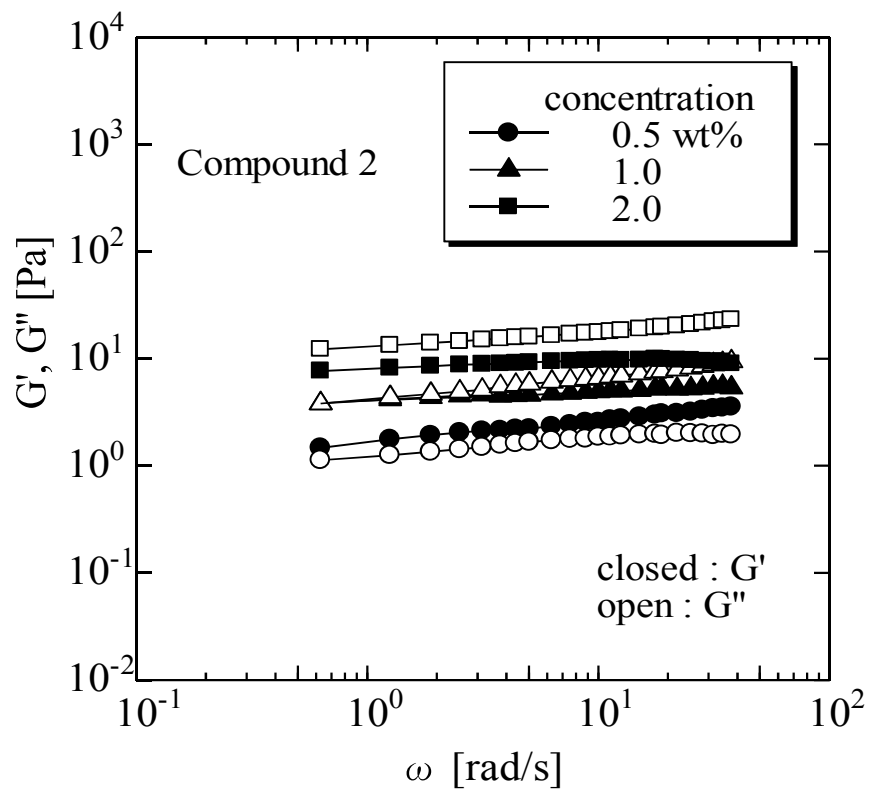


図 2-9 化合物 2 を添加したイソドデカン溶液の動的粘弾性

図 2-10 には BTDA-R (hetero) の化合物 **8** を同様の濃度で添加したイソドデカン溶液の動的粘弾性を示した。濃度が 0.5 wt% のときは G'' が G' を上回っているが、1.0 wt% では高周波数側で G' が上回っており、弾性的な性質を示している。さらに 2.0 wt% では周波数に依存せず G' が上回っており、ゲルに近い状態であったことを示している。化合物 **2** と **8** の平衡流動特性 (図 2-8) はせん断速度が 10 s^{-1} 以上ではほぼ同じであったことから、両者は同レベルの増粘効果を示すといえるが、化合物 **2** の溶液は粘弾性流体であったことは注目すべきことである。溶液の粘弾性特性も化合物の自己組織体の相互作用によって発現するが、その構造が剛直性を持つことが指摘された。

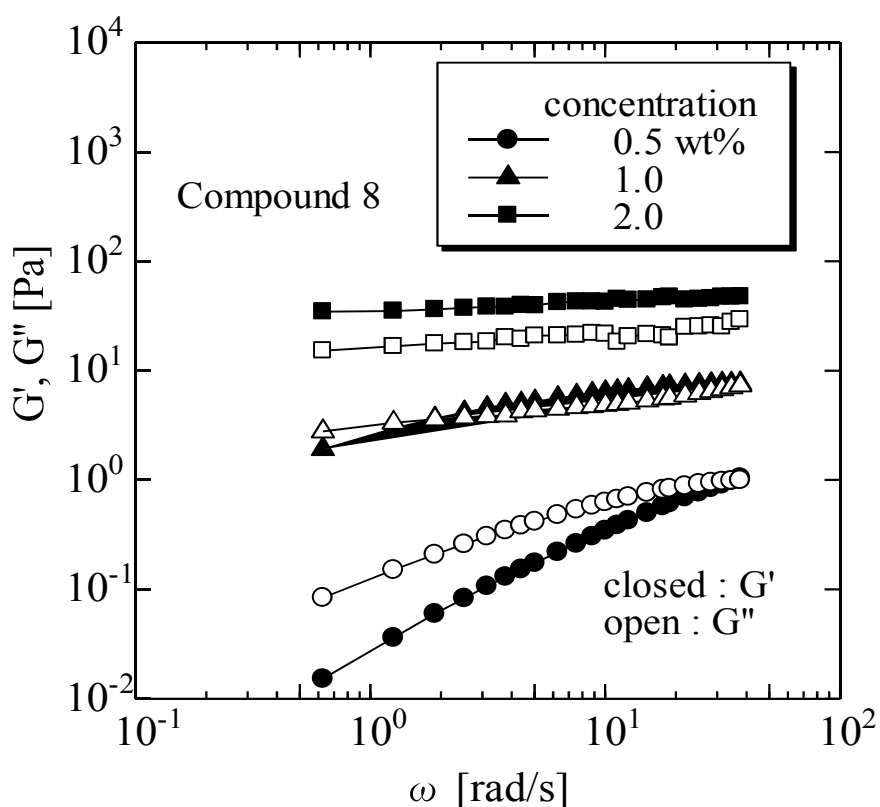


図 2-10 化合物 **8** を添加したイソドデカン溶液の動的粘弾性

2. 3. 3 ゲル化・増粘剤がオイル中で形成する自己組織体

化合物**2**をヘキサンに溶解した溶液のTEM画像を図2-11に示した。繊維状の物質が自己組織体と考えられ、繊維径は30～160 nmと観察された。化学構造式より化合物**2**の分子サイズは数nmと見積もられるため、TEMで観察された自己組織体は複数の分子が束状になったものと考えられる。オイルの増粘効果は自己組織体の剛直性に密接に関連するが、さらに自己組織体のオイル中での広がり方も重要な要因であると考えられ、オイルへの親和性と自己組織体が形成する駆動力の強さが増粘効果に影響するものと考えられる。

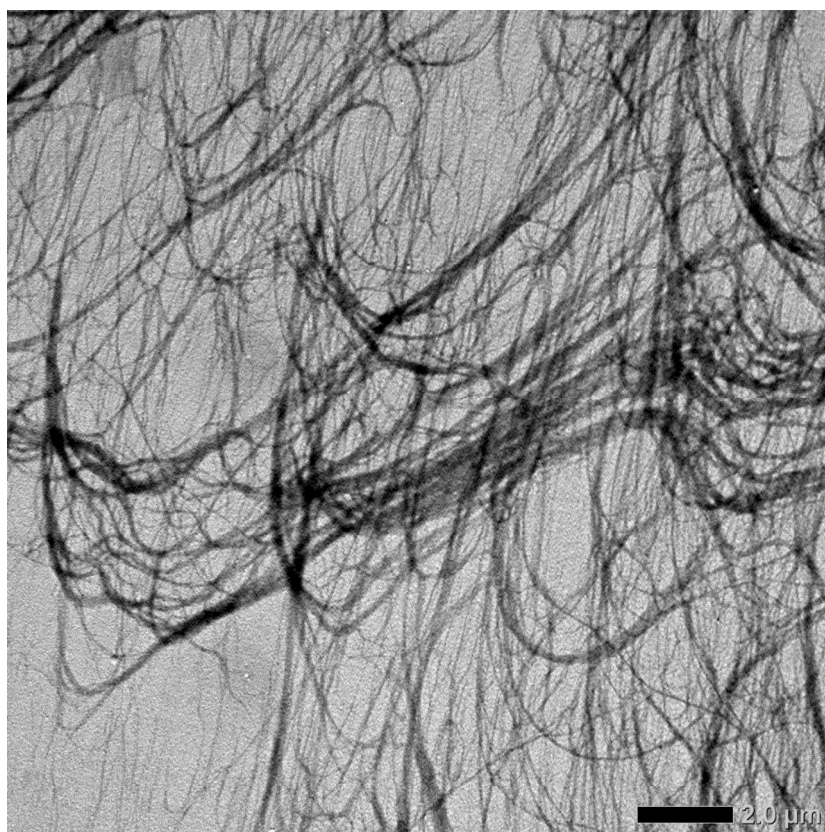


図2-11 化合物**2**がヘキサン中で形成する自己組織体のTEM像 (x2500)

BTDA-Rが形成する自己組織体の駆動力は、芳香環による π - π スタッキング、もしくはアミド基による水素結合相互作用、あるいはその両者のいずれかであると考えられる。これを特定すべく、化合物**2**の2分子間の安定化エネルギーを算出し、その配位構造を調べた。図2-12が計算によって、得られた2分子配位構造である。

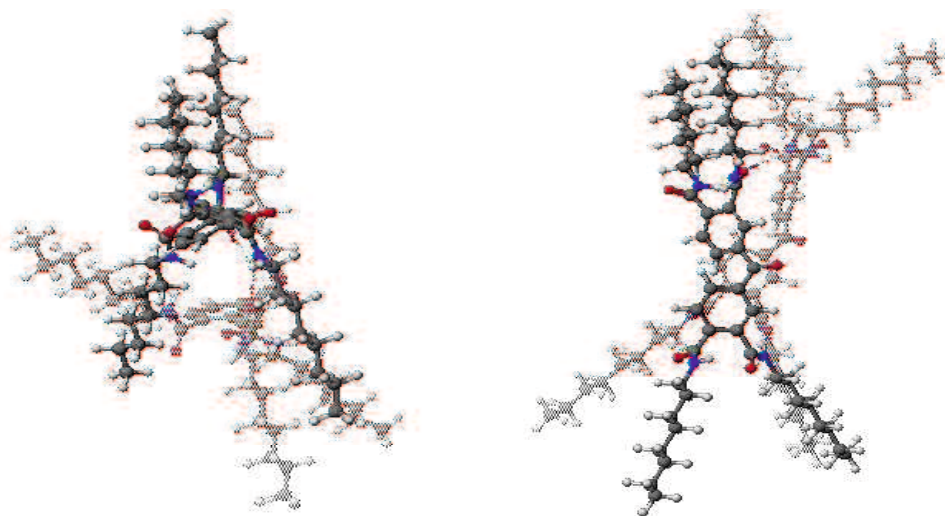


図2-12 化合物**2**の2分子配位構造

化合物**2**のアミド結合部位の水素原子がもう1つの化合物のアミド結合部位の酸素原子と配位していることから、水素結合相互作用が生じていることが分かる。そして、このような重なり合った構造が繰り返されることで、繊維状の構造が自己組織的に形成されたと考えられる。中心骨格の π - π スタッキングによる分子間相互作用は自己組織体形成の駆動力ではないため、中心骨格の選択の自由度は高いといえる。

図2-13に化合物**2**のイソドデカン溶液、もしくはクロロホルム溶液のIRスペクトルを示した。化合物**2**はクロロホルムの粘度を変化させることなく溶解する。クロロホルム中での化合物**2**のIRスペクトルとして、 3294 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$, amide A)、 1650 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$, amide I)、 1520

cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$, amide II)が水素結合していないアミド基に帰属できる。一方、高い増粘を示したイソドデカン溶液はアミド基による分子間水素結合が起こっていると考えられるが、そのIRスペクトルは、 3241 cm^{-1} (amide A)、 1631 cm^{-1} (amide I)、 1551 cm^{-1} (amide II)に帰属できる。類似化合物のオイル増粘時のIRスペクトルにおいても同様の結果が得られており (Hanabusa, *et al.* 1997 (1))、IR測定によっても化合物**2**の自己組織化は水素結合相互作用を駆動力としていることが確認できた。

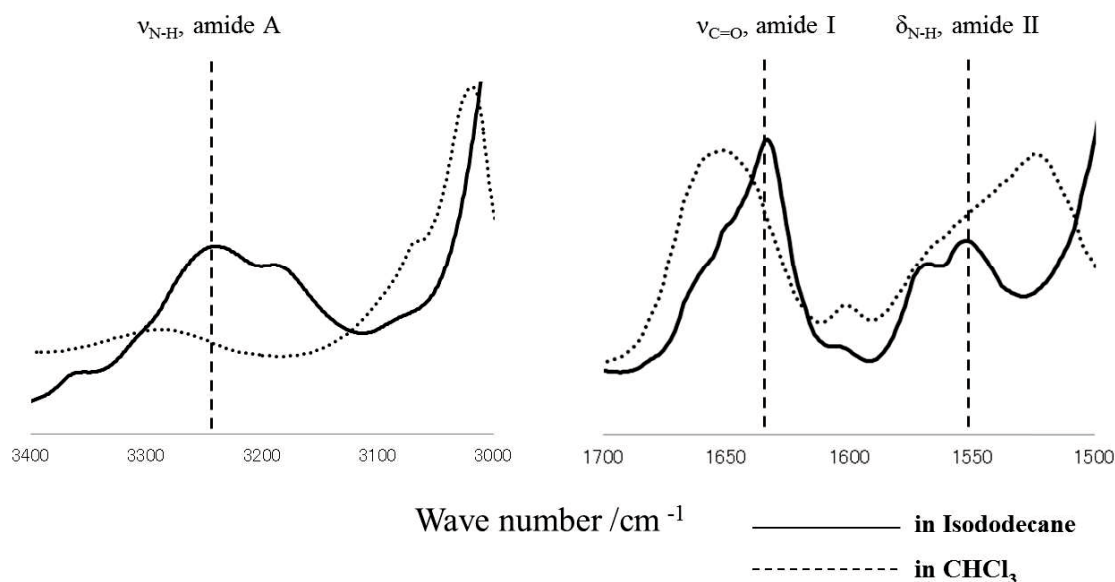


図2-13 化合物**2**のIRスペクトル

2. 3. 4 結晶性の評価

Hanabusa, *et al.* (2009) はオイルゲル化剤の必要条件として、オイルへの溶解性、自己組織性、および結晶性の制御を挙げている。BTDA-Rにおいて、その自己組織性はアミド結合部位の分子間での水素結合相互作用に起因し、またオイルへの溶解性は側鎖に影響した。さらにBTDA-Rの結晶性を評価し、そのオイル増粘効果との関連性を評価すべくDSC測定を行い、表2-7にBTDA-R (**1-11**)の結晶化温度と結晶化熱の結果をまとめた。

表2-7 BTDA-R を添加したオイルの結晶化温度と結晶化熱

	Compound No.	Crystallization temperature (°C)	Calorific value (kJ/mol)
BTDA-R (homo)	1	—	—
	2	—	—
	3	72.0	85.9
	4	-30.8	59.2
	5	-10.7	55.7
	6	11.34	127.5
	7	—	—
BTDA-R (hetero)	8	—	—
	9	—	—
	10	—	—
	11	—	—

化合物1、2はクロロホルム中で結晶化温度を示さなかった。より長い直鎖の側鎖を有する化合物4、5、6は、その側鎖が長くなると共に結晶化温度も高くなった。これは結晶化温度が側鎖同士の相互作用に影響を受けているものと考えられる。化合物3は化合物2と同じ炭素数の側鎖を有するが、高高い側鎖によってその運動性が制限されるため、より高い結晶化温度を示したものと考えられる。化合物7はより大きい炭素数の側鎖を有しているが、不飽和脂肪族基はオイルへの親和性が高いため、結晶性を示さなかったものと考えられる。化合物8-11は2つの異なる側鎖を有し、-60 °C から80 °C.に結晶化温度を持たなかった。側鎖の違いが結晶性に反映することは確かであるが、結晶性と増粘効果の関連性については今後、さらなる検討が必要である。

以上の検討をもとに、BTDA-Rが形成する繊維状自己組織体のイメージを図2-14に示した。

BTDA-Rの分子同士は水素結合相互作用によって結合し、これが積層されていくことで、繊維状の物質が形成される。しかし、TEMで観察されたのはさらにこの物質が束となり、比較的大きなサイズとなった構造体であると解釈できる。増粘効果はオイル中に存在する繊維状物質の広がりや相互の結合状態によってもたらされるものである。さらにBTDA-R (hetero)は繊維状物質や構造体の剛直性に起因した粘弾性特性を発現しているのであろうが、そのことを証明するには至っていない。

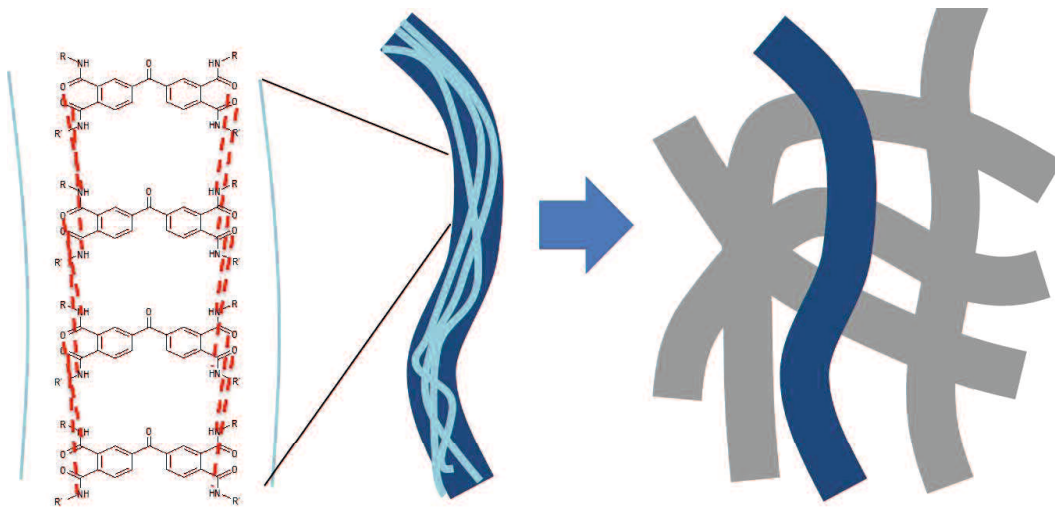


図2-14 BTDA-Rが形成する繊維状自己組織体

2. 4 結言

第2章では市販されている代表的なオイル増粘・ゲル化剤について、様々なオイル種に対する汎用性と増粘効果の定量的な評価を行うことで、市販の添加剤を用いたオイルのレオロジー制御についての問題点を明らかにした。次に新規のオイル増粘・ゲル化剤としてベンゾフェノンを中心骨格とし、4つのカルボキシアミドを側鎖に持つベンゾフェノンテトラカルボキシアミド (BTDA-R) を新たに合成し、溶液のレオロジーとBTDA-Rの分子構造の関係を明らかにすることを試みた。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 評価した市販のオイル増粘・ゲル化剤はオイルに対する汎用性が低く、溶解性も低かった。また、化粧品原料であるイソドデカンへの増粘に有効な市販品はなかった。
- (2) BTDA-Rの側鎖の鎖長を変えることで、オイルへの溶解性ととも結晶性を制御できることが分かった。また2つの異なる側鎖を導入することで、溶解性は向上し、増粘効果も顕著に増加した。
- (3) BTDA-Rの増粘作用はオイル中で形成される繊維状自己組織体に由来し、これらはアミド結合同士の分子間水素結合相互作用を駆動力として形成される。
- (4) イソドデカンの増粘に有効なレオロジーコントロール剤として、本研究で新規に合成したBTDA-Rが見出され、その系統的かつ定量的な評価が得られた。

第3章 増粘効果に及ぼすPMDA-Rの側鎖の影響

3. 1 緒言

前章ではテトラカルボキシアミド型低分子オイル増粘剤としてBTDA-Rを合成し、そのオイル増粘特性を評価した。この結果を分子構造と関連付けるべく、分光学的分析、熱分析および分子軌道法計算の結果を基にBTDA-Rが形成する自己組織体について考察した。この際、BTDA-Rのオイル増粘作用は、アミド結合部位の分子間水素結合を駆動力にしていることが指摘された。このことは中心骨格の選択の自由度が高いことを意味するものである。

本章では中心骨格に単純なベンゼン骨格を有す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、前章で試みた側鎖の影響をさらに詳細に議論し、増粘効果の発現メカニズムを明らかにすることを目的とした。

ここで、Hanabusa et al. (2009) はビフェニル型オイル増粘剤のオイル溶解性、自己組織性、および結晶性の制御について述べており、これらは分子の熱挙動に密接に関連していることを説明している。本章ではPMDA-Rが形成する自己組織体や結晶に熱が与える影響を評価し、自己組織性や結晶性とレオロジー物性との関連性を考察すべく、熱分析を行った。自己組織体や結晶が熱相転移した場合、放出熱や吸収熱として観察でき、これらの物性を定量的に評価できると考えられる。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試料

・オイル

第2章と同様のオイル（表2-1）を使用した。

・新規ゲル化剤：PMDA-Rの合成

合成したPMDA-Rの化学構造式を図3-1に示した。PMDA-Rはその合成方法から図3-2に示した位置異性体を含むと考えられる。

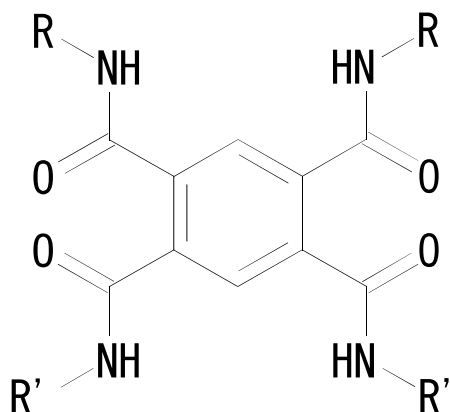


図3-1 PMDA-Rの化学構造式

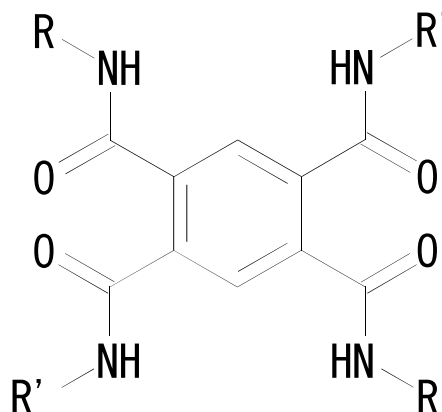


図3-2 PMDA-Rの位置異性体

PMDA-Rの側鎖について、4つの同じ側鎖を有するPMDA-R (homo)として、表3-1に示す化合物**1-7**を合成した。ここで、本研究で導入した側鎖は7種類であるので、このうち2種類の異なる側鎖を導入したPMDA-R (hetero)は21種類できることになる。しかし、本研究では後述する化合物**1-7**のオイルに対する溶解性の評価から、溶解性が最も低かった・エチルヘキシルと最も高かったオレイルのいずれかを含む10種類（化合物**8-17**）を合成した。

表3-1 PMDA-Rの側鎖とその命名

Compound No.	R	R'	
1	Oleyl	Oleyl	Homo-compounds
2	n-C ₁₈ H ₃₇	n-C ₁₈ H ₃₇	
3	n-C ₁₄ H ₂₉	n-C ₁₄ H ₂₉	
4	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅	
5	2-ethylhexyl	2-ethylhexyl	
6	n-C ₈ H ₁₇	n-C ₈ H ₁₇	
7	n-C ₆ H ₁₃	n-C ₆ H ₁₃	
8	2-ethylhexyl	Oleyl	Hetero-compounds
9	2-ethylhexyl	n-C ₁₈ H ₃₇	
10	2-ethylhexyl	n-C ₁₂ H ₂₅	
11	2-ethylhexyl	n-C ₈ H ₁₇	
12	2-ethylhexyl	n-C ₆ H ₁₃	
13	n-C ₁₈ H ₃₇	Oleyl	
14	n-C ₁₄ H ₂₉	Oleyl	
15	n-C ₁₂ H ₂₅	Oleyl	
16	n-C ₈ H ₁₇	Oleyl	
17	n-C ₆ H ₁₃	Oleyl	

PMDA-Rの合成方法を化合物8 (1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸ジ2-エチルヘキシルアミドジオレイルアミド) を例として下に示す。

ジムロート冷却管、窒素導入口および滴下ロート、熱電対を備えた100 mL 4つ口セパラルガラスコにピリジン20 mL、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸-1, 2 : 4, 5 - 二無水物3.0 g (0.014 mol), オレイルアミン7.4 g (0.028 mol)を仕込んだ。系内温度を50 °Cに設定し、3時間熟成した。その後、2-エチルヘキシルアミン 3.6 g (0.028 mol), ジイソプロピルカルボジイミド7.0g (0.056mol) を仕込み、更に8時間熟成を行った。得られた粗液の

低沸分をエバポレータで除去してメタノールで洗浄し、淡黄色の湿粉を得た。さらに得られた湿粉について、 CHCl_3 / メタノール(70 / 30 (v/v)) で再結晶を行い、1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸ジ(2-エチルヘキシルアミド)ジオレイルアミド [1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸 - 1, 4 - ジ(2 - エチルヘキシルアミド) - 2, 5 - ジ(オレイルアミド)と1, 2, 4, 5 - ベンゼンテトラカルボン酸 - 1, 5 - ジ(2-エチルヘキシルアミド) - 2, 5 - ジ(オレイルアミド)の混合物] を5.9 g 得た。このときの収率は 51%になる。反応生成物の構造は ^1H - NMR により確認した。

^1H - NMR (270 MHz, CDCl_3) : δ 0.81 - 1.02 (m, 18H), 1.03 - 1.85 (m, 74H), 1.96 - 2.04 (m, 8H), 3.25 - 3.40 (m, 4H), 5.22 - 5.51 (m, 4H), 8.5 - 9.5 (m, 2H)

FAB - MS m/z : 973 (Calcd for $\text{C}_{62}\text{H}_{110}\text{N}_4\text{O}_4$: 974)

3. 2. 2 溶解性とレオロジー評価

オイルに合成したPMDA-Rを添加し、80~120°Cで12 時間ホットプレートスターラー上で攪拌して試料を調製した。添加剤の溶解性は溶液の濁度と沈殿物の有無を目視観察し、同時に660 nmの光透過率により定量的に評価した。光透過率評価には分光分析装置

(UVmini1240、島津製作所製)を使用した。レオロジー評価は前章で述べたコーンプレート型レオメータ (NRM-2000改、Elquest 製)を使用し、平衡流動特性と動的粘弾性測定も前章と同条件で行った。

3. 2. 3 その他の分析方法

合成したオイル増粘剤がオイル中で形成する自己組織体を透過型電子顕微鏡 (TEM) (JEM - 140、日本電子製) で観察した。PMDA-Rをイソドデカンに溶解させ、サポートフィルムグリッドに付着させた後、2時間乾燥し、2 wt%酸化オスミウム水溶液で4時間着色させた。TEMの加速電圧を100 kVとしてTEM像を撮影した。

PMDA-Rが形成する自己組織体の状態をXRD解析により評価した。装置はAXS DIP220 (2D detector, Bruker, Billerica, USA)であり、光源には単色Cu-K α 線 (40 kV, 250 mA) を使用した。測定は粉末X線回折測定法で行い、データを30分間記録した。

増粘・ゲル化剤の熱分析として、示差走査熱量測定 (DSC)を行った。化合物 **1-17**それぞれを10 mgを簡易密封容器に入れ、EXSTAR DSC6000 (Hitachi High-Tech Science Corporation) を用い相転移温度とその熱量を初期温度25 °C、最終温度350 °C、昇温速度5 °C / minの条件で測定した。

3. 3 実験結果および考察

3. 3. 1 PMDA-R のオイル溶解性とレオロジー特性

PMDA-R (homo) のイソドデカンに対する増粘効果を平衡流動特性として、図3-3に示した。後述する溶解性の低いサンプル (化合物**2-5**) の測定は行わなかった。イソドデカンはニュートン流体であり、25°Cにおける粘度は1.2 mPa・sであった。これに化合物**1, 6, 7** (PMDA-R(homo)) を1 wt%添加することで、せん断速度が 10 s⁻¹における見かけ粘度はそれぞれ21 倍、1974 倍、2797 倍に増加した。化合物**6, 7**はせん断速度の上昇とともに粘度が低下する典型的な擬塑性流体の挙動を示した。これはオイル中で形成している PMDA-Rの自己組織体の相互作用がせん断により緩和することに関連すると考えられる。

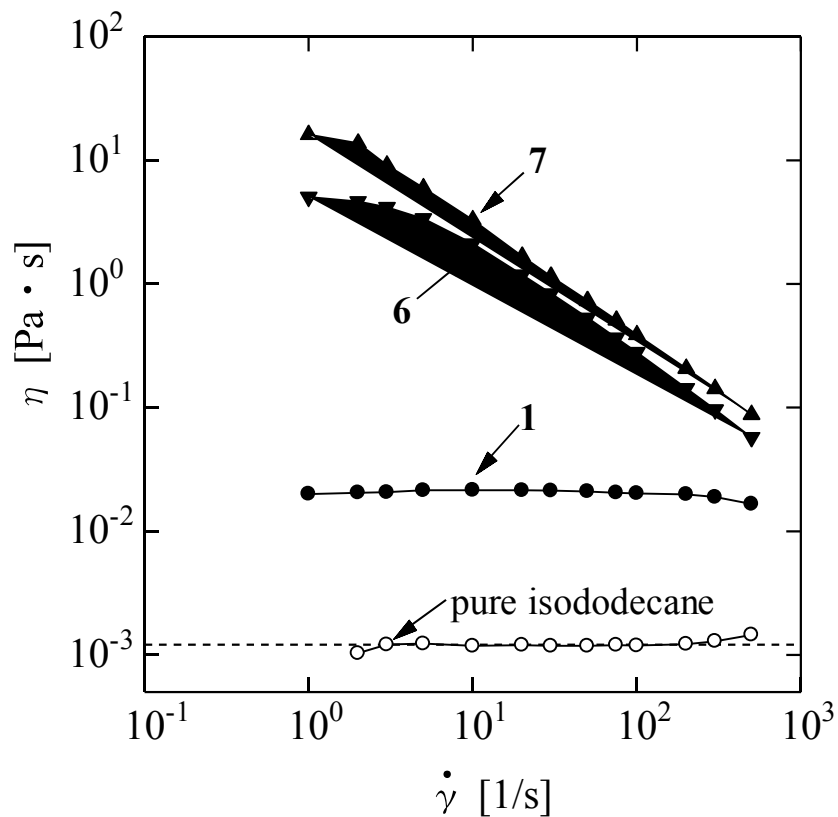


図3-3 化合物1, 6, 7 (PMDA-R (homo)) を1 wt%添加したイソドデカン溶液の
平衡流動特性

表3-2 に外観観察および光透過率 (660 nm) による化合物1・7 (PMDA-R(homo)) のオイルへの溶解性の結果を示した。光透過率が 95 %以上であれば、溶解性が良好な試料と判断し、光透過率が95 %未満のものうち、沈殿物が見られた場合はハッチングで示し、それ以外はセル内にドットを描いた。沈殿が見られた試料や浮遊物の存在が明らかに粘度に影響すると予想された試料以外は平衡流動特性を測定した。せん断速度が10 s⁻¹ での相対粘度を表3-2に併せて示した。

表3-2 化合物1 - 7 PMDA-R (homo) を添加したオイル溶液の光透過率 (660nm) と相対粘度 (25 °C, 10 s⁻¹)

Organic solvent	dipole moment (D)	polarizability (Å ³)	solvent viscosity (mPa · s)	Relative viscosity (·) of homo-compound						
				1	2	3	4	5	6	7
Liquid paraffin	0.00	15.7	138.5	8 (98.2%)	9 (4.5%)	3 (12.1%)	2 (30.3%)			
Isododecane	0.03	24.6	1.2	21 (99.2%)		8 (1.9%)	18 (22.6%)		1794 (98.6%)	2797 (99.8%)
Isostearyl isostearate	2.22	51.1	36.9	14 (98.8%)	10 (1.3%)	4 (1.7%)				
Cetyl 2-ethylhexanoate	2.31	34.7	11.8	5 (99.5%)	4 (0.6%)	2 (0.8%)				
2-ethylhexyl Isononanate	2.31	24.9	4.5	11 (98.6%)	10 (0.6%)	7 (1.2%)	29 (20.2%)		243 (95.5%)	
Tri2-ethylhexanoin	1.62	34.7	32.0	102 (99.3%)	partial gel					
Trioctanoin	4.83	41.3	22.5	93 (100.0%)						

セル中の数値は相対粘度を表し、括弧内は光透過率を示す。

4つのオレイル基を有する化合物**1** は全てのオイルに対して高い溶解性を示した。しかし、相対粘度は 数倍～100 倍以下と低いものであった。対照的に4つの2-エチルヘキシル基を有する化合物**5** はどのオイルにも溶解しなかった。化合物**6**と**7**はイソドデカンに対しては高い増粘効果を示したが、他のオイルに対して増粘効果を示さなかった。これらの結果から、以下のことが指摘される。

1. PMDA-Rの溶解性と相対粘度は側鎖の種類に大きく依存する。
2. 炭素数と溶解性に正の相関がみられるが、直鎖と枝分かれ、また二重結合の有無で状況が変わる。

3. 溶解性が低いと化合物を添加したこと自体に意味がないが、完全に溶解した場合、自己組織体を形成しないことが示唆される。
4. 対象とするオイルに対し、4つの側鎖が偶然的に良好な相溶性を示した場合は、有効な増粘剤になる可能性があるが、ホモ型では側鎖の種類の数しか合成物ができない。

これらを踏まえ、より高い汎用性を有するオイル増粘・ゲル化剤を提案すべく、2-エチルヘキシル基とオレイル基をそれぞれ低溶解性の側鎖、高溶解性の側鎖と位置付け、4つの側鎖をヘテロ型に持つPMDA-Rを設計した。具体的にはピロメリット酸に2つの2-エチルヘキシル基と2つのオレイル基を導入した化合物**8**を合成した。さらに化合物**9**~**12**には2つの2-エチルヘキシル基と2つのアルキル基(C₆~C₁₈)を導入し、化合物**13**~**17**には2つのオレイル基と2つのアルキル基(C₆~C₁₈)を導入した。

化合物**8** - **17** (PMDA-R(homo)) の各オイルへの溶解性について、外観観察および光透過率による結果を表3-3 に示した。表より PMDA-R (homo) の場合と比べて、2つのアルキル基を導入することで溶解性はかなり向上することが分かる。化合物**8**は多くのオイルに対し高い溶解性を示した。2-エチルヘキシル基を導入した化合物**9** - **12**はイソドデカンを除いて溶解性は高くなく、PMDA-R (homo) と同様の傾向であった。一方、オレイル基を導入した化合物**14** - **17** は高い溶解性を示し、アルキル基が短くなるほど相対粘度は大きくなる傾向がある。化合物**9**と**13**はステアシル基の高い結晶性のため溶解性が低いものと考えられる。

表3-3 化合物8 - 17 PMDA-R (homo) を添加したオイル溶液の光透過率 (660 nm) と
 相対粘度 (25 °C, 10 s⁻¹)

Organic solvent	Relative viscosity (-) of hetero-compound									
	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Liquid paraffin	21 (100%)	26 (58.2%)	35 (99.0%)			17 (52.0%)	17 (98.0%)	19 (97.8%)	19 (97.6%)	22 (97.8%)
Isododecane	1239 (100%)	923 (76.8%)	1758 (100%)	2185 (100%)	3324 (100%)	605 (19.1%)	639 (95.8%)	888 (100%)	1094 (100%)	1324 (100%)
Isostcaryl isostearate	60 (97.5%)	56 (97.9%)				50 (43.4%)	50 (100%)	52 (100%)	62 (100%)	72 (100%)
Cetyl 2-ethylhexanoate	129 (100%)	137 (48.6%)	196 (96.5%)			102 (29.8%)	59 (100%)	87 (98.9%)	121 (100%)	155 (100%)
2-ethylhexyl Isononanate	266 (100%)	331 (99.7%)	432 (100%)	partial gel		159 (66.1%)	249 (99.5%)	380 (100%)	418 (100%)	441 (100%)
Tri2-ethylhexanoin	32 (100%)	partial Gel	partial gel			44 (45.0%)	97 (100%)	115 (100%)	partial gel	141 (100%)
Trioctanoin	8 (100%)	partial gel				129 (46.8%)	14 (13.1%)	167 (11.2%)	partial gel	188 (100%)

セル中の数値は相対粘度を表し、括弧内は光透過率を示す。

PMDA-R (hetero) のイソドデカンに対する平衡流動特性を図3-4, 3-5に示した。溶解性の低い試料のレオロジー測定は行っていない。図に示した溶解性が良好な試料の全てが高い相対粘度と典型的な擬塑性流体の挙動を示した。

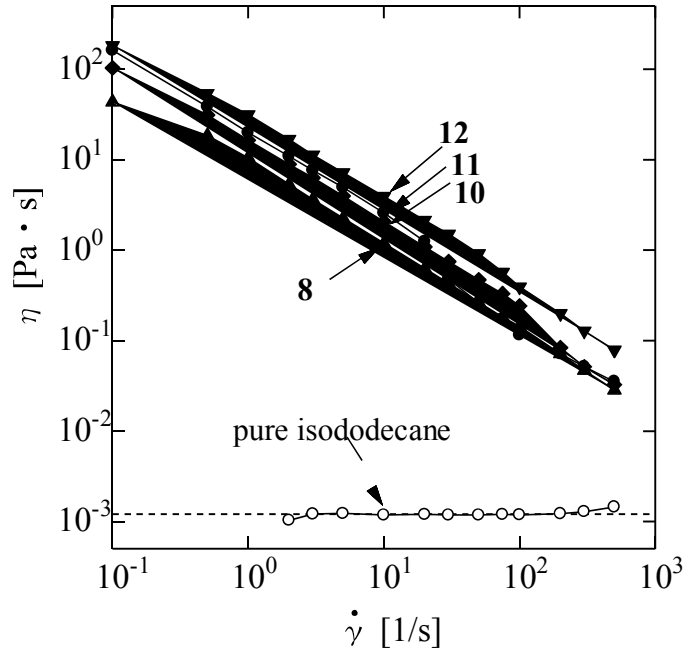


図3-4 化合物8, 10, 11, 12 (PMDA-R (hetero)) を1 wt%添加したイソドデカン溶液の
平衡流動特性

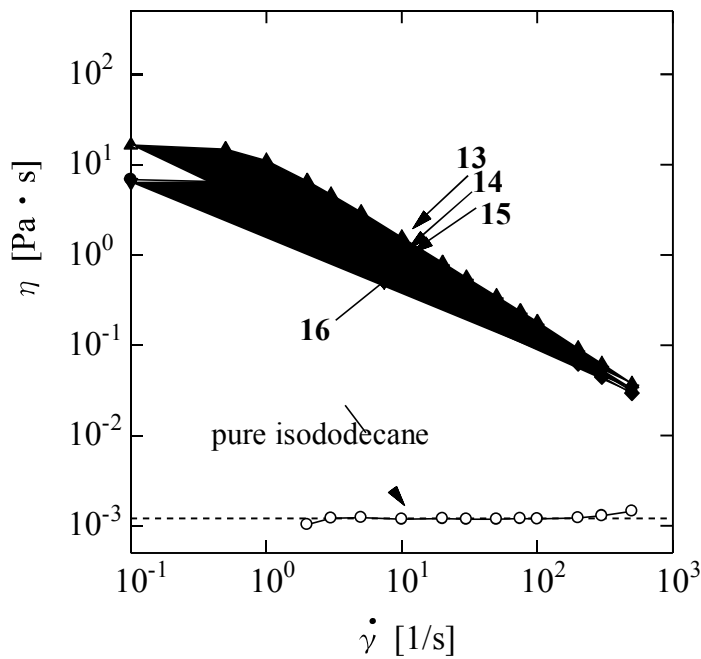


図3-5 化合物 13, 14, 15, 16 (PMDA-R (hetero)) を1 wt%添加したイソドデカン溶液の
平衡流動特性

化合物**6** (PMDA-R (homo)) と化合物**8** (PMDA-R (hetero)) のイソドデカン溶液の動的粘弾性を図3-6に示した。貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' の交点に注目すると、交点は化合物**8**においてより低周波数側で観察された。これは化合物**8**がオイル中で形成する自己組織体がより長い緩和時間を有していることを示している。

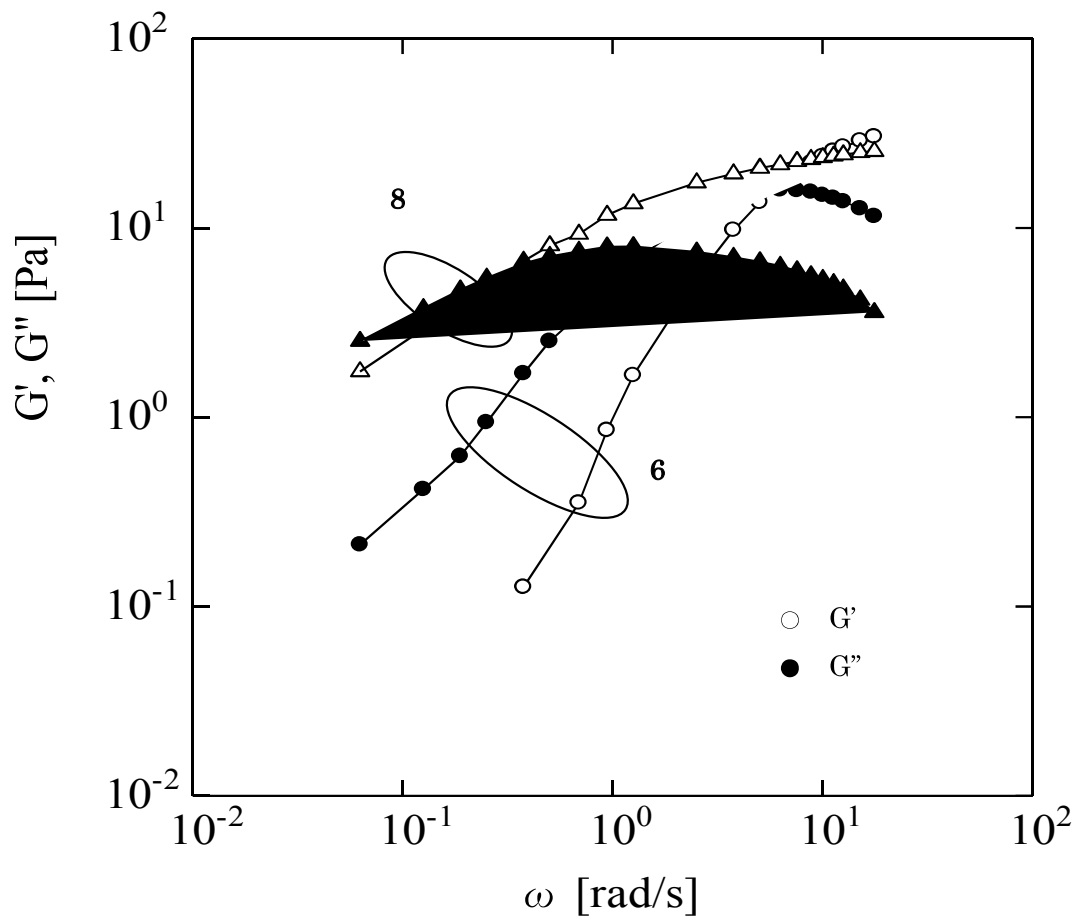


図3-6 化合物**6** , **8**を1 wt%添加したイソドデカン溶液の動的粘弾性

3. 3. 2 オイルの極性がPMDA-Rの自己組織体に与える影響

TEM像撮影によりオイル中で形成される自己組織体のモルフォロジーを観察した。図3-7にイソドデカン溶液中の化合物8のTEM像を示した。これより、直径10 nm程度の繊維状の自己組織体が確認でき、顕著な増粘効果はこの構造に起因したものと予想される。図3-8 (a), (b)はトリオクタノイン溶液の化合物8のTEM像である。イソドデカン中よりも細い(数 nm程度)の緻密な自己組織体が確認できる。化合物8はトリオクタノインに溶解するが、増粘効果は低かった。これは化合物8の自己組織体形成の駆動力はアミド基の分子間水素結合相互作用であると考えられ、極性の高い溶媒分子が化合物8の分子間相互作用を阻害したためと考えられる。このことは、イソドデカンとトリオクタノインの双極子モーメントがそれぞれ0.03 D、4.83 Dと大きく異なることに関係すると考えられる。

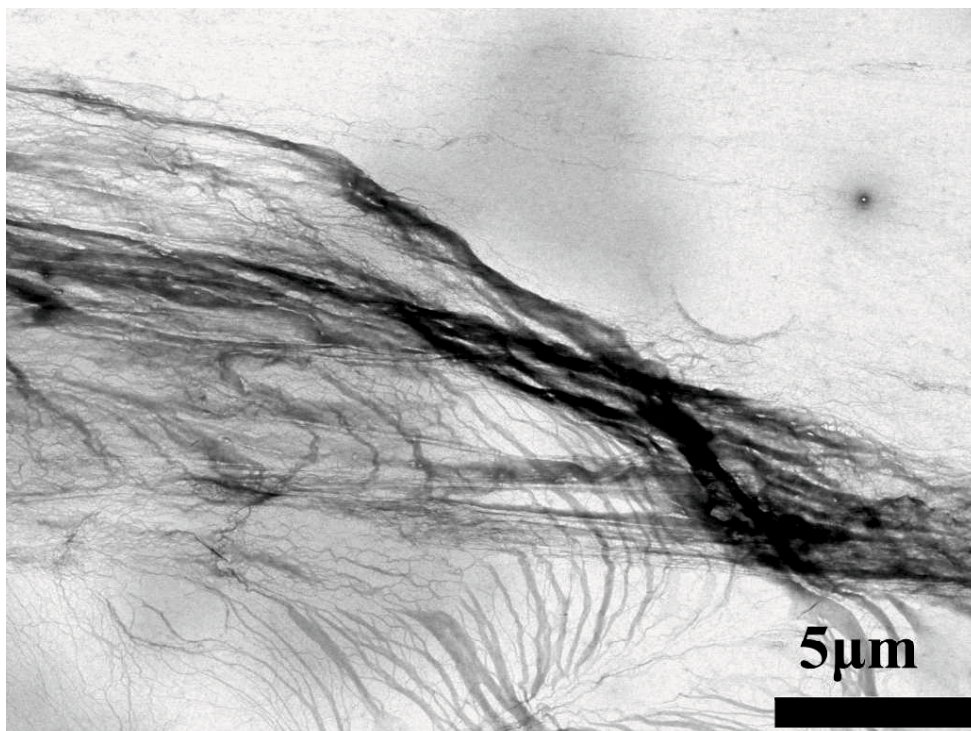


図3-7 化合物8がイソドデカン中で形成する自己組織体のTEM像 (x1000)

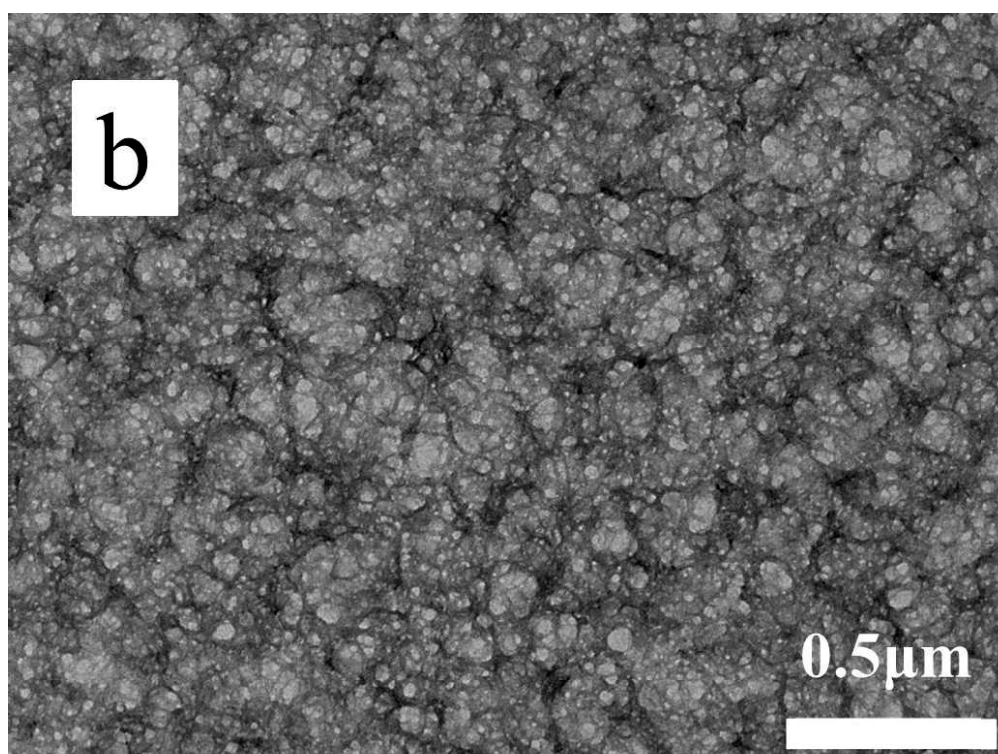
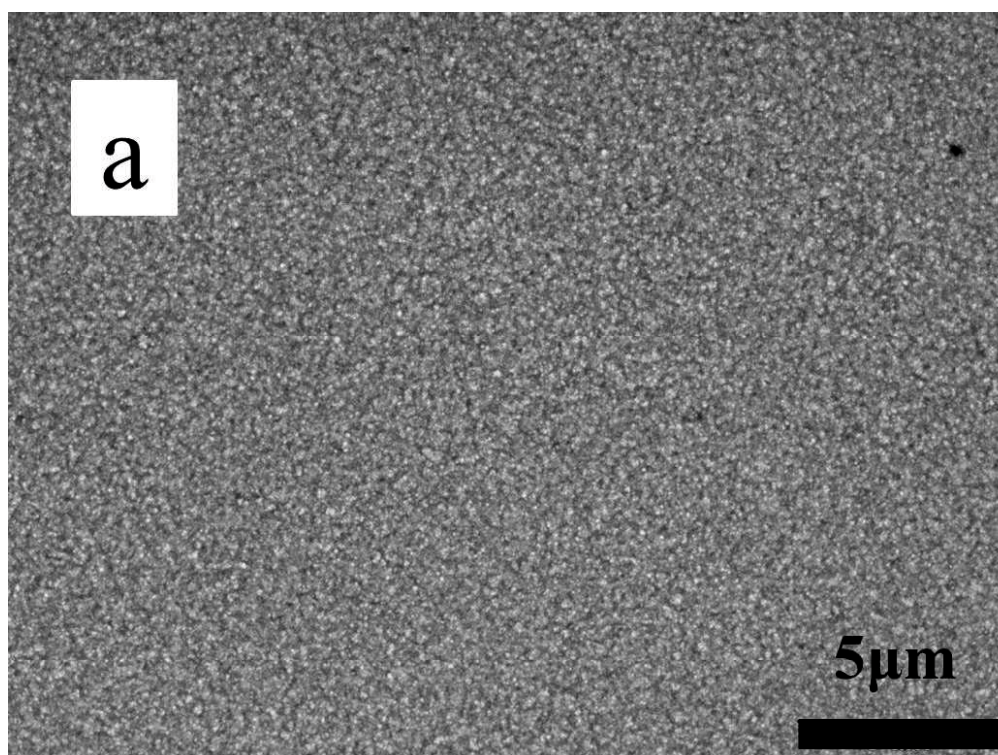


図3-8 化合物8がトリオクタノイン中で形成する自己組織体のTEM像

(a : x1,000 b : x10,000)

3. 3. 3 PMDA-Rの結晶性と熱相転移挙動

・ DSC

図3-9に化合物5, 6, 8のDSCカーブを示した。化合物5, 6は2つの熱吸収ピークが検出され、化合物8では1つのみが検出された。2つのピークは100 °C付近に検出されたAと280 °C付近のBがあり、それぞれ結晶化温度および融点と考えられる。

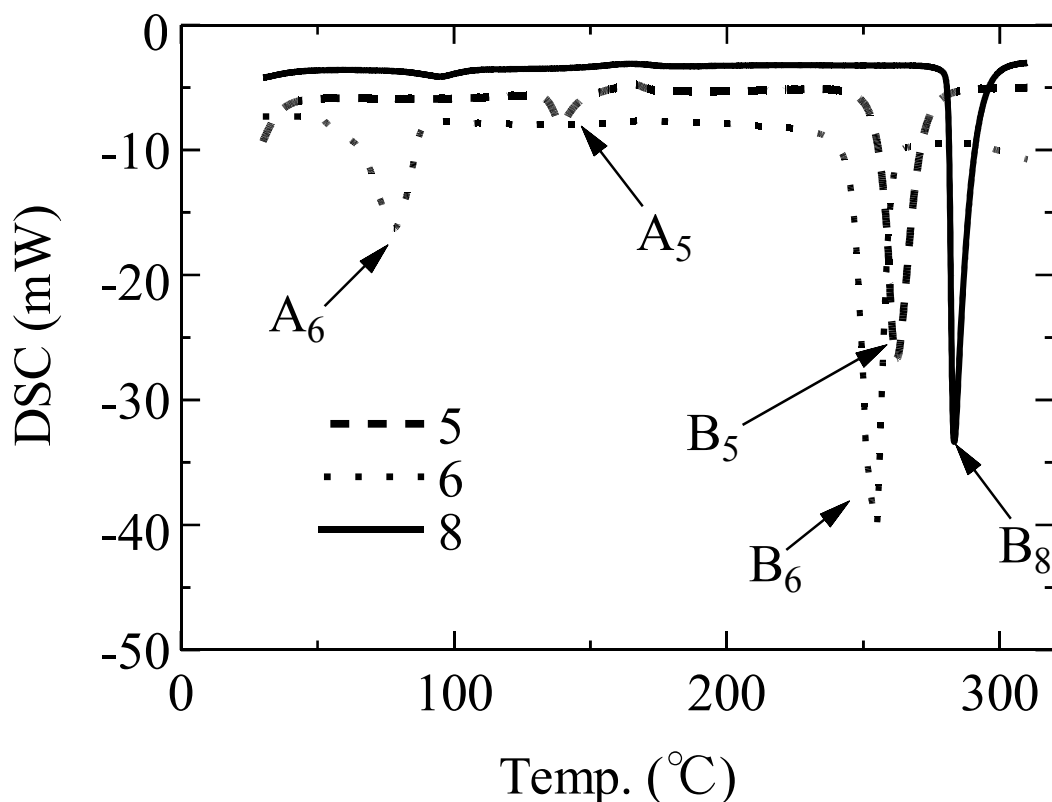


図3-9 化合物5, 6, 8のDSCカーブ

表3-4にDSCで測定したPMDA-Rの結晶化温度、融点、およびそれぞれの熱量をまとめた。PMDA-R (homo)の中で短い側鎖を有する化合物7 と不飽和アルキルを有する化合物1では1つの熱吸収ピーク (B) のみが検出された。一方、分岐アルキルを有する化合物5は他のPMDA-Rよりも高温のピーク (A) が検出された。ほとんどのオイルに溶解しなかったのは

側鎖の分岐アルキルは嵩高く、熱運動が制限されるため結晶化温度が高くなり、また形成された自己組織体は側鎖の低い熱運動性のためオイルへの親和性が低くなったことが原因と考えられる。化合物**2・4, 6** (PMDA-R (homo)) は結晶化温度を有しているため、これらのオイル溶解性は低いと考えられる。一方、化合物**7**は結晶性を有していないが、オイル溶解性は低かった。このことから、PMDA-Rのオイル溶解性は側鎖の長さにも関連していることが分かる。

表3-4 PMDA-Rの結晶化温度と融点

Compound	A		B	
	Crystallization temperature (°C)	Calorific value (kJ/mol)	Melting point (°C)	Calorific value (mJ/mol)
1	-	-	258.0	107.9
2	105.2	76.9	214.4	134.7
3	105.1	127.7	227.6	91.1
4	100.1	88.7	225.6	80.9
5	139.2	8.4	262.3	113.0
6	78.3	41.9	254.9	120.3
7	-	-	280.1	151.0
8	94.0	4.3	283.3	113.0
9	-	-	291.4	167.4
10	86.8	2.5	286.8	112.1
11	-	-	286.7	104.0
12	-	-	316.3	126.1
13	101.0	4.1	270.5	111.5
14	-	-	286.1	105.9
15	-	-	284.4	109.4
16	-	-	283.7	108.8
17	-	-	283.3	106.2

PMDA-R(homo)の場合と異なり、オレイル基と2-エチルヘキシル基を有する化合物**8** (PMDA-R(hetero)) は結晶性をほとんど持たないため、オイルに対し高い溶解性を示し、透明性が高いオイル溶液になったと考えられる。その他、オレイル基を有するPMDA-R (hetero) 化合物**14・17**も高い溶解性を示したオイルについては良好な増粘効果を示しているが、結晶性を持っていない。化合物**13**は増粘効果を示したものの、そのオイル溶液には浮遊物が見られた。これについては、DSCによってわずかに結晶性を有することが確認できている。

これらの結果から、様々なオイルに増粘効果を付与するためには、1) 溶解性が良いこと、および 2) 結晶性を持たない、ということが必要条件といえる。結晶性を有するPMDA-Rが形成する自己組織体はオイル中で立体的に広がるものの、同時にその結晶性により自己組織体同士が過剰に会合するため、溶解性や増粘効果が低かったものと考えられる。

・ XRD解析

50 °C から150 °Cの範囲で化合物**6**のXRDスペクトルを測定し、結晶状態を解析し、結果を図3-10に示した。繰り返し構造の面間隔は回折角 θ とブラッグの式から算出した。自己組織体はアミド結合部位の水素結合相互作用により形成され则认为られるが、水素結合形成軸を縦方向とすると、およそ 10° のピークは縦方向の分子面間隔を示す。実験よりこれは約 4 \AA であり、分子間水素結合相互作用間の距離のオーダーである。また 1.6° のピークは横方向の分子面間隔を示し、これは 27.6 \AA と求められた。また、 80°C においては 2.7° に新たなピークが現れ、 1.6° のピークが減少している。これらの結果は化合物**6**は約 80°C で相轉移し、自己組織体の横方向の面間隔の一部が 16.5 \AA に短くなっていることを示している。一方、縦方向の分子面間隔は温度が 50°C から 150°C の間で大きく変化しなかった。

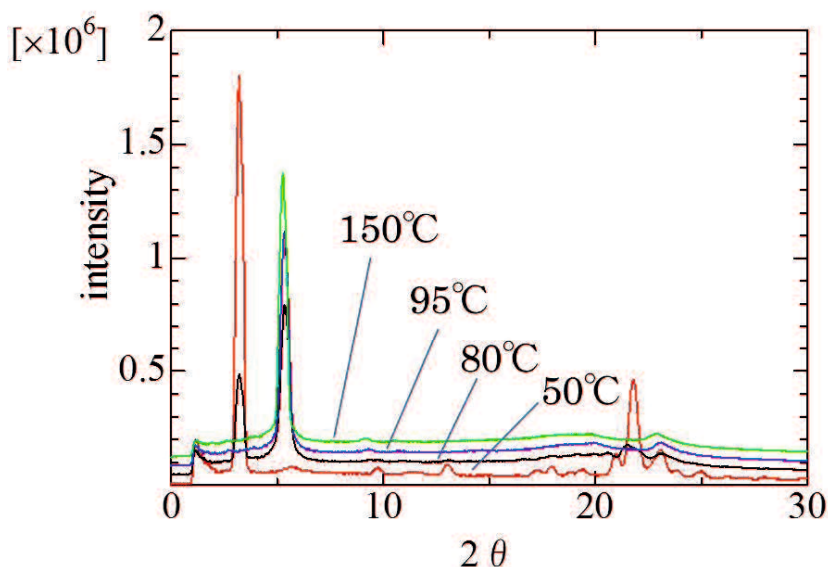


図3-10 化合物**6**のXRDスペクトル

化合物6の相転移における構造を概念図として図3-11に示した。相転移温度以下では、アルキル基がall-trans状態となり、結晶化していると考えられる。相転移温度以上ではアミド結合部位の水素結合相互作用は保持されているが、アルキル基は熱運動し、溶解状態となっていると考えられる。

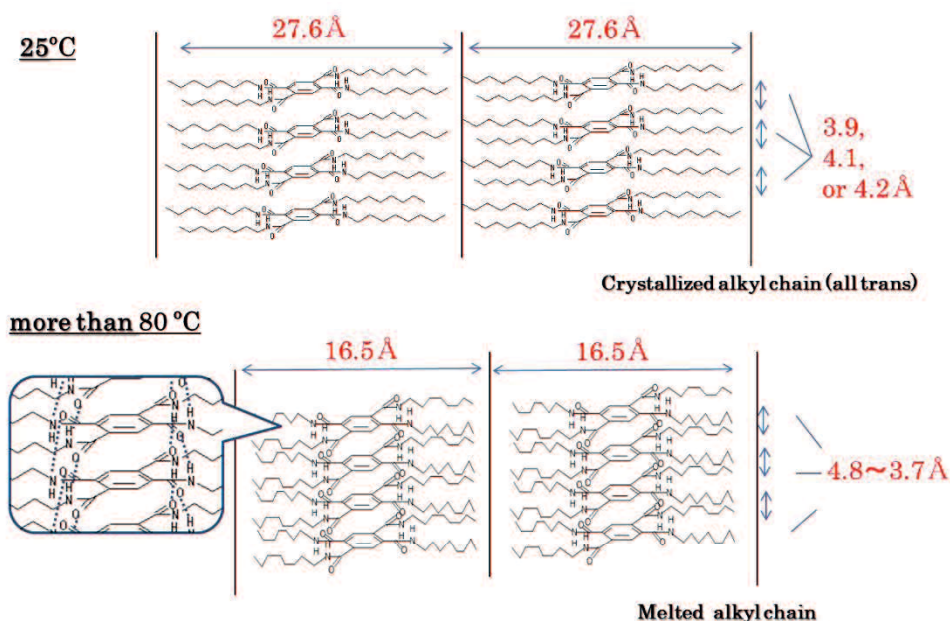


図3-11 化合物6の相転移における概念図

化合物8のXRDスペクトルを50 °C から150 °C で温度を変え測定し、その結果を図3-12に示した。化合物8は測定温度範囲で相転移が確認できなかった。オレイル基が高い自由度を有しているため結晶性を有しておらず、室温でも高いオイル溶解性を有していたと考えられる。

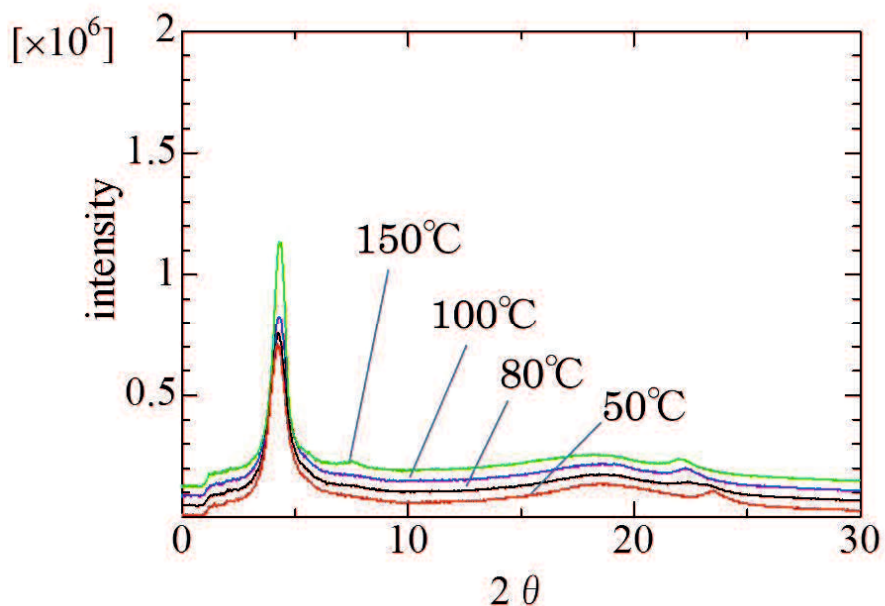


図3-12 化合物8のXRDスペクトル

・分子軌道法計算

最安定2分子会合状態を求めることによってPMDA-Rの面間隔を計算した。図3-13に示した化合物6の面間隔は5.5 Åと計算され、実測値(=4 Å) と概ね一致している。これに対し、化合物8の面間隔は図3-12からブラッグの式を用いて20.6 Å、3.5~4.8 Åと算出され、横方向の面間隔のみ計算結果と大きく異なる。これは実際の化合物8においてはオレイル基同士が分子間で相互に挿入され、ジッパーのような構造をとっていると考えられる。

PMDA-R分子のアミド結合部位による分子間水素結合相互作用は繊維状自己組織体の中心部位になるが、側鎖の役割も極めて重要である。溶解性と結晶性は側鎖によって制御でき、その結果としてPMDA-R分子のオイルへの親和性を制御することができる。オイルへの親和性は形成される自己組織体のオイル中での立体的な広がりを決定付ける因子となり、その広がり具合は自己組織体同士の絡み合いや架橋密度に影響を与える。PMDA-Rのオイ

ル親和性が高すぎる場合は、自己組織体を形成しにくくなる。このため、高い増粘効果を得るためには、適切なオイル親和性をPMDA-Rが備えていることが重要である。一方、PMDA-Rのレオロジー特性は自己組織体同士の絡み合いや架橋密度のみならず、自己組織体の剛直性にも影響を受け、一部の場においては動的粘弾性をオイルに付与することができる。本研究において、汎用性が高く、増粘効果が高いオイル増粘剤を提案できた。しかし、分子構造とレオロジー特性の関連性を明確にするためには、さらなる研究が必要である。

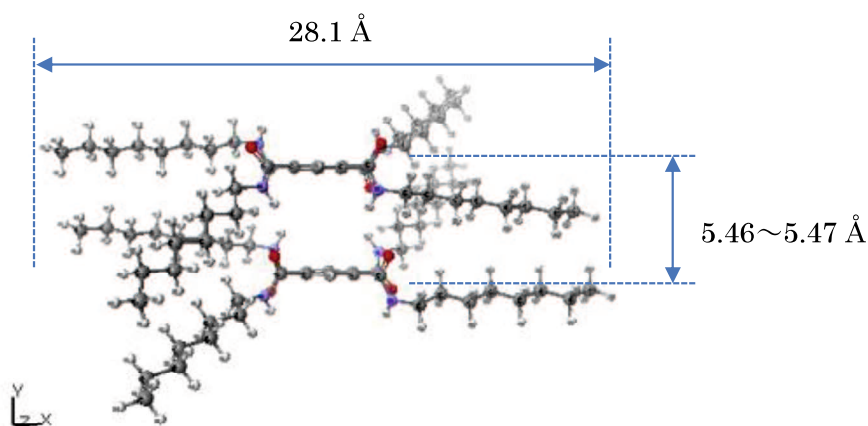


図3-13 化合物6の面間隔計算

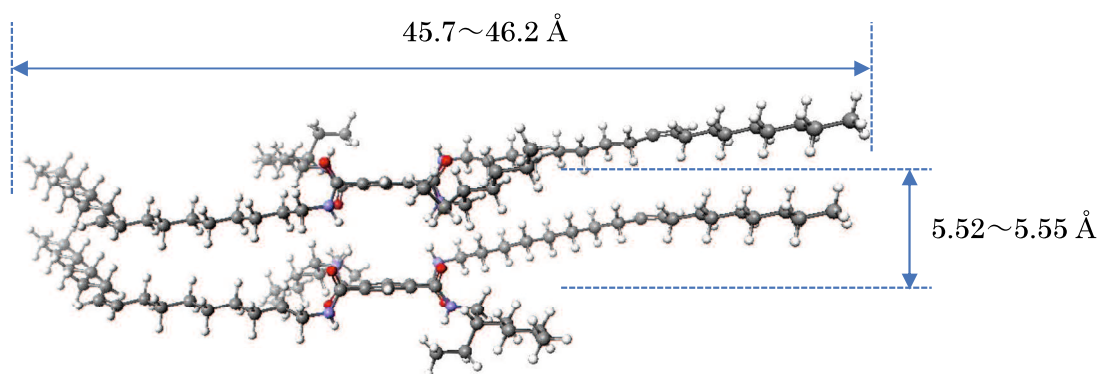


図3-14 化合物8の面間隔計算

3. 4 結言

第3章では、テトラカルボキシアミド型低分子オイル増粘剤において、側鎖の影響を詳細に議論するべく、検討対象を中心骨格に単純なベンゼン骨格を有するピロメリット酸テトラカルボキシアミド (PMDA-R) とし、これらを新たに合成した。この際4本の同じ側鎖を有する化合物と、2つの異なる側鎖を2本ずつ有する化合物について、それぞれのオイル溶液のレオロジー特性を評価すると共に分光学的分析、熱分析から自己組織体の相転移挙動についても測定し、増粘剤分子の化学構造とそのレオロジー物性との関連性について考察した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 炭素数8以上の飽和アルキルを有するホモ型のPMDA-Rは結晶性を示した。
- (2) 2つの異なる側鎖を2本ずつ有するヘテロ型のPMDA-Rは様々なオイルに対し増粘効果を示すばかりでなく、粘弾性効果も付与するものである。また、DSC解析から2つの側鎖をオレイル基にすること結晶性が失われることが明らかとなった。
- (3) 炭素数8以上の側鎖を有するホモ型のPMDA-Rは加温により2つの相転移温度を示した。このうち、1つはアルキル基由来の結晶化温度であり、もう1つは水素結合相互作用由来の融点である。XRD解析より、分子間会合距離が結晶化温度の前後で変化することがわかった。
- (4) オレイル基を有するPMDA-Rは広範なオイルに対して溶解し増粘効果を示した。これらは結晶化温度を持たないことから、結晶性の低さがオイルへの溶解性の高さに関連付けられると考えられる。

第4章 増粘・ゲル化剤の増粘効果に及ぼす中心骨格の影響

4. 1 緒言

第2, 3章において、テトラカルボキシアミド型低分子オイル増粘剤の分子構造と増粘効果に関連付けて議論し、側鎖の長さを変えることでオイルへの溶解性と結晶性が制御できることを述べた。2つの異なる側鎖を導入することで様々なオイルに対して溶解性と結晶性をさらに厳密に制御でき、汎用性の高い添加剤を得ることができる。特にヘテロ型の増粘剤はオイルに粘弾性特性を付与できるという特長があることを示した。

本章では同様のテトラカルボキシアミド型低分子オイル増粘剤に対し、中心骨格が異なる化合物を合成し、その影響を明らかにすることを目的とする。具体的にはブタンテトラカルボキサミド (BT-R)とシクロヘキサントテトラカルボキサミド (HPMDA-R)を対象とし、前章と同様の実験・解析手法によって化学構造とそのレオロジー特性との関係を考察する。

4. 2 実験方法

4. 2. 1 試料

・オイル

第2章と同様のオイル(表2-1)を使用した。

・ BT-Rの合成

合成したBT-Rの化学構造式を図4-1に示した。BT-Rはその合成方法から図4-2に示した含有すると考えられるが、これらはクロマトによって分離することはできなかった。また、側鎖を表4-1に示した。

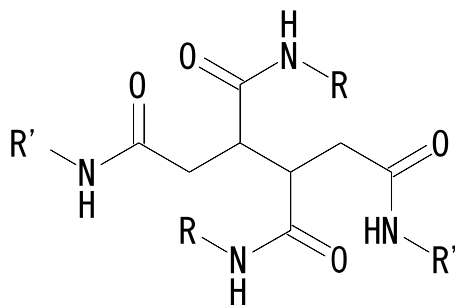


図4-1 BT-Rの化学構造式

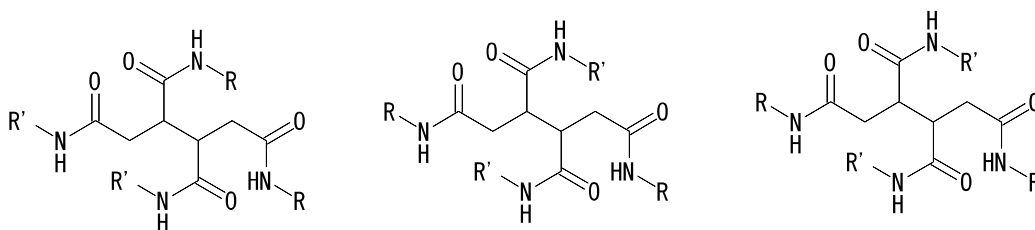


図4-2 BT-Rの位置異性体

Compound No.	R	R'
1	Oleyl	Oleyl
2	2-ethylhexyl	Oleyl
3	n-C ₄ H ₉	Oleyl
4	n-C ₆ H ₁₃	Oleyl
5	n-C ₁₀ H ₂₁	Oleyl
6	n-C ₁₂ H ₂₅	Oleyl
7	n-C ₁₄ H ₂₉	Oleyl
8	n-C ₁₈ H ₃₇	Oleyl
9	2-ethylhexyloxypropyl	Oleyl
10	n-C ₁₂ H ₂₅ -oxypropyl	Oleyl

表4-1 BT-R (化合物1 - 10) の側鎖

BT-Rの合成方法を化合物**2** (1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ジ2-エチルヘキシルアミドジオレイルアミド) を例として下に示す。

ジムロート冷却管、窒素導入口および滴下ロート、熱電対を備えた100 mL 4つ口セパラルグラスにピリジン20 mL、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸-1,2:3,4-二無水物4.2g (0.021 mol), オレイルアミン11.3 g (0.042 mol) を仕込んだ。系内温度を50 °Cに設定し、3時間熟成した。その後、2-エチルヘキシルアミン5.4 g (0.042 mol)、ジイソプロピルカルボジイミド5.8g (0.048mol)を仕込み、さらに8 時間熟成を行った。その後、得られた粗液の低沸分をエバポレータにて除去し、メタノールで洗浄し、淡黄色の湿粉を得た。この湿粉についてCHCl₃/メタノール(70 / 30 (v/v))で再結晶を行い、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸ジ2-エチルヘキシルアミドジオレイルアミド [1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸 - 1, 4-ジ(2-エチルヘキシルアミド)- 2, 3-ジ(オレイルアミド)と1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸 - 2, 3-ジ(2-エチルヘキシルアミド)- 2, 4-ジ(オレイルアミド)の混合物] を16.7 g 得た。この反応の収率は83 %であった。反応生成物の構造は¹H-NMRにより確認した。

¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃) : δ 0.81 - 0.88 (m, 18H), 1.0 - 1.4(m, 70H), 1.40 - 1.45 (m, 8H), 1.81 - 1.99 (m, 8H), 2.90 - 3.45 (m, 6H), 5.32 - 5.40 (m, 4H), 6.32 (m, 4H)

・HPMDA-Rの合成

合成したHPMDA-Rの化学構造式を図4-3に示した。HPMDA-Rはその合成方法から図4-4に示した含有すると考えられるが、これらはクロマトによって分離することはできなかった。また、側鎖を表4-2に示した。

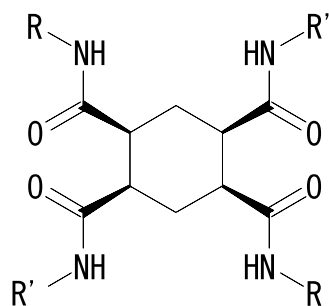


図4-3 HPMDA-Rの化学構造式

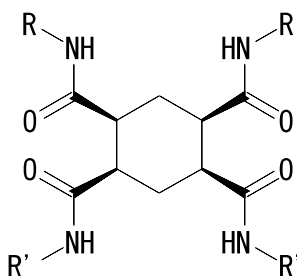


図4-4 HPMDA-Rの位置異性体

表4-2 HPMDA-R（化合物11 - 21）の側鎖

Compound No.	R	R'
11	2-ethylhexyl	2-ethylhexyl
12	n-C ₁₂ H ₂₅	n-C ₁₂ H ₂₅
13	Oleyl	Oleyl
14	2-ethylhexyl	n-C ₁₈ H ₃₇
15	2-ethylhexyl	Oleyl
16	n-C ₁₈ H ₃₇	Oleyl
17	n-C ₄ H ₉	Oleyl
18	n-C ₆ H ₁₃	Oleyl
19	n-C ₁₀ H ₂₁	Oleyl
20	n-C ₁₂ H ₂₅ -oxypropyl	Oleyl
21	2-ethylhexyloxypropyl	Oleyl

HPMDA-Rの合成方法を化合物**15** (1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸ジ2 - エチルヘキシルアミドジオレイルアミド)を例として下に示す。

ジムロート冷却管、窒素導入口、滴下ロート、熱電対を備えた100 mL 4つ口セパラブルフラスコにピリジン20 mL, 1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸-1,2 : 4, 5 - 二無水物4.5 g (0.02 mol), オレイルアミン10.6 g (0.04mol)を仕込み、系内温度を50 °Cに設定して、3時間熟成した。その後、2 - エチルヘキシルアミン5.2 g (0.04 mol)、ジイソプロピルカルボジイミド5.5 g (0.044 mol)を仕込み、さらに8時間熟成を行った。得られた粗液の低沸分をエバポレータにて除去し、メタノールで洗浄し、淡黄色の湿粉を得た。更に得られた湿粉についてCHCl₃/メタノール(70 / 30 (v/v))で再結晶を行い、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸ジ2 - エチルヘキシルアミドジオレイルアミド [1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸 - 1, 4 - ジ (2 - エチルヘキシルアミド) - 2, 5 - ジ(オレイルアミド)と1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸 - 1, 5 - ジ(2-エチルヘキシルアミド) - 2, 4 - ジ(オレイルアミド)の混合物] を11.9 g得た。この反応の収率は61 %であった。反応生成物の構造は¹H - NMRにより確認した。

¹H - NMR (270 MHz, CDCl₃) : δ 0.81-0.88 (m, 18H), 1.0 - 1.4 (m, 68H), 1.40 - 1.45 (m, 2H), 1.76 - 1.99(m, 8H), 2.50 - 3.10 (m, 8H), 3.30 - 3.45 (m, 4H), 5.21 - 5.40 (m, 4H), 6.31 (s, 4H)

4. 2. 2 評価方法

合成したオイル増粘剤のオイルへの溶解性は目視観察と660 nmの光透過率により評価した。光透過率評価には分光分析装置 (UVmini1240、島津製作所製) を使用した。レオロジー評価は前章と同様のコーンプレート型レオメータを使用し、温度25 °Cにおいて平衡流動特性と動的粘弾性測定を測定した。

合成したオイル増粘剤が系中で形成する自己組織体を透過型電子顕微鏡 (JEM - 140、日

本電子製) で撮影した。前処理としてオイル増粘剤をイソドデカンに溶解させ、サポートフィルムグリッドに付着させた後、2時間乾燥させ、2%酸化オスミウム水溶液で4時間着色させた。

4. 3 実験結果および考察

4. 3. 1 BT-Rのオイル溶解性とオイル溶液のレオロジー特性

合成した側鎖が異なるBT-R 1wt%を各オイルに溶解させ、その溶液の外観の観察を行った。その結果を表4-3に示した。

表4-3 BT-Rを添加したオイル溶液の外観

Compound No.	イソドデカン	流動パラフィン	オクタン酸セチル	トリカプリリン	2-エチルヘキサン酸トリグリセリド	イソノナン酸エチルヘキシル	イソステアリン酸イソステアリル
1	部分ゲル化	ゲル化(可2)	ゲル化(可1)	溶解せず	溶解せず	△	溶解せず
2	○	○	○	溶解せず	△ゲル化	○ゲル化(可2)	△ゲル化(可2)
3	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず
4	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず	溶解せず
5	ゲル化(可2)	ゲル化(可2)	ゲル化(可2)	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
6	ゲル化(可2)	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
7	ゲル化(可2)	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
8	溶解せず	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化(可2)	ゲル化	ゲル化
9	○	ゲル化(可2)	ゲル化	ゲル化	ゲル化	○	ゲル化
10	ゲル化	ゲル化(可2)	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化(可1)	ゲル化

○ 増粘、弾性を付与した。
 △ 増粘を付与した。
 ゲル化 ゲル化した。ゲルを破壊すると、可逆性がなかった。
 ゲル化(可1) ゲル化した。ゲルを破壊すると、可逆性があった。
 ゲル化(可2) ゲル化した。ゲルを破壊すると、可逆性があった。しかし、破壊する前に比べてゲルの強度が緩くなった。

透明 透過率95%以上
 不透明 透過率95%以下

短鎖アルキル基を有する化合物**3**, **4**はオイルに溶解しなかった。その他の化合物はオイルのレオロジーを制御することができたが、増粘よりもむしろゲル化作用を示した。

流動性を保持した増粘溶液となった化合物**2**、**9**をイソドデカンに1wt%溶解させた溶液の平衡流動特性と動的粘弾性をそれぞれ図4-5、図4-6に示した。

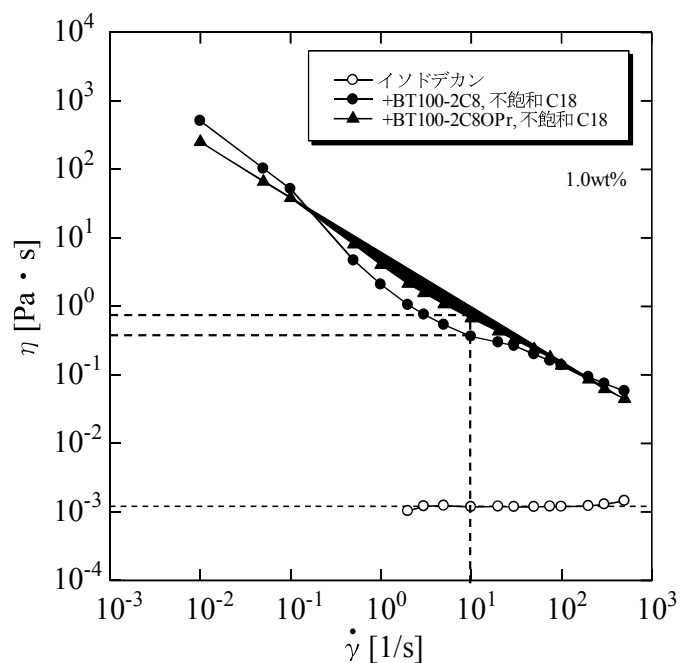


図4-5 化合物**2**、**9**を添加したイソドデカン溶液の平衡流動特性

化合物**2**、**9**のいずれもせん断によって粘度が低下する典型的な擬塑性流体の挙動を示し、せん断速度 10 s^{-1} においてイソドデカンの粘度をそれぞれ727 倍または521 倍まで増加させた。粘度のせん断速度依存性は、イソドデカン中で形成される自己組織体がせん断により絡み合い緩和によって生じていると考えられる。動的粘弾性測定の結果、化合物**2**と**9**のイソドデカン溶液は測定周波数範囲の全領域において貯蔵弾性率 G' が損失弾性率 G'' を上回っており、添加によって溶液が示す固体的性質が顕著になったといえる。

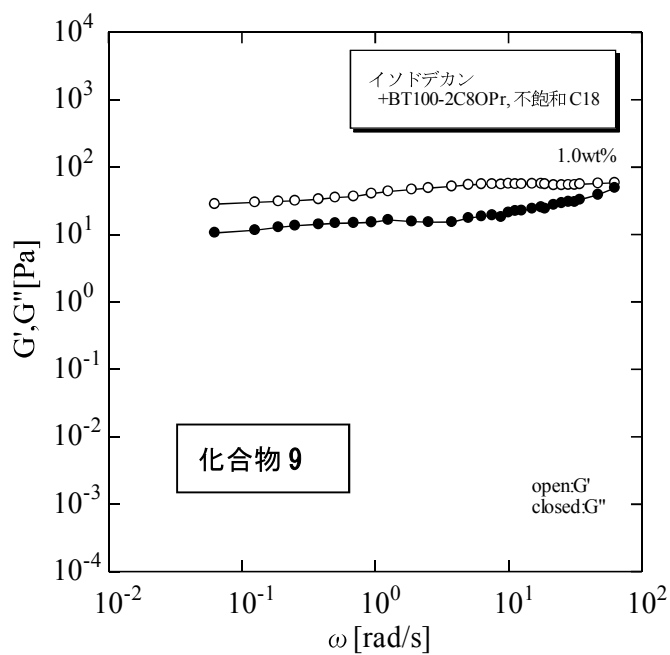
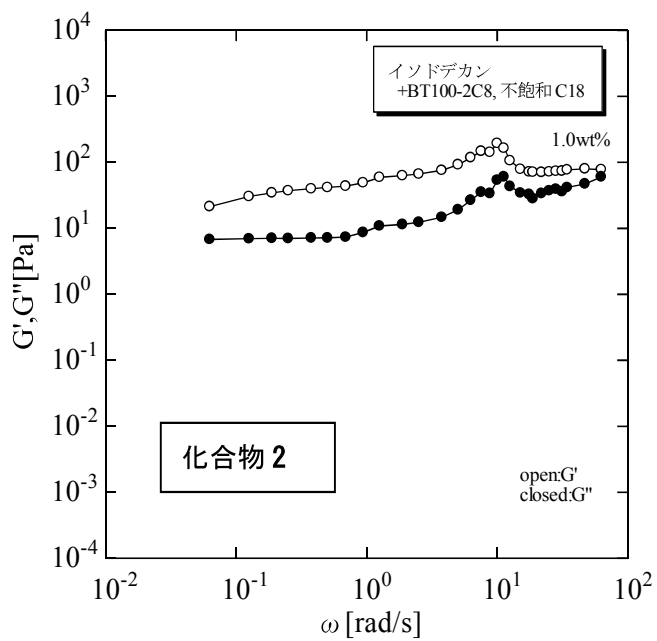


図4-6 化合物2, 9を添加したイソドデカン溶液の動的粘弾性

動的粘弾性試験から求められる G' と G'' は緩和時間によって次式で表せられる。

$$G'(\omega) = G \frac{(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2} \quad (4-1)$$

$$G''(\omega) = G \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad (4-2)$$

τ : 緩和時間 ($= \eta \cdot G$) G : ずり弾性率 ω : 周波数 η : 粘度

ここで図4-7に示した $G'=G''$ の点を考えると、

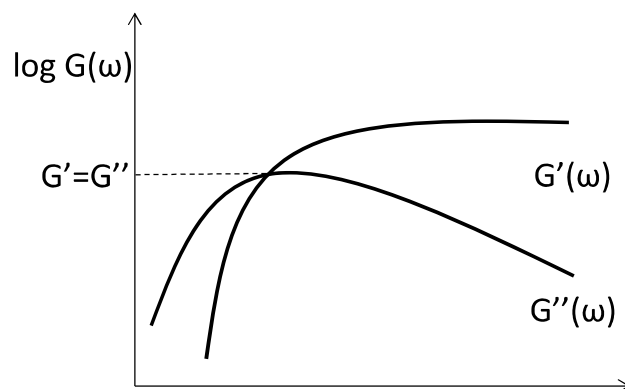


図 4-7 Maxwell モデルの動的粘弾性

$$G \frac{(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2} = G \frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2} \quad (4-3)$$

となり、さらに変形すると $\omega \tau = 1$ となる。すなわち、 G' と G'' の交点における ω から、 τ を求めることができる。緩和時間は自己組織体の応力緩和を特徴づけるパラメータである。実験より、1 wt%の化合物**2**, **9**を添加したイソドデカン溶液は測定周波数全域にわたって $G' > G''$ となっており、 $G' = G''$ となる点は観測されなかった。すなわち、化合物**2**, **9**を含有するイソドデカン溶液は、系中で形成された繊維状自己組織体同士の絡み合いがほぐれ、固体的性質から液体的性質へ転移するまでの時間が非常に長いと考えられる。

4. 3. 2 ゲル化・増粘剤がオイル中で形成する自己組織体

1wt%の化合物**2**を添加したイソドデカン溶液のTEM像を図4-8に示した。また、図4-9には化合物**2**と同じ側鎖を有するPMDA-Rを示した。BT-Rもイソドデカン中で繊維状自己組織体を形成するが、その太さは比較的そろっており、PMDA-Rのものよりも細く（数 nm程度）、緻密であることがわかる。これより、より絡まりあった自己組織体は、固体的性質から液体的性質へ転移するまで時間が非常に長いと考えられ、広範囲のせん断領域で固体的性質を示した一因であると考えられる。

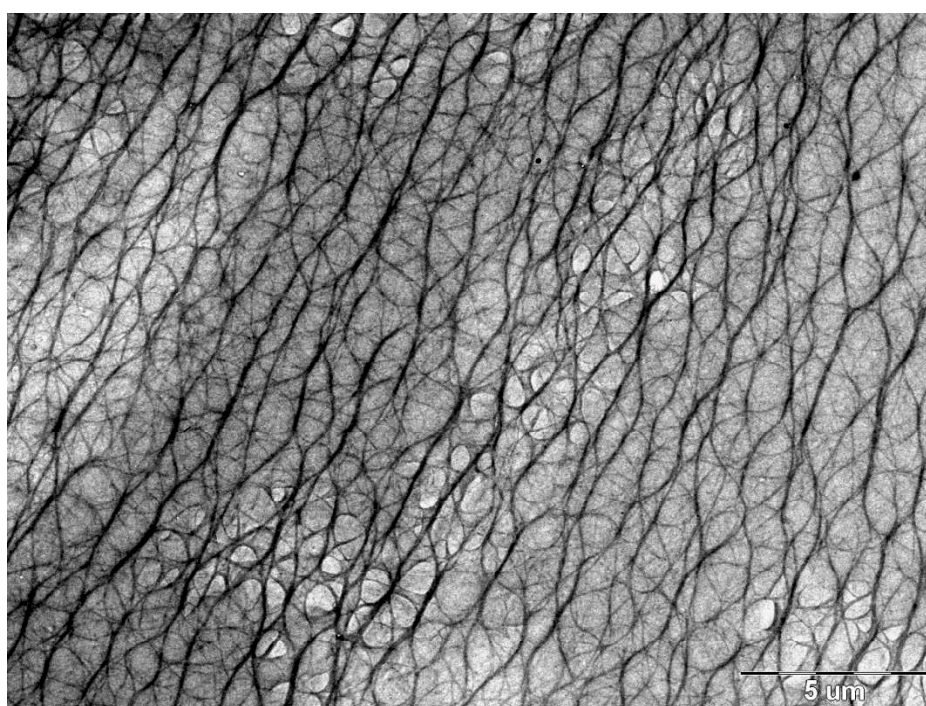
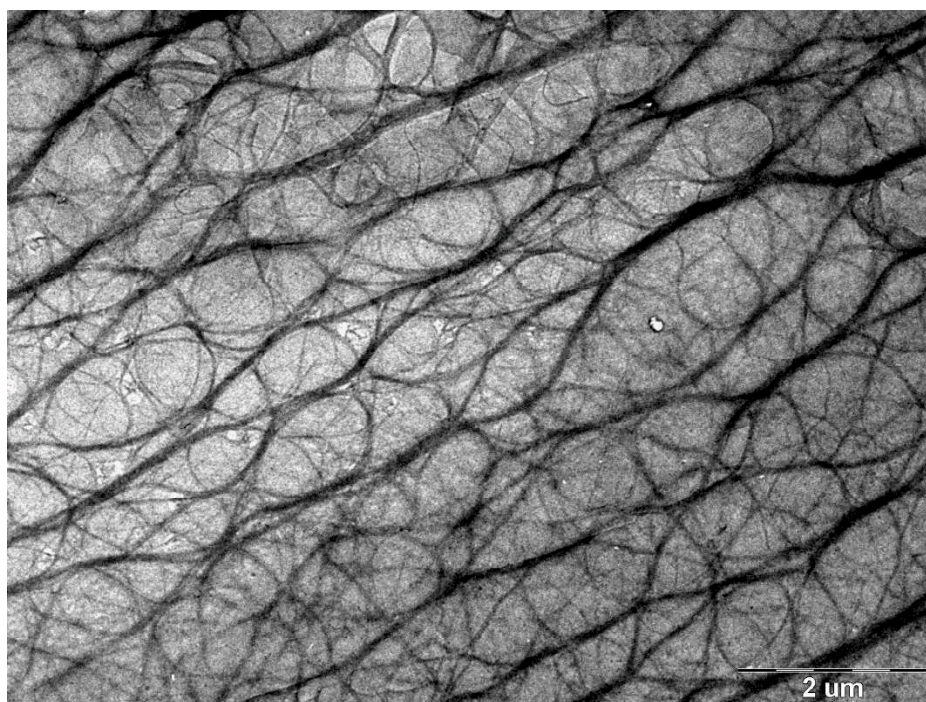


図4-8 1 wt% 化合物2 -イソドデカン溶液のTEM像

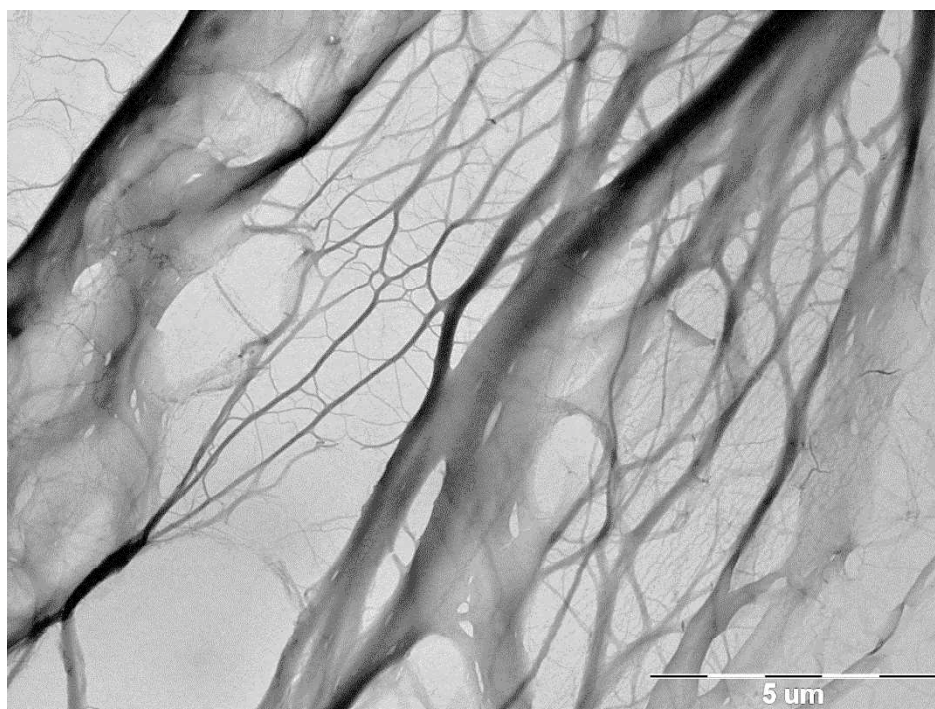
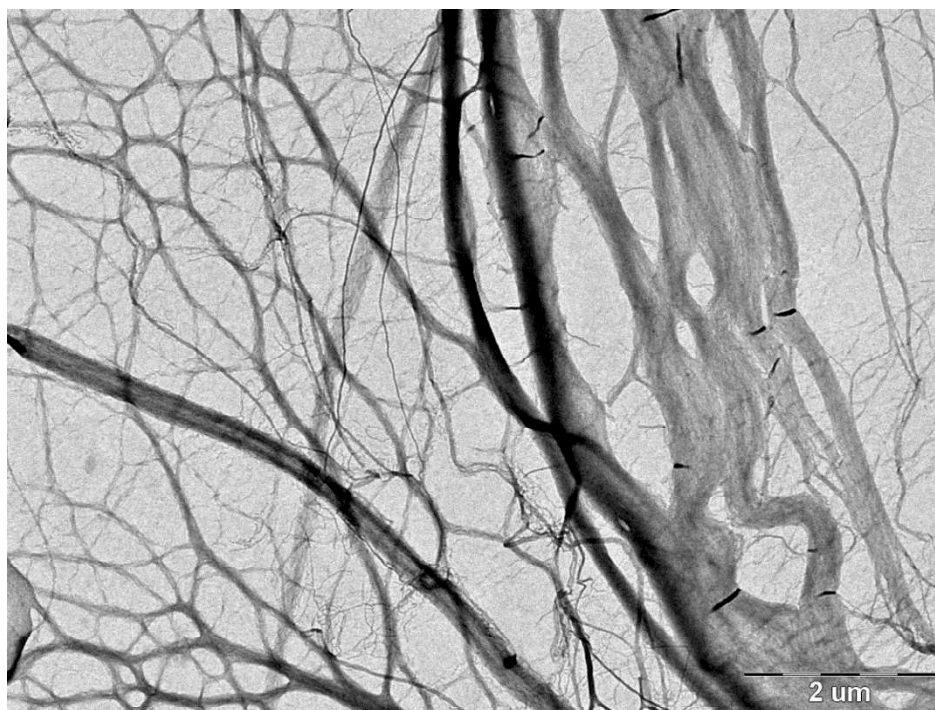


図4-9 1 wt% PMDA-R(ジ2エチルヘキシル/ジオレイル) - イソドデカン溶液のTEM像

この繊維状自己組織体のイメージを図4-10に示した。合成物の分子が水素結合相互作用を駆動力として積層し、繊維状の自己組織体を形成する。さらにこれら複数本が束となった自己組織体がオイル中で絡み合い、オイルを包括することで巨視的な構造となる。モルフォロジー観察では、巨視的な構造が観察されたものと考えられるが、その物理的な性質はわからない。すなわち、このような構造がオイル中に存在することが観察できても、実際の増粘効果を定量的に推測することや、弾性的性質が付与されたかどうかを知ることはできない。

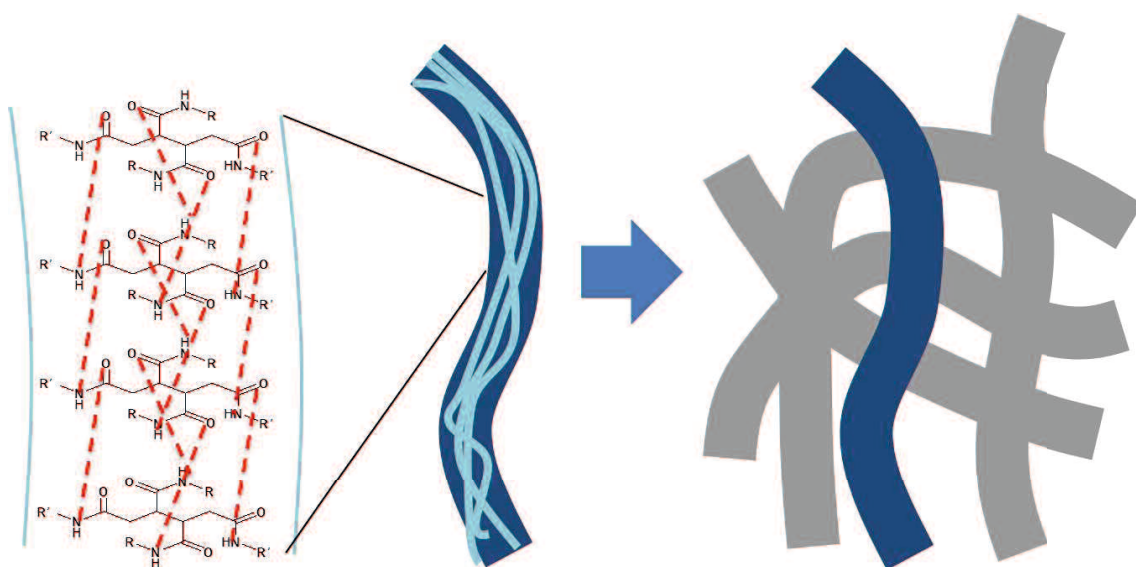
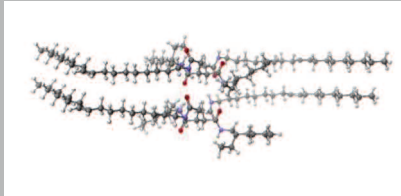
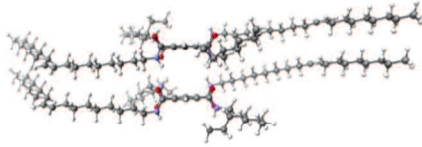
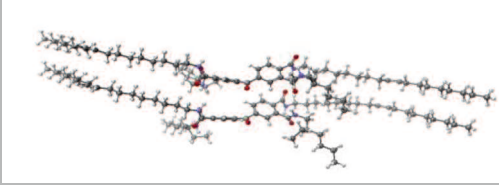
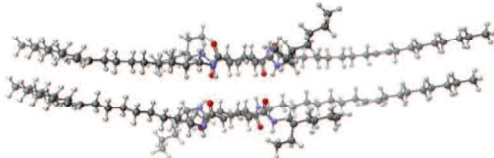


図4-10 BT-Rが形成する繊維状自己組織体

・分子軌道法計算

テトラカルボキサミド型低分子オイル増粘剤の水素結合相互作用の強さを、2分子会合エネルギーを計算することで評価し、結果を表4-4に示した。テトラカルボキサミドの2分子会合エネルギーと分子間距離はいずれも大きく異なることが分かる。またBT-Rの2分子会合エネルギー（分子間相互作用）はPMDA-Rよりも幾分小さいと見積もられ、少なくとも自己組織体の形状が粘弾性特性に影響する要因であると指摘できる。

表4-4 低分子オイル増粘剤の2分子会合エネルギー

2分子会合状態	2分子会合エネルギー (kcal / mol)	水素結合距離 (Å)
 BT-R	-11.3	2.738
		2.742
		2.564
		2.562
 PMDA-R	-13.1	2.587
		2.677
		2.663
		2.555
 BTDA-R	-11.5	2.738
		2.742
		2.564
		2.562
 HPMDA-R	-12.0	2.495
		2.607
		2.608
		2.538

4. 3. 3 HPMDA-Rのオイル溶解性とレオロジー特性

表4-5に7種類のオイルに側鎖が異なるHPMDA-Rを1 wt%添加した際の溶解性を示した。短鎖アルキル基を有する化合物**11,17**はオイルに溶解しなかったが、溶解したものの多くはゲル化作用を示した。

表4-5 HPMDA-Rを添加したオイル溶液の外観

Compound No.	イソドデカン	流動パラフィン	オクタン酸セチル	トリカプリリン	2-エチルヘキサン酸トリグリセリド	イソノナン酸エチルヘキシル	イソステアリン酸イソステアリル
11							
12	部分ゲル化						
13	○	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	部分ゲル	ゲル化
14	ゲル化(可2)	ゲル化(可2)	ゲル化	ゲル化(可2)	ゲル化(可2)	部分ゲル	ゲル化
15	△	ゲル化(可1)	ゲル化(可1)	ゲル化	ゲル化(可1)	ゲル化(可1)	ゲル化(可1)
16	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	
17							
18	○	ゲル化(可2)	ゲル化	ゲル化		ゲル化(可1)	ゲル化
19	ゲル化	ゲル化(可2)	ゲル化		ゲル化(可3)	ゲル化(可1)	ゲル化
20	ゲル化(可2)	ゲル化(可2)	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
21		ゲル化(可2)	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化(可1)	ゲル化

○ 増粘、弾性を付与した。
 △ 増粘を付与した。
 ゲル化 ゲル化した。ゲルを破壊すると、可逆性がなかった。
 ゲル化(可1) ゲル化した。ゲルを破壊すると、可逆性があった。
 ゲル化(可2) ゲル化した。ゲルを破壊すると、可逆性があった。しかし、破壊する前に比べてゲルの強度が緩くなった。

透明 透過率95%以上
 不透明 透過率95%以下

ゲル化した（流動しない）試料はレオメータで測定できないが、イソドデカンに対して流動性を示す試料（化合物**13, 15, 18, 19, 20**）については平衡流動特性を測定し、結果を図4-11に示した。いずれのサンプルも典型的な擬塑性流体挙動を示し、増粘剤としての機能は有していることがわかる。

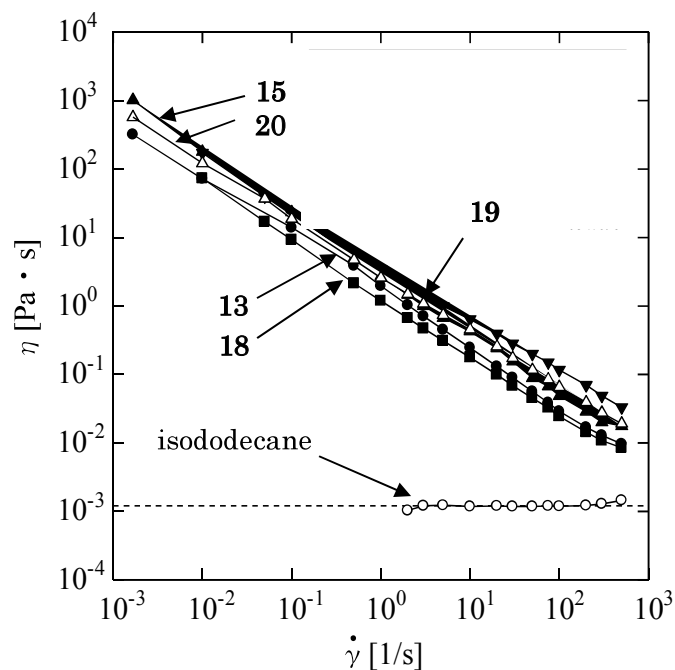


図4-11 化合物13, 15, 18, 19, 20 を1 wt%添加したイソドデカン溶液の平衡流動特性

同様の試料に対し、動的粘弾性を図4-12に示した。化合物**15, 19**においては測定周波数範囲で $G' < G''$ となっており、 $G' = G''$ となる交点は観測できなかった。これはイソドデカン中で形成された自己組織体の絡み合いが少ないことが示唆している。一方、化合物**13, 18, 20**は測定周波数範囲で $G' > G''$ となっており、形成された自己組織体の絡み合いが大きいことが予想される。

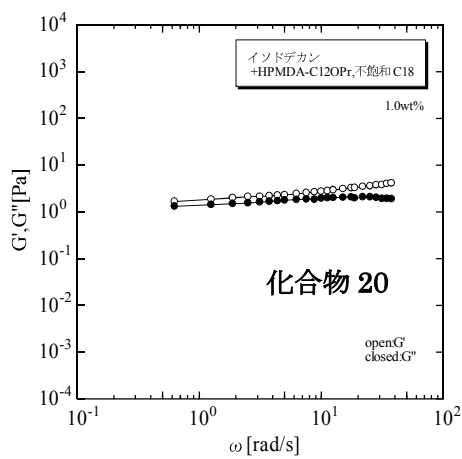
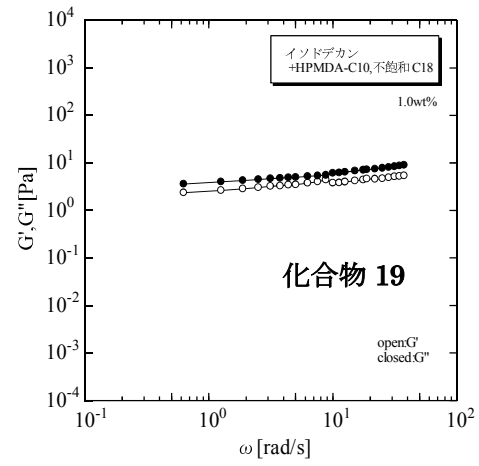
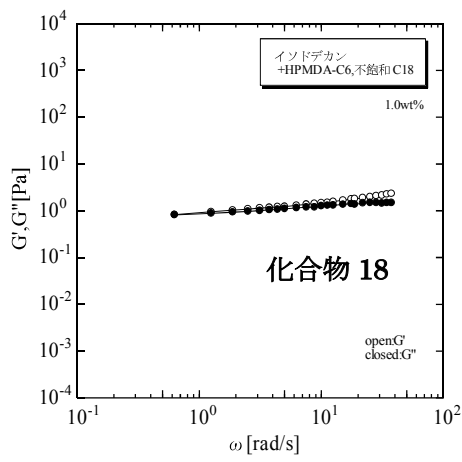
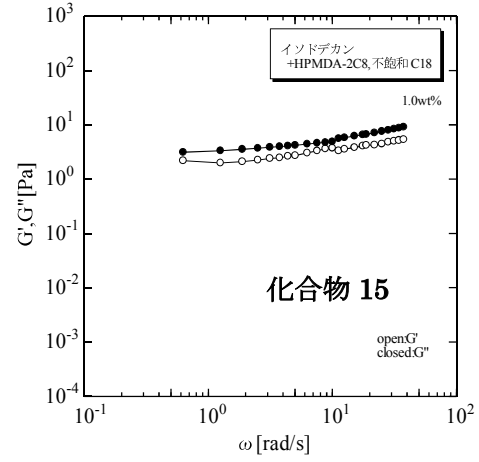
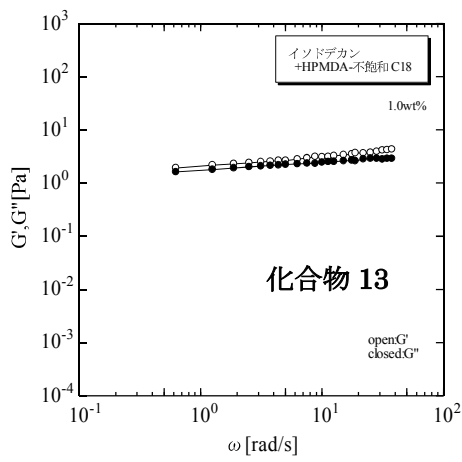


図4-12 化合物13, 15, 18, 19, 20 を1 wt%添加したイソドデカン溶液の動的粘弾性

4. 4 結言

第4章では中心骨格が異なる増粘剤を合成し、そのオイル増粘効果を評価することで、中心骨格の影響を明らかにすることを目的とした。このためブタンテトラカルボキサミド (BT-R)、シクロヘキサンテトラカルボキサミド (HPMDA-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ともに、化学構造との関連性について考察した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) BT-Rはイソドデカン中で直径数 nmの繊維状自己組織体を形成している。その直径はPMRA-Rが形成する自己組織体よりも細く、より絡み合っていることが分かった。これがBT-Rを添加されたイソドデカン溶液が固体的性質を示した原因のひとつであると考えられる。
- (2) テトラカルボキサミドの2分子会合エネルギーと分子間距離は、いずれも大きく異なることが分かった。またBT-Rの2分子会合エネルギー（分子間相互作用）はPMDA-Rより幾分小さいと見積もられた。
- (3) 比較的自由度が高いシクロヘキサン骨格を中心を有するテトラカルボキサミド (HPMDA-R) においては、側鎖を変えることで中心骨格の立体配座と会合状態に影響を及ぼし、そのオイル溶液が固体的性質を示す場合や液体的性質を示す場合が見られると考えられた。

第5章 オイル増粘・ゲル化剤；PMDA-Rの応用例

5. 1 緒言

第2章から4章において、テトラカルボキシアミド型低分子オイル増粘剤を新規に合成し、オイルへの溶解性、溶液のレオロジー特性、およびレオロジー特性と分子構造との関係について述べた。本章では開発した増粘・ゲル化剤のうち、オイルに対する汎用性に優れ、高い増粘効果を示したPMDA-Rについて、オイルを媒体とした粒子分散系の沈降抑制剤としての応用例を示す。ここでは、サンスクリーン製剤をモデルとし、オイル中の酸化チタンの沈降を防ぐ機能について評価する。

5. 2 実験方法

5. 2. 1 オイル溶液の調製およびレオロジー評価

サンスクリーン製剤の基油としてイソドデカンを使用し、1次粒子径 16 nm、密度 4270 kg / m³の酸化チタン粒子 (STR-100C-LP、堺化学工業製)を添加し、固体濃度が 15 wt%の酸化チタンスラリーを調製した。このとき分散剤として lauryl PEG-9 polydimethyl-siloxylethyl dimethicone (KF-6038、信越化学)を使用した。このスラリーに対し、沈降抑制剤として PDMA-C₈、および PMDA - 2 - ethylhexyl / Oleyl を濃度を変えて添加した。

スラリーのレオロジー評価は共軸二重円筒型粘度計 (Rheologia A-300、エルクエスト製)を使用した。図 5-1 に粘度計の治具の概略を示した。平衡流動特性は 25 °C においてせん断速度 0.01 ~ 500 s⁻¹の範囲で測定した。

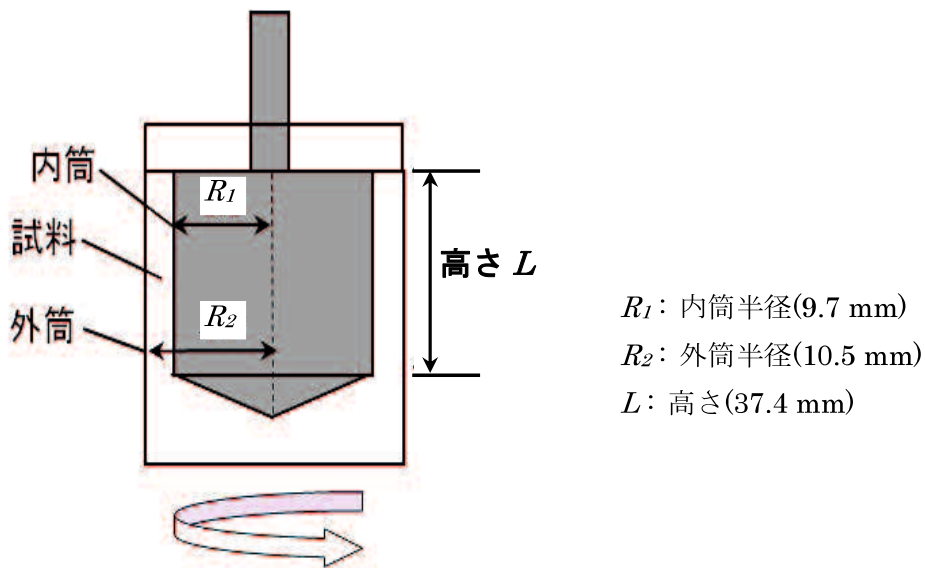


図 5-1 共軸二重円筒型粘度計の治具

本装置は角速度 ω で外筒が回転し、試料の粘性によって内筒が受けるトルク T を測定するものである。せん断応力 τ は次式から求められる。

$$\tau = \frac{T}{2\pi R_1^3} \quad (5-1)$$

またせん断速度 $\dot{\gamma}$ は次式から求められる。

$$\dot{\gamma} = \frac{2R_2^2 \cdot \omega}{R_2^2 - R_1^2} \quad (5-2)$$

実験では一定の ω を加え、 T が平衡状態になった時点で、各せん断速度でのみかけの粘度を求め、 ω をステップアップした。粒子を含まないオイル溶液のレオロジー測定は前述のコーンプレート型レオメータ (NRM-2000 改、Elquest 製) を使用した。

5. 2. 2 粒子沈降抑制評価

添加剤による粒子の沈降抑制効果を評価するため、スラリーを遠心分離機(インバータマイクロ遠心機 1130、久保田製作所製)にかけた後、粒子の沈降状態を目視で評価した。遠心分離機の回転半径は 0.076 m であり、1000~8000 rpm (85~5443G) の回転数を 5 分間加えた。

5. 3 実験結果および考察

5. 3. 1 酸化チタンについて

調製したスラリーを光学顕微鏡で観察した画像を図5-2に示した。上述したように酸化チタンの1次粒子径が16 nmであることから、イソドデカン中に存在する酸化チタン粒子は μ オーダーの凝集体として存在していることがわかる。よって、有効な沈降抑制剤を添加しなければ溶媒と粒子の密度差より粒子の沈降が起これると考えられる。



図 5-2 酸化チタン-イソドデカンスラリー

(固体濃度 : 15 wt%)

5. 3. 2 粒子沈降抑制評価

酸化チタンスラリーにPMDA - C₈またはPMDA - 2 - ethylhexyl / Oleylを濃度を変えて添加し、遠心分離を用いて粒子の沈降抑制効果を評価した結果をそれぞれ表 5-1、表 5-2 に示した。沈降抑制剤を添加していない酸化チタンスラリーは 2000 rpm (340G) 以上では粒子が沈降し、沈降層とイソドデカンの界面が見られた。PMDA - C₈を 1.0 wt%添加した場合、5000 rpm (2126G) においても粒子の沈降は確認されなかった。

表 5-1 PMDA-C₈を添加した酸化チタンスラリーの粒子沈降評価

	PMDA - C ₈				
	0 wt%	0.1 wt%	0.3 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
1000 rpm (85 G)	○	○	○	○	○
2000 rpm (340 G)	×	×	×	○	○
3000 rpm (765 G)	×	×	×	○	○
4000 rpm (1360 G)	×	×	×	○	○
5000 rpm (2126 G)	×	×	×	×	○
6000 rpm (3062 G)	×	×	×	×	×
7000 rpm (4147 G)	×	×	×	×	×
8000 rpm (5443 G)	×	×	×	×	×

○ : 安定 × : 沈降

一方、PMDA - 2 - ethylhexyl / Oleylを 0.5 wt%添加した場合、5000rpm (2126G) まで粒子の沈降は見られなかった。これは PMDA - C₈を 1.0 wt%添加した場合と同等の沈降抑制効果である。さらに、PMDA-2 - ethylhexyl / Oleyl を 1.0 wt%添加した場合、7000 rpm (4147G) においても粒子の沈降は見られなかった。

表 5-2 PMDA-2 - ethylhexyl / Oleyl を添加した酸化チタンスラリーの粒子沈降評価

	PMDA-2 - ethylhexyl / Oleyl				
	0 wt%	0.1 wt%	0.3 wt%	0.5 wt%	1.0 wt%
1000 rpm (85 G)	○	○	○	○	○
2000 rpm (340 G)	×	×	○	○	○
3000 rpm (765 G)	×	×	×	○	○
4000 rpm (1360 G)	×	×	×	○	○
5000 rpm (2126 G)	×	×	×	○	○
6000 rpm (3062 G)	×	×	×	×	○
7000 rpm (4147 G)	×	×	×	×	○
8000 rpm (5443 G)	×	×	×	×	×

○ : 安定 × : 沈降

5. 3. 3 スラリーの平衡流動特性

図 5-3 にイソドデカンと酸化チタンからなるスラリーに分散剤を添加した際の平衡流動特性を示した。スラリーは擬塑性流体の挙動を示したが、これはせん断を加えることによって内部構造が破壊されたためと考えられる。このスラリーに分散剤を添加すると見かけ粘度は減少し、添加量の増加にしたがって粘度が低下した。これは分散剤が粒子に吸着し、酸化チタンの凝集体の形成をさまたげたものをイソドデカン中に分散したためと考えられる。しかし、分散剤の添加量を 5.0 wt%まで増加しても、もはや粘度は低下しなかったため、分散剤の添加量は 3.0 wt%が妥当であると判断した。

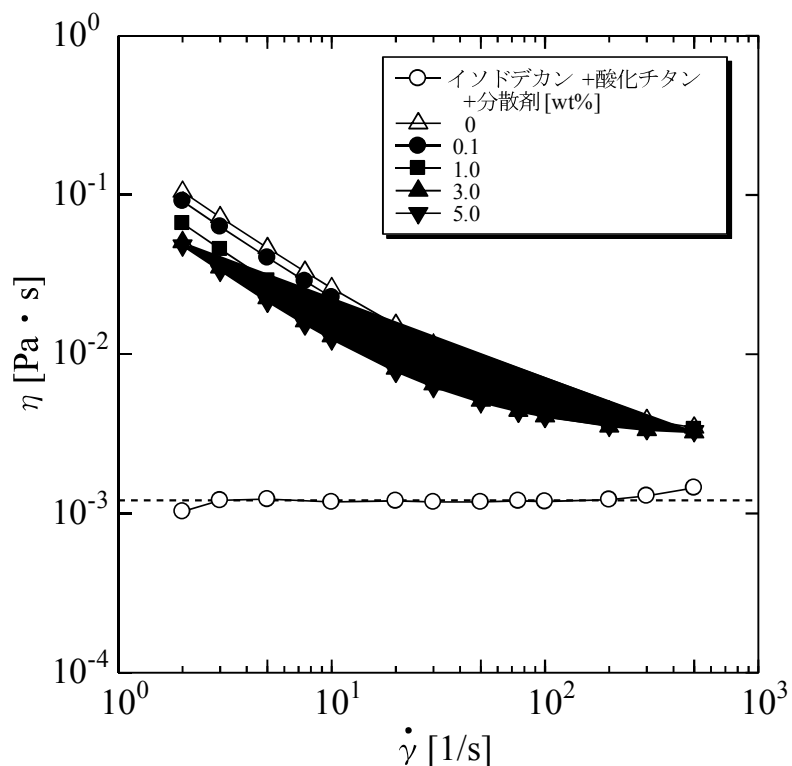


図 5-3 酸化チタンスラリーの平衡流動特性に及ぼす分散剤の影響

PMDA-C8 または PMDA - 2 - ethylhexyl / Oleyl を添加した酸化チタンスラリーの平衡流動特性をそれぞれ図 5-4、図 5-5 に示した。いずれも擬塑性流体挙動を示し、添加量の増加とともに粘度が増加した。分散剤は水素結合性のポリエチレングリコール基を有するが、PMDA - R の増粘作用はこの分散剤によって阻害されないことが確認できた。

一方、PMDA - 2 - ethylhexyl / Oleyl 1.0wt%は PMDA-C₈の 0.5wt%と同程度の粘度を示した。スラリーの安定性が単に増粘剤添加による粘度上昇に依存するのであれば、PMDA - 2 - ethylhexyl / Oleyl を 1.0wt%添加したスラリーと PMDA-C₈の 0.5wt%添加スラリーは同等の沈降安定性を有すると考えられるが、実際には前者の方が極めて高い沈降安定性を示した。これは粘弾性の付与効果に関係していると予想される。

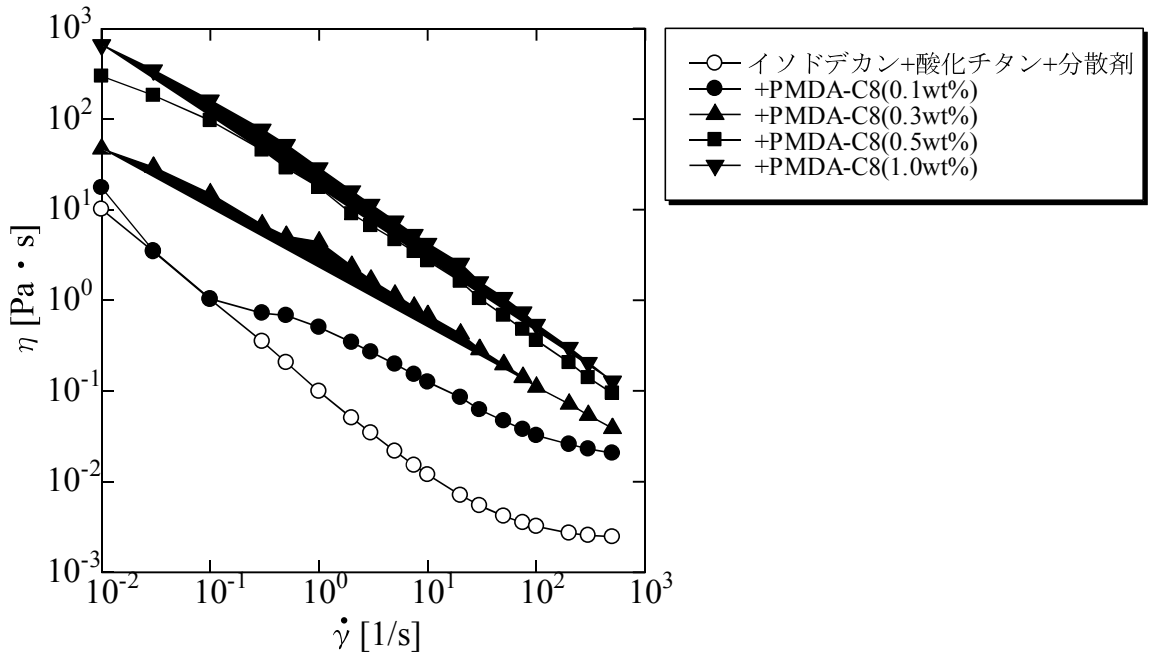


図 5-4 PMDA-C₈ を添加した酸化チタンスラリーの平衡流動特性

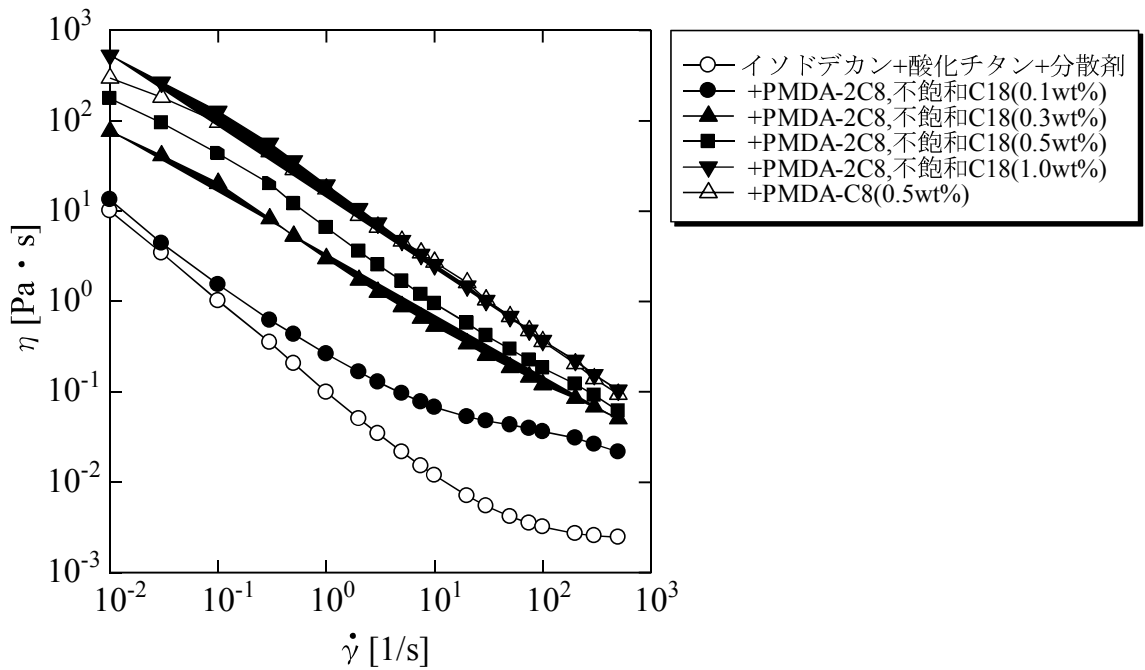


図 5-5 PMDA-2-ethylhexyl / Oleyl を添加した酸化チタンスラリーの平衡流動特性

これを確認するため、イソドデカンに PMDA-C₈、PMDA - 2 - ethylhexyl / Oleyl を添加した溶液の粘弾性特性を測定し、図 5-6 に示した。PMDA-C₈ は低周波域で粘性が弾性を上回ったが、PMDA - 2 - ethylhexyl / Oleyl は低周波数域で弾性が粘性と交差し、高周波数域では弾性が粘性を完全に上回った。PMDA - 2 - ethylhexyl / Oleyl は弾性を付与しながら増粘しており、酸化チタンスラリーの沈降安定性は弾性的性質の影響も受けたものと考えられる。

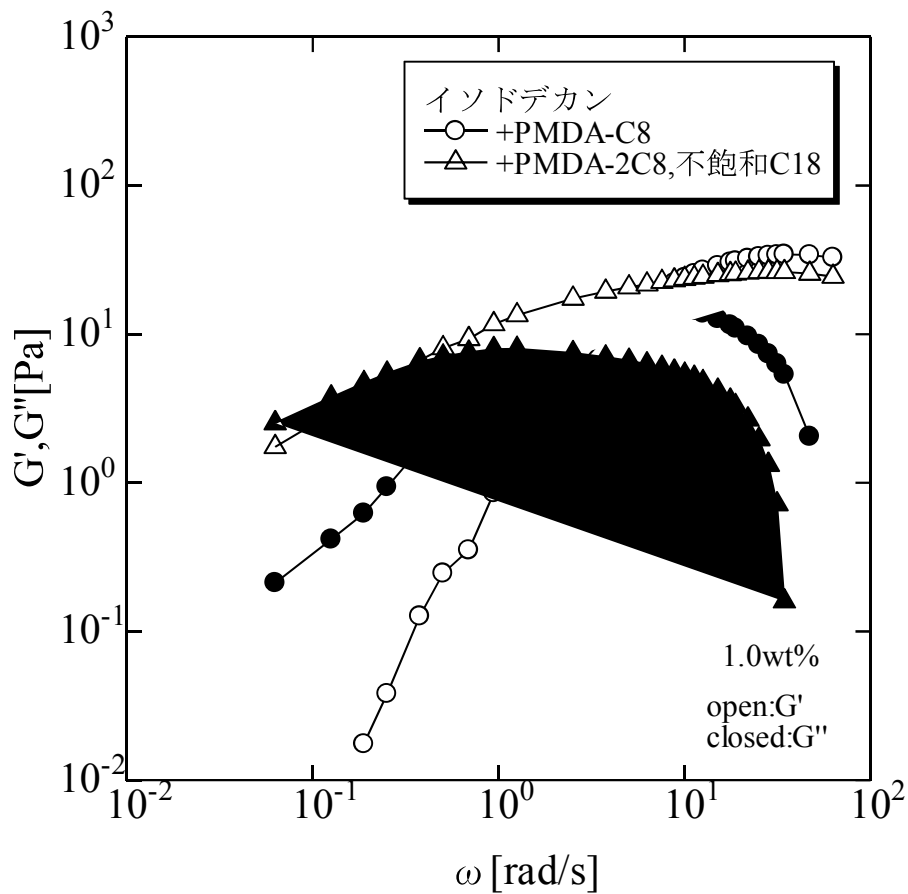


図 5-6 PMDA-C₈、PMDA - 2 - ethylhexyl / Oleyl のイソドデカン溶液の動的粘弾性

5. 4 結言

第5章ではサンスクリーン製剤をモデルとし、PMDA-Rによるオイル中の酸化チタンの沈降抑制剤としての応用を検討した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 水素結合性官能基であるポリエチレングリコール基を有する分散剤を添加してもPMDA-Rの増粘効果は阻害を受けなかった。
- (2) 酸化チタン-イソドデカンスラリーに対し、ホモ型とヘテロ型のPMDA-Rはいずれも粒子沈降抑制剤として有効であった。
- (3) ホモ型、ヘテロ型PMDA-Rの添加濃度を変えた実験より、平衡流動特性が同程度の添加条件であっても、ヘテロ型はより高い沈降抑制効果を示した。これはヘテロ型が高い貯蔵弾性率を付与できることが関係していると考えられる。

第6章 結論

本研究は、低分子オイル増粘・ゲル化剤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べく、レオロジー特性と化学構造を関連付けて考察し、そのレオロジー特性を制御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・ゲル化剤を合成し、これらのオイルの増粘作用をレオロジー的手法と分光学的分析および熱分析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。また中心骨格を変えることで形成する自己組織体のモルフォロジーが変化し、動的粘弾性に大きく影響することを示した。最後にオイル中に分散する粒子の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。次にオイル中で自己組織体を形成する駆動力が異なる低分子オイル増粘・ゲル化剤と、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、側鎖を複数有する添加剤を用いることで物理的外力に対して高い靱性を有するオイル溶液の調製が期待できることを示し、その増粘作用を制御する意図と本研究の目的、明らかにすべき項目と各章の構成、および本研究の意義と工学的応用を述べた。

第2章では市販されている代表的なオイル増粘・ゲル化剤について、様々なオイル種に対する汎用性と増粘効果の定量的な評価を系統的に行うことで、市販の添加剤を用いたオイルのレオロジー制御についての問題点を明らかにした。次に新規のオイル増粘・ゲル化剤としてベンゾフェノンを中心骨格とし、4つのカルボキシアミドを側鎖に持つベンゾフェ

ノンテトラカルボキシアミド (BTDA-R) を新たに合成し、溶液のレオロジーとBTDA-Rの分子構造の関係を明らかにすることを試みた。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 評価した市販のオイル増粘・ゲル化剤はオイルに対する汎用性が低く、溶解性も低かった。また、化粧品原料であるイソドデカンへの増粘に有効な市販品はなかった。
- (2) BTDA-Rの側鎖の鎖長を変えることで、オイルへの溶解性ととも結晶性を制御できることが分かった。また2つの異なる側鎖を導入することで、溶解性は向上し、増粘効果も顕著に増加した。
- (3) BTDA-Rの増粘作用はオイル中で形成される繊維状自己組織体に由来し、これらはアミド結合同士の分子間水素結合相互作用を駆動力として形成される。
- (4) イソドデカンの増粘に有効なレオロジーコントロール剤として、本研究で新規に合成したBTDA-Rが見出され、その系統的かつ定量的な評価が得られた。

第3章では、テトラカルボキシアミド型低分子オイル増粘・ゲル化剤において、側鎖の影響を詳細に議論するべく、検討対象を中心骨格に単純なベンゼン骨格を有するピロメリット酸テトラカルボキシアミド (PMDA-R) とし、これらを新たに合成した。この際4本の同じ側鎖を有する化合物と、2つの異なる側鎖を2本ずつ有する化合物について、それぞれのオイル溶液のレオロジー物性を評価すると共に分光学的分析、熱分析から自己組織体の相転移挙動についても評価し、増粘剤分子の化学構造とそのレオロジー物性との関連性について考察した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 炭素数8以上の飽和アルキルを有するホモ型のPMDA-Rは結晶性を示した。
- (2) 2つの異なる側鎖を2本ずつ有するヘテロ型のPMDA-Rは様々なオイルに対し増粘効果を示すばかりでなく、粘弾性効果も付与するものである。また、DSC解析から2つの側鎖をオレイル基にすること結晶性が失われることが明らかとなった。
- (3) 炭素数8以上の側鎖を有するホモ型のPMDA-Rは加温により2つの相転移温度を示し

た。このうち、1つはアルキル基由来の結晶化温度であり、もう1つは水素結合相互作用由来の融点である。XRD解析より、分子間会合距離が結晶化温度の前後で変化することがわかった。

- (4) オレイル基を有するPMDA-Rは広範なオイルに対して溶解し増粘効果を示した。これらは結晶化温度を持たないことから、結晶性の低さがオイルへの溶解性の高さに関連付けられると考えられる。

第4章では中心骨格が異なる増粘・ゲル化剤を合成し、そのオイル増粘効果を評価することで、中心骨格の影響を明らかにすることを目的とした。このためブタンテトラカルボキサミド (BT-R)、シクロヘキサンテトラカルボキサミド (HPMDA-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ともに、化学構造との関連性について考察した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) BT-Rはイソドデカン中で直径数 nmの繊維状自己組織体を形成している。その直径はPMRA-Rが形成する自己組織体よりも細く、より絡み合っていることが分かった。これがBT-Rを添加されたイソドデカン溶液が固体的性質を示した原因のひとつであると考えられる。
- (2) テトラカルボキサミドの2分子会合エネルギーと分子間距離は、いずれも大きく異なることが分かった。またBT-Rの2分子会合エネルギー（分子間相互作用）はPMDA-Rより幾分小さいと見積もられた。
- (3) 比較的自由度が高いシクロヘキサン骨格を中心を有するテトラカルボキサミド (HPMDA-R) においては、側鎖を変えることで中心骨格の立体配座と会合状態に影響を及ぼし、そのオイル溶液が固体的性質を示す場合や液体的性質を示す場合が見られると考えられた。

第5章ではサンスクリーン製剤をモデルとし、PMDA-Rによるオイル中の酸化チタンの沈降抑制剤としての応用を検討した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 水素結合性官能基であるポリエチレングリコール基を有する分散剤を添加してもPMDA-Rの増粘効果は失われなかった。
- (2) 酸化チタン-イソドデカンスラリーに対し、ホモ型とヘテロ型のPMDA-Rはいずれも粒子沈降抑制剤として有効であった。
- (3) ホモ型、ヘテロ型PMDA-Rの添加濃度を変えた実験より、平衡流動特性が同程度の添加条件であっても、ヘテロ型はより高い沈降抑制効果を示した。これはヘテロ型の高い貯蔵弾性率付与効果と関係していると考えられる。

テトラアミド骨格を有する化合物に対して、本研究を通して得られた増粘・ゲル化剤の分子設計指針を図6-1に示す。一般に側鎖の長さが短いとオイルに対する溶解性は低いが、オイルの双極子モーメントと極性によっても影響を受ける。溶解した添加剤については、側鎖が長いほど緻密な繊維を形成し、結果として形成されるネットワークの物理的特性が溶液のレオロジーとして反映される。しかし、ネットワークのモルフォロジーでは増粘・ゲル化能を予測することは出来ない。また、中心骨格の影響については同図に書き入れるだけの十分な知見を得ることは出来なかった。

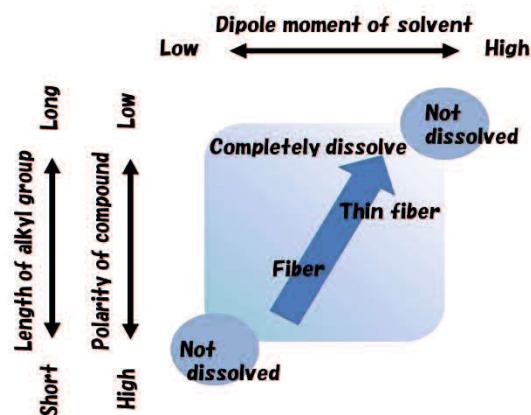


図6-1 オイル物性と増粘・ゲル化剤の側鎖の長さ、および溶解性と自己組織体の関係

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・ゲル化剤は、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。

巨視的には増粘を示すオイル増粘・ゲル化溶液であるが、その物理挙動は緻密に自動的に組み上げられたミクロな組織体の性質に起因する。増粘・ゲル化剤に限らず、「特定の分子が系内で組織体を勝手に組み上げる」性質に、人知を超えた自然の驚異を感じたことが本研究着想の起点であった。宇宙のチリが互いに集まり地球を為した相互作用、その後地球内で生まれた細胞生物の細胞膜がラメラ構造の自己組織体であること、さらには雪の結晶が温度により異なる幾何学模様をとることも自己組織化現象の一つである。また規則正しい配列の自己組織化現象は、自然界の生物にも現れる。例えば黄金比は、植物の葉の並び方、巻き貝の巻き方、人体の中にも見付けることができる。自己組織化現象を制御することは自然を手中で操ることを可能にする技術なのかもしれない。本研究を通してこれらの一端に触れることができた。

最後に低分子オイル増粘剤が形成する自己組織体とその今後の発展について考えてみる。本研究では分子構造を系統的に変えた化合物を合成し、これらがオイルに与える増粘特性、および粘弾性への影響を分光学的分析、熱分析等から明らかにした。従来知られているまたは応用されているゲル化剤を用いた増粘オイルは溶解性が悪く、透明で無い場合がほとんどであるが、本研究で得られた化合物は破壊靱性を有しており、そのオイルは高い透明性を示した。この外観の差異はオイル内部で形成され自己組織体のサイズと可視光の波長の関連性に由来すると考えられる。自己組織体は水素結合相互作用を駆動力として形成され、オイル中である程度自由に組み変わることができると考えられる。すなわち形成された自己組織体は破壊靱性を有する。またポリマーとは異なり、形成される自己組織体の絡

み合い緩和挙動は単純な絡み合い緩和のみならず、分子組み換えによる緩和が起こっていると考えることが、無理がないであろう。これらの自己組織体における分子の組み換え現象を議論するためには、自己組織体の緩和挙動のより詳細な研究が必要である。例えばこれらの組み換えにおける動的挙動と、外力が印加された系での化学分析（赤外吸収スペクトルなど）と関連付けることで自己組織体の内部構造を明らかにすることができると考えられる。また今回提案した化合物はオイルを増粘させることができるが、外力印加後の粘度回復挙動については明らかにしておらず、今後解決すべきテーマであろう。

一方、当該増粘挙動のメカニズムを解析することと同時に、これらの応用用途の提案も技術の発展には不可欠であると考え。第5章でその一例として酸化チタンの沈降抑制効果を示したが、同様の機能はその他の用途においても利用できる技術である。また本研究で開発した増粘・ゲル化剤は溶解すると透明になることが大きな利点といえる。今後とも用途開発を進め、工業化・商品化に関わっていきたい。

本研究では有機化合物の化学構造式とこれらが発現するそのオイル増粘機能を結びつける手段としてレオロジー分野の知識を用いることで、その関連性を考察した。今後、さらにこの分野へのレオロジー評価の有用性が理解され、研究手法として普及していくことを期待する。

参考文献

セミナー オイル増粘・ゲル化剤とヒドロゲル化剤-その分子設計と開発、特性に応じた活
用法-株式会社情報機構セミナー (2011)

Bouteiller, T., Colombani, O., Lortie, F., Terech, P.:” Thickness Transition of a Rigid Supramolecular
Polymer,” *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8893-8898 (2005)

Brotin, T., Utermohlen, R., Fages, F., Bouas-Laurent, H., Desvergne, J. P.:” A novel small molecular
luminescent gelling agent for alcohols,” *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **6**, 416-418
(1991)

Hanabusa, K., Inoue, D., Sakakibara, Y., Suzuki, M., Shirai, H., Kurose, A.: “Gelator and Thickener
Derived from Dimethyl 5-Aminoisophthalate,” *Chemistry Letters*, 34, No.3, 348-349
(2005)

Hanabusa, K., Koto, C., Kimura, M., Shirai, H., Kakehi, A.: “Remarkable Viscoelasticity of Organic
solvents Containing Trialkyl-1,3,5-benzentricarboxamides and their Intermolecular
Hydrogen Bonding,” *Chemistry Letters*, 429-430 (1997) (1)

Hanabusa, K., Kawakami, A., Kimura, M., Shirai, H.: "Small Molecular Gelling Agents to Harden Organic Liquids: Trialkyl cis-1,3,5-Cyclohexanetricarboxamides," *Chemistry Letters*, 191-192 (1997) (2)

Hanabusa, K., Suzuki, M. : *SEN'I GAKKAISHI*, **65**, 5 (2009)

Itoh, T.; Katsoulis, D. E.; Mita, I.:" Spectroscopic investigation of a gelling agent included in poly(dimethylsiloxane) gels," *J. Mater. Chem.*, **3**, 1303-1305(1993)

Imai, S., Shikata, T.:" Viscoelastic behavior of surfactant threadlike micellar solutions: Effect of additives 3," *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**, 399-404 (2001)

Jimenez, C.A., Belmar, J.B., Hidalgo, L.O.P., Fabelo, O., Pasan, J., Ruiz-Perez, C.:" Influence of the Aliphatic Wrapping in the Crystal Structure of Benzene Tricarboxamide Supramolecular Polymers," *Cryst. Growth. Des. Comm.*, **9**, 4987-4989 (2009).

Lin, Y.-c., Weiss, R.G., "Liquid-crystalline solvents as mechanistic probes. 24. A novel gelator of organic liquids and the properties of its gels," *Macromolecules*, **20**, 414-417 (1987)

Nagarajan, V., Pedireddi, V.R.:" Gelation and Structural Transformation Study of Some 1,3,5-Benzenetricarboxamide Derivatives," *Cryst Growth Des.*, **14**, 1895-1901 (2014).

Shikata, T., Hirata, H., Kotaka T.:” Micelle formation of detergent molecules in aqueous media: viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide solutions,” *Langmuir*, **3**, 1081-1088 (1987)

Shikata, T., Hirata, H., Kotaka, T.:” Micelle formation of detergent molecules in aqueous media. 2. Role of free salicylate ions on viscoelastic properties of aqueous cetyltrimethylammonium bromide-sodium salicylate solutions,” *Langmuir*, **4**, 354 (1988)

Shikata, T., Kuruma, Y., Hanabusa, K.:” Structure and Dynamics of a Supramolecular Polymer Formed by 1-stearoylamino-3,5-bis(2-ethylhexylaminocarbonyl) benzene in n-decane via Hydrogen Bonding,” *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **39**, 119-125 (2011).

Smulders, M., Schenning, A., Meijer, E.:” Insight into the Mechanisms of Cooperative Self-Assembly: The “Sergeants-and-Soldiers” Principle of Chiral and Achiral C₃-Symmetrical Discotic Triamides,” *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 606-611 (2008).

Stals, P., Smulders, M., Martin-Rapun, R., Palmans, A.:” Asymmetrically Substituted Benzene-1,3,5-tricarboxamides: Self-Assembly and Odd–Even Effects in the Solid State and in Dilute Solution,” *Chem. Eur. J.*, **15**, 2071-2080 (2009).

Tanaka, M., Ikeda, T., Mack, J., Kobayashi, N., Haino, T.:” Self-Assembly and Gelation Behavior of Tris(phenylisoxazolyl)benzenes,” *J. Org. Chem.*, **76**, 5082-5091 (2011).

Terech, P., Desvergnès, J. P., Bouas-Laurent, H. J.:” Small molecular luminescent gelling agent 2,3-bis-n-decyloxyanthracene: Rheological and structural study,” *J. Colloid Interface Sci.*, **174**, 258-263 (1995)

Terech, P., Weiss, R. G.:” Low Molecular Mass Gelators of Organic Liquids and the Properties of Their Gels,” *Chem. Rev.*, **8**, 3133-3160 (1997)

Tong, K.W.K., Dehn, S., Webb, J.E.A., Nakamura, K., Braet, F.:” Pyromellitimide Gelators: Exponential Rate of Aggregation, Hierarchical Assembly, and Their Viscoelastic Response to Anions,” *Langmuir*, **25**, 8586-8592 (2009)

Tzeng, B., Chen, B., Yeh, H., Lee, G., Peng, S.:” Self-assembly of N, N', N''-tris (4-pyridyl)trimesic amide and N, N', N''-tris (3-pyridyl)trimesic amide with Ag (I) or Cd (II) ions,” *New J. Chem.*, **30**, 1087-1092 (2006).

Rajput, L., Chernyshev, V., Biradha, K.:” Assembling triple helical amide-to-amide hydrogen bonded columns of tris(4-halophenyl)benzene-1,3,5-tricarboxamides into porous materials via halogen...halogen interactions,” *Chem. Commun.*, **46**, 6530-6532 (2010).

Stals, P., Haveman, P., Martin-Rapun, R., Fitie, A., Palmans, A., Meijer, E.:” The influence of oligo(ethylene glycol) side chains on the self-assembly of benzene-1,3,5-tricarboxamides in the solid state and in solution,” *J. Mater. Chem.*, **19**, 124-130 (2009).

Roosma, J., Mes, T., Leclere, P., Palmans, A., Meijer, E.:” Supramolecular Materials from Benzene-1,3,5-tricarboxamide-Based Nanorods,” *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 1120-1121 (2008).

Webb, J.E.A., Crossley, M.J., Turner, P.:” Pyromellitimide Aggregates and Their Response to Anion Stimuli,” *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 7155-7162 (2007).

Wilson, A., Gestel, J., Sijbesma, R., Meijer, E.:” Amplification of chirality in benzene tricarboxamide helical supramolecular polymers,” *Chem. Commun.*, **42**, 4404-4406 (2006).

論文リスト

< 学術論文 >

- (1) Yuichi Sakanishi, Yusuke Narusaka, Mami Itoh, Takashi Saeki
「 Rheology Control of Isododecane with Newly Synthesized
Organogelators; 3,3',4,4'-Benzophenone Tetracarboxamide 」
平成 25 年 6 月発行 Nihon Reoroji Gakkaishi Journal of Rheology Japan, Vol.42,
No. 3, pp.185-190
(本文との関連 : 第 2 章)

- (2) Yuichi Sakanishi, Mami Itoh, Taisuke Arita, Takashi Saeki
「 Rheological Properties and Self-Assembled Structures of Newly Synthesized
Amide Organogelators, Butane-1,2,3,4 -Tetracarboxamides, in Isododecane 」
平成 26 年 12 月発行 Advances in Material Physics and Chemistry, Vol.3,
pp.267-274
(本文との関連 : 第 3,4 章)

- (3) Yuichi Sakanishi, Yusuke Narusaka, Mami Itoh, Taisuke Arita, Takashi Saeki
「 Development of new organogelators; N, N', N'', N'''-1,2,4,5-tetra alkyl/alkenyl
pyromellitamides through the linkage of their molecular design and rheological
evaluations 」
平成 27 年 3 月発行予定 (印刷中) Nihon Reoroji Gakkaishi Journal of Rheology
Japan, Vol. 43
(本文との関連 : 第 3,4,5 章)

<査読のある国際会議の会議録等>

(1) Yuichi Sakanishi, Yusuke Narusaka, Mami Itoh, Takashi Saeki

「 Rheology and Physical Propertiesfor Newly Synthesized Organogelators」

平成 26 年 7 月発行 6th Pacific Rim Conference on Rheology, Melbourne, OR094

(本文との関連：第 3,4,5 章)

謝辞

本研究は、平成 24 年 4 月より、山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻環境化学・生化学プロセス工学研究室において、佐伯 隆 教授のご指導のもとに行われたものであります。

本論文を結ぶにあたり、終始丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました佐伯 隆 教授に対し、哀心より深甚なる謝意を表します。

山口大学大学院理工学研究科、物質工学専攻 中山雅晴 教授、環境共生系専攻 今井剛 教授、物質工学専攻 岡本浩明 准教授、並びに環境共生系専攻 通阪栄一 准教授からは、本論文に対する多くの有益なご教示を賜りました。ここに深厚なる謝意を表します。

鳴坂 侑祐さん（現、株式会社ダイセル）、伊藤 磨美さん、有田 泰輔さんは共に実験を行い数々の発見をともに喜びました。彼らなくしてこの論文の完成には至りませんでした。深くお礼申し上げます。

また不肖な私に、大学で再び学ぶ機会を与えて頂きました株式会社ダイセル 池田 直樹さん（現 ダイセル・オルネクス社長）、高橋 郁夫さん、遠藤 敏郎さん、竹本 伸さんに深くお礼申し上げます。

休日にも多くの時間を費やし、迷惑を掛けた妻、私が学生生活を送る間に 5 年生になった息子、3 年生になった娘にこの論文を捧げます。ありがとうございました。

最後に佐伯研究室の皆さまに感謝するとともに、これからの皆さまのご活躍をお祈りして私の謝辞といたします。

平成 27 年 2 月 14 日

坂西裕一