

超分子構造体としての低分子オイルゲル化剤 ーその機能と応用ー

名古屋市工業研究所 材料化学部資源循環研究室 中野万敬

1. はじめに

ゲル状物質は、ゼリーやこんにやくなどの食品として身の回りにあり、紙おむつ、保冷剤、ソフトコンタクトレンズ、土壌改質剤などへ工業的に応用されている。これらはいずれも水分を媒体としたゲルであり、ゲルを形成する物質のほとんどが架橋した高分子化合物である。一方、油分を媒体としたゲルの応用として使用後のてんぷら油を固め簡単に廃棄できる商品が知られており、その主成分は 12-ヒドロキシステアリン酸という低分子化合物である。この化合物をはじめ少量添加（通常 5%以下）するだけで液体（主に油分）を固化させたりすることができる低分子ゲル化剤は、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た。

2. 低分子ゲル化剤

1997 年にTerechらにより発表された低分子ゲル化剤の総説¹⁾には 50 種類弱の化合物しか記載されていないが、その後多種多様なゲル化剤が報告され、現在数百種類もの化合物群にゲル化能が認められている。典型的には、ゲル化剤分子が水素結合、 $\pi-\pi$ 相互作用、静電相互作用をはじめとする分子間相互作用により一元的な分子集合体、さらにはそれが成長してナノファイバーを形成し、そのナノファイバーが液体中で三次元的に絡み合うことによりゲルを形成すると考えられている（図 1）。このため、ゲル化剤分子は分子間相互作用できる官能基を有し、加えて理由は明確にされていないが①不斉炭素、②長鎖アルキル基の少なくともどちらかを有することが多い。しかし、これらの条件を満たしてもほとんどの低分子化合物は結晶化し、ゲル化する分子はきわめて稀である。また、ゲルを形成しても数日から数週間放置しておくだけで結晶へと転移する現象もしばしばみられ、その逆の現象はみられないことから、ゲルは準安定状態ともいわれている。最近では、このような低分子ゲルの不安定性を改善した高性能ゲル化剤や、光や音などの外部刺激によりゲルとゾルをコントロールできる高機能ゲル化剤が開発されている。さらに、ゲル化剤が形成する一次元超分子構造体を機能材料として応用する研究へと広がっている。

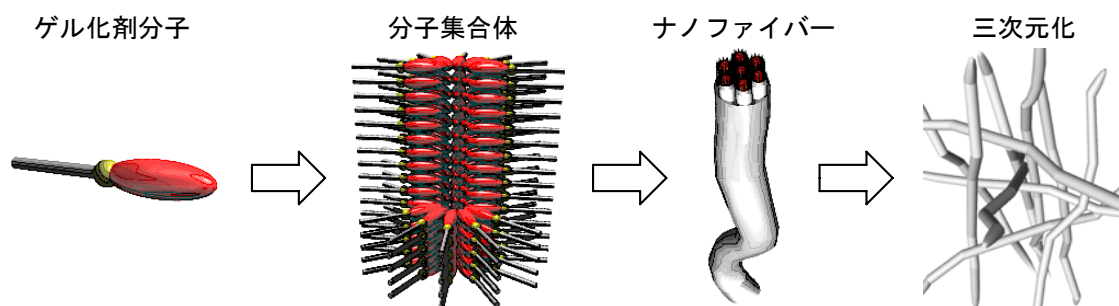


図1 ゲル化剤分子が分子集合体、ナノファイバーを形成し液体をゲル化する模式図

3. 含フッ素低分子ゲル化剤²⁾

実用化されているゲル化剤は、水素結合、静電相互作用を主なドライビングフォースとしてゲルを形成するが、油分中に水素結合性やイオン性の添加剤が含まれるとゲル化能やゲルの安定

表1 含フッ素ゲル化剤がゲル化した溶媒と最小ゲル化濃度

溶媒	g/L	溶媒	g/L
メタノール	2	2-ブタノン	7
エタノール	3	アセトニトリル	2
1-プロパノール	7	シクロヘキサン	13
ベンジルアルコール	2	スクワラン	4
DMF	2	シリコンオイル	2

性に大きな変化が起こることが予測される。そこで我々は、フッ素の凝集力を利用した低分子ゲル化剤の開発を行った。開発した含フッ素ジエステル化合物は、メタノールからシリコンオイルまで幅広い極性の液体をゲル化し（表 1）、しかもほとんどの溶媒を 10 g/L 以下という低濃度でゲル化した。このゲル中では、直径約 100 nm のナノファイバー状の会合体が形成されていることを SEM 観察により確認している（図 2）。

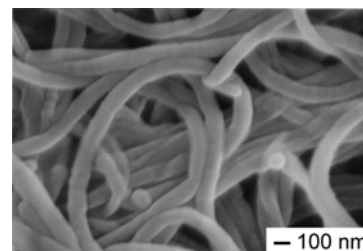


図2 含フッ素ゲル化剤が形成するナノファイバーのSEM像

4. 含フッ素低分子ゲル化剤が形成するナノファイバーの利用^{2, 3)}

ここでは含フッ素低分子ゲル化剤が形成するナノファイバーの利用を二例紹介する。

ナノ構造体の界面で金属アルコキシドのゾルーゲル重縮合を行うとその形状を反映したナノスケールの金属酸化物が得られることが知られている。我々は、フッ素の凝集力を利用した修飾シリカナノチューブの鋳型重合が可能であることを明らかにした。ゲル化剤をエタノール中で加熱溶解させ、テトラエトキシシ

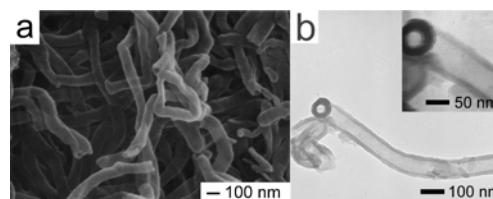


図3 ナノファイバーを鋳型として作成したパーフルオロアルキル基修飾シリカナノチューブ: a) SEM像、b) TEM像

ラン、パーフルオロオクチルエチルトリエトキシシラン、水、プロピルアミンを加えてゲル化させた。二週間後、溶媒洗浄によりゲル化剤を取り除き、外径と内径がそれぞれ 90~120nm、60~90nm であるパーフルオロアルキル基修飾シリカナノチューブを得ることができた（図 3）。

水の接触角が 150° 以上である超撥水表面は、表面の化学組成と適度な表面粗さの両方を制御する必要がある。我々はこの適度な粗さとして含フッ素ゲル化剤が形成するナノファイバーを適用した。揮発性有機溶媒とゲル化剤を加熱溶解し、その溶液を基材にキャストし室温で放置すると、有機溶媒が蒸発しキセロゲルが得られる。その際巨視的には平坦であるが、マイクロ・ナノメートルスケールの凹凸が表面に形成され、基材表面が超撥水状態になった（図 4）。

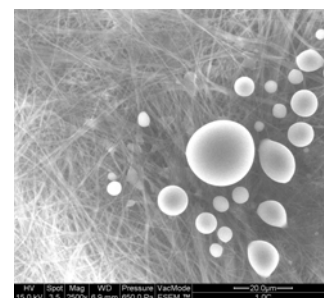


図4 ナノファイバー上に付着した水滴のESEM 像

〔参考文献〕

- 1) P. Terech and R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 3133. ; 2) M. Yamanaka, K. Sada, M. Miyata, K. Hanabusa, and K. Nakano, *Chem. Comm.*, **2006**, 2248. ; 3) M. Yamanaka, Y. Miyake, S. Akita, and K. Nakano, *Chem. Mater.*, **2008**, 20, 2072.