

氏名（本籍）	^{すが} 菅 ^{はら} 原 ^{ただし} 規（群馬県）
学位の種類	博士（工学）
学位記番号	甲第 1053 号
学位授与の日付	2020 年 3 月 17 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の分子集合体構造の解析および α -ゲルの調製

論文審査委員（主査）教授 酒井 秀樹
教授 有光 晃二 教授 萩原 慎二
准教授 酒井 健一 准教授 倉持 幸司

論文内容の要旨

界面活性剤は、化学構造中に親水部と疎水部を有する。この両親媒性構造により、界面活性剤は大別して二つの特長を有する。一つ目は、界面へ自発的な吸着性を示すことである。界面への吸着により界面を安定化し、起泡性や分散性を制御することができる。二つ目は、溶媒中で様々な分子集合体を形成することである。これにより、難溶性物質の内包や粘性の制御が可能である。これらの特長から、界面活性剤は、医薬品、食品、化粧品、塗料など幅広い化学工業分野で利用されており、我々の日常生活に必要不可欠である。近年、持続成長可能な社会の実現に向けて、高性能かつ低環境負荷な物質への置き換えが希求されている。このような背景の中、注目されているのがジェミニ型界面活性剤である。ジェミニ型界面活性剤は、一鎖一親水基型界面活性剤の親水基近傍をスペーサーと呼ばれる連結基で結合した化学構造を有する。従来の界面活性剤と比較して、低濃度からでも機能を発現できるため、現代社会の要求を満たす低環境負荷材料といえる。しかしながら、ジェミニ型界面活性剤が実用化された例は数少ない。これは、ジェミニ型界面活性剤の化学構造が複雑なため、製造コストが高くなることに起因する。したがって、持続成長可能な社会の実現に向けてジェミニ型界面活性剤が広く利用されるには、①合成プロセスの簡略化と構造物性相関の解明、および②ジェミニ型界面活性剤の利用価値を探索することが必要である。これらの課題に対して当研究グループでは、オレイン酸を原料とするジェミニ

ニ型界面活性剤（オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤）を開発してきた。オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤は、従来のジェミニ型界面活性剤よりも簡便かつ安価に合成でき、少量の添加でも優れた界面活性を示すことが明らかになっている。しかし、構造物性相関の解明に向けた知見の拡充や応用展開に向けた試みは不十分であった。そこで本学位論文では、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の構造物性相関の解明と応用展開に向けた利用価値の探索を試みた。特に、これまで未検討であった親水部近傍の化学構造に着目し、対イオン種や立体構造が水溶液物性に及ぼす影響を検討した。また、角層細胞間脂質の三次元充填構造に着想を得て、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤による高機能性 α -ゲルの創製も試みた。

第1章 緒論

ジェミニ型界面活性剤の特長と実用化に向けた課題について論じた。その後、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤を含めたジェミニ型界面活性剤に関する過去の研究について、構造物性相関および応用展開に向けた取り組みの観点から整理した。これらを踏まえ、本学位論文の背景や着想に至った経緯、意義などについて述べた。

第2章 オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の水溶液物性に及ぼす対イオン種の効果

一鎖一親水基型界面活性剤は、親水基の化学構造によって対イオン種の影響が異なることが知られている。ジェミニ型界面活性剤においても、対イオン種（添加塩）の違いが水溶液物性に及ぼす影響は評価されてきた。しかし、そのほとんどは親水基の化学構造が四級アンモニウム基のジェミニ型界面活性剤を研究対象としてきた。界面活性剤は用途に応じて親水基の最適な化学構造が異なるため、様々な親水基において対イオン種の影響を検討することが重要である。そこで本章では、異なる対イオンを有するカルボン酸塩型オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤を選択し、その界面物性を検討した。対イオン種には、無機対イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) および有機対イオン（モノエタノールアミン (MEA^+) , ジエタノールアミン (DEA^+) , トリエタノールアミン (TEA^+)) を用い、これら対イオン種の違いが水溶液物性に及ぼす影響についての体系的な理解をめざした。その結果、無機対イオン種において、水溶液物性は **Hard and Soft Acids and Bases (HSAB)** 則に従うのに対し、有機対イオン種においては、対イオンの疎水性や水和半径が水溶液物性に影響することが示唆された。また、対イオン種による塩析/塩溶効果および界面活性剤のパッキング性がミセルの水和状態に影響することが示唆された。

第3章 オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の水溶液物性に及ぼす立体構造の効果

ジェミニ型界面活性剤は多くの場合、連結点に不斉炭素原子を有する。この不斉炭素原子による立体構造の違いが分子集合体構造に及ぼす影響についての報告は少数であり、体系化に至っていない現状にある。ところで、セラミドは皮膚の最外層を構成する成分の一つであり、皮膚のバリア機能や保水機能など生体維持に欠かせない重要な役割を担っている。セラミドは、二鎖型の両親媒性分子であり、(2*S*, 3*R*)型の立体配置をとることから、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤と化学構造が類似する。したがって、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の会合挙動に及ぼす立体構造の影響を理解することは、生体機能を司る本質の解明に繋がることが期待できる。そこで本章では、*syn*型の立体配置を有するオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤 (*syn*-CC-9,9-EsH10·Na) を合成し、立体配置の違いが会合挙動に及ぼす影響を検討した。その結果、*syn*型は *anti*型と比較して、低濃度からでも曲率の小さな分子集合体(ラメラ液晶)を形成することがわかった。静的表面張力測定の結果、*syn*型は *anti*型よりも気液界面での分子占有面積が小さくなった。つまり、親水部の密にパッキングにより曲率の小さな分子集合体の形成が促進されたと考えられる。また、親水部の密なパッキングはミセル中への水の侵入を阻害することが示唆された。

第4章 オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤を用いた α -ゲルの調製と物性評価

α -ゲルとは一般に、界面活性剤/高級アルコール/水三成分混合系で調製される分子集合体の一種である。長軸方向にはラメラ構造、短軸方向にはアルキル鎖が六方晶に配列した構造を有する。希薄濃度領域においても増粘固化作用を示し、保水性にも富むため、コンディショナーやボディクリームなど工業的に幅広く利用されている。価値観が多様化する現代社会において、高性能かつ使用感を能動的に制御した α -ゲルの開発は極めて重要である。しかし、 α -ゲルの処方戦略は経験的な知見に頼る場合が多く、学術的な検討は極めて限定的かつ離散的であった。そこで本章では、皮膚の最外層を構成する角層細胞間脂質に着想を得て、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤による高機能性 α -ゲルの創製を試みた。その結果、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤/1-テトラデカノール/水混合系は、構造規則性の高い α -ゲルを形成することがわかった。また、レオロジー挙動に及ぼす因子として、 α -ゲル中の過剰水量および α -ゲルのドメイン構造が重要であることが示唆された。

一般に、 α -ゲルは熱力学的に不安定である。そのため、 α -ゲルの物理化学的性質は形成プロセス(温度や攪拌力など)に大きく依存する。したがって、 α -ゲルの形成プロセスを理解することは工業的にも重要である。 α -ゲルは、温度低下に伴い液晶相から水和結晶相に転移する過程で一時的に形成される。そこで、各温度において形成する分子集合体の

構造と性質を検討することで、 α -ゲルの形成プロセスの解明を目指した。その結果、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤/1-テトラデカノール/水混合系は、高温時にはラメラ液晶を形成し、温度低下に伴い分子の運動性が低下していくことで α -ゲルに転移することがわかった。また、 α -ゲルへの転移に伴い、二分子膜間に挟まれた水（層間水）を過剰水として放出することがわかった。つまり、 α -ゲル中に存在する水の挙動を決定づける因子として、二分子膜間の静電反発や層間水の浸透圧だけではなく、二分子膜の柔軟性も重要であることが示唆された。

以上のように、本学位論文ではオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の実用化に向けて、構造物性相関の解明と α -ゲルとしての利用価値の探索を試みた。その結果、第2章および第3章では、界面活性剤の化学構造（対イオン種や立体構造）の違いが親水部のパッキング性に影響し、これにより分子集合体の構造や水和状態が変化することがわかった。材料表面の濡れ性や摩擦特性、あるいは細胞の機能発現や関節組織の超潤滑などは、界面に存在する水が深く関与していると考えられている。本研究の知見が、界面の水を能動的に制御した機能性材料の創製に資することを期待する。また、第4章では、 α -ゲルの構造規則性がオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の添加により高まることを見出した。オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤はセラミドよりも高い水溶性を示す。したがって、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤は、セラミドと同等な機能をより低いエネルギー環境で実現することができる。これは、省資源、省エネルギーといった現代社会の要求を満たすものである。以上の知見をもとに、ジェミニ型界面活性剤が低環境負荷材料として持続成長可能な社会の実現に貢献することを期待する。

論文審査の結果の要旨

界面活性剤は、医薬品、化粧品など幅広い化学工業分野で利用されており、日常生活に必要不可欠である。近年、持続成長可能な社会の実現に向けて、高性能かつ低環境負荷な物質への置き換えが希求されている。ジェミニ型界面活性剤は、一鎖一親水基型界面活性剤をスパーサーと呼ばれる連結基で結合した化学構造を有し、従来の界面活性剤と比較して低濃度からでも界面活性を示すため低環境負荷材料といえる。しかし、ジェミニ型界面活性剤が実用化された例は数少ない。これは、ジェミニ型界面活性剤の化学構造が複雑なため、製造コストが高くなることに起因する。したがって、ジェミニ型界面活性剤が広く利用されるには、①合成プロセスの簡略化、②構造物性相関の解明、および③ジェミニ型界面活性剤の利用価値を探索することが必要である。最近当研究グルー

で開発されたオレイン酸を原料とするジェミニ型界面活性剤は、従来のジェミニ型界面活性剤よりも簡便かつ低コストで合成でき、少量の添加でも優れた界面活性を示すことを明らかにされている。しかし、構造物性相関の解明に向けた知見の拡充や応用展開に向けた試みは不十分であった。そこで本学位論文では、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の構造物性相関の解明と応用展開に向けた利用価値の探索を試みた。

第2章では、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の水溶液物性に及ぼす対イオン種の効果について検討した。通常の型界面活性剤では、親水基の化学構造によって対イオン種の影響が異なることが知られている。そこで本章では、異なる対イオンを有するカルボン酸塩型オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤を選択し、その水溶液物性を検討した。対イオン種には、無機対イオン (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+) および有機対イオン (MEA^+ , DEA^+) を用い、対イオン種の違いが水溶液物性に及ぼす影響についての体系的な理解をめざした。その結果、無機対イオン種において、水溶液物性は **Hard and Soft Acids and Bases (HSAB)** 則に従うのに対し、有機対イオン種においては、対イオンの疎水性や水和半径が水溶液物性に影響することを明らかにした。また、対イオン種による塩析/塩溶効果および界面活性剤のパッキング性がミセルの水和状態に影響することが示唆された。

第3章では、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の水溶液物性に及ぼす立体構造の効果について検討を行った。ジェミニ型界面活性剤は多くの場合、連結点に不斉炭素原子を有するが、この不斉炭素原子による立体構造の違いが分子集合体構造に及ぼす影響については報告されていない。そこで、*syn* 型の立体配置を有するオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤を合成し、立体配置の違いが会合挙動に及ぼす影響を検討した。その結果、*syn* 型は *anti* 型と比較して、低濃度からでも曲率の小さな分子集合体（ラメラ液晶）を形成することがわかった。また、静的表面張力測定の結果、*syn* 型は *anti* 型よりも気液界面での分子占有面積が小さくなった。つまり、親水部の密なパッキングにより曲率の小さな分子集合体の形成が促進されたと考察した。

第4章では、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤を用いて α -ゲルを調製し、その物性評価を行った。 α -ゲルとは、界面活性剤/高級アルコール/水三成分混合系で調製される分子集合体の一種であり、希薄な濃度でも増粘固化作用を示し、保水性にも富むため、コンディショナーなど幅に広く利用されている。そこで本章では、皮膚の最外層を構成する角層細胞間脂質に着想を得て、高機能性 α -ゲルの創製を試みた。その結果、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤/1-テトラデカノール/水混合系は、セラミドを用いて調製した α -ゲルと同様に、構造規則性の高い α -ゲルを形成することがわかった。また、レオロジー挙動を決定する因子として、 α -ゲル中の過剰水量およびドメイン構造が重要であることが示唆された。

以上のように、本学位論文ではオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の実用化に向けて、構造物性相関の解明と α -ゲルとしての利用価値の探索を試みた。第2章、第3章では、界面活性剤の化学構造（対イオン種や立体構造）の違いにより分子集合体の構造や水和状

態が変化することを示した。また、第4章では、 α -ゲルの構造規則性がオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の添加により高まることを見出した。以上、本論文はオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤が、セラミドと同等の高い機能をより少ない使用量、省エネルギープロセスで実現可能であることを明らかにしており、またこれは、省資源、省エネルギーといった現代社会の要求を満たすものである。以上の論文審査の結果、本論文は博士（工学）の学位論文として十分に価値あるものと認められる。