

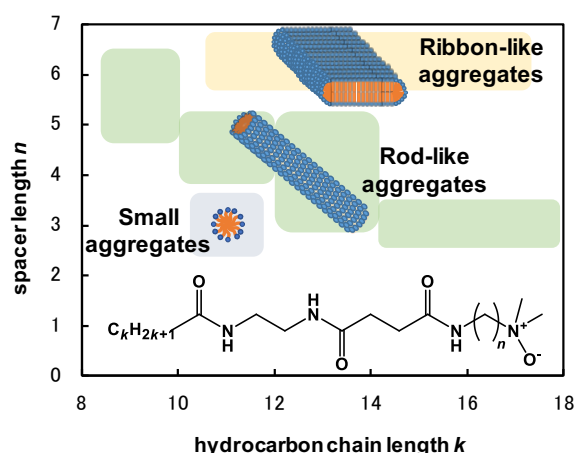
Accounts of Materials & Surface Research

Development from Long Chain Alkylamine Oxides to Amidoamine Oxide Based Low Molecular Weight Gelators

Rie Kakehashi *

Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology
1-6-50 Morinomiya, Joto-ku, Osaka-city, Osaka 536-8553, Japan
rie@orist.jp

Long chain alkyl amine oxides (LAO) are general purpose surfactants used mainly as detergents. LAOs exhibit a specific pH dependence in the aqueous solution properties due to the formation of hydrogen bonds between the protonated and deprotonated species of the amine oxide group. That is, despite the introduction of charge by protonation, a transition to an aggregate with less curvature (e.g., thread-like micelles to lamellar structures) has been reported. However, this hydrogen bond couples with the protonation of the amine oxide groups, and pH adjustment is required. Then we developed amidoamine oxide surfactants (AAOs) with amide groups, which are hydrogen bonding sites that do not require pH adjustment, to provide further structure forming ability and it was found to work as low molecular weight hydrogelators. The gel-like solution properties of AAOs can be controlled by chemical structure, such as the number and arrangement of amide groups, hydrocarbon chain length, spacer length, and the protonation of amine oxide groups. Here, we introduce the relation between the chemical structure, aggregate structure, and gelation behavior of AAOs.



Keyword: surfactant, amidoamine oxides, low molecular weight gelator, hydrogel, gelation temperature

Rie Kakehashi is currently a head of Surfactant Laboratory at the Morinomiya Center of the Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology (ORIST). She received her PhD degree in 1997 from the Graduate School of Science, Kyushu University, under the supervision of Professor Hiroshi Maeda. She has been a member of ORIST (formerly Osaka Municipal Technical Research Institute) since 1998. She has been working on the solution property evaluation and development of surfactants. Her main research interest at present is the development of new low molecular weight gelators and their novel applications.



長鎖アルキルアミノキシドから アミドアミノキシド型低分子ゲル化剤への展開

懸橋理枝

(地独)大阪産業技術研究所森之宮センター

1. はじめに

液体の粘度調整は、香粧品や化粧品、食品、塗料やインクなど多くの製品で用いられる重要な技術の一つである。従来、液体の増粘・ゲル化剤としては、高分子物質が広く用いられてきた。高分子ゲル化剤では、共有結合による安定な化学架橋や非共有結合による物理架橋により、高分子鎖は三次元のネットワーク構造を形成し、溶媒分子をその内部に取り込むことで溶液はゲル化する。この場合、高分子を溶解させるために長時間の攪拌が必要であり、また、温度を変えても粘度があまり下がらないため、いったん入った気泡が抜けにくいなど、煩雑なハンドリングが課題であった。

これらの課題を解決する新たな化合物として、近年、低分子ゲル化剤 (Low Molecular Weight Gelator; LMWG) が注目されている¹⁻¹²。LMWG は、水素結合、 π - π 相互作用や静電相互作用などの分子間相互作用に基づく自己組織化により高分子様の会合体(分子集合体)を形成し、それらがバンドル(束状)となり、さらにバンドルが絡み合うことで三次元ネットワークを形成して溶液をゲル化する。形成されるゲルは熱可逆性で、ゲル化温度 T_g 以上では溶媒と同程度の低粘性であるため、ハンドリングが容易である。高分子に比べると、分子量の調整は不要で、分子設計や合成が比較的容易であるのも利点である。一方、低分子ゲルは非共有結合からなるため、高分子ゲルに比べて一般に強度は低い。

筆者らは、これまでの界面活性剤研究の知見を活かし、界面活性剤の基本的物性の一つである分子集合体形成(自己組織化)機能

の、LMWG への応用を検討した。界面活性剤は、適切な分子設計により、分子間相互作用の制御が可能である。何より、界面活性剤分野の長い研究の歴史と豊富な知見は、増粘・ゲル化剤へ応用する際に有利である。

これまで、低分子ゲル化剤の分子設計について明確な指針はなく、ゲル化性能を示す化合物を試行錯誤しながら探索することが多かった。また、低分子ゲル化剤として知られている化合物は分子構造が複雑なものが多く、低コストで合成できる化合物のニーズは高かった。筆者らは、長鎖アルキルアミノキシドの基礎溶液物性の知見を活かし、低分子ヒドロゲル化剤として作用するアミドアミノキシド型界面活性剤(AAO)の開発に成功した。筆者らが開発した AAO は合成も比較的容易で、安価な原料を用いていることから合成コストが低いことも利点である。また、系統的な研究の結果、化学構造と会合体構造およびゲル化温度に相関関係を見出した。

Figure 1 に、AAO の化学構造と会合体構造の関係の例を模式的に示す(会合体構造は、電子顕微鏡観察により確認)。詳細は後述するが、疎水鎖長、アミド基-アミノキシド基間のスペーサー長などの化学構造で、形成される会合体構造を制御できる。例えば、スペーサーが短い場合(メチレン鎖長 $n \leq 5$)、アミド基からアミノキシド基までが極性基として作用するため、疎水部に比べ極性基が大きい。よって、疎水鎖長に応じて数 nm 程度の粒状、あるいはロッド状会合体が形成された(図中ではロッド状会合体が凝集したバンドル構造として示した)。疎水鎖が短い場合($k \leq 9$)も、会合

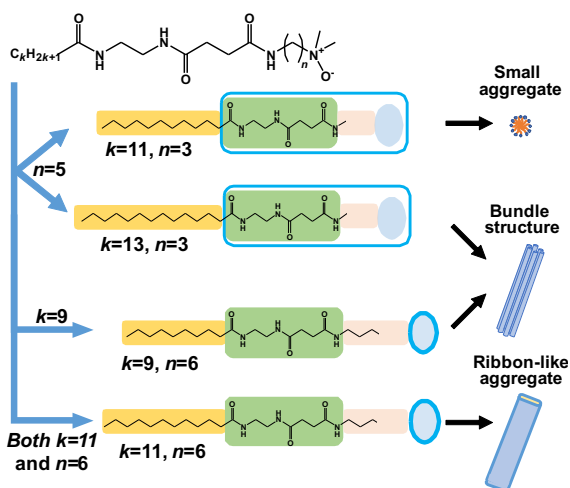


Figure 1. Schematic diagram showing the relationship between the chemical structures of AAO and the aggregates formed.

体はロッド状となった。一方、疎水鎖とスペーサーの両方が十分長い($k \geq 11$ および $n \geq 6$ の両方を満たす)場合のみ、曲率の小さいリボン状構造の会合体を形成した。また、これまで陽イオン種ではリボン状構造は観察されていない。これは、極性基間の静電反発による曲率増加のためと考えられる。このように、一般的な界面活性剤と同様、臨界充填因子の概念¹³で、ある程度会合体構造を予測できることはAAOの利点である。

本稿では、長鎖アルキルアミノオキシドの水溶液物性に基づき、AAOの開発へと展開した筆者らの研究について述べる。

2. 長鎖アルキルアミノオキシド

長鎖アルキルアミノオキシド(LAO)は、台所用洗剤などにもしばしば配合される、極めて汎用な界面活性剤である。LAOは弱塩基性で、水溶液のpHに応じて、非イオン種(脱プロトン化種) $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N^+ \rightarrow O^-]$ あるいは陽イオン種(プロトン化種) $[C_nH_{2n+1}(CH_3)_2N^+ - OH X^-]$ として存在する。アミノオキシド(AO)基はコンパクトで高極性であり、広いpH領域で水溶性が高いことから、さまざまな界面活性剤と混合して用いられている。

LAOは、臨界ミセル濃度(cmc)¹⁴⁻¹⁷、ミセル会合数^{18,19}、ミセルサイズ^{18,20,21}、会合体構造

²²⁻²⁷などの水溶液物性において、特異なpH依存性を示す²⁸。例えば、LAOの一例であるドデシルジメチルアミノオキシド(C12DMAO)では、水溶液中で、陽イオン種と非イオン種が1:1(陽イオン種のモル分率 $\alpha=0.5$)の組成で、 cmc が最小に¹⁵、ミセルの会合数が最大になることが報告されている¹⁹。一方、C12DMAOの陽イオン種-非イオン種の分子間相互作用として近距離相互作用(例えば水素結合)を考慮せず、双極子-双極子相互作用が優勢であると仮定すると、 α が約0.2のとき cmc が最小となるという計算結果が報告されており²⁹、上述の実験結果とは一致しない。この差異は、陽イオン種-非イオン種の極性基間に生じる何らかの引力的相互作用、すなわち、陽イオン種と非イオン種のAO基間に形成される水素結合($-N^+ - OH \cdots O^- - N^-$)によるものと考えられる。川崎らは、AO基の陽イオン種-非イオン種間の水素結合形成を赤外分光測定により確認している³⁰。

界面活性剤分子間に形成される水素結合は、分子の臨界充填パラメータを変化させるため、会合体構造の制御において重要な役割を果たす。LAOの場合、AO基間の水素結合形成はAO基のプロトン化とカップリングしているため、水溶液のpH調整が必須であり、実用面では不利である。そこで、pH調整をしなくても水素結合部位として作用する官能基として、ピリジル基およびアミド基のLAOへの導入を検討した。ピリジル基を導入したピリジルアミノオキシドには三種類の位置異性体があり、ピリジル基の配置によって、分子内あるいは分子間水素結合の形成を示唆する結果が得られた³¹。一方、アミド基の場合、導入するアミド基の数や位置など変化させる選択肢が多く、より発展性が高いと考え、アミドアミノオキシド型界面活性剤(AAO)の化学構造と溶液物性との関係を調べることにした。

当時、川研ファインケミカル社が「ソフタゾリン」という名称で販売していたドデシルアミドプロピルジメチルアミノオキッドを入手する機会があったことも、AAO に取り組む大きなきっかけとなった。この界面活性剤をオレイン酸ナトリウムに 30%程度混合すると、人工汚染布を用いた洗浄力に、明らかな正の相乗効果が見られた³² ことから、アミド基が分子間相互作用に強く寄与することを期待した。

3. 長鎖アルキルアミノオキッドにアミド基を 1 個導入した場合

AAO は、Table 1 に示すように、疎水部の炭化水素鎖、アミド基、アミド基とアミノオキッド基間のスペーサー部のメチレン鎖、AO 基からなる。ただし、炭化水素鎖の長さや構造、アミド基の数と配置、アミド基間のメチレン鎖長、スペーサー長(アミド基と AO 基間のメチレン鎖長)、AO 基の中和度など、溶液物性に影響する因子は多岐に渡る。本研究では、炭化水素鎖長、スペーサー長などの構造の異なる AAO を用いて、それぞれの因子の効果を詳細に調べた。

まず、疎水部の炭化水素をドデシル鎖($C_{12}H_{25}$)とし、アミド基を 1 個に固定し、スペーサー長 n のみを変化させた試料 12- n (Table 1)を用いて、表面張力測定により cmc を見積もった結果を Figure 2 に示す³³。陽イオン種

Table 1. Chemical structures of amidoamine oxide surfactants (AAOs).

| The number of amide groups | Abbreviation | Chemical structures |
|----------------------------|----------------------|---------------------|
| 3 | CNC-type ($k-lmn$) | |
| 2 | NC-type ($k-mn$) | |
| 1 | $k-n$ | |

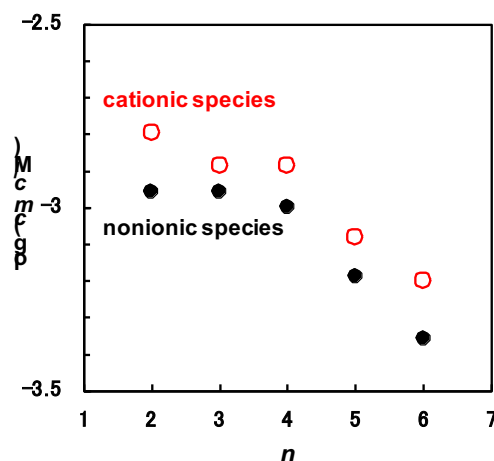


Figure 2. The spacer length n dependence of cmc values for 12- n in 0.1M NaCl solutions at 25°C.

および非イオン種のいずれの cmc も、 $2 \leq n \leq 4$ ではほとんど変化しなかったが、 $n \geq 5$ では n の増加に伴い大きく減少した。この理由を、次のように推察した。スペーサーが短い場合 ($2 \leq n \leq 4$)、疎水基として作用するのはドデシル鎖のみで、アミド基から AO 基までは極性基となるため、 cmc は n の変化にほとんど影響されない。一方、スペーサーが長い場合 ($n \geq 5$)、スペーサー部は疎水基に組み込まれ、ドデシル鎖からスペーサー部までが疎水基として作用し、AO 基のみが極性基となっていると考えられる。つまり、アミド基と AO 基間のスペーサー長 n は、アミド基が極性基として作用するか、あるいは疎水部に組み込まれるのかを決める重要な因子と言える。

12- n の水溶液では増粘挙動は見られなかったが、ドデシル鎖をオレイル鎖に変えたところ、 $n=3$ および 6 の両方で、ゲル状水溶液が得られた³³。このゲル状水溶液を極低温高分解能透過電子顕微鏡 (Cryo-TEM) で観察したところ、ひも状ミセルの形成が確認できた。しかしながら、アミド基を持たないオレイルジメチルアミノオキッド水溶液でもひも状ミセルの存在や粘弾性の発現が確認されており^{25, 27}、アミド基 1 個の導入の効果は明確でなかった。そこで、複数のアミド基を導入した AAO について検討した。

4. 長鎖アルキルアミノキシドにアミド基を複数導入した場合

複数のアミド基導入により、1-3%程度の濃度で、高温では溶媒と同程度の低粘度であるが、徐冷すると、ある温度で急激に増粘・ゲル化する AAO を見出した^{34,35}。この増粘挙動は、一般の低分子ゲル化剤と同様、AAO が形成する高分子様の会合体や、会合体同士が束状となったバンドル構造形成に由来すると考えられる。そこで、ゲル状水溶液中で形成された会合体構造を、種々の電子顕微鏡により観察した。また、AAO の増粘・ゲル化性能を評価するパラメータの一つとして、ゲル化温度 T_g を用いた。ここでは、粘度と温度の同時測定から見積もった、粘度が急激に増加し始める温度をゲル化温度 T_g と定義した。 T_g が高ければ、より高温で増粘し、広い温度領域で増粘性能を維持できるため、増粘・ゲル化性能を表す一つの指標となると考えた。実用面でも、用途に応じて必要とされる T_g は異なるため、化学構造による T_g の制御は重要な課題である。

次に、AAO の化学構造、形成された会合体構造および T_g の関係について述べる。

4-1. アミド基の数と疎水部の炭化水素鎖長の効果

まず、3 個のアミド基の中央だけ向きを変えた CNC 型、および 2 個のアミド基を向かい合わせに配置した NC 型に着目した。これらの構造を Table 1 に示す。アミド基間のメチレン鎖長とスペーサー長は同じとし ($m=2$, $n=6$)、 T_g に対するアミド基の数、および疎水部の炭化水素鎖長 k の効果を Figure 3 に示す。 k がほぼ同じであれば、CNC 型 (k -226) の方が NC 型 (k -26) より T_g は顕著に高かった。つまり、アミド基の数が多い CNC 型の方が NC 型に比べ、増粘性能が高いといえる。また、アミド基の数に関わらず、 k の増加に伴い T_g は高くなっており、疎水性相互作用が強まるほど、増粘性能が高くなることを示している。

次に、炭化水素鎖長 k のみが異なる CNC 型試料である 9-226 と 11-226 のゲル状水溶

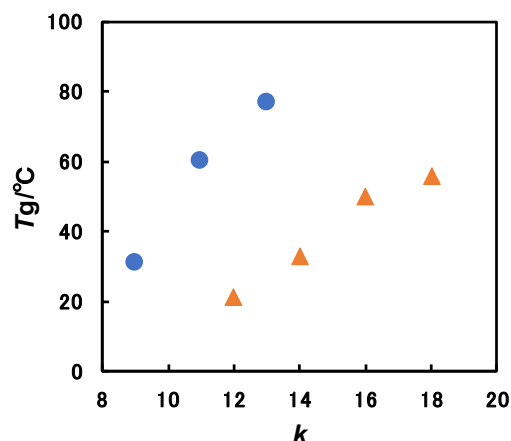


Figure 3. The hydrocarbon chain length (k) dependence of gelation temperature T_g . $C_{AAO}=50\text{mM}$. ●, k -226 (CNC type); ▲, k -26 (NC type).

液を室温で観察した Cryo-TEM 像を Figure 4 に示す。9-226 の電顕像(a)では細く直線的なロッド状会合体が、11-226(b) では幅広のリボン状会合体が観察された。同じサンプルを、極低温高分解能走査電子顕微鏡 (Cryo-SEM) により観察したところ (Figure 5)、9-226(a)では直線的なロッド状会合体が、11-226(b)では曲がりや振れが見られる幅広のリボン状会合体像が得られ、Cryo-TEM 観察の結果と一致した。ここには示さないが、ネガティブ染色法による TEM 観察でも同様の結果が得られた。後の「スペーサー長の効果」の項で示すが、13-226 でもリボン状会合体が観察され、そのリボン状会合体の幅は 11-226 よりも大きかった。つまり、疎水部の炭化水素鎖長 k の増加に伴い、形成される会合体の曲率は低下した。この傾向は、ミセルの形態への疎水鎖長の効果と一致した。

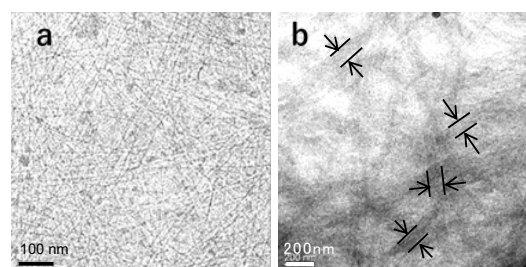


Figure 4. Cryo-TEM images of 9-226 (a) and 11-226 (b) gel-like solutions at room temperature. $C_{AAO}=50\text{mM}$. (a) Scale bar; 100 nm, (b) scale bar; 200 nm. Arrows indicate the width of ribbon-like aggregates.

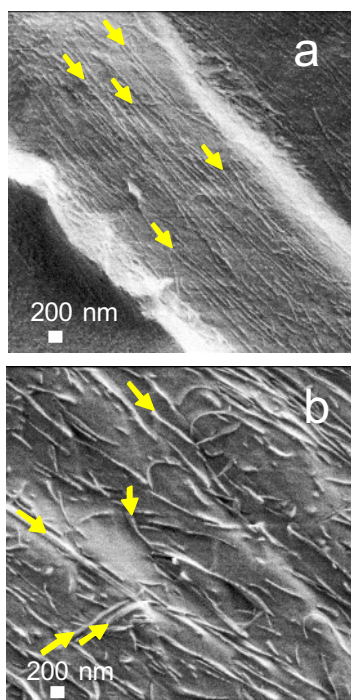


Figure 5. Cryo-SEM images of 9-226 (a) and 11-226 (b) gel-like aqueous solutions at room temperature. $C_{AAO} = 50$ mM. Arrows in (a) indicate rod-like aggregates. Arrows in (b) denote ribbon-like aggregates.

4-2. アミド基間のメチレン鎖長の効果

次に、CNC 型 AAO のアミド基間のメチレン鎖のうち、窒素原子間のメチレン鎖長 l を 2 から 5 まで変化させ、 T_g との関係性を調べた 13- l 26 の結果を Figure 6 に示す。 T_g と l の間には明らかな偶奇効果があり、 l が偶数の方が奇数の場合より、 T_g は顕著に高かった。ネガティブ染色による TEM 観察でも、 l が偶数では

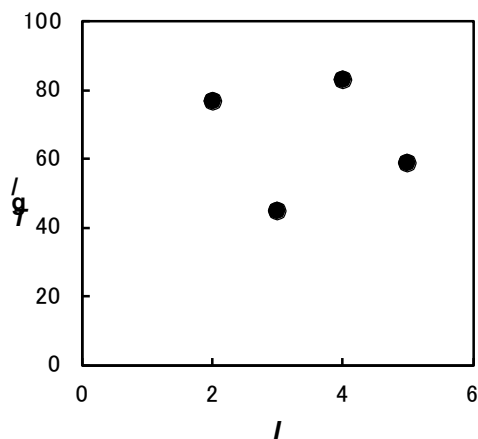


Figure 6. The methylene chain length l between amide groups dependence of T_g for 13- l 26 at $C_{AAO} = 50$ mM.

ボン状会合体が、 l が奇数では 12-15 nm 程度の径のロッド状会合体が観察され、 l が偶数の方が奇数のものより会合体の曲率は低くなった。 T_g および会合体構造に対する偶奇効果は、カルボニル基間のメチレン鎖長 m でも同様に観測された。この偶奇効果は、隣接する分子のアミド基間の水素結合 (分子間水素結合) の数 (効率) を反映していると考えられる。

4-3. スペーサー長およびアミノキシド基のプロトン化の効果

まず、CNC 型 AAO のアミド基-AO 基間のスペーサー (メチレン鎖) 長 n と、 T_g および会合体構造との関係について述べる。Figure 7 に示すように、疎水部の炭化水素鎖長 k の値によらず、 n の増加に伴い T_g は増加した。Figure 6 に示した l と T_g の関係とは対照的に、 n と T_g の関係において偶奇効果は見られなかった。これは、アミド基間のメチレン鎖とアミド基-AO 基間のスペーサー (メチレン鎖) では、会合体形成に関する役割が異なっているためと考えられる。既述のように、アミド基間のメチレン鎖長 (l および m) が分子間水素結合の数 (効率) に関係しているのに対し、アミド基と AO 基間のメチレン鎖長 n はアミド基が親水部として作用するか、疎水部に組み込まれるかに関わっている。 n が大きくなると、アミド基が水からより遠い位置 (会合体内部) に存在するため、溶媒の水に邪魔されずアミド基による分子間水素結合が形成される。一方で、 n が長

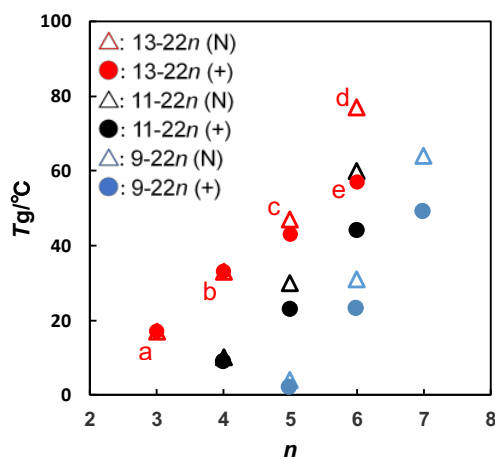


Figure 7. The spacer length n dependence of T_g at $C_{AAO} = 50$ mM. N in parentheses indicates nonionic species, and + indicates cationic species.

すぎる(8以上)と疎水性が強まり、結晶化を促進してしまう。

同じ n で比較すると、炭化水素鎖長 k の増加に伴い T_g が増加することは、先の炭化水素鎖長の効果で述べた通りである。この傾向は、 n の値によらなかった。

AO 基のプロトン化については、 $n \leq 4$ では陽イオン種(+)と非イオン種(N)の T_g の差は、ほとんど見られなかったが、 $n \geq 5$ 、特に $n \geq 6$ で明らかに非イオン種の T_g の方が陽イオン種より大きくなった (Figure 7)。

次に、Figure 7 に示した a-e のゲル状水溶液の外観と Cryo-TEM 観察の結果を Figure 8 に示す。 n の増加に伴い、サンプルは透明から白濁した状態へと変化した。会合体構造も、 $n=3-5$ では直線的で細長いロッド状構造 (a-c; いずれも非イオン種) から、 $n=6$ の非イオン種(d)では、幅広のリボン状へと大きく変化した。一方、 $n=6$ の陽イオン種(e)では、ロッド状あるいはかなり幅の狭いリボン状構造となり、電荷の付与により会合体の曲率は高くなった。つまり、 $n=6$ の陽イオン種(e)から非イオン種(d)への大きな T_g のジャンプは、会合体の曲率が大きく低下したことに由来すると考えられる。

4-4. アミノキシド基のプロトン化度の効果

AO 基のプロトン化度 α と T_g の関係を Figure 9 に示す。13-226 の $\alpha=0.5$ での T_g は 80°C を大きく超えており、測定は困難であったためプロットはしてない。いずれも陽イオン種

($\alpha=1$)と非イオン種($\alpha=0$)が 1:1 の組成である $\alpha=0.5$ で T_g は最も高く、 $T_g(\alpha=0.5) > T_g(\alpha=0) \geq T_g(\alpha=1)$ であった。9-226、13-223、15-223、17-223 では $\alpha=0$ と $\alpha=1$ の両方でロッド状会合体形成が確認されており、 $T_g(\alpha=0)$ と $T_g(\alpha=1)$ の値の差も $0 \sim 8^\circ\text{C}$ 程度と大きくなかった。一方、11-226 および 13-226 は、 $\alpha=0$ では幅広のリボン状会合体を形成するが、 $\alpha=1$ ではロッド状あるいは幅の狭いリボン状構造へと曲率が変化しており、 $T_g(\alpha=0)$ と $T_g(\alpha=1)$ の差も $16 \sim 20^\circ\text{C}$ と顕著に大きかった。既に述べたように、プロトン化による T_g の変化は会合体構造(曲率)の変化を反映しているといえる。また、このような T_g および会合体構造のプロトン化度依存性は、AO 基間の水素結合も構造形成に有効に作用していることを示唆している。

Figure 1 に示した通り、幅広(幅が数十 nm)のリボン状会合体は、CNC 型($n=2$)におい

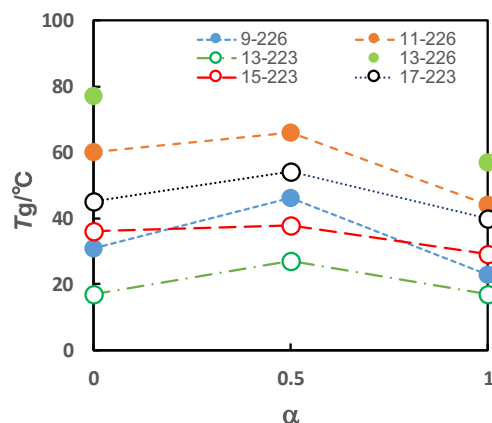


Figure 9. The protonation degree α dependence of T_g . $C_{AAO} = 50$ mM.

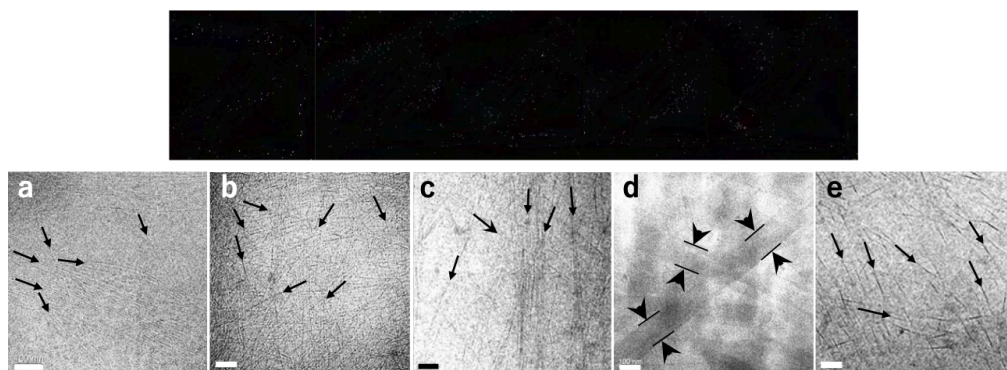


Figure 8. Appearance of gel-like solutions (upper row) and Cryo-TEM images of aggregates (lower row). a 13-223 (nonionic species), b 13-224 (nonionic species), c 13-225 (nonionic species), d 13-226 (nonionic species), e 13-226 (cationic species). All scale bars correspond to 100 nm. Arrows indicate rod-like aggregates. Arrow heads indicate the width of ribbon-like aggregates.

て、疎水部の炭化水素鎖長 $k \geq 11$ 、アミド基と AO 基間のスペーサー長 $n \geq 6$ 、および $\alpha = 0$ の条件をすべて満たした場合のみ形成が確認されている。 $k \leq 9$ あるいは $n \leq 5$ の場合、また、アミド基間のスペーサー (l および m) が一か所でも奇数の場合では、会合体はいずれもロッド状構造であった。また陽イオン種 ($\alpha = 1$) では $k \geq 11$ かつ $n \geq 6$ であっても幅広のリボン状構造は観察されていない。しかし、 $\alpha = 0.5$ の場合、アミド基間の水素結合に加え、AO 基の陽イオン種-非イオン種間の分子間水素結合も構造形成に強く寄与すると考えられるため、 $k \geq 11$ かつ $n \geq 6$ であれば幅広のリボン状構造となる可能性は高い。

4-5. アミド基の配置の効果

筆者らは比較的合成が容易である CNC 型に注力したが、アミド基間のメチレン鎖長が同じであれば、アミド基を同じ向きに並べた繰り返し配置の場合も、CNC 型とほぼ同様の増粘性能を示すことを実験的に確認している。ただし、 T_g の値や会合体形成に要する時間等にわずかに差異が観測されており、詳細について現在検討中である。

4-6. 極性基の構造の効果

CNC 型において、極性基を AO 基から 4 級アンモニウム塩に変えると増粘性能はほとんど見られなくなった。AO 基は、コンパクトで極性が高いのが特長であるが、コンパクトな極性基は臨界充填因子の観点から、曲率の低い会合体を形成しやすい。AAO は極性基間の電荷反発が強いはずの陽イオン種 ($\alpha = 1$) で

も十分増粘性能を示しており、AO 基が構造形成に有利に作用したものと考えている。

5. まとめ

AAO を構成する各部位と、増粘・ゲル化性能の指標である T_g 、および形成される会合体構造の関係について述べた。Table 2 に、 T_g がより高くなる、すなわち、より低曲率の会合体を形成するための AAO の化学構造の条件についてまとめた。

疎水部の炭化水素鎖、およびアミド基-AO 基間のメチレン鎖は、いずれも長い方が T_g は高くなるが、それぞれの役割は異なっている。疎水部の炭化水素鎖長 k は会合体の曲率に関係しているのに対し、スペーサー部のメチレン鎖長 n はアミド基間の水素結合形成に関係する。

一方で、アミド基間のメチレン鎖 (l および m) は T_g に対する明確な偶奇効果を示したことから、分子間水素結合の規則的 (効率的) な形成に関係していると考えられる。

AAO の増粘挙動および会合体形成挙動のプロトン化度依存性は、アミド基を持たない LAO の会合数やミセル形成におけるプロトン化の効果とよく一致した。つまり、AAO では、アミド基だけでなく AO 基も分子間水素結合に有効に作用していると言える。また、 T_g は会合体の曲率と強い相関があり、 T_g が高い方が室温では相対的に曲率の低い会合体を形成した。

冒頭で述べた通り、低分子ゲル化剤による溶媒のゲル化は、高分子様会合体 → バンドル

Table 2. The necessary conditions of chemical structures of AAO for higher T_g in water.

| Chemical structures of AAO | Conditions for higher T_g (Conditions for formation of aggregates with less curvature) |
|--|---|
| Hydrocarbon chain length (Hydrophobic part); k | Longer |
| The number of amide groups | More |
| The methylene chain length between amide groups; l and m | Even > Odd |
| The methylene chain length between amide and amine oxide groups (Spacer part); n | More (No effect of even or odd numbers) |
| The protonation degree of amine oxide group; α | $T_g(\alpha = 0.5) > T_g(\alpha = 0) \geq T_g(\alpha = 1)$ |

→バンドルが絡み合った三次元ネットワークといった、多段階の会合体形成によって起きる。 T_g より 15°C 程度高温の AAO 水溶液(濃度 50mM)を Cryo-SEM で観察したところ、 T_g より低温で観察されたロッド状会合体と比べて、太さは同程度だが、はるかに小さい(短い)会合体の存在が認められた。つまり、 T_g 以上の温度でも、粘度に影響しない程度の小さい会合体は形成されている。一方、 T_g と AAO の化学構造の対応から、 T_g は分子間水素結合形成を強く反映していると推察できる。これらことから、主として AAO 分子間の水素結合形成による高分子様会合体形成が T_g に反映されている可能性が高いと考えている。

今回は示さなかったが、AAO のゲル状水溶液の粘弾性評価も行っており、リボン状会合体よりもロッド状会合体を形成する系の方が明らかに高い粘弾性を示すことが確認されている。会合体構造と粘弾性の関係については、別の機会に紹介したい。

6. 謝辞

共同研究者の東海直治氏(本研究で用いたすべての AAO を合成)、中川充博士、畠中芳郎博士(ネガティブ染色 TEM 観察)に心より感謝致します。Cryo-TEM 観察は文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として京都大学微細構造解析プラットフォームの支援(JPMXP09A15KT0025)を受け、実施されました。Cryo-SEM 観察は川崎一則博士((国研)産業技術総合研究所)によるものです。また、LAO および AAO に取り組むきっかけを与えて下さった、前田悠九州大学名誉教授および武田徳司博士(元大阪市立工業研究所所長)に感謝致します。

参考文献

- 1) K. Hanabusa, T. Miki, Y. Taguchi, T. Koyama, H. Shirai, *Chem. Commun.*, **1993**, 390-392.
- 2) F. M. Menger, Y. Yamasaki, K. K. Catlin, T. Nishimi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 585-586.
- 3) R. J. H. Hafkamp, B. P. A. Kokke, I. M. Danke, H. P. M. Geurts, A. E. Rowan, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.*, **1997**, 545-546.
- 4) K. Yoza, Y. Ono, K. Yoshihara, T. Akao, H. Shinmori, M. Takeuchi, S. Shinkai, D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.*, **1998**, 907-908.
- 5) V. P. Vassilev, M. R. Wood, C.-H. Wong, *Chem. Commun.*, **1998**, 1865-1866.
- 6) K. Hanabusa, K. Hiratsuka, M. Kimura, H. Shirai, *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 649-655.
- 7) K. Hanabusa, M. Matsumoto, M. Kimura, A. Kakehi, H. Shirai, *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, *224*, 231-244.
- 8) S. Kiyonaka, K. Sugiyasu, S. Shinkai, I. Hamachi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 10954-10955.
- 9) M. Suzuki, K. Hanabusa, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 967-975.
- 10) D. Koda, T. Maruyama, N. Minakuchi, K. Nakashima, M. Goto, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 979-981.
- 11) N. Minakuchi, K. Hoe, D. Yamaki, S. Tanno, K. Nakashima, M. Goto, M. Mizuhata, T. Maruyama, *Langmuir*, **2012**, *28*, 9259-9266.
- 12) A. Tanaka, Y. Fukuoka, Y. Morimoto, T. Honjo, D. Koda, M. Goto, T. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 770-775.
- 13) J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1976**, *72*, 1525-1568.
- 14) K. W. Herrmann, *J. Phys. Chem.*, **1962**, *66*, 295-300.
- 15) H. Maeda, S. Muroi, M. Ishii, R. Kakehashi, H. Kaimoto, T. Nakahara, K. Motomura, *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *175*, 497-505.
- 16) H. Maeda, *Coll. Surf. A*, **1996**, *109*, 263-271.
- 17) Y. Imaishi, R. Kakehashi, T. Nezu, H. Maeda, *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *197*, 309-316.
- 18) G. G. Warr, F. Grieser, D. F. Evans, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **1986**, *82*, 1829-1838.
- 19) H. Kaimoto, K. Shoho, S. Sasaki, H. Maeda, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 10243-10248.
- 20) S. Ikeda, M. Tsunoda, H. Maeda, *J. Colloid Interface Sci.*, **1979**, *70*, 448-455.
- 21) H. Zhang, P. L. Dubin, J. I. Kaplan, *Langmuir*, **1991**, *7*, 2103-2107.

- 22) N. Gorski, J. Kalus, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4390-4393.
- 23) N. Gorski, J. Kalus, G. Meier, D. Schwahn, *Langmuir*, **1999**, *15*, 3476-3482.
- 24) H. Maeda, Y. Kanakubo, M. Miyahara, R. Kakehashi, V. Garamus, J. S. Pedersen, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 6174-6180.
- 25) H. Kawasaki, M. Souda, S. Tanaka, N. Nemoto, G. Karlsson, M. Almgren, H. Maeda, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 1524-1527.
- 26) P. R. Majhi, P. L. Dubin, X. Feng, X. Guo, F. A. M. Leermakers, C. Tribet, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*, 5980-5988.
- 27) H. Maeda, S. Tanaka, Y. Ono, M. Miyahara, H. Kawasaki, N. Nemoto, M. Almgren, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 12451-12458.
- 28) H. Maeda, R. Kakehashi, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2000**, *88*, 275-293.
- 29) A. Goldsipe, D. Blankschtein, *Langmuir*, **2006**, *22*, 3547-3559.
- 30) H. Kawasaki, H. Maeda, *Langmuir*, **2001**, *17*, 2278 – 2281.
- 31) R. Kakehashi, N. Tokai, T. Kohno, Y. Nakatsuji, S. Yamamura, G. Karlsson, *J. Oleo Sci.*, **2013**, *62*, 123-132.
- 32) 懸橋理枝、北島忠幸、山村伸吾、武田徳司、*科学と工業*, **2004**, *78*, 110-114.
- 33) R. Kakehashi, N. Tokai, H. Maeda, and S. Yamamura, *J. Oleo Sci.*, **2009**, *58*, 185-193.
- 34) R. Kakehashi, N. Tokai, S. Yamamura, *Chem. Lett.*, **2012**, *41*, 1050-1051.
- 35) R. Kakehashi, N. Tokai, H. Maeda, *Colloid Polym. Sci.*, **2015**, *293*, 3157-3165.