

# Accounts of Materials & Surface Research

## Structure-Performance Relationship of Oleic Acid-Based Gemini Surfactants

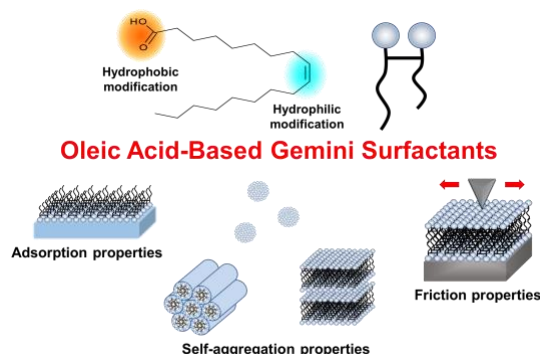
Tadashi Sugahara<sup>1</sup>, Kenichi Sakai<sup>1,2\*</sup>, Hideki Sakai<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan.

<sup>2</sup> Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda, Chiba 278-8510, Japan.

k-sakai@rs.noda.tus.ac.jp

Gemini surfactants generally exhibit greater interfacial and self-aggregation properties in water, when compared with conventional monomeric surfactants. We have developed oleic acid-based gemini surfactants and studied their aqueous solution properties. In this review, we focus on the structure-performance relationship of the gemini surfactants. We also demonstrate potential applications of the gemini surfactants in the fields of tribology and  $\alpha$ -gel formulation.



**Keyword:** Gemini surfactant, Oleic acid, Interfacial property, and Self-aggregation property

Tadashi Sugahara is now a Ph.D. candidate at Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science. He received his BS (2015) and MS (2017) degrees at TUS. His research interest is interfacial and self-aggregation properties of surfactants and  $\alpha$ -gel formulation.



Kenichi Sakai is now a junior associate professor at Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science. He got his Ph.D. degree in 2004 at TUS. Then he worked with Prof. Simon Biggs at University of Leeds (UK) as a postdoctoral research fellow. He joined the research group of Prof. Masahiko Abe and Prof. Hideki Sakai at TUS from 2007. His research interest is colloid and interface science, in particular, surfactant chemistry, emulsion and  $\alpha$ -gel formulation, and adsorption characteristics at solid/liquid interfaces.



Hideki Sakai graduated from the University of Tokyo in 1990 and got Master degree (1992) and Ph.D. (1995) in Applied Chemistry from the same university. After receiving his PhD degree, he took the position in Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science (TUS) as an assistant professor (Prof. Masahiko Abe's group). He collaborated with Prof. Eric W. Kaler of University of Delaware (U.S.A.) as a visiting scientist from 1998 to 1999. Currently he is a professor of TUS. His major research area is colloid and interface chemistry, in particular, self assembly of surfactants, and synthesis of nanostructured photofunctional materials using interfacial chemical techniques.



# オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の構造物性相関

菅原規<sup>1</sup>・酒井健一<sup>1,2</sup>・酒井秀樹<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 東京理科大学工学部先端化学科

<sup>2</sup> 東京理科大学研究推進機構総合研究院

## 1. はじめに

界面活性剤は、親水部や疎水部の化学構造の違いにより、物理化学的性質が大きく異なってくる。そのため、医薬品、食品、化粧品などの用途に応じた最適な界面活性剤の選択が重要となる。したがって、界面活性剤の化学構造と物理化学的性質の相関性を解明することは、学術的のみならず工業的にも重要である。

このような背景の中、従来の一鎖一親水基型(モノメリック型)界面活性剤とは異なる化学構造を有し、特異的な界面物性を示すことから注目されているのが、二鎖二親水基型(ジェミニ型)界面活性剤である。ジェミニ型界面活性剤は、モノメリック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構造を有する。アルキル鎖長の等しいモノメリック型界面活性剤と比較すると、ジェミニ型界面活性剤の親水性親油性バランス(HLB)は概ね同等である。しかしながら、低い臨界ミセル濃度(cmc)やクラフト点、高い表面張力低下能など、ジェミニ型界面活性剤は優れた界面活性を示すことが知られている<sup>1-3</sup>。つまり、ジェミニ型界面活性剤は高い親水性(低クラフト点)と優れた自己集合能(低 cmc)を両立した特異的な界面活性剤である。このような特長から、ジェミニ型界面活性剤の構造物性相関については興味を持たれ、多くの研究が行われてきた。

上述のように、ジェミニ型界面活性剤は優れた界面活性を示すことから注目されてきたが、実用化された例はわずかである<sup>3</sup>。これは、ジェミニ型界面活性剤の反応過程が複雑であり、製造コストが高くなることに起因する。そこで筆者らは、比較的安価かつ簡便に合成可能なオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤を研究対象としてきた。オレイン酸は、分子内に *cis* 二重結合とカ

ルボン酸を有する。反応活性な *cis* 二重結合には様々な親水基を比較的容易に導入することができる。また、末端カルボン酸にはアミド結合やエステル結合を介して任意の疎水鎖を導入することができる。さらに、オレイン酸は天然由来であるため、生体や環境への適合性が期待できる。筆者らは、このようなオレイン酸の特長を活かして、様々な化学構造を有するオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤を開発し、その水溶液物性を検討してきた。これまでに開発したオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の一部を Figure 1 に示す。

本稿では、これまでに開発したオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の水溶液物性を整理し、他のジェミニ型界面活性剤と比較しながら構造物性相関について紹介する。また、ジェミニ型界面活性剤の応用展開を指向した最近の取り組み結果についても紹介する。

## 2. 疎水部の構造と界面物性

### 2.1 疎水鎖長

モノメリック型界面活性剤において、疎水鎖長と  $\log(\text{cmc})$  の間には直線関係が成立する<sup>4</sup>。このことは、モノメリック型界面活性剤の分子集合体形成能が疎水鎖長(あるいは HLB)に依存することを示している。

親水基にリン酸を導入したオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤(POH-9,9-AmHn-Na (n = 6, 8, 10)) を用いて静的表面張力測定を行った(Figure 2)<sup>5</sup>。その結果、疎水鎖長増加に伴い臨界会合濃度(cac)が低くなり、モノメリック型界面活性剤と概ね同様な傾向を示すことがわかった。また、他のオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤においても同様な傾向が確認された<sup>6,7</sup>。一方、長鎖のジェミニ型界面活性剤系において、疎水

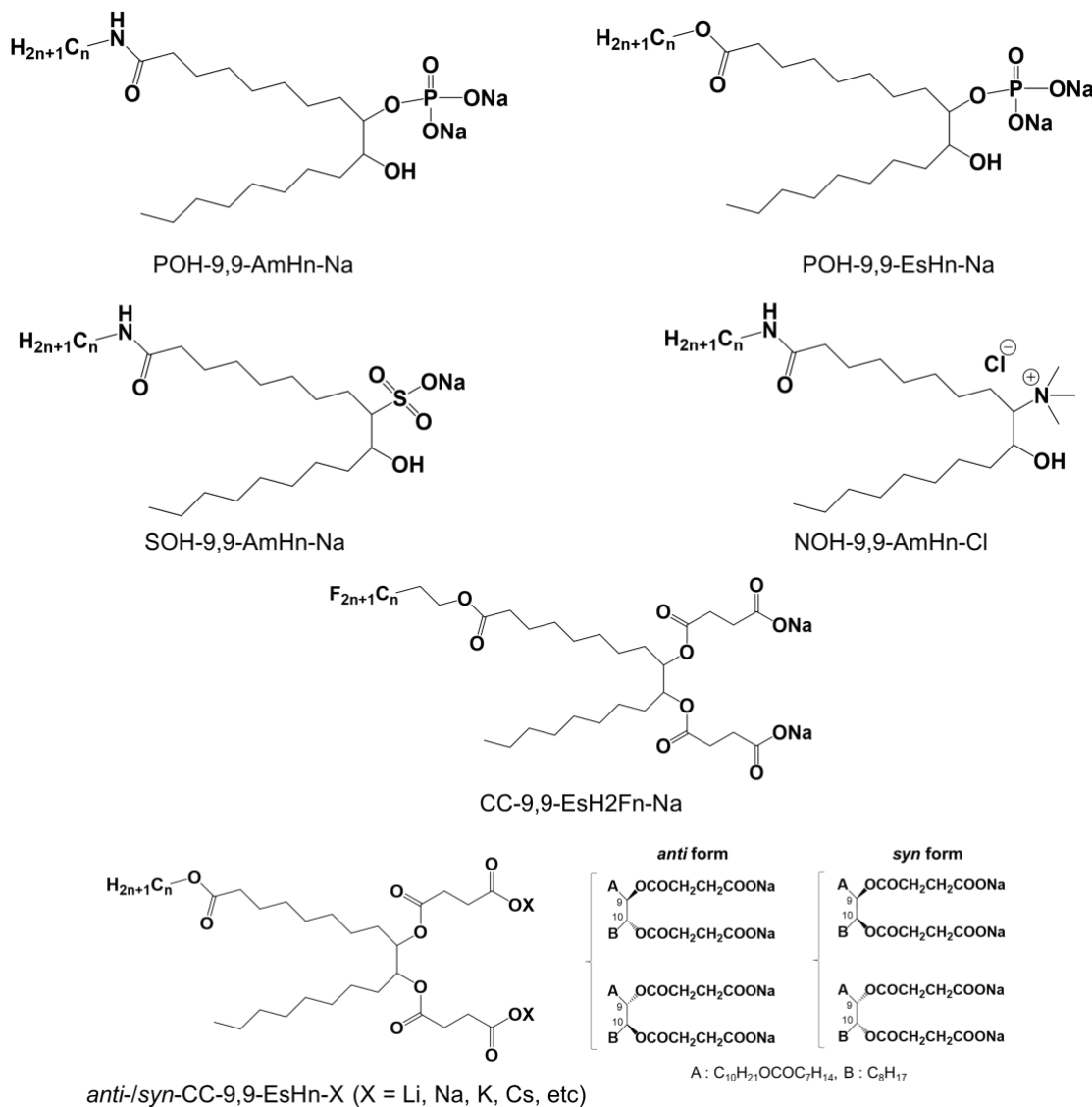


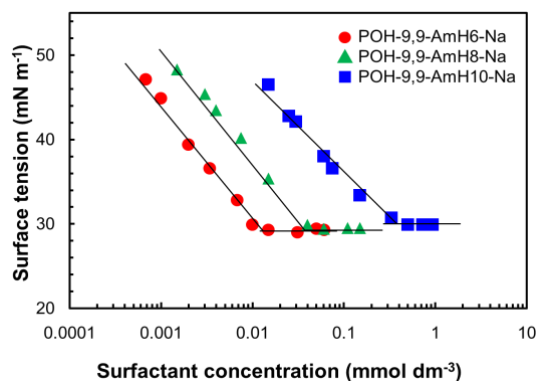
Figure 1. Typical chemical structures of oleic acid-based gemini surfactants.

鎖長増加に伴う cmc の増加もしばしば報告されている<sup>8-10</sup>。つまり、ジェミニ型界面活性剤の分子集合体形成能は、疎水鎖長 (HLB) だけでなく、他の要因にも依存することが予想される。

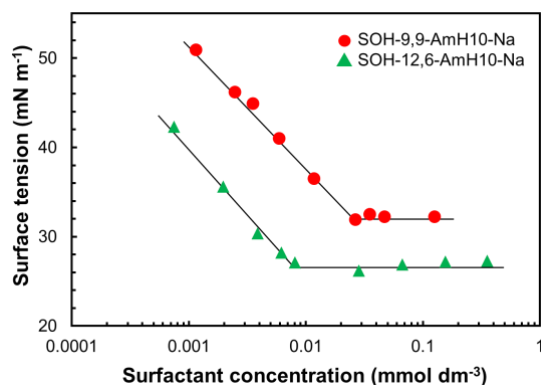
## 2.2 疎水鎖の対称性

オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の構造上の特徴として、分子内の二本の疎水鎖が非対称になることが挙げられる。そこで、疎水鎖の対称性が界面物性に及ぼす影響を検討した。ペトロセリン酸は、オレイン酸と炭素原子数が同じであり、*cis* 二重結合の位置が異なる不飽和脂肪酸である。これを原料とすることで、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤と疎水鎖の対称性が異なるジェミニ型界面活性剤を合成することができる

(SOH-12,6-AmH10-Na)。Figure 3 に静的表面張力-濃度曲線を示す。対称性の低い SOH-9,9-AmH10-Na は、対称性の高い SOH-12,6-AmH10-Na と比較して、cac やそのときの表面張力 ( $\gamma_{cac}$ ) が高くなることがわかった<sup>6</sup>。Wang ら<sup>11</sup> は、疎水鎖が非対称なジェミニ型界面活性剤ほど cmc が低くなることを報告している。また、Oda ら<sup>12</sup> は、疎水鎖が非対称なジェミニ型界面活性剤ほど水溶液の粘度が低くなることを報告している。これらは、非対称性が増加するほど、分子集合体内部における疎水性相互作用が効率よく働き、疎水鎖のパッキングが密になることに起因している。つまり、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤は、気液界面への吸着能や分子集合体形成能の点において、他のジェミニ型界面活



**Figure 2.** Static surface tension of POH-9,9-AmHn-Na ( $n = 6, 8, 10$ ) aqueous solutions as a function of their concentrations. These measurements were performed at pH 7 with  $100 \text{ mmol dm}^{-3}$  NaCl solutions. This figure was reproduced from Ref. 5 with copyright permission from Elsevier.



**Figure 3.** Static surface tension of SOH-9,9-AmH10-Na and SOH-12,6-AmH10-Na aqueous solutions as a function of their concentrations. This figure was reproduced from Ref. 6 with copyright permission from Japan Oil Chemists' Society.

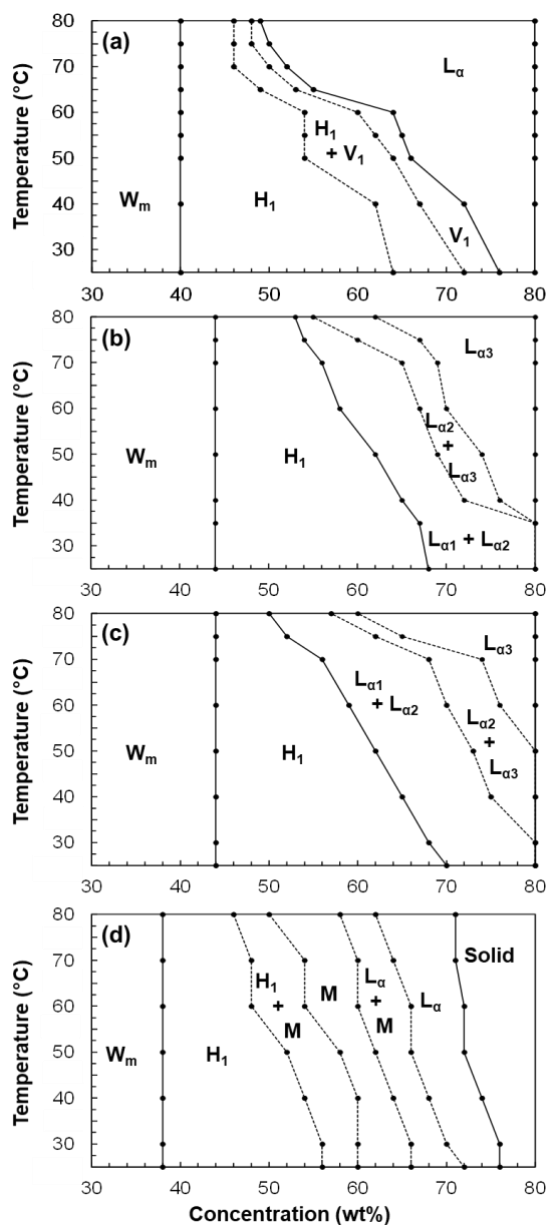
性剤とは異なる挙動を示した。これは、スペーサー長が極端に短い点、あるいは分子内に異なる親水基を有する点などの違いが水溶液物性に影響したためと考えられる。

### 2.3 疎水鎖の種類

疎水鎖にフッ化炭素を導入したフッ素系界面活性剤は、炭化水素系界面活性剤よりも  $cac$  や

$\gamma_{cac}$  が低くなること、耐熱性や耐薬品性に優れることが知られている<sup>2</sup>。これは、炭素-フッ素結合エネルギーが大きいことに起因する。また、Yoshinoら<sup>13</sup>は、炭化水素鎖とフッ化炭素鎖を有するハイブリット界面活性剤を用いることで、互いに相溶しない炭化水素油とフッ化炭素油を水中で同時に乳化することに成功している。さらに、炭化水素鎖とフッ化炭素鎖を導入したハイブリットジェミニ型界面活性剤は、炭化水素系ジェミニ型界面活性剤と比較して優れた界面活性を示し、両疎水鎖長やスペーサー長を変えることで分子集合体構造が劇的に変化することが報告されている<sup>2,14-16</sup>。このように、タイプの異なる疎水鎖を導入することで、それら両方の機能を発現することや特異的な会合挙動を示すことは興味深い。

そこで筆者らも、疎水鎖にフッ化炭素鎖を導入したオレイン酸系ハイブリットジェミニ型界面活性剤 (CC-9,9-EsH2Fn-Na ( $n = 4, 6, 8$ )) の水中における会合挙動を評価した<sup>17</sup>。界面活性剤/水二成分系の温度-濃度相図を Figure 4 に示す。界面活性剤の濃度増加に伴い、ミセル溶液 ( $W_m$ ) 相 → ヘキサゴナル液晶 ( $H_1$ ) 相 → (両連続キュービック液晶 ( $V_1$ ) 相) → ラメラ液晶 ( $L_\alpha$ ) 相へと転移し、曲率の小さな分子集合体を形成していることがわかった。また、同様な傾向が温度上昇によっても確認された。このような濃度や温度による分子集合体の構造変化は、臨界充填パラメータ (CPP) を用いて説明することができる。界面活性剤の濃度増加や温度の上昇に伴い、親水部の脱水和が進行する。これにより、界面活性剤一分子あたりの占有面積が小さくなり、CPP の増加が誘起される。そのため、曲率の小さな分子集合体の形成が促進されたものと考えられる。また、CC-9,9-EsH2F6-Na や CC-9,9-EsH2F8-Na において、面間隔の異なる  $L_\alpha$  相が共存することもわかった<sup>17</sup>。これは、炭化水素鎖とフッ化炭素鎖の相互作用が弱いために、分子のパッキングが乱されたことに起因すると考えられる。さらに、同一炭素鎖長で比較すると、CC-9,9-EsH2F6-Na は CC-9,9-EsH8-Na よりも面間隔が大きくなった (Table 1)<sup>17</sup>。炭化水素鎖とフッ化炭素鎖は、それぞれが同種の疎水鎖と強



**Figure 4.** Temperature-concentration phase diagrams of (a) CC-9,9-EsH2F4-Na, (b) CC-9,9-EsH2F6-Na, (c) CC-9,9-EsH2F8-Na, and (d) CC-9,9-EsH8-Na with water. This figure was reproduced from Ref. 17 with copyright permission from Japan Oil Chemists' Society.

く相互作用する。つまり、それぞれの疎水鎖がドメインをつくるように配向したと考えられる (Figure 5)。以上より、疎水鎖同士の選択的な相互作用がハイブリッドジェミニ型界面活性剤の特異的な会合挙動を誘起していることが示唆さ

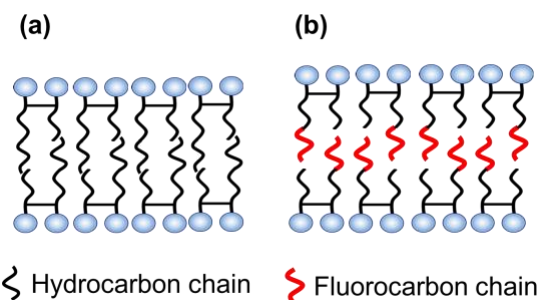
れた。

## 2.4 結合様式

オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤は、オレイン酸の末端カルボン酸にエステル結合やアミド結合を介して疎水鎖が導入される。そのため、これらの結合様式が界面物性に及ぼす影響を検討する。つまり、アミド結合により疎水鎖を導入した POH-9,9-AmH10-Na とエステル結合により疎水鎖を導入した POH-9,9-EsH10-Na の界面物性を比較した。その結果、アミド型はエステル型よりも cac が高くなった<sup>18</sup>。アミド結合はエステル結合よりも、親水性が高いことに起因すると思われる。

**Table 1.** d-spacing values of (a) CC-9,9-EsH2Fn-Na system and (b) CC-9,9-EsH8-Na system in the lamellar liquid crystalline phases<sup>17</sup>. The surfactant concentration was fixed at 60 wt% at 80 °C.

Surfactant	d (nm)
CC-9,9-EsH2F4-Na	3.79
CC-9,9-EsH2F6-Na	4.05
CC-9,9-EsH2F8-Na	4.46
CC-9,9-EsH8-Na	3.57



**Figure 5.** Schematic representation of molecular packing of the (a) CC-9,9-EsH2Fn-Na and (b) CC-9,9-EsH8-Na systems in the lamellar liquid crystalline phases.

### 3. 親水部の構造と界面物性

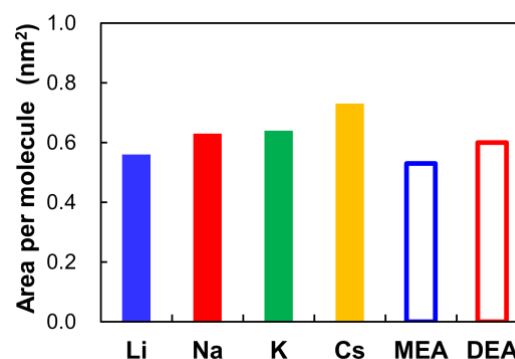
#### 3.1 対イオン種

イオン性界面活性剤の場合、対イオン種を変えることでも界面物性は変化する。例えば、モノメリック型界面活性剤において、ドデシル硫酸塩の cmc は  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+$  の順に低くなる<sup>19-22</sup>。しかし、カルボン酸塩においては反対の傾向になることが知られており、cmc は  $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  の順に低くなる<sup>23,24</sup>。このような cmc の変化は、HSAB 則により説明することができる<sup>25</sup>。HSAB 則に基づくと、 $\text{Cs}^+$  のようなイオン半径が大きく柔らかい酸は、柔らかい塩基である硫酸イオンと強く相互作用する。つまり、親水基間の静電反発が効率よく遮蔽されるため、低濃度からでも分子集合体を形成することができる。一方、硬い塩基であるカルボン酸イオンは、硬い酸でありイオン半径の小さな  $\text{Li}^+$  と強く相互作用するため、硫酸イオンとは反対の傾向を示す。

ジェミニ型界面活性剤においても対イオン種（添加塩）の違いが界面物性に及ぼす影響は評価されてきた。しかし、そのほとんどは四級アンモニウム基型のを研究対象としてきた<sup>26-30</sup>。そこで筆者らは、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合成し、その界面物性を検討した。対イオン種には、無機対イオン種 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) および有機対イオン種 (モノエタノールアミン ( $\text{MEA}^+$ ), ジエタノールアミン ( $\text{DEA}^+$ )) を用い、これら対イオン種の違いが界面物性に及ぼす影響についての体系的な理解をめざした。Figure 6 に各界面活性剤の気液界面における分子占有面積を示す<sup>31</sup>。無機対イオン種において、イオン半径の増加に伴い ( $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ )、分子占有面積は増加した。イオン半径の大きな対イオン種ほどカルボン酸イオンとの相互作用が弱く、親水基間の静電反発が大きくなるために、気液界面への密な吸着が阻害されたと考えられる。したがって、ジェミニ型界面活性剤の水溶液物性に及ぼす無機対イオン種の効果は、モノメリック型界面活性剤のそれと同様な傾向を示すことがわかった。

一方、有機対イオン種において、DEA 塩は MEA 塩よりも気液界面における分子占有面積

がわずかに大きくなった。Manet ら<sup>32</sup> や Gao ら<sup>33</sup> は、水和半径が小さく、疎水性が大きな有機対イオン種ほど気液界面で密にパッキングすることを見出した。DEA<sup>+</sup> は MEA<sup>+</sup> よりも水和半径が大きく、疎水性も大きい。つまり、エタノールアミン塩の気液界面におけるパッキング性は、疎水性よりも水和半径に大きく依存することがわかった。これは、エタノールアミンの水和半径が非常に大きく、親水基間の立体障害が大きいことに起因すると考えられる。以上より、有機塩の界面物性は対イオン種の水和半径と疎水性のバランスで決定されるものと思われる。

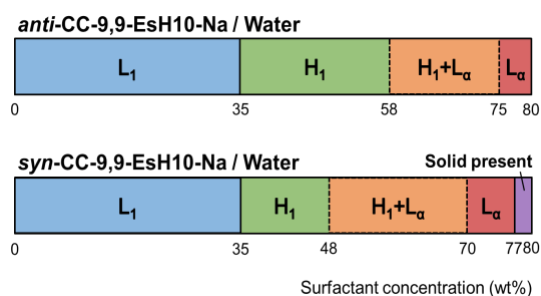


**Figure 6.** Area per molecule at the air/aqueous solution interface of CC-9,9-EsH10-X ( $X^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{MEA}^+, \text{and DEA}^+$ ). This figure was reproduced from Ref. 31 with copyright permission from Elsevier.

#### 3.2 立体配置

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<sup>1</sup>。オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤も不斉炭素原子を有し、立体選択的な合成手法を適用すると、その *anti* 体と *syn* 体を作り分けることができる<sup>34</sup>。

ところで、セラミドは皮膚の最外層を構成する成分のひとつであり、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。これは、分子の規則的なパッキングを促進し、水を体内に効率よく保持できるようにするためと考えられる。セラミドは、二鎖型の両親媒

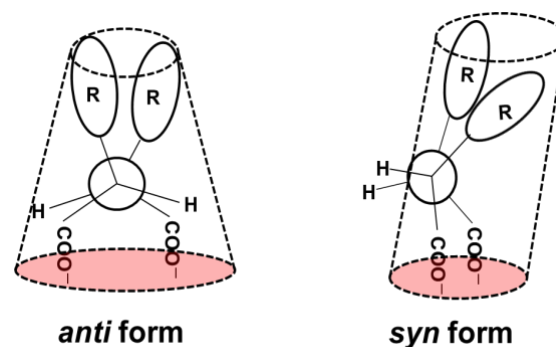


**Figure 7.** Phase diagrams of *anti*-/*syn*-CC-9,9-EsH10-Na with water as a function of their concentrations. This figure was reproduced from Ref. 34 with copyright permission from The Royal Society of Chemistry.

性分子であり、(2*S*, 3*R*)型の立体配置をとることから<sup>35</sup>、ジェミニ型界面活性剤と化学構造が類似している。したがって、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、スキンケア製剤の開発など工業的にも重要な知見となる。現在までのところ、気液<sup>36-38</sup>または固液<sup>39</sup>界面物性、あるいはリン脂質やたんぱく質など他の生体分子との相互作用に関する検討例<sup>40-45</sup>は数多く報告されているが、会合挙動に関する検討例は必ずしも十分ではない<sup>46,47</sup>。

そこで筆者らは、新たに *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。Figure 7 に 25°C における界面活性剤/水二成分系相図を示す。界面活性剤の濃度増加に伴い、等方性溶液 ( $L_1$ ) 相 →  $H_1$  相 →  $L_a$  相へ転移し、この相転移は立体構造によらず同様な傾向を示した。興味深いことに、*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 ( $L_a$  相) を形成しやすいことがわかった。これは、それぞれの界面活性剤のコンフォメーションの違いに起因すると考えられる。*anti* 型は、疎水性相互作用により分子内の二つの疎水鎖が近づくと、親水基が離れるコンフォメーションをとる。一方、*syn* 型は分子内の疎水鎖が近づくと、親水基も近づくコンフォメーションをとる (Figure 8)。したがって、*syn* 型は *anti* 型

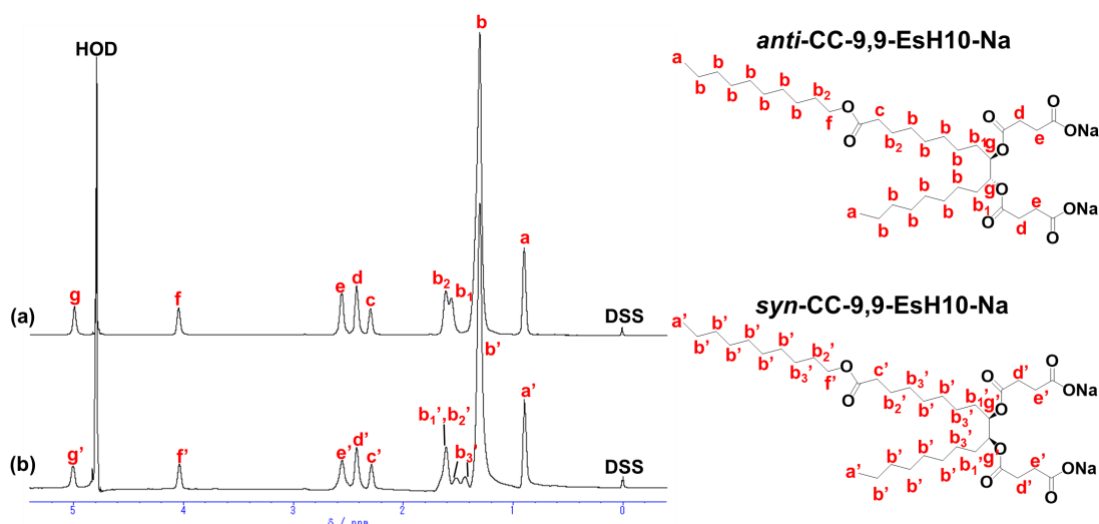
よりも親水部の見かけの大きさが小さくなり、曲率の小さな分子集合体が形成されやすかったと考えられる。このことは、*syn* 型が *anti* 型よりも気液界面における分子占有面積が小さかったこと (静的表面張力の測定結果) から支持される<sup>34</sup>。



**Figure 8.** Favorable conformations of *anti*-/*syn*-CC-9,9-EsH10-Na with water. This figure was reproduced from Ref. 34 with copyright permission from The Royal Society of Chemistry.

次に、核磁気共鳴分光法 (NMR) を用いて、ミセルの構造解析を行った。界面活性剤の濃度は 10 wt% とし、溶媒には重水を用いた。このとき、界面活性剤水溶液は無色透明であり、粘度も低いことから、球状ミセルを形成していると考えられる。Figure 9 に各ジェミニ型界面活性剤水溶液の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルを示す。*anti* 型と *syn* 型を比較すると、疎水鎖のプロトンである  $H_b(H_b')$ ,  $H_{b1}(H_{b1}')$ ,  $H_{b2}(H_{b2}')$ ,  $H_{b3}$  の化学シフトが異なることがわかった。つまり、立体配置の違いにより、ミセルの疎水環境が異なることが示唆された。また、 $H_{b1}(H_{b1}')$  に着目すると、*syn* 型の方が低磁場シフトした。これは、親水部が密にパッキングすることで、ミセル疎水部内への水の侵入が阻害されたためと考えられる<sup>48</sup>。

このことをより詳細に検討するために、核オーバーハウザー効果 (NOE) を利用した二次元 NMR (NOESY) 測定を試みた (Figure 10)。NOESY とは、空間的に近接するプロトン間の相関を観測する手法であり、可溶化位置の検討<sup>49-52</sup>やミセル構造の解析<sup>48,53-55</sup>などに用いられている。*anti* 型の NOESY スペクトルからは、対角



**Figure 9.**  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (a) *anti*-CC-9,9-EsH10-Na and (b) *syn*-CC-9,9-EsH10-Na obtained at 10 wt% in  $\text{D}_2\text{O}$ . The reference compound was sodium 3-(trimethylsilyl)-1-propanesulfonate (DSS). This figure was reproduced from Ref. 34 with copyright permission from The Royal Society of Chemistry.

ピーク以外に相関は観測されなかった。一方、*syn* 型の NOESY スペクトルからは、疎水鎖のプロトン( $\text{H}_b'$ )と多くのプロトン( $\text{H}_c'$ ,  $\text{H}_d'$ ,  $\text{H}_f'$ ,  $\text{H}_g'$ )との相関が観測された。特に、親水基近傍のプロトン( $\text{H}_d'$ )およびスパーサーのプロトン( $\text{H}_g'$ )が疎水鎖のプロトン( $\text{H}_b'$ )と近接することがわかった。つまり、*syn* 型は親水基近傍のプロトンが疎水部と近接したミセルを形成していることが示唆された。また、興味深いことに、*syn* 型では  $\text{H}_g'$  と水 (HOD) の相関が観測された。これは、親水基近傍のエステル基が水と水素結合しているためと考えられる<sup>48</sup>。したがって、*syn* 型は親水基近傍のプロトンが密にパッキングし、さらには水素結合ネットワークも構築することから、ミセル疎水部内への水の侵入が阻害され、疎水性の強いミセルを形成していることが推察された。

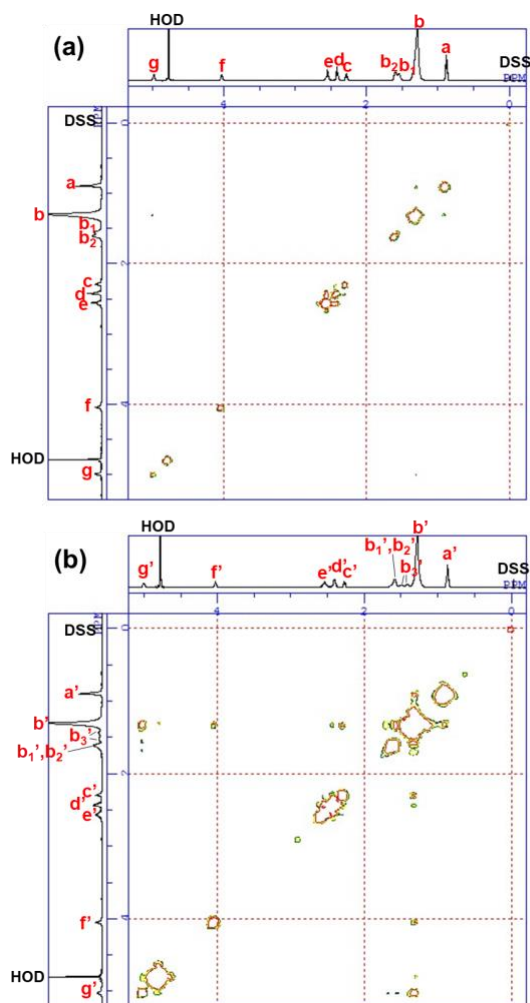
以上のように、親水部のパッキング性や水素結合ネットワークの有無が気液界面への吸着能や分子集合体の構造に影響することがわかった。これらは、立体配置の違いにより誘起されるものである。つまり、ジェミニ型界面活性剤の水溶液物性は HLB だけでなく、分子の立体構造にも依存することが示唆された。

#### 4. 応用展開に向けた取り組み

先に述べたように、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤は、比較的安価かつ簡便に合成することができるため、工業的な利用も期待される。そこで筆者らは、水溶液物性をはじめとする基礎科学的な検討だけでなく、応用展開に向けた研究にも取り組んでいる。そのひとつが摩擦低減剤としての応用である。摩擦特性は、界面活性剤吸着層の形状、吸着力、剛直性などにより変化すると考えられる。ジェミニ型界面活性剤は優れた吸着特性を示すことから、摩擦低減効果も大きくなることが期待される。

オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤には、親水基として四級アンモニウム基を有する NOH-9,9-AmHn-Cl ( $n = 8, 10, 12$ )<sup>56</sup> を用いた。また、比較物質にはドデシルトリメチルアンモニウムブロミド (DTAB) を使い、親水性シリカ/水界面に対する摩擦特性を検討した。Figure 11 に界面活性剤の濃度 (cmc で規格化) に対する動摩擦係数を示す<sup>57</sup>。摩擦係数は走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の摩擦力測定により見積もった。すべての界面活性剤で濃度増加に伴い摩擦係数が低下し、cmc 以上ではほぼ一定となった。さらに、ジェミニ型界面活性剤はモノメリック型界面活性剤と比較して、約 1/8 と小さな摩擦係数を示した。

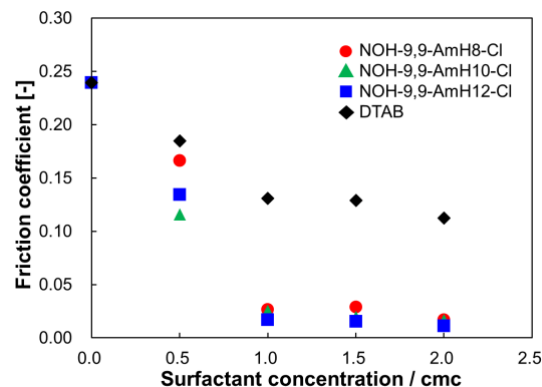




**Figure 10.** 2D NOESY spectra of (a) *anti*-CC-9,9-EsH10-Na and (b) *syn*-CC-9,9-EsH10-Na at 10 wt% in D<sub>2</sub>O. This figure was reproduced from Ref. 34 with copyright permission from The Royal Society of Chemistry

つまり、NOH-9,9-AmHn-Cl は低濃度からでも優れた摩擦低減効果を示すことがわかった (NOH-9,9-AmHn-Cl は DTAB よりも cmc が低いため)。また、最近では、非水媒体中における摩擦低減剤としての利用も検討しており、親水基にカルボン酸を有する CC-9,9-EsH10 (酸型) がシリカ/エステル油界面において優れた摩擦特性を示すことも見出した<sup>58</sup>。

また筆者らは、ジェミニ型界面活性剤を用いた  $\alpha$ -ゲルの調製にも取り組んできた。 $\alpha$ -ゲルは一般に、界面活性剤/高級アルコール/水の三成分混合系で形成され、アルキル鎖が長軸



**Figure 11.** Friction coefficient of NOH-9,9-AmHn-Cl ( $n = 8, 10, 12$ ) and DTAB as a function of their concentrations normalized by cmc.

方向にはラメラ状、短軸方向には六方晶に配列した構造を有する。また、高粘性、保水性、閉塞性などの性質を示すため、クリーム基材として工業的に広く用いられている。筆者らの検討の結果、 $\alpha$ -ゲルの構造やレオロジーに及ぼすジェミニ型界面活性剤の効果について、以下のことを見出した<sup>59</sup>。

- ①  $\alpha$ -ゲル構造中に取り込まれる高級アルコールの分子数が少なくなる (界面活性剤のアルキル鎖数で規格化)。
- ② 融点が低くなる。
- ③ ラメラ層間に取り込まれる水量が多くなる。
- ④ 粘度が低くなる。

これらの性質を踏まえると、ジェミニ型界面活性剤を用いると、融点が低く、粘度も低くなることから、低エネルギー環境での  $\alpha$ -ゲルの処方が可能となる。さらに、ラメラ層間に多量の水を取り込めるため、保水機能の向上も期待できる。しかし、①～④の性質が生じた要因については、現状、未解明である。

このような背景から、筆者らは現在、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤を用いた  $\alpha$ -ゲルの調製に取り組んでいる。その結果、*anti*-CC-9,9-EsH10-Na/1-ヘキサデカノール/水および *anti*-CC-9,9-EsH10-Na/1-オクタデカノール/水の三成分混合系において、 $\alpha$ -ゲルを形成できることが示された。しかし、その安定性は低く、水を構造内に保持しにくいことも確認された。一

方、*anti*-CC-9,9-EsH10-Na/1-テトラデカノール/水系では、多量の水を保持可能な $\alpha$ -ゲルを形成できた。さらに、モノメリック型界面活性剤/高級アルコール/水の三成分混合系で調製した $\alpha$ -ゲルに少量のオレイン酸系ジェミニ型界面活性剤を添加することによって、ラメラ構造の規則性が高まることや $\alpha$ -ゲルとしての粘度も約100 - 1000倍高まることを見出している。したがって、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤の添加により、 $\alpha$ -ゲルに新たな機能性を付与できる可能性が示唆された。今後は、 $\alpha$ -ゲルのドメイン構造や水の挙動などに着目し、 $\alpha$ -ゲルという分子集合体の物理化学的な解明を目指す。

## 5. おわりに

ジェミニ型界面活性剤が低環境負荷な有機機能性材料として注目されるようになってから、すでに30年以上が経過した。しかし、実用化に至った例は数少ない。筆者らは、オレイン酸系ジェミニ型界面活性剤について、その構造物性相関を明らかにしてきた。さらに、ここで得た基礎科学的な知見をベースに、高機能性材料としての応用をめざした研究にも取り組んできた。その結果、ジェミニ型界面活性剤を用いることで、従来の界面活性剤を用いた場合よりも使用量を低減できるばかりでなく、機能性を付与することにも成功した。特に $\alpha$ -ゲルへの応用は生体模倣化学にも通じており、このような着眼点から、ジェミニ型界面活性剤の利用用途が拡大することを期待する。また、これらの知見が、生体機能を司る本質の解明につながることも期待する。

## 6. 謝辞

これらの研究は、東京理科大学阿部正彦教授、赤松允顕助教、土屋好司博士、Avinash Bhadani 助教、ならびにミヨシ油脂(株)高松雄一郎博士のご指導、ご助言のもとで行われたものであり、お礼申し上げます。

## 参考文献

- 1 老田 達生, フィン ゴック チャウ, *オレオサイエンス*, **2011**, *11*, 3-8.
- 2 吉村倫一, *オレオサイエンス*, **2011**, *11*, 9-16.
- 3 酒井健一, 高松雄一郎, 酒井秀樹, 阿

- 部正彦, *オレオサイエンス*, **2011**, *11*, 17-22.
- 4 H. B. Klevens, *J. Phys. Coll. Chem.*, **1948**, *52*, 130-148.
- 5 Y. Takamatsu, N. Iwata, K. Tsubone, K. Torigoe, T. Endo, K. Sakai, H. Sakai, M. Abe, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *338*, 229-235.
- 6 K. Sakai, Y. Sangawa, Y. Takamatsu, T. Kawai, M. Matsumoto, H. Sakai, M. Abe, *J. Oleo Sci.*, **2010**, *59*, 541-548.
- 7 K. Sakai, N. Umemoto, W. Matsuda, Y. Takamatsu, M. Matsumoto, H. Sakai, M. Abe, *J. Oleo Sci.*, **2011**, *60*, 411-417.
- 8 K. Tsubone, Y. Arakawa, M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *262*, 516-524.
- 9 T. Yoshimura, K. Nyuta, K. Esumi, *Langmuir*, **2005**, *21*, 2682-2688.
- 10 T. Yoshimura, A. Sakato, K. Esumi, *J. Oleo Sci.*, **2013**, *62*, 579-586.
- 11 X. Wang, J. Wang, Y. Wang, J. Ye, H. Yan, R. K. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 11428-11432.
- 12 R. Oda, I. Huc, S. J. Candau, *Chem. Commun.*, **1997**, *210*, 2105-2106.
- 13 N. Yoshino, K. Hamano, Y. Omiya, Y. Kondo, A. Ito, M. Abe, *Langmuir*, **1996**, *11*, 466-469.
- 14 R. Oda, I. Huc, D. Danino, Y. Talmon, *Langmuir*, **2000**, *16*, 9759-9769.
- 15 Y. Li, P. Li, J. Wang, Y. Wang, H. Yan, C. Dong, R. K. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, *287*, 333-337.
- 16 K. Morishima, S. Sugawara, T. Yoshimura, M. Shibayama, *Langmuir*, **2017**, *33*, 6084-6091.
- 17 K. Sakai, N. Umemoto, K. Aburai, Y. Takamatsu, T. Endo, B. Kitiyanan, M. Matsumoto, H. Sakai, M. Abe, *J. Oleo Sci.*, **2014**, *63*, 257-267.
- 18 高松雄一郎, 竹内寿, 小川隆, 杉山克之, 酒井健一, 酒井秀樹, 阿部正彦, *表面*, **2010**, *48*, 18-31.
- 19 S. G. Oh, D. O. Shah, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 284-286.
- 20 J. R. Lu, A. Marrocco, T. J. Su, R. K. Thomas, *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**, *158*, 303-316.
- 21 S. Pandey, R. P. Bagwe, *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *267*, 160-166.
- 22 A. Pinazo, L. Pérez, M. Lozano, M. Angelet, M. R. Infante, M. P. Vinardell, R. Pons, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, *112*, 8578-8585.
- 23 L. Moreira, A. Firoozabadi, *Langmuir*, **2010**, *26*, 15177-15191.
- 24 R. Bordes, J. Tropsch, K. Holmberg, *J.*

- Colloid Interface Sci.*, **2009**, *338*, 529–536.
- 25 N. Vlachy, B. Jagoda-Cwiklik, R. Vácha, D. Touraud, P. Jungwirth, W. Kunz, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *146*, 42–47.
- 26 L. Wattebled, A. Laschewsky, *Langmuir*, **2007**, *23*, 10044–10052.
- 27 S. Manet, Y. Karpichev, D. Bassani, R. Kiagus-Ahmad, R. Oda, *Langmuir*, **2010**, *26*, 10645–10656.
- 28 S. Manet, Y. Karpichev, D. Dedovets, R. Oda, *Langmuir*, **2013**, *29*, 3518–3526.
- 29 J. Aslam, S. S. Umme, H. A. Wajid, Kabir-ud-Din, *J. Surfactants Deterg.*, **2013**, *16*, 693–707.
- 30 M. Akram, I. A. Bhat, Kabir-ud-Din, *Colloids Surfaces A*, **2016**, *493*, 32–40.
- 31 T. Sugahara, Y. Takamatsu, M. Akamatsu, K. Sakai, M. Abe, H. Sakai, *Colloids Surfaces A*, **2018**, *538*, 73–78.
- 32 S. Manet, Y. Karpichev, D. Dedovets, R. Oda, *Langmuir*, **2013**, *29*, 3518–3526.
- 33 A. T. Gao, H. Xing, H. T. Zhou, A. Q. Cao, B. W. Wu, H. Q. Yu, Z. M. Gou, J. X. Xiao, *Colloids Surfaces A*, **2014**, *459*, 31–38.
- 34 T. Sugahara, Y. Takamatsu, A. Bhadani, M. Akamatsu, K. Sakai, M. Abe, H. Sakai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2018**, *20*, 8874–8880.
- 35 織田政紀, 内山雅普, *オレオサイエンス*, **2016**, *16*, 13–18.
- 36 B. V. Shankar, A. Patnaik, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 11419–11427.
- 37 T. Aisaka, T. Oida, T. Kawase, *J. Oleo Sci.*, **2007**, *56*, 633–644.
- 38 T. Kawase, Y. Nagase, T. Oida, *J. Oleo Sci.*, **2016**, *65*, 45–59.
- 39 G. Caracciolo, D. Pozzi, G. Mancini, R. Caminiti, *Langmuir*, **2007**, *23*, 10040–10043.
- 40 G. Caracciolo, S. Piotto, C. Bombelli, R. Caminiti, G. Mancini, *Langmuir*, **2005**, *21*, 9137–9142.
- 41 C. M. C. Faustino, A. R. T. Calado, L. Garcia-Rio, *Biomacromolecules*, **2009**, *10*, 2508–2514.
- 42 Z. El-Hachemi, G. Mancini, J. M. Riboá, A. Sorrenti, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 260–266.
- 43 C. Bombelli, A. Stringaro, S. Borocci, G. Bozzuto, M. Colone, L. Giansanti, R. Sgambato, L. Toccaceli, G. Mancini, A. Molinari, *Mol. Pharm.*, **2010**, *7*, 130–137.
- 44 S. Aleandri, M. G. Bonicelli, F. Bordi, S. Casciardi, M. Diociaiuti, L. Giansanti, F. Leonelli, G. Mancini, G. Perrone, S. Sennato, *Soft Matter*, **2012**, *8*, 5904–5915.
- 45 S. Aleandri, C. Bombelli, M. G. Bonicelli, F. Bordi, L. Giansanti, G. Mancini, M. Ierino, S. Sennato, *Biochim. Biophys. Acta*, **2013**, *1828*, 382–390.
- 46 N. A. J. M. Sommerdijk, T. H. L. Hoeks, M. Synak, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, B. Zwanenburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 4338–4344.
- 47 C. Bello, C. Bombelli, S. Borocci, P. D. Profio, G. Mancini, *Langmuir*, **2006**, *22*, 9333–9338.
- 48 A. Bhadani, T. Endo, S. Koura, K. Sakai, M. Abe, H. Sakai, *Langmuir*, **2014**, *30*, 9036–9044.
- 49 P. Sabatino, A. Szczygiel, D. Sinnaeve, M. Hakimhashemi, H. Saveyn, J. C. Martins, P. V. D. Meeren, *Colloids Surfaces A*, **2010**, *370*, 42–48.
- 50 G. Kaur, L. Chiappisi, S. Preost, R. Schweins, M. Gradzielski, S. K. Mehta, *Langmuir*, **2012**, *28*, 10640–10652.
- 51 A. Phukon, N. Barman, K. Sahu, *Langmuir*, **2015**, *31*, 12587–12596.
- 52 C. Totland, A. M. Blokhus, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, *19*, 7708–7713.
- 53 R. Kamboj, P. Bharmoria, V. Chauhan, S. Singh, A. Kumar, V. S. Mithu, T. S. Kang, *Langmuir*, **2014**, *30*, 9920–9930.
- 54 M. Zou, J. Dong, G. Yang, X. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, *17*, 10265–10273.
- 55 G. Chakraborty, M. P. Chowdhury, S. K. Saha, *Langmuir*, **2017**, *33*, 6581–6594.
- 56 K. Sakai, Y. Saito, A. Uka, W. Matsuda, Y. Takamatsu, B. Kitiyanan, T. Endo, H. Sakai, M. Abe, *J. Oleo Sci.*, **2013**, *62*, 489–498.
- 57 浅輪賢志, 高松雄一朗, 遠藤健司, 酒井健一, 佐々木信也, 酒井秀樹, *材料技術研究協会討論会*, **2016**, P-16.
- 58 R. Ishimado, Y. Takamatsu, M. Akamatsu, K. Sakai, H. Sakai, *The Asian Conference on Oleo Science 2017 & The 56th Annual Meeting of The Japan Oil Chemists' Society*, **2017**, P055.
- 59 K. Sakai, K. Ohno, K. Nomura, T. Endo, K. Sakamoto, H. Sakai, M. Abe, *Langmuir*, **2014**, *30*, 7654–7659.