解説

色材, 72 [1], 25-33 (1999)

界面活性剤分子会合によるオルガノゲル形成

田村 隆光*

1. はじめに

有機液体中で低分子化合物が方向性をもち分子会合することにより、繊維状にネットワーク構造をとることが知られている。水系においては分子会合の原動力として疎水性相互作用の寄与が大きく、生体系を構成する脂質二分子膜のような高度な組織体の形成にもつながっている。一方、有機液体中では疎水性相互作用の寄与は小さく、あまり高度な構造形成は期待できないが、近年、水素結合やファンデルワールス力のような弱い相互作用によっても有効にゲル形成を伴う物質が多数見いだされている。界面活性剤などの低分子化合物が有機液体中で会合し、数%の量で熱可逆性オルガノゲルを形成するものがその代表といえる。水素結合やファンデルワールス力を介した低分子化合物同士の結晶性一次構造が基本単位となり、これが凝集し方向性の強い繊維状構造を形成し、さらに三次元網目構造をとっている。こうした性質を持つ代表的な低分子ゲル化剤は最近の総説などでも詳述されている¹⁻⁴⁾。筆者は、こうしたゲルについて、低分子の会合による低分子系オルガノゲルとともに、逆ミセルのようなマイクロ構造中で添加成分によりネットワークを形成させた複合系オルガノゲルも含め、分子会合性オルガノゲル^{3, 5)}と呼んでいる。本説では、これらオルガノゲル形成物質から12-ヒドロキステアリン酸（構造式： $C_6H_{13}CH(-OH)C_{10}H_{20}COOH$ ／略号：12 HSA）を取り上げ、そのゲルの構造や応用事例について解説する。

平成 10. 7. 28 受理

Organogel Formation with Molecular Aggregate of Surfactants

Takamitsu TAMURA

* ランオン(株)物質科学センター

東京都江戸川区平井 7-13-12 (〒132-0035)

2. 12HSA によるオルガノゲル形成

2.1 由来と原料動向

天然由来のヒドロキシ脂質酸は、バクテリア、菌類、動植物などからのものが多く確認されている^{3, 6)}。羊毛繊維の表面を覆うウールグリースは α -ヒドロキシ酸の原料となっているように、そのいくつかは香化粧品分野などに広く利用されている。一般的に、脂肪酸の疎水鎖に水酸基の結合したオキシ酸は微量成分として油脂中に分布しているが、ひまし油はオキシ酸が脂肪酸の主成分である特徴を持っている。ヒマ（トウゴマ、学名 *Ricinus communis* L.）はアフリカ原産で、熱帯および亜熱帯地方では多年生、温帯地方では1年生のトウダイ草科に属する植物である⁷⁾。その種子がひましと呼ばれ、ひまし油の原料となる。開花後16日のひましでは油分はわずか1%で、しかもそのうち36.5%が遊離の脂肪酸であるが、25～32日後には油脂の生合成が最盛となり、成熟すると油分は50%に達し、遊離脂肪酸はほとんど消滅する。この間、脂肪酸は炭素数14～16から18に移行し、リシノール酸（ $C_{18}H_{33}O_2$ ）が主成分となる。

世界のヒマシ種子の生産量は、表-1のように8割がインド1国に集中しているのが現状である⁸⁾。昨年('96/'97)の生産量は落花生などの作物への転作により、作

〔氏名〕 たむら たかみつ

〔現職〕 ライオン株式会社

物質科学センター勤務

〔趣味〕 山登り、酒を楽しむこと

〔経歴〕 1980年3月東京理科大学大学院工学研究科修士課程修了。
同年4月ライオン株式会社入社、主に界面活性剤溶液の物性
応用研究に従事。

〔専門〕 コロイド・界面化学

表-1 世界ヒマシ種子生産量

(単位: 1,000トン)

	1984~88	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998
インド	330	650	780	850	900	930	790	820
ブラジル	250	120	80	70	50	30	50	100
中国	270	220	180	150	100	70	50	50
その他	220	150	150	100	80	80	80	80
合計	1,070	1,140	1,190	1,170	1,130	1,110	970	1,050

注) 1984~88 は平均。1998 年は予測。

付け面積が2割以上減少したため、一昨年の93万トンから79万トンへ減少した。一方、世界のひまし油消費量は42万トンと推定されており、主要な消費国としてEUが12万トン、米国が4万トンほどであり、日本は2万トンほどとなっている。用途としては、種々の誘導体も含め、塗料・インキ、潤滑油・グリース、プラスチック・ウレタン樹脂、金属加工油、および医薬・化粧品など多岐にわたっている。

2.2 オルガノゲルの構造

ひまし油を水添した硬化ひまし油のけん化分解により12HSAが得られるが、油脂系合成ワックスやそのリチウム塩がグリースの増ちょう剤として広く使われてきた^{9, 10)}。有機液体にこれを加熱溶解した後、冷却するとらせん繊維状集合体が形成されることが見いだされてから、らせん形成に関する系統的な研究が立花らにより行われ、非常に興味深い現象が報告された¹¹⁻¹⁶⁾。らせんのねじれは12位のヒドロキシ炭素が不斉であることに起因するため、12HSAではベンゼンなどの有機溶媒中でD体は常に左巻きらせんを形成し、L体は常に右巻きらせんを形成するが、DL対は繊維状集合体を形成せず、板状結晶を生成する。この構造は、12HSAの水面上に展開した単分子膜を一定速度($18 \text{ \AA}^2/\text{molecule}^{-1} \text{ h}^{-1}$)で圧縮して基板上に移した崩壊膜の形状にもみられた¹⁵⁾。図-1 Aに示すように、このD体から得られた膜には左巻きらせん構造が、L体から得られた膜からは右巻きらせん構造が観察されたが、DL体では板状構造が見られた。これらは、溶液系でみられたらせん構造をそのまま反映している。一方、グリースに用いられるLi塩では対応する酸と正反対に、図-1 Bに示すようにミネラルオイル中でD体から右巻きらせん構造が、L体から左巻きらせん構造が形成されるが、DL体ではらせんを巻かず円柱状集合体を形成する。ところが、12HSAのアルカリ金属塩全体で見た場合、表-2に示すようにD

体では酸が左巻きらせん構造をとるのに対し、Na塩、K塩ではらせんの方向性に再現性がなく、ある時は左巻きのみを形成するが、またある時は右巻きと左巻きが同時に観測される¹²⁾。Rb塩、Cs塩では左巻きのみを形成するといったように、巻きの方向は金属イオンの径と関連し、それが小さいほど右巻きらせんの存在確率が高まるとした。

12HSAの二価金属塩についてもらせん構造が報告されている¹⁴⁾。表-3に示すように、らせんの方向について、金属イオン種や出現頻度などの点で様々である。全体的に酸と同じ左巻きを形成しやすい傾向があり、分子の対称性を反映しているものと考えられている。ただし、Ca塩だけは特徴的で、図-1 Cに示すように、Li塩と同様D体は右巻きらせん構造をとり、L体は左巻きらせん構造をとるが、DL体ではらせん構造をとらないことが分かる。

その後、Terechらにより、小角中性子散乱を中心とした一連のゲル内部の繊維構造解析がなされ、よりゲル構造の理解が深められた¹⁷⁻²¹⁾。それにより、有機液体の種類によるゲルの外観が大きく変化する理由なども明らかとなり、例えば図-2に3種類の有機液体に対し12HSAを2%添加して調製したゲルを見ても分かるように、ベンゼン系では透明、シクロヘキサン系では青色半透明、ニトロベンゼン系では白色のそれぞれ外観を持ったゲルが得られる。表-4にそれらゲルの小角中性子散乱により得られたパラメータを示す²⁰⁾。ベンゼン系では、ファイバー状の集合体が形成され、その断面の形状は垂直2方向(A, B)の異方性はなく($k=1$)、正方形の形状をとり、そのサイズが $214 \text{ \AA}$ となっている。また、光の散乱による青色半透明の外観を呈すシクロヘキサン系にも、ファイバー状の集合体が形成されている。しかし、断面形状がベンゼン系とやや異なり、 $k=0.36$ をもつ長方形の形状をとり、その短軸の長さが $100 \text{ \AA}$ あ

図-1 12HSA およびその Li 塩, Ca 塩の螺旋構造

A) D-12HSA, B) L-12HSA, C) DL-12HSA, D) D-12HS-Li, E) L-12HS-Li, F) DL-12HS-Li, G) D-12HS-Ca, H) L-12HS-Ca, I) DL-12HS-Ca

A~C: T. Tachibana *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 52, 34 (1979).

D~F: T. Tachibana *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 42, 3422 (1969).

G~I: T. Tachibana *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 45, 415 (1972).

表-2 12HSA 各種アルカリ金属塩の螺旋の巻き方向

Enantiomer	Acid	Alkali metal soap				
	H	Li	Na	K	Rb	Cs
D	l	r	r&l	r&l	l	l
L	r	l	r&l	r&l	r	r

r: right-handed twist, l: left-handed twist

ることが分かった。一方、白色の外観を持つニトロベンゼン系では、リボン状の形状の会合体が形成されており、前2者と大きな構造の違いがある。この断面形状はラメラ状であるため ($k \rightarrow 0$)、そのサイズに関しても厚み方向が $300 \text{ \AA}$ であることが分かった。このような会合体の構造の違いは、らせん繊維の長さ方向が種に12位のヒドロキシル基間の水素結合で成長する一方、太さ方向がカルボニル基間の双極子相互作用で成長するため、

表-3 12HSA 各種二価金属塩の螺旋の巻き方向

Soap	Solvent		
	ethanol	aqueous ethanol	Nujol
Mg	l	l	r & (l)
Ca	r	platelet	r
Sr	(l)	l	(r) & (l)
Ba	(l)	platelet	(r) & (l)
Mn	r & l		
Ni	(l)	(r) & l	
Cu	r & l	(r) & l	
Zn	(r) & (l)	(r) & l	
Cd	r & l	(r) & l	r
Hg	r & l	l	
Pb	(r) & (l)	l	

r : righthanded twist, l : left-handed twist
(r) or (l) means the presence of a trace of the corresponding twist

図-2 各種溶媒で作った 12HSA (2 wt%) ゲルの外観

有機液体の極性などが繊維構造に大きく影響を及ぼすこととなる¹⁹⁾。こうした繊維の成長状態が異なることで、必然的に繊維間の架橋点の構造が変化するためゲルの外観に大きな変化が現れたものである。

3 . 12HSA オルガノゲルへの添加剤の影響

3.1 廃油処理剤へのオルガノゲルの応用

12HSA のオルガノゲル形成機能を利用したものにより一般家庭用の廃油処理剤がある。現在廃油処理剤には、表-5 に示すような 4 つのタイプがあるが、市場占有率

表-4 小角X線散乱測定により得られた 12HSA ゲルの構造パラメータ

	Benzene	Cyclohexane	Nitrobenzene
C (g/cm ³)	0.0235	0.0125	0.0355
overall shape	fiber	fiber	ribbon
cross-sectional shape (anisometry $k=B/A$)	square ($k=1$)	slightly rectangular ($k=0.36$)	lamellar ($k \rightarrow 0$)
sizes (cross section)	$A=214 \text{ \AA}$	$B=100 \text{ \AA}$	$T=300 \text{ \AA}$

表-5 タイプ別家庭用廃油処理剤の原理と特徴

タイプ	原 理	特徴	
		長所	短所
固めるタイプ	12HSA による油のゲル化	処理コストが安い 生ごみとして廃棄	低温処理が無理
吸わせるタイプ	バルブによる吸油	操作簡単 生ごみとして廃棄	処理コスト高い
けん化タイプ	石鹼とグリセリンに加水分解	資源のリサイクル けん化度が低い	操作複雑
乳化タイプ	界面活性剤による乳化	操作簡単	環境への影響

図-3 レシチン添加による 12HSA (100mM)/シクロヘキサンゲルの外観変化
レシチン濃度: A) 0 mM, B) 20 mM, C) 50mM, D) 100mM

から見た場合、固めるタイプと吸わせるタイプが主である。また、その両者を比べた場合約 9 割が固めるタイプとなっている。固めるタイプの使用法は、食用油が 80～90°C となった時に 12HSA を加えて十分溶解させた後、自然冷却すると固化（ゲル化）するので、それをフライ返しなどですくって捨てるものである。こうした処理ができるためには、ゲルが約 160g/cm² 以上の加重に耐えうる強度を持つことが求められる。

3.2 レシチンの影響

3.2.1 ゲル強度の解析

廃食用油には調理の過程で各種物質が混入することにより、ゲル化が阻害されゲル強度が低下する。筆者らの研究で、種々の廃油の中から阻害物質の混入によりゲル強度が低下した試料を蛍光X線で調べると、P（リン）の含有量が非常に多いことを認めた²²⁾。これは、実際の調理において卵を使用した場合に顕著に起こることから、廃油に混入したPは卵由来のレシチンであることが分かった。大豆油に 12HSA および極少量のレシチンを加えてゲル化したときのゲル強度を測定したところ、レシチン量の増加に伴いゲル強度が直線的に低下することを確認した。

レシチンの有機液体中でのゲル化阻害機構を明確化するための実験をシクロヘキサンを用いて行った²³⁻²⁴⁾。図-3 にゲルの外観変化を示すが、レシチン未添加の場合には均一に白濁した外観を呈しているが、レシチンの添加に従いゲルは全体的に不均一となり、12HSA と等モル添加においては透明な液体状態となった。この系でのゲル強度変化を図-4 に示すが、大豆油系と同様、レ

図-4 レシチン添加による 12HSA (100mM)/シクロヘキサンゲルの強度変化

シチンの微量添加とともにほぼ直線的に強度が低下することを確認した。

3.2.2 ゲル構造の分光学的解析

12HSA の結晶は 12HSA 分子同士が水素結合により形成するカルボン酸二量体に対し、光学活性な 12 位のヒドロキシル基がやはり水素結合を介して相互作用していることが報告されている。そこでレシチン添加による 12HSA 分子間の水素結合部分の変化を IR により調べた結果、3200cm⁻¹ 付近には 12HSA 単体に存在する脂肪酸二量体へ水素結合したヒドロキシル基の吸収が見られるが、レシチン添加につれて吸収強度が減少した。また、同じく 12HSA 単体に存在する脂肪酸二量体による 1700cm⁻¹ の吸収強度も、レシチン添加につれて吸収強度が減少したことから、添加するにつれて 12HSA の水素結合が変化していることが確実となった。

¹³C-NMR 測定では、12HSA 単独では二量体を形成しているカルボニル炭素が 179.3ppm に現れるが、レシチン添加量が増すにつれて徐々に高磁場シフトすることが分かった。このシフトは、12HSA/レシチン比が当モルの化学シフトと 12HSA を 50mM に減少させた系での化学シフトともほぼ等しいことから、12HSA とレシチンが 1 対 1 の相互作用を示唆している。表-6 に 12HSA およびステアリン酸について、単独および有機酸と当モルのレシチンを添加した系での、カルボニル炭素の化学シフトをまとめた。クロロホルム系においては、ステアリン酸/レシチン系においてもレシチン添加による高磁場シフトが観測され、当モル添加における $\Delta\delta$ が 12HSA/レシチン系ともほぼ同じで

表-6 12HSA およびステアリン酸の ^{13}C -NMR ケミカルシフト

Solvent	Lecithin (mM)	δ_c (ppm)	$\Delta\delta_c$ (ppm)
12-HSA (100mM)			
Cyclohexane	0	—	—
	100	174.9	—
Chloroform	0	179.3	—
	100	176.3	-3.0
Methanol	0	177.4	—
	100	177.3	-0.1
Stearic acid (100mM)			
Cyclohexane	0	179.6	—
	100	174.7	-4.9
Chloroform	0	179.9	—
	100	176.3	-3.6

あった。シクロヘキサン中でも、12HSA／レシチンおよびステアリン酸／レシチンの当モル添加系の化学シフトは、クロロホルム中のそれとほぼ同じ 174.9ppm であった。このことは、シクロヘキサン中でも 12HSA とステアリン酸が同じようにレシチンと直接の相互作用をしていることを示している。また、有機液体を水素結合性のメタノールとすると、12HSA 単独での化学シフトが 177.4ppm となった。これは、レシチンを添加しても全く化学シフトが観測されなかったことから、12HSA とメタノールが直接相互作用していることを示している。以上の結果から、12HSA は非極性液体中で二重体を基本に会合するが、レシチンの添加に伴い 12HSA とレシチンが 1 : 1 のコンプレックスを形成するものと考えられる。

3.2.3 SEM 観察

図-4 でレシチン添加につれてゲルの不均一が観察された領域において、会合体の構造を SEM により観察した結果を図-5 に示す。シクロヘキサン中で 100mM の 12HSA 単独系の繊維構造は、Terech らの繊維断面形状が長方形となっているとの結果を裏付けるように、薄いテープ状の繊維が大きな網目を形成している (図-5 A)。レシチンを 5 mM 添加すると、12HSA 繊維網目の一部にやや密な網目の会合部分が現れてくるのが分かる (図-5 B)。さらにレシチン濃度を増すと、球状の会合体が至る所に生成し、全体がブドウの房状の模様が観測された (図-5 C, D)。こうしたらせん構造の変化がゲル強度を低下させた直接の原因と考えられるが、繊維

図-5 12HSA (100mM)／シクロヘキサゲルの繊維構造の SEM 写真
レシチン濃度：A) 0 mM, B) 5 mM, C) 10mM, D) 20mM

が球状に成長する理由は、当モル混合に至るまでは 12HSA／レシチンが 1 : 1 でコンプレックスを形成して核になり、過剰の 12HSA がこれを中心に結晶形成をして行くためと考えている。

3.3 微量金属イオンの影響

3.3.1 ゲル強度の解析

12HSA を利用した一般家庭用の廃油処理剤の開発において、さらに極微量のアルカリ金属イオンを共存させた場合に、12HSA の臨界ゲル化濃度の著しい低下や、らせん構造が大きく変化する現象を見いだした^{3, 5, 25)}。アルカリ金属イオンは 12HSA のアルカリ金属 (Na, K, Rb, Cs) 塩として添加したが、図-6 に最も効果のあった Na 塩を 12HSA に対して種々のモル比で添加したときの大豆油ゲルのゲル強度変化を示す。12HSA に対し Na 塩を 0.25 から 1 mol % 添加して行くと、ゲル形成は 0.3wt/vol% と非常に低濃度域から始まった。ゲルの外観にもやや変化が現れ、12HSA が透明ゲルを形成するのにに対し、Na 塩を添加するとやや散乱を伴う白濁を呈してくることから、繊維自身が比較的大きなクラスターを形成するようになると考えられる。

図-6 12HS-Na 添加による 12HSA 大豆油ゲルの強度変化
12HSA/12HS-Na モル比: (●) 100/0, (○) 100/0.25, (□) 100/0.5, (◇) 100/1.0

このゲル構造の変化は、動的粘弾性挙動にも大きく現れている。図-7 に 12HSA ゲルに対し、その Na 塩を添加した大豆油ゲルの $\tan \delta$ の温度変化を示す。12HSA 単独系では、50°C 付近から明確なゲルの融解が起こる。一方、わずかな Na 塩の添加により、高温側で徐々にゲル強度が低下するものの、 $\tan \delta$ 値がわずかに上昇するのみであることから、高温域でもゲル内部構造に大きな変化が起きにくいことを示唆している。このように、わずかな金属イオンの購入で、ゲル内部の繊維構造が大きく変化することは非常に興味深い現象といえる。

3.3.2 ゲル構造の分光学的解析

ゲル内部の会合体らせん構造の変化は種々の分光学的手法を用いて調べることができる。12HSA/のゲルに関して、会合体を形成する原動力となるヒドロキシル基の水素結合に関しては、IR 測定よりほとんど変化は見られなかったが、12 位のキラル炭素により誘起される CD スペクトルに大きな変化が観測された。図-6 と同様の大豆油ゲルのモル楕円率変化を測定した結果を図-8 に示す。12HSA 単独の場合、ゲルが形成されるとともに楕円率は大きくなり濃度に対しほぼ一定の値をとるが、Na 塩を添加した場合わずか 0.25mol% 添加した系においても楕円率が大きく低下し、2-2.5wt/vol% の添加において極小をとる傾向が見られた。他のアルカリ金属塩においてもほぼ同様な楕円率低下現象が見られたが、最も顕著な系は Na 塩であった。

3.3.3 SEM 観察

らせん構造に大きな変化があることが示唆されたことから、ゲル繊維の SEM の観察を行ったところ、12HSA の場合 (図-9A)、従来の報告と同様、100-1000 Å

図-7 12HSA (2.0wt%)/大豆油ゲルの動的粘弾性挙動
左図; 12HSA, 右図; 12HSA/12HS-Na=100/1

図-8 12HS-Na 添加による 12HSA 大豆油ゲルの分子楕円率変化
12HSA/12HS-Na モル比: (●) 100/0, (○) 100/0.25, (□) 100/0.5, (◇) 100/1.0

程度の太さを一次構造に持つらせん繊維が相互に絡み合う構造をとっており、これらの繊維は非常に成長しているが、比較的少ない繊維間の接点しか持っていないように見える。一方、Na 塩添加の場合 (図-9 B)、らせん構造を持つ繊維は非常に少なくなり、12HSA とほぼ等しい太さにはあるが直線状に成長した繊維が凝集し、数ミクロン幅のクラスター状の太い繊維を形成している。らせん繊維はこの太く成長したクラスター繊維から一部はぐれて存在するのみであり、楕円率が低下する事実とも良く一致する。表-2 で示したように、Na 塩では右と左の両方のらせんの巻き方向を持つことから、12HSA のらせんと逆方向のらせんを持ったものが作用することにより、直線繊維状の会合体が誘導されたものと推察した。媒質全体にこうした太いクラスターによるフレームが形成されることにより、油が有効にトラップがされ、低濃度域からゲルが形成されたものと考えられる。

4. おわりに

分析機器の急速な進歩に伴いゲル内部構造がより正確に理解されてきている。分光学的手法によるものは、非破壊的であることから好ましいが、利用する光の波長によりゲル中で起こる散乱、回折などの基本単位の次元が異なるため、様々な局所的に見た内部構造がイメージされてしまう。一方、電子顕微鏡などからは、非常に鮮明なゲル構造を保つ繊維構造が観察されるが、破壊的であることから実際のゲル中での構造との相関性が常に疑問視される。従って、種々の解析手法による情報を総合的に判断することとなる。分子会合性オルガノゲルを利用

図-9 12HSA (2.0wt%) / 大豆油ゲルの繊維構造の SEM 写真
A) 12HSA, B) 12HSA/12HS-Na = 100/1.0

した廃油処理剤の研究事例をもとに、こうしたゲルの内部構造解析の一端を紹介した。実用的見地から見た場合、内部構造よりもむしろそのゲルが魅力ある機能を備えていることが重要となる。しかしながら、その機能を生み出すための基本的理解を深める研究から、今までにない素材が生み出されるものであろう。物性研究の進歩と新たな機能の発見が両輪となり、新しい素材や概念が生み出されて行くように感じる。色材分野の研究者の皆様のご参考となれば幸いである。

文 献

- 1) 伊原博隆, 鉢迫 博, 平山忠一, 山田仁穂: 表面, **32**, 44 (1994).
- 2) 村田一高, 新海征治: 化学, **49**, 68 (1994).
- 3) 田村隆光: 表面, **33**, 73 (1995).
- 4) 英 謙二, 白井王芳: 表面, **36**, 291 (1998).
- 5) 田村隆光: “ゲルテクノロジー (阿部, 村勢, 鈴木編)” 第3篇, 第3章, (株)サイエンスフォーラム (1997).
- 6) L. Cloutier, N. Kosaric: “Biosurfactants, Surfactant Science Series Vol. 48, (Kosa-

- riced, N.)", p. 309, Marcel Dekker, New York (1993).
- 7) "油脂, 油糧ハンドブック" p. 290, 幸書房 (1996).
 - 8) 陣田 基: 油脂, **51**, 39 (1998).
 - 9) "金属せっけんの性質と応用 (吉田時行他編著)" 幸書房 (1998).
 - 10) 齊藤誠三, 野本 薫, 登 廣三: "改訂ワックスの性質と応用 (府瀬川健蔵監修)" 4.4章, 幸書房 (1989).
 - 11) T. Tachibana, H. Kambara : *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3015 (1965).
 - 12) T. Tachibana, H. Kambara : *J. Colloid Interface Soc.*, **28**, 173 (1968).
 - 13) T. Tachibana, H. Kambara : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **42**, 3422 (1969).
 - 14) T. Tachibana, H. Kayama, H. Takeno : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **45**, 415 (1972).
 - 15) T. Tachibana, H. Yoshizumi, K. Hori : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 34 (1979).
 - 16) T. Tachibana, T. Mori, K. Hori : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1714 (1980) : **54**, 73 (1981).
 - 17) P. Terech : *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 490 (1991).
 - 18) P. Terech : *Croatia Chemica Acta.*, **65**, 425 (1992).
 - 19) P. Terech : *J. Phys. II France*, **2**, 2181 (1992).
 - 20) P. Terech, V. Rodriguez, J. D. Bames, G. B. McKenna : *Langmuir*, **10**, 3406 (1994).
 - 21) P. Terech : *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **102**, 64 (1996).
 - 22) 市川 真, 田村隆光: ニュースレター (日本化学会), **21** (2), 18 (1996).
 - 23) T. Tamura, M. Ichikawa : *J. Am. Oil Chem.*, **74**, 491 (1997).
 - 24) 市川 真, 田村隆光: "ゲルハンドブック", p. 473, (株)エヌ・ティー・エス (1997).
 - 25) T. Tamura, T. Suetake, T. Ohkubo, K. Ohbu : *J. Am. Oil Chem.*, **71**, 857 (1994).

中性子散乱

中性子と原子核との相互作用による散乱が高分子研究に用いられ, その相互作用の仕方により, 弾性散乱, 準弾性散乱, 非弾性散乱の3種類がある。それぞれ, 静的構造, 運動性, 局所的な分子振動を観測する。波長は数〜十オングストロームであるが, エネルギーはX線に比べて約 10^{-5} 倍小さく, 赤外付近の領域に対応する。中性子散乱では, 原子の位置や運動状態に関する知見を得ることができる。