



Title	TOPOLOGICAL AND DYNAMICAL FEATURES OF CATIONIC DETERGENT MICELLES IN AQUEOUS SOLUTION
Author(s)	Shikata, Toshiyuki
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2486">https://hdl.handle.net/11094/2486</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	し 四	かた 方	とし 俊	ゆき 幸
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	第	8516	号	
学位授与の日付	平成元年	3月	15日	
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	水溶液中のカチオン性界面活性剤ミセルの トポロジー及び動力学的性質			
論文審査委員	(主査)			
	教授	小高 忠男		
	(副査)			
	教授	蒲池 幹治	教授 寺本 明夫	教授 高木 俊夫
	助教授	足立桂一郎		

### 論文内容の要旨

本研究においてはカチオン性界面活性剤である臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) の水溶液にサリチル酸ナトリウム (NaSal) あるいはサリチル酸 (HSal) を添加した (CTAB:NaSal/W及びCTAB:HSal/W) 系の粘弾性挙動を系内に形成されたミセルの構造と関連させながら詳細に検討した。

まずCTAB:NaSal/W及びCTAB:HSal/W系内に形成されるミセルの構造を直視するために、電子顕微鏡観察を行なった。著しい粘弾性を呈する系の内部には紐状の非常に長い構造体(紐状ミセル)が、粘弾性を呈さない系の内部には球状ミセルの存在が確認された。

系の溶媒を重水に換え核磁気共鳴(NMR)の実験を行ない、CTAB:NaSal/W系に形成されるミセルはCTA<sup>+</sup>カチオンとSal<sup>-</sup>アニオンの1:1コンプレックスであり、Sal<sup>-</sup>はミセルの表面に局在位置をもつことが分かった。また、CTAB:HSal/W系のミセルはCTA<sup>+</sup>とHSal分子とのコンプレックスで、HSalはミセル表面に加えミセル深部にも局在位置をもつことが分かった。両系のミセル構造の差はNaSalとHSalの水に対する溶解度の差に起因していると考えられる。

CTAB:NaSal/W系でCTAB濃度 $C_D$ とNaSal濃度 $C_S$ を変化させながら粘弾性測定を行なった結果、 $C_D \gg C_S$  (type I)では絡み合いを持たない高分子希薄溶液に似た挙動を、 $C_D > C_S$  (type II)では絡み合いをもった高分子濃厚系に似た粘弾性を、 $C_D \leq C_S$  (type III)では単一の緩和時間 $\tau_m$ と平衡弾性率 $G_N^0$ をもつMaxwell模型でよく表わせる粘弾性した。type IIIでの $G_N^0$ は $C_D$ の2.2乗に比例することからミセルどうしの絡み合いが弾性の起源であり、また $\tau_m$ は $C_D$ や $C_S$ ではなく、水相中に自由に存在するSal<sup>-</sup>濃度 $C_{S^*}$  ( $=C_S - C_D$ )に支配されることから、

絡み合いの緩和はミセルの拡散に支配されず、絡み合い点でミセルどうしが幽霊のように通り抜けることによって起こるものと考えられた。

また、CTAB : HSal / W系で $C_D$ 及びHSal 濃度 $C_A$ を換えながら粘弾性測定を行なった結果、前のCTAB : NaSal / W系と同様の変化が見られたが、 $C_D \leq C_A$ の条件では二つの緩和時間 $\tau_1$ 、 $\tau_2$  ( $\tau_2 < \tau_1$ ) と緩和強度 $G_1$ 及び $G_2$ をもった粘弾性挙動を示した。短い緩和時間 $\tau_2$ は水相中で自由なHSalの濃度 $C_A$ に支配され、 $\tau_m$ と同一機構の緩和時間であるが、長い $\tau_1$ は $C_D$ の $-2$ 乗に比例して短くなり、ミセルどうしの衝突や接触が絡み合いを緩和させることが示唆され、大変形応力緩和などの非線形粘弾性挙動からもこの考えが支持された。

## 論文の審査結果の要旨

ある種の界面活性剤は適当なコンプレックス形成促進剤の存在下で、長い糸状ミセルを形成し、顕著な粘弾性を示すことが知られている。しかし、そのようなミセルの構造および粘弾性に関する定量的な知見や、粘弾性発現のメカニズムについてはまだ十分な理解が得られていない。

四方君は、炭素原子16個を持つ $n$ -アルケン鎖の一端にトリメチルアンモニウムブロマイド基を持つセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) 水溶液に、ベンゼン環を持つサリチル酸ソーダ (NaSal), および、サリチル酸 (HSal) を添加した系について、電子顕微鏡観察、プロトンNMR、ダイナミックメカニカルスペクトロスコピー、線形及び非線形応力緩和法などを駆使して、界面活性剤ミセルの構造及びダイナミックスの問題を詳しく研究した。

四方君は、まず、電子顕微鏡観察によりCTAB : NaSal系およびCTAB : HSal系中に糸状ミセルが形成される条件を明らかにし、プロトンNMRにより糸状ミセルにおける1 : 1コンプレックス中のSal<sup>-</sup>イオンあるいはHSalの配置、媒体の水相中のフリーのSal<sup>-</sup>の量を定量する方法を確立した。

また、動的粘弾性測定の手法により、高分子濃厚系「絡み合い網目」が高分子濃度の2乗に比例して増加する弾性率と、高分子鎖の長さ・濃度に強く依存して長くなる分布の広い緩和時間を持つものに対して、CTAB : NaSal系において糸状ミセルが絡み合って形成される「絡み合い網目構造」は、その弾性率はCTAB濃度の2乗に比例するが、緩和時間は単一であり、CTAB濃度に依存せず、バルクの水相中に存在するSal濃度のみ依存することを見いだした。一方、CTAB : HSal系の緩和挙動では、早いモードと遅いモードが現れ、弾性率はいずれもCTAB濃度の2乗に比例するが、前者の緩和時間はNaSal系のそれと同様であるが、後者の緩和時間はSal<sup>-</sup>濃度に依存するだけでなく、CTAB濃度の2乗に逆比例して濃度と共に短くなることを見いだした。そして、これらの特異な緩和挙動は、絡み合い点において、バルク水相中のSal<sup>-</sup>を一種の触媒としてミセルの組替えが起こり、ミセルがお互いに通り抜けることに由来する」という新しい解釈を与えた。また、非線形応力緩和現象において、この系は従来高分子系では知られていなかった歪速度依存型のメモリー関数を持つ可能性があることを示唆した。

四方君の研究は、界面活性剤ミセル系の形成する粘弾性ゲル中のミセルの構造とダイナミックスについ

て、新しい発見をし、かつ、独創的な解釈を与えて、その本性を解明する上で重要な貢献をしたもので、理学博士の論文として十分価値あるものと認める。