

Title	Interactions of Hydrophobically-Modified Polyelectrolytes with Surfactant Micelles, Liposomes, and Neutral Polymers
Author(s)	水崎, 真伸
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/41907
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について ご参照ください 。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	みづ 水 さき 崎 まさ 真 のぶ 伸
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 5 1 9 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成12年 3 月 24 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子科学専攻
学 位 論 文 名	Interactions of Hydrophobically-Modified Polyelectrolytes with Surfactant Micelles, Liposomes, and Neutral Polymers (疎水基で修飾した高分子電解質と界面活性剤ミセル、リポソーム、 及び非イオン性高分子との相互作用)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 森島洋太郎 (副査) 教 授 則末 尚志 教 授 月原 富武 助教授 四方 俊幸

論 文 内 容 の 要 旨

両親媒性高分子電解質と界面活性剤ミセルのようなコロイド粒子との相互作用は、実用的に重要であるばかりでなく、DNA と蛋白質との非特異的会合のような、生物系において見られる相互作用の単純モデルとしても、近年関心を集めている。本研究では、疎水基としてドデシル基あるいはオクタデシル基を有する両親媒性ポリアニオンを用いて、(1)非イオン性界面活性剤ミセル、及びイオン性／非イオン性混合ミセル、(2)非イオン性高分子、(3)リポソーム、との疎水性相互作用あるいは静電相互作用に着目し、コンプレックス形成の様子を調べることを目的とした。

(1a) カチオン性／非イオン性界面活性剤混合ミセルは水溶液中においてポリアニオンと静電的に相互作用してコンプレックスを形成する。ミセルの表面電荷密度が高いと巨視的な相分離を引き起こすが、低いと動的な会合平衡により過渡的なコンプレックスを形成する。過渡的なコンプレックスは寿命が短いのでその存在を光散乱などの通常用いられる方法では確認できない。そこで私たちは蛍光法を用いて動的な会合平衡の存在を明らかにし、コンプレックスの寿命を評価する方法を開発した。本研究ではこの方法を用いて、両親媒性ポリアニオンとカチオン性／非イオン性混合ミセルとの動的会合平衡定数及びコンプレックスの寿命に対する疎水基の影響について調べた。

(1b) 本研究では疎水基としてドデシル基を有する両親媒性ポリアニオンと界面活性剤ミセルとの相互作用を蛍光法（無輻射的エネルギー移動法）及び準弾性光散乱法を用いて調べた。ポリマーとして2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム（AMPS）とN-ドデシルメタクリルアミドとのランダム共重合体を合成した。ドデシル基の導入量は50mol%とした。このとき水溶液中でドデシル基の会合によりコンパクトな単一高分子ミセル（ユニマーミセル）が形成されていることが既に分かっている。また非イオン性界面活性剤分子としてヘキサエチレングリコールn-ドデシルモノエーテル（ $C_{12}E_6$ ）を、カチオン性界面活性剤分子としてセチルトリメチルアンモニウムクロライドを用いた。蛍光及び光散乱測定の結果より、コンパクトなユニマーミセルを形成する両親媒性ポリアニオンは $C_{12}E_6$ ミセルと疎水性相互作用することにより、壊れたユニマーミセル形態に変化することが示された。

(2) 本研究では、ユニマーミセルを形成する両親媒性ポリアニオンとドデシル基を少量導入した非イオン性高分子との相互作用を、分子間及び分子内エネルギー移動法により調べた。非イオン性高分子としてN-イソプロピルアクリルアミドとN-ドデシルアクリルアミドとのランダム共重合体を合成した。ドデシル基の導入量は1.5mol%とした。非イオン性ポリマーのみを用いた分子間エネルギー移動実験の結果から、非イオン性高分子は水溶液中で疎水基会合により分子間会合体を形成していることが示された。また、非イオン性ポリマーと両親媒性ポリアニオンを用いた分

子間エネルギー移動の結果より、両親媒性ポリアニオンと非イオン性ポリマーとの間に、疎水性相互作用によるコンプレックスが形成されていることが示された。

(3) ポリマーとして、AMPSと N -[4-(1-ピレニル)ブチル]- N - n -オクタデシルアクリルアミドとのランダム共重合体を合成した。疎水基の導入量は5 mol%とした。このポリマーは水溶液中で疎水基の会合により、疎水性マイクロドメインを形成していることが確認されている。リポソームとして、(i) 非イオン性界面活性剤である n -オクタデシルジエチレンオキシド、(ii) カチオン性界面活性剤であるジオクタデシルジメチルアンモニウムブロマイド、(iii) リポソームの安定剤であるコレステロール、より構成されている非リン脂質リポソームを調製した。リポソームが存在しないとき、ポリマーにラベルしたピレン蛍光は376nm 付近のモノマー発光と480nm 付近に極大を持つブロードなエキシマー発光が観測される。しかし、リポソーム/ポリマー混合溶液中では、ピレンのエキシマー発光強度は著しく低下し、モノマー発光強度が増加した。このことはポリマー中の疎水基が、リポソーム内の疎水性の二分子膜中にアンカーとして取り込まれたことを示している。

論文審査の結果の要旨

水崎君は高分子電解質と界面活性剤ミセルとの動的な相互作用によるコンプレックス形成を蛍光法を用いることにより検出する方法を開発した。さらに、この方法を用いて両親媒性高分子電解質とリポソームおよび中性高分子ミセルとの相互作用の研究に応用し、コンプレックス形成における疎水性相互作用と静電的相互作用の協同効果の重要性を明らかにした。この成果は高分子機能研究に大きく寄与するものであり、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。