



Title	Dynamics and Structures of Threadlike Micelle in Aqueous Media
Author(s)	今井, 真一郎
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/42540">https://hdl.handle.net/11094/42540</a>
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、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	今 井 真一郎
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 15999 号
学 位 授 与 年 月 日	平成13年3月23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	DYNAMICS AND STRUCTURES OF THREADLIKE MICELLE IN AQUEOUS MEDIA (水系における紐状ミセルのダイナミックスと構造)
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 足立桂一郎 助教授 四方 俊幸

### 論 文 内 容 の 要 旨

#### [序]

紐状ミセルは、界面活性剤が形成する会合形態の一つである。界面活性剤の多くは水中で球状ミセルを形成するが、カチオン性界面活性剤 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) に代表されるいくつかの界面活性剤は、適当な塩の存在下で紐状ミセルを形成する。

これまで、紐状ミセル水溶液系のダイナミックスに関する研究は、主に粘弾性挙動という巨視的な観点から行われてきた。粘弾性挙動は、高分子系の絡み合いの緩和機構として受け入れられているレプテーションモデルでは説明できない。従って、紐状ミセル系特有の絡み合い緩和モデルが提案されているが、現在まで結論は出ていない。一方、紐状ミセルを構成する界面活性剤あるいは添加塩分子の分子運動、即ち微視的なダイナミックスの研究はこれまで、ほとんど行われてこなかった。現在提案されている絡み合いの緩和機構に関するモデルの中には、紐状ミセル内部での分子運動と関係があると考えられるものと、関係がないと考えられるものがある。

そこで、本博士論文では粘弾性挙動と紐状ミセル構成分子の分子運動との間の関係の有無を明らかにすることを目的とした。

#### [実験]

CTAB 水溶液に sodium *p*-toluenesulfonate (NapTS) を添加した紐状ミセル水溶液 (CTAB : NapTS/W) 系を研究の対象とした。CTAB および NapTS 濃度をそれぞれ  $C_D$ 、 $C_s$  とすると、安定な紐状ミセルを形成する  $C_s/C_D \geq 1$  の試料を数種類準備した。

紐状ミセル構成分子の分子運動を調べる目的で、NMR 測定、蛍光異方性緩和測定、誘電緩和測定を行った。また、動的粘弾性測定も行った。

#### [結果と考察]

動的粘弾性測定の結果から、CTAB : NapTS/W 系のミセル水溶液は Maxwell 型の單一分散を示した。最長緩和時間は  $C_s/C_D$  の増加に伴い徐々に短くなった。さらに、最長緩和時間はバルク水相に存在する  $p$ TS<sup>-</sup> 濃度に依存し、 $C_D$  には依存しないことが分かった。

蛍光異方性緩和測定では、紐状ミセル内部で  $p$ TS<sup>-</sup> と同等の働きをすると考えられる蛍光プローブ分子をミセル中に導入し、 $p$ TS<sup>-</sup> の分子運動に関する考察を行った。 $C_s/C_D \geq 1$  での蛍光プローブの回転緩和時間は  $C_s/C_D$  に依存せ

ず約 2 ns であった。<sup>13</sup>C NMR の緩和時間測定から得た紐状ミセル内部での *p*TS<sup>-</sup> の相関時間と蛍光測定から得た回転緩和時間はよく一致することから、蛍光プローブ分子が *p*TS<sup>-</sup> の代役プローブとして働いていることが確認できた。

誘電緩和測定では、紐状ミセル内部で CTA<sup>+</sup> と *p*TS<sup>-</sup> はイオン対を形成し、共同的に回転運動を行っていることが分かった。イオン対の回転運動の緩和時間は、 $C_s/C_D \geq 1$  で約 2 ns であり、 $C_s/C_D$  依存性も見られなかった。誘電測定から得た緩和時間は蛍光異方性緩和測定で得た回転緩和時間と一致する。この結果は非常に論理的である。

#### 〔結論〕

蛍光異方性緩和測定、及び誘電緩和測定の結果から、紐状ミセル内部での CTA<sup>+</sup> 及び *p*TS<sup>-</sup> の分子運動の速さは、 $C_s/C_D$  に依存しないことが分かった。一方で、粘弾性の最長緩和時間は  $C_s/C_D \geq 1$  で徐々に短くなる。従って、粘弾性挙動と紐状ミセル内部での分子運動との間には特別な関係が無いと結論される。

#### 論文審査の結果の要旨

今井真一郎君は、カチオン性界面活性剤が形成する紐状ミセル水溶液の巨視的ダイナミックスを動的粘弾性により、また、微視的ダイナミックスすなわち紐状ミセル構成分子の分子運動を蛍光異方性緩和および誘電緩和法を用い詳細に検討した。その結果、紐状ミセル水溶液の粘弾性挙動と紐状ミセル構成分子の分子運動との間には、特別な関係がなく、相互に独立していることが明らかとなった。本研究論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。