

Title	Formation and Physicochemical Features of Hybrid Threadlike Micelles in Aqueous Solution
Author(s)	中村, 健二
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/47642">https://hdl.handle.net/11094/47642</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏 名	なか 中 村 健 二
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 20887 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 19 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	Formation and Physicochemical Features of Hybrid Thread like Micelles in Aqueous Solution (水溶液中におけるハイブリッドひも状ミセルの構築と物性)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 佐藤 尚弘  (副査) 教 授 則末 尚志 教 授 井上 正志 助教授 四方 俊幸

### 論 文 内 容 の 要 旨

ひも状ミセルは界面活性剤の水溶液に疎水的な低分子の添加塩を加えることによって形成される、非常に長い構造を有する分子集合体である。ひも状ミセル水溶液は長いミセルがからみ合うことによって顕著な粘弾性を示す。我々の研究は、低分子添加塩の代わりに高分子をひも状ミセルの構築要素として組み込んだハイブリッドひも状ミセルの構築、及びその水溶液の物性を検討することを目的とした。

我々が構築に成功したハイブリッドひも状ミセルの例としては、cetyltrimethylammonium bromide と poly(styrene-ran-sodium styrenesulfonate) からなる組み合わせや、sodium tetradecylsulfate と poly(*N,N*-diallyl-*N*-methylamine-ran-*N,N*-dimethyl-*N*-ethylammonium bromide) からなる組み合わせがある。これらの系の検討の結果、ハイブリッドひも状ミセルの構築には、界面活性剤と高分子間に生ずる相互作用の調節が重要であることがわかった。特に、高分子種として部分的に電荷を有する高分子電解質を用い、界面活性剤との間に生ずる静電相互作用を調節することが重要である。

中性子小角散乱 (SANS) 測定の結果、ハイブリッドひも状ミセルは水溶液中で実際に長いひも状の構造をとり、構築要素である高分子は高分子の分子量に関係なく一定の伸びきり率でミセル内に取り込まれていることが判明した。ずり流動を印加した SANS 測定の結果、早いずり流動場でもミセル内の高分子の構造は変化しなかった。また、ミセル断面には 1 本から 2 本の高分子しか存在しないことから、有限の長さを有する高分子がミセル内で互いに貫入することによって、長いひも状ミセル構造を維持していると考えられる。

ハイブリッドひも状ミセル水溶液は顕著な粘弾性挙動を示した。その粘弾性挙動は通常のひも状ミセル系とほぼ類似するが、組み込む高分子の分子量に緩和時間が依存するなど、ハイブリッドひも状ミセル特有の挙動が確認された。非常に早いずり流動場下では、ハイブリッドひも状ミセル水溶液は通常のひも状ミセル水溶液と同じくひずみ硬化型の非線型粘弾性挙動を示した。この硬化挙動のひずみ依存性を 3-Chain Model を用いて解析し、ハイブリッドひも状ミセルとひも状ミセルのセグメント数を比較した結果、ハイブリッドひも状ミセルは通常のひも状ミセルよりも剛直であるが、その剛直性は組み込む高分子の分子量に依存しないことが判明した。

以上の結果から、ハイブリッドひも状ミセルの力学緩和機構は通常のひも状ミセルと同様に幽霊通り抜けモデルに

従うと考えられる。このとき、ミセル内の高分子がその通り抜け挙動を阻害するため、組み込む高分子の分子量に緩和時間が影響を受けると考えられる。

### 論文審査の結果の要旨

中村健二君は、既に知られていた低分子添加塩と界面活性剤が水溶液中で形成するひも状ミセルを発展させ、低分子添加塩の代わりに高分子電解質を含有する全く新規なひも状ミセル（ハイブリッドひも状ミセル）の構築に初めて成功した。本論文は、ハイブリッドひも状ミセルの構築方法、及びハイブリッドひも状ミセルの構造と粘弾性挙動などの溶液物性について得られた研究成果をまとめたものである。以下、その概要を記す。

1) 高分子として poly (styrene-ran-sodium styrenesulfonate) などの電解質モノマーと非電解質モノマーからなるランダム共重合体を用いて、ハイブリッドひも状ミセルの構築に成功し、ハイブリッドひも状ミセルの構築には、界面活性剤と高分子電解質間の静電相互作用の調節が重要であることを明らかにした。

2) 電子顕微鏡観察から、ハイブリッドひも状ミセルが実際に水溶液中でひも状の構造をとることを明らかにした。また、中性子小角散乱測定から、ハイブリッドひも状ミセルの構築要素である高分子は、分子量に関係なく一定の伸びきり率でハイブリッドひも状ミセル内に取り込まれることを明らかにした。

3) ハイブリッドひも状ミセルの粘弾性挙動は低分子からなる通常のひも状ミセルと類似するが、力学緩和時間に高分子の分子量依存性が現れ、高分子を導入した効果が明確に現れるという興味深い実験事実を提示した。また、その緩和挙動がひも状ミセルの力学緩和モデルとして知られる幽霊通りぬけモデルを適用して説明できることを明らかにした。

同君が得た以上の研究成果は、当該研究分野を飛躍的に発展させた。よって、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。