



Title	Structure and Dynamics of Aqueous Micellar Solutions of Amineoxide Type Surfactants
Author(s)	板谷, 修司
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48760
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名 板 谷 修 司

博士の専攻分野の名称 博 士 (理 学)

学 位 記 番 号 第 2 1 7 7 6 号

学 位 授 与 年 月 日 平成 20 年 3 月 25 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 Structure and Dynamics of Aqueous Micellar Solutions of Amineoxide Type Surfactants
(アミンオキシド系界面活性剤ミセル水溶液の構造とダイナミクス)

論 文 審 査 委 員 (主査)
教 授 井上 正志

(副査)
教 授 佐藤 尚弘 准教授 四方 俊幸

論 文 内 容 の 要 旨

カチオン性界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムブロマイド (CTAB) は、通常は水溶液中で球状ミセルを形成するが、サリチル酸ナトリウムやパラトルエンスルホン酸ナトリウムなどを添加することにより、紐状ミセルを形成することが広く知られている。そのミセルの絡み合いの緩和機構においては二本の紐状ミセルが絡み合い点で融合し、通り抜けるという幽霊通り抜けモデルが提案されている。また、その緩和時間がバルク水相中に存在する添加塩濃度にも依存するということから、添加塩が絡み合い点に触媒的に作用するということが提案されている。

一方で、非イオン性の界面活性剤であるアミンオキシド系界面活性剤は、疎水基の鎖長、及び酸や塩の添加等に伴って、水中で様々なミセル形態を示す。特に、オレイルジメチルアミンオキシド (ODAO) は CTAB と異なり、添加物を加えることなく紐状ミセルを形成することが知られている。添加塩が存在しないことから、その緩和機構は CTAB 系とは異なることが明らかである。本研究は、アミンオキシド系界面活性剤ミセル水溶液系における紐状ミセルの微視的なダイナミクスと巨視的なダイナミクスの関係、及び球状ミセルから紐状ミセルへの形態変化に伴った微視的ダイナミクス、及び巨視的ダイナミクスの変化を明らかにすることを目的として行った。

アミンオキシド系界面活性剤ミセル水溶液は酸の添加によって容易にカチオン化され、それに伴って、微視的ダイナミクス、巨視的ダイナミクス共に大きな変化が見出された。誘電緩和スペクトルは 4 成分の Debye 型関数の和としてよく再現され、各緩和モードは、速いモードから非イオン状態のアミンオキシド分子の回転 (τ_1)、イオン化したアミンオキシド分子の回転 (τ_2)、イオン化に伴って形成される水素結合したアミンオキシド分子の回転 (τ_3)、及びミセル周囲に形成される対イオン雲のゆらぎ (τ_4) によるモードと帰属された。また、巨視的なダイナミクスは ODAO 水溶液に HBr を添加した場合、モル比で 5 % の HBr 添加で緩和時間が約 100 倍長いものとなった。

ODAO の紐状ミセル系において、添加する酸の種類による巨視的ダイナミクスへの影響は HCl が HBr よりも強く、逆に HNO_3 は弱いという傾向が見られた。これは Hofmeister 系列に従い、微視的ダイナミクスの強度変化においても同様の傾向となった。オレイルジメチルアミンオキシドの濃度を C_{ODAO} とすると、巨視的な緩和時間 (τ_m) と微視的な τ_3 モードの緩和強度 (ε_3) の間には上記の酸の種類に依存しない以下のような関係式が見出された。

$$\tau_m = \left(\frac{\epsilon_3}{C_{\text{ODAO}}} \right)^{3.5}$$

これは、紐状ミセルの微視的ダイナミクスと巨視的ダイナミクスとの間に関係性が見出された初のケースである。

論文審査の結果の要旨

板谷修司君は、低分子非イオン水溶液、および非イオン型界面活性剤ミセル水溶液について、広範囲な周波数域で誘電緩和測定を行い、誘電緩和強度と誘電緩和時間を精密に決定した。また、動的粘弾性も測定し、得られた測定結果を精密に解析することから、アミノオキシド系界面活性剤水溶液のミセルに関して、以下に示すような重要な物理化学的知見を見出した。

- 1) 紐状ミセル水溶液に関するこれまでの研究では、ミセル内部で起こる分子運動（マイクロダイナミクス）が、溶液の流動性に関わるような巨視的運動性（マクロダイナミクス）に対して何ら影響を与えないと言われてきた。板谷君は、オレイルジメチルアミノオキシド水溶液がマイクロダイナミクスとマクロダイナミクスの両者に強い相関を有する紐状ミセル水溶液であることを初めて見出し、その関連性を定量的に記述することに成功した。特にミセル内部において形成される分子間水素結合の量が、両ダイナミクスを支配する極めて重要な因子であることを明らかにした。
- 2) アミノオキシド系界面活性剤水溶液は一般に4つの誘電緩和モードを持つことを見出し、それぞれの緩和モードの帰属に始めて成功した。
- 3) テトラデシルジメチルアミノオキシド水溶液中では、酸添加によって球状から紐状へのミセルの形態転移が観測される。これに伴うミセル内部での分子運動の変化について検討し、この変化がカチオン性界面活性剤水溶液におけるミセルの形態変化において観察される分子運動の変化と極めて類似していることを明らかにした。
- 4) アミノオキシド系界面活性剤分子が水溶液中でミセルを形成した際に、その分子のヘッドグループが持つ双極子モーメントの大きさを見積ることに成功し、一つのヘッドグループに強く水和している水分子が2つであることを見出した。

以上より本論文は、アミノオキシド系界面活性剤水溶液のミセル形態とその転移現象、さらに紐状ミセル内部でのマイクロダイナミクスと溶液全体のマクロダイナミクスの相関についての具体的描像を与え、ミセル内部での分子間水素結合の重要性について新たな知見を与えたものとして高く評価しうるものである。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。