



Title	Structure and Dynamics of Various Micellar Systems Composed of Low Molar Mass and Polymer Surfactants
Author(s)	守島, 健
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52297
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (守 島 健)	
論文題名	Structure and Dynamics of Various Micellar Systems Composed of Low Molar Mass and Polymer Surfactants (低分子および高分子界面活性剤が形成する種々のミセルの構造とダイナミクス)
論文内容の要旨	
低分子や高分子の界面活性剤が水溶液中で形成するミセルは、界面活性剤や添加剤の濃度に伴って構造が変化するために、構造が固定している高分子やラテックスなどのコロイド系に比べると、その構造とダイナミクスの詳細な特性化がより困難である。これは、コロイド系の主要な特性化手法である散乱法やレオロジー測定を、構造が溶液条件に敏感なミセル系に適用しようとするとき、解決しなければならない様々な問題が存在するためである。本研究では、そのような測定上の問題点を解決する特性化手法の確立を目的とし、光散乱とレオロジーの測定と測定結果の解析の方法論の確立を目指した。本論文の前半(II章、III章)では、疎水性物質を内包した低分子界面活性剤の球状ミセルおよび高分子界面活性剤が形成する花形ミセルの構造に関する研究成果を、後半(IV章、V章)では、低分子界面活性剤が形成するひも状ミセルの幅広い周波数域にわたるダイナミクスについての研究成果を述べている。 第II章では、臨界ミセル濃度(CMC)近傍において、疎水性物質(1-ドデカノール)を内包した低分子界面活性剤ミセルの構造の光散乱法による研究について述べた。疎水性物質内包ミセルはCMC近傍において散乱強度が増大することが知られている。この原因は、CMC近傍においてミセル濃度が減少し、ミセルに内包できない疎水性物質が巨大コロイドを形成するためだと考えられており、この強い散乱光のため、主成分であるミセルのキャラクタリゼーションが困難であった。本研究では、動的、静的光散乱の測定結果を複合的に用いて解析することで、巨大コロイド、球状ミセルそれぞれについてのキャラクタリゼーションを行うことに成功した。その結果、巨大コロイドはその重量分率が$10^{-5} - 10^{-2}$程度と非常に低いことがわかった。また、疎水性物質を内包した球状ミセルのCMC近傍での会合数やサイズは会合-解離平衡の理論で説明することができた。 第III章では、両親媒性交互共重合体とドデカノールの混合水溶液で形成される、疎水性物質内包花形ミセルの構造の、光散乱法と小角X線散乱法(SAXS)を組み合わせた研究について述べた。SAXSのプロファイルは、ループ鎖と疎水性コアのみから形成される花形ミセルモデルでは説明することができず、これを改良して求めた散乱関数でフィッティングすることができた。その結果、花形ミセルのループ鎖と疎水性コアの間に、疎水性物質と高分子主鎖の入り混じった領域が存在することが分かった。ドデカノールは、この領域に存在していると考えられる。さらに、光散乱法で求められた流体力学的半径との整合性を考慮すると、ドデカノール含量を増やすと、多核のミセルを形成することも判明した。 第IV、V章では、ひも状ミセルの広帯域線形粘弾性の研究について述べた。まず、第IV章で、そのための測定装置の製作、校正、解析法について述べた。レーザーパーティクルトラッキング(LPT)法は高周波数域のデータを得ることができるが、測定結果の信頼性が低かった。本研究では、Langvin方程式とレーザー強度の揺らぎの補正を取り入れた理論値で校正することで正確な装置定数を得た。これにより求められたひも状ミセル水溶液の線形粘弾性は、$\omega \leq 500 \text{ s}^{-1}$の周波数域では他の測定と一致する結果を得ることができた。また、それ以上の周波数域でも高分子系の粘弾性理論から考えると定量的に妥当な測定結果が得られた。 第V章では、上記のLPT法を用いて得られた広帯域($10^{-1} \leq \omega / \text{s}^{-1} \leq 3 \times 10^4$)の線形粘弾性より、非イオン性およびカチオン性界面活性剤が形成するひも状ミセルのダイナミクスと高分子系との類似性について述べた。ひも状ミセルの線形粘弾性は高分子系で用いられるRouseモデルおよび管モデルと比較を行うことにより、モル質量を見積ることができた。このモル質量は、光散乱法によって決定されているものと一致し、ひも状ミセルのダイナミクスが高分子系と同様であることが示唆された。また、低周波数域での終端緩和がミセルの寿命に支配されている系についても、からみ合いの挙動や、さらに高周波数域のべき乗則緩和の挙動は、全て高分子のダイナミクスと同様であると考えて矛盾がなかった。	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (守 島 健)			
論文審査担当者	(職)		氏 名
	主 査	教授	佐藤 尚弘
	副 査	教授	井上 正志
	副 査	教授	今田 勝巳

論文審査の結果の要旨

低分子や高分子の界面活性剤が水溶液中で形成するミセルは、様々な用途に利用されているが、界面活性剤や添加剤の濃度に伴って構造が変化するために、その構造とダイナミクスの詳細な特性化が困難なコロイド系である。したがって、コロイド系の主要な特性化手法である散乱法やレオロジー測定を、構造が溶液条件に依存するミセル系に適用しようとするとき、解決しなければならない様々な問題が存在する。本研究では、そのような測定上の問題点を解決する特性化手法の確立を目的とし、光散乱とレオロジーの測定と測定結果の解析の方法論の確立を目指した。

1) 臨界ミセル濃度 (CMC) 近傍において、疎水性物質 (1-ドデカノール) を内包した低分子界面活性剤ミセルの構造を光散乱法により調べた。疎水性物質内包ミセルは CMC 近傍において散乱強度が増大することが知られている。この原因は、CMC 近傍においてミセルが減少し、ミセルに内包できない疎水性物質が巨大コロイドを形成するためだと考えられており、この強い散乱光のため、主成分であるミセルの特性化が困難であった。本研究では、動的、静的光散乱の測定結果を複合的に解析し、巨大コロイドと球状ミセルのそれぞれについての特性化を行うことに成功した。その結果、巨大コロイドはその重量分率が非常に低いことがわかった。また、疎水性物質を内包した球状ミセルの会合数やサイズは、CMC 近傍においても通常の会合-解離平衡の理論で説明できることを実証した。

2) 両親媒性交互共重合体とドデカノールの混合水溶液中で形成される、疎水性物質内包花形ミセルの構造を光散乱法と小角 X 線散乱法 (SAXS) を組み合わせて研究した。両測定法から得られた広い散乱波数にわたる散乱関数は、ループ鎖と疎水性コアのみから形成される単核の花形ミセルモデルでは説明することができず、ドデカノールが花形ミセルのループ鎖と疎水性コアの中間の疎水基と高分子主鎖が混在する領域に存在し、かつドデカノール含量を増やすと、単核から多核のミセルに転移することを見出した。

3) レーザーパーティクルトラッキング (LPT) 法を利用した測定装置を製作し、そのデータ解析法を確立した。この装置を利用して求めた広い周波数にわたるひも状ミセル水溶液の線形粘弾性は、高分子系のダイナミクス理論を利用して解析され、ひも状ミセルのモル質量や剛直性などの特性化が行えることを実証した。

以上の成果は、低分子および高分子の界面活性剤が水溶液中で形成する種々のミセルの構造とダイナミクスを詳細に特性化する方法論の確立に貢献した。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られる。