

論文内容要旨（和文）

氏 名 坂井 隆也 

論 文 題 目 水中でプレミセルを形成する界面活性剤の会合挙動に関する研究

界面活性剤は、水中で濃度の増加に伴いミセルを初めとする様々な形状の会合体を自発的に形成する。この自発的な構造体の形成やその形状の多様性、そして会合体形成による水溶液物性の劇的な変化は、古くから研究の対象となってきた。しかし、未だ詳細な知見が得られていない会合体も存在する。プレミセルの存在は、表面張力曲線やNMRのピーク位置などが、臨界ミセル形成濃度(cmc)より低濃度域で異常な変化をする時の説明として古くから用いられ、それは会合数が数個程度の小さな会合体であると言われてきた。しかし、その形状、特性、生成メカニズムは未知のままである。一方、ベシクルは非常に研究例の多い会合体であり、その構造も明らかにされている。それにも関わらず、ベシクル自体が熱力学的安定な会合体であるか否かの議論が続いている等、その形成挙動の理解には未だ課題が多い。本研究では、それぞれ異なる分子構造を有する3種の界面活性剤が、cmc以下の低濃度水溶液中で「プレミセル」を形成することを明確にするとともに、一般的な界面活性剤水溶液では見ることができない、濃度増加に伴う特異な会合挙動について詳細な検討を行った。また、「プレミセル」と「ベシクル」との関係性について言及した。

本論文は以下の5章から構成される。

1章では、界面活性剤の水中での会合挙動に関する研究の重要性、プレミセルおよびベシクルの研究背景、および本論文の構成を述べた。

2章では、ノニオン性界面活性剤、脂肪酸*N*-メチルエタノールアミドの水中での会合挙動について述べた。cmc以下の希薄溶液中におけるプレミセルの自発的な形成を確認した。しかしプレミセルは油溶性色素を可溶化することはできず、その特性はミセルとは大きく異なることを明らかにした。

3章では、カチオン性界面活性剤、ベヘニン酸 *N*, *N*-ジメチルアミノプロピルアミド塩酸塩の水中での会合挙動について述べた。この界面活性剤はC22という通常では考えられないほど長い疎水基を有しているにも関わらず、より短い疎水基を有する同一界面活性剤よりも優れた水溶性を示した。また、通常の界面活性剤の会合挙動はクラフト点以上の温度域で起こる現象であるが、クラフト点以下の温度域でも濃度増加に伴う構造転移を起こした。cmc以下の濃度に存在する「ミセル様の特性を持たないプレミセル」は、ユニラメラベシクルであることを確認し、cmc以上に見られるミセル様の特性を有する会合体も、ミセルではなく、マルチラメラ構造を有する巨大会合体であることを示した。これらの結果から、プレミセルはミセルへの成長過程の小さい会合体に限られることなく、巨大かつミセルより高次の会合体もあり得ることを実証した。

4章では、アニオン性界面活性剤、モノデシルリン酸エステル塩の会合挙動について述べた。この界面活性剤は、通常の界面活性剤同様C12の疎水基を有するが、水中での会合挙動は極めて特異的である。溶解度の理論にそぐわない水への溶解挙動（一度析出した沈殿が、濃度増加とともに再溶解する）、モノアルキル型界面活性剤でありながら、ジアルキル型のような会合特性（ベシクル形成など）などが報告されてきたが、それらの水中での溶解／会合挙動は未だ体系的に説明されてこなかった。本章では、この特性を濃度増加に伴う一連の会合状態変化という視点から詳細に述べた。この系においてもプレミセルは小さな会合体ではなく、数ミクロンにもおよぶ管状ベシクルであり、この管状ベシクルの凝集体が低濃度域で見られる沈殿であることを示した。また、さらに高濃度域にあるcmcでは、ベシクル-ミセル転移が起こり、最終的には均一なミセル溶液を形成した。この会合挙動の起源は、この界面活性剤が水溶液中に形成する複雑な化学平衡により、界面活性剤の一部が非常に疎水的なダイマーを形成した結果、「疑似2成分混合界面活性剤系」を構築することにあることを述べた。

5章では、3章から5章の結論として、本論文通じて理解できるプレミセルを形成する界面活性剤が示す水中での会合挙動について総括した。

学位論文の審査及び学力確認の結果の要旨

平成 25 年 2 月 7 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

論文博士論文審査委員会

主査	野々村 美宗	
副査	高橋 幸司	
副査	木俣 光正	
副査		
副査		

学位論文の審査及び学力確認の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

氏 名 坂井 隆也

2. 論文題目（外国語の場合は，その和訳を併記する。）

Study on Aggregation Behavior of Surfactants That Form Premicelles in
Water
水中でプレミセルを形成する界面活性剤の会合挙動に関する研究

3. 審査年月日

論 文 審 査 平成 25 年 2 月 1 日 ～ 平成 25 年 2 月 7 日

論文公聴会 平成 25 年 2 月 7 日

場 所 工学部 3 号館 2307 号室

学 力 確 認 平成 25 年 2 月 7 日

4. 学位論文の審査及び学力確認の結果（「合格」・「不合格」で記入する。）

(1) 学位論文審査 合 格

(2) 学 力 確 認 合 格

5. 学位論文の審査結果の要旨（1,200 字程度）

別紙のとおり

6. 学力確認の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

氏 名 坂井 隆也

学位論文の審査結果の要旨

界面活性剤は、水中で濃度の増加に伴いミセルを初めとする様々な形状の会合体を自発的に形成する。この自発的な構造体の形成やその形状の多様性、そして会合体形成による水溶液物性の劇的な変化は、古くから研究の対象となってきた。しかし、未だ詳細な知見が得られていない会合体も存在する。プレミセルとは会合数が数個程度の小さな会合体であると言われてきた。本研究では、それぞれ異なる分子構造を有する3種の界面活性剤が、cmc以下の低濃度水溶液中で「プレミセル」を形成することを明確にするとともに、濃度増加に伴う特異な会合挙動について検討した。また、「プレミセル」と「ベシクル」との関係について言及した。本論文は以下の5章から構成される。

1章では、界面活性剤の水中での会合挙動に関する研究の重要性、プレミセルおよびベシクルの研究背景、および本論文の構成を述べた。

2章では、ノニオン性界面活性剤、脂肪酸*N*-メチルエタノールアミドの水中での会合挙動について述べた。cmc以下の希薄溶液中におけるプレミセルの自発的な形成を確認した。しかしプレミセルは油溶性色素を可溶化することはできず、その特性はミセルとは大きく異なることを明らかにした。

3章では、カチオン性界面活性剤、ベヘニン酸 *N*, *N*-ジメチルアミノプロピルアミド塩酸塩の会合挙動について述べた。この界面活性剤は長い疎水基を有しているにも関わらず、優れた水溶性を示した。また、クラフト点以下の温度域でも濃度増加に伴う構造転移を起こした。cmc以下の濃度に存在する「ミセル様の特性を持たないプレミセル」は、ユニラメラベシクルであることを確認し、cmc以上に見られるミセル様の特性を有する会合体も、マルチラメラ構造を有する巨大会合体であることを示した。これらの結果から、プレミセルは巨大かつミセルより高次の会合体もあり得ることを示した。

4章では、アニオン性界面活性剤、モノデシルリン酸エステル塩の会合挙動について述べた。この界面活性剤は、水中での会合挙動は極めて特異的である。溶解度の理論にそぐわない水への溶解挙動やベシクル形成などが報告されてきたが、溶解/会合挙動は未だ体系的に説明されてこなかった。本章では、この特性を濃度増加に伴う一連の会合状態変化という視点から述べた。この系においてもプレミセルは小さな会合体ではなく、数ミクロンにもおよぶ管状ベシクルであり、この管状ベシクルの凝集体が低濃度域で見られる沈殿であることを示した。また、さらに高濃度域にあるcmcでは、ベシクル-ミセル転移が起こり、最終的には均一なミセル溶液を形成した。この会合挙動の起源は、界面活性剤の一部が疎水的ダイマーを形成し、「擬似2成分混合界面活性剤系」を構築することにあることを述べた。

5章では、2章から4章の結論として、本論文通じて理解できるプレミセルを形成する界面活性剤が示す水中での会合挙動について総括した。

坂井氏は界面活性剤の会合挙動について4報の筆頭著者論文を含む16報の原著論文で発表している。本学位論文はこれらの原著論文で発表した内容に基づいている。また、6件の国際会議及び43件の登録特許に名を連ねており、博士(工学)として十分な実績を残していることから、本学位論文を合格とした。

学力確認の結果の要旨

本論文博士論文審査委員会では博士論文の専攻分野のうち物理化学・界面化学について口頭試問を行った。また、外国語科目については英語論文の読解と解説の試験を行い、十分な学力を有することを確認した。そこで、学力確認についても合格とした。