

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 12869 号
------	---------------

氏 名 武田 康助

論文題目

Molecular Behavior of Surfactants in Structural Formation of Low-Water Content Lamellae and Solubilization Phenomena of Mixed Micelles

(含水ラメラの構造形成および混合ミセルの可溶化現象における界面活性剤分子の分子挙動)

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	岡崎 進
委員	名古屋大学	教授	関 隆広
委員	大阪大学	教授	松林 伸幸
委員	名古屋大学	准教授	篠田 渉

論文審査の結果の要旨

武田康助君提出の論文「Molecular Behavior of Surfactants in Structural Formation of Low-Water Content Lamellae and Solubilization Phenomena of Mixed Micelles (含水ラメラの構造形成および混合ミセルの可溶化現象における界面活性剤分子の分子挙動)」は、界面活性剤として工業的に広く利用されている linear alkylbenzene sulfonate(LAS) および sodium dodecyl sulfate(SDS)/octaethylene glycol monododecyl ether(C12E8)混合系に注目し、X線散乱実験や分子動力学 (MD) 計算を用いて、これらが水溶液中で構成するラメラ構造と球状ミセルの構造を微視的に明らかにしている。その上で、これらの構造中における界面活性剤分子の動的挙動や難溶性溶質の可溶化現象の分子機構を明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

General Introductionでは、界面活性剤が作るラメラ構造やミセル構造に対する実験的、計算科学的取扱いの歴史や現状について述べ、その問題点や課題を明らかにした上で、本研究の目的を述べている。

第1章では、X線散乱実験と分子動力学計算を組み合わせて用いることにより、LASが常温で生成する結晶相の構造を詳細に検討している。まず、X線散乱実験からの構造因子といくつかの候補構造に対して実行したMD計算から求めた周期ラメラ周期距離の比較から、結晶相におけるラメラ層間の水はLAS分子あたり1個、つまり1水和物であることを明らかにしている。その上で、高温においてラメラ構造は1水和物の結晶相から1水和物のまま傾斜ゲル相へ構造転移を起こし、さらに高温では4水和物の液晶相へと変化することを明らかにし、その詳細構造を求めている。従来、LASは結晶相から液晶相へと直接転移すると信じられてきており、実験で液晶相であるとされていた相は傾斜ゲル相であることを本研究において初めて明らかにした。

第2章では、第1章で明らかにした結晶相、傾斜ゲル相、液晶相のラメラ構造中における界面活性剤分子や配位水の動的性質について詳細に解析を加えている。液晶相においては、LAS分子は他の界面活性剤分子と同程度の速い面内並進拡散を示す一方で、傾斜ゲル相、結晶相において拡散係数は極端に遅く、計算からは測定不能であった。また、分子内構造緩和は注目するLAS分子の運動の自由度に依存するが、一般に結晶相、傾斜ゲル相では遅く、液晶相では速い。また、液晶相においては鎖全体の配向は保たれているものの、LAS分子アルキル鎖の個々のゴーシュ・トランス転移は相当に速いことを明らかにした。このことは、アルキル鎖のゴーシュ・トランス転移が液晶相から傾斜ゲル相等への転移のひとつの因子であることを示す重要な知見である。

第3章では、様々な比率でのSDS/C12E8混合ミセルに対してMD計算を行い、混合ミセル中の親水基や疎水基、対イオンや溶媒である水の分布など、ミセル構造を詳細に明らかにしている。その上で、熱力学的積分法により6種類の難溶性溶質に対して水相からミセル内部に至る自由エネルギープロフィールを求め、混合ミセル構造と可溶化能について検討し、工業的に界面張力や臨界ミセル濃度の調整のために行う界面活性剤の混合は、低分子の溶質であれば可溶化能に大きくは影響しないことを明らかにしている。

Conclusionでは、本研究の結論を与えている。

以上を要するに、本論文では界面活性剤が形成するラメラ構造やミセル構造を微視的に明らかにし、またその中で界面活性剤分子の動的挙動を詳細に明らかにしている。そして、沈殿の回避や洗剤能の維持など工業的に重要な因子とこれらの分子論的挙動との関係にも論及を進めるなど、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である武田康助君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。