

氏名	野中 元
学位(専攻分野)	博士 (エネルギー科学)
学位記番号	論エネ博第3号
学位授与の日付	平成11年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文題目	Behavior and Utilization of Sodium Dioleoyl Phosphate Microemulsions (ジオレイルリン酸ナトリウムマイクロエマルジョンの挙動と利用)

(主査)

論文調査委員 教授 原田 誠 教授 尾形幸生 教授 八尾 健

## 論文内容の要旨

従来多用されてきた界面活性剤から構成されるマイクロエマルジョンは、たとえば超微粒子の調製などの応用問題には適しておらず、応用の目的に向けて、マイクロエマルジョン中の分子集合体を仕立てあげることが必要である。本論文は、新規界面活性剤ジオレイルリン酸ナトリウム (SDOLP) から構成されたマイクロエマルジョン系を選択して、この系のとる静的、動的挙動を調べ、この系が超微粒子調製などの目的に適合したものであることを示したもので、5章からなる。

第1章は序論である。汎用の界面活性剤からなるマイクロエマルジョンにおける分子集合体組織の形成、相構造に関する既往の研究を概観し、本論文の目的を述べている。超微粒子調製などの応用には、孤立性の高い分子集合体組織をもつマイクロエマルジョンが必要なこと、そのためには、分子集合体界面層が変形しにくい界面活性剤を選択すべきであること、SDOLPは疎水基内部にシス型の二重結合をもつため、この目的に適合する可能性が高いことを推論している。

第2章は、SDOLP/n-ヘプタン系マイクロエマルジョンの静的挙動をまとめたものである。SDOLPは球状の分子集合体組織を自発形成させることを先ず示し、この集合体は孤立性の高い剛体球に近いことを、マイクロエマルジョン粘度の集合体存在密度依存性、および、電気伝導に対するパーコレーションの有無などの実験結果から明らかにしている。この孤立性はSDOLP疎水基で覆われた分子集合体界面層の変形のしにくさに起因することを指摘した。また、SDOLPマイクロエマルジョン系の相図は、汎用の界面活性剤から構成されたマイクロエマルジョンに比べて遥かに単純になるが、この理由を孤立性の高い分子集合体の形成に求めている。

第3章では、SDOLPと汎用の界面活性剤ジ(2エチルヘキシル)スルフォコハク酸ナトリウム (AOT) とからなるマイクロエマルジョン系の動的挙動を明らかにしている。このマイクロエマルジョンとバルクの水溶液からなる2相系を対象として、溶質(トリプトファン、2-2ピピリジルルテニウムイオンなど)を分子集合体へ可溶化させたときの溶質の移動速度を実測した。SDOLP系における移動速度は、汎用のAOT系のそれに比べて、3-4桁低下することを示し、これが孤立性の高いSDOLP分子集合体の特性であることを明らかにした。また、溶質の移動速度は溶質の種類によって大きく変わることから、SDOLP系マイクロエマルジョンを用いて、速度差に基づく効果的な物質分離系を構築できる可能性があることを示した。

第3章の後半では、溶質がSDOLP/AOTから構成された分子集合体の間で交換される速度を、時間分解型蛍光緩和法によって明らかにしている。溶質交換速度は、SDOLPのAOTに対する比率を増大させても、大きくは変わらない。この結果を第3章前半の結果と照合させて、分子集合体組織界面層に溶質が透過できる程度の開口部が発生し、これを通して溶質が移動すること、このため溶質移動は開口部の形成過程によって律速されることを明らかにした。

第4章は、SDOLPマイクロエマルジョンを金超微粒子調製に応用した結果をまとめたものである。SDOLP分子集合体内部に塩化金酸ナトリウムを可溶化させて、紫外線を照射すると、金の超微粒子が形成される。粒子の径が小さい段階では、粒子成長は、分子集合体間で粒子移動が容易に進むため、迅速である。しかし、ある限界径を越えると、粒子成長は著しく

遅くなることを示し、この限界径とSDOLP分子集合体組織との関係を明らかにした。この限界径に至るまでに、ドデカンチオールを系に添加して、粒子成長を止めると、鋭い粒子径分布をもつ金超微粒子が調製できることを示している。

第5章は結論である。SDOLP系マイクロエマルジョンの静的、動的挙動にかかわる結果をまとめ、この結果の応用について展望している。

### 論文審査の結果の要旨

分子集合体を機能的物質分離や材料調製に応用することは、エネルギーの有効利用の観点から重要であるが、分子集合体をこの応用に向けて仕立て上げることが必要である。本論文は、マイクロエマルジョンにおいて生成する分子集合体に焦点をあて、物質分離、超微粒子調製に向けた分子集合体の構成問題にかかわる基礎的研究の成果をまとめたもので、得られた主な成果は以下のとおりである。

1) 界面活性剤ジオレイルリン酸ナトリウム (SDOLP) は孤立性の高い球状の分子集合体を形成することを示し、この孤立性はSDOLP疎水基で覆われた分子集合体組織界面層の変形のしにくさによることを明らかにした。また、SDOLPマイクロエマルジョンは、汎用の界面活性剤のそれに比べて遥かに単純な相図を与えることを示し、これが上述のSDOLP分子集合体の特性によることを明らかにした。

2) マイクロエマルジョンとバルク水溶液 2 相系における溶質の移動速度を実測し、SDOLPマイクロエマルジョン系における速度は汎用界面活性剤系のそれに比べて3-4桁低下すること、ならびに溶質の種類によって大きな速度差が生じることを明らかにし、この速度差に基づく選択的物質分離の可能性を示した。

3) SDOLPと汎用界面活性剤とからなる分子集合体の間で溶質が交換される過程は、溶質が通過できる程度の開口部が分子集合体組織表面に発生する過程によって律速されることを明らかにした。

4) SDOLP分子集合体における金超微粒子の成長機構を解明し、粒子サイズが小さい段階においては、分子集合体間の粒子交換速度が速いために、迅速な粒子成長が観測されるが、ある限界径以上では、粒子成長が著しく低下することを示した。この結果を応用して、粒子径分布の鋭い金超微粒子の調製に成功した。

以上要するに、本論文は、SDOLP系マイクロエマルジョンの静的、動的挙動を解明して、これを超微粒子調製問題などに応用したもので、エネルギー物質科学の展開に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成11年2月12日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果、合格と認めた。