

氏名	高階 志保
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第3900号
学位授与の日付	平成21年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	W/Oマイクロエマルジョンの安定性に及ぼす対イオンの 親水基間静電反発遮蔽効果の影響
論文審査委員	准教授 押谷 潤 教授 後藤 邦彰 教授 田中 秀雄

学位論文内容の要旨

本論文では、W/Oマイクロエマルジョンの産業利用促進を図る上で、対イオンの親水基間静電反発遮蔽効果がW/Oマイクロエマルジョンの安定性制御と高濃度の電解質を含有するW/Oマイクロエマルジョンの調製において重要な役割を果たすことを明らかにした。

まず、対イオンの種類による静電遮蔽効果の違いに着目し、臨界ミセル濃度CMCおよび対イオン結合度から各対イオンの静電遮蔽効果の強弱の推測を試み、界面活性剤AOTの親水基に対する静電遮蔽効果の強弱が $H^+ \ll Li^+ < Na^+ < Cs^+ \leq Rb^+ \leq K^+$ の順であることを示した。

次に、 H^+ もしくは Na^+ を対イオンとして持つH-AOTとNa-AOTを界面活性剤として用い、それらの混合割合を変えることで静電遮蔽効果を変化させW/Oマイクロエマルジョンの相挙動とサイズ変化を検討し、静電遮蔽効果が弱くなるにつれてW/Oマイクロエマルジョン領域、相転移領域、相分離領域へと相挙動が移行し、W/Oマイクロエマルジョン領域では対イオンによる静電遮蔽効果が弱まるとW/Oマイクロエマルジョンのサイズが増加することを示した。静電遮蔽効果の強弱はW/Oマイクロエマルジョンの時間安定性にも大きな影響を及ぼし、静電遮蔽効果が強いほど相分離を生じることなく単相のW/Oマイクロエマルジョンを維持する時間が長いことを明らかにした。

さらに、あらかじめAOTが持つ対イオンの他にW/Oマイクロエマルジョン調製時に用いる電解質水溶液に含まれるイオンも対イオンとして静電遮蔽効果を担うかどうかを検討した。その結果、W/Oマイクロエマルジョンの安定性は、AOTの対イオンと電解質由来の対イオンの両方を考慮した静電遮蔽効果の強弱によって変化すること、両対イオンの交換率を推算可能であること、W/Oマイクロエマルジョンの安定性は上に示した各対イオンの静電遮蔽効果の強弱の順と相関があること、静電遮蔽効果が強すぎても弱すぎても相分離が起こることを明らかにした。特筆すべき事項として、静電遮蔽効果が弱いH-AOTを用いた系では、 2.8 mol/dm^3 以上の高濃度の電解質を含有するW/Oマイクロエマルジョンの調製が可能であることが挙げられる。

また、一般的にW/Oマイクロエマルジョンの水相のpH測定に用いられる蛍光物質ピラニンの吸光度に対する対イオンの影響を検討し、pH以外の要因として水相内の高濃度の対イオンの存在によって吸光度が変化することを示した。本結果は、ピラニンのように水溶液中での性質の変化を利用してW/Oマイクロエマルジョン内水相の特性を測定する手法を利用する際は、対イオンの存在とその影響を考慮する必要があることを示している。

以上の通り、対イオンがW/Oマイクロエマルジョンの安定性に大きな影響を与えることを明らかにすると共に、対イオンを変化させて親水基間の静電反発遮蔽効果を制御することで、これまで困難であった高濃度の電解質を含有するW/Oマイクロエマルジョンの調製が可能であることを示した。これら得られた成果により、対イオンの静電遮蔽効果を考慮することでナノ粒子の合成、酵素反応、DDSなどにおけるW/Oマイクロエマルジョンの産業利用のさらなる促進が期待される。

論文審査結果の要旨

本論文では、界面活性剤を用いて微小な水相を油相中に安定に分散させた系である W/O マイクロエマルションのナノ粒子合成、酵素反応、DDS など様々な産業分野での応用利用の促進に向け、W/O マイクロエマルションの安定性の支配因子として対イオンの親水基間静電反発遮蔽効果に注目し、その安定性と静電遮蔽効果の関係の解明と高濃度の電解質を含有する W/O マイクロエマルションの調製手法の検討を目的としている。

この目的に対し実験的検討を行い、まず、対イオンの種類による静電遮蔽効果の違いに着目し、臨界ミセル濃度 CMC および対イオン結合度から各対イオンの静電遮蔽効果の強弱の推測を試み、界面活性剤 AOT の親水基に対する静電遮蔽効果の強弱が $H^+ \ll Li^+ < Na^+ < Cs^+ \leq Rb^+ \leq K^+$ の順であることを示した。次に、 H^+ もしくは Na^+ を対イオンとして持つ H-AOT と Na-AOT を界面活性剤として用い、それらの混合割合を変えることで静電遮蔽効果を変化させ W/O マイクロエマルションの相挙動とサイズ変化を検討し、静電遮蔽効果が弱くなるにつれて W/O マイクロエマルション領域、相転移領域、相分離領域へと相挙動が移行し、W/O マイクロエマルション領域では対イオンによる静電遮蔽効果が弱まると W/O マイクロエマルションのサイズが増加することを示した。静電遮蔽効果の強弱は W/O マイクロエマルションの時間安定性にも大きな影響を及ぼし、静電遮蔽効果が強いほど相分離を生じることなく単相の W/O マイクロエマルションを維持する時間が長いことを明らかにした。さらに、あらかじめ AOT が持つ対イオンの他に W/O マイクロエマルション調製時に用いる電解質水溶液に含まれるイオンも対イオンとして静電遮蔽効果を担うかどうかを検討した。その結果、W/O マイクロエマルションの安定性は、AOT の対イオンと電解質由来の対イオンの両方を考慮した静電遮蔽効果の強弱によって変化すること、両対イオンの交換率を推算可能であること、W/O マイクロエマルションの安定性は上に示した各対イオンの静電遮蔽効果の強弱の順と相関があること、静電遮蔽効果が強すぎても弱すぎても相分離が起こることを明らかにした。特質すべき事項として、静電遮蔽効果が弱い H-AOT を用いた系では、 2.8 mol/dm^3 以上の高濃度の電解質を含有する W/O マイクロエマルションの調製が可能であることが挙げられる。また、一般的に W/O マイクロエマルションの水相の pH 測定に用いられる蛍光物質ピラニンの吸光度に対する対イオンの影響を検討し、pH 以外の要因として水相内の高濃度の対イオンの存在によって吸光度が変化することを示した。本結果は、ピラニンのように水溶液中での性質の変化を利用して W/O マイクロエマルション内水相の特性を測定する手法を利用する際は、対イオンの存在とその影響を考慮する必要があることを示した。

これらの結果、対イオンが W/O マイクロエマルションの安定性に大きな影響を与えることが明らかになる共に、対イオンを変化させて親水基間の静電反発遮蔽効果を制御することで、これまで困難であった高濃度の電解質を含有する W/O マイクロエマルションの調製が可能であることが示された点で学術的に興味深い。得られた成果は AOT 以外の界面活性剤を用いた W/O マイクロエマルションにも適用可能と考えられ、対イオンの静電遮蔽効果を考慮することでナノ粒子の合成、酵素反応、DDS などにおける W/O マイクロエマルションの産業利用のさらなる促進が期待される。以上により、本論文は博士（工学）に十分値するものと判定される。