

2004年 1月 9日

機能材料工学専攻	学籍番号	995012
申請者氏名	呉 華偉	

指導教官氏名	伊藤 浩一
	竹市 力

論 文 要 旨(博士)

論文題目	Micellar Polymerization of Cationic Surfactant Monomers and Characteristic Behavior of the Derived Polymers (カチオン性界面活性モノマーのミセル重合と生成ポリマーの特異的挙動)
------	---

$\omega$  末端にカチオン種を含む一連のテール型カチオン性界面活性モノマー (1) (ST-C<sub>m</sub>-AB, m=5, 7, 9、ST はスチリル基、C<sub>m</sub> はスチレンの 4-位置のアルキレン鎖、AB は臭化アルキルトリメチルアンモニウムである。) が新規カチオン性重合可能な界面活性剤として合成された。それらの基本的物理化学的性質、例えば、臨界ミセル濃度 (cmc) 及び各ミセルの重量平均会合数 ( $N_{w(agg)}$ ) が 25 °C 水溶液中で、静的光散乱法によって測定された。テール型界面活性モノマーの cmc 測定値は、対応するヘッド型カチオン性型界面活性モノマー (2) ST-C<sub>1</sub>-AC-C<sub>m</sub> より 2 けた小さい。ST-C<sub>m</sub>-AB の  $N_{w(agg)}$  は m=5 で 68, m=7 で 156, m=9 で 413 であった。

ST-C<sub>7</sub>-AB のラジカル単独重合は、水中でミセルの組織化によって、急速に進行し、対応するカチオン性両親媒性高分子電解質が得られた。この得られる高分子電解質は 25 °C、0.1N NaCl 溶液中、光散乱法によって、 $M_w = 3.63 \times 10^6$  および  $R_h = 23 \text{ nm}$  が測定された。ST-C<sub>m</sub>-AB とスチレンのエマルジョン共重合は、同様に速く進行し、非常に安定なカチオン性ラテックス粒子 (直径は 30-60 nm) が得られた。

カチオン性両親媒性高分子 poly(ST-C<sub>7</sub>-AB) は水中で単分子ミセル状構造を形成するようである。有機低分子と両親媒性高分子電解質間 poly(ST-C<sub>m</sub>-AB) の相互作用は 20 °C の D<sub>2</sub>O 中で <sup>1</sup>H NMR 分光分析によって調べられた。脂肪族のマレイン酸ナトリウム (MAS) 及び立体異性体のフマル酸ナトリウム

(FAS) と芳香族の安息香酸ナトリウム (NaB)、フタル酸水素カリウム (PHK)、サリチル酸ナトリウム (NaSa) が低分子として、高分子電解質の水溶液に添加され、 $^1\text{H}$ NMR の測定が行われた。両親媒性高分子電解質 poly(ST-C<sub>7</sub>-AB) は有効なホスト分子として、芳香族の NaB, PHK, 及び NaSa からの疎水性対イオンを強く捕えるが、脂肪族の MAS 及び FAS からの疎水性対イオンを捕えない。水中で芳香族の疎水性対イオンの  $^1\text{H}$ NMR シグナルは両親媒性高分子電解質の存在によって、高磁場に著しくシフトし、ブロード化する。高分子電解質による疎水性対イオンの捕獲は、それら間の静電作用及び疎水性相互作用に起因すると考えられる。 [PHK]/[P(ST-C<sub>7</sub>-AB)]=1.0 では、高分子電解質鎖と強く結合される約 38% の PHK 分子と 62% の自由 PHK 分子が動的平衡にある。さらに、高分子電解質鎖周辺に強く捕獲された PHK と NaSa の対イオンは高分子電解質分子間の会合を促進する。そして、動的散乱測定により、poly(ST-C<sub>7</sub>-AB) ミセルと poly(ST-C<sub>7</sub>-AB)/PHK コンプレックスは、それぞれ流体力学的半径  $16 \pm 1 \text{ nm}$  と  $32 \pm 1 \text{ nm}$  のサイズを温度 ( $\leq 60^\circ\text{C}$ ) によらず保つことが観察された。Poly(ST-C<sub>7</sub>-AB) の会合と解離は、ゲスト分子 PHK の添加や pH の調節など外部の条件によって誘発することができる。このような特異的な相互作用は、両親媒性高分子電解質と芳香族酸塩の適切な組み合わせより、超分子構造の構築の設計法として期待される。