

氏名	Sehgal Pankaj		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	第4258号		
学位授与年月日	平成15年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条1項該当		
学位論文名	The Behaviors of Surfactants and Phospholipids Binary Mixtures at an Air-Water Interface and in the Aqueous Bulk Phase (水相表面および水相中での界面活性剤とリン脂質2成分の混合系の挙動)		
論文審査委員	主査教授 市村 彰 男	副主査教授 築部 浩	
	副主査 助教授 土江 秀 和	副主査 助教授 田中 礼 二	

論文内容の要旨

リン脂質は生体膜を構成する主成分であり、水溶液中に分散させると2分子膜を形成する。一方、界面活性剤は水溶液中ではミセルを形成し、リン脂質をその中に溶かし込み、混合ミセルとなりやすい。本論文では、hexadecyltrimethylammonium bromide(HTAB), sodium dodecyl sulfate (SDS), dimethyldodecylammoniopropanesulfonate(DPS)などの界面活性剤と、代表的なリン脂質であるL- α -phosphatidylcholine(PC), 1,2-didecanoyl-sn-glycero-3-phosphocholine(DPC), 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine(PPC)との、水相表面および水相バルク中における相互作用を、それぞれ界面張力測定およびピレンをプローブとする蛍光光度測定や電気伝導度測定によって詳細に調べた。その結果、リン脂質が共存することで界面活性剤の凝集プロセスに大きな変化が生じることが判った。リン脂質の濃度を一定にして界面活性剤の濃度を变化した場合、その凝集プロセスは、リン脂質2分子膜の界面活性剤による溶解が開始される濃度 C_1 と溶解が完了する濃度 C_2 によって特徴づけられた。また、それら界面活性剤の臨界ミセル濃度以上の領域では、界面活性剤が過剰であるにもかかわらず、ミセルの性質は各リン脂質の存在によって明らかに影響されたが、その影響はリン脂質の濃度にはあまり依存しなかった。

本論文では、両性イオン界面活性剤と短鎖のリン脂質の2成分混合系の相互作用も、水相表面および水相バルク中で、混合比を変えて研究した。この研究では、水相表面における各成分の最大界面過剰量(Γ_{max})や1分子当たりの最小占有面積(A_{min})および界面吸着標準自由エネルギー(ΔG_{ad}°)、そしてミセル形成の標準自由エネルギー(ΔG_m°)などの各種熱力学的パラメーターを決定し、混合系の相互作用を定量的に調べた。さらに、得られた混合ミセルの臨界ミセル濃度より、ミセル中における各成分のモル分率や成分間の相互作用パラメーター(β)を、Clintの理論、正則溶液論、Motomura式などから決定し、理想混合系からのズレを議論した。一方、水相表面での各成分間の相互作用パラメーター(β°)は、ある一定の界面張力に達するのに必要な混合物濃度から、正則溶液論を用いて同様に決定した。

論文審査の結果の要旨

生体膜の主成分であるリン脂質は炭素鎖を2本有する両親媒性物質であり、炭素鎖が C_{10} を超えるものは水溶液中で2分子膜のベシクルを形成し溶解している。また、比較的水に溶けやすい炭素鎖の短いリン脂質は、濃度の増加とともにミセルを形成する。このように多様な凝集体を形成するリン脂質溶液に、炭素鎖が一本の界面活性剤を加え、凝集体の熱力学的性質や構造がどのように変化するかを調べることは、自然界に多数存在するコロイド粒子の特異的性質を理解するうえで大変重要である。また、医薬、化粧品、

洗剤などの工業分野で広範な応用が期待されるコロイド粒子の制御の基礎的研究としても、その意義は大きい。本論文では、長鎖のリン脂質と界面活性剤、および短鎖のリン脂質と界面活性剤の相互作用が詳細に研究された。

まず、長鎖のリン脂質と界面活性剤の混合系では、三つの代表的なリン脂質と界面活性剤hexadecyltrimethylammonium bromide, sodium dodecyl sulfate, dimethyldodecylammoniopropanesulfonate (DPS)との相互作用が、水相表面および水相バルク中で研究された。水相表面の研究には界面張力測定法が、バルク中には主としてピレンをプローブとする蛍光光度測定法が用いられた。その結果、リン脂質の共存によって、界面活性剤の凝集プロセスが大きく影響されることが判った。それぞれの系で違いはあるが、多くの場合、界面活性剤によるリン脂質2分子膜の溶解が開始される濃度 C_1 と、溶解が完了する濃度 C_2 によって凝集プロセスが特徴づけられた。また、それらの臨界ミセル濃度以上の領域では、界面活性剤が過剰であるにもかかわらず、ミセルの性質は各リン脂質の存在によって明らかに影響されたが、その影響はリン脂質の濃度にはあまり依存しないという、非常に興味深い結果が得られた。

短鎖のリン脂質と界面活性剤の系では、 C_7 のリン脂質と双性イオン界面活性剤DPSの相互作用が研究され、水相表面吸着に関する各種熱力学的パラメーターが決定された。またバルク相中における混合ミセル形成の標準自由エネルギーも決定され、相互作用の強さが議論された。ミセル中における相互作用パラメーターも、正則溶液論に基づき決定され、理想混合系からのズレが議論された。結果は非常に興味深く、水相表面でもバルク相ミセル中でも、この混合は理想的ではなく、お互い引き合っていることが示された。一方、 C_7 と C_8 のリン脂質同士の混合系も研究され、こちらはほぼ理想的混合系であることが明らかにされた。

以上のように、本論文はリン脂質と界面活性剤の相互作用を詳細に研究し、ベシクルや混合ミセル等、凝集体の形成メカニズムを熱力学的に明らかにしたものであり、コロイド溶液の自然科学の発展に大きく寄与した。また両親媒性物質のテクノロジーの発展にも貢献したことが認められるので、博士(理学)の学位を授与するに値するものと審査した。