

【254】

氏名	山本隆 やまもと たかし
学位の種類	工学博士
学位記番号	論工博第48号
学位授与の日付	昭和40年6月22日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	陽イオン界面活性剤の研究

論文調査委員 (主査) 教授 小田良平 教授 吉田善一 教授 古川淳二

論文内容の要旨

本論文は、界面活性剤のうちで、特殊の性質を有する陽イオン界面活性剤の新らしい合成手段を考え、著者の方法によって多くの陽イオン界面活性剤を合成し、これらを特にポリ塩化ビニルの帯電防止剤として実用する研究を行ない、陽イオン界面活性剤の化学構造と実用適性との関係を詳細に研究し、工業的生産の基礎を作ったものであって緒論および11章からなっている。

第1章は長鎖アルキルアミンのエチレンオキシドによる4級化反応に関する研究であって、試料としてドデシルアミン、ドデシルメチルアミン、ドデシルジメチルアミンをそれぞれ第一、第二、第三アミンの代表例として用い、これらのアミンの塩酸塩のアルコール溶液にエチレンオキシドを35~40°Cで反応させるときの反応率とアミンの種類との関係を吟味し、反応生成物の構造を決定している。著者の得た注目すべき結果は第三アミンであるドデシルジメチルアミンの塩酸塩が容易にエチレンオキシドと反応してドデシルジメチル-ベータヒドロキシエチルアンモニウムクロリドを100%の収率で生成することである。この結果は著者の研究後外国においても同じ反応例が認められているが、陽イオン界面活性剤を合成する有用な手段である。第二アミンであるドデシルメチルアミンの塩酸塩は第三アミン塩酸塩よりもエチレンオキシドによって4級アンモニウム塩になり難く、第一アミンの塩酸塩はさらに一層4級アンモニウム塩になり難いことを認め、この理由は第二アミンでは一個のベータヒドロキシエチル基が、第一アミンでは二個のベータヒドロキシエチル基が結合した所でエチレンオキシドの反応が著しく緩かとなり、ベータヒドロキシエチル基のヒドロキシル基とアミン窒素との間に水素結合が生成するためであることを認めている。ドデシルジメチルアミンのドデシル基を変化させてもエチレンオキシドとの反応性には変りなく、また、この種の第三アミンにエチレンクロルヒドリンを反応させても第三アミンのベータヒドロキシエチルアンモニウムクロリドは生成しないことを実験的に確め、第三アミン塩酸塩とエチレンオキシドとの反応機構を考察している。

さらに塩酸以外の多くの無機酸、有機酸を用いて第三アミンのベータヒドロキシエチルアンモニウム塩

を多種類合成している。なお第三アミンの有機酸塩例えばシュウ酸塩ではシュウ酸と溶剤のアルコールよりシュウ酸エチルが生成する反応が起るためにエチレンオキシドによる第三アミンのベータヒドロキシエチルアンモニウム塩の生成が阻害されるが、溶剤中に適当量の水を共存させるとこの場合もベータヒドロキシエチルアンモニウム塩が生成することを認めている。

第2章は陽イオン界面活性剤の構造と界面活性との関係に関する研究であり、ドデシルジメチルベータヒドロキシエチルアンモニウム塩およびその他の4級アンモニウム塩の陰イオンを無機酸、有機酸アニオンで置換したものを正確に合成し、その水溶液の表面張力、侵透力、起泡性、分散力を測定し、陽イオン界面活性剤を実用する場合にその用途によっていかなる種類のものを使用すればよいかと云う点に有用な知見を提供している。

第3章は陽イオン界面活性剤の繊維に対する収着に関する研究であって、著者の合成した多くの陽イオン界面活性剤の木綿、オーロン、テトロン、ナイロン、ビスコースレーヨン、羊毛に対する水溶液中からの平衡収着量を定量し、木綿、レーヨン、羊毛には収着量大であるが、オーロン、テトロン、ナイロンなどの合成繊維に対しては小であることを認めている。これらの結果は必ずしも著者が始めて見出したものではないが、著者の定量的測定結果は一つの参考資料となるものである。

第4章は金属工業における酸洗抑制剤としての陽イオン界面活性剤の効果を研究したものであって第三アミンのベータヒドロキシエチルアンモニウム塩のうちでヨウ化物が特に優れた金属の腐蝕防止効果を示すこと、他のアンモニウム塩でもこれにほぼ当量のヨウ化ナトリウムを添加するとその効果が著しく向上すると言ふ注目すべき結果を得ている。この結果は陽イオン界面活性剤の重要な一つの実用面を開拓したものと云うことができる。

第5章は陽イオン界面活性剤の殺菌力と化学構造との関係を研究したものであるが、これについてはすでに多くの研究がなされており、著者の合成した陽イオン界面活性剤もかなりの殺菌作用を有していることを認めている程度の結果である。

第6～9章は著者の合成した陽イオン界面活性剤をポリ塩化ビニルの帯電防止剤に使用する基礎から実用にいたる研究結果をまとめたものであって、著者が最も力を入れた研究である。即ち、陽イオン界面活性剤をポリ塩化ビニル中に混和して加熱ロールがけを施す場合に帯電防止効果はかなり得られても、陽イオン界面活性剤によってポリ塩化ビニルの脱塩酸分解が促進されて、ポリ塩化ビニル樹脂の成型品が著しく着色、脆化する結果を生ずるものであることにかんがみ、著者の合成した多種類の陽イオン界面活性剤をポリ塩化ビニル中に混和し、加熱した場合の塩酸の発生量を測定し、又その成型品の着色程度を比較し、いかなる構造の陽イオン界面活性剤が塩酸の発生量少く、着色作用も少く、かつ帯電防止効果が良いかを詳細に研究し、これらの点に対し陽イオン界面活性剤のアニオンの種類が大きい影響をおよぼすこと、パークロレート型の4級アンモニウム塩が特に良い帯電防止剤となること、およびN,N-ジアルキルアルキレンジアミンの長鎖脂肪酸アミドをベータヒドロキシエチルアンモニウムパークロレートの形にしたものが最も目的にかなったものであることを認め、外国品をその性能においてはるかに凌駕する帯電防止剤の工業的製造に成功している。

さらに塩化ビニルと酢酸ビニルのコポリマーに対してもほぼ同じ結果となることを認めている。

第10章は多種のアルキルアミンの塩のプロピレンオキシドによる4級化反応に関する研究であって、その反応傾向ならびに結果はエチレンオキシドを用いた第1章の結果と同じであることを認めている。

第11章はアルキルアミンとエピクロロヒドリンとの化学反応について研究したものであって、この反応生成物については多くの研究があるが、その反応生成物の化学構造が研究者間で一致していないことにかんがみ、ドデシルジメチルアミンとエピクロロヒドリンとのアルコール中での反応生成物が単にドデシルジメチルー(2,3-エポキシプロピル)アンモニウムクロリドではなく、この二分子がエポキシ基で1,4-ジオキサン型に二量化した形のものであることを示す手がかりを得ている。かつ、この種の反応生成物の染色助剤としての作用について若干の研究を行なっている。

論文審査の結果の要旨

疎水性の高分子を電話受話器を始めいろいろの成型品として実用する場合、または合成繊維として実用する場合に起る一つのトラブルはこれらの材料が静電気を帯び、そのため大気中に浮遊するほこりを吸収して汚れが著しい欠点である。特にポリ塩化ビニル成型品が広く用いられるが、これに対する帯電防止剤の優れたものは無い状態である。アメリカの ACC 社の Catanac と呼ばれる商品があるが、これも実用して見ると著しくポリ塩化ビニルを分解着色させる欠点がある。本論文の研究はこの Catanac の発表される以前からプラスチック特にポリ塩化ビニル用の優れた帯電防止効果を持つ陽イオン界面活性剤の合成を企画し、第三アミンの塩にエチレンオキシド、プロピレンオキシドを作用させることによって簡単に第三アミンがベータヒドロキシエチル化されて陽イオン界面活性剤となる事実を見出し、この反応機構を明らかにする目的で同時に第一アミン、第二アミンに対するエポキシ化合物の反応もあわせて定量的に研究し、第三アミンの塩のみが都合よく4級アンモニウム塩になることを見出した。これと殆んど同じ結果は著者の研究後アメリカにおいても特許として発表されている。著者は4級アンモニウム塩をこの手段によって多種類合成し、これをポリ塩化ビニルに配合し、帯電防止剤としての効果を検討すると共に、これらの陽イオン界面活性剤のポリ塩化ビニルの脱塩酸分解促進効果を測定して N,N-ジアルキルアルキレンジャアミンの脂肪酸アミドをエチレンオキシド、プロピレンオキシドによってベータヒドロキシエチル化ないしプロピル化したパークロレート型の陽イオン活性剤が特に実用に適した帯電防止剤であることを発見している。

著者はさらに、この型の陽イオン界面活性剤のヨウ化物が金属を酸洗する場合の腐蝕防止剤として優れた効果を示すことを認めている。4級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤の合成および、界面活性と化学構造との関係についても参考となる多くのデータを提供している。

これを要するに、本論文は陽イオン界面活性剤の合成に関し、新しい手段を見出すと共に、ポリ塩化ビニルに配合してこれの分解を促進することなく帯電防止効果を有する優れた陽イオン界面活性剤の合成に成功し、これらの問題に付随して多くの基礎的ならびに実用的研究を行なったものであって学術上、工業上貢献するところがすくなくない。よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。