

【179】

氏名	宮 嶋 孝 一 郎 みや じま こう いち ろう
学位の種類	薬 学 博 士
学位記番号	薬 博 第 3 7 号
学位授与の日付	昭 和 3 9 年 9 月 2 9 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	薬 学 研 究 科 薬 学 専 攻
学位論文題目	界 面 活 性 剤 の 分 析 に 関 す る 研 究
論文調査委員	(主 査) 教 授 宇 野 豊 三 授 教 岡 田 寿 太 郎 授 教 中 垣 正 幸

論 文 内 容 の 要 旨

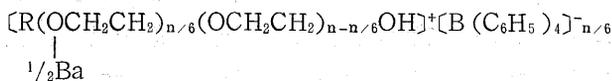
近来界面活性剤は洗剤として繊維工業はもとより可溶化剤，分散剤，殺菌剤として医薬品工業にも広く用いられその需要は各種工業に及んでいる。かかる現状から簡便でかつ精度の高い分析法の開発が広く望まれている。著者はこれら活性剤が溶液状態でミセル形成という共通の性質をもっているにもかかわらず，この性質が分析に応用されていないことに疑問をいざとともて色素として pH 指示薬を用いて pH 変色を利用すればより簡便で精度の高い分析法が得られるのではないかと考え，本研究を行うと共に，未だ研究の少い赤外吸収を利用する界面活性剤の分析法についても検討を加えた。

(1) イオン性活性剤は水溶液状態で pH 色素と相互作用をもち，各々の pH 色素の変色域より酸性側あるいはアルカリ性側の pH においても変色せず沈殿剤を加えることにより終末点で変色する。この現象を利用してカチオン活性剤，アニオン活性剤，両性活性剤の容量分析法を確立した。すなわちカチオン活性剤および両性活性剤の場合指示薬として Methyl Orange, Bromophenolblue, Thymolblue, Tropaeoline OO, Congored を用い各々の pH 変色域より酸性側に pH を調節して，テトラフェニルホウ素ナトリウム (STB)，ラウリル硫酸ナトリウム (SDS)，ヨウ化カリウムカドミウム等を滴定剤として各々の pH 色素の酸性色の現われる点まで滴定する。一方アニオン活性剤は Neutral red (NR) を指示薬として溶液の pH を NR の pH 変色域よりアルカリ性側に調節して NR のアルカリ性色を示す点までセチルトリメチルアンモニウムブロマイドで滴定する。また微量 (5  $\gamma$ /ml~100  $\gamma$ /ml) のアニオン活性剤の定量には NR-アニオン活性剤複合体を二塩化エチレンで抽出，抽出液を 530 m $\mu$  で比色定量する方法が有効であることを明らかにした。

(2) これらイオン性活性剤の滴定機構について，これ等滴定がミセル生成能をもつものみに適用できかつ CMC の小さいもの程低濃度まで適用できることから，ミセル形成が滴定機構に関与しているものと考え，(1) 色素-活性剤複合体の単離，(2) CMC と変色との関係 (3) pH 色素の緩衝液中および活性剤中での滷紙電気泳動などを行ない考察を加えた。この結果全体として電荷をもつミセルに，色

素一活性剤複合体が包まれ色素が安定化されるために最初 pH 色素が変色すべき液性においても変色は認められないが、滴定が進行するにしたがい遊離の活性剤分子が減少するために、ミセル平衡はモノマー側にずれ一方難溶性沈殿が生成するためにより少い活性剤分子でミセルを形成するようになるが、終末点ではこのようなミセルも作り得なくなり、酸又はアルカリにより色素一活性剤複合体の結合が切れ変色することを明らかにした。

(3) エチレンオキシド (EO) 型非イオン活性剤が Ba<sup>++</sup> と水溶性の oxonium 塩を作り、これは STB と水に不溶性の複合体を作ること、および Congo red がこれら非イオン活性剤と相互作用をもちその pH 変色域より酸溶側の液性においても変色せず、STB を加えるとほぼ沈殿生成の完結点で変色するというイオン性活性剤の場合に準じて操作法を作り EO 附加モル数の異なる (EO 重合度 10~40) Nonylphenol, Laurylalcohol 誘導体に適用した結果 EO 附加モル数と STB 消費 ml 数の間にはほぼ直線関係が認められ、EO 基 6 モルに対し STB 1 モルが結合することが明らかになり、EO 附加モル数の測定に有効であることが判明した。更にこの点を明らかにするために用いた活性剤の EO 量を Morgan の方法に従って測定し、ついで非イオン活性剤-Ba-STB 複合体を HgCl<sub>2</sub> により分解し Ba と STB が複合体中で 1:2 のモル比で存在することを明らかにし、下記のごとき組成比をもつことを知った。重量分析の結果、この推定を裏づけることができた。



この結果本法は附加モル数の推定と同時に定量法としても用い得ることを明らかにした。

(4) 上述のイオン性および非イオン性活性剤の容量分析法の組合せによるイオン・非イオン混合物の分別定量法について検討した。カチオン-非イオン系ではまずカチオン活性剤単独の定量法を用いてカチオン 1 モルに対し非イオン 2 モルの混合物まで ± 1% の誤差でカチオン活性剤を定量できる。ついで非イオン成分については、まずカチオン活性剤のみ STB を加えて沈殿せしめた後、非イオン活性剤単独時の定量法を適用して非イオン 1 モルに対しカチオン 40 モルの混合物まで ± 5% の誤差で非イオン成分を定量できる。

一方アニオン-非イオン混合系では直接アニオン活性剤単独時の定量法を用いてアニオン 1 モルに対し非イオン 2 モルの混合物まで ± 5% の誤差でアニオン成分を定量できる。非イオン成分の分析にはまずアニオン活性剤を Ba 性として沈殿せしめ、ついで非イオン活性剤単独時の定量法を準用することにより非イオン 2 モルに対しアニオン 5 モルの混合物まで ± 5% の誤差で非イオン成分を定量できる。

(5) エチレンオキシド (EO) プロピレンオキシド (PO) の Blockpolymer である Pluronic 型非イオン活性剤の EO, PO の組成比の決定法を赤外吸収スペクトルを用いて確立した。すなわちこの化合物の 1.5% CCl<sub>4</sub> 溶液の νCH<sub>3</sub> (2975 cm<sup>-1</sup>) νCH<sub>2</sub> (2870 cm<sup>-1</sup>) の吸光度を測定しこの吸光度の比の対数と EO モル% の間にはほぼ直線関係が存在することを利用したもので、標準物質としてポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールを用いることができる。また分子吸光係数を求め、これを用いる二成分系の定量法によっても類似の結果を得た。本法はプロピレングリコールベースの分子量が異なる場合にも、また分子量未知の場合にも適用でき誤差は ± 5% である。

一方親油性基の分析を開拓する目的でカチオン活性剤の一種である Alkyltrimethylammonium bromide の赤外吸収スペクトルについて検討を行ない  $\text{CH}_2$ -Rocking-twisting の Band progression を解析し、これがアルキル鎖長の決定法として有効であることを明らかにすると同時に Band progression の 2, 3 の規則性についても実験的に裏づけることができた。

### 論文審査の結果の要旨

本論文はイオン性活性剤、非イオン性活性剤およびそれらの混合物の定量法に関するものである。

イオン性活性剤については従来、色素を用いる分相滴定法をはじめ多くの定量法に関する報告があるが、表面活性を利用した定量法についてはほとんど報告がない。宮嶋は pH 指示薬を用いることにより表面活性を利用してアニオン、カチオン及び両性活性剤をたくみに定量する滴定法を見出し、その機構を明らかにした。

エチレンオキサイド型非イオン活性剤についても  $\text{Ba}^{2+}$  を加えることによりオキソニウム塩を形成させ、pH 指示薬を用いて滴定する新しい定量法を考察し、これを用いてエチレンオキサイド付加モル数の決定方法を明らかにした。イオン性、非イオン性活性剤混合物中の両者の分別定量法については従来から良好な方法がなかったが、これについても前記の方法を応用することにより良好な結果を得ている。更にエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロックポリマーであるプルロニック型の非イオン活性剤の組成比を赤外吸収を用いて決定することに成功した。またアルキルトリメチルアンモニウムブロマイドの赤外吸収スペクトルについて検討し、 $\text{CH}_2$ -ロッキング-ツイスティングのバンドプログレッションを解析しアルキル鎖長を決定する方法を見出すと共に 2, 3 の規則性についても実験的に裏づけを行った。

本論文は表面活性剤の分析に関して新知見を加え、表面活性剤の研究に貢献するところが少なくない。よって本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認定する。