

氏 名	辻 和 郎 つじ かず ろう
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 892 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 5 月 24 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	エーテル開裂試薬および酵素を用いる界面活性剤とその関連化合物の分析化学的研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 小 島 次 雄 教 授 福 井 三 郎 教 授 河 西 三 省

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、界面活性剤の分析法の中でも特に問題とされている酸化エチレン付加型界面活性剤の親油基の分析、および酵素反応を用いる微量界面活性剤の定量に関する研究をまとめたものである。

第1編には、無水酢酸と p-トルエンスルホン酸からえられる混合酸無水物をエーテル開裂試薬として用いる界面活性剤およびその関連化合物の新しい分析法の開発をおこなった経緯がまとめてある。

第1章では、ポリオキシエチレン (POE) アルキルエーテル、POE アルキルフェニルエーテルに上記のエーテル開裂試薬を反応させると、親油基から対応する酢酸エステルが、親水基から二酢酸エチレンが定量的に生成するので、反応生成物のガスクロマトグラフ分析を行えば、ガスクロマトグラムから親油基の同定、アルキル鎖長の分布の決定が簡単に行えることを明らかにしている。この方法は POE アルキルアミン、POE アルキルスルフィドの分析にも適用することができ、これらの場合には、親油基はそれぞれ N, N-ビス (2-アセトキシエチル) アルキルアミン、酢酸 2- (アルキルチオ) エチルとしてガスクロマトグラムから同定される。

第2章では、酸化エチレン-酸化プロピレン共重合体の分析に上記の試薬を適用し、ガスクロマトグラム上に現れる二酢酸エチレン、二酢酸プロピレンのピーク面積の測定によって、共重合体中のオキシエチレン含量が正確に求められることを示している。

第3章では、POE アルキルエーテル硫酸ナトリウム、POE アルキルエーテルリン酸ナトリウムの分析に上記の試薬を適用した結果が述べられている。第1章と同様に、親油基から生成する酢酸アルキルのガスクロマトグラフ分析によって、親油基のアルキル鎖長の分布の決定が可能であり、原料アルコールのアルキル基の組成と非常に一致がみられることが示されている。

第4章では、POE 脂肪酸エステル型界面活性剤の分析に上記の試薬を適用した結果が述べられている。POE 脂肪酸エステル、POE グリセリン脂肪酸エステルおよび POE ソルビタン脂肪酸エステルの3種の界面活性剤については、いずれも親油基から脂肪酸が生成し、同時に親水基からは二酢酸エチレン、グリ

セリン三酢酸エステル、ソルビタンおよびソルビドの酢酸エステルが生成する。ガスクロマトグラム上で脂肪酸のピークの測定によって親油基の分析ができると同時に、親水基からの生成物のピークの測定によって三者の相互識別も容易に行えることが示されている。

第5章では、ポリウレタン用ポリエーテルの分析に上記のエーテル開裂試薬を適用した結果がのべられている。プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、ソルビトールなどの多価アルコールや、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン類の酸化プロピレン付加物は第1章の方法によって、ショ糖の酸化プロピレン付加物の場合は、硫酸分解し、さらに水素化ホウ素ナトリウムで還元してソルビトールおよびマンニトールの酸化プロピレン付加物に変えたのち第1章の方法を適用すると、ベース化合物の同定が容易に行えることを明らかにしている。

第2編には、酵素反応におよぼす種々の界面活性剤の影響について検討し、その結果を利用して微量の界面活性剤の定量法を開発した経緯がまとめてある。

第1章では、ヨウ化ブチリルチオコリンのコリンエステラーゼによる加水分解の反応速度におよぼすベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、2-オレフィンスルホン酸ナトリウム、POE アルキルエーテル硫酸ナトリウム、石ケンなどの陰イオン性界面活性剤の影響を定電流電位差法によって測定し、これらの界面活性剤はいずれも上記の反応を阻害することを明らかにしている。そして反応速度の減少の程度は界面活性剤の濃度に比例することを利用して、これらの界面活性剤の微量定量が可能なことを示している。非イオン性界面活性剤はいずれも阻害作用が小さく、陰イオン性界面活性剤と同じ方法によって定量することは困難である。しかし非イオン性界面活性剤が直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの示す阻害作用を抑制し、しかも抑制の程度が非イオン性界面活性剤の濃度に比例するという現象を利用すると、微量の非イオン性界面活性剤の定量が可能なことを示している。

第2章では、酢酸1-ナフチルのコリンエステラーゼによる加水分解反応を、生成する1-ナフトールを紫外吸収光度法で定量することによって追跡し、この反応におよぼす塩化アルキルトリメチルアンモニウム、POE 塩化アルキルピリジニウム、アルキルアミンなどの陽イオン性界面活性剤およびPOE アルキルエーテル、POE アルキルフェニルエーテル、POE ソルビタン脂肪酸エステルなどの非イオン性界面活性剤の影響を検討している。その結果、これらはいずれも阻害作用が小さく、陰イオン性界面活性剤と同じ方法によって定量することは困難であるが、これらが直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウムの示す阻害作用を抑制し、しかも抑制の程度がこれらの界面活性剤の濃度に比例するという現象を利用すると、陽イオン性および非イオン性界面活性剤の微量定量が可能なことを示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、界面活性剤の分析法の中でも特に問題とされている1) 酸化エチレン付加型界面活性剤の親油基の分析法の開発、および2) 微量の界面活性剤の定量法の開発の二つを主目的として行われた研究の結果をまとめたものであり、前者においてはエーテル結合を開裂させる試薬として無水酢酸と p-トルエンスルホン酸からえられる混合酸無水物を用いる新しい分析法を、後者においては酵素コリンエステラー

ぜの関与する反応をある種の界面活性剤が阻害する現象、あるいは共存する別種の界面活性剤がこの阻害作用を抑制する現象を用いる新しい界面活性剤の微量定量法を提案している。得られた主な成果は次の通りである。

(1) ポリオキシエチレン (POE) アルキルエーテル, POE アルキルフェニルエーテルに上記のエーテル開裂試薬を反応させると, 親油基から対応する酢酸エステルが, 親水基からは二酢酸エチレンが定量的に生成するので, 反応生成物のガスクロマトグラフ分析を行えば親油基の同定, アルキル鎖長の分布の決定が簡単に行えることを明らかにした。この分析法は, POE アルキルアミン, POE アルキルスルフィド, POE アルキルエーテル硫酸ナトリウム, POE アルキルエーテルリン酸ナトリウムなどの界面活性剤の親油基のアルキル鎖長の分布の決定にも適用することが可能である。

(2) POE 脂肪酸エステル, POE グリセリン脂肪酸エステル, POE ソルビタン脂肪酸エステルなどの脂肪酸エステル型界面活性剤に前記のエーテル開裂試薬を反応させると, 親油基からは脂肪酸が, 親水基からはエチレングリコール, グリセリン, ソルビタン, ソルビドなどの酢酸エステルが定量的に生成するので, 反応生成物のガスクロマトグラフ分析を行えば, 脂肪酸のピークの測定によって親油基の分析ができると同時に, 親水基からの生成物のピークの測定によって POE 脂肪酸エステル型界面活性剤のタイプの識別も容易に行えることを示した。

(3) 本研究で使用したエーテル開裂試薬は, 界面活性剤だけでなく種々のポリエーテル型化合物の分析に適用することが可能であり, 酸化エチレン—酸化プロピレン共重合体中の酸化エチレン含量の決定, ポリウレタン用ポリエーテル中の多価アルコール, アルカノールアミン, ポリアミンなどのベース化合物の定量が本法によって正確に行えることを明らかにした。

(4) ヨウ化ブチリルチオコリンおよび酢酸1—ナフチルのコリンエステラーゼによる加水分解の反応速度におよぼす種々の陰イオン性界面活性剤の影響を定電流電位差法および紫外吸光光度法によって測定し, 陰イオン性界面活性剤はいずれも上記の反応を阻害することを明らかにし, 反応速度の減少の程度が界面活性剤の濃度に比例するという現象を用いて, 陰イオン性界面活性剤の微量定量が可能であることを示した。陽イオン性界面活性剤および非イオン性界面活性剤は陰イオン性界面活性剤の示す阻害作用を抑制し, しかも抑制の程度はこれらの界面活性剤の濃度に比例するという現象を見出し, この現象を利用して陽イオン性および非イオン性界面活性剤の微量定量が可能であることを明らかにした。

以上要するに, 本論文は工業的に重要な界面活性剤の分析法に新しい試薬, 原理を導入することを試み, 従来法に比し簡便, 正確かつ鋭敏な新分析法を提案したものであり, 工業上, 学術上寄与するところが少なくない。

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。