

Title	遊離脂肪酸を含む石鹼溶液の粘度
Author	中垣, 正幸 / 上岡, 昌子
Citation	大阪市立大学家政学部紀要. 5 卷, p.55-62.
Issue Date	1958-03
ISSN	0473-4742
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	Publisher
Publisher	大阪市立大学家政学部
Description	

Placed on: 大阪市立大学学術機関リポジトリ

Placed on: Osaka City University Repository

遊離脂肪酸を含む石鹼溶液の粘度

中 垣 正 幸 ・ 上 岡 昌 子

Viscosity of Soap Solutions Containing Free Fatty Acid

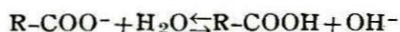
By MASAYUKI NAKAGAKI AND MASAKO UEOKA

序 論

石鹼は最も洗浄力が強く且つ安価な洗剤として広く使用されているが、硬水及び酸に対して不安定で、金属石鹼または遊離脂肪酸を析出する欠点がある。この欠点は合成洗剤を用いることにより避けられるが、実際には、価格その他の点で未だに石鹼が広く用いられている現状である。

石鹼水溶液の pH は、ラウリン酸ナトリウムの 0.02 N (0.444%) 溶液にて 8.5, 0.04 N (0.888%) 溶液にて 9.5 である。但し遊離アルカリを含む際の pH の値は更に大きい。これに塩酸を加えて、遊離アルカリが丁度中和された場合の pH が上述の値である。塩酸を更に添加して pH を低下させると、石鹼液は次第に白濁し、遂に遊離脂肪酸を析出する。石鹼に対して当量の塩酸を加えた場合の pH は、遊離脂肪酸の pK にはほぼ相当するわけであるが、0.02 N で 4.5, 0.04 N で 3.5 である。

石鹼からの遊離脂肪酸の生成は酸を添加した場合にのみ起るのではない。ごく稀薄な石鹼溶液に於ては、R を炭化水素鎖として、



なる加水分解によって、石鹼の一部が遊離脂肪酸と遊離アルカリとに分解する。石鹼水溶液の物理化学的性質を研究する際には、石鹼濃度に対して2%程度の過剰アルカリを添加しておくのが普通であるが、これは此の加水分解を防ぐためである。しかし、石鹼を洗剤として実用に供する際には、この加水分解は特に取立てて問題にする必要はないと思われる。

実用上問題になる点は、石鹼水溶液を空气中に放置すると、空中の炭酸ガスを吸収して遊離脂肪酸を生ずることである。このために、石鹼液の洗浄力は次第に低下する。またこの際に、石鹼水溶液の粘度が次第に増加することは、経験的によく知られた事実である⁽¹⁾。

この論文では、石鹼水溶液を空中に放置した場合及び酸を加えた場合に於ける粘度の変化を測定し遊離脂肪酸の溶存(又は分散)状態について考察する。

実 験 方 法

I. マルセル石鹼

A印玄武石鹼を細かくけずって 39°C の乾燥器中で一昼夜乾燥したものを、更に細かく砕いて使用した。

II. ラウリン酸ナトリウム

ラウリン酸は融点 44.95°C のものを用い、これを乳鉢で粉碎し、デシケーター中で一昼夜乾燥して使用した。このラウリン酸を精秤し、苛性ソーダで中和する。苛性ソーダは 0.5N 水溶液を用い、使用量は、上に精秤したラウリン酸の当量の 2% 増とした。電導度用水を用いて、メスフラスコ中で所定の容積とする。

III. 粘 度 の 測 定

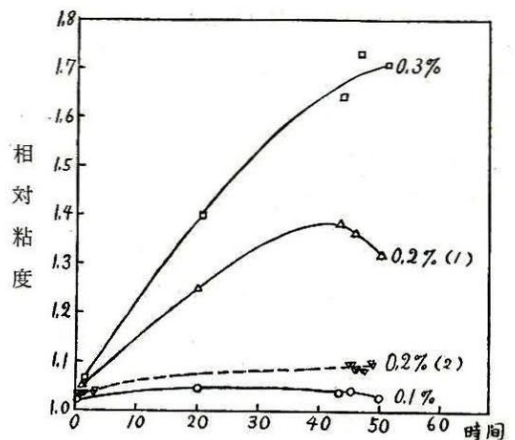
粘度計としては、オストワルド粘度計を用い、25°C の恒温槽中にて測定し、水に対する相対粘度を求めた。

実 験 結 果

I. 石鹼水溶液を放置した場合

マルセル石鹼水溶液 500cc を、1l の三角フラスコに入れて、栓をせずに約 16°C の室温に放置し時々その中から少量(約20cc)取出して粘度を測定した。その結果は第 1 表及び第 1 図の通りである。但し、時間は石鹼溶液調製時から測定時までの時間であり、石鹼濃度 0.1%、0.2%、及び 0.3% についての測定結果が示してある。

これらの結果によれば、石鹼の濃度の大きいほど炭酸ガス吸収による粘度の増加が大きいことが分る。また、何れの濃度に於ても、粘度-時間曲線には極大点がある。従って十分長時間放置すれば、石鹼水溶液の粘度は減少しはじめる。且つ、粘度が極大に達するに要する時間は、石鹼濃度が低いほど短かいことが分る。



第 1 図

第1表 マルセル石鹼 (1)

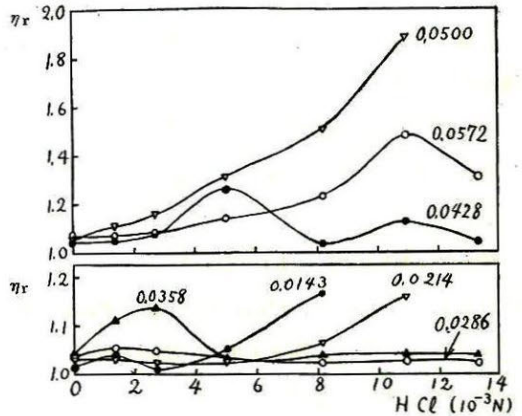
0.1%		0.2%		0.3%	
時 間	相対粘度	時 間	相対粘度	時 間	相対粘度
0.6	1.022	1.0	1.050	1.4	1.066
19.9	1.045	20.3	1.249	20.8	1.399
43.3	1.036	43.6	1.386	44.0	1.641
45.2	1.039	45.7	1.362	46.8	1.730
50.1	1.026	50.4	1.317	51.1	1.710

第2表 0.2% マルセル石鹼 (2)

時 間	相対粘度	時 間	相対粘度
0.3	1.030	45.3	1.094
0.6	1.023	46.0	1.084
1.1	1.028	46.3	1.086
1.4	1.032	47.1	1.084
2.9	1.035	47.4	1.079
3.2	1.040	48.7	1.099
45.0	1.097	49.0	1.097

石鹼水溶液の粘度変化の状況は、溶液をなるべく静置した場合（第1表及び第1図の場合）とし、しばしば動揺した場合とはことなる。後者の場合

について、0.2% マルセル石鹼水溶液について得られた結果は、第2表及び第1図（点線）に示す通りである。このように、液をしばしば動揺した場合は、静置した場合にくらべて、粘度の増加が少ない。



第 2 図

II. 石鹼水溶液に塩酸を加えた場合

石鹼としてはラウリン酸ナトリウムを用いた。鹼化を完全にし且つ石鹼溶液調製後測定開始までの間に加水分解の起るのを防ぐために、石鹼量の2%だけ過剰に苛性ソーダを加えておいた。石鹼液の

第3表 ラウリン酸ナトリウム溶液の相対粘度

塩酸濃度 (N)	石 鹼 濃 度 (N)						
	0.0143	0.0214	0.0286	0.0358	0.0428	0.0500	0.0572
0	1.013	1.030	1.033	1.039	1.048	1.062	1.066
0.00138	1.041	1.031	1.053	1.113	1.051	1.109	1.072
0.00276	1.008	1.022	1.048	1.137	1.079	1.159	1.067
0.00548	1.050	1.024	—	1.030	1.259	1.312	1.142
0.00823	1.164	1.062	1.023	1.040	1.034	1.504	1.231
0.01098	—	1.157	1.026	1.039	1.126	1.884	1.480
0.01342	—	—	1.022	1.032	1.038	—	1.313

0.05N, 0.075N, 0.10N, 0.125N, 0.15N, 0.175N 又は 0.20N のものと、0.04827Nの塩酸と蒸留水とを適當の割合に混合したものについて、粘度を測定した。その結果は第3表及び第2図に示す。第3表にて、塩酸濃度及び石鹼濃度というのは、混合液中に於ける夫々の濃度を、反応（遊離アルカリの中和及び脂肪酸の遊離）が起らぬと仮定して計算したものである。また第2図中の数字は夫々の曲線に対する石鹼濃度の値である。これらの曲線の多くは1つ又は2つの極大点をもっている。

考 察

石鹼水溶液中に於ける脂肪酸の溶存状態（又は分散状態）については、石鹼分子と脂肪酸分子とが或る割合に結合して一種の分子間化合物をつくっているという考えが広く行なわれており、このような分子間化合物は酸性石鹼（acid soap）といわれている。しかしながら、酸性石鹼の組成、すなわち酸性石鹼1分子を構成する石鹼分子及び脂肪酸分子の数については、必ずしも意見が一致していない。

例えば、Ekwall と Lindblad⁽²⁾ は、ラウリン酸ナトリウムの稀薄水溶液について種々の物理化学的性質を研究した結果、 $1\text{NaL} \cdot 1\text{LH}$, $3\text{NaL} \cdot 1\text{HL}$, $5\text{NaL} \cdot 1\text{HL}$ 等の組成の酸性石鹼の生成を推定している。また、Spring と Howard⁽³⁾ は、ラウリン酸を含むラウリン酸カリウム水溶液中へのベンゼンの可溶化度及び一定量のベンゼンを可溶化させるために加うべき1-ブタノール量の測定の結果にもとづき、酸性石鹼を構成するラウリン酸カリウムとラウリン酸との分子比、すなわち KL/HL の値は約3乃至4であることを示した。このように、いわゆる酸性石鹼の組成について明確な結論を下し得ないことを考えると、はたして溶液中には、石鹼と脂肪酸の間に化学量論的結合があるのであるか、或はこれらが単に混合物として存在し、或る濃度に於ては、或る混合比に於て、その物理化学的性質と混合比との関係をあらわす曲線に屈曲点をあらわすものであるのか、容易に結論を下し得ぬ状態であると考えられる。

ここで、第3表に示した実験値を解析してみると第4表のようになる。この実験に於ては、石鹼量に対して2%の割合で苛性ソーダが過剰に加えてあったのであるから、これに塩酸を添加した際には塩酸はまず過剰の苛性ソーダを中和し、続いてラウリン酸ソーダと結合して脂肪酸を遊離すると考えられる。このように考えて計算した遊離脂肪酸の濃度を第4表には〔HL〕であらわした。またこれを用いた NaL 全体の濃度（第4表の“全 NaL ”すなわち第3表の石鹼濃度）から差引いたものを溶液中に残存する石鹼の濃度と考え、〔 NaL 〕として示した。

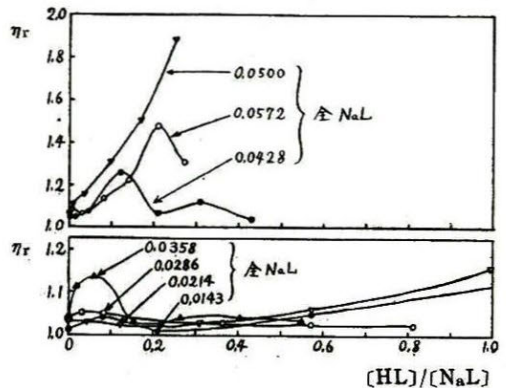
脂肪酸と石鹼との分子比、〔HL〕/〔 NaL 〕と相対粘度 η_r との関係は第3図に示す。先ず注目すべきことは、曲線の形が全石鹼濃度によって甚だしく変ることである。あるものは二つの極大、あるものは一つの極大また他のものは測定された〔HL〕/〔 NaL 〕の値の範囲では極大も極小も示さず単調に増大する。

次に極大又は極小点に対応する〔HL〕/〔 NaL 〕の値も全石鹼濃度によって変化するが、大凡その値

第4表 ラウリン酸—ラウリン酸ソーダ混合系

[HL] (N)	[NaL] (N)	[HL] [NaL]	η_r	[HL] (N)	[NaL] (N)	[HL] [NaL]	η_r
全 NaL=0.0143 N				全 NaL=0.0428 N			
0	0.0143	0	1.013	0	0.0428	0	1.048
0.00109	0.0132	0.0825	1.041	0.00052	0.0423	0.0123	1.051
0.00247	0.0118	0.209	1.008	0.00190	0.0409	0.0465	1.079
0.00520	0.0091	0.572	1.050	0.00463	0.0382	0.121	1.259
0.00794	0.0064	1.24	1.164	0.00737	0.0355	0.207	1.034
全 NaL=0.0214 N				全 NaL=0.0500 N			
0	0.0214	0	1.030	0	0.0500	0	1.062
0.00095	0.0204	0.0466	1.031	0.00037	0.0496	0.00476	1.109
0.00233	0.0190	0.123	1.022	0.00176	0.0482	0.0365	1.159
0.00506	0.0163	0.310	1.024	0.00448	0.0455	0.0985	1.312
0.00780	0.0136	0.573	1.062	0.00723	0.0428	0.169	1.504
0.01055	0.0108	0.978	1.157	0.00997	0.0400	0.249	1.884
全 NaL=0.0286 N				全 NaL=0.0572 N			
0	0.0286	0	1.033	0	0.0572	0	1.066
0.00081	0.0278	0.0291	1.053	0.00023	0.0569	0.00405	1.072
0.00219	0.0264	0.0830	1.048	0.00162	0.0555	0.0292	1.067
0.00766	0.0210	0.365	1.023	0.00435	0.0528	0.0824	1.142
0.01041	0.0182	0.573	1.026	0.00709	0.0501	0.141	1.231
0.01285	0.0158	0.813	1.022	0.00983	0.0473	0.208	1.480
全 NaL=0.0358 N				全 NaL=0.0449 N			
0	0.0358	0	1.039	0	0.0449	0	1.066
0.00066	0.0351	0.0188	1.113	0.00023	0.0446	0.00405	1.072
0.00204	0.0337	0.0605	1.137	0.00162	0.0432	0.0292	1.067
0.00476	0.0310	0.154	1.030	0.00435	0.0401	0.0824	1.142
0.00751	0.0283	0.265	1.040	0.00709	0.0374	0.141	1.231
0.01026	0.0255	0.402	1.039	0.00983	0.0346	0.208	1.480
0.01270	0.0231	0.550	1.032	0.01228	0.0318	0.273	1.313

をあげれば、 $[HL]/[NaL]=0.22$ 附近に極大があり、これは $3NaL \cdot HL$ に相当し、また $[HL]/[NaL]=0.2$ 附近に極小がありこれは $5NaL \cdot HL$ に相当し、また $[HL]/[LaN] = 0.08 \sim 1.2$ 附近に極大があり、これは $10NaL \cdot HL$ に相当する。従ってただ一つの全石鹼濃度についての測定値のみから判断する場合には、 $3NaL \cdot HL$ 、 $5NaL \cdot HL$ 、または $10NaL \cdot HL$ などが酸性石鹼の組成と想定されるかもしれぬが、この想定が正しくないことは



第 3 図

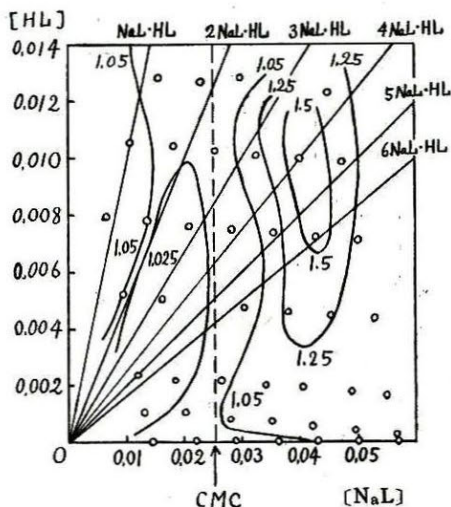
第3図に示した如く、種々の全石鹼濃度についての測定値を比較すれば明らかである。その理由は、前にも述べたように、極大または極小に対する $[HL]/[NaL]$ の値が全石鹼濃度の値と共に変動することである。特に $5NaL \cdot HL$ に相当する $[HL]/[NaL]=0.2$ に於ては、全石鹼濃度 $0.0143N$, $0.0214N$, $0.0358N$, $0.0428N$ の場合は極小点となるが、全石鹼濃度 $0.0572N$ の場合は極大点となる。従って化学量論的に定まった組成の酸性石鹼を生ずるという考えは、少なくとも粘度の測定結果からは、支持出来ない。

次に、 $[NaL]$ を横軸に、 $[HL]$ を縦軸にとり、相対粘度の等高線を描くと第4図の通りである。図中の小さい円は測定点の位置を示す。また、CMCと註記した点線はラウリン酸ナトリウムの臨界ミセル濃度を示す。また原点を通る直線は夫々 $NaL \cdot HL$, $2NaL \cdot HL$, $3NaL \cdot HL$, $4NaL \cdot HL$ 及び $5NaL \cdot HL$ に相当する組成を示す。この図に於て明らかなことは、CMCよりもやや石鹼濃度の低いところで粘度が最も低く、CMCよりも大なる濃度に於て粘度は著しく大きくなることである。

一方、この図によれば、ラウリン酸ナトリウムとラウリン酸とが化学量論的に結合しているという証拠は何も見当たらない。強いていえば、第4図右上部の山の位置がほぼ $4NaL \cdot HL$ 附近にあることであるが、しかし、この山は甚だ細長い山であって、 $3NaL \cdot HL$ から $6NaL \cdot HL$ 附近までに亘っており、分子間化合物の生成を示すものとは考えられない。

なお第4図の左側石鹼濃度の小なる領域に於て粘度が再び増大しているが、この附近では脂肪酸の量に対する石鹼の量が少ないために、固形物が沈澱し易く、信頼のおける粘度の値が得にくい。

一般に固体（この場合、脂肪酸）が石鹼溶液中に溶解または分散する状態には、溶解、可溶化及び分散の3つが考えられる。石鹼溶液中に於ける溶解度は、一般に、蒸留水中に於ける溶解度と大差ない。従って脂肪酸の場合には無視し得る。次に可溶化は、石鹼ミセル内に水に不溶性の物質が溶解する現象である。石鹼のミセルは臨界ミセル濃度（CMC）以上の濃度に於て生成されると考えられているから、可溶化もまた CMC 以上の濃度に於てのみおこる。本論文で取扱った系に於ても、CMC 以上（第4図点線の右側）に於ては、当然、可溶化がおこっていると考えねばならない。しかしながら、水に不溶性（難溶性）の物質の添加量はその可溶化度以下であれば、溶液の濁度はあまり増大しないが、添加量が可溶化度以上であると液の濁度は著しく増大するのが普通である。然るに、ラウリン酸ナトリウム水溶液に塩酸を添加した場合には、液の濁度は著しく増大する。従って今の場合には可溶化よりも、固相のまま分散された脂肪酸粒子の存在が、液の性質を支配していると考えられる。



第 4 図

脂肪酸の結晶は針状といわれているが、溶液中に分散した状態では甚だ長く、針金状または糸状と称すべき状態にある。且つこれら糸状の結晶は互に結合して網状の構造をしている。このために石鹼液中に脂肪酸を分散することにより、液の粘度は増大する。また、第1図にその例を示したように、同じ組成の溶液であっても、履歴によって粘度の値が甚しくことなる。すなわち、しばしば液を動揺した場合には、網状構造はたえず破壊されるために十分には発達せず、従って見掛けの粘度があまり増大しないものと考えられる。このような、網状構造と粘性との関係は他のコロイド系にも屢々認められることであって、中垣、坂田らは、⁽⁴⁾⁽⁵⁾五酸化バナジウムゾル及びスルフォサリチル酸水銀ゾルについて、振盪及び超音波照射による網状構造の変化を電子顕微鏡によって観察すると共にそれに伴う粘度の変化を測定した。また、中垣、島崎は⁽⁶⁾ポリビニルアルコール水溶液が構造粘性を示し且つ履歴による粘度の変化をも示すことを認め、網状構造を仮定してこれらの事実が説明出来ることを示している

総 括

マルセル石鹼水溶液を空中に放置すると、溶液は空中の炭酸ガスを吸収して白濁し、且つ粘度を増大する。これと同様の変化は、ラウリン酸ナトリウム水溶液に塩酸を添加した場合にも認められる。

これらの変化は、生じた脂肪酸の糸状の結晶が互に結合して網状構造をつくるものとして説明される。同じ組成のラウリン酸—ラウリン酸ナトリウム混合液でも、その履歴によって粘性をこととする事実も、網状構造の生成度の差として説明される。

文 献

- (1) Dhar, Chakravarti : *Kolloid-Z.*, 42, 120 (1927)
- (2) P. Ekwall, L. G. Lindblad : *Kolloid-Z.*, 94, 42 (1941)
- (3) S. Spring, E. Howard : *J. Colloid Sci.*, 9, 371 (1954)
- (4) M. Nakagaki, S. Sakata : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 27, 548 (1954)
- (5) 中垣正幸, 石橋ノブ子, 坂田茂雄 : 電子顕微鏡, 3, 21 (昭和29年)
- (6) M. Nakagaki, A. Shimazaki : *Bull. Chem. Soc. Japan*, 29, 60 (1956)

Summary

When an aqueous solution of Marseilles soap is left in contact with air, the solution becomes turbid and of larger viscosity by absorbing carbon dioxide in air. Similar changes in turbidity and viscosity are observed when hydrochloric acid is added into aqueous solutions of sodium laurate.

These changes are explained on the basis of the formation of a network structure of fibrous crystals of fatty acid. The structure and its break down further explains the fact that mixtures of lauric acid and sodium laurate of the same composition but of different history show different viscosity values.