UDC 651.1-011:668.179

143. 中垣正幸, 西野 操: アルミニウムセッケンの物理化学的研究(第1報^{*1})

ステアリン酸アルミニウム—ベンゼン溶液の溶解直後の固有粘度

Masayuki Nakagaki and Misao Nishino: Studies on the Physicochemical Properties of Aluminium Soaps. I. Intrinsic Viscosity of Aluminium Stearate in Benzene immediately after the Dissolution.(Faculty of Pharmacy, Kyoto University^{*2})

Aluminium distearate was obtained by double decomposition of potassium stearate and aluminium chloride in water and by hydrolysis of aluminium isopropoxydistearate, obtained from aluminium isopropoxide in nonaqueous solvent. Viscosity of four kinds of these soaps and commercial products in benzene solution was measured and intrinsic viscosity immediately after solution was calculated. It was thereby found that $(\ln \eta_r)/C$ of aluminium stearate in benzene solution is linear with concentration, that the value of $[\eta]$ and, accordingly, degree of polymerization, are independent of melting point and stearate aluminium ratio found by chemical analysis, and that degree of polymerization of aluminium soap can be represented well by the intrinsic viscosity measured immediately after solution. The degree of polymerization of aluminium stearate is the greatest in di-soaps with a hydroxyl but it was found that di-soaps with impurities also had greater degree of polymerization immediately after solution and that some of the commercial products were of fairly low degree of polymerization.

(Received September 8, 1961)

アルミニウムセッケンは非水溶媒に溶解すると低濃度においても非常に大きな粘性を示し, また容易にゲル化する傾向がある. この増稠作用を利用してアルミニウムセッケンは印刷インキ, ペイントなど工業的に用いられるのみならず, 医薬の面では抗生物質注射剤の懸濁基剤, 軟膏基剤などとして最近重要視されている. これらの場合に得られる製剤の性質は, 医薬品粒子の大きさ, 形状, 表面状態などに左右されるとともに, 用いられる増稠剤その他の助剤によって著しく影響されることは明らかであって, アルミニウムセッケンの増稠作用の研究は医薬品粒子のコロイド的性質を改善するためにも必要であると考えられる.

アルミニウムセッケンの増稠作用は最近の研究によれば, セッケンが溶媒中で配位結合による高分子状会合体を形成するためと考えられるようになった.¹⁻⁴⁾ しかしこれは通常の高分子溶液のように安定なものでなく, 時間による粘性の変化^{1,5-7)} や共存物質の影響^{3,8,9)} が著しく, その物理化学的性質についてはまだよく知られていない.

アルミニウムセッケンは理論的にはアルミニウムに結合する脂肪酸の分子数によって monosoap, disoap, tri-soap の三体が考えられるが, 実際に存在する試料では脂肪酸とアルミニウムとの比は, このような整数値でなく製造条件によって一定しない. しかもこのような組成の変化が溶液の粘性に大きな影響を与えようと考えられるので, 著者等はまず異なる方法で合成した alminum distearate (以下 Al-di-St) のベンゼン溶液について溶解直後の固有粘度を求め, セッケンの純度との関係などについて検討した.

^{*1} この論文の一部は日本薬学会近畿支部例会で発表 (1961 年 6 月).

^{*2} Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto.

1) V. R. Gray, A. E. Alexander: J. Phys. Chem. 53, 9(1949).

2) F. A. Scott, et al.: Ibid. 58, 61(1954).

3) W. O. Ludke, et al.: Ibid. 59, 222(1955).

4) A. E. Leger, et al.: Can. J. Chem. 35, 799(1957).

5) J. W. McBain, E. B. Working: J. Phys. Colloid Chem. 51, 974(1947).

6) S. Shiba: Bull. Chem. Soc. Japan 33, 1563(1960).

7) Idem: Ibid. 34, 194(1961).

8) 山本: 本誌 80, 1524(1960).

9) 山本: 本誌 80, 1530(1960).

Al-di-St の合成法としては、塩化アルミニウムとステアリン酸カリウムとを水中複分解する方法¹⁰⁾ および Al-isopropoxide とステアリン酸から非水溶媒中で Al-isopropoxy-distearate を得¹¹⁾ これを加水分解する方法とが知られている。前者により A, B 2 種、後者により C, D 2 種計 4 種のセッケンを作り、これらおよび市販品についてベンゼン溶液の粘度を 25° で測定した。粘度の測定は従来の結果と比較するために文献^{1,4,5)} にしたがってオストワルド粘度計を用いた。アルミニウムセッケン溶液のような構造粘性を有すると期待される溶液にオストワルド粘度計を用いることには多少の問題もあるが、著者の一人は前に構造粘性を有する溶液について¹²⁾ オストワルド粘度計が用い得ること¹³⁾ をすでに経験しており、本実験のような低濃度においてアルミニウムセッケンの品質を検討する目的には、測定操作の簡便なオストワルド粘度計を用いて問題ないものと思われる(本実験における粘度計内の最大速度勾配¹³⁾ G_m の値は 300~1700 sec⁻¹ であった)。なおアルミニウムセッケン溶液の構造粘性については後に報告する予定である。溶媒については Nujol, 落花生油など用いた例もあるが、アルミニウムセッケンの品質を検討する目的には精製が容易で文献^{1,14)} との比較にも便利なベンゼンを用いることとした。

これらの溶液は経時変化が大きいのので、粘度と時間の関係を測定し、これを時間 0 に外挿して溶解直後の粘度を求めた。Fig. 1 に相対粘度の時間的变化の一例を示す。他の試料についても同様の外挿を行なって溶解直後の

Fig. 1.
Relative Viscosity, η_r vs. Time Curve
(Comm. Al-St)

Fig. 2. (a) Reduced Viscosity, η_{sp}/C , and $(\ln \eta_r)/C$ vs. Concentration, C ,
Curve for A, C, and D.

Fig. 2. (b) Reduced Viscosity, η_{sp}/C and $(\ln \eta_r)/C$ vs. Concentration, C ,
Curve for B and Comm.

10) G.H. Smith, *et al.*: J. Am. Chem. Soc. **70**, 1053(1948).

11) K.C. Pande, R.C. Mehrotra: J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 128(1957).

12) M. Nakagaki, A. Shimazaki: Bull. Chem. Soc. Japan **29**, 60(1956).

13) M. Nakagaki, H. Nishibayashi: *Ibid.* **31**, 477(1958).

14) A.E. Leger, *et al.*: Can. J. Chem. **36**, 1584(1958).

還元粘度を求め、濃度との関係を Fig. 2 (a) および (b) に示した。

固有粘度 $[\eta]$ は通常、還元粘度を無限希釈に外挿して求められる。すなわち

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{sp}/C \quad (1)$$

しかし、相対粘度の自然対数を濃度で除したものを無限希釈に外挿して求める方法もある。すなわち

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\ln \eta_r)/C \quad (2)$$

Fig. 2 においては η_{sp}/C と C (g/100 cc) との関係を A, B, C, D, Comm, また $(\ln \eta_r)/C$ と C との関係を A', B', C', D', Comm' として示してある。いずれの場合にも 0.2 g/100 cc 以下の低濃度部で異常性を示す (Fig. 2 の破線)。これは高分子溶液で一般にしばしば認められる低濃度異常性であると考えられる。この濃度以上では $(\ln \eta_r)/C$ と C の関係は、かなりよい直線性を示すことが認められた。したがって低濃度異常性を一応無視すると、Staudinger の式

$$(\ln \eta_r)/C = [\eta] - k[\eta]^2 C \quad (3)$$

を適用することができる。この式から得られた $[\eta]$ および k の値を Table I に示す。これに対して η_{sp}/C と C の関係は直線にならない。

固有粘度 $[\eta]$ と高分子の分子量 M との間に密接な関係のあることはよく知られた事実である。Al-di-St についての関係式は, Gray, Alexander¹⁾ や Leger¹⁴⁾ などによって求められているが、それらの間には互いに矛盾する点もあるので、固有粘度から直ちに重合度の値を算出することはできない。しかし、固有粘度の大なる試料は当然重合度が大きいものと考えられる。また Table I には各試料の増稠作用をあらわす一つの目安として 0.5 g/100 cc ベンゼン溶液の溶解直後の粘度 $\eta_{0.5}$ をも示してある。なお長時間にわたる経時変化については別に報告する予定である。

一方 Al-di-St の融点は 175~177° とされており,¹⁰⁾ また St:Al 比は 2 に等しいはずであるが、各試料についての融点の測定値および分析結果から求めた St:Al のモル比を示すと Table I のようになる。またこれら

Fig. 3. Infrared Absorption Spectra of Al-di-St. (Sample B, D, and Comm.)

の試料の IR 吸収の比較は Table II および Fig. 3 に示す通りである。Al-di-St の IR スペクトルの特徴は 2.7, 6.3, および 10.1 μ の吸収で,²⁾ これらはそれぞれ遊離の -OH, カルボキシリイオン $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right]$, および -Al-O- の結合に帰属される。またカルボキシル基が遊離で $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ の構造をもつ場合には, 5.85 μ に吸収があらわれる。

Table I. Properties of Al-di-St

Preparation	Sample	$[\eta]$	k	$\eta_{0.5}$ (c.p.s.)	m.p. (°C)	ratio St : Al
double decomp.	A	2.42	0.034	1.921	162~172	2.13
	B	3.59	0.079	2.720	104~112	2.63
hydrolysis	C	1.31	0.129	1.096	168~169	1.93
	D	4.07	0.053	3.074	175~176.5	1.89
double decomp.	Comm.	1.55	-0.37	1.632	110~120	1.59

Table II. IR Spectrum of Al-di-St

Prism	$\lambda_{\max}$ (μ)	NaCl (Nujol)				LiF (H.C.B.)
Sample		2.7	5.85	6.3	10.1	2.7
A	?	—	—	s	m	m, sh
B	?	—	m	s	s	w, sh
C	?	—	—	s	m, br	—
D	w, sh	—	—	s	s	—
Comm.	?	—	m	s	s	—

s : strong, m : medium, w : weak, sh : sharp, br : broad

Table I および Table II によれば A, C および D はほぼ disoap とみなせるが, その中でも D は融点および IR スペクトルが文献値と最もよく一致していることから Al-di-St として最も純度の高いものとみなせる。一方 C は St : Al 比は最も 2 に近いにもかかわらず mp がやや低いこと, 2.7 μ の吸収がほとんどなく 10.1 μ の吸収が D に比べて小さく broad になっていることから, 加水分解が不十分でまだ isopropoxyl 基が残っているのではないかと考えられる。B は St : Al 比が大きいこと, 融点が非常に低いことおよび 5.85 μ の吸収が大きいことから Al-di-St に遊離のステアリン酸が混在しているものと思われる。市販品は monosoap と disoap の中間のもので IR スペクトルも disoap のものとはかなり異なっている。

これらの結果によれば, 試料 D は disoap としての純度が最も高く, したがって当然予想されるように固有粘度も最大であり溶液の粘度も高い。これに対し試料 C の固有粘度が小さいのは, 先に推定した isopropoxyl 基の存在が配位結合による高分子構造の形成を妨げているためと考えられる。試料 A は融点および St : Al 比からみればあまり悪くないが, 固有粘度および増稠作用はあまり大きくない。これに対して試料 B は純度が低いにもかかわらず比較的固有粘度が大きく, 溶液の粘度も試料 D について大きかった。これはかなり高分子量の disoap 中に不純物である遊離脂肪酸が単に機械的に混合しているものと考えられ, 溶解直後には不純物の影響があらわれず分子量が大きいものと考えられる。なお試料 B の $[\eta]$ が D より小さいのは純 disoap としての濃度をとっていないこともその一因であろう。

以上の結果, ステアリン酸アルミニウムのベンゼン溶液では $(\ln \eta_r)/C$ が濃度に対して直線的であること, $[\eta]$ の値, したがって重合度は融点や化学分析による St : Al 比にはほとんど無関係であることがわかった。ステアリン酸アルミニウムの増稠作用は -OH 基による配位結合のために disoap が最も大きいとされているが, St : Al 比がほとんど 2 に等しくても増稠作用は小さい場合もあるので, アルミニウムセッケンの高分子性の大小を知るには固有粘度の測定を行なわなければならないこと, およびその目的にはオストワルド粘度計を用い得ることがわかった。また市販品はかなり重合度の低いものであることがわかった。

実 験 の 部

試料の合成 A および B : Smith¹⁰⁾ の方法にしたがい, 1.5% AlCl_3 水溶液 (K-St に対し計算量の 2 倍) を 83~84° で加熱攪拌しながら 2% K-St 水溶液を徐々に加えて水中複分解, 生じた白色沈殿を水洗後, Me_2CO

で1回洗浄. K-St は KOH とステアリン酸 (市販品特級 mp 63°) の MeOH 溶液から得た. C: Mehrotra¹¹⁾の方法にしたがい, Al-isopropoxide およびステアリン酸 (モル比 1:2) の混合物に無水ベンゼンを蒸留して流し込み, ウィドマー蒸留装置をつけて油浴上 140° に加熱溶解すると, 72° で iso-PrOH, 80° でベンゼンが留出. 残りのベンゼンを減圧下留去して Al-isopropoxy-distearate を得, 粉碎して白色粉末とした. これに等モルの蒸留水を iso-PrOH で希釈して加え室温に放置, 溶媒を揮散. D: C と同様にして Al-isopropoxy-distearate を得, 計算量の 2 倍以上の水を含むベンゼン (過剰の水とともに蒸留したもので約 0.15% の水分を含む) を加えて数時間 55° に加温し一夜放置後ベンゼンを留去, 吸引乾燥.

各試料の分析値は Table III に示す. ただし St:Al 比は

$$\text{ratio St:Al} = \frac{C\%/(M_C \times 18)}{Al\%/M_{Al}} \dots\dots\dots (4)$$

によって算出したものである (M_C , M_{Al} はそれぞれ C および Al の原子量). したがって C% には isopropoxyl 基の炭素も含まれることになる.

Table III. Analysis of Al-di-St

Sample	Al%	C%	H%
Calcd.	4.41	70.77	11.72
A	4.21	71.88	12.06
B	3.41	71.70	12.00
C	4.56	70.70	11.97
D	4.67	70.68	11.44
Comm.	5.29	67.46	11.36

試料溶液の調製 試料 0.7~0.8 g をベンゼン 100 cc に混じ湿気を遮断して 60° で 1.5 hr 加温攪拌して溶解. これをガラス汙過器 (1 号) で汙過したものを原液とし, ベンゼンで希釈して種々の濃度の溶液を作った. 濃度は溶液の一定量を取り溶媒を揮散させ乾燥後の重量から求め C (g/100 cc) で表わした.

粘度測定 オストワルド粘度計および温度誤差範囲 0.05° の恒温水槽を用いて 25° での流下時間を測定. 粘度計は蒸留水とベンゼンにより運動エネルギー項の補正を行なった. 測定には液の蒸発を防ぐために粘度計の両端をゴム管で連結し, かつ測定直前の液を吸い上げる操作によるシキソトロピー性の影響をなくすために, 溶液は流下後直ちに再び標線より上まで吸い上げて後放置することとし, 流下時間の測定は一回だけとした.

比重は共栓付きオストワルド比重計を用いて測定.

終わりに IR スペクトルを測定された京大薬学部 町田, 浜中両氏ならびに京大化学研究所 後藤研究室の諸氏, また元素分析を担当された京大元素分析センターの諸氏に感謝します.

なお研究費の一部は昭和 36 年度文部省科学研究費によった.

京都大学薬学部