モノラウリルリン酸二ナトリウム水溶液の表面張力に対する添加塩の影響¹⁾

中垣正幸, 半田哲郎

京都大学薬学部²⁾

Effect of Added Salt on the Surface Tension of Aqueous Solution
of Disodium Monolauryl Phosphate¹⁾

MASAYUKI NAKAGAKI and TETSUROU HANDA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University²⁾

(Received May, 1, 1972)

Disodium monolauryl phosphate was synthesized by the pyrophosphoric acid method. The surface tension of its solution was measured in aqueous sodium chloride and sodium hydroxide by changing its concentration. The surface excess was calculated by applying the Gibbs adsorption equation. Szyskowski equation was verified using the activity of disodium monolauryl phosphate, a , and it was confirmed that the values of surface excess agreed with those calculated from the Langmuir adsorption equation using the activity, a , instead of the concentration. The activity, a , was defined as $a = \gamma_{\pm}(2C + C')^2 C$ where $\gamma_{\pm}$ is the mean activity coefficient calculated from the Debye-Hückel equation, C is the concentration of disodium monolauryl phosphate, and C' is the added salt concentration. On the basis of the discussion of micelle formation, it was also concluded that the micelle formation occurred at the constant activity independent of the added salt concentration.

高級モノアルキルリン酸は、生体膜の主要構成成分であるリン脂質のモデル物質として興味のあるものである。さらにその塩は構造からも明らかなように界面活性を有する。また、親水基はリン酸基で 2 価型であり、たとえば脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルアリルスルホン酸塩、アルキルアミン塩などの 1 価型界面活性剤とは異なる性質を有すると考えられる。なお、モノアルキルリン酸ナトリウムは水溶液中で加水分解を起こすことが懸念されているが、^{3,4)} この点については前報⁵⁾ にてモノラウリルリン酸ナトリウムの安定性を検討し、室温付近ではリン酸エステルの加水分解はほとんど起こらないことを結論づけた。

今回はモノラウリルリン酸 2 ナトリウム水溶液に電解質を添加して、それが表面張力、吸着、ミセル形成に対して与える影響を検討することにする。界面活性剤水溶液における表面吸着の問題に対して数多く議論がなされてきている。その吸着量を算出するのに適用される Gibbs 吸着式は界面活性剤の電離状態、たとえば陰イオン性界面活性剤の水溶液中で活性剤陰イオンに水素イオンが結合して遊離酸が生成しているか否かにより異なる形をとる。しかし、そのような反応が起こっているとき、実験的に吸着量を決定するのは非常に困難である。⁶⁻⁸⁾ 筆者らはこの点を考慮し、モノラウリルリン酸イオンへの水素イオンの結合を防ぐために過剰のアルカリを添加した。

また、実験的に吸着量を求めるにあたっては、表面張力と濃度の対数の関係を表わす曲線の切線の傾斜から Gibbs 吸着式にしたがって吸着量を算出する方法が用いられている。しかし、この方法は切線の引き方による誤差が生じやすい。今回はその点も考慮に入れ、データと理論とを直接比較し得るように Szyszkowski 式の適用も行なった。

1) 第 91 回日本薬学会において発表, 福岡, 1971, 4 月.

2) Location: Yoshida-Shimoadachi-cho Sakyo-ku, Kyoto.

3) 中垣正幸, 岸本 博, 平野耕一郎, 薬誌, 90, 1118 (1970).

4) T. Tahara, I. Satake, R. Matuura, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 1201 (1969).

5) 中垣正幸, 半田哲郎, 薬誌, 92, 611 (1972).

6) E.G. Cockbain, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 876 (1954).

7) D.A. Haydon, J.N. Phillip, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 698 (1958).

8) B.A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 413 (1954).

ミセル形成については, M.E. Hobbs は Debye-Hückel の理論を荷電コロイド粒子に拡大し, ミセル形成の際の電気化学ポテンシャルを算出した. それより臨界ミセル濃度の対数と対イオン濃度の対数の間に直線関係のあることを示し, その傾斜は 1 価-1 価型界面活性剤に対し約 0.5 となることをも示した.⁹⁾ 今回はこの問題もまた, 別の観点に立ち検討した.

結 果

表面張力の測定は 25° で毛管上昇法によった. この物質のナトリウムイオンが水素イオンと交換されるのを防ぐために 0.001—0.01M NaOH を添加した. さらに添加電解質として NaCl をも使用した. 今後はこれら両者の濃度の和を添加電解質濃度として C' であらわすことにする.

Fig. 1 は添加電解質濃度 C' 一定でモノラウリルリン酸二ナトリウム濃度 C を変化させて測定した結果である. 縦軸は表面張力 γ , 横軸は濃度 C の対数である. 表面張力は添加電解質濃度一定の時, モノラウリルリン酸二ナトリウム濃度を大きくすると減少する. モノラウリルリン酸二ナトリウム濃度一定の時を比較すると, 表面張力は添加電解質濃度が大である程小さくなる.

次に, 各測定曲線の屈折点の濃度を臨界ミセル濃度 (c.m.c.) とした. 臨界ミセル濃度の値は Fig. 1 から明らかなように添加電解質濃度が大きくなると小さくなる. c.m.c. と添加電解質濃度の関係については後に考察する.

表面張力の濃度変化と吸着量 Γ の関係については Gibbs 吸着式が知られている.¹⁰⁾

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln a} \right) \quad (1)$$

ただし a はモノラウリルリン酸二ナトリウムの活動度であって,

$$a = \gamma_{\pm}^3 C(2C + C')^2 \quad (2)$$

で与えられる. 活動度係数 $\gamma_{\pm}$ の濃度依存性については, これまであまり考慮されていないが, ここでは Debye-Hückel 理論における Güntelberg の近似式,

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} \quad (3)$$

を用いることにする. ここで J はイオン強度であり, A は定数で 25° においてこの物質 (1 価・2 価型電解質) に対して 1.021 となる. このようにして求めた吸着量 Γ と濃度 C の関係を種々の添加電解質濃度 C' に対して示したのが Fig. 2 のプロットである.

Fig. 1. The Plots for γ vs $\log C$ at Various added Salt Concentrations (C')

$C' = 0.001 \text{ M } (\circ), 0.01 \text{ M } (\odot), 0.11 \text{ M } (\ominus), 0.21 \text{ M } (\oplus), 0.51 \text{ M } (\bullet), 1.01 \text{ M } (\bigcirc)$.

Fig. 2. The Plots for Γ vs C at Various added Salt Concentrations (C')

$C' = 0.001 \text{ M } (\circ), 0.01 \text{ M } (\odot), 0.11 \text{ M } (\ominus), 0.21 \text{ M } (\oplus), 0.51 \text{ M } (\bullet), 1.01 \text{ M } (\bigcirc)$.

9) M.E. Hobbs, *J. Phys. Chem.*, **55**, 675 (1951).

10) 中垣正幸, “表面状態とコロイド状態 (現代物理化学講座第 6 卷),” 東京化学同人, 1968, p. 105

Fig. 3. The Plots for C/Γ vs C at Various added Salt Concentrations

いま、吸着量 Γ と濃度 C の間に Langmuir の吸着式、

$$\Gamma = \frac{\Gamma_s k' C}{1 + k' C} \quad (4)$$

が成立するとすれば、

$$\left(\frac{C}{\Gamma}\right) = \left(\frac{1}{\Gamma_s k'}\right) + \left(\frac{1}{\Gamma_s}\right) \times C \quad (5)$$

あるいは、

$$\left(\frac{\Gamma}{C}\right) = -k'\Gamma + k'\Gamma_s' \quad (6)$$

によって (C/Γ) と C の間、および (Γ/C) と Γ の間に直線関係が成立つはずである。ただし、 Γ_s' 、 k' は飽和吸着量、および定数である。

Fig. 3 は式 (5) の $c/\Gamma \sim C$ プロットをまた Fig. 4 は式 (6) の $\Gamma/c \sim \Gamma$ プロットを示す。 $C' = 1.01, 0.51, 0.21, 0.11M$ に対応するプロットは直線関係を示し式 (5) および式 (6) が成立することを示す。これらの関係から求めた k' の値は Table I に示すとおりである。また C' の値によらず $\Gamma_s' = 3.1 \times 10^{-10}$ mole/cm² となる。一方 $C' = 0.01, 0.0001M$ のプロットは直線性を示さない。したがって k' の値も求まらない。これらの結果から明らかなように、 C' の小なる溶液では Langmuir 式 (4) は成立しない。このことについては次に考察する。

TABLE I. The Values of k' and k at Various Added Salt Concentrations(C')

C' (M)	k' (liter/mole) $\times 10^3$	k (liter ³ /mole ³) $\times 10^5$
0.001	—	5.0
0.01	—	4.5
0.11	0.84	2.5
0.21	1.25	2.5
0.51	7.5	2.5
1.01	9.5	2.7

考 察

水面への吸着

Gibbs の吸着式においては表面張力を濃度の対数で偏微分するのではなく、濃度の代わりに式 (1) に示したように表面張力を活動度の対数で偏微分せねばならないことは、よく知られた事実である。このようにして求めた

Fig. 4. The Plots for Γ/C vs Γ at Various added Salt Concentrations

吸着量 Γ は、しかし、上に述べたように添加電解質濃度 C' の大なるときには Langmuir の吸着式 (4) にしたがうが C' の小なるときにはこの式にしたがわない。このことを説明するために、Langmuir の式においても濃度の代わりに活動度を用い、

$$\Gamma = \frac{\Gamma_s k a}{1 + k a} \quad (7)$$

としてみよう。ここで Γ_s , k は飽和吸着量と吸着の定数をあらわす。さらに式 (7) を用い式 (1) を積分すれば、

$$F = \gamma_0 - \gamma = \Gamma_s RT \ln(1 + k a) \quad (8)$$

なる Szyszkowski 型の式を得る。ここでは F , γ_0 はそれぞれ表面圧、および溶媒の表面張力をあらわす。

式 (8) において、 k に適当な値を代入すれば F と $\ln(1 + k a)$ は直線関係を示し、その傾きより飽和吸着量 Γ_s が求め得る。Fig. 5 は F の値を $\log(1 + k a)$ に対して示したものである。用いた k の値を Table I に示す。こうしたプロットの結果は式 (8) にしたがうすべてのデータは一本の直線上に乗ってくる。この直線の傾きより C' によらず $\Gamma_s = 3.1 \times 10^{-10}$ mole/cm² となり、これはモノラウリリン酸二ナトリウム一分子当たりの占有面積として $53.0 \text{ \AA}^2$ を与える。

さらに活動度を用いた Langmuir の吸着式 (7) に先に求めた Γ_s , k の値を代入して吸着量を算出し、モノラウリリン酸二ナトリウム濃度 C に対し示したものが Fig. 2 の実線である。これらの曲線は先に Gibbs 吸着式を直接に測定結果に適用して求めた吸着量 (丸印) とよく一致することがわかる。

Fig. 3, Fig. 4 の実線もまた活動度であらわした Langmuir の式 (7) に Γ_s , k の値を代入して計算した理論曲線である。ここでも理論と実験の一致は良好である。なお C' の大なる時には濃度であらわした Langmuir の式 (4) もまた成立し、Fig. 3, Fig. 4 の直線関係が成立するのであるが、このことは次のように理解される。活動度 a は式 (2) に示したように、 C' の大なる時には、 C に比例することになる。いま $C' = 0.11 - 1 \text{ M}$ の場合には $C = 4 \times 10^{-4} - 3 \times 10^{-2} \text{ M}$ であるので $C \gg C'$ である。この時には $\gamma_{\pm}$ の値も C の値によっては変化しないことになるので、

$$a \approx \gamma_{\pm}^3 C'^2 C = \alpha C \quad (\alpha \text{ は定数}) \quad (9)$$

と近似することができる。したがって、 $k' = k\alpha$ とすれば、活動度を用いた Langmuir 式 (7) が成立すれば、濃度を用いた Langmuir 式 (4) も同時に成立することになる。

他方 $C' = 0.01 \text{ M}$ または 0.001 M の時には C と C' は同程度の大きさであるために、式 (9) は成立せず、したがって活動度を用いた Langmuir 式 (7) は成立するが濃度を用いた Langmuir 式 (4) は成立しない。

Fig. 6 は活動度を用いた Langmuir 式 (7) の定数 k の対数、および濃度を用いた Langmuir 式 (4) の定数 k' の対数を添加電解質濃度 C' に対して示したものである。 C' を変化させたとき、 $\log k$ はほとんど変化しない

Fig. 5. Szyszkowski Plots [F vs $\log(1 + ka)$] at Various added Salt Concentrations (C')

$C' = 0.001 \text{ M}$ (○), 0.01 M (⊙), 0.11 M (⊖),
 0.21 M (⊕), 0.51 M (●), 1.01 M (⦿)

Fig. 6. $\log k$ and $\log k'$ vs added Salt Concentrations (C')

が、 $\log k'$ は著しく変化し C' が大きくなる程大きくなる。こうしてモノラウリリン酸二ナトリウムの表面張力に対しては活動度を用いた Langmuir 式の方が成立することがわかった。

ミセル形成に対する添加塩の影響

K.W. Herrman はミセル形成を相の分離と考えて熱力学的取扱いを行なった。すなわち、溶媒和した活性剤モノマーの標準状態、臨界状態（モノマー濃度が c.m.c. に等しい状態）、さらに溶媒和したミセルの標準状態を仮定し各状態間への転移に関する熱力学的パラメータを実験的に求め、上記の仮定が妥当であることを示した。¹¹⁾ それによればモノラウリリン酸ナトリウム水溶液でのミセル形成に対し、その標準自由エネルギー変化を ΔG_m° とすれば、

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln a_{c.m.c.} = RT \ln [\gamma_{\pm}^3(c.m.c.) \{2(c.m.c.) + C'\}^2] \quad (10)$$

となる。 $a_{c.m.c.}$ は臨界ミセル濃度におけるモノラウリリン酸ナトリウムの活動度である。 ΔG_m° を式 (10) より算出し、総添加電解質濃度 C' に対して示せば Fig. 7 のようになる。Fig. 7 には同時に式 (10) において $\gamma_{\pm}=1$ とおいての計算値、さらに $\Delta G_m^\circ = RT \ln (c.m.c.)^3$ としての計算値も同時に示した。式 (10) による計算値のみが C' の変化にかかわらずほぼ一定であることがわかる ($\Delta G_m^\circ = -5.0 \sim -5.5$ kcal/mole)。

このように、 ΔG_m° が添加電解質濃度 C' の値によらずほぼ一定であるということは、見方を変えれば、一定の活動度においてミセルが形成されることを示している。ラウリリン酸二ナトリウムのような 1-2 価型電解質では式 (10) において、 $[Na^+] = 2(c.m.c.) + C'$ であるから、

$$3 \log \gamma_{\pm} + \log(c.m.c.) = -2 \log [Na^+] + \log a_{c.m.c.} \quad (11)$$

となるが、 $a_{c.m.c.}$ が一定であれば式 (11) より $3 \log \gamma_{\pm} + \log(c.m.c.)$ を $\log [Na^+]$ (対イオン濃度の対数) に対してプロットすれば傾きが -2 の直線になるはずである。Fig. 8 に示すように $\log(c.m.c.) + 3 \log \gamma_{\pm}$ vs $\log [Na^+]$ は傾きが -1.9 となり理論とはほぼ一致することがわかる。しかし $\log(c.m.c.)$ vs $\log [Na^+]$ の傾きは -1 となる。

同じ理論を 1-1 価型電解質であるドデシル硫酸ナトリウム (S.D.S.) に適用する時、式 (11) にかわって、

Fig. 7. The standard Free Energies of Micelle Formation (ΔG_m°) at Various added Salt Concentrations (C')

○: $\Delta G_m^\circ = 3RT \ln C$, ⊕: $\Delta G_m^\circ = RT \ln C(2C + C')^2$
●: $\Delta G_m^\circ = RT \ln a$

Fig. 8. $\log(c.m.c.)$ or $\log(c.m.c.) + \nu \log \gamma_{\pm}$ vs $\log [Na^+]$

$C_{12}H_{25}OPO_3Na_2$ { —○—: $\log(c.m.c.)$
 - -○- -: $\log(c.m.c.) + 3 \log \gamma_{\pm}$
SDS { —●—: $\log(c.m.c.)$
 - -●- -: $\log(c.m.c.) + 2 \log \gamma_{\pm}$

11) K.W. Herrman, *J. Phys. Chem.*, **66**, 295 (1962).

12) P. Mukerjee, *Advan. Colloid Interface Sci.*, **1**, 241 (1967).

$$\log(c.m.c.) + 2 \log \gamma_{\pm} = -\log [Na^+] + \log a_{c.m.c.} \quad (12)$$

なる式が得られる。これを文献値¹³⁾に適用して、 $\log(c.m.c.) + 2 \log \gamma_{\pm}$ を $\log [Na^+]$ に対しプロットすると傾きが -0.92 の直線となり、式(12)より予期される値 (-1) とはほぼ一致した。なお $\log(c.m.c.)$ を $\log[Na^+]$ に対してプロットすれば -0.67 の傾きを持つ直線となる。

以上の議論からミセル形成は添加電解質濃度 C' によらず溶液中の活動度 a がある一定の値に到達した時に起きることがわかった。

実 験 の 部

モノラウリルリン酸の合成¹³⁾ とナトリウム塩水溶液の調製 モノラウリルリン酸はラウリルアルコールとピロリン酸をベンゼン中で反応させて合成した。

ラウリルアルコール (水酸価 295—305, ケン化価 0.5, 酸価 0.1, ヨウ素価 0.3) 0.5 モルとピロリン酸 0.6 モルを共栓エルレンマイヤーフラスコ中で 300 ml のベンゼンに溶かし 4 日間室温で放置する。反応液はかっ色を呈してくる。反応完了後、ベンゼンを留去し残渣をエーテルに溶かす。エーテル溶液を水洗して未反応のピロリン酸と反応生成物であるリン酸を除く。次にエーテル溶液を水酸化ナトリウム水溶液に加えてゆき水層を万能試験紙を用いてほぼ pH 12.5 に調整する。エーテル層には未反応のラウリルアルコールが残るがこれは水層と分離する。水層に濃塩酸を加えて pH=0.5 に調整すると、遊離のモノラウリルリン酸が析出してくる。これをエーテル抽出後 *n*-ヘキサンで再結晶する。融点は 58° で文献値¹³⁾と一致した。元素分析結果は次のようになる。
Anal. Calcd. $C_{12}H_{25}O_4P$: C, 54.14; H, 10.15; P, 11.70. Found: C, 54.22; H, 10.13; P, 11.59.

モノラウリルリン酸二ナトリウム塩水溶液は NaOH 水溶液に当量のこの物質をとかりて調製する。表面張力測定の際、この物質のナトリウムイオンが水素イオンと交換されるのを防ぐために過剰に NaOH が存在するように前もって調整しておく。

表面張力の測定 測定は毛管上昇法によった。25° に調整した恒温槽中で直径約 3 cm の円筒状ガラス容器に溶液を入れ、毛管をその中に立てその溶液の柱の高さを外部より読み取り顕微鏡で測定する。なお Willhelmy 法によっても測定を試みたが毛管上昇法とは異なった値を得た。

S.D.S. については毛管上昇法の測定値が文献値¹⁴⁾と一致し、Willhelmy 法では異なった値を得た。そこで今回は毛管上昇法による測定値をとった。

謝辞 ラウリルアルコールを供与された日本油脂株式会社油脂研究所に感謝する。

13) K. Nelson, *Inorg. Chem.*, **2**, 775 (1963).

14) S.J. Rehfeld., *J. Phys. Chem.*, **71**, 738 (1967).