時皮膜となる性質が弱くむしろ球状に分散されるため、水添すると可塑性が与えられて図-2, 3 に示すようにショートニング性が良くなるが、その程度が過ぎるとかえつて減少する。

(6) ラードのショートニング性

ラードのショートニング性についてはその結晶構造の特異な点より非常に優れたものであることは Bailey⁴⁾ および Bennion, Stewart⁷⁾ によつてもしばしば述べられている。著者らは一般的なショートニングとラードとを各その割合を変えて試験した結果図-5 のようにラードの増減に従つてショートニング価も一定のカーブの下に増減する事とまたラードが一般の油脂と比較して特に優れたショートニング性を有する事を確認した。しかしながらまたラードは一般硬化油の場合と異なり水添することによつて著しくその特性を失う事は前述の通りである。

図-5 ラードのショートニング性

4. 総 括

(1) 著者らは市販ショートニングおよびマーガリン等のショートニング価を測定比較すると共にショートニング性に及ぼす諸要因の影響をしらべた。

(2) 市販製品にはショートニング性に於て余り著し

い差は認められないが、ナタネ油、棉実油を原料としたものは一般に良好でヤシ油を原料としたものは劣っている。

(3) クリーミング性の良否は直接ショートニング性に影響はなく、またモノグリセリド、レシチン等乳化剤の添加も同様に影響がなかった。

(4) 一般に油脂は水添することによりショートニング性を増すが、その場合大体融点の高くなる程悪くなる。

(5) 油脂の水添法の中可塑性の優れた、いわゆる Moderate Selective な方法が他の水添法に比較してショートニング性に於て最も優れていたが、一般の場合にも可塑性が良いものはこれと同様の結果を示した。

(6) ラードはショートニング性が最も優れた油脂といえることができる。しかし水添した場合はその性質に於て一般油脂とは反対に悪い影響を受けた。

終りに本研究の発表を許可された日本油脂株式会社々長大橋退治氏に深謝の意を表する。

(昭和 30 年 9 月 20 日受理)

文 献

- 1) 中沢, 島田, 梅沢, 本誌, **4**, 52 (1954)
- 2) C.E. Davis, *Ind. Eng. Chem.*, **13**, 793~799 (1921)
- 3) C.H. Bailey, *Cereal Chem.*, **11**, 160~168 (1934)
- 4) A.E. Bailey, *Industrial Oil and Fat Products*, 2nd Ed., 299~300 (1951)
- 5) E.B. Bennion, J. Stewart, *Cake Making*, 2nd Ed., 40 *Leonard Hill Ltd., London* (1952)
- 6) A.E. Bailey, *Industrial Oil and Fat Products*, 2nd Ed., 691~695 (1951)
- 7) E.B. Bennion, J. Stewart, *Cake Making*, 2nd Ed., 44~45 *Leonard Hill Ltd., London* (1952)

石油ワックスの乳剤について

石井直治郎*・紀 喜一郎*

Petroleum Wax Emulsion

Naojiro Ishii, Kiichiro Kino

1. は し が き

石油ワックスは多くの用途を持つているが、その水との乳剤は例えば特殊の防水加工や他の乳剤との併用などに対して使用法が便利になるし、またまったく新しい用

* 昭和石油(株)品川研究所(品川区大井南浜川町1865) Showa Oil Research Laboratory, Shinagawa)

※ この製造に当り、日本精蠟(株)研究員府瀬川健蔵、天野陽一両氏が昭和 29 年当品川研究所において行つた実験結果が有力な参考資料になつたのでここに謝意を表する。

途もでてくるので最近多少の注目を浴びている。この種の乳剤が見なおされるのは乳化剤として使用される界面活性剤そのほかの化成品の発達と少なからぬ関係がある。ワックスの乳化は乳化剤によつて難易があり、またできた乳剤の性質もちがうことは容易に想像できるが、ここに著者らがワックスの乳化実験途上において観察した二、三の結果を報告する。

2. 実験に使用した石油ワックス

本実験に使用した石油ワックスはパラフィンワックスおよびマイクロクリスタリンワックスの二種類であるがそれらの融点その他を 表-1 に示す。

表-1 試料ワックスの性状

	パラフィン ワックス	マイクロ ワックス
融 点 °C	57 (137.5°F)	80 (175.6°F)
比 重 d_4^{15}	0.8930	0.9268
針 入 度	—	17
色 相	無色	淡黄

パラフィンワックスは日本精蠟 (株) 徳山工場製の通称 135 度パラフィンであり、マイクロクリスタリンワックス (以後マイクロワックスと記す) は昭和石油 (株) 川崎製油所の製品であるが、これは昭和 30 年 5 月に同所において製造に着手したもので本邦としては初めての工業製品である*。

3. 実験に使用した乳化剤

文献によるとパラフィンワックスの乳化剤としては

1) アミン類を脂肪酸類と併用し、それに種々の助剤を加えたもの¹⁾ が多くこれについて 2) 石油スルホン酸塩類を主剤とするもの²⁾ 3) 非イオン界面活性剤を主剤とする³⁾ ものなどがある。アトラス社⁴⁾ の示すところによるとパラフィンワックスおよびマイクロワックスの乳化には HLB=9~10 の界面活性剤が適するという。以上の諸文献を参照して、本実験には 1) 非イオン界面活性剤

2) カチオン界面活性剤および 3) アミン類と脂肪酸類とを用いるアニオン界面活性剤を使用した。表-2は本実験に用いた界面活性剤である。

4. 実験方法

実験はまずパラフィンワックスのみを用い、表-2記載の乳化剤の各種について乳化実験を行つた。つぎに、パラフィンワックスとマイクロワックスとの混合物について乳化実験をしたが、この場合はパラフィンワックスによつて有効性を確かめられた乳化剤のみを使用した。最後にマイクロワックスのみの乳化を実験した。

乳化方法としてはカキマゼ機を備えた四口フラスコにワックスおよび乳化剤をいれ、湯浴中で加熱しながら激しくかきまぜ、これに温湯を少しづつ加えてゆき、加え終つて後さらに 5~10 分間かきまぜてから冷却した。加える水の量はワックスが 30~35 重量%になるようにした。乳化の状態の観察はきわめて定性的ではあるが、肉眼、顕微鏡によるほか、生成物を水でうすめたときの分散性をしらべ、またワックス 3%または 5%濃度にうすめたものの放置による二層分離の有無いわば安定性の良否を比較した。

5. 実験結果および考察

(1) 135 度パラフィンによる実験結果

実験は非イオン活性剤、カチオン活性剤およびアニオン活性剤の順に活性剤をかえて行つた。その結果の要点を表-3、-4、-5 に示す。

表-2 乳化実験に用いた界面活性剤

化 学 名	商 品 名	HLB	備 考	化 学 名	商 品 名	HLB	備 考
I	Polyethylene glycolesters :			I	Polyoxyethylene ethers :		
	monooleate	ノニオン O-4	10.0		lauryl ether	エマルゲン 106	9.2
	monostearate	ノニオン S-2	6.8		lauryl ether	エマルゲン 120	15.5
	monostearate	ノニオン S-4	10.0		Cetyl ether	エマルゲン 210	10.6
	monostearate	ノニオン S-6	11.9		Cetyl ether	エマルゲン 220	14.0
	monostearate	ノニオン S-15	10.8		Oleyl ether	エマルゲン 420	6.7
	monolaurate	ノニオン L-4	12.1	II	Lauryl trimethyl ammonium chloride	カチオン BB	
	monolaurate	ノニオン L-6	14.0		脂肪酸アミン誘導体	カチオノン	
	Sorbitan esters :				アルキルアンモニウムクロリド	コータミン C	
	monolaurate	ノニオン LP-40	8.6		Trimethyl stearyl ammonium chloride	コータミン 18	
	monopalmitate	ノニオン PP-40	6.7		Stearyl amine acetate	アセタミン 18	
	monostearate	ノニオン SP-60	4.7	III	アミン類+脂肪酸		
	monooleate	ノニオン OP-80	4.3				

註) I. 非イオン活性剤. II. カチオン活性剤. III. アニオン活性剤. a: Polyethyleneglycol の分子量. b: Polyoxyethylene モル数. c: ヤシ脂肪酸より変化した〔混合アルキル〕アルキルアンモニウムクロリド. HLB そのほかの数値は製造会社の発表による。

表-3 非イオン界面活性剤による実験結果 (135 度パラフィン, 濃度 30 重量%)

番号	乳 化 剤				生成物の状態		番号	乳 化 剤				生成物の状態	
	名称又は記号	混合比 (重量)	● 混合 物の HLB	* 添加 量%	乳化状態	その他の所見		名称又は記号	混合比 (重量)	● 混合 物の HLB	* 添加 量%	乳化状態	その他の所見
1	SP-60+S-4	37:63	8.0	10	W/O	反転せず	17	エマル ゲン 106	—	9.2	20	乳化せず	
2	SP-60+S-4	" "	8.0	15	W/O	"	18	" 120	—	15.5	20	"	
3	SP-60+S-4	" "	8.0	20	W/O	"	19	" 220	—	14.0	20	"	
4	SP-60+S-4	30:70	9.5	30	W/O	"	20	" 220	—	14.0	25	O/W	冷時流動 冷水分散 5%液不安 定
5	SP-60+S-4	20:80	8.9	30	熱時O/W	冷時水に分 散せず O/W型 冷時流動せ ず	21	" 220	—	14.0	30	O/W	
6	SP-60+S-4	15:85	9.2	30	同上		22	" 420	—	13.5	30	O/W	
7	SP-60+S-4	10:90	9.5	30	同上		23	" 210	—	10.6	20	O/W	冷時流動 冷水分散 5%液安定
8	S-4	—	10.0	20	同上		24	" 210	—	10.6	25	O/W	
9	S-4	—	10.0	30	同上		25	" 210	—	10.6	30	O/W	
10	S-2	—	6.8	30	同上		26	" 210	—	10.6	15	O/W	
11	S-6	—	11.9	30	乳化せず		27	S-4+210	25:75	10.5	20	O/W	冷水分散
12	S-15	—	10.8	30	O/W	冷時固化水 に分散	28	L-4+210	50:50	11.4	20	O/W	冷水分散, 冷 時流動, 5%
13	L-4	—	12.1	30	O/W		29	L-4+210	62:38	11.5	16	O/W	液不安定
14	L-6	—	14.0	30	乳化せず		30	L-4+210	83:17	11.8	12	O/W	冷時固化 分散せず
15	O-4	—	10.0	30	乳化せず		31	L-4+210	72:28	11.7	14	O/W	
16	OP-80	—	4.3	20	O/W								

* パラフィンに対する重量% ●HLB は加成性あるものとして計算した⁴⁾。

表-4 カチオン界面活性剤を主剤とした実験結果 (135 度パラフィン, 濃度 30 重量%)

番号	乳 化 剤			生 成 物 の 状 態	
	名 称 又 は 記 号	混合比(重量)	添加量 % ^{b)}	乳 化 状 態	そ の 他 の 所 見
32	カチオン BB	—	30	W/O (?)	冷時固化し冷水に分散せず
33	カチオン BB	—	25	乳化せず	
34	ロジン+BB	50:50	20	O/W	冷時流動し水に分散す
35	ロジン+210 ^{a)} +BB	45:32:23	22	乳化せず	
36	ロジン+210+BB	40:40:20	25	熱時 O/W	冷時固化し 5%液不安定
37	210+コータミン C	71:29	35	O/W	冷時流動し水に分散するも不安定
38	210+アセタミン 18	71:29	35	乳化せず	
39	コータミン 18	—	25	乳化せず	
40	カチオノン	—	30	W/O	冷時固化す

^{a)} エマルゲン 210 ^{b)} パラフィンに対する重量%。

表-5 アミン類と脂肪酸類による実験結果 (135 度パラフィン, 濃度重量 30%)

番号	乳 化 剤			生 成 物 の 状 態	
	名 称 又 は 記 号	混合比 (重量)	添加量 % ^{b)}	乳 化 状 態	そ の 他 の 所 見
41	アミン+脂肪酸	33:67	45	O/W	冷時流動し水に分散するが 5%液不安定撥水性良好
42	" "	33:67	29	O/W	同上。ただし 5%液やゝ安定
43	ロジン+210 ^{a)}	8:17:			ほぼ同上
	アミン+脂肪酸	25:50	60	O/W	
44	アミン+脂肪酸	33:67	23	—	乳化不良で水に分散せず

^{a)} ミエマルゲン 210, ^{b)} パラフィンに対する重量%。(2) 135度パラフィンとマイクロワックスとの混合物
による実験結果

上記の結果から明らかなように 135 度パラフィンのみ

では乳化剤をいろいろかえても冷時流動性, 水に対する
分散性および希釈溶液の安定性のすぐれた乳剤を得るこ
とはかなり困難であるが, パラフィンにマイクロワック

表-6 135 度パラフィンとマイクロワックスとの混合物による実験結果の例
(アミン類と脂肪酸を乳化剤の主体とした場合)

番号	乳 化 剤 添 加 量*					マイク** ワックス 濃度重量 %	ワックス 濃度重量 %	生 成 物 の 状 態			
	A ^{a)} %	B ^{b)} %	C ^{a)} %	アミン %	脂肪酸 %			乳化状態	冷却後の状態	3%溶液の安定性	撥水性 ^{c)}
101	2	40	5	6.0	10	5	35	O/W 良	やゝ流動す	8日後液面に薄膜生	優良
102	2	40	5	6.0	10	10	35	O/W 良	流動し易し	同上	優良
103	2	40	10	6.0	10	20	35	O/W 良	流動す	7日後やゝ不均一	優良
104	2	40	10	6.0	10	30	35	O/W 良	流動す	6日後安定	優良
105	2	40	10	6.0	10	40	35	O/W 良	流動し易し	7日後安定	優良
106	2	40	10	6.0	10	60	35	O/W 良	流動す	7日後安定	優良
107	2	40	10	6.0	10	80	35	乳化せず			
108	2	40	10	9.0	15	80	35	O/W	流動せず	4~6日後分離す	良
109	2:5	40	5	9.0	15	100	35	O/W	流動せず	4日後分離す	良
110	2:5	40	5	7.0	12	100	35	O/W	やゝ流動す	8日後安定	良下

* (パラフィン+マイクロワックス) に対する重量%, ** 全ワックス量中の重量%, ^{a)} 保護コロイドの助剤,
^{b)} 助剤を水溶液として用いた量, ^{c)} 木綿布を3%溶液に浸し 200% 重量になるように絞り乾燥したものについて検す。

スを混合し、また数種の保護コロイド的な助剤を併用するときは冷時の流動性を向上し、希釈溶液の安定性を増すことができた。またワックス濃度も35~40%, あるいはそれ以上にすることが可能となる。表-6にその結果を例示する。

(3) マイクロワックスによる実験結果

表-6に一、二例を示したようにマイクロワックスの乳剤は乳化剤によつては冷時の流動性が不良の場合があり、また撥水性は一般におとる。乳化剤を適当に選べば流動性良く安定な乳剤が比較的容易に得られるが、撥水性は更におとる傾向が経験された。

4. 考 察

前にのべたようにワックスを融解して乳化する方法をとる場合、乳化は温湯と液状のワックスとの界面張力に支配されるはずで、これは界面活性剤分子の液-液界面における配列に関係がある。使用した乳化剤はいずれも液状のワックスすなわち熱時の分散相に対しても溶解性を持つものであり、分散媒にたいしてはその温度におけるミセル臨界濃度を持つている。両者の平衡の結果、ミセルの界面濃度が保たれ乳化が決定されるものと考えられる。パラフィンワックスの場合、一旦液状で分散した粒子が、冷却すれば固体となり結晶あるいは結晶の集合体として水中に分散していることになる。このことは顕微鏡による観察で、粒子は光の分光のために美しく着色して見えることによつても明らかである。そのような結晶の表面と水との界面はもはや液状パラフィンと水とのそれとは条件が全く異なるであろうことは想像に難くない。乳化剤が結晶したパラフィンに対してどのような混りかたをしているのかも問題である。このようなことが、

図-1 石油ワックス乳剤薄膜拡大図 (いずれも 200 倍で撮影し、7 倍引伸)×1,400

I: セロハン面上 (C) における 5% 溶液, 乾燥前
MW=マイクロワックス乳剤, PW=パラフィン乳剤
II: セロハン面上 (C) およびガラス板上 (G) における 5% 溶液よりの乾燥膜, PW-M=パラフィンマイクロ
III: セロハン面上の被膜の融解再結晶像
PW=パラフィンの急冷結晶
MW=マイクロの結晶

温時における乳剤の状態と冷却後の状態との相違を一層大きくすることは推定できるし、これがまた温時の希釈分散性と冷時のそれとのいちじるしい違いを生ずる原因の一つでもあろう。そのようなことは著者らの数多くの実験中、よく経験したところである。

マイクロワックスをパラフィンワックスに加えてゆく

と、分散粒子は外見(鏡検)上結晶性を次第に失うが、マイクロワックスだけの乳剤の粒子は分光による着色が全然認められない。このような粒子の結晶性の変化が乳剤の流動性や安定性に関係することも推定される。本実験はいまだ定性的なもので、ここにのべたようなことを数字的に究明するに到っていないが興味あることのように思われる。図-1はパラフィン、マイクロワックスおよび両者の混合物をもつてつくつた乳剤および使用したワックスの結晶の顕微鏡写真である。表示した実験結果そのほかの観察からつぎのように考察できる。

(a) ごく限られた非イオン界面活性剤だけがパラフィンワックスないしマイクロワックスの良好な乳剤(正確にはゾル)を製造するのに適し、その HLB は 10 前後であつた。しかし HLB が 10 前後の活性剤が必ずしも石油ワックスの乳化に適するとは限らない。アトラス社⁴⁾の発表しているところによると二つ以上の界面活性剤を混合してその混合物の HLB を要求 HLB と一致させれば乳化には好ましいものと解されるが、本実験においてはそのように活性剤を配合してもパラフィンの乳化には有効でなかつた。

(b) カチオン活性剤単独では良質なワックス乳剤はでき難い。

(c) アニオン活性剤は比較的容易にワックスを乳化することができるが、流動性のある、希釈安定度のよい乳剤を得るには、結晶性パラフィン粒子の表面を改質して界面活性剤ミセルの界面効果を助成するか、あるいはほかのなんらかの働きによつて安定性を向上し、流動性をよくするような保護コロイド的なものを数種併用することが好ましい。

(d) ワックスの中にマイクロワックスが適量含有される時は乳化が容易となり、流動性に富む乳剤を得る

が、防水加工における撥水性は幾分低下する傾向がある。しかし、マイクロワックスが多すぎるときは同じ乳化剤では流動性はかえつて低下し、マイクロワックスのみでは冷時半固体状になる場合もある。その状態は乳化剤によつて大いに異なる。たとえば、非イオン活性剤によるマイクロワックスの乳剤は流動性が比較的よいが、撥水性は他のものによる場合にくらべて更に劣る。

6. 総 括

石油ワックスは非極性物質であり、thermoplastic で比較的低い温度で容易に状態(固体 $\rightleftharpoons$ 液体)を変える故その乳化機構は複雑で、流動性の良い安定な乳剤を製造することは比較的むずかしい。最近、界面活性剤そのほかの乳化剤が進歩したが、石油ワックスを容易に乳化するのに役立つものは比較的少い。非イオン活性剤のあるものは有効であるが防水加工用の乳剤には必ずしも満足でない。アニオン活性剤と保護コロイドなどを併用すれば好ましい乳剤が得られる。マイクロワックスを加えるとパラフィンの結晶性を変えることができると共に乳化にたいしても好ましい影響がある。

(昭和 30 年 12 月 20 日受理)

文 献

- 1) U.S.P. 1,829,177 (1931), 2,566,273 (1951), 2,635,055 (1953), 2,531,190 (1950), *Chem. Abst.*, **47**, 1937 e; U.S.P. 2,348,039 (1954), Swiss P. 220,187 (1944), U.S.P. 2,206,090 (1944)
- 2) U.S.P. 2,238,109 (1941), 2,541,006 (1951)
- 3) U.S.P. 2,380,166 (1945), 2,456,283 (1948), 2,456,595 (1948)
- 4) W.C.Griffin, アトラス社技術資料, Atlas Surface Active Agents; 根本, 界面活性剤, 昭30年, 第一工業製薬(株)刊. 31頁

ガソリンのミクロ試験法

土 屋 敦 彦*・橋 本 彰*

Test Method for Small Amounts of Gasoline

Atsuhiko Tsuchiya and Akira Hashimoto

は し が き

ASTM または JIS に規定されている試験法は広く業界にその權威を認められている。しかし試料が規定量に満たなくてこれらの試験法が適用できないことがしばしばあり、著者はベンチスケールの装置で実験を行うに当り少量試料のガソリンを試験する必要に直面した。オク

タン価、蒸留性状、リード蒸気圧について標準試験法の結果と可及的に一致する少量試料による試験法を検討改良し、一応の成功を収めたので報告する。

I. オクタン価の少量試料による測定法

ASTM-CFR法はコントロール試験用として発達し試料は最低 300 cc 必要である。そのため種々の少量試料の測定法があるが、その合理性と現状に合うものを検討し文献¹⁾の方法を基にして実施した。本法の特徴は(1)試

* 三菱石油株式会社研究部(川崎市扇町16)

Mitsubishi Oil Co., Ltd.