- lonial Marseille*, **29**, 25 (1945); *C.A.*, **40**, 5582
 19) Hagen, Clagett, Helgeson, *Science*, **110**, 116 (1949)
 20) Ravazzoni, *Farm. Sci. e. tec. (Pavia)*, **6**, 588 (1951)
 21) Longenecker, Haley, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2156 (1937)
 22) Lusena, McFarlane, *Can. J. Research*, **23 F**, 202 (1945); *C.A.*, **39**, 4159
 23) 北原, 米糠油技研報告, 昭和 25 年 3 月

- 24) Loeb, Morris, Dollear, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **26**, 738 (1949)
 25) 岡村, 日特, 181,048 (1949)
 26) 片山, 玉木, 本誌, **2**, 139 (1953)
 27) 川口, 農村工業, **12** (4), 23 (1948)
 28) 木村, 本誌, **8**, 385 (1959)
 29) 木村, 本誌, **9**, (1960)

化粧用クリームのリオロジー特性 (第3報)

やわらかい物質に対する針入度に関する研究

神戸博太郎*・中西幸夫** 鈴木一成***

Rheological Properties of Some Cosmetic Creams. III.

Studies on the Penetration into Soft Materials

Hirotaro KAMBE, Yukio NAKANISHI and Kazushige SUZUKI

Abstract

Rheological properties of some cosmetic creams were compared with penetrometer (Kambe and Murakami, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **63**, 208 (1960), in Japanese). Cleansing cream of W/O type shows plastic behavior, but cold cream of O/W type has a rather soft surface and shows slight recovery for elasticity. Varnishing cream, which is a suspension of large amount of solid fatty acid is comparatively fluid and soft at its surface. These behaviors are fitted to the condition of application in each case.

1. 緒 言

化粧に用いられるクリームは一般に皮膚の表面に塗布されるものであるから、そのリオロジー特性にはおのずから一定の基準と範囲とがあるはずである。しかし一口にクリームといっても種々の呼び名があるように、使用目的によってその特性に多少の差異が認められる。これらの特性の判断、ひいてはこれに基づく品質の判定は従来主として実際に皮膚に塗ってみて感覚的に判断されているが、やわらかい物質を指先で押し抜けてゆく過程は明らかにレオロジー的なものであるので、レオロジカルな測定との比較を試みることも重要である。

神戸, 村上是前報¹⁾において、新たに考案したテンピン型の針入度計(針入度テンピン)を用いて、種々のやわらかい物質のレオロジー特性の特徴を求める方法を示した。そしてさらにこの方法を市販のクレンジングクリームに適用し、この種のクリームが塑性的挙動を示すものであることを指摘した。

本報においては化粧に用いられる代表的クリームとし

て、W/O 型のエマルジョンであるクレンジングクリームのほかに、O/W 型のコールドクリーム、および固体脂肪酸を多量に含むサスペンションであるバニシングクリームについて同様な測定を行ない、これらのレオロジー特性を比較した結果について報告する。

2. 実 験

2.1. 試料 試料は市販品およびこれに近い組成を持つ試作クリームである。

クレンジングクリームは市販品で、鉱油を主成分とし、これにパラフィン、ワセリン、ワックスなどの固体成分を溶解し、乳化剤を用いて水滴を分散させクリーム状としたもので、W/O 型のエマルジョンである。

試作の O/W 型コールドクリームは逆に鉱油を水中に分散させたもので、油滴が細かく均一であり、増潤剤を加えないとやわらかすぎてクリーム状となりにくい。そこで増潤剤としてグリセリル・モノステアレート、ステアリン酸ナトリウムなどを加え、さらに少量のポリオキシエチレン・ジステアートを添加したものである。

この際ポリオキシエチレン・ジステアレートは微量でも非常に大きな増潤効果を示すので、0.1% 以下の濃度で少し添加量を変えてその効果を調べてみた。

* 東京大学理工学研究所 (現在航空研究所, 東京都目黒区駒場町), *Inst. Sci. & Tech., Univ. of Tokyo*

** 同上 (現在協同油脂株式会社辻堂工場)

*** 中山太陽堂化学研究所 (大阪市浪速区水崎町)

パニングクリームはステアリン酸を主成分とし、その一部をアルカリによってセッケン化して乳化剤とし、これに可塑性、潤滑性、保湿性などを与えるためにグリセリン、プロピレングリコールなどを添加したものである。

クレンジングクリームおよびコールドクリームは製造後ガラスビン中に流入固化したものであるが、パニングクリームは室温まで冷却、十分にかくはんし、かなりのアワを混入させたものである。いずれもかなりの時間放置して品質の一定したものを、そのまま室温で測定に用いた。

2.2. 装置および実験方法 測定に用いた装置は前報¹⁾でくわしく述べた針入度テンピンである。これは化学テンピンを改造して試作したもので、テンピンの一方の皿の下に針を付け、針先を試料表面の位置に置いて釣り合いをとり、皿の上に荷重をのせてその位置から針を降下させ、テンピンの傾きの変化をテンピンの指針によって測定し、針入度の時間的変化を求めるものである。

この装置は荷重がある程度変えられること、針入度の増加の過程が追跡できること、荷重を除いた後の弾性的回復の測定ができることなどが普通の針入度計にみられない特徴である。この装置では針先をとりかえて、針の大きさや形の影響をみることもできるが、ここでは主として直径 5 mm の円筒形の針を用いた。

荷重を加える前の物体表面の位置から、針の先端の降下した距離を針入度 p (0.1 mm 単位) とし、時間 t (sec) による p の変化を記録し、針入曲線とした。ついで一定距離 ($p \approx 10$) 針入した後、荷重を除き、小さいオモリによってテンピンの傾きによる回復力を補償し¹⁾、その後の弾性的回復を p の時間的変化として求め、回復曲線とした。結果は前報においては $\log p : \log t$ の曲線で表わしたが、本報では p の変化する範囲が比較的小さいので、 $p : \log t$ の曲線とした。曲線の形の変化を比較するのが目的であるから、この方法で差し支えない。

3. 結果と考察

上記 3 種類の試料についての代表的な測定結果を図-1 に示す。(a) は針入曲線、(b) は回復曲線である。3 種類の試料はいずれもほとんど弾性回復を示さないが、針入曲線の形はかなりの相違を示す。同程度の針入度を与えるに要する荷重の大きさを比較して、クレンジングクリームが最も硬く、パニングクリームがこれに次ぎ、O/W コールドクリームが最もやわらかい。

図-2 に W/O 型のクレンジングクリームに対する結果 (前報¹⁾の結果を $p : \log t$ に直したものを示す。この場合には同じ直径の針で、同じ荷重を与えたときに針先の形の影響が顕著にみられる。これは表面がある程度の硬さを持ち、針が表面を切るのに必要な応力を発生す

(a) 針入曲線

(b) 回復曲線

- クレンジングクリーム, 10°C, 荷重 35 g
- O/W コールドクリーム, 27°C, 荷重 5 g (0.1% ポリオキシエチレン・ジステアレート添加)
- △ パニングクリーム, 30°C, 荷重 20 g

図-1 3 種の化粧クリームの針入および回復曲線。円筒形針 (直径 5 mm)

るのに要する時間が針先の形によって異なるためである。切れる位置は針に接したところではなく、ある程度離れたところに現われるが、どの位置で切れるかは針先の形だけでなく、その物質のレオロジー特性にも関係するので、一義的に求めることはできない。

図-2 に見られるようにクレンジングクリームにおいては扁平な先端を持つ円筒形の針よりも、周囲に角を持つ皿形針 (第 1 報²⁾ 図-1 参照) の方が急速に針入するのは、表面を切りやすいためである。いずれにしても、いったん表面が切れればその後はほぼ直線的に針入度が大きくなるのがこの型の特徴で、これを前報¹⁾において塑性的挙動と呼んだのである。

これに対して O/W 型のコールドクリームは図-1 に見られるようにわずかながら回復を示し、おくれ弾性効果がある。しかも針入曲線において針入度は初めのうちあまり増大せず、ある程度たってから急激な立ち上りを

図-2 クレンジングクリームの針入曲線に対する針先の形の影響。10°C, 荷重 35 g, 円筒形針 (直径 5 mm)

図-3 O/W型コールドクリームに添加したポリオキシエチレン・ジステアレート添加の影響. 27°C, 荷重 5g, 円筒形針 (直径 5mm), 図中の数字は添加剤の量を示す

示すのがこのクリームの特徴である。

図-3 に O/W 型コールドクリームに添加したポリオキシエチレン・ジステアレートの量の影響を示す。添加剤は 0.01% の少量でもかなりの効果を現わすが、0.1% 程度加えればそれ以上の変化はみられない。添加剤の量によって上述の針入曲線の特徴はほとんど変わらないが、量がすすと、曲線の立ち上る時間が遅れ、全体として硬くなることは明らかである。

この型の針入曲線は非常に長時間にわたって測定を続けると、図-4 に示すように (この図は横軸 t の単位が min であることに注意)、針入度がある時間たつと飽和して一定値に近づく傾向がでてくる。この種の曲線は高分子物のクリープ曲線と見掛け上類似のものであるが、回復を示さないのだから、真のクリープではない。荷重を 5g から 10g へ 2 倍にしたときの針入度の太

図-4 O/W型コールドクリーム (0.08% ポリオキシエチレン・ジステアレート添加) の針入曲線. 10°C, 荷重 10g および 5g, 円筒形針 (直径 5mm)

図-5 O/W型コールドクリーム (0.1% ポリオキシエチレン・ジステアレート添加) の針入曲線に対する針先の大きさの影響. 10°C, 図中の数字は針の直径および荷重を示す

きさの変化は 2 倍よりかなり大きくなっていることも、この曲線を単に変形の時間的な変化と考えて、線型粘弾性理論を適用することが不可能であることを示している。

針入の場合には針の先端における圧縮変形と針の側面におけるずり変形とがおもなる変形様式である³⁾。そこで荷重の働く有効面積を変えて、先端の圧縮変形の割合を変えてみるために、直径 5mm の針のほかに直径 1mm の針および直径 18mm のガラス円板 (顕微鏡のカバーガラス) を用いて針入度を測定した。ガラス円板の場合にはその上から直径 5mm の針によって荷重を加えて押し込んだ。針の大きさに応じて荷重もある程度変えて変形の大きさが測定に都合のよい範囲におさまるようにした。その結果を 図-5 に示す。図の上では曲線の形に本質的な相違がみられず、針先の大きさによる変形様式の変化はほとんどないものと考えられる。

バニシングクリームは全く回復を示さず、針入曲線は荷重をかけた瞬間にいっぺんかなりの大きさまで上がり、その後はほとんど直線的である。したがってこの種のクリームは流動的であり、表面の硬度はあまり大きくないことが特徴である。

図-6 に示すように直径 5mm の針を用い荷重を変えた場合には、ほとんど平行の直線が得られるが、初めに急激に入る量は荷重が大きくなると著しく大きくなる。

以上のように同じ化粧用クリームであっても種類によってかなりレオロジカルな挙動を異にしている。クレンジングクリームはかなりの表面硬度を持つ塑性的なものであり、O/W 型コールドクリームは比較的弾性を持ち、バニシングクリームは流動性が大きく、表面が硬くない。実用的に言えば、クレンジングクリームやコールドクリームは元来洗顔用に用いられるもので、皮膚にある油性

図-6 バニシングクリームの針入曲線に対する荷重の影響. 円筒形針 (直径 5mm), 10°C

図-7 バニシングクリームの針入曲線. 円板 (直径 18mm) による圧縮変形における荷重の影響, 10°C

の汚れや化粧品を溶解することが主目的であるが、最後はいくらかの皮膜を残して布などで拭きとるものであるから、ある程度の硬さと膜の強さが望まれるのである。一方ベニシグクリームは皮膚を保護するために皮膚にすり込むもので、比較的流動性の大きい、やわらかいものがよいであろう。これらのレオロジカルな性質の相違はむしろ経験的要求に従って生み出されたものである

が、針入度テンピンによるレオロジカルな測定によってもある程度の裏付けが得られたことは興味深い。

(昭和35年2月25日受理)

文 献

- 1) 神戸, 村上, 工化, **63**, 208 (1960)
- 2) 神戸, 権田, 村上, 同誌, **61**, 1425 (1958)
- 3) 神戸, 材料試験, **6**, 277 (1957)

資 料

石油工業における2抽剤抽出法

高 橋 敏 郎*

Toshirō TAKAHASHI

1. は し が き

有機化学工業のうちで最も大規模に抽出工程を採用しているのは石油工業であろう。ガソリン、ナフタ、燈油などの抽出脱硫法、潤滑油の溶剤精製、および分解原料油の溶剤精製などの1日当たりの処理量が1,000 t以上に及ぶ装置も珍らしくない。これらの液-液抽出法の大部分は単一の抽剤（化学工学便覧丸善の呼称に従って抽剤と呼ぶが、すでに慣習的に用いられている溶剤精製のような場合には溶剤と呼ぶことにする）を使用する抽出法であるが、特殊なまたは高度の分離を必要とする場合には2種類の抽剤を併用する抽出法が行なわれることがある。2抽剤抽出法（Two Solvent Extraction, Double Solvent Extraction, Fractional Extraction などと呼ばれる）は相互に不溶または難溶なAおよびDなる2種の抽剤を使用して、2成分またはそれ以上の多成分混合物からなる抽料より、BおよびCなる抽質を抽出する方法である。すなわち、BおよびCのAおよびDに対する分配係数の差によって、分離する操作をいう。従来、2抽剤抽出法はベニシリン製造などの医薬品製造または物質精製の目的で実験室において行なわれていたが、近頃では大規模な化学工業において実施される有力な分離手段となりつつある。この解説ではおもに石油精製工業ないし石油化学工業で実施または研究されている2抽剤抽出法の実例について概略を述べたいと思う。不備ないし遺漏については大方の叱正を乞いたい。

2. 理論および装置

2抽剤抽出法の抽出方式は単一抽剤の抽出法と同様に

回分式1段抽出、回分式多段抽出、向流多段抽出および連続向流多段抽出などに分類することができる。理想系におけるこれらの方式の設計計算法については多数の報文があり、詳細も明らかである。理想系とはAおよびDが相互に不溶であるか、または相互に飽和されており、抽料成分BおよびCの濃度により溶解度が変化せず、そして、BおよびCの分配係数はそれらの濃度により変化しないという系のことで、したがって多くの場合、BおよびCのきわめて濃度の低い範囲においてのみ妥当となる。このような場合には物質収支に基づき、設計計算を行なうことができる^{1)~3)}。しかし工業的に行なわれている抽出系の大部分は理想系とは考えられない。したがって設計の基礎は平衡関係から計算するよりはむしろ実験室の実験結果から決定される例が多い²⁾。

非理想系の場合に適用できる計算法としては図解法がある⁴⁾。この方法はC液相中のA成分 wt% とD液相中のA成分 wt% を一つの四角図表にとり、同様にC液相中のB成分 wt% とD液相中のB成分を別の四角図表にとって、それぞれの45度線を Plait Line とする表現方法をとる。この2個の図表から、物質収支に基づく図解法により所要理論段数、所要抽剂量および抽料注入段数を求める方法である。この方法の適用性は広いが、非常に多数の液-液平衡測定値を要し、また計算法も複雑である。その上、2種の抽剤が相互に相当程度溶解する場合には図上の平衡線が近接錯雑し、図解を求める際、誤差が導入されやすい傾向がある。

最近、Scheibel は石油改質油から純芳香族類を抽出する Udex 法の設計計算を、きわめて少数の測定値から算出する新しい方法を示した⁵⁾。すなわち ベンゼン-*n*-ヘプタン-ジエチレングリコール 3成分系の 活量係数を

* 大協石油 KK（四日市市大協町）Daikyo Oil Co.