メチルハイドロジェンポリシロキサンエマルジョンの安定性におよぼす乳化剤の影響^{*1,*2}

(昭和41年10月3日受理)

辻 利 哉・中 尾 一 宗^{*3}

織物の工業的な撥水加工には一般にメチルハイドロジェンポリシロキサン(MHPS)の水分散性エマルジョンが用いられている。これらの市販エマルジョンには、乳化剤、有機溶剤、安定剤その他が含まれている。しかしながら、今まで MHPS エマルジョンの安定性に対する乳化剤のみの効果についての報告は見あたらない。この研究においては、種々のノニオン性、カチオン性、アニオン性乳化剤を用いて MHPS を乳化し、それらの安定性を比較した。

ポリオキシエチレンラウリルアルコール型、ポリオキシエチレンノニルフェノール型の場合には、安定性は HLB の増大とともに向上した。ポリオキシエチレンラウリルアルコール(オキシエチレン 25 mol) およびポリオキシエチレンノニルフェノール(オキシエチレン 40 mol) は特に安定なエマルジョンを与えた。セチルジメチルベンジルアンモニウムクロリドも安定なエマルジョンを与えたが、室温放置中、わずかなガスの発生が認められた。アニオン性乳化剤の中には 0.1% の低濃度でも MHPS の乳化に有効なものが若干あった。

1 緒 言

メチルハイドロジェンポリシロキサン(MHPS)は水分散性エマルジョンとして、工業的に織物の撥水加工に用いられている。MHPS は水との接触(特にアルカリの存在下)により水素を発生し、最後にはゲル化するため、安定なエマルジョンを作ることには困難である。現在、市販エマルジョンはかなり安定であるが、乳化剤のほかに安定剤、有機溶剤などが含まれている。各種乳化剤の安定性におよぼす効果については報告は見あたらない。そこで著者らは、アニオン性、カチオン性、およびノニオン性の各種の乳化剤のみを用いて MHPS を乳化し、生成エマルジョンの安定性について検討した。

2 実 験 方 法

2.1 MHPS

Dow Corning Co. の DC 1107 (凝固点降下法による分子量約 1800¹⁾、比重(25°C, 0.997)を用いた。

2.2 乳化剤

化学構造から 30 数種のものを選んだ。三洋化成(株)、一方社油脂(株)、丸菱油化(株)、日本油脂(株)の各社研究所より提供されたものをそのまま用いた。アニオン性乳化剤については、pH 7 以上のものは使用前に 0.1 N H₂SO₄ で中和して用いた。ただし、脂肪酸石鹼、硫酸化油、ラウリルアルコール硫酸エステルソーダ塩は pH 7 以上であったがそのまま用いた。

2.3 乳化方法

60 wt% の MHPS を含む 3 種類のエマルジョン(乳化剤の量が MHPS に対しそれぞれ 0.1, 1, 10 wt%)を作成した。すなわち、乳化剤 0.09 g, 0.9 g, 9 g をそれぞれ蒸留水(pH 約 5.3)約 55 g に溶解、30°C にする。この水溶液を 30°C に保ってある MHPS 90 g 中に注入する。これに蒸留水を加えて全量を 150 g

にする。これをホモジナイザー(日本精器工業製 500 ml 用)にて 5 分間、20000 回転/分かきまぜる。

2.4 安定度試験

MHPS エマルジョンは工業的には製造後、使用時まで数カ月間安定であることが要求される。しかし、その間に種々の原因により破かいされる。その大きな原因に熱(夏期の高温など)と振動(主として輸送中)がある。また、織物の浸せきは数時間連続的に行なわれるが、その間に分離してはならない。エマルジョンの安定度については多くの測定法が考えられているが、著者らは主として実用的見地から、加温試験、遠心分離試験、棚ざらし試験を採用した。

2.4.1 加温試験 乳化直後のエマルジョン 10 ml を目盛付け(0.1 ml 刻み)した管に入れ、60°C の定温乾燥器中に 2 時間保ち、エマルジョンの分離の程度を測定する。エマルジョンの全容積を V 、加温後のクリーム層の容積を v とするとき v/V をもって安定度とした。

2.4.2 遠心分離試験 乳化直後のエマルジョン 10 ml を目盛付け(0.1 ml 刻み)した管に入れ、遠心沈殿器(佐竹機械製 50 ml 4 個掛け 1/6 HP, 4000 rpm)にて 3000 rpm, 30 分かけ、分散質(MHPS)を強制的に分離させる。測定は 2.4.1 の場合と同じく v/V をもって安定度とした。

2.4.3 棚ざらし試験 乳化直後のエマルジョンを試験管(径 18 mm, 高さ 250 mm)に 130 mm の高さに入れ、30 日間および 60 日間の室温放置後のエマルジョンの分離を測定する。所定の期間後のクリーム層の高さを v mm とするとき $v/130$ をもって安定度とした。

2.5 HLB

ノニオン性乳化剤の HLB の計算は $w/5$ (w : 親水性部分の wt%) または $20(1-S/A)$ (S : ケン化価, A : 使用脂肪酸の酸価)により計算した。

2.6 エマルジョンの型の判定²⁾

エマルジョンの表面にメチルオレンジのこまかい粉末をふりかけ、その色の系全体へのひろがりかたを観察した。すべてのエマルジョンについてその赤橙色がひろがったので、すべて O/W 型であると判定した。

*1 この報文を「有機ケイ素化合物の撥水性に関する研究(第 8 報)」とする。

*2 前報(第 7 報)、中尾一宗、辻 利哉、工 化、69, 1249 (1966)。

*3 Toshiya TSUJI, Kazumune NAKAO 大阪府立工業奨励館: 大阪市西区江ノ子島。

1) 辻, 塩田, 中尾, 未発表

2) たとえば, “実験化学講座 7”, p. 220.

表1 ノニオン性エマルジョンの安定性

乳 化 剤	化 学 構 造	HLB	濃 度 (%)	加温分離 (v/V)		遠心分離 (v/V)	棚ざらし 30日後分離 (v/V)	棚ざらし 60日後分離 (v/V)	備 考
				加温前	加温後				
ラウリルアルコール EO 2 mol	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_2H$	6.4	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ \times \\ \times \end{cases}$	0.91 ^{b)}	0.99 ^{b)}	0.98 ^{b)}	
ラウリルアルコール EO 5 mol	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_5H$	10.8	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ 0.97b) \end{cases}$	0.98 ^{b)}	0.99 ^{b)}	0.98 ^{b)}	結塊
ラウリルアルコール EO 10.5 mol	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{10.5}H$	14.3	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ \text{—} \end{cases}$	0.99 ^{b) c)}	0.99 ^{b)}	—	
ラウリルアルコール EO 15.5 mol	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{15.5}H$	15.7	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ 1.00 \end{cases}$	0.98 ^{b)}	全体ゲル化 全体ゲル化	同 左 同 左	3日目より表面ゲル化 3日目より表面ゲル化
ラウリルアルコール EO 19.5 mol	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{19.5}H$	16.4	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ \text{—} \end{cases}$	0.98 ^{b) c)}	1.00	0.99 ^{b)}	
ラウリルアルコール EO 25.0 mol	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{25}H$	17.1	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ 1.00 \end{cases}$	1.00	1.00	1.00	徐々に粘濁になる 結塊
セチルアルコール EO 5 mol	$C_{16}H_{33}O(C_2H_4O)_5H$	9.5	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ 0.98b) \end{cases}$	1.00	全体ゲル化 全体ゲル化	同 左 同 左	結塊, 9日目頃より表面ゲル化 翌日よりゲル化
オレイルアルコール EO 5 mol	$C_{18}H_{35}O(C_2H_4O)_5H$	9.0	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.99b) \\ 0.97b) \end{cases}$	1.00	一部ゲル化 大部分ゲル化	—	徐々に粘濁になる 7日目頃より表面ゲル化
オクチルアルコール EO 6 mol	$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	13.4	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.95b) \\ 0.98c) \end{cases}$	0.98 ^{b) c)}	四層分離 一部ゲル化	—	結塊
抹香アルコール EO 7 mol	—	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	0.99 ^{b)}	$\begin{cases} \times \\ 0.99b) \\ 0.97b) \end{cases}$	0.95 ^{b)}	0.97 ^{b)}	1.00	a)
抹香アルコール EO 18 mol	—	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	0.99 ^{b)}	$\begin{cases} \times \\ 0.99b) \\ 0.99b) \end{cases}$	0.97 ^{b)}	1.00	0.97 ^{b)}	a), 結塊
ポリエチレングリコール (300) モノステアレート	$C_{17}H_{35}COO(C_2H_4O)_7H$	10.2	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.99b) \\ \text{—} \end{cases}$	0.99 ^{b) c)}	0.96 ^{b)}	0.97 ^{b)}	a), 結塊
ポリエチレングリコール (400) モノラウレート	$C_{11}H_{23}COO(C_2H_4O)_6H$	13.4	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.99b) \\ 1.00 \end{cases}$	0.96 ^{b)}	0.96 ^{b)}	0.99 ^{b)}	結塊
ポリエチレングリコール (600) モノステアレート	$C_{17}H_{35}COO(C_2H_4O)_{14}H$	13.6	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ \text{—} \end{cases}$	1.00	0.99 ^{b)}	0.99 ^{b)}	徐々に粘濁になる
ノニルフェノール EO 7.5 mol	$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(C_2H_4O)_7.5H$	12.0	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.91c) \\ 0.19c) \end{cases}$	0.99 ^{c)}	0.97 ^{b)}	0.96 ^{b)}	a)
ノニルフェノール EO 16 mol	$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(C_2H_4O)_{16}H$	15.2	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.80b) c) \\ 0.98c) \end{cases}$	0.83 ^{b) c)}	0.86 ^{b)}	0.86 ^{b)}	60 日後一部ゲル化
ノニルフェノール EO 40 mol	$C_9H_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(C_2H_4O)_{40}H$	17.8	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.98c) \\ 0.99c) \end{cases}$	0.97 ^{c)}	0.96 ^{b)}	0.96 ^{b)}	ゲル化 結塊
ソルビタンモノパルミ テート EO 30 mol	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CHCH}_2\text{OOC} \end{array} \text{C}_{15}\text{H}_{31} \\ \\ \text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{OCH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{n'}\text{H} \end{array} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H} \end{array}$ $n+n'+n''=30$	16.8	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ \text{—} \end{cases}$	0.96 ^{b)}	0.99 ^{b)}	1.00	a)
ソルビタンモノラウレ ート EO 21 mol	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CHCH}_2\text{OOC} \end{array} \text{C}_{11}\text{H}_{23} \\ \\ \text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{OCH} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{CHO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{n'}\text{H} \end{array} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H} \end{array}$ $n+n'+n''=21$	16.7	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ \text{—} \end{cases}$	1.00	0.99 ^{b)}	0.98 ^{b)}	徐々に粘濁になる
ステアリン酸アミ ン EO 2.5 mol	$C_{18}H_{37}N \begin{cases} (C_2H_4O)_nH \\ (C_2H_4O)_{n'}H \end{cases} \quad n+n'=2.5$	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ \text{—} \\ \text{—} \end{cases}$	1.00	全体ゲル化	同 左	加温時ガス発生, 2日目よりゲル化開始
ステアリン酸アミ ン EO 9 mol	$C_{18}H_{37}N \begin{cases} (C_2H_4O)_nH \\ (C_2H_4O)_{n'}H \end{cases} \quad n+n'=9$	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.99b) \\ \text{表面ゲル化} \end{cases}$	0.99 ^{b)}	一部ゲル化 全体ゲル化	全体ゲル化 同 左	4日目よりゲル化開始 翌日よりゲル化開始 作成直後よりガス発生, ゲル化開始
ラウリン酸アミ ン EO 10 mol	$C_{12}H_{25}N \begin{cases} (C_2H_4O)_nH \\ (C_2H_4O)_{n'}H \end{cases} \quad n+n'=10$	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	0.99 ^{b)}	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ 1.00 \end{cases}$	0.98 ^{b)}	全体ゲル化 全体ゲル化	同 左 同 左	2日目よりゲル化開始 作成直後よりゲル化開始
ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン (C_2H_4O : 10 wt%)	$(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_2H_4O)_c$	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ 1.00 \end{cases}$	1.00	1.00	1.00	翌日よりゲル化開始
ポリオキシエチレン ポリオキシプロピレン (C_2H_4O : 80 wt%)	$(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_b(C_2H_4O)_c$	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 1.00 \\ 1.00 \end{cases}$	1.00	全体ゲル化	同 左	翌日よりゲル化開始
ステアリン酸アミ ド EO 10 mol	$C_{17}H_{35}CON \begin{cases} (C_2H_4O)_nH \\ (C_2H_4O)_{n'}H \end{cases} \quad n+n'=10$	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.98b) \\ 0.98b) \end{cases}$	1.00	1.00	1.00	徐々に粘濁になる 作成数時間後よりゲル化開始
ラウリン酸アミ ド EO 6 mol	$C_{11}H_{23}CON \begin{cases} (C_2H_4O)_nH \\ (C_2H_4O)_{n'}H \end{cases} \quad n+n'=6$	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.97b) \\ 0.66b) \end{cases}$	1.00	1.00	1.00	作成後ガス発生, 徐々に粘度増加, ゲル化
オクチルアルコール リン酸エステル EO 2 mol	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H} \end{array}$	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ \times \\ \times \end{cases}$	1.00	0.98 ^{b)}	0.98 ^{b)}	
ラウリルアルコール リン酸エステル EO 2 mol	$\begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H} \end{array}$	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.98b) \\ \text{—} \end{cases}$	0.87 ^{b) c)}	一部ゲル化	大部分ゲル化	20 日目頃よりゲル化開始
セチルアルコール リン酸エステル EO 2 mol	$\begin{array}{c} \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O} \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{O} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \text{P} \diagdown \\ \text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{H} \end{array}$	—	$\begin{cases} 0.1 \\ 1 \\ 10 \end{cases}$	1.00	$\begin{cases} \times \\ 0.97b) \\ \text{—} \end{cases}$	0.73 ^{b) c)}	0.98 ^{b)}	—	

注: a) エマルジョン作成の翌日, 加温分離試験, 遠心分離試験を行なった。b) エマルジョンの breaking を示す。MHPS が表面に分離 (相) していることを示す。
c) エマルジョンの creaming up を示す。底部に水層の分離することを示す。×: エマルジョンの生じないことを示す。

3 実験結果

3.1 ノニオン性エマルジョン

表1にノニオン性乳化剤で乳化したエマルジョンの安定度を示す。

3.1.1 高級アルコールエチレンオキシド (EO) 付加物 乳化剤濃度 0.1% のものはいずれも乳化不良であった。濃度 10% のものは一般に著しく粘稠であった。

ラウリルアルコール EO 付加物の中では EO 25 mol 付加物が最も安定なエマルジョンを与えた。加温試験, 遠心分離試験, 棚ざらし試験による安定度はすべて 1.00 であった。EO 19.5 mol 付加物を用いたものも 30 日後分離 1.00, 60 日後分離 0.99 でかなり安定であった。

セチルアルコール EO 5 mol, オレイルアルコール EO 5 mol, ラウリルアルコール EO 15.5 mol 付加物を用いたものは、いずれも 30 日以内にエマルジョンのゲル化をひきおこした。抹香アルコール EO 18 mol, オクタールアルコール EO 6 mol も濃度 10% の時ゲル化をひきおこした。

3.1.2 ポリエチレングリコール (PEG) 脂肪酸エステル 濃度 0.1% のものは乳化不良であった。PEG (600) モノステアレート 1% のものが最も安定で 30 日後および 60 日後分離試験はともに 0.99 であった。

3.1.3 ノニルフェノール EO 付加物 EO 40 mol, 濃度 1% のものは非常に安定で各試験とも 1.00 の安定度を示した。しかし、このエマルジョンは時日の経過とともに粘稠になった。

3.1.4 Tween 型 ソルビタンモノパルミテート EO 30 mol, ソルビタンモノラウレート EO 21 mol とともに 30 日後分離 0.99 を示した。

3.1.5 高級アルキルアミン EO 付加物 これらを乳化剤としたエマルジョンは、いずれも短時日の間にゲル化をひきおこした。

3.1.6 ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン EO 80 wt % のものを 1% 用いたエマルジョンは非常に安定であり、各試験とも 1.00 であった。EO 10 wt% のものはエマルジョンを生成しなかった。

3.1.7 高級脂肪酸アミド EO 付加物 1% 使用のものはいずれも 30 日後, 60 日後の分離試験は 1.00 であった。しかし, 10% 使用のものは 30 日以内にゲル化をひきおこした。

3.1.8 高級アルコールリン酸エステル EO2 モル付加物 三者

いずれも安定なエマルジョンを与えなかった。

3.2 カチオン性エマルジョン

表2にカチオン性乳化剤で乳化したエマルジョンの安定度を示す。

ノニオン性と異なり濃度 0.1% でもかなり安定なエマルジョンを得る。セチルジメチルベンジルアンモニウムクロリド 1% で乳化したエマルジョンは非常に安定であり、各試験とも 1.00 の安定度を示した。ニッサンカチオン F₂-50 (アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロリド) も安定なエマルジョンを与えた。以上二者とニッサンカチオン M₂-100 によるエマルジョンは室温放置中ごくわずかつの水素ガスの発生が認められた。オクタデシルアミン・アセテートを用いたものは短時日の間にゲル化をひきおこした。

3.3 アニオン性エマルジョン

表3にアニオン性乳化剤で乳化したエマルジョンの安定度を示す。表中 e, f, g, h の印を付されたものはイソプロピルアルコールを含むので乳化剤自身の効果は不明である。

硫酸化油, ポリオキシエチレン 5 モルラウリルエーテルリン酸エステルカリ塩, ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム塩, ラウリルアルコールリン酸エステルトリエタノールアミン塩, ステアリルアルコールリン酸エステルトリエタノールアミン塩, ポリオキシエチレン 10 モルノニルフェノールエーテルリン酸エステルナトリウム塩 (いずれも濃度 1%) で乳化したエマルジョンは少なくとも 30 日後までは分離が認められなかった。

4 考 察

MHPS の水分散性エマルジョンの安定性を考える場合には、二つの因子がからみ合って事情が複雑になる。すなわち、エマルジョン本来の安定性のほかに、MHPS と水との反応 (長時間の接触による MHPS の粘度の向上³⁾、あるいは塩基触媒の存在下では

表2 カチオン性エマルジョンの安定性

乳 化 剤	化 学 構 造	濃 度 (%)	加温分離 (v/V)		遠心分離 (v/V)	棚ざらし 30日後分離 (v/V)	棚ざらし 60日後分離 (v/V)	備 考
			加温前	加温後				
セチルジメチルベンジル アンモニウムクロリド	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}$	0.1						放置中わずかつガス発生
		1	1.00	1.00	1.00	1.00	—	
		10						
ラウリルジメチルベンジル アンモニウムクロリド	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{Cl}$	0.1						放置中わずかつガス発生
		1	1.00	0.98 ^{b)}	1.00	0.98 ^{b)}	—	
		10						
ニッサンカチオン F ₂ -50	アルキルジメチルベンジル アンモニウムクロリド	0.1	1.00	0.99 ^{b)}	0.98 ^{c)}	0.98 ^{b)}	—	放置中わずかつガス発生 a) 粘稠 a) a)
		1	1.00	1.00	1.00	1.00	—	
		10	1.00	0.94 ^{b)c)}	0.94 ^{b)c)}	0.94 ^{b)c)}	—	
ニッサンカチオン M ₂ -100	同 上	0.1	0.99 ^{b)}	0.99 ^{b)}	0.98 ^{b)}	ゲル化	同 左	10日目頃よりエマルジョン中 に固まり生成 a) 粘稠 a) a)
		1	1.00	1.00	1.00	0.99 ^{b)}	0.99 ^{b)}	
		10	1.00	0.99 ^{c)}	0.99 ^{c)}	0.99 ^{b)}	0.99 ^{b)}	
オクタデシルアミン・アセテート	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3\text{COOH}$	0.1	1.00	1.00	0.99 ^{b)}	ゲル化	同 左	10日目頃よりエマルジョン中 に固まり生成 a) 粘稠, 4日目よりゲル化開始 a)
		1				ゲル化	同 左	

3) 辻, 塩田, 中尾, 未発表

表3 アニオン性エマルジョンの安定性

乳 化 剤	化 学 構 造	濃 度 (%)	加温分離 (v/V)		遠心分離 (v/V)	棚ざらし 30日後分離 (v/V)	棚ざらし 60日後分離 (v/V)	備 考
			加 温 前	加 温 後				
スルホコハク酸ジオクチル エステルナトリウム塩 (ニッサンラビゾール)	$C_8H_{17}OCOCH_2SO_3Na$ $C_8H_{17}OCOCH_2$	0.1	1.00	1.00	1.00	0.99 ^{b)}	—	a) a) a)
		1	1.00	1.00	1.00	0.88 ^{b)}	—	
		10	1.00	0.98 ^{b)}	0.94 ^{c)}	ゲル化 ^{d)}	—	
セチルアルコール EO 2 mol 硫酸エステルカリ塩	$C_{16}H_{33}(OC_2H_4)_2OSO_3K$	0.1	1.00	1.00	0.99 ^{c)}	0.99 ^{b)}	0.99 ^{b)}	表面一部ゲル化 同 左 10日目よりガス発生, ゲル 化開始
		1	1.00	1.00	1.00	0.98 ^{b)}	—	
		10	1.00	1.00	1.00	一部ゲル化	—	
ドデシルベンゼンスルホン 酸ナトリウム	$C_{12}H_{25}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-SO_3Na$	0.1	1.00	0.99 ^{b)}	0.90 ^{b)} ^{c)}	表面一部ゲル 化 ^{b)}	—	徐々に粘稠になる
		1	1.00	0.80 ^{b)}	0.80 ^{b)} ^{c)}	0.98 ^{b)}	—	
		10	—	—	—	—	—	
ステアリルアルコールリン 酸エステルナトリウム塩	$C_{18}H_{37}O-P(=O)(ONa)-O-C_{18}H_{37}$	0.1	1.00	×	0.99 ^{b)}	表面一部ゲル化	—	—
		1	1.00	—	—	—	—	
		10	—	—	—	—	—	
硫 酸 化 油	—	0.1	1.00	—	—	0.99 ^{b)}	—	a) a) a)
		1	1.00	—	—	1.00	1.00	
		10	1.00	—	0.96 ^{b)} ^{c)}	0.99 ^{b)}	—	
脂 肪 酸 セ ッ ケ ン (ニッサンマルセルセッケン)	RCOONa	0.1	1.00	1.00	1.00	大部分ゲル化 全体ゲル化	全体ゲル化 同 左	5 日目よりゲル化開始 a) a) a)
		1	1.00	1.00	1.00	—	—	
		10	1.00	1.00	1.00	—	—	
ラウリルアルコール硫酸 エステルナトリウム塩	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	0.1	1.00	1.00	0.99 ^{c)}	1.00	—	粘稠 a) 著るしく粘稠, ゲル化
		1	1.00	1.00	0.99 ^{b)}	0.98 ^{b)}	0.96 ^{b)}	
		10	1.00	1.00	1.00	0.99 ^{b)}	一部ゲル化	
ポリオキシエチレン 5mol ラウリルエーテルリン酸エ ステルカリ塩	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_5O-P(=O)(OK)(OH)-O-C_{12}H_{25}$	0.1	×	×	×	×	×	—
		1	1.00	0.99 ^{b)}	0.99 ^{b)}	0.98 ^{b)} ^{c)}	0.98 ^{b)}	
		10	1.00	1.00	1.00	1.00	0.97 ^{b)}	
ラウリルアルコールリン 酸エステルトリエタノ ールアミン塩	$C_{12}H_{25}O-P(=O)(N(CH_2CH_2OH)_3)-O-C_{12}H_{25}$	0.1	×	×	×	×	×	—
		1	1.00	0.99 ^{b)}	0.99 ^{b)}	1.00	表面ゲル化	
		10	1.00	1.00	1.00	表面ゲル化	同 左	
ステアリルアルコールリン 酸エステルトリエタノ ールアミン塩	$C_{18}H_{37}O-P(=O)(N(CH_2CH_2OH)_3)-O-C_{18}H_{37}$	0.1	0.99 ^{b)}	0.99 ^{b)}	1.00	0.95 ^{b)}	0.94 ^{b)}	粘稠, 12日目より表面ゲル化
		1	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	
		10	—	—	—	—	—	
ポリオキシエチレン 5mol ラウリルエーテルリン酸エ ステルトリエタノールアミ ン塩	$C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_5O-P(=O)(N(CH_2CH_2OH)_3)-O-C_{12}H_{25}$	0.1	×	×	×	×	×	—
		1	1.00	0.99 ^{b)}	1.00	0.98 ^{b)}	—	
		10	1.00	1.00	1.00	ゲル化 ^{d)}	—	
ポリオキシエチレン10mol ノニルフェノールエーテル リン酸エステルナトリウム 塩	$C_9H_{19}-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-(OC_2H_4)_{10}O-P(=O)(ONa)-O-C_9H_{19}$	0.1	—	—	—	—	—	粘稠, 翌日表面ゲル化開始
		1	1.00	0.99 ^{b)}	1.00	1.00	—	
		10	—	—	—	—	—	

注: d) このゲル化物は弾力性を有しない。

e) 乳化剤に対し 5 wt% のイソプロピルアルコールを含む。

f) “ 66 wt% “

g) 乳化剤に対し 17 wt% イソプロピルアルコールを含む

h) “ 27 wt% “

ゲル化をひきおこす (I 式) による MHPS の化学的变化を考慮に入れなければならない。一つの因子を完全に分離して検討することは困難であるが、以下各乳化剤の効果について若干考察してみよう。

4.1 ノニオン性乳化剤

一般にノニオン性乳化剤を用いて油を乳化する場合、用いる乳化剤の所要 HLB が存在するといわれ、シリコン (組成不明) の場合 10.5⁴⁾ であるとされている。

著者らの MHPS を用いての本実験においては所要 HLB 値の存在については確かめられなかった。本実験においては、ラウリルアルコール EO 付加物、ノニルフェノール EO 付加物において、EO 付加数の大きなものほど (したがって HLB 値も大である) 安定なエマルジョンを与える傾向が見られる (ただし、ラウリルアルコール EO2 モル付加物, 同 5 mol 付加物のエマルジョン作成時の水溶液濃度における曇点は 60°C 以下と思われるので、加温分離試験は同じ条件で比較したとはいえない)。

つぎにこの理由について若干考察してみよう。一般にエマルジョンの安定性を向上させる手段として、つぎのようなものがあげられる⁵⁾。

- (1) 両液の比重差を小さくする。
- (2) 連続相の粘度を高くする。
- (3) 分散粒子の濃度を小さくする。

4) たとえば, “実験化学講座 7”, p.129.

5) 伊勢村, 化学の研究, 9, 159 (1951).

(4) 界面張力を低くする。

(5) 粒子界面に比較的ひろがりのある電気二重層を形成させる。

(6) 粒子表面を機械的強さをもった吸着膜で包む。

いま, EO 付加モル数のみのことなる同じ型のノニオン性乳化剤の効果と比較する場合、特に考慮すべき因子は (2) および (4) であると思われる。(2) の因子については、セチル・オレイル混合アルコール EO 付加物⁶⁾において、EO 付加モル数が増加するにつれて (ただし 8 mol 以上)、その水溶液の粘度が高くなることが報告されている。著者らの場合においても、同様の理由で連続相の粘度が増大し、安定性を増大させる要因になったものと考えられる。

(4) の因子については、ラウリルアルコール EO 10.5, 15.5, 19.5, 25.0 mol と EO 付加モル数の増大とともに、水溶液 (2%) の表面張力の減少が低下することが確かめられた (表面張力はそれぞれ, 29.4, 34.8, 36.0, 40.0 dyne/cm, 水 72.0 dyne/cm, EO 2, 5 mol は試料不足で測定せず)。またノニルフェノール EO 7.5, 16 mol の場合にも同じ傾向がみられた (それぞれ, 35.1, 43.9 dyne/cm, EO 40 mol は試料不足で測定せず)。一方, MHPS の表面張力は約 20 dyne/cm (常温) であるので, EO 付加モル数の増大とともに界面張力は大きくなるものと予想される。この

6) L. Raphael, Ist World Congress on Surface Active Agents, Tom. 1, 52 (1954); 界面活性剤便覧 (産業図書) p.359.

ことはエマルジョンの安定性に対しては、マイナスの方向に働くものと考えられるが、著者らの実験においてはその効果が小さかったのではないと思われる。

さらに、MHPS の安定なエマルジョン生成のために、大きな HLB が要求される原因に、Si-O 結合のイオン性⁷⁾ (親水性) (Pauling によるとイオン性 50%) が考えられる。一般に被乳化剤の親水性が大きくなるにつれて、これに適した乳化剤の親水性も大となる (したがって HLB も大) 傾向がみられるからである⁸⁾。

アルキルアミン EO 付加物で乳化したエマルジョンは作成後短時日の内にゲル化をひきおこした。これは多分 MHPS の分子間架橋に基因するものと思われる。これらの乳化剤は強い塩基性を示す。塩基触媒による MHPS の分子間架橋は一般によく知られている (I 式)。そこで上の乳化剤はこの塩基触媒として作用するものと思われる。酸アミド EO 付加物の場合のゲル化も同じ理由が考えられる。

4.2 カチオン性乳化剤

オクタデシルアミン・アセテートを用いたエマルジョンは濃度 0.1%, 1% とともに作成後短時日の内にゲル化をひきおこした。この場合も MHPS の架橋によるものと思われるが、エマルジョン作成条件時の乳化剤水溶液の pH は中性 (5.8, 使用蒸留水 5.2) であり、4・1 でのべた塩基触媒の場合と事情が異なる。しかし原因については現在のところわからない。

セチルジメチルベンジルアンモニウムクロリドは安定なエマルジョンを与えたが、室温放置中、わずかなづつガス (水素) の発生が見られた。これらの乳化剤水溶液 (2%) の pH は酸性 (4.2, 使用蒸留水 5.2) であるが、あるいは水素発生に酸として効いて

いるのかもしれない。これに関して Glenz⁹⁾ は MHPS の水素発生を抑制する酸と促進する酸のあることをのべている。そこで厳密な意味では、機械的にはある期間安定であっても、MHPS の化学的組成は徐々に変化していることになる。

4.3 アニオン性乳化剤

一般に、アニオン性乳化剤は安定な MHPS エマルジョンを与えることがわかったが、この理由は 4・1 でのべたように、アニオン性乳化剤は一般に強い親水性を示すためと思われる。また、エマルジョン粒子が帯電するために互いに反発し、安定なエマルジョンを与えるということも考えられる。

またイソプロピルアルコールを含むもの (乳化剤濃度 1% のものに限る) は特に安定なエマルジョンを与えるが、これはあるいはイソプロピルアルコールとアニオン性乳化剤が MHPS との界面において complex 形成による強い膜をつくるためかもしれない。従来、このような mixed emulsifier の complex 形成によるエマルジョンの安定化について知られている¹⁰⁾。

脂肪酸石鹼 (濃度 1%) を用いたエマルジョンは作成後数日でゲル化をおこしたが、これは多分 4・1 でのべたように石鹼が塩基触媒として働いたのであろう (pH 10.0, 使用蒸留水 5.2)。

乳化剤濃度 10% の場合、二、三のもの (いずれも水溶液の pH は中性) はゲル化した。しかし、これらのゲル化物は全然弾力性を有していない。このゲル化の原因については、はっきりしたことはわからないが、濃度増加による乳化剤自身のゲル化に基因するのかわからない。

最後に御助言をいただいた当館化学部長津田博士、桃谷順天館斎藤博士、ならびに実験の一部を担当された森 徹夫、辻井章江両氏に対し感謝の意を表します。

7) Pauling 著, 小泉正夫訳, “化学結合論”, p. 89.

8) 磯田, 藤本著, “界面活性剤入門”, p. 139.

9) O. Glenz, *Melliand Textilber.*, 41, 1125 (1960).

10) Paul Becher 著, “Emulsions”, p. 96.