ワックス針入度のレオロジー的意義について

D-1

上原 陵一*・堀井 武夫*・畑 忠男*

A Rheological Consideration of Needle Penetration of Waxes.

Ryoichi Uehara, Takeo Horii and Tadao Hata

Depth of penetration have been measured continuously from time to time by the use of a penetrometer of the type JIS K 2530 with some modification. Velocity of penetration was determined by graphically differentiating the curve correlating the depth with time. Shearing stress at the osculating plane of the apex of needle of the penetrometer reduces with increase of the depth. As the results, relation of the velocity and the shearing stress can be correlated in a figure. By extrapolating the correlating curve to the point at which the velocity is zero, yield value of waxes can be easily determined. It was found that needle penetration number usually used as an index of hardness of waxes inversely proportional to the 0.6 power of the yield value. Consequently, the needle penetration number can be employed as an quantitative index of the hardness of waxes.

1 ま え が き

種々のワックスが化粧品用原料として用いられているが、その物性および試験法についてはあまり深い注意が払われていない。これはワックスが補助材料として用いられることが多いことに由来するものであろうが、他の分野でも大体同じような事情にある。「化粧品用原料標準規格」には、種々のワックスが採り上げられているが、その試験法としては化学試験のみが記載されており、物理的特性については全く触れていない。一方ワックスは主としてその物理的特性を利用して使われており（化学的特性を無視してよいと言うことでは無いが）、その中でも「硬さ」は重要な性質である。

我が国においては、ワックスの「硬さ」は針入度によって比較されることが多い。しかしこれ以外にもワックスの「硬さ」を測る方法が無いわけではなく、参考までに Table-1 に各国で行なわれている例を括めた。

Table-1. Methods of tasting hardness of waxes

Warth ¹⁾	DGF ²⁾	ASTM ³⁾	JIS ⁴⁾
Durometer haydness ⁵⁾	Harte ⁶⁾ (Brinell-methode)		
Penetration test ⁷⁾	Konsistenz ⁸⁾	Penetration test	Penetration test
Consistency test ⁷⁾			

* 日興理化学産業株式会社（東京都千代田区神田須田町 1-26）

* Nikko Scientific and Chemical Industry Co., Ltd.

針入度は言うまでも無く、一定の形状の先の尖った針を一定の荷重で試料の中へ押し込み、一定時間（通常 5 秒）後に荷重を取り除いて、針が試料の表面から沈んだ深さを測ったもの（通常 1/10mm 単位で表わされる）である。このやり方は他の硬度計でも同様であるが、われわれが日常生活で物の硬さを較べる場合、その表面を指で押したり、爪を立ててみたりした感じで判断していることを機械的にモデル化したものと考えて良いであろう。このため、従来針入度は単なる経験の数値として用いられているにすぎず、定量的な意義についてはあまり深く考えられていなかった。

われわれは、日常生活において「硬さ」という言葉をしばしば使っているが、この内容は必ずしも判然としていないことが多い。大ざっぱに言って「硬さ」とは「変形に対する抵抗」を意味するものであろうが、変形のし方には弾性変形、塑性変形等いろいろある。古くから「硬さ」の試験が行われてきた金属材料については、針入度計と似たような原理で種々の硬度計が開発されてきているが、種々の硬度計で測った「硬度数」の間には、定量的な関係があり、またビッカース硬度数 H_V と降伏応力 τ_y の間には $H_V = 3\tau_y$ なる関係が成立することが知られており¹⁰⁾、金属においては「硬度数」は塑性変形の起こり易さを定量的に表示しているものと考えられている。

われわれは従来の針入度計に小改造を加え、針入度 - 時間の関係を連続的に測定し、これにより試料の降伏応力を求め得ることを見出した。さらにこれ等と従来測定されてきた針入度ととの関係を検討することにより、両

者の間に定量的な関係が存在することが明らかとなり、針入度を硬さの定量的基準として用い得ることが結論された。以下、化粧品用原料として用いられることの多いワックスについて、これを説明する。

2 針入度に関する Pendelton 等の考え方^{11,12)}

Pendelton は、針先の形を無視するか、または適当な補正を数式上で加えることによって、Fig.-1 に原理を示したような共軸円筒形粘度計 (pochettino 粘度計) と見做すことができると考え、これにより針入度計を粘度と関連づけられると考えた。

Fig.-1 Analogy of needle penetration to pochettino viscometer

針入度の測定において、針が試料の中へ入った場合を Fig.-1 のように、針を粘度計の内筒、試料の入ったカップを外筒と考え、針の入った深さ h (cm)、内筒の落下速度 dh/dt (cm/sec)、試料の粘度 η (poise)、内筒と外筒の半径をそれぞれ b, a (mm)、内筒に作用する外力を、 f (dgne)、時間を t (sec) とすると、(1) 式が得られる。

$$\frac{dh}{dt} = \frac{f}{2\pi h\eta} \ln \frac{a}{b} \quad (1)$$

$t=0$ においては、 $p=0$ であるから、針の形を無視して (1) 式を $t=0$ より $t=t$ までの間で積分すると (2) 式が得られる。

$$h^2 = \frac{ft}{\pi\eta} \ln \frac{a}{b} \quad (2)$$

荷重を Wg とすると、 $f=980 W$ 、また針入度測定に常用されている条件、 $W=100g$ 、 $t=5sec$ 、 $a=2.75cm$ 、 $b=0.05cm$ 、 $1/10mm$ 単位で表わした針入度 P を用いると、(3) 式が得られる。

$$\eta = \frac{6.25 \times 10^9}{P^2} [\text{poise}] \quad (3)$$

Pendelton は (3) 式により針入度から粘度を求めることができると考えたわけであるが、われわれが針入度から感じている「硬さ」を粘度で置き換えて考える考へ方には疑問がある。また針入度計を Pochettino 粘度計と相似させることは、針入度が針の先端の円錐部分に比べて十分に大きい軟かい物質の場合にはあまり無理がないように思われるが、ワックスのように針入度が比較的小さい材料の場合には不適当である。

3 針入度 - 時間曲線より降伏応力を求める方法

普通、針入度の測定は時間 5 秒で行なわれているが、これを連続的に測定すれば針入度と時間の関係を Fig.-2 の左のように求めることができる。針入度 - 時間曲線を図上で微分すれば、各時間における dh/dt を Fig.-2 の右のように求めることができる。

Fig.-2 An illustration of the method of determining velocity of penetration.

針の先端は Fig.-3 のような形をしており、試料と針先が接触する面積は針入度の函数として式 (4) のように変化する。

$$A = \pi r l = (\pi \beta \sqrt{1+\beta^2}) h^2 \quad (4)$$

Fig.-3 The shape of the apex of the needle

A は針入部の面積、 β は針先の円錐部の半径と高さの比を示す。連続測定の場合のダイヤルゲージの荷重の変化をも考えに入れると、針入度に対応する針入部分の「ずり」応力の大きさは (5) 式で表わされる。

$$\tau = \frac{W}{A} = \frac{W_0 - ah}{(\pi \beta \sqrt{1+\beta^2}) h^2} \quad (5)$$

したがって Fig.-2 のようにして求めた針入速度 dh/dt

Fig.-4 The principle of evaluating yield value

と応力 τ の関係は、Fig.-4 のように表わされる。Fig.-4 において速度 - 応力曲線を $dh/dt=0$ の所まで外推して得られる τ_y は、試料の降伏応力を示すことは容易に理解される。このようにして、針入度の測定から降伏応力を求めることができる。

4 実験方法

1 装置

JIS K-2530 に規定されている針入度計を用いた。た

Fig.-5 Penetrometer

だし目盛板を取り除き、その代りに連続的測定が可能なように、Fig.-5 に示したようにダイヤルゲージ (JIS, B-7503) を取り付けた。その他の付属装置はすべて K-2530 の規定どおりとした。装置の概要を Fig.-5 に示した。

2 測定用試料の準備

試料をなるべく低温で部分的に過熱しないようにして溶融する。溶融試料をよくかきまぜ均質にし気泡を除いてから、試料容器 (内径 55mm, 深さ 35mm) に流し込み、その深さを試料が試験温度に冷えたとき針の針入する距離より 10mm 以上深くする。次いで試料容器を 24°

以上の所に 1.5 乃至 2 時間放置し、これをガラス皿 (内径 110 mm, 深さ 60~75 mm) と並べて、試験温度 (25°C) の $\pm 0.1^\circ\text{C}$ に保った水浴中で 1 乃至 1.5 時間放置した。

3 測定操作

ガラス皿に試料容器を移し、水浴中の水を満たしたままこれを針入度計の試料台上に載せる。針入度計の錘および針を取り付けた黄銅管上端にダイヤルゲージを取り付け、ダイヤルゲージのスピンドルを押し上げ、0 の位置に黄銅管を固定する。試料台を調節して針の先端を試料の表面に接触させる。次いで黄銅管停止ボタンを押し針を針入させると同時に、針入開始より 5 秒ごとに、針入深さをダイヤルゲージで読みとる。

4 降伏応力の求め方

1) dh/dt : 測定した t 秒ごとの針入距離 h から $h-t$ 線図を作成し、図上微分により各時間における dh/dt を求める。

2) ずり応力 τ : 時間 t における荷重を $W\text{g}$, $t=0$ において $W=W_0$ とすると、 $W=W_0-\alpha h$ なる関係が成立する。 α はダイヤルゲージに固有の比例定数であって

今回用いたダイヤルゲージでは $\alpha=14\text{g/mm}$, また $W_0=170\text{g}$ であった。したがって時間 t における荷重の大きさは (6) 式で表わされる。

$$W=170-14h \dots\dots\dots (6)$$

また JIS K-2530 に規定されている針においては、 $\beta=0.07874$ であり、(5) および (6) 式とあわせて時間 t における「ずり」応力は (7) 式で表わされる。

$$\tau = \frac{170-14h}{0.2479h^2} \dots\dots\dots (7)$$

3) 降伏応力 τ_y : 1) により求めた dh/dt と (7) 式より得られた τ の値より、 $dh/dt-\tau$ 関係図を作り、直線部分を $dh/dt=0$ まで外推して τ_y が求められる。

5 実験結果

実験に用いたワックスの性状は Table-2 に示した。

Table-2 Nature of Waxes

Waxes	AV.	SV.	IV.	SP(s). [°C]	MP. [°C]	NP.
Candelilla wax	15.9	42.3			70.2	3
Montan wax	15.8				79.7	8
Paraffin (165°F)	0	0			72.0	12
Paraffin (125°F)				58.4	53.4	21
Bees wax	18.2	91.5	7.5		62.6	25
Hydrogenated spermaceti	0.99	130.1	0.8		51.3	26
Microcrystalline wax				73.4	78.1	31

測定の結果は Table-3, -4, -5 に示した。25°C においては、実験に用いた 7 種のワックスのすべてについて測定結果を示したが、35°C においてはキャンデリラワックスとモンタンワックスについてのみその結果を示した。これ以外のワックス、すなわちパラフィンワックス 125°F および 165°F、蜜ロウ、硬化鯨ロウ、マイクロクリスタリンワックスについては、35°C では信頼するに足る値が得られなかった。これ等の材料は 35°C では軟かすぎて本報に示す方法によって解析を行なうためには、針入度が大きくなりすぎるためと考えられる。

dh/dt と τ との関係は、キャンデリラワックスとモンタンワックスについて Fig.-6, パラフィンワックス、蜜ロウ、硬化鯨ロウ、マイクロクリスタリンワックスについては Fig.-7 に示した。

6 降伏応力の決定と針入度との関係

実験結果に基づいて、7 種のワックスの $dh/dt-\tau$ 線図より求めた降伏応力の値は Table-6 に示した。針入度が大きくなるほど降伏応力が小さいことが明らかに示されている。また 25°C における τ_y と通常の方法で測った針

Table-3 Results of Experiments

Waxes	Candelilla wax			Montan wax			Paraffin (165°F)		
Temp.	25°C			25°C			25°C		
Time (sec)	$\bar{h}$ (mm)	τ (g/mm ²)	dh/dt (mm/sec)	$\bar{h}$ (mm)	τ (g/mm ²)	dh/dt (mm/sec)	$\bar{h}$ (mm)	τ (g/mm ²)	dh/dt (mm/sec)
5	0.681			1.489	276	0.0210	2.088	133	0.060
10	0.708	1290	0.0045	1.566	249	1.0125	2.235	115	0.021
15	0.727	1235	0.0030	1.612	234	0.0083	2.312	106	0.012
20	0.739	1200	0.0025	1.649	222	0.0060	2.355	102	0.0090
25	0.751	1160	0.0021	1.678	214.5	0.0052	2.406	97.5	0.0070
30	0.761	1128	0.0018	1.701	208	0.0044	2.437	94	0.0057
35	0.768	1108	0.0015	1.722	203	0.0039	2.463	91.5	0.0047
40	0.775	1088	0.0012	1.740	198.5	0.0035	2.484	90.5	0.0040
45	0.782	1070	0.0010	1.757	194.5	0.0032	2.503	89	0.0034
50	0.788	1052	0.0010	1.772	190.5	0.0028	2.518	88	0.0026
55	0.793	1040	0.0010	1.785	187.5	0.0024	2.529	87	0.0024
60	0.797	1028	0.0009	1.796	185	0.0021	2.542	86	0.0022

Table-4 Resulta of Experiments

Waxes	Paraffin(125°F)			Rees wax			Hydrogenated spermacet		
Temp	25°C			25°C			25°C		
Time (sec)	$\bar{h}$ (mm)	τ (g/mm ²)	dh/dt (mm/sec)	$\bar{h}$ (mm)	τ (g/mm ²)	dh/dt (mm/sec)	$\bar{h}$ (mm)	τ (g/mm ²)	dh/dt (mm/sec)
5	2.84	66.5	0.020	2.51	88.3	0.055	3.29	47.3	0.045
10	2.94	61.5	0.017	2.78	70.0	0.045	3.52	40.3	0.036
15	3.01	58.3	0.014	2.97	60.1	0.034	3.65	36.9	0.019
20	3.07	55.8	0.011	3.11	54.0	0.027	3.71	35.5	0.011
25	3.12	53.6	0.010	3.23	49.4	0.020	3.75	34.6	0.010
30	3.17	51.5	0.009	3.32	46.3	0.017	3.81	33.3	0.009
35	3.21	50.4	0.008	3.40	43.8	0.015	3.84	32.6	0.008
40	3.26	48.4	0.008	3.47	41.7	0.011	3.89	31.6	0.006
45	3.30	47.0	0.007	3.52	40.3	0.010	3.91	31.2	0.005
50	3.34	45.7	0.007	3.58	38.7	0.010	3.92	31.0	0.003
55	3.38	44.4	0.007	3.63	37.4	0.010	3.94	30.6	0.002
60	3.41	43.5	0.006	3.69	36.0	0.010	3.95	30.4	0.002

Fig.-6 Correlation of dh/dt with τ at 25°C and 35°C **Fig.-7** Correlation of dh/dt with τ at 25°C

Table-5 Results of Experiments

Waxes	Microcrystalline wax			Candelilla wax			Montan wax		
Temp	25°C			35°C			35°C		
Time (sec)	$\bar{h}$ (mm)	τ (g/mm ²)	dh/dt (mm/sec)	$\bar{h}$ (mm)	τ (g/mm ²)	dh/dt (mm/sec)	$\bar{h}$ (mm)	τ (g/mm ²)	dh/dt (mm/sec)
5	3.48	41.4	0.112	0.998	642	0.022	2.704	74.5	0.068
10	3.87	32.0	0.066	1.076	550	0.0125	2.920	62.5	0.032
15	4.16	26.8	0.051	1.132	495	0.0100	3.050	56.5	0.024
20	4.39	23.4	0.040	1.180	452	0.0080	3.155	52.0	0.019
25	4.56	21.2	0.034	1.216	425	0.0065	3.240	49.0	0.0155
30	4.72	19.4	0.029	1.243	405	0.0055	3.309	46.5	0.0125
35				1.271	387	0.0050	3.364	44.5	0.0110
40				1.291	374	0.0045	3.415	43.2	0.0098
45				1.312	362	0.0040	3.462	41.3	0.0085
50				1.332	350	0.0035	3.500	40.8	0.0075
55				1.347	342	0.0030	3.536	40.0	0.0066
60				1.364	333	0.0027	3.566	39.0	0.0058

Table-6 Needle penetration number and yield value of waxes

Waxes	NP.	τ_y (25°C)	τ_y (35°C)
Candelilla wax	3	950	280
Montan wax	8	164	34
Paraffin (165°F)	12	82	—
Paraffin (125°F)	21	32.5	—
Bees wax	22	31	—
Hydrogenated spermaceti	26	29	—
Microcrystalline wax	31	10	—

Fig-8 Correlation of needle penetration number with yield value at 25°C

入度数(NP)の関係は、**Fig-8** のようになった。

$\log \tau_y$ と $\log NP$ は直線関係になり、実験式として(9)式を得ることができる。

$$\log NP = 2.2 - 0.6 \log \tau_y \dots \dots \dots (9)$$

$$\text{又は} \quad \frac{1}{NP} = \frac{\tau_y^{0.6}}{10^{2.2}}$$

(9)式はこれ等のワックスにおいて針入度数の逆数は降伏応力の0.6乗に比例することを示しており、このことは、従来経験的な数値としてワックスの「硬さ」の参考に使われてきた針入度が、少なくとも本報に示されているワックスあるいはこれ等に類似した「硬さ」のワックスにおいては、定量的な「硬さ」の基準と考えてよいことを示していると思われる。

最後に本研究の発表を許可された日興理化学産業株式会社社長石井久雄氏に深謝いたします。

文 献

- 1) A.H. Warth, "Chemistry and Technology of waxes, Reinhold" (1960), New York.
- 2) D.G.F., "Gemeinschaft sarbeiten der D.G.F. 30 mitteilung Neubearbeitung der Einheitszeichen Unter suchungs-methoden für die Fett-und wachs-industrie"
- 3) ASTM, D 1321-65
- 4) JIS, K-2530
- 5) A. H. Warth, p. 611
- 6) *ibid.*, p. 612
- 7) *ibid.*, p. 618
- 8) D.G.F., *Fett, Seifer. Anstrichmitteln*, 58, 11(1956)
- 9) *ibid.* 68, 25 (1966)
- 10) D. Tabor, "The hardness of metals" chapter 7 (1951) oxford.
- 11) W. W. Pendelton, *J. Applied phys*, 14 170-180 (1943)
- 12) E. O. Rhodes and E. W. Volkmann, *J. Applied Phys*, 8 492 (1937)