

シリコーンエマルジョンの pH 測定方法

-pH インジケーターストリップと pH メーター-

pH Measurement Methods for Silicone Emulsions

-pH Indicator Strip and pH Meter-

イントロダクション

pH は、水溶液の酸性／塩基性を示すスケールの一つであり、物性・安定性の変化を測る指標として用いられているが、シリコーンエマルジョンにおいても pH は重要な測定項目である。従来旭化成ワッカーシリコーンでは、pH の測定に pH インジケーターストリップを使用してきた。これは pH インジケーターストリップの使用が容易でかつ迅速なことに加え、pH メーターはガラス薄膜の汚損に伴い適正な測定値を安定して得るのが困難であるとの過去の知見に基づいていた。

今回、我々は実際に販売している製品群を用い、改めて pH インジケーターストリップと pH メーターによる比較実験を行い、エマルジョンの測定における pH メーターの使用可能性及び pH インジケーターストリップおよび pH メーターによる測定値の相関性について報告する。

1. pH の測定方法

(1)pH インジケーターストリップ

一般用途で広く用いられているのが、pH に応じて色を変化させる呈色試薬を親水性の基材に浸漬させた pH 試験紙である。扱いが容易で安全性が高く、目視で pH を判断できるが、さらに精度の高い測定方法として、pH インジケーターストリップがある(図 1)。pH インジケーターストリップの呈色試薬は基材に結合されているため、試験中の試薬の浸出が起らず長時間の浸漬が可能となっており、懸濁液のように pH を導出しにくい試料を精度良く測定することが可能である¹⁾。

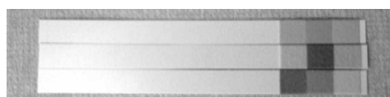


図 1. pH インジケーターストリップ一例(メルク社製 pH インジケーターストリップ)

(2)pH メーター

化学反応を伴わず、ガラス電極を用いる pH メーターは、通常、ガラス電極／比較電極／温度計／電圧計、を 1 セットとして構成される。測定対象の水溶液とガラス電極中の水溶液間に電位差があると、ガラス電極ではガラス薄膜間に電位差が生じる。その電位差を、測定対象と液絡で通じることで電位差が理論上発生していない比較電極との差として測定し、pH として表す。

2. pH メーターによるエマルジョンの pH 測定

(1) 試験方法

装置: 予め pH 標準液で 2 点校正を行った pH メーター(温

度補正機能付き)

- エマルジョンに 3 分間 pH メーターを浸漬し、pH 値を導出する。
- 校正に用いた pH 標準液にそれぞれ 3 分間 pH メーターを浸漬し、電位差を導出する。
- 各測定の後、ガラス電極及び液絡部を純水で勢いよく洗い流し、付着した水滴を無塵紙で吸い取る。

(2) 測定対象

高粘度ジメチルシロキサン大粒径マクロエマルジョン(濃度 50%、ノニオン系)(図 2)

官能基のある中粘度ジメチルシロキサンマクロエマルジョン(濃度 40%、ノニオン系)(図 3)

アミノ変性シリコーンマクロエマルジョン(濃度 40%、ノニオン系)(図 4-1、4-2)

(3) 結果

- 高粘度ジメチルシロキサン大粒径マクロエマルジョン(図 2)

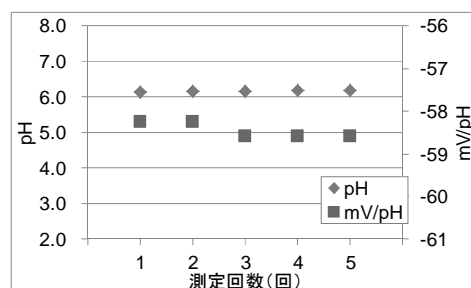


図 2. 高粘度ジメチルシロキサン大粒径マクロエマルジョン(濃度 50%)の pH 測定結果

pH は 6.14~6.19 と 3 分 の間 で概ね安定した数値を示し、pH 標準液の測定による電位差勾配も概ね -58mV/pH 近辺の適正値を維持した。また、ガラス薄膜部に目視で確認できる変化は起きなかった。この他にも、濃度や pH の異なる類似のジメチルシロキサン系エマルジョン 6 製品においても同様の測定を行ったが、同測定条件において pH の変化や電位差勾配の変化は見られなかった。いくつかの製品では測定回数を重ねるごとに pH メーターの応答時間が長くなる傾向が見られたが、いずれもガラス薄膜を、液絡部を避けてトルエンで洗浄した後、内部標準液内に薄膜を浸漬することにより回復した。

b. 官能基のある中粘度ジメチルシロキサンマクロエマルジョン(図 3)

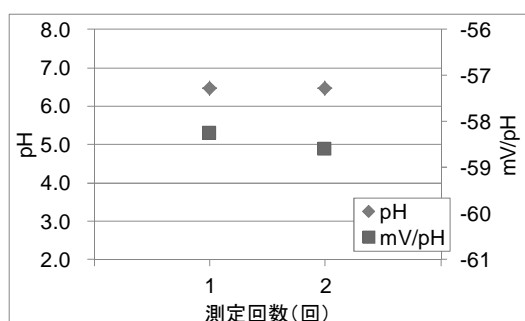


図 3. 官能基のある中粘度ジメチルシロキサンマクロエマルジョン(濃度 40%) の pH 測定結果

しかし、図 3 に示す官能基のある中粘度ジメチルシロキサンマクロエマルジョン(濃度 40%、ノニオン系)においては、電位差勾配は適正値以内であるにもかかわらず、pH が安定するまで 20 分以上かかった。電極の汚損の可能性も考慮し、測定回数 1 と 2 で pH メーターを交換したが、測定時間に変化は見られなかった。

c. アミノ変性シリコーンマクロエマルジョン(図 4-1、4-2)

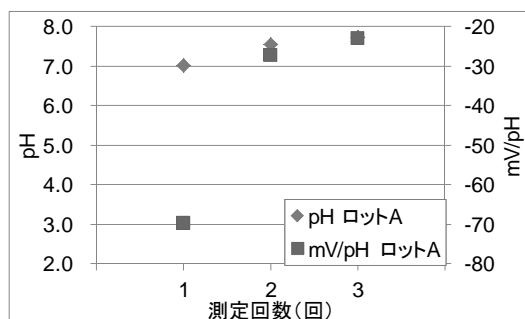


図 4-1. アミノ変性シリコーンマクロエマルジョンの pH 測定結果 1

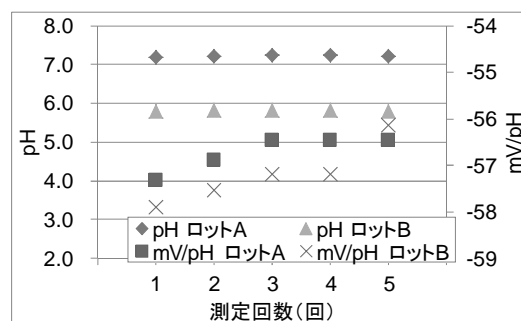


図 4-2. アミノ変性シリコーンマクロエマルジョンの pH 測定結果 2

初回の測定において、pH は測定ごとに徐々に高くなってゆき、電位差勾配は 2 回目の測定以降適正値 (~-58mV/pH) を大幅に下回った(図 4-1)。なお本測定後、電極をトルエンで洗浄し、液絡部に加圧して内部から電極液を通す操作を行ったところ、電位差勾配が正常値に復旧した。上記エマルジョン(ロット A)および、pH の異なるロット(ロット B)に対し、ガラス電極を交換して改めて測定を行ったところ、pH の測定値はほぼ一定値を示し、電位差勾配のみ測定に伴い適正値より低い値に変化した(図 4-2)。

なお、図 4-1 および図 4-2 の測定後、ガラス電極が撥水していることが確認できた。

(4) 考察

図 3 の官能基のある中粘度ジメチルシロキサンマクロエマルジョンにおいて観測された pH メーターの応答の遅れは、エマルジョンの配合組成などにより、pH メーターの応答が阻害され、長時間の浸漬が必要となる可能性を示唆している。

図 4-1 のアミノ変性シリコーンマクロエマルジョンで観測された、pH 測定値および電位差勾配の急激な低下は、他のエマルジョンの測定結果との比較により液絡部の目詰まりに起因すると考えられる。

アミノ変性シリコーンエマルジョンは、カーポリッシュなどで広く使用されるなど、ガラスなどの無機材料面に対し、極めて高い親和性を示して撥水性を付与する効果が高い。このことから、図 4-1 の測定においてはガラス電極の他、セラミックス製の液絡部に付着して pH の異常および急激な電位差勾配の変化を示し、図 4-2 の測定においては測定を繰り返すことにより徐々にガラス電極に吸着して、電位差勾配の低下を起こしたものと考えられる。

なお、電極の撥水を確認した後、pH メーターを、液絡部を避けてトルエン*及び 0.1N 塩酸*にて洗浄したところ、pH 測定値および電位差勾配は正常値に戻ったものの、洗浄の前後で、撥水性に顕著な差は見られなかった。アミノ変

性シリコーンを完全に除去するためには、5~10wt%の塩酸*による処理や界面活性剤溶液中での超音波洗浄などが必要であると考えられる。

*:メーカーによっては推奨していないため、実施には注意が必要である。

3. pH インジケーターストリップによる pH メーターとの相関性検証

(1) 試験方法

- pH インジケーターストリップ: エマルジョンに浸漬し、1~10 分後に目視で pH を判定する。
- pH メーター: 校正の後、3 分値を測定する。

(2) 測定対象

アミノ変性シリコーンマクロエマルジョン(濃度 40%) (表 1)

ジメチルシロキサン系マクロエマルジョン(濃度 40%、アニオン/ノニオン系) (表 2)

ジメチルシロキサンマクロエマルジョン(濃度 60%、ノニオン系) (表 3)

消泡剤エマルジョン(濃度 17%、ノニオン/アニオン系) (表 4)

消泡剤エマルジョン(濃度 17%、ノニオン/アニオン系)、pH はほぼ中性のロット(表 5)

ジメチルシロキサンエマルジョン(濃度 50%、ノニオン系)、pH は弱酸性のロット(表 6)

(3) 結果

アミノ変性シリコーンマクロエマルジョンの測定においては、1~10 分のいずれの時点においても pH インジケーターストリップと pH メーターは同値を示した。

表 1. アミノ変性シリコーンマクロエマルジョンの pH 測定結果

測定時間 (分)	pH インジケーターストリップ		pH メーター
	2.0-9.0		
1	7.0		
3			7.0
5	7.0		
10	7.0		

ジメチルシロキサン系エマルジョン(濃度 40%)の測定では、pH インジケーターストリップ浸漬時間 5 分において、ジメチルシロキサンエマルジョン(濃度 60%)では、pH インジケーターストリップ浸漬時間 10 分において、pH メーターとほぼ同値を示した。

以上の結果より、エマルジョンの濃度が高くなるほど、pH インジケーターストリップの数値が pH メーターと同値になる

までの時間が長くなることが示唆された。

表 2. ジメチルシロキサン系マクロエマルジョンの pH 測定結果

測定時間 (分)	pH インジケーターストリップ		pH メーター
	2.0-9.0	4.0-7.0	
1	5.0	5.0	
3			4.7
5	5.0-4.5	4.7	
10	4.5	4.7	

表 3. 高濃度ジメチルシロキサンマクロエマルジョンの pH 測定結果

測定時間 (分)	pH インジケーターストリップ		pH メーター
	2.0-9.0	2.5-4.5	
1	4.0	3.9	
3			3.2
5	3.5	3.6	
10	3.0	3.3	

pH が弱塩基領域の消泡剤エマルジョンにおいては、浸漬時間 5 分において、pH インジケーターストリップと pH メーターはほぼ同値を示した。しかし、同組成且つ pH が弱酸性~中性領域である表 5 のエマルジョンでは、pH インジケーターストリップは pH メーターと比べてやや低い数値を示した。

表 4. 消泡剤エマルジョンの pH 測定結果

測定時間 (分)	pH インジケーターストリップ		pH メーター
	2.0-9.0		
1	7.5		
3			8.3
5	8.0		
10	8.0		

表 5. 消泡剤エマルジョンの pH 測定結果

測定時間 (分)	pH インジケーターストリップ		pH メーター
	2.0-9.0		
1	6.5		
3			7.2
5	6.5		

同様の試験を、図 2 で使用したジメチルシロキサンエマルジョン(濃度 50%)で実施したところ、消泡剤エマルジョンと同様、pH インジケーターストリップは pH メーターと比べて低い数値を示した。

表 6. ジメチルシロキサンエマルジョンの pH 測定結果

測定時間 (分)	pH インジケーターストリップ		pH メーター
	2.0-9.0		
1	5.0		
3			6.1
5	5.0		
10	5.0		

(4) 考察

アミノ変性シリコーンのエマルジョンについては、高濃度品においても pH インジケーターストリップは迅速かつ適切な測定値を示した。ジメチルシロキサン系のエマルジョンに対しては、濃度が高くなるほど pH インジケーターストリップの応答が遅くなる傾向が見られた。これは、シリコーンそのものがイオン性を示すアミノ変性シリコーンとは異なり、イオン性を持たないジメチルシロキサンを主原料とするエマルジョン内では、シリコーン - 界面活性剤粒子の占める体積率の増加に伴い、イオン性の物質（例：原料水内の微量塩類、防腐剤など）の移動が阻害され、pH インジケータの発色団への移動が阻害されたためと考えられる。

おわりに

pH メーターは、ジメチルシロキサン系のエマルジョンに対しては、一定の回数までは溶媒などによる洗浄なしに適正な数値を得ることができた。しかし、配合組成によっては pH メーターの応答が遅れて 20 分以上など長時間の浸漬を要する事例が見られた。このことから、未知の試料に対しては長時間の浸漬などを行い、pH の安定する条件を見出すことが重要であると考え。また、電位差勾配に異常はなくとも、電極や液絡部周囲に撥水が見られた場合は、シリコーンの付着が生じていることから、試料のコンタミネーションを避けるうえでも、有機溶媒*などによる洗浄を行うのが好ましい。

また、アミノ変性シリコーンマクロエマルジョンの測定では、電位差勾配が徐々に低下する現象が確認できたことから、pH メーターによる測定の際には、信頼できる測定値を得るために、通常の校正に加えて有機溶媒*や他の洗浄用液による洗浄工程および、洗浄後の内部標準液の交換と、純水または内部標準液への長時間（1 時間以上）浸漬によ

るガラス薄膜の安定化が必要になると思われる。また、pH が大幅に変化した場合は、液絡部の目詰まりが生じていたため、上記の作業に加えて、内部標準液の加圧などにより液絡部の目詰まりを除く作業が必要であった。

*:メーカーによっては推奨していないため、実施には注意が必要である。

一方、pH インジケーターストリップは、pH メーターとほぼ同等の値を示し、且つ使い捨てのため上記のような汚損リスクがない。中でも、ガラスへの付着を生じやすいアミノ変性シリコーンのエマルジョンに対し、pH インジケーターストリップが迅速かつ安定な応答を示したことは、数値の信頼性と同じく作業効率上も我々にとって有益なデータであった。

一部の高濃度ジメチルシロキサンエマルジョンにおいては、pH インジケーターストリップは pH メーターの 3 分値と同等の数値を得るまでに 5~10 分とやや長い浸漬時間を要したが、校正~洗浄の工程が不要であることから、pH インジケーターストリップの優位性には変わりはない。また、弱酸性~中性の領域において、pH インジケーターストリップは pH メーターに対してやや低い値を示す場合があった。

pH インジケーターストリップは、汚損や目詰まりによる精度の低下無く、簡便且つ迅速な pH の測定が可能である。今回改めて確認試験を実施し、その精度を確認したことは、今までの測定データの優位性を再認識するだけでなく、これからの新規品開発においても十分に意義のある成果であると考え。

参考文献

1. pH-tests メルク pH 試験紙 / 指示薬(メルク株式会社 2011 年)

旭化成ワッカーシリコーン株式会社

品質環境マネジメント部 品質管理グループ

梅林 夏子

〒300-4522 茨城県筑西市向上野 1500-3 つくば明野工業団地