特集

ラテックスの造膜機構 (I)

旭化成工業株式会社 商品研究所 室 井 宗 一

まえがき

ラテックスは塗料、紙コーティング、繊維加工および接着剤などの分野で大量に消費されているが、いずれの応用分野においても分散状態のままにとどめられることはなく、つねに連続フィルムとして最終用途に供せられる。したがって、ラテックスの造膜機構の解明は、理論的に興味深いのみならず、実用的にもきわめて重要である。本稿においては、まずラテックスの造膜機構を明らかにしたうえで造膜に関係する諸因子について述べる。

1. 造膜プロセス

ラテックスの造膜プロセスは、大まかに充填、融着および拡散のプロセスにわけられる。ラテックスを乾燥すると、水の蒸発とともにラテックス粒子は相互に近接して最密 (close packed array) または擬最密状態に充填され、その空隙には乳化剤および無機塩を溶解した水が残される (充填プロセス)。さらに乾燥がすすむと、粒子上の吸着保護層が破壊され、露出したポリマー粒子の接触が起きる。以後の変化はラテックスの最低造膜温度 (minimum film-forming temperature) と乾燥温度の関係において2通りにわかれる。乾燥温度が最低造膜温度よりも高い場合には、乾燥の進行とともにラテックス粒子は変形・融着 (coalescence) して連続フィルム (continuous film) を形成する (融着プロセス)。この状態にいたるまでのラテックスの変化を図式的に図1に示す。融着プロセスから引き続き、時間の経過とともに、粒子間隙および融着粒子間の水溶性物質 (乳化剤および無機塩) はポリマー中に溶解・拡散され、同時に融着粒子間にポリマー鎖自由末端の相互拡散が進行して、ラテックスフィルムは一層均質となり、かつその機械的性質は向上する (拡散プロセス)。他方、乾燥温度が最低

図1 水の蒸発に伴うラテックスの状態変化

- I: ポリマー濃度50%におけるラテックス粒子の分散状態 (粒子間隔は粒子径 0.2μ として計算)
 II: 最密充填状態 III: 乾燥状態において変形・充填された粒子

造膜温度よりも低い場合には、粒子の変形は起きずに、ラテックスは単に白色の乾燥粉末を与えるにすぎない。

2. 充填プロセス

充填プロセスにおけるラテックス粒子の運動は、希釈した大粒径のラテックスを用いて光学顕微鏡下で観察されている^{1),2)}。1%またはそれ以下に希釈した1滴のラテックスを乾燥すると、水の蒸発につれて滴の外周にはポリマー粒子のフィルムが形成される。滴の内部では対流が起き、中心部分の粒子は内層の流れによって外周に移動し、その一部は乾燥フィルムに沈積するが、他は表層の流れによって中心にかえる。滴の真の中心では、

Mechanism of Film Formation of Latex (I)
 SOICHI MUROI

Merchandise Pioneering Laboratory, Asahi Chemical Industry, Co. Ltd. Itabashi-ku, Tokyo, Japan.

粒子はまったく移動する傾向を示さず、ブラウン運動 (Brownian movement) のみを行なう。乾燥がすすむと粒子は次第に六方充填 (close hexagonal packing) されて単一粒子層 (monoglobular coherent layer) を形成する (図4参照)。この粒子が規則正しく充填された状態は、ポリビニルトルエンの単一分散ラテックス (monodispersed latex) から作成したフィルムのレプリカ電子顕微鏡写真でみられる (図2)³⁾。電子顕微鏡写真にみられる驚くべき規則性は、このフィルムに白色光を

図2 単一分散ポリビニルトルエンラテックスから作成したフィルムのレプリカ電子顕微鏡写真³⁾

あてた場合、フィルムが特異な回折色 (diffraction colors) を発することからも知ることができる⁴⁾。図3は図2のフィルムを低倍率で撮影した写真である³⁾。この写真では、最密六方充填した領域のほかに、正方充填 (tetragonal packing) した領域 (図4参照) もみられる。フィルム上の小さな黒点は欠陥部である。

多分散系ラテックス (polydispersed latex) の場合には、大きな粒子のまわりを小さな粒子がとりかこむようにして充填されることが観察されている⁵⁾。

高濃度のラテックスを乾燥すると、同様な経過を経て、ラテックス粒子は多層に最密充填されることは明ら

図3 単一分散ポリビニルトルエンラテックスから作成したフィルムのレプリカ電子顕微鏡写真 (図2の低倍率写真)³⁾

図4 等大球の充填方式⁶⁾

かである (図4)。

等大球を充填すると、図4の最密充填状態においては、球の充填率が0.74に達することが知られている (表1)⁶⁾。しかしラテックスは通常単一分散体ではなく多分散体なので、最密充填状態における体積分率はこれより

表1 等大球の充填 (R: 球の半径)⁶⁾

充填方式	参考図 (図4)	接触点数	空隙率 (%)	球1個あたりの充填容積	単位充填体積中の球数	単位充填体積中の球表面積
四面体充填	—	4	66.0	$12.35R^3$	$0.081/R^3$	$1.02/R$
正方系粗充填	b	6	47.64	$8.00R^3$	$0.125/R^3$	$1.57/R$
六方系粗充填	e	8	39.54	$6.93R^3$	$0.144/R^3$	$1.81/R$
最密充填	c, f	12	25.95	$5.66R^3$	$0.176/R^3$	$2.22/R$

表2 混合球の⁶方系充填⁷⁾

特 性	混 合 球 の 充 填 次 数 [*]				
	1 次	2 次	3 次	4 次	5 次
充 填 球 の 直 径	d	0.414d	0.225d	0.177d	0.166d
比 較 数	1	1	2	8	8
空 隙 容 積	0.524d ³	0.037d ³	0.006d ³	0.0026d ³	0.0008d ³
添 加 球 容 積	0.524d ³	0.037d ³	0.012d ³	0.021d ³	0.0064d ³
全 球 容 積	0.524d ³	0.561d ³	0.573d ³	0.595d ³	0.602d ³
空 隙 率	0.2595	0.207	0.190	0.158	0.149
全 球 中 の 重 量 比 率 (%)	77.08	5.47	4.75	3.31	0.97
球 の 全 表 面 積	3.14d ²	3.68d ²	4.00d ²	4.77d ²	5.11d ²

^{*} 1次まへの最密充填空隙にちょうどはまる小球を、つぎつぎと充填したときの操作次数。

表3 凝集点におけるラテックス粒子の充填率⁸⁾

ラ テ ッ ク ス	コーン法 ^{*3}	断面積法 ^{*4}
メタクリレート-エチルアクリレート (34:66)	0.53	0.69
同上のラテックスに3%のSLS ^{*1} 添加	0.49	0.65
同じく3%のOPE ^{*2} 添加	0.62	0.75

^{*1} ラウリル硫酸ナトリウム, ^{*2} ポリエチレンオキシド型ノニオン活性剤(Triton X-405), ^{*3} 直径14cm, コーンの傾斜 2° のベトリ皿上でラテックスのリング状凝集帯の位置を測定し, 幾何学的計算によって粒子の充填率を求める方法, ^{*4} 凝集点に達したラテックスフィルムの断面積と, 完全に成膜したラテックスフィルムのそれを, 写真撮影して粒子の充填率を求める方法。

も若干高くなる(表2)⁷⁾。

過密充填状態からさらに水が蒸発すると, 粒子の吸着保護層が破壊されて露出した粒子が接触し, ラテックスの凝集 (flocculation) が起きる。Hwa⁸⁾ はこのラテックスの凝集が開始される時点, すなわち凝集点 (floc point) における粒子の体積分率を求め, 表3に示すように, この値は理論値よりもかなり低いことを明らかにしている。これは明らかに最密充填に達する以前にラテックスに凝集体 (agglomerate) が一部生成し, この内部および凝集体相互間に空隙が存在することに起因している(図5)。

この凝集体の生成のしやすさはラテックスの安定性 (stability)に関係し, 安定性が低ければ最密充填に達す

図5 充填プロセスにおける高空隙率凝集体の生成模式図¹¹⁾

る以前に多数の凝集体が生成して, 凝集点における粒子の体積分率が低下するが, 十分に安定性が高ければ凝集体を生成することなくラテックス粒子は最密状態に充填されるはずである。ラテックスの安定性は界面活性剤濃度の上昇とともに改善されることが知られている^{9), 10)}。しかし, 表3においては, アニオン活性剤を添加したラテックスについては必ずしも予想された通りの結果は得られていない。これはアニオン活性剤の脱着速度がノニオン活性剤のそれに比べて速く, 凝集点においては, いち速く脱着されたアニオン活性剤がミセル球 (micelle sphere) を形成し, これが充填球の役目をするためと考えられている⁸⁾。Brown¹¹⁾ はラテックス濃度の上昇, したがって粒子間間隔の短縮に伴って, 大なり小なり一部のラテックス粒子の凝集が避けられないことを, 粒子間ポテンシャルエネルギー曲線より説明している。

この充填プロセスそのものにとってきわめて重要であり, この時点で生成した凝集体内部または凝集体間の空隙は, それが大きい場合には, 造膜終結後も空隙として残される(図6)¹²⁾。

3. 融着プロセス

最密または擬最密状態に充填された粒子を融着させる推進力に関しては, 実験による直接確認が困難なために, 現在にいたるもいまだ完全な理論は確立されていないが, いくつかの信頼すべき理論は提出されている。それらは一応(1)ポリマー-空気間の界面張力の作用による乾燥シタリング (dry sintering)^{5), 13)}, (2)水-空気間の界面張力の作用による毛細管圧 (capillary pressure)¹⁴⁾, (3)ポリマー-水間の界面張力の作用による湿潤シタリング (wet sintering)¹⁵⁾, および拡散理論¹⁶⁾にわけられる。

3.1 乾燥シタリング理論(Dry Sintering Theory)

最初にラテックスの造膜機構を深くほり下げて研究し

図6 ラテックスの安定性と形成されたフィルム構造の関係を示すポリ酢酸ビニルラテックスフィルムのレプリカ電子顕微鏡写真(室温乾燥)¹²⁾。機械的安定性はIIのラテックスのほうがまるる。

I : モノマーに対して3%のアルキル硫酸ナトリウムを用いて製造されたポリ酢酸ビニルラテックス
II : Iのラテックスにポリマーに対して0.2%のドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを後添加したラテックス

たのは Bradford らである^{11),13)}。彼らは金属やガラス粉末の焼結(sintering)現象¹⁷⁾に類似させて、ポリマー粒子の融着は、つねに自己の総界面面積を縮小させようとするポリマーの界面張力の作用によって起こされるという理論を発表した(図7)。粒子の融着度合は、ポリマーの界面張力 $\sigma_{p,a}$ および経時時間 t に比例し、ポリマ

図7 粘性流動による接触粒子の融着

ーの粘度 η および粒子半径 r に反比例する。すなわち、Frenkel の式¹⁸⁾ であらわされる。

$$\theta^2 = 3 \sigma_{p,a} t / 2 \pi \eta r$$

ここで θ は図7に示したように粒子間の接触半角であり、 $0 < \theta < 90^\circ$ の範囲の値をとり得る。

図8に非常に希薄な塩化ビニル-塩化ビニル (75:25) 共重合体ラテックスをコロジオン膜上で乾燥したときの電子顕微鏡写真を、また図9に図8の電子顕微鏡写真から求めた r と θ の関係を示す。図9において明らかに Frenkel 式から予測された関係が成立している。

ラテックスを乾燥したとき、乾燥温度が最低造膜温度以上の場合(すなわち後述するように T_g が乾燥温度以下の場合)には、 η が小さいために粒子が融着して連続

図8 塩化ビニル-塩化ビニル (75:25) ラテックス粒子のコロジオン¹³⁾膜上における融着状態

フィルムが形成されるが、乾燥温度が最低造膜温度以下の場合には、 η が無限に近く大きくなるために θ はきわめて小さな値にとどまり、連続フィルムは形成されない。

ポリマー-空気間の界面張力はほぼ 30 dyne/cm 程度とみなされるが、この界面張力によって生ずる粒子内外の圧力差は、Young-Laplace 原理により、

図9 塩化ビニルテンー塩化ビニルラテックス粒子の接触半角 (θ) におよぼす粒子径の影響 (図8のプロット)¹³⁾

$$P_d = 2 \sigma_{p,a} / r \quad (2)$$

と計算される。この力が粒子間隙の圧縮力として作用する。粒子空隙は最初は多角形をしているが、粒子の変形とともに球状となり、次第にポリマーによって充填される。いま直径2000Åの粒子が最密充填したとすると、粒子空隙の直径は近似的に400Å程度とみなされる。この関係を利用して、式(2)からは粒子空隙に作用する圧縮力を粒子径の関数として計算すると、表4に示すような結果が得られる。

表4 粒子直径と粒子間圧縮力の関係

粒子直径* (μ)	凝集力 (kg/cm^2)
0.05	122
0.10	61
0.20	30

* $\sigma_{p,a} = 30 \text{ dyne/cm}$ として計算。

3.2 毛細管圧理論 (Capillary Pressure Theory)

Bradford らの理論は多くの点において実験事実と違背していることが指摘されている^{14), 15)} すなわち Brown によれば¹⁴⁾,

(1)造膜は多くのポリマーラテックスにおいて水の蒸発とともに起こり、その終了とともに終結する。したがって、融着の推進力にポリマー—空気間の界面張力を考えるのは無意味であり、むしろポリマー—水間の界面張力を考える必要がある。この値は、乳化剤が存在する場合、油—水界面張力から類推して0-10dyne/cm程度であり、Bradford が仮定した30dyne/cmという値にほど遠い。

(2)水の蒸発速度が成膜可能な境界付近のポリマー粒子の融着を決定することが実験的に確認されている。この速度は下地の水の吸い込み度合または雰囲気相対湿度

を変化させることによって容易に考えられる。

(3)水の蒸発中ラテックスの温度をある臨界温度以下に保つことによって、多孔性の完全に融着していないフィルムが得られる。このフィルムをさらに高い温度で加熱すると粒子間の融着が起きるが、そのときの臨界温度はラテックスから完全に融着したフィルムを得るときの臨界温度よりもかなり高い。しかも、この温度差は水の可塑化作用だけでは説明できない。このように水は粒子融着の原因となる強力な力を発揮するので、造膜プロセスにおけるその役目は非常に重要である。

(4)わずかに橋かけしたラテックスポリマーは、若干強度は低い連続したフィルムを形成する。このような系では純粋な粘性流動 (viscous flow) は起きず、おそらく粒子は変形して表面が凝着 (cohere) するが、ポリマーは自己拡散 (self-diffusion) しないはずである。このように純粋な粘性流動が起きなくても造膜は可能である。

そこで Brown は水の作用を考慮して以下に述べる毛細管圧理論を提出した。まず水がラテックスの全表面から蒸発しはじめると、次第に粒子濃度が上昇してやがて最密充填状態に到達し、粒子同志が接触する。この時点において、ラテックス表面には水と粒子がともにあらわれ、毛細管圧の作用によって粒子が変形・融着される。粒子が融着されるときには、どの段階においてもその融着を進行させる力がつねにこれに対抗する力にまさはらずである。融着を進行させる力には次の4種類が考えられる。

図10 界面わん曲に起因する粒子の融着力

図11 粒子間の毛細管水に起因する収縮力

F_s : 粒子表面の負の曲率面に生ずる力であり、式(2)の $\sigma_{p,a}$ をポリマー—水間の界面張力で置きかえた式であらわされる(図10)。

F_c : 水が蒸発している最中に存在する粒子間毛細管に生ずる毛細管圧(図11)。

F_v : 粒子間にはたらく van der Waals 力

F_g : 重力

他方粒子の融着に抵抗する力は次の2種である。

F_d : 粒子の変形抵抗

F_e : 粒子のもつ荷電によるクーロン反発力

したがって任意の瞬間に融着が進行しているとすれば、

$$F_s + F_c + F_v + F_g > F_d + F_e \quad (3)$$

となる。

融着を進行させる力のうち、 F_s , F_v および F_g は F_c に比べてかなり小さいとみなせるので一応無視できる。

また F_e も F_g に比べて無視し得る。したがって式(3)は次式のように簡略化される。

$$F_c > F_d \quad (4)$$

毛細管圧 F_c は図11に示したように水—粒子界面に垂直に作用し、粒子を矢印の方向に引き寄せる。その際 F_g が F_c よりも大きければ、粒子の変形が起きないままに水は蒸発して F_c は消失してしまい、連続フィルムは形成されない。他方、 F_c が F_g よりも大きい場合には粒子は変形・融着される。その際粒子の変形があまり速す

ぎると、系中より水がしほり出されて、水表面の曲率が增大する結果(図12) F_c が低下し(自己調整効果)、かなり厚いフィルムでも均一に粒子の融着が進行する。

F_c を正確に求めることは非常に困難であるが、Brown は図13のような模型によってそれを近似的に計算している。最密充填した粒子群表面から水が蒸発するにつ

図13 毛細管圧を算出するための毛細管径の近似

れて毛細管圧は増し、水面が間隙細孔の最狭部(図13において、任意の3つの球の中心を結ぶ平面が細孔をよぎるところ)に達したときに最大になる(図12参照)。

半径 r の粒子球が最密充填したときの配置を考えると幾何学的に次の結果が得られる。

$$r/(r+R) = \cos 30^\circ \quad (5)$$

$$R = 0.155r \quad (6)$$

他方、Young-Laplace 原理より、

$$P_c = \sigma_{w,a} \left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R} \right) = 12.9 \sigma_{w,a}/r \quad (7)$$

となることがわかる。ここで $\sigma_{w,a}$ は水—空気間の界面張力である。 $\sigma_{w,a}$ を 30 および 70 dyne/cm と仮定して、 F_c を粒子径の関数として計算した結果を表5に示す。

表5 粒子直径と毛細管圧の関係¹⁴⁾

粒子直径 (μ)	圧 力 (kg/cm ²)	
	$\sigma = 30 \text{ dyne/cm}$	$\sigma = 70 \text{ dyne/cm}$
1.0	7.9	1.8×10
0.1	7.9×10 (ca. 80 atm)	1.8×10^2
0.01	7.9×10^2 (ca. 800 atm)	1.8×10^3
0.001	7.9×10^3	1.8×10^4
0.0001	7.9×10^4	1.8×10^5

実験的に確認された結果によれば、 F_c は理論値 $12.9 \sigma_{w,a}/r$ よりも小さく、 $11.3 \sigma_{w,a}/r$ となる²⁰⁾。また表5において、毛細管圧は粒子直径に逆比例して増大し、 0.1μ においてすでに $79 \sim 180 \text{ kg/cm}^2$ にも達しているが、実際には水の引張り強度は 40 kg/cm^2 が限界であり^{21), 22)}、式(7)より計算された毛細管圧は過大にすぎることには注意す

図12 最密充填した等大球間の毛細管水面の状態

側面図において、(1)最大曲率水面、(2)最小曲率水面

必要がある。

最密充填状態において粒子の占める体積分率は0.74であるから、粒子空隙が完全にうめられたとき、半径 R の粒子の中心は平均して $0.74^{1/3}(2R)$ 離れている。2個の粒子がこの距離まで圧縮されたときの変形状態を考えると、粒子の変形によって生ずる力は、図14において次のように計算される。半径 a の接触円上において、中心よ

図14 圧縮された2個の粒子の変形

り r の点における圧力は次式であらわされる²³⁾。

$$P = C(a^2 - r^2)^{1/2} \quad (8)$$

ここで C は定数である。またこの点におけるたわみ w は次式であらわされる。

$$w = w_0[1 - (1/2)(r^2/a^2)] \quad (9)$$

$$w_0 = (1 - \nu)\pi C a^2 / 4G \quad (10)$$

G および ν はそれぞれ弾性率およびポアソン比である。円上の全圧力は式(8)の積分によって与えられる。

$$W = \int P dA = (2\pi/3) C a^3 \quad (11)$$

これに式(10)を代入し、 $\nu = 0.5$ とすると

$$W = \frac{16G}{3} a w_0 \quad (12)$$

が得られる。また図14から幾何学的に

$$(R - w_0)^2 = R^2 - a^2$$

$$a^2 = 2Rw_0 - w_0^2 \cong 2Rw_0 \quad (w_0 \ll R) \quad (13)$$

と計算される。

式(12)を πa^2 でわり、それに式(13)を代入すると、接触円板上における平均圧力が求まる。

$$\bar{P} = \frac{W}{\pi a^2} = \left[\frac{8(2)^{1/2}}{3\pi} \right] G \left[\frac{w_0}{R} \right]^{1/2} \quad (14)$$

半径 R の球が最密充填から変形して十二面体となり、空隙がなくなるとすると、前述したように、球間の中心距離は $(0.74)^{1/3}(2R) = (0.905)(2R)$ となる。これを利用すると、 w_0 は

$$w_0 = (1 - 0.905)R = 0.095R \quad (15)$$

となる。これを式(14)に代入すると

$$P = 0.37G \quad (16)$$

が得られる。

ポリマーは粘弾性体であるから G は時間とともに変化する。いま時間のそれを Gt とし、接触面積を A とすると、変形抵抗としての F_G は次式であらわされる。

$$F_G = 0.37GtA \quad (17)$$

他方毛細管圧による圧縮力は次式であらわされる。

$$Fc = 12.9(\sigma_{w,a}/r)A \quad (18)$$

式(17)および(18)を式(4)に代入すると、連続フィルム生成の条件は

$$Gt < 35\sigma_{w,a}/r \quad (19)$$

で与えられる。いま $\sigma_{w,a}$ を 30 および 70 dyne/cm と仮定して、最大弾性率 Gt を求めると表6のようになる。

Brown の毛細管圧理論においては暗然のうちにポリ

表6 粒子直径と最大弾性率の関係¹⁴⁾

粒子直径 (r')	最大弾性率 (kg/cm ²)	
	$\sigma = 30$ dyne/cm	$\sigma = 70$ dyne/cm
1.0	1.1×10	2.5×10
0.1	1.1×10^2	2.5×10^2
0.01	1.1×10^3	2.5×10^3

マー—水間の接触角 θ をゼロと仮定しているが、これは一般的には成り立たない。図15に示すように、平滑なポリマー表面上の1滴の水を考えた場合、 $\sigma_{p,a}$ および $\sigma_{p,w}$

図15 平滑なポリマー面上の水滴における界面張力の釣合

をそれぞれポリマー—空気およびポリマー—水間の界面張力とすると、Young 式より、次の平衡関係が成立する。

$$\sigma_{p,a} = \sigma_{p,w} + \sigma_{w,a} \cos \theta \quad (20)$$

一般的なポリマーの場合には、 $\sigma_{p,a}$ は20—40 dyne/cm、 $\sigma_{p,w}$ はほぼ0—20 dyne/cmの範囲にあるとみなされる。乳化剤が存在する場合には、 $\sigma_{p,w}$ はほぼ0—10 dyne/cmの範囲にある。 $\sigma_{w,a}$ はすべてのラテックスについて、30—70 dyne/cmの範囲にある。これらの値を式(20)に入れて θ を計算すると、 θ はおおむね45°以上となることがわかる。したがって、毛細管圧 F_c は表面に垂直な成分 G_n と、平行な成分 G_p にわけて考えるほうが妥当的である。 G_n は一方方向にのみ作用するが、 G_p は表面細孔の周囲において、粒子の中心に向って作用する多方向指向である。Sheetz¹⁶⁾はこのような考えかたにしたがってBrownの理論の修正を行なっている。

図16に、垂直に立てた半径 R の毛細管中における、水—毛細管壁(ポリマー)間の接触角が θ の水—空気界面を示す。水—空気界面によってもたらされる力は、界面張力を $\sigma_{w,a}$ dyne/cmの張力のはたらく弾性膜と力学的

図16 毛細管内における水-空界面

に等価と考えて計算し得る。弾性膜によって毛細管に沿って下方にはたらく力 G_n は $2\pi R\sigma_{w,a}\cos\theta$ で表わされる。これに式(6)を代入すると、 G_n は

$$G_n = 2\pi(0.155r)\sigma_{w,a}\cos\theta \\ = 0.975r\sigma_{w,a}\cos\theta \quad (21)$$

となる。毛細管の断面 πR^2 の単位面積にはたらく力 P_n は次式で表わされる。

$$P_n = \frac{0.975r\sigma_{w,a}\cos\theta}{\pi R^2} \\ = \frac{0.975\sigma_{w,a}\cos\theta}{\pi(0.155)^2r} = \frac{12.9\sigma_{w,a}\cos\theta}{r} \quad (22)$$

$\theta=0$ の場合には、 P_n は Brown の P_c に等しくなる(式(7)参照)。

他方、毛細管壁を中心に引張るように作用する力は、図16から

$$G_p = 2\pi R\sigma_{w,a}\sin\theta \quad (23)$$

となる。式(6)を代入すると

$$G_p = 0.975r\sigma_{w,a}\sin\theta \quad (24)$$

となる。

ラテックスの $\sigma_{w,a}$ は、乳化剤の濃度を変えることによって、ほぼ 30dyne/cm から 60dyne/cm の範囲内で変化させることができる。もちろん同時に $\sigma_{p,w}$ も変化するが、この値は最高でも 10dyne/cm を越えることがないので、その変化の度合はあまり顕著ではないと考えられる。同様に $\sigma_{p,a}$ も影響をうけるであろうが、この場合にも変化の度合はきわめて小さいとみなされる。したがって、乳化剤濃度を変えても $\sigma_{p,w}$ および $\sigma_{p,a}$ の変化は無視し得る。また $\sigma_{w,a}$ が 30dyne/cm に達すると、 θ はほとんどゼロになる。式(20)より、 $\sigma_{p,a}-\sigma_{w,a}=30(\text{dyne/cm})$ となるから、これを再び式(20)に代入すると、

$$\cos\theta = 30/\sigma_{w,a} \quad (25)$$

となる。この結果を式(21)に代入すると次式が得られる。

$$G_n = (0.975)(30)r = 29.2r \quad (26)$$

この式は垂直成分は $\sigma_{w,a}$ に無関係であることを示す。同じ考えかたで、式(24)および(25)と $\cos^2\theta + \sin^2\theta = 1$ の関係より、 G_p が求められる。

$$G_p = [0.975(\sigma_{w,a}^2 - 900)^{1/2}]r \quad (27)$$

図17に G_p/r および G_n/r を $\sigma_{w,a}$ の関数として示す。同図において、 $\sigma_{w,a}$ を上昇させると、垂直方向へ

図17 G_p/r および G_n/r におよぼす水-空界面張力 ($\sigma_{w,a}$) の影響

の圧縮力は変化せずに、表面細孔を封ずる平行力のみが増大することがわかる。これは圧縮力が $\sigma_{w,a}$ に比例して変化するという Brown の結論と異なっている。 G_n および G_p の算出は、最密充填した粒子が変形しないことを前提としたモデルを基礎にしているが、成膜性を有するラテックスの場合には、実際には粒子の変形が起きて表面の細孔は収縮する。全体的な粒子間空隙の充填速度に対するこの収縮速度は直接 G_p/G_n のある関数となる。 $\theta=0$ では、 $G_p/G_n=0$ であるが、 $\theta>0$ の場合には、 G_p/G_n は $\sigma_{w,a}$ が上昇するにつれて大きくなる。しかし、たとえ $\theta=0$ でも、 G_n による表面粒子の変形は表面細孔の収縮をもたらす。

3.3 湿潤シンタリング理論 (Wet Sintering Theory)

Brown の理論によれば、毛細管圧 P_c は粒子径に反比例するが、実際には 1μ 以上の大粒径スチレン-ブタジェンラテックスも容易に連続フィルム形成すること(直径 1μ のとき $P_c=7.9\sim 18\text{kg/cm}^2$)、ならびに 1μ までの粒子径の異なる単一分散スチレン-ブタジェンラテックスから成膜させたフィルムの性質にはほとんど差

違が認められないことから、毛細管圧以外にも粒子の融着に作用する力があることが予測される。他方、ラテックスに溶媒^{24), 25)} または電解質を添加したり^{24), 26)}、機械的剪断力を加えたり^{9), 10)}、あるいは凍結することによって^{27), 28)}、ラテックス粒子の融着が起きるが、これらの場合にはいずれも水の蒸発を伴っていないので、その融着の推進力はポリマー-水間シンタリング機構についてはVanderhoff らによって詳細に論議されている¹⁵⁾。

いまちょうど融着がはじまったばかりの2個の粒子を考えると(図18)、粒子の界面を横切る圧力差はYoung-Laplace 原理によって次式のように与えられる。

$$P_2 - P_1 = 2\sigma_{p,w}/r \quad (28)$$

図18 融着した2個の粒子における曲率半径

同様に2個の融着している粒子間のくびれた部分の界面を横切る圧力差は次式で与えられる。

$$P_3 - P_2' = \sigma_{p,w}(1/r_1 - 1/r_2) \quad (29)$$

$1/r_2$ はその曲率中心が圧力 P_2' となる側にあるために負符号をもつ。 $P_1 = P_3$ であるから、結局

$$P_2 - P_2' = P_w = \sigma_{p,w}(1/r_1 - 1/r_2 + 2/r) \quad (30)$$

となる。この圧力差は2個の粒子の融着をひき起こす全圧力である。もちろん P_2 と P_2' は同一相における2個所の圧力であるから、圧力差 P_w は単に過渡的狀態であられ、融着が進行するにつれてゼロまで低下する。式(30)によれば、 r_1 の値が極度に小さければ P の値は $\sigma_{p,w}$ が小さくても非常に大きなものとなることがわかる。

図19に2個の粒子の融着図形を示す。その全体積は体積 V_1 のプリー状中心部分と半径 r で体積 V_2 の2個

図19 2個の粒子の融着を示す図形

の主球部分の合計三つの要素にわけられる。プリー状部分の体積は、半径が r_1 で、その中心が $x=0, y=r_1$

+ r_2 の円板を、 $-d$ から $+d$ の範囲で x 軸のまわりで回転することによつて求められる。もとの球の半径および体積をそれぞれ r_0 および V_0 とすれば、次式が成立する。

$$V_0 = V_1 + 2V_2 \quad (31)$$

もとの球の体積は

$$V_0 = (4/3)\pi r_0^3 \quad (32)$$

である。また球状部分の体積は次式で与えられる。

$$V_2 = \left(\frac{\pi}{3}\right) h^2 (3r - h) = \pi r^3 \left[\frac{2}{3} + \cos \theta - \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right] \quad (33)$$

ここで、 h は球状部分の高さであり、 $r+a$ または、 $r(1+\cos \theta)$ であらわされる。中心部分の体積は

$$\begin{aligned} V_1 &= \pi \int_{-d}^{+d} y^2 dx = \pi \int_{-r_1 \cos \theta}^{+r_1 \cos \theta} y^2 dx \\ &= 2\pi \int_0^{r_1 \cos \theta} y^2 dx \quad (34) \end{aligned}$$

であらわされる。半径が r_1 で、その中心が $x=0, y=r_1+r_2$ にある円の方程式は、 $x^2 + [y - (r_1+r_2)]^2 = r_1^2$ であるから、 y^2 は式(35)で与えられる。この円の方程式を y に関して解く場合には、負根のみが有効である。

$$y^2 = [(r+r_1) \sin \theta - (r_1^2 - x^2)^{1/2}]^2 \quad (35)$$

なお式(35)において、 r_2 は次式で置換してある。

$$r_2 = (r+r_1) \sin \theta - r_1 \quad (36)$$

式(35)を式(34)に代入し、表示区間内で積分を行なうと、次式が得られる。

$$\begin{aligned} V_1 &= 2\pi \{ r_1^3 [\cos \theta - \sin \theta (90 - \theta) - (1/3) \cos^3 \theta] \\ &\quad + r_1^2 r [\cos \theta \sin^2 \theta - \sin \theta (90 - \theta)] \\ &\quad + r_1 r^2 \cos \theta \sin^2 \theta \} \quad (37)^* \end{aligned}$$

式(32)、(33)および(37)をそれぞれ式(31)に代入してなれば変えると、

$$\begin{aligned} &[(2/3) + \cos \theta - (1/3) \cos^3 \theta] r^3 \\ &\quad + (\cos \theta \sin^2 \theta) r_1 r^2 + [\cos \theta \sin^2 \theta \\ &\quad - \sin \theta (90 - \theta)] r_1 r^2 + [\cos \theta \\ &\quad - \sin \theta (90 - \theta) - (1/3) \cos^3 \theta] r_1^3 \\ &\quad - (4/3) r_0^3 = 0 \quad (38) \end{aligned}$$

となる。この式は θ に対する r および r_1 の変化を示す。

式(38)を解くためには適当な仮定を設ける必要がある。そこで、粒子融着の進行、すなわち θ の増大に伴う r_1 の変化様式を模型的に (I) r_1 が一定にとどまる場合と、(II) 次第に増大する場合の2種を想定する。現在の段階では、この2種の模型のうちどちらが、より真実に近いを示す実験的根拠はまったくない。

まず r_1 が θ に無関係に一定にとどまる模型 I を考える。任意に選んだ r_0 および r_1 の値を用い、 θ の変化

* 式中の θ および 90 は度数表示

に伴う r_2 および r の値を式(36)および(38)より求め、それらを式(30)に代入して計算した圧力差 P を θ の関数として図20に示す。同図においては、 $r_1=25\text{A}$ (ほぼ吸着層の厚さに相当する)、 $\sigma_{p,w}=10\text{dyne/cm}$ として計算

図20 融着粒子間の曲率半径 (r_1) が一定にとどまると仮定した模型Ⅰについて計算された粒子径 (r_0)—融着度合 (θ)—圧縮力の関係曲線¹⁵⁾
 $r_1=25\text{A}$, $\sigma_{p,w}=10\text{dyne/cm}$

してある。 θ は実際には 0° から 90° の間の値をとり得るが、模型の解析のために限界があり、 $\sin^{-1}[r_1/(r+r_1)] \cong \sin^{-1}[r_1/(r_0+r_1)] < \theta < \tan^{-1}(r/r_1) \cong \tan^{-1}[2^{1/2}(r_0/r_1)] = \tan^{-1}(1.26r_0/r_1)$ 、すなわち図20においては、 $2.37^\circ < \theta < 87.79^\circ$ に制約される。しかし、この2個の融着粒子模型を最密充填した三次元配置粒子群に外挿して考えた場合、融着 $\theta=30^\circ$ で完了することがわかる。

すべての粒子径について、 P_w は θ とともに急激に増大し、約 39atm で飽和する。しかし粒子径の影響は、毛細管圧が粒子径に反比例して変化する Brown の理論とは著しく異なっている。この模型によれば、 P_w の最大値はすべての粒子径に対してほぼ等しいが、粒子径が小さくなるにつれて小さい θ 値で最大値に達する。小さい θ 値において P は負であるが、これがⅡとなる θ 値は粒子径が小さくなるとともに大きくなる。この P_w の負値は式(30)のかたち起因し、 $r_2=0$ のとき $1/r_2=-\infty$ 、したがって $P_w=-\infty$ となり、 $[r_2 \cong r_1]$ となるまで P はⅡにはならない。この P_w の負値は、最初、他から融着をひき起こす圧力が作用しなければならないが、

一旦融着がある程度まで進行すると、以後は正値の P によって融着の進行が強められることを意味する。

つぎに θ とともに r_1 が増大する模型Ⅱについて考えてみる。この場合には球状部分の半径 r はもとの粒子半径 r_0 に等しいと仮定できる。この仮定にもとづけば、式(36)は次式になる。

$$r_2 = (r_0 + r_1) \sin \theta - r_1 \quad (39)$$

他方、式(38)の r を r_0 で置換してならべかえると、次式が得られる。

$$\begin{aligned} & [\cos \theta - \sin \theta (90 - \theta) - (1/3) \cos^3 \theta] (r_1/r_0)^3 \\ & + [\cos \theta \sin^2 \theta - \sin \theta (90 - \theta)] (r_1/r_0)^2 \\ & + (\cos \theta \sin^2 \theta) (r_1/r_0) + [\cos \theta \\ & - (2/3) - (1/3) \cos^3 \theta] = 0 \end{aligned} \quad (40)$$

模型Ⅰの場合と同様に、 r_0 および θ に適当な値をいれて算出した P_w を θ の関数として図21に示す。 P_w は小さな θ 値では非常に大きい、 θ の増大とともに急激に低下する。低下速度は粒子径が大きくなるほど速い。小さい θ 値における異状に大きい P は、融着初期における小さい r_1 値に起因する。すなわち分子次元の 10A 以下のあまりにも小さい曲率半径では、界面張力の概念が

図21 融着粒子間の曲率半径 (r_1) が融着の進行とともに変化すると仮定した模型Ⅱについて計算された粒子径 (r_0)—融着度合 (θ)—圧縮力の関係曲線¹⁵⁾
 矢印は $r_1=10\text{A}$ の位置を示す。

正当性をもたなくなる²⁹⁻³²⁾。 $r_1=10\text{A}$ のときの θ は図21において矢印で示されているが、このときの P_w はすべての粒子径に対してほぼ等しく 110atm に相当する。

しかし粒子径が大きくなるにつれて、この P_w 値に達する θ は次第に小さくなる。

Sheetz¹⁶⁾ は、共重合性の 2-アミノエチルメタクリレート塩酸塩を乳化剤に用いて製造したメチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体ラテックス(MFT = 34°C) を、MFT よりもかなり低い温度において浸透圧の作用によってほとんど粒子の変形を起さずに凝集させ、その水中における融着の進行を観察している。それによれば、はじめの凝集体のポリマーの体積分率 (ϕ) は 0.623 であるが、36°C で 2 時間加熱すると $\phi = 0.848$ に達する。しかし、これをさらに 56°C で 2 時間加熱しても $\phi = 0.872$ にとどまる。他方、1% のノオン活性剤水溶液中で 36°C において 2 時間加熱した場合には、 $\phi = 0.662$ に達するにすぎない。これらの事実は湿潤シンタリング機構は融着プロセスの初期においてのみ有効かも知れないが、全プロセスを通じてつねに重要な役目を果たすようなことはないことを示唆している。

したがって、ここで考察を加えた 2 種の模型のうち、模型 I は実験事実と違背するので、 P_w が θ とともに急激に低下する模型 II のほうがより妥当性が高いと考えられる。これは直径 1.3 μ の大粒径ポリスチレンラテックスを室温で乾燥したときの電子顕微鏡写真によっても支持される (図 22)。粒子の規則的な配置は乱されているが、明らかに部分的な融着が起こり、かついくつかの粒子には、引き離された場所に歴然とした融着の跡が残されている。Brown の理論にのみこだわれば、このような大粒径ポリスチレンラテックス粒子を部分的にしる融着させる圧力の発生の説明は困難であり、融着の初期に高い圧縮力の作用する模型 II の機構によってのみ説明が可能である。

3.4 拡散理論 (Diffusion Theory)

Sheetz¹⁶⁾ はメチルメタクリレート-ブチルアクリレート (65:35) 共重合体ラテックスをガラス板上に流延し、このラテックスがまだ乾燥しないうちに、直接そのうえにうすいメチルメタクリレート共重合体フィルム (溶液流延により作成) をかぶせて、約 24°C で乾燥すると、ラテックスは連続した透明なフィルムを形成するが、界面を空気にさらして乾燥すると非連続的なフィルムしか得られないことを実験的にみだしている。実際

図 22 大粒径ポリスチレンラテックス
粒子の室温における融着¹⁵⁾

問題としても、比較的厚いラテックスフィルムを吸水性のないガラス板上などで作成した場合、ある乾燥時点において、表層は完全に成膜しても、下地近くではまだ未乾燥の状態にあることが多い。しかし時間の経過とともに造膜が進行して、最終的には厚さ方向において均質なフィルムが得られる。これらの事実は毛細管圧および湿潤シンタリングのみが造膜を推進するものでないことを示唆する。

上述の湿潤ラテックスフィルムのうえにかぶせたうすいフィルム、およびラテックス層の表層に形成されたフィルムは、明らかに半透膜 (semipermeable membrane) としての作用を有し、水蒸気は通すが、水は通さない。これはちょうどシリンダーに水をいれ、そのうえに水蒸気は通すが、水を通さない摩擦のないピストンをのせた状態に相当する。このシリンダーを低い相対湿度雰囲気中に置くと、ピストンを通しての水の蒸発に伴って、シリンダー中の水はピストンに負の圧力をおよぼす。この浸透圧 π は次式で定義される。

$$\begin{aligned}\pi &= (RT/0.018) \ln(l^0/p) \\ &= (RT/0.018) \ln(100/R.H.)\end{aligned}\quad (41)$$

ここで、 l^0/p は雰囲気の水蒸気圧に対する純水の蒸気圧の比であり、R.H. は相対湿度である。この式を用いて、温度 25°C、相対湿度 97% における浸透圧を計算すると、約 40 kg/cm² という値が得られる。

(昭和 42 年 11 月 10 日受理)

次号、特集 (II) に続く