特集

エマルジョンの加工性

日本ゼオン株式会社 武田 文七
中央研究所

含浸紙を製造する際、原紙をいきなりラテックス浴にとぶつけると、ラテックスの含浸速度は原紙にもよるが比較的小さいため（0.1秒～1分）、紙層中に空気を残したままになることがある。このような場合には、その後、充分時間をかけて浸漬しても残留空気はもはや逃げる事ができず、この状態においてロールにてしぼると、空気は紙層間内において蓄積し、紙層を破壊するおそれがある。含浸装置を設計するにあたり、まず原紙の片面が浴表面に接し、次第に浴の中に入ってゆくのがよい。この方法によれば紙層内の空気はラテックスと反対側の紙面の充分に大きな面から排出するため、残留空気は全くないといつてよい。また充分含浸したかどうかは紙の上面にしみだしてきたラテックスの有無によって判定できる。

含浸速度のはやい方が一般には望ましいが、ここで含浸速度を支配する因子を考えてみよう。ラテックスは、水の中にソープ系で周囲をかこまれた球状疎水性粒子が浮いている状態であるが、濃度、粘度、表面張力、原紙の性質、浴の温度などが含浸速度に影響しうである。

ラテックス中のゴム粒子は平均 $500\text{\AA} \sim 1500\text{\AA}$ 程度であるが、ラテックスを単純に液体とみなし、毛細管への液体の浸透速度を求めると(1)式となる¹⁾

$$\frac{ds}{dt} = \frac{2\gamma r \cos \theta}{8\eta s} \quad (1)$$

s = 時間 t に浸透した距離

γ = 液体の表面張力

θ = 接触角

r = 毛細管半径

η = 粘度

粘度を下げると浸透速度が早くなる。一般には固形分濃度を下げるにより浸透速度をはやめているが、これは(1)式によれば、粘度を下げたことと同じ意味となるだろう。温度をあげると粘度が下る。つまり温度をあげ

ると含浸しやすくなるという事実と一致する。増粘剤を使用すると含浸し難くなることもよく経験することである。同一濃度であれば、粒径の小さい方が粒径の大きいラテックスより粘度が高い。このことは同一濃度のときは粒径の大きいラテックスの方が含浸し易いということになる。粒径の小さい方がするすると通りぬけ易いのではないかと考えられるが、毛細管径が粒径にくらべかなり大きい場合には、ラテックスを単純な液体として考えても差支えない。

第1図 含浸速度と固形分濃度
0.75mm ガスケットアクリレートラテックス
100% 含浸するまでの時間を秒で示す

第1図にアクリレートラテックスの固形分を変えたときの含浸速度を示したが、わずか1%の濃度の違いでも濃度の高い場合には、影響の大きいことがわかる。長時間使用中含浸浴濃度変化が、しばしば現場では起る。それにより含浸速度が変わり、ピックアップ量の異なる含浸紙のできる危険性がある。

ラテックスの乳化剤には界面活性剤を使用しているからその影響は大きい。例えば厚手の紙の引裂、耐折、伸びなどの改良をし、しかも耐水性を与えるためにラテックスを含浸する場合には浸透性の高い、再湿潤性の少ない界面活性剤をえらばなければならない。第1表には界面活性剤の湿潤性と再湿潤性の程度をかかげた²⁾。

界面活性剤濃度をまずと湿潤性が急増する。アニオン

Some Processing Properties of Synthetic Latices

BUNSHICHI TAKEDA

The Japanes Geon Co. Ltd., Central Research Laboratory, Kawasaki City, Japan

第1表 湿潤性(Draves Wetting Test), 再湿潤性

濃度(%)	0.05	0.10	0.50	再湿潤性
ポリオキシエチレン オクチルフェノール エーテル硫酸ソーダ	90秒	29秒	2秒	13秒
デシルベンゼン硫酸 ソーダ	>600	159	10	29
オレイン酸カリ	>600	64	15	>3600
オレイル硫酸ソーダ	>600	>600	50	75
ポリオキシエチレン ノニルフェノールエ ーテル	>600	>600	600	>3600
ロジン酸カリ	>600	>600	>600	>3600
アンモニウムカゼイン				

秒数多い方が再湿潤し難い

系のポリオキシエチレン・オクチルフェノールエーテル硫酸ソーダやデシルベンゼン硫酸ソーダ、オレイン酸カリなどは湿潤性良いが、非イオン系のポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル、およびロジン酸カリなどは難湿潤性であった。

またオレイン酸カリ、ロジン酸カリ、アンモニウムカゼインは、再湿潤性が低い界面活性剤といえる。

これらのことより、耐水性あり、含浸速度の大きい乳化剤としてはオレイン酸カリが最適である。

ラテックスを含浸後、過剰のラテックスを除去しなければならない。通常2本ロールによるしぼりが行われるが、この際にガムアップといわれるトラブルを生じやすい。凝固物や皮膜を作り、製品を汚染したりするので、ガムアップのないことが望まれる。この原因は

1. 物理的な力、たとえば圧力などによって粒子が凝集する。(機械的安定性)
2. 乾燥することにより粒子が凝集し、しまいには皮膜を形成する。(皮膜生成)
3. そのほかpH、多価イオンなどの影響(化学的安定性)現場ではガムアップのおきる状態はいろいろあるが、実験室で再現するのは容易でない。

筆者のところで、第2図のような装置で測定してい

第2図 ガムアップ測定

第2表 ハイカー2671(アクリレート)のガムアップに及ぼす各種安定剤の効果 添加量3phr

安定剤	ガムアップ%
安定剤なし	0.086
アニオン界面活性剤	
オレイン酸カリ	0.0115
ロジン酸カリ	0.0015
ソジウム・ラウリルサルフェート	0.0043
デシルベンゼンスルホン酸ソーダ	0.0018
ソジウム・ジオクチルスルフォサクシネート	0.018
ナフタリン・スルホン酸フォルマリン縮合物	0.0088
ノニオン界面活性剤	
ポリオキシエチレンラウリルエーテル(HLB 15.3)	0.39
ポリオキシエチレンオイルエーテル(HLB 13.6)	0.20
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル(HLB 15.5)	0.053
ポリエチレングリコールモノオレエート	0.51
ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート(HLB 15.3)	0.31
エチレングリコール	0.093

る。

ガムアップの実験²⁾

下部ロールの1部をラテックス中に浸した2本のロールを30分回転させ、生じた凝固物の量を試料ラテックスの固形分に対する重量で示す。荷重30kg

アクリレートラテックスを例にとり各種安定剤の添加効果を調べたのが第2表である³⁾。この実験ではノニオン界面活性剤添加はかえってガムアップを多くし、アニオン界面活性剤は有効であった。親水性を付与するためのエチレングリコールの添加効果は可もなく不可もなかった。経験的には、乾燥を防ぐために、ロールを液中に没し、しかもロール表面を覆うが如くに紙通しをしたり、雰囲気の水蒸気リッチにするように湯気をだすかださない程度のスチームを与えてガムアップはかなり防げる。バットの材質にアルミなどラテックスの化学的安定性を損うものは用いず、ロールにシリコンゴムのライニングをし付着を防ぐのも効果的である。温度が上がるとガムアップはひどくなるし、後述のように感熱配合をとると、温度上昇によるガムアップの傾向がひどくなる。現象ははっきりしているが、理由は複雑である。

機械的安定性、化学的安定性に大きく影響するのは界面活性剤である。

機械的安定性の第3表の実験によると²⁾ アニオン界面活性剤すなわち普通の脂肪酸セッケン、ロジン酸セッケン、スルホン化したいわゆる合成界面活性剤が機械的安定性の向上に有効である。非イオン系の界面活性剤は

第3表 機械的安定性に及ぼす界面活性剤の効果

マロン試験法 4部活性剤添加

凝固分%の少ない方が安定性良い

NBR ラテックス…ハイカー1561

固形分 35%に調整

界面活性剤	凝固分 (%)
安定剤なし	0.82%
オレイン酸カリ	0.27
不均斉化ロジン酸ソーダ	0.31
不均斉化ロジン酸カリ	0.28
ラウリル硫酸ソーダ	0.34
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	0.22
ドデシルベンゼンスルホン酸カリ	0.27
ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル硫酸ソーダ P.O.E. 2モル	0.47
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル硫酸ソーダ 3	0.49
ポリオキシエチレングリコールモノオレイン酸エステル	0.57
ポリオキシエチレングリコールソルビタンモノオレイン酸エステル	0.91
ポリオキシエチレンオレイルエーテル 8モル	0.97
ポリオキシエチレンオレイルエーテル 20	0.59
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル 10	0.83
" 13	0.63
" 20	0.77
" 30	0.61
" 40	0.62
" 50	0.62
" 70	0.71
" 100	0.59

あまり有効でなく、その中間のアルキルアリルポリオキシ硫酸塩はその効果も中間的である。非イオン界面活性剤のうち、特にポリオキシエチレンのモル数が少ないものは効果が小さいようである。

室井⁹⁾はラテックスの機械的安定性を損うものとして、ラテックス粒子の露出された界面の接触、接触後融着を考えた。吸着された界面活性剤層が粒子界面の接触をさまたげることが機械的安定性向上の原因である。

化学的安定性の実験の1例を第4表にのせた²⁾。

ラテックスの表面電荷は負であるので、Ca⁺⁺により凝固させられる。アニオン界面活性剤では負の表面電荷であることにあまり変りはないので、化学的安定性の改良にはならない。非イオン界面活性剤の添加は表面電荷の負の性質を柔らげるので、化学的安定性の向上となる。第4表から同じ非イオン界面活性剤でもポリオキシエチレンのモル数によって大部効果が異なるのがわかる。ポリオキシエチレン、ノニルフェノールエーテルではポリ

第4表 化学的安定性に及ぼす界面活性剤の効果

ラテックス固形分 100 に対し界面活性剤を添加し、濃度35%にする。その25gに対し、0.1モル CaCl₂ 10ml を滴下し、発生した凝固物%を求める。

ラテックス NBR ラテックス ハイカー1561 使用	凝固物 %
界面活性剤	
安定剤なし	20 %
オレイン酸カリ	13
不均斉化ロジン酸ソーダ	14.5
不均斉化ロジン酸カリ	12
ラウリル硫酸ソーダ	15
ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ	13
ドデシルベンゼンスルホン酸カリ	12
ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル硫酸ソーダ P.O.E. 2モル	13
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル硫酸ソーダ 3	0.35
ポリオキシエチレングリコールモノオレイン酸エステル	7.4
ポリオキシエチレングリコールソルビタンモノオレイン酸エステル	7.9
ポリオキシエチレンオレイルエーテル 8	2.75
" 20	6.1
ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル 10	1.95
" 13	0.50
" 20	0.21
" 30	0.21
" 40	0.09
" 50	0.10
" 70	0.65
" 100	9.3

オキシエチレンの30~50モルが最もよかった。アニオン系のものは効果がうすいが全然ないわけではない。

ガムアップの原因として単純にはロールの圧力、換言すれば機械的圧力を考えてもよいが、化学的不安定性に基因するだろうと思われる例を示そう。

不織布配合の例であるが、化学的安定性を損う触媒スミテックスアクセラレータ KX を使用した場合につき、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダとポリオキシエチレン、ノニルフェノールエーテル (HLB 15.5) の安定剤としての効果を調べたのが第3図である。KX 配合量の少ない時は機械的安定性を向上するアニオン系のドデシルベンゼン、スルホン酸ソーダの効果があるがKXが多くなると化学的安定性向上に適する界面活性剤が効果的となる。すなわち、ポリオキシエチレン、ノニルフェノールエーテル (HLB 15.5) の方が効果的であることを

第3図 KX 添加とガムアップ

第3図は示している。

このようにはっきり原因を区別できない場合があり、放置安定性、pHに対する安定性、温度変化に対する安定性、なども問題となろうし、ラテックスの皮膜形成性もガムアップの大きな原因である。

含浸紙が乾燥工程に入ってから問題はマイグレーション防止である。乾燥工程中に紙層内部のラテックスが紙層表面に移動し、極端な場合には、中心部にゴム分が残っていない製品となる。できるだけ均一分布をとらせることが望ましいのはいうまでもない。乾燥初期にはできるだけ蒸発を防ぎながら高温に熱してラテックス粒子を固定化し、後に蒸発せしめて乾燥を行うのがよい。実際には湿度の高い熱風で初期乾燥を行うのが望ましい。急激な乾燥、とくに一方向からの乾燥によっておこるマイグレーションを防止するため、乾燥初期において紙を乾燥用機械に接触させないのが望ましい。温度が高くなると乾燥が早くなってマイグレーションが起り易いので間接ドライヤーによるゆるやかな乾燥がよい。

感熱配合をとるのもマイグレーション防止の方法である。温度をあげるとラテックスが凝固し固定されるので蒸発によりラテックス中ゴム粒子が移動せず水分のみ移動するのである。

一般的には、非イオン界面活性剤と凝固剤としての多価金属イオンを配合する。

非イオン界面活性剤水溶液の温度をあげていくと、ある温度以上になると白濁し、活性作用を消失する。これ

を曇点という。非イオン界面活性剤と多価金属イオンを配合したラテックスは曇天以上になると非イオン界面活性剤の活性が失われ、金属イオンがゴム粒子を攻撃し最後には凝固においやるわけである。不安定な系を無理に安定に保たせているため、とかく放置安定性は悪くなる。非イオン界面活性剤—金属イオンの組合わせでなくとも同様な効果をもつものであれば感熱配合となる。

感熱を与える感熱剤として

1. 亜鉛アンモニウム塩 例、スミテックスアクセラレータ KX
2. ポリビニルメチルエーテル
3. ポリプロピレングリコール
4. 以上の物質に対する助剤としての非イオン界面活性剤

第5表 ハイカー2671の感熱配合とゲル化温度

番号	ハイカー2671	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	スミテックスアクセラレータ M3	スミテックスアクセラレータ KX	ラテックス固形率 %	ゲル化温度 °C		放置安定性 時間
						1時	1日後	
1	100	10	—	5	10	56		>72*
2	100	10	—	2	10	85		>72
3	100	10	10	5	10	54		24>
4	100	10	10	2	10	70		48~72
5	100	10	—	2	15	67		>96
6	100	10	—	2	25	53		>96
7	100	6	10	2	10	71	47	24~48

* >72は72時間以上安定

第5表にアクリレートラテックスの感熱配合とゲル化温度、放置安定性をかかげた。ゲル化温度の低い方がマイグレーション防止に効果があることになる。

KX の多いほど（1と2の比較、3と4の比較）、M3の多いほど（2と4の比較）、ラテックス濃度が高いほど（5と6の比較）ゲル化温度が低くなり、それとともに放置安定性が悪くなる。ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルを多くすると放置安定性がややよくなる（7と4の比較）。またゲル化温度は時間とともに低下する。

ゲル化温度の低いほどマイグレーション防止効果の大きいことを実例で示そう。不織布の例であるが。

実験法

ウェットは2インチ、3デニールのテトロンを用いこれを三層に重ね合せ、それぞれのウェットの間及び外側にサラネットをはさんでバインダー浴中に浸漬してロールしてしぼり、90°Cで乾燥した後サラネットを別離して三層の樹脂付着率を測定した。

結果を第6表に示した。ゲル化温度が高くなるにつれて

第6表 ゲル化温度とマイグレーションの度合

ゲル化温度 °C	37.5	47	90
バインダー分布度(%)上層	27.7	30.7	28.7
中層	25.8	20.0	12.1
下層	46.4	49.3	59.2
計	100	100	100

分布が不均一になることがわかる。

乾燥温度

もよい含浸紙を作る際の大切な要因である。皮膜形成温度以上にするのはもちろんであるが、

1. 繊維の水を除去し、繊維とポリマーの接触を高める。
 2. ポリマー自体に対する熱処理効果、ポリマーの架橋、官能基の生成。
 3. ポリマー鎖を繊維表面に吸着させる
- などの効果を乾燥温度に期待できる。

ビーター添加紙

はクレイコート紙、含浸紙に比べ使用量は少い。1例を示して加工性をみてみよう。辻、山崎⁵⁾によるナイロンファイバーへのラテックスの抄込みはビーター添加の1例である。ラテックス粒子の表面電荷は直接には測定できないが、移動境界電気泳動あるいは顕微鏡電気泳動による、すべりの起る面の電位、すなわち ζ 電位（動電位）の測定値はおおよそ $-60\text{mV} \sim -100\text{mV}$ である。通常のラテックスはこのような負の電荷をもっており、疎水コロイドの性質を示す。

疎水コロイドの性質にコロイド粒子と反対符号で原子価の大きい対イオンほど凝集度が大きいというSchultz-Hardyの法則がある。負電荷のラテックスの場合には多価金属イオンの原子価が支配的役割を演ずる。

実験

一定濃度のラテックスに種々の量の KCl 1 モル溶液、CaCl₂ 0.1 モル溶液、AlCl₃ 0.01 モル溶液をそれぞれ適当量適下し、室温24時間放置後沈澱の生ずる最低量をラテックスの固形分あたりの塩の量 (m mol/g) で示し凝結値とした。第7表に示した。

Schultz-Hardy の法則により、近似的には凝結値は1価、2価、3価で $1:1/2^3:1/3^3=100:1.6:0.13$ となり、よく第7表の値は一致している。

ナイロンファイバーへの抄込み実験は次のようにした。

1. TK ホモミキサーを用い1.5デニール×5mmのナイロン繊維を1%の水分散液とする。5% HCl 水溶液

第7表 ラテックスの凝結値 ((m mol/g)

電解質	カルボキシル基含有ラテックス (TS 40.5%)	SBカルボキシル基含有ラテックス B (TS 48.5%)
KCl	57.0	43.3
CaCl ₂	1.1	0.77
AlCl ₃	0.06	0.055

第4図 ポリアミド系6-ナイロンの ζ -pH の関係

でpHを7.6, 5.1, 3.5, 2.0に調整する。TS1%に調整したNBRラテックス、アクリレートラテックスを繊維に対して固形分で20部添加し48時間放置して吸着状態をみた。

濁りはpHに関係なくもとのままであり、ラテックス粒子は吸着しなかった。

6ナイロンはpH4~6に等電点をもつことは第4図を見ればわかる⁶⁾。したがってpHを下げれば正に帯電するはずであり、負電荷のラテックスの吸着を予想した。しかし吸着しなかった。またラテックス側からみるとpH低下によりラテックス粒子の ζ 電位の低下が予想されるので、HCl溶液でpHを下げラテックス粒子の明動度をブリックスの電気泳動装置で測定したが、第5図のように、正の電位にならなかった。それゆえ吸着しないという事実からは6ナイロン表面の電荷は負であると考えざるをえない。

須沢⁷⁾によれば界面活性剤水溶液中でナイロン繊維は第6図のように僅かの陰イオン活性剤を吸着し正から負になる。いまの場合もラテックスに用いた陰イオン活性剤をナイロン繊維が吸着したと考えたい。

いずれにしてもpHを下げただけでは吸着しない。

第5図 ラテックスの ζ -pH の関係

第6図 ポリアミド系6-ナイロン (pH 3.4 25°C)

2. 1%のナイロン繊維分散液に、SBラテックス、アクリレートラテックス、NBRラテックスを繊維に対して固形分で20部添加し、2.5%の $Al_2(SO_4)_3$ 溶液あ

るいは5%の $CaCl_2$ 溶液を滴下した。

吸着は可能であったが、ラテックスの種類により吸着分散状態が異なる。pHにより吹着状態は異ったがその傾向は不明であった。 $CaCl_2$ の場合は $Al_2(SO_4)_3$ に比較して多量必要である。

このようにして定着させたものを試験用の通常の抄紙機で抄紙することができた。

このように電解質を加えることにより、繊維およびラテックス粒子の電気二重層は圧縮され、電気二重層の相互作用による斥力が減少し、吸着される。

ポリアミド系のナイロンより疎水性の繊維であるポリエチレン系のテトロン、ポリアクリロニトリル系のカシミロンなども、このようにしてラテックス粒子を吸着させることができると思われる。

ビーター添加紙の場合は繊維上に沈着された状態によって加工性の判定をするのがよい。

文 献

- 1) Minor, F. W., Schwartz, A. M., Mulkow, E. A., and Buckles, L. C., *Textile Research Journal*, 29 (12): 931 (1959)
- 2) ハイカーラテックスの一般的性質
ハイカーラテックスの技術資料 No. 1 (日本ゼオン)
- 3) 神谷, 嶺; 染色と加工, 7, 5号 (1964)
- 4) 室井; 工化, 68, 1790 (1965)
- 5) 辻, 山崎; 化繊紙研究会議, 第5号 (Oct, 1966)
- 6) 須沢; 工化, 65, 2002 (1962)
- 7) 須沢; 工化, 66, 112 (1963)

(昭和42年10月31日受理)