ラ テ ッ ク ス の 特 性 (I)

F. Harriss Cotton

I. R. J., 1935, 89, 109

赤 尾 修 三 譯

1. ラ テ ッ ク ス 取 扱 上 考 ふ べ き 諸 原 則

膠質系としてのラテックス

ゴム、ラテックスは屢々ゴム液と同様に考へられるものであるが、これは正しき説明ではない。ラテックスなる物は事實水様流動體中にゴム粒子が、懸濁液 (Suspension) 或は乳濁液 (Emulsion) の形に於てある膠質系である。「コロイド狀の」なる言葉は「膠狀の」なる事を表はす言葉にして初めは膠、ゼラチン、及びカゼインの如き外見粘性の液體に對して用ひられたものである。即ち通常の結晶固體溶液と異なり、パーチメント膜を通過せざるが如き溶液なりと考へられて居つたが「コロイド狀の」なる言葉は今日に於てはその様な限定的意味でなく、その粒子が非常に小なる爲パーチメント膜は通過せざるも普通の濾紙は其孔大なる爲通過するが如き懸濁液或は乳濁液の何れをも指すに至つた。所謂現在に於ては膠質懸濁液と眞正溶液とは其間何等嚴格なる限界を持たなくなつた。然しながら膠質懸濁液及び乳濁液は或性質を以て特性附けられてゐる。即ち眞正溶液と異り透射光を以て見たる場合完全に透明とならざるものであり若し強き光線を稀薄なる膠質懸濁液に視線と直角の方向に照射せしむる時は、丁度空氣中に浮游する塵埃斑點により太陽光線が我々に見得るが如く此如合に於ても光路を見る事が出来る。明らかに光路中に照明を四散せしめようとする粒子のある事を見る事が出来る。今細かに別けられた懸濁固體粒子或は、懸濁液體粒子を含む液體を顯微鏡下に置く時は懸濁粒子が永久運動をなし居る事又個々の粒子がお互ひに衝撃し合つて其結果偶然運動 (haphazard motion) をなし居るを知る。此現象は膠質懸濁液の特徴とも稱すべきもので、此を發見の結果ブラウン運動なる名稱を附した。此事實は液中の分子に依り懸濁粒子の衝撃する事より起る現象なりと考へられてゐる。粒子が小なれば小なる程其運動が活潑なものである。膠、ゼラチンの如き所謂膠質液は、其粒子をば普通の顯微鏡下に見る事は不可能であるが前述の如き方法の元に之を見る時は根本的の粒子 (ultimate particle) をば強力なる限外顯微鏡にて見ると同様に見る事が出来る。

膠質懸濁液の他の特性は分散粒子が屢々電荷する事である。此事は實驗中の懸濁液中に浸せる 2 板に電壓を與へる事に依り知る事が出来る。顯微鏡下に於て粒子が一方向に進みやがては 2 板の何

れかに沈積する事を容易に見る事が出来る。ゴム、ラテックスの場合に於ては粒子は負に帯電し陽極に沈積するものである。

膠、ゼラチン、澱粉の如き物質は水と混合する事或は其の熱を與へる事に依り前述の如き性質を有する膠質液に變ずる事を知る。硫黄、亞鉛華、ワックスの如き物質は相當時間、機械的粉碎或は或種の烈しき乳化作用を起さしめたる後にして始めて膠質液となす事が出来る。前者の如き自働的に所謂己が自身の性質に依り膠質懸濁液となる物質を“colloids”と稱す。然し又或種の物は水中に懸濁して居る時微粉状態となる爲には機械的操作を必要とし然る後他の或種液體に膠質分散をなすものがある。今ゴムは水中に分散する事は至難とされて居るがベンゼンには自働的に膠質分散液となる。然るに膠はベンゼンには膠質的に分散する事は至難であるが、水には唯其液を温めるのみにて足る即ち膠質懸濁液には2種ある事を知る。

粉碎の如き機械的工作を或物質に與へ、膠質懸濁液に變ぜしめ而して得たる分散系は相對的に其粘度低く液體との親和性なき物とされ、此の如き分散系を疎媒 (lyophobic) 膠質懸濁液と稱せられる。而して之と反對の物即ち何等機械的操作を施さずして膠質懸濁液或は膠質液となる物は、その分散系粘稠にして此の如き物を親媒 (lyophilic) 膠質懸濁液と稱せられる。

親媒膠質液に於ては分散したる粒子は吸収したる液體分子の膜を以て包まれ居るものと考へられて居る。此膜が粒子相互の接觸を妨げ、そして實際に於ては粒子の大きさが (液體全部の容積に比し分子全體の容積が) 大となる迄増大され其結果粘度を増すものである。

表面現象

疎媒膠質懸濁液或は乳濁液中に於ける粒子は或種安定劑を加へざる時は互に結合せんとする傾向がある。此結合せんとする傾向は其一原因として其液體の表面張力に依るものなりと云ふ事が出来る。何人も水及び他の液體が油様の面に於ては薄層擴散さるゝよりも寧ろ滴狀となるを知るであらう。

液體は其表面に於ては常に張力を持つ薄膜を有する様に考へられる。即ちスプーンに滿つるだけの水を入れても尙それ以上多少の水を入れ得る。此表面張力の現象は液體の各分子が相互に引合つて居る事に依つて合理的に説明し得らるゝ。若し此の如き説明が當らざるものとせば一部液體は蒸發して瓦斯狀となるとしか考へられない。今表面下にある液體分子を考へる場合此分子の及ぼせる引力運動は自由であり、それに隣れる分子により充分利用される。然し表面に於ける分子は、其状態を異にするものである。表面分子は其下にある他の分子を引くが表面層に於ては、垂直方面に於ては、上方には何等働く事が出来ず唯多少浮游せる空氣分子以外には上方には何等働く事が出来ない。所謂此餘れるエネルギーが表面分子には散布し、此事に依り尙一層表面下にある分子と他に比してより堅く結ばれてゐるわけである。表面は彈性膜を持つて居り其面積を出来るだけ小ならしめ

んとする。此遊離の表面エネルギーが液の表面に特種の性質を與へる事となる。即ち其分子が特に遊離表面エネルギーを握まへ利用するに適した時は其物の僅かでも吸収して表面張力を減少せしむる。例へば若し極少量の石鹼を水に溶かす時は表面に於て濃厚となり表面張力は急激に下降する。此現象は石鹼が油狀面を除去するの利益ある事を説明し得るものがある。

或特別の理由により遊離の液面エネルギーが他の總ての分子を同様には吸引しないものである。例を云へば水面は普通の方法に於ては硫黄分子を濕潤しようとしなない爲分散が至難である。即ち固體物質の分子の大きさが小なれば小なる程一定容積に於けるその表面積は大となる。故に若し物質が尙細別された形にて分散さるゝ場合は液の表面積(此場合に於ては粒子面と液體との間の境界面積)は非常に増加されねばならぬ。此事の爲に非常な力が此表面張力に對抗して必要となつて来る。そして何故ラテックスに通常使用される充填劑の或物が細かく分散する事の至難なるかの説明が附く。粉碎の如き機械的仕事に依つて容易に濕潤しない物質を細かく分散せしむるやうになし得るが此の如き分散系も後程論議さるゝが如き方法の何れかに依り安定されざる時は如何なる場合に於ても一方の分散粒子が他方の粒子と衝突し(液中に於ける粒子は等速運動をなして居る)結合を來さしむる事となり其事に依り一部液の表面積が多少減少し2個の粒子が個々の場合に於けるよりも表面積が小となる。故に分散は結合、聚合、凝集次いで凝固を喚び起す事となる。

遊離表面エネルギーを示すは液體のみではないが、其現象は即ち固體の場合に於ける現象は液體の場合程容易に實證はされない。管狀になつて居る場合は相對的に大容の物の持つ遊離エネルギー量は小であるが然し其形が細粉の程度に迄細別された場合には、表面は其エネルギーが非常に顯著となるに至る迄増大する。此の如くして細粉された亞鉛華は凝集して塊まりとなり多量の空氣を吸引する。此事は亞鉛華を扱ふ者の屢々遭遇する事にて亞鉛華は比重は高いが非常に嵩高くして見掛けは軽いものである。クレーの如き細粉された鑛物質の持つ遊離表面エネルギーはゴム用レーキの製造に於て色素を吸着せしむるに用ひられる。(adsorption (吸着)は表面現象を意味する語にしてabsorption (吸収)なる現象は海綿が水を吸ふが如き容量現象である)固體分子が結合密着する自然的傾向は疑ふべくもなく一部は表面張力に依り疎媒分散が容易に凝集するに依るものである。

膠質系の安定化

物質を液中に置く事に依り、及び液中に物質が浸潤する儘に放置する事に依り自働的に形成さるる膠質液(例へば膠或はゼラチンの水溶液若くはゴムのベンゼン溶液)は明らかに安定系のものである。此の如き親媒膠質液に分散された粒子は分散せる各個粒子の周圍をば液分子の膜を以て廻らされそれが爲安定なりと考へらる。又液中に分散せる分子が長き爲分散中液自身と殆んど同容の時に殆んど同容積を押し出す爲稀薄溶液に於ても分子相互が衝突せんとする傾向がある。此事實がゴム溶液の如き親媒膠質系の粘度高き事及び他の特性を説明する。然るに疎媒膠質懸濁液は安定劑を

加へざる時は凝固をなす。其は既に述べた如くラテックス中のゴム分子は負の電氣を帯びて居る。尙總ての疎媒分散系中の分子は同じ電氣を帯びて居るが常に負に帶電するものではない。此帶電は疑ふべくもなく液相からの化學イオンの吸着に影響さるゝものである。酸、アルカリ或は鹽類が水に溶解されたる時は部分電離 (partial ionization) をなす。即ち合成イオンに分れるものである。此事は帶電せる原子或は原子群がそれが遊離状態に於ては上述の如くには存在せざるものと考へらるゝかも知れない。即ち食鹽 (Sodium chloride) は陽電氣を帯びる ナトリウムイオン、陰電氣を帯びる鹽素イオンに分たれる。又水自身は通常少量の陽性の H^+ イオン、陰性の OH^- イオンに分たれる。即ち溶液中に於ける陽イオンの全電荷と陰イオンの全電荷は同量でなければならぬと考へられる。此の如き溶液に懸濁せる分子は液の表面に於て此等イオンの比に従つて吸着する力を持つて居るとされて居る。然るに不思議な事には大部分の固體物質は吸着する場合に於て選擇性を有して居る。即ち固體物質は陽イオン、陰イオンの兩者を吸着するが彼等は普通何れかのイオンをより多く吸着するものである。此の如くして彼等は帶電するのであつて帶電の貌は其吸着したイオンの性質により夫々異なるものである。然し陽イオンは陰イオンなくては存在し得ざるものなる爲疎媒膠質懸濁液に於ける分散分子は其周囲を廻つて電氣的に二重の層があるものなりとの觀念を惹き起さしめた。今若し一方のイオンが液體から分散分子の表面に吸収さるゝ時は、今一方のイオンは液中の分子を圍む“外廓帶電層”に於て手近な所の何處かに殘存すべきである事は想像し得られる。同じ分散分子は自然的に同様の吸着容量を持つて居り同形式に帶電する。

ラテックスの安定化

ゴムの場合に於ては水酸化アムモニウム (アムモニア水) を加ふる事に依つて水酸イオン及びアムモニウム・イオンの濃度を増加せしむる事となる。然れどもゴム粒子は陽電氣を帯びるアムモニウム・イオンよりも陰電氣を帯びる水酸イオンの方により大なる親和力を有して居る。従つてラテックスにアムモニアを加ふる時は各粒子の帶電量を増す事となりそれに依つて結合凝固をし難き状態となる。若しゴム粒子が水酸イオンよりもアムモニウムイオンの方に親和力大なる時は陰電氣を帯びるラテックスイオンは忽ちにして陽性のアムモニウム・イオンに依り中和され其結果凝固が次いで起る事となる。陽性イオンの或物 (例へば水素イオン、アルミニウムイオン) は容易に吸着せられ之等は凝固の原因となる。然し若し充分に速く然も適當量を加ふる時は沈澱を起す事なく反對に帶電せしむる原因たらしめる事は可能である。

既に述べし如く親媒性コロイドは軽く附着せる分子層に依つて安定される。其分子は各々の粒子の周りに膜を形成し各粒子が強く接觸するを防いでゐる。

分散媒質に普通何等親和力を有せざる物質の粒子は屢々其表面に少量の親媒性コロイド (例へばカゼイン、膠或はゼラチン) を吸着する事が出来る。之等のコロイドの吸着さるゝや他の粒子と衝

突する事に依り起る凝集を防ぐ緩衝體として働く固定液分子の膜形成を助ける。此種物質を「保護コロイド」と稱する。此目的に使用さるゝ最も効果的な物質は分子の大きいにして其性質兩性なる(即ち酸としてもアルカリとしても働き得る)錯有機物質である。ミルクの乳漿の主成分をなすカゼインは其好例である。此物は水酸化アムモニウム及び硼砂の如き稀アルカリ性物質に溶解してアルカリ性ラテックスに特に有効な安定劑なるコロイド液を生ずる。一方又此物は醋酸に溶解し、同様コロイド性懸濁液を作り、酸性或は陽電氣を帯びたラテックスの安定劑として働く。

ゴム樹より採取せる天然ラテックス中のゴム粒子は普通のカゼインに甚だしく類似せる含窒素物の薄膜を以て包まれて居る事は各位の熟知さるゝ處であるが此物は天然物に非常な安定性を與へて居り尙此物は低度の溶媒和 (Solvation) である親媒性コロイド懸濁液として多方面に働いて居るのである。

カゼイン及同様の兩性の保護コロイドは、長い分子より成つて居る如く想像され得るが其兩端は電氣的に其性質を異にし吸着容量を異にして居る如く考へらる。カゼインに依り保護されたる分散物質は硬毛蟲類の如く粒子から出て居るカゼイン分子の硬毛性膜に依り包圍されて居る。此小さな絲狀の保護分子は多分一方の端が粒子に密着し他方は液中に自由に浮游し他の粒子の近づくを防ぐ如く位置して居るものであらう。

疎媒懸濁分散の安定度を測定する場合に於ける表面張力の重要性は既に述べたる如くである。液相の表面張力を減ずるに役立つ物質は分散粒子、其が其物質と衝突せる後、粒子を圍む液面から其等を引き集めて粒子の表面張力の如きを減ずるのである。

石鹼が此表面張力を減ずる性質を有して居り依つてラテックス及びラテックス配合物の優秀なる安定劑である。然しカゼインの如き保護コロイドと比較して泡を生ずると云ふ不利な點があるがその自然的結果として非常に乳漿の表面張力を減ずる。純粹な水の場合泡の表面張力が膜を破る程非常に大なる爲、表面張力が石鹼に依つて減じられたる時は全く安定となる。

普通の石鹼を使つて遭遇する今一つの困難な點は硬水の主成分であるカルシウムと出會して不溶性の化合物を生ずると云ふ事である。又近年に至り脂肪族アルコールの硫酸化誘導體の多くが市場に現はるゝに至り此物は水の表面張力を減ずるに非常に効果的であるばかりでなく、又可溶性のカルシウム石鹼を生じ其が硬水に泡を生ずるを防ぐと云ふ利點を持つて居る。ラテックス工業に於て保護劑として用ひられる特に重要な石鹼はオレイン酸アムモニウムである。今ラテックス膜が此石鹼の少量を含有する場合は石鹼分解物を乾燥せしめアムモニアを發生しオレイン酸が残りゴム膜の軟化劑として働く。(未完)