高分子ラテックス凝固粒子中の中和反応速度[†]

古川直樹・岡田 渉

鐘淵化学工業(株) 生産技術研究所^{††}

ABS系高分子ラテックスから凝集剤として塩酸水溶液を用い、シード凝集法により得られた凝固粒子の粒子内脂肪酸の脂肪酸塩への中和反応速度について水酸化カルシウム水溶液を用いて検討した結果以下の知見を得た。

(1) 凝固粒子内に存在する脂肪酸の中和反応は、 OH^- イオンの灰層内拡散を律速段階と捉えたコアモデルで整理できた。

(2) 中和反応装置を設計する上で、凝固粒子中 OH^- イオンの拡散係数 $D[\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ を実験で求めれば、凝固粒子中脂肪酸見掛け密度 $\rho[\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}]$ 、凝固粒子半径 $R[\text{m}]$ および中和条件である pOH の値を次式に代入することにより、反応時間 $t[\text{s}]$ と反応率 $X[-]$ の関係が推算可能となる。

$$t = \rho R^2 \cdot \{3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X\} / 6 \cdot 10^{\text{pOH}} \cdot D$$

本研究では、358 Kにおいて $D = 2.91 \times 10^{-8} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ を得た。

緒 言

1. 実 験

乳化重合等で得られる高分子ラテックスから凝固剤を核とし凝固粒子を成長させ真球状の高密充填粒子を回収する方法として、シード凝集法が有効であることが報告されている³⁻⁵⁾。一般にABS系高分子ラテックスを凝固処理する場合には凝集剤として無機塩が使用され、凝固体中の乳化剤を脂肪酸塩として残存させることは品質上必要条件となっている。

シード凝集法では凝集剤は無機塩および塩酸の水溶液が検討されており、塩酸を使用すると無機塩に比べて凝固粒子の成長速度が大きく、生産性の面で有利である³⁾。

しかし、塩酸を凝集剤として使用した場合、乳化剤は脂肪酸として凝固粒子中に存在することになり、脂肪酸を中和反応により脂肪酸塩に置換しておく必要がある。

したがって、凝集剤に塩酸を用いて高生産性を保持する場合、粒子中脂肪酸の中和反応速度を定量化し操作条件を把握しなければならない。

本報告においては、ABS系高分子ラテックスから塩酸を使用したシード凝集法により得られる凝固粒子内の脂肪酸と水酸化カルシウムとの358 Kでの中和反応に関する速度論的解析を行った。

1.1 実験試料

原料ABS高分子ラテックスは、下記(A)、(B)を固形分比2:1で混合し60 mesh ふるいを通したものである。固形分濃度33.0 wt%，303 Kにおける比重1.01，表面張力 0.0584Nm^{-1} ，粘度 $0.0096 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，高分子の真比重は1.05である。

(A) α -メチルスチレン60部，スチレン20部，アクリロニトリル20部のモノマーをパルミチン酸ソーダ3.0部を乳化剤として，過酸化物系重合開始剤0.6部により333 Kでレドックス重合開始反応にて乳化重合して得た平均粒径 $0.08 \mu\text{m}$ の高分子ラテックス。

(B) ロジン酸ソーダ3部，過酸化物系重合開始剤0.3部を用いて333 Kで乳化重合したポリブタジエン70部にスチレン20部，アクリロニトリル10部のモノマーを過酸化物系重合開始剤0.5部を用いて333 Kでグラフト共重合した平均粒径 $0.18 \mu\text{m}$ の高分子ラテックス。

1.2 実験装置および方法

1) 凝固粒子の作成 500 ml ビーカーに原料高分子ラテックスを0.3 kg 入れ，室温で50 mm ϕ の掻き下げプロペラ翼（翼長比=0.55）で撹拌しながら10% HCl 水溶液を内径0.4 mmの注射針の注射器で添加した。撹拌速度は 600min^{-1} である。HCl 水溶液を添加後15秒間種粒子を作成した後，撹拌速度を 300min^{-1} に下げ2分15秒間粒子を成長させ，60 mesh のふるいを用いラテックスと凝固粒子を分離した。さらに，水洗しながら3/4 mesh，

[†] 1990年2月21日受理；化学工学会第55年会（名古屋，1990年4月）にて発表

^{††} 〒676 高砂市高砂町宮前町1-8

3/10mesh, 16/20meshで凝固粒子をふるい分け中和反応に供した。また、凝固粒子の平均径は粒子約200個を測定し、個数平均を算出した。

2) 中和反応 凝固粒子中の脂肪酸をCa(OH)₂水溶液との中和反応により脂肪酸Ca塩へ置換した。実験装置をFig. 1に示す。

ステンレス製ビーカー内の蒸留水400mlを240min⁻¹でH型翼(パッフル有り, 翼長比=0.485)を用いて搅拌しながら360Kに加温し, 凝固粒子を0.1kg(粒子濃度は20wt%)を投入した。ここで, Ca(OH)₂水溶液を添加し, 所望の中和pHに達した時点を実験開始時間とする。Ca²⁺イオンの中和反応速度に及ぼす影響を検討する場合には, 電解質であるCaCl₂・2H₂Oを110.0mgあるいは1000mg添加しておく。反応温度は358±1.5K, pHは所定のpHになるように調節した。

3) 反応率の測定 測定用粒子は393Kで2時間乾燥した後, 5.0×10³mgをクロロホルム75ml中に溶解させ, エタノール50mlを加え滴定用試料とした。試料は, 0.1N-HCl水溶液にてpHを2.0以下に調整した後, 0.1N-NaOH水溶液を徐々に滴下し電位差自動滴定装置(Kyoto Electronics AT-117)を用い中和曲線を作成し, 滴定値とpH調整に使用したHCl水溶液量とから脂肪酸の塩への反応率を算出した。また, 粒子内残存Ca濃度は原子吸光分析装置(Shimadzu AA-640-01)を用いて測定し, Ca塩に置換していることを確認した。

2. 実験結果および考察

2.1 中和反応の経時変化

中和反応速度に及ぼすCa²⁺およびOH⁻イオンの影響を検討する目的で, 脂肪酸のCa塩への反応率X[-]の経時変化を測定した。

Table 1のRuns 1-4に示す条件下で得られた結果をFig. 2に示す。イオンの種類, 濃度によらず初期における中和反応の速いことが確認された。

また, 中和速度はCa²⁺イオン濃度には依存せずpHの増大に伴い増加することから, OH⁻イオン濃度のみに支配されていることが明らかとなった。

2.2 反応モデル

シード凝集法で得られる凝固粒子を乾燥し粒子内に存在する水分を完全に除去した場合, 乾燥粒子は極めて多孔質な細孔構造を有する^{3,5)}。すなわち, 凝固粒子は固体部分であるポリマーと細孔内に密に含まれる水溶液で構成されている。凝固粒子内における脂肪酸は, ポリマー部に均一に存在するので, 中和剤であるCa(OH)₂が細孔内の水溶液中を拡散し, Eq.(1)で示される中和反応が粒子内で進行すると考えられる。

Fig. 1 Experimental apparatus

そこで, 本実験においては, 固流体反応モデルとしてコアモデル¹⁾の適用を試みた。

概念図をFig. 3に示す。

律速段階として①液境膜内拡散, ②灰層内拡散, ③未反応層表面反応の3つを仮定した場合, Xの経時変化はEqs. (2)~(4)となる。

① 液境膜内拡散律速

$$t/t_1^* = X = f_1(X), \quad t_1^* = \rho R / 3 C_l k_f \quad (2)$$

② 灰層内拡散律速

$$\left. \begin{aligned} t/t_2^* &= 3 - 3(1-X)^{2/3} - 2X = f_2(X) \\ t_2^* &= \rho R^2 / 6 C_l D \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

③ 未反応層表面反応律速

$$\left. \begin{aligned} t/t_3^* &= 1 - (1-X)^{1/3} = f_3(X) \\ t_3^* &= \rho R / 2 C_l k_s \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ここで, ρ [mol・kg⁻¹]は凝固粒子内に存在する脂肪酸密度, R [m]は凝固粒子半径, C_l [mol・kg⁻¹]は水溶液中のOH⁻イオン濃度, k_f [m・s⁻¹]はOH⁻イオンの液境膜内における物質移動係数, D [m²・s⁻¹]はOH⁻イオンの灰層内における拡散係数, k_s [m・s⁻¹]は未反応界面におけるOH⁻イオンの反応速度定数である。

2.3 律速段階の推定

Run 1について, Eqs. (2)~(4)を適用しコアモデルによる律速段階の推定を行った。相関結果をFig. 4に示すが, $f_2(X)$ と t の間に良好な直線関係が得られた。したがって, 凝固粒子内の脂肪酸のCa塩への中和反応はコアモデルにより説明可能であり, 2.1の結果も合すると

Table 1 Experimental conditions

Run No.	T_r [K]	pH	added $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [mg]	$R \times 10^3$ [m]
1		9.45	0.0	1.94
2		9.45	110.0	1.94
3		9.45	1000.0	1.94
4	358	9.80	0.0	1.94
5		10.20	0.0	1.94
6		8.40	0.0	0.494
7		10.50	0.0	2.87

Fig. 2 Time course of conversion of fatty acid to calcium fatty acid at 358 K

中和反応に起因する OH^- イオンの灰層内拡散が律速段階であることが明らかとなった。

次に、 $\text{pH}=9.45$ の中和反応速度に関するモデル解析より、灰層内における OH^- イオンの拡散係数 D の算出を行った。実験値として $t_2^* = 2.286 \times 10^4 \text{ s}$ 、 $\rho = 2.984 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、 $R = 1.94 \times 10^{-3} \text{ m}$ 、 $C_l = 2.818 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ をEq.(3)の t_2^* に代入すると、 D は $2.91 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ と求まり、358 Kにおける無限希釈下での OH^- イオンの水溶液内における拡散係数の推算値²⁾である $1.65 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ とオーダー的にはほぼ等しい結果が得られた。したがって、本実験条件において、粒子内の細孔は OH^- イオンの自由な移動を許容するほど十分拡がっているものと考えられる。

Fig. 3 Model of neutralization process in a particle

Fig. 4 Determination of the rate-controlling step in unreacted core model

2.4 OH^- イオン濃度と t_2^* の相関

Eq.(3)の C_l は溶液内における OH^- イオン濃度であるので t_2^* と pOH の関係は次式で表せる。

$$\log t_2^* = \text{pOH} + \log (\rho R^2 / 6D) \quad (5)$$

ρ 、 R 、 D の値をEq.(5)に代入し整理するとEq.(6)が得られる。

$$\log t_2^* = \text{pOH} - 0.1910 \quad (6)$$

Table 1のRuns 1, 4, 5における pOH と $\log t_2^*$ の関係を示した結果がFig. 5である。ここで、点線はEq.(6)による計算結果である。

実験値がEq.(6)により整理されることから、 t_2^* は C_l に反比例し、拡散係数は OH^- イオン濃度に依存しないことを確認した。

2.5 粒径および OH^- イオン濃度変化を考慮した中和反応速度式の導出

凝固粒子径の中和反応に及ぼす影響を検討するために、粒径の異なる3種の凝固粒子を用い、 $358 \pm 1.5 \text{ K}$ で中和反応を行った。Runs 1, 6, 7の X の経時変化をFig. 6に示す。

ここで、Eq.(3)において、 t_2^* と pOH および R の関係は次式で与えられる。

$$t_2^* = (\rho / 6D) \cdot (R^2 / 10^{\text{pOH}}) \quad (7)$$

ρ 、 D の値をEq.(7)に代入し整理するとEq.(8)が得ら

Fig. 5 Relation between pOH and $\log t_2^*$

れる。

$$t_2^* = 1.711 \times 10^5 \cdot (R^2 / 10^{\text{pOH}}) \quad (8)$$

Table 1のRuns 1, 4-7における t_2^* と $R^2 / 10^{\text{pOH}}$ の関係を示した結果がFig. 7である。ここで、点線はEq.(8)による計算値である。

実験値とEq.(8)を用いた計算値が良好に一致していることから t_2^* は R^2 に比例し、拡散係数は粒径に依存しないことを確認した。

したがって、本実験に使用した高分子ラテックス凝固粒子に対して、358Kにおける反応率 X と時間 t [s]の関係はTable 2に示される条件においてEq.(9)で整理できることが明らかとなった。

$$t = 1.711 \times 10^5 (R^2 / 10^{\text{pOH}}) \cdot \{3 - 3(1-X)^{2/3} - 2X\} \quad (9)$$

Figs. 2, 6の各線は X の経時変化をEq.(9)に基づきシミュレーションした結果であり、実験値と計算値とは良好に一致した。

以上の結果から、塩酸凝集で得られる高分子凝固粒子中の残存脂肪酸を中和処理する場合、中和反応速度にコアモデルを適用して解析することにより、中和プロセスを設計するための操作条件と反応時間および反応率の関係を容易に把握できるものと考えられる。

Fig. 6 Time course of conversion of fatty acid to calcium fatty acid at 358 K

Fig. 7 Relation between $R^2 / 10^{\text{pOH}}$ and t_2^*

Table 2 Conditions of the neutralization of the fatty acid in the coagulation particles using batch reactor

Polymer	T_r [K]	pOH	$R \times 10^3$ [m]	$\rho \times 10^2$ [mol·kg ⁻¹]
ABS	358	3.5~5.6	0.494~2.870	2.984

結 言

ABS系高分子ラテックスから塩酸を凝集例としシード凝集法により作成した凝固粒子中脂肪酸の水酸化カルシウム水溶液による中和反応について速度論的検討を行った結果以下の知見を得た。

1) 凝固粒子中脂肪酸の水酸化カルシウムによる中和反応は凝固粒子中の灰層内拡散を律速段階と捉えたコアモデルで整理できる。

2) 中和反応装置を設計する上で、凝固粒子中OH⁻イオンの拡散係数 D [m²·s⁻¹]を実験で求めれば、凝固粒子内脂肪酸見掛け密度 ρ [mol·kg⁻¹]、凝固粒子半径 R [m]および中和条件であるpOHの値を次式に代入することにより、 t [s]と X [-]の関係が推算可能となる。

$$t = \rho R^2 \cdot \{3 - 3(1 - X)^{2/3} - 2X\} / 6 \cdot 10^{pOH} \cdot D$$

本研究では、358Kにおいて $D = 2.91 \times 10^{-8}$ m²·s⁻¹を得た。

〔謝 辞〕 本研究をまとめるにあたり、有益な助言をいただきました早稲田大学理工学部応用化学科の尾上薫先生に深く感謝致します。

Nomenclature

C_l = hydroxyl ion concentration in bulk phase
[mol·kg⁻¹]

D = diffusion coefficient of hydroxyl ion [m²·s⁻¹]

k_f = mass transfer coefficient in the liquid film [m·s⁻¹]

k_s = neutralization rate constant [m·s⁻¹]

R = radius of particle [m]

T_r = reaction temperature [K]

t = time [min],[s]

t^* = time for complete conversion of single solid particle [s]

X = conversion of fatty acid to calcium fatty acid [-]

ρ = mole density of fatty acid [mol·kg⁻¹]

Literature cited

- 1) Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., p.357, John Wiley & Sons Inc., New York (1972)
- 2) Nihon Kagaku Kai: "Kagaku Binran", pp. 494, 1045, Maruzen, Tokyo (1971)
- 3) Yasui, H., W. Okada and H. Morikawa: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 223 (1988)
- 4) Yasui, H., W. Okada, Y. Miki and H. Morikawa: *J. Soc. Powder Tech. Japan*, **25**, 81 (1988)
- 5) idem: *ibid.*, **24**, 700 (1987)

Study of the Neutralization Rate in a Coagulation Particle Made by the Seed Coagulation Method from Polymer Latex

Naoki Furukawa and Wataru Okada

Engineering Research Lab. Kanegafuchi Chem. Ind. Ltd., Takasago 676

Key Words : Chemical Reaction, Coagulation, Polymer Latex, Neutralization, Unreacted Core Model, Diffusion Coefficient

The neutralization rate of fatty acid to calcium fatty acid in a coagulation particle using calcium hydroxide solution was studied. The coagulation particles were made by the seed coagulation method, using hydrochloric acid solution as the coagulant.

The following results were obtained.

(1) A model of the neutralization rate in a particle was proposed, based upon the unreacted core model in which the rate-controlling step was the diffusion of the hydroxyl ion in a particle.

(2) To design the neutralization reactor, relation between the conversion $X[-]$ and time $t[s]$ can be simulated when the hydroxyl ion diffusion coefficient $D[m^2 \cdot s^{-1}]$ is obtained in neutralizing experiments, using the following equation provided that the model density of fatty acid $\rho[mol \cdot kg^{-1}]$, radius of particle $R[m]$ and neutralizing condition pOH are given.

$$t = \rho R^2 \cdot \{3 - 3(1-X)^{2/3} - 2X\} / 6 \cdot 10^{pOH} \cdot D$$

In this study, the hydroxyl ion diffusion coefficient D was $2.91 \times 10^{-8} m^2 \cdot s^{-1}$ at 358 K.