〔36〕 合成樹脂ラテックスの応用に関する研究

第6報 合成樹脂ラテックス粒子の粒子径の観察

(1956年1月20日受理)

藤井光雄^{*}・大塚保治^{*}・十合啓一^{*}

要 旨 電子顕微鏡写真により合成樹脂ラテックス粒子の粒子径を観察する際に注意すべき点につき研究を行った。すなわち試料をトレーガー上にて種々な温度で乾燥および熱処理を施して各種の検体を作成し、電子顕微鏡写真によって観察して得られる見かけの粒子径について研究し、この粒子径は乾燥温度と皮膜形成温度との差(ΔT)や熱処理温度と皮膜形成温度との差($\Delta T'$)によって影響を受けることを明らかとし、多くの場合に $\Delta T \ll 0$ なる条件で乾燥すれば本来の粒子径が観察されるものと推察した。

緒 言

合成樹脂ラテックスの粒子の形状を知ることがラテックスの応用上必要な場合が多いのであって、粒子を電子顕微鏡によって観察すると、ラテックスの種類によって、その粒子の形状は球状、半球状、扁平状のもの、または著しい変形を呈しているものなどが認められる。甚しい場合には観察中における変形が認められることがある。ラテックス中においては分散粒子は多くの場合に球形を保持しているものと考えられるが、電子顕微鏡による検体作成の際にトレーガー上にて変形(扁平化)をおこすことが考えられる。本研究においては種々な温度条件において検体を作成し、粒子の形状(見かけの直径)の変化を追求し、その結果より検体作成上注意すべき点を明らかとした。

電子顕微鏡写真より直接に物指を使って計測される粒子径(見かけの粒子径 d_a と名付く)は、一般に若干扁平となっているためラテックス中に分散状態で存在しているときの粒子径(真の粒子径 d_t と名付く)より大きくなっているものと考えられる。粒子の形状はシャドウイングを施し、投射角、陰影の形状などからも判断できるものであるが、本研究においては前述の見かけの直径 d_a の変化から種々な推論を行った。

研究に使用したラテックスは4種の混合比(モル比)で共重合させたメチルメタアクリレート・メチルアクリレート(MMA-MA)共重合ラテックス(第3報¹⁾のものと同一)および粒子径の異なる3種の *n*-ブチルメタアクリレート(BMA)ラテックスである。

* 慶応義塾大学工学部応用化学科(東京都北多摩郡小金井町 794)

実験方法

所定温度に保った恒温水槽中に適当に稀釈したラテックスを入れた試験管を10分間保持し、これを同一温度に保ったトレーガーのコロジオン膜上に滴下し、30分間乾燥した。これにクロムシヤドウを施して、電子顕微鏡写真を撮り、約100個の粒子の直径を測り、算術平均値を求めて、これを見かけの粒子径 d_a とした。

実験結果

(1) MMA-MA 共重合ラテックスの場合

使用した共重合ラテックスは MMA と MA との比が 75/25, 65/35, 50/50 および 35/65 (モル比) のものであって、皮膜形成温度²⁾ はそれぞれ 85, 65, 45 および 25°C である¹⁾。

第1図に 35/65 MMA-MA 共重合ラテックスの粒子の電子顕微鏡写真を示したが、乾燥温度

第1図 35/65 MMA-MA 共重合ラテックスの粒子の電子顕微鏡写真

(トレーガー上のラテックスの乾燥温度)が低いときは粒子は球状を呈しているが、乾燥温度が高くなるにつれて、軟化し、コロジオン膜との癒着も進み、半球状より扁平状に変形し、見かけの粒子径 d_a は大きくなっていくことが明らかに認められる。

d_a と乾燥温度との関係を第2図に示した。混合比が 75/25 のものは乾燥温度が 45°C でも 90°C でも d_a の変化は少ないが(曲線 A), 65/35 のものは 60°C 付近から d_a は次第に大きくなり、(曲線 B), 50/50 および 35/65 のものは、それぞれ 40°C と 20°C 付近から d_a が大きくなっている(曲線 C, D)。

第2図 MMA-MA 共重合ラテックスの見かけの粒子径と乾燥温度の関係

第3図 MMA-MA 共重合ラテックスの見かけの粒子径と ΔT の関係

d_a が大きくなり始める温度はラテックスの種類により異なるが、乾燥温度 T の代りに、 T と皮膜形成温度 T_f との差 $\Delta T (=T-T_f)$ を横軸としてグラフを画くと第3図のごとくなる。すなわちどのラテックスでも $\Delta T \leq 0$ のときは ΔT が若干変っても d_a は一定であって粒子は球形、またはこれに近い形状を保持しているものと考えられる。 $\Delta T \approx -5^\circ\text{C}$ 付近から d_a は少し大きくなり、 $\Delta T=0$ を越えて $\Delta T>0$ となると急に d_a は大きくなり、粒子は扁平となる。かくて $\Delta T \leq 0$ のときの見かけの粒子径 d_a は眞の粒子径 d_t と大差はないものと考えられる。 $d_a/d_t = K_d$ (乾燥によると変形率と名付く) とすると $\Delta T \leq 0$ では $K_d=1$ (または $K_d \approx 1$) であるが、乾燥温度を上昇し ΔT が大きくなるにしたがって K_d は1より大きくなっていくことになる。いま粒子の形状の変化を K_d によって示すものとし、 $K_d \sim \Delta T$ グラフを画けば第4図のごとくになり、 ΔT が0を越えると K_d が急増している。すなわちこの付近で粒子の変形(扁平化、コロジオン膜への癒着)が急に著しくなるものであることがよくわかる。また MA の含有量の多いもの、換言すれば T_f の低いものほど、この変化が激しいことを示している。

T_f より著しく低い温度で乾燥して作成した検体は事実上眞の粒子径を示すものと考えられるが、これを種々な温度 T' で熱処理(30分間加熱)し、変形状態を観察してみた。すなわち

75/25, 65/35, 50/50 および 35/65 共重合ラテックスをそれぞれ $\Delta T < -20^\circ\text{C}$ である 45, 45, 9 および 0°C で乾燥したものを熱処理し、この場合の見かけの粒子径 d_a' を測定した。 $d_a'/d_t = K_d'$

第4図 MMA-MA 共重合ラテックスの K_d と ΔT の関係

(熱処理による変形率と名付く), $\Delta T' = T' - T_f$ として $K_d' \sim \Delta T'$ のグラフを画くと第5図のごとくになる。第4図と第5図より ΔT と $\Delta T'$ との値が等しいものを比べると一般に $K_d > K_d'$ であることがわかる。

第5図 MMA-MA 共重合ラテックスの K_d' と $\Delta T'$ の関係

第6図 MMA-MA 共重合ラテックスの $K_d - K_d'$ と ΔT の関係

K_d と K_d' の差と ΔT (または $\Delta T'$) とのグラフを画くと第6図に示すごとくであり, $K_d - K_d'$ の値は ΔT (または $\Delta T'$) が 30°C の付近で極大となる傾向が認められる。すなわち乾燥による変形率(K_d)と熱処理による変形率(K_d')との差は ΔT (または $\Delta T'$) が 30°C のとき最大となっている。

(2) BMA ラテックスの場合

n-ブチルメタアクリレートを乳化剤(ラピゾール B-80, 陰イオン活性剤)の濃度を 0.5, 0.3 および 0.15% (水溶液濃度) として過硫酸カリを触媒として乳化重合させ, 粒子径の異なるラテックス B1, B2 および B3 を得た。これらの T_f はいずれも 30°C であった (このラテックスの粒子径の範囲では T_f に影響が認められなかった)。このラテックスの見かけの粒子径 d_a は第7図に示すごとく, 乾燥温度 T が 30°C を越えると明らかに大きくなっている。 T が 0°C (すなわち $\Delta T = -30^\circ\text{C}$)

のときの粒子径を真の粒子径 d_t として K_d を求めると, 第8図のごとくで $\Delta T = 0$ を境界として K_d は急に変化している。し

第7図 BMA ラテックスの見かけの粒子径と乾燥温度の関係

第8図 BMA ラテックスの K_d と ΔT の関係

かも曲線 I, II および III はかなりよく一致しており、粒子径が K_d に及ぼす影響は少ないものであることがわかる。

0°C で乾燥したものを熱処理し、前述の共重合ラテックスの場合と同様にして、 K_d' と $\Delta T'$ との関係を図示すると第 9 図のごとくになり、 K_d' の値は $\Delta T'$ が 0°C を越えて大きくなるにつれて増大するが、

第 8 図の K_d の値と比較すると同一横軸目盛りにおいては $K_d > K_d'$ であり、また粒子径の K_d' に及ぼす影

響は少ない。

K_d と K_d' の差

第 9 図 BMA ラテックスの K_d' と $\Delta T'$ の関係

第 10 図 BMA ラテックスの $K_d - K_d'$ と ΔT の関係

は第 10 図に示すごとく、 ΔT (または $\Delta T'$) が 30°C の付近で極大となっている。

(3) 検鏡操作による変形

電子顕微鏡写真撮影に関する操作(シャドウイング、電子線照射など)中に検体が加熱され変形がおこることが考えられる。著者らの実験によると T_f が 0°C 以下であるメチルアクリレートラテックスの粒子に強い電子線を照射すると変形することが認められたが、本研究に使用したラテックス ($T_f = 25 \sim 85^{\circ}\text{C}$) の場合については検鏡操作に基づく変形は特に認められず、既述のごとき研究結果が得られた。

考 察

ラテックスをトレーガーのコロジオン膜上にとり、温度 T (乾燥温度) に保つと、乾燥してラテックス粒子が膜に残る。この乾燥温度 T において粒子の軟化が十分であると流動やコロジオン膜との癒着により変形(扁平化)を生ずる。すなわち $K_d > 1$ となる。軟化が不十分ならば変形は無視し得るようになり、 $K_d \approx 1$ と考えて差支えないようになる。乾燥温度 T が高ければ乾燥操作中における粒子の軟化およびコロジオン膜への癒着が著しく $K_d > 1$ (水分蒸発後は $K_d' > 1$ と考えてもよい) となってくる。

実験結果によればどのラテックスでも、乾燥温度 T が低く $\Delta T \ll 0$ のときは T が若干変化しても見かけの粒子径はほとんど一定と考えられるが、 T がある温度(この温度はラテックスにより異なる)に達すると急に変形が著しくなる。このときの温度は各ラテックスの T_f 付近であることは実験結果により明らかである。

かくて $\Delta T \leq 0$ が成立するような乾燥温度で検体を作成すれば眞の粒子径 d_t か、またはこれに近い値を知ることができるものと考えられる。

粒子の変形が明らかに認められる温度は当然ラテックスの種類により異なり、共重合ラテックスの場合 MA の多いものほど低温で変形が起りはじめるのは分子内可塑性により T_f が低下するためである(第2図)。

乾燥温度 T の代りに ΔT をとると d_a および K_d は ΔT が -5°C くらいから大きくなりはじめ、 ΔT が 0°C 付近で急に変化している(第3, 4, 8図), すなわち粒子の変形がはじまる温度は T_f と等しいと考えてよい。これは著者らの提唱による T_f が粒子の癒着によりガラス板上で龜裂のない皮膜を生ずる最低温度で規定されていることから、当然考えられることである。

熱処理した場合(第5, 9図)には $\Delta T' > 0$ となると K_d' は大きくなっていく。これは熱処理温度 T' が T_f に等しくなってくると粒子の軟化(癒着性の向上)に基く変形が顕著になり、 K_d' は増加することになる。

同一ラテックスを低温で乾燥してから熱処理したときの変形率(K_d')とはじめからこの熱処理温度と同じ乾燥温度で乾燥した場合の変形率(K_d)とを比較すると $K_d > K_d'$ となっている(第6, 10図)。これは粒子の変形が少ない低温で乾燥してから熱処理を施した場合の粒子の軟化およびコロジオン膜への癒着による変形よりも、分散媒である水が存在しているときから高い温度とした方が粒子の変形ならびにコロジオン膜上への癒着が界面張力の関係上容易になるためである。したがって粒子の硬度の大きい $\Delta T \leq 0$ においては K_d と K_d' とは等しいが、 $\Delta T > 0$ となるにしたがって、 K_d の方が大きくなり、さらに温度(乾燥温度または熱処理温度)が高くなると軟化および癒着が顕著となり、水の存在の影響が減少するため K_d と K_d' とは再び同じ値となってくる。このため第6, 10図でみられるごとき極大点を有するグラフが得られることになる。

総 括

電子顕微鏡でラテックス粒子を観察する場合に一般に見かけの粒子径が求められるが、この粒子径には ΔT (=乾燥温度 $T - T_f$) や $\Delta T'$ (=熱処理温度 $T' - T_f$) が大きな影響を及ぼす。 $\Delta T \leq 0$ で検体を作成すれば眞の粒子径ないしこれに近似したものが得られることを推論し、 $\Delta T = 0$ の付近で見かけの粒子径は著しく変化し、 $\Delta T'$ の値も同様な影響を与えるが、一般に ΔT よりも影響が少ないことを明らかとし、また T_f が非常に低いものは電子顕微鏡による通常の方法では粒子の原形を観察することは困難であると推察した。

付 記： 本研究は電子顕微鏡学会(昭和30年5月、横浜医大)で講演した。研究に関して慶大電子顕微鏡研究室各位ならびに佐藤孝君の助力を得た。ここに深く謝意を表する。

文 献

- 1) 藤井・大塚：高化，**12**，327(1955)
- 2) 藤井・大塚：高化，**12**，93(1955)

Fundamental Studies of the Application of Synthetic Resin Latices

VI. Observation of the Diameters of Synthetic Resin Latex Particles

By Mitsuo Fujii, Yasuji Ōtsuka and Keiichi Tōgō

The authors have studied the relations between the diameters of synthetic resin latex particles observed under electron microscope and the drying or curing temp. of the latex on the trager. The diameters of the particles dried or cured at $\Delta T < 0$ (ΔT =drying temp. or curing temp.—film forming temp., Fujii and Ōtsuka, this journal **12**, 93 (1955)) observed from photographs, show true diameters, but at $\Delta T \geq 0$, the diameters increase suddenly. Therefore, to observe the true diameters of the particles under the electron microscope, the latices must be dried under the condition of $\Delta T \ll 0$.