〔124〕 ポリビニル系エマルジョンの凝析に関する コロイド化学的研究

(1960年4月23日受理)

岡村 誠三*・本山 卓彦**

要 旨 各種乳化剤を用いて乳化重合して得られたポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリアクリルエステルなどのエマルジョンの凝析と電気泳動の実験を平行して行ない、エマルジョン粒子が一般に親水性と疎水性との中間の性質をもつことを明らかにした。次にエマルジョンの凝析過程を電気泳動で追跡し、凝析の機構についての知見を得た。

1. 緒 言

ゾルの安定性の原因は昔からいわれているように、疎水ゾルは粒子の荷電が、親水ゾルは粒子の水和が重要である。電解質によるゾルの凝析についてはすでに多くの研究があり、疎水ゾルの凝析にはゾルの粒子と反対荷電をもつイオンの原子価が、親水ゾルの凝析にはイオンのリオトロブ系列が影響することが知られている。実在のゾルは疎水、親水の中間の性質をもっているものが多いが、連続した性質をもつ種々のゾルを得ることが容易でないため、ほとんど研究されていない。

一方ゾルの凝析過程を電気泳動によって研究した例も多くあるが、ゾルの性質を変化して調べた研究は少なく、かつ研究者によって結果は一致していない。

本報告は種々の条件で乳化重合を行なったポリビニル系エマルジョン(モノマーとしてスチレン St, メタクリル酸メチル MMA, アクリル酸メチル MA, 酢酸ビニル VAc, アクリロニトリル AN)について凝析の実験を行ない、ゾルの凝析についての知見を得ようとした。

2. 実 験 法

2.1 原 料

a. エマルジョン ビニルモノマーとして St, MMA, MA, VAc, AN を使用し、乳化重合によってエマルジョンをつくった。乳化重合はモノマー 8 cc, 水 100 cc 触媒として過硫酸アンモン 0.1 g, 所定量の乳化剤を混合し、60°C で行なった(St のみ 80°C)。収率 88~98%。重合後水蒸気を吹き込んで未反応モノマーを除いた。乳化剤としてはラウリル硫酸ソーダ、ステアリルトリメチルアンモニウムブロマイド、ポリエチレンオキサイドラウリルエーテルは花王石鹼の製品を用い、それぞれエタノール、アセトンで再結、エーテル抽出によって精製した。

b. 電解質 NaCl, KCl, KBr, KI, Na₂SO₄, CuSO₄,

CdSO₄ は C.P. grade をそのまま用い、LiCl, CaCl₂, AlCl₃, MgSO₄, ZnSO₄ は再結したのち、金属イオンを定量して所定濃度のストックソリューションをつくった。

2.2 凝析値の測定

エマルジョンを濃度が 0.20% になるように水で希釈する。このエマルジョン 10 cc を試験管にとり、種々の濃度の電解質水溶液 10 cc を加え、よく混合して 30°C の恒温槽中に静置した。1 時間後の沈殿生成の有無を調べ、沈殿が生ずる最低濃度(混合後の mol/l)を凝析値とした。本実験の範囲では、沈殿の有無は明瞭で、かつ再現性があった。なお触媒からくる Na イオンの共作用も考えられるが、この Na イオンは 0.00004 mol/l とわずかであるので無視した。

2.3 電気泳動

U 字管法によった。上澄液は過硫酸塩水溶液を重合と同一条件に保って分解したものを使用した。エマルジョン濃度は 7%, 測定は 20°C, pH=3.0 で行なった。泳動単位は $\mu\text{-cm/volt-sec}$ で表わした。 ζ -電位は Helmholtz 式によって求めた(いずれのエマルジョンでも $\kappa a > 100$ (κ =イオン半径の逆数, a =粒子径)であり、Henry 式は近似的に Helmholtz 式と一致する¹⁾)。

3. 実験結果

3.1 Schulze-Hardy の法則よりの背違

疎水ゾルの凝析には Schulze-Hardy の法則が成立する。Freundlich の実験²⁾ および Verwey, Overbeek の理論的研究³⁾ によると 1 価, 2 価, 3 価の電解質による凝析力の比は、ほぼ 1:2⁶:3⁷=1:64:729 である。一方、代表的な親水ゾルであるポリビニルアルコールでは、長井の研究⁴⁾ で示されているように凝析力は、ほとんど原子価に無関係である。したがって凝析力の比でゾルの親水、疎水、の推定ができる。ここではエマルジョンの NaCl, CaCl₂, AlCl₃ による凝析を主として行なった。

3.1.1 乳化剤の保護作用

乳化剤を加えると保護作用のために凝析値は増大す

* 京都大学工学部繊維化学教室(京都市左京区吉田)

** 高分子化学工業株式会社(大阪府寝屋川市仁和寺)

る。種々の電解質による凝析値測定の一例をエマルジョンの電気泳動度 u とともに Table 1 に示した。非イオン活性剤やポリビニルアルコール (PVA) を乳化剤に用いたものは u が小さく、凝析値は大きい。

Table 1 Coagulation values and electrophoretic mobilities of polyvinyl acetate emulsions

emulsifiers → salts ↓	none	anionic	non- ionic	PVA	poly- styrene (anionic)
NaCl	0.070	0.11	0.48	2.1	0.37
KCl	0.080	0.11	0.31	1.5	0.31
LiCl	0.080	0.13	0.52	2.7	0.50
KBr	0.080	0.11	0.29	1.5	0.31
KI	0.15	0.14	0.45	1.5	0.31
CaCl ₂	0.023	0.013	0.29	0.80	0.0060
AlCl ₃	0.0017	0.00070	0.21	2.1	0.00037
Na ₂ SO ₄	0.028	0.055	0.065	0.26	0.24
MgSO ₄	0.055	0.031	0.29	1.5	0.018
ZnSO ₄	0.035	0.014	0.090	0.5	0.0070
CuSO ₄	0.018	0.010	0.19	0.50	0.0080
CdSO ₄	0.018	0.017	0.20	0.55	0.0080
electrophoretic mobilities (μ -cm/volt-sec)	2.4	3.1	0.83	0.4	6.5

Fig. 1 は、重合にあたり加えたラウリル硫酸ソーダ (LS の濃度を変更した PSt および PVAc エマルジョンの凝析力 (凝析値の逆数) の比を示したものである。PSt エマルジョンはほぼ Schulze-Hardy の法則に従い、乳化剤濃度を変更しても凝析力の比はほとんど変わらない。

Fig. 1 Effects of the valency of cation on the coagulation of various anionic emulsions

PVAc エマルジョンでは凝析力の比は Schulze-Hardy の法則よりもかなり小さく、親水性である。LS 濃度の増大とともに漸次疎水化する。

Fig. 2 は PVAc エマルジョンについて乳化剤と凝析力の比との関係を調べたものである。アニオン活性剤 LS を乳化剤としたときがもっとも疎水性であり、非イオン活性剤やポリビニルアルコール (PVA) を乳化剤としたときが親水性である。カチオン性エマルジョンはこの中間にくる。図中、線の肩に記したのは ζ -電位の値で、親水性エマルジョンほどこの値は小さく、中性に近づいてくると粒子の水和によって安定性が保たれていることがわかる。

Fig. 2 Effect of the valency of cation on the coagulation of polyvinyl acetate emulsions

3.1.2 アルコール添加の影響

親水コロイドにアルコールを添加すると脱水和が起り、疎水コロイドのように挙動する⁵⁾。エマルジョンにアルコールを添加しての凝析値を測定した結果は Fig. 3 のようで、一般に疎水化されることがわかる。

3.1.3 ポリマーの種類

LS を乳化剤とした PSt, PMMA, PMA, PVAc, PAN エマルジョンの凝析力の比を比較すると Fig. 4 のようで、PSt のように疎水性のものから、PVAc, PAN のように親水性のものの差が認められる。Fig. 5 はエマルジョンの ζ -電位と NaCl に対する凝析値との関係をプロットしたものである。上の凝析の実験と関連して考えると凝析値が ζ -電位よりも優先するもの (左上) が親水性であり、 ζ -電位が優先するもの (右下) が疎水性である。

Fig. 3 Effect of the valency of cation on the coagulation of polyvinyl acetate emulsions after addition of ethanol

Fig. 4 Effect of the valency of cation on the coagulation of various anionic emulsions

3.2 ζ-電位と凝析値との関係

一般にゾルに電解質を添加すると ζ-電位が低下して凝析する。Eilers-Korff⁶⁾ は凝析点における ζ-電位と電解質濃度との間に

$$\frac{\zeta^2}{\kappa} = \text{const.}$$

の関係を見出した。ここに κ は Debye-Hückel によるイオン半径の逆数である。この関係はのちに Verwey, Overbeek によって理論的支持を与えられた⁸⁾。

Fig. 5 The relation between ζ-potential and coagulation value of various emulsion

いま PVAc エマルジョンに等量の電解質溶液を混合し凝析直前*の電気泳動速度から ζ-電位を計算した。ζ²/κ の値は Table 2 のように二、三の例外を除くとほぼ一定の値を示した。

Table 2 ζ²/κ value of the polyvinyl acetate emulsion near the coagulation point

electrolytes	ζ ² (esu) ² × 10 ¹⁰	κ × 10 ⁻⁷	ζ ² /κ × 10 ¹⁶
anionic emulsion	NaCl	69	1.08
	LiCl	86	1.13
	KCl	59	0.80
	KBr	49	0.80
	KI	59	0.76
	Na ₂ SO ₄	121	1.44
	Na ₃ PO ₄	128	1.61
	CaCl ₂	112	1.18
	AlCl ₃	125	0.56
	MgSO ₄	106	1.07
	FeSO ₄	74	1.02
	CuSO ₄	58	0.96
	ZnSO ₄	67	0.84
	CdSO ₄	58	0.84
cationic emulsion	NaCH ₃ COO	98	1.67
	LiCl	90	0.75
	KCl	74	0.89
	NaCl	67	0.52
	KBr	64	0.72
	KI	59	0.58
	CaCl ₂	88	0.72
	AlCl ₃	114	0.61
	Na ₂ SO ₄	59	0.41
	Na ₃ PO ₄	53	0.34
			5.2

* 電気泳動測定に最低1時間は要するので、凝析直前とは電解質を加えたエマルジョンが、約1時間沈殿しないもののうち、電解質濃度が最大のものをいう。

Fig. 6 Changes of electrophoretic mobilities by addition of various salts

3.3 凝析過程の電気泳動による追跡

ゾルの凝析過程を電気泳動によって追跡した結果は F. Powis⁷⁾, J. Powney⁸⁾ など多数の研究者によって発表されている。その結果、電解質添加によるゾルの電気泳動変化には大体次の三つの型がある。

1. 電解質濃度の増大とともに泳動度が低下して凝析する普通の型
2. 電解質濃度とともに増して極大に達し、ついで低下して凝析する型
3. 電解質濃度とともに増大して凝析する型

しかし、ゾルと電解質とを変化して泳動度との関係を調べた研究は少ない。以下、エマルジョンの種類を変更して、種々の電解質を添加したときの泳動度変化を調べた。

3.3.1 各種電解質によるエマルジョンの凝析

Fig. 6 は乳化剤を用いないで重合させた、マイナスの荷電をもっている PVAc エマルジョンの各種電解質による凝析過程の泳動度変化である。Fig. 6-a よりみると 1 価のカチオンをもつ電解質による凝析では、電解質濃度の小さいところで泳動度 u に極大が認められる。また 2 価、3 価のカチオンをもつ CaCl_2 , AlCl_3 では極大が現われずに低下する。Fig. 6-b は A-Cl 型の電解質による u の変化を示した。 u の低下はカチオンのリオトロップ系列の逆順位 $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ となっている。Fig. 6-c は $\text{M} \cdot \text{SO}_4$ 型の電解質添加による u の変化を示し、ここでもリオトロップ系列の逆順位 $\text{Mg} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn}$ に従って u が低下している。

u の低下を一応直線と考え、直線の傾斜と凝析値との関係を示したものが Fig. 7 である。図中にはカチオン性エマルジョンに電解質を添加したときの値も併記した。

Fig. 7 Decreases of electrophoretic mobilities by addition of various salts (polyvinyl acetate emulsion)

3.3.2 エマルジョンの種類

Fig. 8-a は乳化剤を変更した PVAc, PMA, PSt エマルジョンに NaCl を添加したときの泳動度変化を、Fig. 8-b は同エマルジョンに CaCl_2 を添加したときの泳動度変化を示す。 CaCl_2 を添加するといずれのエマルジョンも u が低下しているが NaCl 添加では非イオン活性剤を乳化剤としたものを除き、 u に極大が現われる。非イオン活性剤を乳化剤としたエマルジョンでは電解質添加により u は低下し、のち一定の値をとりつつ凝析する。これは親水性粒子の脱水和によることを示している。

非イオン活性剤を乳化剤としたエマルジョンおよび乳化剤を含まないエマルジョンは粒子が比較的大きいため $(0.3 \sim 0.5 \mu)$ 凝析直前まで粒子の大きさはほとんど変わっていない。ところが LS のようなアニオン活性剤を乳化剤として用いたエマルジョンでは粒子が細かいため

Fig. 8 Change of electrophoretic mobility by adding salts

に (0.1 μ 以下) 凝析過程で数倍の大きさに成長する。したがって上の u の変化には粒子の大きさの影響も加わっている。M. Mooney⁹⁾ および I. Kemp¹⁰⁾ によると u は粒子の大きさとともに大になる。われわれも PVAc エマルジョンにジブチルフタレートを吸収させて粒子を大きくすると泳動速度が大となることを知った¹¹⁾。粒子の細かいエマルジョンの凝析過程は荷電の中和による u の減少と粒子の増大による u の増加とが重なってくるから複雑である。

4. 検 討

4.1 エマルジョン粒子の親水性と疎水性

ポリマーの性質と乳化剤の種類によってエマルジョン粒子はきわめて親水性のものからきわめて疎水性のものまでつくれる。先にわれわれは乳化重合の研究¹²⁾などからモノマーの種類によって親水性 (VAc, MA) と疎水性 (MMA, St) とに分けられることを知った。このことは Schulze-Hardy の法則からの背違から上のように再確認された。さらに LS のようなアニオン活性剤を用いて重合すると疎水性エマルジョンが、非イオン活性剤を用いて重合すると親水性エマルジョンが得られることを知った。このように適当なモノマーと乳化剤との選択により、きわめて疎水性のアニオン性 PSt エマルジョンから、きわめて親水性の PVA を保護コロイドとした PVAc エマルジョンまでの間の種々の性質をもつエマルジョンをつくるのが可能である。

エマルジョン粒子の親水性と疎水性とはエマルジョンの安定性の上からも重要である。エマルジョンの安定性

に対する電氣的性質の寄与の大小は、Schulze-Hardy の法則からの背違と電気泳動度とをあわせ考えることによってある程度まで知りうる。

4.2 凝析過程

Schulze-Hardy の法則からの背違より、乳化剤を変更したときのエマルジョン粒子の親水性の順は

非イオン > 乳化剤なし
> アニオン

となる。NaCl を添加したときの極大の出方は右へゆくほど大である。すなわち NaCl を添加すると疎水コロイドは u の極大が出るが、親水コロイドでは極大が出ずに凝析する。ところが同じアニオン性エマルジョンであっても CaCl_2 に対しては u

の極大が出ずに凝析する。

このことは CaCl_2 によるアニオン性エマルジョンの凝析が、NaCl による非イオン性エマルジョンの凝析 (脱水) に類似していることを物語っている。すなわち CaCl_2 は NaCl よりも脱水作用が大きい。

凝析過程で u に極大が出る原因は昔からいろいろ検討されている¹³⁾。しかし凝析過程で Cl^- イオンが粒子に吸着されることは実験的にも明らかであり、吸着またはイオン交換によって粒子面の Cl^- が増加して荷電が増す。粒子の成長による泳動度の増大^{9)~11)} もある程度関与していると思われる。

付 記： 本研究の概要は昭和29年5月の高分子学会年次大会で報告したが、その後得られた結果とともにまとめた。

文 献

- 1) J.T. Overbeek: "Advance in Colloid Science", 3, 97(1950)
- 2) H. Freundlich: "Kapillarchemie", (1931)
- 3) E.J. Verwey and J.T. Overbeek: "Theory of the stability of lyophobic colloid" (1948)
- 4) 長井栄一: 化繊講演集, 5, 5(1940)
- 5) H.R. Kruyt and Bungenberg: Z. phys. Chem. 100, 250(1922)
- 6) H. Eilers and J. Korff: Trans. Faraday Soc., 36 229(1940)
- 7) F. Powis: Z. phys. Chem., 89, 91, 179, 186(1915)
- 8) J. Powney and L.J. Wood: Trans. Faraday Soc 36, 420(1940); 37, 152, 220(1941)
- 9) I. Kemp: Trans. Faraday Soc., 31, 1347(1935)

10) M. Mooney : <i>J. Phys. Chem.</i> , 35 , 331 (1931)	12) 岡村誠三, 本山卓彦 : 工化, 61 , 384 (1958)
11) S. Okamura and T. Motoyama : <i>Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.</i> , 15 , 242 (1953)	13) たとえば 上田静男, 渡辺 昌 : 電気化学, 20 , 358 (1952)

Colloid-Chemical Studies on the Coagulation of Polyvinyl Emulsions by Electrolytes

By Seizo Okamura* and Takuhiko Motoyama**

Polyvinyl emulsions were prepared by the emulsion polymerization of vinyl monomers such as styrene and vinyl acetate using various kinds of emulsifiers. From the study on the coagulation by electrolytes and on the electrophoresis, polyvinyl emulsions were found to lie between lyophobic and hydrophobic sols. Furthermore the course of coagulation was studied by means of electrophoresis.

* Faculty of Engineering, Kyoto University (Yoshida, Sakyo, Kyoto)

** High Polymer Chemical Industries, Ltd. (Niwaji, Neyagawa, Osaka)