ポリビニルピロリドンを含む臭化銀ゾルの凝析

(昭和 41 年 8 月 8 日 受理)

杉 浦 正 昭*

ポリビニルピロリドン (PVP) を含む臭化銀ゾルの界面活性剤および金属イオン (Al^{3+} , Ce^{3+} , Pb^{2+}) による凝析について低い PVP 濃度でそのゾルの電気泳動および濁度を測定し、またそれら電解質を含む PVP 溶液の電気泳動および粘度を測定して研究を行なった。

陽イオン活性剤では濃度の上昇とともにゾルの負の電位は次第に減少し正に変換する。さらに高い濃度では正の電位は急速に増加する。ゾルの濁度は電位 0 付近において最大値となる。

陰イオン活性剤ではゾルの電位あるいは濁度の値は変わらないが、活性剤は PVP 分子に吸着する。

金属イオンでは濃度の上昇とともにゾルの負の電位は減少するが正に変わらない。

1 緒 言

前報^{1,2)}にてポリビニルアルコール (PVA) を含む臭化銀ゾル (臭化カリウム過剰) に界面活性剤 (陽イオン, 陰イオン) および金属 (アルミニウム, セリウム, 鉛, 亜鉛) の硝酸塩を添加し、臭化銀ゾルの凝析過程における PVA の作用をゾルの濁度および電気泳動測定から検討を行なった。その結果、陽イオン活性剤は PVA 分子にほとんど吸着せず、希薄な PVA の存在では臭化銀粒子表面に吸着し、ゾル粒子の負の電位は活性剤濃度の増加とともに負から正の値に変換し、さらに濃度の高いところで急激に正の値を上昇した。そして濁度は電位 0 付近の活性剤濃度において最大値を示した。陰イオン活性剤では電位、濁度の値にはほとんど変化を与えないが、多量に添加すると PVA 分子に吸着する傾向がみられた。金属塩の添加では、その濃度の増加とともにゾル粒子の電位は負の値に低下するが、3 価の金属塩においても正の値に変換されず負の一定値にとどまり、濁度はこの一定値に近づいた点で最大値を示した。

この研究では、PVA と同じ中性高分子で、PVA よりも溶液中に共存するイオンの吸着性の大きい³⁾、そして疎水ゾルに対し保護能力の大きい⁴⁾ ポリビニルピロリドン (PVP) を用い、前報^{1,2)}の実験で添加した主な界面活性剤、金属塩を使用して、PVA の場合と同様な実験をし、PVA の作用と比較検討を行なった。

2 実 験

2.1 試 料

2.1.1 PVP PVP は General Aniline & Film Co. の PVP K-90 を用い、これを水に溶解後、多量の蒸留アセトンを加え沈降させ、器底に沈降した PVP をさらにアセトンで洗浄後真空乾燥し、一定濃度の PVP 溶液を調製した。この PVP の分子量は粘度測定より 755000 であった。

2.1.2 界面活性剤 PVP-臭化銀ゾルに添加した活性剤は表 1 に示したものをを用いた。

表 1 界面活性剤の種類

化 合 物 名		示 性 式	本文中の記号
陽イオン 活 性 剤	テトラデシルジメチルベン ジルアンモニウムクロリド	$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot(\text{CH}_3)_2\cdot\text{N}]\text{Cl}$	TDBA
	セチルトリメチルアンモニ ウムクロリド	$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot(\text{CH}_3)_3\cdot\text{N}]\text{Cl}$	CTA
陰イオン 活 性 剤	ドデシルベンゼンスルホン 酸ナトリウム	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\cdot\text{Na}$	DBS
	セチル硫酸エステルナトリ ウム	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{Na}$	CS

表 1 の活性剤中 CS のみ日本サーファクタント製、そのほかは日本油脂製で東京農工大学北村研究室にて精製または不純物質の含まれていないことが確かめられた試料である。界面活性剤溶液の濃度は、まず TDBA を水に溶解し Du Bois 法⁵⁾によりこの濃度を決定し、これを基準としてメチレンブルー分相滴定法⁶⁾により陰イオンおよび陽イオン活性剤について相互に決定した。

2.1.3 金属電解質 硝酸アルミニウム $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸第一セリウム $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸鉛 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の市販の特級試薬を用い一定濃度の溶液を調製した。

2.2 実験操作

前報^{1,2)}とまったく同じ操作により実験を行なったのでここではその概略を記す。

2.2.1 電気泳動実験 200 ml のビーカーに 0.1 mol/l の臭化カリウム溶液 21 ml をとり水 34 ml を加えて 20°C に保ち、一定の速さでかきまぜながらビュレットより 0.1 mol/l の硝酸銀溶液 20 ml を徐々に滴下して臭化銀ゾルを調製した。これを直ちに一定濃度の PVP 溶液 20 ml 中にかきまぜながら注ぎ、さらに一定濃度の界面活性剤あるいは金属の硝酸塩溶液 5 ml を添加しこのゾルを電気泳動測定に供した。ゾルの PVP 濃度は $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$ で、この濃度では活性剤あるいは金属の硝酸塩溶液の添加によって測定時間内に臭化銀ゾル粒子を凝集により器底に沈降させなかった。

電気泳動装置は Tiselius の泳動装置 (日立製 HTB II 型) を用い $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ にて測定を行なった。泳動測定時間はゾル調製後 45 分より 1 時間 15 分まで行ない、その間のゾル界面の平均移動距離を用いて移動度の計算を行なった。

2.2.2 濁度の測定 電気泳動実験の場合とまったく同じ方法によりゾルを調製し、20°C の恒温槽中に静置して、ゾル調製 1 時間後ゾルを 5 倍に希釈し濁度計 (東京光電製) によりゾルの相

*1 Masaaki SUGIURA 工業技術院東京工業試験所 第 7 部：神奈川県平塚市新宿。

1) 杉浦正昭, 工化, 69, 2056 (1966).

2) 杉浦正昭, 工化, 69, 2240 (1966).

3) J. Eliassaf, F. Eriksson, F. R. Eirich, *J. Polymer Sci.*, **47**, 193 (1960).

4) 杉浦正昭, 藤井悦男, 工化, 67, 268 (1964).

5) 高橋, 上条, 山中, “界面活性剤の分析(下)”, 日刊工業新聞社 (1963) p. 126.

6) 同上, p. 113.

対濁度を測定した。PVP 濃度は 2.5×10^{-1} , 3.75×10^{-1} , 5.0×10^{-1} , 1.0 g/l の場合について行なった。なおゾル粒子の ζ 電位算出に必要な粒子の大きさの決定はこの濁度の値を利用し、別に同濃度の臭化銀ゾルについてシアニン色素の吸着より求めた粒子の大きさと濁度の関係から、各実験の電解質濃度におけるゾル粒子の大きさを推定した。粒子の大きさ (半径 $a \text{ cm}$) と濁度 ($\tau \%$) の関係はほぼ Rayleigh の式が成立し $\tau = K a^3$ (K : 定数) となり 5 倍に希釈したゾルでは $K = 5.0 \times 10^{18}$ である。

2.2.3 PVP の電気泳動 2.2.1 において調製したゾルの溶媒とはほぼ同一成分になるような溶液をつくり、この溶液に約 5 g/l の PVP が含まれるようにして Tiselius の泳動装置により、 $20 \pm 0.1^\circ \text{C}$ にて PVP の電気泳動移動度を測定した。

2.2.4 PVP 溶液の粘度測定 種々の濃度の界面活性剤あるいは金属の硝酸塩を含む PVP の 5.0 g/l 溶液の粘度を $20 \pm 0.1^\circ \text{C}$ にて Ubbelohde の粘度計により測定した。

3 実験結果

3.1 PVP-臭化銀ゾルの電解質添加によるゾル粒子の ζ 電位とゾルの濁度の変化

電気泳動実験において測定したゾル界面の移動距離 (H) よりゾル粒子の電気泳動移動度 (u) をつぎの式より計算した。

$$u = H \kappa A / i t \quad (1)$$

ただし κ は溶液の電気比伝導度、 A はセルの断面積、 i は電流の強さ、 t は測定時間である。そして (1) 式の u の値を用いてつぎの Henry の式⁷⁾ よりゾル粒子の ζ 電位を算出した。

$$\zeta = 4 \pi \eta u / D \cdot f(ka) \quad (2)$$

ただし η は溶媒の粘度、 D は透電定数、 $f(ka)$ は粒子半径 a と Debye-Hückel 関数 k によってきまる Henry の因子である。

3.1.1 界面活性剤の添加 一定濃度の PVP を含む臭化銀ゾルに陽イオン活性剤を添加した場合の活性剤濃度とゾル粒子の ζ 電位の関係を図 1 に、またそれに対応する活性剤濃度とゾルの相対

図1 PVP-臭化銀ゾル中の陽イオン活性剤濃度とゾル粒子の ζ 電位

PVP 濃度 $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$
—○—: TDBA, —△—: CTA

濁度の関係を図 2 (TDBA), 図 3 (CTA) に示した。陽イオン活性剤の添加では PVA の場合と同じような傾向を示し活性剤濃度の増加とともに、負のゾル粒子の ζ 電位は低下し正に変換され、さらに高い活性剤濃度で急激に正の電位を上昇する。濁度は ζ 電位 0 付近 (多少活性剤濃度の高いところで) で最大値を示す。また吸着性の大きい TDBA は CTA よりも凝集を起こし易い。

陰イオン活性剤の添加による活性剤濃度とゾル粒子の ζ 電位の関係を図 4 に、活性剤濃度とゾルの相対濁度の関係を図 5 にそれぞれ示した。陰イオン活性剤では ζ 電位、濁度の値にほとんど変化を与えない。

図2 PVP-臭化銀ゾル中の陽イオン活性剤 (TDBA) 濃度とゾルの相対濁度

PVP 濃度 —○—: $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —△—: $3.75 \times 10^{-1} \text{ g/l}$,
—□—: $5.0 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —×—: 1.0 g/l

図3 PVP-臭化銀ゾル中の陽イオン活性剤 (CTA) 濃度とゾルの相対濁度

PVP 濃度 —○—: $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —△—: $3.75 \times 10^{-1} \text{ g/l}$,
—□—: $5.0 \times 10^{-1} \text{ g/l}$, —×—: 1.0 g/l

図4 PVP-臭化銀ゾル中の陰イオン活性剤濃度とゾル粒子の ζ 電位

PVP 濃度 $2.5 \times 10^{-1} \text{ g/l}$
—○—: DBS, —△—: CS

7) D. C. Henry, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 133, 106 (1931).

図5 PVP-臭化銀ゾル中の陰イオン活性剤濃度とゾルの相対濁度

PVP 濃度 2.5×10^{-1} g/l
—○—: DBS, —△—: CS

3.1.2 金属電解質の添加 一定濃度の PVP を含む臭化銀ゾルに硝酸アルミニウム, 硝酸第一セリウム, 硝酸鉛を添加した場合のこれら電解質濃度とゾル粒子の ζ 電位の関係を図6に, またそれに対応する電解質濃度とゾルの相対濁度の関係を図7 (硝酸アルミニウム), 図8 (硝酸セリウム), 図9 (硝酸鉛) に示した。金属電解質の添加によってゾル粒子の負の ζ 電位は低下するが正の値に変換されない。同じ3価の金属塩で, 硝酸アルミニウムの場合は硝酸セリウムの場合より濁度の変化が大きい。2価の金属塩の硝酸鉛ではゾル粒子の ζ 電位の低下度が小さく, 濁度にはほとんど変化を与えない。

図8 PVP-臭化銀ゾル中の硝酸第一セリウム濃度とゾルの相対濁度

PVP 濃度 —○—: 2.5×10^{-1} g/l, —△—: 3.75×10^{-1} g/l,
—□—: 5.0×10^{-1} g/l, —×—: 1.0 g/l

図9 PVP-臭化銀ゾル中の硝酸鉛濃度とゾルの相対濁度

PVP 濃度 —○—: 2.5×10^{-1} g/l, —△—: 3.75×10^{-1} g/l,
—□—: 5.0×10^{-1} g/l, —×—: 1.0 g/l

3.2 PVP の電気泳動

陽イオン活性剤を含む溶液中で PVP の電気泳動移動度は誤差範囲内で0にとどまり PVP の移動は認められなかった(図省略)。陰イオン活性剤を添加した場合の溶液中の活性剤濃度と PVP の電気泳動移動度を図10に示した。陰イオン活性剤中では PVP は負の移動度を示し, これは PVA の場合よりも大きい (PVA の約2倍)。

金属の硝酸塩を添加した場合の溶液中の電解質濃度と PVP の電気泳動移動度の関係を図11に示した。金属電解質中でも負の移動度を示し, PVA の場合より平均して 2×10^{-6} cm²/sec·V 程度大きい。

図10 PVP 溶液中の陰イオン活性剤濃度と PVP の電気泳動移動度

PVP 濃度 5 g/l
—○—: DBS, —△—: CS

図6 PVP-臭化銀ゾル中の金属電解質濃度とゾル粒子の ζ 電位

PVP 濃度 2.5×10^{-1} g/l
—○—: 硝酸アルミニウム, —△—: 硝酸第一セリウム, —□—: 硝酸鉛

図7 PVP-臭化銀ゾル中の硝酸アルミニウム濃度とゾルの相対濁度

PVP 濃度 —○—: 2.5×10^{-1} g/l, —△—: 3.75×10^{-1} g/l,
—□—: 5.0×10^{-1} g/l, —×—: 1.0 g/l

図 11 PVP 溶液中の金属電解質濃度と PVP の電気泳動移動度

PVP 濃度 5 g/l

—○—: 硝酸アルミニウム, —△—: 硝酸第一セリウム, —□—: 硝酸鉛

3.3 PVP 溶液の粘度

界面活性剤を含む PVP 溶液中の活性剤濃度と比粘度の関係を図 12 に示した。陽イオン活性剤では、粘度はほとんど変化なく、陰イオン活性剤では DBS のみ高い活性剤濃度で比粘度の値が大きくなる。CS は溶解度が小さく高い活性剤濃度の測定値は得られない。これらは PVA の場合とほぼ同じ傾向である。

金属の硝酸塩を含む PVP 溶液中の電解質濃度と比粘度の関係を図 13 に示した。いずれも電解質濃度の高いところで比粘度の

値は低下する。PVA の場合のように比粘度の増加はみられない。

4 考 察

4.1 界面活性剤の添加

PVP-臭化銀ゾルに界面活性剤を添加した場合、ゾル粒子の ζ 電位およびゾルの濁度の変化は前報¹⁾ PVA の場合とほとんど同じ傾向を示し、陽イオン活性剤では特に PVP と PVA の著しい差異は実験結果に認められなかった。PVP は PVA と同様、PVP 溶液の電気泳動、粘度測定から陽イオン活性剤は PVP 分子に吸着せず、PVP が希薄な場合のみ臭化銀粒子表面に吸着し粒子の ζ 電位を低下し粒子の凝集を促す。しかし活性剤濃度が非常に高くなれば吸着している PVP を排除し、しだいに活性剤のみによって臭化銀粒子表面をおおい、かえってゾルを安定化するが、これは臭化銀表面で PVP が PVA と同様強い力で吸着しているものではないと考えられる。

陰イオン活性剤の添加では活性剤イオンは臭化銀粒子表面に吸着されず PVP 分子に吸着されるが、これは電気泳動実験から PVA の場合よりも吸着量は多く(前報²⁾の方法によって計算すれば PVP 1 分子当り活性剤イオン 10 個程度吸着する) PVP 自身が高分子電解質の性質をもちゾルの凝析を妨げる。

4.2 金属電解質の添加

Eliassaf らの PVP と種々の共存するイオンとの吸着に関する研究³⁾によれば PVP は陽イオンよりも陰イオンを吸着しやすいことが報告されているが、本研究でも PVP は金属の硝酸塩の存在する溶液中で負の電気泳動度を示し、これは PVP が硝酸イオンを吸着し、PVP-臭化銀ゾル中では多価金属イオンの臭化銀ゾル粒子表面への吸着を妨げると思われる。ただし外部イオンに対するポリマーの保護作用はゾル粒子間の凝集を妨げるための吸着したポリマーの分子鎖長にも依存され、この点 PVA の場合と直接比較できない。

Matijević らによれば⁹⁾、ハロゲン化銀ゾル(ポリマーを含まない)の金属イオンによる凝析は、水和によって生じた金属の錯イオンがゾル粒子に吸着して起こるものとされているが、これらの吸着した錯イオンとポリマーの親和性がゾルの安定性を支配する一つの要因となることが考えられる。PVP は PVA の場合のようにゾルの濁度に明確な極大値が表われないが、この差異は前記の親和性となんらかの関連性があると思われる。また同じ 3 価のアルミニウムとセリウムイオンで、アルミニウムイオンの方が大きな濁度変化を与えるのはこの水和した金属イオンの構造が異なるためと考えられる。

界面活性剤を提供され研究についての助言を賜った東京農工大学北村愛夫助教授に深謝の意を表する。

図 12 PVP 溶液中の界面活性剤濃度と溶液の比粘度

PVP 濃度 5.0 g/l

陽イオン活性剤 —●—: TDBA, —▲—: CTA
陰イオン活性剤 —○—: DBS, —△—: CS

図 13 PVP 溶液中の金属電解質濃度と溶液の比粘度

PVP 濃度 5.0 g/l

—○—: 硝酸アルミニウム, —△—: 硝酸第一セリウム, —□—: 硝酸鉛

8) 杉浦正昭, 工化, 69, 489 (1966).

9) E. Matijević, G. E. Janauer, M. Kerker, *J. Colloid Sci.*, 19, 333 (1964).