

## ポリクロロプレンラテックスの粒子径測定法

小 河 原 謙 介  
 上 田 敬 一  
 福 田 三 寿  
 橋 本 勉  
 小 岩 成 次  
 森 下 延 男  
 吉 田 敏 郎

### On the Measurement of the Particle Size of Polychloroprene Latices

Kensuke Ogawara  
 Keiichi Ueda  
 Mitsutoshi Fukuda  
 Tsutomu Hashimoto  
 Seiji Koiwa  
 Nobuo Morishita  
 Toshiro Yoshida

The particle size and its distribution of latices seriously affect not only the colloidal properties but also the properties and the processabilities of polymer products. Therefore, an accurate and rapid measurement of the particle size is very important and indispensable at the stage of the manufacturing process. Various methods for measuring the particle size (Such as Electron Micrography method, Light Scattering method, and Soap Titration method) were tried, compared, and discussed in this report.

#### 1. はじめに

一般にラテックスの粒子径、粒子径分布は、そのコロイド的諸性質ばかりでなく、最終ラテックス製品の物性、加工性にも大きな影響をおよぼす。したがって、これらを正確かつ迅速に測定することは、ラテックスの製造上極めて重要なことである。今回は、ポリクロロプレンラテックスの粒子径測定法として、電子顕微鏡写真法、光散乱法、石鹼滴定法の三方法を取り上げ、これらを比較検討した結果について述べる。

#### 2. 実 験

##### 〔1〕試 料

種々の条件下で乳化重合し、粒子径、粒子径分布の異なると考えられる試料 a ~ d を測定試料とした。

##### 〔2〕各種測定法

それぞれの測定法について、その測定原理を簡単に紹介する。

##### (1) 電子顕微鏡写真法

シートメッシュ上に張ったコロジオン支持膜にポリクロロプレンラテックスを沈着固定し、電子顕微鏡で検鏡後、写真撮影を行う。得られた写真乾板を引き伸ばして印画し、これにより粒子径の測定を行う。

##### (2) 光散乱法

コロイド粒子径の光散乱において還元散乱光強度  $R(\theta)_v$  は、一般に、散乱角  $\theta$ 、相対屈折率  $m$ 、粒子の大きさ  $\alpha$  の関数となることが知られている。今回の測定には、単分散粒子系に対する Mie の理論<sup>1)</sup> を応用し<sup>2)</sup>、最初の極大を示す散乱角  $\theta_1$  と粒子径  $D$  は、

$$D/\lambda_m \cdot \sin(\theta_1/2) = 1.062 - 0.347m$$

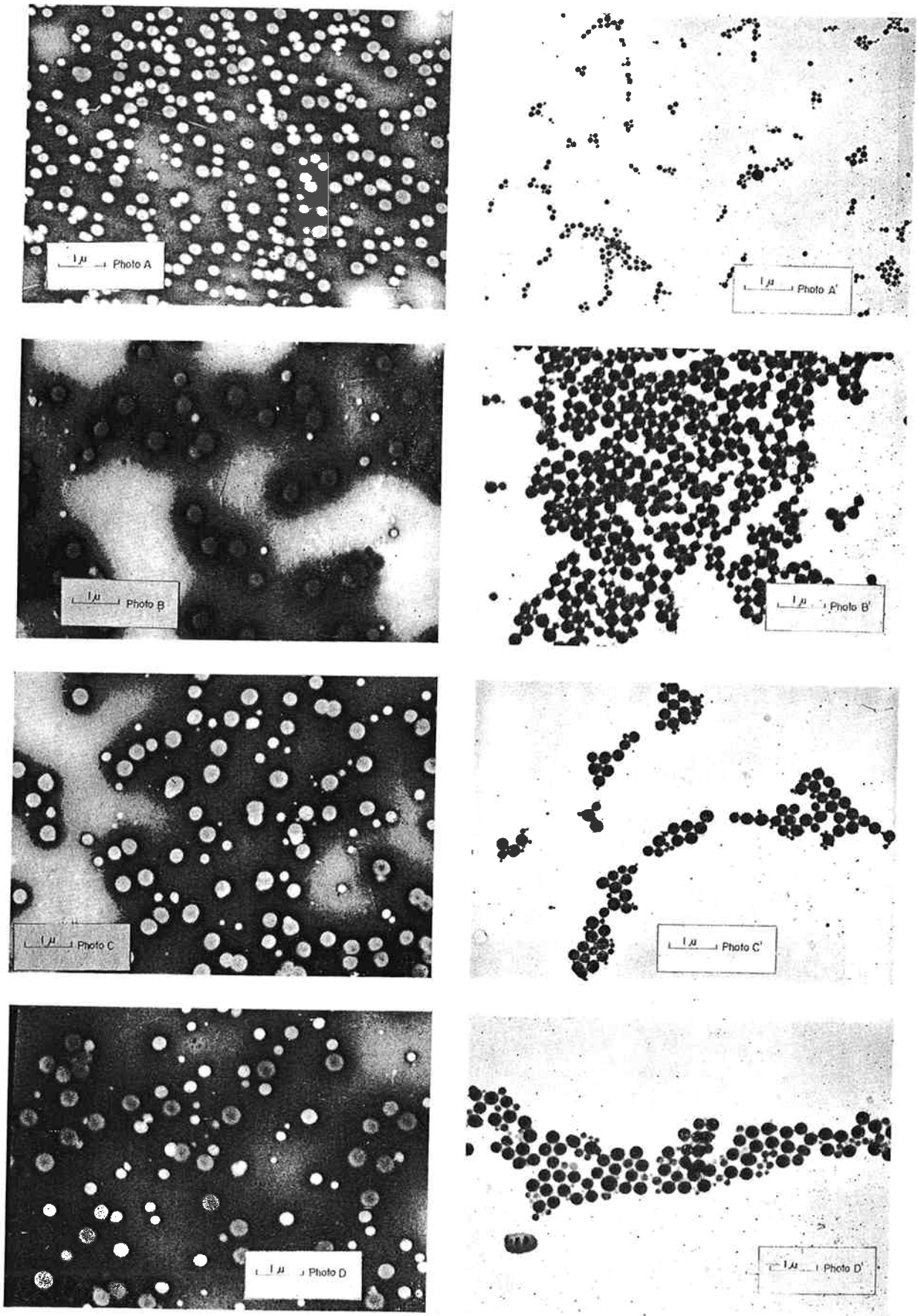


Fig. 1 Electron micrographs for several latices.

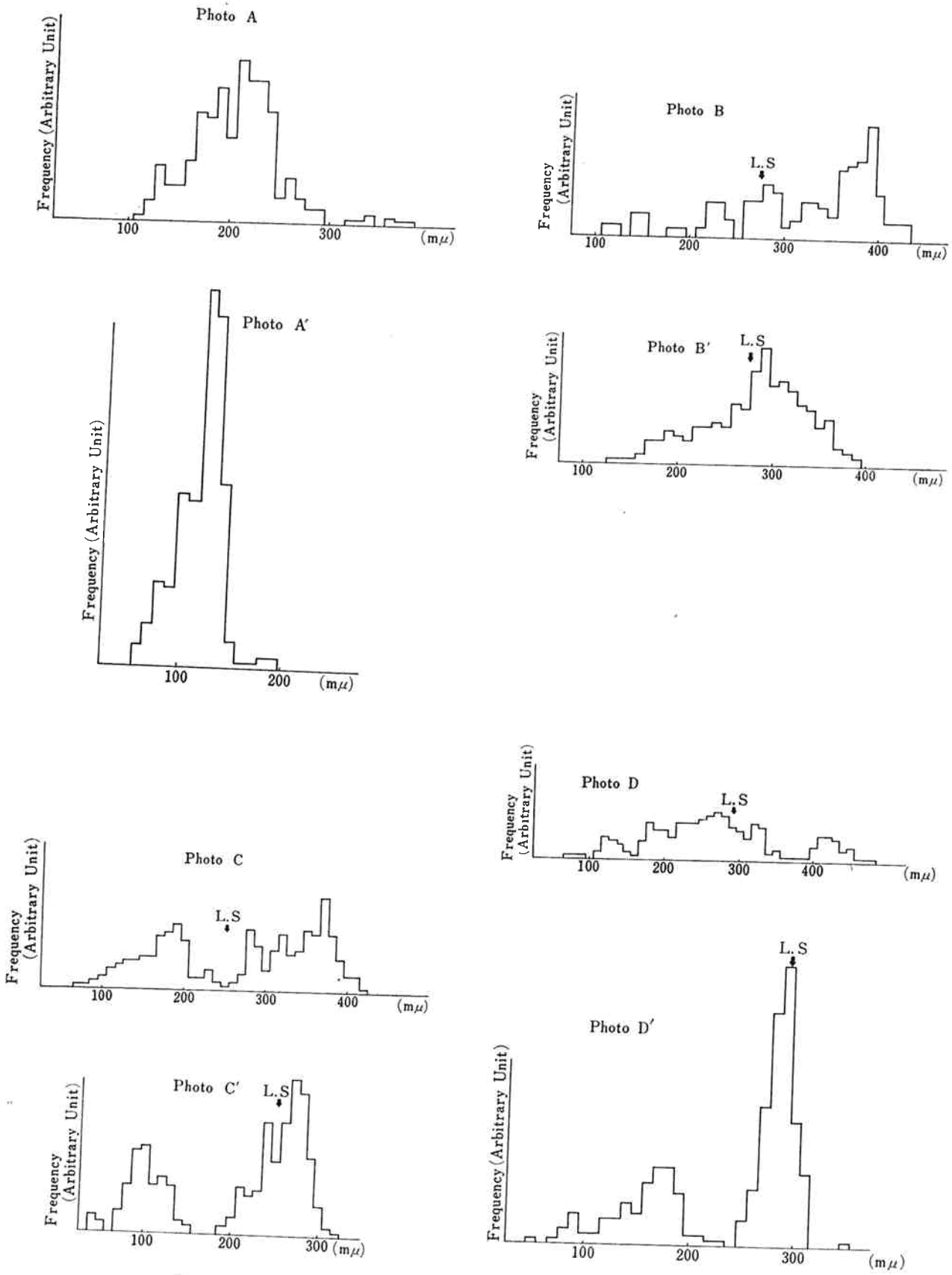


Fig. 2 The particle size distribution diagrams for several latices.

7  
 2  
 3  
 支前持まい

で与えられることが計算されているのでこれを使用した。なお、Dはラテックス濃度零に外挿された時の値である。

(3) 石鹼滴定法

重合直後のラテックスは、石鹼が臨界ミセル濃度に到達して、さらに石鹼を添加してゆけば、系の表面張力は変化してゆき、石鹼が臨界ミセル濃度に到達するとそれ以後いくら石鹼を加えても、もはや系の表面張力は変化しなくなることが知られている。重合前に添加した石鹼量を  $C_0$ 、臨界ミセル濃度に到るまでに加えた石鹼量を  $C_{c.m.c}$  とすれば、ラテックスの粒子径  $D_s$  は、

$$D_s = (6/S \cdot A) \cdot W / (C_0 + C_{c.m.c}) = (6/\rho \cdot A) \cdot W / C$$

で計算できる。(ρはラテックスの比重であり、Aは石鹼1g当りのラテックス表面での占有面積である。)

3. 結果と考察

各試料の電子顕微鏡写真を Fig 1 に示す。試料 a ~ d のポリクロプロレンラテックスをそのままコロジオン支持膜に固定して観察したものが、写真 A ~ D であり、前もって四酸化オスミウム処理し硬化してコロジオン支持膜に固定して観察したものが、写真 A' ~ D' である。また、Fig. 1 の写真 A ~ D, および写真 A' ~ D' を用いて、粒子径分布を示したのが Fig. 2 である。光散乱

法により得られる粒子径は、粒子径分布において最大頻度を示すところの粒子径を示すから併せて Fig. 2 に  $L_s^s$  の記号で示した。

ポリブタジエンなど、常温成膜性を有する軟らかいラテックスについては、試料の乾燥時に、ラテックスがコロジオン支持膜と融着して偏平になったり、ラテックス粒子間の相互融着が起ったりして、実際の粒子径より大きい粒子径を与える<sup>3)</sup>ことはよく知られているので、通常、前もって臭素付加など<sup>4) 5) 6)</sup>により粒子の硬化が行われる。今回のポリクロプロレンラテックスの場合もポリブタジエンラテックスなどと同様にラテックスの硬化を前もって行なった場合は信頼できる粒子径を測定できることが、Fig. 2 に示した光散乱法による結果からわかる。

つぎに、各試料の光散乱法による測定例を Fig. 3 に示した。今回光散乱に使用した波長は  $\lambda_m = 436m\mu$  であり、最大測定可能散乱角は  $150^\circ$  であったため、試料 a および電子顕微鏡写真法で観察された試料 b ~ d の小粒子群に対する知見は得られなかった。(  $150^\circ$  に最初の極大が現れれば、粒子径は  $210m\mu$  である。) また、試料 b ~ d の電子顕微鏡写真法で観察された大粒子径群は、  $500m\mu$  以下であったため、極大は1ヶ所で観察されただけであろう<sup>7)</sup>。

つぎに、各試料の石鹼滴定曲線を Fig. 4 に示す。今

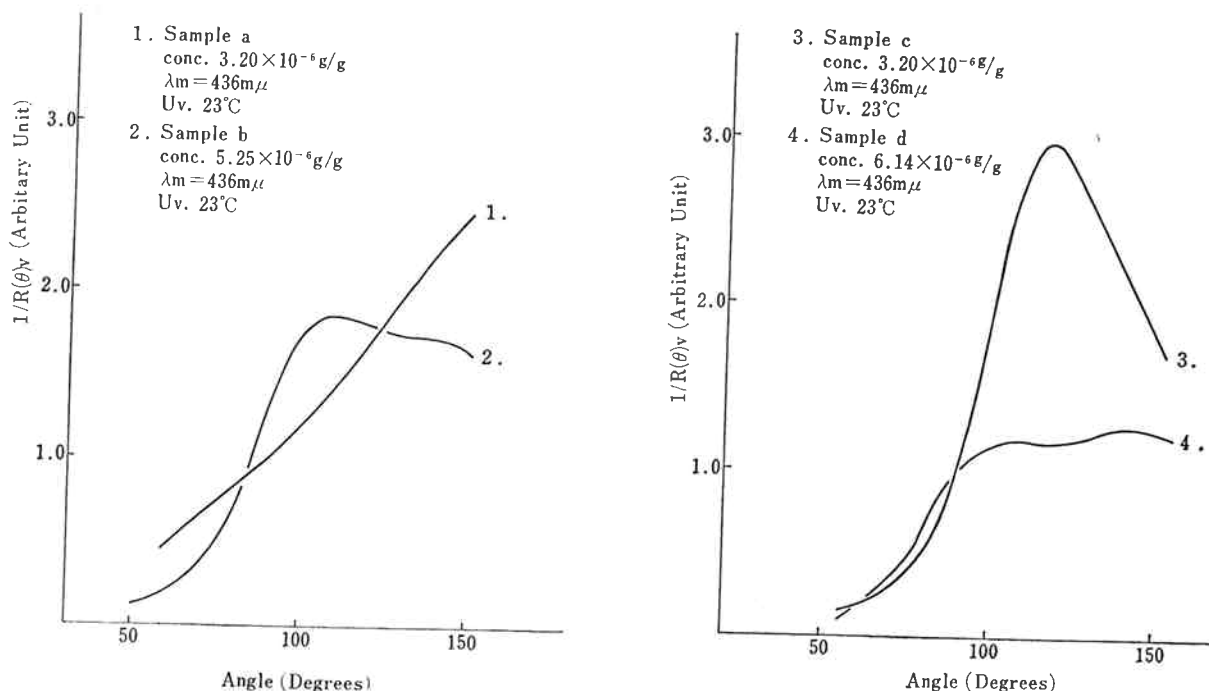


Fig. 3 Radiation diagrams for several latices

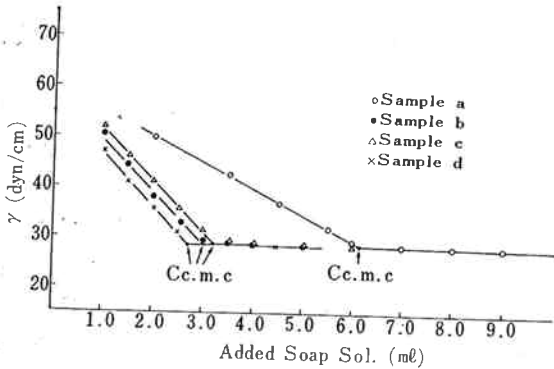


Fig. 4 Soap titration curves for several latices.

回の実験では、乳化重合の際使用したロジン石鹼を滴定に使用すると明瞭な表面張力変化が認められないため、強電解質であるドデシルベンゼンスルホン酸ソーダを滴定に使用した。また、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダは強電解質であるため、Cc.m.cの補正も行なった。石鹼滴定法による粒子径測定には、計算式からわかる様に石鹼1g当りのラテックス粒子表面での占有面積を他の方法により決定する必要がある。今回は試料aの電子顕微鏡写真Aを用いて、これを決定した。また、今回決定したドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ1g当りの占有面積はポリスチレンラテックス粒子表面での占有面積<sup>8)</sup>より約20%小さい値であった。石鹼滴定法による粒子径と比較のため電子顕微鏡写真法による面積平均粒子径をTable. 1に示す。ここで、試料aおよびbは石鹼滴

Table. 1 The surface average diameters given by the soap titration method for several latices. ( ) shows the diameter given by the electron micrography method.

Sample	Diameter (mμ)
a	170 (170)
b	260 (253)
c	295 (253)
d	330 (279)

定法と電子顕微鏡写真法による粒子径の値が良い一致を示しているが、試料cおよびdでは石鹼滴定法による粒子径の値が電子顕微鏡写真法による粒子径の値よりかな

り大きな値を示している。このことは、粒子径の増大による石鹼1g当りの占有面積の増大を示すものであり、今後石鹼滴定法による粒子径測定に当っては、予めこの補正項を調べておく必要があるものと考えられる。

#### 4. ま と め

筆者らは、ポリクロロブレンラテックスを用い、各種測定法を比較検討して来たが、以下各々の測定法について、その長所および短所を簡単にまとめ今後の指針としたい。

##### (1) 電子顕微鏡写真法

- 1) 粒子径一粒子径分布が得られる。したがって、各種平均粒子径の算出が可能である。
- 2) 測定精度を上げるためには、多数の写真が必要である。
- 3) 試料の作成に注意を要する。

##### (2) 光散乱法

- 1) 精度の良い測定が可能である。
- 2) 一般に粒子径分布が求まらない。
- 3) 測定が繁雑である。

##### (3) 石鹼滴定法

- 1) 測定が最も簡易である。
- 2) 石鹼分子の占有面積を決定するため、標準試料を必要とする。
- 3) 粒子径分布が求まらない。

#### 文 献

- 1) G. Mie; *Ann. d. Physik.*, **25**, 377 (1908).
- 2) S. H. Maron, M. E. Elder; *Colloid Sci.*, **18**, 107 (1963).
- 3) E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff; *J. Colloid Sci.*, **14**, 543 (1959).
- 4) W. E. Brown; *J. Appl. Phys.*, **18**, 237 (1947).
- 5) E. A. Willson, et al; *J. Phys & Colloid Chem.*, **53**, 357 (1949).
- 6) S. H. Maron, et al; *J. Appl. Phys.*, **23**, 900 (1952).
- 7) M. Nakagaki, W. Heller; *J. Chem. Phys.*, **32**, 835 (1960).
- 8) 三浦重義; “工化”, **64**, 412 (1961).