

# 界面電氣的相互作用に及ぼす乳化剤の影響

栗 田 雄 次  
古 川 博 章  
今 浜 敏 信  
藤 木 時 男

## The Effect of Emulsifier on Electric Double Layer

Yuji KURITA  
Hiroaki FURUKAWA  
Toshinobu IMAHAMA  
Tokio FUJIKI

In a previous paper, we have made it clear that the flow behavior of the PVC plastisol is closely associated with the electric double layer on the surface of particles. Now the effect of the concentration of emulsifier on the electric double layer has been examined.  $\zeta$ -Potential is found to decrease and Debye length to increase, as the concentration of emulsifier increases. This phenomenon is discussed using a model where the molecules of emulsifier are adsorbed in a multilayer form on the surface of PVC particles.

### 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>では、ペーストゾルの流動特性に関し界面電氣的相互作用の観点から解析を試み、ゾル粘度の電気二重層の厚み依存性について明らかにした。本知見は、界面電氣的相互作用によりペーストゾルの流動特性をコントロールできる可能性を示唆しており、本相互作用の決定因子を明らかとすることは工業的観点からも非常に重要な問題である。しかし、この点についてはレジンあるいはゾル中のイオン性物質が関与していると推論されるにすぎない<sup>2)</sup>。

本報では、界面電氣的相互作用の決定因子について、レジン中に多量に存在するイオン性物質である乳化剤に着目し、乳化剤濃度と界面電氣的相互作用との関係について検討を試みた。

### 2. 試料調製及び実験

#### (1) 試料

測定に用いた試料を Table 1 に示す。試料調製に用

いたベースラテックスは乳化剤ラウリル硫酸ナトリウム (SLS) を用い、シード重合により得たものである。また、ラテックス重合時に用いたシード中には、乳化剤ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの他、緩衝剤、禁止剤、活性化剤等が含まれており、これらはラテックス全体とした場合 0.05 phm 程度の濃度である。

本測定に用いた試料は、このラテックスをベースに以下 A, B 2 種類の処方を行って調製した。

Table 1 Sample of PVC particles

group	No.	Na content (ppm)
A	1	120
	2	390
B	0	640
	1	940
	2	1330

A group: EtOH washed

B group: added SLS

## Aグループ (2サンプル)

ベースラテックスをスプレードライヤを用い 190°C で乾燥し、さらにエタノール洗浄によって乳化剤を除去後、二昼夜真空乾燥し、粉碎したものである。エタノール洗浄は、ベースラテックスを乾燥して得られたレジンの、30%エタノール懸濁液を 80°C で、それぞれ2時間 (A-2)、8時間 (A-1) 還流し、冷却後さらに数回エタノール添加、攪拌、上澄み液の除去の操作を繰り返すことにより行った。

## Bグループ (3サンプル)

ベースラテックスに SLS を適量添加し、スプレードライヤを用い 190°C で乾燥後、粉碎したものである。

また、これら試料中の乳化剤濃度の目安として、乳化剤末端の Na 原子を原子吸光法により決定した。結果を Table 1 に示す。

## (2) ζ 電位測定及びイオン濃度測定

ζ 電位測定及びイオン濃度測定については、前報<sup>1)</sup>を参照願いたい。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に、2 [1] 項に述べた方法により調製した各試料の ζ 電位とレジンの Na (乳化剤) 濃度との関係を示す。ζ 電位とレジンの Na (乳化剤) 濃度との関係において、試料グループ A, B 間で、不連続性が見られた。この不連続性は、試料グループ A, B 間の調製法の違いにより見られたものと考えられる。また、試料グループ A, B 共に、レジンの Na (乳化剤) 濃度が増加す

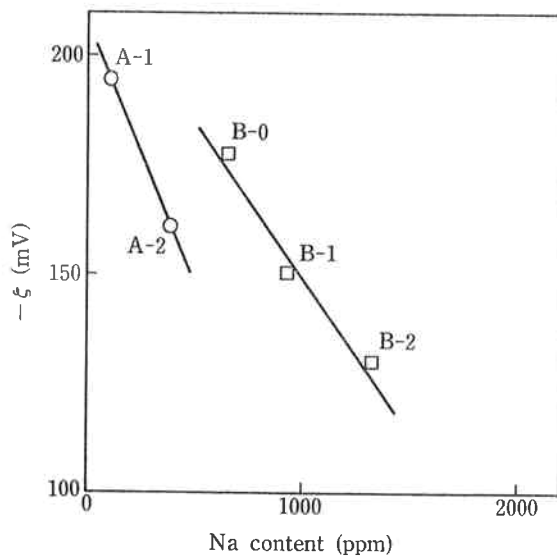


Fig. 1 Dependence of ζ potential of Na content  
○ : A group, □ : B group

ると ζ 電位は増加 (ζ 電位の絶対値は減少) する傾向を示している。

一般に水系では、乳化剤や界面活性剤等の添加塩濃度の増加に伴う ζ 電位の減少あるいは増加現象は、媒体中のイオン濃度増加に伴う表面電荷の遮蔽効果の増大として説明される<sup>3)</sup>。一方、ペーストゾル系では乳化剤の DOP (媒体) に対する溶解量は極微量 (1 ppm 以下) であるため、イオン濃度増加に伴う表面電荷の遮蔽では十分に説明できない。むしろ、レジンの Na (乳化剤) 濃度の増加に伴い、粒子表面にある解離基のイオン化が抑制されると考える方が妥当であろう。

Fig. 2 に、ゾル上澄み液中の全陽イオン濃度  $n$  とレジンの Na 濃度との関係を、Fig. 3 は、上澄み液中の全陽イオン濃度より求めた電気二重層の厚み  $1/\kappa$  とレジンの Na 濃度との関係を示す。ここで、電気二重層の厚み  $1/\kappa$  は前報<sup>1)</sup>と同様次元モデル近似式を用いて求めた。

Fig. 2, Fig. 3 から、Fig. 1 同様試料グループ A, B 間で不連続性が見られた。また、試料グループ A, B 共レジンの Na (乳化剤) 濃度が増加すると、ゾル中の全陽イオン濃度  $n$  は減少し、したがって電気二重層の厚み  $1/\kappa$  は増加する傾向にあることがわかる。

ゾル上澄み液中の全陽イオン濃度  $n$  は、

- 1) 粒子表面に吸着している乳化剤の解離によって生成した  $\text{Na}^+$  イオン
- 2) 粒子から、DOP (媒体) 中へ流出した乳化剤分子の解離により生成した  $\text{Na}^+$  イオン
- 3) 水分子が解離して生成した  $\text{H}^+$  イオン
- 4) その他の不純物の解離によって生成した陽イオンの総和として与えられる。ここで、3) の  $\text{H}^+$  イオンは、ゾル中の水分量を前報と同様にカールフィッシャー法で求めた結果、約 600 ppm で一定であったことから

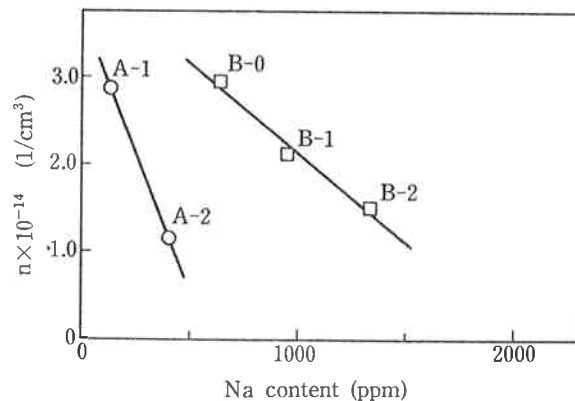


Fig. 2 The plot of cation concentration  $n$  vs. Na concentration  
○ : A group, □ : B group

陽イオン濃度の変化にはあまり寄与しない。また、4)の寄与についても不純物の濃度は全試料を通じて極微量かつ一定であると考えられるため、 $H^+$  イオン同様に無視できる。さらに、2)の寄与が大とすればレジン中の乳化剤 (Na) 濃度が増加することにより、DOP 中へ溶解する乳化剤の量が極わずかではあるが増加するためイオン濃度は増加するか、あるいは乳化剤の溶解量が飽和状態に達しているとすればイオン濃度は変化しないことになり、これは Fig. 2 のレジン中の Na (乳化剤) 濃度の増加に伴うゾル中の全陽イオン濃度の減少傾向と相反する。一方、Fig. 1 の  $\zeta$  電位とレジン中の Na (乳化剤) 濃度との関係について述べたように、レジン中の Na (乳化剤) 濃度が増加すると、何らかの効果により粒子表面にある乳化剤末端の解離基のイオン化が抑制されると考え、この効果と、1)の寄与を合わせて考えると、レジン中の Na (乳化剤) 濃度が増加すると、 $Na^+$  イオン濃度は減少すると考えられ、Fig. 2 の傾向を説明できる。

次に Fig. 1, 2 より導かれる、粒子表面にある乳化剤末端の解離基のイオン化が抑制される原因について、粒子表面への乳化剤の吸着という観点から考察を試みた。

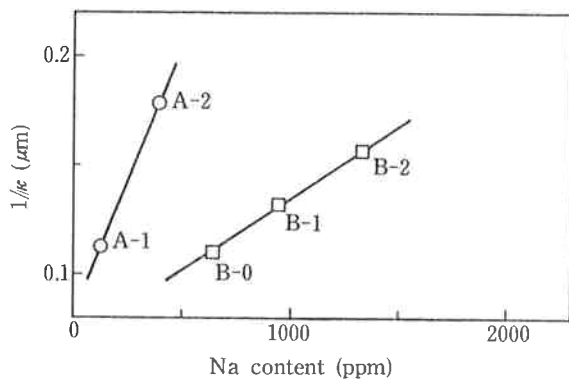


Fig. 3 The plot of Debye length  $1/\kappa$  vs. Na concentration  
○ : A group, □ : B group

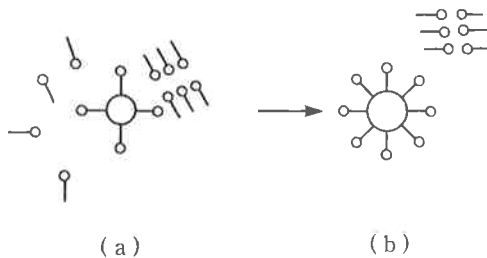


Fig. 4 Schematic representation of adsorption of emulsifier on PVC particle

まず、乳化重合によって得られたラテックスが比較的長期間凝集せず、安定な理由として粒子表面への乳化剤の吸着、解離による界面電氣的な相互作用による効果があることは周知の事実である。また水系の場合、乳化剤分子は親水基を外側へ向けた状態で粒子表面に吸着していると考えられる<sup>4)</sup> (Fig. 4)。

さらに、今回試料調製に用いたベースラテックス懸濁液は泡立ちやすいことから、かなりの乳化剤が粒子に吸着せず残っていることもわかる。以後、このラテックス中で粒子に吸着せず残っている乳化剤を「フリーな乳化剤分子」と呼ぶことにする。このラテックスを乾燥させるとフリーな乳化剤分子は粒子表面に吸着される。この時、フリーな乳化剤分子と、先に粒子表面に吸着している乳化剤分子とは親水基どうしが向かい合ったような状態で吸着し、粒子表面で多分子層を形成している分子があることは十分に考えられる (Fig. 5)。

さらに、このような吸着状態にある乳化剤分子は、フリーな乳化剤の濃度がより高いラテックスを乾燥して得られた試料程増加するであろう。

ここで、このような親水基どうしが向かい合った状態で吸着している乳化剤分子は、非水溶媒である DOP 中ではイオン化が抑制されるとすれば、フリーな乳化剤濃度がより高いラテックスを乾燥して得られた試料を

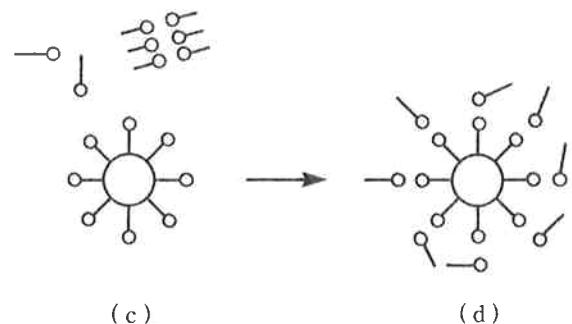
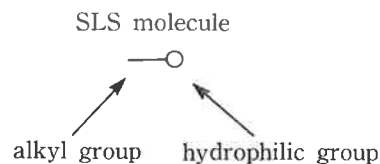


Fig. 5 Schematic representation of adsorption of free emulsifier on PVC particle



DOP 中へ再分散させた場合、フリーな乳化剤濃度の低いラテックスから得られた試料に比べ、DOP 媒体中での粒子の表面電荷（の絶対値）及び  $\text{Na}^+$  イオン濃度は減少する傾向を示すことになる。さらに、フリーな乳化剤の濃度の増加が、今回用いた試料中の  $\text{Na}$ （乳化剤）濃度の増加と対応しているとすれば（この仮定は B グループの試料については正しい）、レジン中の乳化剤濃度が増加すると粒子表面に形成される親水基どうしが吸着した状態の乳化剤が増加し、したがってイオン化が抑制される乳化剤分子が増加することになり、結果として、 $\zeta$  電位は増加（絶対値は減少）し、かつゾル中の  $\text{Na}^+$  イオン濃度は減少することになる。

今回提示した、乳化剤の粒子への多分子層吸着モデルにより、Fig. 1, 2 の傾向は先述したように十分に説明できる。しかしながら、提示したモデルのような親水基どうしが吸着した乳化剤層のイオン化が DOP 中で抑制される現象が、現在のところ説明しきれない。

#### 4. 結 語

本研究では、ペーストゾルの流動特性の支配因子の一

つである界面電氣的相互作用の決定因子について、レジン中の乳化剤に着目し検討を行った。

検討の結果、同一調製法によって得られた試料の場合、レジン中の乳化剤濃度が増加すると、

- 1)  $\zeta$  電位は減少する
- 2) 電気二重層の厚みは増加する

傾向にあることが明らかとなった。また、この傾向を粒子表面での「乳化剤分子の多分子層吸着モデル」を提示し考察した。

#### 文 献

- 1) Y. Kurita, H. Furukawa, et al; “東曹研究報告” 同号前報
- 2) J. G. Brodnyan, E. L. Kelley.; *J. Colloid Sci.*, **20**, 7 (1965)
- 3) 北原, 渡辺; “界面電気現象”, 共立出版 (1978)
- 4) G. Butters; “PARTICULATE NATURE OF PVC”, APPLIED SCIENCE PUBLISHERS LTD., 1982, P-33