

ポリエチレン・ポリスチレンおよびポリプロピレンの流動電位(第2報)

| | |
|----------------|---|
| その他(別言語等)のタイトル | The Streaming Potential of Polyethylene, Polystyrene and Polypropylene (Report 2) |
| 著者 | 小松 藤男, 八幡 壽雄, 東海林 幸義, 荒 英樹 |
| 雑誌名 | 室蘭工業大学研究報告. 理工編 |
| 巻 | 6 |
| 号 | 3 |
| ページ | 725-731 |
| 発行年 | 1969-07-15 |
| URL | http://hdl.handle.net/10258/3457 |

ポリエチレン・ポリスチレンおよび ポリプロピレンの流動電位 (第2報)

小松 藤男・八幡 寿雄
東海林幸義・荒 英樹

The Streaming Potential of Polyethylene, Polystyrene and Polypropylene (Report II)

Fujio Komatsu, Toshio Yahata, Yukiyooshi Shyoji
and Hideki Ara

Abstract

In this paper, we report the results of some measurements on the streaming potential of polyethylene (P.E), Polystyrene (P.S), and Polypropylene (P.P) in acetone solutions.

The streaming potential values of P.E, P.S, and P.P in deionization water vary with time, and this variation has already been given in Report I.

The time measured varies with concentrations of acetone solutions until the streaming potential values of P.E, P.S, and P.P in acetone solutions become constant. The streaming potential value of P.E is fixed 6 hours after immersing the P.E in 100% acetone solution, 3 hours in 80% acetone solution, and 1 hour in 50% acetone solution.

As for the P.P, it shows nearly the same results as the P.E. On the other hand, the P.S shows the different results from both the P.E and the P.P.

I. 緒 言

固体を溶媒に浸漬した場合に生ずる ζ-電位と吸着、または水和作用との間には密接な関係¹⁾があることから、著者らは前報²⁾において、ポリエチレン、ポリスチレンについての ζ-電位と親水性、および疎水性との関係について報告を行なった。

本報においては、ポリエチレン、ポリスチレンおよびポリプロピレンをアセトン溶液中に浸漬した場合の流動電位を求めた結果を報告する。

II. 実験装置と方法

1. 実験装置

流動電位測定装置は、第1報²⁾において使用した装置を用いた。

2. 試 料

原試料として下記のものを用いた。これらの形状はすべて米粒状のものであった。

- i) ポリエチレン。平均分子量 22,000, 38,000
- ii) ポリスチレン。平均分子量 51,000, 67,000
- iii) ポリプロピレン。平均分子量 70,000, 160,000

上記の原試料の各々について、繊維および細粒に砕いたものを作製し、実験試料に供した。有機溶媒として使用したアセトンは、市販のものを蒸溜して用い、純水は、水道水をイオン交換樹脂塔を通過させた後、これを蒸溜装置で蒸溜したものを使用し、アセトンとの混合は重量比で行なった。

A. 試料 ㉓： 原試料を温度 220~290°C で加熱熔融し、室温でノズルより引き出して繊維状とした。この繊維は平均径 0.2 mm で、これを約 5 mm の長さに切って使用した。

B. 試料 ㉔： 原試料を窒素ガスで置換されたフラスコ中で、温度 310~320°C で熔融したものを、温度 10°C の水中にて急冷し、これを平均径約 1 mm の細粒に砕いたものを使用した。

3. 洗 浄

試料 ㉓ および試料 ㉔ はそれぞれエタノールで洗浄し、ついで純水で再度洗浄後、減圧乾燥器で温度 75°C, 10 時間乾燥させたものをセルに充填し、測定を行なった。

4. 密 度

空気比重計 (東芝ベックマン製) によって求めた密度を、表-1 に示す。

表-1 各種試料の密度

| 原 試 料 加 工 試 料 | P.E 22,000 | P.E 38,000 | P.S 51,000 | P.S 67,000 | P.P 70,000 | P.P 160,000 |
|------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| 試 料 ㉓ 密 度 | 0.945 | 0.940 | 1.089 | 1.057 | 0.923 | 0.926 |
| 試 料 ㉔ 密 度 | 0.917 | 0.925 | 1.030 | 1.049 | 0.905 | 0.904 |

5. ζ-電 位

流動電位から ζ-電位を算出するのに、Helmholtz-Smoluchowsky の式³⁾ を用いた。

$$E = \frac{P\zeta D}{4\pi\eta K_s}$$

E : 流動電位 (mV)

ζ : 界面動電位 (mV)

P : 液体を流す圧力 (cmHg)

K_s : 電極間の比電導度 (mho)

D ³⁾: 液体の誘電率

η ⁴⁾: 液体の粘性係数 (cp)

6. 膨 潤 度

流動電位測定後の試料 (20°C の溶液中に 6 時間浸漬したもの) をすみやかに水洗を行な

い、濾紙にはさんで軽く圧し、表面の水分を除去してその試料の重量を秤量し、ついで減圧乾燥器で温度 75°C, 24 時間乾燥し、その乾燥試料を秤量し、次式により膨潤度を算出した。

$$\text{膨潤度} = \text{膨潤試料重量} / \text{乾燥試料重量}$$

III. 実験結果

流動電位と静水圧の比が一定値となるためには、セルに詰める試料の量が問題となるので各々の試料につき、セルに詰める試料の量を変えて、 E/P の値を測定した結果を、図-1, 2, 3 に示す。セルは第1報で報告したものを使用し、純水を用いて測定した。

この図からわかるように、ある充填量範囲で、流動電位がほぼ一定値を示している所がある。また実際に、セルに試料を詰めた場合、0.6 g 以下では試料はセル内を溶液を流動させるごとに浮遊の状態で移動し電位がばらついた。また、1.0 g 以上詰めた場合には試料間に溶液の浸透しない空間、すなわち気泡の存在が認められやはり電位がばらついた。このため、ポリエ

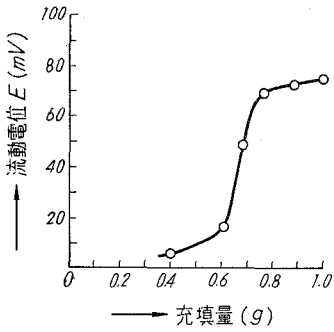


図-1 充填量と流動電位の関係 (ポリエチレン 22,000)

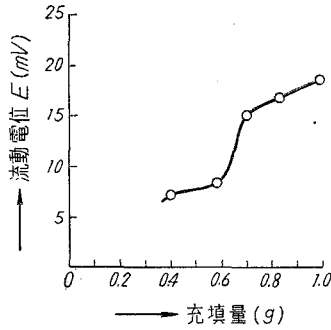


図-2 充填量と流動電位の関係 (ポリスチレン 51,000)

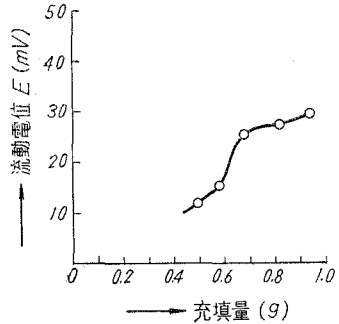


図-3 充填量と流動電位の関係 (ポリプロピレン 70,000)

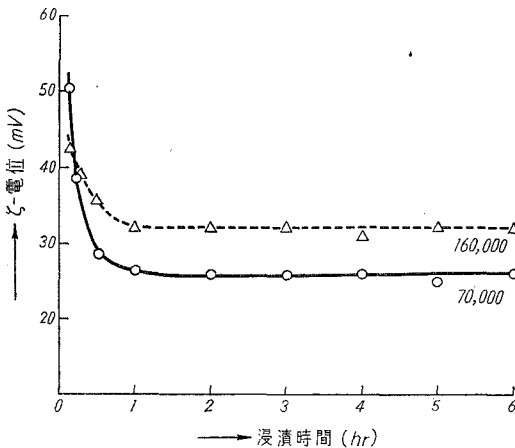


図-4 ポリプロピレン試料 (a) の ζ -電位の時間的变化

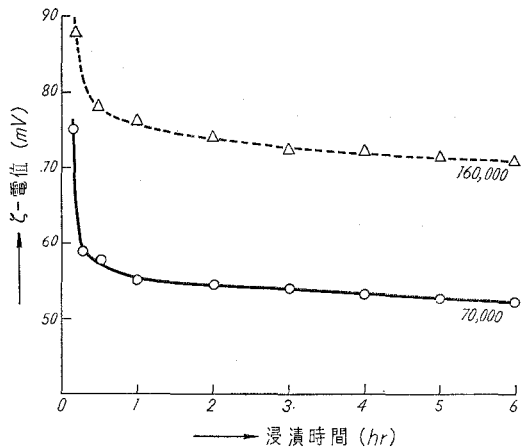


図-5 ポリプロピレン試料 (b) の ζ -電位の時間的变化

表—2 純水と水和容量および膨潤度

| 試料 | 種類 | ζ_0 (mV) | ζ_∞ (mV) | $ \zeta_0 - \zeta_\infty $ | 膨潤度 |
|-----------------------|----|-------------------|------------------------|----------------------------|-------|
| Polypropylene 70,000 | ㉑ | 53.0 | 26.0 | 27.0 | 1.062 |
| | ㉒ | 75.0 | 52.5 | 22.5 | 1.088 |
| Polypropylene 160,000 | ㉑ | 42.8 | 32.4 | 10.4 | 1.070 |
| | ㉒ | 95.5 | 71.0 | 24.5 | 1.077 |

表—3 アセトン溶液と水和容量および膨潤度

| 試料 | アセトン溶液 (%) | ζ_0 (mV) | ζ_∞ (mV) | $ \zeta_0 - \zeta_\infty $ | 膨潤度 |
|-------------------------|---------------|-------------------|------------------------|----------------------------|-------|
| Polyethylene 22,000 ㉑ | 100 | 3.2 | 1.9 | 1.3 | 1.011 |
| | 80 | 1.8 | 1.3 | 0.5 | 1.055 |
| | 50 | 7.9 | 6.0 | 1.9 | 1.012 |
| Polyethylene 22,000 ㉒ | 100 | 3.4 | 1.4 | 2.0 | 1.022 |
| | 80 | 2.7 | 1.7 | 1.0 | 1.064 |
| Polyethylene 38,000 ㉑ | 100 | 8.4 | 2.3 | 6.1 | 1.015 |
| | 80 | 0.4 | 0.7 | 0.3 | 1.042 |
| | 50 | 5.0 | 3.3 | 1.7 | 1.011 |
| Polyethylene 38,000 ㉒ | 100 | 3.0 | 0.8 | 2.2 | 1.010 |
| | 50 | 4.5 | 1.2 | 3.3 | 1.052 |
| Polystyrene 51,000 ㉑ | 80 | 2.2 | 0.4 | 1.8 | 1.095 |
| | 50 | 3.9 | 2.2 | 1.7 | 1.045 |
| Polystyrene 51,000 ㉒ | 80 | 3.2 | 4.5 | 1.3 | 1.086 |
| | 50 | 7.6 | 6.5 | 1.1 | 1.045 |
| Polystyrene 67,000 ㉑ | 80 | 3.8 | 3.4 | 0.4 | 1.090 |
| | 50 | 4.0 | 2.8 | 1.2 | 1.048 |
| Polystyrene 67,000 ㉒ | 50 | 6.9 | 5.3 | 1.6 | 1.059 |
| Polypropylene 70,000 ㉑ | 100 | 5.1 | 1.7 | 3.4 | 1.008 |
| | 80 | 2.5 | 1.8 | 0.7 | 1.043 |
| | 50 | 5.6 | 4.2 | 1.4 | 1.050 |
| Polypropylene 70,000 ㉒ | 100 | 5.0 | 4.2 | 0.8 | 1.011 |
| | 50 | 7.4 | 7.3 | 0.1 | 1.085 |
| Polypropylene 160,000 ㉑ | 100 | 3.6 | 2.2 | 1.4 | 1.045 |
| | 80 | 2.0 | 1.5 | 0.5 | 1.056 |
| | 50 | 6.1 | 5.3 | 0.8 | 1.059 |
| Polypropylene 160,000 ㉒ | 100 | 46.8 | 38.5 | 8.3 | 1.045 |
| | 50 | 12.1 | 12.0 | 0.1 | 1.052 |

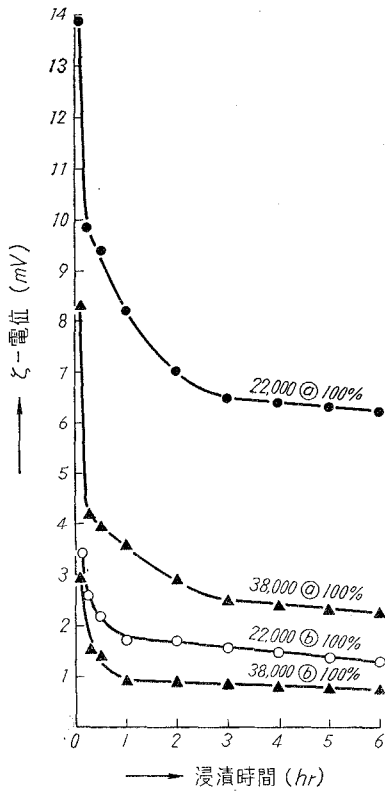


図-6 ポリエチレンの ζ-電位

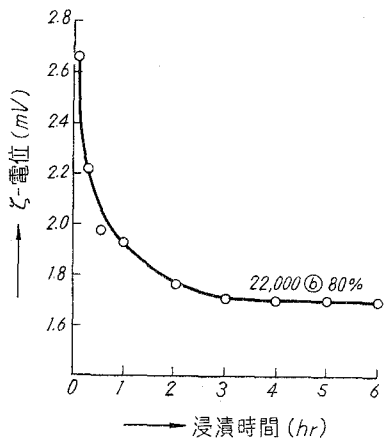


図-7 ポリエチレンの ζ-電位

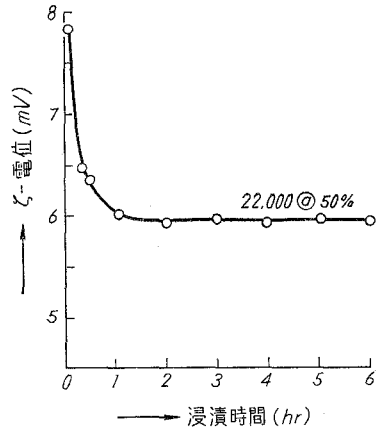


図-8 ポリエチレンの ζ-電位

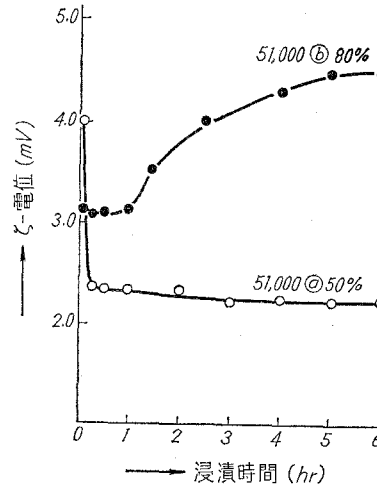


図-9 ポリスチレンの ζ-電位

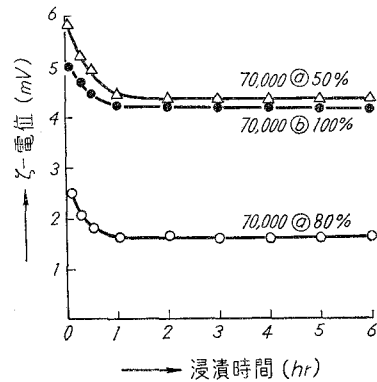


図-10 ポリプロピレンの ζ-電位

チレンでは 0.8 g, ポリスチレン, ポリプロピレンは 0.7 g を最適充填量とした。

ポリプロピレンの試料について, 純水による ζ -電位と時間の関係を, 図-4, 5 に示す。この図からわかるように, ポリプロピレンでは ζ -電位がほぼ一定値を示すようになる迄に要する時間は約 1 時間位であった。この試料の水和容量と膨潤度を, 表-2 に示す。

表-2 の記号 ζ_0 は試料を溶液中に浸漬した瞬間の電位であるが, 本研究においては, 測定開始は溶液を流して後, セル内の気泡を除く作業のために, 5 分後または 7 分後に行なったため, この時の測定値を ζ_0 とした。曲線を外挿して ζ_0 を求めることもできるのであるが, 実際に 図-4, 5 からわかるように, この曲線からは外挿値を求めることは困難であった。 ζ_∞ は 6 時間後の電位の値とし, 水和容量¹⁾を $|\zeta_0 - \zeta_\infty|$ とした。

表-3 は各試料のアセトン溶液における水和容量と膨潤度を示したものである。この表中で, たとえばポリスチレン 51,000 ①のように ζ_∞ の値が ζ_0 より大きく得られているものがあるが, これは, 図-9 に示されるように時間が経過するにつれて, ζ -電位が大きくなってきたための値で, 一般に 図-4, 5, 6, 7, 8, 10 に示されるような曲線と異なった曲線が得られた。

図-6, 7, 8 はポリエチレンのアセトン溶液における ζ -電位を時間の経過と共にプロットしたものである。同様に 図-9 および 図-10 はそれぞれポリスチレンおよびポリプロピレンの曲線を示したものである。

図-6 からわかるようにポリエチレンをアセトン 100% 溶液に浸漬した場合 ζ -電位は浸漬直後から約 2 時間位の所迄は急激に減少し, その後徐々に ζ -電位は低下し約 6 時間で一定値を示している。図-7 に示されるようにアセトン 80% 溶液の場合には約 3 時間で ζ_∞ 値が得られ, 図-5 からはアセトン 50% 溶液で ζ_∞ 値は約 1 時間で得られることが示されている。これらの図において, 他の試料についての曲線を表示しなかったのは曲線が同一範囲内に輻輳しているため省略した。

図-9 に示されるポリスチレンの場合, アセトン 100% 溶液のものについては, 試料が溶解し測定不可能であった。アセトン 80% 溶液においては, 約 6 時間後において ζ -電位は減少し始めたが, 他の試料と比較のため 6 時間経過後の ζ -電位を ζ_∞ の値とした。50% 溶液の場合には一般に示される曲線が得られた。

図-10 に示されるポリプロピレンの場合, 曲線の形状はポリエチレンのそれとほぼ類似しているが, ζ -電位が一定値を示す時間は溶液濃度にあまり左右されずに約 1~2 時間程度であった。

IV. 考 察

ポリプロピレンを純水に浸漬した場合, ζ_∞ 値を比較してみると, 分子量の高い試料が ζ_∞ 値は高く, 試料 ⑥ すなわち, 密度の低いものが ζ_∞ 値は高い。また膨潤度を比較すると, ζ_∞

値の高い試料が膨潤度大で、かつまた密度の低い試料は膨潤度も大であった。すなわち、同一分子量の試料にあっては、 ζ_{∞} 値の高い試料は密度低く膨潤度大であった。しかし、水和容量値からは結論を得ることは困難であり、今後の研究課題である。

ポリエチレン、ポリプロピレンをアセトン溶液に浸漬した場合の、 ζ -電位の時間的な変化を検討すると、 ζ -電位が一定値を示す時間において吸湿平衡に到達したとみなされる。試料④に比較して、密度の低い試料⑤においては、 ζ -電位が一定値を示すのに若干遅れていることが認められた。

勿論、試料④は繊維状で、試料⑤は粒状であるが、試料⑤は試料④よりもミセル間膨潤に近い傾向を示し、膨潤度も僅かにではあるが、同一溶液濃度においては大きくなっていることが認められた。このことから、ミセル構造を持つ高分子物質を繊維状にすることにより、結晶化度を高めた場合には、遊離面におけるミセル力が飽和され、界面エネルギーが減少し、吸着力も減少する結果となる。

ポリスチレンについては、アセトン80%溶液に浸漬した場合、 ζ -電位が時間と共に上昇して行き、相当の時間経過後はまた減少してきたが、これは最初に溶媒和作用の進行と共に溶媒和層が拡大しつつあるためであり、その後試料表面の溶解により表面積が減少し、それと共に溶媒和層も減少し、電位が低下してきたものと考えられる。このことは、ポリスチレンのアセトン80%溶液の膨潤度が比較的大であることから、また、長時間セルの中に試料を浸漬して置くと試料の体積が減じてくることからこの結果を裏づけている。

全般的に膨潤度と水和容量を比較してみると、はっきりとした考察は今後の研究にまたねばならないが、有機溶媒を使用した場合、特に蒸気圧の低い揮発性の液体の場合の膨潤度は、測定の際に誤差を生じ易いのでこれまた改良を計画中である。

終に、本研究の諸測定に御援助をいただいた荒井雅行技官に謝意を表す。

(昭和44年4月3日 日本化学会第22年会で発表) (昭和44年4月30日受理)

文 献

- 1) 金丸 競: 工化誌, **12**, 169 (1936).
金丸 競: 工化誌, **39**, 517 (1963).
- 2) 小松藤男: 室工大研報, **6**, 61 (1967).
- 3) M. Smoluchowsky: Phys, Z. **9**, 529 (1905).
- 4) International Critical Table: **V**, 10.