ポリビニルピリジン四級塩のカオリン懸濁液 に対する凝集効果

木村 誓・芹田 元・村井幸一・高橋幸男

秋田大学鉱山学部燃料化学科（秋田市手形学園町 1-1）

Flocculation Effect to Kaolin Suspension of Quaternary Poly-(2- or 4-vinylpyridine)

Chikai KIMURA, Hajime SERITA, Kōichi MURAI, and Yukio TAKAHASHI

Department of Fuel Chemistry, Mining College, Akita University
(1-1 Gakuen-chō, Tegata, Akita-shi)

Various quaternary poly-(2- or 4-vinylpyridinium) salts (QP2P or QP4VP) were prepared by the alkylation of poly-(2- or 4-vinyl-pyridine) with various alkyl bromides.

Flocculation test for 5% kaolin suspension was carried out to elucidate the effect of the chain length of the alkyl bromides and the degree of quaternization. The influence of pH value and the concentration of kaolin suspension on the flocculation effect were examined.

Flocculation ability of the quaternary salts was evaluated by sedimentation rate, sedimentation volume and turbidity.

The results obtained are as follows.

1) QP 2 VP or QP 4 VP obtained from the higher alkyl bromides showed high rate of sedimentation. 2) The bulky precipitation was obtained with QP 2 VP or QP 4 VP derived from the higher alkyl bromides. 3) The lower charge density of QP 2 VP was effective for clarity of supernatant, and QP 2 VP or QP 4 VP derived from the higher alkyl bromides showed good properties. 4) The rate of sedimentation or clarity of supernatant decreased rapidly at the pH value of 6 to 7.5. 5) Kaolin concentration from 2.5 to 10% decreased rapidly the sedimentation rate. 6) QP 2 VP or QP 4 VP was more effective comparing with the commercial flocculants such as SUMI-FLOC, PAS-A, and HIMONIC Neo-600.

1 緒 言

ポリ（ビニルピリジン）をハロゲン化アルキルで第四級化して生成した第四級アンモニウム塩は、すでに以前よりポリソープの名の下に高分子界面活性剤¹⁾の一つとして知られている。この種のカチオン性高分子電解質²⁾は、可溶化、分散、凝集などに特徴的な効果を発揮することが認められ、Straussらは可溶化を中心に詳細な検討³⁾を行っている。

他方、最近の環境問題に関連して廃水処理⁴⁾の観点から高分子凝集剤^{5)~7)}への関心が高まり、めざましい進展を示し、研究^{8)~10)}も活発である。現在の工業製品の主流はポリアクリルアミド系であるが、今後さらに有効で安価な製品への期待も大であり、ポリ（ビニルピリジン）第四級塩もその一としての可能性を有するものと考え

えられる。ポリ（4-ビニルピリジン）の塩酸塩⁹⁾については、カオリン懸濁液に対する凝集作用が検討されているが、第四級塩の凝集効果の詳細については明らかでない。

今般、ポリ（2または4-ビニルピリジン）を種々のハロゲン化アルキルと反応させ、アルキル鎖長第四級化率の異なる各種ピリジニウム塩を合成し、カオリン懸濁液に対する凝集効果を調べ、第四級塩構造との関連を明らかにすることとした。また、代表的市販高分子凝集剤との対比も試み、それらにそん色のない性能をもつことを確かめることができた。

2 実 験

2-1 ポリ（ビニルピリジン）第四級塩の合成

2-ビニルピリジンおよび4-ビニルピリジンの重合は、

それぞれ既知の方法^{19), 20)} にならい過酸化ベンゾイル, アゾビスイソブチロニトリルを開始剤として行い, それらの重合体ポリ (2-ビニルピリジン) (P2VP, 分子量 4.52×10^5 , $[\eta] = 1.22 \times 10^{-4} M^{0.73}$ の関係式¹⁹⁾ を用いて算出)(元素分析, 測定値 C 79.81%, H 5.44%; 計算値 C 79.96% H 6.71%) およびポリ (4-ビニルピリジン) (P4VP, 分子量 7.42×10^4 , $[\eta] = 1.20 \times 10^{-4} M^{0.73}$ の関係式²⁰⁾ を用いて算出)(元素分析, 測定値 C 80.03%, H 5.92%; 計算値 C 79.96%, H 6.71%) を得た。

重合体の第四級化は, 内容 50 ml のアンプルに P2VP または P4VP の一定量を取り, 25 ml のメタノールまたはニトロメタンに溶解して理論量の 2~5 倍の臭化アルキルを加えアンプル中の空気を窒素で置換し封管し, 60°C に加温し一定時間放置した。反応物を約 10 倍量のエーテルに注ぎ沈殿物をさらにエーテルで良く洗浄してから, 室温で減圧乾燥して淡黄から色の固体として目的の第四級塩 (QP2VP または QP4VP) を得た。それらの第四級化率 (β) は, 一定量を純水に溶解したとき遊離した臭素イオンを, 電位差滴定することにより求めた。この様にして生成した QP2VP および QP4VP の種類と性状を, それぞれ Table-1 および Table-2 に掲げた。

2.2 市販凝集剤

本研究で得られたポリ (ビニルピリジン) 第四級塩を評価するために次の市販凝集剤との比較をした。ポリアミド系として協立有機工業製のハイモニック Neo 600, 変性ポリアミド系として住友化学工業(株)製のスミフロク FC, ジメチルジアルリルアンモニウムクロリド系として日東紡績(株)製の PAS-A, 無機系として住友ポリ塩化アルミニウム, 硫酸アルミニウムを使用した。

2.3 凝集試験

凝集試験に使用したカオリンは従来多くの研究者^{19), 21)} の行った例にならい和光純薬工業(株)の局方カオリンを 325 mesh (43 μ) のふるいにより, ふるい分けし, 105~110°C で 24 hr 乾燥した。凝集試験は常法にしたがい, 沈降速度, 沈降容積, および残留濁度について試み, いずれも 19~21°C 室温中で行った。

2.3.1 沈降速度

カオリン 0.5 g を内径 10 mm 高さ 25 cm の共せん付き 10 ml 沈降管に入れ, 水で 9 ml となし, 1 min 上下に振り混ぜ懸濁液を作る。その後所定濃度の凝集剤水溶液を添加して 10 ml とし, 沈降管を 1 min 上下に激しく振り動かした後で直ちに垂直に立て, 沈降界面の高さを所定時間ごとに読んで Fig-1 に示す様な沈降曲線を得た。この時の初期の沈降部分の速度をもって沈降速度とし, 単位 cm/min で表した。なお, 5% カオリン懸

Table-1 Preparation and properties of poly-(N-alkyl-2-vinylpyridinium bromide).

Poly-(2-vinylpyridine) (g)	Reaction conditions				Quaternary salt		
	Alkyl bromide RBr (g)	Methanol (ml)	Temp. (°C)	Time day (hr)	Yield (%)	Degree of quaternization β (%)	mp (°C)
0.56	CH ₃ 2.1	25	60	(12)	23.3	34.5	219~226
0.71	CH ₃ 2.1	25	60	2	26.0	64.5	263~269
2.0	C ₂ H ₅ 4.1	25	60	7	31.5	89.6	260~266
2.0	n-C ₃ H ₇ 4.7	25	60	7	37.8	93.8	261~268
2.0	n-C ₄ H ₉ 5.2	25	60	7	20.3	71.7	264~273
1.0	n-C ₄ H ₉ 2.6	25	60	7	26.2	93.2	266~274
2.0	n-C ₆ H ₁₃ 6.3	25	60	7	39.3	46.3	249~256
2.0	n-C ₈ H ₁₇ 5.7	25	60	7	37.3	37.4	244~250
2.0	n-C ₁₀ H ₂₁ 8.5	25	60	7	23.1	42.1	246~256
2.0	n-C ₁₂ H ₂₅ 9.5	25	60	7	21.6	65.6	252~257
2.0	n-C ₁₄ H ₂₉ 10.5	25 (Nitromethane)	60	7	18.2	31.7	257~265

Table-2 Preparation and properties of poly-(N-alkyl-4-vinylpyridinium bromide).

Poly-(4-vinylpyridine) (g)	Reaction conditions				Quaternary salt		
	Alkyl bromide RBr (g)	Methanol (ml)	Temp. (°C)	Time day (hr)	Yield (%)	Degree of quaternization β (%)	mp (°C)
2.0	C ₂ H ₅ 4.1	25	60	7	36.5	80.2	251~258
2.0	n-C ₃ H ₇ 4.7	25	60	7	27.8	82.7	252~260
2.0	n-C ₄ H ₉ 5.2	25	60	14	29.2	92.8	250~257
2.0	n-C ₅ H ₁₁ 5.8	25	60	7	27.3	82.3	256~263

Fig.-1 Sedimentation curve of typical flocculant.
(5% kaolin suspension, pH=4.6, flocculant dosage 8 ppm)

濁液の pH は 4.6 であった。

2.3.2 沈 降 容 積

試料懸濁液を沈降速度測定後もそのまま静置し、24hr 経過したときの沈降容積を ml で表示した。

2.3.3 濁 度

沈降速度の測定と同様に操作して、10 min 経過した沈降管の上澄み液中間部から 3 ml の試料を採取し、その濁度を日本精密光学 SEP-PT-201 型濁度計で測定し、その表示値 (ppm) を清澄性の尺度とした。

3 結 果 と 考 察

3.1 凝集効果の一般的様相

Fig.-1 に示した沈降曲線を見ると、凝集剤の効果を明らかに認めることができるが、懸濁液をそのまま放置しても一部は凝集し沈降してくる。これは本実験で使用している 5% カオリン懸濁液の pH は 4.6 であり、カオリンの結晶は板状結晶をしており、結晶の端に存在するアルミナは水素イオンと結合して見かけ上、正に帯電していると考えられている²²⁾。板状結晶の面は負電荷を帯び、端は正電荷を帯びているので凝集剤の無添加の場合でも面と端が結合してある程度凝集してくるものと考えられる²³⁾。凝集剤を添加した場合には大きなフロックの形成が認められ沈降が一層促進されることが観察された。そして無機系の代表的凝集剤である硫酸アルミニウムに比べ、ポリ(ビニルピリジン) 第四級塩の高分子凝集剤としてのすぐれた効果を直観的に知ることができる。

第四級塩の構造により効果に多少の差はあるが、添加後 10 min 位で沈降平衡に達する。各種第四級塩を第四級化率により 3 種に大別し、それらの凝集効果を沈降速

度、沈降容積および上澄み液の濁度で比較した結果を Fig.-2~4 に示した。

3.2 沈 降 速 度

Fig.-2 に示されるように凝集剤の添加量の増大につれて沈降速度も大きくなり、8 ppm 近辺で一般的に、QP 2 VP の方が QP 4 VP よりまることが明りょうに認められ、ピリジン構造の影響が大きいことがわかる。また、QP 2 VP 系の中では第四級化率が小 (31.7~46.3%) または大 (89.6~93.8%) のものが中間 (64.5~71.7%) のものにまさる結果を示した。第四級化に用いられるハロゲン化アルキルの影響は、炭素数の多いものの方が全般的に良好な結果を示した。

Fig.-2 Sedimentation rate of poly-(N-alkyl-2 or 4-vinyl-pyridinium bromide) to 5% kaolin suspension (pH=4.6).

3.3 沈 降 容 積

QP 2 VP 系のもはその添加量の変化に応じ、沈降速度と同じような沈降容積増加の傾向を示し、第四級化率の影響も同様であった (Fig.-3)。これと対称的に QP 4 VP 系では添加量の変化に対して沈降容積の極大が 10~20 ppm の領域に現れているのが特徴的である。そして極大値がハロゲン化アルキルの炭素数に対応して変化し、アミル、ブチル、プロピル、エチルの順にしたがって小さくなっている。QP 2 VP 系では第四級化率の小 (31.7~46.3%) なものは余り明確でないが、他の 2 群では明らかに炭素数の多いアルキル基を持つ程、沈降容積も大となる傾向が認められた。

Fig.-3 Sedimentation volume of poly-(N-alkyl-2 or 4-vinylpyridinium bromide) to 5% kaolin suspension (pH=4.6).

Fig.-4 Turbidity of poly-(N-alkyl-2 or 4-vinylpyridinium bromide) to 5% kaolin suspension (pH=4.6).

3.4 濁 度

上澄み液の残留濁度を第四級塩の添加量に対して図示

すると Fig.-4 に見られるように曲線に極少値が現れ、清澄性には最適の添加量があることを示唆している。この値は大体 8 ppm 近辺にあるものが多く、一般的にアルキル基の大きいものは、添加量の多いところで極少値を示した。第四級化率、ピリジン塩基の差異による影響は顕著でなかった。

3.5 pH の影響

以上の凝集試験において総合的に良好な結果を示した QP2VP (臭化ドデシルによる第四級化物, $\beta=65.6\%$) を用い、20 ppm の添加量で酸性側を塩酸で、塩基性側を水酸化ナトリウムを用いて調節した 5% カオリン懸濁液に対する沈降速度と濁度を測定し、結果を Fig.-5 に示した。酸性の強い程、沈降速度は大きく、pH の増大につれて徐々に減少し、中性付近で急激に下降し、塩基性では極めて小さな沈降速度となった。濁度も同様な傾向をたどり、酸性の強い程、良好な清澄性を示すが、pH の増大につれて順次に低下し、中性を境に急激な変化を伴い、塩基性では極めて乏しい清澄性を現すだけとなった。酸性では未第四級化の部分もピリジニウム塩酸塩として、第四級塩との相乗効果で凝集作用に寄与するものと

Fig.-5 Influence of pH on sedimentation rate and turbidity in 5% kaolin suspension.

Fig.-6 Influence of kaolin suspension concentration on sedimentation rate (pH 4.6).

考えられ、塩基性では水酸アニオンでポリカチオンの電荷が中和され、必然的に凝集効果は低下するはずであり、実験結果も予想される傾向を示すものといえることができる。

沈降速度に及ぼすカオリン濃度の影響は Fig.-6 のように、濃度の増加により著しく速度は減少し、10%位の濃度になるとほぼ一定の値となった。

3.6 代表的市販凝集剤の性能

本研究において合成したポリ(ビニルピリジン)第四級塩の具体的評価の資料として、市販凝集剤5種類につき凝集性能を沈降速度、濁度につき検討し、Fig.-7 のような結果が得られた。

Fig.-7 Sedimentation rate or turbidity of various commercial flocculants to 5% kaolin suspension (pH=4.6).

これを Fig.-2, Fig.-4 と比較すると、今回合成した各種高分子第四級塩は、凝集剤として代表的市販品と比べてそんな色のない性能を有することを知ることができた。特に、ポリ(2-ビニルピリジン)を臭化ドデシルで第四級化したものがすぐれていることが認められた。

本研究は文部省科学研究補助金によることを記し深謝する。
(昭和51年1月29日受理)

文 献

- 1) 山下雄也, 酒井鎮美, 油化学, **9**, 337 (1960)
- 2) M.F. Hoover, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A 4**, 1327 (1970)
- 3) U.P. Strauss, E.G. Jackson, *J. Polymer Sci.*, **6**, 649 (1951); E.G. Jackson, U.P. Strauss, *ibid.*, **7**, 473 (1951); L.H. Layton, E.G. Jackson, U.P. Strauss, *ibid.*, **9**, 295 (1952); U.P. Strauss, L.H. Layton, *J. Phys. Chem.*, **57**, 352 (1953); U.P. Strauss, N.L. Gershfeld, *ibid.*, **58**, 747 (1954); U.P. Strauss, N.L. Gershfeld, E.H. Crook, *ibid.*, **60**, 577 (1956); U.P. Strauss, S.S. Slowata, *ibid.*, **61**, 411 (1957); L.H. Layton, U.P. Strauss, *J. Colloid Sci.*, **9**, 149 (1954); U.P. Strauss, N.L. Gershfeld, H. Spiera, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5909 (1954)
- 4) C.L. Fitzgerald, M.F. Clemens, P.B. Reilly, Jr., *Chem. Eng. Prog.*, **66**, 36 (1970)
- 5) 大森英三, “高分子凝集剤” 高分子刊行会 (1973)
- 6) 松本恒隆, 化学, **30**, 518 (1975)
- 7) 野田道宏, 高分子, **17**, 404 (1968); 化学と工業, **26**, 104 (1973)
- 8) 坂口嘉平, 長瀬邦彦, 工化, **69**, 1187, 1192, 1195, 1199 (1966)
- 9) 中川雅直, 谷原紘一, 九州工業試験所報告 No. 1, 10 (1969); **1973**, 923 2089
- 10) 江川博明, 野中敬正, 日化, **1972**, 184; **1973**, 1201; **1974**, 1771; **1975**, 1995
- 11) S. Machida, H. Narita, T. Katsura, *Angew. Macromol. Chem.*, **20**, 47 (1971)
- 12) 古武弥英, 是永 聡, 井手文雄, 高分子論文集, **32**, 433 (1975)
- 13) A.S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1485 (1954); **47**, 1801 (1955)
- 14) D. Casson, A. Rembaum, *J. Polymer Sci.*, **B**, **8**, 773 (1970)
- 15) N. Ise, H. Moritani, T. Okubo, *Polymer*, **13**, 187 (1972)
- 16) P.F. Wilde, R.W. Dexter, *Br. Polymer J.*, **4**, 239 (1972)
- 17) A.B. Mckague *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **24**, 607 (1974)
- 18) L.S. Sandell, P. Luner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2075 (1974)
- 19) S. Arichi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **39**, 439 (1966)
- 20) E.B. Fitzgerald, R.M. Fuoss, *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 1603 (1950)
- 21) 宮田奈美子, 坂田 功, 千手諒一, 日化, **1974**, 1782
- 22) R.K. Schofield, H.R. Samson, *Discussions Faraday Soc.*, **18**, 135 (1954)
- 23) N. Street, *J. Colloid Sci.*, **12**, 1 (1957)