高分子凝集剤の種類と作用機構

各種産業や用水・廃水処理における懸濁液の固-液の分離工程において凝集剤は重要な役割をする。凝集剤として古くから無機塩や水溶性天然高分子物質が利用されてきたが、過去約 10 年間に水溶性の各種合成高分子物質が製造されるようになり固-液の分離工程に大きな進歩をもたらしてきている。ほとんどの水溶性高分子物質は、使用法が適切で対象が適当であればなんらかの凝集効力をもっているといえる。しかし、使用法によっては分散剤として作用することもあり、凝集剤の開発にさいしては、理論、装置、操業条件、管理の面からの総合的な検討が重要である。

野 田 道 宏*

1. ま え が き

凝集剤・分散剤の問題は古くて新しい問題である。水溶性高分子物質のデンプンやタンパク質は 1920 年ごろから利用されてきたが、水溶性合成高分子物質・水溶性合成高分子電解質の応用は最近の問題である。

合成高分子凝集剤の開発は 1950 年前後からの水溶性の各種合成高分子物質の合成に関する進展と各種産業への用途開発、とくに土壌改良剤としての用途開発につづくもので、いちおう各種の種類が開発され製造されるようにはなってきたが、なお凝集・分散の機構・理論の解明および用途開発に伴う利用分野の拡大に伴い、さらに異種物質の合成や変性による改良が加えられており、こんご数年におけるさらに大きな進展が期待される。

概してイオン交換樹脂が 1940 年から 1950 年にわたり物質の開発がすすめられ、1950 年から 1960 年にその生産・利用が工業化されたと考えれば、合成高分子凝集剤（有機凝集剤の大部分は高分子物質であるので、有機凝集剤と同義に解釈してよい）については 1950 年から 1960 年に物質の開発がすすめられ、1960 年から 1970 年にわたり生産・利用の工業化が確立されるといえるように思う。

また、高分子凝集剤の最近の進展は、同時に生産工程や用水・廃水処理における懸濁液の固-液の分離工程を大きく改変しており、それは高分子凝集剤合成の進展、高分子凝集剤の使用法、凝集分離のための装置および

操業条件や管理の改善をうながし、こんごさらに第 1 表に示すような凝集分離法、そのための装置、固-液分離の工程を大きく変えるものと考ええる。

2. 凝集剤としての高分子物質の種類・性状・利用の特徴

高分子物質は性状、用途および充テン 配合物質から第 2 表-1, 2 のように分類することができる。

高分子物質を構造材料としてみると石材、木材、セメント（コンクリート）に比べ価格的に高く、また、金属などとの比較から板、フィルム、繊維、接着剤、塗料などの薄ものとしての用途が重視されている。

構造材料とするためには第 2 表-1 のような気体、液体、固体の各種の充テン物質とその応用が重視され、各種の高分子泡、ゼリーが開発され利用されてきている。また充テン材による価格低下も今後より重視されるものと考えられる。

第 1 表 固-液の分離技術

目 的	分 離 技 術
濃 縮	沈 降：凝集沈降 浮 揚：凝集浮揚 浮 遊：凝集浮遊
脱 水	脱水口過：凝集脱水口過 遠心分離：凝集遠心分離 脱水スクリーニング：凝集脱水スクリーニング
清 澄	清澄口過：凝集清澄口過 清澄スクリーニング：凝集清澄スクリーニング

* Michihiro NODA 通産省工業技術院資源技術試験
所主任研究官・理博
Organic Flocculant and Mechanism of Flocculation

第2表-1 性状・用途からの高分子物質の分類

分 類		種 類	用 途
熱 可 塑 性 樹 脂		ポリエチレン, ポリプロピレン, ポリ塩化ビニル, ポリ塩化ビニリデン, ナイロン, テトロン, その他	成形物, 接着剤, 塗料, 繊維, イオン交換樹脂, その他
反応硬化性樹脂	加 熱 硬 化	エポキシド樹脂, ポリウレタン樹脂, ポリエステル樹脂, フェノール樹脂, 尿素樹脂, メラミン樹脂, その他	
	反 応 硬 化	エポキシド樹脂, ポリウレタン樹脂, ポリエステル樹脂, フェノール樹脂, 尿素樹脂, アニリン-フルフラール樹脂, その他	
	含 水 硬 化 樹 脂	アクリルアミド系樹脂, アクリル酸塩系樹脂, ポリアミン-ホルムアルデヒド系樹脂, リグニン系樹脂, その他	土質安定剤, 燃料, その他
そ の 他		水溶性高分子物質	土壌改良剤, 凝集剤, 紙加工剤, 繊維加工剤, 分散剤, イオン封鎖剤, その他

第2表-2 充テン・配合物質からの高分子物質の分類

充テン 配合物質	生 成 物	用 途
気 体 (空気, 炭酸ガスなど)	固体泡 高分子泡, 発泡樹脂, 泡沫樹脂, スポンジ	建築材料, 軽量材, 保温材, 包装材, 紙, その他
液 体 (水, 燃料など)	ゲル (ゼリー) 含水硬化樹脂, 寒天, コンニャク, トコロテン, 豆腐, ゼラチン, その他	湧水・漏水防止剤, 土質安定剤, 固形燃料, その他
固 体 (木粉, パルプ, 金属, 金属酸化物, ケイ酸塩鉱物, グラファイト, カーボンブラック, コークス, 炭酸カルシウム, 粘土類などの粉末)	固 体 プラスチック, 樹脂	成形材料一般, 接着剤, 塗料, その他

水溶性高分子物質はその利用法・用途から

(1) 一般材料としての用途, とくにその水溶性を利用するもの: たとえば水溶性紙

(2) 水溶液として加工するもの: 紙加工剤, 繊維加工剤, 接着剤, ゼリー, その他

(3) 水溶液として利用するもの: 凝集剤, 分散剤, 増粘剤, 高分子界面活性剤, イオン封鎖剤, 土壌改良剤
その他に類別される。

また水溶性高分子物質の用途を, その作用機構からみると

- (1) 吸着性を利用する用途
- (2) イオン反応を利用する用途
- (3) 高分子物質一般としての用途
- (4) その他

に類別することができる。

凝集剤はこの(1), (2)の吸着性やイオン反応を利用するものである。

他方, 水溶性高分子物質の種類性状の特徴をみると, まず水溶性であることから分子内に数多くの親水基・活性基をもっている。その分子量は種類と用途によって異なるがオリゴマー程度の約 1000 から 1000 万近いものまでである。水溶液での分子の形状は溶液論の問題であり

広範な研究がなされているが, 屈曲している場合と延伸している場合がある。

凝集剤はもちろん水溶液として応用されるから分子構造は上記の特徴を有するもので, 分子量は一般に高重合度であることが強調されるが約 1000~1000 万にわたり, 水溶液での分子の形状は伸びた状態で分子内の活性

野田道宏氏 昭和 26 年九州大学理学部化学科卒業, コロイド化学, 界面化学を専攻。昭和 25 年国家公務員採用試験合格。昭和 26 年通商産業省に採用され工業技術庁(現在, 工業技術院)燃料研究所(現在, 資源技術試験所)に配属, 昭和 29 年東京大学工学部鉱山学科助教授, 昭和 40 年以降, 山梨大学工学部講師併任(非常勤)。フローテーション, 微粉炭の処理と利用, 高分子凝集剤, ケミカル・グラウト, 多孔質イオン交換活性炭, 軽量骨材の製造, 産業廃水処理の研究などに従事。

第4表-3 高分子凝集剤

分		類	物 質
重	合 度	イ オ ン 性	
低 重 合 度 (分子量 約1,000～数万)	陰 イ オ ン 性	アルギン酸ナトリウム, CMC-Na, その他	
	陽 イ オ ン 性	水溶性アニリン樹脂塩酸塩, ポリチオ尿素酢酸塩, ポリエチレンアミノトリアゾール・ポリビリル・ベンジル・トリメチル・アンモニウム クロライド, その他	
	非 イ オ ン 性	デンプン, 水溶性尿素樹脂, その他	
	両 性	ゼラチン, その他	
高 重 合 度 (分子量 数十万～数百万)	陰 イ オ ン 性	ポリアクリル酸ナトリウム, マレイン酸共重合物塩, ポリアクリルアミド部分加水分解物塩, その他	
	陽 イ オ ン 性	ポリエチレンイミン, ビニルピリジン共重合物塩, その他	
	非 イ オ ン 性	ポリアクルアミド, ポリオキシエチレン	

凝結・凝集の用語は必ずしも明確には定義されていないが、一般につきのように定義するのが適当と考えられる。

凝結は、コロイドがその表面荷電 (ζ -potential) を低下して相互に接着することをいい、凝集は粗大分散粒子 (粗粒子) の接着によるフロック形成をいう。

ただし、凝結はさらにその機構から強凝結と緩凝結に分ける方が適当な場合がある¹⁾。

なお、以下において凝結・凝集の用語はとくにその作用機構を考慮する場合には使い分けるが、一般に凝集の用語を用いる。

4. 凝結剤・凝集剤の作用機構

凝結・凝集に関する研究は数多い。しかし、それにもかかわらず凝結剤・凝集剤の作用機構はまだ完全には説明されていない。

その理由としては懸濁系の対象が多く、画一的にとりまとめることが困難であること、凝結・凝集の要因としていろいろの要素があげられ、それらの複数が関与する場合があること、対象が複雑で条件が明確でなく、また再現性の点でややひらきがあることなどがあげられる。

しかし、凝結剤・凝集剤の作用の概要はつぎのような説明で解釈できる。

なお、とくに疎水性コロイドの1価, 2価電解質による凝結機構はかなり定量的に説明されており、高分子凝集剤の作用もいちおうの説明がなされている。

要約すると、つぎの要素について考慮する必要がある。

- (1) 懸濁粒子の ζ -電位の低下: コロイド (とくに疎水性コロイド)
- (2) イオン基の電気的相互作用: イオン性分子コロイド (とくに反対符号のイオン性分子コロイド

の相互作用など)

- (3) 高分子物質の橋かけ吸着: 粗大分散粒子

- (4) 脱水と (および ζ -電位の低下): 親水性コロイド

- (5) 疎水化

凝結剤・凝集剤の作用機構は、それらの種類と特徴、懸濁物の種類と表面の性質、とくに ζ -電位、懸濁物の粒度、濃度、および懸濁液の pH, 溶解塩類、温度などの影響から考察されなければならない。

疎水性コロイドの凝結にはとくに ζ -電位の低下 (表面荷電の中和) が重要で、イオン性分子コロイドの沈殿・凝結は反対符号のイオン性分子コロイド (水溶性高分子電解質) の添加による相互作用が効果的で、疎大分散粒子の凝集には水溶性高分子物質の吸着に基く橋かけ作用・橋かけ吸着が考えられている。なお、親水性懸濁物の場合にはその脱水も重要な要素で、また懸濁粒子表面の疎水化も一つの要素である。

これらの要素の各々は、単純な系について、あるいは複雑な系の一面をみている場合が多いので、複雑な系からなる場合はこれらの考え・要素の一つあるいはそれらを組み合わせて検討することが必要である。

4-1. 懸濁物粒度と凝結剤・凝集剤の特性

懸濁物粒度と凝結剤・凝集剤の作用特性には第4表に示すような関係が認められる。その理論はコロイド粒子表面の ζ -電位の低下と粗大分散粒子 (粗粒・細粒) に対する高分子物質の橋かけ吸着の作用から解釈できる²⁾。

4-2. 低分子電解質による疎水性コロイドの凝結

これに関しては Schultze (1882 年), Linder, Picton, Hardy, Freundlich, その他の多くの人による数多くのデータが示されている。第6表に Freundlich のデータを、第7表³⁾に高分子物質と比較した著者のデータ⁴⁾を示している。

第5表 粒度と凝結剤・凝集剤の特性²⁾

懸濁物粒度	低 分 子			高 分 子			
	塩	界 面 活 性 剤		低 度 重 合 体		高 度 重 合 体	
		反対イオン	非イオン (同イオン)	反対イオン	非イオン (同イオン)	反対イオン	非イオン (同イオン)
粗 粒	×	×	×	△	△	○	○
細 粒	× △	△	△	○	○	○	○
コロイド	○	○	×	○	×	○	× △

符号 ○：有効，△：部分的凝結または凝結しても沈降促進効力は小さい，×：無効

備考 (1) 凝結剤はいずれも懸濁物へよく吸着されるものである

(2) 反対イオンは懸濁粒子の表面荷電と反対符号のイオンの意味で，同イオンは表面荷電と同符号のイオンの意味である

(3) 粗粒は約 1mm 以下 74μ の粒度分をいい，細粒は約 74μ 以下コロイド近くまでの粒度分をいう

(4) 粗粒に対して高重合体が有効であるが，その効力は約 1mm 以上の著しく粗い粒度にたいしては小さい

(5) 一般に重合度が大いものほど凝集粒子の大きさは大きい

第6表 硫化と素ゾルの凝結³⁾

無 機 電 解 質		凝結価 (mM/l)
1 価陽イオン	NaCl	51
	KCl	49.5
	1/2 K ₂ SO ₄	65.5
2 価陽イオン	BaCl ₂	0.69
	MgCl ₂	0.72
	MgSO ₄	0.81
3 価陽イオン	AlCl ₃	0.093
	Al(NO ₃) ₃	0.095
	1/2 Al ₂ (SO ₄) ₃	0.096
1 価陽イオン	CH ₃ COOK	110
	HCOOK	86

(1) Schultze-Hardy の法則

疎水性コロイドの安定なゾルはコロイド粒子の表面荷電と反対符号の電荷をもつイオンを添加するとき凝結し，かつ 2 価イオンの凝結価は 1 価イオンの 1/(20~80) で，3 価イオンの凝結価は 2 価イオンに比べさらに小さい。

なお，凝結価とは懸濁液の急速な凝結を起こさせるに必要な電解質の最小濃度をいう。

この関係は Schultze-Hardy の法則と呼ばれる。

(2) 解釈

松野⁵⁾は低分子錯イオンについて実験し，イオン価数 N の対数 $\ln N$ と凝結価 C_N の対数 $\ln C_N$ のあいだに比例関係があること。この関係は Schultze-Hardy の法則に関連するものであり，吸着の放物線式から解釈できることを示した。しかし，これは定性的な説明にとどまる。

Burton⁶⁾はこれら 1 価，2 価，3 価の低分子イオンによる凝結現象を，加えられたイオンは粒子のまわりのイオンの拡散層の厚さを減少させ，すなわち拡散二重層を圧縮しコロイドの凝結を可能にすると説明した。

Verwey ら⁷⁾は直接的な解明を試み，疎水性コロイド

第7表 粘土懸濁液（粒度 74μ 以下，濃度 5%，pH 9.0）に対する凝結価⁴⁾

薬 剤		凝 結 価	
分 類	種 類	(mg/l)	(mM/l)
無 機 塩	NaCl	3,750	64.2
	BaCl ₂	250	1.20
	AlCl ₃	40	0.30
界面活性剤	アニリン塩酸塩	750	5.79
	ドデシルアミン塩酸塩	125	0.56
	ドデシル・ピリジニウムクロライド	150	0.53
高 分 子 凝 集 剤	アニリン-ホルムアルデヒド重縮合物・塩酸塩	2.0	
	ポリヘキサメチレンチオ尿素酢酸塩	1.2	
	ポリビニル・ベンジル・トリメチル・アンモニウム・クロライド	1.6	

の粒子間に作用する反発力が粒子を囲むイオン層による静電的斥力 (V_R) で，引力が van der Waals 力 (V_A) からなる場合について検討し，あまり接近しすぎでない平行平板または粒子間の引力 V_A は近似的に次式で示されること（ただし， V_A は 1cm² あたりの粒子間

$$V_A = -\frac{A}{48\pi d^2}$$

引力のエネルギー， A は van der Waals 定数， d は表面間の距離の半分)，電位が十分低い平面間では V_R は定量的に次式〔ただし， κ は電位が初めの値の $1/e$ (e は自然対数の底) に低下する距離の逆数， k は

$$V_R = \frac{64nkT}{\kappa} \left\{ \frac{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze\psi_0}{2kT}\right) + 1} \right\} \exp(-2\kappa d)$$

Boltzmann 定数， T は絶対温度， n は溶液 1cm³ 中の対イオンの数， e は電子電荷， z はイオンの原子価， ψ_0

は粒子表面の電位, d は二つの粒子間の距離の半分] で, かつ $V_R + V_A = 0$ になるような電解質濃度 C が凝結価であるとし,

$$C \propto 1/z^6$$

であることを示した。

この結果は1価, 2価, 3価イオンの凝結価は1 : $\left(\frac{1}{2}\right)^6$: $\left(\frac{1}{3}\right)^6$ の比率になることを示しているが, 吸着性が大きい場合を除き, 一般に実験結果とかなりよく一致する。

このような結果は凝結速度の面からも検討され, Smoluchowskii の理論に基き Westgren ら, その他により実験的に研究され, それらの結果から粒子の作用力半径 R と粒子の半径 r の比 R/r がほぼこのときに凝結すること, 粒子の総数が初めの数の半分に低下する時間は衝突した粒子はすべて凝結するとすれば普通1秒ないし1分であることなどが説明されている。

凝結剤が粒子表面の固定層と直接作用する場合, たとえば粒子表面で反応する場合や, 反対符号の高分子電解質の相互作用, 著しく吸着活性なイオンを加える場合はこれらの説明では解釈できない。

界面活性剤や高分子電解質は第7表からわかるように一般の低分子イオンに比べはるかに凝結力(凝結価の逆数)は大で(ただし, 高分子電解質は重合度約10付近で飽和する傾向がある), これは, さらに吸着活性を考慮することによって解釈できる。

なお3価の金属イオン塩を加える場合には, とくに中性付近において大きな効力があり, また過剰に加えると粒子表面荷電の逆転がみられ, それらを解釈するのに低度の重合イオンの生成, たとえばアルミニウムについては吸着活性な $Al_3(OH)_{20}^{4+}$ の生成と作用が考えられている⁹⁾。

4-3. 高分子物質の橋かけ吸着による凝集作用

水溶性の高分子物質による凝集に関しては, 古くは天然高分子物質の利用について, 最近はとくに合成高分子物質の利用について数多くのデータが発表されている。

それらの作用に関しては, Needham, Tomalin, Pauli, 井口, 立花, Ruhrwein, Ward, Michaels, 著者, その他により解釈が加えられている。Tomalin⁹⁾は鉱物粒子の水溶性デンプンによる凝集について吸着に伴う mechanical sticking として説明し, 井口, 立花¹⁰⁾は赤血球に対するアルギン酸ナトリウムなどの作用についてやはり吸着に伴う橋かけによるものと解釈した。Ruhrwein と Ward¹¹⁾ はポリアクリル化合物の土壌に対する団粒作用に関して粒子間にまたがる橋かけ吸着による安定化作用として模型的に説明し, Michaels¹²⁾ は高分子が粒子間に腕を出して直接橋渡しするモデルを示した。

橋かけ吸着は高分子物質を介しての粒子の接着であり, それには粒子と高分子物質の分子間力が関与し, 高分子物質を吸着している粒子表面と吸着していない粒子表面の接着力でさまる。第1図に Michaels¹²⁾ のモデルを, 第2図に著者⁹⁾ のモデルを示している。

なお, 同じ種類で比較すると第3¹³⁾, 4¹⁴⁾ 図に例示するように重合度が大きいほど凝集力は大きい。

第1図 高分子凝集剤による凝集機構のモデル¹²⁾

第2図 高分子凝集剤による凝集機構のモデル⁹⁾

尿素-ホルムアルデヒド重縮合物の性状 (濃度 25%)

尿素-ホルムアルデヒド重縮合物	比 重	粘度 (cP)
No. 1	1.509	6.4
No. 2	1.101	8.7
No. 3	1.102	10.6

第3図 尿素-ホルムアルデヒド重縮合物による粘土懸濁液の沈降促進¹³⁾ (硫酸アルミニウム 100 mg/l 併用, pH=6.1)

● 20ppm ○ 50ppm ● 1000ppm ○ 200ppm ○ 無添加

第4図 沈降速度の固有粘度依存性¹⁴⁾ [添加量 200 ppm (対粘土) 以下]

4-4. 高分子電解質の相互作用

反対符号のイオン性分子コロイドの相互作用による沈殿・凝結に関する問題がある。

タンパク質の水溶液は等電点で沈殿を生成し凝結するものがあるが、その場合、等電点にもってくるために加えた酸あるいはアルカリは沈殿剤・凝結剤としての役割をする。

タンパク質に水溶性高分子電解質を加えると相互作用し沈殿を生成し凝結し大きなフロックを生成する場合がある。また、たとえばポリアクリル酸塩の水溶液にポリエチレンジアミンを加えると沈殿を生成する。ただし、この場合、過剰量のポリエチレンジアミンを加えると濁るだけで解膠状態になる。これらに関連し、フミン酸と陽イオン性高分子電解質の相互作用について詳細な研究がある¹⁵⁾。

反対符号のイオン性分子コロイドの相互作用はイオン基間の反応として解釈できるが、低分子の反応と比べ異なる点は過剰に加えると荷電の逆転のため再分散（操作については留意する必要がある）することで、コロイドとしての特徴が認められる。

5. 高分子凝集剤の種類

有機凝集剤のうち工業上価値があるものは、そのほとんどが高分子物質であるので、高分子凝集剤は一般に有機凝集剤とよばれることはさきに述べた。

高分子凝集剤は水溶性でなければならないから親水基をもっているもので、水溶性の高分子物質のほとんどは使用法および対象によって凝集剤としての性能を有するといっていよい。またイオン性あるいは吸着活性でなければならないからイオン基または活性基をもったもので、一般にそれらは親水基と同じものである。

物質の種類は(1)天然高分子物質とその変性物、(2)合成高分子物質に分けられ、またイオン性からは(1)陰イオン性高分子物質と、(2)陽イオン性高分子物質に、重合度からは(1)低重合体と(2)高重合体に分類される。

研究された物質をみるとほとんどの水溶性高分子物質

をあげなければならないが、ここでは工業的に重要な、また基本的な物質に限定し、その例をあげる。また、これらの利用研究については各産業において数多くがなされているが、文献はとくに物質を強調した基本的なものだけに限定している。

5-1. 天然高分子物質および変性物

(1) デンプンおよび誘導体

アルカリ処理デンプン、熱水処理デンプンなどが主要なもので、一般に使用されるが、そのほかカルボキシメチルデンプン、アミノエチルデンプン、その他が用いられることがある。

(2) セルロース誘導体

メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、その他がある。

(3) アルギン酸ナトリウム¹⁶⁾

上水処理に使用されている。

(4) タンパク質

ゼラチン、その他が使用される。

(5) その他

コンニャク、ペクチン酸、キトザンなどがある。

5-2. 合成高分子物質

5-2-1. 重合型

(1) ポリアクリル酸およびアクリル酸・メタクリル酸・イタコン酸共重合物およびそれらの塩¹⁷⁾

分子量100万以上の高重合体を使用されている。

(2) (1)の誘導体

陽イオン変性物のポリアクリル酸ジメチルアミノエチルなどがある¹⁸⁾。

(3) ポリアクリルアミド¹⁹⁾

分子量約100万～500万のものが使用されている。

(4) ポリアクリルアミドの部分陰イオン変性物およびそれらの塩

ポリアクリルアミドの部分加水分解物²⁰⁾、ポリアクリルアミドのスルホン化誘導体²¹⁾、ポリアクリルアミドとスチレンスルホン酸の共重合物、その他の高重合体が広く使用されている。

(5) ポリアクリルアミドの部分陽イオン変性物

ポリアクリルアミドのホフマン分解物、ポリアクリルアミドのメチロールアミンによる変性物²²⁾、アクリルアミドとビニルピリジンの共重合体²³⁾、その他がある。

(6) マレイン酸共重合物

マレイン酸と酢酸ビニル、ビニルメチルエーテル、エチレン、その他のオレフィンとの各種共重合物がある。

(7) ポリスチレンスルホン酸

高重合体が有効といわれる。

(8) ポリビニルアルコールおよび誘導体²⁴⁾

各種のものが研究された。重合度は一般にやや小さ

い。

(9) ポリビニルピリジン塩

(10) ポリビニル・ベンジル・トリメチル・アンモニウム・クロライド²⁵⁾

重合度は小さいが、ポリカチオンとしての特性がある。

5-2-2. 縮合型

(1) 陽性ポリアミド²⁶⁾

アスパラギン酸-ヘキサメチレンジアミン重縮合物、ジェチレントリアミン-アジピン酸重縮合物、その他がある。分子量は約数千のものである。

(2) 水溶性尿素樹脂 メラミン樹脂²⁷⁾

水溶性尿素樹脂およびその陽イオン・陰イオン変性物、水溶性メラミン樹脂などがある。重合度はオリゴマー程度のものである。

(3) ポリチオ尿素塩²⁸⁾

ヘキサメチレンジアミン-チオ尿素重縮合物、ノナメチレンジアミン-チオ尿素重縮合物などの塩酸塩、酢酸塩などがある。

(4) ポリアミノトリアゾール²⁹⁾

ポリエチレンアミノトリアゾール、ポリテトラメチレンアミノトリアゾールなどがある。

(5) アンモニア-エピクロロヒドリン重縮合物³⁰⁾

(6) アミン-エピクロロヒドリン重縮合物³¹⁾

ブチルアミン-エピクロロヒドリン重縮合物、シクロヘキシルアミン-エピクロロヒドリン重縮合物、ヘキサメチレンジアミン-エピクロロヒドリン重縮合物などがある。

(7) 水溶性アニリン樹脂³²⁾

オリゴマー程度のアニリン-ホルムアルデヒド重縮合物がポリカチオンとして有効である。

(8) ポリエチレンイミン²⁴⁾

かなり高重合度のものが得られ、ポリカチオンとして有効である。

(9) ポリオキシエチレン

分子量 500 万~1000 万のものが得られ有効である。

(10) 陽性ポリ尿素³³⁾

[N-プロピル-ビス(3-アミノプロピル)アミン]-尿素重縮合物、その他がある。

6. あとがき

国内における高分子凝集剤の使用量は約 60~70 t/月が推定され、外国では数百 t/月の工場が稼動している。

水資源対策として、また公害対策としての水処理に、また各種産業工程の合理化に高分子凝集剤は重要な物質であり、理論、処理方式、凝集分離装置、凝集剤、操業条件、各種分野における用途開発の面からの研究の進展に伴い、こんごの工業上の大きな発展が期待される。

文 献

- 1) V.K. LaMer: *J. Colloid Sci.*, **19**, 291 (1964)
- 2) 野田道宏: 日化, **82**, 1611 (1961)
- 3) H. Freundlich: "Kapillarchemie II", 122, 124 (1932)
- 4) 野田道宏: 工業用水, [27], 34 (1960); [30], 27 (1961)
- 5) 松野吉松: 東京化学会誌, **39**, 908 (大正7年)
- 6) E.F. Burton: *Colloid Symposium Monograph*, **4**, 132 (1926)
- 7) E.J.W. Verwey, J.Th.J. Overbeek: "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids" (1948), Elsevier, Amsterdam
- 8) E. Matijevic, K.G. Mathai, R.H. Ottewill, M. Kerker: *J. Phys. Chem.*, **65**, 826 (1961)
- 9) E. Tomalin: *J. Soc. Chem. Ind.*, **56**, 384T (1937); **57**, 175T (1938)
- 10) K. Inokuchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **24**, 78 (1951); 立花太郎: 細胞化学シンポジウム, **3**, 27 (1954)
- 11) R.A. Ruhrwein, D.W. Ward: *Soil Sci.*, **73**, 485 (1952)
- 12) A.S. Michaels: *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1485 (1954)
- 13) 野田道宏: 工業用水, [26], 26 (1960)
- 14) 豊島佑吉: 日化, **82**, 1295 (1961)
- 15) 熊埜御堂洋: 工業用水, [104], 20 (1967); [105], 58 (1967); [106], 9 (1967)
- 16) 三野英彦: 日特公 昭 27-3855
- 17) ロバート・ベン・ブース, ジョン・ミッチェル・ドブソン: 日特公 昭 29-6103
- 18) デビッド・ブキャナン・フォーダイス: 日特出公 昭 33-9534
- 19) ロバート・ベン・ブース, ジョン・ミッチェル・ドブソン: 日特公 昭 31-401
- 20) デビット・ジョンストン・パイ, ジェームス・アドリアン・バターソン: 日特出公 昭 32-501
- 21) デビット・ブキャナン・フォーダイス: 日特出公 昭 33-9534
- 22) ツェング・ジュエック・スエン, アーサー・マウリス・シャイラー: 日特出公 昭 31-6645; ツェン・ジュエック・スウエン, ヤン・イエーン: 日特出公 昭 35-344
- 23) 古川吉治, 武藤 均: 日特出公 昭 39-210
- 24) たとえば, 松永英夫, 井上雅生, 古正公男: 日特出公 昭 38-18828; 井本三郎: 日特出公 昭 38-18829
- 25) デービッド・ジェー・バイ, ジェームス・エー・バ

ターソン： 日特公 昭 31-7801

26) たとえば, 野田道宏, 熊埜御堂洋, 志村四郎: 日特公 昭 38-127

27) たとえば, 野田道宏, 熊埜御堂洋: 日特公 昭 38-12517

28) 野田道宏, 志村四郎: 日特公 昭 37-879

29) 野田道宏, 熊埜御堂洋: 日特公 昭 38-12781

30) 野田道宏, 熊埜御堂洋: 日特公 昭 38-26794

31) たとえば, 野田道宏: 工業用水, [29], 34 (1961);
野田道宏, 熊埜御堂洋, 志村四郎: 日特公 昭 41-17965

32) 野田道宏: 日特公 昭 35-5270

33) 飯山比呂美: 工化, 68, 246 (1965)

高分子学会定期刊行物

(6805)

バックナンバー在庫紹介

下表に在庫分の巻, 号, 頒価を掲げます。購入希望の方は下記あてお申し込み下さい。なお, 各巻の 12 月号にその年発行された分の総目次が掲載してあります。

東京都中央区銀座東 5-2-4 本州ビル 4 階
電話 東京 (03) (543) 3771 (代表)
高分子学会バックナンバー係

高 分 子

巻	通巻 (号)	金額 (円) (ただし送料は実費いただきます)
1	(2)~(6)	(120)
2	(1)~(8), (10)~(12)	(100)
3	(1)~(2), (4)~(12)	
4	(3), 37~40, 41~45	
5	47, 49~51, 55	
6	63~65, 67~69	(100号) (300)
7	70, 72, 75~81	
8	82, 84, 85, 89, 90, 92, 93	
9	95~97, 100~102, 104, 105	
10	108, 110~118	(100号) (300)
11	120~123, 126~128	
12	130~141	
13	142~153	
14	154~162, 164, 165	(100号) (300)
15	168, 171~175,	
16	183~189	
17	190~194	

高分子文献集

年	号	金額 (円)
1954	2 ~ 6	150
1955	7 ~ 1	150
1956	14~21	150
1957	22, 24	150

高分子化学

巻	号	金額 (円)
9	87, 89~91	(200)
10	93~104	以下15巻まで(100) 但し
11	105~107, 109~116	
12	117~119	
13	122~128	
14	129, 131~136, 138	133号 (200)
15	158~164	161号 (130)
16	165~167	163号 (130)
17	187, 188	164号 (250)
18	191, 194, 195, 198, 200	162号 (350)
19	209~211	以下(130), (250) 下記の号は (250)
20	213, 214, 219~222	
21	224	
22	229, 231~235	
23	237~241, 243~247	210号, 213号
24	249, 250, 252, 255~257	219号, 222号, 231号, 234号
25	261, 262, 264~271	240号, 243号, 246~249号
	273~275	252号, 253号

海外高分子研究

巻 (年)	号 (通巻番号)	金額 (円)
1	1, 6	150
2	1~5	150
3	1~6	150
4	3~6	150
5	1, 4~6	150
6	1, 3, 5~9	150
7	2, 3, 4, 8, 11	150
(1961)	(52), (54)	200
(1962)	(55)~(65)	200
(1963)	(67)~(78)	200
(1964)	(79)~(86)	200
(1965)	(92)~(94), (96), (97), (100), (102)	200
(1966)	(104)~(114)	200
(1967)	(116)~(128)	200