ポリアクリルアミドによるカオリン懸濁液の凝集^{*1}

(昭和40年9月6日受理)

坂口 嘉平・長瀬 邦彦^{*2}

高分子凝集剤による懸濁液の凝集機構を解明するために、ポリアクリルアミドによるカオリン懸濁液の凝集を行ない、沈降速度、清澄性、 ρ 過速度および最終沈降容積 (v_f) を測定し、 v_f を凝集効果を示す一つの尺度と考え、これら凝集効果の相関関係を調べ、凝集作用を総合的に考察した。その結果、一般にこれら凝集効果はたがいに相関関係があるが、いくつかの例外が含まれることを見出した。

またポリアクリルアミドの分子量および添加量の影響を検討し、 $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ が5以上になると凝集効果が加速性を示す現象を見出し、Verwey-Overbeek の理論をもとに考察した。また添加量が多くなるとアグリゲートの構造形成性を考慮する必要があることを認識した。

1 緒 言

高分子凝集剤による懸濁液の凝集は高分子が懸濁粒子に吸着し、粒子間を高分子が橋かけすることによって起こるとされている¹⁾。懸濁粒子がいくつか集合するとフロックを形成し、粗大な粒子となって沈降する。凝集が行なわれることにより、沈降速度、清澄化および ρ 過速度が促進されるのであるが、これらの効果の間には必ずしも相関関係のない場合がある。例えば後報で述べるようにポリアクリル酸ナトリウムにより沈降性炭酸カルシウム懸濁液を凝集させた場合、沈降速度は遅いにもかかわらず、 ρ 過速度が非常に速いといった場合もあり、それぞれ使用目的によって凝集効果を評価しているようである。

よく凝集の行なわれた懸濁液ほど沈降速度、 ρ 過速度および清澄化が促進される以外に最終沈降容積 (v_f と呼ぶ) が大きくなることはよく知られている。著者らはこの v_f を凝集における一つの尺度と考え、沈降速度、 ρ 過速度および清澄性の相関関係を調べ、凝集作用を総合的に把握し、考察を試みた。本報はポリアクリルアミドによるカオリン懸濁液の凝集において、ポリアクリルアミドの分子量および添加量の影響について実験を行なった結果について述べる。

2 実 験

2.1 試 料

カオリン：三晃製薬工業(株)より入手した局方カオリンを用いた。ヘキサメタリン酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムを分散剤として、コールターカウンター (Coulter Electric Inc. 製) に よって測定した粒度分布は図1に示すようなものである。図2は電子顕微鏡写真を示す。化学組成は表1の通りであり、5%懸濁液の pH は 4.0 である。

ポリアクリルアミド：過硫酸アンモニウム/イソプロパノール のレドックス系開始剤によりアクリルアミドの水溶液重合を行な

い、反応条件を種々変化させて各種重合度のポリアクリルアミドを合成した。重合後、ポリアクリルアミド水溶液をメタノールに注いで重合物を回収し、水/メタノール系で2回再沈殿を行なった後、50°C、0.1 mmHg の減圧下、8時間乾燥を行なった。このようにして得られたポリアクリルアミドの窒素分析値はケルダール法によると 19.5~19.7% を与え、理論値が 19.71% であるから、ほとんど完全に乾燥されているものである。これらポリアクリルアミドの1N硝酸ナトリウム水溶液中の30°Cにおける極限

図1 カオリンの粒度分布

図2 カオリンの電子顕微鏡写真 (×1500)

*1 本報を「水溶性高分子に関する研究 (第1報)」とする。

*2 Kahei SAKAGUCHI, Kunihiro NAGASE 花王石鹼株式会社産業科学研究所：和歌山市湊薬種畑。

1) A. S. Michaels, *Ind. Eng. Chem.*, 46, 1485 (1954).

粘度, Huggins の定数 k' , 重量平均分子量 $\bar{M}_w$ および数平均分子量 $\bar{M}_n$ は表2に示す通りである。 $\bar{M}_w$ は(1)式²⁾より直ちに求められるが, $\bar{M}_n$ は水溶液中での極限粘度を用いている。しかしここで合成されたポリアクリルアミドは本質的には全く加水分解されていないためか, 水中および1N 硝酸ナトリウム中の極限粘度がほぼ一致した。一般に溶媒が異なれば多少極限粘度は異なるものと考えられるが, ここでは1N 硝酸ナトリウム中の極限粘度を用いて(2)式³⁾から, $\bar{M}_n$ を求めた。

$$[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C} = 3.73 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.66} \quad (1)$$

$$[\eta] = 6.80 \times 10^{-4} \bar{M}_n^{0.66} \quad (2)$$

表 2

試料番号	$[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$	Huggins の 定数: k'	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$
PAM-368	1.11	0.263	17.1	7.30
PAM-304	3.83	0.390	112	47.6
PAM-305	5.12	0.416	173	73.8
PAM-307	6.79	0.548	266	113
PAM-310	8.00	0.476	342	146

2.2 実験方法

実験はすべて 20~25°C 室温中で行なった。

沈降速度測定: 標準の方法は次のように行なった。カオリン 1.25 g を内径 1.2 cm, 高さ 19.4 cm の共栓付 25 ml 沈降管に入れ, 水で 23.75 ml とし, よくふりまぜる。数分後, ポリアクリルアミド 0.01% 水溶液 1.25 ml を添加して 25.00 ml とし, 40 秒間に 10 回転倒してかきまぜた。カオリン濃度は 5 g/100 ml となり, ポリアクリルアミドはカオリンに対し 0.01% となる。かきまぜが終わったら直ちに沈降管を垂直に立て, 沈降界面の目盛を所定時間ごとに読んで, 初期の 25 ml から 15 ml までの等速沈降部分の速度をもって沈降速度とした。この場合の沈降速度は生成したアグリゲートの独立沈降速度のみを示すのではなく, 懸濁液濃度も高いので, アグリゲートが網目構造を形成するために, いわゆる凝集沈降を示す。一般にこのような凝集沈降を干渉沈降とも呼んでいる。ここでは沈降速度を cm/min で表現した。

清澄性: 沈降速度を測定しながら, 清澄性を定性的に肉眼観察によって表現した。沈降界面が約半分になったところで上澄液の清澄性を○: よい, △: 少しにごっている, ×: にごっているというように表現した。定量的には沈降試験開始後, 5分後の上澄液の 600 mμ における透過率で表現した。

最終沈降容積 (v_f): 24 時間ほど経過すると沈降界面はほぼ平衡値に達するので, そのときの沈降容積を最終沈降容積 (v_f) と呼び, ml で表現した。

口過速度測定: 図3に示すような目皿付ロートに東洋濾紙 No. 5C の口紙をして, アスピレーターで大気圧から 15 mmHg だけ減圧下の条件で吸引口過を行なった。 v_f 測定後の凝集しているカオリンをしずかに5回ほど転倒してかきまぜて均一にほぐした懸濁液を目皿ロート上へしずかにしかも一気に注ぎ込み口過を行なう。流出する口液をメスシリンダーにうけ, 所定時間ごとに口液量を読んで, 口過液量対時間の等速部分をとって口過速度とし, ml/min で表現した。

- 2) "New Product Bulletin No. 34", American Cyanamide Co., New York (1955).
- 3) E. Collinson, F. S. Dainton, G. S. McNaughton, *Trans. Faraday Soc.*, 53, 489 (1957).

図3 口過装置

A: 目皿付ロート, 目皿の大きさは 3.5 cmφ で, 1.5 mmφ の穴が 17 個あいている。B: メスシリンダー, C: アスピレーターにつながる, D: 2 l バッファータンク, E: リークバルブ, F: 水銀メノメーター

3 結果および考察

3.1 分子量の影響

結果を表3に示す。表3から分子量と(1)および(2)式の関係を有する $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$, 沈降速度, 透過率(清澄性), v_f および口過速度の各相互間の相関関係を検討した。図4は極限粘度と

表3 カオリン懸濁液の凝集——極限粘度の影響

ポリアクリルアミド添加量: 0.01% 対カオリン

試料	$[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$	沈降速度 (cm/min)	透過率 (%)	v_f (ml)	口過速度 (ml/min)
無添加	—	0.79	29.2	3.60	1.16
PAM-368	1.11	1.91	55.9	3.75	1.41
PAM-304	3.83	3.38	71.4	4.05	1.88
PAM-305	5.12	4.97	78.7	4.15	2.34
PAM-307	6.79	6.30	87.9	4.23	3.08
PAM-310	8.00	9.86	86.7	4.25	3.60

図4 極限粘度と沈降速度, v_f または口過速度との関係

○: 無添加の場合 (図4~8 共通)

沈降速度, v_f または口過速度との関係を示す。 $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ が大きいものほど沈降速度は速くなるが, $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ が5以上になると, 豊島⁴⁾が $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}=5$ 以下の場合につき報告しているように必ずしも沈降速度は $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ とともに直線的に増大しないで, やや急激に沈降速度が速くなっている。こうした傾向はポリアクリルアミドによる沈降性炭酸カルシウムの凝集においても観察され, 興味深い現象である。一方, 懸濁粒子が数個集ってフロクを形成し, さらにフロクが集合してアグリゲートとなるわけであるが, ここに生成したアグリゲートが網目構造を形成するのでよく凝集したものほど v_f が大きくなる。図4に見られるように, $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ が大きい場合ほど, v_f は大となるが, $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ が大きいところで飽和型となる。しかも沈降速度が加速された $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}=5$ 付近より, v_f の増加が飽和傾向を示していることは注目すべきである。また口過速度も沈降速度の場合と同様, $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ とともに直線的よりもやや加速的に増大している。

図5に示すように沈降速度と口過速度はかなり相関関係があり, 沈降速度の増加とともに口過速度は直線的に増大している。清澄性は $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ が4以上になると良好となる。また表3において v_f を凝集の尺度として沈降速度および口過速度との関係を見ると, v_f の大きいところで沈降速度および口過速度が急激な立ち上がりを示している。

図5 沈降速度と口過速度の関係

3.2 添加量の影響

PAM-305 ($[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}=5.12$) を用いてカオリン 5% 懸濁液の凝集を行ない, 添加量の影響を検討した。総合的な結果は表4に示す。

表4の結果から次のような関係が得られる。図6はポリアクリルアミド添加量と沈降速度, v_f または口過速度との関係を示す。

表 4

添加量 (% 対カオリン)	沈降速度 (cm/min)	v_f (ml)	口過速度 (ml/min)	清澄性	沈降率 (%)
無添加	0.87	3.55	1.31	×	0.863
0.0004	1.41	3.70	1.62	△	0.869
0.001	2.89	3.80	1.87	△	0.873
0.002	4.04	3.90	1.97	△	0.876
0.004	4.70	4.05	2.25	○	0.880
0.006	4.93	4.17	2.44	○	0.884
0.008	5.00	4.20	2.68	○	0.885
0.01	4.88	4.25	2.86	○	0.886
0.02	4.65	4.38	3.12	○	0.890

4) 豊島, 日化, 82, 1295, 1297, 1301 (1961).

図6 ポリアクリルアミド添加量と沈降速度, v_f または口過速度との関係

ポリアクリルアミド添加量とともに沈降速度は増加するが, 0.006% 以上では飽和型となり, さらに添加量を増大させると少しずつ遅くなる。 v_f は添加量とともに増大をつづける。同様に口過速度も添加量とともに増大している。図7は v_f と沈降速度または口過速度の関係を示している。 v_f の増加とともに沈降速度は v_f が 4.1 までは増大するがそれ以上では漸次遅くなっている。しかし口過速度は v_f の増加とともに直線的に増大している。したがって口過速度と沈降速度との関係は図8のようになる。清澄性はポリアクリルアミド添加量が 0.004% 以上になると良好となり, 沈降速度が遅くなる添加量になっても清澄性はわるくない。

図7 v_f と沈降速度または口過速度との関係

図 8 沈降速度と口過速度の関係

3.3 沈降速度式および口過速度式

結果を考察するに先立って沈降および口過の速度式を示しておく必要がある。凝集沈降において生成したアグリゲートが網目構造を形成するため種々の影響を考慮せねばならないが、沈降速度は基本的には Stokes 式にしたがうので次式であらわされる。

$$v_{SA} = \frac{g(\rho_A - \rho_w)}{18\eta_w} \bar{d}_A^2 \quad (3)$$

ここで、 v_{SA} : アグリゲート粒子のストークス沈降速度

g : 重力の加速度

ρ_A : アグリゲートの密度

ρ_w : 水の密度

$\bar{d}_A$: アグリゲートの平均直径

η_w : 水の粘度

一方、口過速度式に関しては古くから Poiseuille 式が提出されているが、Carman⁵⁾ は口塊の空隙率や粒子の表面積を考慮して次式を提出している。

$$Q = \frac{\Delta P g A \varepsilon^3}{K \eta_w L S^2} \quad (4)$$

ただし

$$\varepsilon = 1 - \frac{W}{AL\rho} \quad (5)$$

ここで、 Q : 口液の流出速度

ΔP : 口塊をよぎる圧力低下

A : 口塊の断面積

ε : 口塊の空隙率

L : 口塊の厚さ

ρ : 固体の密度

K : 一定 ≈ 5

S : 口塊単位容積中、粒子の表面積

3.4 考 察

分子量の影響: 本実験より分子量の大きいもののほど凝集効果がいちじるしく増大することが明らかとなった。懸濁粒子が凝集する場合、まず数個の 1 次粒子が集合してフロックを形成し、さらにフロックが集合してアグリゲートを形成する。この模様を図 9 に示す。

凝集が進むほど $\bar{d}_A$ は増大するが、アグリゲート内の各フロックおよびフロック内の 1 次粒子がゆるく集合している場合には ρ_A が小さく、沈降速度はあまり大きくならない。ここでもしア

図 9

グリゲートおよびフロック内で各粒子が互いに引きしめられるならば、 ρ_A は大となり、 $\bar{d}_A$ は比較的小さくとも沈降速度は大となる。高分子量のポリアクリルアミドによって凝集せしめられたアグリゲートは、高分子鎖によって粒子が互いに引きしめられる結果、比較の密度が大きいものと思われ、しかも高分子量のもののほど $\bar{d}_A$ の増加に比較して、 ρ_A が大きくなる結果、沈降速度は $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ が 5 付近より急激に立ち上るものと解釈される。

また口過速度は空隙率 ε の 3 乗に比例し、口塊単位容積中の粒子の表面積の 2 乗に逆比例するので、空隙率 ε の寄与は大きいことがわかる。口塊が非圧縮性であるならば、(5)式において $AL \approx v_f$ とおくことができる。 ε は次式であらわれる。

$$\varepsilon = 1 - \frac{W}{v_f \rho_K} \quad (6)$$

ここで ρ_K はカオリンの密度で 2.58。実際の減圧または加圧口過において口塊は多少とも圧縮され、 $AL < v_f$ となろう。本研究では大気圧より 15 mmHg だけ減圧で口過しているので、分子量の小さいポリアクリルアミドによって凝集した口塊ほど圧縮されやすく、実際の AL は v_f よりもかなり小さくなるものと考えられる。したがって、分子量の小さいポリアクリルアミドによって凝集された口塊はそれだけ口過抵抗が増すものと考えられる。このように推察を行なうと、図 4 において $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ が大きいところで口過速度が直線的よりもやや加速的に増大すること、また v_f が 4.2 付近より口過速度が立ち上りを示している現象を理解することができる。

次に $[\eta]_{1N-NaNO_3}^{30^\circ C}$ が 5 付近より急激に沈降速度が増大する現象については、上の考察以外にさらに粒子および高分子のひろがりやを考慮する必要がある。疎水性ゾルの安定性について Verwey-Overbeek⁶⁾、Derjaguin-Landau^{7,8,9)} は、London-van der Waals 力が静電的反発力に打ちかつときに凝集が起こることを提出している。うすい塩の溶液中ポリスチレンの粗い粒子について Schenkel と Kitchener¹⁰⁾ は凝集はポテンシャルエネルギー曲線の「第 2 の極小」で起こるとし、そのときの粒子間距離は 500~1000 Å であるとしている。蓮、古沢¹¹⁾ は塩化ナトリウムの

6) E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, Amsterdam, New York (1948).

7) B. Derjaguin, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 203, 730 (1940).

8) B. Derjaguin, L. D. Landau, *Acta. physicochim. U. R. S. S.*, 14, 633 (1941).

9) B. Derjaguin, L. D. Landau, *J. Exptl. Theoret. Phys. U. S. S. R.*, 11, 802 (1941).

10) J. H. Schenkel, J. A. Kitchener, *Trans. Faraday Soc.*, 56, 161 (1960).

11) S. Hachisu, K. Furusawa, *Science of Light.*, 12, 1, 157 (1963).

5) P. C. Carman, *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 57, 225 (1938); *ibid.*, 58, 1 (1939); *ibid.*, 69, 134 (1950).

うすい水溶液中でタングステン酸ゾルのゆるい凝集が 800~1000 Å の粒子間距離のとき起こるとし、この「第二の極小」における凝集は London-van der Waals 力と静電的反発のつり合いで説明されている。このときの粒子間の結合は単なる機械的衝撃により容易にこわされる。この凝集の状態は pseudo flocculation であり、凝集と分散は可逆的である。

こうした懸濁液を不可逆的に凝集させるためには、電解質をさらに添加して粒子間の反発力を減退せしめる必要がある。そうすれば、粒子間距離はさらにちぢまり、生成したアグリゲートはよわい機械的衝撃では容易にこわされなくなる。

ここで用いたカオリンの大きさはかなりあらく、2~5 μ が主体である。ポリアクリルアミドが存在しない場合は、カオリンのゆるい凝集が自然に起こることが観察される。これは単なる機械的衝撃で再分散されるものである。このような凝集状態では粒子間距離は 1000 Å 程度と考えられる。またポリアクリルアミドは本質的に加水分解されていないので、純然たる非イオン性高分子であり、アミド基が水和した形で水に溶解し、水溶液中では高分子鎖は伸びた状態ではなく、糸まり状になっていると考えられる。こうしたポリアクリルアミドは懸濁粒子の電荷の中和作用がないので、吸着はアミド基による粒子表面との水素結合によって起こると考えられる。

こうしたポリアクリルアミドによって粒子間の橋かけを容易にし、強固なアグリゲートをつくるためには、ポリアクリルアミドの水中における拡がりは少なくとも 1000 Å 以上は必要であろう。ポリアクリルアミドの $[\eta]_{\text{IN-NaNO}_3}^{30^\circ\text{C}}$ が 5 付近より大になると沈降速度が多少加速的に増大し、また口過速度もそうした傾向を示すことはポリアクリルアミドの水中での拡がりに関係が深いものと考えられる。このような凝集効果の加速性は、ポリアクリルアミドによる沈降性炭酸カルシウム懸濁液についてはさらに顕著にあらわれている¹²⁾。そこでポリアクリルアミドの水中における拡がりを計算し、凝集効果との関係を検討することは有意義と思われる。

倉田ら^{13,14,15)}は極限粘度の理論式を提出している。

$$[\eta] = KM^{1/2} + 0.51 \Phi_0 BM \quad (7)$$

この式と経験式(2)と組合せて、ポリアクリルアミドの水中における拡がり、すなわち両末端間距離の自乗平均の平方根 $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ を求めた。計算方法および結果の詳細は別報¹²⁾に述べるが、 $[\eta]$ が 5.3 のとき $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ が 1000 Å となった。この結果は前述の考察ともよく一致するものである。

Verwey-Overbeek 理論のポテンシャルエネルギー曲線の第二の極小において、粒子は互いに 1000 Å まで近づくことができる。しかし、この状態では凝集は不完全であり、1000 Å またはそれ以上の拡がりをもった高分子を添加するとき、粒子は互いに効果的に凝集される。かくして 1000 Å 以上のひろがりを持ったポリアクリルアミドを添加することにより、カオリン懸濁液は一層効果的に凝集されるものと考えられる。

12) 坂口、長瀬, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 88 (1966).

13) M. Kurata, W. H. Stockmayer, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, 3, 196 (1963).

14) M. Kurata, W. H. Stockmayer, *Repts. Progr. Polymer Phys. Japan*, 5, 23 (1961).

15) W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Polymer Sci.*, C1, 137 (1963).

添加量の影響：ポリアクリルアミドの添加量が 0.008% までは沈降速度は添加量とともに増大するが、それ以上になると低下している。しかし口過速度および v_f は本実験において 0.020% の添加量までは増大する一方である。従来、沈降速度が最大になったところでもっともよく凝集が行なわれ、それ以上の凝集剤を添加すると分散作用があらわれているために沈降速度が遅くなったと考えられている¹⁶⁾。

このような高分子量のポリアクリルアミドによる凝集において注意しなければならないのは、従来凝集剤添加量がある程度以上多くなると沈降速度が遅くなる現象を単に分散性があらわれたと解釈されている。著者らは沈降速度以外に v_f および口過速度、さらに清澄性を総合的に測定してみて、単なる分散作用としてこの現象を解釈するのは不合理と考える。なぜならば、一般に分散作用があらわれたとするならば、 v_f も小さくなるであろうし、また清澄性もわるくなるであろう。そのような場合には、分散した粒子が口塊の穴をうめるために口過速度も遅くなるにちがいない。しかし実際にはそうではなく、沈降速度だけが遅くなっているにすぎないからである。

分散という現象は二つの機構によって起こるとされている¹⁷⁾。一つは単純なる分散であり、もう一つは「疑似分散」であって、アグリゲートが足場構造を形成したときに起こる分散である。この場合には当然 v_f が大きくなる。ポリアクリルアミド添加量が 0.008% 以上になると、この足場構造が強くなるために疑似分散現象を示し、沈降速度が遅くなるものと考えられる。こうした現象は凝集剤の添加量がある程度以上多くなった場合にあらわれる。しかし口過速度は v_f が大きいものほど L も大になって、そのために多少負の効果があっても空隙率 ϵ が大となるので、 v_f とともに増大している。(6) 式より $\rho_K = 2.58$ を用いて ϵ を計算した。その結果を表 4 の最後の欄に示す。この ϵ と口過速度の関係は図 10 のようになる。たしかによく凝集されたものほど v_f が大きくなり、したがって ϵ も大きくなるので、口過速度は ϵ とともに増大している。

図 10 空隙率と口過速度の関係

(昭和 40 年 1 月 22 日, 第 17 回コロイド化学討論会講演)

終りに本研究の発表を許可された花王石鹸株式会社ならびに多大の御助言をいただいた京都大学薬学部中垣正幸教授、東京教育大学蓮 精教授に厚く謝意を表します。

16) T. W. Healy, *J. Colloid Sci.*, 16, 607 (1961).

17) 中垣, 薬剤学, 22, 237 (1963).