ポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩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

ポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩によるカオリン懸濁液の凝集を行ない、沈降速度、清澄性、最終沈降積 (v_f) および口過速度を測定し、総合的に凝集効果を検討した。その結果、ポリアクリルアミドの場合と二、三異なった凝集性が認められた。

ポリアクリルアミドの場合との著しい差異は同じ添加量でも v_f が非常に大きいということと、沈降に誘導期が観察されること、さらに v_f が大きいにもかかわらず、沈降速度および口過速度が比較的遅いということ、しかし清澄効果は大きく、少量の添加によりすぐれた清澄性を発揮するということである。

1 緒 言

著者らは前報¹⁾において、高分子凝集剤により懸濁液を凝集させる場合、よく凝集されたものほど沈降、口過および清澄化が促進され、しかも最終沈降容積 (v_f) が大きくなること、そして v_f を凝集における尺度と考え、沈降、口過および清澄性の間にはかなり規則的な相関関係のあることを知った。そして非イオン性のポリアクリルアミドは、主としてアミド基が水素結合によってカオリン粒子に吸着して粒子間を橋かけすることによって凝集され、高分子量のものほど凝集効果が大きいことを述べた。負電荷を帯びたカオリン懸濁液の凝集に対しては、非イオン性のポリアクリルアミドよりも陽イオン性のポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩はすぐれた凝集効果を示すものと考えられる。

本報ではポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩によってカオリン懸濁液の凝集を総合的に検討し、ポリアクリルアミドの場合と二、三異なった凝集性の知見が得られたので、その結果を報告する。

2 実 験

2.1 試 料

カ オ リ ン 前報¹⁾と同じものを用いた。

ポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩 Reilly Tar & Chemical Corp. 製の 4-ビニルピリジンを重合前減圧蒸留によって精製し、25 g を 50 ml 重合管に仕込み、過酸化ベンゾイル 0.025 g を入れて減圧封管し、塊状で 25°C、24 時間反応せしめた。ポリマーの精製は Strauss ら²⁾の方法にしたがって行なった。トルエン 250 g/ピリジン 25 g の混合溶媒に溶解せしめ、*n*-ヘプタンに注いでポリマーを沈殿させ、0.1 mmHg 減圧下、50°C で2日間乾燥し、乳鉢でさらに粉碎して *n*-ヘプタンで洗って減圧乾燥をくりかえした。収量は 1.25 g で収率 5.0% である。このようにして合成されたポリ-4-ビニルピリジンは窒素分析値はケルダール法によると 13.18% であった。理論値は 13.33% である。

Boyes および Strauss³⁾ は 92% (重量) エタノール中での極限粘度と光散乱法による重量平均分子量との間に次の関係式を提

出している。

$$[\eta]_{92\% \text{ エタノール}}^{25^\circ \text{C}} = 1.20 \times 10^{-4} \bar{M}_w^{0.73} \quad (1)$$

そこで本試料について 25°C、92% エタノール中の極限粘度を測定すると 2.85 であった。(1) 式より $\bar{M}_w$ を求めると 987,000 で比較的高分子量である。

乾燥試料 0.1 g をとって 0.1 N 塩酸 10 ml を加えて溶解させ、さらに水 90 ml を加えて全量を 100 ml とすることによって、0.1% 水溶液をつくらせて貯蔵溶液とし、使用前さらに 0.01% または 0.001% 溶液にうすめた。

2.2 実験方法

すべて前報¹⁾とまったく同じ方法で実験した。特に添加量の影響について検討した。

3 結 果

3.1 沈降曲線および口過曲線

ポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩によるカオリン懸濁液の凝集は、ポリアクリルアミドの場合とかなり異なった挙動を示す。図1および2は種々添加量を変化させた場合の沈降曲線および口過曲線を示す。

Smellie ら⁴⁾ および Michaels ら⁵⁾の方法にしたがって沈降曲線の型を分類するならば、図3のように3つの型がある。Aは一般に凝集剤を添加しない場合にみられる現象である。Cは最初から速い凝集が起こり、その後ゆっくりした圧縮沈降する二つの部分にわかれている。Bは初めゆっくりと凝集が起こり、ある誘導

図1 沈降曲線 (数字は添加量を示す)

*1 本報を「水溶性高分子に関する研究 (第2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) 坂口, 長瀬, 工化, 69, 1187 (1966).

2) U. P. Strauss, E. G. Jackson, *J. Polymer Sci.*, 6, 649 (1951).

3) A. G. Boyes, U. P. Strauss, *J. Polymer Sci.*, 22, 463 (1956).

4) R. H. Smellie, Jr., V. K. LaMer, *J. Colloid Sci.*, 11, 720 (1956).

5) A. S. Michaels, J. C. Bolger, *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, 1, 24 (1962).

図2 口過曲線（数字は添加量を示す）

図3 沈降曲線の型

期 (I.P.) の後、急速な沈降が起こり、その後、圧縮沈降する三つの部分から成っている。Bの場合一般に最終沈降容積 (v_f) が比較的大きいのが特徴である。

ポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩によるカオリン懸濁液の凝集において、特徴とされる現象はBの型の沈降曲線を示し、しかもI.P. が添加量によって変化する点であろう。

図2の口過曲線は最初口過速度が速いが、時間とともに遅くなり、数分後には定常状態となって一定の速度で口過されることを示す。これは最初目皿漏斗上で凝集されたカオリンのアグリゲートが沈積して行くと時間とともに口塊の厚さを増し、大部分のアグリゲートが沈積し終ると、口塊の厚さも一定となるので、口過速度も一定になることを意味する。

3.2 総合的な結果

カオリン 5% 懸濁液の凝集において、ポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩を 0.002~0.02% (対カオリン) 添加して添加量の影響を検討した。沈降速度、沈降誘導期 (I.P.), 最終沈降容積 (v_f),

添加量 (% 対カ オリン)	沈降速度 (cm/min)	I.P. (min)	v_f (ml)	口過速度 (ml/min)	清澄性
無添加	0.77	0.5	3.55	1.31	×
0.0002	1.30	0.7	3.75	1.38	△
0.0004	1.54	1.0	3.95	1.43	△
0.0008	2.73	1.5	4.10	1.46	○
0.002	3.62	2.0	4.40	1.83	○
0.004	4.07	1.2	4.80	2.01	○
0.008	2.53	4.5	5.25	2.30	○
0.008 ^{a)}	0.82	0	5.35	2.54	○
0.01	2.13	3.5	5.40	2.50	○
0.02	1.80	2.0	5.70	3.11	○

a) 異常沈降の場合

口過速度および清澄性の測定結果を表1に示す。

表1の総合的結果をまとめてみると図4~10の関係が得られ、要約すれば次のようになる。

(1) 沈降速度はポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩の添加量とともに増大するが、0.004%の添加において最大の沈降速度となり、それ以上の添加は沈降速度を遅くする(図4)。

(2) 沈降曲線に遅い凝集の部分すなわち沈降誘導期(I.P.)が観察され、I.P. はポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩添加量とともに増大し、0.008%添加量るとき最大となり、それ以上では減少

図4 添加量と沈降速度の関係

⊗: 無添加
○: 異常沈降の場合 } 図4~10 共通

図5 添加量と I.P. の関係

図6 添加量と v_f の関係

している(図5)。I.P. は沈降速度と同じ傾向を示している。

(3) v_f は添加量とともに増大し、飽和型曲線を与える(図6)。ポリアクリルアミドに比較すると、同じ添加量でも v_f がはるかに大である。

(4) ρ 過速度は添加量とともに増大するが、ポリアクリルアミドに比較すれば傾斜はゆるやかである(図7)。

(5) v_f を凝集における尺度とすると沈降速度と v_f の関係は図8のように、 v_f が4.6になるまでは沈降速度が増大するが、その点で最大の沈降速度を与え、 v_f が4.6以上になると沈降速度は逆に遅くなる。

(6) v_f と ρ 過速度はほぼ直線関係が得られるが、むしろ凹型の右上りの傾向となっている。分子量1,730,000のポリアクリ

図7 添加量と ρ 過速度の関係

図8 v_f と沈降速度の関係

図9 v_f と ρ 過速度の関係

—△—: ポリアクリルアミド (PAM-305)

図10 沈降速度と ρ 過速度の関係

ルアミドよりも v_f が大きいにもかかわらず ρ 過速度は遅く、 v_f とともにゆるやかな傾斜で増大している(図9)。

(7) ρ 過速度と沈降速度の関係も、ポリアクリルアミドの場合と同様、添加量0.004%までは沈降速度の増大とともに ρ 過速度は増大するが、それ以上の添加量では沈降速度は遅くなるが ρ 過速度は依然として増大し続けるので別の線となり、結局くさび形の関係となる(図10)。

4 考 察

ポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩によるカオリン懸濁液の凝集性において、ポリアクリルアミドの場合と著しい相違は、同じ添加量でも v_f が非常に大きいことと、沈降に誘導期があらわれるこの二つの現象であろう。

カオリン粒子は六角板状の結晶であるが、著者らの用いたカオリンは、前報¹⁾に示した電子顕微鏡写真からみると非常にうすい板状結晶で、六角板状の形態をとどめているものはほとんどなく、粉碎された断片の形をしている。このようなカオリンが水中に懸濁している場合、粒子表面は負に帯電している。本実験に用いたカオリンの5%懸濁液のpHは4.0であるから、板状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、正の荷電をもっていると考えられている⁶⁾。板状結晶の面は負電荷を帯び、端は正電荷を帯びて面と端が結合してある程度凝集していると考えられている⁷⁾。

ポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩はカオリン板状結晶の面に静電的に吸着し、また端に対しては水素イオンをイオン交換的に置換して吸着し、カオリン粒子間を橋かけして凝集せしめるものと考えられる。一方、ポリアクリルアミドの場合は静電的な作用はなく、もっぱら水和した粒子表面に水素結合によって吸着するので、結合の起こる場所が面と面、面と端、端と端のいずれでもよく規則性がない。しかしポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩による凝集においては、面と面よりもむしろ端と端、端と面の結合が多くなり、そのような結合を多く含むアグリゲートほど網目構造を形成する際かさばった構造となり、いわゆる“card pack”構造を形成し、したがって v_f が大きくなるものと考えられる。それゆえこのような構造形成性が凝集効果に大きく影響してくること

6) R. K. Schofield, H. R. Samson, *Discussions Faraday Soc.*, 18, 135 (1954).

7) N. Street, *J. Colloid Sci.*, 12, 1 (1957).

になる。沈降に I. P. が現われるのもそうした寄与によるものと考えられる。最初の遅い沈降部分でも明らかに凝集がみられ、網目構造のままの形で下からつぶれるようにして沈降して行くが、この網目構造は比較的不安定で、その安定性はポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩の添加量によって影響されるものと思われるが、熱かく乱やその他の刺激によって容易に破壊され、フロックがさらに2次的に凝集し、巨大なアグリゲートを形成することによって構造の再編成が起り、急速な沈降に移るものと考えられる。同じ0.008%の添加量の場合、I. P. の存在しない場合がある。初期の遅い沈降がそのまま終りまで続く場合である。この場合の沈降を異常沈降と呼ぶことにする。この異常沈降は、無添加の場合とほとんど沈降速度は同じで、わずかに速い程度であるにもかかわらず、 v_f および α 過速度は無添加の場合よりもはるかに大きく、清澄性もすぐれている。普通の正常沈降と異常沈降の相違は、 α 過速度および v_f にも影響しており、異常の方が少しずつ v_f および α 過速度とも大きい。正常沈降の方は網目構造が突然こわされたことによって細かいフロックも生成し、構造が再編成されるので、 v_f が小さくなり、 α 塊の空隙が小さくなるために α 過速

度が遅くなるのであろう。

ポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩によるカオリン懸濁液の凝集においては、確かにポリアクリルアミドの場合よりも v_f が大きいから、 α 塊の空隙率も大きくなり、 α 過速度が速くなければならないのに、同じ添加量では同程度の α 過速度である。これは前述のように凝集され方が異なるので、 α 塊の構造もポリアクリルアミドの場合とかなり異なっているためであろうと考えられる。

ポリアクリルアミドとのもう一つの根本的な差異は、少量の添加で著しく清澄化される点であろう。ポリアクリルアミドは0.004%程度以上添加しないと清澄化効果がないのに対し、ポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩はわずか0.0008%以上の添加で十分である。すなわち5分の1の量で十分でしかも清澄性はポリアクリルアミドの場合よりもはるかによい。

このように構造性をもったアグリゲートが沈降する場合、壁に対する付着、チキソトロピーの性質などを考慮する必要があり、凝集の問題はさらにレオロジー的に研究する必要がある。

終りに本研究の発表を許可された花王石鹸株式会社および実験に協力して頂いた石橋光明氏に厚く謝意を表します。

ポリアクリル酸ナトリウムによる沈降性炭酸カルシウム懸濁液の凝集^{*1}

(昭和40年9月6日受理)

坂口 嘉平・長瀬 邦彦^{*2}

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の凝集を行ない、沈降速度、清澄性、最終沈降容積(v_f)および α 過速度を測定し、凝集効果におよぼす添加量の影響、ならびにかきまぜの影響を検討した。特に添加量の影響については硫酸アルミニウムおよびドデシル硫酸ナトリウム(SDS)と比較し、ポリアクリル酸ナトリウムによる凝集効果の特徴を明らかにした。 v_f は凝集効果を示す一つの尺度であると考え、沈降速度または α 過速度との相関性を検討し、最適添加量以下では v_f は凝集効果の尺度とすることができることがわかった。また、かきまぜは凝集効果にいちじるしく影響することがわかった。かきまぜの増加につれて凝集効果が増大し、あるかきまぜ回数のところでは最大の凝集効果を示し、それをすぎると凝集効果はしだいに低下することがわかった。かきまぜの少ないところでは、清澄性がある一方で、 v_f が大きくとも α 過速度はおそく、必ずしも v_f は凝集効果を示す尺度とはならないことが明らかとなった。結局凝集効果は沈降速度、清澄性、 v_f および α 過速度のデータから総合的に判定すべきであるとの結論を得た。

1 緒 言

懸濁液の凝集においてよく凝集されたもののほどフロックおよびアグリゲートが大きくなり、したがって最終沈降容積(v_f)が大きくなることはよく知られている事実である。Buzagh と Erényi¹⁾ は石英の懸濁液について名種無機塩を添加して凝集を行なって、沈降比容積(ml/g)と α 過速度とは完全に比例関係が成り立ち、無機塩の種類によらないことを報告している。著者ら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、 v_f を凝集における一つの尺度と考え、沈降速度、 α 過速度、清澄性との間の相互関係を明らかにし、 v_f が大きいものほどこれら凝集効果は大きくなるが、凝集剤添加量が多くなると v_f が大きくなるが、ある添加量以上になると沈降速度は遅くなり、 v_f と沈降

速度との相関性がうすくなる。しかし α 過速度と v_f は凝集剤の添加量の多いところでもよい相関性を示すことを報告した²⁾。

また凝集試験を行なっている場合、しばしば再現性が問題になることが多い。再現性をわるくする原因としては多くの因子が考えられるが、もっとも重要と思われるのはかきまぜの影響であろう。Healy³⁾ はかきまぜの時間が長くなると、ある所から沈降速度が急激に低下するとし、LaMer⁴⁾ はかきまぜをある所まで行なうと最大の凝集効果を示し、 α 過速度が最も速くなることを報告している。これら二つの報告は、それぞれ単独に測定されているので、沈降速度、清澄性、 v_f および α 過速度の間の相関性ははっきりしていない。

本報において著者らは沈降性炭酸カルシウム懸濁液について無機凝集剤(硫酸アルミニウム： $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)、界面活性剤

*1 本報を「水溶性高分子に関する研究(第3報)」とする。

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

1) A. von Buzagh, E. Erényi, *Kolloid-Z.*, 91, 191(1940).

2) 坂口, 長瀬, 工化, 69, 1187 (1966).

3) T. W. Healy, *J. Colloid Sci.*, 16, 609 (1961).

4) V. K. LaMer, R. H. Smellie, Jr., P. -K. Lee, *ibid.*, 12, 230 (1957).