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).

(ドデシル硫酸ナトリウム: SDS) および高分子凝集剤 (ポリアクリル酸ナトリウム) によって凝集を行ない、添加量をかえて沈降速度、清澄性、 v_r および口過速度を測定し、これら凝集剤による凝集性を総合的に比較検討を行ない、最適添加量以下では v_r は凝集効果の尺度とすることができることがわかった。

さらに著者らは、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において、一定の添加量の場合、かきまぜ回数をかえて実験を行ない、沈降速度、清澄性、 v_r および口過速度におよぼすかきまぜの影響を検討し、かきまぜは凝集効果にいちじるしく影響をおよぼすことがわかり、かきまぜの少ないところでは清澄性がわるいので必ずしも v_r は凝集効果を示す尺度とはならないことを見出した。これらの結果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

硫酸アルミニウム: 和光純薬(株)より入手した試薬 1 級を用いた。

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS): 花王石鹼 (株) の工業製品の“エマール O”をそのまま用いた。

ポリアクリル酸ナトリウム: 大阪有機化学(株)製のアクリル酸をいったん減圧蒸留した後、計算量のカセイソーダで中和し、過硫酸アンモニウムを開始剤として水溶液重合を行なった。生成したゲル状物質を水で流動性が出るまでうすめ、メタノール中に注いでポリマーを沈殿させ、口過後、0.1 mmHg 減圧下、室温で 2 日間乾燥させ、さらに 50°C、0.1 mmHg、8 時間乾燥させた。反応条件をかえて 2 種の重合度のものを合成した。重合度の低い方のものを低分子化合物との比較に、重合度の高い方のものをかきまぜの影響に用いた。250°C、2 N カセイソーダ中での極限粘度 ($[\eta]_{2N-NaOH}^{25^\circ C}$) はそれぞれ 3.10 および 6.54 である。次式⁵⁾から数平均分子量を求めるとそれぞれ 1.43×10^6 および 4.60×10^6 である。

$$([\eta]_{2N-NaOH}^{25^\circ C} = 6.52 \times 10^{-3} p^{0.64} \quad (1)$$

ここで p は重合度である。

沈降性炭酸カルシウム: 司生堂製薬(株)より入手した局方の沈降性炭酸カルシウムを用いた。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 に示す通りである。電子顕微鏡写真は図 2 に示す。5% 懸濁液の pH は 9.5 である。

2.2 実験方法

硫酸アルミニウム、SDS およびポリアクリル酸ナトリウム ($[\eta]_{2N-NaOH}^{25^\circ C} = 3.10$) による凝集効果を検討するための試験は前報²⁾と全く同じ方法で行なった。

かきまぜの影響の試験は沈降管を 4 秒に 1 回の速度で転倒する方法でかきまぜ、かきまぜ数を 5 より 200 回まで変化させて行なった。かきまぜを行なったあとの試験方法は前報²⁾と同じ方法である。この場合の清澄性は 5 分後の上澄液をとり、600 m μ における透過率で示した。

図 1 沈降性炭酸カルシウムの粒度分布

図 2 沈降性炭酸カルシウムの電子顕微鏡写真(×5000)

3 結 果

3.1 硫酸ナトリウム、SDS およびポリアクリル酸ナトリウムによる凝集

結果は図 3~5 に示す。図 3 は添加量と沈降速度、図 4 は添加量と v_r 、図 5 は添加量と口過速度の関係を示す。上澄液の清澄性がよくなるのに要する最低の添加量を凝結価とすると表 1 のようになる。

凝集剤の種類	表 1	
	凝結価 (% 対沈降性炭酸カルシウム)	
硫酸アルミニウム	4.9	
SDS	0.4	
ポリアクリル酸ナトリウム	0.0004	

以上添加すると沈降速度および口過速度がおそくなるが、 v_r は増大しており、清澄性も良くなっている。この 2% 添加量から懸濁液が巨大な網目構造を形成し始めることが観察される。SDS の場合は 0.2~0.4% の添加量より沈降速度が速くなるが、ポリアクリル酸ナトリウム

図3 試薬添加量と沈降速度の関係

A: ポリアクリル酸ナトリウム ($[\eta]_{25^\circ\text{C}}^{\text{NaOH}} = 3.10$)
 B: SDS
 C: 硫酸アルミニウム

図 3~5 共通

図4 試薬添加量と v_f の関係

図5 試薬添加量と口過速度の関係

に比べればあまり沈降速度は速くなく、2.0%以上の添加では懸濁液はもはや凝集しなくなり、無添加の場合よりも清澄性もわるく、分散するようになる。一方、ポリアクリル酸ナトリウムは少量の添加で凝集効果が発揮され、添加量とともに沈降速度が増大し、0.002%以上の添加では沈降速度はほぼ一定となる。 v_f および口過速度は添加量とともに増大し、本実験の添加量の範囲で

は最大値はまだあらわれていない。データに多少バラツキはあるが、こうした傾向ははっきりと認めることができる。

3.2 かきまぜの影響

ポリアクリル酸ナトリウム ($[\eta]_{25^\circ\text{C}}^{\text{NaOH}} = 6.52$)^{*3} による沈降性炭酸カルシウム (5%) 懸濁液の凝集におよぼすかきまぜの影響を検討した。結果は図6に示す。

図6 かきまぜの影響

これらの結果から次のことがいえる。かきまぜ数が 25~50 回以上多くなると沈降速度が遅くなり、それにつれて v_f も小さくなっている。一方、清澄性はかきまぜが 25 回まではよくなっていく傾向を示し、そこで最大の清澄性を示し、さらにかきまぜが増すと清澄性がだんだんとわるくなっている。この清澄性と同じような傾向を口過速度が示している。いずれにしても、かきまぜが 25~50 回をすぎると沈降速度および口過速度が遅くなり、清澄性もわるくなり、また v_f も小さくなっている。したがって凝集効果はかきまぜ数が 25~50 回を最大として、それをすぎるとわるくなる傾向を示すことが観察された。Healy³⁾ および LaMer⁴⁾ がそれぞれ単独に測定していたかきまぜの影響を、著者らは総合的に測定し、検討したところ、上のような規則性が判明した。

かきまぜの少ないところでは、上澄液にコロイド次元の細い粒子の濁りが残り、また生成したアグリゲートの粒度分布も広いように考えられる。こまかい粒子が存在すると口紙の目をつまらせる結果、 v_f が大きくとも口過速度がおそくなるのであろう。かきまぜ数が増すにつれて上澄液の濁りもなくなり、アグリゲートの粒度がそろっていくことが肉眼では観察される。しかしわずかずアグリゲートの粒度は全般的に小さくなっていくようである。沈降速度はおそくなり、 v_f も小さくなっていく傾向を示す。しかしかきまぜが 25~50 回をすぎると、アグリゲートがだんだんこわされていき、凝集効果が低下していく。したがって本実験の条件下では最適のかきまぜは 25~50 回である。

4 考 察

硫酸アルミニウムおよび SDS による凝集においては、最適添加量までは v_f とともに沈降速度および口過速度が増大することがわかった。Buzagh と Erényi¹⁾ が各種無機塩による凝集において、 v_f と口過速度が比例関係があることを認めているが、こ

*3 凝集剤添加量は沈降性炭酸カルシウムに対し 0.01% (重量) 使用した。

うした現象と同じことが SDS による凝集においても認められた。著者らはさらに v_f は口過速度だけでなく、沈降速度ともほぼ比例的な関係があることも認識した。しかし硫酸アルミニウム、SDS いずれの場合においても、最適添加量以上になると v_f の増加とともに沈降速度および口過速度は飽和現象もしくは遅くなる傾向を示している。図 7 および 8 は、それぞれ硫酸アルミニウムおよび SDS による凝集において v_f と沈降速度および v_f と口過速度の関係を示す。

図 7 硫酸アルミニウムによる沈降性炭酸カルシウムの凝集—— v_f と沈降速度, v_f と口過速度の関係

—○—: 沈降速度 } 図 7, 8 共通
—○—: 口過速度 }

図 8 SDS による沈降性炭酸カルシウムの凝集

v_f と沈降速度, v_f と口過速度の関係

一方、ポリアクリル酸ナトリウムによる凝集においては低分子化合物による凝集と多少異なっている。ある添加量までは沈降速度は増大するが、それ以上ある程度添加量が増加しても沈降速度は速くならずほぼ一定である。それにもかかわらず、口過速度および v_f は増大を続け、また清澄性も低下しないという点である。添加量が増大するにつれて、アグリゲート同志がさらに結合して網目構造を形成していくものと考えられる。したがって v_f は添加量とともに増大し、口塊の空隙は大となり、口過速度は増大するのであろう。

このように非常に高分子量のポリアクリル酸ナトリウムを用いた場合、添加量がある程度過剰になっても、アグリゲートはかなり強固に結合しており、アグリゲートの構造が容易にこわれないので、清澄性はわるくならないものと考えられる。

こうした傾向についてはポリ-4-ビニルピリジン・塩酸塩によるカオリン懸濁液の凝集⁶⁾において観察されている。高分子によ

る凝集においては、高分子鎖による橋かけによって粒子が強く結合されており、低分子による凝集よりも強く凝集されているものと考えられる。

ポリアクリル酸ナトリウムによる凝集において、 v_f と沈降速度および v_f と口過速度の関係は、それぞれ図 9 および 10 に示すようになる。ポリアクリル酸ナトリウムの添加量が 0.001% までは (v_f が 3.0 以下) v_f とともに沈降速度は増大する。それ以上の v_f においては沈降速度は一定となる。一方、口過速度は v_f とともに増大するので図 10 のような相関関係となる。ポリアクリル酸ナトリウムによる凝集においても、 v_f と口過速度は比例関係があることがわかった。

図 9 ポリアクリル酸ナトリウム ($[\eta]_{25^\circ\text{C}}^{25^\circ\text{C}}_{2\text{N-NaOH}} = 3.10$) による沈降性炭酸カルシウムの凝集

v_f と沈降速度の関係

図 10 ポリアクリル酸ナトリウム ($[\eta]_{25^\circ\text{C}}^{25^\circ\text{C}}_{2\text{N-NaOH}} = 3.10$) による沈降性炭酸カルシウムの凝集

v_f と口過速度の関係

以上、硫酸アルミニウムおよび SDS による沈降性炭酸カルシウム懸濁液の凝集において、最適添加量以下では v_f は凝集を示す尺度とすることができる。またポリアクリル酸ナトリウムの凝集においても、同様に最適添加量以下では v_f は凝集効果を示す尺度とすることができる。

さらに重要なことは、かきまぜによって凝集効果が大きく影響されるということである。かきまぜ数の少ないところでは v_f が大きい、清澄性がわるいので口過速度が遅くなり、 v_f は必ずしも凝集効果を示す尺度とならない。しかし最適かきまぜ以上に

6) 坂口、長瀬、工化、69、1192 (1966)。

なると v_f の減少とともに沈降速度、口過速度、清澄性などのすべての凝集効果が低下するので、 v_f は凝集効果を示す尺度とすることができる。

かきまぜの影響については Healy³⁾ はげしくかきまぜるとポリマーの脱着が起こるとし、したがって凝集効果が低下するとしている。著者らは上澄液の粘度を測定することにより、ポリマーが上澄液中に存在しているかどうかを調べた。沈降速度測定後の上澄液を遠心分離器にかけ、その上澄液をウペローデ粘度計で粘度を測定した。30°C における純水の落下秒数は 93.0 秒の粘度計を用いたが、いずれのかきまぜの場合にも、純水、無添加の場合と同じ落下秒数を示した。このポリアクリル酸ナトリウムは 0.01% 以下のうすい溶液でも粘性を示すので、もしある程度未吸着または脱着したポリマーが存在するならば、粘度にあらわれるはずである。しかるに、ほとんど上澄液に粘性があらわれないことは、上澄液中にはポリマーはほとんど存在しないことを意味する。またこの事実はかきまぜ数 5 回と 200 回のものについて上澄液 12.5 ml をとって沈降性炭酸カルシウム懸濁液に添加して沈降速度を測定しても、凝集剤無添加の場合と同じであったことから明らかである。沈降性炭酸カルシウムに対するポリアクリル酸ナトリウムの吸着速度はかなり速いものと考えられる。5 回のかきまぜ

で、ほとんど 100% ポリマーは吸着しているものと思われる。かきまぜの少ないところで清澄性がわるいのはまず大きい粒子のみが凝集し、コロイド次元のこまかい粒子がとり残されたからで、かきまぜ回数が増すにつれて、このこまかい粒子が凝集していくからであろう。またかきまぜによって、ポリマーの脱着は事実上起こらないことも明らかである。しかし、ポリマー添加量が増える場合には、ポリマーの吸着および脱着がかきまぜによって影響されるであろう。少なくとも平衡吸着に達するまでにある時間が必要となろう⁷⁾。しかし本実験のように、0.01% (対沈降性炭酸カルシウム) の添加では、こうした影響はあらわれなかったものと考えられる。

結局、懸濁液の凝集において、かきまぜは重要な因子であり、凝集効果に大きな影響を及ぼすので、 v_f のみで凝集効果を判定できないので、沈降速度、清澄性および口過速度を測定して総合的に判定する必要がある。

本研究の発表を許可された花王石鹼株式会社に厚く謝意を表します。

7) L. Jankovics, *J. Polymer Sci.*, **B2**, 247 (1964).

ポリアクリルアミド加水分解物によるカオリンおよび 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}

ポリアクリルアミド加水分解物による懸濁液の凝集を研究するに当って、加水分解度を決定する分析方法を検討した。窒素分析法および赤外吸収スペクトル法は、補正をほどこすと適当な方法であることがわかった。ポリアクリルアミドの加水分解度は生成物の還元粘度と比例関係がある。一般に加水分解によって生成したカルボキシル基は、カオリンのような負電荷を帯びた粒子の凝集に対しては負の効果を示すが、正電荷を帯びた炭酸カルシウムに対しては加水分解度が 20~30% までは正の凝集効果を示し、それ以上の加水分解度になると凝集効果は横ばい状態となる。

1 緒 言

高分子凝集剤による懸濁液の凝集作用に関しては、いくつかの報告がある¹⁻⁶⁾。著者ら⁷⁾は先に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凝集効果を評価する場合、沈降速度、清澄効果、最終沈降容積 (v_f) を測定し、総合的に考察する必要

があることを述べた。

高重合度のポリアクリルアミドは各種懸濁液に対してすぐれた凝集効果を示すことはよく知られている。しかし、このものは本質的には非イオン性であるため、イオン性基を導入し、陽イオン性または陰イオン性に変性することが試みられている^{1,8)}。ポリアクリルアミドはアルカリで容易に加水分解し、カルボキシル基を含む重合体となる。

ポリアクリルアミド加水分解物による粘土懸濁液の凝集に関しては Michaels^{1,2)}、豊島⁹⁾ の報告がある。加水分解度と凝集効果の関係について双方の見解は必ずしも一致していない。そこで著者らはポリアクリルアミド加水分解物を合成し、カオリンおよび

*1 本報を「水溶性高分子に関する研究 (第 4 報)」とする。

*2 Kahei SAKAGUCHI, Kunihiko 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).

2) A. S. Michaels, O. Morelos, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1801 (1955).

3) 豊島, 日化, **82**, 1295, 1297, 1301 (1961).

4) 野田, 日化, **82**, 1611 (1961).

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

6) R. H. Smellie et al., *J. Colloid Sci.*, **11**, 710, 720 (1956); **12**, 230, 566 (1957); **13**, 589 (1958).

7) 坂口, 長瀬, 工化, **69**, 1187 (1966).

8) A. M. Schiller, J. T. Suen, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 2132 (1956).

9) 豊島, 工業用水, **30**, 34 (1961).