

コロイド粒子へのカチオン性/アニオン性高分子電解質の逐次吸着：  
 粒子の高分子吸着層厚さおよび界面動電的性質の経時変化  
 Sequential adsorption of cationic/anionic polyelectrolytes on colloidal particles:  
 Temporal changes of adsorption layer thickness and electrokinetic property of particles

○山下 祐司, Jongmin Chai, 足立 泰久  
 Yuji Yamashita, Jongmin Chai, Yasuhisa Adachi

## 1. はじめに

汚濁粒子表面に対する高分子凝集剤の吸着現象は、水処理における凝集沈殿操作の重要な素過程である。粒子表面への高分子電解質 (PE) の吸着は、粒子の衝突半径を増大させて凝集を効率化させることから、その吸着形態とダイナミクスの解明が求められている。Adachi *et al.* [1] は、カチオン性 PE 吸着粒子について、高分子吸着層厚さが 1~2 時間で大きく減衰するのに対し、電気泳動移動度は変わらないことを示した。一方、処理原水にはアニオン性 PE である腐植物質などの天然有機物が含まれており、その共存が凝集剤の吸着現象に影響を及ぼしているものと想定されるが[2]、その詳細は明らかではない。そこで本研究では、コロイド粒子-凝集剤-天然有機物のモデル系による逐次吸着実験を行い、その吸着形態とダイナミクスを明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

モデル粒子として負に帯電した直径 804 nm の単分散ポリスチレンラテックス球粒子 (PSL 粒子)、カチオン性 PE として分子量 490 万のポリジエチルアミノエチルメタクリレート (PDEAEM)、アニオン性 PE として分子量 5,000 のポリアクリル酸 (PAA) を用いた。全試料溶液のイオン強度は  $1.0 \times 10^{-4}$  M KCl となるよう調整した。PSL 懸濁液 (粒子濃度  $5.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-3}$ ) と PDEAEM 溶液 (10 mg/L) を二股フラスコに 5mL ずつ入れ、1Hz の転倒攪拌で 10 秒混合して 10 秒静置した。引き続き、PSL-PDEAEM 混合液と PAA 溶液 (10mg/L) を同様に混合・静置し、その後の高分子吸着を停止させるために 1/10 に希釈した。

単一粒子追跡法[3]によって高分子吸着層厚さの経時変化を計測した。手順は以下のとおりである。光学顕微鏡で単一粒子のブラウン運動を一定時間録画した。動画解析ソフトで得られる移動変位 (標本数 1000) から粒子の平均二乗変位を算出し、Einstein の関係式 (式 1) および Stokes-Einstein の式 (式 2) を適用して流体力学的径を決定した。

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau \quad (1)$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta(a + \delta H)} \quad (2)$$

ここで、 $\overline{\Delta x^2}$  は平均二乗変位、 $D$  は拡散係数、 $\tau$  は動画 1 コマの時間 (27 ミリ秒)、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $\eta$  は溶液の粘性係数、 $a$  は PSL 粒子の流体力学的半径、 $\delta H$  は高分子吸着層厚さである。PE 吸着前後の粒径を比較することで  $\delta H$  を推定した。粒子追跡と並行して、粒子の電気泳動移動度  $\mu$  をゼータ電位測定装置 (NanoZS, Malvern) で計測した。

筑波大学・生命環境系 (Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba)  
 キーワード：コロイド粒子, 高分子電解質, 吸着, ブラウン運動, 電気泳動

### 3. 結果と考察

図1は、純粋な PSL 粒子および PDEAEM が吸着した PSL 粒子の各々のブラウン運動の軌跡の代表例である。高分子吸着によって流体力学的径が増大し、粒子のブラウン運動による拡散が抑制されていることが確認できる。図2は、各時刻でのブラウン運動の移動変位から算出された  $\delta H$  の経時変化である。PSL-PDEAEM 系では、混合直後に高分子吸着層が厚く発達した後、1~2 時間の経過とともに単調に減少している。図3は  $\mu$  値の経時変化である。PSL-PDEAEM 系では正の値で一定である。これらは Adachi *et al.* (2011)の結果を再現するものである。一方 PSL-PDEAEM/PAA 系では、PAA 添加で瞬時に  $\delta H$  が顕著に減少した(図2)。また  $\mu$  値は負の値に反転し一定であった(図3)。表面から突き出た PDEAEM に PAA が吸着して荷電中和することで、PDEAEM のセグメント間の静電反発力が消失し、熱力学的に安定な収縮構造へ変化したと推測される。本研究から、アニオン性 PE が高分子凝集剤の吸着現象に与える影響として、衝突半径の低下をもたらすことが示された。

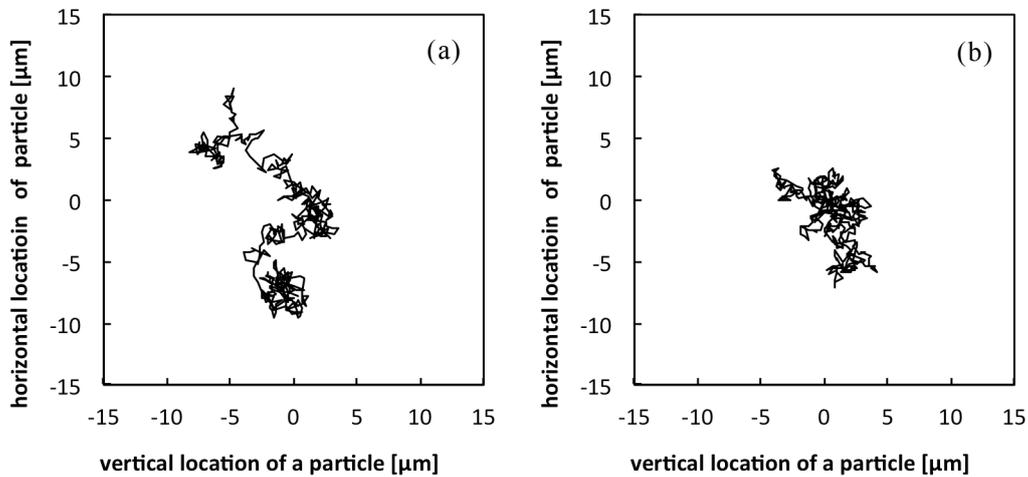


図1. ブラウン運動の軌跡: (a) PSL 粒子, (b) PDEAEM が吸着した PSL 粒子 (攪拌 15 分後)

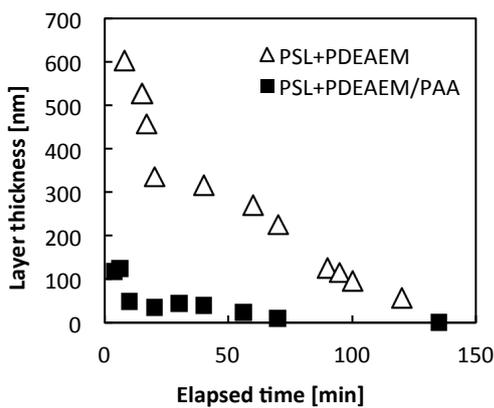


図2. 高分子吸着層厚さの経時変化

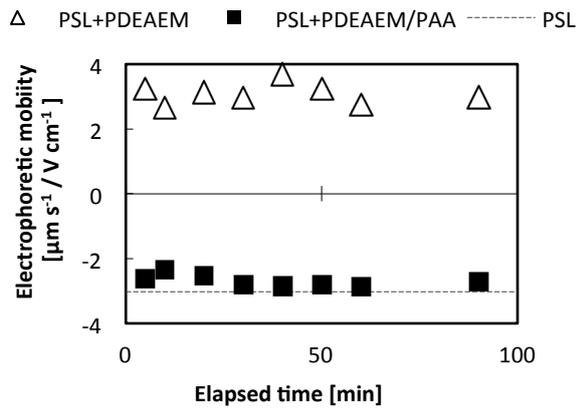


図3. 電気泳動移動度の経時変化

### 4. 引用文献

1. Adachi, Y., Kusaka, Y. and Kobayashi, A. (2011) *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **376**, 9-13.
2. Wei, J., Gao, B., Yue, Q., Wang, Y., Li, W. and Zhu, X. (2009) *Water Res.*, **43**, 724-732.
3. Kusaka, Y. and Adachi, Y. (2007) *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **306**, 166-170.