

高分子電解質によるコロイド粒子の凝集過程に関する研究 Kinetics of Flocculation with Polyelectrolyte

青木謙治¹⁾ 足立泰久¹⁾
Aoki Kenji Adachi Yasuhisa

1 はじめに 高分子電解質（以下PE）は優れた凝集効果を示すため、水処理や土壌改良の凝集剤として利用されている。その作用機構として、コロイド粒子と反対荷電のPEが吸着することによる荷電中和作用と、一つのPEが二つ以上のコロイド粒子へ同時に吸着することによる架橋作用の二つ（Fig.1）が提案されているが、その実態は十分に明らかではない。いずれの場合においても、コロイド粒子の凝集はPEの吸着によって誘発されるので、PEの吸着機構に関連付けた凝集過程の解析が重要となる。本研究では、PEの吸着挙動に大きく影響する溶液のイオン強度とPEの分子量を変化させて実験を行い、粒子の衝突頻度に基づいた解析法を適用し、コロイド粒子に対するPEの吸着データに基づいて凝集メカニズムを検討する。

2 理論 攪拌場における粒子の初期凝集速度は、衝突頻度の解析から

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k\alpha_r R^3 N(t) \quad (1)$$

と表せる。N(t)は攪拌開始から t 秒後の粒子の数濃度、Rは粒子の衝突半径、kは実験定数、 α_r は流体力学的補正係数である。初期条件を用いて（1）式を解くと

$$\ln \frac{N(t)}{N(0)} = -k\alpha_r R^3 t \quad (2)$$

となる。PE添加系の攪拌場では、高分子が粒子に吸着層の厚さで吸着して、粒子の見かけの衝突半径がR（R+）となり、凝集速度は増加する。したがって、塩のみの系とPE添加系の凝集過程の比較から、PEの影響を検討できる。また、高分子の粒子への吸着も（1）式と同様に衝突頻度に基づいて解析できるので、高分子の吸着状態を時間の関数として測定し、それを凝集過程と対応させることにより吸着と凝集の関係が動的に明らかになる。

3 実験 二股フラスコ的一方にコロイド溶液を、もう一方にPE溶液を入れ、二股フラスコを一秒に一回九十度回転させる。その一定の回転運動により混合溶液が攪拌される（Fig.2）。所定の時間経過後の攪拌溶液について、コールターカウンターで粒子数濃度変化を測定して凝集過程を検討し、顕微鏡電気泳動法で一次粒子の電気泳動速度変化を測定して高分子吸着過程を検討する。実験で用いたコロイドは球形度・単分散性に優れた粒径1.52[μm]のポリスチレンラテックス粒子、PEはトリメチルアミノエチルメタクリレートで、分子量は490万、350万、120万、49万である。

4 結果と考察 Fig.3 に、凝集による粒子の数濃度の経時変化を示す。図中の破線は、凝集剤として塩だけを用いた急速凝集結果である。PEが高濃度の場合(a)、凝集速度が増加する。これは

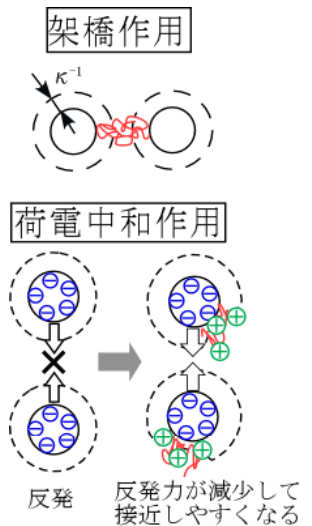


Fig.1. Schematic representation of flocculation mechanisms.

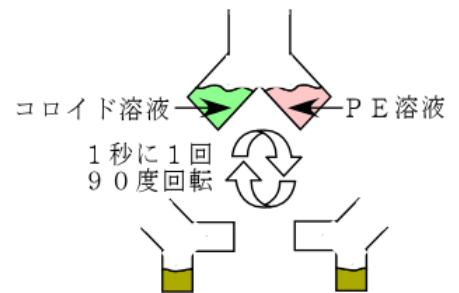


Fig.2. Procedure of agitation with forked flask

高分子吸着層で衝突半径が増加した架橋作用による凝集と判断できる。高分子が粒子表面に飽和吸着すると凝集が止まる。PE が低濃度の場合 (b) 初期段階では凝集が遅く、しばらくすると凝集が速くなる。しかも塩のみの凝集速度よりも大きくなっており、これは吸着高分子の架橋作用によりもたらされる。初期凝集段階では、PE 吸着量が少ないため粒子電荷の中和が不十分で凝集が起こりにくいが、凝集が進行して十分に粒子電荷が中和されると粒子の凝集が促進され (荷電中和作用) 付加的に架橋作用も生じたと考えられる。

Fig.4 に、凝集過程における一次粒子の電気泳動移動度 u の測定結果を示す。PE が高濃度の場合、その吸着により粒子電荷が負から正に反転し、数秒すると吸着が完了して一定値になる。PE が低濃度の場合、 u の著しい変化は抑えられるが、粒子荷電の一部は PE 吸着により中和されている。PE が高濃度のとき、吸着量を反映する u の最終的な到達値に、(a)で PE 濃度依存性がある。溶液が低イオン強度の場合、PE 電離部分の対イオンによる遮蔽効果は小さく、PE 間の電気的反発力は大きくなる。その結果、粒子表面において PE 再配列が妨げられる。そのため吸着フラックスの大小、すなわち高分子濃度の大小によって吸着量が変化すると考えられる。溶液が高イオン強度の場合は、遮蔽効果が大きく、PE 間の電気的反発力は小さいので粒子表面の再配列が妨げられず、吸着量は吸着フラックスによらないと考えられる。低イオン強度であっても分子量が小さい場合 (b)、 u の最終的な到達値に濃度依存性がみられないことから、分子量が小さいときは高分子が再配列しやすくなると考えられる。

5 結論

- ・PE が高濃度の場合は、架橋作用によってコロイド粒子は凝集する。低濃度の場合は、荷電中和作用と架橋作用が協同的に働いてコロイド粒子は凝集する。

- ・高分子の吸着過程は、高分子の分子量と溶液のイオン強度に依存する (Fig.5)。高分子量かつ低イオン強度の場合において吸着状態は動的な影響を受ける。

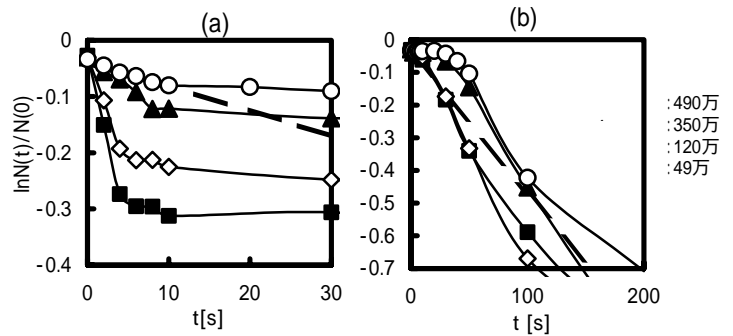


Fig.3. $\ln N(t)/N(0)$ vs t for flocculation. KCl concentration : 10^{-4} [M]. PE concentration : (a)0.5[ppm] (b)0.05[ppm]. The dashed line indicates the result of salt induced coagulation.

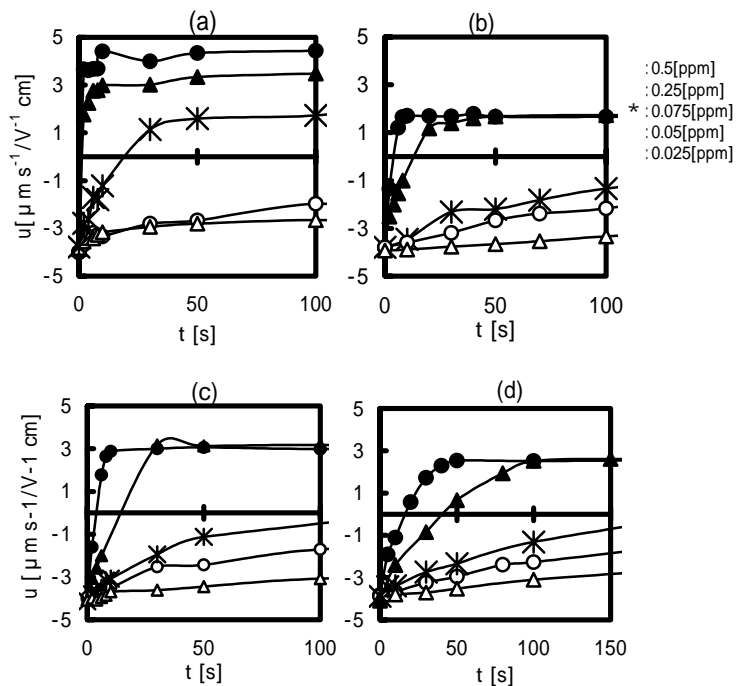


Fig.4. The electrophoretic mobility u vs t for polystyrene latex particle. KCl concentration : (a),(b) 10^{-4} [M] (c),(d) 10^{-2} [M]. PE molecular weight : (a),(c)4,900,000 (b),(d)490,000.

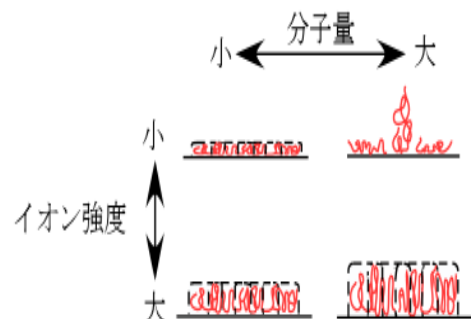


Fig.5. Schematic representation of polymer adsorption state