高分子電解質によって形成される低次フロックの再配列過程 Restructuring of Small Flocs Formed with Polyelectrolytes

青木謙治、足立泰久

K. Aoki and Y. Adachi

1 はじめに 高分子電解質(PE)はコロイド表面に吸着し優れた凝集効果を示すため、 水処理の凝集剤や土壌改良剤として広く利用されている。凝集操作ではフロックは目的に 応じた形態になることが望ましいが、その形成過程は不明な点が多く、フロック形態を十 分に制御できないのが現状である。これまで我々は、PEによるコロイド粒子の凝集を初期 段階において解析し、凝集速度はコロイド表面におけるPE吸着挙動に左右されること[1] を明らかにした。一方、凝集過程の結果として生じるフロック形態もまた、PE吸着挙動や 凝集初期段階におけるフロック形成過程を反映すると考えられるが、その形成機構は明ら かではない。本研究では、カチオン性PEによる負帯電ポリスチレンラテックス(PSL)粒 子の凝集で形成されるフロックの構造の再配列過程を明らかにする目的で、特に低次フロ ックを対象としてフロックの構造を調べた。実験は、フロック再配列に対するPEのPSL粒 子表面における吸着挙動の影響を調べるために、PEの分子量と溶液のイオン強度を変化さ せて行った。

2 実験 球形度・単分散性に優れた粒径 1.52 [µm] のPSL粒子の分散溶液とPE溶液を二股フラスコに注 ぎ、一秒に一回90度回転することによって一定の流 体運動でPSLとPEの混合溶液を攪拌する。200 [s] 攪 拌した後の混合溶液中のフロックをマイクロスライド にいれ、それを顕微鏡で観察した(Fig.1)。フロック投 影図におけるフロック最大径Dfとフロック構成粒子 数iを測定し、それらと一次粒子径do、フラクタル次元 Dの関係式



$$i = \left(\frac{D_f}{d_0}\right)^D$$

からそれぞれのフロックのDを求めた。i次粒子のDは 平均値を採用した。Dの値が大きいほどフロックは密 な構造であることを示すので、求めたDでフロック構 Fig.1. 実験手順。

The procedure of the experiment.

造を評価する。実験で用いた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 万と 49 万である。溶液はKCl 10⁻²、10⁻⁴[M]の二通りで行った。

<u>3 結果と考察</u> PEを凝集剤として利用する場合には、いかに分離性がよいフロックを形成させることができるかが肝要であり、その観点からフロックの形態形成過程の解明が求められる。凝集条件に応じたフロック形態の差異は凝集の初期段階から生じているか、

筑波大学・大学院生命環境科学研究科 Graduate School of Life and Environmental Sci., Tsukuba Univ. キーワード:フラクタル次元、高分子電解質、再配列、イオン強度、分子量 それとも後期段階までは同じように 成長してそれから差異が生じるか、 またどうしてそうなるかということ を明らかにすることは実際の凝集操 作でフロック形態を制御する際に重 要となる。

PE が PSL 粒子表面へ飽和吸着す るような PE 高濃度領域の場合、 PSL は飽和吸着するまでしか凝集 できないためフロックは十分に成長 しないので、フロック形態の差異が 凝集の初期段階から生じているかど うかを確認するのに適している。そ こで、PE 高濃度領域において形成 される低次フロックの形態を調べた。 Fig.2は、PEが PSL 粒子表面へ飽 和吸着するような PE 高濃度領域に おける、PEによる PSL 粒子の凝集 で形成されるフロックの構成粒子数 iとフラクタル次元 Dの測定結果で ある。PE が低分子量または溶液が 高イオン強度の場合は、Dの値が大 きいのでフロックは平均的に密な構 造をとり、再配が起こりやすいこと を示している。一方、高分子量かつ 低イオン強度の場合は、Dの値が小 さいのでフロックは平均的にかさば った構造をとり、再配列しにくいこ とを示している。したがって、低次 フロックを対象としたこれらの結果



Fig.2. フロックの構成粒子数 i とフラクタル次元 D の測定結果。 高分子電解質の分子量[g/mol]は(a):490万、(b):49万。 The number of the primary particles of the floc vs. the fractal dimension of the floc. The molecular weight of the polyelectrolyte [g/mol] is (a): 4.9 million, (b): 0.49 million.



Fig.3. コロイド表面における PE 吸着状態[2]。PE が高分子量かつ溶 液が低イオン強度のとき、吸着高分子の再配列は周辺 PE に阻害されて おこりにくい。それ以外の条件では比較的すみやかに再配列する。 A reconformation process of adsorbed polyelectrolytes on the colloidal surface is affected by the molecular weight and ionic strength, resulting in variation in the adsorbed state of the polyelectrolytes.

から、フロック形態の差異が凝集の初期段階から生じていることが明らかになった。

本研究で得られたフロックの再配列の結果は、これまでにコロイド粒子表面における PE の吸着挙動に関して報告した、PE が低分子量または溶液が高イオン強度の場合にコロイ ド表面に吸着した PE は再配列が生じやすいという結果[2](Fig.3)に対応している。すな わち、PE が再配列しやすい条件ではフロックも再配列しやすい。したがって、PE による コロイド粒子の凝集で形成されるフロックの再配列過程は、コロイド表面に吸着した PE の吸着状態や再配列などが寄与していると考えられる。

参考文献

[1]Y. Adachi and K. Aoki, *Colloids and Surfaces A*, 230(2004)37-44.
[2]K. Aoki and Y. Adachi, *J. Colloid Interface Sci.*, in press.