

# $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子の凝集・分散挙動におよぼすポリアクリル酸の効果<sup>†</sup>

芝田隼次<sup>††</sup>・藤井勝也・蓬萊賢一・村山憲弘・山本秀樹

関西大学工学部 化学工学科, 564-8680 吹田市山手町 3-3-35

本研究では、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子懸濁液の分散性を明らかにするために、分子量、添加量および pH の異なるいくつかのポリアクリル酸水溶液に  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を添加し、懸濁液中の微粒子の平均粒子径、懸濁液の沈降体積、濁度およびゼータ電位などの物性を測定した。水溶液中の  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の分散性におよぼすポリアクリル酸の効果とその作用機構をポリアクリル酸の分子長さおよび溶存状態の観点から検討した。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の懸濁液に対して、平均粒子径、剪断応力、界面沈降速度、濁度などの物性を評価した結果、いずれの方法も微粒子の凝集・分散挙動を明確にできる方法であることが確かめられた。懸濁液に添加するポリアクリル酸の分子量および添加量を変化させると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 懸濁液の凝集・分散挙動は大きく変化した。ポリアクリル酸の分子量が 20,000 以下では、低い添加濃度域では微粒子は凝集し、高い添加濃度域では微粒子は分散した。分子量が 450,000 の場合では、高分子添加濃度にかかわらず凝集する傾向を示した。pH の変化によるポリアクリル酸の形態と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の凝集・分散現象についても明らかにした。

## 緒 言

金属酸化物は塗料や顔料、セラミックスなどの原料として使用されており、これらの製品の製造プロセスでは、金属酸化物は液中に懸濁された状態で供給されることが多い。微粒子の分散性が良好なほど、製造される製品は均質で品質は高い。一方、水処理などの分野では、懸濁物粒子を効率よく固-液分離するために粒子に凝集性を与える必要がある (Kagaku Kogakukai, 1996; Strauss *et al.*, 1993)。このように、工業的には、微粒子を分散させたり、凝集させたりする必要があり、液中に存在する微粒子の凝集・分散性を制御することは極めて重要である。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は、光学的特性や耐腐食・耐熱性に優れ、安価であるために、塗料やセラミックスの原料として使用されている。一方、ポリアクリル酸などの親水性高分子は、液中に存在する微粒子の凝集・分散性を制御する物質として用いられている (Strauss *et al.*, 1993)。とくに、微粒子表面に高分子吸着層を形成させることによって分散安定化させる方法は多くの利点を有しており、工業的に広い範囲で適用できる可能性がある (Rindenbach *et al.*, 1993)。

微粒子の分散性を評価する方法には、粒子径の測定 (Pettersson *et al.*, 2000; Rindenbach *et al.*, 1995; Yasreby *et al.*, 1990) による直接的な方法と懸濁液の流動特性 (Ryu *et al.*, 1993; Bell *et al.*, 1999; Zupancic *et al.*, 1999)、界面沈降速度および沈降体積 (Kitahara, 1992) の測定などの間接的な方法があげられる。しかしながら、これらの評価方法を系統的に検討した報告が少ないのが現状である。ポリアクリル酸を添加した微粒子懸濁液では、ポリアクリル酸の添加量 (Ishiduki and Esumi, 1996, 1997; Bell *et al.*, 1999) や分子量 (Itoh *et al.*, 1996; Pettersson *et al.*, 2000)、懸濁液の pH (Pettersson *et al.*, 2000; Ryu *et al.*, 1993) によって、その凝集・分散性は変化する。工業的に凝集・分散性を制御する場合には、これらの因子以外にも固体濃度の影響などについても考慮するのが望ましい。Itoh *et al.* (1996) は、分子量が 45,000

までのポリアクリル酸の分子量と微粒子の分散性との関係を pH 未調整の系について調べ、微粒子の分散性はポリアクリル酸の溶存状態に関連すると報告している。

これらの報告以外にも、ポリアクリル酸などの親水性高分子を飽和吸着させた Si<sub>2</sub>N<sub>4</sub> や  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の水溶液中での分散性に関する報告がいくつかある (Hackley, 1997; Cesarano *et al.*, 1988 a, 1988 b)。しかしながら、ポリアクリル酸の溶存状態は pH によって変化する、その大きさは分子量に依存するため、広い pH および分子量の範囲でポリアクリル酸の溶存状態と微粒子の分散性との関係を吸着の飽和・不飽和にかかわらず考察することは重要である。

本研究では、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子の分散安定性におよぼすポリアクリル酸の分子量、添加量と pH の複合的影響を明らかにする事を目的として、分子量および pH の異なるいくつかのポリアクリル酸水溶液に  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒子を添加し、懸濁液中の微粒子の平均粒子径、懸濁液の沈降体積、濁度およびゼータ電位などの物性を測定した。水溶液中の  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の分散性におよぼすポリアクリル酸の効果とその作用機構をポリアクリル酸の分子長さおよび溶存状態の観点から検討した。

## 1. 試薬および実験方法

懸濁液の試料粒子として、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (住友化学工業 (株)、一次粒子径 0.5  $\mu$ m) を用いた。 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の物性を Table 1 に示す。親水性高分子として、分子量が 2,000, 6,000, 20,000 および 450,000 のポリアクリル酸 (Aldrich Chemical Co.) を用いた。これらのポリアクリル酸の平均分子量、平均重合度、分子長さなどの物性を Table 2 に示す。pH 調整剤として HCl および NaOH 水溶液を用いた。

懸濁液の調製は以下のようにして行った。所定濃度のポリアクリル酸水溶液を調製し、目的とする pH となるように pH 調整を行った。ポリアクリル酸水溶液中に所定の固体濃度になるように試料粒子を添加した。懸濁液を 1 min に 300 回/分で振盪し、ポリアクリル酸を粒子に吸着させた。

懸濁液中の固体粒子の粒度分布は、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置 ((株) 堀場製作所, LA-910) を用いて測定した。固

<sup>†</sup> 2002 年 11 月 5 日受理

<sup>††</sup> shibata@kansai-u.ac.jp

Table 1 Physical and chemical properties of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used in this study

Crystal phase	alpha
Median diameter	0.5 $\mu$ m
Average shape factor (length/breadth)	1.2
Isoelectric point	pH 8.3
Density	3.9 g/cm <sup>3</sup>
Surface area	7.1 m <sup>2</sup> /g

Table 2 Characteristics of various polyacrylic acids

Average molecular weight of PAA	Mean number of monomeric unit	Molecular length* [nm]	Structural formula
2,000	27.8	7.1	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{COOH} \end{array} \right]_n$
6,000	83.3	21.4	
20,000	278	71.4	
45,000	6,250	1,606	

\* Average length of a monomeric unit : 0.257 nm (Dwarika)

体濃度 1 wt%, 振盪時間 24 h で作製した懸濁液中での粒度分布を測定し、メジアン径を平均粒子径とした。

懸濁液の粘性率の測定には、共軸二重円筒型回転粘度計 (CV 20-ME 45, Haake) を用いた。剪断速度を 0-300 s<sup>-1</sup> まで 3 min で変化させた際の剪断応力の変化を調べた。粘性率の測定では固体濃度 20 wt% の懸濁液を用いた。

懸濁液中の粒子の沈降体積は、以下のようにして測定した。固体濃度 15 wt% の懸濁液 20 cm<sup>3</sup> を栓付試験管中で作製した。懸濁液を 24 h 振盪した後所定時間静置し、読みとり顕微鏡を用いて沈降層の高さを測定した。粒子の沈降に要する時間は、Stokes の式から計算して十分に粒子が試験管底部まで沈降し得る時間であることを確かめている。沈降層の高さと試験管の内径から、沈降体積を算出した。

懸濁液の濁度の測定には、積分球式濁度計 (SEP-PT, 日本精密工学 (株)) を用いた。固体濃度 1 wt%, 振盪時間 24 h で作製した懸濁液をさらに 24 h 静置した。この懸濁液の上澄み液を 7 cm<sup>3</sup> 採取して濁度を測定した。

固体粒子のゼータ電位の測定には、顕微鏡電気泳動測定装置 (ZETA-METER ZM 80, ZETA-METER Inc.) を用いた。固体濃度 0.01 wt%, 振盪時間 24 h で調製した懸濁液中での粒子の電気泳動速度から、Helmoltz-Smoluchowski の式を用いてゼータ電位を算出した。

懸濁液中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子に対するポリアクリル酸の吸着量は、以下のようにして測定した。固体濃度 10 wt% で種々の濃度でポリアクリル酸を含む懸濁液を調製し、これを 72 h 振盪したのちに回転速度 2,500 rpm で遠心分離した。上述の操作前後でのポリアクリル酸の濃度を NaOH 水溶液を用いた中和滴定によって測定した。ポリアクリル酸の吸着量は、吸着操作前後における物質収支をとることによって算出した。

単位粒子表面積あたりの添加量および吸着量は、懸濁液の固体濃度と一次粒子の比表面積から算出した。一次粒子の比表面積は、N<sub>2</sub> ガスを用いた BET 吸着法によって測定した。

## 2. 実験結果および考察

水溶液中での Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の凝集・分散性を評価するために、懸濁液のゼータ電位、平均粒子径、界面沈降速度、濁度および剪断応力を測定した。得られた結果を pH の関数として Fig. 1 に示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の平均粒子径 (○) は、ゼータ電位の測定結果 (▲)

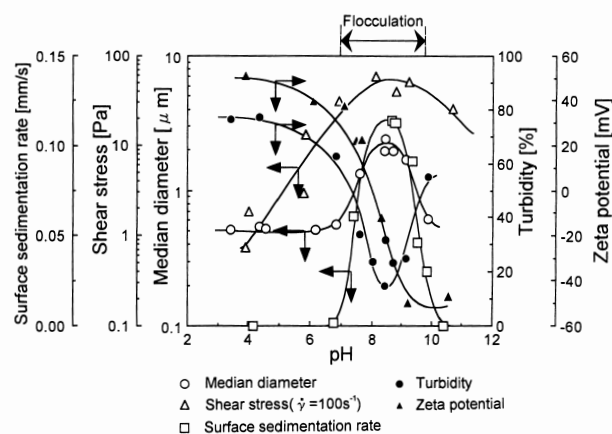


Fig. 1 Evaluation of flocculation and dispersion behavior of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slurry by various measurements

から得られた等電点 (pH 8.3) 付近で、2.5  $\mu$ m 程度の最大値を示した。ゼータ電位の絶対値が大きい pH 7 以下の領域および pH 10 付近において、平均粒子径は約 0.5  $\mu$ m であり、一次粒子の状態で存在している。これらのことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は pH が 7 から 10 の範囲においては、粒子の表面電荷の低下によって凝集傾向を示すことがわかる。界面沈降速度 (□) および懸濁液の粘性率 (Δ) の測定結果は、すべて pH 8.3 付近で最大値を示し、濁度 (●) の測定結果は pH 8.3 付近で最小値を示す。

以上の結果から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の等電点である pH 8.3 付近では粒子は凝集傾向を示し、平均粒子径、界面沈降速度、懸濁液の粘性率および濁度は、いずれも Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子の分散・凝集に対応した傾向を明確に示すことがわかった。これらの測定法は、懸濁液中の微粒子の存在状態を評価する上で有効な尺度になると考えられる。

微粒子の懸濁液に親水性高分子物質を添加すると、懸濁液の分散安定性はその添加量と分子量によって変化することが知られている (Itoh *et al.*, 1996; Petterson *et al.*, 2000)。本研究では、ポリアクリル酸の添加が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の凝集・分散性におよぼす影響を調べるために、分子量が異なるポリアクリル酸の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子への吸着量を測定した。粒子表面積 1 m<sup>2</sup> あたりの初期ポリアクリル酸濃度と吸着量との関係を Fig. 2(a)-(c) に示す。図中の破線は勾配 1 の直線であり、水溶液中のポリアクリル酸がすべて粒子に吸着した場合の関係を示している。ポリアクリル酸の吸着量の測定は、分子量が 2,000, 20,000 および 450,000 について行った。いずれの分子量の場合でも、ポリアクリル酸の吸着量は pH に強く依存する傾向が認められ、pH 3.7 以上では pH が高くなるほどポリアクリル酸の吸着量は小さくなる。pH による吸着量の変化は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子のゼータ電位とポリアクリル酸のイオン性との関係および後に述べる pH によるポリアクリル酸の形状が係わっている。ポリアクリル酸の分子量が増加するにつれて、その吸着量は増加する傾向が見られた。ポリアクリル酸の分子量が 2,000 の時、初期添加濃度が 1.8 mg/m<sup>2</sup> 付近まではその吸着量は増加するが、それ以上の領域では吸着量は一定となり、吸着が飽和に達する。ポリアクリル酸の分子量が 20,000 の時、その最大吸着量は約 1.1 mg/m<sup>2</sup> を示し、初期添加濃度が 7.0 mg/m<sup>2</sup> 以上になると吸着量は減少する傾向を示す。ポリアクリル酸の分子量が 450,000 の場合には、最大吸着量は約 1.8 mg/m<sup>2</sup> と大きくなるが、分子量が 20,000 の場合と同様に、初期添加濃度が 5.6 mg/m<sup>2</sup> 以上になると吸着量は減少する傾向を示す。これらの吸着量の低下は、ポリアクリル酸分子のカルボキシル基間の会合に起因すると考えられ

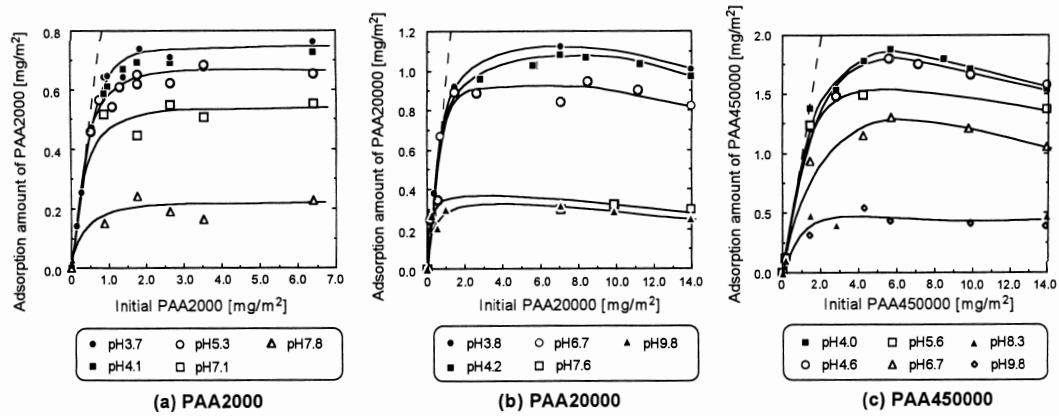


Fig. 2 Adsorption amount of various PAAs on  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles as a function of PAA initial concentration (Solid content 10 wt %)

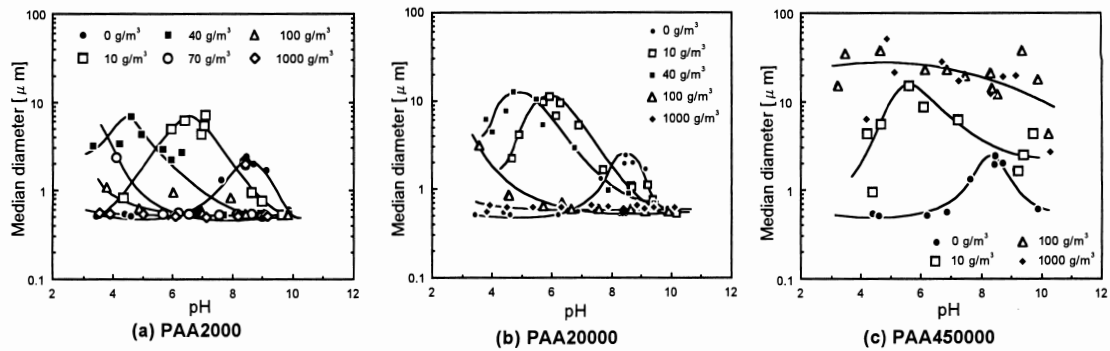


Fig. 3 Median diameters of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles in the presence of various PAAs (Solid content 1 wt %)

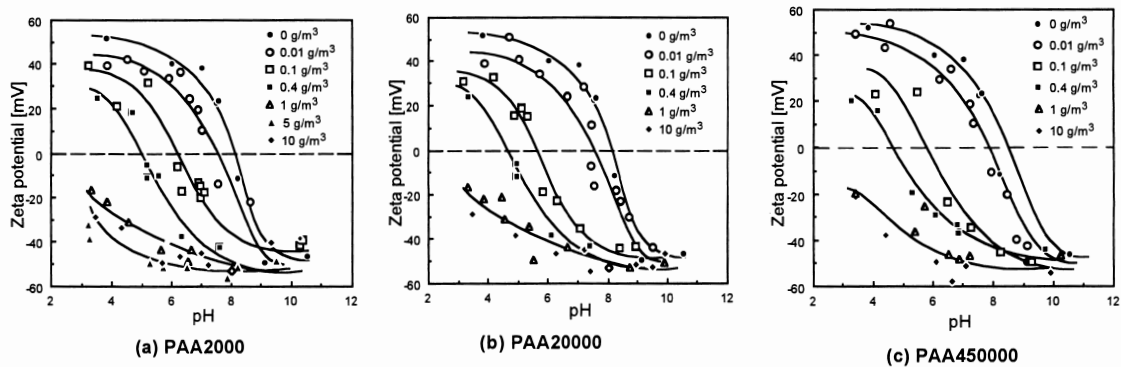


Fig. 4 Zeta potential of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles in the presence of various PAAs (Solid content 0.01 wt %)

る。金属酸化物の粒子表面へのポリアクリル酸の吸着には、分子中のカルボキシル基が関わっている (Hu and Sainguer, 1991; Hirata, *et al.*, 1992)。ポリアクリル酸の分子量が大きくなるとその分子鎖が長くなり、高濃度で水溶液中に存在する場合にはカルボキシル基が分子内で会合し易くなり (Dwarika, 1996)、粒子表面に吸着できるカルボキシル基の数が減少する。これによって、分子量の大きいポリアクリル酸を高濃度で添加した際に、その吸着量は減少したものと考えられる。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  懸濁液の凝集・分散現象におよぼすポリアクリル酸の分子量と添加量の影響を調べた。分子量 2,000, 20,000, 450,000 のポリアクリル酸を用いて、その添加量を 0-1,000  $\text{g}/\text{m}^3$  に変化させた時の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の平均粒子径を Fig. 3(a)-(c) に示す。分子量が 2,000 の場合には、初期濃度が 40  $\text{g}/\text{m}^3$  以下の低い濃度では  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は凝集する傾向を示し、それ以上の濃度になると pH に関わらず分散する。平均粒子径が最大値をとるピーク位置は、ポリアクリル酸の初期濃度の増加に伴って酸性側にシフトする。分子量

が 20,000 の場合には、2,000 の時とおおむね同様の傾向が認められた。一方、分子量が 450,000 の場合には、ポリアクリル酸の初期濃度が 10  $\text{g}/\text{m}^3$  と少量であっても  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の平均粒子径は急激に大きくなり、凝集傾向を示す。それ以上の初期濃度では、懸濁液の分散安定性は著しく低下し、強い凝集性を示す。

ポリアクリル酸存在下での  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の凝集・分散現象と粒子間の静電的相互作用との関係を明らかにするために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子のゼータ電位を測定し、その結果をポリアクリル酸の分子量ごとに Fig. 4(a)-(c) に示した。いずれの分子量の場合でも、初期濃度が 0-0.7  $\text{g}/\text{m}^3$  (単位粒子表面積あたりの添加量は 0-1.0  $\text{g}/\text{m}^2$ ) のとき等電点は酸性側にシフトし、ゼータ電位の低下が見られた。ポリアクリル酸を 1-10  $\text{g}/\text{m}^3$  (単位粒子表面積あたりの添加量は 1.4-14.1  $\text{g}/\text{m}^2$ ) 添加したとき、広い pH 域にわたって約 -45 mV の大きい負の電位を示した。この傾向は、添加するポリアクリル酸の分子量に関わらず共通して認められた。このことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子のゼータ電位は、ポリアクリル酸の添加量によって大きく変化

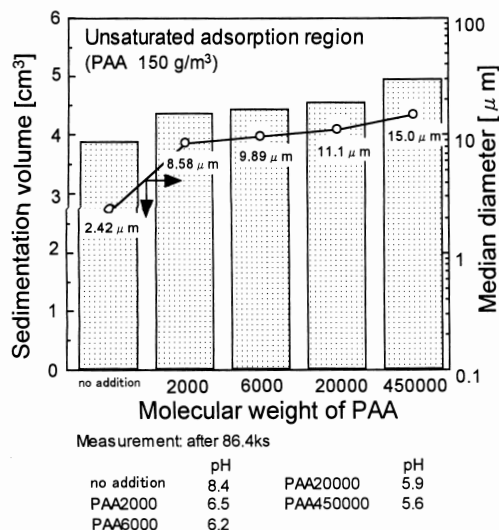


Fig. 5 Relationship between median diameter and sedimentation volume of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the presence of various PAAs

するが、ポリアクリル酸の分子量による影響をあまり受けない。このことは、添加量を  $\text{g}/\text{m}^3$  で表現していることが関係している。Fig. 3(c) と Fig. 4(c) との結果から、分子量が 450,000 のポリアクリル酸を高濃度で添加した系では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は約  $-45\text{mV}$  の大きいゼータ電位を持っているにもかかわらず凝集した。すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子間に静電的な斥力が強く作用しているにもかかわらず、強い凝集状態を示すことがわかる。

以上の結果から、ポリアクリル酸の存在下での  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の分散・凝集挙動は、静電的斥力よりも主としてポリアクリル酸の作用、すなわちその吸着層の状態によって支配されることが理解できる。そこで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の凝集・分散挙動におよぼすポリアクリル酸の吸着量および分子量の影響について、不飽和吸着領域と飽和吸着領域とに着目して検討を行った。ポリアクリル酸の吸着が不飽和である場合の沈降体積と平均粒子径を、ポリアクリル酸の分子量ごとに Fig. 5 に示す。それぞれの懸濁液の pH は等電点の pH である。Fig. 5 より、ポリアクリル酸の分子量が増加するにつれて平均粒子径は大きくなり、強い凝集状態を呈する。粒子の沈降体積は、平均粒子径で見られた傾向と同様に増加する傾向を示す。一般的に、粒子が凝集すると沈降層は間隙の多い構造を形成するために、沈降体積は大きい。逆に、粒子がよく分散しているときには沈降体積が小さい。この研究では 15 wt% の固体濃度を用いて沈降体積を測定しているため、沈降体積から凝集・分散に関する正しい評価が可能である。しかし、平均粒子径と沈降体積は固体濃度によって同一の傾向を示さない場合がある。たとえば、希薄な固体濃度で沈降体積を測定すると、凝集する場合に小さい沈降体積が得られる場合があるので注意を要する。

$\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の凝集力としては、van der Waals 引力と不飽和吸着状態にある親水性高分子に起因する粒子間架橋による引力との二つの因子が関連し、後者は van der Waals 引力よりも強い引力である。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子を分散させる要因の一つとして、ゼータ電位に基づく静電的斥力がある。Fig. 5 においては、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子の懸濁液は等電点にあることから、粒子間の静電的斥力はゼロに等しい。したがって、ここで観察された凝集性の相違はポリアクリル酸分子による粒子間架橋の形成に起因すると考えられる。

ポリアクリル酸の飽和吸着濃度域における懸濁液の沈降体積および平均粒子径とポリアクリル酸の分子量との関係を Fig. 6 に示す。ポリアクリル酸の添加量は  $15,000\text{ g}/\text{m}^3$  であり、単位粒子表

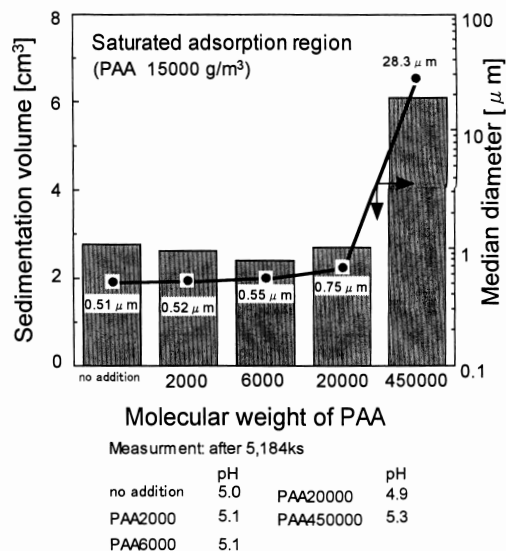


Fig. 6 Relationship between median diameter and sedimentation volume of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  in the presence of various PAAs

面積当たりの添加量に換算すると  $21.2\text{ mg}/\text{m}^2$  である。ポリアクリル酸の分子量が 2,000 および 6,000 の時、粒子の沈降体積は最も小さい値を示し、添加された高分子は分散剤として作用している。この濃度域での分散作用には、Fig. 3 で示したような強い静電的斥力と厚い飽和吸着層により生じる粒子間の立体障害効果の双方が関与していると考えられる。一方、分子量が 450,000 のポリアクリル酸を用いた場合は、粒子の沈降体積は大きい値を示し、ポリアクリル酸が凝集剤として作用していることがわかる。このとき、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子のゼータ電位は約  $-45\text{mV}$  であり、静電的斥力エネルギーは分散性を示すオーダーであることを考慮すると、この凝集現象は粒子間の静電的相互作用力よりも粒子に吸着した高分子による架橋形成力が大きいため起こると考えられる。

以上のことから、分子量が 20,000 以下のポリアクリル酸を添加した場合には、ポリアクリル酸の添加量、すなわち吸着量が粒子の凝集・分散に関連していると考えられる。そこで、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子へのポリアクリル酸の吸着量と平均粒子径との関係について調べた。ポリアクリル酸の吸着量および平均粒子径を粒子の単位表面積当たりのポリアクリル酸の添加量の関数として Fig. 7(a)-(c) に示す。分子量が 2,000 のポリアクリル酸を添加した系では、添加量が約  $0.5\text{ mg}/\text{m}^2$  で平均粒子径は最大となり、粒子は凝集する。この時、ポリアクリル酸の吸着量は約  $0.47\text{ mg}/\text{m}^2$  であり、飽和吸着量 ( $0.73\text{ mg}/\text{m}^2$ ) に対して約 64% の吸着をしている不飽和な吸着の領域である。一方、ポリアクリル酸の添加量が  $1.4\text{ mg}/\text{m}^2$  以上の領域では、平均粒子径は約  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  を示しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は分散状態にある。添加量  $1.4\text{ mg}/\text{m}^2$  でのポリアクリル酸の吸着量は約  $0.68\text{ mg}/\text{m}^2$  であり、飽和吸着量に対して約 93% の値である。このことから、ポリアクリル酸の吸着が飽和に近い領域では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子は分散することがわかる。分子量が 20,000 のポリアクリル酸についても、同じような結果、すなわちポリアクリル酸の不飽和吸着領域で粒子は凝集性を示し、飽和吸着に近い領域では粒子は分散性を示した。

以上の結果から、分子量が 2,000 および 20,000 の場合には、ポリアクリル酸の不飽和吸着領域での粒子の凝集現象は、粒子表面がポリアクリル酸によって十分に被覆されていないために、van der Waals 引力に加えて粒子に吸着したポリアクリル酸による粒子間の架橋効果が引力として作用していると考えられる。一方、

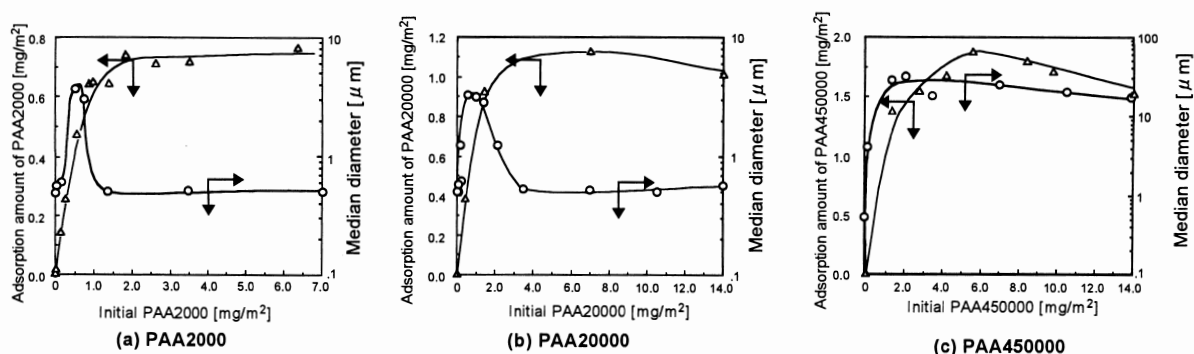


Fig. 7 Relation among initial PAA concentration, adsorption amount of various PAAs and median diameter of  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles

飽和吸着に近い領域での粒子の分散現象は、ポリアクリル酸の吸着層による立体障害効果および吸着したポリアクリル酸に起因する負の大きなゼータ電位によるものと考えられる。すなわち、粒子表面がポリアクリル酸によってどの程度被覆されているかが粒子の分散・凝集に強く関係している。

分子量が450,000のポリアクリル酸を用いた場合には、分子量が2,000および20,000のポリアクリル酸を用いた場合とは大きく傾向が異なり、ポリアクリル酸の添加量にかかわらず粒子は強い凝集性を示す。このことから、添加するポリアクリル酸の分子量の大きさが粒子の凝集・分散性に大きな影響を与えることがわかる。

Figs. 5, 6および7の結果から、添加するポリアクリル酸が粒子の分散剤として作用するか、あるいは凝集剤として作用するかは、その添加量だけでなく分子量も強く関係する。ポリアクリル酸は高いpHの水溶液中ではカルボキシル基の解離によって負に帯電し、モノマー間に静電的な斥力が作用する。このため、高いpHの水溶液中ではポリアクリル酸は屈曲の少ない状態で存在する。Table 2で示されているように、分子量が20,000および450,000のポリアクリル酸の分子長さは約71.4および1,606 nmと評価される。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子の平均粒子径が約500 nmであることを考慮すると、分子量が20,000の時は高分子1分子が粒子直径の約1/7に相当し、450,000の時は高分子1分子が粒子直径の3倍以上となる。分子量が450,000のポリアクリル酸水溶液中で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子が強い凝集性を示すのは、高pH域では粒子直径よりも長い高分子鎖に数個の粒子が吸着し、高分子物質による橋かけ作用によって凝集現象が起こるためである。

一方、低pHの水溶液中ではポリアクリル酸は十分には解離しないため、高pHの水溶液中で見られるような静電的斥力がモノマー間に十分には作用せず、ポリアクリル酸は屈曲した状態で存在している。Floryによると、炭化水素のような $109.5^\circ$ の結合角を持った自由回転鎖の末端間距離 $(\bar{r}^2)^{1/2}$ および慣性半径 $(\bar{s}^2)^{1/2}$ は、Eqs. (1)および(2)を用いて求められる(Oka and Kanamaru, 1980)。

$$\sqrt{\bar{r}^2} = \sqrt{2.00 m \ell^2} \quad (1)$$

$$\sqrt{\bar{s}^2} = \sqrt{\bar{r}^2/6} \quad (2)$$

慣性半径は屈曲の多い高分子の有効な大きさを現す指標の一つであり、高分子を構成している炭素原子からその高分子の重心までの距離の二乗平均の平方根である。Eq. (1)の $m$ および $\ell$ は、それぞれポリアクリル酸のカルボキシル基を除くC-C結合の数および結合距離である。ポリアクリル酸は $(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-)$ の重合体であるので、 $m$ は重合度の2倍に相当する。また、一般的な炭化水素のC-C間の結合距離 $\ell$ は0.154 nmであると報告

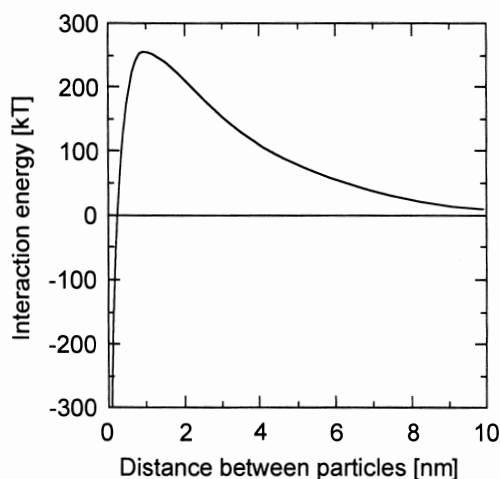


Fig. 8 Interaction energy between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  particles at  $-45$  mV of zeta potential

されている(Tanaka, 1994)。分子量が20,000および450,000のポリアクリル酸について、 $m$ を重合度の2倍、 $\ell$ を0.154 nmとして慣性半径を算出した。その結果、分子量が20,000および450,000のポリアクリル酸の慣性半径はそれぞれ2.2および49.4 nmであった。

Fig. 6で示した微粒子懸濁系では、すべての条件でゼータ電位が約 $-45$  mVである。ゼータ電位が $-45$  mV、粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子間に作用する相互作用エネルギー曲線をFig. 8に示す。粒子間の相互作用エネルギーが30 kTを越えない範囲までは、粒子どうしの接近が可能である(Kitahara, 1992)。Fig. 8から、 $-45$  mVのゼータ電位をもつ粒子は粒子間距離が7.3 nm以下になると、粒子間の相互作用エネルギーが30 kTを上回る。すなわち、 $-45$  mVのゼータ電位をもつ粒子であっても粒子間距離が7.3 nmまでは接近できることになる。分子量が450,000のポリアクリル酸は49.4 nmの慣性半径をもつため、ポリアクリル酸の吸着による架橋構造的な吸着層を形成し、粒子を凝集させることができる。これに対し、分子量が20,000のポリアクリル酸は慣性半径が2.2 nmであるため、粒子間距離が7.3 nmまで接近しても架橋構造的に粒子を捕捉できず、粒子は分散する。添加する親水性高分子物質が分散剤として作用するか、凝集剤として作用するかは、分子量および添加量が強く関与している。

## 結 言

本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒子の分散安定性におよぼすポリアクリル酸の分子量、添加量とpHの複合的影響を明らかにすることを目的として検討を行った。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 懸濁液の凝集・分散挙動を評価する方法として、平均粒子径、界面沈降速度、粘性率および濁度について検討を行い、いずれの物性測定も粒子の凝集・分散について同様の評価を与えることがわかった。

ポリアクリル酸の分子量および添加量を変化させると、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 懸濁液の分散安定性は著しく変化する。分子量が2,000のポリアクリル酸は、その添加量が増加するにつれて粒子の等電点は酸性側にシフトし、凝集性を示すpHが酸性側に移動する。凝集性を示すpH域では、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子間の静電的な斥力の低下と、不飽和吸着されたポリアクリル酸分子による粒子間の架橋形成によって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は凝集する。ポリアクリル酸の添加量が増加して粒子表面への吸着量が飽和に近づくと、吸着層の立体障害効果によりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子は分散状態を呈する。この傾向は、ポリアクリル酸の分子量が20,000まで認められる。すなわち、分子量が20,000以下のポリアクリル酸は低い添加量で凝集剤として作用し、高い添加量では分散剤として作用する。一方、分子量が450,000のように大きい場合には、分子鎖が長く、粒子間距離が粒子径の数倍のような場合でも粒子間に高分子の分子鎖による架橋が形成される。このため、ポリアクリル酸の添加量によらず凝集作用を示す。

pH 5以下の酸性水溶液中では、ポリアクリル酸は屈曲した状態で存在しており、Floryの考え方によると慣性半径は分子量450,000のポリアクリル酸で49.4 nm、分子量20,000のポリアクリル酸で2.2 nmとなる。このような条件では分子量450,000のポリアクリル酸は凝集剤として、分子量20,000のポリアクリル酸は分散剤として作用することを粒子間の相互作用エネルギーから明らかにした。

添加する高分子物質が分散剤として作用するか、凝集剤として作用するかは、その分子量、添加量とpHが重要な因子となる。

### Nomenclature

$\ell$	= length of C-C bond	[m]
$m$	= number of C-C bond in straight-chain	[-]
$\bar{r}$	= distance between terminals of molecule	[m]
$\bar{s}$	= inertial radius of molecule	[m]

### Literature cited

Bell, N., S. L. Wang, W. M. Sigmund and F. Aldinger; "Temperature Induced Forming: Application of Bridging Flocculation to Near-Net Shape Production of Ceramic Parts," *Z. Metallkd.*, **90**, 388-392 (1999)

Cesarano, J., I. A. Aksay and A. Bleier; "Stability of Aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suspensions with Poly (methacrylic acid) Polyelectrolyte," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 250-255 (1988 a)

Cesarano, J. and I. A. Aksay; "Processing of Highly Concerned Aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 1622-1627 (1988 b)

Dwarika, N. M.; "Adsorption of Polyacrylic Acid and their Sodium Salts on Hydroxyapatite: Effect of Relative Molar Mass," *J. Colloid Interface Sci.*, **181**, 289-296 (1996)

Hirata, Y., J. Kamikakimoto, A. Hishimoto and Y. Ishihara; "Interaction between  $\alpha$ -Alumina Surface and Polyacrylic Acid," *J. Ceram. Society of Japan*, **100**, 7-12 (1992)

Hu, H. and J. Sainguer; "Fourier-Transform Infrared Spectroscopy Studies of the Reaction between Polyacrylic Acid and Metal-Oxides," *Materials Letters*, **12**, 281-285 (1991)

Hackley, V. A.; "Colloidal Processing of Silicon Nitride with Poly (acrylic acid) : I, Adsorption and Electrostatic Interactions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2315-2325 (1997)

Ishiduki, K. and K. Esumi; "Adsorption Characteristics of Poly (acrylic acid) and Poly (vinyl pyrrolidone) on Alumina from Their Mixtures in Aqueous Solution," *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 274-277 (1996)

Ishiduki, K. and K. Esumi; "The Effect of pH on Adsorption of Poly (acrylic acid) and Poly (vinylpyrrolidone) on Alumina from Their Binary Mixtures," *Langmuir*, **13**, 1587-1591 (1997)

Itoh, M., O. Sakurada, M. Hashiba, K. Hirasu and Y. Nurishi; "Experimental Polyacrylic Acid Ammonium Salts in the Adsorption Layer to Fluidize Alumina Slurries," *J. Materials Sci.*, **31**, 3321-3324 (1996)

Kagaku Kogakukai ed.; Biryuusi Seigyō, p. 112, Maki Shoten, Tokyo, Japan (1996)

Kitahara, F.; Bunsan Gyōshū no Kaimei to Ouyōgijyūtsu, pp. 193-195, Fuji Tekuno Sisutemu, Tokyo, Japan (1992)

Oka, S. and K. Kanamaru; Koubunshi Kagaku, pp. 378-386, Maruzen, Tokyo, Japan (1980)

Pettersson, A., G. Marino, A. Pursiheimo and B. Rosenholm; "Electro Stabilization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> and 3Y-ZrO<sub>2</sub> Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte," *J. Colloid Interface Sci.*, **228**, 73-81 (2000)

Ringebach, E., G. Chauveteau and E. Pefferkorn; "Adsorption of Polyelectrolytes on Soluble Oxides Induced by Polyion Complexation with Dissolution Species," *J. Colloid Interface Sci.*, **161**, 223-231 (1993)

Ringebach, E., G. Chauveteau and E. Pefferkorn; "Aggregation/Fragmentation of Colloidal Alumina," *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 208-213 (1995)

Ryu, B., M. Takahashi and S. Suzuki; "Rheological Characteristics of Aqueous Alumina Slurry for Tape Casting," *J. Ceramic Society of Japan*, **101**, 643-648 (1993)

Strauss, H., H. Heegn and I. Strienitz; "Effect of PAA Adsorption on Stability and Rheology of TiO<sub>2</sub> Dispersions," *Chemical Engineering Sci.*, **48**, 323-332 (1993)

Tnaka, F.; Koubunshi no Butsurigaku, p. 38, Syouakbou, Tokyo, Japan (1994)

Yasreby, M., Y. S. Wan and A. A. Ilhan; "Clustering of Binary Colloidal Suspensions: Experiment," *J. Colloid Interface Sci.*, **42**, 357-368 (1990)

Zupancic, A., R. Lapsyn and A. Kristofferson; "Rheological Properties of Aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suspensions: Influence of Dispersant Concentration," *Canadian J. Chem. Eng.*, **77**, 627-631 (1999)

# Effect of Polyacrylic Acid on Flocculation and Dispersion Behavior of Fine $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles

JUNJI SHIBATA, KATSUYA FUJII, KENICHI HORAI  
NORIIHIRO MURAYAMA and HIDEKI YAMAMOTO

*Department of Chemical Engineering, Kansai University, Suita 564-8680*

**Key words:** dispersion, flocculation, polyacrylic acid, suspension, bridging.

To clarify the flocculation and dispersion behavior of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in aqueous solution,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles were added to various polyacrylic acid solutions differing in molecular weight, and added amount of polyacrylic acid, and pH. Median diameter, flow property, surface sedimentation rate, sedimentation volume, turbidity and zeta potential were measured for the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in suspension. The effect of polyacrylic acid on the dispersion of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles and its mechanism were considered from the viewpoint of molecular length and dissolved state of the polyacrylic acid.

Physical properties such as median diameter, shear stress, surface sedimentation rate and turbidity are suitable for judgment of the flocculation and dispersion behavior of fine particles. The flocculation and dispersion vary with the molecular weight and added amount of polyacrylic acid. In the case of polyacrylic acid with molecular weight under 20,000, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles are flocculated at low concentrations of polyacrylic acid but dispersed in high concentrations. When polyacrylic acid with molecular weight of 450,000 is added to the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles are flocculated over the whole range of polymer concentrations. The effects of pH on the dissolved state of polyacrylic acid and the flocculation/dispersion behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are also clarified.

~~~~~