

氏名（本籍）	Lili FENG （ 中華人民共和国 ）		
学位の種類	博 士（ 農学 ）		
学位記番号	博 甲 第 7111 号		
学位授与年月日	平成26年 7月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	生命環境科学研究科		
学位論文題目	Flocculation Behavior of Negatively Charged Colloidal Particles with Polycations (カチオン性高分子による負に帯電したコロイド粒子の凝集機構)		
主査	筑波大学 教授	農学博士	足立 泰久
副査	筑波大学 准教授	博士（農学）	小林 幹佳
副査	筑波大学 准教授	工学博士	梶山 幹夫
副査	筑波大学 助教	博士（生物工学）	小川 和義
副査	山東大学 教授	Ph-D	Gao Baoyu

論 文 の 要 旨

粘土や有機微粒子など自然界に存在するコロイド粒子の多くは負に帯電しているため、正に帯電した高分子電解質（陽イオン性高分子電解質）を添加すると、高分子電解質はコロイド粒子の表面に効果的に吸着し、凝集を誘発促進させることができる。この過程はコロイド粒子が関与する固液分離の単位操作として広く利用されている。この場合の凝集過程は、溶存する高分子電解質のコロイド粒子表面への吸着過程と高分子を伴って運動するコロイド粒子同士の衝突から付着固定へ至る過程に大別することができるが、両者とも平衡状態から離れた位置で生じる動的過程であり、物理化学ならびに移動現象の問題として未解明の課題を多く残している。そのため、水処理など実際の操作では多くを経験によって凝集の制御操作がなされている。本研究はこのような現状を改善して行く上で必要となる凝集に関わる動的物性およびその制御因子について、物理化学的な立場から解析が可能となるモデル系を設定し、実験に基づく解析を試みたものである。対象としたモデル系は、単分散球状ポリスチレンラックス粒子で構成される希薄なコロイド分散系であり、公称分子量約500万g/molの比較的大きな高分子電解質凝集剤を用いて吸着と凝集実験を行った。実験においては、高分子電解質の荷電密度を極端に変化させた2種類の凝集剤（CD1（荷電密度100%）およびCD0.04（荷電密度4%））を用意し、イオン強度と流体攪拌の有無をパラメータにし、吸着によるコロイド粒子の電気泳動移動度の変化とコロイド粒子に形成される高分子吸着層厚に照らし合わせてコロイド粒子の凝集速度を解析した。その結果、高分子電解質の吸着によって誘発される凝集機構に関わる様々な動的因子の実体とその解析結果の有効性が明らかにされた。

第1章では、本研究の背景と目的を述べ、過去の研究の整理に基づいて高分子電解質の吸着による凝集のパターンに荷電中和作用とコロイド粒子間の架橋作用があることを指摘し、いずれの場合においても、粒子界面における高分子電解質の吸着状態を明らかにすることが重要であり、さらには高分子電解質を過剰に吸着する場合には、高分子層の立体的な障害ならびに吸着した高分子電解質層にもたらされる静電的な作用によって凝集が阻害されることを述べた。また、高分子電解質の添加によって生じる架橋ならびに荷電中和による凝集と、吸着層による立体安定化と静電的作用による安定化がどのような条件で卓越するかは明らかではなく、解析の基礎としては、ブラウン運動のみによって誘発される凝集過程を解析することが重要であることを指摘した。

第2章では、モデル系における高分子電解質のない系、即ち塩のみの添加によって引き起こされる凝集速度論についてまとめ、ブラウン凝集の安定度比や5章で扱う基準攪拌系の基本データを整理した。

第3章では、高分子電解質の吸着によるコロイド粒子の電気泳動移動度の変化とブラウン運動の拡散係数に基づく吸着層厚の解析を行った。その結果、CD0.04において電気泳動による等電点の出現する位置がイオン強度の増加につれ低濃度側にシフトしてくる（すなわち低い添加濃度で見かけの荷電反転が生じる）現象が見出された。一方、等電点付近の吸着層厚については、CD1では検出されず、CD0.04では20nm弱の有意な値が検出され立体的な吸着層の形成が明らかにされた。粒子の荷電反転を伴う透水性荷電層の理論解析は十分明らかではなく、本研究ではデバイ長と吸着層厚との相対値を基準に現象論的な定性的考察によって説明した。

第4章では、ブラウン運動によって誘発される凝集速度を測定し、3章の結果を合わせて解析した。その結果、CD1による凝集ではほぼ同じ条件で行ったGregoryの結果を追認し、荷電中和による凝集機構が支配的であり、低イオン強度下では吸着した高分子電解質のパッチ相互作用が卓越することを確認した。一方、CD0.04によって凝集が進行する系では、凝集速度は塩による急速凝集の値より大きくなることはなく、架橋形成と立体安定化の競争的關係によって凝集が進行しているものと解釈された。一方、過剰に高分子を添加して生じる安定化機構は、静電的反発あるいは立体安定化のいずれかが卓越して作用することが大半で同時に作用することは稀あることが示された。

第5章では、基準攪拌系での凝集速度を扱い、CD1による荷電中和による系ではイオン強度の現象により凝集速度が増加することが示され、またCD0.04による系では、凝集の初期において塩による急速凝集の速度を上回る顕著な凝集速度の増加が見られるものの、その傾向は数十秒のタイムスケールで逓減することが示された。前者は実用的ならびに理論的に重要であり、今後はヘテロ凝集の理論に基づいて解析することの方向性が述べられた。また、後者は架橋形成が流体攪拌とカップリングして粒子表面から突き出た高分子鎖によって誘発されることを明確に示した結果と解釈された。

以上、本研究では、単分散球状粒子で構成される希薄なコロイド分散系を対象に高分子電解質による凝集機構に関する現象論を理論と実験的に考察したが、第6章は論文全体の結果を総括し、今後の研究展開の方向と可能性についてまとめた。

審 査 の 要 旨

高分子電解質は、水処理などのコロイド分散系に対する凝集剤として広く用いられているが、その作用機構の理解は容易ではない。本研究では高分子電解質の凝集剤としての作用機構を明らかにする目的で球状単分散コロイド粒子から構成される希薄なモデル分散系を設定し、高分子電解質の凝集剤としての作用機構を解析したものである。行われた実験の結果から、荷電中和と架橋形成の2つのタイプの高分子電解質の作用機構の出現の仕方が明らかになった。また、研究の過程で得られた結論は、高分子電解質の溶存状態ならびにコロイド粒子表面に吸着した状態の理解において新しい知見とみなすことができ、また粘土など実用上の分散系に対しても有効であると判断された。

平成26年5月15日、学位論文審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査および最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

よって、著者は博士（農学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものとして認める。