

## 土壤改良剤の性状(2) 合成高分子

川 口 桂 三 郎 (京都大学農学部)

### I は し が き

土壤改良剤としての合成高分子の性状を考察するまえに、もつとも広い意味での土壤改良剤の分類と  
その中における合成高分子の位置をみてみたいとおもう。

土壤改良剤の分類：いろいろの分類法があるが、ここでは次のように行なつてみる。

#### (A) 不活性改良剤

これは土壤の粒団形成を目的とせず、自身が持つている化学的ないし物理的性質を土壤中に持ち込む  
ものである。

1. 化学的性質の改良剤 一部の肥料、たとえばアルミナ質土壤の改良に用いられるリン酸肥  
料や含鉄資材、石灰などである。
2. 物理化学的性質の改良剤 ベントナイトの他、オーヤダイト(大谷石の粉末、鉱物学的には流  
紋岩質凝灰岩)ゼオライトなど
3. 物理的性質の改良剤 パーライト(真珠岩焙焼物)、ペルミライト(蛭石焙焼物)など

#### (B) 活性改良剤(粒団形成剤)

それ自身の持つている性質を土壤に付加することよりも、主として土壤中における粒団形成剤として  
作用することを目的としている。

1. 堆肥、稲わら、麦かん、野草など これらの天然物は肥料としての効果の他に土壤微生物  
の栄養源となり、微生物の増殖を促し従つて微生物の分泌するポリサツカライド類の増加をきたす。  
これらのポリサツカライドは天然における有力な粒団形成剤であるが土壤中では合成高分子に比べ、はる  
かに容易に微生物的な分解をうける。

2. 天然物加工品 泥炭や亜炭の加工品で、テンポロン(旧称 SCP、泥炭の石灰処理物)、  
フミゾール、テルナイト(ともに亜炭の硝酸処理物)などが市販されている。これらのものの性状は美  
園氏がよく整理されて本誌に記述されている。

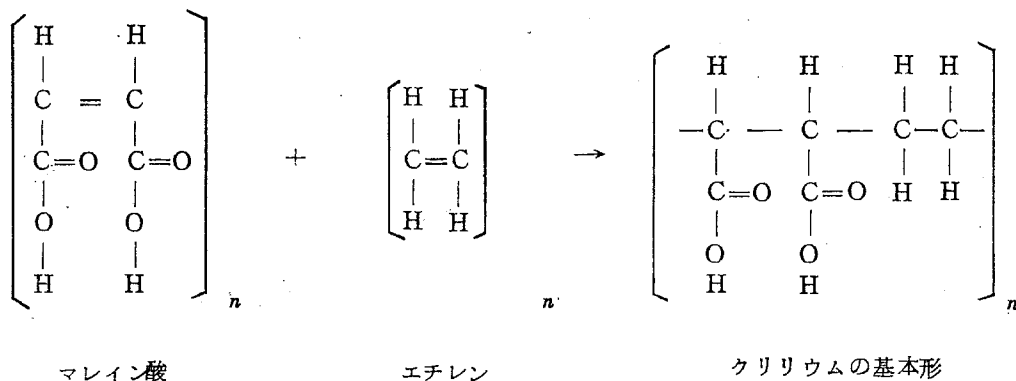
以上の2種がいわば生物的な活性改良剤であるのに対して、次の2種は非生物的な活性改良剤とい  
うことができる。

3. 無機コロイド コロイド酸化鉄、ケイ酸、マンガンなどであつて、自然の土壤中で粒団の  
形成には重要な役割りを果している。従つてこれらのものを、粒団の生成を促進し、土壤の物理性を改  
良する目的で土壤に施用することも考えられてきているが、いままでのところでは実用的には成功して  
いない。

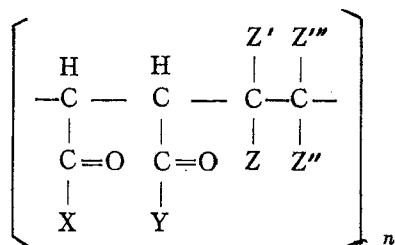
4. 合成高分子 これが狭義の土壤改良剤(Soil conditioner)であり、人工的な土  
壤改良剤の主流をなすものと考えられ、もつとも大きな夢を託しうるものである。

## II 合成高分子土壌改良剤の歴史と現状

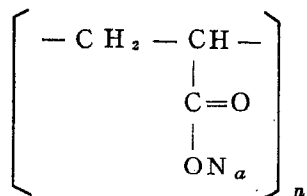
最初に世に現われた合成高分子土壌改良剤は1951年(昭和26年)末に米国モンサント社がクリリウム(Krilium)という商品名で発表した一連の水溶性高分子化合物である。これらの化合物はすべて、マレイン酸またはその誘導体とエチレン系(オレフィン系)の物質を共重合させたもので、マレイン酸の持っている—COOH基のため生成物が高分子でありながら水溶性でありまた多価陰荷電を有することとなり、エチレン系物質はマレイン酸の重合を助ける役目を果している。基本的には下のようになっている。



ただし上記の基本形の中のHの代りに多くの官能基などが代入しており、一般的には次のように示される。



そしてX, Y, Z, Z', Z'', Z''' の位置に種々の基の代入しているものが何れも粒団形成能のあることが知られている。また上記の反応から誘導生成される下記のポリアクリル酸塩~それに近い形態



のもの(HPANと略称されるもの)も代表的なクリリウムの一種である。その後石灰、窒素を分子中に含ませたものも作成されている。

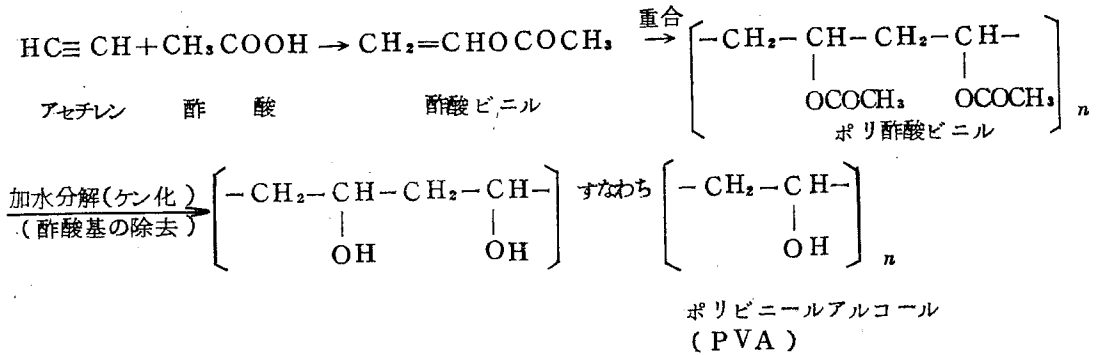
いずれにせよクリリウムの特徴は高分子でありながら水溶性でありかつ陰荷電を持っている点にある。今日の知識からすれば必ずしもクリリウム形のものでなくても相当の線状高分子であり、かつ水溶性であるならば(このことがそう容易ではないが)粒団形成能を持つはずである。

クリリウムがすぐれた粒団形成能を有しながら実用化さ

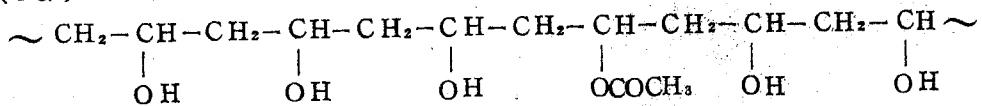
れるに至らなかつた経緯は奥田氏らが別項に述べているとおりである。

次に今日わが国の合成高分子土壌改良剤の主流をなしているポリビニールアルコール (Polyvinyl alcohol, ポバールあるいはPVAと略称される) はわが国で独特の合成法が研究されたもので、原料のアセチレンが石灰石とコークスと電気で作られるカーバイドであり、純国産品であるためクリリウムに比べてはるかに安く、その粒団形成能もクリリウムと大した相違はない。このものの効果はクリリウムが発売された当時から知られていたが米国では比較的高価であつたため改良剤としては開発されなかつた。( \* 最近では石油化学工業から得られるアセチレンの方がより経済的となつている。)

さてポリビニールアルコールは次のようにして合成される。



このポリビニールアルコールから繊維をつくり、熱処理した後さらにホルマリンを作用させたものがビニロンである。また土壌改良剤として用いるポリビニールアルコール(以下PVAと書く)は繊維用のものとやや異なりポリ酢酸ビニルを完全に(100%)ケン化してしまわず、水に対する易溶性その他を考慮して85~90%程度のケン化度とし10~15%程度の酢酸基を残している。従つて式で表わすと次のようになる。



このものの重合度は1700~2000ぐらいのものが普通である。重合度が高くなると一般に粒団生成能は増すが溶解度が低下し取り扱いがむずかしくなる。PVAのもつとも大きな特徴は荷電を有しない、すなわちnon-ionicなことである。

なおPVA系以外のものとしてドロゲン(メラミン樹脂系)があるが、筆者は今日までこのものに関する研究を全く行なつていない。

また天然のセルロースを原料としたメチルセルロース(MC)やカルボキシメチルセルロース(CMC)などを土壌改良剤として使用することも考えられるが、改良剤としては分子が小さくまた土壌中で微生物による分解を受けやすいので実用化は困難であろう。

### Ⅲ 合成高分子（線状高分子）による粒団形成機構の概略

高分子が土壌を団粒化（または粒団化）する機構あるいは高分子と土粒子との相互の反応を知ること、改良剤そのものの開発、改良や使用法の合理化のため是非必要な事柄であり、また学問的にも興味深い問題である。さて天然の高分子を含めた高分子と土壌粒子との結合様式については、ここ10年余りの間に数種の説が出されているが、いずれも十分な実験的証明が得られておらず、仮説か推論の域を出ていないが、簡単にこれらを紹介する。

1. 静電説 ポリアニオンの高分子が土壌粒子表面の置換態多価カチオン（たとえば $\text{Ca}^{+2}$ ）を仲介として粒子と結びつくとする説である。この説は土壌の置換態カチオンを $\text{Na}^+$ や $\text{H}^+$ のような1価のもの、従つて粘土と高分子の両方に結びつくことができないカチオンにした場合にも粒団がよく生成することから否定されている。しかしこの説はポリアニオンの高分子が置換態カチオンと結合すると考えるから不合理を生ずるので、粒子表面にあるアルミナの沈積、結晶の端その他の陽荷電部位に結合すると考えればよいのである。この種の結合様式は確実に存在するとみてよいだろう。

2. アニオン置換説 ポリアニオンである高分子が小分子のアニオンと全様に置換態で土壌粒子に吸着されるとするものである。ポリアニオン性のものであればこの種の機構も存在するかも知れない。

3. 水素結合 粘土表面の酸素原子と高分子の持つ $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ などの水素原子との間に水素結合が起るとする説である。この種の水素結合は確かに起るが、ただ水素結合の結合エネルギーは低く（結合力が弱く）粒団形成の直接の要因とはなりにくい。

4. カチオン置換説 これはポリカチオンである高分子の場合に適用される。

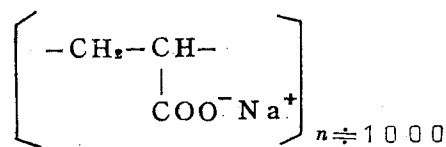
5. 共有結合水層説 これは上記の諸説とは全然異なり高分子と粘土とが直接結合せず両者の間に水の数分子層が介在し、これが接着作用をするというのであるが、その後X線回折による研究の結果この種の水の介在が全く無いことが明らかにされた。

さて以上の諸仮説を通じての共通の欠陥は単一の機構によつてすべての高分子と粘土との結合や高分子の粒団生成機構を説明しようとした点にある。著者の見解では少なくともポリカチオン性なものとクリリウムのようなポリアニオン性なものとPVAのような荷電を持たないものとの三者では全く異なつた機構を考えるべきである。また高分子中に導入された側鎖の種類によつてもこれらの機構の変化が起りうるものであつて、詳細に論ずるならば高分子の種類毎に多少ともその作用機構が異なるといつても大した過言ではない。

### Ⅳ 合成高分子と土粒子との反応 — 懸濁系における —

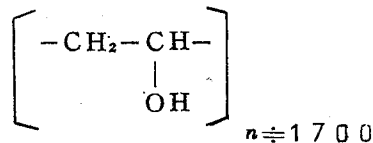
合成高分子と土粒子との相互の反応をみるために、まず懸濁系について考察してみよう。試料や測定法としては次のものを用いている。

高分子： ポリアニオン性なものとして重合度約1000のポリアクリル酸ソーダ（NaPAと略記）



ポリアクリル酸ソーダ

ノンイオン性なものとしてポバール (PVA、重合度約1700ケン化度約88%のもの)



粘土 : 局方カオリン (鉱物的には石英とパイロフィライト) これに粘土の酸性カチオンの主体である  $\text{Al}$  との関連づけの意味で  $\text{AlCl}_3$  の所定量を加えている場合がある。

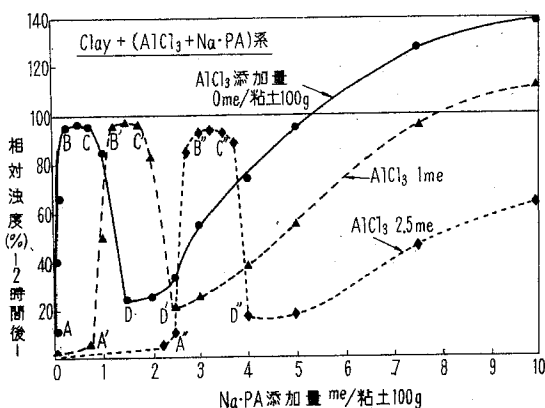
相対濁度の測定法 : 粘土 300mg を 30 ml に懸濁し、所定の処置をしたのち 30°C に保ち、所定時間後 5cm の深さから 5 ml を採取し、ピロリン酸ソーダを加えてよく分散させて比濁する。

安定フロク量 の測定 : 水中で 0.05mm (50μ) のフルイ上で静かに 50 回ふるい、フルイ上に残つたものを比濁法で定量する。

#### ポリアクリル酸ソーダ (ポリアニオン性) の場合

まず第1図は  $\text{NaPA}$  (ポリアクリル酸ソーダ、以下全様) の添加による粘土粒子の懸濁状態の変化であつて、粘土 (局方カオリン) に  $\text{AlCl}_3$  を加えた2つの場合の結果も示しているが、図の中の3つの曲線は互いに酷似している。また曲線上の A, B, C, D の4つの折点における pH は次のようである。

A, A', A'	の pH は 4.6
B, B', B'	" 4.70 ~ 4.85
C, C', C'	" 5.38 ~ 5.45
D, D', D'	" 5.60 ~ 5.70



第1図 ポリアクリル酸ソーダによる土粒子懸濁系 (塩化アルミニウム添加) の相対濁度の変化

この曲線の性質はポリアニオン性な高分子の特徴をよく示しているので十分検討してみる価値がある。

さて pH 4.6 以下 (曲線の A より左側) では相対濁度の値がきわめて小さく粘土は凝集していることを示しているが、これはこの pH では粘土粒子表面のアルミニウムの活性が強く、PA (ポリアクリル酸) は  $\text{Al}$  と静電的にまたはコンプレックスを形成してイオン固定をし、糸まり状にかたまつた疎水性

のコロイドとなっており、粘土は凝集する。

次にpH 4.7~5.5すなわちBCの間では粘土は部分分散しているが、これはNaPAの量がまし凝集剤として作用しているAlを抑え、また粘土に吸着されたPAによつて粘土の陰荷電が増加したこととなり、粒子が反ばつ分散するためである。PAはまだ凝固しており粒子間の架橋能力はない。

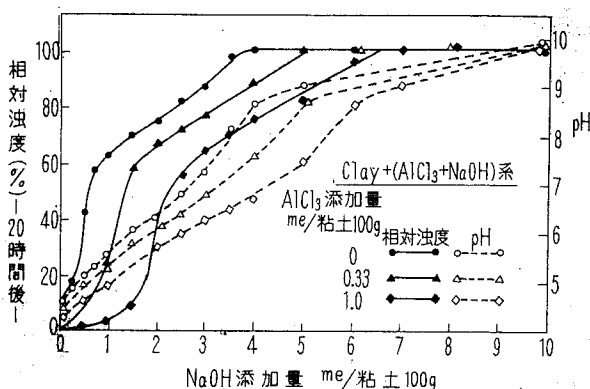
Cより右側すなわちpH 5.6~7.0程度になると、はじめてPAは線状に伸び粒子間の架橋が起こり、粘土は再び凝集する。この際PAは主として粘土表面のAlと静電的にも配位的にも結合すると考えられる。この粘土粒子間の結合は、後述の水中フルイ分けによつても確認できる。

Dより右の分散は i) pHの上昇により粘土もPAも陰荷電が増加し互いに吸着しにくくなる、ii) また粘土とPA間の吸着が起つても粒子相互の反ばつ力が増しているため架橋がしにくくなる、iii) 未吸着のPAによつて液の粘度が高くなっていることなどによつている。

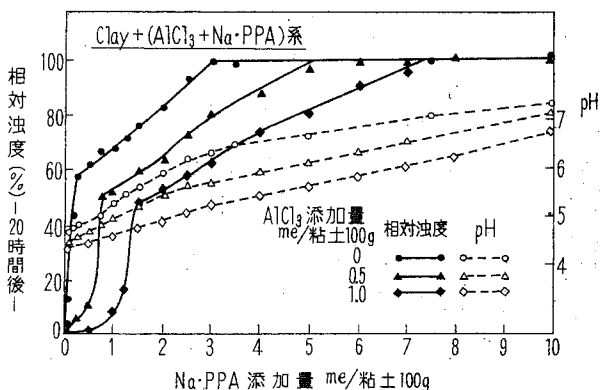
このようにポリアニオン性高分子の働きは系の反応(pH)によつて著るしく異なりまた粘土表面のアルミニウムの影響を強くうける。

第2図と第3図は、全じ実験条件下で添加剤としてNaPAの代りに小分子のNaOHとNaPPA(ピロリン酸ソーダ)とをそれぞれ加えた場合である。第2図ではAlがアルミン酸ソーダとして溶けるpH 8.6以上で、はじめて完全分散がおこり、またpH 5~6に変曲点がある。第3図のNaPPAの場合はNaPPAによるAlのマスクング、Alのキレート溶出およびNaPPAの粘土への吸着による負荷電の増加などによつて、NaOHの場合に比べてはるかに低いpH(6.1~6.4)で完全分散がおこっているが、曲線の形は高分子のNaPAの場合とは全然異なっている。

また第4図と第5図とはやはり全様の条件下で粘土(局方カオリン)に(AlCl<sub>3</sub>とNaPA)および(HClとNaPA)をそれぞれ添加した場合の相対濁度、安定フロク量、pHを示している。(NaPAの添加量が一定で、AlCl<sub>3</sub>とHClとの添加量が変化している)第4図がAlCl<sub>3</sub>の添加量を多くした場合に粘土が凝集



第2図 カセインソーダによる粘土粒子懸濁系(AlCl<sub>3</sub>添加)の相対濁度とpHの変化



第3図 ピロリン酸ソーダによる粘土粒子懸濁系(AlCl<sub>3</sub>添加)の相対濁度とpHの変化

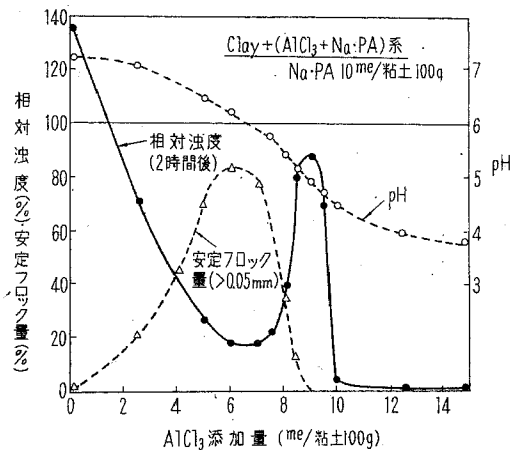
はしているが、水中でふるうとフルイの目を通り、結合がおこっていないことを示しているのに対して、第5図のHClを加えた場合は、すなわち多量のAlによってNaPAの働きが妨げられないときは、粘土とNaPAとの間に安定な結合があることがわかる。この後の場合も、HCl添加後長くおくと置換性Alがふえてくるため、粘土とNaPAとの結合は困難となってくる。

なおNaPAの代りに荷電のないPVAを用いると如何なる条件の下でも安定フロクは得られず(曲線が横軸に重なり図示できない)、PVAと粘土との間に強い結合のおこらないことを示している。PVAと粘土との直接の結合は水素結合だけに限られ、水中でのフルイ分けに耐えられないものと考えられる。このようにPVAと粘土との直接の結合力は非常に弱い。しかし粒団形成能はきわめて著しいのである。こうした点からも高分子の種類によって粘土との反応機構が異なることが示されている。

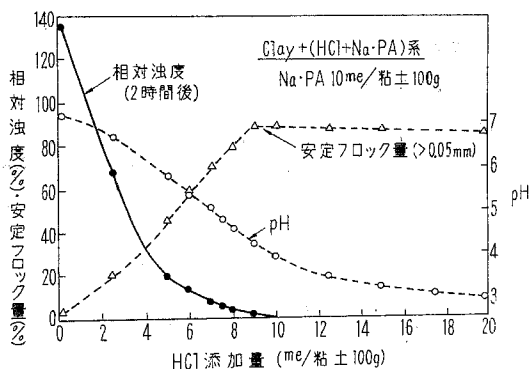
### PVA(ノンアイオニック)の場合

第6図は局方カオリンにあらかじめNaOHを加えてpHをつぎのとおり変えた場合について、PVAの添加量を変えた場合の相対濁度を示している

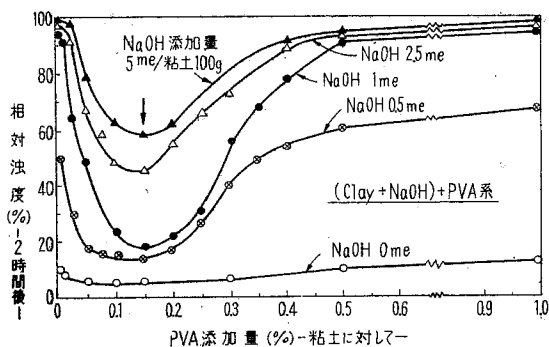
- pH=4.63 (NaOH=0 me)  
 =5.11 ( " =0.5 me)  
 =5.60 ( " =1 me)  
 =6.83 ( " =2.5 me)  
 =9.06 ( " =5 me)



第4図 ポリアクリル酸の土粒子連結作用におよぼすアルミニウム添加の影響



第5図 ポリアクリル酸の粘土粒子連結作用におよぼす塩酸添加の影響



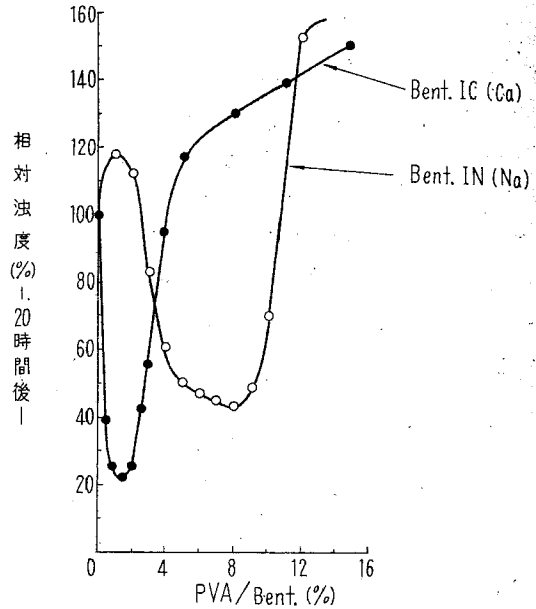
第6図 pHの異なる1%局方カオリン懸濁系におけるPVAの分散・凝集作用

が、NaPAを加えた場合と比較して、もつとも著しい差は最大の凝集を示す場合のPVA添加量が、系のpHに無関係である点にある。このPVA添加量は粘土の量(局方カオリン)に対して0.15%に当たる。次に第7図はNa型ベントナイトおよびCa型ベントナイトを用いた場合であるが、最大凝集はNa型のときにはベントナイトに対しPVAが8%の場合に、Ca型では1.5%のときに、それぞれ最大凝集がおこっている。

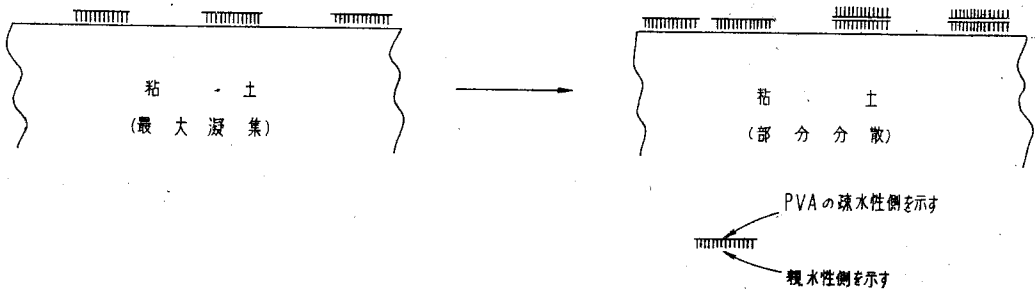
局方カオリンの場合の0.15%というPVAの量は単分子膜としてカオリンの全表面の $\frac{1}{3}$ をおおう量であり、またNa型ベントナイトの8%はベントナイトの全表面積(実測値275m<sup>2</sup>/g、外表面109m<sup>2</sup>、内表面166

m<sup>2</sup>)の約 $\frac{1}{2}$ をカバーする量である。PVAはそのOH基で粘土表面のO原子と水素結合し疎水性の炭化水素鎖を外側に向けるだけであり、この程度の吸着で粘土は凝集する。さらにPVAの添加量が増すと、粘土の全表面をPVAがカバーする前に、一部において、第8図に示すような炭化水素鎖側同士のフワンデルワールス結合がおこり、親水性のOH基が外側に向い、分散性をますものと考えられる。

また局方カオリンで0.4%、Na型ベントナイトで1.4%以上のPVAの添加ではじめて「あわ立ち」が認められるが、このことはそれぞれより以下のPVAの添加量では、ほとんどすべて粘土に吸着されていることやベントナイトの内表面(大部分はモンモリロナイトの層間と考えてよい)に相当量の吸着のあることを示している。



第7図 PVAによるBentonite suspensionの分散、凝集



第8図



高分子と粘土との複合体の生成 — 特にPVA・ベントナイト複合体 —

Ruehrwein & Ward (1952) が polyanion である Na-polymethacrylate (NaMA) と polycation である poly  $\beta$ -dimethyl amino ethyl methacrylate droacetate (DMAEM) とを、それぞれ加えた Na-モンモリロナイトの (OOI) 面間距離を定めた結果は第1表のとおりである。

ポリアニオンの場合には面間距離は変わらず、一方別の方法でこの高分子がモンモリロナイトに吸着していること窺われているので、この高分子は土の外表面の陽荷電部位に吸着していると考えなければならない。またポカチオンである DMAEM の場合は (OOI) 面間距離が広がっており、おそらくカチオン置換によつて面間に吸着していると推定されている。

さて荷電の無い PVA の場合はどうかろうか。

第2表は重合度、ケン化度をいろいろとした PVA をベントナイト (豊順行のシリカライト A) に加えたのち乾した試料についての (OOI) 面間距離であるが、4種の PVA のすべてに於て等しい面間距離の広がりが認められる。ポリアニオンの NaPA についてはこの場合も面間距離の変化は認められない。この面間距離の広がりは当然ベントナイトの主成分である Na-モンモリロナイトの (OOI) 面の広がりであつて種々検討の結果、次の事を確実に結論できる。

i) この面間距離 17.5~17.6 Å は、9図に示すようなモンモリロナイト層間に2分子層の PVA が入つた (1つの面に1分子層吸着されている) 場合の値である。

ii) 粘土に対する PVA の添加量を

第 1 表

高分子電解質で処理した Na-Montmorillonite の (OOI) 面間距離

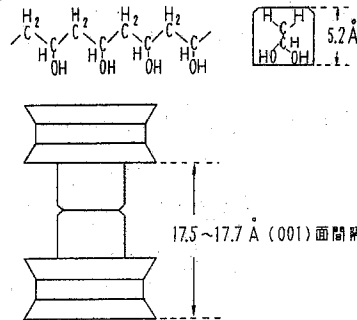
高分子	高分子/粘土	(OOI) 面間距離
0	0%	9.7~10.1 Å
Na-PMA	5.4	9.9
DMAEM	7.4	11.4
DMAEM	20.2	12.8
DMAEM	66.5	14.4

第 2 表

PVA, Na-PA で処理した Na 型 ベントナイトの (OOI) 面間距離

高分子	高分子/粘土	面間距離
無 処 理	0%	12.3 Å
PVA (重合度 500, ケン化度 99 mol%)	15	17.5
" ( " 1725, " 99 " )	15	17.7
" ( " 1725, " 88 " )	15	17.6
" ( " 2125, " 80 " )	15	17.5
NaPA (重合度 1000)	15	12.5

PVA (ポリビニルアルコール)



第9図

15%以上になると層間に3分子層や4分子層の吸着が認められる。

(iii) ただし3分子層、4分子層の吸着エネルギーは低く、たとえば水洗などによつてその1部が洗い出される。

(iv) ベントナイトの層間に吸着された水は110℃の乾燥によつてほぼ完全に抜けるが、PVAを層間に吸着している場合は110℃の乾燥によつて(OOI)面間隔の変化は認められない。

(v) Ca型、Mg型モンモリロナイトの層間にはPVAは入り得ない。Na型とK型の場合に入る。

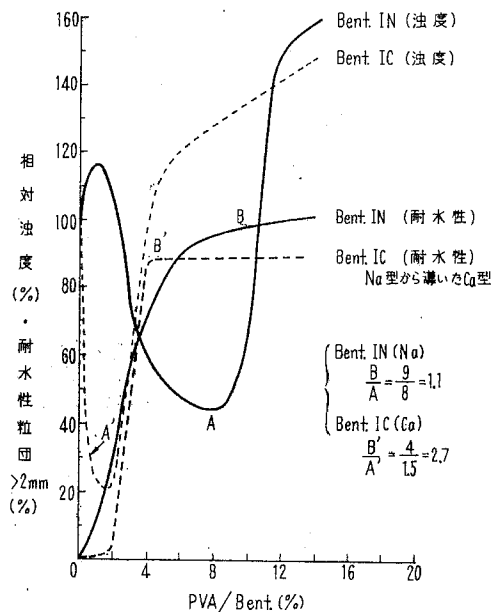
かくしてPVAはベントナイト(モンモリロナイト)の層間に入り安定な複合体をつくるとともに、その理論的な解析はまだ十分できていないが、この複合体自身がきわめて安定な耐水性粒団をつくる。このことはPVAの土壌改良剤としての性質の一層の向上のためにも使用法の改良のためにも非常に重要である。

たとえば第10図はその一例を示すものである。図のグラフの中の実線は十分に精製したNa型のベントナイト(INで示す)について、破線はそれから調製したCa型ベントナイト(ICで示す)について、1つは懸濁状態において種々のPVA/Bentonite比にPVAを添加した場合の相対濁度を、他は粘土が辛うじて流動する程度の水分状態で全しく種々の割合のPVAを加へたのち乾燥した場合の耐水性粒団の生成量(ベントナイトとPVAとだけからなる粒団)を、表わしたものである。この図から次のことが推察される。

(i) Na型ベントナイトでは9%以上のPVAの添加で全部のベントナイトが2mm以上の耐水性の粒団になっている。

(ii) Ca型では4%のPVAの添加でベントナイトの約88%が耐水性粒団になるがそれ以上にPVAをふやしても耐水性粒団は増加しない。このことはモンモリロナイトの層間にPVAの入った複合体(Na型)と、層間には入らず外表面にだけ結合している複合体(Ca型)との、それら自身の粒団化の能力の差を示すものであつて、これらの複合体が土壌そのものの粒団形成剤として用いられた場合には両者の差は一層大きくなるものと考えられる。

(iii) PVAとBent.だけの混合物の耐水性粒団量が最高値をとるのに必要なPVAの最少量(PVA/Bentの%)と懸濁液で最大凝集をおこす際のPVAの最少量との比(B/AおよびB'/A')がCa型で大きいのは層間複合体形成の困難さが主因になっているものと考えられる。このこと

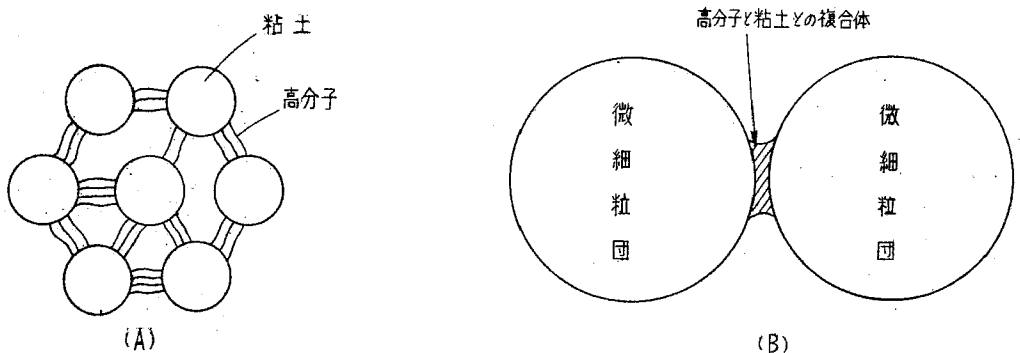


第10図 PVAによるBentonite suspensionの分散・凝集と複合体の耐水性

も下記のような粒団形成機構を考えるとCa型粘土がNa型に比べて粒団生成剤としては劣ることの理由になっているであろう。

## VI PVAによる粒団生成の機構

推論の過程を詳細に追う煩わしさを避け、結論を述べる。第11図の(A)に示すのはきわめて常識的な粒団生成の機構であるが、このような機構はイオン性的高分子であればあるいは多少ともおこり得るかも知れないが、PVAのような無荷電のものでは、粘土とは直接的には低い結合エネルギーの水素結



第11図 (相対的にみて、Bの大きさはAに比べて図に示されるよりもはるかに大きい)

合によるだけであり、(A)のような機構で安定な粒団はつくり得ない。そして著者らは(B)の如き様式を考えている。土壌中の粘土はファンデルワールス力、無機ならびに有機のコロイドによつて多少とも微細な粒団をつくつており、この粒団の接触部に高分子と粘土との複合体が、メニスカスをつくつて接合作用を行なつている。このためこの複合体が耐水性であることが必要となり、またメニスカスをつくるために粘土の分散性なども大きな影響を持っているはずである。粘土は結合されるとともに粘土自体が結合剤の一部として作用している。

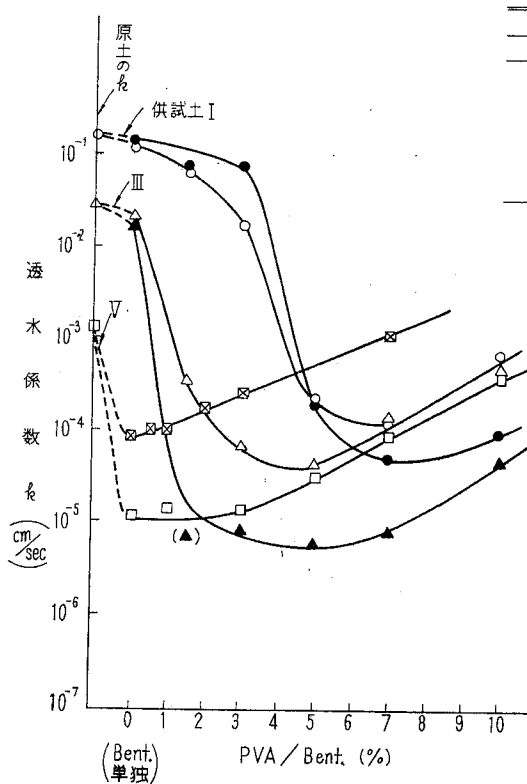
## VII 実用的応用例とむすび

以上高分子化合物の性状として、主として懸濁系における高分子の添加による粘土の分散・凝集現象とベントナイトとPVAの複合物についての研究結果の一部を述べた。前者は乾燥を伴わぬ土壌における粘土の行動の解明に寄与するものであるが、その応用例の1つを下記のa)に記す。後者は粒団の形成に直接関与するものであり、その応用例の1つをb)に記す。

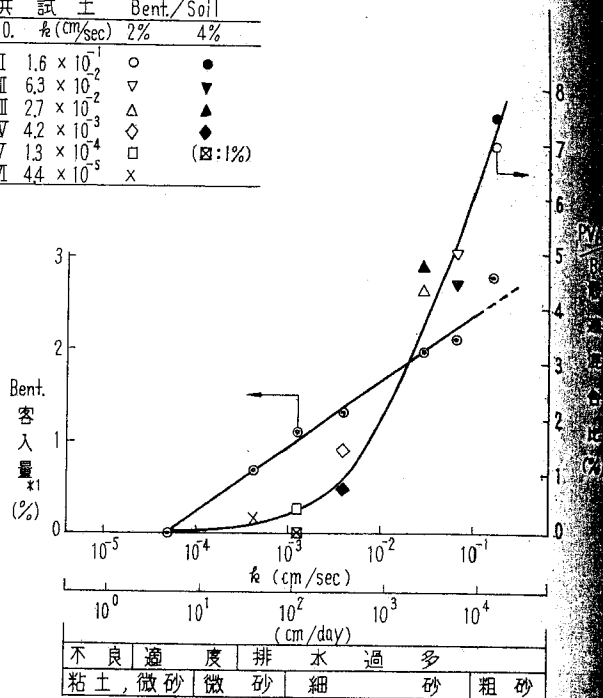
### a) 透水抑制剤としての利用

漏水田の透水抑制にベントナイト(Bent.)はすぐれた効果を示し、土地改良資材として実用に供

されている。しかし、透水性の大きい漏水田、砂地ではBent. が流亡し、その透水抑制効果はいちぢるしく低下する。この場合、PVAによつてBent. 粒子を連結することによつて、Bent. の流亡を阻止し、その効果を高めることができる。しかも先に述べたPVAの分散・凝集の機構によつて、Bent. に混合すべきPVAの最適量が存在し、このPVA/Bent. 比は、原土の透水係数と密接に関連していることを実験的に証明したが、その結果の一部を第12, 13図に示す。



供試土 NO.	k (cm/sec)	Bent./Soil	
		2%	4%
I	$1.6 \times 10^{-1}$	○	●
II	$6.3 \times 10^{-2}$	△	▲
III	$2.7 \times 10^{-2}$	▽	▼
IV	$4.2 \times 10^{-3}$	◇	◆
V	$1.3 \times 10^{-4}$	□	(⊗:1%)
VI	$4.4 \times 10^{-5}$	x	



第12図 PVA/Bent.比と土の透水係数との関係

\* 1. 最適PVA/Bent.比において、水田の減水深を5cm/dayにするに要するBent. 添加量

第13図 原土の透水係数と最適PVA/Bent.比ならびに適正透水係数にするに要するBent. 客入量の関係

本実験では、6種の透水係数(k)の異なつた砂土を供試している。PVAを用いずBent. だけを客入したときはV, VI以外の砂ではBent. はすべて流亡する。そして第12図では、砂に対し一定量(1, 2, または4%)のBent. (豊順洋行、シリカライトA)を混入し、このBent. に異なつた比率でPVAを配合した場合の透水係数の変化を示している。Bent. が流亡するI, IIIではPVA配合によつてBent. の流亡は著しくおさえられ、kは顕著に低下している。すなわちBent. の透水抑制効果が大いに発揮される。そして各曲線の最小のkをあたえるPVA/Bent. 比以上では、Bent. の流亡は認められない。しかしkは増大しているが、これはPVAの凝集作用による。

第13図は第12図の結果から、原土(砂)のkと最適PVA/Bent. 比の関係をプロットしたものであり、さらに処理土のkが水田の最適減水深(ここでは5cm/day)になるために必要なBent. の

客入量を求めて図示した。原土のkを測定すれば、この図から客入すべきBent.量およびPVA量を推定することができる。すなわち、原土のkが大きくなるにつれて、Bent.量もPVA/Bent.比も大きくしなければならない。

本実験結果は、またBent.の透水抑制作用はBent.の膨潤によるだけでなく、そのすぐれた分散性にもとづく配向沈積に大いに影響されるとの著者らの説を確証づけるものである。なお、本改良剤は水田に層状施用した場合にも、また砂丘地などの砂質畑に客入した場合にも大いに有効である。

b) 火山性土（アロフェン質土壌）における粒団形成剤としての利用

既知のすべての線状有機高分子は非火山性土（結晶性粘土を主要粘土鉱物とする土）の粒団形成に対し、有効であるが火山性土では効果がない。PVAも例外ではない。

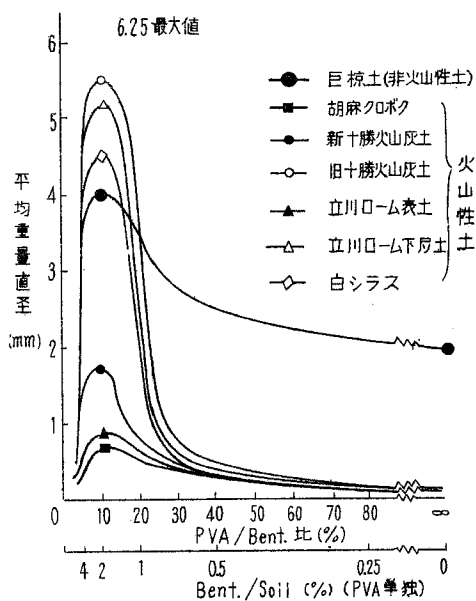
ところが、前述の高分子による粒団生成機構に関する基礎研究から、PVAとBent.の混合物は、この火山性土に対し顕著な粒団形成能を有していることを明らかにした。

第14図は数種の腐植質および無機質の火山性土に、PVA 0.2%を一様に添加し、これにBent.の添加量を変えて加えた場合の耐水性粒団量を平均重量直径で表示したものである。図の曲線の右端はPVA単独使用の場合で、非火山性土の巨椋土では効果が認められるが、他の火山性土ではすべて全然無効である。曲線が左に向うに従い（PVA/Bent.比が下がるにつれ）粒団量は増し、PVA/Bent.比が約10%付近で最大の結合力が得られた。

以上の結果は分散性粘土が火山性土壌に吸着されるという既知の事実と、分散性粘土と非イオン性高分子とが耐水性粒団をつくるという新しくみつけた事実の組合せによつてゐる。すなわち、土粒子相互はPVAとBent.の複合体から成る連結橋によつて結びつけられているのである。なお、PVAとBent.の最適混合比は土壌の性状にあまり影響されることなく、主として

両者の品質によつて変わることを、また最適混合比の存在する機構なども明らかにしているが省略する。

以上、本研究室において高分子の基礎的研究に基づいて新しい改良剤をつくり出した応用例の一部を紹介した。なお、実地への施用効果例については別の機会に譲る。



第14図 PVA 0.2%一定添加におけるPVA/Bent.比と平均重量直径との関係