(日本化学会誌, 1978, (6), p. 785~790)

カオリナイトに対するポリビニルピロリドンと 硫酸ドデシルナトリウムの協同分散作用

(1978 年 1 月 21 日 受理)

中垣 正幸・嶋林 三郎・山崎 昌弘*

ポリビニルピロリドン (PVP) と硫酸ドデシルナトリウム (SDS) を混合した水溶液中におけるカオリナイトの凝集性と分散性を調べ、分散する濃度領域ではカオリナイトの平均粒径 d_m を沈降テンビン法で測定した。

添加した PVP 濃度が $3.2 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-3} \%$ の範囲ではカオリナイトは凝集してフロックを形成するが、これに SDS を添加するとふたたび分散すること、再分散に要する SDS 濃度は共存する PVP 濃度とともに増大すること、カオリナイトにまず PVP を加え、つぎに SDS 水溶液を加えてカオリナイト懸濁液を調製する方法 (調製法 I) よりもこの逆の添加順序で調製する方法 (調製法 II) の方が再分散する SDS 濃度の低いことがわかった。

カオリナイトが分散する濃度領域において、PVP 濃度を一定にして SDS 濃度による d_m の変化を調べると、調製法 (I) によれば d_m に極大、極小がみられるが、調製法 (II) によれば d_m は SDS とともに低下することがわかった。調製法 (I) によれば SDS の低濃度領域において、調製法 (II) によればカオリナイトの分散する全濃度領域にわたって PVP と SDS の協同分散効果がみられた。これらの結果をもとにして d_m の SDS 濃度と PVP 濃度に関する等高線図および凝集と分散の領域を表す相図を描いた。

一定濃度のカオリナイト懸濁液の平衡 pH は添加した SDS 濃度およびこれと共存する PVP 濃度とともに大となった。これらの結果を PVP と SDS のカオリナイトへの吸着とカオリナイト表面における PVP と SDS の複合体形成によって説明した。

1 緒 言

非イオン性合成高分子であるポリビニルピロリドン (以下 PVP と略記する) が水中で陰イオン性界面活性剤である硫酸ドデシルナトリウム (以下 SDS と略記する) と複合体を形成し高分子電解質様の挙動をとることは、膜平衡¹⁾、粘度²⁾、浸透現象³⁾、導電率⁴⁾、光散乱⁵⁾、などの研究結果から指摘されている。本報では PVP と SDS の共存下におけるカオリナイトの平均粒径 d_m を沈降テンビン法で測定し、両成分のカオリナイトの分散性におよぼす影響について考察する。このような相互作用をする合成高分子と界面活性剤とが共存するときの固体粒子の凝集あるいは分散に関する研究は比較的少なく、荒井らによるカオリン懸濁粒子の凝集性に関する研究⁶⁾、Tadros によるシリカへの複合体の吸着に関する研究⁷⁾、大塚らによるクロラムフェニコールの凝集・分

散挙動に対する PVP と SDS の作用に関する研究⁸⁾がみられる程度である。

本報で分散質として用いるカオリナイトはカオリン粘土の主成分をなす鉱物である。これのコンドロイチン硫酸イオン共存下における分散性についてはすでに研究されており^{9,10)}、共存している添加電解質の種類と濃度によって、あるいは懸濁液の調製法によって、カオリナイトの平均粒径 d_m に差異のみられることが知られている。これは高分子が吸着するさいの特性として、吸着平衡に達するのに長時間を要するため、あるいはほとんど不可逆的に吸着するためと考えられている。既報^{9,10)}で用いたコンドロイチン硫酸イオン、本報で用いる SDS、あるいは PVP・SDS 複合体はともに電離基として硫酸基をもっており、共通の電離基をもつ添加物のカオリナイトに対する分散効果の比較も興味ある。

2 実 験

2.1 試 料

PVP はドイツ BASF 社製の Luviskol K-90 を用いた。この

* 京都大学薬学部, 606 京都市左京区吉田下阿達町

1) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, 1972, 1496; 1976, 1353.

2) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, 1972, 2149.

3) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, 1973, 1171.

4) a) M. Nakagaki, S. Shimabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 50, 2128 (1977).

b) 嶋林三郎, 中垣正幸, 日化, 1977, 1422.

5) 荒井明彦, 重弘文子, 丸田 敏, 工化, 68, 1090 (1965).

6) 荒井明彦, 表面, 6, 177 (1968).

7) Th. F. Tadros, *J. Colloid Interface Sci.*, 46, 528 (1974).

8) 大塚昭信, 柿内千枝子, 薬誌, 96, 110 (1976).

9) 中垣正幸, 嶋林三郎, 吉岡みゆき, 森下裕子, 薬誌, 98, 473 (1978).

10) 嶋林三郎, 中垣正幸, 薬誌, 98, 第 5 号掲載予定 (1978).

物質の平均分子量は約 70 万である。SDS は日本油脂株式会社の製品を 1-ブタノールから 2 回再結晶した試料であり、既報⁹⁾と同一である。カオリナイトは和光純薬株式会社から購入したハクトウ土 (カオリン) であり、既報⁹⁾と同一の試料である。

2.2 懸濁液の調製

一定量のカオリナイトに PVP 水溶液を加えたのちに同体積の水溶液を加える方法と、逆に一定量のカオリナイトに SDS 水溶液を加えたのちに同体積の PVP 水溶液を加える方法の 2 種で懸濁液を調製した。前者を懸濁液調製法 (I)、後者を懸濁液調製法 (II) と略称することにする。したがって PVP 濃度が 0 のとき、あるいは SDS 濃度が 0 のときには調剤法に (I)、(II) の区別はあってもカオリナイトをそれぞれ SDS 水溶液あるいは PVP 水溶液中へ分散させたことになる。

2.3 カオリナイト平均粒径 d_m の測定

カオリナイト 4g を 400 ml の分散媒 (PVP 水溶液, SDS 水溶液, PVP-SDS 水溶液) に分散させ、一夜放置後室温で ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) 島津製作所製自動粒度測定装置 SA-II 型 (いわゆる沈降テンビン) を用いて平均粒径 d_m を測定した。粒度分布は既報⁹⁾の場合と同様に対数正規分布をなした。この対数正規分布の累積値 50% のときの粒径の値を平均粒径 d_m とした。なお、島津製作所製空気透過式粉体比表面積測定装置 SS-100 型で乾燥状態のカオリナイトの比表面積を求めると $1.3\text{ m}^2/\text{g}$ となり、球に換算した時の平均粒径は $2\text{ }\mu\text{m}$ であった。

2.4 カオリナイト懸濁液の pH 測定

カオリナイト懸濁液の pH はカオリナイトが沈降したのちに上澄液で測定した。いわゆるサスペンション効果のために¹¹⁾、カオリナイト濃度の高い場合には沈降前の pH と沈降後の pH はわずかに異なるが、カオリナイト濃度が 1~4% の範囲ではこれらの差は小さく、ほとんど測定誤差の範囲内にある。

3 結 果

3.1 カオリナイトの平均粒径 d_m の PVP 濃度または SDS 濃度による変化

2.3 で述べたように乾燥状態でのカオリナイトの平均粒径は $2\text{ }\mu\text{m}$ であるが、純水中に分散させて平均粒径 d_m を求めると $28\text{ }\mu\text{m}$ となり、また典型的な分散剤の一つであるヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液 (0.1~0.3%) 中では $5\text{ }\mu\text{m}$ にまで低下した。

このカオリナイトを PVP 水溶液または SDS 水溶液に分散させてこれらの濃度と平均粒径 d_m の関係をみたのが図 1, 2 である。図 1 は横軸に添加 PVP 濃度 $C_{\text{PVP}}(\%)$ の対数をとって、縦軸には $d_m(\text{ }\mu\text{m})$ がとってある。 $C_{\text{PVP}}(\%)$ が $2.5 \times 10^{-3}\%$ 以下になるとカオリナイトは凝集し、大きなフロックが形成されるので沈降テンビン法では d_m が求められなくなる。しかしこれより高濃度側では C_{PVP} とともに d_m は低下し、PVP はカオリナイトに対して分散作用を示すことがわかる。なお、 d_m の値は懸濁液の調製法に依存しているため、調製法 (I) で調製した結果が $\bullet$ で、調製法 (II) で調製した結果が $\circ$ で示してある。測定した全領域にわたって d_m は調製法 (I) の方が (II) よりも分散効果が大きいことがわかる。 C_{PVP} の十分にたかい領域で

Fig. 1 Relationship between particle diameter, d_m , of kaolinite and concentration of PVP

$\bullet$: By method I (PVP+ H_2O)
 $\circ$: By method II (H_2O +PVP)

Fig. 2 Relationship between particle diameter, d_m , of kaolinite and concentration of SDS

$\bullet$ are observed values both by the preparation methods I and II.

The data from both methods, I and II, coincided in the case of in aqueous solution of SDS.

は d_m は $8\text{ }\mu\text{m}$ にまで低下する。

図 2 には横軸に添加 SDS 濃度をとって、縦軸には d_m をとって相互関係を調べ、 d_m の測定値が $\bullet$ で示してある。この場合には懸濁液の調製法にはよらず添加 SDS 濃度によって d_m の値が決まる。また PVP の場合のように凝集剤として作用する濃度領域はなく、全濃度領域にわたって分散剤として作用し、SDS 濃度 C_{SDS} とともに d_m は低下して十分に高濃度になると d_m は $5\text{ }\mu\text{m}$ にまでなる。この値はさきに述べたヘキサメタリン酸ナトリウムが与える値と等しい。なお、SDS の臨界ミセル濃度 (CMC) である 8.2 mmol/l においては顕著な特異な現象はみられないが、ほぼこの濃度付近から d_m は一定値 ($5\text{ }\mu\text{m}$) になる傾向がみられる。

なお、カオリナイト懸濁液に単純電解質である NaCl または CaCl_2 を添加すると、これらの塩が低濃度では分散作用が、高濃度では凝集作用がみられることについてはすでに既報⁹⁾で述べ

11) H. van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry", Interscience Publishers, New York (1963) p. 200.

た。

3.2 PVP と SDS の両者が共存するときのカオリナイトの平均粒径 d_m

図3には横軸に添加 SDS 濃度を取り、縦軸にはカオリナイトの平均粒径 d_m をとって、添加 PVP 濃度一定時の相互関係が示してある。図3の (A), (B), (C) は PVP 濃度 C_{PVP} がそれぞれ $3.25 \times 10^{-3}\%$, $5.0 \times 10^{-3}\%$, $1.0 \times 10^{-2}\%$ の場合である。また図1の場合と同様に、●印と○印で調製法 (I), (II) の結果を示し、○印はあらかじめ PVP と SDS を混合した水溶液をカオリナイトに加えて懸濁液を調製した場合の結果を示している。

(A), (B), (C) いずれの場合にも調製法 (II) の場合には SDS 濃度とともに d_m が単調に低下するが、調製法 (I) の場合には SDS 濃度とともに d_m はいったん低下して極小値をとり、その後ふたたび増加して極大値をとることがわかる。あらかじめ PVP と SDS を混合した水溶液を調製してカオリナイトに加え懸濁液を調製する場合には調製法 (I) と (II) の中間の d_m を与えるが、 d_m の変化の傾向は調製法 (I) の場合に似ている。

3.3 カオリナイトの凝集・分散と PVP 濃度および SDS 濃度

図1に示したように低濃度の PVP はカオリナイトに対して凝集作用を示すが、これに相当量の SDS を添加するとカオリナイトはふたたび分散する。SDS 濃度を縦軸に、PVP 濃度の対数を横軸にとって凝集・分散の境界線を表わしたのが図4, 5である。

調製法 (I), (II) で調製したカオリナイト懸濁液(カオリナイト濃度 1%) にそれぞれの濃度の PVP と SDS を添加して、凝集状態にあるか分散状態にあるかを肉眼でつぎのように判定した。すなわち図4における○印、図5における□印はカオリナイトの大きなフロックが形成されて急速に凝集する領域であり、図4における●印、図5における■印はカオリナイトが肉眼で観察して一様に分散している領域である。また●と■は両者の中間で判定の困難な領域であり、これはほぼ凝集と分散の境界線上にあると考えられる。調製法 (I) の結果を示す図4の場合には○と●の中

間あるいは○をつなぎあわせ、調製法 (II) の結果を示す図5の場合には□と■の中間あるいは■をつなぎあわせることによって、分散・凝集のおよその境界線を得ることができる。このようにして得られた境界線が図4, 5に示してある。

図4, 5より PVP 濃度がおおよそ $3.2 \times 10^{-3}\% \sim 2.5 \times 10^{-2}\%$ にあるときにカオリナイトの凝集がみられること、この凝集状態にあるカオリナイトを分散させるに必要な SDS 濃度は PVP 濃度とともに増大すること、PVP 濃度が $2.0 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-2}\%$ 付近にはほとんど垂直な凝集・分散の境界線のあること、これより高濃度の PVP の領域では PVP と SDS の濃度にかかわらずカオリナイトが分散されることなどがわかる。調製法 (I) の結果を示す図4には図5から引用して調製法 (II) による境界線が、調製法 (II) の結果を示す図5には図4から引用して調製法 (I) による境界線が、それぞれ点線で示してある。PVP によって凝集させられた粒子を分散するに要する SDS 濃度 C_{SDS} が C_{PVP} とともに増加する傾向は両者に共通であるが、この C_{SDS} の値は図5の方が図4よりもあきらかに低い。すなわち、SDS をさきに添加する調製法 (II) の方があとから SDS を添加する調製法 (I) より

Fig.4 Phase diagram of kaolinite suspension for dispersion-flocculation, and the contour line for the particle diameter of kaolinite

The suspension in this case was prepared by the method I.

● : Dispersion, ○ : Flocculation, — : Contour line
Concentration of kaolinite was kept constant at 1g/100ml-medium

Fig.5 Phase diagram of kaolinite suspension for dispersion-flocculation, and the contour line for the particle diameter of kaolinite

The suspension in this case was prepared by the method II.

■ : Dispersion, □ : Flocculation, — : Contour line
Concentration of kaolinite was kept constant at 1g/100 ml-medium as same as in Fig.4.

Fig.3 Relationship between particle diameter, d_m , and concentration of added SDS

The concentration of added PVP is constant in each case.

● : PVP+SDS (by method I)
○ : SDS+PVP (by method II)
○ : In solution mixed SDS with PVP previously.

りもカオリナイトの分散性はよく、したがってカオリナイトに対する PVP の凝集効果を SDS が阻害する効果が大であることがわかる。

さらに、PVP がより濃厚になり、PVP が分散作用を示す領域においては、PVP 濃度と SDS 濃度に関する d_m の等高線を求めた。この等高線は図 3 に示してある d_m の C_{SDS} と C_{PVP} に関する依存性をもとにして内挿法によって d_m の種々の数値を求めれば得られる。図 3 の調製法(I)の結果(●印)をもとにして図 4 に、図 3 の調製法(II)の結果(○印)をもとにして図 5 に、それぞれ d_m の等高線が実線で表わしてある。図 4、5 の図中に示してある数値がそれぞれの d_m の値である。また左側の縦軸上に示してある d_m の値は PVP が共存しない SDS 水溶液中における d_m の値であって、SDS と共存する PVP の効果を調べるための参考のために示しておいた。

PVP が濃厚となりカオリナイトが分散している領域(図 4、5 の右側の領域)について調べてみると、図 4 の場合にはいずれの SDS 濃度においても PVP 濃度とともに d_m は低下するが、PVP 濃度一定で SDS 濃度による d_m の変化をみると極小点、極大点がみられるので(図 2 の●印を参照)、この d_m の等高線図には地形図でいう“谷”とゆるやかな“尾根”がみられる。一方、図 5 の場合には SDS 濃度あるいは PVP 濃度とともに d_m は単調に低下するので単調な“斜面”がみられるのみである。

3.4 SDS 共存下におけるカオリナイトによる OH^- イオンの吸着

既報⁹⁾¹⁰⁾でカオリナイトは水中の OH^- イオンを吸着し、媒質の pH についての緩衝作用を示すことを述べた。図 6 はカオリナイト濃度 10g/dl-medium のカオリナイト懸濁液に種々の濃度の NaCl, SDS, PVP を添加して電解質濃度による媒質の pH の変化を調べた結果である。

カオリナイト無添加の水の pH は約 5.5 であったが、これへカオリナイトを添加するとカオリナイトへ媒質中の OH^- イオンが吸着されて pH は 3.9 にまで低下する。ここへさらに NaCl を添加する場合には既報⁹⁾で述べたように、カオリナイトが部分

的にもつ H^+ イオンと添加塩からの Na^+ イオンとの間でイオン交換が促進されるので、あるいは Na^+ イオンのカオリナイトへの吸着にともなって水中の OH^- イオンも吸着されるので、図 6 に●印で示すように NaCl 濃度とともに平衡 pH は低下する。しかし SDS を添加する場合には図 6 に○印で示すように SDS 濃度とともに平衡 pH が上昇する。この傾向は SDS とともに PVP が共存するとさらに顕著になる。したがって同一の SDS 濃度で比較すると、○($C_{PVP}=0\%$)、⊗(0.01%), ●(0.05%), ○(0.1%) の順に平衡 pH が大となっていることが図 6 からわかる。なお、図 6 は調製法(I)による結果であるが、調製法(II)で懸濁液を調製しても同様な結果が得られる。

4 考 察

4.1 PVP と SDS が共存するときの d_m の変化

図 3 あるいは図 4 の d_m の等高線にみられるように、調製法(I)によれば SDS 濃度によって d_m に極大値と極小値が現われる。調製法(I)で作成した懸濁液中のカオリナイトには、さきに PVP が吸着しており、あとから SDS を添加するとこの SDS はカオリナイト表面へ直接に、あるいはカオリナイト表面にすでに吸着している PVP へ結合して間接的にカオリナイトに吸着することになる。このためカオリナイト表面の負の荷電量は増し、かつ吸着 PVP はカオリナイト表面で PVP-SDS 複合体を形成して硫酸ドデシルアニオン(DS^-)によって負の荷電量が大きくなると考えられる。その結果、カオリナイト表面に吸着している複合体(あるいは PVP)のセグメント間、あるいは複合体・カオリナイト間における負電荷による静電反発力は大きくなるので、吸着 PVP (この場合には PVP-SDS 複合体)のコンホメーションに変化が生じ、吸着 PVP のループは大きくなると考えられる。

またこれと同時にカオリナイト粒子間の静電反発力も大きくなっていると考えられる。これらの効果のために、低濃度の SDS を添加したときには分散作用がたかまり、 d_m は小となるが(静電反発の効果の方が大)、SDS 濃度がある程度以上たかまると PVP の高分子鎖が十分拡がりループが十分に大きくなると、カオリナイト粒子間に PVP(あるいは複合体)による橋かけが一部形成されて弱いながらも凝集効果がみられて d_m がふたたび大になると考えられる。この橋かけ結合の効果は PVP 濃度の低いほど顕著であることが、図 3 の(A), (B), (C)を比較することによってわかる。これは SDS 無添加の PVP 水溶液においても PVP の低濃度でカオリナイトに対する凝集作用がみられフロックが形成されるが、PVP の高濃度では分散作用がみられ d_m が小になること(図 1 参照)とも関連しており興味深い。

しかしさらに SDS 濃度が増すと SDS の吸着による静電反発がたかまり、カオリナイトはふたたび分散の度合を増し d_m が低下するものと考えられる。したがってカオリナイトの平均粒径 d_m には、カオリナイト粒子の荷電量、複合体の荷電量、複合体を形成している吸着 PVP のループの大きさなどが影響しており、これらの相互関係によって d_m に極小値、極大値がみられるものと考えられる。

逆に SDS をさきに添加する調製法(II)の場合には、さきに吸着している SDS が PVP の吸着を妨害するため、および懸濁液調製時にカオリナイトに接触する媒質の PVP 濃度は調製法(I)の場合よりも薄められているため(調製法(I)では、より濃厚な

Fig. 6 Relationship between the concentration of NaCl or SDS and pH of the kaolinite suspension

Kaolinite concentration was kept constant, 10g/100 ml-medium.

○: 0.1% PVP and SDS, ●: 0.05% PVP and SDS, ⊗: 0.01% PVP and SDS, ○: SDS aqueous solution without PVP, ●: NaCl aqueous solution without PVP.

PVP 水溶液に接触したのちに SDS 水溶液で希釈されるが、調製法(Ⅱ)では SDS 水溶液に分散させたのちに PVP 水溶液が添加される。PVP のカオリナイトに対する吸着量は少なくなり、かつ SDS が十分に吸着しているため SDS による分散作用(図 2 参照)の方が顕著に現われ、カオリナイト粒子間の静電反発は大となって PVP による粒子間橋かけ効果はみられないと考えられる。したがって図 3 にみられるように調製法(Ⅱ)の場合には PVP 濃度あるいは SDS 濃度とともに d_m は単調に低下する。また図 5 の凝集・分散の境界線が図 4 の場合にくらべて SDS 低濃度側に移行しているのも、カオリナイトにまず SDS が吸着しており多くの負荷電を与えて、PVP 高分子鎖による粒子間橋かけ結合による凝集効果を静電反発によって妨げているためとして説明される。

また、あらかじめ PVP と SDS を混合した水溶液をカオリナイトに添加した場合(図 3 の●印)には、カオリナイトの平均粒径は調製法(Ⅰ)の場合の平均粒径 d_m の変化の傾向に似ていることについてはすでに 3.2 で指摘した。この場合、すなわち高分子電解質の PVP・SDS 複合体があらかじめ水中で形成されている場合にも、SDS との結合のために広がった PVP の複合体がカオリナイトに吸着して、カオリナイト粒子間に橋かけ構造が部分的に形成されるために弱いながらも凝集効果が認められるものと考えられる。この橋かけの程度もカオリナイトに対する SDS の吸着量、複合体の荷電量、あるいは複合体の組成に依存しているので d_m に極大値、極小値がみられると考えられる。

4.2 PVP と SDS によるカオリナイトに対する協同分散効果

PVP 無添加の SDS 水溶液を与える d_m の値が図 4, 5 の左側の縦軸上に SDS 濃度と関連づけて短い横棒で示してあるので、これらの値と d_m の等高線とを比較してみる。

調製法(Ⅰ)の結果を示す図 4 を調べてみると凝集・分散の境界線に近い等高線(たとえば $d_m=11.0 \mu\text{m}$ の場合)は、境界線に沿って上向きに延びていて SDS が添加される効果はほとんどみられず、むしろこの d_m の値を得るためには PVP 無添加の場合の SDS 濃度($d_m=11.0 \mu\text{m}$ に対しては $C_{\text{SDS}}=3 \text{ mmol/l}$)よりもさらに高濃度の SDS が必要である場合もあること、逆に等高線が凝集・分散の境界線から遠い位置にある場合(たとえば $d_m=7.5, 9.0 \mu\text{m}$)には PVP 無添加の場合の SDS 濃度よりもさらに低い SDS 濃度でこの d_m の値が得られること、またこのときには共存する PVP 濃度 C_{PVP} も SDS の共存によって SDS 無添加の場合の PVP 濃度(等高線の横軸との交点で示される PVP 濃度 C_{PVP})よりも低下して、PVP と SDS がカオリナイトに対して協同的に分散作用を示していることがわかる。この領域は図 4 の右下の部分に示されている。ここでは等高線は右下がりとなり、PVP と SDS が共存することによって一方が添加されていない場合の濃度よりもさらに低濃度でそれぞれの d_m を与えることができることがわかる。

調製法(Ⅱ)の結果である図 5 の場合には、凝集・分散の境界線上の SDS 濃度は図 4 の場合よりも低くなること、いずれの粒径 d_m を与える場合にも PVP と SDS の濃度はそれぞれが単独で作用する場合よりも他方と共存する場合の方が低濃度となり、協同分散効果のみみられることがわかる。これは協同分散効果が部分的にしかみられない調製法(Ⅰ)の結果とは対照的である。これは調製法(Ⅱ)の場合には調製法(Ⅰ)の場合とは異なり、PVP のル

ープの拡がりによる橋かけ効果(d_m を増大させる作用)がみられないためと考えられる。

図 1 によれば、PVP の場合には $1.6 \times 10^{-2} \%$ あるいは 1.5 残基 mmol/l の濃度で d_m は約 $8 \mu\text{m}$ にまで低下し、これ以上の濃度となるように PVP を添加してももはや d_m は低下しない。また図 2 によれば SDS の場合には 10 mmol/l の濃度で d_m は $5 \mu\text{m}$ にまで低下し、これ以上添加しても d_m はもはや小とはならない。また PVP・SDS 複合体を用いてもこれ以下の大きさの粒径にはならない。したがって上に述べた協同分散効果は、 d_m を与える PVP 濃度あるいは SDS 濃度が両者が共存することによってそれぞれが単独で作用する場合よりも低下する効果として現われるが、カオリナイトの平均粒径 d_m を上に述べた限界よりもさらに小にする効果としては現われていないこともわかる。

4.3 コンドロイチン硫酸ナトリウムの分散作用との比較

コンドロイチン硫酸ナトリウムの場合には、既報⁽¹⁰⁾によれば $5 \mu\text{m}$ にまで d_m を低下させるに必要な濃度は $3.8 \times 10^{-4} \%$ あるいは 7.5×10^{-4} 残基 mmol/l と低く、上に述べた PVP, SDS あるいは複合体の分散作用よりも顕著である。コンドロイチン硫酸ナトリウムの場合には全濃度領域にわたって分散作用を示したが、PVP では低濃度では粒子間橋かけによる凝集作用を示し、高濃度では分散作用を示し、カオリナイト粒子に対する影響の現われ方が異なることが対照的である。

低濃度の PVP で凝集したカオリナイトは SDS が共存するとふたたび分散することは図 4, 5 に示したとおりである。一方、PVP を吸着したカオリナイト分散系に SDS を添加する場合(調製法(Ⅰ))、あるいは PVP・SDS 混合水溶液をあらかじめ調製してこれをカオリナイトに添加する場合には、PVP-SDS 複合体形成によって PVP は負の荷電をもち、このため吸着 PVP のコンホメーションは拡がり弱いながらも粒子間に PVP の橋かけが形成されるために d_m の大となることについてもさきに述べた。このように、コンドロイチン硫酸ナトリウムも、PVP・SDS 複合体も陰イオン型の高分子電解質として挙動するが、前者は分散作用のみを示すのに対して、後者は分散作用を示す場合もあり、また弱い橋かけ作用を示す場合もあるのが特徴である。この場合の PVP・SDS 複合体の挙動はむしろ前に述べた PVP 単独の場合のカオリナイトに対する挙動に似ている。

4.4 SDS 共存時のカオリナイトに対する OH^- イオンの吸着

カオリナイト懸濁液の pH を測定した図 6 をみると、SDS の添加量とともに pH の平衡値が大となっている。これは添加 SDS 濃度とともにカオリナイトに対する SDS の吸着量が増加すること、および共存 PVP 濃度とともにカオリナイト表面に吸着している PVP-SDS 複合体量が増すことによって、カオリナイト表面の負の荷電量が増して水相中の OH^- イオンを吸着しにくくなるためと考えられる。すなわち、カオリナイト表面にある硫酸ドデシルアニオン (DS^-) による静電的反発のために水中の OH^- イオンはカオリナイトに対して吸着されにくくなると考えられる。この現象は NaCl 濃度に対する平衡 pH の変化(図 6 の●印)とは対照的である。

この静電反発はカオリナイト表面の DS^- アニオンと水相中の OH^- アニオンの間のみでなく、SDS(または DS^-) を吸着しているカオリナイト粒子間にもみられる。したがってさきに図 4, 5

に示したように PVP のみでは凝集する場合(図 4, 5 の左側の領域)であっても適当量の SDS を添加すれば再分散がみられ, SDS と PVP の両者が分散作用を示す領域では両者の分散効果が

強められて, PVP と SDS による協同分散効果(図 4, 5 の右側の領域)も観察されるものと考えられる。

Cooperative Dispersing Effect of Poly(vinylpyrrolidone) and Sodium Dodecyl Sulfate on Kaolinite Suspension in Water

Masayuki NAKAGAKI, Saburo SHIMABAYASHI and Masahiro YAMAZAKI

*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University;
Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 Japan*

The effect of poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and sodium dodecyl sulfate (SDS) on flocculation and dispersion of kaolinite suspension in water was studied. The mean diameter, d_m , of kaolinite particles in suspension was measured by a sedimentation balance method under the various concentrations of PVP and/or SDS. Flocculation was observed when solutions with PVP concentrations less than 0.0025% were added, but it was found that the floc of kaolinite was re-dispersed by the addition of SDS, whose concentration required for the re-dispersion increased with increasing concentration of PVP as the flocculating agent. It was also found that the required concentration of SDS depends on the preparation method for the kaolinite suspension; the required concentration of SDS, when a PVP solution was added to kaolinite before the addition of an SDS solution (method I), was larger than that in method II, in which the adding order of PVP and SDS was reversed. These relations are shown in Figs. 4 and 5.

In high concentrations of PVP, where PVP acts as a dispersing agent for kaolinite, d_m had both minimum and maximum values with increasing SDS concentration when the suspension was prepared by method I at a constant PVP concentration. On the other hand, d_m had neither maximum nor minimum but decreased with increasing SDS concentration in the case of the preparation method II. The co-operative dispersing effect of PVP and SDS was also observed in the method II. These relations are shown in Figs. 4 and 5, where the contour lines of d_m are given as a function of the concentrations of SDS and PVP.

The equilibrium pH of the kaolinite suspension increased with the increase of the concentration of SDS, and increased remarkably in the presence of PVP and SDS, as shown in Fig. 6. The results were explained by the cooperative and/or competitive adsorption of PVP and SDS on the kaolinite surface and the subsequent formation of a complex of PVP with SDS.