(日本化学会誌, 1978, (9), p.1194~1200)

カオリナイトの分散性におよぼすポリ(ビニルピロリドン)と 硫酸ドデシルナトリウムの複合体形成の効果

(1978 年 3 月 8 日 受理)

中 垣 正 幸・嶋 林 三 郎・山 崎 昌 弘*

硫酸ドデシルナトリウム (SDS) のカオリナイトに対する吸着量は、ポリ(ビニルピロリドン) (PVP) が共存する場合には共存しない場合にくらべ、SDS 濃度の低い場合には小となり、SDS 濃度の高い場合には大となることがわかった。一方、PVP のカオリナイトに対する吸着量は、カオリナイト表面に形成される PVP・SDS 複合体のコンホメーションに依存して、共存する SDS 濃度とともに小となる場合も大となる場合もあることがわかった。これらの現象はカオリナイトに対する PVP と SDS の競争吸着あるいは協同吸着として説明される。

カオリナイトに吸着している SDS は 2 種ある。一つはカオリナイトに対して直接吸着している SDS であり、他の一つはカオリナイト表面で PVP と複合体を形成している SDS である。このカオリナイト表面で形成される PVP・SDS 複合体の結合比は水相中における複合体の結合比よりも大であることが示唆された。

カオリナイトの吸着性と分散性を比較することによって、カオリナイトを十分に分散させるに要する吸着 PVP の量はカオリナイトに吸着する PVP の最大量にくらべれば相当に小であることが結論された。また一定の PVP の吸着量においては、SDS が同時に吸着していればさらにカオリナイトの分散性がたかまること、この場合には SDS を PVP 添加後に添加するよりも PVP 添加前に添加する方が効果的であることがわかった。

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、高分子電解質よりの挙動をとることは従来から膜平衡¹⁾、粘度¹⁾、浸透現象²⁾、導電率³⁾、光散乱⁴⁾などの研究から知られている。この複合体を形成する PVP と SDS が共存する場合の懸濁液中のカオリナイトの平均粒径の変化については既報⁵⁾で述べたが、本報は既報⁵⁾で用いたのと同じ試料を用いてカオリナイトに対する PVP と SDS の両成分の吸着性とカオリナイト表面における複合体形成について考察し、吸着性と分散性の相互関係について述べるのを目的とする。このように 2 種の分散剤 (高分子と界面活性剤) が共存する場合の分散性あるいは分散質への吸着に関する研究は比較的少なく、カオリン⁶⁾、シリカ⁷⁾、クロラムフェニ

コール⁸⁾についての研究がみられる程度である。

また、カオリナイト懸濁液に PVP⁹⁾ あるいはコンドロイチン硫酸ナトリウム⁹⁾を添加してカオリナイトの分散性をたかめるさいには、懸濁液の調製法によってカオリナイトの平均粒径 d_m に差異がみられ、これは分散剤の吸着量に差異があるためと考えられるので、懸濁液の調製法による吸着量の差異についても考察する。また、PVP と SDS のように両方で複合体が形成される場合には、吸着は競争的であると同時に協同的でもあると考えられるのでこの点についても考察する。

2 実 験

2.1 試 料

本報に用いた PVP, SDS, カオリナイトは既報⁵⁾と同一である。

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または低分子水溶液 (SDS, NaCl または CaCl_2) を加えて調製する方法 (I) と、逆に一定量のカオリナイトに水または低分子水溶液を加えたのちに同体積の PVP 水溶液を加える方法 (II) の 2 種の方法でカオリナイト懸濁液を調製した。調製後十分にかきま

* 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.

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

5) 中垣正幸, 嶋林三郎, 山崎昌弘, 日化, 1978, 785.

6) 荒井明彦, 重弘文子, 丸田 巖, 工化, 68, 1090(1965).

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

b) 中垣正幸, 嶋林三郎, 薬誌, 98, 782(1978).

Fig. 1 The adsorption isotherms of PVP on kaolinite at various conditions; in water (A), in aqueous solution of SDS (B) and in aqueous solution of NaCl (C)

The preparation method of the kaolinite suspension is shown as (I) or (II).

- (A) $\blacksquare$: PVP+H₂O (I), $\bullet$: H₂O+PVP (II)
 (B) $\bullet$: PVP+SDS (5 mmol/l) (I), $\circ$: SDS (5 mmol/l) + PVP (II), $\blacksquare$: PVP+SDS (25 mmol/l) (I), $\square$: SDS (25 mmol/l) + PVP (II)
 (C) $\blacktriangle$: PVP+NaCl (0.05 mol/l) (I), $\triangle$: NaCl (0.05 mol/l) + PVP (II), $\blacktriangledown$: PVP+NaCl (0.25 mol/l) (I), $\triangledown$: NaCl (0.25 mol/l) + PVP (II)

ぜたのちに一夜放置して、その後各成分 (PVP, SDS) の吸着量を測定した。なお、測定温度は $23 \pm 2^\circ\text{C}$ である。

2.3 カオリナイトに対する SDS と PVP の吸着量の測定

上に述べた方法で調製した懸濁液を遠心分離あるいは濾過することによって上澄液を得、上澄液中の PVP と SDS の濃度からカオリナイトに対する PVP と SDS の吸着量を算出した。

SDS は Epton 法¹⁰⁾ あるいはヘキサデシルピリジニウム=クロリド水溶液を規定液とした導電率滴定法によって定量した。前者の方法では PVP 共存時にはクロロホルムが乳化して SDS が定量できないが、後者の方法では可能である。

PVP の定量にさいしては、ヨウ素と PVP の複合体 (PVP·I₂) の沈殿を濾取し、この沈殿のヨウ素含量をチオ硫酸ナトリウム規定液で定量し、検量線を用いて PVP 含量に換算した¹¹⁾。この方法によれば SDS の共存の有無にかかわらず PVP の定量が可能である。

3 結 果

3.1 PVP のカオリナイトに対する吸着等温線

PVP のカオリナイトに対する凝集作用または分散作用は⁹⁾、PVP がカオリナイト表面に吸着して粒子間橋かけ作用または立体的保護作用を示すためと考えられている。そこでまず種々の水溶液からの PVP のカオリナイトに対する吸着等温線を求めた。

図 1 は横軸に PVP 遊離平衡濃度を取り、縦軸にはカオリナイトに対する PVP の吸着量をとって相互の関係を調べた吸着等温線である。(A) は PVP 水溶液からの吸着等温線である。 $\blacksquare$ は調製法 (I) で、 $\bullet$ は調製法 (II) で懸濁液を調製した場合の結果である。図から、調製法 (I) の方が調製法 (II) よりも吸着量が大であることがわかる。これは、いったん濃厚な PVP 水溶液から吸着

Fig. 2 Relationship between the amount of PVP adsorbed on kaolinite and the concentration of an added salt, CaCl₂ or NaCl

The concentration of PVP and kaolinite were kept constant at 0.2% and 10g/dl, respectively.

$\circ$: CaCl₂+PVP (II), $\bullet$: NaCl+PVP (II)

した PVP はつぎに加える水で希釈して一夜放置する程度では脱着しないことを示している。この傾向はつぎに述べる (B), (C) の場合にもみられ、カオリナイトに対する PVP の吸着はほとんど不可逆であることを示している。

図 1-(B) には添加 SDS が 5 mmol/l 共存する場合 ($\bullet$, $\circ$) の結果を実線で、添加 SDS が 25 mmol/l 共存する場合 ($\blacksquare$, $\square$) の結果を破線で示してある。

図 1-(C) には添加 NaCl が 0.05 mol/l 共存する場合 ($\blacktriangle$, $\triangle$) の結果を破線で、0.25 mol/l 共存する場合 ($\blacktriangledown$, $\triangledown$) の結果を実線で示した。なお、(B), (C) においては黒く塗りつぶした記号 ($\bullet$, $\blacksquare$, $\blacktriangle$, $\blacktriangledown$) は調製法 (I) の結果であり、白く抜いた記号 ($\circ$, $\square$, $\triangle$, $\triangledown$) はそれに対応する調製法 (II) の結果を示している。

3.2 PVP の吸着量におよぼす単純塩添加の効果

図 1-(C) から、PVP の吸着量は NaCl が 0.05 mol/l 共存している場合の方が 0.25 mol/l 共存している場合よりも大であることがわかる。このような添加塩濃度による PVP の吸着量の変化を詳細に調べるために、秤りこんだ全 PVP 濃度は水に対して 0.2%，カオリナイト濃度は分散媒 100 ml に対して 10g に一定にし、種々の濃度の NaCl または CaCl₂ 共存時における PVP のカオリナイトに対する吸着量を、添加電解質濃度の対数に対して表わしたのが図 2 である。なおこの場合の懸濁液の調製法は調製法 (II) である。

添加電解質がない場合には (図 2 の縦軸上の $\bullet$ 印), PVP の吸着量は 1.8 mg-PVP/g-kaolinite であるが、添加電解質濃度とともに吸着量は増加し最大吸着量は 6.4 mg-PVP/g-kaolinite にまでなる。しかしさらに高濃度の電解質が共存すると、吸着量は逆に電解質濃度とともに低下する傾向がみられる。この図 2 の関係から、図 1-(C) の場合には吸着量の極大値を与える電解質濃度よりもさらに高濃度側で吸着量を測定したことがわかる。

3.3 PVP の吸着量におよぼす SDS 添加の効果

図 3 にはカオリナイト濃度を 10g/dl-medium に一定にし、秤りこみ全 PVP 濃度 C_{PVP} を 0.1, 0.2, 0.4% のいずれかに一定にし、かつ懸濁液を調製法 (I) または (II) で調製した場合の PVP のカオリナイトに対する吸着量の添加 SDS による変化が曲線 (1)~(4) で示してある。ただし曲線 (2), (3) は図

10) たとえば、西 一郎, 今井怡知朗, 笠井正威, 編集, “界面活性剤便覧”, 産業図書, 東京 (1960) p. 811.

11) R. F. Dwyer, R. J. Lewandowsky, *Anal. Biochem.*, 9, 133 (1964).

Fig. 3 Relationship between the amount of PVP adsorbed on kaolinite and the concentration of SDS free from both kaolinite and PVP in the solution

- (1) : $C_{PVP}^f = 0.2\%$, PVP+SDS(I)
 (2) : $C_{PVP}^f = 0.4\%$, SDS+PVP(II)
 (3) : $C_{PVP}^f = 0.1\%$, PVP+SDS(I)
 (4) : $C_{PVP}^f = 0.2\%$, SDS+PVP(II)
 (5) : Binding ratio of the complex

Kaolinite concentration was kept constant at 10 g/dl.

1-(B) をもとにして $C_{PVP}^f = 0.4\%$ または 0.1% のときの値を計算によって求めた。なお、図3の横軸は SDS の遊離平衡濃度である。この濃度は、秤りこんだ全 SDS からカオリナイトに吸着した SDS と媒質中において PVP と複合体を形成している SDS とを差し引いた SDS の濃度である。この値は 2.3 で述べた導電率滴定法によって求まる媒質中の全 SDS 濃度（これは媒質中で PVP と複合体を形成している SDS と遊離平衡状態において複合体を形成していない SDS の和となる）、ヨウ素法滴定によって求まる媒質中の PVP 濃度、および水溶液中における SDS の PVP に対する結合等温線¹⁾から計算することができる。なお、この結合等温線は既報¹⁾から引用して図3に曲線(5)として示した。

曲線(1),(2),(3),(4) はいずれの場合にも SDS 濃度の低い場合には SDS 濃度とともにいったん上昇するのがみられる。しかし SDS 濃度がさらに高くなると曲線(1)では極大点、曲線(4)では極小点が現われることが図3からわかる。

3.4 PVP の共存時における SDS のカオリナイトに対する吸着

図4の▲印は PVP が共存しないときの SDS のカオリナイトに対する吸着等温線である。つぎに述べる PVP が共存する場合とは異なり、この場合には懸濁液の調製法による差異はみられなかった。SDS の吸着量と平衡濃度の関係は Langmuir 吸着等温式で表わされ、飽和吸着量は 9.73×10^{-3} mmol/g-kaolinite あるいは 2.80 mg-SDS/g-kaolinite と計算された。

秤りこみ全 PVP 濃度 C_{PVP}^f を 0.2% に一定にし、カオリナイト濃度が 10 g/dl-medium であるときの SDS のカオリナイトへの吸着等温線を、調製法(I)による結果は●印で、調製法(II)による結果は■印で図4に示した。この場合のカオリナイトに対する SDS の吸着量とは、秤りこんだ SDS 初濃度と吸着平衡に達したときの媒質中の SDS 濃度(2.3 で述べた導電率滴定法による値)との差から計算される値であって、カオリナイトに直接吸着している SDS と、カオリナイトに吸着している PVP

Fig. 4 Relationship between the amount of SDS adsorbed on kaolinite and the concentration of SDS free from both kaolinite and PVP in the solution

Total concentration of PVP = 0.2%

Kaolinite concentration = 10 g/dl

PVP+SDS(I) —

● : Total amount of SDS adsorbed on kaolinite

○ : Amount of SDS directly adsorbed on kaolinite

SDS+PVP(II) —

■ : Total amount of SDS adsorbed on kaolinite

□ : Amount of SDS directly adsorbed on kaolinite

▲ : Adsorption isotherm of SDS on kaolinite

と複合体を形成している SDS の両者の和である。また図4の横軸¹²⁾の遊離平衡 SDS 濃度は図3の場合と同様にして計算された値である。

図4から、SDS 濃度の小なるときには●と■とではほとんど差がなく、かつ SDS の吸着量は PVP 無添加の場合よりも小であるが、平衡 SDS 濃度が高くなると調製法(I)(●印)による方が調製法(II)(■印)によるよりも SDS の吸着量は大きくなり、また PVP 無添加の場合の飽和吸着量よりもいじりく大となることからわかる。またこのときの吸着量は Langmuir 吸着等温式では表わせないこともわかる。

4 考 察

4.1 カオリナイトに対する SDS, PVP の吸着量とカオリナイトの平均粒径

既報⁵⁾で述べたカオリナイトの平均粒径 d_m と添加 SDS 濃度の関係、および本報のカオリナイトに対する SDS の吸着等温線(図4の▲印)をもとにして、SDS の吸着量とカオリナイトの平均粒径 d_m との関係を図5に○印で示した。また図5中の⊗印は図4から引用した SDS のカオリナイトに対する吸着等温線である。ただし後に述べる PVP の吸着量との比較のために SDS の吸着量は mg-SDS/g-kaolinite 単位に、SDS 遊離平衡濃度は g/dl 単位に、それぞれ換算してある。

d_m の変化(図5の○印)を吸着等温線(図5の⊗印)と比較してみると、SDS 濃度の低い領域では吸着量は急激に増加するが d_m の低下はゆるやかであり、SDS 濃度が高くなって吸着量

12) 図4の吸着等温線を示すにあたって横軸の SDS 濃度として、水相中の遊離平衡状態にある SDS 濃度を用いる場合と、水相中にある全 SDS 濃度(遊離平衡 SDS 濃度と複合体形式 SDS 濃度の和)を用いる場合とが考えられるが、複合体を形成する SDS 量もカオリナイトに吸着する SDS 量も遊離平衡 SDS 濃度によって定まる¹⁾ことを考慮すれば前者の方が妥当であると考えた。

Fig. 5 Relationship between the amount of SDS adsorbed on kaolinite and the mean diameter of kaolinite particles, d_m (○), or the concentration of free SDS at the adsorption equilibrium (⊗)

Fig. 6 Relationship between the PVP adsorbed on kaolinite and the mean diameter of kaolinite particles, d_m

The concentration of kaolinite is given by 1g/dl-medium.

●: PVP+water (I), ○: Water+PVP (II), ⊙: PVP+SDS 5 mmol/l (I), ⊗: SDS 5 mmol/l+PVP (II)

が飽和吸着量 (図5の上側の横軸に Std. として示した値) に漸近する領域では吸着量のわずかの増加で d_m が顕著に低下しているのがみられる。また図5から, d_m と吸着量, 遊離平衡 SDS 濃度と吸着量の関係に屈曲点を与える吸着量は 1.9~2.0 mg-SDS/g-kaolinite となり両者ではば一致していることがわかる。

既報⁵⁾に示した PVP 添加濃度とカオリナイトの平均粒径 d_m の関係を示す曲線と, 本報の図1の PVP の吸着等温線をもとにして, d_m と PVP の吸着量の関係を示したのが図6である。図6の●印は調製法(I)の, ○印は調製法(II)の結果であるが, これらの変化は1本の曲線で表わされており, d_m は調製法(I), (II)にかかわらず PVP の吸着量によって定まることがわかる。この結果は既報⁵⁾に示した d_m の添加 PVP 濃度依存性, 本報に示した PVP の吸着量の遊離平衡 PVP 濃度依存性が調製法(I), (II)によって異なるのとは対照的である。またカオリナイトに対する PVP の吸着量ごく少ない段階ですでに PVP はカオリナイトに対して十分な分散作用を示していることも図6からわか

る。

一方, 秤りこんだ SDS が 5 mmol/l 共存する場合について, PVP の吸着量と d_m の関係をみた結果が ⊙ (調製法(I)) と ⊗ (調製法(II))で示されている。SDS 無添加の場合(○, ●)と同様に PVP の吸着量とともに d_m は低下しているが, この場合には調製法によって d_m の変化には差異がみられ, ⊙ と ⊗ の変化は共通の1本の曲線では表わすことができない。5 mmol/l SDS 水溶液にカオリナイトを分散させたときには d_m は 7 μm にまで低下することが知られている⁵⁾。これに PVP が共存する調製法(II)の場合(⊗)には, PVP あるいは SDS が単独で作用するときの d_m の値よりは小となり, PVP と SDS による協同分散効果がみられる。一方, 調製法(I)(⊙)によれば d_m は 7 μm より大となり上に述べたような協同分散効果はみられない⁵⁾。

つぎに図5, 6に示した SDS, PVP の吸着量と d_m の関係を比較してみる。吸着量による d_m の低下は, SDS の場合(図5)には吸着量の少ない領域でゆるやかであるが吸着量の大なる領域では急激である。一方, PVP の場合には吸着量の少ない領域でも比較的急激に低下するが, 吸着量の大なる領域では逆にほとんど低下していないのがみられる。その結果, たとえば吸着量が 0.1 mg/g-kaolinite で比較すると, SDS の場合には d_m は無添加の場合(吸着量 0)とほとんど差がなく顕著な分散作用はみられないが, PVP の場合には d_m は 13.5 μm にまで低下しており, PVP のわずかの吸着量で分散作用が顕著にみられる。一方, 吸着量が 2.5 mg/g-kaolinite で比較すると SDS の場合には 5 μm にまで低下するが, PVP の場合には 8 μm にまで低下するだけである。したがって多量吸着した場合には SDS の方が PVP よりも分散作用は大であるが, 吸着量の少ない場合にはこの逆になることがわかる。PVP は立体的保護作用によって, SDS は静電反発作用によって分散作用が発現するためにこれらの差異がみられたものと考えられる。

4.2 PVP の関係の吸着量とループの大きさ

高分子が吸着質の場合には低分子の場合と異なり1分子内に多数の吸着部位があるが, 高分子はループ状あるいは高分子糸まりの状態で吸着しており, 高分子鎖中の一部のセグメントのみが吸着媒と結合しているといわれている¹³⁾。したがって高分子の吸着量はたとえ吸着媒と接している高分子セグメントの数, あるいは高分子による吸着サイトの被覆率が同一であっても, ループの大きさによって吸着量に差異の現われることになる¹⁴⁾。

図2をみると電解質濃度の低い領域においては電解質濃度とともにカオリナイトに対する PVP の吸着量が増加しているのがみられる。これは電解質濃度の増加とともに PVP の水和量, したがって親水性が低下することによって¹⁵⁾¹⁶⁾, PVP のカオリナイトへの親和性, したがって吸着量が増す現象であり, 一種の塩析現象といえる。この領域では塩析によってカオリナイトに直接吸

13) a) F. R. Eirich, *J. Colloid Interface Sci.*, 58, 423 (1977).

b) F. Rowland, R. Bulas, E. Rothstein, F. R. Eirich, *Ind. Eng. Chem.*, 57, #9, 46 (1965).

14) B. J. Fontana, "The Chemistry of Biosurfaces", Vol. 1, edited by M. L. Hair, Marcel Dekker, New York (1971) Chap. 3.

15) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, 91, 1136 (1970).

16) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, 1973, 207.

着するセグメント数が増加するのにくらべ、ループの大きさはあまり小にならないので吸着量は塩濃度とともに大になると考えられる。一方、電解質濃度の高い領域においては添加電解質濃度とともに PVP のカオリナイトへの吸着量が低下するのがみられる。

この領域では塩濃度の増加による吸着セグメント数の増加の効果よりも、PVP の親水性の低下によってループの大きさが小になる効果の方が顕著であるために、添加電解質濃度とともに PVP の吸着量が低下するものと考えられる。

つぎに、添加した CaCl_2 と NaCl の効果を比較してみる。図 2 における CaCl_2 と NaCl の効果を同濃度で比較すると低濃度では両者にほとんど差はみられないが、高濃度では NaCl と共存する場合の方が CaCl_2 の場合よりも PVP の吸着量が少ない。既報¹⁰⁾において添加電解質濃度とともに PVP の水和量と固有粘度が低下すること、および PVP の水和量と固有粘度は、同一の添加塩濃度で比較すると、 CaCl_2 共存時よりも NaCl 共存時に小となることを述べた。水和量の低下にともなって溶液中の高分子の糸まりが、したがって吸着 PVP のループが小となり、この効果は NaCl 共存時に顕著にみられるので、PVP のカオリナイトに対する吸着量は CaCl_2 共存時よりも NaCl 共存時に小となると考えられる。

SDS が共存する場合には、図 1-(B) をみると調製法 (I)、(II) いずれの場合にも SDS 25 mmol/l 共存時 (■, □) の方が SDS 5 mmol/l 共存時 (●, ○) よりも PVP のカオリナイトに対する吸着量は少ない。図 3 の曲線 (5) から、25 mmol/l SDS 水溶液中における方が 5 mmol/l SDS 水溶液中におけるよりも PVP に対する SDS の結合量が大であることがわかり、したがって 25 mmol/l SDS 水溶液の方が 5 mmol/l SDS 水溶液よりも PVP に対して親和性が大(良溶媒)であるので PVP のカオリナイトに対する吸着量は小になるといえる。

一方、SDS 無添加の図 1-(A) の結果と、SDS 5 mmol/l 添加の図 1-(B) の結果を比較してみると、後者の方がカオリナイトに対する PVP の吸着量は大きくなっている。これは SDS 添加による PVP の溶媒親和性増加の効果が、吸着 PVP のループを大とする効果として作用しているためと考えられる。また少量の SDS がカオリナイト表面に吸着することによってカオリナイト表面が疎水化されるので、PVP の吸着が促進されるのも一つの要因と考えられる。

4.3 SDS と PVP が共存するときのカオリナイトに対する PVP の吸着

図 3 によれば SDS が共存する場合には、PVP の吸着量の添加 SDS 濃度依存性にも懸濁液調製法による差異がみられる。図 3 の曲線 (1) は PVP がカオリナイトへ吸着後 SDS を加える場合であり、添加する SDS はカオリナイトへ直接吸着すると同時にすでにカオリナイトに吸着している PVP にも結合してカオリナイト表面で PVP-SDS 複合体が形成されることになる。このため吸着 PVP の親水性は増し、さらには複合体セグメント間の静電反発(硫酸ドデシルアニオンによる)のために吸着 PVP の一部のセグメントはカオリナイトから脱着することになる。この脱着はカオリナイト表面から PVP 分子全体が脱着するほどには十分に進まず、むしろ吸着 PVP のループが大となる効果が顕著にでるので PVP のカオリナイトに対する吸着量が増す結果とな

る。したがって図 3 の曲線 (5) で示す SDS の PVP に対する結合量の増加とともに、PVP のカオリナイトに対する吸着量も増すと考えられる。

SDS の PVP に対する結合量がさらに増加すると吸着 PVP の親水性も増加するので一部の PVP はカオリナイトから脱着することになり、そのために図 3 の曲線 (1), (5) の極大点を与える SDS 濃度は一致しないで曲線 (1) の方が (5) よりも低濃度の SDS で極大点をもつようになると考えられる。さらに添加 SDS 濃度が高くなると、PVP-SDS 複合体を形成している SDS 量が減少するので¹⁾、カオリナイト上にある PVP の親水性と静電反発の度合いも低下して PVP ループの大きさもふたたび小となり、カオリナイトに対する PVP の吸着量もふたたび低下してくると考えられる。

なお、調製法 (I) で懸濁液を調製した場合に、添加 PVP 濃度を一定にして添加 SDS 濃度による平均粒径 d_m の変化をみると、SDS 濃度とともにいったん低下した d_m がふたたび増加して SDS 8 mmol/l 付近に極大値がみられる⁹⁾のは、上に述べたように PVP のループが大となるためにカオリナイト粒子間に橋かけ構造がいくぶんできるためと考えられる。

一方、調製法 (II) の結果を表わす図 3 の曲線 (4) の場合には SDS を添加したあとで PVP を加えたことになり、PVP はカオリナイトに吸着するにさき立って溶液中で SDS と複合体を形成し、PVP の親水性とセグメント間の静電反発が増加する。この場合、吸着 PVP のループが大となる効果よりもむしろ親水性の増加によって吸着量が低下する効果の方が顕著に現われてくると考えられる。したがって曲線 (5) で示す SDS の PVP に対する結合比の大なる領域(曲線 (5) の極大点付近)ではカオリナイトへの PVP の吸着量は小となり極小値を与えるが、SDS 高濃度側では SDS の PVP への結合量がふたたび減少するので PVP のカオリナイトへの吸着量はふたたび増加すると考えられる。

このように SDS と PVP の添加順序によって PVP のカオリナイトに対する吸着量に差異がみられ、SDS 濃度に対する変化の傾向にも差異がみられるのは PVP がカオリナイトに対してほとんど不可逆的に吸着しているためと考えられる。したがって本報でいう吸着量とは“見かけの吸着量”であり、厳密な意味での平衡吸着量を求めることはほとんど不可能と思われる。なお、コロイドに対する高分子の吸着が可逆的である場合も報告されているが¹⁷⁾、その例は少なく、コロイド粒子に対する高分子の吸着は多くの場合は不可逆的であることが指摘されている(たとえば AgI ゾルに対するポリビニルアルコールの吸着の場合)¹⁸⁾。

4.4 SDS と PVP の共存するときの SDS のカオリナイトに対する吸着

図 4 によれば SDS 低濃度の領域 (0~5 mmol/l) においては、PVP 無添加の場合 (▲) よりも ●(調製法 (I)) と ■(調製法 (II)) とで示した PVP 共存の場合の方が SDS のカオリナイトに対する吸着量が少ない。これはカオリナイト表面へ吸着する SDS が、吸着 PVP によって妨害されるためである。

一方、SDS 高濃度の領域においては懸濁液の調製法によって

17) B. W. Greene, *J. Colloid Interface Sci.*, 37, 144 (1971).

18) G. F. Fleer, L. K. Koopal, J. Lyklema, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, 250, 689 (1972); *J. Colloid Interface Sci.*, 46, 1 (1974).

吸着量に顕著な差異がみられ、また PVP 無添加の場合よりも吸着量は大となる。調製法(I)の場合には、SDS を添加するときにはすでに PVP はカオリナイト表面に吸着しているの、SDS のカオリナイト表面への直接的な吸着はいくぶん妨げられるが、カオリナイトへ吸着した PVP に対して SDS が結合してカオリナイト表面で PVP・SDS 複合体が多量形成されるので SDS のカオリナイトに対する全吸着量は大きくなる。これは図3の曲線(5)が SDS 濃度 5~6 mmol/l 付近で急激にたちあがることから推測される。

調製法(II)の場合にはカオリナイトへまず SDS が吸着し、あとから添加する PVP はすでに SDS で被われているカオリナイトへ吸着することになる。この吸着 SDS によって PVP がカオリナイトへ吸着するのがさまたげられる効果のほかに、PVP をあとから添加するために希釈されて PVP の吸着量が小になる効果が重なり、PVP・SDS 複合体形成によってカオリナイト表面に SDS が固定される量は調製法(I)にくらべて少なくなると考えられる。しかし調製法(I),(II)ともにカオリナイト表面における PVP・SDS 複合体形成のために PVP 無添加の場合よりも SDS のカオリナイトに対する吸着量は大きくなっている。

4.5 カオリナイトに対する SDS と PVP の競争吸着と協同吸着

調製法(I)の場合には、図3によればさきに添加する PVP の吸着量(○印)はあとから添加する SDS によって増加しているが、図4によれば SDS の吸着量(●印)は SDS 低濃度では PVP 無添加よりも小となり、SDS 高濃度では PVP 無添加よりも大となっている。すなわち SDS の低濃度領域においては PVP が SDS の吸着を妨害し、PVP と SDS はカオリナイトに対して競争吸着をしていると考えられるが、SDS の高濃度領域においては SDS と PVP のそれぞれの吸着量は他方を添加しない場合よりも添加した場合に増大しており協同吸着現象がみられる。

一方、調製法(II)の場合に図3、4を比較してみると、添加 SDS 低濃度の領域においては PVP の吸着量(○印)は添加 SDS によって大となるが SDS の吸着量(●印)は添加 PVP によって小となっている。すでに述べたように、さきにカオリナイトに吸着した SDS によってカオリナイト表面が疎水化されるのであとから添加する PVP の吸着が促進されるものと考えられるが、両成分の吸着にさいしてさきに吸着した SDS の一部は脱着するために SDS の吸着量は PVP 無添加の場合にくらべ少なくなるといえる。添加 SDS 高濃度の領域においては、SDS 無添加の場合にくらべ PVP の吸着量は低下しており、PVP 無添加の場合にくらべ SDS の吸着量は増加している。PVP はさきに添加してある SDS によって親水化される(複合体形成)ためにカオリナイトに対する吸着量は低下するが、SDS はカオリナイト表面にある PVP とも複合体を形成するためにカオリナイトに対する吸着量が増大するとしてこの現象は説明される。したがって調製法(II)においては調製法(I)においてみられたような両成分の共存によって両成分の吸着量が増加するという協同吸着現象はみられないが、他方の存在によって一方の吸着量が増大するという意味での一種の協同吸着現象がみられる。

4.6 SDS のミセル形成、複合体形成とカオリナイトに対する吸着量

SDS がミセルを形成しないで単分散状態で溶液中に存在する

Fig.7 Relationship between the binding ratio of SDS to PVP on kaolinite and the concentration of SDS free from both kaolinite and PVP in the solution

●: PVP+SDS(I), ○: SDS+PVP(II)
---: PVP-SDS complex in water
Total concentration of PVP=0.2%
Kaolinite concentration=10 g/dl

ような希薄な領域では、SDS と PVP はカオリナイト表面にある吸着サイトに関して競争吸着をし、PVP の存在で SDS の吸着が妨げられる効果の方がカオリナイト表面で PVP・SDS 複合体が形成されて SDS の吸着が促進される効果にまさっている。一方、SDS が溶液中でミセルを形成するような濃厚な領域では、SDS は PVP に対してミセル状に結合して複合体を形成し、PVP に対する SDS の結合量が急激に増大することが知られている(図3の曲線(5)参照)¹⁹⁾。このためにカオリナイト表面で形成される PVP・SDS 複合体の SDS 含量も大となり、カオリナイトに対する SDS の吸着量が増大する効果(協同吸着)の方が上に述べた競争吸着で SDS の吸着量が低下する効果にまさると考えられる。したがって図4の▲と●または■との大小関係が SDS の低濃度側と高濃度側とで逆転するといえる。

4.7 カオリナイト表面における PVP・SDS 複合体

図3、4の結果をもとにしてカオリナイト表面に吸着している SDS と PVP のモル比(PVP については残基モル単位を用いる)の SDS 濃度による変化をみたのが図7である。●印は調製法(I), ○印は調製法(II)の場合の結果であり、破線は水中における SDS の PVP に対する結合等温線である(図3の曲線(5)と同一)。

調製法(I)の場合には水溶液中における複合体の組成比に近い値を示すが SDS 濃度とともに単調に増加している。調製法(II)の場合には水中における複合体や調製法(I)の場合よりも大となり、SDS 濃度に対して極大値をとったのち低下している。このように調製法(II)の場合に SDS/PVP のモル比が大となることは、PVP よりもさきに吸着した SDS は PVP・SDS 複合体の吸着によっても脱着しにくく、かつ複合体形成にもあまり参加していないためと考えられる。

図4に破線で示したのは、遊離平衡 SDS 濃度に対して水中の複合体もカオリナイト表面相における複合体も同一の組成比(SDS/PVP)であると仮定して、吸着全 SDS から表面相で複合体を形成している SDS 量を差し引き、カオリナイト表面に直接

吸着している SDS 量を求めた結果である。--○-- は調製法 (I) の、--□-- は調製法 (II) の場合の結果である。これらの関係から、吸着全 SDS 量で比較する場合には調製法 (I) による方が調製法 (II) によるよりも吸着量は大きいが、カオリナイトに直接吸着している SDS 量で比較する場合にはこの関係が逆転していることがわかる。

図 4 によれば遊離平衡 SDS 濃度の大きな領域ではカオリナイト表面に直接吸着している SDS 量 (□, ○) は、PVP 無添加の場合の SDS の吸着量 (▲) より大となっているのがみられる。これはカオリナイト表面が SDS と同時に PVP あるいは PVP-SDS 複合体で被覆されていることを考えれば不合理のように思える。

この原因は水中の複合体と同じ組成の複合体がカオリナイト表面相にも形成されたとする仮定に難点があるためと考えられる。むしろ表面相においては吸着して熱振動の低下した PVP のために PVP セグメント間、あるいは PVP・カオリナイト間に疎水性の領域が増し、多量の SDS が結合して水中の複合体よりも SDS 含量の大きな複合体が形成されていると考える方が妥当であろう。この表面相の複合体の組成をみつめることは現時点では不可能であるが、この値が求まれば PVP 共存時にカオリナイト表面に直接吸着している SDS 量は図 4 の破線で与えた値よりも小となり、上に述べた不合理な点を解消することができるであろう。

The Effect of Complex Formation of Poly(vinylpyrrolidone) with Sodium Dodecyl Sulfate on the Dispersibility of Kaolinite Particles in Water

Masayuki NAKAGAKI, Saburo SHIMABAYASHI and Masahiro YAMAZAKI

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

In the presence of poly(vinylpyrrolidone) (PVP), the amount of sodium dodecyl sulfate (SDS) adsorbed on kaolinite was smaller in the low concentration of SDS than that for the case of no PVP added, while the amount was larger in the high concentration of SDS than that for no PVP. The amount of SDS adsorbed on kaolinite for no PVP added followed the Langmuir type isotherm. The PVP adsorption showed that the adsorption increased or decreased with the increase of SDS, depending on the affinity of adsorbed PVP (or PVP-SDS complex) to water and the conformation of the PVP or the complex. These phenomena were explained by the competitive or cooperative adsorption of PVP and SDS.

The SDS adsorbed on kaolinite was divided into two groups; SDS directly adsorbed on kaolinite and SDS forming the complex with PVP on kaolinite. It was suggested that the binding ratio of SDS to PVP in the complex on kaolinite was larger than that in the bulk solution.

Comparison of the adsorbability of kaolinite with its dispersibility showed that the amount of adsorbed PVP required for the sufficient disperse of kaolinite was much less than the maximum amount of PVP adsorbed on kaolinite. The mean diameter of kaolinite particles in the suspension became smaller by the addition of PVP to SDS than that for no SDS, and the addition of SDS before PVP was more effective than the addition of PVP before SDS.