懸濁粒子の沈積状態に関する物理化学的研究 (第 7 報¹⁾) 導電率法による
ピリミジンペニシリン G の沈積状態に関する研究

中垣正幸,^{2a)} 二宮 宏^{2b)}

京都大学薬学部,^{2a)} 日本化薬株式会社医薬部薬品研究所^{2b)}

Physicochemical Studies on the Sedimentation State of Suspension Particles. VII.¹⁾
Studies of Sedimentation State of Pyrimidine Penicillin
G by Electric Conductivity Method

MASAYUKI NAKAGAKI^{2a)} and HIROSI NINOMIYA^{2b)}

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University^{2a)}
and Nippon Kayaku Co., Ltd.^{2b)}

(Received May 10, 1976)

The effect of primary particle radius (r_0), addition of a polymer [poly (vinylpyrrolidone), sodium carboxymethyl cellulose], and centrifugal sedimentation on the sedimentation states of pyrimidine-penicillin G (PYG) were examined by the measurement of apparent aggregation degree (r_m/r_0 , where r_m is the apparent secondary particle radius), porosity (ϵ) and tortuosity (q) of the sedimentation bed, and the amount of polymers adsorbed on particles. The following results were obtained.

- 1) r_m/r_0 and ϵ did not change in parallel with each other while q and ϵ changed in the opposite direction with respect to the polymer concentration.
- 2) The effect of polymers on ϵ and difference in q with the direction of measurement were not found in the case of centrifugal sedimentation.
- 3) Saturated amount of adsorption X_∞ of the polymers was higher than the theoretical value which was calculated by assuming monolayer adsorption of the monomers.
- 4) Plots of the data to see the relation between q and $(1-\epsilon)$ gave straight line.
- 5) qv/q_∞ decreased with increase in ϵ at $r_0=1.8, 8.9$, and $13.2 \mu\text{m}$, and almost constant against ϵ at 2.9 and $4.8 \mu\text{m}$.

固液懸濁系において、懸濁粒子の凝集沈降によって生ずる沈積層の状態を知ることが重要である。一般に粉体の充填状態に対する一次粒子径 r_0 の影響は詳細に検討されているが、固液懸濁系の沈積層に対する検討は余り行なわれていない。ピリミジンペニシリン G (PYG) 粒子は疎水性が強く、水中で凝集し易い粉体であるため、種々な分散、凝集剤の作用を顕著に受ける。本研究では PYG について 5 種類の r_0 の試料を調製し、粘度平均分子量 $\bar{M}_\eta$ が 12.5×10^4 の PVP および光散乱法による重量平均分子量 $\bar{M}_w$ が 104×10^4 のカルボキシメチルセルロースナトリウム (CMCNa) を用いて粒子の分散状態を変化せしめ、沈降速度法により、懸濁液中でのみかけの粒子径 r_m を測定し、また 84 時間静置して形成された沈積層について空隙率 ϵ 、曲路率 q を求めるとともに、 25° における poly (vinylpyrrolidone) (PVP) および CMCNa の PYG に対する吸着量を測定した。別に遠心沈降による沈積層の ϵ, q 値の変化についても検討した。以上の測定により、PYG の沈積状態に及ぼす r_0 の影響、PVP, CMCNa の作用等について明らかにすることを目的とした。PYG は 25° にて 0.0095N 飽和溶解する弱電解質であり、透析平衡法では、PVP と結合し、CMCNa と結合しない物質と考えられるが、結合により PVP の $[\eta]$ 値の変化は非常に小さく、従って溶解している PYG が高分子の分散作用に与える影響はほとんどないと考えられる。

なお CMCNa 添加以外の懸濁液に対しては、曲路率 q の測定に対して導電率がある程度以上必要であるため、塩化カリウムを 0.01N 共存せしめた。

- 1) 一部は、日本化学会第 25 秋季年会で発表、1971 年 10 月 (東京); 第 6 報: 中垣正幸, 二宮 宏, 薬誌, 96, 1127 (1976).
- 2) Location: a) Yoshida-Shimoadachi-cho Sakyo-ku, Kyoto; b) Shimo-cho 3-31, Kita-ku, Tokyo.

結 果

1. 沈降体積

Fig. 1(a) は PYG の水系懸濁液について、48 時間静置で形成された沈積層の沈降体積値から、PYG の密度 1.31 を用いて算出された空隙率 ε の PVP の添加濃度による変化を示したものである。図中の各曲線は一次粒子径 r_0 による相違を示している。PVP の濃度が 0.5 g/100 ml 近辺以上で ε 値は低下し、また r_0 が小さい程 ε は高い値を示し変化の傾向は顕著である。

Fig. 1 (b) は Fig. 1 (a) と同様の条件で求められた PYG の沈積層の ε と添加された CMCNa の濃度の関係を示したものである。

CMCNa の濃度が 0.02 g/100 ml 近辺でいずれの r_0 の場合も極大値を示し、0.05 g/100 ml 以上で水の場合より ε の値は小さくなる。

2. 曲路率の測定

導電率法による曲路率の測定を行なうに先だって、塩化カリウムの添加濃度を変えることにより分散媒の比導電率 κ_0 を変化させてみた。Fig. 2 は 1.8 μ の PYG、および比較として 1.2 μ のグリセオフルビン (GR) の懸濁液において、48 時間静置形成させた沈積層の横方向に比導電率 κ_H を導電率セル³⁾ における下部電極で、また上澄液の κ_H を上部電極で測定し、それぞれについて算出した導電率比 $f_H = \kappa_H / \kappa_0$ との関係および ε と κ_0 の関係である。

図中で、 $\triangle$ と $\circ$ 印で示された上澄液の場合は、 f_H の値は 1.0 で κ_0 の値にかかわらず一定である。一方 $\triangle$ と $\times$ 印で示された沈積層の場合は塩化カリウムの添加濃度が 0.01N に相当する κ_0 の値以下で f_H は増大しているが、この値以上で GR はの場合は $f_H = 0.675$, PYG の場合は $f_H = 0.475$ で一定の値を示している。また沈積層における空隙率 ε の値は懸濁液に対して添加された塩化カリウムの濃度に関係なく、PYG では 0.771, GR では 0.820 との一定値を示した。

Fig. 3 (a) は Fig. 1 (a) の系に 0.05N の塩化カリウムを加えて 48 時間静置形成された沈積層について、導電率法により測定された q 値の、PVP の添加濃度による変化を示したものである。図中の各曲線は PYG の一次粒子径 r_0 による相異であり、実線は沈積層のたて方向の測定値 q_v , 点線はよこ方向の測定値 q_H をそれぞれ示す。いずれの r_0 においても $q_v > q_H$ であり、しかも PVP の濃度が 0.5 g/100 ml 以上においてやや増大する。

Fig. 3 (b) は Fig. 1 (b) で形成された沈積層における q と CMCNa の濃度の関係を示したものである。0.02

Fig. 1. Change of ε with Polymer Conc. pH 6.5, at 25°

primary particle radius r_0 : $\circ$: 1.8 μ , $\bullet$: 2.9 μ , $\ominus$: 4.8 μ , $\square$: 8.9 μ , $\diamond$: 13.2 μ

Fig. 2. Relations between κ_0 and ϵ , f_H in Sedimentation Layers of PYG 1.8μ and GR 1.2μ . pH 6.5, 25°

f_H --- Δ ---: sedimentation layer of GR 1.2μ measured by lower electrode
 f_H --- $\times$ ---: sedimentation layer of PYG 1.8μ measured by lower electrode
 f_H — $\circ$ —: medium of GR suspension measured by upper electrode
 f_H — $\circ$ —: medium of PYG suspension measured by upper electrode
 added amount of potassium chloride
 $\circ$: 0.001N, $\odot$: 0.002N, $\bullet$: 0.005N, $\odot$: 0.010N, $\bullet$: 0.020N, $\odot$: 0.10N, $\bullet$: 0.20N.
 $f_H = \kappa_H / \kappa_0$ (κ_H : specific conductivity at sedimentation layer from horizontal direction) (κ_0 : specific conductivity at medium of suspension)
 $\epsilon = \odot$: GR suspension, $\oplus$: PYG suspension

g/100 ml 近辺で q 値は極小となり, 0.05 g/100 ml 近辺以上では水中より高い値を示す.

Fig. 4 は沈降速度法によって測られた PYG 粒子の分散媒中でのみかけの二次粒子径 r_m と一次粒子径 r_0 の比, すなわちみかけの凝集度 r_m/r_0 と添加された高分子の濃度との関係を示したものである. 図中の各曲線は r_0 , PVP または CMCNa による相違を示している.

PVP の場合は, 0.4 g/100 ml 近辺まで, 濃度の増大に伴って r_m/r_0 は低下し, それ以上の濃度で増大する. 一方, CMCNa の場合には 0.05 g/100 ml 近辺で極大となり, 0.3 g/100 ml 以上ではほぼ一定となる.

3. 遠心沈降による空隙率と曲路率

Fig. 5 (a) は遠心沈降によって形成された PYG の沈積層, および比較のために自然沈降によって形成された沈積層の空隙率 ϵ と r_0 との関係を示したものである. 図において, 曲線 A_1 , A_2 および A_3 は分散媒が各々 CMCNa 0.03 g/100 ml, 水および PVP 1.0 g/100 ml 溶液のときの自然沈降の場合, 直線 B, C および D は遠心沈降で各々 2000, 3000 および 4000 rpm の場合を示す. なお遠心沈降の場合には分散媒の影響は認められず, 同一の値が得られた. すべての場合について, ϵ の値は r_0 が増大する程低下し, また遠心沈降において ϵ は r_0 に対して直線的に変化する傾向が認められた.

Fig. 3. Change of Tortuosity q with Polymer Concn. pH 6.5, at 25°

r_0 : $\circ$: 1.8μ , $\bullet$: 2.9μ , $\bullet$: 4.8μ , $\oplus$: 8.9μ , $\odot$: 13.2μ
 —: q_v ,: q_H

Fig. 5 (b) は Fig. 5 (a) と同様の条件の沈積層における曲路率 q の r_0 による変化を示したものである。遠心沈降の系 B, C および D においては, q_H, q_V はほとんど同一の値であったので図中では $\times$ 印の一点プロットで示した。また分散媒の影響も ε と同様認められなかった。一方 A_{1H}, A_{2H} および A_{3H} は自然沈降による方向の曲路率 A_{1V}, A_{2V} , および A_{3V} はたて方向の曲路率を示したものである。添字 1, 2 および 3 は Fig. 5 (a) と同様に, 分散媒が異なることを示す。すべての場合において q の値は r_0 が増大する程低下する傾向を示している。

4. PYG に対する高分子の吸着量

Fig. 6 (a) は 25° における, PYG 粒子に対する PVP の吸着等温線を示したものである。たて軸は吸着量 mg/g, 横軸は平衡濃度である。各曲線は PYG の一次粒子径 r_0 が 1.8 および 13.2 μ , PVP の粘度平均分子量 $\bar{M}_\eta$ が 125×10^4 および 10.6×10^4 のそれぞれの組み合わせによる相違を示している。 r_0 が小さく, $\bar{M}_\eta$ が大きい

Fig. 4. Change of Apparent Aggregation Degree of PYG with Polymer Conc. pH 6.5 at 25°

r_0 : $\circ$: 1.8 μ , $\bullet$: 2.9 μ , $\odot$: 4.8 μ , $\oplus$: 8.9 μ , $\otimes$: 13.2 μ .
—: CMCNa: PVP

Fig. 5. Change of ε and q with Primary Particle Radius r_0 in PYG Suspension at 25°

- a) A_1 : ε in natural sedimentation in CMCNa 0.03 g/100 ml soln
 A_2 : ε in natural sedimentation in water
 A_3 : ε in natural sedimentation in PVP 1.0 g/100 ml soln.
 A_{1H} :
 A_{2H} : } q measured from horizontal direction corresponding to (A_1 — A_3)
 A_{3H} :
b) A_{1V} :
 A_{2V} : } q measured from vertical direction corresponding to (A_1 — A_3)
 A_{3V} :
B: ε and q in centrifugal sedimentation at 2000 rpm
C: ε and q in centrifugal sedimentation at 3000 rpm
D: ε and q in centrifugal sedimentation at 4000 rpm

Fig. 6. Adsorption Isotherms of Polymers on PYG Particles. pH 6.5 at 25°

a) particle radius r_0 M_n of PVP b) r_0 : ●: 1.8 μ , ●: 4.8 μ , ○: 13.2 μ
 ○: 1.8 μ 12.5×10^4
 ●: 1.8 μ 1.06×10^4
 ○: 13.2 μ 12.5×10^4
 ●: 13.2 μ 1.06×10^4

方が吸着量が高いことが判る。

Fig. 6 (b) は 25° における, CMCNa の PYG 粒子に対する吸着等温線であり, 各曲線は PYG の r_0 による相違を示す. r_0 が小さい程高い吸着量が認められる。

考 察

1. 沈積層における導電率と曲路率

導電率法による曲路率の測定においては, 分散媒が導電性であることが必要であり, 粒子が電気伝導の際に抵抗体となり, 従って沈積層の比導電率 κ が分散媒の比導電率 κ_0 にくらべて低い値を示す傾向があることに基づき, 前報³⁾ に示した計算方法により曲路率を算出する. Fig. 2 において, 塩化カリウムの添加濃度が 0.01N 以上で測られた一定の f_H 値と ε の値を用いて求められた沈積層の横方向の曲路率 q_H 値は GR 粒子の場合 1.091, PYG 粒子では 1.171 で一定である. 塩化カリウムの添加濃度が 0.01N 以下においては, ε の値は一定であるが f_H の値は増大し, 従って計算された q の値は ε が一定値であるにもかかわらず低下する. 特に GR 粒子の場合で塩化カリウムの添加濃度が 0.005N 以下においては f_H は 1 よりも大きい値であり, 従ってこれから計算された q_H 値は 1 より小さく, 不自然な値となる。

添加された電解質の濃度が低いために沈積層の比導電率が分散媒より大きな値を示す例としては, 0.001N 以下の塩化ナトリウムに対するカオリンの懸濁液,⁴⁾ $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の κ_0 値を有する水に 14—65 メッシュの石英粒子を浸した場合,⁵⁾ 更には粒土質のゲルより溶存電解質を除去して低濃度にした系⁶⁾ 等がある。

このように f_H の値が, 添加塩化カリウムの濃度が低い場合に高い値を示す傾向の原因としては, 沈積層における粒子の表面伝導現象が考えられる。

Fig. 2 において, κ_0 が $2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ のときに, 沈積層の f_H が一定の値 (……線) を示すと仮定して計算された κ_H 値と, κ_H の実測値との差を表面伝導に基く比導電率の値と考えると, これは少くとも 1×10^{-4} から $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度の値となる。

固液界面の表面伝導現象については, その機構は明らかではないが, 界面電気二重層中にあるイオンが表面伝

4) S. Ghosh, *J. Colloid Sci.*, **18**, 157 (1963).

5) 城 温三, 日鉱会誌, **18**, 157 (1963).

6) H. Laudelout, A. Cremers, *Tech. Rept. Ser. Intern. at Energy Agency, Discuss.*, **48**, 90 (1965).

導の担体であろうとも考えられている。⁷⁾ κ_0 が 10^{-4} — $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の媒液中では、粘土やガラスの表面導電率としてほぼ 10^{-8} — $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の値が得られているが、 κ_0 が $1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ の懸濁系については、James⁸⁾ が菱フッ石の表面導電率として $1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 程度の値を得ている。これは本研究の結果と同程度である。

次に曲路率は沈積系に限らず、あらゆる空隙系に対して、ガスの拡散、透過、イオンの拡散現象、水の透過速度等の測定からも検討され、それぞれの場合について種々な大きさの実測値が得られている。理論的な値としては、Slichter⁹⁾ が球形粒子の充填模型について、粒子間の空隙を管路として求めた場合があり、最密充填系では 1.22、六方粗充填系で 1.07、それ以上の粗充填系では 1.00 値を得ている。

PYG の懸濁系における、導電率法による曲路率の実測値は 1.10—1.33 の値の範囲にあり、球形粒子の充填模型系にくらべてやや高い値を示している。

2. PYG 粒子の沈積状態

PYG は水中で凝集して ploc (二次粒子) を形成し、これは相互に接触して aggregate となりつつ、足場構造状態の沈積層を形成する。その際沈積層の形成過程の詳細は、¹⁰⁾ Floc は沈積過程で一次粒子に分離、再凝集を行なうことが考えられる。従って沈積層においては必ずしも、均一な大きさの二次粒子が相互に凝集して安定な足場構造が形成されているとは限らず、短時間内では粒子が力学的に不安定な位置に止って、かさ高い沈積層を形成するが、長時間の静置により、粒子は安定な位置に移動し、最終的に平衡となった構造の沈積層となる。

Fig. 1 (a) と Fig. 4 を参照すれば、PVP の濃度が 0.5 g/100 ml までは r_m/r_0 値は低下するが ε の値はほぼ一定であり、それ以上の濃度では r_m/r_0 増大し ε は減少する傾向が認められる。これは、PVP の低濃度では沈積層中で二次粒子間の凝集が十分に起こり、足場構造が形成され得るが、PVP の濃度が高い場合、一次粒子間の凝集は起こりつつも、二次粒子間の凝集は弱まるためであると考えられる。

さらに Fig. 1 (b) と Fig. 4 を参照すれば、CMCNa の場合も、 ε と r_m/r_0 の値は添加濃度に対してたがいに平行した関係を示していない。この場合も PVP と同様に CMCNa が粒子に作用する際に、二次粒子の発達と二次粒子間の凝集が必ずしも平行して起こらないことに基づくと考えられる。

Fig. 7 は ε と q の全ての測定値について、 $(1-\varepsilon)$ と q の関係をプロットしたものである。いずれの一次粒子径 r_0 についても、高分子の有無およびその種類に無関係にほぼ同一の直線上にプロットされ、従って次の (1) 式が成立する。ここに a, b は一次粒子径のみによって定まる定数である。

$$q = a(1-\varepsilon) + b \quad (1)$$

以上の PYG の場合に対し、例えば砂の充てん層等については $(1-\varepsilon)$ と q が (0, 1) を通る測定値を得ている場合がある。^{11,12)} 理論的には沈積層における $(1-\varepsilon)$ と q の関係は (0, 1) を通る。実際に、 1.8μ の PYG 粒子の懸濁液の場合¹³⁾ 攪拌状態で測られた $(1-\varepsilon)$ と q の関係は (0, 1) を通る曲線上にプロットされた。本研究の沈積層においてもこれらの関係は実測値の範囲では直線的であるが、 ε のもっとも大きい範囲まで測定すれば (0, 1) を通る曲線となるはずである。従って式 (1) における b の値の意味は不明確である。Table I には定数 a の値を示した。 a は r_0 が 4.8μ の場合を除き、たて方向の値 a_v がよこ方向の値 a_H より高く、従って ε に対する q の変化はたて方向がよこ方向より著しいことがわかる。

TABLE I. Slopes of the Straight Lines of Fig. 7.
 a_H Horizontal, a_v Vertical

$r_0(\mu)$	a_H	a_v
1.8	0.31	0.73
2.9	0.25	0.47
4.8	0.76	0.60
8.9	0.20	0.80
13.2	0.25	0.58

7) 渡辺 昌, 北原文雄編, “界面電気現象”, 共立出版, 東京, 1972, p. 207.

8) S.D. James, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3447 (1966).

9) C.S. Slichter, *V.S. Geol. Survey, 19th Ann. Rept.*, **1899**, 301.

10) B. Fitch, *Ind. Eng. Chem.*, **54**, 44 (1962).

11) W.O. Winsauer, *Bull. Am. Assoc. Petrol Geol.*, **36**, 359 (1952).

12) G. Faris, *Bull. Am. Assoc. Petrol Geol.*, **36**, 2226 (1952).

13) 中垣正幸, 二宮 宏, 薬誌, **96**, 259 (1976).

Fig. 7. Relations between $(1-\epsilon)$ and q in PYG Sedimentation Layer

r_0 : ○: 1.8 μ , ●: 2.9 μ , ⊙: 4.8 μ , ⊕: 8.9 μ , ⊗: 13.2 μ (○: CMCNa, □: water, ○: PVP)
 —: vertical tortuosity
 - - - : horizontal tortuosity

Fig. 8. Relations between ϵ and q_v/q_H

r_0 : ○: 1.8 μ , ●: 2.9 μ , ⊙: 4.8 μ , ⊕: 8.9 μ , ⊗: 13.2 μ (○: CMCNa, □: water, ○: PVP)

3. 沈積層の方向性

Fig. 8 は ϵ と q_v/q_H の関係を示したものである。 q_v/q_H は、一次粒子径 r_0 が 1.8, 8.9, 13.2 μ の場合は ϵ の増大に伴って減少し、2.9 μ では ϵ に対してほぼ一定、4.8 μ ではやや増大している。ここで q_v/q_H は沈積層の方向性を示すパラメーターであると考え、沈積層の方向性に影響する要因として、主に二次粒子の形状と足場構造の形成があり、前者が非球形である程、沈積層の異方性は高くなり、また後者が発達する程沈積層の等方性が高くなると考える。この際 PYG の懸濁系においては、Fig. 4 と Fig. 10 より ϵ と r_m/r_0 の関係を求めたが、まったくランダムであり、特別な傾向は認められず、従って、ここでは一次粒子間の凝集度が高い程沈積層はかさ高く、足場構造がよく形成されるとの考えは成り立たない。

しかしながら、Fig. 4 らに示されたように、 r_0 が 1.8 μ の場合は、他の r_0 にくらべて r_m/r_0 値は大きく、

Fig. 9. Relations between r_0 and r_m/r_0 , ϵ

a) ●: PVP 0.75 g/100 ml
 △: PVP 1.0 g/100 ml
 ⊕: water
 ○: CMCNa 0.02 g/100 ml
 ⊗: CMCNa 0.1 g/100 ml
 b) ×: water
 ○: CMCNa 0.05 g/100 ml
 ⊗: CMCNa 0.10 g/100 ml
 ●: PVP 0.5 g/100 ml
 ⊙: PVP 0.8 g/100 ml

従って二次粒子の非球形性が高いため、全体的に qv/q_H は高い、すなわち異方性が高い。この状態で ε の増大により足場構造が発達し、その等方性の効果のため、 ε の増大に伴って qv/q_H は減少すると考えられる。

次に r_0 が 8.9 と 13.2 μ の場合は、全体的に r_m/r_0 は小さく、従って二次粒子の非球形性もこれに伴って低いために、全体的に qv/q_H は小さく、しかも ε の増大に伴って qv/q_H が減少するのは 1.8 μ の場合と同様の理由によるものと考えられる。また、2.9 および 4.8 μ の場合は、沈積層の方向性に与える二つの効果が、どちらも特に強く働かないため、 ε に対し qv/q_H はほぼ一定の値を示すと考えられる。

4. 一次粒子径と各パラメーターの関係

Fig. 9 (a) は各種の分散媒における、 r_0 と ε 、また Fig. 9 (b) は r_0 と r_m/r_0 の関係を示したものであり、 r_0 と q の関係は Fig. 5 (b) に示されている。 r_0 が小さい程、いずれのパラメーターも大きい値となる。この傾向は、PVP や CMC Na 等の分散剤の存在に対しても影響されないで、 r_0 が 4.8 μ 以下においていずれのパラメーターも増大が顕著である。以上の傾向は r_0 が小さい程、PYG は凝集し易く、沈積層はかさ高く、しかも粒子間の空隙は屈曲した構造をとっているためと考えられる。

Fig. 10 は Fig. 9 (a) と同一の懸濁系について、横軸を空気透過法による比表面積径 r_{sw} 、たて軸を比沈降体積値として両対数グラフ上に両者の関係をプロットしたものである。

図に示される様にいずれの分散媒の場合も直線的である。従って、比沈降体積値 V と r_{sw} の間には式 (2) の関係が成立する。ここに k, n は定数である。

$$V = k(1/r_{sw})^n \quad (2)$$

式 (2) は Roller¹⁴⁾ が無機粉体の充填系における比体積 V と粒子の比表面積径 r_{sw} について求めた実験式と同一のものである。Roller は、粉体の比重が大きい程、粉体の充填層における空隙の増加の程度を示すパラメーターである n の値は粒子間の凝集機構が一定であれば低下する、すなわち粉体の充填構造は粒子間の凝集力と粒子の重さとのつりあいによって決まると考察している。

Fig. 4 と Fig. 10 を参照すると、 r_m/r_0 が高い値を示す分散媒によって調製された懸濁系程 Fig. 10 における傾き、すなわち n の値は高い傾向が認められる。Fig. 10 における 5 種類の分散媒の間で比較すれば、PYG の懸濁系では凝集二次粒子のみかけの密度は少くとも分散媒の密度から PYG の真比重 1.31 の範囲にあり、分散媒や r_{sw} が異なっても大差のないものであると考えられる。従って Fig. 10 における傾きの異なり、すなわち n の相違は主に粒子間の凝集力の差に依存するもので、二次粒子間の凝集力が強い程沈積層はかさ高くなることに基づくものと考えられる。

5. 遠心沈降による粒子の沈降状態

Fig. 5 を参照すれば、PYG の沈積層においては自然沈降において認められる分散媒の種類による影響が、 ε, q のいずれにおいても遠心沈降によって消失していると考えられる。すなわち沈積層を遠心圧密することによって圧密前の粒子間の集合組織が破壊され、同時に qv/q_H は 1 となり、沈積層は等方性になっていることが考えられる。これに対して粘土層については遠心後も遠心前の集合状態が残っていると考えられる結果もあり、¹⁵⁾ PYG の粒子間相互作用は粘土よりも小さいことを示唆している。

6. PYG に対する分散剤の作用

無機粉体に対する PVP および CMCNa の分散作用についてはこれまでに外くの研究が成されており、同一濃度範囲では PVP の方が分散能が高い傾向が認められる。

有機粉体である PYG に対しても Fig. 4 に示されるように PVP の方が CMCNa にくらべてやや分散能が高いと考えられる。

Fig. 10. Relations between r_{sw} and Specific Sedimentation Volume V

Symbols are the same as in Fig. 9(a)

14) P.S. Loller, *Ind. Eng. Chem.*, **22**, 1206 (1930).

15) 井上圭吉, 奥田 進, 第 26 回コロイドおよび界面化学討論会要旨集, 1973, p. 210.

Fig. 6 の結果について Langmuir の吸着式 (式 (3), ここに x_{∞} は飽和吸着量, k は吸着定数であるが, に基づき x/c と x の関係をプロットするといづれもほぼ直線的となり, これより図的に x_{∞} を求め, その結果を Table

$$x/c = kx_{\infty} - kx \quad (3)$$

II に示した. Table II において A は高分子モノマー当りの吸着占有面積 ($\text{\AA}^2/\text{molecule}$) であり, 空気透過法による粒子の比表面積を用いて算出した. PVP についてはモノマーの分子占有面積は約 $47 \text{\AA}^2$ といわれている.¹⁶⁾ この値を用いて PYG 粒子について, PVP が粒子表面に単分子層吸着を行なうと仮定した場合の飽和吸着量 x_{∞} の値を求めると, r_0 が 1.8μ の場合は 0.44 mg/g , 13.2μ で 0.05 mg/g となる. Table II を参照すれば, 実験的に求められた x_{∞} の値はこれらの値にくらべてかなり過大である. 多くの研究例¹⁷⁾ によれば, x_{∞} の値から, PVP は PYG 粒子表面に対して若干のセグメントで吸着し, 残りの部分がループ状に広がった形を考えることができる. その結果 PYG 粒子は立体的保護作用を受け分散すると考えられる.

次に CMCNa の場合, 著者らが立体構造模型より観察したモノマーの分子占有面積は約 $60 \text{\AA}^2$ 程度である. この値を用いて PVP の場合と同様に, 単分子層吸着を仮定した x_{∞} 値を求めると PYG の r_0 が 1.8μ では 1.01 mg/g , 4.8μ では 0.38 mg/g , 13.2μ では 0.13 mg/g となり, Table II の実験値にくらべて, r_0 が小さい程過大量の吸着が起こっていると考えられる. CMCNa の濃度が低い場合には, Fig. 4 に示されるように, 高分子による橋かけ凝集の作用が起こっており, さらに高濃度になると十分に粒子表面を被覆し, 吸着した CMCNa 分子の負電荷による電氣的反撥作用と立体的保護作用により PYG は分散されると考えられる.

TABLE II. Saturated Adsorption Amounts of Polymers on PYG from Fig. 6

r_0 (μ)	PVP 12.5×10^4		PVP 1.06×10^4		CMCNa $M_w 104 \times 10^4$	
	X_{∞}	A	X_{∞}	A	X_{∞} mg/g	A $\text{\AA}^2/\text{mol}$ (monomer)
1.8	1.67	12.2	1.34	15.2	2.67	22.8
4.8	—	—	—	—	2.32	9.8
13.2	1.01	2.54	0.81	3.04	1.39	5.5

Fig. 11. Centrifugal
Conductivity Cell

実験の部

1. 試料 PYG は第 3 報¹⁸⁾ と同様のもの, PVP は粘度平均分子量が 12.5×10^4 および 10.6×10^4 のもの, CMC Na は $0.01N$ 塩化ナトリウム中での光散乱による分子量が 10.4×10^5 , 置換度が 0.548 のもの, さらに水はオルガノ式モノベッド型純水製造装置により作った $\kappa_0 = 1.2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ のものを用いた. 塩化カリウムは分析用標準試薬を 120° 4 時間乾燥して用いた.

2. 沈降体積, 一次粒子径, 二次粒子径および比表面積の測定 第 2 報¹⁹⁾ と同様の方法で測定した.

3. 曲路率の測定 第 1 報³⁾ と同様の方法で測定した.

4. 遠心沈降による ϵ と q の測定 Fig. 11 に示した様に, 肉厚のテフロン製遠心沈管の内壁に白金電極を埋入し, 遠心に対して破損しない状態とした導電率セルを用い, 国産遠心機 H 195 型を用いて行なった.

5. 吸着量の測定 PYG 40 g を 100 ml の分散媒に分散し, 48 時間後 3000 rpm の遠心沈降により上澄液をとり, 初濃度と平衡濃度の差からポリマーの吸着量を算出した. PVP の定量は KI_3 反の応に基づく 290 nm での吸光度変化, CMCNa はカチオン性高分子 Cat-Floc およびトリイジンプルーとポリビニル硫酸カリウムを用いてコロイド滴定により行なった.

16) C. Shliebener, *Makromol. Chem.*, **44**, 643 (1961).

17) 大塚昭信, 砂田久一, 柳内千枝子, 薬誌, **91**, 45 (1971).

18) 中垣正幸, 二宮 宏, 薬誌, **95**, 925 (1975).

19) 中垣正幸, 二宮 宏, 薬誌, **94**, 163 (1974).