カオリンの水中における分散状態におよぼすコンドロイチン硫酸イオン添加の効果

中垣正幸, 嶋林三郎, 吉岡みゆき, 森下裕子

京都大学薬学部¹⁾

The Effect of Chondroitin Sulfate Ions on the Mean Diameter of Kaolin Particles Aggregated in Aqueous Solution

MASAYUKI NAKAGAKI, SABURO SHIMABAYASHI, MIYUKI YOSHIOKA
and HIROKO MORISHITA

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University¹⁾

(Received September 6, 1977)

The mean diameter, d_m , of aggregated kaolin particles was measured by the sedimentation balance method in aqueous solution of various concentrations of chondroitin sulfate (Ch.) and/or of simple salt. It was found that d_m decreases with increasing concentration of Ch. or of simple salt, because the adsorption of Ch. on kaolin disrupts the card-house structure of kaolin particles and because a simple salt shields the electrostatic attractive force between the face (negatively charged) and the edge (positively charged) of kaolin particles at low concentration of the salt, although the d_m of kaolin particles becomes large at sufficiently high concentration of the simple salt by aggregation of kaolin particles. The d_m is also affected by the sequence of mixing of Ch. and simple salt; the d_m is smaller in the case Ch. is added before simple salt, than when added after simple salt.

The mean diameter, d_m , of kaolin particles increases with pH when adjusted with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, but decreases with pH when adjusted with NaOH . It was found that the amount of calcium ion adsorbed increases with pH. It was, therefore, concluded that calcium ions bind kaolin particles face-to-face by the adsorption of calcium ions on the face of kaolin. It was also found that OH ions are adsorbed on kaolin particles, and then pH of the suspension decreases to some value, depending on both the concentration and species of the salt added. This may be called a buffer action of kaolin.

Keywords—chondroitin sulfate ion; polymer adsorption; kaolin suspension; aggregation of colloid; dispersion of colloid; mean diameter of kaolin particle; calcium ion adsorption; electrophoresis of colloid particles

緒 論

コロイド分散系に高分子を添加することによって分散作用あるいは保護作用, 凝集作用あるいは増感作用が観察される。これらの現象は高分子がコロイド粒子に吸着するためであることは種々の実験結果から結論されている。しかし高分子のコロイドに対する作用は高分子の種類, コンホメーション, コロイドと高分子の混合方法およびこれらの試料物質との接触後の経過時間, 溶媒などによって差異があり, 一義的に高分子のコロイドに対する作用を述べることは困難である。²⁾ たとえば, カオリンに対してポリアクリルアミドは凝集剤として作用するが,^{3),4)} リグニンスルホン酸ナトリウムは添加塩濃度によって凝集剤としても分散剤としても作用する⁵⁾ ことが知られている。本報ではカオリンに対するコンドロイチン硫酸イオンの分散作用について述べる。

カオリンは製剤的には吸着剤または賦形剤として用いられる粘土の一種である, 第9改正日本薬局方第2部にカオリン (KAOLINUM) として収載されている。またコンドロイチン硫酸は動物の軟骨などに含まれているムコ多糖の一種であり, いわゆる生体高分子の一つであって, 最近では医薬品にも添加されるようになっている。

1) Location: Yoshida Shimoadachi, Sakyo-ku, Kyoto 606, Japan.

2) B. Vincent, *Adv. Colloid and Interface Sci.*, **4**, 193 (1974).

3) D. Dollimore, T.A. Horridge, *J. Colloid and Interface Sci.*, **42**, 581 (1973).

4) K. Robert, J. Kowakwska, S. Friberg, *J. Colloid and Interface Sci.*, **48**, 361 (1974).

5) J.C. LeBell, V.T. Hurskeinen, P.J. Stenius, *J. Colloid and Interface Sci.*, **55**, 60 (1976).

このコンドロイチン硫酸イオンをカオリン分散系に添加するとカオリンの分散性がよくなり、分散 2 次粒子の平均粒径が小さくなる現象がみられるので、カオリン平均粒径とコンドロイチン硫酸添加濃度との関係について報告する。生体高分子を分散剤として用いることは種々の点で意義があると考えられる。

実 験 の 部

2-1. 試料 カオリンは和光純薬株式会社より購入した。本品は第 9 改正日本薬局方第 2 部収載カオリンの項の性状、確認試験、純度試験に合格し、4% サスペンションの水性懸濁液のろ液の pH は 4.51 であった。しかし X 線粉末回折によると石英 (quartz,) 葉蠟石 (pyrophyllite), 絹雲母 (sericite) が含まれていることがわかった。島津製作所製空気透過式粉体比表面積測定装置 SS-100 型でいわゆる Kozeny-Carman の式を用いて比表面積を求めると $1.27 \text{ m}^2/\text{g}$ となり、球に換算した時の平均粒径は約 $2 \mu\text{m}$ となった。なお、カオリンはベントナイトあるいはモンモリロナイトとは異なり水中で膨潤しないので、乾燥状態においても水中においてもカオリンの密度としては 2.6 g/cm^3 なる値を用いた。また本実験にはすべて同一ロットのカオリンを用いた。

コンドロイチン硫酸ナトリウムは C 型を用いた。これはサメの軟骨より抽出されたムコ多糖であり、一種の高分子電解質である。本品は科研薬化工株式会社より提供された Na 型であり、分子量は約 4 万といわれている。これを Na^+ 塩のまま、あるいはイオン交換によって Ca^{2+} 塩として実験に用いた。なお本報では簡略化のためにコンドロイチン硫酸イオンを Ch. で、 Ca^{2+} 塩を Ch.-Ca で、 Na^+ 塩を Ch.-Na で表わすことにする。Ch. の濃度は 2 糖単位を 1 モルとする残基モル濃度で表わす。

その他の試薬は特級を用いた。水は蒸留後イオン交換樹脂を通したものである。Ch. の対イオン交換に際しては強酸性カチオン交換樹脂 Amberlite IR-120 を用いた。

2-2. 装置 カオリンの水中における平均粒径 d_m は、島津製作所製自動粒度測定器 SA-II 型を用い、室温 ($18^\circ\text{--}23^\circ$) で測定した。この装置はいわゆる沈降天秤である。分散媒としては、純水、Ch.-Na または Ch.-Ca 水溶液、単純塩水溶液、あるいはこれらを混合した水溶液を用いた。試料懸濁液のカオリン濃度は本報の実験ではすべて 1% とした。平均粒径 d_m は、粒径の分布が対数正規分布をしているとして累積値が 50% の値より求めた。⁶⁾ 同一ロットのカオリンに対する再現性は良好で、 d_m の値は $\pm 6\%$ 以内で一致した。単純塩濃度の高い媒質の場合には誤差は上記の値より大となり、 d_m の値は $\pm 12\%$ 以内で一致した。この程度の誤差は装置の操作上やむをえない値である。なお、カオリンのロットがことなると平均粒径の値はことなる場合もあるが、添加物による d_m の変化の傾向は本報に述べたのと同様になることは確かめた。

なお、 d_m を測定する際に考慮しなければならない懸濁液中の凝集体の密度は一次粒子の密度より小になっていると考えられるが、この値の評価はおこなわないで、本報では近似的に凝集体の密度は 1 次粒子の密度に等しいと仮定して計算をすすめることにする。この仮定によっても近似的には妥当な値のえられることはすでに指摘されている。^{7a)} これは沈降天秤で測定する沈降速度は懸濁粒子の半径の 2 乗に比例するが、粒子と媒質の比重差には 1 乗でしか比例しないからである。なお、酸化アルミニウム懸濁液におけるカルボキシメチルセルロースナトリウム (Na-CMC) の分散作用の研究から、2 次粒子 (凝集粒子) の内部の空隙率は Na-CMC の濃度にかかわらずほぼ一定である^{7b)} という結果がえられている。この結果から類推しても、懸濁粒子の密度は d_m にかかわらず一定であるとする仮定は、定性的には妥当な結果を与えようと考えられることができる。

カオリン粒子の電荷の符号と電気泳動速度は三田村理研工業 (株) 製顕微鏡電気泳動装置を用いて求めた。同一媒質中でもカオリン粒子によって泳動速度がことなり、また粒子の大きい場合には水平運動だけでなく沈む傾向もみられるために、これらの測定結果からカオリンのゼータ電位は計算せず、約 20 個の粒子についての測定値を平均してえられる泳動速度と泳動方向をもとにして考察を加えた。⁸⁾ 測定時の印加電圧は 200 V であり、電位勾配は約 5.2 V/cm である。

2-3. 試料溶液 Ch. および単純塩の両者の混合水溶液を媒質とする場合には、先に Ch. 水溶液 380 ml へカオリン 4 g を加え、ついで単純塩水溶液 20 ml を加えて全量を 400 ml とした。混合順序によって d_m に差異のみられることについては 3-1 で述べる。なお、ヨウ化銀ゾルの凝集・状態に対してポリビニルアルコールの添加方法が影響することについては既に多くの研究がなされている。⁹⁾

pH 測定に際しては、カオリン分散系を調製後 1 夜放置し、上澄液の pH を東亜電波製 HM-5A 型 pH 計で測定した。

Ch. は Dische のカルバゾール硫酸改良法で定量した。¹⁰⁾

6) T. Allen, "Particle Size Measurement," Chapman and Hall, London, 1968, Chap. 7, p. 92.

7) a) 北原文雄, 渡辺 昌編, "界面電気現象, 基礎, 測定, 応用," 共立出版, 東京, 1972, p. 264; b) 中垣正幸, 砂田久一, 谷口光夫, 中村康彦, 薬誌, **88**, 1375 (1968).

8) 北原文雄, 渡辺 昌編, "界面電気現象, 基礎, 測定, 応用," 共立出版, 東京, 1972, p. 188.

9) G.J. Fleer, J. Lyklema, *J. Colloid and Interface Sci.*, **46**, 1 (1974); **55**, 228 (1976).

10) a) 別冊蛋白質, 核酸, 酵素, "生化学実験法 XI, 糖質定量法," 共立出版, 東京, 1968, p. 20. b) 化学の領域増刊 96 号, "ムコ多糖実験法 [I]," 南江堂, 東京, 1972. p. 108.

2-4. Ca^{2+} , Cl^- のカオリンに対する吸着量の測定 カオリンに対する Ca^{2+} の吸着量の測定に際しては、媒質 30 ml_l に対してカオリン 5 g を分散させた懸濁液を調製した。カオリンの体積分率 ϕ に換算すると 0.06 になる。この懸濁液の媒質が水の時の pH は約 3.6 となった。これよりアルカリ性側の pH は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いて調製した。またこれより酸性側の pH をもつ懸濁液は調製しなかった。試料懸濁液中の Ca^{2+} は CaCl_2 あるいは $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として与えた。懸濁液を調製後一夜放置して平衡に達しさせたのちに、上澄液を EDTA によるキレート滴定法で定量して Ca^{2+} の濃度を求め、これより吸着量を算出した。

カオリンに対する Cl^- の吸着量の測定に際しては、20 g のカオリンを 30 ml の媒質に分散させた。カオリンの体積分率 ϕ に換算すると 0.204 となる。一夜放置して平衡に達しさせたのち、上澄液の Cl^- を AgNO_3 による沈殿法滴定によって定量し、これより吸着量を算出した。なお Cl^- は NaCl あるいは CaCl_2 として懸濁液に与えた。

結 果

3-1. 平均粒径の経時変化と懸濁液調製法の影響

コロイド粒子上に吸着した高分子が安定したコンホメーションをとるまでには長時間を要することが知られている。¹¹⁾ このコンホメーションに依存して懸濁粒子の分散性あるいは凝集性に差異があらわれるものと考えられるので本報ではまず平均粒径 d_m の経時変化を調べた。その結果の一部が Fig. 1 に示してある。Fig. 1 によれば約 24 時間経過すればいずれの場合にも d_m が一定になることがわかる。そこで、以後の実験においては溶液調製後一昼夜放置したのちに沈降天秤で d_m の値を測定することにする。

Fig. 1. Relationship between Mean Diameter, d_m , of Kaolin Particles and Time, t , after Preparing Sample Suspensions

Component:

- , kaolin 1%; ●, kaolin 1% and NaCl 0.1 N;
- , kaolin 1% and Ch.-Ca 7.6×10^{-4} mM,
- , kaolin 1% and Ch.-Na 7.9×10^{-4} mM.

Fig. 2. The Effect of the Order of Mixing of the Components on the Mean Diameter, d_m , of Kaolin Particles as a Function of the Root of Ionic Strength, $\sqrt{J}$, of the Medium

- , Ch.-Na 2.4×10^{-4} mM and NaCl;
- , NaCl and Ch.-Na 2.4×10^{-4} mM;
- ▲, Ch.-Ca 2.3×10^{-4} mM and CaCl_2 ;
- △, CaCl_2 and Ch.-Ca 2.3×10^{-4} mM.

また Fig. 2 は Ch.-Na と NaCl, あるいは Ch.-Ca と CaCl_2 の混合順序の影響をみた図である。たとえば —●— の結果は、一定濃度 (2.4×10^{-4} mM) の Ch.-Na を先に、種々の濃度の NaCl を後に加えた時にみられる d_m の値をイオン強度の平方根 $\sqrt{J}$ の関数として表わしたものであり、…○… は上と混合順序を逆にした時の変化である。また —▲— と …△… は Ca 塩について同様の变化を調べた結果である。これらの結果よりまず Ch. を、ついで単純塩を加えた方が、この逆の順序の場合より d_m が小さくなることがわかった。したがって Ch. の分散作用が顕著となるように、以後の研究においては先に Ch. を加えた系で測定をおこなうことにする。

11) R.R. Strowberg, D.J. Tutas, E. Passaglia, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3955 (1965).

Fig. 3. Relationship between the Mean Diameter, d_m , and the Root of the Ionic Strength, $\sqrt{J}$

kaolin 1g/100ml-medium:
○, NaCl; ●, CaCl₂.

CaCl₂ が共存する場合のカオリンの平均粒径 d_m を, Fig. 4 には Ch. 濃度の関数として, Fig. 5 にはイオン強度の平方根 $\sqrt{J}$ の関数として示した.

Fig. 4 の白丸印 (○印) は電解質が共存しない場合を示すが, この時には Ch. 濃度とともに d_m が単調に低下してくるのがみられる. すなわち, Ch.-Na も Ch.-Ca もともに分散剤として作用していることがわかる. これはカオリンに対してポリアクリルアミドが凝集剤として作用すること,^{3,4)} リグニンスルホン酸ナトリウムは添加

3-2. 単純塩添加による粒径の変化

Fig. 3 は NaCl あるいは CaCl₂ を添加した系の d_m の変化である. 電解質濃度 0 で, すなわち純水中に分散させた時には d_m は 27 μm であるが, 電解質濃度の増加とともに d_m は低下し, さらに濃度が高くなると電解質の凝集作用のために d_m が増加する傾向がみられる. また Fig. 3 に示した全領域にわたって同じイオン強度で比較すれば誤差の範囲をこえて NaCl 添加の方が CaCl₂ 添加よりも d_m が小になることがみられる. これは後に述べるように Ca²⁺ がカオリンに吸着しやすいためと考えられる.

なお, 典型的な分散剤であるヘキサメタリン酸ナトリウム [NaPO₃]₆ の 0.1—0.3% 水溶液中では d_m は 5 μm となり, またアニオン性界面活性剤である硫酸ドデシルナトリウム水溶液中でも濃度 10—15 mM で d_m は約 5 μm にまで低下するのに比べ, NaCl や CaCl₂ の分散作用は弱いことがわかる.

3-3. コンドロイチン硫酸イオン, およびこれと共存する単純塩の効果

Ch.-Na と NaCl が共存する場合, あるいは Ch.-Ca と

Fig. 4. Relationship between the Mean Diameter, d_m , and the Concentration of Chondroitin Sulfate

(A) Ch.-Na and NaCl: $\sqrt{J}=0$ (○), 0.05(△), 0.10(□), 0.22(●), 0.32(▲), and 0.71(■).
(B) Ch.-Ca and CaCl₂: $\sqrt{J}=0$ (○), 0.05(△), 0.10(□), 0.22(●), 0.39(▲), and 0.78(■).

Fig. 5. Relationship between the Mean Diameter, d_m , and the Root of the Ionic Strength, $\sqrt{J}$

(A) Ch.-Na and NaCl: concentration of Ch.-Na $\times 10^4$ (mm) = 0 (○), 0.24 (△), 0.79 (□), 1.6 (●), 2.4 (▲), 7.9 (■), and 24.0 (●).
 (B) Ch.-Ca and CaCl₂: concentration of Ch.-Ca $\times 10^4$ (mm) = 0 (○), 0.76 (△), 2.3 (□), 7.6 (●), and 23.0 (▲).

塩濃度によって凝集剤としても分散剤としても作用すること,⁵⁾あるいはポリビニルピロリドンが低濃度においては凝集剤として、高濃度においては分散剤として作用する¹²⁾のとは対照的な結果である。

添加電解質濃度あるいはイオン強度の低い場合には d_m に対して Ch. 濃度の影響が顕著にあらわれるが (たとえば Fig. 5 のたて軸上の各点, あるいは Fig. 4. の○印, △印), イオン強度が大となると Ch. の分散剤としての効果は弱まり, d_m の Ch. 濃度依存性が小となってくるのが, Fig. 4, 5 よりわかる. NaCl と Ch.-Na が共存する場合 (Fig. 4-A, Fig. 5-A) にはいずれの NaCl 濃度およびいずれの Ch.-Na 濃度であっても, Ch. 無添加の場合よりも添加した場合の方が d_m は小になっている. しかし CaCl₂ と Ch.-Ca が共存する場合 (Fig. 4-B, Fig. 5-B) にはいずれの CaCl₂ 濃度においても d_m は一旦 Ch. 濃度とともに低下するが, CaCl₂ 濃度の高い場合には Ch.-Ca 濃度が高くなるとかえって Ch. 濃度とともに d_m の増加する傾向もうかがえる. その結果, Fig. 5-B の左側にみられるように, Ch.-Ca 濃度によらず d_m は $20.0 \pm 1.5 \mu\text{m}$ 程度の値をもつようになってくる. しかし, この場合にもこれらの値は純水中における d_m の値 (Fig. 5-B のたて軸上の○印) よりは小である.

3-4. pH による粒子径の変化

Fig. 6. はイオン強度 J が一定 ($J=0.1$) になるように NaCl と NaOH (または HCl), あるいは CaCl₂ と Ca(OH)₂ (または HCl) を加えて種々の pH を調製し, それぞれに Ch.-Na または Ch.-Ca を一定濃度加えて d_m の変化を調べた結果である. Ca²⁺ を添加した場合には pH とともに d_m は顕著に大となるが, Na⁺ を加えた場合には pH とともに顕著に d_m が低下しているのがみられる. しかし, いずれの場合にも Ch. の濃度とともにわずかながら d_m は小となる傾向がみられる.

3-5. カオリン粒子の電気泳動速度

Table. I は種々の条件下で測定したカオリンの電気泳動速度とカオリン粒子の荷電の符号を示している.

12) 中垣正幸, 嶋林三郎, 山崎昌弘, 日化, 1978. 第6号掲載予定

Fig. 6. Relationship between the Mean Diameter, d_m , of Kaolin Particles and Final pH of the Medium, (pH)_f

Ch.-Ca concentration $\times 10^4$ (mm) = 0 (●), 2.3 (▲) and 7.6 (■)
 Ch.-Na concentration $\times 10^4$ (mm) = 0 (○), 2.9 (△) and 7.9 (□).
 Ionic strength, $I=0.1$ by NaCl and NaOH (or HCl), or CaCl_2 and Ca(OH)_2 (or HCl).

オリン粒子は正に帯電していることを示している。したがってアルカリ性においてはカオリンに対して Ca^{2+} が吸着されると考えられる。

3-6. カオリンに対する Ca^{2+} , OH^- および Cl^- の吸着

前節 3-5 で Ca^{2+} および OH^- イオンのカオリンに対する吸着が考えられることを示した。そこで本節ではこれらのイオンの吸着について述べる。

Fig. 7 は種々の pH で Ca^{2+} の吸着量を調べた結果である。カオリン濃度を 5 g/30 ml-medium と濃厚な系

Table. I の第 1 段はカオリンを純水中に分散させた時の結果であって、媒質の pH は 4.8 となり、電気泳動速度は -11×10^{-3} mm/sec. であってカオリンは負に帯電している。これに Ch.-Na または Ch.-Ca を添加すると第 2 段に示すように液性は変化しないが、泳動速度は負の方向にわずかに大となる傾向がみられ、カオリンに対して Ch. が吸着して負の電荷が増したものと考えられる。また、第 3 段に示すように NaCl または CaCl_2 を 0.1N 添加すると泳動速度が低下するのはイオン強度の増加による遮蔽効果のためである。特に CaCl_2 の場合には後に述べるように Ca^{2+} の吸着の効果も影響していると考えられる。第 4 段はこれに Ch. も共存する場合であるが泳動速度は上の場合とほとんど変わらない。これは全電解質濃度を 0.1N に保ち、かつ酸性 (pH 2.0) に調製した第 6 段の結果についてもいえることである。しかし第 5 段に示すように、電解質濃度を他の場合と同様 0.1N に保ち、かつアルカリ性 (pH 12.5) にした場合には泳動速度と電荷の符号に変化がみられる。すなわち、NaCl と NaOH を用いた時には泳動速度は -20×10^{-3} mm/sec. と負の方向に大となり、負荷電の増加、したがって OH^- イオンの吸着が考えられる。一方、 CaCl_2 と Ca(OH)_2 を用いた時には上に述べた他の場合と異なり、泳動速度は $+6 \times 10^{-3}$ mm/sec. となり、この場合に限りカ

TABLE I. Charge and Velocity of Kaolin Particles in Aqueous Medium

	Conc. of Ch.-Na or Ch.-Ca $\times 10^4$ (mm)	Added electrolyte (0.1 N)	pH of medium	Charge of kaolin particles	Velocity $\times 10^3$ (mm/sec.)
1			4.8	—	-11
2	-Na, 2.4		4.8	—	-13
	-Ca, 2.4		4.8	—	-14
3		NaCl	4.5	—	-5
		CaCl_2	4.5	—	-1
4	-Na, 2.4	NaCl	4.5	—	-5
	-Ca, 2.3	CaCl_2	4.5	—	-1
5		NaCl+NaOH	12.5	—	-20
		$\text{CaCl}_2 + \text{Ca(OH)}_2$	12.5	+	+6
6		NaCl+HCl	2.0	—	-5
		$\text{CaCl}_2 + \text{HCl}$	2.0	—	-1

Fig. 7. The Amount of Calcium Ion Bound on the Kaolin Particles as a Function of Free Concentration of Calcium Ion (A), or of Final pH of the Medium (B)

(A) ○, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pH 7.3—pH 12.1, ●, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCl_2 , pH 10.8, ●, CaCl_2 , pH 3.6—pH 3.7
 (B) concentration of kaolin = 5 g/30 ml-medium
 $[\text{CaCl}_2]$ and $[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 20.28$ mm, as a total concentration.

で測定したのは吸着を測定しやすくするためである。Fig. 7-(A) の黒丸印 (●) は CaCl_2 を用いて pH 3.6—3.7 において、●印は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CaCl_2 で pH 10.8 に一定に保ちながら、○印は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみを用いて pH 7.3—12.1 の範囲にわたって、吸着量を測定した結果を示している。●印の場合は後に述べるように中性塩 CaCl_2 を用いているにもかかわらず酸性側に移行している。一方、○印の場合は添加する $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の量とともに pH は大となる。図より酸性側の●では吸着量は少ないが、○印のようにアルカリ性では吸着量が多くなること、および○印のように pH の増加とともに吸着量が急激に増加することがみられる。

この傾向をさらに顕著に示すのが Fig. 7-(B) である。この場合にも Fig. 7-(A) の場合と同じくカオリン濃度は 5 g/30 ml-medium (カオリンの体積分率 ϕ に換算して 0.06) に一定にし、かつ CaCl_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合比を変化させることによって Ca^{2+} 濃度は一定 (20.28 mm) で pH の異なる媒質を調製し、吸着した Ca^{2+} の添加した全 Ca^{2+} に対する分率と平衡 pH の関係を求めた。図より pH の増加ともなって、特にアルカリ側において、 Ca^{2+} の吸着量が増加するのがみられる。

Fig. 8 は横軸にカオリンを添加する直前の媒質の pH, すなわち $(\text{pH})_i$ をとり、縦軸にはカオリンを媒質に添加後一昼夜経過した時の上澄液の平衡 pH, すなわち $(\text{pH})_f$ をとって相互の関係をみたものである。●, ○は NaCl と NaOH , あるいは HCl を用いてイオン強度 J を 0.1 に一定にたもちながら種々の $(\text{pH})_i$ を調製し、この媒質へカオリンを体積分率 ϕ で 0.204 (20 g-kaolin/30 ml-medium) 加えた時の $(\text{pH})_f$ を示している。●は Ch.-Na , を含まず, ○は Ch.-Na を 1.54 mm 含んでいる系についての結果である。また

Fig. 8. Relationship between Final pH, $(\text{pH})_f$, and Initial pH, $(\text{pH})_i$, or between $-\log[\text{Cl}^-]_i$ and $-\log[\text{Cl}^-]_f$

Ionic strength, $J=0.1$

pH: ●, NaCl and NaOH or HCl , volume fraction of kaolin, $\phi=0.204$.

○, NaCl and NaOH or HCl , concentration of Ch. , $c_p=1.54$ mm, $\phi=0.204$.

×, CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or HCl , $\phi=0.162$.

▲, CaCl_2 and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ or HCl , $c_p=1.54$ mm, $\phi=0.162$.

pCl: ▲, NaCl , $\phi=0.204$, ▲, CaCl_2 , $\phi=0.204$.

○, × は CaCl_2 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ あるいは HCl を用いて $J=0.1$ に保ちながら種々の $(\text{pH})_i$ を調製し, この媒質へカオリンを体積分率 ϕ で 0.162 (15 g-kaolin/30 ml-medium) 加えた時の $(\text{pH})_f$ の変化である. ○は Ch.-Ca を含まず, ×は Ch.-Ca を 1.54 mm 含んでいる.

カオリンを添加することによって上澄液の pH が変化しないならば, すなわち $(\text{pH})_i = (\text{pH})_f$ ならば, Fig. 8 の破線上に実験値はのるはずであるが, 実際には Fig. 8 にみられるように著しくずれている. 図からわかるように, $(\text{pH})_i$ が 3 より 10 までは $(\text{pH})_i$ に無関係に $(\text{pH})_f$ は一定になる. したがってこの現象はカオリンによる一種の緩衝作用といえる. なお, $(\text{pH})_i$ が 11.5—12.5 の範囲で急激に $(\text{pH})_f$ は上昇して $(\text{pH})_i$ が 13 以上では $(\text{pH})_f$ と $(\text{pH})_i$ がほぼ一致する傾向がみられた. これはカオリンによって媒質中の OH^- イオンが吸着されるが, 高い $(\text{pH})_i$ においては吸着容量をこえるために $(\text{pH})_f$ が $(\text{pH})_i$ に漸近するためといえる.

図より, ●と○, ○と×にはほとんど差異はみとめられず, Ch.-Na または Ch.-Ca の共存の有無は pH の変化に大きな影響を与えていないことがわかる. しかし Ca^{2+} が共存する場合 (○, ×) はカオリンの体積分率 ϕ が Na^+ の共存する場合 (●, ●) よりも小さいにもかかわらず平衡 pH, $(\text{pH})_f$ は低くなっており, Ca^{2+} の共存でより多くの OH^- イオンがカオリンに吸着されていることを示している.

上に述べたように OH^- イオンはカオリンに吸着されるので比較のため Cl^- イオンの吸着も調べた. Fig. 8 の右上に示したように, 秤りこんだ Cl^- 濃度 $[\text{Cl}^-]_i$, 平衡時の Cl^- の濃度 $[\text{Cl}^-]_f$ を対数目盛でとって, OH^- イオン濃度の変化と同じく相互の関係を調べた結果が ▲ (NaCl について) と ▲ (CaCl_2 について) で示してある. カオリン濃度はともに $\phi=0.204$ (=20 g-kaolin/30 ml-medium) である. その結果, たとえばカオリンの体積分率 $\phi=0.204$ の分散系においては, OH^- イオン初濃度が 100 mm ($(\text{pH})_i=13$) とすると吸着される OH^- イオンの量は 6×10^{-2} mmol/g-kaolin と計算されるが, Cl^- イオン初濃度が 100 mm の時には吸着される Cl^- イオンの量は 7×10^{-3} mmol/g-kaolin となり, 100 mm の濃度で比較する時には約 1 桁 Cl^- イオンの吸着量が少ないことがわかった. この例にみられるように, OH^- イオンは多量吸着されるが, Cl^- イオンの吸着量はわずかである. したがって Fig. 8 のような表示法を用いる時には, 特に Cl^- イオンについては, 破線からのずれはわずかであった. これは Cl^- イオンを CaCl_2 として供給しても NaCl として供給してもみられることである.

考 察

4-1. 低分子電解質添加の効果

カオリン粒子の面の部分は負に帯電し, 端の部分は正に帯電しているので水中では面と端とが静電引力によって凝集し, いわゆる card-house 構造を形成している.¹³⁾ 中性塩添加によりこの凝集体に作用している静電引力がよわめられるので Fig. 3 に示したように NaCl あるいは CaCl_2 濃度とともに平均粒径 d_m は小となる. すなわち card-house 構造からなる 2 次粒子が崩壊すると考えられる. ヘキサメタリン酸ナトリウムや硫酸ドデシルナトリウムを添加した場合には 3-2 で述べたように分散効果はさらに顕著となる.

OH^- イオンや Cl^- イオンがカオリンに吸着すること, カチオンがあきらかに吸着する CaCl_2 と共存する場合よりも NaCl と共存する場合の方がカオリン粒子の負の方向への電気泳動速度が大であること, あるいは CaCl_2 と共存すればカオリン粒子の電気泳動の方向が負から正に逆転する場合のみられること (Table. I), およびリン酸イオンはカオリン粒子の端に存在する Al^{3+} イオンと結合すると考えられている¹⁴⁾ ことなどより, 添加電解質のうち特にアニオンがカオリンの正電荷サイトに結合し, その結果相対的に増加するカオリンの負電荷の静電反発によって card-house 構造が崩壊すると考えられる. その結果 Fig. 3 に示すように電解質濃度とともに平均粒径 d_m が小になるといえる. しかし添加塩が高濃度になるとカオリン粒子の負電荷の遮蔽によって凝集がおこり, d_m の値は塩濃度とともに大となると考えられる. Ca^{2+} の吸着の効果については後に述べる. なお, Table I に示したように, NaCl あるいは CaCl_2 を加えた時にカオリン粒子の電気泳動速度が純水中に比べて遅くなるのは添加電解質によるイオン強度の増加のために, ゼータ電位が低下するためと考えられ, 上に述べたアニオンの選択吸着性とは別問題である.

13) H. van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry," Interscience, New York, 1963, Chap. 7, p. 94.

14) H. van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry," Interscience, New York, 1963, p. 113.

媒質がアルカリ性になって OH^- イオン濃度が増加すると、カオリンの端の部分の電荷が正より負に変化することが知られている。^{3,5)} これは端にある Al^{3+} が OH^- を吸着するためである。その結果、pH の増加とともにカオリンの負電荷は増加し、Table I の第 5 段目、 $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ の系にみられるように電気泳動速度は負方向に著しく大となる。また負電荷の増加にともなって Fig. 6 の $\text{NaOH} + \text{NaCl}$ の系にみられるようにカオリンの平均粒径 d_m は小となっていく。一方、 Ca^{2+} イオンが共存する場合には、Fig. 7 に示したように pH の増加にともなって Ca^{2+} の吸着量も増してくる。これはカオリンの負電荷の増加にともなって媒質中の Ca^{2+} が静電引力によって、あるいはキレート結合的にカオリン表面にひきよせられるためである。その結果、吸着した Ca^{2+} の正荷電量が、吸着した OH^- およびカオリンがもつ負荷電量にまさり、Table I の第 5 段に示すように電気泳動の方向に逆転がみられるようになる。これに似た現象として Al^{3+} の吸着によりカオリンの電荷が逆転することも知られている。³⁾

この吸着した Ca^{2+} は負に荷電しているカオリンの面、あるいは OH^- イオンの吸着によって負に荷電している端の部分に結合し、しかも結合した Ca^{2+} をはさんで隣接するカオリン粒子とも結合するためにカオリンの平均粒径 d_m は大となる。そのため Fig. 6 にみられるように $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を用いて媒質の液性をアルカリ性にする と pH とともに Ca^{2+} の吸着量は増し、これにともなって d_m も増加すると考えられる。この傾向はモンモリロナイトについてもみられ、カルシウム型モンモリロナイトはナトリウム型モンモリロナイトよりも 1 粒子を構成する単位層の数が多く、より凝集した状態であることが知られている。¹⁵⁾

カオリンによって Fig. 8 に示すように pH 緩衝作用がみられた。これと同様な緩衝作用は酸性白土についても知られている。¹⁶⁾ この緩衝作用は、カオリンの端にある Al^{3+} に対する OH^- の吸着、およびカオリンのシラノール性 OH に対する OH^- の吸着によると考えられる。すなわちカオリン骨格を R とすると、

なる平衡が OH^- イオン濃度とともに右側へ移行し、これによって pH が低下して緩衝作用がみられると考えられる。(pH)_i が著しく大なる場合、あるいは著しく小なる場合には緩衝能の限界をこえるためにカオリンはもはや緩衝作用を示すことができなくなる。

Fig. 8 によれば、3-6 で述べたように Ca^{2+} の共存によって Na^+ と共存する時よりも平衡時の pH, (pH)_i が低いことがわかる。これは Ca^{2+} がカオリン表面に吸着して相対的に正電荷が増すために OH^- の吸着量も増し、式 (1), (2) の平衡がより右側へ進むためと考えられる。なお、Ch. イオンの共存は、ほとんど (pH)_f に影響を与えず、ただ d_m にも影響することが Figs. 4, 6, 8 よりわかる。

4-2. コンドロイチン硫酸イオンによる分散作用

Fig. 4 にみられるように Ch. を添加すると d_m は小となり、分散剤として作用していることがわかる。一方、コンドロイチン硫酸塩と構造の似ているデキストラン硫酸塩の添加によって臭化銀ゾルの電気泳動速度が大となるのは硫酸基あるいは OH 基でゾルに吸着するためであるとされている。¹⁷⁾ これと同様、Ch. もカオリンに吸着してカオリンの分散性をたかめるものと考えられる。この Ch. の吸着が平衡に達するには長時間を要するため、あるいは吸着がほとんど不可逆的におこるために、Fig. 2 に示したように混合の順序が d_m に影響すると考えられる。

Ch. はアニオンであるのでカオリンの正電荷の部分、すなわち端にカルボキシル基および硫酸基によって吸着するものと考えられるが、他の極性基たとえば OH 基の吸着への関与については現時点ではあきらかでない。Ch. の吸着の結果、カオリンの負の荷電量が増すので、Table I の第 2 段にみられるように負の方向への電気泳動速度が大となる。なお、Table I の第 3 段と第 4 段で泳動速度に差がないのは、添加電解質濃度がたかくて電氣的遮蔽効果の方が顕著にあらわれたためと考えられる。

カオリンに対して Ch. が吸着すれば、カオリン粒子の負の荷電量の増加による静電的反発の効果が生じ、さら

15) H. van Olphen "An Introduction to Clay Colloid Chemistry," Inter science, New York, 1963, p. 95.

16) 中垣正幸, 嶋林三郎, 金子英雄, 薬誌, 94, 1081 (1974).

17) A.D. Lindsay, E. Matijević, J. P. Kratochvil, *Colloid and Polymer Sci.*, 254, 421 (1976).

に Ch. の高分子鎖による立体障害の効果も生じるために Ch. の添加量とともにカオリンの分散性がたかまることが、Figs. 4, 5 にみられる。しかし媒質に単純塩が加わると Ch. の高分子鎖は収縮するので、分散剤としての効果が低下してくる。また Ch.-Na と Ch.-Ca とで比較してみると Ch.-Na からの Na^+ の電離度は 41%¹⁸⁾ であるが Ch.-Ca からの Ca^{2+} の電離度はこの値よりも低いこと、および Ca^{2+} はカオリンに結合してカオリンの凝集体をつくりやすいことのために、Ch.-Na+NaCl の系に比べて Ch.-Ca+CaCl₂ の系では分散作用の低いことも Figs. 4, 5 よりうかがえる。

なお、Ch.-Ca が Ca^{2+} と共存する時には、カオリンに吸着した Ca^{2+} をなかだちにしてカオリンの面上でカオリン・ Ca^{2+} ・Ch. の結合が生ずることも考えられるが、¹⁹⁾ このような場合には Ca^{2+} の共存で Ch. の吸着量は増すことになり、これにともなってカオリンの分散性もたかまるはずである。しかし Na^+ の共存の方が Ca^{2+} と共存するよりも分散性のよい結果がえられており (Fig. 2, 4, 5, 6), このような結合の寄与は分散性には重要な影響を及ぼしていないと考えられる。むしろ Ca^{2+} の共存で分散性の悪くなることは、 Ca^{2+} が面に吸着しても Ch. はこの吸着した Ca^{2+} には結合しないで、かえって隣接する他のカオリン粒子の面がこの Ca^{2+} に結合することを示している。なお、Fig. 6 にみられるようにすべての pH 範囲にわたって Ch. 濃度とともにカオリンの d_m は低下しており、したがっていずれの pH においても Ch. 分散剤として作用していることがわかる。

謝辞 コンドロイチン硫酸ナトリウム試料を提供していただきました科研薬化工株式会社に感謝いたします。一部の測定に協力していただいた山崎昌弘氏、木村 訓氏に感謝いたします。

18) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, 1972, 989.

19) A. Sommerauer, D.L. Sussman, W. Stumm, *Kolloid-Z. Z. für Polymer*, 225, 147 (1968).