カオリン濃厚分散系におよぼすコンドロイチン硫酸ナトリウムと単純塩の添加の効果

嶋林三郎, 中垣正幸

京都大学薬学部¹⁾

The Effect of Sodium Chondroitin Sulfate and/or Simple Salt on the Dispersity of Kaolinite in Concentrated Suspension

SABURO SHIMABAYASHI and MASAYUKI NAKAGAKI

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kyoto University¹⁾

(Received November 21, 1977)

Sedimentation volume (V_2/V_1), yield value (F), and differential viscosity (df/dg), obtained from the flow curve, were studied by changing the concentration of sodium chondroitin sulfate (Ch-Na) and/or simple salt in the concentrated system of aqueous kaolinite suspension. The above parameters decreased with increasing concentration of Ch-Na or simple salt by breaking the card-house structure of kaolinite (dispersing effect), but these parameters increased in the region of a high concentration of simple salt, showing aggregation between faces and/or edges of kaolinite by electrostatic shielding effect of the added salt. On the other hand, relative viscosity (η_{rel}) decreased with the concentration of simple salt or Ch-Na because the hydrodynamic radius of secondary particle became smaller with the concentration of addend, and the structure of secondary particle was more compact than card-house structure at high concentrations of simple salt. The mean diameter (d_m) of secondary particles, measured by the sedimentation balance in a dilute suspension, also decreased with the concentration of addend, as did F , df/dg , and V_2/V_1 . It was concluded that the dispersing effect corresponds to making small particles in dilute suspension and to breaking the card-house structure in the concentrated suspension. The effective dispersing concentration of Ch-Na increased with the concentration of kaolinite because dispersing effect appears owing to its adsorption onto kaolinite but, in the case of simple salt, the concentration dependence was small because the ionic strength of the medium is effective for dispersing kaolinite particles by shielding the electrostatic attractive force between the face and edge of kaolinite particles.

Keywords—kaolinite; sodium chondroitinsulfate; concentrated suspension; dispersing effect; flow curve of kaolinite suspension; thixotropic flow; secondary particle

緒 言

水を分散媒とするカオリンの分散系中では、カオリン粒子はその面がもつ負電荷と端がもつ正電荷による静電引力によって、かさ高い2次粒子を形成しているといわれている。²⁾

ここへ塩化ナトリウム、塩化カルシウムのような単純塩を添加すると添加量の低い時には面と端の間の静電引力が遮蔽されて2次粒子が部分的に崩壊して平均粒径が小となること、添加量の高い時には逆に電解質による凝集作用のために平均粒径が大となること、コンドロイチン硫酸が共存するとカオリンに対する分散作用によって平均粒径が小になること等については前報³⁾で報告した。本報はカオリンの濃厚分散系にこれらの電解質あるいはコンドロイチン硫酸を添加した時にみられる現象を前報³⁾に述べた希薄分散系の場合と比較するのを目的とする。

本報においては濃厚分散系の性質を主に流動の特性によって調べる。ここで取り扱うコンドロイチン硫酸ナトリウムの濃厚水溶液の場合にも、またこれにカオリンを分散させた分散系においても、みかけの粘度は一定とは

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

2) a) H. van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry," Interscience, New York, 1963, p. 109;

b) 須藤俊男, "粘土鉱物学," 岩波書店, 東京, 1974, p. 245.

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

らず異常粘性が認められる。高分子濃厚水溶液の場合にはみかけ粘度はずり応力に対応して定まり、かつ再現性があるが時間依存性はほとんど示さない非ニュートン流動であるが、⁴⁻⁶⁾ カオリン濃厚分散系では流動曲線にヒステリシスのみられるチキソトロピー的な流動を示すことについても本報で述べる。

更に、本報ではこの流動曲線をもとにして降伏値、微分粘度を求め、別の測定より求まる沈降体積、希薄分散系より得られた結果⁹⁾をもとにしてカオリンの分散状態に考察を加え濃厚分散系と希薄分散系の比較、2次粒子の大きさの変化などによって述べる。

実 験

1. 試料 カオリンは和光純薬 K.K. より購入した“カオリン”であって前報³⁾ で用いたのと同じロットの試料である。本報においてはカオリンの密度は 2.6 g/cm^3 として計算した。島津製作所製粉体比表面積測定装置 SS-100 型でカオリンの乾燥状態における比表面積を求め、これを球に換算すると平均粒径は $2 \mu\text{m}$ となった。なお、カオリン粘土を構成する主成分はカオリナイトであり、従って本報でも“カオリナイト”なる語を使うべきであるが、第9改正日本薬局方には“カオリン”として収載されているので本報ではこの例にならい“カオリン”なる語を用いる。

コンドロイチン硫酸ナトリウム (Ch.-Na と略記する) も前報³⁾ と同一の試料である。これは科研薬化工株式会社より提供された試料であり、分子量は 4×10^4 といわれている。なお、Ch.-Na 水溶液の粘度は 2% 以下の濃度であればずり速度に依存しないことはたしかめた。

単純塩は試薬特級を用いた。

2. 装置と測定 粘度は Couette 型回転粘度計の一種である島津製作所ユニバーサルレオメーター UR-1 M 型を用いて、ずり応力 f とずり速度 g の関係より求めた。みかけの粘度は f/g ($=\eta_{\text{app}}$ とする) より、微分粘度は df/dg より求まる。温度は $30^\circ (\pm 0.5^\circ)$ に一定とした。なお、本装置は水溶性高分子の濃厚溶液の非ニュートン粘性を測定した時と同一の装置である。⁴⁻⁶⁾

測定に際しては一旦低ずり速度より高ずり速度へ粘度計の回転速度をあげたのち、高ずり速度より低ずり速度へむかって g と f の関係を求めた。この方法によれば実験の再現性は良好であり、測定結果は $\pm 3-5\%$ で一致する。この程度の誤差は装置の機能上やむをえない値である。

沈降体積は試験管中の沈積層の高さより求めた。平衡に達するのに 5—7 日を要する。

結 果

1. カオリンの体積分率とみかけ粘度の関係

Fig. 1 は横軸にカオリンの体積分率 ϕ をとり、たて軸にはみかけ粘度 η_{app} をとって相互の関係をみた図である。● はずり速度が $g=983 \text{ sec}^{-1}$ における η_{app} を、○ はずり速度が $g=1966 \text{ sec}^{-1}$ における η_{app} を示している。 ϕ が 0.05 程度までは両者の値は一致し、ずり速度 g に対する依存性はみられないが、これ以上の ϕ になると η_{app} は g に対して依存性を示していることがわかる。また破線 (...) は次式 (1) で表わされる Brinkman の関係式⁷⁾をあらわしたものである。

$$\eta = \eta_0 (1 - \phi)^{-2.5} \quad (1)$$

ここで η_0 は媒質の粘度、 η は懸濁液の粘度 (この値が Fig. 1 のたて軸の値として示してある)、 ϕ は懸濁物質の体積分率をあらわしている。式 (1) は低濃度においては Einstein の粘度式に一致する。Fig. 1 より ϕ の高い側では式 (1) によって表わされる理論値よりいちぢるしく粘度 η_{app} がたかくなることがわかる。⊗ は後に述べる微分粘度 df/dg の ϕ 依存性を示している。この場合にも df/dg は ϕ と共に急激に大となるので、 ϕ とともに破線からのずれがいちぢるしくなってくる。

このように ϕ とともに粘度が急激に大となるのはカオリン粒子間で card-house 構造のかさ高い 2 次粒子が形成されるためと考えられる。かさ高い構造をもった 2 次粒子が形成される分散系の粘度は、一次粒子の体積分率 ϕ から予測されるよりも著しく大となることは、たとえば炭酸カルシウムについても知られている。⁸⁾

4) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, **91**, 718 (1970).

5) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, **92**, 508 (1971).

6) 中垣正幸, 嶋林三郎, 日化, **1972**, 2403.

7) H.C. Brinkman, *J. Chem. Phys.*, **20**, 571 (1952).

8) F. Rowland, R. Bulas, E. Rothstein, F. R. Eirich, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, No. 9, 46 (1965).

Fig. 1. Relationship between Volume Fraction of Kaolinite, ϕ , and Apparent Viscosity, η_{app} , or Differential Viscosity, df/dg . $T=30^\circ$

●, η_{app} , $g=983 \text{ s}^{-1}$;
 ●, η_{app} , $g=1966 \text{ s}^{-1}$;
 ⊗, df/dg ;
 ----, theoretical curve for $\eta = \eta_0(1-\phi)^{-2.5}$

い範囲にわたってなりたち、塑性流動として取り扱えることがわかる。 g と f の関係を示す曲線を、破線のように、 $g \rightarrow 0$ に補外することによって降伏値を F 求めることができる。この降伏値 F は分散質の体積分率の 2 乗 ϕ^2 に比例する場合もあるが、^{9),10)} 本報の場合には Fig. 2-(b) に示すように $\log \phi$ と $\log F$ は傾斜が 3.7 の直線関係を示し、 F は $\phi^{3.7}$ に比例していることがわかった。

また Fig. 2-(a) の直線部分の傾斜より求まる微分粘度 df/dg は ϕ と共に増加していることがわかる。Fig. 1 にはみかけ粘度 η_{app} ($=f/g$) をあらわしたが、Fig. 2-(a) の直線部分より求まる微分粘度も ⊗ 印で Fig. 1 に示しておいた。この微分粘度は対応する ϕ におけるみかけ粘度 η_{app} より小である。

Fig. 2-a). Relationship between Shear Stress, f , and Velocity Gradient, g , in aqueous Medium

The parameter is volume fraction of kaolinite, ϕ .
 Volume fraction of kaolinite, ϕ :

(1) 0.037 (2) 0.088 (3) 0.114 (4) 0.162 (5) 0.204

No simple salt is added to these suspensions.

-b) Relationship between Volume Fraction, ϕ , and Yield Value, F

Fig. 3. Relationship between Shear Stress, f , and Velocity Gradient, g

The parameter is the concentration of chondroitin sulfate. Volume fraction of kaolinite is constant ($\phi = 0.204$)

Concentration of sodium chondroitin sulfate (g/100 cm³): (1) 0 (2) 1.68×10^{-4} (3) 1.68×10^{-3} (4) 8.4×10^{-3} (5) 1.68×10^{-2} (6) 5.60×10^{-2} (7) 8.4×10^{-2} (8) 1.68×10^{-1} (9) 4.2×10^{-1}

No simple salt is added to these suspensions.

9) B.A. Firth, R.J. Hunter, *J. Colloid and Interface Sci.*, **57**, 248 (1976).

10) W.I. Higuchi, R.G. Stehle, *J. Pharm. Sci.*, **54**, 265 (1965).

Fig. 3 はカオリナイトの体積分率 ϕ を 0.204 (カオリナイト 20 g/媒質 30 ml) に一定にして媒質に添加した Ch.-Na の濃度をかえて測定した流動曲線である。この分散質濃度 ($\phi=0.204$) は Fig. 2-(a) の曲線 (5) に対応している。Fig. 2-(a) の場合と同様にそれぞれの結果はヒステリシスループを描くが、図の簡単化のために下降曲線のみを示した。なおこのヒステリシスループの大きさは Ch.-Na の添加量とともに、すなわち曲線の番号の順に小さくなる結果がえられた。また Ch.-Na の添加量とともに降伏値 F が低下してくるのが Fig. 3 よりわかる。直線部分から求まる微分粘度 (df/dg) は曲線 (1) から曲線 (7) まではほぼ一定であるが、曲線 (8), (9) ではこれらの値よりも増加している。これは、添加した Ch.-Na の濃度が高いので、これにともなって Ch.-Na 水溶液中におけるカオリン懸濁液の粘度も増加しているためである。またこの時にはカオリンの分散剤である Ch.-Na が十分量加えてあるためにカオリンは十分に分散し、カオリン粒子間の構造はほとんど破壊されるので流動曲線は原点 ($f=0, g=0$) を通るようになる。

一方、カオリンの体積分率 ϕ を 0.204 に一定にして種々の濃度の NaCl あるいは CaCl_2 を添加した場合の流動曲線も調べた。その結果、NaCl の場合にも CaCl_2 の場合にもこれらの塩が低濃度であれば塩濃度とともに降伏値 F は低下するが、塩濃度が高くなると塩濃度とともに降伏値 F が増大することがわかった。塩濃度の増加にともなって F の低下する領域では塩濃度とともにヒステリシスループも小さくなるが、さらに添加して塩濃度とともに F の増加する領域では塩濃度とともにヒステリシスループも大となる傾向がみられた。これらの流動曲線の図は本報では省略したが、流動曲線よりえられる降伏値 F および微分粘度 df/dg を媒質の粘度で除して得られる相対粘度 η_{rel} の塩濃度に対する依存性は Fig. 5 に示してある。これについてはさらに次節で述べる。

3. 降伏値、微分粘度および沈降体積におよぼす添加物濃度の影響

カオリンの体積分率を $\phi=0.204$ に一定にたもって媒質の Ch.-Na の濃度を变化させてえられる降伏値 F (◎), 微分粘度 df/dg (⊗), およびこれの媒質に対する相対粘度 η_{rel} (●), 水中で沈積層を構成しているカオリンのみかけ体積 V_2 のカオリンの実体積 V_1 に対する比率であらわした沈降体積 V_2/V_1 (○) を、添加した Ch.-Na の濃度 C_p ($\text{g}/100\text{cm}^3$) の関数としてあらわしたのが Fig. 4 である。図中、 F_0 および $(V_2/V_1)_0$ としてあらわしたのは $C_p=0$ の時の降伏値および沈降体積の値である。

図より、 F , V_2/V_1 , η_{rel} が C_p とともに低下するのがみられる。これは Ch.-Na の添加濃度とともにカオリン粒子間に形成されている構造が崩壊していくためと考えられる。ことに降伏値 F は Ch.-Na 濃度とともに低下して $C_p=0.17$ ($\text{g}/100\text{cm}^3$) 付近で 0 となるのがわかる。したがって、これよりも低濃度の Ch.-Na が共存する領域では 2 次粒子間の結合あるいはゲル構造が形成されていると考えられる。しかしこの粒子間のゲル構造は C_p とともに弱まり C_p が $0.17\text{ g}/100\text{ cm}^3$ にまでたかまるとゲル構造はほとんど崩壊するので降伏値 F が 0 になると

Fig. 4. Relationship between the Concentration of Chondroitin Sulfate C_p , Yield Value, F , Sedimentation Volume, V_2/V_1 , Differential Viscosity, df/dg , and Relative Viscosity, η_{rel}

The medium is aqueous solution of sodium chondroitin sulfate without added salt.

$\phi=0.204$, $T=30^\circ$;

◎, yield value, F ;

○, sedimentation volume, V_2/V_1 .

⊗, df/dg ●, η_{rel} .

Fig. 5. Relationship between Salt Concentration, $[\text{CaCl}_2]$ or $[\text{NaCl}]$, Yield Value, F , Sedimentation Volume, V_2/V_1 , and Relative Viscosity, η_{rel}

Fig. 6. Relationship between Concentration of Sodium Chondroitin Sulfate, C_p , and Yield Value, F , or Relative Yield Value, F/F_0

The parameters are volume fraction of kaolinite, ϕ , and the concentration of added salt. (A): F vs. c_p (B): F/F_0 vs. c_p
 ●, water, $\phi=0.204$; △, NaCl 0.05N, $\phi=0.204$;
 ○, NaCl 0.5N, $\phi=0.204$ ⊗, CaCl₂ 0.5N, $\phi=0.204$;
 ●, CaCl₂ 0.5N, $\phi=0.162$.

変化を C_p の関数として示した図である。

Fig. 6-(A) には、NaCl 濃度を 0N (●), 0.05N (△), 0.5N (○) に一定に保った時の C_p による F の変化が示してある。ここで ϕ は 0.204 に一定である。 C_p の低い領域においては F は電解質濃度とともに低下しているが、 C_p の大なる領域ではこの関係が逆転して添加電解質濃度の高い方が F の値は大となる傾向のあるのがみられる。また F が 0 となる C_p の値は電解質濃度とともに増大しているのがみられる。⊗印は CaCl₂ を 0.5N 添加した場合であるが、図に示したいずれの NaCl 濃度の場合よりも F の値は大きく、かつ $F=0$ となる C_p の値も大となる。●印は $\phi=0.162$ とした時に CaCl₂ を 0.5N 添加した場合であるが、 ϕ が小であるので他に比べて F の値も小さい。

$C_p=0$ の時の降伏値 F_0 に対する相対降伏値 F/F_0 の C_p による低下は、電解質濃度が高いほどおこなれていることが Fig. 6-(B) よりわかる。また CaCl₂ が 0.5N 共存する場合 (⊗) には NaCl が 0.5N 共存する場合 (○) よりもさらに C_p による F/F_0 の低下がおこなれていることがわかる。Fig. 5 よりわかるようにこれらの電解質濃度は添加塩が分散効果を示す領域にあるので、電解質のカオリンに対する直接の作用よりもむしろ電解質の共存によって添加した Ch.-Na の高分子鎖が収縮して Ch.-Na の分散作用が弱められたためと考える方が妥当である。

Fig. 7 は種々の添加電解質濃度における沈降体積 V_2/V_1 を C_p の関数として示したものである。添加した電解質濃度が高い程 C_p の増加による V_2/V_1 の低下する割合が小になるのがみられる。また CaCl₂ を 0.5N 添加した場合 (⊗) には NaCl を 0.5N 添加した場合 (△) よりもさらに C_p による低下の割合が小となっている。添加電解質の共存によってカオリンに対する Ch.-Na の分散作用のよわる傾向は、Fig. 7 の沈降体積 V_2/V_1 の変化にも、Fig. 6 の降伏値 F の変化にもみられる。

4. 媒質の pH および添加電解質の影響

Fig. 8 には、カオリンの体積分率 $\phi=0.162$ の懸濁液にイオン強度 J を 0.1 とするように CaCl₂ と Ca(OH)₂ を加えて種々の pH を調製し、これに Ch.-Na を加えない場合 (○印) と 7.72×10^{-2} g/100 cm³ の濃度に加えた場合 (●印); あるいは $\phi=0.204$ の懸濁液に $J=0.1$ となるように NaCl と NaOH を加えて種々の pH を調製し、これに Ch.-Na を加えない場合 (□印) と 7.72×10^{-2} g/100 cm³ の濃度になるように加えた場合 (■印) について、降伏値 F , 沈降体積 V_2/V_1 , 微分粘度 df/dg の変化を平衡 pH (final pH) の関数として示した。ここでいう平衡 pH とはカオリン添加後一昼夜経過したのちの懸濁液上澄液の pH であって、媒質調製時の pH とはことなる。これはカオリンへ OH⁻イオンが吸着して pH が変化するためである。³⁾ Fig. 8 によれば F , V_2/V_1 , df/dg の値はいずれの場合にも Ch.-Na を添加した方が添加しない場合に比べて小である。これは Ch.-Na による分散効果のためであり、いかなる pH においてもみられる。

いえる。ここでいうゲル構造の崩壊とはカオリン 2 次粒子間の結合が切れることである。また降伏値 F の低下にともなう、濁懸液の微分粘度より求まる相対粘度 η_{rel} も C_p とともに低下している。これは大きな 2 次粒子からなるかさ高い流動単位が Ch.-Na の添加で崩壊してより小さな 2 次粒子からなる流動単位へ変化するためと考えられる。

Fig. 5 は $\phi=0.204$ のカオリン分散系に CaCl₂ あるいは NaCl を加えた時の F , η_{rel} , V_2/V_1 の変化を調べた図である。添加電解質の濃度の低い領域では添加電解質濃度とともに V_2/V_1 , F が低下して電解質によるカオリン粒子間の構造の崩壊を示唆しているが、³⁾ 電解質の濃度がたかくなると Ch.-Na の場合とはことなり V_2/V_1 , F は再び増加する傾向がみられる。これは添加電解質による凝集作用のためである。³⁾

Fig. 6 は Ch.-Na と電解質が共存する場合の F の

Fig. 7. Relationship between Concentration of Sodium Chondroitin Sulfate, C_p , and Sedimentation Volume, V_2/V_1

The parameter is concentration of added salt.
 $\phi=0.204$, $T=30^\circ$

●, water; △, NaCl 0.05 N; ○, NaCl 0.5 N;
 □, CaCl_2 0.5 N.

Fig. 8. Relationship between Final pH at Equilibrium and Yield Value, F , Sedimentation Volume, V_2/V_1 , or Differential Viscosity, df/dg

$\phi=0.162$, $J=0.1$, $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ or HCl
 ○, $C_p=0$; ●, $C_p=7.72 \times 10^{-2} \text{ g/100 cm}^3$
 $\phi=0.204$, $J=0.1$, $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ or HCl
 □, $C_p=0$; ■, $C_p=7.72 \times 10^{-2} \text{ g/100 cm}^3$

一方、 Ca^{2+} が共存する系では pH の増加とともにこれらのパラメーターの値が増加しておりカオリン粒子の凝集の傾向がみられるが、 Na^+ 共存の系では逆に pH の増加とともにこれらのパラメーターの値は低下してカオリンはさらに分散する傾向がみられる、これは前報⁹⁾に示したように希薄なカオリン分散系におけるカオリンの平均粒径 d_m の pH 依存性が、NaCl 共存系では d_m は pH とともに小になるに比べ、 CaCl_2 共存系では d_m は pH とともに逆に大となることと共通した現象である。したがって Fig. 8 にみられるそれぞれのパラメーターの変化は、 Na^+ 共存系においては OH^- イオンの吸着によってカオリン粒子間の静電反発が増し分散の度が増すためであり、 Ca^{2+} 共存系においては OH^- とともに Ca^{2+} もカオリンの面の部分に吸着し、かつ吸着した Ca^{2+} がカオリンの面と面をつなぎあわせるので粒子間の凝集の度が増すためと考えられる。

考 察

1. カオリン 2 次粒子による構造形成

カオリン濃厚分散系で測定される降伏値 F は、懸濁液中のカオリン 2 次粒子間に作用している凝集力にうちかって、沈積層あるいはゲル構造を流動単位である 2 次粒子にまで崩壊させるに必要なずり面での力である。したがって F は 2 次粒子間の構造の強さあるいは凝集力を表わす量である。

このカオリン粒子間の構造形成または粒子間の構造の崩壊には比較的時間がかかるために流動曲線は Fig. 2 に示したようにヒステリシスループを描くが、高分子濃厚水溶液の場合には構造形成（高分子鎖のからみ合い、あるいは足場構造）、構造の崩壊に要する時間が短いために実験的にはヒステリシスループがみられないといえる⁴⁻⁶⁾

また Fig. 2, 3 の流動曲線（下降曲線）が低ずり応力で直線からはずれているのは、ずり応力が小であるために粒子間の構造が十分に崩壊せず、流動単位となる 2 次粒子の大きさがずり応力 f と共に小となる領域であるためと考えられる。¹¹⁾ したがってずり応力の増加とともに 2 次粒子の大きさは小となり、みかけ粘度あるいは微分粘度は小となる。ずり応力が十分に高い領域においては 2 次粒子間の構造は十分に崩壊しており、そのために 2 次粒子の大きさはもはやずり応力によって変化しないので Fig. 2, 3 にみられるように十分にずり応力の大きい領域では g と f は直線関係にある。なお、Fig. 4, 5 によれば降伏値 F は Ch.-Na または電解質濃度とともに低下しているのがみられる。これは上に述べた 2 次粒子間の結合が添加物によって弱められたため⁹⁾と考えられる。

高濃度の電解質が共存する場合には沈降体積 V_2/V_1 、降伏値 F はともに電解質濃度とともに増加するのが Fig. 5 にみられる。この傾向は、前報⁹⁾で述べたように高濃度の電解質の共存下においては希薄懸濁液中のカオリンの平均粒径 d_m が増大することに⁹⁾対応した現象であって、これらは添加電解質による凝集作用によるものと考えられる。しかし相対粘度 η_{rel} のみは高濃度の電解質の共存でさらに低下する傾向がみられる。この低下は、高濃度の電解質が存在する時には card-house 構造よりもむしろ電解質による静電遮蔽効果によってカオリンの面

11) B.A. Firth, *J. Colloid and Interface Sci.*, **57**, 257, 266 (1976).

と面が結合してさらに密な構造をもつ凝集体 (2 次粒子) が流動単位になるためと考えられる。2 次粒子間に作用する粒子間引力によってゲル構造が形成されるので、分散系を静止させた状態でえられる沈降体積 V_2/V_1 およびこのカオリンによるゲル構造を流動単位にまで崩壊させるための降伏値 F は高濃度領域の電解質濃度とともに大となる。一方、外部から加えたズリ応力 f によって一旦流動単位にまで崩壊したそれぞれの 2 次粒子は card-house 構造とはことなる密な構造であるために、card-house 型構造を粒子内部にもつ 2 次粒子の場合よりもさらに相対粘度 η_{rel} は小になると考えられる。

したがってカオリン濃厚分散系では添加電解質の濃度とともに、① 静止した状態では card-house 型凝集体からなるゲル構造ができているが、② この構造は、ずり応力 f が外部から加わると一部分崩壊して流動単位である独立 2 次粒子にまで分解する。③ 添加電解質濃度の増加とともに分散の度が増して独立 2 次粒子の大きさが小となる。④ さらに濃厚な電解質水溶液中では電解質の凝集作用によりカオリンの面と面の結合が生じて密な構造の 2 次粒子ができ、これが会合するために再び降伏値 F が大となる。⑤ 高濃度の電解質水溶液中では、カオリンの 2 次粒子は密な構造であるので 2 次粒子が占める懸濁液中の体積分率は小となり、降伏値 F 以上のズリ応力 f における微分粘度についての相対粘度 η_{rel} は添加電解質濃度とともにさらに低下すると考えられる。

2. カオリンの希薄分散系と濃厚系の比較

前報³⁾において希薄分散系における Ch.-Na, 電解質, あるいは両者の混合物の添加, または媒質の pH の変化によるカオリンの 2 次粒子の平均粒径 d_m の変化について述べた。この結果と、本報の濃厚分散系で得られる結果を比較するとそれぞれについて対応関係がみとめられる。

希薄分散系における平均粒径 d_m の低下は、濃厚分散系の降伏値 F , 相対粘度 η_{rel} , 沈降体積 V_2/V_1 の低下に対応し、これは Ch.-Na または電解質の添加による分散作用のためである。また高濃度の電解質の添加による d_m の増加は V_2/V_1 , F の増加に対応しており、密な 2 次粒子の形成のために相対粘度 η_{rel} のみが低下することになる。これらの 2 次粒子の形成に影響している添加物濃度を比較してみる。Ch.-Na はカオリンに吸着して分散作用を示すと考えられるので、懸濁液中のカオリン濃度が増せば分散に必要な Ch.-Na の初濃度も増加させねばならない。すなわちカオリンの濃厚な懸濁液の方が希薄な懸濁液よりもはるかに Ch.-Na の初濃度 (仕込み濃度) は大でなければならない。この関係は次の例にもみられる。たとえば前報³⁾に示したように添加電解質のない状態では希薄分散系 (カオリン 1 wt. %) へ Ch.-Na を 5×10^{-5} g/100 ml 添加すると d_m は $5 \mu\text{m}$ にまで低下するがこれ以上の濃度を与えてももはや d_m の値はこれよりは小にならず、カオリンは十分に分散していると考えられる。一方、本報の体積分率 $\phi = 0.204$ のカオリン濃厚分散系で十分に分散したと考えられる条件である $F = 0$ (dyne/cm²) とするためには上に述べた濃度では全く効果はなく、分散媒中の Ch.-Na の初濃度は 0.1 g/100 ml とする必要があることが Fig. 4 よりわかる。分散の程度をあらゆる基準をカオリン希薄系では d_m の値で、カオリン濃厚系では F の値で考察しているので厳密な比較とはいえないが、両者で Ch.-Na の濃度のいちじるしく異なることはわかる。これは次に述べる単純塩の場合とは対照的な結果である。

単純塩を加える場合には前報³⁾にも述べたように主として媒質のイオン強度が影響すると考えられるので、カオリンの濃度が変化しても分散作用に有効な電解質濃度はあまり変化しない。たとえば Fig. 5 によれば降伏値 F の最小となる CaCl_2 濃度は 0.5—0.6 M であるが、前報によれば平均粒径 d_m を最小とする CaCl_2 濃度は 0.7—0.8 M であり、ほぼ似た値を示している。

また Ch.-Na と電解質の共存によって、希薄分散系では Ch.-Na の分散作用が弱まったが、濃厚分散系においても Fig. 6, 7 にみられるように F と V_2/V_1 の低下する割合は電解質の添加によって弱められていることがわかる。

さらには、カオリンの分散状態におよぼす pH の効果にも希薄系と濃厚系の間に類似性がある。すなわちアルカリ性側において Na^+ イオンが共存すれば pH の増加とともに、希薄系では d_m が低下したが³⁾ 濃厚系では F , V_2/V_1 , df/dg が Fig. 8 にみられるようにそれぞれ低下する。一方、 Ca^{2+} の共存においては逆に d_m は pH とともに増加し、³⁾ 濃厚系における F , V_2/V_1 , df/dg も pH とともに増加するのが Fig. 8 にみられる。またすべての pH で Ch.-Na の共存でこれらのパラメーター値の低下のすることは濃厚系においても希薄系においてもみられることであり、いかなる pH でも Ch.-Na による分散効果のみられることがわかる。したがって、いずれの場合にも希薄系における d_m の増減は、濃厚系における F , V_2/V_1 , df/dg の増減に対応していることがわかった。