Article

Effect of pH on Rheological Properties of Synthetic Hectorite/Water Suspensions

Hideaki ISHIJIMA, Masuo KUDO, and Toru MASUKO

Faculty of Engineering, Yamagata University 4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan

The rheological properties of synthetic hectorite/water suspensions have been measured by a cone-plate rheometer as a function of their pH values. Synthetic hectorite was dialyzed to remove electrolyte impurities involved, and then utilized for preparing suspensions. When HNO_3 and NaOH were added to the aqueous suspensions to adjust pH values, the yield value and shear modulus of the suspensions decreased both in acidic and alkali regions. It was found by the use of a Cryo-SEM observation that different types of coagulated structures existed for different pH regions. These results were probably caused a change in the charge at the edge of hectorite particles as follows: (1) in the acid region, the electrostatic attraction between negatively charged faces and positively charged edges of the particle are dominant and a compact card-house structure is formed; (2) in the alkali regions, the edges of the particle are negatively charged and resulting electrostatic repulsion leads to dispersed state of the particle; (3) in the neutral region, around the isoelectric point of the particle's edge an extended network structure is formed due to edge-to-edge association.

Key Words :Synthetic hectorite/Suspension/Viscoelastic properties/Creep/Cryo-SEM

合成ヘクトライト微粒子／水分散系のレオロジー挙動に及ぼす pH の影響

石島 英明, 工藤 益男, 増子 徹

(原稿受理 : 2000年1月27日)

1. 緒 言

粘土鉱物の一種である合成ヘクトライトは、直径数10nm、厚さ約1nmの板状粒子であって、3-八面体型の層状結晶構造を持つコロイド性含水珪酸塩であり、水等の溶媒中に分散させるとゲルやゾルを形成する¹⁾。

DLVO理論に基づく、分散液中の粒子の状態は、van der Waals引力と電氣的斥力の総和により決定されるが、合成ヘクトライトは、八面体層中の Mg^{2+} の一部が Li^+ に同形置換することにより、ヘクトライト粒子の板面、すなわち層表面が負電荷に帯電しており、一方、粒子端部は正電荷を持つとされる²⁾。このような状態にあることから、粒子は層表面と端部が電氣的に結合したカードハウス構造を形成して、ゲルを生じると考えられている¹²⁾。しかし、珪酸塩層の破断面において分散媒のpHにより水酸基の電離、プロトンの付加が起こることにより、粒子端部の電荷が変化するため、pHにより粒子凝集構造に差が生じ、分散液の降伏値や弾性率が変化することが報告されている³⁻⁷⁾。

著者らは、ヘクトライトを含む合成スメクタイトの粒子濃度を変化させた系について、静的および動的粘弾性の測定を

行うことにより、スメクタイト/水分散系中の粒子凝集構造とレオロジー挙動との関係について検討を行ったが^{8,9)}、まだ明らかにされていないことが多い。

本研究では、ヘクトライト合成時に生成する副製塩の影響を除くために、透析を行った合成ヘクトライトを用いて分散液のレオロジー特性を評価し、pHの影響について検討した。それより得られた結果を、粒子凝集構造の変化と共に議論する。

2. 実 験

2.1 試 料

合成ヘクトライトとして、クニミネ工業(株)製スメクトンHEを用いた。その化学式は $\text{Na}_{0.33}(\text{Mg}_{2.66}\text{Li}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ であり、平均粒子径は45.1 nm、密度は2.5 gcm^{-3} である。分散媒はイオン交換水を用い、pH調整剤として0.1N- HNO_3 aqおよび0.1N- NaOH aqを用いた。

2.2 分散液の調製

室温において調製した合成ヘクトライト/水分散液(粒子濃度2.0wt%)を孔径2.4nmの透析膜中に入れ、2週間イオン交換水中に浸すことにより透析を行った。その後、エバポレーターを用い分散液を濃縮し、pH調整剤およびイオン交換水を

適量加えて粒子濃度1.65wt% (=0.66vol%) に希釈した。

調整した分散液試料のpHは、汎用pHメーター (HORIBA製, D-24) により測定した。

2.3 レオロジー測定

レオロジー測定には、応力/せん断速度制御方式コーンプレート型レオメーター (Haake製, RS150) を使用した。コーンおよびプレートの直径は60mm, コーンの角度は2°である。試料の履歴を同じにするため、初めにせん断速度500s⁻¹で5分間せん断を加え、その後5分間静置してから、各測定を行った。測定温度は20±0.5°Cである。得られたデータを解析プログラム (Haake製, RheoWin Data Manager) により処理した。

2.3.1 せん断速度制御による応力測定

せん断速度を0.1~1000s⁻¹の範囲で約6秒毎に連続的に増加させた後、直ちに0.1s⁻¹まで連続的に減少させてせん断応力の測定を行った。なお、せん断速度を増加させて測定した結果をUP過程、減少させて測定した結果をDOWN過程とした。

2.3.2 応力 - 歪み関係の測定

応力を0.1~100Paの範囲で約2秒毎に連続的に増加させて、静的歪み変化を測定した。

2.3.3 クリープ測定

初めに1.0Paの応力を加えクリープによる歪み変化を120秒間測定し、その後応力を0にして歪み回復の測定を120秒間行った。

2.4 Cryo-SEM 観察

分散液を金属圧着法¹⁰⁾により液体窒素中で急速凍結し、Cryo試料台を装着したSEM (JEOL製, JSM-5300, 加速電圧15kV) を用いてエッチングおよびAu蒸着を施した後、凍結状態における粒子凝集状態を観察した。

2.5 ゼータ電位測定

イオン交換水を加えて0.2wt%に調整したサスペンションのゼータ電位をレーザー・ドップラー法電気泳動装置 (大塚電子製, Photol ELS-800) を用いて測定した。

3 結果および考察

3.1 流動特性

Fig.1には、せん断速度制御測定により得られた流動曲線を示す。UP過程では、いずれのpHでも図中の矢印で示したせん断速度において応力の極大値が見られる。この現象はゲル構造の崩壊を示すと考えられている^{11,12)}。

pH 8.2ではせん断速度1s⁻¹付近で極大を示すが、酸性試料はせん断速度10s⁻¹付近、アルカリ性試料はせん断速度100s⁻¹前後と、pHにより応力の極大値を示すせん断速度領域が異なることから、酸性側とアルカリ性側では系内のゲル構造が異なると推察される。

Fig.1 Flow curves of synthetic hectorite suspensions at 1.65wt%,
○ : pH 6.0; ● : 6.5; □ : 8.2; △ : 10.4; ▲ : 11.3

一方、DOWN過程ではUP過程より低せん断速度領域に緩やかなピークが見られるのみで、ゲル構造の回復速度が構造の崩壊する速度に比べて遅いことを示している。

3.2 応力 - 歪み曲線

Fig.2に、各pHにおいて応力制御測定により得られた歪みと応力の関係を示す。いずれのpHでも、分散液は微小応力範囲

Fig. 2 Stress-strain curves of synthetic hectorite suspensions at 1.65wt%.
○ :pH 6.0; ● :6.5; □ :8.2; △ :10.4; ▲ :11.3

Table I Rheological properties of synthetic hectorite suspensions at 1.65wt%.

pH	6.0	6.5	8.2	10.4	11.3
α_v /Pa	1.31	9.42	14.1	9.22	5.36
G /Pa	57.2	303	626	267	170

では両対数プロットの傾きが約1の比例関係にあるが、応力を増加させると傾きが増加し、ある応力から歪みが急激に増加する傾向を示す。これは、微小応力範囲ではフック弾性的性質を示すゲル構造を形成しているが、応力を増加させるとゲル構造が変化して粘弾性を示し、更に応力を増加させることによりゲル構造が崩壊し流動を生じると考えられる。

ここでは、線形領域から離れる直前の応力を降伏値 σ_v とし、歪み-応力曲線の線形性が高い $\gamma=10^2$ における σ 値から、ゲル状態の微小変形における弾性率 G を算出した。Table Iに得られた σ_v および G の値を示す。いずれの値もpH 8.2で最大となり、pHを酸性又はアルカリ性に変化させると共に最大値から減少する。これより、系のpHをpH 8.2から変化させるとゲル構造が弱くなると考えられる。

3.3 クリープ特性

Fig.3に、クリープおよびクリープ回復曲線を示す。いずれのpHにおいても、分散液のクリープおよびクリープ回復曲線は、Fig.4に示したフォークト型四要素模型を用いて、それぞれ(1)および(2)式で表すことが可能である。

$$\gamma(t) = \frac{\sigma}{G_0} + \frac{\sigma}{G_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_1}\right) \right] + \frac{\sigma}{\eta_0} t \quad (1)$$

$$\gamma(t) = \gamma_1 \exp\left(-\frac{t-t_1}{\lambda_1'}\right) + \frac{\sigma}{\eta_0} t_1 \quad (2)$$

Fig. 3 Creep curves of synthetic hectorite suspensions at 1.65wt%,
 $\sigma = 1.0$ Pa ($t = 0 \sim 120$ s), $\sigma = 0$ Pa ($t = 120 \sim 240$ s).
○ :pH 6.0; ● :6.5; □ :8.2; △ :10.4; ▲ :11.3

Fig. 4 Mechanical model for synthetic hectorite suspensions.

ここで、 G_0 は瞬間弾性率、 G_1 はフォークト要素の弾性率、 λ_1 並びに λ_1' は遅延時間、 η_0 並びに η_0' はニュートン粘性率、 t_1 は応力を除いた時間、 γ_1 は t_1 におけるフォークト要素の歪みである。

クリープおよびクリープ回復曲線から求めた各要素の物性値をTables II, IIIに示した。

遅延時間 λ_1 の値は十数秒であり、Fig.1で低応力領域において試料が弾性変形しているとみなされたのは、各測定点での測定時間が約2秒と非常に短かいためと推測される。

また、 λ_1 はpH 8.2で最も短くなっているが、これは弾性的性質が強いためと考えられる。

一方、 λ_1' は λ_1 より長く、ゲル構造の回復する速さは、ゲル構造の崩壊する速さに比べて遅いといえる。これは、Fig.1においてDOWN過程での応力の極大値を示すせん断速度範囲が、UP過程に比較して小さくなる事からも確認できる。

また、アルカリ性試料の λ_1' は、酸性試料に比べて短くなっている。Lottら³⁾は、精製Na型モンモリロナイト/水分散液を用いて、微小歪みを与えた場合のせん断弾性率の時間依存性測定を検討し、アルカリ性試料の場合、早く定常状態に達するという結果を得ている。彼らはアルカリ性試料では、粒子間に作用する斥力が強く、静置状態での構造が分散状態に近いいため、構造回復が早いとしている。本研究の場合も同様な結果を示すことから、アルカリ性試料において、粒子は分散状態にあると推定される。

Fig.5には、クリープ曲線から求めた G_0 と応力制御測定によ

Table II Elements of creep curve.

pH	6.0	6.5	8.2	10.4	11.3
G_0 /Pa	58.6	315	569	283	129
$G_1 \times 10^{-2}$ /Pa	1.91	15.1	22.1	15.2	6.57
$\eta_1 \times 10^{-3}$ /(Pas)	3.08	27.8	23.1	23.8	10.8
λ_1 /s	16.1	18.4	10.5	15.6	16.4
$\eta_0 \times 10^{-4}$ /(Pas)	1.31	13.3	28.2	16.4	6.83

Table III Elements of creep recovery curve.

pH	6.0	6.5	8.2	10.4	11.3
G_0' /Pa	61.5	442	734	330	144
$G_1' \times 10^{-2}$ /Pa	2.19	9.93	10.2	13.9	6.93
$\eta_1' \times 10^{-3}$ /(Pas)	8.83	44.5	50.4	34.9	23.4
λ_1' /s	40.3	44.8	49.4	25.1	33.7
$\eta_0' \times 10^{-4}$ /(Pas)	0.741	8.16	35.6	10.7	4.62

り求めた弾性率 G および降伏値 σ_y のpH依存性を示す。 G_0 と G はほぼ同じ値を示し、応力制御による歪み-応力曲線の測定時において、試料は弾性的性質を示すことが確認できる。いずれの値もpH=8.2で最大となり、pHを酸性又はアルカリ性に変化させることにより減少する傾向を示した。

Lottら³⁾およびSorm-Tadros⁴⁾は、市販Na型モンモリロナイトを用いて作製した水分散液について検討し、塩濃度が低い場合、動的測定から求めた貯蔵弾性率がpH 8.7およびpH 7.4で最大となることを報告している。彼らはその理由として、pH 8.7およびpH 7.4付近で粒子端面の電荷が等電位点に達し、層面と端面の結合による強固なゲル構造が形成されたためと察した。

本研究において、弾性率および降伏値がpH 8.2で最大となった理由も、同様に粒子端面の電荷が等電位点に達したためと推定される。極大を示すpH範囲が若干異なるのは測定に用いた試料の違いによるのであろう。

一方、Randら⁵⁾およびBennaら⁶⁾は、精製ベントナイト/水分散液のビンガム降伏値および低せん断速度における応力-時間曲線の極大値から求めた降伏値について、pHを中性から酸性やアルカリ性に変化させることにより、降伏値が増加するという本報とは全く逆のpH依存性を報告した。

この相違は、Fig.1に示したように、分散液の流動曲線は極大値を持つ複雑な曲線になることから、測定範囲により得られる降伏値が異なるためと考えられる。pHを強塩基性にした場合に、降伏値が増加するのは、pHを変化させるために加えた塩基が塩として働き、粒子の電気二重層が圧縮されて粒子間斥力が弱まったため、分散していた粒子がvan der Waals引力により結合するためと考えられる。

Fig.5 Rheological properties of synthetic hectorite suspensions at 1.65wt%. ○: σ_y ; ●: G ; △: G_0

Randら⁵⁾の場合、粒子濃度が非常に低く、塩濃度を増加させた場合も降伏値が増加していることから、凝集体がゲル構造を形成できないほど粒子濃度が低い時に、凝集が強まると、分散液中の凝集体の影響が大きくなり降伏値が高くなると推定される。

塩濃度が低い場合、粒子層表面の負電荷から拡散した電気二重層により端面の電荷が覆われて、粒子は一樣な電位を示すように振舞うため、端面の等電位点はより酸性側に移ると予測される。Bennaら⁶⁾の場合は塩濃度が非常に低く、pH 5付近に等電位点があると思われるが、データが示されていないため判断としない。

3.4 分散液の凍結構造

Fig.6にCryo-SEMによる観察結果を示す。いずれの試料にも凍結された網目構造が確認されるが、分散液のpHにより網目構造に変化が見られた。

pH 8.2では、多数の薄片が積層した厚い壁面を持つ大きな網目構造が観察され、強固なゲル構造を形成していることが確認できる。pH 6.2では、部分的に網目構造や凝集体が存在するが、全体的なネットワーク構造を形成していない。pH 10.6では、壁面が薄い、小さな網目構造が観察される。

ヘクトライト粒子は、Table IVに示すように粒子全体としては負電荷を有するが、pHにより ζ 電位の値は変化する。これは端面電荷の変化によるものと考えられ、端面の電荷が正の場合、粒子は端面凝集によりカードハウス構造を形成すると考えられる。

また、ヘクトライト粒子の厚さは1nm以下であるのに対し、観察される網目の厚さは数百nmあり、Pignonら¹³⁾が提案したように分散粒子は系中に均一に存在せず数百nmの二次凝集体を形成し、さらにその凝集体が結合することにより、網目構造を形成していると考えられる。

したがって酸性側では、端面が正電荷を有するため、端面間引力が働き、二次凝集体が密に凝集すると考えられる。このため、系全体での網目構造を形成できない凝集体の集まりが観

Fig.6(a) Microphotographs of the synthetic hectorite suspensions at 1.65wt% under the various pH by Cryo-SEM.

Fig.6(b) Schematic representation of the synthetic hectorite suspensions.

Table IV ζ -potential of synthetic hectorite suspensions at 0.2wt%.

pH	6.2	8.2	10.6
ζ /mV	-14.5	-20.6	-26.3

察され、降伏値および弾性率が減少したと推測される。

一方、アルカリ性側では端面電荷も負電荷であるため、粒子は分散状態にあると予想され、観察された網目は、一部の粒子が端-端引力により凝集したものか、凍結時に発生した氷晶に押しつけられて形成されたものと考えられる。

また、pH 8.2で降伏値および弾性率が最大になったのは、端面の等電位点がpH 8.2付近にあり、端-端引力と面-面斥力により広がった凝集体となるため大きなネットワーク構造を形成すると推測される。

4. 結 言

応力-歪み測定により合成ヘクトライト/水分散系は、低応力、短時間の領域ではフック弾性的挙動を示すゲルを形成しているが、応力の増加と共に粘弾性を示し更に応力を増加させると流動を生じる事が確認された。ただし、応力のせん断速度依存性では流動曲線が極大値を持つ複雑な曲線となり、降伏値を決定することは困難である。また、この系のクリープおよびクリープ回復挙動は四要素模型による表現が可能である。これらの測定から得られた降伏値および弾性率はpHに依

存し、pH 8.2で最大となった。一方、Cryo-SEM観察を行うことにより系内に網目構造が観察され、pH 8.2で最も強固な粒子網目構造を形成することが確認された。

参 考 文 献

- 1) van Olphen H, "An introduction to Clay Colloid Chemistry" 2nd Ed., (1977) John Wiley Sons, New York.
- 2) Dijkstra M, Hansen JP, Madden PA, *Phys Rev E*, **55**, 3044 (1997).
- 3) Lott MP, Williams DJA, Williams PR, *Colloid Polym Sci*, **274**, 43 (1996).
- 4) Sorm R, Tadros TF, *J Colloid Interface Sci*, **132**, 62 (1989).
- 5) Rand B, Pekenc E, Goodwin JW, Smith RW, *J Chem Soc Faraday Trans 1*, **76**, 225 (1980).
- 6) Benna M, Kbir-Arighuib N, Magnin A, Bergaya F, *J Colloid Interface Sci*, **218**, 442 (1999).
- 7) Thompson DW, Butterworth JT, *J Colloid Interface Sci*, **151**, 236 (1992).
- 8) 門馬恒視, 工藤益男, 増子徹, 粘土科学, **37**, 47 (1997).
- 9) 門馬恒視, 工藤益男, 増子徹, 日本レオロジー学会誌, **25**, 119 (1997).
- 10) Usukura J, Yamada E, *J Electron Microsc*, **29**, 376 (1980).
- 11) 伊藤信一, 岩崎孝志, 鳥居一雄, 粘土科学, **28**, 175 (1988).
- 12) Pignon F, Magnin A, Piau JM, *J Rheol*, **40**, 573 (1996).
- 13) Pignon F, Magnin A, Piau JM, *J Rheol*, **42**, 1349 (1998).