Article

Effect of Additive NaCl on Rheological Characteristics of Synthetic Hectorite Aqueous Suspensions

Toru MASUKO*, Masuo KUDO*, Hideaki ISHIIJIMA* and Yoshifumi YAMAGATA**

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

**Material Science Research Center, Lion Corporation, 7-13-12 Hirai, Edogawa-ku, Tokyo 132-0035, Japan

The rheological characteristics of synthetic hectorite/water suspensions have been measured by a cone-plate rheometer as a function of additive NaCl concentration (C_{NaCl}). The hectorite particles, dialyzed preliminarily to remove electrolytic impurities involved, were utilized for preparing a 2.0 wt% aqueous suspension. The apparent viscosities of the suspensions decreased monotonically with increasing C_{NaCl} ; these changes in the viscosities came from the primary electroviscous effect. In dynamic viscoelastic measurements of the suspensions, we found that the critical strain also decreased with increasing C_{NaCl} . By the use of a Cryo-SEM, we observed that different types of the particle-coagulated structures in the various suspensions with respective NaCl concentrations. These findings can be explained by the different interaction modes originated from the electrostatic charge near the surface of hectorite particles, as in the following situations: (1) in the low C_{NaCl} region, the electrostatic repulsion among the particles leads effectively to form an expanded network structure in the system; (2) in the high C_{NaCl} region, the van der Waals attraction force among the particles governs the interaction mode in the system, thus resulting to form a dense-packed coagulation structures.

Key Words: Synthetic hectorite / Suspension / Viscoelastic properties / Electric double layer / Cryo-SEM

合成ヘクトライト微粒子 / 水分散系のレオロジー特性に与える NaCl 添加効果

増子 徹*, 工藤 益男*, 石島 英明*, 山縣 義文**

(原稿受理: 2001年4月6日)

1. 緒 言

合成ヘクトライトは、直径数10nm、厚さ約1nmの板状シリケート粒子であって、最近では化粧品^{1,2)}や紙に添加され、それらの物性制御と共に力学的性質を向上させるために用いられている。ヘクトライト粒子自体はカチオン吸着能を有するため、塩基性染料をインターカレートさせた粘土顔料として利用される事もある³⁾。

ヘクトライト粒子を水中で膨潤、分散させるとゲルやゾルが形成⁴⁾されるが、分散液中の塩濃度やpHを変化させる場合、異なるレオロジー特性を示すことが報告された⁴⁻⁷⁾。これは系中の粒子は負電荷を有し、粒子表面近傍では分散系中の陽イオンにより電気二重層を形成しており、塩濃度の変化に伴って電気二重層の厚さが変わるためと説明される。また、pHによるレオロジー特性の変化は、pHの低下により粒子端部の電荷が負から正へと変化し、粒子の形成するネットワーク構造すなわちゲル構造が変わるためである。計算機シミュレ-

ション^{8,9)}によって静電的相互作用を計算することにより、端部電荷が正の場合、粒子がいわゆるカードハウス構造を形成することが確認された。

著者ら¹⁰⁾は、合成ヘクトライト/水分散系について、系のpHを変化させて、粘弾性測定を行うことにより、この分散系内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ない、pH=8付近でゲルの弾性がもっとも強くなることを確認した⁹⁾が、Cryo-SEM観察による μm オーダーの構造変化と粒子表面電荷の関係については十分に明らかに出来なかった。一方、Adachiら⁶⁾は0.05vol%から0.5vol%の天然モンモリロナイト希薄分散系について塩添加による粘度の変化をデバイ長さと関連づけて議論し、それらの系における粘性の変化と、電気二重層の形成による電気粘性効果の関係を示した。しかし、そのような観点から粒子濃度がより高い系についての検討は一般にあまり行われていない。

本研究では、比較的濃厚なヘクトライト分散液における塩添加の影響をレオロジー特性の観点から評価すると共に、粒子凝集構造の変化とあわせて議論する。

* 山形大学工学部

〒 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16

** ライオン株式会社 物質科学センター

〒 132-0035 東京都江戸川区平井 7-13-12

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45.1nm、密度は 2.5g cm^{-3} である。分散媒はイオン交換水を用い、塩濃度を変えるために0.1N-NaCl水溶液を用いた。

2.2 分散液の調製

ヘクトライト合成時に生成する副生塩の影響を除くために、十分に透析を行ったヘクトライトを用いて水分散系を作成した。すなわち、スメクトンHE2.0wt%分散液を1ヶ月間透析した後、エバポレーターで濃縮し粒子濃度2.2wt%とした分散液に、NaCl水溶液およびイオン交換水を適量加えて粒子濃度2.0wt%(=0.8vol%)に希釈し、測定に供した。

2.3 定常流測定

定常流測定には、ソルベントトラップを装着したRS150(HAAKE製、コーン角:2.0deg、コーン直径:60mm)を用いた。試料の履歴を同じにするため初めにせん断速度 1000s^{-1} で5分間せん断を加え、その後5分間静置した後、各せん断速度で2分間せん断を加えて測定を行った。せん断速度範囲は $0.1\sim 1000\text{s}^{-1}$ である。測定温度は $20\pm 0.5^\circ\text{C}$ とした。なお、せん断速度を段階的に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。

2.4 動的粘弾性測定

MR-300(株)レオロジ製、コーン角:1.981deg、コーン直径:17.98mm)を用いて動的粘弾性を測定した。試料の履歴を一定にするため、5分間に $0.363\sim 247.14\text{s}^{-1}$ の範囲でせん断速度を段階的に増加させてせん断を加え、5分間静置した後、歪みを1.51~252.4%の範囲で増加させて測定を行った。測定は室温にて行った。

2.5 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。

3. 結果および考察

3.1 分散液の流動特性

Fig.1に、塩濃度 C_{NaCl} を変えた系における応力のせん断速度依存性を示す。塩濃度の増加と共に応力は減少している。これは塩濃度の増加により粒子周囲の電気二重層が圧縮されるためと推察した。

UP過程において、 $C_{\text{NaCl}}=18.7\text{mmol/l}$ 以上の分散液ではせん断速度 $1\sim 10\text{s}^{-1}$ の範囲において応力が極大を示す。過去の研究例¹⁰⁾では、pH=8の分散液では、せん断速度 1s^{-1} 近傍において応力が極大を示しており、それと同様の現象が起こったのであろう。この現象は、測定前に5分間静置した事により形成された凝集体による弱い網状構造が、流動を開始する際

Fig.1 Flow curves of synthetic hectorite suspensions at 2.0wt%.
NaCl (mmol/l) :0; :1.4; :2.3; :4.6; :9.4; :18.7;
:25.8; :34.5

に崩壊するためと推察^{12,13)}される。 C_{NaCl} の増加により若干高せん断速度側に極大値が現れることは、塩添加により粒子凝集性が強くなることを示唆する。

一方DOWN過程においては、 $C_{\text{NaCl}}=18.7\text{mmol/l}$ 以上の分散液でもこのような剪断応力の一時的な増加は見られない。これはゲル構造の回復する速度が遅く、少なくとも観測時間内にはネットワーク構造が形成されないためである。

Fig.2に、上記の系におけるDOWN過程から得られた見かけ粘度 η_a の C_{NaCl} 依存性を示す。 η_a の値は塩を少量加えただけで急激に減少する。

3.2 分散系の動的粘弾性

Fig.3に、 G' , G'' の歪み依存性を示した。NaClを添加していない場合、低い歪み領域では G' はほぼ一定であるが、 $\gamma=50\%$ 近傍で G' が急激に減少して線形領域から非線形領域へと変

Fig.2 Changes in apparent viscosity as a function of NaCl concentration. DOWN process, $\dot{\gamma}=20.7\text{s}^{-1}$

化している (Fig.3 (a)). またその付近の歪みで G'' はピークを示す. これは, 系内に形成されたヘクトライト粒子/水のゲル構造が歪み50%近傍で崩壊することを示唆している.

Fig.4に, $\gamma=5.1\%$ における G' 及び G'' 値の C_{NaCl} 依存性を示した. $C_{\text{NaCl}}=10\text{mmol/l}$ 以下では, G', G'' 値は共に大きく変化しないが, さらに塩を加えると両者とも減少する.

形成されたゲルが崩壊するエネルギー的指標として, 以下の式を用いて凝集エネルギー ΔE_c を算出した.

$$\Delta E_c = \frac{1}{2} \gamma_c^2 \sqrt{G_c'^2 + G_c''^2} \quad (1)$$

ここで γ_c はゲル構造の崩壊する臨界歪み, G_c' は γ_c における貯蔵弾性率, G_c'' は γ_c における損失弾性率である.

Fig.5に, γ_c および ΔE_c の C_{NaCl} 依存性を示した. γ_c および ΔE_c は塩濃度の増加に伴い単調に減少する. つまり $C_{\text{NaCl}}=10\text{mmol/l}$ 以下の分散液中では微小変形時の弾性率は変化しないが, 塩添加効果によりゲル構造は徐々に変化し, 小さい歪みで破壊しやすい構造に転化するであろう.

3.3 分散液の凍結構造

Fig.6に Cryo-SEM によるヘクトライト分散液凍結構造の観察結果を示す. いずれの試料においても凍結された網目構造が確認されるが, 分散系に添加した塩濃度により網目構造の形状に著しい変化が見られた. すなわち, 塩無添加においては, 多数の薄片が積層した厚さ約 $0.6\mu\text{m}$ の壁面を持つ網目サイズの比較的均一な構造が観察され, 強固なゲル構造形成を確認できる. 一方, $C_{\text{NaCl}}=14.9\text{mmol/l}$ では, 部分的に網目構造や凝集体が存在するが, ネットワークに欠陥が多く, 系全体としては疎雑な構造になっている.

ヘクトライト粒子は, 粒子全体としては負電荷を有するが, 端部の電荷が正の場合, 粒子は端-面結合によりカードハウス構造を形成するとされる⁴⁾ だが, 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 に達する. これは, Pignora¹²⁾ が提案したように, 分散粒子は系中に均一に存在せず カードハウス構造が数百 nm に達

Fig.3 Strain amplitude dependences of G' and G'' for synthetic hectorite suspensions at 2.0wt% NaCl (mmol/l) :0; :1.4; :2.3; :4.6; :9.6; :14.9; :23.7

Fig.4 Changes in G' and G'' for synthetic hectorite suspensions at 2.0wt% $\gamma=5.1\%$, $\bullet$: G' ; $\circ$: G''

Fig.5 Changes in γ_c and ΔE_c for synthetic hectorite suspensions at 2.0wt%. : γ_c ; : ΔE_c

Without salts

$C_{NaCl} = 4.6$ (mmol/l)

$C_{NaCl} = 14.9$ (mmol/l)

Fig.6 Microphotographs of the hectorite suspensions under the various NaCl concentrations by a Cryo-SEM

する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、網目構造を形成すると考えられる。

3.4 粒子間相互作用と塩濃度

水系に分散された粒子の凝集性については、一般にDLVO理論を用いて次式で与えられる全相互作用ポテンシャル V_{DLVO}^T により議論される。¹⁴⁾

$$V_{DLVO}^T = V^{EL} + V^{LW} \quad (2)$$

ここで、 V^{EL} は電気二重層間の相互作用、 V^{LW} はLifshitz-van der Waals相互作用である。なお、 V^{EL} を次式で表す。¹⁴⁾

$$V^{EL} = 2\epsilon_r \epsilon_0 \kappa \phi_0^2 \exp(-\kappa R) \quad (3)$$

ϵ_r は分散液の誘電率、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϕ_0 はゼータ電位、 R は粒子表面間距離である。また、 κ はデバイ長さの逆数であり、次式で表現される。¹⁴⁾

$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i \rho_{\infty i} z_i^2}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}} \quad (4)$$

式中で、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 e は電気素量、 $\rho_{\infty i}$ はイオン*i*の数密度、 z_i はイオン*i*の価数である。水の誘電率より $\epsilon_r = 78.3$ とし、 $T = 298.15$ K、 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ 、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ JK⁻¹、 $e = 1.6 \times 10^{-19}$ C とすると V^{EL} が算出できる。⁷⁾

また、 V^{LW} は次式で与えられる。⁷⁾

$$V^{LW} = -\frac{A}{12\pi R^2} \quad (5)$$

上式の中で、 A はハマカー一定数であり、Duránら⁷⁾がモンモリロナイトにおいて求めた値 ($A = 7.5 \times 10^{-21}$ J) を用いた。

一方、Duránらは、近距離において水和力が働くことから、粒子間に働く全相互作用ポテンシャル V^T は次式で与えられると提案した。⁷⁾

$$V^T = V^{EL} + V^{LW} + V^{AB} \quad (6)$$

ここで、 V^{AB} は水和力の相互作用であり、Duránら⁷⁾によると V^{AB} は次式で表される。

$$V^{AB} = V^{AB}(R_0) \exp\left(\frac{R_0 - R}{\lambda}\right) \quad (7)$$

ここで、 λ は減衰長、 R_0 はBorn斥力が働く距離、 $V^{AB}(R_0)$ は R_0 における水和斥力であり、 $\lambda = 1$ nm、 $R_0 = 0.158$ nm、 $V^{AB}(R_0) = 55.2$ mJm⁻² として V^{AB} を求めた。⁷⁾

最終的には、(6)式に(3)、(5)、(7)式を代入する事により V^T が得られる。Fig.7に $C_{NaCl} = 10$ mmol/l において(6)式より算出した V^{EL} 、 V^{LW} 、 V^{AB} 、 V_{DLVO}^T および V^T のポテンシャル曲線を示した。

V_{DLVO}^T は、5nm付近にエネルギー障壁を有し、 $R=0$ の距離では極小を示す曲線となる。用いたヘクトライトの平均粒子径 45.1nmにより粒子層表面の面積を 1.6×10^{-3} μm² と仮定すると、

このエネルギー障壁の高さは約 $20k_B T$ であり、粒子は分散すると思える⁴⁾。一方、 V^T では、10nm付近から水和斥力が強く働き、一次極小が見られない。しかし、いずれの場合においても20nm付近に二次極小が見られ、この相互距離まで粒子は容易に近付くことが可能である。合成ヘクトライトのような親水性コロイド粒子の場合、粒子表面の水酸基に水が強く水素結合することにより生じる水和力の作用を考慮するのが妥当と判断されるので、以下ではDuránら⁷⁾の拡張DLVO理論をもとに二次極小の変化について検討を行う。

Fig.7 Changes in potential energy as a function of distance between particle surfaces. —: V^{LW} ; -○-: V^{AB} ; △: V^{EL} ; -□-: V^T_{DLVO} ; - - -: V^T

Fig.8 Changes in total potential energy as a function of distance between particle surfaces. NaCl (mmol/l) :1.4; :2.2; :4.4; + :8.9; :13.2; :17.8; :35.5

Fig.8に(6)式より算出した各NaCl濃度における V^T 曲線を示した。NaCl濃度の増加と共に V^T の極小値 V^T_{min} の値が小さくなり、また V^T_{min} を示す距離が短くなっていることから、NaCl添加により粒子は凝集しやすくなっていると説明されるであろう。このような結果から、ヘクトライト／水系のポテンシャル曲線計算においては粒子表面に水和している吸着水の効果を配慮した拡張DLVO理論を用いる方が、物理的イメージと合わせるために都合が良いと考える。

4. 結 言

NaCl添加により、見かけ粘度及び弾性率の値は減少し、ゲル構造が弱体化する傾向を認めた。Cryo-SEM観察からも、NaCl濃度の低い場合には系内にヘクトライト粒子が形成する明瞭な網目構造が存在し、NaCl濃度の増加と共に網目構造が崩壊する様子が観察された。拡張DLVO理論により粒子間相互作用の計算を行った結果、NaCl濃度の増加と共に V^T_{min} の値が低下し、 V^T_{min} を示す距離が近づくことから、粒子が凝集し易くなる現象を説明可能と結論した。

参 考 文 献

- 1) 鬼形正伸, *Fragrance Journal*, **6**, 21 (1994).
- 2) 戸塚由香, 万代好孝, 西田勇一, *Fragrance Journal*, **12**, 58 (1998).
- 3) 久保靖, 山梨益孝, 富永佳樹, 友田和一, *色材*, **67**, 781 (1998).
- 4) van Olphen H, "An introduction to Clay Colloid Chemistry" 2nd Ed., John Wiley Sons, New York (1977).
- 5) Sherwood JD, *J Fluid Mech*, **101**, 609 (1980).
- 6) Adachi Y, Nakaishi K, Tamami M, *J Colloid Interface Sci*, **198**, 100 (1998).
- 7) Durán JDG, Ramos-Tejada MM, Arroyo FJ, Gonzalez-Caballero F, *J Colloid Interface Sci*, **229**, 107 (2000).
- 8) Dijkstra M, Hansen JP, Madden PA, *Phys Rev E*, **55**, 3044 (1997).
- 9) Kutter S, Hansen JP, Sprik M, *J Chem Phys*, **112**, 311 (2000).
- 10) 石島英明, 工藤益男, 増子徹, *日本レオロジー学会誌*, **28**, 79 (2000).
- 11) Usukura J, Yamada E, *J Electron Microsc*, **29**, 376 (1980).
- 12) 伊藤信一, 岩崎孝志, 鳥居一雄, *粘土科学*, **28**, 175 (1988).
- 13) Pignon F, Magnin A, Piau JM, *J Rheol*, **42**, 1349 (1998).
- 14) イスラエルアチヴィリ JN, "分子間力と表面力", (1995), 朝倉書店, 東京, p178.