論 文

Rheological Properties of Synthetic Saponite/Water Dispersions

Tsunemi MONMA^{*1}, Masuo KUDO^{*2} and Toru MASUKO^{*2}^{*1}Kunimine Industries CO., LTD 1-10-5, Iwamoto, Chiyoda, Tokyo, 101, Japan^{*2}Faculty of Engineering, Yamagata University 4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992, Japan

Static and dynamic viscoelastic properties of synthetic saponite (Sumecton SA)/water dispersion systems have been investigated at 20°C. Solid concentrations of the system were changed in the range from 1 to 3wt%. At low concentrations less than 1.1wt% of solid content, the dispersions showed a typical Newtonian flow, however they exhibited a distinct shear thinning effect at concentrations exceeding 1.2wt%. This indicates that the coagulated structure of the saponite particles in the system begins to form at a concentration of 1.2wt%. Alternatively, at concentrations higher than 1.5wt%, the dispersions showed high storage moduli in the order of 10 Pa, due to formation of a gel structure. This structure was broken down by an applied weak strain, and later revealed rapid structural recovery. The scaling index calculated from the log-log plot of storage modulus against solid concentration was 5.3, larger than that of the commercial Na-montmorillonite or the synthetic hectorite suspensions.

Key Words: Synthetic saponite/Rheological properties/Water dispersion/Non-Newtonian flow

合成サポナイト／水分散系のレオロジー特性

門馬 恒視^{*1}・工藤 益男^{*2}・増子 徹^{*2}

(原稿受理：1996年10月28日)

1. 緒 言

スメクタイトは、板状結晶が層状に積層した無機化合物であるが、これを水等の溶媒と混合させると層間に水が侵入するため極微細な板状結晶に劈開される。この分散粒子は、交換性のカチオンを持つ層表面が負に帯電しており、これが正電荷を持つ粒子端部と結合することによりカードハウス構造を形成しそのためゲル化すると考えられている^{1)~3)}。このようなスメクタイトの特性は、泥水、化粧品、塗料、農薬、医薬品などのレオロジー改質材として多方面に利用されている⁴⁾。

一般に用いられるスメクタイトは、ほとんどが天然の粘土岩から得られ、一部のみが工業薬品から合成されている。後者の合成スメクタイトは、天然品と比較して結晶粒子サイズが小さいことからコロイド化された分散液は透明かつゲル強度の点で優れており⁵⁾、また夾雑物を含まないことから特に化粧品や塗料の分野への応用が期待されている。

現在市販されている合成スメクタイトとして、サポナイト、ヘクトライト、スチーブンスイトが挙げられる。何れも3-八面体

型スメクタイト構造をもつコロイド性含水珪酸塩であるが、化学組成が一部異なっている⁶⁾。合成サポナイトは、四面体のSi⁴⁺の一部がAl³⁺に同形置換をし結晶格子内に負電荷を持つ。一方、合成ヘクトライトは、八面体のMg²⁺の一部がLi⁺に同形置換をし結晶格子内に負電荷を持っている。また、合成スチーブンスイトは、八面体のMg²⁺の一部が欠落しているため結晶格子内に負電荷を持っている。これらの同形置換による結晶格子内の負電荷は、結晶格子層面上あるいは層間に存在するが、その強度は、同形置換をしている部位と量に影響を受ける⁷⁾。したがって、合成スメクタイト／水分散系の流動特性は、その化学組成に強く支配されると予想される。

従来より、合成ヘクトライトの流動特性については部分的な研究がなされてきたが⁸⁾、他の合成スメクタイトの流動特性についてはほとんど報告されていない。そこで本研究では、粒子濃度を変化させた合成サポナイト／水分散系について、静的および動的粘弾性測定を行うことによりその流動特性を検討した。

2. 試料および実験方法

2・1 試料

合成サポナイトとして、クニミネ工業(株)製スメクトン SA を用

^{*1}クニミネ工業(株) 〒101 東京都千代田区岩本町 1-10-5

^{*2}山形大学工学部 〒992 山形県米沢市城南 4-3-16

いた。その化学組成を Table I に示す。スメクトン SA は、四面体の Si^{4+} の一部が Al^{3+} に同形置換をすると共に、八面体の Mg^{2+} の一部が Al^{3+} に同形置換をしている⁹⁾。

水分散液中における分散粒子の粒度分布をマイクロトラック UPA(日機装機製)により測定した結果、体積平均粒子径(D_{50})は 92nm であった。この時、分散液の pH は 10 である。

Table I Chemical composition(wt%) of Sumecton SA.

SiO_2	54.71
Al_2O_3	5.02
Fe_2O_3	0.03
MgO	30.74
Na_2O	2.15
SO_3	0.67
H_2O	6.67

2・2 分散試料の調製

20℃において蒸留水 200ml をプロペラ攪拌機で攪拌(800rpm)しながら、所定の濃度になるように SA を投入した。その後、攪拌を 10 分間継続してから、20℃の恒温器内に 3 日以上静置し分散液を熟成安定させた。

2・3 流動特性の測定

2・3・1 静的粘弾性測定

コーンプレート型回転粘度計(東京計器製, E 型粘度計 EHD 型または ELD 型)を用いて、粒子濃度 1.0~3.0wt% の分散液について静的粘弾性測定を行った。測定温度を 20℃とし、コーンは 1.567°/48mm ϕ 、または 3°/28mm ϕ を用いた。測定は、初めに印加可能な最高せん断速度で 5 分間攪拌して構造を破壊した後、5 分間静置して開始した。

1.92~383 s^{-1} の間の 8 水準のせん断速度を設定し、低せん断速度から高せん断速度へ段階的に変えながら 2 分毎にせん断応力を測定した(UP 過程)。さらに最高せん断速度に達した後、順次せん断速度を下降させてせん断応力の測定を行った(DOWN 過程)。

2・3・2 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定は、コーンプレート型回転粘度計(機レオロジ製, ソリキッドメーター MR-300)を用いた。使用したコーンサイズは 1.981°/17.98mm ϕ である。初めに懸濁液へ一定のせん断力を加え構造を破壊した後、5 分間静置後測定を開始した。測定温度は 20℃である。なお、歪依存性の評価では、角速度(ω)を 6.283rad/s に固定し、歪(γ)を 1.51~253.86% の範囲で変化させ、貯蔵弾性率(G')および損失弾性率(G'')を測定した。また、 G' の角速度依存性を観察するため、 $\gamma = 10\%$ とし、角速度 ω を 0.0126~12.82rad/s に変化させ、分散粒子濃度 1.0~3.0 wt% について G' を測定した。

2・3・3 ゲル強度回復速度測定

上記ソリキッドメーター MR-300 を用い、ゲル強度回復測定を行った。使用したコーンサイズ、測定温度は前項と同じである。最初に一定のせん断力を加え構造を破壊した後、直ちに $\omega = 0.628 \text{ rad/s}$, $\gamma = 0.8\%$ における G' を測定し、ゲル強度回復の時間依存性を観察した。

3. 結果および考察

3・1 静的粘弾性特性

スメクトン SA の分散粒子濃度を 1.0~3.0wt% として定常流動測定を行った結果を Fig. 1 に示した。1.2wt% 未満の濃度では、懸濁液はニュートニアン的な流動挙動を示したが、1.2wt% 以上では、ヒステリシスループを伴う shear thinning 効果が現れた。スメクトン SA の真密度を 2.5g/cm³ として、1.2wt% 分散液中の粒子体積分率を計算すると 0.48vol% となり、非常に低い粒子体積分率において分散液の構造が大きく変化していると考えられる。

Fig. 1 Changes in apparent viscosity of synthetic saponite/water dispersions at various concentrations. Solid concentration(wt%): ●, 1.0; ◆, 1.1; ■, 1.2; ▲, 1.3; ▼, 1.5; ○, 2.0; ◇, 2.5; □, 3.0.

また Fig. 1 から、みかけ粘度のせん断速度依存性におけるヒステリシス性が、分散液の濃度変化に従い変化していることが観察される。すなわちスメクトン SA の希薄分散液(1.1wt% 以下)では、僅かにヒステリシスループを示すが、分散液の構造が大きく変化する 1.2wt% 近傍では、DOWN 過程において、粘度上昇が認められチキソトロピーが逆転する現象(negative shear thixotropy)を認めた。1.2wt% では、UP 過程において、せん断速度 1.92 s^{-1} の時、みかけ粘度は 11mPas を示したが、DOWN 過程ではそれより大きく 41mPas となった。しかし、2.0wt% 以上の場合では通常のチキソトロピー現象を示し、濃度の上昇に伴いヒステリシス性も小さくなっている。

中石ら^{10), 11)} は、ベントナイト分散液のせん断応力とせん断速度の関係において、Maxwell モデルを用いせん断応力測定におけるタイムスケールとゲルの緩和時間に基づく解析を行っている。その中で、測定時間を一定とした際、ゲルの緩和時間を長くする

要因(分散液濃度を上げる)を与えるか、もしくは、緩和時間が一定のゲルにおいて測定時間を短くした際、negative shear thixotropy が発現することを示唆している。しかし、本研究の場合、中石らが negative shear thixotropy 現象を観察した場合よりも測定時間が十分長いにもかかわらず、negative shear thixotropy 現象が観察された点で中石らの研究とは異なっている。

その理由として、スメクトン SA の低濃度ではゲル構造の回復速度が遅く、5 分間の静置時間で十分にゲル構造が回復していないため、UP 過程において見掛け粘度が低くなり、DOWN 過程では、測定中にゲル構造が回復したために見掛け粘度が高くなった事によるものと考えられる。また、ペントナイトとスメクトン SA との凝集状態の差による回復速度の差も影響していると考えられる。

3・2 動的粘弾性特性

前項と同じく分散粒子濃度を 1.5~3.5wt% に変化させた分散

Fig. 2 Strain amplitude dependence of G' for synthetic saponite/water dispersions at various concentrations. Solid concentration (wt%): ▼, 1.5; ■, 2.0; ◆, 2.5; ▲, 3.0.

Fig. 3 Strain amplitude dependence of G'' for synthetic saponite/water dispersions at various concentrations. Solid concentration (wt%): ▼, 1.5; ■, 2.0; ◆, 2.5; ▲, 3.0.

液について、 G' および G'' の歪依存性を測定した結果を Fig. 2, Fig. 3 に示した。1.5wt% では G' の値が緩やかに低下すると共に G'' の値が上昇して、ゲル構造の緩やかな崩壊が起こっているのに対し、2.0wt% では $\gamma \approx 40\%$ で急激に G' の値が低下すると共に G'' の値が $\gamma = 50\%$ の近傍に急峻なピークを示すことから、ゲルからゾルへの急激な転移が起こっていることを示唆している。また、 G' の値が上昇すると共にゲル構造の崩壊を起こす γ の値も増大し、ゲル構造が強固になることを示している。

Ramsay¹²⁾ は、ペーマイト／水系のゲル構造について動的粘弾性のデータから、粒子が凝集して 3 次元的に広がった網目構造、すなわちゲルを形成する場合の粒子凝集エネルギーを算出した。いま、 G' の値が急激に減少する際の歪みを γ_c 、その際の応力を σ_c とすると、式(1)から粒子凝集エネルギー (E_c) が得られる。

$$E_c = \int_0^{\gamma_c} \sigma d\gamma \quad (1)$$

式(2)の Hook の法則を用いて書き替えると式(3)が導き出される¹³⁾。

$$\sigma = G' \gamma \quad (2)$$

$$E_c = \frac{1}{2} G' \gamma_c^2 \quad (3)$$

一般に G' は、隣接する粒子間の距離と結合力の関数として表される¹⁴⁾。粒子間の距離が分散液濃度 C によって決定されると仮定すると、 K を濃度に依存しない定数として式(4)のように表わすことが可能であろう。

$$G' = KC^q \quad (4)$$

Fig. 4 は、歪依存性の結果より得たゲル構造が崩壊する前の G' の値を、分散粒子濃度 (C) について対数プロットした図である。得られた直線関係から、式(5)が求められた。

Fig. 4 Concentration dependence of G' for synthetic saponite/water dispersions.

$$G' \propto C^{5.3} \quad (5)$$

また、同様に E_c と σ_c についても濃度指数を求めた。その結果を式(6)、式(7)に示す。

$$E_c \propto C^{8.5} \quad (6)$$

$$\sigma_c \propto C^{6.9} \quad (7)$$

Mianoら¹⁵⁾は、Na型ベントナイトの希薄分散安定液に塩類を添加し、凝集する前の分散安定液と凝集後の G' について、式(4)における指数 q の変化を比較し、分散液が安定な場合 $q=8\sim 11$ となり、凝集した際 $q=2\sim 3$ に減少することを報告している。また、塩濃度をさらに増加させ分散粒子を強く凝集させても q 値に変化が現れず、 G' の値の増加が観察されたことを報告しており、 q の検討によりスメクタイトの分散状態を推測できることを示唆している。

一方、Sohmら¹³⁾及びCallaghanら¹⁶⁾は、市販されているNa型ベントナイトを用い、指数 $q=3.7$ 及び 3.2 を得ている。彼らはベントナイト分散粒子が、高いpHにおいて分散状態にあること、またゲル構造が、ベントナイト中に含まれる塩類により電気二重層が圧縮され、その結果発現した面-端もしくは端-端結合によるものであることを指摘している。

また、合成ヘクトライト(Laponite RD)については、Ramsayら¹⁷⁾が $q=2.78$ を見出した。Ramsayらは合成ヘクトライトのゲル構造について、合成ヘクトライト/水分散液における前述の粒子凝集エネルギーの結果より、粘土分散粒子の面と面との間における斥力よりゲル化すると考察している。しかし、彼らのスケリングによる解析は、むしろ凝集状態形成を示しており、Na型ベントナイトと同様に夾雑塩類による面-端もしくは端-端結合によるゲル構造が形成されていると推測される。

スメクトンSAの場合、スケリングによる解析は、 G' の指数 q は式(5)より5.3であり、Na型ベントナイトや合成ヘクトライトよりも指数が大きいことから、スメクトンSAの粒子が、静電ポテンシャルに基づく斥力と、van der Waalsによる引力との間で均衡を保つことにより分散安定し、Na型ベントナイトや合成ヘクトライトよりも粒子が緩やかな凝集状態を形成することによりゲル化していることが推測される。スメクトンSAが形成

Fig. 5 Frequency dependence of G' for synthetic saponite/water dispersions at various concentrations. Solid concentration (wt%): ●, 1.0; ▼, 1.5; ■, 2.0; ◆, 2.5; ▲, 3.0.

するゲルが、少ない歪みで急激に崩壊する特性は、この粒子の凝集状態に由来することが推測される。

次に、スメクトンSAの分散粒子濃度を1.0~3.0wt%に変化させた場合の G' の角速度依存性を測定した結果をFig. 5に示す。分散粒子濃度の上昇に伴い、ゲル構造に基づく第二平坦部を示す角速度の範囲が広くなり、その範囲においてスメクトンSAが形成するゲル構造が保たれていることが推察される。また、1.0wt%においても第二平坦部を示していることから、スメクトンSAの希薄分散液において、低い歪みにおいては弱いながらもゲル構造を形成していることが推測される。

3.3 ゲルの構造回復性

スメクトンSAの形成するゲルが、破壊後再び元の構造に回復するまでの時間を $\omega=0.628\text{rad/s}$ 、 $\gamma=0.8\%$ における G' の時間依存性から検討した。Fig. 6にスメクトンSA濃度を1.5~3.0wt%に変化させた際の G' の時間依存性を示す。その結果2.0wt%では、非常に速い速度で弾性率が回復し、60sec後にはほとんど一定の G' を示した。また、3.0wt%では測定開始直後に弾性率が回復しており、濃度の上昇に伴い G' の値が一定に達する時間が短縮し、ゲル形成速度が速くなっていることを認めた。また、 G' の値が一定に達した後、緩やかではあるがわずかな G' の増大が観察された。

Fig. 6 Structural recovery of synthetic saponite/water dispersions at various concentrations. Solid concentration (wt%): ▼, 1.5; ■, 2.0; ◆, 2.5; ▲, 3.0.

4. 結 論

スメクトンSA水分散液の流動特性を測定し以下のような結果を得た。

- 1) 分散濃度1.1wt%(体積分率0.44vol%)以下で、分散液はニュートニアン流動特性を、また1.2wt%(体積分率0.48vol%)以上では、shear thinning 流動挙動を示しており、この分散粒子濃度近傍で分散液内凝集構造が大きく変化する。
- 2) 濃度1.5wt%でスメクトンSAが形成するゲルは比較的高い弾性率を示すが、小さい歪みで急激に構造が破壊される事を認めた。
- 3) 凝集エネルギーより求めたゲル構造の G' の指数は5.3で、Na型ベントナイトや合成ヘクトライトよりも緩やかな凝集状態を形成していることが推測される。

- 4) ゲル構造の回復速度は非常に速く, 2.0wt%では 60sec 後には構造が回復した.

参考文献

- 1) 福嶋喜章, スメクタイト研究会会報, **1**, 16(1991).
- 2) van Olphen H, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry" 2nd Ed., John Wiley Sons, New York(1977).
- 3) 江頭和彦, "粘土ハンドブック第二版", 日本粘土学会編(1987), 技報堂, p147.
- 4) 近藤三二, 粘土科学, **21**, 1(1981).
- 5) 鳥居一雄, 粘土科学, **25**, 71(1985).
- 6) 鈴木啓三, 前野昌弘, *Fragrance J*, **6**, 29(1994).
- 7) 和田光史, "粘土ハンドブック第二版", 日本粘土学会編(1987), 技報堂, p108.
- 8) Newmann BS, Sanson KG, *Clay Minerals*, **8**, 389(1970).
- 9) クニミネ工業(株)カタログ, スメクトンSA(1987).
- 10) Nakaishi K, Yasutomi R, *Applied Clay Sci*, **9**, 71(1994).
- 11) 中石克也, 農業土木学会論文集, **168**, 117(1993).
- 12) Ramsay JDF, Daish SR, Wright GJ, *Faraday Discuss Chem Soc*, **65**, 65(1978).
- 13) Sohm R, Tadros Th F, *J Colloid Interface Sci*, **132**, 62(1989).
- 14) Buscall R, Mills PDA, Goodwin JW, Lawson DW, *J Chem Soc, Faraday Trans I*, **84**(12), 4249 (1988).
- 15) Miano F, Rabailo MR, *Colloid Surfaces*, **84**, 229(1994).
- 16) Callaghan IC, Ottewill RH, *Faraday Discuss Chem Soc*, **57**, 110 (1974).
- 17) Ramsay JDF, *J Colloid Interface Sci*, **109**, 441(1986).