

## モンモリロナイト懸濁液の電気粘性効果のせん断応力依存性

The dependence of the electroviscous effect of montmorillonite suspensions on shear stress

○辻本 陽子\*, 小林 幹佳\* 足立 泰久\*

Yoko TSUJIMOTO Motoyoshi KOBAYASHI Yasuhisa ADACHI

### 1. 背景・目的

モンモリロナイト懸濁液の特異な流動特性は、農業および土木分野において広く利用されている。マクロな流動特性の出現機構を明らかにするには、懸濁液内の粘土粒子間に働くミクロな相互作用の影響を明確にする必要がある。モンモリロナイトはfaceおよびedgeに多量の荷電を有しているため、溶媒中では粒子の周りに電気二重層が形成されている。これに伴う粒子間相互作用の変化が懸濁液の流動特性に影響を及ぼすことが知られており、電気粘性効果と呼ばれている。荷電をもつ剛体球粒子に対して、Russelは電気粘性効果を加味した粘度式を提唱した。一方、モンモリロナイトのような非球形粒子に対しては、理論的な扱いは困難である。Tamakiらは、希薄なモンモリロナイト懸濁液の粘度測定から、電気粘性効果による粘度増加が電気二重層の厚さで整理できることを明らかにした。しかし、既往研究では、印加するせん断応力の依存性については言及されていない。そこで、本研究では独自に開発した粘度計を用いて、低せん断場での粘度測定を行い、モンモリロナイト懸濁液の電気粘性効果の応力依存性について明らかにすることを目的とする。

### 2. 実験

#### 2.1. 実験試料

モンモリロナイトはシート状平板粘土鉱物であり、face部に永久負荷電、edge部にpH依存荷電を有している。粘土試料はあらかじめ飽和NaCl溶液に懸濁させ、粘土粒子表面の対イオンをNa<sup>+</sup>イオンで飽和させた後、蒸留水で透析した。粘度測定に際して、懸濁液の体積分率 $\phi$ およびイオン強度 $I$ は $2.0 \times 10^{-4} \leq \phi \leq 2.0 \times 10^{-3}$ 、 $0 \leq I \leq 10^{-3}$  Mにそれぞれ調整した。

#### 2.2. 粘度測定

実験には、独自に開発した螺旋状毛細管型粘度計(以下、螺旋粘度計)を使用した。平均的なせん断応力は以下の式から算出した。

$$\tau = \frac{D \rho g h}{6 L} \quad (1)$$

( $D$ :毛細管径(2.4 mm),  $\rho$ :密度,  $g$ :重力加速度,  $h$ :水位差,  $L$ :管路長(1.0 m))

螺旋粘度計の場合、せん断応力の範囲は  $9.31 \text{ mPa} < \tau < 46.6 \text{ mPa}$  である。また、応力依存性を確認するために、キャノンフェンスケ粘度計(内径 0.44 mm)を使用して、高せん断場での粘度測定も行った。この粘度計のせん断応力はおよそ  $10^3 \text{ mPa}$  である。測定は全て  $20^\circ\text{C}$  の恒温室内で行った。

\*筑波大学大学院生命環境科学研究科, Graduate School of Life and Environmental Sciences, Univ. of Tsukuba

キーワード: モンモリロナイト、電気粘性効果、低せん断場

### 3. 結果・考察

螺旋粘度計による測定から得られた粘度は、単位体積分率当たりの粘度の増加量を表す還元粘度に換算して、体積分率に対してプロットした(Fig.1)。イオン強度の低下に伴い、電気粘性効果による粘度の増加が確認された。Russel は、剛体球粒子を仮定して、低せん断応力下における還元粘度  $\eta_{red}$  を次の式で与えた。

$$\eta_{red} = [\eta] \left( 1 + \frac{2}{5} \phi \right) + \frac{3}{40} \left( \frac{a_{eff}}{a} \right)^5 \phi \quad (2)$$

$[\eta]$ 、 $a$  はそれぞれ固有粘度、粒子の半径を表す。 $a_{eff}$  は、電気的な反発力と、ブラウン運動やせん断場での粒子同士の衝突に寄与する力とのバランスによって決まる値である。低せん断場の場合、ブラウン運動による拡散エネルギーと電気エネルギーとの比から、 $a_{eff}$  は以下の式で算出される。

$$a_{eff} = \kappa^{-1} \left[ \ln \frac{\alpha}{\ln(\alpha/\ln \alpha)} \right] \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r a^2 \zeta^2 k}{kT} \exp(2\kappa a)$$

ここで、 $\kappa^{-1}$ 、 $\epsilon_0$ 、 $\epsilon_r$ 、 $\zeta$ 、 $k$ 、 $T$  はそれぞれデバイ長、真空の誘電率、溶媒の誘電率、ゼータ電位、ボルツマン定数および絶対温度を表している。 $a$  に 110 nm、 $\zeta$  に事前に測定したゼータ電位を代入し、剛体球粒子を仮定して  $a_{eff}$  の理論値を算出した。この値に比べて、実験値に式(2)をフィッティングした得られた  $a_{eff}$  は 4~6 倍近く高い値を示した。これは、同じ大きさの剛体球粒子間よりも、モンモリロナイト粒子間に働く電気的斥力の方が大きいことを示唆している。また、せん断応力に対する相対粘度の変化を Fig.2 に示した。イオン強度が  $10^{-5}$  M 以下の懸濁液で、相対粘度の応力依存性が顕著に見られた。 $a_{eff}$  の値も、イオン強度およびせん断応力に依存性があり、相対粘度の応力依存性と定性的に一致した。つまり、イオン強度かつせん断応力が低いほど、粒子同士が離れていても、モンモリロナイト粒子間に作用する電気的斥力の影響が大きく、相対粘度の飛躍的な増加に寄与していることを示唆している。

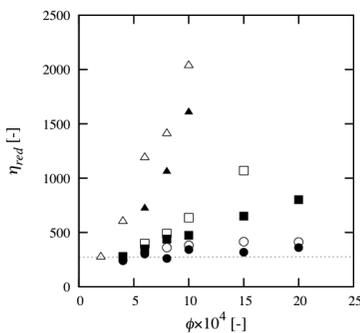


Fig.1 還元粘度  
Reduced viscosity

□:  $I=0$  M (salt-free), ▲:  $I=10^{-5}$  M, □:  $I=5 \times 10^{-5}$  M,  
■:  $I=10^{-4}$  M, ○:  $I=5 \times 10^{-4}$  M, ●:  $I=10^{-3}$  M

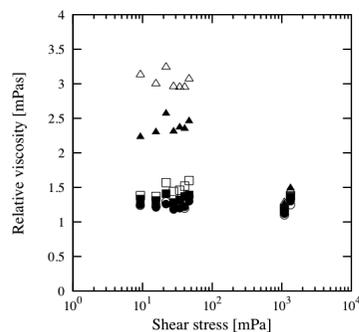


Fig.2 せん断応力に対する相対粘度 ( $\phi=10^{-3}$ )  
Relative viscosity against shear stress

□:  $I=0$  M (salt-free), ▲:  $I=10^{-5}$  M, □:  $I=5 \times 10^{-5}$  M,  
■:  $I=10^{-4}$  M, ○:  $I=5 \times 10^{-4}$  M, ●:  $I=10^{-3}$  M

[1] W. Russel, J. Colloid and Interface Sci., 55(1976) 590-604

[2] Y. Adachi, K. Nakaishi and M. Tamaki, J. Colloid and Interface Sci., 198(1998) 100-105