

土 粒 子

モンモリロナイトに端・面結合は存在するか

赤 江 剛 夫*

板状粘土粒子間に形成される結合(ここでいう結合は通常の化学的な結合と比較して強度的にはかなり弱い相互作用を含むので、単に配列と呼ぶ方がよいかも知れない)には、面・面結合、端・面結合、端・端結合の3種が考えられている。各々の結合の存在量と存在割合は、表面の電気的性質、塩の種類と濃度、pHなどの条件によって決まる。どのような結合が存在するかによって系の分散凝集や、流動などの力学的な性質が大きく影響される。逆にどの結合が存在するかを調べるのに、系の流動特性をいろいろな条件で測定して粒子間相互作用の大きさを知り、結合種を推定することがしばしば行われている。

ビンガム降伏値と粒子間結合の関係について、Gillespie¹⁾は次の理論式を提出している。

$$\theta = K_1 E_A N^2 / 2 \quad (1)$$

ここで、 θ : 降伏値、 N : 単位体積 (cm^3) 中の粒子数、 E_A : 2粒子間の結合エネルギー、 K_1 : 定数である。

この関係によって巨視的な流動特性である降伏値が、

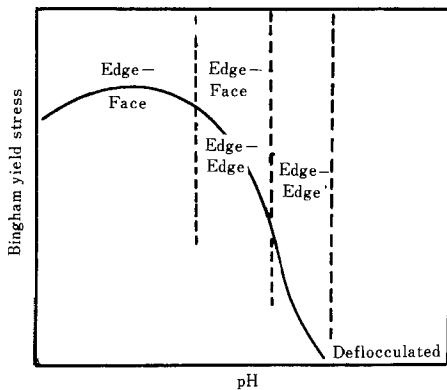


Fig. 1 Interpretation of the effect of pH on the Bingham yield stress of kaolinite suspensions, in terms of the mode of particle interactions.

(Rand, B. and I. E. Melton²⁾ より引用)

微視的な粒子間結合に結び付けられる。(1)式の意味するところによると、降伏値は、単位体積中の粒子数(行動単位数)の2乗に比例し、結合当りのエネルギーに比例する。降伏値は結合の数とその強度の両方の情報を含んでいる。

Fig. 1はカオリナイトの降伏値のpHによる変化と粒子間結合の存在を模式的に表現したものである²⁾。酸化物表面の性質をもつ端では、Hイオンが電位決定イオンとなって、低pHでは正の電位を持ち、高pHでは負の電位をもつ。低pHでは端の正電位と、同型置換により生じる面の負荷電との間に電気的引力が働いて、端・面結合を生じる。pHが上昇し、端電位の絶対値が低下するとともに端の拡散2重層が圧縮して端・端結合が卓越する。端・端結合はvan der Waals力が原因であるため、端・面結合よりも弱いので、降伏値は低下する。高pHでは端、面とも負荷電が高くなり結合が消滅し、降伏値は低い。このように、カオリナイトの降伏値の変化は結合種の変化とよく対応することが多くの研究者によって認められている。

塩濃度が増加するとこの曲線は徐々に平坦な形になるが、塩濃度の異なる曲線群は、たがいにほぼ一点で交わり、このpHが粒子端の等電点に一致する。等電点以上のpHでは塩濃度の増加にともない端・端結合が増加し、降伏値は増大する。等電点以下のpHでは塩濃度の増加にともない端・面結合が端・端結合に変化し、降伏値は減少する。

ところがモンモリロナイトについての実験結果はこれとはかなり異なっている。

Fig. 2は、NaモンモリロナイトサスペンションのNaCl濃度と降伏値の関係測定した1例である³⁾。Na濃度のわずかな増加で降伏値は急激に低下し、さらにNa濃度が増大すると降伏値はふたたび増大している。van Olphenは、これを次のように説明している⁴⁾。

非常に塩濃度が薄い時、正の端荷電と負の面荷電の間で端・面結合が起こるが、このとき面と面の間は拡散2重層反発力大きいのでT状のカードハウス構造をとる。わずかにNaを添加すると加えた対イオンによって粒子表面荷電が遮閉され、結合が消滅して分散する。さらに塩を加えると拡散2重層が圧縮して端・面結合や端・端結合が再生し、降伏値が再び増大する。このとき、面・面間には反発力が働くためやはりカードハウス構造を形成

*滋賀県立短期大学農学部

〒525 草津市西洪川2丁目8-4

土壌の物理性 第63号 pp.64~66 (1991)

する。非常に塩濃度が高くなると面・面結合が発生してカードハウスを形成する粒子数が減少するため、降伏値はふたたび低下する。

pHと降伏値の関係についてはFig. 3のように、中間pH領域で最小値を取り、その前後で大きい。しかも、塩濃度が高い程大きい値をとる結果がHeath and Tadrosに

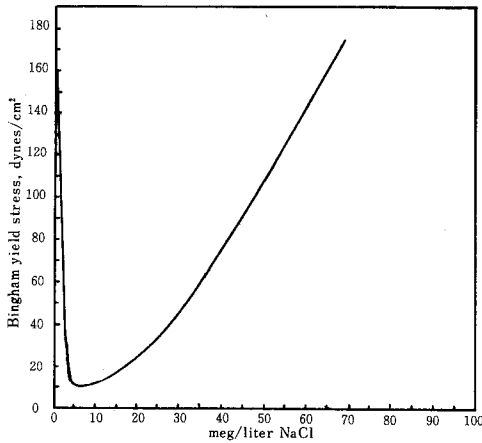


Fig. 2 Bingham yield stress of a 3.22% sodium-bentonite gel as a function of the amount of salt added.

(van Olphen, H³)より引用)

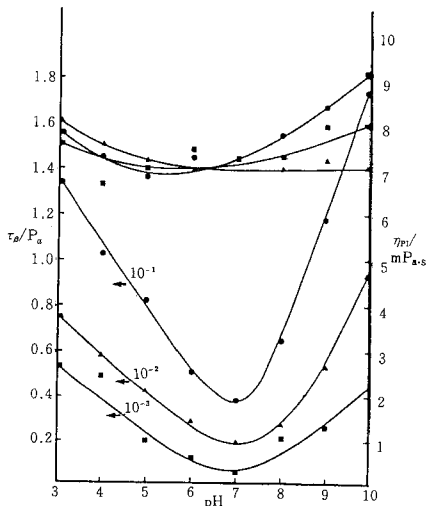


Fig. 3 Yield value (τ_0) and plastic viscosity (η_{pl}) of 4% sodium montmorillonite dispersions in 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} mole dm^{-3} NaCl at various pH's.

(Heath, D. and TH. F. Tadros⁵)より引用)

より報告されている⁵。彼らは等電点以下のpHでのゲル化を主として端・面結合によると考えている。光散乱測定の結果から端面結合の存在を推定した例もある⁶。

しかしこのような説明に疑問を呈する意見もある。塩濃度が低いときにも、カオリナイトでは低pHで凝集が生じたのに、モンモリロナイトではニュートン流を生じたことから、この条件では端・面結合が存在しないと考えられた⁷。また、モンモリロナイトの降伏値とpHの関係は中間pH領域で最小値を取り、塩濃度を変えても交点が生じず、カオリナイトのような等電点が検出されない^{5,7}。

こうした問題はモンモリロナイト粒子端がカオリナイトのように定電位表面として機能しているどうかにかかってくる。

Callanganら⁸は、Naモンモリロナイトの電気泳動度がpHによりほとんど変化しないことを、モンモリロナイト粒子が非常に薄く、面の電位分布が端の荷電を覆ってしまうためと推論している。同様の実験結果は他にも報告されており、カオリナイトの電気泳動度がpHにより大きく変化する⁹のと比べ、大きな違いである。

最近、SecorとRadke¹⁰はモンモリロナイト粒子を円盤状にモデル化し、端と面の両方が定荷電密度境界を持つ条件のもとで端近傍の電位分布を計算した。Fig. 4は、端と面の荷電密度を各々 $+10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と $-10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、NaCl濃度 10^{-4} mol/l 、粒子の直径と厚さの比が100とした時の粒子端近傍の電位分布を示している。粒子端が正荷

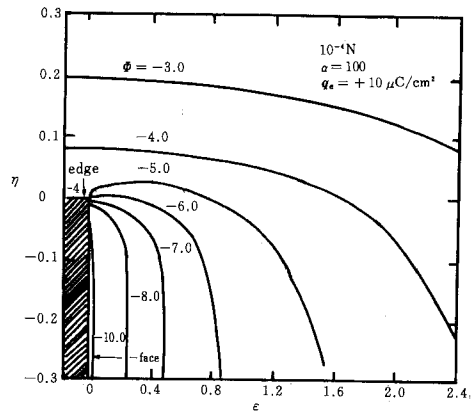


Fig. 4 The electrostatic potential around the montmorillonite particle. One quadrant of the profile is displayed, and the particle edge and face are labeled. The face charge density is $q_f = -10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, and the edge charge density is $q_e = +10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

(Secor, R. B. and C. J. Radke¹⁰)より引用)

電を持つにもかかわらず、端の電位は面荷電の影響を受けて負の値となるのは興味深い結果である。また、塩濃度が低いほど、端荷電量が小さいほど、面電位の溢れ出し効果は大きい。低 pH で端・面結合が生じないことや電気泳動度が pH により変化しないことは、この結果を適用するとうまく説明できる可能性がある。

Zhao ら¹¹⁾もモンモリロナイト粘土の降伏値が pH の増大とともに減少する事実を、端荷電は常に負で pH の増大により負の値がさらに増大するためと考え、端がカオリナイトのように定電位的に働くことについて疑問を提起した。

塩濃度が高いとき、高 pH で電気泳動度がかなり増大することから、pH の増加で面の電位が増加するとする見方もあるが⁸⁾、これでは降伏値の pH 変化のごく一部しか説明できない。また、Na 添加にともない粒子端から溶出してくる Mg 量と降伏値の関係がきわめて似ていることから、Mg による表面の改質を示唆した最近の報告もある¹²⁾が、いまだ少し不明な点も残されている。

このように粒子表面の荷電と結合の発生をめぐっていろいろ詳細な検討が加えられてきているけれども、端の電位と結合の形成については、およそ次のように整理できると考えられる。

電気泳動は粒子全体の平均的な荷電状態に支配される。一方、粒子間の結合は結合に有利な部分があればその場所に選択的に発生する現象であり、電気泳動とは異なった立場から理解しなければならない。カオリナイトの降伏値と pH 関係の理解との統一性からも、面荷電の pH 変化を重視することは出来ないだろう。端は基本的には pH によって決定される定電位表面として働くが、それに加えて、特に塩濃度が低い時、面荷電の溢れ出しの効果に顕著に受けてモンモリロナイト特有の挙動が生じるものと考えられる。扱い方としては、端の荷電量と pH の関係を特定したうえで端・面両方とも定荷電密度境界の条件で電位分布を計算するか、あるいは端の定電位境界と面の定荷電密度境界の条件で電位分布を計算する 2 つの方法が考えられる。こうした補正を組み込みながら、結合発生の条件をより定量的に示していく作業が、現時点で明らかになりつつある課題である。

引用文献

- 1) Gillespie, T : An Extension of Goodeve's Impulse Theory of Viscosity to Pseudoplastic Systems, *J. Colloid Sci.* **15**, pp. 219-231 (1960)
- 2) Rand, B. and I. E. Melton : Particle Interactions in Aqueous Kaolinite Suspensions 1. Effect of pH and Electrolyte upon the Mode of Particle Interaction in Homoionic Sodium Kaolinite Suspensions, *J. Colloid and Interface Sci.* **60** (2), pp. 308-320 (1977)
- 3) van Olphen, H. : Internal Mutual Flocculation in Clay Suspensions, *J. Colloid Sci.* **19**, pp. 313-322 (1964)
- 4) van Olphen, H. : An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd ed., John Wiley and Sons, NY, pp. 101-105 (1971)
- 5) Heath, D. and T. H. F. Tadros : Influence of pH, and Poly (Vinyl Alcohol) Addition on the Rheological Characteristics of Aqueous Dispersions of Sodium Montmorillonite, *J. Colloid and Interface Sci.* **93** (2), pp. 307-319 (1983)
- 6) Schweitzer J. and B. R. Jennings : The Association of Montmorillonite Studied by Light Scattering in Electric Fields, *J. Colloid and Interface Sci.* **37** (2), pp. 443-457 (1971)
- 7) Rand, B., E. Pekenc, J. W. Goodwin and R. W. Smith : Investigation into the Existence of Edge-Face Coagulated Structures in Na Montmorillonite Suspensions, *J. C. S. Faraday I*, **76**, pp. 225-235 (1980)
- 8) Callaghan, I. C. and R. H. Ottewill : Interparticle Forces in Montmorillonite Gels, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **57**, pp. 110-118 (1974)
- 9) Melton, I. E. and B. Rand : Particle Interactions in Aqueous Kaolinite Suspensions 2. Comparison of Some Laboratory and Commercial Kaolinite Samples, *J. Colloid and Interface Sci.* **60** (2), pp. 321-330 (1977)
- 10) Secor, R. B. and C. J. Radke : Spillover of the Diffuse Double Layer on Montmorillonite Particles, *J. Colloid and Interface Sci.* **103** (1), pp. 237-244 (1985)
- 11) Zhao, Huifang, P. F. Low and J. M. Bradford : Effects of pH and Electrolyte Concentration on Particle Interaction in Three Homoionic Sodium Clay Suspensions, *Soil Sci.* **151** (3), pp. 196-207 (1991)
- 12) Chen, J. S., J. H. Cushman and P. F. Low : Rheological Behavior of Na Montmorillonite Suspensions at low Electrolyte concentration, *Clays and Clay Minerals* **38** (1), pp. 57-62 (1990)