

低せん断応力下における凝集状態のモンモリロナイト懸濁液の流動特性 Rheological behavior of coagulated suspensions of montmorillonite under low shear stresses

○辻本 陽子*, 足立 泰久*

Tsujimoto Yoko Adachi Yasuhisa

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土木や農業分野において広く利用されている。特異な流動特性が出現する機構は、粘土粒子の表面化学的な相互作用に依存していると考えられるが、両者の関係は必ずしも明確ではない。一般に、粒子間の相互作用に基づいて考察を行う場合、マクロな流動特性は粘土粒子が静電的反発し合う分散状態と、粒子間に互いに引力が作用する凝集状態とで定性的に異なった扱いが必要となる。後者の場合、流れ場中でブロック同士の衝突による巨大なブロックの形成と、発生するせん断応力によるブロックの破壊とが生じる。せん断応力が小さいほど、衝突による粒子の捕捉が卓越するため、大きいブロックが形成しやすくなるが、その一方で巨大なブロックは低せん断応力で破壊されやすくなることから、2つの現象は相反したもののように捉えられる。低せん断応力下でブロックの破壊よりも成長が卓越した系は、土壌間隙中での粘土粒子の目詰まり現象や降伏値発生メカニズムを考える上での出発点である。こうした問題に対して、本研究では低せん断場におけるブロック間の微弱な相互作用に基づいたアプローチをするために、以下の懸濁液の還元粘度 η_{red} の式に着目した。

$$\eta_{red} = \frac{\eta_r - 1}{\phi} = \alpha + k_h \alpha^2 \phi \quad (1)$$

ここで η_r および ϕ はそれぞれ相対粘度、固体体積分率である。 α は粒子と周囲の流体との相互作用を表し、固有粘度と呼ばれる。右辺の第2項の係数は流れによって接近した粒子同士の相互作用を反映しており、 k_h はハギンス定数と呼ばれている。剛体球の場合、固有粘度は2.5であり、ハギンス定数はほぼ1である。静電的に分散した状態の希薄なモンモリロナイト懸濁液では $\alpha \approx 170 \sim 200$ でありながらも、ハギンス定数がほぼ1であることが報告されている。一方、凝集状態のモンモリロナイト懸濁系の粘度を詳細に調べたMiyaharaらの研究より、粒子間相互作用引力が卓越してくるにつれてハギンス定数が1よりも高くなる傾向が見出された。これらの既往研究は高せん断応力下で行われた測定であるため、本研究では流動条件がゼロストレスリミットに接近していく時の粘度に着目し、ハギンス定数の変化を追跡した。

2. 実験

2.1. 螺旋状毛細管型粘度計

実験には、当研究室で独自に開発された螺旋状毛細管型粘度計 (Fig.1)を使用した。一般の毛細管型粘度計よりも圧力勾配が1000分の1程度低いために、従来よりも十分に低いせん断応力下での粘度測定が保証される。水位差 $h(t)$ を流動時間 t の関数

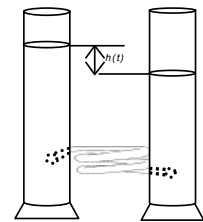


Fig.1 螺旋状毛細管型粘度計模式図
The illustration of
Spiral-capillary-viscometer

*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: レオロジー、コロイド・粘土、ハギンス定数

として表した以下の式から懸濁液の粘度を算出した。

$$\frac{h(t)}{h_0} = \exp\left(-\frac{\pi g D^4 \rho}{64 A L \eta} t\right) \quad (2)$$

(g :重力加速度, D :管径(2.4 mm), A :メスシリンダー断面積($6.25 \times 10^{-4} \text{ m}^2$), L :管路長(1.00 m), ρ :密度)

2.2. 試料条件

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。試料はあらかじめ飽和 NaCl 溶液に漬け、粘土粒子表面の対イオンを Na^+ イオンで飽和させ、蒸留水で透析した。体積分率およびイオン強度は $1.0 \times 10^{-4} < \phi < 1.0 \times 10^{-3}$ 、 $5.0 \times 10^{-4} < I < 5.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ にそれぞれ調整した。

3. 結果・考察

モンモリロナイト懸濁液の還元粘度を体積分率の関数として Fig.2 に示した。イオン強度が $5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 以上の凝集条件下において、還元粘度が体積分率に対してあまり変化が見られない領域と、体積分率に伴い著しく増加する領域とに分かれた。Fig.2 の還元粘度から式(1)に基づき、ハギンス定数を算出したところ、ハギンス定数のイオン強度依存性を確認した(Fig.3)。これは、静電的な分散状態のモンモリロナイト懸濁液におけるハギンス定数とは大きく異なる傾向であり、ハギンス定数が粒子間相互作用を反映していると言える。また、高イオン強度下では、還元粘度はせん断応力の低下に伴い増加する、いわゆる非ニュートン性を示した。この時のハギンス定数は、せん断応力の低下に伴って著しく増加しており、フロック間の相互作用

引力が顕著に現れている(Fig.4)。せん断応力の低下に伴い、流れ場中では粒子同士の衝突による捕捉が卓越することが知られており、本実験系においてもフロック同士の衝突がハギンス定数の増加に寄与していると考えられる。

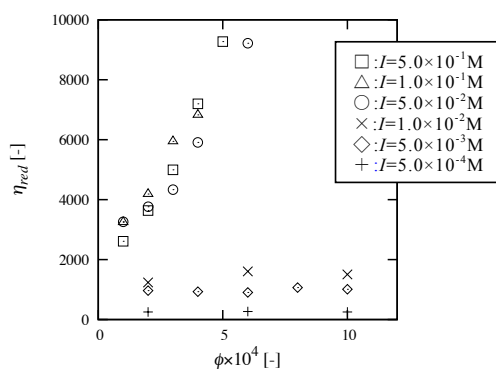


Fig.2 還元粘度の変化
Change in reduced viscosity with volume fraction of montmorillonite suspension

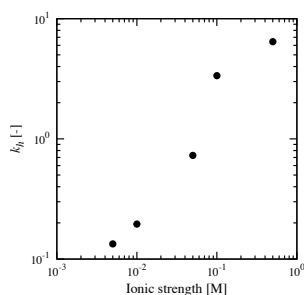


Fig.3 ハギンス定数の変化
Change in characteristic of Huggins parameter

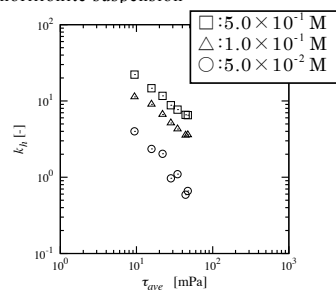


Fig.4 せん断応力に対するハギンス定数
Change in characteristic of Huggins parameter with shear stresses

[1]L. Huggins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**(1942), 2716-2719

[2]中石克也, 日本レオロジー学会誌, **26**(1998), 99-102

[3]K. Miyahara, Y. Adachi, K. Nakaishi, *Colloids and Surface A* **131**(1998),69-75

[4]Y. Tsujimoto and Y. Adachi, *Colloids and Surface A* **379**(2011), 14-17