

Laponite 水溶液のエイジング過程における定常ずり粘度のせん断速度依存性 Shear rate dependence in viscosity of Laponite suspensions during aging process

立命館大学大学院理工 丸山友暉・瀧川佳紀・深尾浩次

< 諸言 >

Laponite とは、上面と底面は正の電荷をもち、側面は負の電荷をもち化学式 $\text{Na}_{0.7}^+[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_2\text{O}(\text{OH})^4]^{-0.7}$ で表される、直径約 25 nm、厚さ約 0.92 nm の円盤状の粒子である [1]。Laponite 水溶液は、攪拌静置後の時間経過とともに、はじめはさらさらの低粘度液体であるが、時間の経過とともに、粘度が増加するエイジング現象を示す。エイジングにより到達する最終的な構造は Laponite の濃度と水溶液に加える塩の濃度によって決定される。最終的な構造としては、ガラス状態、ゲル状態、液体状態などが知られており、それらの構造とダイナミクスについては、X 線小角散乱、動的静的光散乱などにより、詳しく調べられており、エルゴード・非エルゴード転移を示すガラスのモデル系と見なされている。

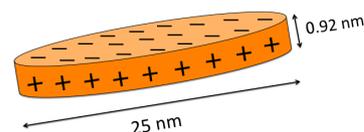


図 1 Schematic picture of a single Laponite.

また、これらの示す Laponite 濃度・塩濃度に対する相図は多く研究されてきた。一方で、レオロジーの観点からの Laponite 水溶液の構造研究は少ない。先行研究によると、構造形成のモデルとして "house-of-cards" ネットワークといわれる Laponite 粒子が帯電していることで生じる電氣的相互作用によって凝集する不安定な構造をとると考えられている [2]。本研究では、せん断流が Laponite 水溶液の構造形成に与える影響に着目した。その影響を調べるために、Laponite 水溶液のエイジング過程に定常ずりせん断流の印加を行い、定常ずり粘度の測定を行った。その結果について以下で議論する。

< 実験 >

Laponite RD(ROCKWOOD 社製) を用い、2.8wt% Laponite 水溶液を作成した。この水溶液を 30 分間攪拌させ孔径 0.8 μm のフィルターに通し、ろ過した。また、フィルターを通した時刻をエイジングの開始時刻 $t_w=0$ 分とした。歪み制御レオメーター (UBM 社製 Rheosol-G2000TER) を用いて、25 の恒温槽内でコーンプレートにより、定常ずりせん断流を印加し、粘度測定を行った。測定の開始時刻を $t_w=45$ 分とし、定常ずりせん断流として、以下の二つのモードのずりを印加して、粘度測定を行なった。一つは、せん断速度一定の条件下であり、 $\dot{\gamma}=5, 10, 50 \text{ s}^{-1}$ のせん断を印加して、粘度測定を行なった (モード 1)。もう一つは、ずり速度一定のせん断流を印加している途中で、一定時間、他のずり速度のせん断流を印加し、その後、はじめのずり速度に戻すものである (モード 2)。この間に、それぞれのずり速度のせん断流により、粘度測定を行なう。後者については、 $t_w=170$ 分まで、 $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$ のずりを印加したのち、 $t_w=370$ 分まで 50 s^{-1} のずりを印加し、その後、 5 s^{-1} に戻す場合と、同じ時間間隔で、 $\dot{\gamma}=10 \text{ s}^{-1} \rightarrow 5 \text{ s}^{-1} \rightarrow 10 \text{ s}^{-1}$ へと変化させる場合について、粘度をエイジング時間の関数として測定した。

< 結果・考察 >

$t_w=45$ 分から測定を行ったモード 1 の定常ずりせん断流下での粘度の時間発展を Fig.2 に示す。一定のせん断速度でずりを印加している場合には先行研究で明らかにされているように、時間経過とともに粘度が増加していく様子が観測された。この時、低せん断速度領域においては、エイジング時間に対する粘度増加率が大きく、高せん断速度なるにつれて、粘度増加率は小さくなることがわかった。このように、

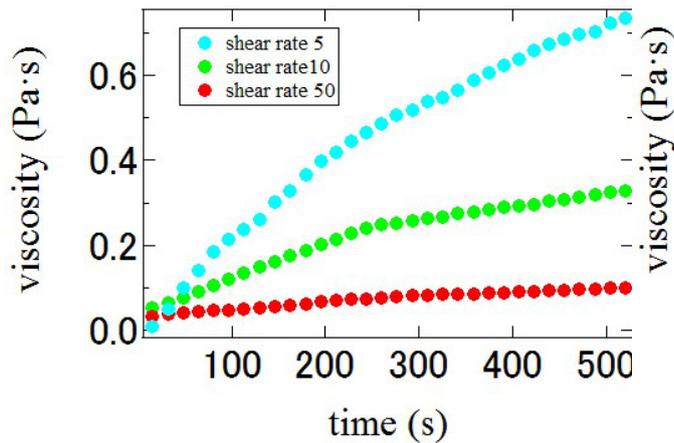


図 2 aging time dependence of viscosity at constant shear rate of $\dot{\gamma}=5, 10,$ and 50 s^{-1} .

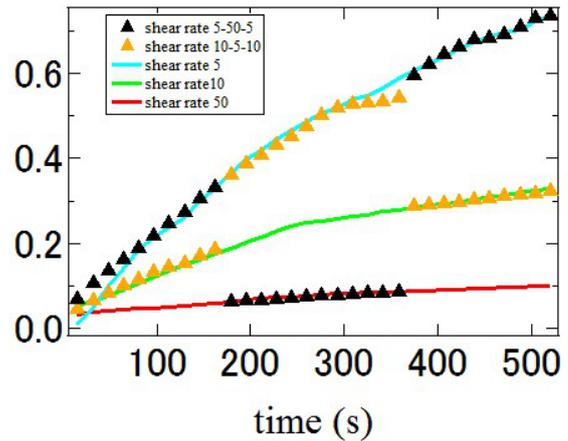


図 3 aging time dependence of viscosity at constant shear rate (lines) and step-up and step-down shear rate (triangles).

Laponite 水溶液の定常ずりせん断流下でのエイジングによる粘度変化はせん断速度に依存して、特徴的な変化をすることが明らかになった。次に、モード 2 のせん断速度での粘度測定の結果を Fig.3 に示す。図の三角形のシンボルの挙動からわかるように、 $t_w=170$ 分で、低いせん断速度 ($\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$) から高いせん断速度 ($\dot{\gamma}=50 \text{ s}^{-1}$) へ変化させると、粘度は急激に低下し、 $\dot{\gamma}=50 \text{ s}^{-1}$ の一定ずり速度で、はじめから粘度測定を続けた場合の曲線上にのり、その後、その曲線に沿って、時間発展を続けた。しかし、 $t_w=370$ 分で再度 $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$ へ変化させると、粘度は急激に増加し、 $\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$ の一定ずり速度で、はじめから粘度測定を続けた場合の曲線に戻り、その後、時間発展を続けた。逆に高いせん断速度 ($\dot{\gamma}=10 \text{ s}^{-1}$) から、一定時間、低いせん断速度 ($\dot{\gamma}=5 \text{ s}^{-1}$) へ変化させた場合にも、同様に、粘度の値がステップ的に変化し、変化させた後でのせん断速度に対応したエイジングによる粘度の時間発展の曲線に従って、粘度変化が進行することがわかった。

この結果では、ある一定のせん断速度のせん断流を印加している最中にも印加しているせん断速度とは異なるせん断速度で生じるはずのエイジングが見られる。つまり、せん断速度の異なる定常ずりせん断流を印加した場合でも、それぞれのせん断速度でのエイジングが独立で進行していると考えられる。以上のことより、Laponite 水溶液にはそれぞれのせん断速度ごとにモードがあり、せん断速度を変えることがモードを切り替えることに相当し、今回結果として得られたようなせん断速度を途中で瞬時に変えることにより粘度の値がジャンプし、ジャンプしたところからそのせん断速度でのエイジングが見られるのではないかと考える。また、定常ずりせん断流を印加することで”house-of-cards”構造になんらかの影響を及ぼすことが今回の結果を得られた原因ではないかと考えられる。

<参考文献>

- [1] S. L. Tawari, D. L. Koch and C. Cohen, J. Colloid Interface Sci., **54**, 240, (2001)
- [2] M. Dijkstra, J. P. Hansen and P. A. Madden, Phys. Rev. Lett., **75**, 2236, (1995)