

合成珪酸塩鉱物ゲル化剤を粉体にした貯蔵弾性率の変化

【背景、経緯】

粘土鉱物は結晶質粘土鉱物と非結晶質粘土鉱物に大別されまた結晶質粘土鉱物はフィロ珪酸塩鉱物と称され天然、合成の層状珪酸塩鉱物に分類される。膨潤系と称されるその多くは水和駆動によって特性を有し増粘剤、分散剤などとして利用されている。層状珪酸塩鉱物の層間は立体規制性があり、また層間は反応性に富み種々の有機物やイオン交換が行われることで高度の無機有機機能性材料としてこれまで数多くの合成が試みられている。本研究では合成した膨潤型層状珪酸塩の層間に、ゲスト形成した層間縮成ゲル化剤に乾燥工程を施すことにより得られる粉体が元のゲル状粘弾性挙動を示すか比較検証をおこなった。再水和までの各工程ごとの層間状態をあいちSR施設 BLSS3(小角測定)にて行った。(①(珪酸塩)合成粉末→②ゲル化反応→③乾燥粉末→④再水和ゲル化)

【結果】

乾燥収縮である毛細管作用の影響を受けずに底面距離を制御することは困難であった。

- ・風乾自然乾燥 … 貯蔵弾性率は発現しなくなった。(ニュートン流体)
- ・超臨界二酸化炭素乾燥 … 貯蔵弾性率は発現しなくなった。(ニュートン流体)
- ・凍結乾燥 … 貯蔵弾性率は示すも元のゲル化状と比較すると弱い

【考察、知見】

乾燥収縮は鉱物の性質変化ではなく水分逸散に伴う物理的挙動と考えられる(毛細管張力機構、分離圧機構、層間水の移動機構、自己収縮機構など)。

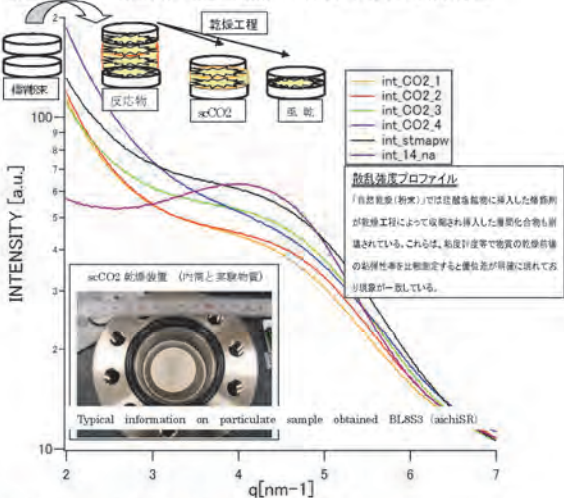
鉱物層間の細孔中の液状水圧力は、気相の圧力と比例して、液状水に接する細孔壁は液状水より張力応力を受けやすくとされている。結果より自然乾燥(風乾)では小角の構造より底面間隔の収縮が現れており、これらは自己収縮が強く発現していると考えられる。貯蔵弾性率(G')はほとんど発現しなかった。また、超臨界二酸化炭素乾燥による結果においても収縮は一定状態で制御されているが、挿入したゲストが超臨界状態によって溶解されたと考えられる。こちらも貯蔵弾性率(G')はほとんど発現しなかった。(液体窒素)凍結乾燥においては調整試料の厚みを変え複数種類試料を作製したが貯蔵弾性率(G')は示すも元のゲル化状にみられる高い貯蔵弾性率(G')は発現しなかった。

今後は、層空隙水の表面張力を持続的に低く抑えられる機能によって層収縮を低減する作用機構の検討を行う所である。

【粉末化条件】超臨界二酸化炭素乾燥(条件1, 2, 3, 4) 及び 自然蒸発乾燥

ビームラインBLSS3 カメラ長/1126mm 波長/0.92Å 露光時間/30sec

測定試料形態/合成ゲル→乾燥→粉末 キャピラリー/リンデンマンガラスφ1mm



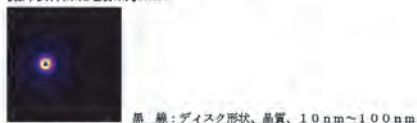
【超臨界二酸化炭素乾燥】粉末化条件 及び 自然乾燥

- 黄土色 CO2_1 : 50°C × 24hr, CO2/3ml/min (scCO2 乾燥粉末)
 - 赤色 CO2_2 : 40°C × 12hr, CO2/5ml/min (scCO2 乾燥粉末)
 - 黄緑色 CO2_3 : 40°C × 14hr, MeOH:CO2 = 20ml/min:20ml/min
+ 40°C × 12hr, MeOH:CO2 = 3ml/min:0.5ml/min
+ 40°C × 2hr, CO2/3ml/min (scCO2 乾燥粉末)
 - 青色 CO2_4 : 50°C × 24hr, CO2/5ml/min (scCO2 乾燥粉末)
 - 黒線 14_na : 自然蒸発乾燥 (風乾粉末)
 - 黒線 STMAPW : 標準サンプル (合成珪酸塩鉱物粉末)
- 【サンプル作成工程】(合成粉末→合成反応ゲル→乾燥)粉末化

【粉末化条件】超臨界二酸化炭素乾燥(条件1, 2, 3, 4) 及び 自然蒸発乾燥

(粉末状態)散乱画像

【標準試料(未処理粉末)】control



【超臨界乾燥(粉末)scCO2,1】

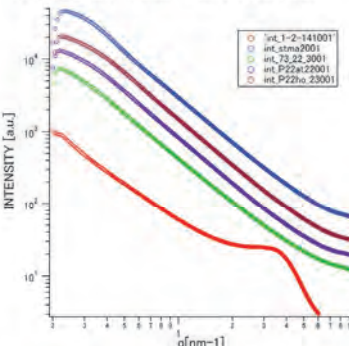


【超臨界乾燥(粉末)scCO2,3】



【ゲル化状】

カメラ長/1126.36mm 波長/0.92Å ゲークカウント/30sec
測定試料形態/粉末→ゲル化状 キャピラリー/PEEK(12um)

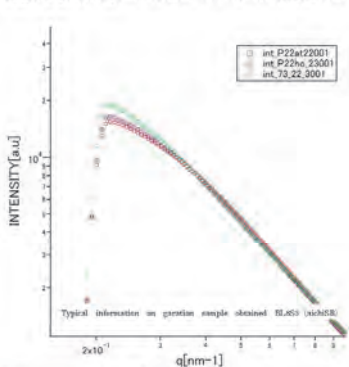


【(再水和)ゲル化状態の比較】

- 赤線 int_1-2-141001: 天然珪酸塩鉱物(天然原料)
- 青線 int_STMA : 合成珪酸塩鉱物(標準サンプル)
- 緑線 int_73_22 : 合成珪酸塩鉱物反応ゲル
- 黄緑線 int_P22at22 : int_73_22 凍結乾燥A
- 黒線B int_P22ho23 : int_73_22 凍結乾燥B

【ゲル化状比較】

ビームラインBLSS3 カメラ長/1126mm 波長/0.92Å 露光時間/90sec
測定試料形態/ゲル化状 キャピラリー/PEEK(12um) ゲル化有効成分2.0%



【測定試料】※凍結乾燥方法は異なる

- int_141001
- int_P22ho_23001
- int_73_22_3001
- int_P22ho_23001
- (比較対象)合成反応ゲル→凍結乾燥粉末→ゲル化(P22ho_23001)
- int_P22at_22001
- (比較対象)合成反応ゲル→凍結乾燥粉末→ゲル化(P22at_22001)

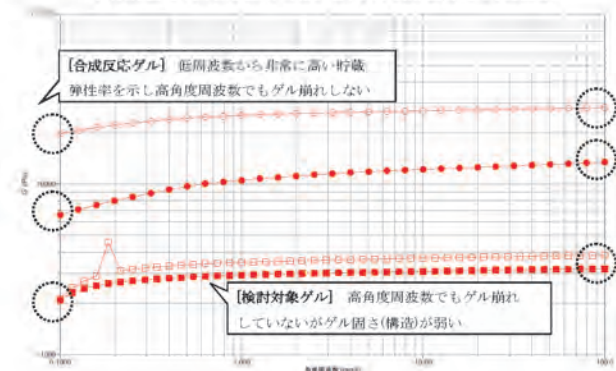
【ゲル化状】粘弾性特性の比較】

【測定条件】

粘弾性AR-2000、標準2° コーン、試料0.65ml、20°C設定、角度周波数0.1~100(rad/s)、プリシエア100rpm×300sec+静置300sec、有効成分同調整。

【調査項目、目的】

調査項目/貯蔵弾性率G'(角度周波数0.1~100rad/s)
調査目的/合成反応ゲルXp、Ypと比較合成反応ゲル→(凍結乾燥)粉末化→再水和膨潤(ゲル化)させた時の『ゲル状貯蔵弾性率』の比較



【測定試料】

- : 合成反応ゲル化剤Xp ((元の状態)比較用)
- : 合成反応ゲル化剤Yp ((元の状態)比較用)
- : (検討対象)合成反応ゲル→凍結乾燥粉末→ゲル化剤A(P22ho_23001)
- : (検討対象)合成反応ゲル→凍結乾燥粉末→ゲル化剤B(P22at_22001)

【測定結果】

(液体窒素)凍結乾燥によって得られた粉末は再水和膨潤ゲル化後、合成層状珪酸塩物の水和駆動となる層間配位化合物が(凍結乾燥によって)収縮し、水和駆動が十分に効果を示さず元の状態の粘弾性挙動を発現することはできなかった。

※上記測定結果の一部測定時のトビは気泡