

小角X線散乱を用いた水ガラスの ゾル-ゲル反応機構の解明

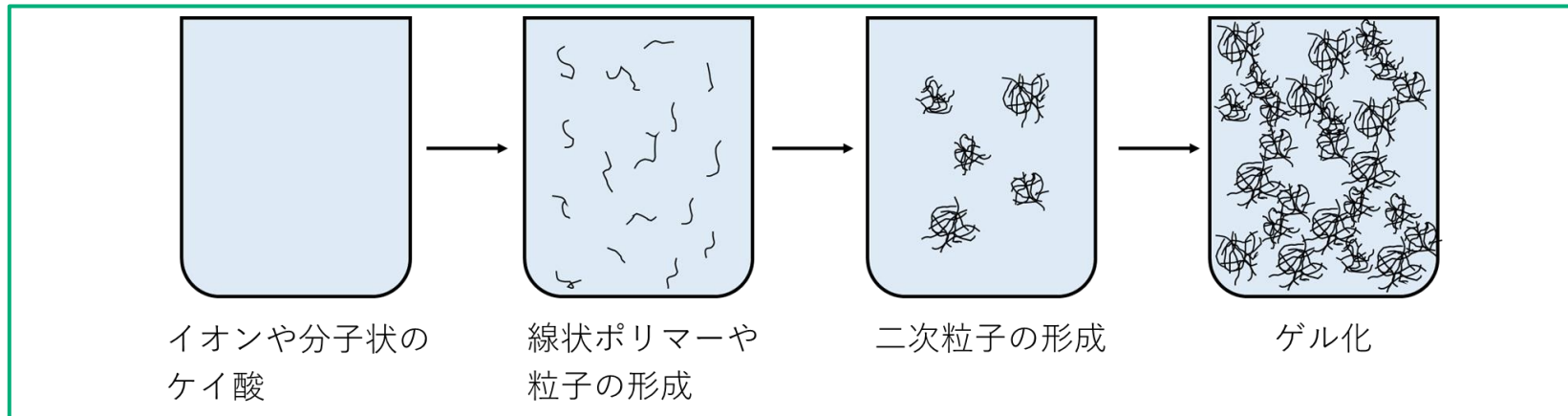
笹原 茂生¹, 齋藤 阿里沙¹, 松山 雄司¹, 尾関 寿美男²

¹富士化学株式会社, ²信州大学理学部

水ガラスの主な用途



注入剤中でのシリカ構造の変化



水ガラスの性質と製品への影響

水ガラス規格	1号	2号	3号
モル比 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$)	1.9~2.3	2.3~2.7	2.9~3.4
SiO_2 %	35~38	34~36	28~30
Na_2O %	17~19	14~15	9~10

参考：JIS K 1408

1号規格
(モル比 2.1)



3号規格
(モル比 3.2)

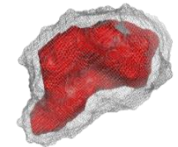


Figure 水ガラスに含まれるシリカ粒子
(松山ら,材料学会地盤改良シンポジウム, 2020)

水ガラスの規格が違っていると
含まれるシリカ粒子の
大きさが違う

原料の水ガラスが変わると
反応機構も変わる
→ 製品の物性に
影響している？

出発原料を変えて
ケイ酸溶液を調製し、
ゲル化時の構造変化を
検討した

実験 ~ゾルゲル反応のin-situ SAXS測定~

測定手順

水ガラス, 水, 希硫酸を混合

SAXS測定

測定条件

- 波長 : 0.092 nm
- カメラ長 : 0.45, 4.0 m
- 測定温度 : 25°C
- 検出器 : PILATUS

$$I(q) = I_1(q) + I_2(q) + \text{background} \quad (1)$$

$$I_1(q) = \frac{N_1}{V} \cdot \left[3V(\Delta\rho) \cdot \frac{\sin(qr) - qr\cos(qr)}{(qr)^3} \right]^2 \quad (2)$$

$$I_2(q) = N_2 \cdot \phi V_{\text{particle}} (\rho_{\text{block}} - \rho_{\text{solvent}})^2 P(q) S(q) \quad (3)$$

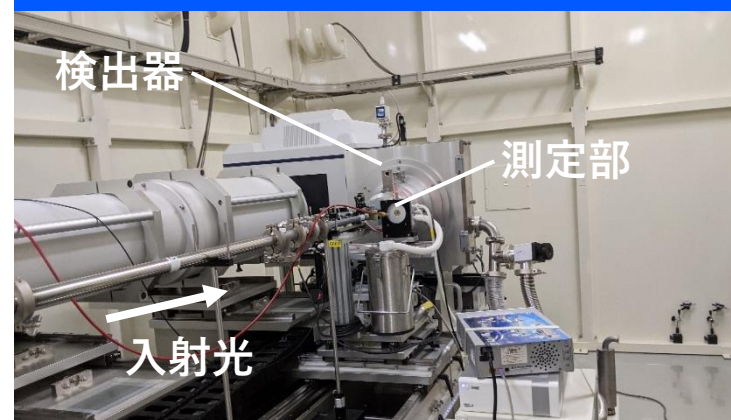
$$P(q) = F(qR_0)^2 \quad (4)$$

$$F(x) = \frac{3(\sin(x) - x\cos(x))}{x^3} \quad (5)$$

$$V_{\text{particle}} = \frac{4}{3} \pi R_0^3 \quad (6)$$

$$S(q) = 1 + \frac{D\Gamma(D-1)}{[1 + 1/(q\xi)^{(D-1)2}]^2} \frac{\sin[(D-1)\tan^{-1}(q\xi)]}{(qR_0)^D} \quad (7)$$

あいちシンクロトロン光センター
BL8S3



実験 ~レオロジー, FT-IR測定~

レオロジー測定

装置: MCR-72 (AntonPaar)
ひずみ: 1%, 振幅: 10 rad/s
治具: 50 mm Cone plate
測定温度: 25 °Ca

貯蔵弾性率 G' : 固体的性質
(強度と相関)

損失弾性率 G'' : 液体的性質

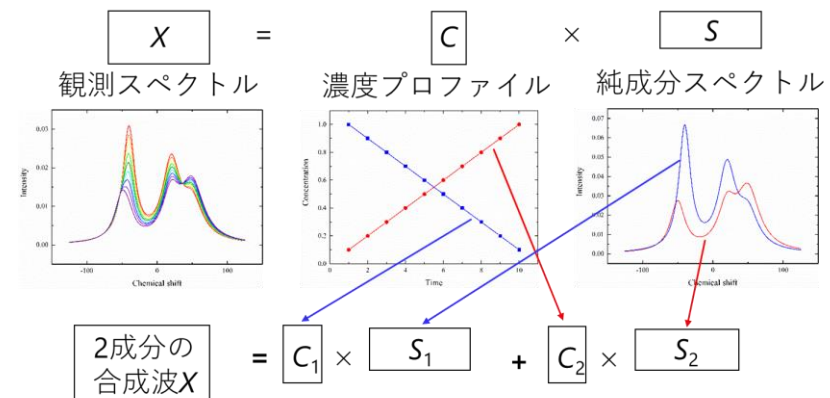
を示す。

$$G' = G'' : t_{sg}$$

ゲル化点(ゾルゲル転移点)

FT-IR/ATR測定

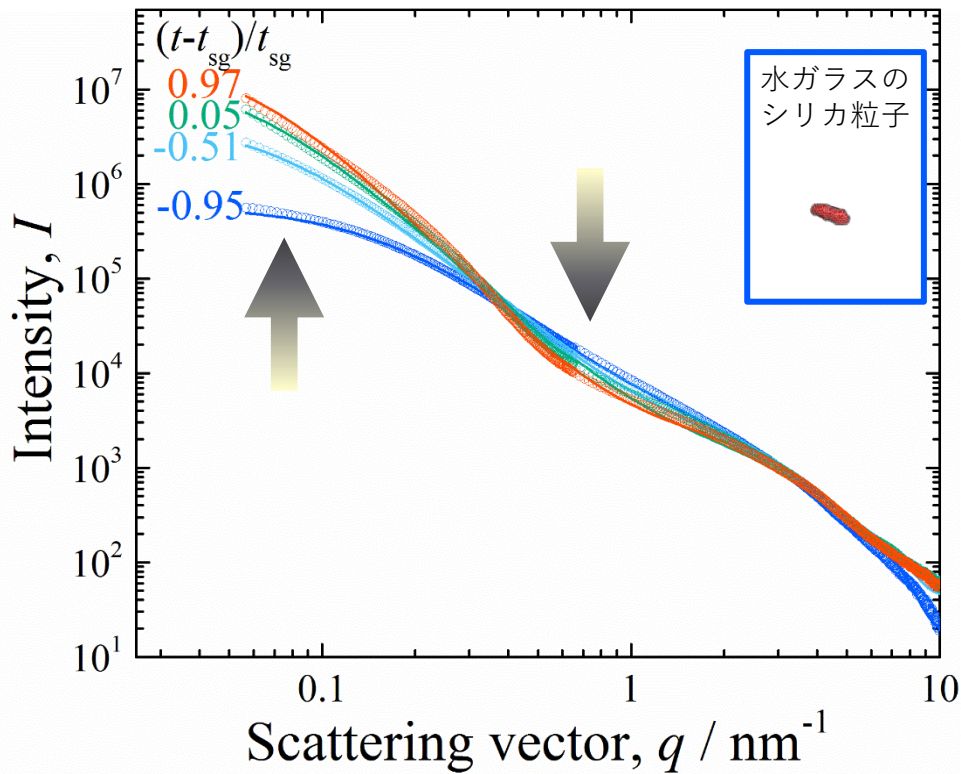
装置: Spectrum Two
(PerkinElmer)
分解能: 2 cm^{-1}
積算回数: 4 回
ATR 結晶: ダイヤモンド
測定温度: 室温



IRスペクトルの経時変化を測定し、スペクトル分解により
生成物 (ゲル, Comp2) の濃度の時間変化を検討した。

SAXSデータの経時変化

1号ケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.1$)



3号ケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.2$)

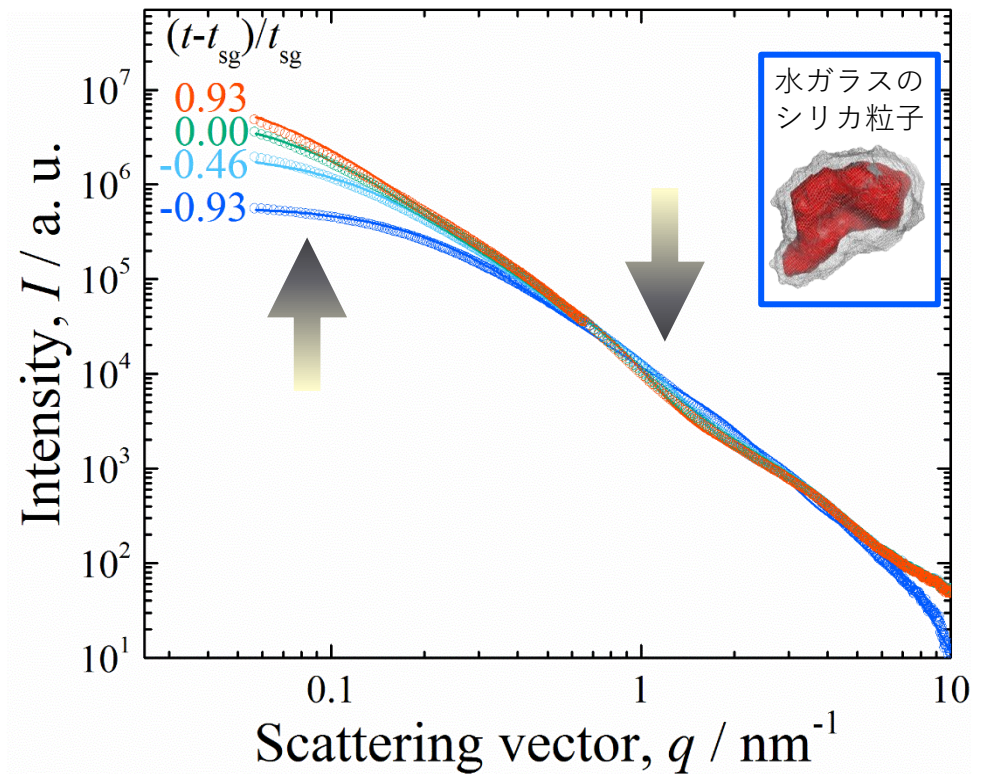


Fig. ケイ酸ナトリウム/硫酸/pH11系の小角X線プロフィール.
○: 実測点, 実線: フィッティングした曲線.

水ガラスの反応に伴う時間変化

1号ケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.1$)

3号ケイ酸ナトリウム ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=3.2$)

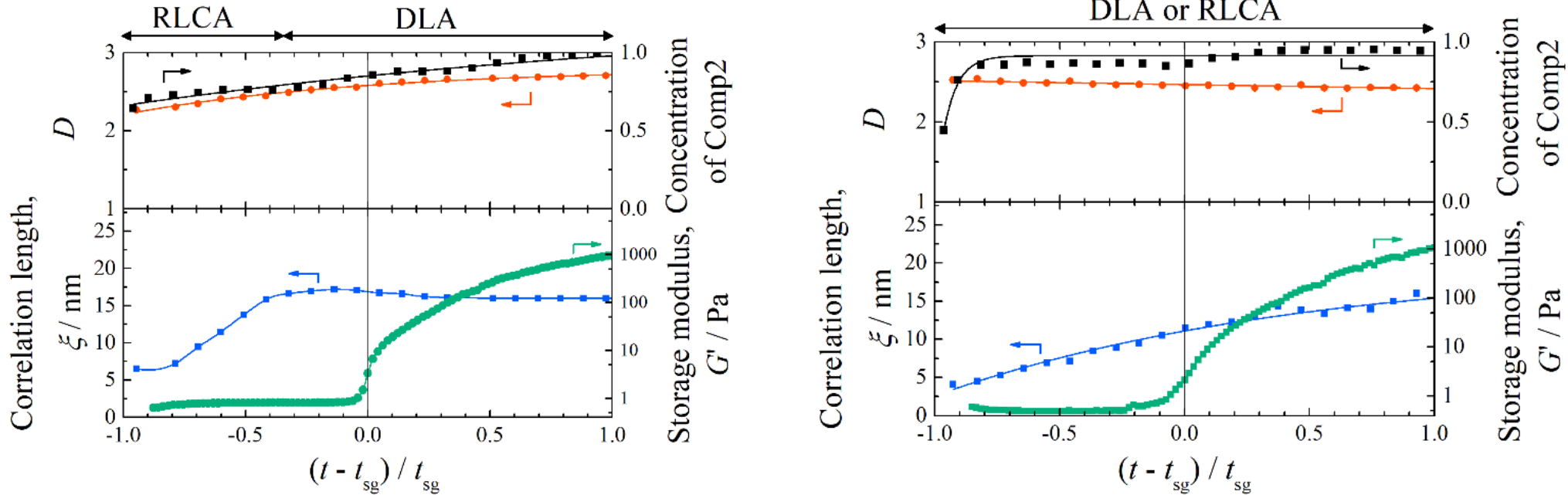


Fig. ケイ酸ナトリウム/硫酸/pH11系の時間経過に伴う、相関長, フラクタル次元, 貯蔵弾性率, 生成物濃度 (Comp2) の変化.

RLCA: 反応律速型クラスター-クラスター凝集

DLA : 拡散律速型粒子-クラスター凝集

	1号	3号
フラクタル次元 D	徐々に増加	ほぼ一定
相関長 ξ	ゲル化までに増加	ゲル化後も徐々に増加
凝集過程	RLCA→DLA	RLCAとDLAがほぼ同時

アルカリ性条件下での水ガラスの凝集過程

RLCAによるクラスターの成長
(相関長の増大)

クラスターの緻密化
(フラクタル次元の増大)

含まれるシリカ粒子

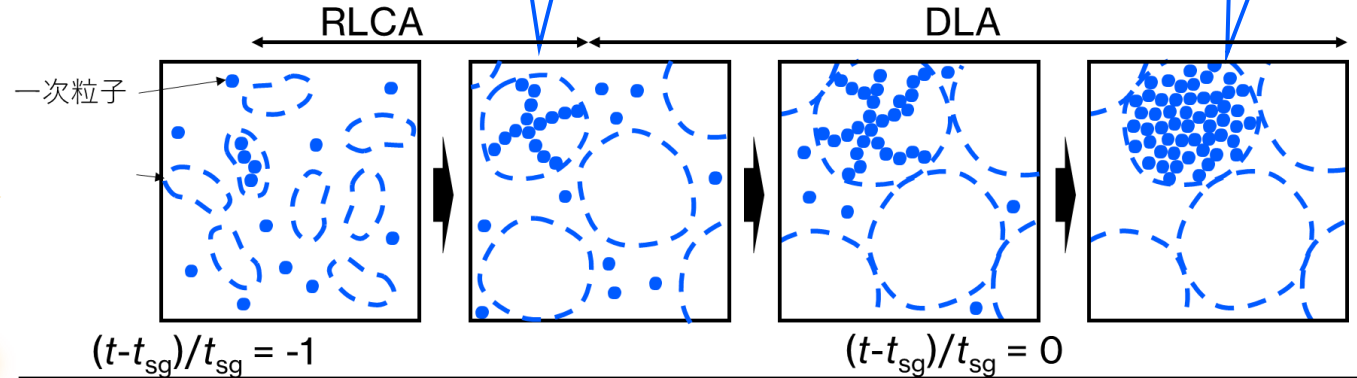
水ガラス

モル比2.1

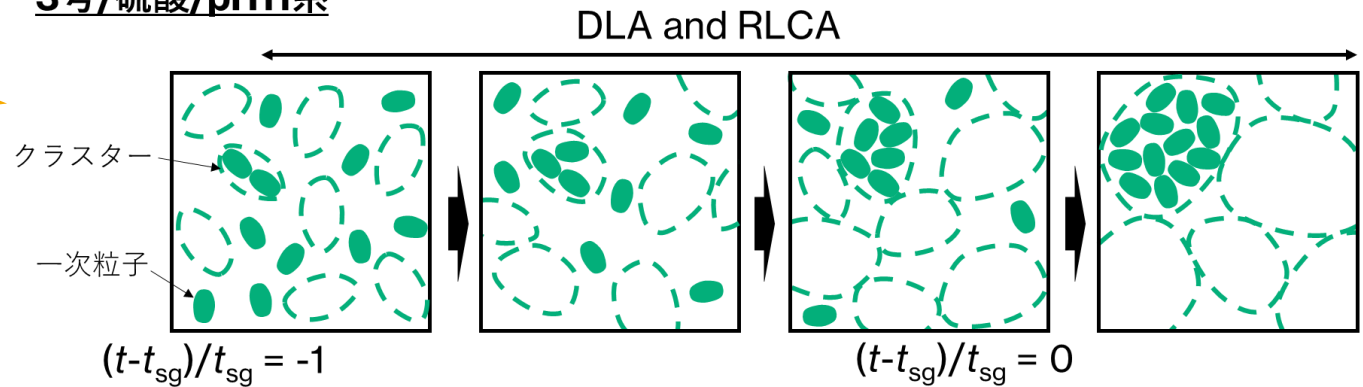
モル比3.2

ゾル-ゲル
反応

1号/硫酸/pH11系



3号/硫酸/pH11系



- 相関長はゲル化後も単調増加した
- フラクタル次元の変化は小さい