



AichiSR

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

Changes in the storage modulus of powdered synthetic layered silicate mineral gel

吉満 英二

Eiji Yoshimitsu

株式会社ヤマグチマイカ
YAMAGUCHI MICA Co., Ltd

1. 測定実施日

2013年10月22、23、24日10時–18時(6シフト) : BL8S3

2014年02月20日10時–22時(3シフト)、21日(2シフト) : BL8S3

2. 測定条件

あいちSRセンターX線小角散乱測定ビームライン : BL8S3

測定波長 : 0.92 (Å)、カメラ長 : 1126 mm、

検出器 : R-AXIS IV++

3. 概要

膨潤系と称される層状珪酸塩鉱物は水和駆動によってその特性を有し増粘剤、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を交換させることで高度の有機無機合成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。本研究では水相反応によって得られた合成珪酸塩の層間状態の観測をあいちSR X線小角散乱測定 (BL8S3) にておこなった。

4. 背景と研究目的

合成珪酸塩を出発原料とする水相反応によって得られたヒドロゲル化剤は微細構造内部の気液界面が生じ、層間に存在する水分が(通常の)乾燥過程によって離脱すると、毛細管応力による影響で底面間隔が収縮する。このため水相反応によって得られたゲル化剤を粉体化にするには再水和後の機能再生に課題が存在する。本研究では合成した膨潤型層状珪酸塩の層間にゲスト挿入した層間化合物ゲル化剤に乾燥工程を施すことによって得られる粉体が、元のゲル状粘弾性挙動を示すか比較観測をおこなった。合成から再水和に至る行程は、①合成珪酸塩粉末→②水相ゲル化反応物→*③各乾燥粉末→④再水和ゲル化物である。各乾燥工程(*③)によって得られた粉末の測定をあいちSR施設BL8S3にて行った。また、最終的な粘性測定はレオメーターを使用し、貯蔵弾性率にて評価をおこなった。

実験室系の機器によるX線小角散乱測定では層間状態を示すことが困難であったため、上記*③:種々の乾燥工程を経て得られた試料を調べるための測定をあいちSRに期待した。

5. 実験内容

水相反応で得られた層間化合物のヒドロゲル化剤を、自然乾燥、スプレードライ、凍結乾燥、超臨界二酸化炭素乾燥などの乾燥工程によって粉末状態とし、X線小角散乱測定をおこなった。また比較サンプルとして工業用途などで使用されているスメクタイト粉末（未調整/原料の状態）の測定をおこなった。また、再水和ゲル化剤のゲル強度はレオメーターで測定し比較した。

6. 結果および考察

ブランク合成鉱物及び比較スメクタイトA, B, Cは増粘剤として粘性特性が発現されるが、本件によって得られた層間化合物ヒドロゲル化剤は増粘性としての粘弾性特性ではなく超チクソトロピックな粘弾性強度を示す。しかしながら、各粉末化工程を経て得られた試料の再水和物はチクソトロピックな発現も示さず、その乾燥試料の再水和物のほとんどがニュートン流体状の液体であった。以下に貯蔵粘弾性率の結果を示す。

- ・風乾自然乾燥 … 粘性は示さない(ほぼニュートン流体)
 - ・スプレードライ乾燥 … 粘性は示さない(ほぼニュートン流体)
 - ・超臨界二酸化炭素乾燥 … 貯蔵弾性率は非常に弱い(非常に弱い擬塑性流体)
 - ・凍結乾燥 … 貯蔵弾性率は示すも元のゲル化物と比較すると非常に弱い
- 乾燥厚みによる構造が変化していることが確認され、粘弾性挙動にも影響を受けることを確認した。

「各乾燥物再水和ゲル化剤の粘弾性」

「超臨界二酸化炭素乾燥粉末」はディスク状ではあるものの構造が大きく崩れ、収縮は一定状態で制御されているように見えるが、挿入したゲストが超臨界状態によって溶解離脱する方向に起因しているのではなかないと考えられる。この試料では貯蔵弾性率 (G') はほとんど発現せず、非常に弱い擬塑性流体が発現された。

「(液体窒素)凍結乾燥粉末」においては試料の厚みを変え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ほどの高い貯蔵弾性率 (G') は発現しなかった。乾燥過程の厚みの変化による影響は、粉体構造に大きく影響していることがわかった。

「風乾自然乾燥粉末」、「スプレードライ乾燥粉末」は、再水和を行っても、得られたゲル化剤はほぼニュートン流体に近い水溶液状になり、顕著な粘弾性は発現されなかった。

層状珪酸塩の構造における層間水の脱水は膨潤特性に大きく変化することなく可逆的であり、結晶水の脱水は非可逆的といわれている。しかしながら、本件で作成した層間化合物ヒドロゲル化剤は、CryoSEM等で観察すると従来には見られない強固なカードハウス構造が形成されており、再水和での毛管収縮に大きく影響されることはないと考えていたが、層状珪酸塩鉱物の性質を踏襲し乾燥工程による毛管収縮の影響を受けることがわかった。

Fig. 1は本研究で作成したゲル化剤に各種乾燥工程を適用して得られた粉体のX線小角散乱強度比較である。超臨界二酸化炭素乾燥粉末では乾燥過程により大きく構造が変化していることが確認された。このことは再水和ゲル化剤の粘弾性率が弱い擬塑性流体しか発現しなかったことと一致している。同様に風乾自然乾燥粉末、スプレードライ粉末の粘弾性率も同様の結果となった。凍結乾燥粉末に関しては2条件(ゲル化剤薄膜度による凍結速度の違い)の試料を作成したが、貯蔵弾性率は示すものの元のゲル化物と比較すると非常に弱いことは、レオメーター測定による粘弾性強度の結果と一致する。また、凍結乾燥粉末化条件でも比較的緩やかな速度で粉末にした試料では層間距離(底面間隔)が収縮したことにより粘弾性率の発現が弱かったと判断される。

*3. 8nm^{-1} 付近のピークはポリイミド膜の材質によるピークでありサンプル由来のものではない

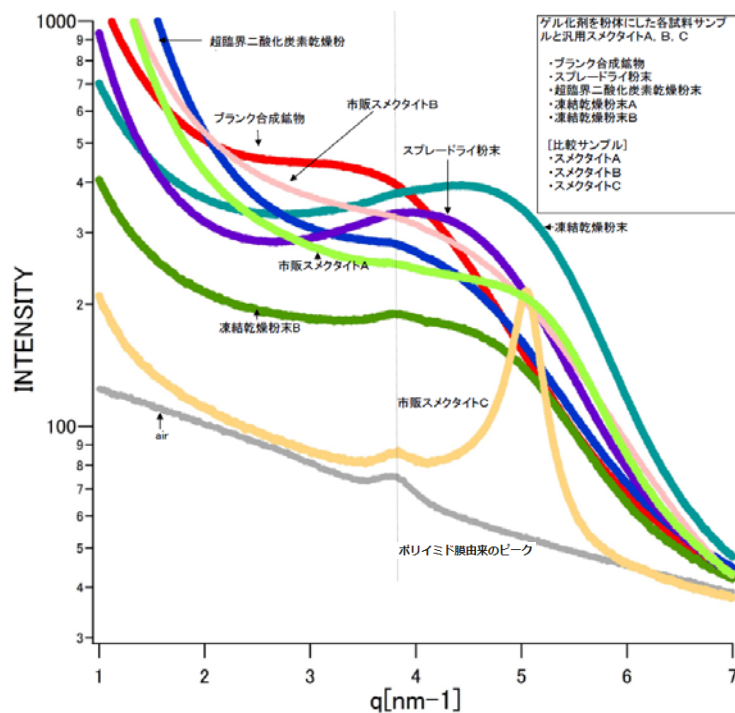


Fig.1 乾燥工程後の各粉体試料の強度比較

7. 今後の課題

結果より層間化合物ヒドロゲル化剤を乾燥収縮の毛細管作用の影響を受けずに底面間隔を制御することは非常に困難であることがわかった。

実験的な今後の課題として、乾燥工程による毛管収縮を制御させる低減収縮剤として寄与するものを層間ゲストに形成させたときの粘弾性挙動をその構造ともに明らかにしていく。

8. SRの有効性

実験室系のX線小角散乱測定装置では構成成分の大半が水であるヒドロゲル化試料の測定は1試料当たり約1時間以上を要し、また測定に限界がありそのほとんどが水として検出される。そのように非常に困難であった測定も、あいちSR (BL8S3) では粉末、

ゲル化状を問わず短時間に測定できた。さらに、特に $1\text{ q}(\text{nm}^{-1})$ 近傍かそれ以下の領域を測定するのに極めて有効であることも確認された。

謝辞：本課題の実施にあたり、技術的な困難さが想定されたにもかかわらず、豊田工業大学大学院：田代孝二教授、あいちSRセンター：八田一郎産業利用アドバイザーに多大な支援をいただきました。関係者に深く感謝いたします。

参考文献

粘土ハンドブック第二版 日本粘土学会編 技報堂出版

溶液を反応場とする無機合成 永長久彦著書（2000年10月初版発行）

粘土鉱物学 白水晴夫著書（1988年03月初版発行）