

シリカゾルのゾルーゲル転移における
レオロジーとゲル化構造

Rheology and Gelation Structure of Silica Sol
in Sol-gel Transition

平成 23 年 3 月

菊 池 早 織

山口大学大学院理工学研究科

学位論文の要旨

シリカは二酸化ケイ素(SiO_2)で構成される物質の総称であり、このうちシリカゲルのような非結晶性シリカは、多様な機能性により各種工業、食品、医療などの分野で広く利用されている。シリカゾルの製造はケイ酸ソーダと酸の中和反応による方法が一般的であり、多量の硫酸中にケイ酸ソーダを少量ずつ滴下するバッチ方式で行われている。製造したシリカゾルは時間経過とともに増粘し、ゲル化に至る。ここで、バッチ方式は二液の混合が不十分になりやすく、局所的なゲル化が引き起こされるため、製造には長時間を要するうえ、シリカ濃度を高くすることは困難である。これに対し、Y字管型の反応器による方法は高濃度で均一なシリカゾルを連続的に製造することが可能である。本研究では、まずY字管反応器の操作条件とゲル化挙動の関係を明らかにすることを目的とした。シリカゾルについては先行研究として Iler の大局的な研究が知られており、ゲル化メカニズムについて化学的理論に基づいたシリカ粒子の成長と結合について述べられているものの、推測にとどまる。本研究ではゾル-ゲル転移におけるレオロジー特性の測定（マクロ的評価）と、ゲル化構造のモルフォロジー観察（ミクロ的評価）によって、シリカゾルのゲル化メカニズムを解明することを目的とした。

第2章では、Y字管反応器の操作条件の確立を目的として、シリカ濃度と硫酸過剰率を変えてシリカゾルを製造し、そのゲル化挙動を系統的に考察した。この際、シリカゾルの経時的な物性変化を定量的に捉える評価方法について検討した。音叉型粘度計による粘度測定では、ゾル-ゲル転移は粘度の緩やかな上昇として捉えられたが、一方、レオメーターによる粘度は急激に上昇した。両粘度計の測定原理とシリカゾル中に形成されるシリカ粒子のネットワーク構造の存在を考慮すると、レオメーターによる粘度測定がゾル-ゲル転移現象を正しく捉えられる手法と判断された。また、粘度の経時変化からゲル化開始時間を定義し、ゾル製造条件との関係をマッピングすることによって、任意のシリカ濃度および硫酸過剰率からゲル化時間を予測する方法を提案した。

第3章では、ゲル化過程におけるゾルの内部構造の形成をバルク物性の経時変化として捉え、ゲル化メカニズムを解明することを目的とした。ゾルの粘弾性が内部構造の形成を経時的に捉えられる手法であると考え、試料に与えた正弦的ひずみに対する変形挙動をバネとダッシュポットを直列につないだマックスウェル模型で表記し、弾性を示す貯蔵弾性率 G' と粘性を示す損失弾性率 G'' を得た。粘性的性質よりも弾性的性質が顕著になる G' と G'' の交点をゲル化点と定義し、さらにゲル化点付近の G' と G'' の周波数依存性より、シリカゾルのゾル-ゲル転移はパーコレーション理論に基づいたネットワーク形成であると特徴付けた。

第4章では、シリカゾルのゲル化時間を積極的に制御する手法を検討し、ゾルの希釈操作がゲル化に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。シリカゾルは粒子が互いに結合し、

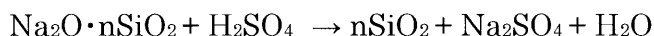
ネットワークを形成してゲル化する。よって、シリカゾル製造後の希釈のタイミングを変えることによってネットワーク形成の状況を制御することになり、結果として、ゲル化時間を制御できると考えた。実験より、ゾル製造後にタイミングを変えて水や硫酸によって希釈し、ゲル化挙動への影響を明らかにした。この結果、pH の影響も考慮した希釈操作はゲル化時間の制御に有効であることが示された。

第5章では、シリカのゲル化構造をミクロ的に捉えることを目的として、透過型電子顕微鏡 (TEM) と走査型プローブ顕微鏡 (SPM) を用いたモルフォロジー観察を行った。SPM はカンチレバーのタッピング周期の応答から、試料表面の局所の堅さに関する情報 (表面粘弾性) が得られる。シリカゲル表面において、他に比べて堅い部分の存在が区別できれば、シリカ粒子の存在を確認できると考えた。実験よりシリカ粒子が結合している様子を捉えることができ、ゲルの内部で粒子の合一化やネットワークの形成が経時的に進行していること、および進行の速度はゾルの製造条件に依存することを明らかにした。ゲル化過程におけるレオロジー測定の結果とゲル化構造をモルフォロジー観察した結果に基づき、シリカゾルのゲル化をシミュレートする計算コードを開発した。

シリカゾルのゲル化メカニズムの解明を目的とし、ゾルのレオロジー特性の測定 (マクロ的評価) と、ゲル化構造のモルフォロジー観察 (ミクロ的評価) を行った本研究は、シリカゾルに限らず他の複雑流体のハンドリング技術の応用、およびそれを扱う装置の設計指針に有用な情報を与えるものである。また、本研究の成果はミクロ的な現象を理解した流体のレオロジー研究の発展に寄与できる。

Abstract

Silica sols have been receiving considerable attention in both scientific and industrial fields as particulate materials, hardeners, absorbing agents, agglomerate reagents, and so on. Silica sols are produced with sodium silicate and sulfuric acid by their neutralization, as described in the following reaction formula:



This reaction is suitable for manufacturing silica sols by the comparatively simple operation with cheap raw materials. The produced silica sols gradually increase in the viscosity and finally form silica gels. Generally, the reaction is performed by a batch vessel, in which sodium silicate solution is added to the vessel with the appropriate amount of sulfuric acid. During the addition, mild agitation is conducted for around one hour, however; it is impossible to produce homogeneous silica sols which have a solid concentration of more than 10 g/100ml due to localized gelling problem. On the other hand, homogeneous silica sols can be produced continuously by using a Y-shaped reactor and the SiO₂ concentration of silica sols can be up to 16 g/100ml. In this study, the sol-gel transition of acid silica sols produced with different SiO₂ concentration and excessive rate of sulfuric acid using a Y-shaped reactor was investigated. Numerous studies on silica have been conducted, and they were summarized by Iler in 1979. In his book, the growing and bonding of silica particles concerned with the sol-gel transition was expected from a chemical point of view, however, it is necessary to understand the phenomena of the sol-gel transition from micro or macro points of view to clarify the mechanism of the sol-gel transition. The purpose of this thesis is to investigate the mechanism of the sol-gel transition of silica sols by not only measuring the rheological properties during the sol-gel transition, but also analyzing the structure of the formed gel surface directly.

In chapter 2, the phenomena of the sol-gel transition for concentrated silica sols produced by a Y-shaped reactor were considered systematically, that is, the effect of SiO₂ concentration or excessive rate of sulfuric acid on the aging was investigated. A suitable evaluation method for the sol-gel transition of silica sols was also developed in this study. The viscosity measured by a rheometer indicated that the sol-gel transition of silica sols was caused by the formation of network structure with silica particles. The onset time of gelling was defined from the viscosity measured by the rheometer during gel aging. An empirical correlation of the onset time of gelling with production conditions of silica sols were provided to predict the gelling time for any SiO₂ concentration and excessive rate of sulfuric acid.

In chapter 3, the rheological properties of silica sols concerned with their own internal structure was investigated to clarify the mechanism of sol-gel transition. Dynamic viscoelastic measurements were conducted to obtain both storage modulus G'

(elastic property) and loss modulus G'' (viscous property) for the gel aging period. The intersection of G' and G'' around their anomalous increase was defined as a gel point. From the result of the frequency dependence of G' and G'' around a gel point, it was characterized that the silica particles formed network structure based on the percolation theory.

In chapter 4, the effects of the addition of the appropriate amount of water or sulfuric acid solution to silica sols produced by a Y-shaped reactor were considered to control the gelling time. Since the silica sols are used as alternative coagulants for tap water production processes, it is necessary to develop not only a technique for predicting gelling times for sols produced under various preparation conditions, but also a technique for controlling the gelling times. It is found that the gelation time can be controlled efficiently by the addition of the appropriate amount of water or sulfuric acid solution with considering the pH of silica sols after dilution. It is expected that the dilution condition affects the network structure formed by silica particles.

In chapter 5, the morphology of the silica sol and gel surface were characterized by using a transmission electron microscope (TEM) and a scanning probe microscope (SPM) in order to obtain the gel structure. The SPM has been widely used to characterize the nature of surfaces, such as viscoelasticity, adhesion or the friction of materials. The relation phases of the cantilever oscillation with respect to the source driving the oscillation are imaged as the surface image. Solid portions showed silica particles in the SPM images of the silica gel surface. It was found that larger coalescence of particles presented in silica gels and the coalescence rate depended on the excessive rate of sulfuric acid. Furthermore, the simulation method of gelation for silica sols was provided according to both the rheological properties for sol-gel transition and the morphology of the silica gel structure consisting of silica particles.

Evaluation methods for sol-gel transition of silica sols conducted in this study should be adopted for developing rheological studies with the other materials which take the formation of the network structure into account. Furthermore, information about the sol-gel transition obtained in this study should be useful for handling and designing equipment which treats the other complex fluids.

目 次

第 1 章 序論	1
1. 1 緒言	1
1. 2 従来の研究	8
1. 2. 1 シリカゾルとその製造方法	8
1. 2. 2 ゼルーゲル転移のレオロジー測定	12
1. 2. 3 ゲル構造のモルフォロジー観察	17
1. 3 本研究の目的と構成	20
1. 4 本研究の意義と工学的応用	22
1. 5 レオロジー測定	23
1. 6 主要記号	28
第 2 章 Y 字管反応器の操作条件の確立	31
2. 1 緒言	31
2. 2 実験方法	32
2. 2. 1 シリカゾル製造装置	32
2. 2. 2 シリカゾル製造条件	32
2. 2. 3 ゲル化過程の評価方法	36
2. 2. 4 ゲル化過程における温度と攪拌の条件	37
2. 3 実験結果および考察	38
2. 3. 1 ゲル化評価方法の検討	38
2. 3. 2 シリカゾル製造条件の影響	46
2. 4 結言	52

第3章 シリカゾルのゾルーゲル転移におけるレオロジー	53
3. 1 緒言	53
3. 2 実験方法	54
3.2.1 シリカゾルの製造	54
3.2.2 ゲル化過程のレオロジー評価	56
3. 3 実験結果および考察	57
3. 4 結言	68
第4章 シリカゾルのゲル化制御	69
4. 1 緒言	69
4. 2 実験方法	70
4.2.1 シリカゾルの製造と希釈操作	70
4.2.2 ゲル化過程のレオロジー評価	72
4. 3 実験結果および考察	73
4. 4 結言	79
第5章 シリカゾル／ゲルのモルフォロジー観察とゲル化モデル	81
5. 1 緒言	81
5. 2 実験方法	82
5. 3 実験結果および考察	84
5.3.1 モルフォロジー観察の結果	84
5.3.2 シリカゾルのゲル化モデル	90
5. 4 結言	94

第6章 結論	95
参考文献	99
論文リスト	103
謝辞	105

第1章 序論

1. 1 緒言

シリカは二酸化ケイ素(SiO_2)で構成される物質の総称であり、石英に代表される結晶性シリカとシリカゲルのような非結晶性シリカに分類できる。後者は、乾燥剤、消臭剤などの吸着剤としての利用をはじめ、工業のさまざまな局面で研磨剤、表面改質剤、ろ過助剤などとして使用されている。また、シリカは安全性に優れた物質であり、食品添加剤としての利用や医薬品にも使われている(図1-1)。

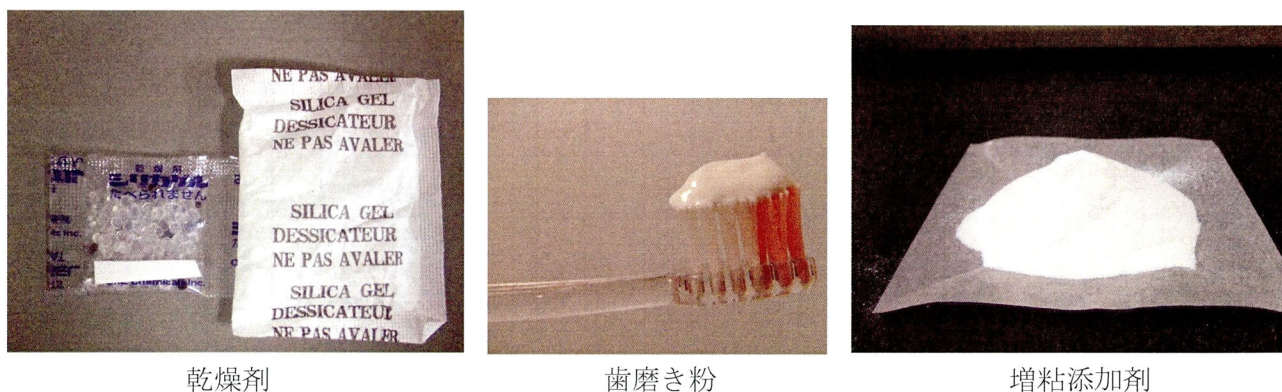


図1-1 非結晶性シリカを使用した製品

図1-2に非結晶性シリカの工業素材、製品について示した((株)トクヤマの資料による)。シリカ製品は気相反応または液相反応で得られる。乾式法ではシリカ製品は金属シリコンから製造される。一方、湿式法ではケイ砂からケイ酸ソーダを製造し、ケイ酸ソーダからシリカ製品を得る方法と、アルコキシシランからシリカ製品を得る方法がある。このようにシリカ製品は製造方法によって用途が異なり多岐にわたる。

ケイ砂から得られるケイ酸ソーダは酸と中和反応させることによってシリカゾルを製造できる。このシリカゾルはゾルーゲル転移を引き起こす興味深い物質である。酸として硫酸を用いる場合、

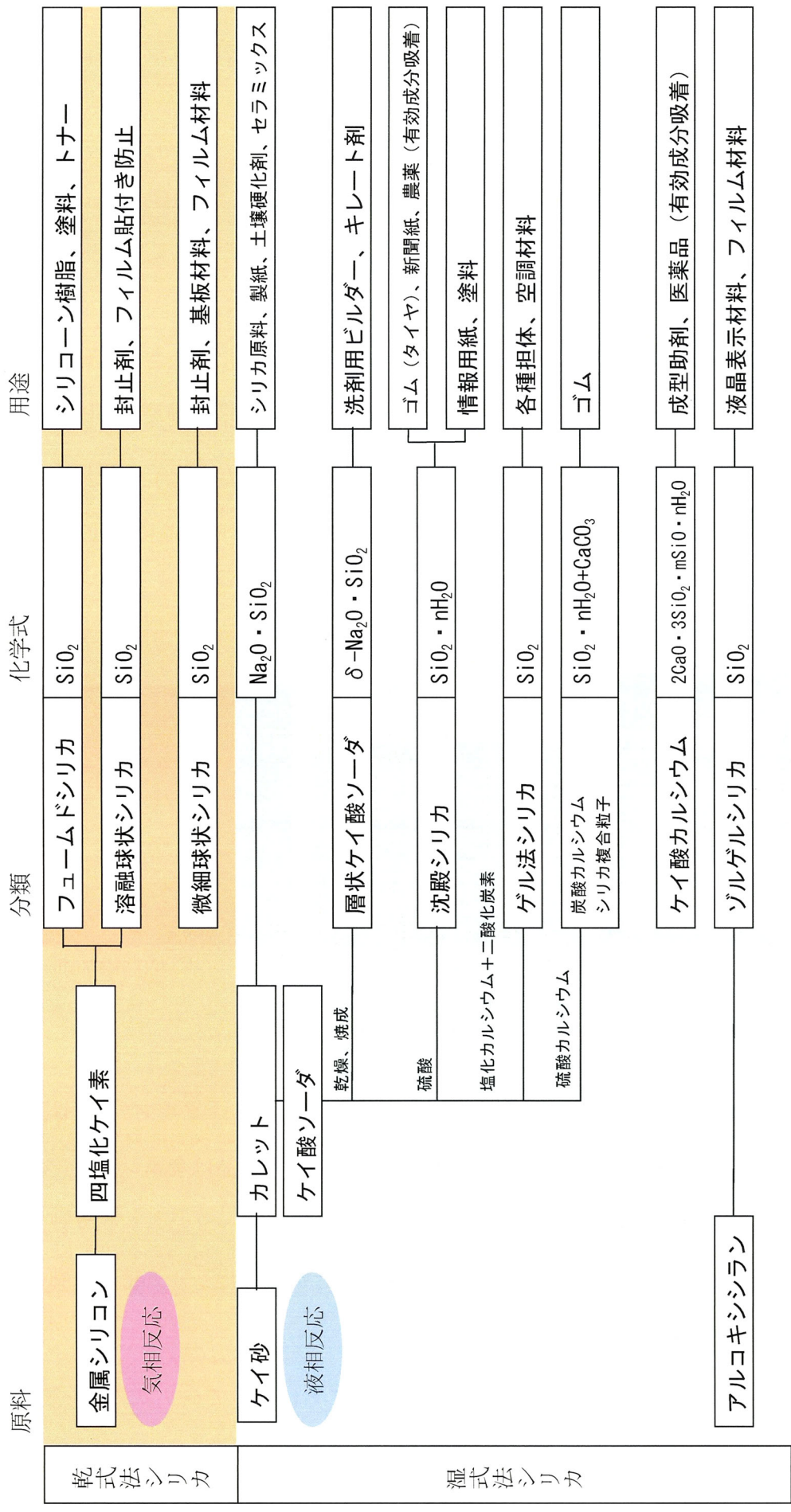
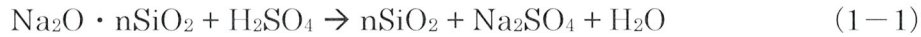


図 1-2 シリカの用途

式 (1-1) に示す中和反応によってシリカゾルを得る。



製造したシリカゾルは時間とともに増粘し、ついにはゲル化するが、製造時に二液の混合が適切に行われないと局部的にゲルが生成し、均一なゾルを得ることができない。従来、シリカゾルの製造は図 1-3 に示すように、槽内の一方の溶液に他方の溶液を少しずつ滴下するバッチ方式で行われている。しかし、この製造方法においては以下に示す問題点がある。

1. ゾル中のシリカ (SiO_2) の濃度を 10 g/100ml 以上で得ることが難しい
2. 分散性が悪い (局部的なゲル化を伴う可能性が大きい)
3. 生産性が低い (所要時間は 1 バッチで約 1 時間)

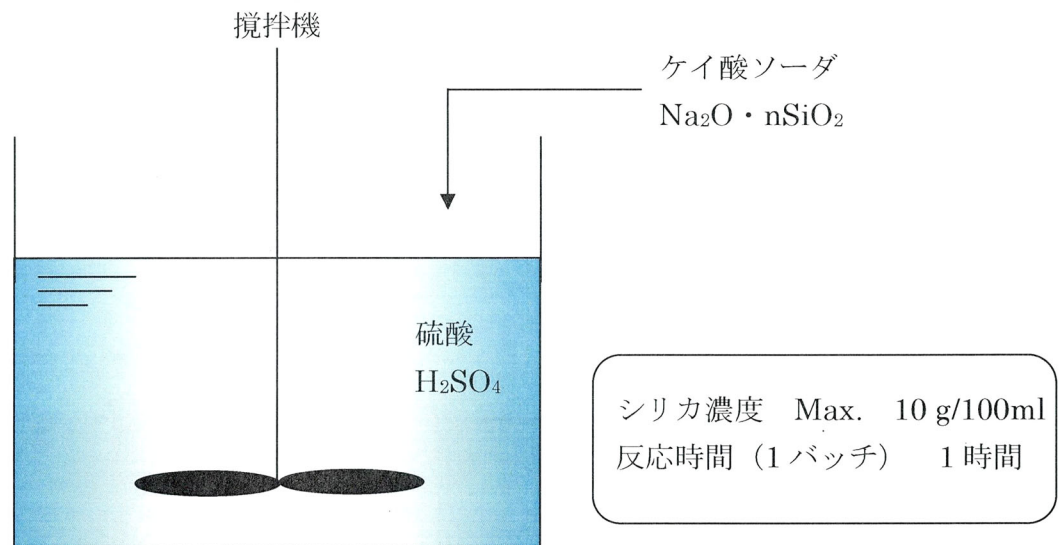


図 1-3 バッチ方式によるシリカゾルの製造

これに対し、古賀らは Y 字管反応器によるシリカゾル製造方法を開発した¹⁾。図 1-4 に Y 字管反応器によるシリカゾルの製造方法を示した。また、図 1-5 に Y 字管反応器の写真を示した。Y 字管の流路の二方から原料であるケイ酸ソーダと硫酸を送り、Y 字管の交差部分で二液を衝突反応させてシリカゾルを得る。このとき、二液を 10 m/s 以上の非常に速い流速で衝突させる。このよ

うに二液をジェット流として衝突させることから、局所的なゲル化が起こりにくく、シリカ濃度が 16 g/100ml 程度の高濃度なシリカゾルを連続的に製造することが可能である。また、Y字管反応器で製造したシリカゾル中の粒子径分布は、バッチ方式で製造したものよりも狭くなる¹⁾。

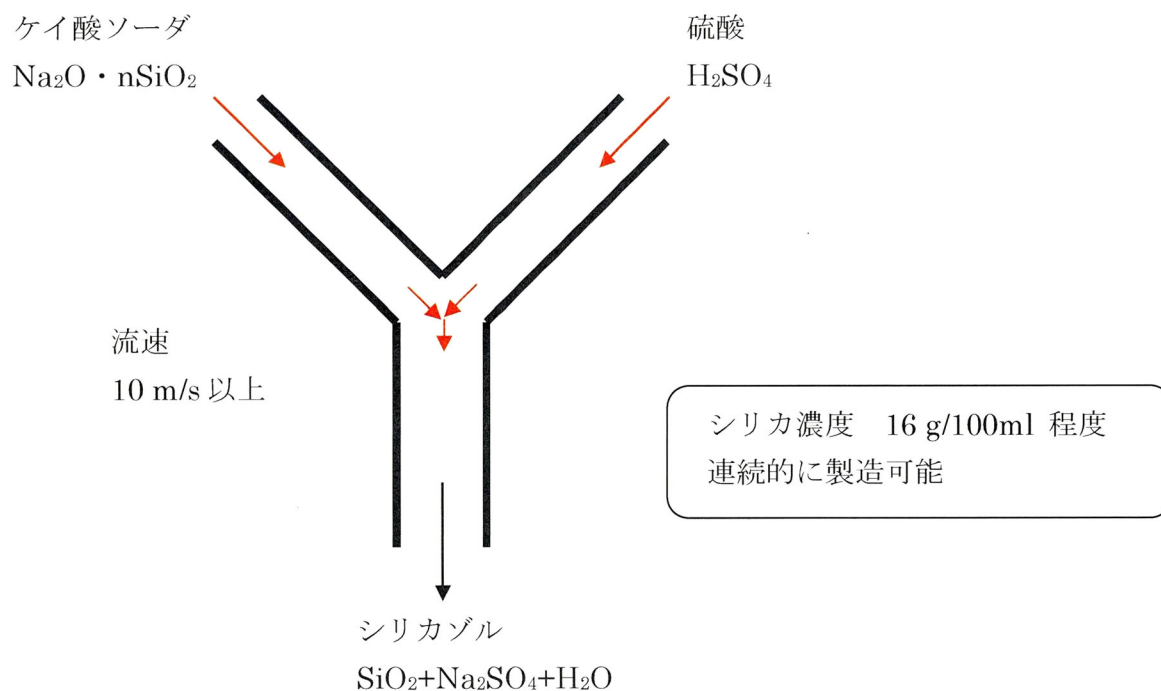


図 1-4 Y字管反応器によるシリカゾルの製造

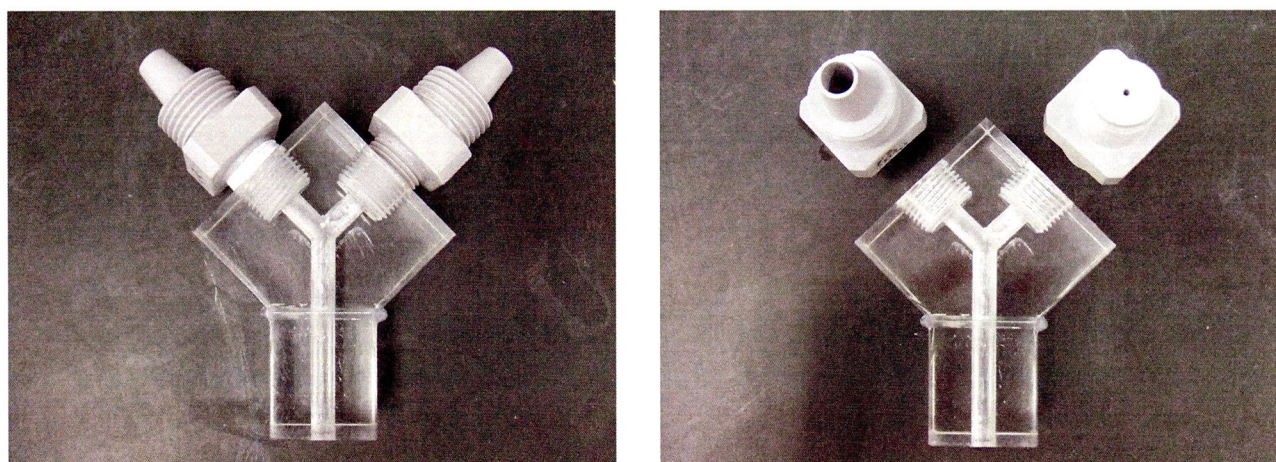
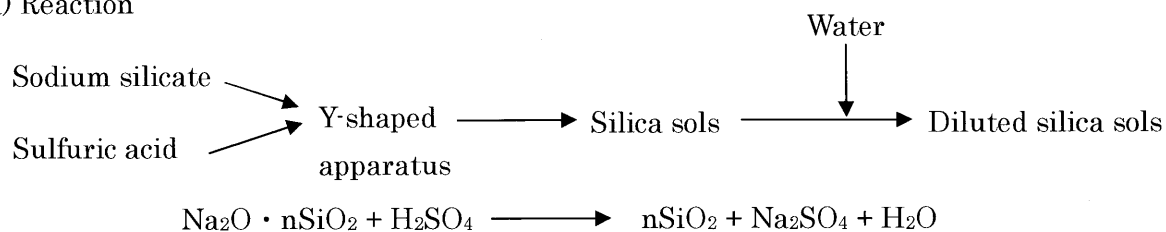


図 1-5 Y字管反応器

Y字管反応器による製造の基本操作条件を表1-1に示した。

表1-1 Y字管反応器によるシリカゾル製造の基本操作条件¹⁾

a) Reaction



b) Raw material

Sodium Silicate liquid	: 28-29	[g/100ml]
Na ₂ O · nSiO ₂	: 3.0-3.2	[-]
Sulfuric acid	: 20-22	[g/100ml]

c) Reaction condition

Temp.	: 30-40	[°C]
SiO ₂ content	: 14-16	[g/100ml]
Excessive rate of sulfuric acid	: 1.1-1.6	[-]
Flow rate of sulfuric acid	: 10-17.5	[m/s]
Flow rate of sodium silicate	: 10-16	[m/s]
pH	: 1.5-1.8	[-]

Item	Conventional method	New method
Reactor	High power agitator	Y-shaped apparatus
Heater	Use	No use
SiO ₂ concentration (g/100ml)	Max. 10	14-16
Reaction time (min.)	60	Immediate
Reaction Temp. (°C)	65	30-40

Y字管反応器でシリカゾルを製造する場合、一般に局所的なゲル化を防ぐためにケイ酸ソーダに対して硫酸が過剰になるように二液を供給する。ここでケイ酸ソーダに対する硫酸の過剰量を硫酸過剰率 k として式 (1-2) で定義する。

$$k = \frac{C_1 \times Q_1 \times M_2}{C_2 \times Q_2 \times M_1} \quad (1-2)$$

次に、製造されるシリカ濃度 C は式 (1-3) より求める。

$$C = C' \times \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \quad (1-3)$$

ここで、 C' は原料のケイ酸ソーダ中の SiO_2 の濃度、 Q_1 と Q_2 はそれぞれ硫酸とケイ酸ソーダの流量を示している。 C_1 と C_2 はそれぞれ、硫酸とケイ酸ソーダ中の Na_2O の濃度を示し、 M_1 と M_2 は硫酸とケイ酸ソーダの分子量である。シリカ濃度 C は、反応式から理論的に求めたシリカ濃度であり、等量の反応が 100 % 終結したときのゾル中のシリカ濃度である。

Y字管反応器で製造したシリカゾルは、製紙工程における歩留まり向上剤や排水処理剤、上水処理の凝集剤などに利用されている¹⁾。製紙工程におけるシリカゾルの利用については、紙の品質、生産性、公害問題への対策などの点で、アルコキシシランから製造されるコロイダルシリカよりも優れていることが示されている。また、他のシリカゾルの用途として、上水の製造設備において沈澱池で使用される凝集剤がある。ここでは、一般に硫酸バンドに代表される無機の凝集剤やより高い凝集効果を示すポリ塩化アルミニウム凝集剤 (PAC) が使用されている。しかし、アルミニウムが人体への神経障害を及ぼす可能性が指摘され、残留量の規制が厳しくなったため²⁾、代替となる凝集剤の開発が望まれている。これに対し、ポリシリカ鉄凝集剤 (PSI) は既存の凝集剤である塩化第二鉄にシリカゾルを混合して凝集効果を高めたものである³⁻⁵⁾。浄水場における PAC と PSI のハイブリット式凝集方式の浄水処理の実験では、PAC とほぼ同様の凝集効果を得ることができ、ろ過水へのアルミの漏出を低下させることに成功している。さらに、凝集処理後に脱水して得られる発土は植物の育成に効果がある鉄とシリカを包含し、肥料・土壌改良土としての可能性を有している⁶⁾。以上のことから今後 PSI は PAC に代わる上水処理の凝集剤となっていくだろう。

Y字管反応器を用いることで、ケイ酸ソーダと硫酸から局所的なゲル化を防いで高濃度なシリカゾルを連続的に製造できる。さらに、Y字管反応器の操作条件の最適化を行うことが重要である。これは、図 1-6 に示すように、反応器に送る原料の濃度や量を変化が及ぼすゾルの増粘挙動や流動を失う時間への影響を検討するものである。これにより、ゾル状態の継続期間やゲル化時間、設定した時間にゲル化するゾルを製造する条件などを明らかにすることは、シリカゾル・ゲルの用途開発にも重要な事項である。本研究では、まずY字管反応器の操作条件とゲル化挙動の関係を明らかにすることを目的とした。

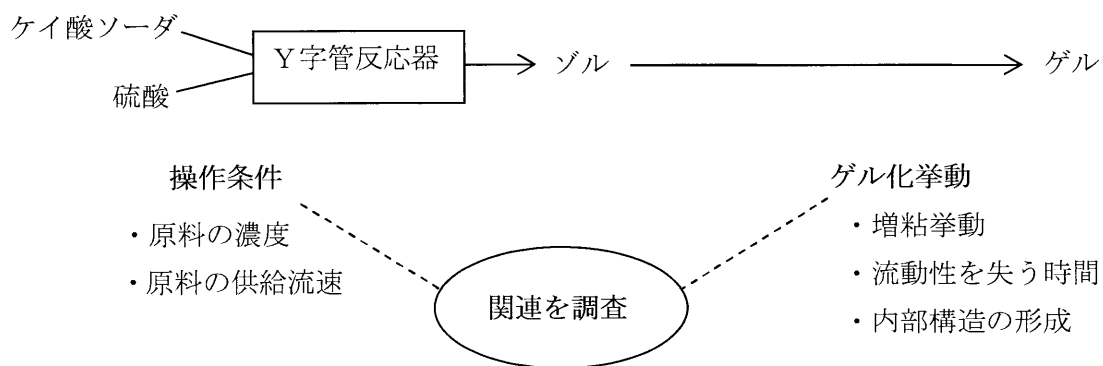


図 1-6 Y字管反応器の操作条件の確立

1. 2 従来の研究

1.2.1 シリカゾルとその製造方法

シリカについては、1979年に Iler が *Chemistry of Silica*⁷⁾ に従来の研究を大局的にまとめており、その内容は、シリカの基本的な性質やシリカの重合、コロイダルシリカ、シリカゲルやシリカパウダーの特徴など、多岐にわたる。

Iler はシリカ粒子の形成過程を図 1-7 のように述べている。まず、ゾル中に存在する $\text{Si}(\text{OH})_4$ がシラノール結合していくことによって、環状構造（環状シロキサン）を形成する。この環の大きさは様々であり、その環同士がさらに結合していくことによって、シリカ粒子が形成する。形成した粒子の表面には OH 基が存在する。ここで形成した粒子を本研究では一次粒子として以後取り扱う。Y 字管反応器で製造したシリカゾル中には、この一次粒子が直径 1~数 nm の大きさに分散していると考えられる。Iler は形成したシリカ粒子のその後の挙動を図 1-8 のように示している。すなわち、シリカ粒子はゾルの pH や塩の存在に依存して、成長し結合していく。塩が存在せず pH が 7~10 のときは粒子の成長が進行し、ゾル中には粒子径の大きなシリカ粒子が存在する。なお、粒子同士が結合することなく分散している系として、代表的なものにはコロイダルシリカがある。一方、pH が低い ($\text{pH} < 7$) とき、または溶液中に塩が存在するときは、シリカ粒子は三次元ネットワーク構造を形成してゲル化する。シリカゾル中のシリカ粒子の成長や粒子の結合などの挙動は、ゾルの pH や塩の存在などゾルの条件によって顕著な違いがあるといわれている。

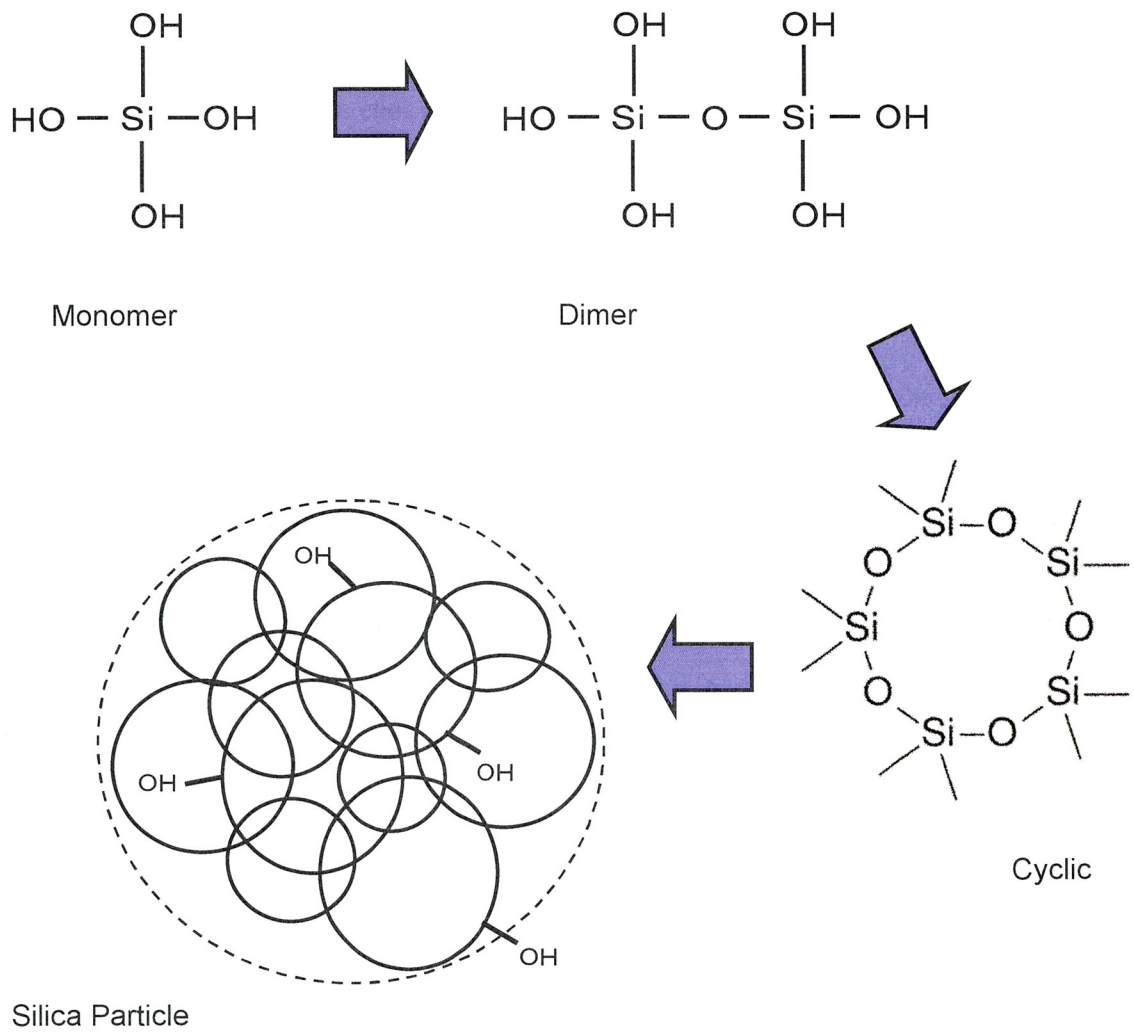


図 1-7 シリカ粒子の形成過程

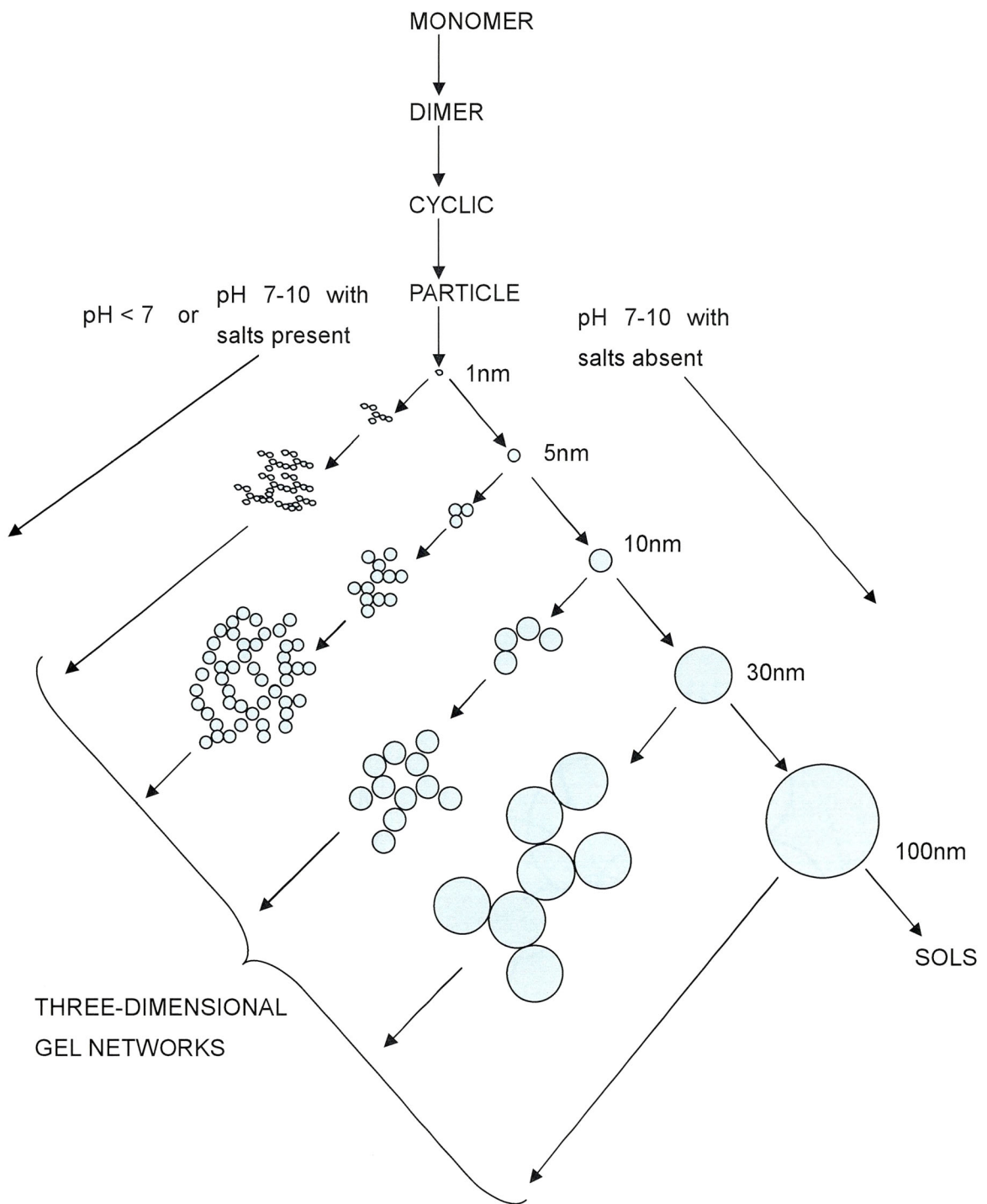


図 1-8 シリカ粒子の成長と三次元ネットワークの形成

シリカゾルの製造方法は、前節で述べたケイ酸ソーダと酸を混合する方法とアルコキシシランの加水分解から得る方法がある。後者では、ケイ素複合物 (アルコキシシラン、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ など) をメタノールやエタノールなどの溶媒と混合し、酸性または塩基性の触媒を用いてシリカゾルが製造される (図 1-9) ^{8, 9)}。この方法で製造したシリカゾルは粒子径が揃っており、ファインケミカルの分野でしばしば用いられる。

アルコキシシランから生成するシリカゾルについて、Ro らはゾルの粘度に及ぼすシリカ濃度の影響を示した ¹⁰⁾。Chen らは原料となるケイ素複合物の違いによる影響を明らかにした ⁸⁾。Pope らはゾル調製に用いる触媒がゾルーゲル転移へ及ぼす影響を明らかにした ⁹⁾。Allen らはゾルの pH が低い場合においてもコロイダルシリカをゲル化させないために、金属イオンや塩によるゾルの状態の安定化を検討した ¹¹⁻¹⁴⁾。

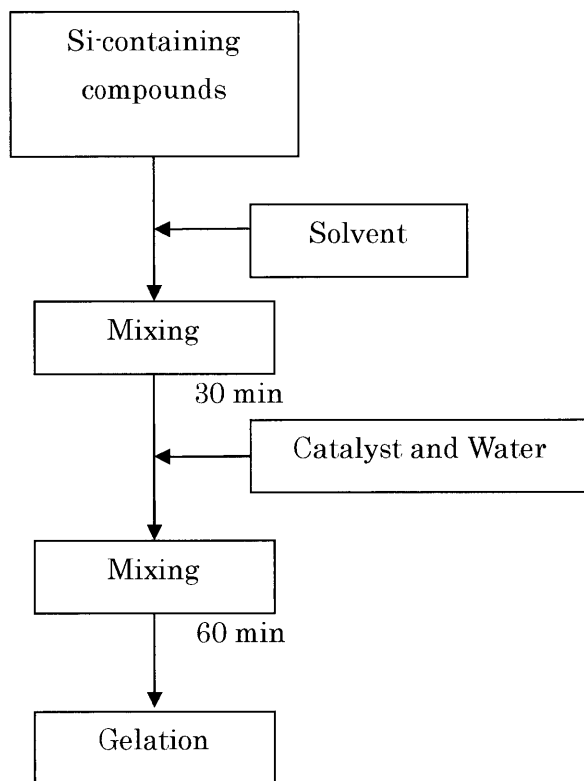


図 1-9 アルコキシシランからのシリカゾル製造方法

アルコキシシランから付加価値の高いシリカゾルを製造する一方で、工業的にシリカゾルを大量生産する場合には、ケイ酸ソーダと酸の中和反応による製造方法が用いられる。アルコキシシランによる製造は原料および製造コストがともに高いが、ケイ酸ソーダと酸による製造は低コストで簡

単な工程でシリカゾルを得ることができる。しかしながら、この方法で製造されたシリカゾルに対しては研究の報告が少ない。この理由として、今までの製造方法（バッチ方式）では、局所的なゲル化を引き起こすため高濃度なシリカゾルを得ることが困難であること、および二液を少量ずつ混合することから反応が長時間にわたり、且つ非定常な系であることが挙げられる。これに対し、本研究では Y 字管反応器を用いることで高濃度なシリカゾルを短時間で連続的に製造し、ゾルーゲル転移に関する研究を行う。

ゲル化メカニズムについて Iler は化学的理論に基づいてシリカ粒子の成長と結合について述べているものの、これは粒子のネットワーク形成を直接捉えたわけではなく推測にとどまる。ゲル化メカニズムを解明するためには、間接的にゾルーゲル転移時の構造の形成を捉えるマクロ的評価と構造を直接観察するミクロ的評価がある。本研究では、ゾルーゲル転移におけるレオロジー特性を捉える手法と、ゲル化構造のモルフォロジー観察によってゲル化メカニズムの解明を行う。

1.2.2 ゾルーゲル転移のレオロジー測定

図 1-10 に示すように、シリカゾル中の粒子が何らかの構造を形成していくことにより粘度が上昇する。そして、ゲル化によって流動性は失われるため、試料の粘度は測定不可能（無限大）となる。また、ある程度の構造が形成されるとゾルは弾性を示し始め、ゾルーゲル転移以降は弾性的性質が顕著になる。弾性はゲル化後の試料に対しても測定が可能な物性である。このように物質の流動と変形を取り扱う学問がレオロジーである。

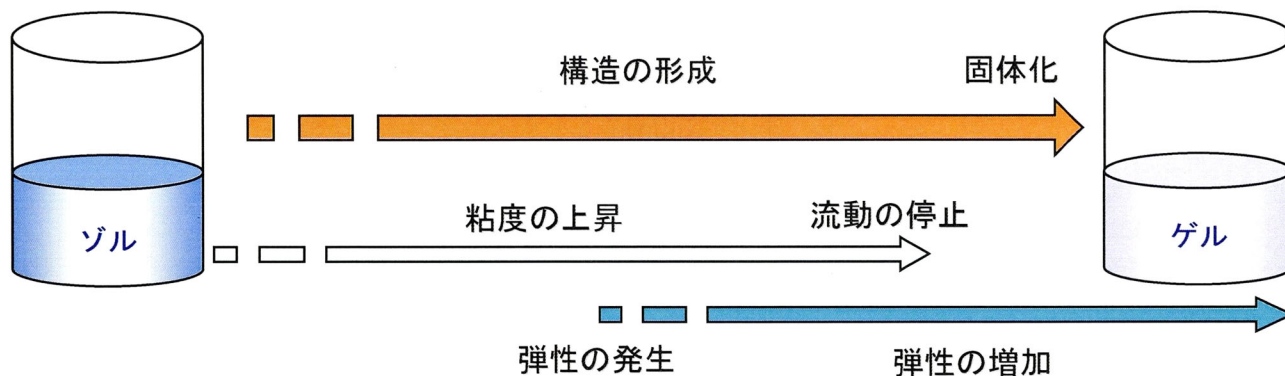


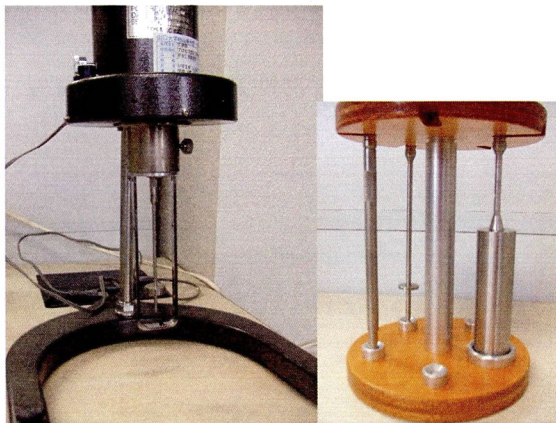
図 1-10 ゾルーゲル転移における物性の変化

Iler が Chemistry of Silica の中で引用した 1970 年代のレオロジー測定としては、サンプル中に金属球を落とし、そのときの落球速度でゲル化時間を決定した Vysotskii らの研究¹⁵⁾や、試料が入った容器を傾けた際の流動挙動によってゲル化時間を決定した Merrill らの研究¹⁶⁾が見られる。しかしながら、これらのレオロジー評価は、再現性が乏しく、評価の物理的な意味が曖昧な方法である。

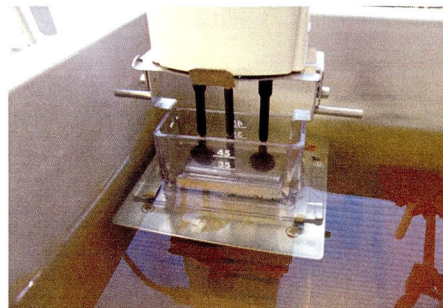
これに対し、近年多用されているレオロジー測定装置を表 1-2 と図 1-11 に示した。B 型粘度計は試料中でローターを回転させることによってローターが受ける応力を測定し、粘度を求める二重円筒型粘度計である。試料の粘度レベルによってローターの回転数や形状を選択して測定する。装置自体が安価であるため、流体の粘度測定に B 型粘度計を使う場合が多いが、試料によって測定できるせん断速度（せん断）領域が異なるため、粘度が大きく異なる試料を同じせん断条件で測定できない。一方、音叉型粘度計は音叉を振動させることによって受ける抵抗から粘度を測定する。音叉型粘度計も安価で、且つ測定が手軽であるが、得られた粘度値に対するせん断速度の概念が無いこと、および測定できる粘度領域が狭いという欠点がある。レオメーターの定常流粘度測定では、せん断速度を制御して粘度が測定される。よって、非ニュートン流体の粘度挙動も捉えることができる。しかし、流動性がなくなると測定できず、ゲル化以降の評価ができない。これに対し、試料に正弦的に歪を与える動的粘弾性測定では、流動性がなくなったゲル化以降の弾性の変化を捉えることができる。これにより、レオメーターではゲル化過程全般における物性変化を捉えることが可能である。

表 1-2 粘度計の種類と特徴

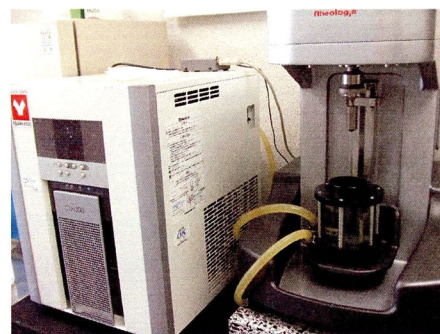
粘度計の種類	B型粘度計	音叉型粘度計	レオメーター	
			定常流粘度測定	動的粘弾性測定
測定できる物性	粘度	粘度	粘度	粘弾性
概要	・試料の粘度によってローターの回転数や形状を選択して粘度を測定する	・音叉を振動させることによって受ける抵抗から粘度を測定する	・せん断速度を制御して粘度を測定する	・試料に正弦歪を印加して、サンプルの粘性と弾性を測定する
利点	安価	安価、手軽	非ニュートン性を捉えることができる	ゲル化点以降も弾性の値が評価でき、ゾルーゲル過程全般にわたる評価ができる
欠点	・粘度によって測定部の形状の変更が必要であり、試料の粘度によって測定可能なせん断速度が異なる	せん断速度の概念が無いえ、測定できる粘度範囲が狭い	ゲル化以降は粘度測定ができない	得られたデータの解釈には高度な技術を必要とする



(a) B型粘度計とローター



(b) 音叉型粘度計



(c) レオメーター

図 1-11 各種粘度計

動的粘弾性測定では、振動試験によって貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' が測定され、 G' が弾性、 G'' が粘性を示す（詳しくは 1.5 節レオロジー測定を参照のこと）。本研究では、 G' と G'' の時間依存性からゾルーゲル転移に伴う試料の粘性と弾性の変化を捉える。ゾルの状態では G'' が G' よりも大きく、両者が等しくなるゾルーゲル転移の後、 G'' の値よりも G' の値が大きくなる。また、ゲル化の進行とともに変化する G' と G'' の周波数依存性から、ゲル化機構を特徴付けることができる。周波数依存測定では、ゲル臨界点において

$$\begin{cases} G' = f_1(\omega^n) \\ G'' = f_2(\omega^n) \end{cases} \quad (1-4)$$

の関係が示される。ここで ω は周波数であり、 n は物質に固有な値で測定により求めることができる。Adolf らはエポキシゲルについて粘弾性特性の周波数依存性を測定し、ゲル臨界点の評価を行った¹⁷⁾。その他のゲル化物質に対しても、同様の周波数依存性が測定されている¹⁸⁻²³⁾。粒子による構造形成が起こる系では、一般に n の値が $2/3$ のとき試料の中でパーコレートが達成される。パーコレートとは、系の中に存在する何らかの要素が端から端までつながること、浸透することを示す。パーコレーションは、このようなつながりが主要な働きをなす系の取り扱いを与えるものであり、つながりによって形成されるクラスターの解析や生じたクラスターがどのように系の性質に反映するか調べる学問である^{24, 25)}。

形成したクラスターの構造を特徴付けるためにフラクタル次元 d_f を導入する。フラクタル次元 d_f は a 次元空間において、差し渡し L の物体の質量 F の関係として

$$F \propto L^{d_f} \quad (1-5)$$

となる。通常の系では $d_f = a$ となる。 $d_f \neq a$ のとき、その系をフラクタルという。パーコレートに達したときの最も入り組んだ構造をしているクラスターは、 $a = 3$ においてフラクタル次元 $d_f \doteq 2.5$ となる。ポリマーのゲル化に対しては、周波数依存性測定から得られる n の値を用いて、次式から、フラクタル次元 d_f が求められる。

$$d_f = 2n/(1-n) \quad (1-6)$$

ここで、式(1-6)が適用できる n の範囲は、 $1/3 \leq n \leq 3/5$ である。Ding らはポリウレタンゲルについて、化学量論比が 1 より大きくなると n の値は $1/2$ になり、化学量論比が 1 より小さくなると n の値は $1/2$ より大きくなり、最大で 0.66 程度になることを示した。これより、化学量論比が不足するほどフラクタル次元は大きくなり、複雑なゲル構造が形成されることが分かる。ゲル中のクロスリンクが不足することによって高い枝分かれ構造をもったゲルが形成されると考えられ、一方、クロスリンクが過剰に存在する場合、ポリマーの絡み合いが増えることによってフラクタル次元は小さくなる²⁶⁾。Muller らもポリエチレンオキサイドに対してゾル-ゲル転移を評価し、化学量論比と n の値について相関をとった。その結果、化学量論比が減少するほど、初期のネットワーク形成は流体力学的相互作用による影響が大きいことが示された²⁷⁾。Takenaka らは、流体力学的相互作用による影響が完全に除去され、排除体積効果が支配的になるパーコレーション理論に基づくゲル化であれば、次式が成り立つと仮定した。

$$d_f = (a - 2n) / n \quad (1-7)$$

そして、ポリスチレン溶解におけるメチルベンリデンのゲル化ネットワーク形成について周波数依存測定より n を求め、フラクタル次元 $d_f = 2.5$ を得た²⁸⁾。

二重円筒型粘度計の振動試験における内筒と外筒の位相差 $\tan \delta$ により、ゲル臨界点を求める方法もある。 $\tan \delta$ の値はゾルからゲルへの転移において急激な下降を示す。異なる周波数でゲル化過程における G' 、 G'' の変化から、周波数に依存しない $\tan \delta$ をとる点がゲル臨界点となる^{18, 23, 29-31)}。このときの δ を δ_c とし、次式より、 G' と G'' の周波数依存性測定と同様に物質に固有な値である n が求められる。

$$\delta_c = n \pi / 2 \quad (1-8)$$

サンプルの物性によっては、一定のゲル化条件を満たさなければ $\tan \delta$ の曲線が同じ値で交差せず、臨界ゲル挙動が捉えられない場合もある²⁹⁾。また、形成されるゲルが比較的弱い場合には、ゲル化以降の G' の値から、ゲルの強度、さらには形成する粒子の大きさを推測することができる³²⁻³⁴⁾。

Niki らはカゼインミセルによるゲル形成において、ゲル化後に見られる G' の一定値から、ゲル構造を形成する粒子を評価した。その結果、 G' の一定値が大きいほどゲル構造を形成している粒子は

小さいことを示した³³⁾。これは、粒子径の小さい粒子は枝分かれの多いネットワークを形成できるため、ゲルの弾性が大きくなると考えられる。また、動的粘弾性測定による G' や G'' の値にかかわらず、複素粘性率 η^* や定常流粘度測定による η もゲル化機構を明らかにするための情報を含んでいる^{18,35)}。

1.2.3 ゲル構造のモルフォロジー観察

物質の表面や内部構造を直接観察することをモルフォロジー観察という。シリカゾルのゲル化メカニズムを解明するためには、シリカ粒子によって形成される構造をミクロ的に評価する必要がある。

モルフォロジー観察の一つの手段として電子顕微鏡が挙げられる。走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、以降、SEM と書く) では、試料に細い電子線を当てて試料上を走査していき、試料表面から発生する二次電子を検出することで像を作り出す。SEM は複合化物質や膜、フィルムなど固体の表面の観察に適している³⁶⁾が、観察は真空条件下で行われるため、水を含んだ試料の構造を観察することは困難である。近年、低真空条件下での観察が可能な SEM も開発され、試料を凍結させた後、液体成分を昇華させて固体成分の構造を観察することができる。しかしながら、これも液体成分が無くなったあとの構造であり、いわば抜け殻を観察することになる。

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope、以降、TEM と書く) では、物質に電子線を照射して、透過してきた電子が作り出す干渉像を観察する。Li らは白金ナノ粒子/多層カーボンナノチューブの系に対して TEM 観察を行い、白金触媒の種類を変えることによって、多層カーボンナノチューブ内の白金ナノ粒子の分散の様子が異なることを明らかにした³⁷⁾。Barbe らはコーティング基板の接着に関する研究において、シリコンウェハー同士を結合するシリカ接合部分の均一性を TEM 観察により示した³⁸⁾。TEM ではナノオーダーの構造を観察することが可能であり、ミクロ的な構造解析において有力な手法とされているが、電子を照射、透過させるので、試料は非常に薄く表面を平らにする必要がある。そこで、用いられる手法の一つが凍結レプリカ法である (図 1-12)。観察したい試料を測定台の上に一滴落とし、液体窒素で急冷して固化した後に、表面が平らになるようにカットする。カットした表面にカーボンシートを置き、試料をシクロヘキ

サンや水などの溶液を用いて洗浄するとレプリカが完成する。Kawamura らは使用済みのディーゼルエンジンオイル中の煤の TEM 観察において、凍結レプリカ法を利用している³⁹⁾。また、凍結レプリカ法によって、細胞内の断面などを間接的に構造観察した報告も見られる^{40, 41)}。

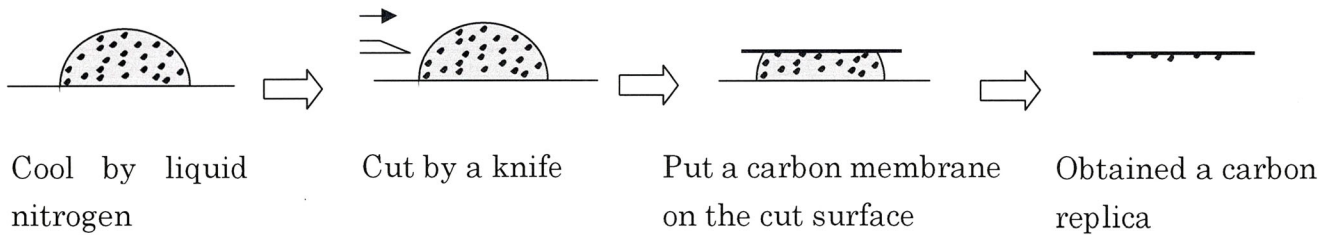


図 1-12 凍結レプリカ法

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope、以降、AFM と書く) は、カンチレバーのたわみが一定になるようにステージを上下させながら試料表面を走査し、このときのステージの動きから試料の表面の形状を測定する装置である。ナノレベルの測定が可能であり、原子レベルの分解能がある。さらに、液中における試料の表面観察も可能であるため、水を含んだゲルや細胞などの構造を観察することができる⁴²⁻⁴⁶⁾。AFM での観察には試料の表面を平らにする必要があるが、TEM のような特別な前処理は必要なく、試料そのものを直接観察したい場合に適した手法である。Hobbs らは、カンチレバーを振動させながら測定するタッピングモード AFM において、柔らかい物質でも表面の構造を破壊することなく観察できることを示し、一定時間毎に AFM で表面を観察することによって様々な結晶化現象を捉えた⁴⁷⁾。AFM では試料表面の凹凸情報を捉えることはできるが、複合物の同定はできない。これに対し、試料の表面形状 (トポロジー) の観察に加え、もう一つの物理量を捉えることができるモードを搭載したものが走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope、以降、SPM と書く) である。SPM によって表面物性の違いを捉えた画像は、AFM で表面の凹凸を捉えた画像よりも複合物の特性をより正確に捉えることができる⁴⁸⁾。このうち、カンチレバーのタッピング周期の応答から、表面の堅さに関する情報を得る機能がある。この測定原理は粘度計による振動試験 (粘弾性試験) と類似しており、試料の表面の粘弾性を測定しているも

のと考えられる。表面の物性の違いを捉えることのできる SPM 観察は、複合化物質の表面や結晶構造の観察などに利用されている^{49, 50)}。Bhushan は、フィルム表面の凹凸と堅さの違いを AFM と SPM の両方を用いて観察することにより、フィルム上の傷や混合物の存在を明確に捉えられることを示した⁵¹⁾。このように、試料表面の局所の粘弾性を捉えることができる SPM は、モルフォロジー観察の手段として近年、使われ始めているが、ゲルのようなやわらかい試料を対象とした研究はほとんどみられない。本研究では、シリカゲルの SPM 観察によって、試料表面の固い箇所と他の柔らかい箇所を区別し、シリカ粒子の存在を特定することを検討した。

アルコキシシランから製造したシリカゾルに対しては、モルフォロジー観察が行われた研究がいくつみられる。Costa らは、シリカ分散系を乾燥させたときのシリカ粒子の凝集、合一化などの存在形態を TEM、SEM、AFM による観察から明らかにした⁴⁸⁾。Wang らはシリカゾルの合成プロセスに用いる溶媒の pH によって、シリカフィルムの表面形状が異なることを AFM 観察により明らかにした⁵²⁾。Moner-Gigona らは超臨界溶媒を用いたシリカマイクロ粒子の製造を試み、TEM、SEM、AFM 観察からシリカ粒子の形成を確認し、粒子の大きさは超臨界溶媒の配合によって異なることを明らかにした⁵³⁾。Bourgeat-Lami らは、細孔媒体中での拡散重合による無機粒子の封止剤の作製を試み、TEM、SEM、AFM 観察によって無機粒子が形成されていることを明らかにした⁵⁴⁾。アルコキシシランから製造されたシリカは粒子径が揃っており、他の物質との複合化によってさらなる機能性を付与することが考えられてきた。このような報告は多くみられ、ポリマーや多糖類などと複合化したときのシリカ粒子の存在形態の観察も行われている^{55, 56)}。アルコキシシランから製造したシリカゾルは、ネットワークを形成せずゲル化しない系である。これに対し、本研究が対象としている酸性シリカゾルはゲル化する系であることから、経時的なモルフォロジー観察の重要性が指摘される。

1. 3 本研究の目的と構成

これまでシリカゾルとその用途、製造方法、及び従来の研究について見てきた。シリカゾルの製造はケイ酸ソーダと酸の中和反応による方法が一般的であり、製造したシリカゾルは時間経過とともに増粘し、ゲル化に至る。従来のバッチ方式による製造では、二液の混合が不十分になりやすく、局所的なゲル化が懸念される。このため製造には長時間を要するうえ、シリカ濃度の高濃度化は困難である。これに対し、Y字管型の反応器は高濃度で均一なシリカゾルを連続的に製造することが可能である。本研究では、まずY字管反応器の操作条件とゲル化挙動の関係を明らかにすることを目的とする。シリカゾルについては先行研究としてIlerの大局的な研究が知られており、ゲル化メカニズムについて化学的理論に基づいたシリカ粒子の成長と結合について述べられているものの、これらは推測にとどまる場所である。そこで本研究においては、ゾルーゲル転移におけるレオロジー特性の測定（マクロ的評価）とゲル化構造のモルフォロジー観察（ミクロ的評価）によって、シリカゾルのゲル化メカニズムを解明することを目的とする。これは以下のようなものである。

- 1) Y字管反応器によるシリカゾルの製造条件とゲル化挙動の関係を明らかにする。ゾル製造条件とゲル化時間の関係は、Y字管反応器の操作指針とゾルの品質管理にとって、有用な知見を与えるものである。
- 2) Y字管反応器で製造したシリカゾルのゾルーゲル転移におけるレオロジーを評価し、マクロ的に構造の形成を捉えることによって、ゲル化メカニズムの解明につながる知見を得る。
- 3) 製造後のゾルを希釈する操作がゲル化挙動に及ぼす影響を明らかにする。この操作はシリカゾルのゲル化時間を制御することに有効である。
- 4) シリカゲルの表面を走査型プローブ顕微鏡（SPM）によって直接観察し、シリカ粒子の成長や結合状態を捉えることによって、ゲル化構造をミクロ的に評価する。
- 5) ゾルーゲル転移におけるレオロジー測定とゲル表面のモルフォロジー観察の結果から、シリカゾルのゲル化モデルを提案する。

本論文の構成を図1-13に示す。第1章を序論として、シリカゾルの用途と製造方法、従来の研究を述べ、本研究の目的、構成、意義を述べる。第2章では、Y字管反応器の操作条件の最適化を

行う。これは Y 字管反応器で高濃度にシリカゾルを製造した場合のゲル化挙動を明らかにし、シリカゾル製造条件とゲル化時間の関係を明確にするものである。ゲル化はゾルが増粘して、ついには流動性を失う現象であり、レオロジー測定が有効であると考えられる。ここでは、シリカゾルのゲル化過程の測定について 2 種類の粘度計とその他の手法について検討する。第 3 章では、第 2 章で確立した技術・知見をもとに Y 字管反応器でゾルを製造し、そのゾルーゲル転移における動的粘弾性測定によってゲル化メカニズムを間接的に捉える。第 4 章では、シリカゾルのゲル化制御を目的として、Y 字管反応器でゾルを製造後に希釈操作し、その後のゲル化挙動に及ぼす影響を明らかにする。第 5 章では、ゲル化構造を形成するシリカ粒子を SPM によって直接観察する。さらに、シリカゾルのゾルーゲル転移におけるレオロジー測定の結果とシリカゲルのモルフォロジー観察の結果に基づいてシリカゾルのゲル化モデルを提案する。最後に、第 6 章において、本研究をまとめ、結論とする。

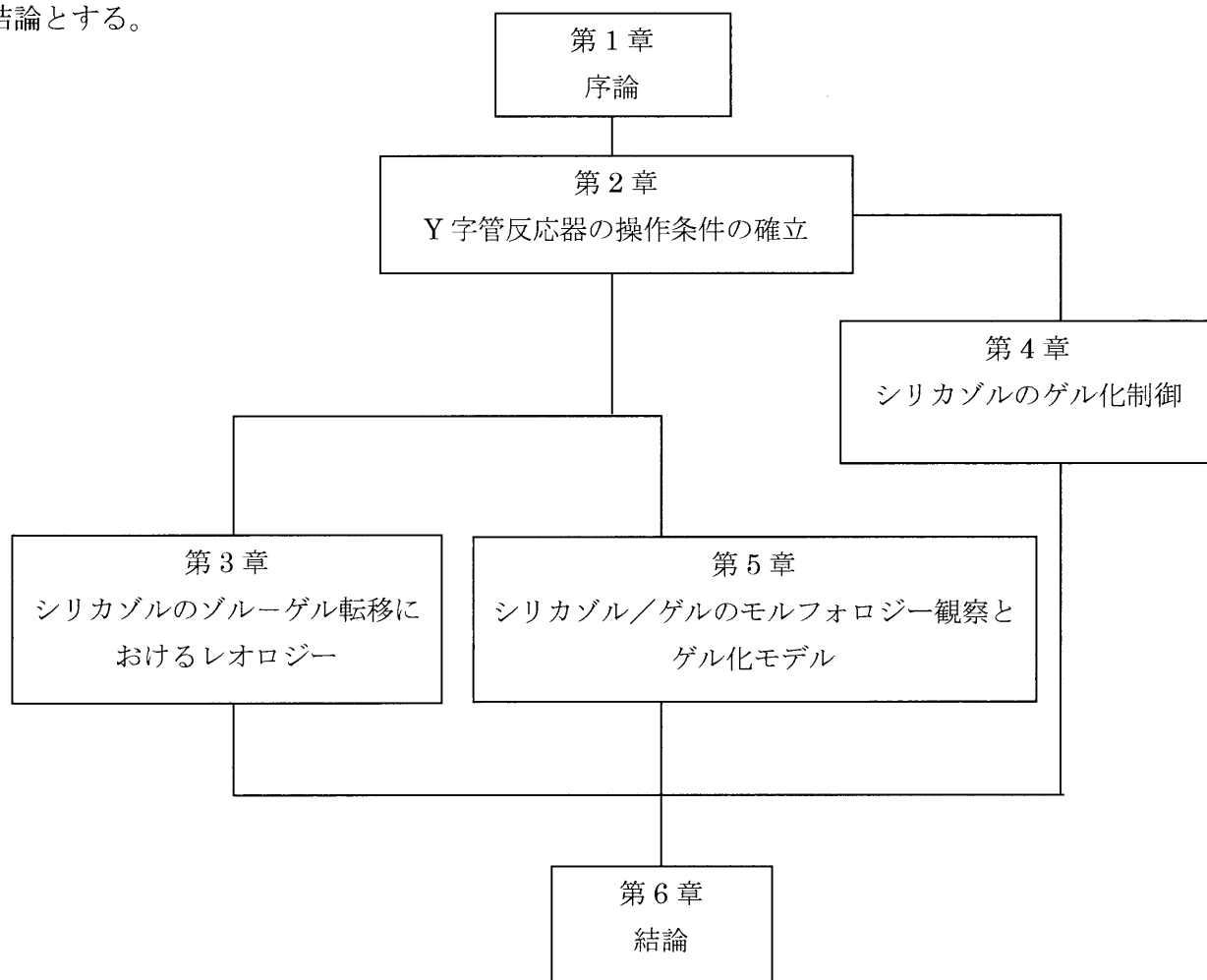


図 1-13 本論文の構成

1. 4 本研究の意義と工学的応用

本研究で対象とする酸性シリカゾルは、水中にナノオーダーのシリカ粒子が存在する分散系である。その固体濃度は一般的に‘濃厚’といわれる領域ではないが、時間の経過と共にシリカ粒子同士が何らかの相互作用によって徐々に増粘し、その後、短時間の内に粘度が急上昇して固体化する。その急激な物性変化の故に、ゾルーゲル転移現象は興味深い、そのメカニズム解明は十分とはいえないのが現状である。一方、シリカゾルやゲルは、その機能と環境に対する安全性を利点として、幅広い分野での用途開発が期待できる物質である。

このようなシリカゾルを高濃度で且つ安定的に製造するために、本研究ではY字管反応器に注目し、同反応器によるゾル製造条件とシリカゾルのゲル化挙動の関係を系統的な実験によって明らかにする。これは本研究の遂行のために必要な事であるばかりでなく、Y字管反応器の操作指針の確立に有用な知見を与えるものである。

本研究ではゾルーゲル転移に対し、マクロ的な手法とミクロ的な手法を開発しつつ、メカニズム解明に取り組む。前者はゾルーゲル転移をバルクの物性変化として捉えるレオロジー測定であり、後者はシリカ粒子のレベルで行うモルフォロジー観察である。ゾルやゲルに対するレオロジー評価自体は新しいものではないが、転移領域を含めた経時変化に対して系統的に評価することは、単なる物性評価ではなく、メカニズムを反映した現象として捉える点で価値がある。一方、モルフォロジー観察で取り組む凍結レプリカ法とTEMによる方法、およびSPMによる方法は、酸性シリカゾル、ゲルの系では先行研究は見あたらず、特にSPMによるゲルの測定は少ないといえ、副次的効果としてモルフォロジー観察の手法の発展にも寄与できる。

実験より得られるシリカゾルのゲル化挙動に関する知見は、シリカゾルやゲルの用途開発に関して、特にその機能性の向上・付加につながる有用な情報となる。またマクロ的な評価（レオロジー測定）とミクロ的な評価（モルフォロジー観察）による本研究の手法は、その対象がシリカゾルに限ったものではなく、他の複雑流体に対しても有効であると考えられ、これらの研究や用途開発にも有効であると考えられる。

1. 5 レオロジー測定

ニュートンの粘性法則

ニュートンの粘性法則は、せん断応力が観測時の速度勾配に比例するという粘性挙動の最も基本的な法則であり、次式のように表される（図 1-14）。

$$\tau = \eta \frac{dv_x}{dy} \quad (1-9)$$

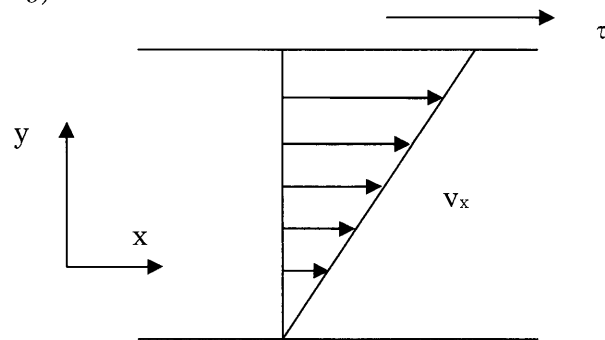


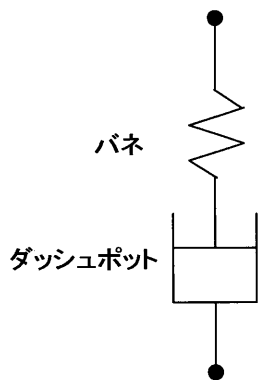
図 1-14 速度勾配

ここで η は粘度、 τ はせん断応力、 (dv_x/dy) がせん断速度 ($\dot{\gamma}$) である。粘度がせん断速度によらず一定である場合、その流体はニュートン流体であり、粘度がせん断速度に依存する流体を非ニュートン流体と呼ぶ。

粘弾性特性

粘性と弾性を双方にもつ流体を粘弾性流体という。弾性の影響を定量的に表わすためにスプリング模型がしばしば用いられる。理想的なスプリングは力を加えると同時に瞬間的に伸びが起こり、その力に応じた伸びを維持し、力が取り除かれると瞬間的にもとの状態に戻る。この挙動は完全弾性である。一方、粘性はダッシュポット（ピストン）模型が用いられる。ピストンに力を加えるとピストンの位置が時間に比例して変わる。力を取り除くと、そのときのピストンの位置を維持し、弾性と違って元の位置に戻ることはない。これは永久変形を表す。弾性を表わすスプリングと粘性を表わすダッシュポットの組み合わせで物質の粘弾性を考えることができる。その最も簡単なものは、図 1-15 に示すスプリングとダッシュポットの直列結合であるマックスウェル模型である。マ

マックスウェル模型に応力を加えたとき、バネ部分はフックの法則、ダッシュポット部分はニュートンの粘性法則により、歪はそれぞれ γ_1 、 γ_2 となる式 (1-10)。このときの全体の歪は式 (1-11) のようにバネ部分とダッシュポット部分の和となる。これより得られた式 (1-12) が応力の基礎式である。



$$\sigma = G\gamma_1 \quad \sigma = \frac{d\gamma_2}{dt} \quad (1-10)$$

η : 粘性率 G : 弾性率 γ : 歪 σ : 応力

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 \quad (1-11)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} + \frac{\sigma}{\eta} \quad (1-12)$$

図 1-15 マックスウェルモデル

今、歪 γ_0 を与え、これを保持する場合を考えると、

$$t = 0 \quad \gamma = \gamma_0 \quad (1-13)$$

$$t > 0 \quad \frac{d\gamma}{dt} = 0 \quad (1-14)$$

となり、応力の基礎式は次式で表される。

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{-\frac{Gt}{\eta}} \quad (1-15)$$

すなわち応力は指数関数的に減少することが分かる。ここで η/G を緩和時間という。

一般に流体の粘弾性を測定する場合、流体に歪を正弦波振動として与える。完全弾性体の場合、応力 σ は弾性率にだけ比例して変形する。粘性液体の場合は、応力 σ は歪の最大値または最小値で 0 になり、歪 0 のとき応力 σ は最大値または最小値となる。このとき、応力と歪は位相が 90 度ずれる。粘弾性体の場合は、位相が 0~90 度の範囲の値をとることになる (図 1-16)。

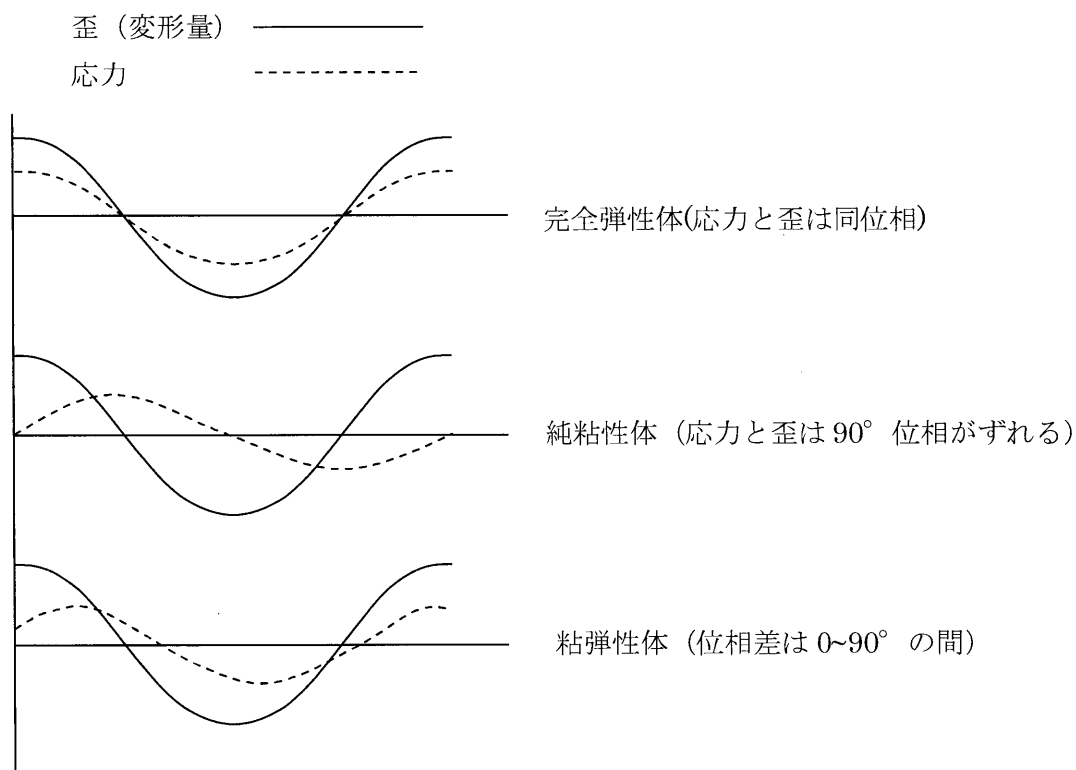


図 1-16 正弦波振動による歪と応力の関係

正弦的な歪は次式で与えられる。

$$\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (1-16)$$

これを応力の基礎式 (1-10) に代入して整理すると、式 (1-17) を得る。

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \frac{1}{1 - \frac{i}{\omega \left(\frac{\eta}{G}\right)}} G \gamma_0 e^{i\omega \frac{\eta}{G}} \\ &= \left(\frac{\omega^2 \left(\frac{\eta}{G}\right)^2}{1 + \omega^2 \left(\frac{\eta}{G}\right)^2} + i \frac{\omega \left(\frac{\eta}{G}\right)}{1 + \omega^2 \left(\frac{\eta}{G}\right)^2} \right) G \gamma_0 e^{i\omega \frac{\eta}{G}} \\ &= G'(\omega) + iG''(\omega) \end{aligned} \quad (1-17)$$

これは、実数解と虚数解の和の形になっている。この式の実数部分を動的（貯蔵）弾性率 G' といい、虚数部分を損失弾性率 G'' という。即ち、前者が弾性成分であり、後者が粘性成分である。

G' と G'' の比は $\tan \delta$ で表され、 δ が位相差となる。 δ の値が $\pi/2$ のときは純粘性体である。0 のときは理想弾性体を示すことから、 δ の大小で対象とする流体の粘弾性の度合いが定量的に評価できる。

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta = \pi/2 \quad \text{純粘性体} \\ 0 < \delta < \pi/2 \\ \delta = 0 \quad \text{理想弾性体} \end{array} \right. \quad (1-18)$$

次にレオメーターによる粘度測定の方法を説明する。本研究で用いたのは、図 1-17 に示すような半径が R_1 、高さが l の内筒と半径が R_2 の外筒による共軸二重円筒型である。外筒が角速度 ω で回転し、このとき、内筒が受ける力（トルク） T を測定し、次式によってせん断応力 τ を求める。

$$\tau = \frac{T}{2\pi R_1^2 l} \quad (1-19)$$

通常は測定流体がニュートン流体であると仮定して流体の速度分布を求め、その微分値より内筒壁面におけるせん断速度 $\dot{\gamma}$ を次式から求める。

$$\dot{\gamma} = \frac{2R_2^2 \omega}{R_2^2 - R_1^2} \quad (1-20)$$

本研究ではレオメーター（A-300、エルクエスト社）を用いてシリカゾルのゲル化過程におけるレオロジー測定を行った。内筒半径は 9.7 mm、外筒半径は 10.5 mm であり、内筒の高さは 37.4 mm である。定常流粘度測定を行う場合には外筒は一方向に回転し、動的粘弾性を測定する場合には外筒は正弦的に振動する。測定されるトルク T と式 (1-19) からせん断応力を算出した。また、式 (1-20) からせん断速度を求めた。

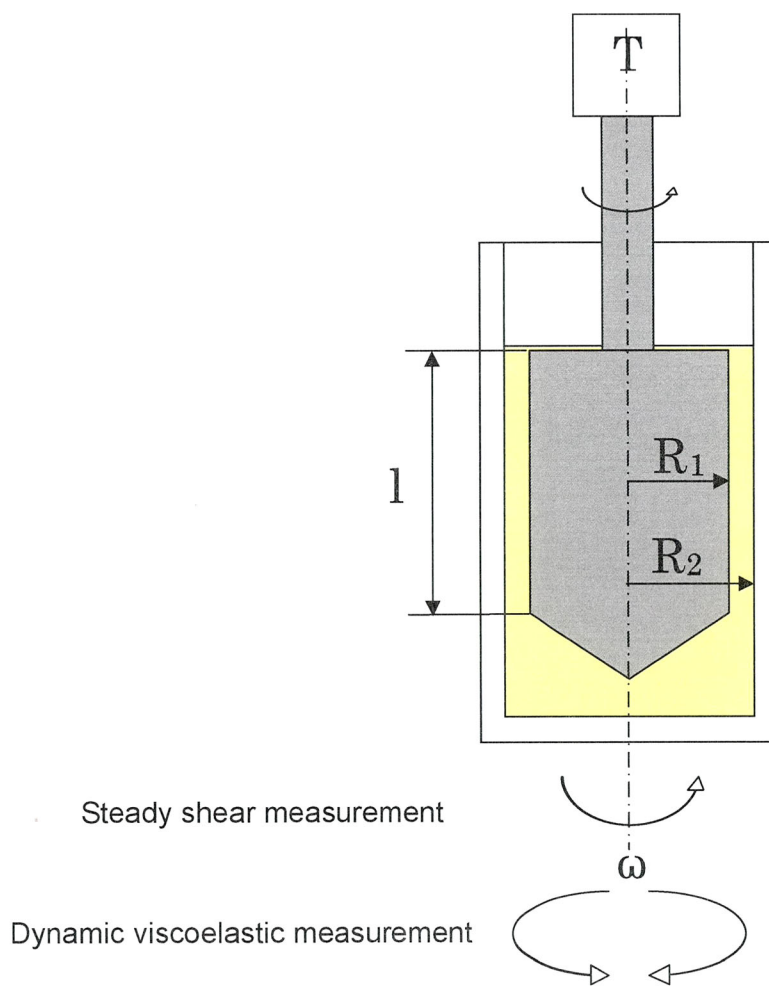


図1-17 レオメーター

1. 6 主要記号

a	: 空間次元	[—]
C	: 生成されるシリカゾル中の SiO_2 濃度	[g/100ml]
C'	: 原料 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 中の SiO_2 濃度	[g/100ml]
C_1	: 硫酸の濃度	[g/100ml]
C_2	: 原料 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 中の Na_2O 濃度	[g/100ml]
d_f	: フラクタル次元	[—]
F	: 質量	[kg]
G	: 緩和弾性率	[Pa]
G'	: 動的弾性率	[Pa]
G''	: 損失弾性率	[Pa]
k	: 硫酸過剰率	[—]
l	: 内筒高さ	[m]
L	: 差し渡し	[m]
M_1	: H_2SO_4 の分子量	[g/mol]
M_2	: Na_2O の分子量	[g/mol]
n	: 式 (1-4) で定義される値	[—]
Q_1	: 硫酸の流量	[m ³ /s]
Q_2	: ケイ酸ソーダの流量	[m ³ /s]
R_1	: 内筒半径	[m]
R_2	: 外筒半径	[m]
t	: 時間	[s]
T	: トルク	[N · m]
v_x	: 速度	[m/s]
y	: 図 1-11 に示した y 軸方向の距離	[m]

$\dot{\gamma}$: せん断速度	[s ⁻¹]
γ	: 歪	[-]
γ_0	: 応力の基礎式 (1-15) を得るために与える一定歪	[-]
γ_1	: 弾性要素による歪	[-]
γ_2	: 粘性要素による歪	[-]
δ	: 位相差	[rad]
δ_c	: ゲル化点における δ の値	[rad]
η	: 平衡流動測定による粘度の値	[Pa · s]
η^*	: 複素粘性率	[Pa · s]
σ	: 応力	[Pa]
σ_0	: $t=0$ 、 $\gamma = \gamma_0$ としたときの応力	[Pa]
τ	: せん断応力	[Pa]
ω	: 周波数	[rad/s]

第2章 Y字管反応器の操作条件の確立

2.1 緒言

Y字管反応器はバッチ操作ではできなかった高濃度のシリカゾルを連続的に製造することが可能である¹⁾。反応式の上では、ケイ酸ソーダと等モルの硫酸が反応するが、局所的なゲル化を防ぎ、また製造されたゾルがごく短時間でゲルになることを防ぐために、硫酸過剰の条件でシリカゾルが製造される。このため、反応器に送る原料の濃度や量を制御し、シリカ濃度と硫酸過剰率が異なるゾルを得ることになる。製造したシリカゾルは時間とともに増粘し、やがて流動性を失ってゲル化する。Y字管反応器の効率的な取り扱いには、上述した製造条件を変えて高濃度シリカゾルを製造し、そのゲル化挙動を系統的に考察する必要がある。

そこで本章では、まず製造条件を変えてシリカゾルを製造し、得られたゾルのゲル化過程を定量的に評価する。粘度計は増粘挙動を定量的に評価する装置であるが、前章表1-2に示したように複数のタイプが存在し、測定の手軽さと得られるデータの信憑性に相反する関係も見られる。本章では特に音叉型粘度計とレオメーターにより、シリカゾルの粘度をゲル化に至るまで測定し、得られたデータについて測定原理や特徴に関連づけて考察する。この他、ゲル化点を予測する方法として、電気伝導度測定も採用した。これは、ゾルーゲル転移を起こす多糖類についての研究で、ゲル化点において電気伝導度の非線形な減少が観察されたという報告⁵⁷⁾を参考にしたものである。これは多糖類のネットワーク形成によってサンプルの流動抵抗が上昇したために起こる現象と解釈され、シリカ粒子の結合によってゲル化に至るシリカゾルについても、同様の電気伝導度の変化が見られると予想されたからである。この他、ゾル製造後の条件として、温度と攪拌の影響について考察する。

以上の検討より、シリカゾルのゲル化評価方法を確立し、製造条件の異なるシリカゾルのゲル化過程を評価し、ゾル製造条件とゲル化時間の関係を明らかにすることを目的とした。得られた結果より、ゾルの製造条件からゲル化時間を推算する方法を提案する。

2. 2 実験方法

2.2.1 シリカゾル製造装置

本研究で用いたシリカゾル製造装置を図 2-1 に示した。装置は硫酸系 (A) とケイ酸ソーダ系 (B) の二つの流れからなり、それぞれ上流からタンク、ポンプ、流量計で構成されている。Y 字管反応器で両者を衝突反応させてシリカゾルを製造した。Y 字管への二液の供給流量はパソコンによって制御し、流量を設定するとインバータがポンプを起動する。また、供給流量は常に流量計でモニターし、インバータの設定にフィードバックした。

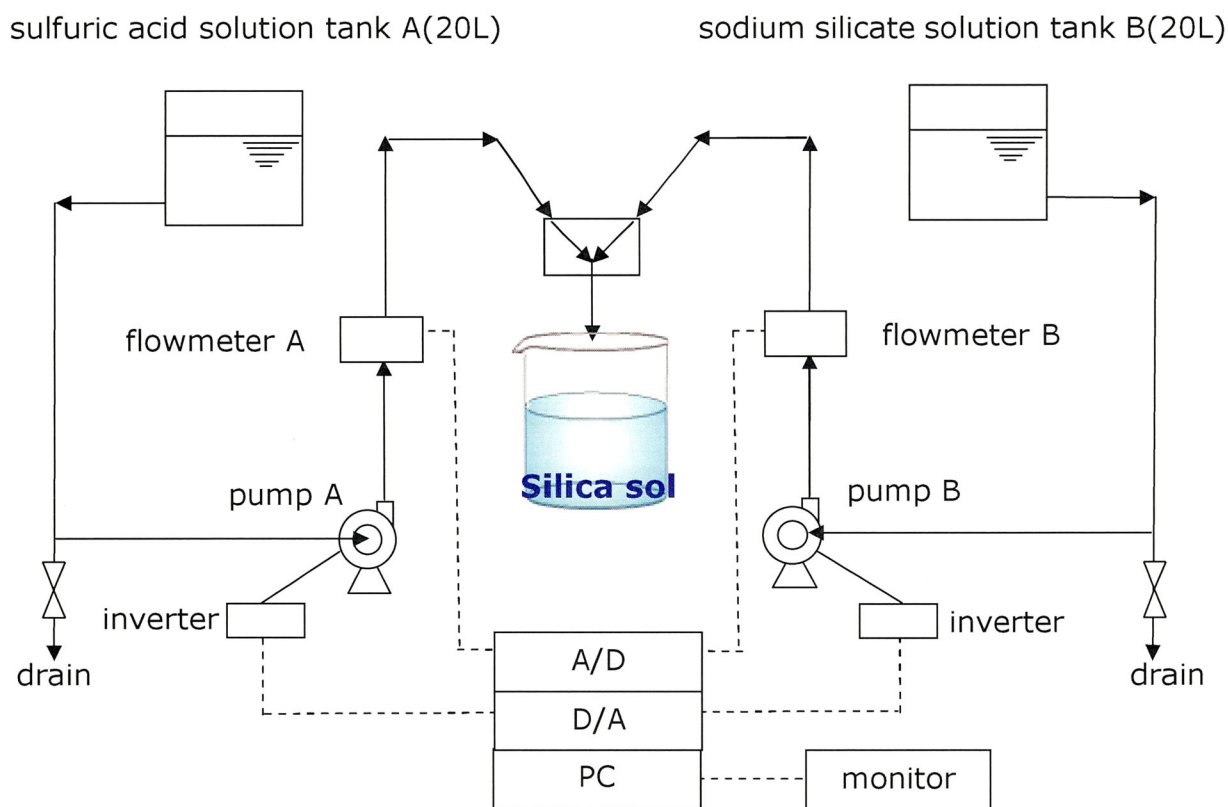


図 2-1 シリカゾル製造装置

2.2.2 シリカゾルの製造条件

シリカゾルは、原料としてケイ酸ソーダと硫酸を用いて、Y 字管反応器によって製造した。このとき、以下の(1)~(3)の方法によって、シリカゾルの製造条件（シリカ濃度、硫酸過剰率）を個別に、または同時に変化させた。

(1) 硫酸過剰率を変化させる場合

図 2-2 に示すように、原料の硫酸をイオン交換水で希釈することによって、シリカ濃度を一定とし、硫酸過剰率が異なるシリカゾルが製造できる。表 2-1 にシリカゾル製造条件と製造したゾルの pH の実測値を示す。硫酸過剰率が低いときほど、原料タンクに入れる硫酸の濃度を低くすることになる。

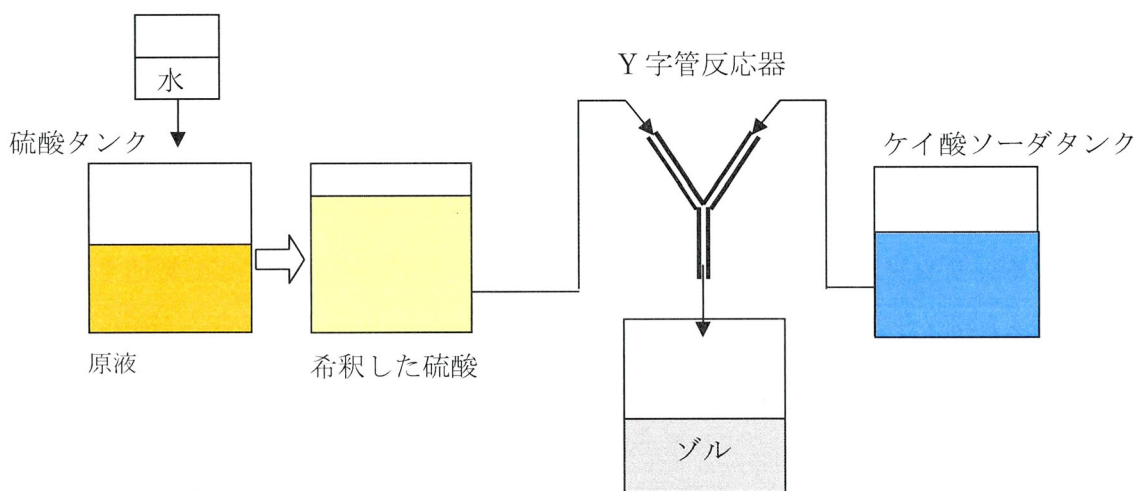


図 2-2 酸性シリカゾルの製造方法（硫酸過剰率を変化させる場合）

表 2-1 硫酸過剰率を変化させる場合のシリカゾル製造条件

条件 No.	硫酸過剰率 k	理論 SiO ₂ [g/100ml]	pH [-]
1	1.1	13.99	1.34
2	1.2	13.99	1.00
3	1.3	13.99	0.78
4	1.4	13.99	0.63

条件 No.	SiO ₂ 濃度 [g/100ml]	Na ₂ O濃度 [g/100ml]	硫酸濃度 [g/100ml]	ケイ酸流量 [L/min]	ケイ酸流速 [m/s]	硫酸流量 [L/min]	硫酸流速 [m/s]
1	28.57	9.36	15.62	0.96	10.40	1	14.70
2	28.57	9.36	17.04	0.96	10.40	1	14.70
3	28.57	9.36	18.46	0.96	10.40	1	14.70
4	28.57	9.36	19.88	0.96	10.40	1	14.70

(2) シリカ濃度を変化させる場合

原料のケイ酸ソーダを希釈し、さらに流速を変化させることによって、硫酸過剰率は同じで、シリカ濃度が異なるシリカゾルが製造できる。表 2-2 にシリカ濃度を変化させて製造する場合のシリカゾルの製造条件を示した。

表 2-2 シリカ濃度を変化させる場合のシリカゾル製造条件

条件 No.	硫酸過剰率 [-]	理論 SiO ₂ [g/100ml]
5	1.15	14.79
6	1.15	12.64
7	1.15	9.94

条件 No.	SiO ₂ 濃度 [g/100ml]	Na ₂ O濃度 [g/100ml]	硫酸濃度 [g/100ml]	ケイ酸流量 [L/min]	ケイ酸流速 [m/s]	硫酸流量 [L/min]	硫酸流速 [m/s]
5	26.00	8.67	20.84	0.92	10.00	0.70	10.32
6	20.00	6.67	20.84	1.20	13.00	0.70	10.32
7	14.00	4.67	20.84	1.72	18.58	0.70	10.32

(3) 硫酸過剰率とシリカ濃度を共に変化させる場合のシリカゾル製造条件

表 2-3 に原料の希釈を行わず、流速を変化させてシリカゾルを製造した場合の製造条件を示した。このようにして製造したシリカゾルは、シリカ濃度および硫酸過剰率がともに異なる。

表 2-3 硫酸過剰率とシリカ濃度を共に変化させる場合のシリカゾル製造条件

条件 No.	硫酸過剰率 [-]	理論 SiO ₂ [g/100ml]
8	1.1	16.09
9	1.15	15.78
10	1.3	14.91
11	1.4	14.38
12	1.5	13.88

条件 No.	SiO ₂ 濃度 [g/100ml]	Na ₂ O濃度 [g/100ml]	硫酸濃度 [g/100ml]	ケイ酸流量 [L/min]	ケイ酸流速 [m/s]	硫酸流量 [L/min]	硫酸流速 [m/s]
8	1.1	16.09	14.35	0.96	10.40	0.75	11.00
9	1.15	15.78	14.67	0.96	10.40	0.78	11.50
10	1.3	14.91	14.03	0.96	10.40	0.88	12.97
11	1.4	14.38	13.79	0.96	10.40	0.95	14.01
12	1.5	13.88	13.79	0.96	10.40	1.02	15.04

2.2.3 ゲル化過程の評価方法

製造直後のシリカゾルの粘度は水と同程度であるが、時間経過とともに増粘し、流動性を失ってゲル化する。このゾル-ゲル転移の現象を捉える手法として、音叉型粘度計、およびレオメーターによる粘度測定、電気伝導度測定を検証した。

図 2-3 に音叉型粘度計の概略を示した。この粘度計は音叉を流体中で振動させ、音叉が受ける抵抗から粘度を測定する振動粘度計の一種であり、二つの音叉によって共振現象を防ぐようになっている。振動の振幅は非常に小さく、ゲル化構造の形成を物理的に阻害するものではない。装置は A&D 社の SV-10 であり、以後、図中では SV-10 と表記する。

図 2-4 にレオメーターの治具を示した。構造は共軸の二重円筒であり、内筒と外筒のギャップに試料を入れ、外筒を一定速度で回転させた。このとき、内筒が受ける応力をトルクメーターで計測し、粘度を算出した（定常流粘度測定）。装置はエルクエスト社の A-300 であり、以後、図中では A-300 と表記する。

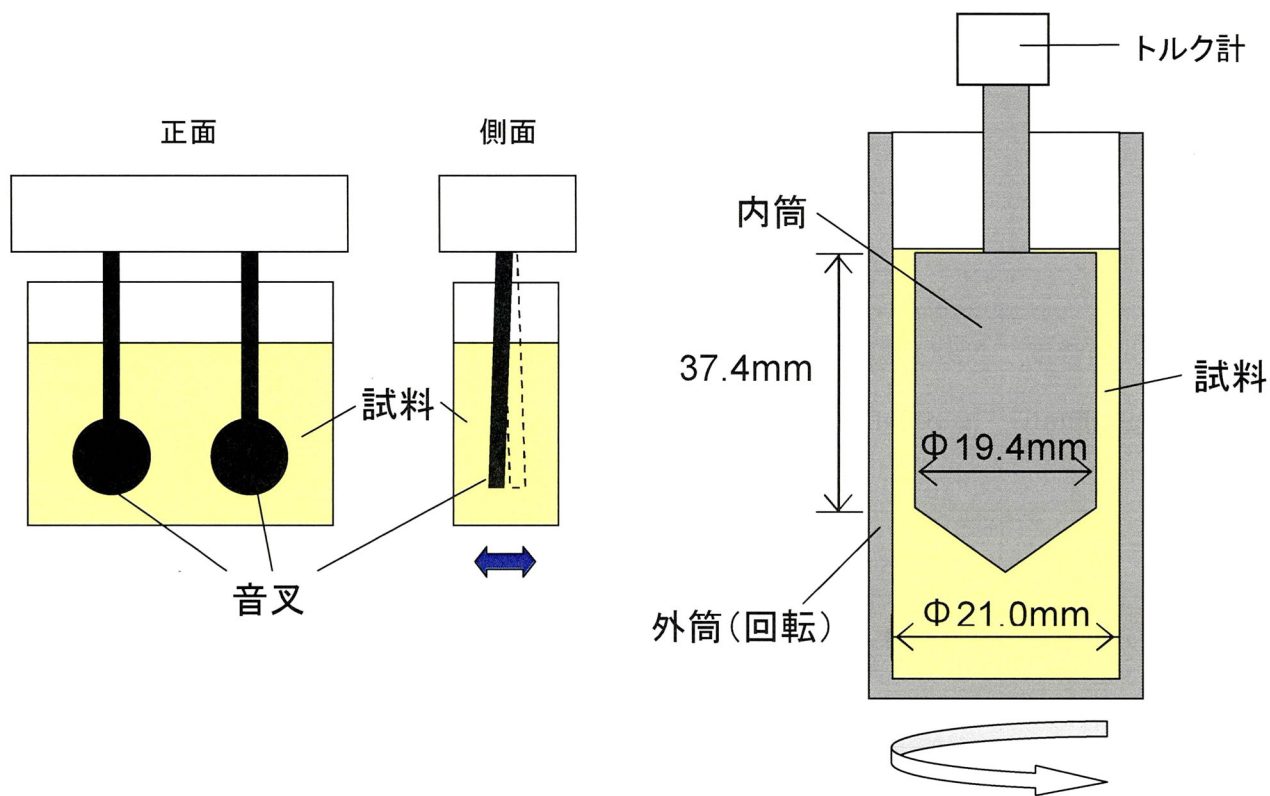


図 2-3 音叉型粘度計

図 2-4 レオメーター（二重円筒型粘度計）

ゾルーゲル転移が進行するに伴い、ゾル中のイオンの流動抵抗が急激に上昇することが考えられ、これを電気伝導度の変化として捉えることを試みた。電気伝導度計は堀場製作所の ES-51 を使用し、シリカゾル製造からゲル化まで、連続的に電気伝導度を測定した。

2.2.4 ゲル化過程における温度と攪拌の条件

上記測定は、温度の影響を観察する場合を除いて、実験温度は 25℃とした。

シリカゾルがゲル化する過程において、ゾルの温度の影響を調べるため、製造したゾルを 15、20、25、30、35℃の条件に保ち、それぞれレオメーターによる定常流粘度測定を行った。また、ゲル化過程に及ぼす攪拌の影響も調べた。この実験では、レオメーターに仕込んだ試料を攪拌するという操作が装置の構造上、不可能であったため、電気伝導度測定でゲル化を捉えることとした。図 2-5 に示すように、製造したゾルにスターラーによって無攪拌、低速攪拌、高速攪拌を加え、電気伝導度を連続的に測定した。いずれの実験も、シリカ濃度が 15.5 g/100ml で硫酸過剰率が 1.15 のシリカゾルを用いた。

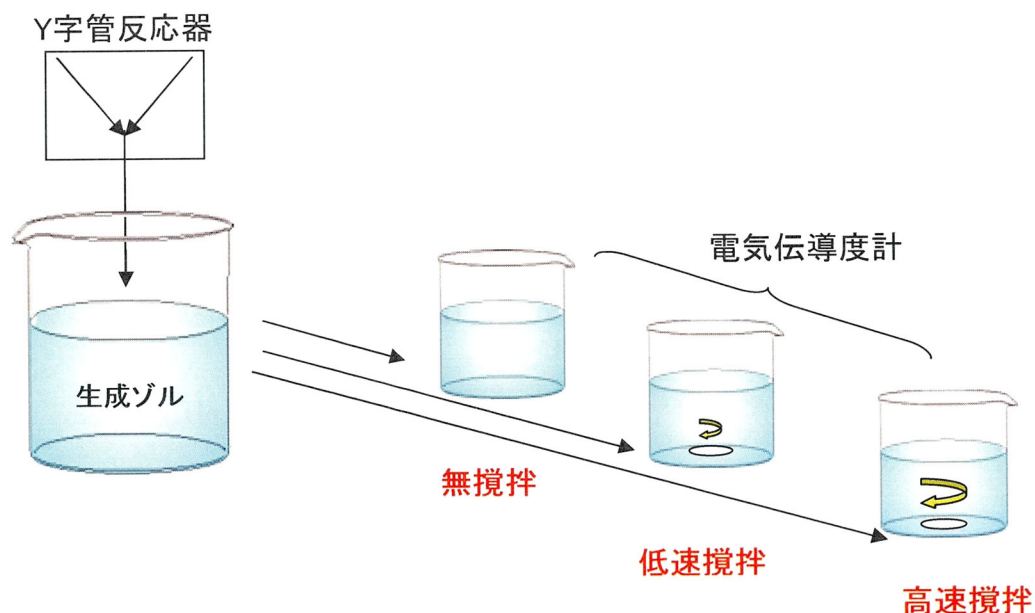


図 2-5 シリカゾルの攪拌実験

2. 3 実験結果および考察

2.3.1 ゲル化評価方法の検討

はじめに、製造したシリカゾルの pH の経時変化を図 2-6 に示す。ゾル製造直後は、pH の値が低下しているが、これは Y 字管反応器の出口では中和反応が完全には終結しておらず、その後も反応が起こっていたことを示すものと考えられる。ゾル製造から 500 秒を経過すると、pH は一定値をとった。このゾルは製造から約 25,000 秒（7 時間弱）でゲル化したが、pH の値は一定のままであった。シリカゾルは中和反応が進行してゲル化に至るわけではないので、これは当然の結果といえる。

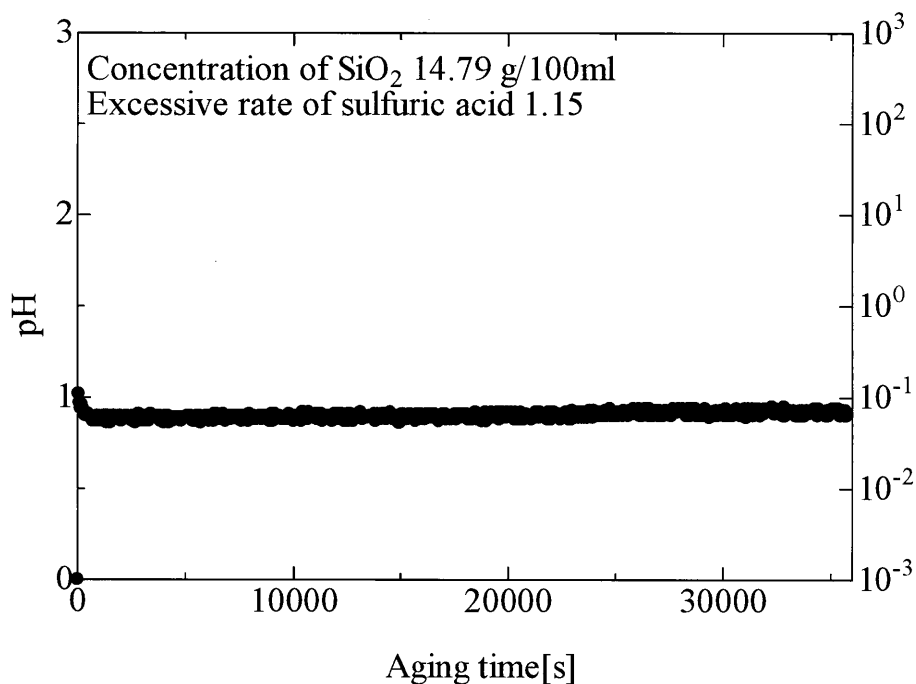


図 2-6 シリカゾルのゲル化過程における pH

図 2-7 にシリカ濃度が 15.5 g/100ml、硫酸過剰率が 1.15 のシリカゾルのゲル化過程における粘度測定の結果を示した。図の縦軸は見かけ粘度 (Apparent viscosity) であり、音叉型粘度計の場合は表示された粘度そのものをプロットし、レオメーターの場合は測定したせん断応力をせん断速度で割った値をプロットした。横軸はゾル製造時を 0 とした時間 (Aging time) を示している。音

又型粘度計は水と同レベルから 100 倍程度の粘度測定においては精度が高いといわれており、製造から 14,400 秒（4 時間）までは水の数倍から数 10 倍に粘度が単調に増加したことが分かる。その後、ゾルの粘度はなめらかな曲線を描いて上昇し、25,200 秒（7 時間）後には一定値をとった。一方、レオメーターによってせん断速度を 0.002s^{-1} とした定常流粘度測定では、14,400 秒までは数 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ と流動性に乏しい流体として測定され、その後、急激な粘度上昇の後、一定値を取った。ここで、ゾル製造当初から粘度が数 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ というのは明らかに間違っている。これは試料に加えたせん断速度が微小であったため、せん断応力がトルク計の検出限界値を下回っていたことが原因と考えられる。また、18,000 秒（5 時間）以降、粘度が $10^5 \text{Pa}\cdot\text{s}$ とほぼ一定値を示したことも、この時間における試料はゲル化して流動性は無いので、実際には粘度は無限大である。即ち、ゲルと内筒の摩擦力がトルク計で検出され、粘度として算出されたことになる。音又型粘度計についても、ゲル化後は $10 \text{Pa}\cdot\text{s}$ の一定値を示したが、これもゲル表面の堅さに関する物性を間接的に捉えたに過ぎない。いずれにしても、ゲル化後の粘度の測定値は意味がないといえる。

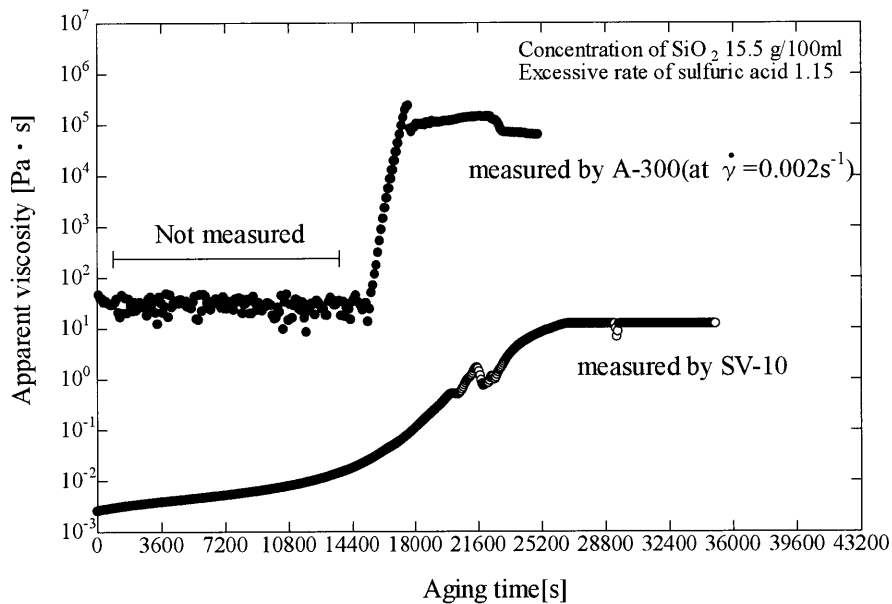


図 2-7 音又型粘度計とレオメーター ($\dot{\gamma} = 0.002 \text{ s}^{-1}$) による粘度測定の結果

レオメーターの定常流粘度測定では、試料にせん断を加え続けるため、生成過程の内部構造を破壊することが懸念された。そこで、極微小のせん断速度 (0.002 s^{-1}) を与えて測定を行ったが、ゾル状態の粘度は水の数倍のオーダーから増粘していくため、トルク計の検出限界より、ゲル化の初期段階をとらえることができなかった。ゾルーゲル転移が進行し、ゲルの状態に近づいたあたりからせん断応力が増加し、音叉型粘度計とは異なった急激な増粘挙動が捉えられたものの、ゲル化によって無意味な粘度値 (一定値) が出力された。このように、内部構造の破壊が懸念されるとはいえ、もっと大きなせん断速度を与えなければ、ゾル状態からのゲル転移を捉えることはできない(図2-8)。

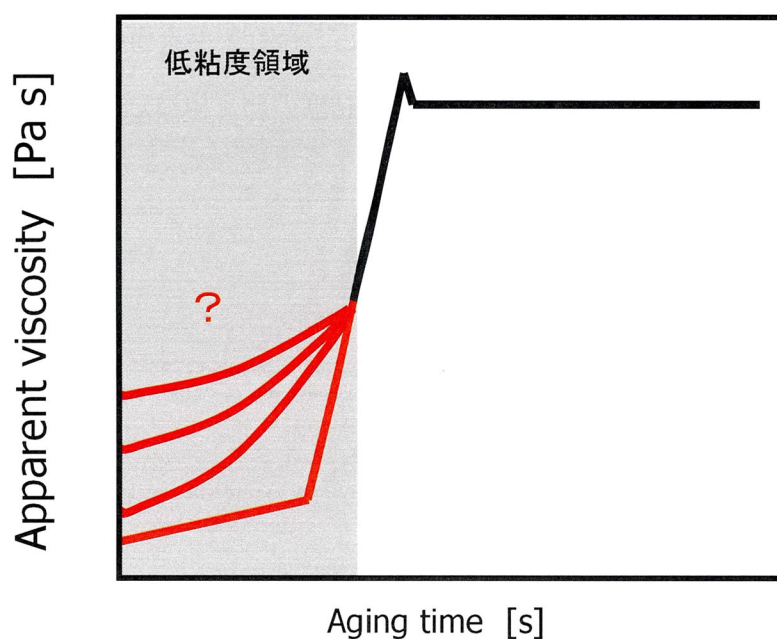


図2-8 低せん断でのレオメーターによる粘度測定の問題点

そこで、せん断速度を徐々に大きくし、トルク計の検出限界以上のせん断応力が得られる条件を探ることにした。

図 2-9 にレオメーターによって、せん断速度を $0.002 \sim 1 \text{ s}^{-1}$ の条件でゲル化過程を測定した結果を示した。図より、粘度が急激に上昇する部分について、せん断速度を大きくしていくと、より低い粘度から上昇する傾向がみられる。製造から 14000 秒（4 時間）前後で急激な粘度上昇が起こり、ゲル化に至ることは予想できる。一方、ゾル製造から 10800 秒（3 時間）程度までのフラットな部分も同様に下降していくが、製造時のゾル（Aging time=0）の流動性に注目すると、依然として高すぎる粘度を示しており、前図に示した音叉型粘度計の測定結果とも一致しない。

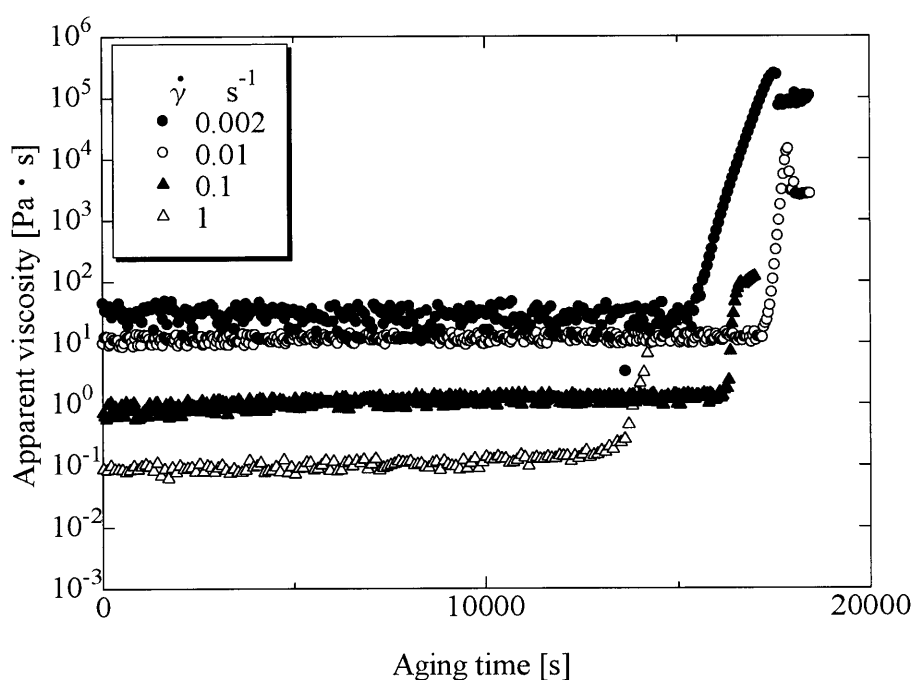


図 2-9 せん断速度の違いによるゲル化過程における粘度挙動への影響

図2-10にレオメーターのせん断速度をさらに 20 s^{-1} まで大きくして測定した結果を音叉型粘度計の結果とともに示した。図より、製造直後の粘度については、レオメーターと音叉型粘度計は2倍程度の違いがある。これはレオメーターのトルク計の測定精度の問題であり、Aging time とともにゾルの粘度が $10^{-2} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ のオーダーまで増加してくると、音叉型粘度計の値と一致している。粘度が $10^{-1} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超えると、音叉型粘度計では粘度が緩やかに上昇したのに対して、レオメーターでは、21,600 秒（6 時間）を超えた時点で急激な上昇が測定された。

この領域ではレオメーターのトルク計に関する問題は無く、むしろ音叉型粘度計について、以下の問題が指摘される

- 1) 音叉型粘度計は試料に一定のせん断速度を与えているわけではなく、いわば一定の往復力を与えている。
- 2) 試料の粘度が増加するに従い、往復運動の速度が低下し、この抵抗力を粘度として捉えているが、往復運動の速度が低下するという事は、せん断速度（定義できるとしたとき）が低下しながら測定していることになる。
- 3) 粘度がさらに高くなり、ゾル（またはゲル）が弾性的性質を示すようになると、原理的に粘度測定に弾性特性が影響する。

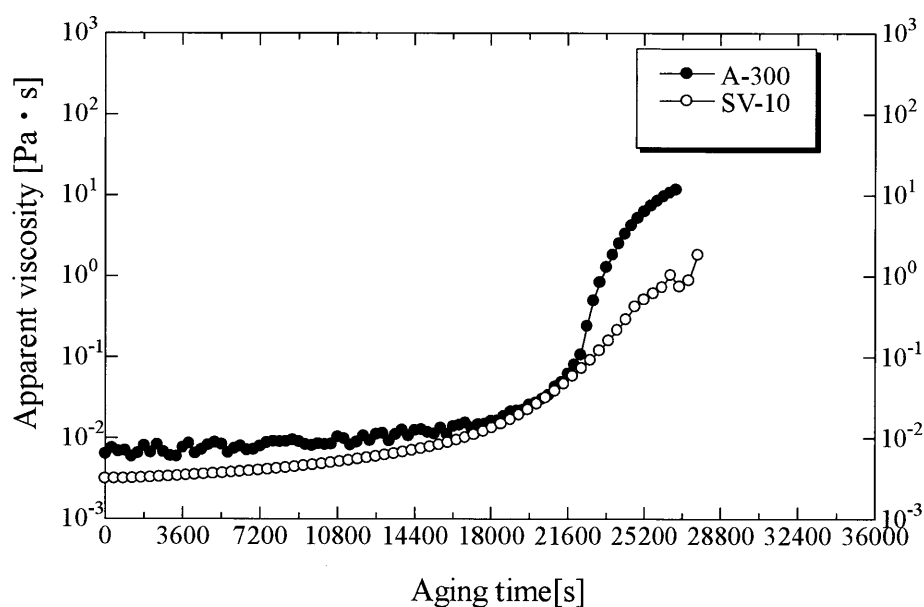


図2-10 音叉型粘度計とレオメーター ($\dot{\gamma} = 20 \text{ s}^{-1}$) によるゲル化過程の粘度

ここで、シリカゾルのゲル化に対して、音叉型粘度計とレオメーターによる粘度測定の結果より、考えられる粒子の結合モデルを図2-11に示した。音叉型粘度計では粘度が緩やかに上昇していることから、粒子の凝集によってゲル化が引き起こされたと考えられる。しかし、実際にシリカゾルを観察すると、粘度が増加し始めてからゲル化に至るまでの時間はそれまでの増粘にかかった時間に比べてかなり短いため、凝集によるゲル化モデルは考えにくい。

一方、レオメーターの結果では、粘度は急激に上昇していることから、粒子は結合してある程度まで成長すると、突然領域内の上下、左右につながるネットワーク構造が形成され、結合体の自由度が失われてゲル化を引き起こすモデルが考えられる。領域内の上下、左右に達するネットワーク構造が形成されたことは「パーコレートした」と言われる。ゆっくりとした増粘の後、急激に流動性を失うシリカゾルのゲル化は、粒子のネットワーク形成とパーコレートによって説明できる。

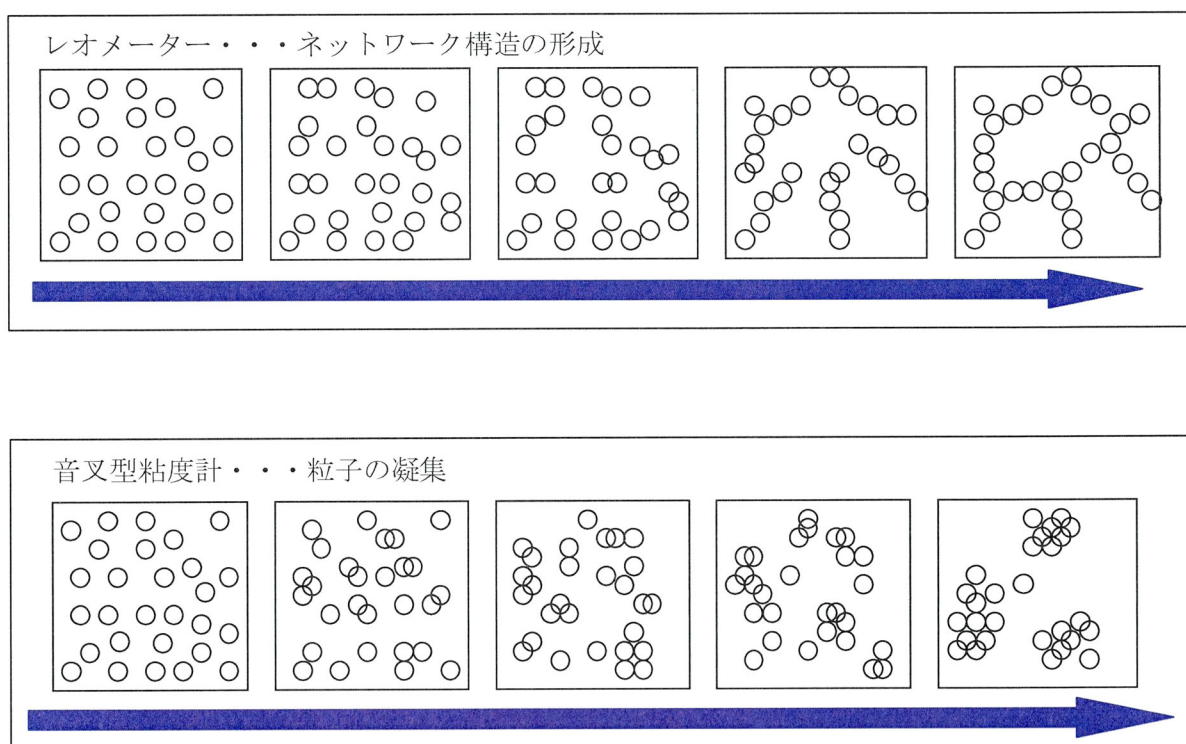


図2-11 シリカゾルのゲル化挙動とシリカ粒子のゲル化モデル

図 2-12 にシリカゾルのゲル化過程における平均粒子径の測定の結果を示した。この測定は粒径測定システム (ELSZ series、大塚電子製) を用いた。この装置は動的光散乱法により (ナノオーダーの粒子のブラウン運動をレーザー流速計によって計測する) 粒子径を測定するものである。図よりゾルを製造して 15,000 秒過ぎた時点からゾル内の平均粒子径が急激に増加していることが分かる。ここで、この装置は試料内の粒子は球形であることを仮定して、粒子径を算出している。結合したシリカ粒子は球形であるとは考えられず、直鎖、あるいは枝分かれの結合が進むと、ブラウン運動の速度は遅くなり、結果として大きな球形粒子が存在している結果が得られる。また、ゾルの粘度が増加すると、ブラウン運動の速度も遅くなるが、時間と共に変化する粘度の影響を補正しながら粒子径測定をすることができないので、増粘の影響でも粒子径が大きく見積もられる可能性がある。つまり、図の粒子径の絶対値自身には、多くの誤差要因があるが、ここで注目したいのは粒子径の急激な上昇が始まる時間とレオメーターで捉えた粘度の急激な上昇がほぼ一致することである。この時間でゾルの物性が大きく変化しているといえ、それまでのシリカ粒子の存在が、いわばネットワークを形成した構造体に変化したといえる。

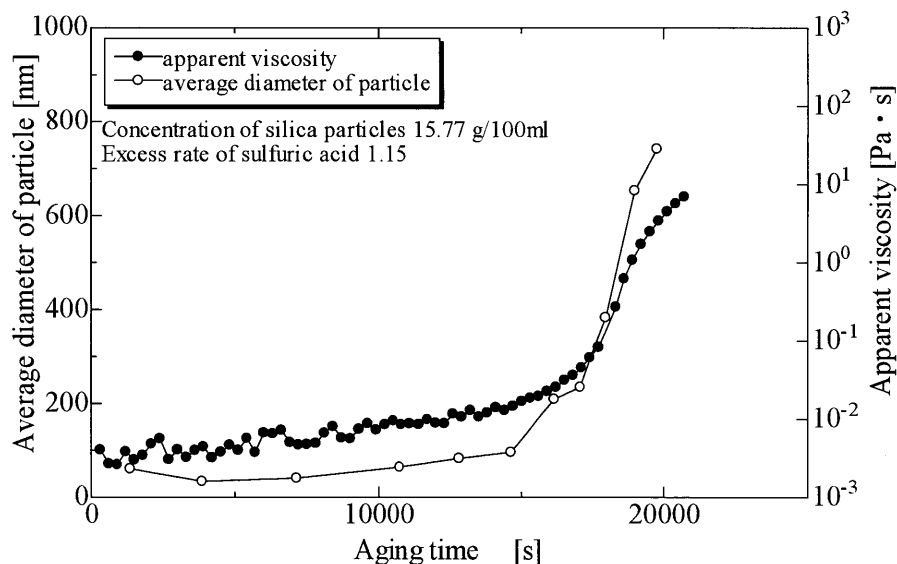


図 2-12 シリカゾルのゲル化過程における粘度と平均シリカ粒子径

以上述べてきた結果より、レオメーター (せん断速度 = 20 s⁻¹) による粘度はゾルゲル転移現象をうまく捉えていると判断された。

図 2-13 には、ゲル化過程における電気伝導度の測定結果を示した。ゾル製造から 1 時間は電気伝導度が減少したが、これは未反応の原料の中和反応が進んでいたからであると考えられる。その後、電気伝導度は一定の値を示した。注目すべきは、レオメーターによる測定で粘度が急激に上昇する少し前に電気伝導度が減少したことである。上述したように、ネットワーク形成によってゲル化が起こる場合、試料中のイオンの流動抵抗が上昇したために起こった現象と考えられる。あるいは、ゲル化によるバルクの膨潤や、さらには電気伝導度センサーと試料の密着性の変化を間接的に捉えているのかもしれない。しかし、ゲル化直前に電気伝導度計の測定値が低下するという事実は、ゲル化の開始をこの簡易的な測定で予知できるといえる。

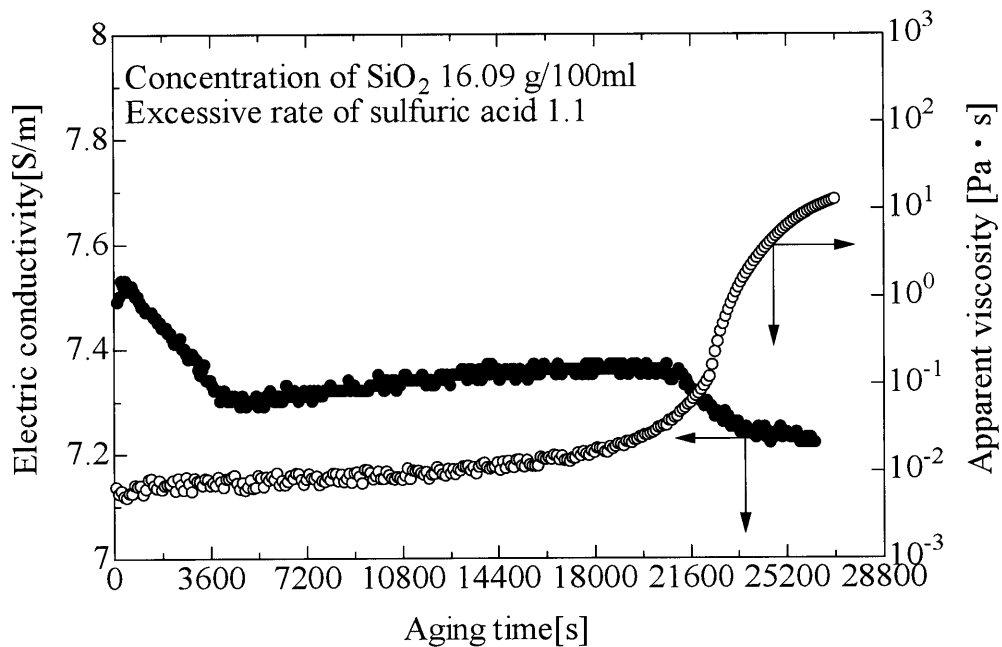


図 2-13 シリカゾルのゲル化過程における粘度と電気伝導度

2.3.2 シリカゾル製造条件の影響

シリカ濃度がゲル化過程に及ぼす影響を図2-14に示した。硫酸過剰率はいずれも1.15である。シリカ濃度が14.79 g/100mlでは、ゾル製造から6時間後に粘度が急激な上昇を示してゲル化した。シリカ濃度が12.64 g/100mlの場合は12時間後に、また9.94 g/100mlでは24時間後に粘度の急激な上昇が見られた。このようにシリカ濃度はゲル化に要する時間に大きく影響するといえる。ゾル中のシリカ粒子はブラウン運動をしており、シリカ濃度が高くなると粒子同士の衝突頻度は高くなり、このことがシリカ粒子の結合、ネットワーク構造の形成を促進して、結果としてゲル化が早くなると考えられる。

粒子濃度がわずかに10%に満たないシリカゾルでも24時間後にはゲル化に至ることから、粒子の結合の速度は高濃度るときと比較して顕著に遅いが、残り90%程度の水を包括するだけの構造を形成することができるといえる。

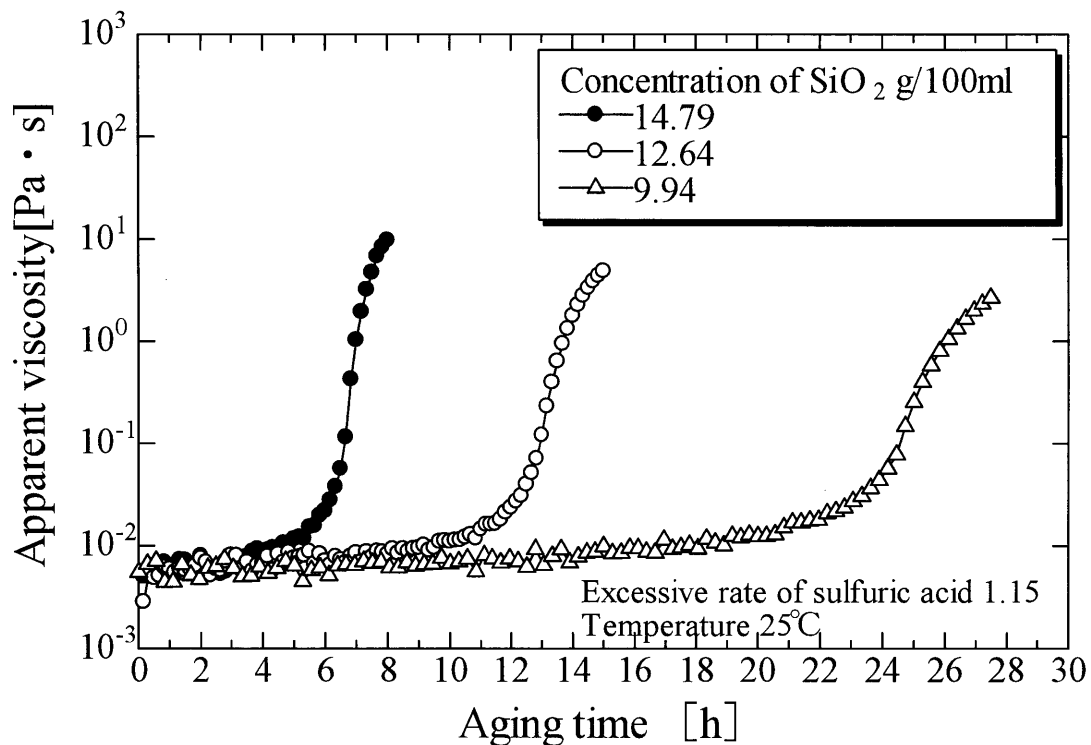


図2-14 シリカゾルのシリカ濃度によるゲル化過程への影響

図2-15には、シリカゾルのゲル化過程に及ぼす硫酸過剰率の影響を示した。このとき、シリカ濃度はいずれも 14 g/100ml である。図より、同じシリカ濃度でも硫酸過剰率が異なるとゲル化時間は大きく異なり、硫酸過剰率が高いほどゲル化が早くなることが分かる。これは、Iler が酸性シリカゾル中では H^+ イオンの濃度が高くなるほど、シリカ粒子の形成や粒子の同士の結合が早くなると書いていること⁷⁾に一致する。つまり、ケイ酸ソーダと硫酸の中和反応によって、シリカが形成し、これが結合して成長する過程においては、中和反応には関係しない過剰に添加した硫酸の存在が影響するということである。先の結果で、シリカ濃度が粒子の衝突頻度の増加に関係していたことを述べたが、硫酸過剰率は

- 1) 衝突した粒子同士が結合する確率
- 2) 粒子の結合形態（直鎖、枝分かれ、粒子の肥大化）

に影響すると考えているが、現時点ではこれらを明らかにできていない。

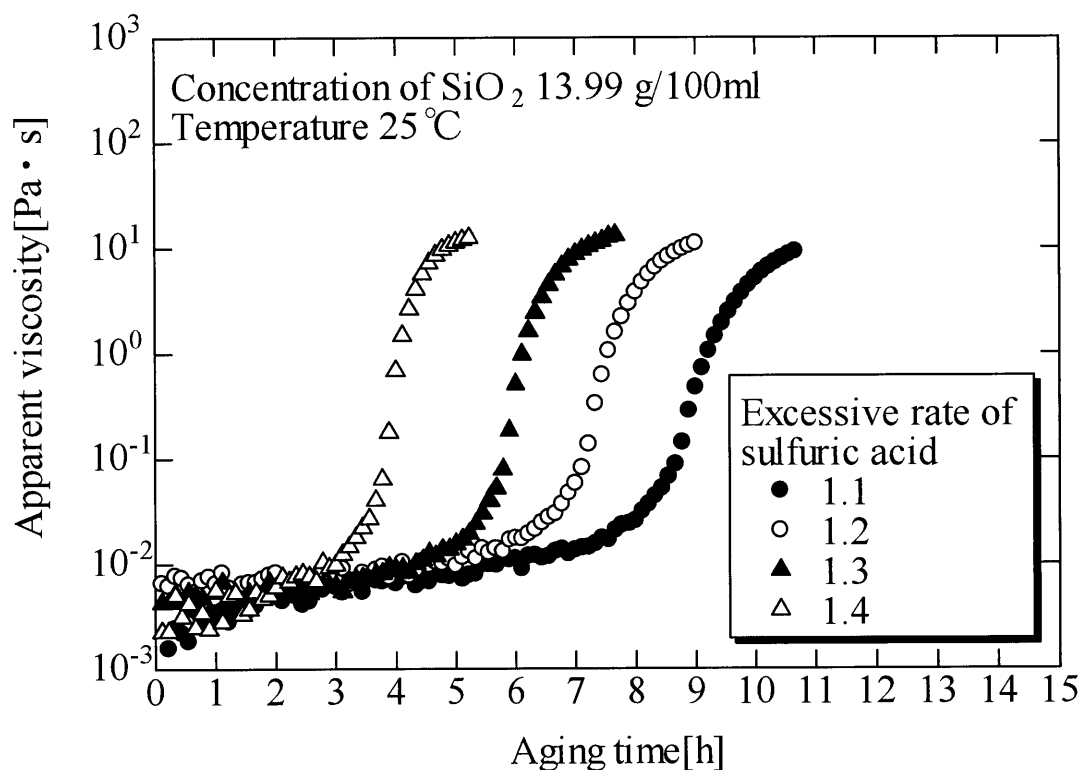


図2-15 シリカゾルの硫酸過剰率によるゲル化過程への影響

これまでの実験では、シリカゾルの原料であるケイ酸ソーダと硫酸の濃度を低くすることによって、シリカ濃度のみ異なるゾルや硫酸過剰率のみ異なるゾルを系統的に製造した。しかし、現実的なY字管反応器の操作としては、原料を希釈せずに、Y字管に送る流速のみを変えることによって、さまざまなシリカゾルを製造することになる。この場合、シリカ濃度と硫酸過剰率のどちらか一方を固定して系統的にゾルを得ることができない。このような操作をして得られたゾルのゲル化過程の粘度結果を図 2-16 に示す。図より硫酸過剰率が高いゾルの順 [No.12 (硫酸過剰率 1.5) → No.8(硫酸過剰率 1.1)] にゲル化が早いことが分かるが、このとき、シリカ濃度も変化しているためシリカ濃度の影響も受けた結果となる。そこで、製造条件の二つのパラメーターが変化する実験データに対し、そのゲル化特性を何らかの評価で定量的に表し、これをパラメーターに対してマッピングすることで、ゾルの製造条件とゲル化の関係を明らかにすることを考える。

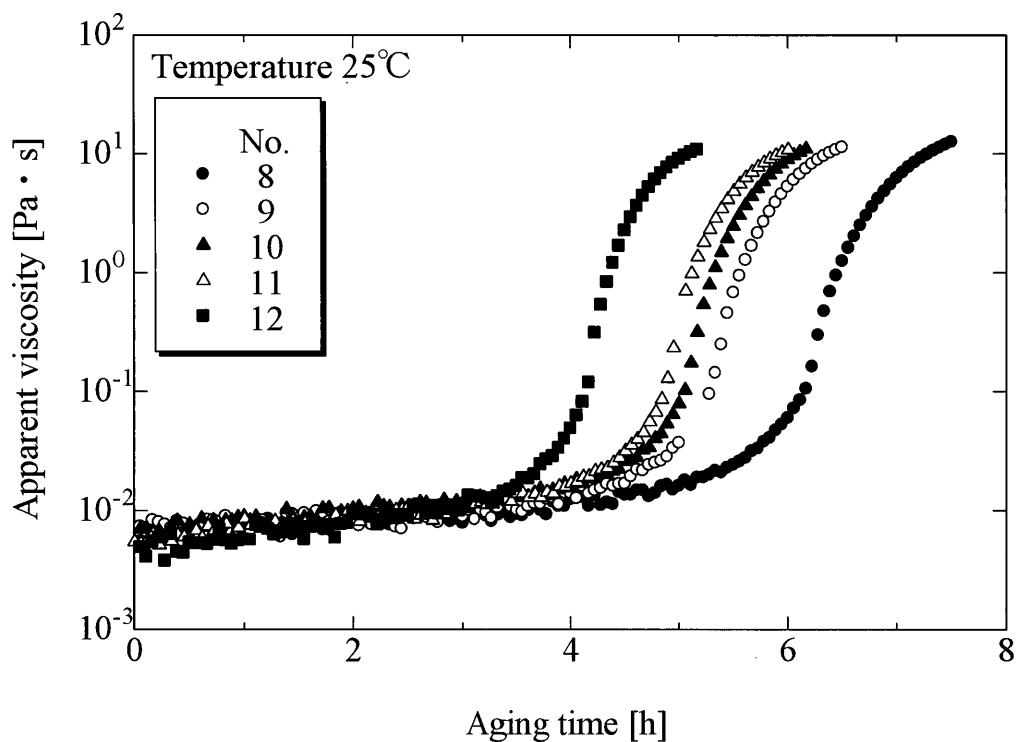


図 2-16 シリカゾルの硫酸過剰率とシリカ濃度によるゲル化過程への影響

このためゲル化過程における粘度の値から、図 2-17 のようにゲル化開始時間を定義した。これは、図中の Aging 領域の粘度を近似した直線と、Sol-gel transition の領域を近似した直線の交点として求められる時間である。

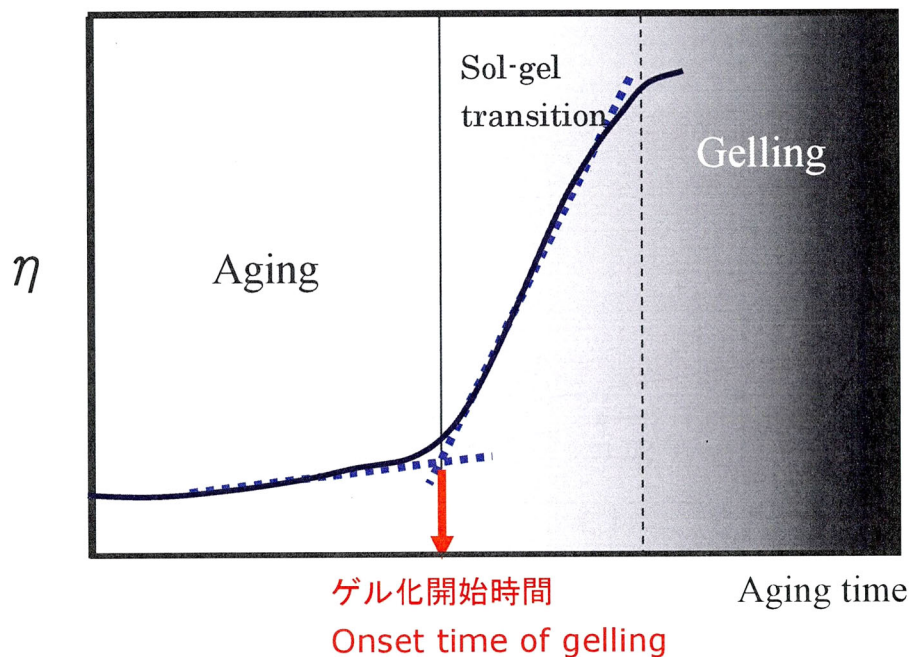


図 2-17 シリカゾルのゲル化開始時間の定義

シリカ濃度、硫酸過剰率を変化させたときの粘度測定より、それぞれのゲル化開始時間を求め、硫酸過剰率との関係として図 2-18 に示した。測定したシリカゾル製造条件の範囲内では、ゲル化開始時間と硫酸過剰率は直線関係が得られた。また、図にはシリカ濃度と硫酸過剰率の両方を変化させた No.8~No.12 のゾルについてもプロットした。シリカ濃度が約 16 g/100ml の No.8 と No.9 のゾルは、14 g/100ml のゾルよりもゲル化開始時間が早くなっていること、またシリカ濃度が 13 g/100ml 台の No.11 と No.12 のゾルはシリカ濃度が 13 g/100ml と 14 g/100ml の直線の間にあることから、このようなマッピングによりゾル製造条件とゲル化時間の関係を整理できるといえる。この図より、任意のゲル化開始時間における硫酸過剰率を推算することができ、シリカゾルの製造現場において、ゲル化時間を予測する場合に有用なデータとなる。今後も実験から得られた結果を追加していくことにより、予測の精度も上がっていくと考えられる。また、シリカ濃度が 8 g/100ml になると、ゲル化開始時間と硫酸過剰率は直線関係が得られなかった。これは、ゾルの pH によるシリカ表面の状態の変化によって説明できる（詳細は第 3 章を参照）。

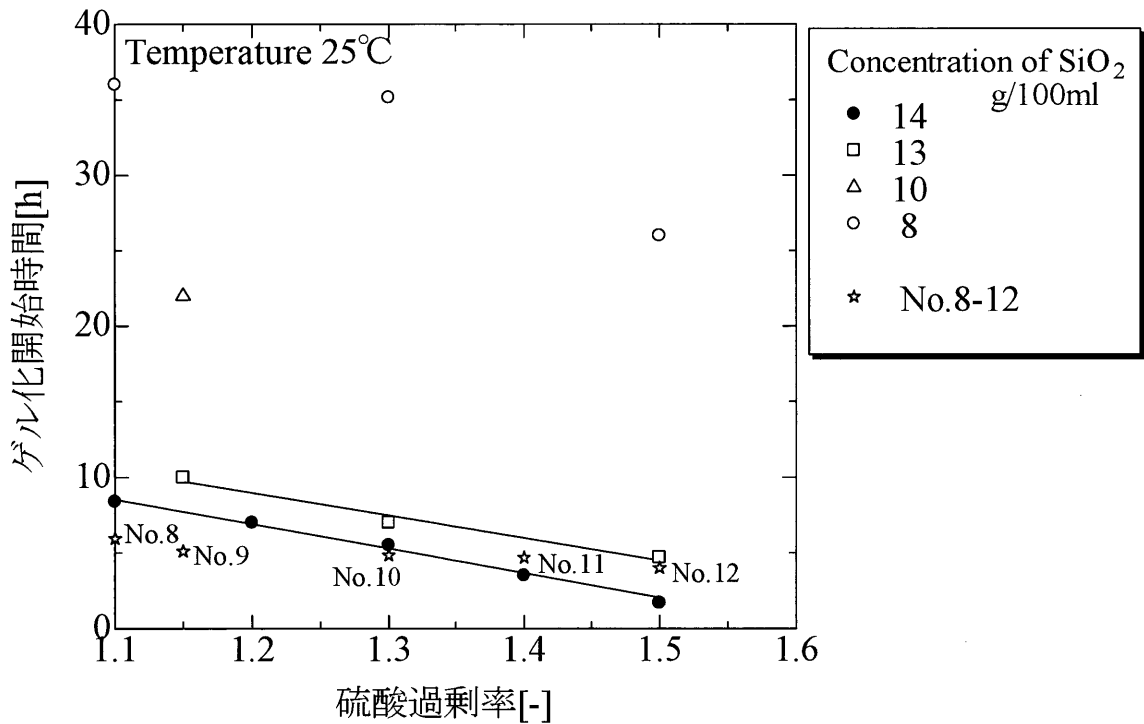


図 2-18 ゲル化開始時間と硫酸過剰率の関係

図 2-19 にゲル化過程に及ぼすゾルの温度の影響について示した。Aging 中の温度が上がるとゲル化時間は顕著に短くなり、35°Cのときのゲル化時間は 15°Cのときのおよそ 1/4 倍になっている。温度が高くなるとゾル中のシリカ粒子のブラウン運動が速くなり、シリカ粒子同士の衝突頻度が増し、ゲル化が早く進行したと考えられる。ここで、図では 5°C 間隔に温度を変えた実験結果を示しているが、ゲル化開始時間の短縮割合は均一になっていない。これは、ブラウン運動が温度に依存することに加え、ゾルの粘度の温度依存性やゾル中のシリカ粒子の成長や結合を反映した結果であることが指摘される。よって、先に示したゲル化時間のマッピングから予測したゲル化時間に温度の影響を考慮する場合は、通常、粘度の温度補正などに使われる活性化エネルギーを導入するだけでは不十分であると考えられ、今後検討していく必要があると考えている。

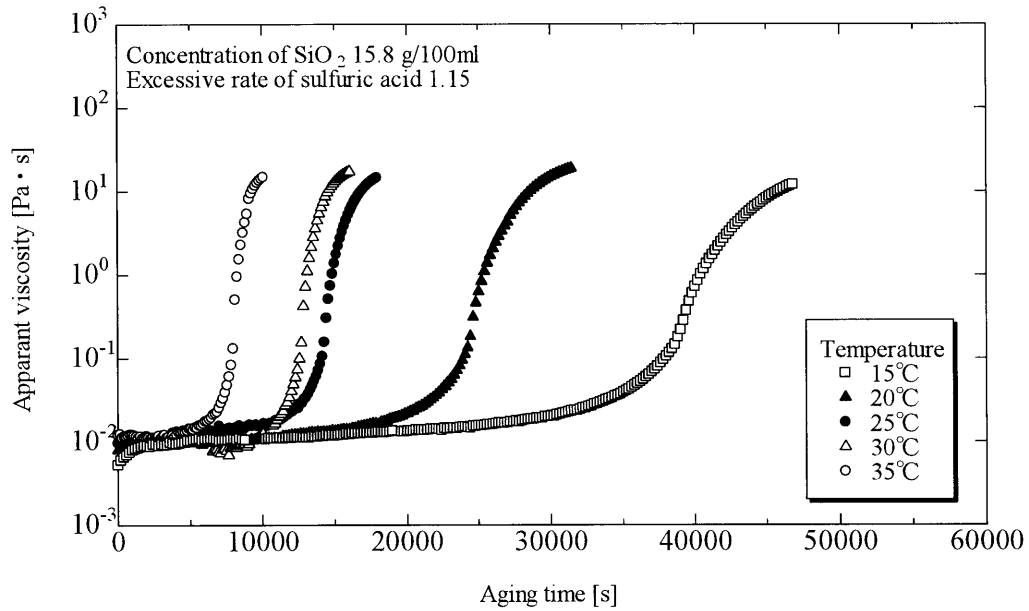


図 2-19 シリカゾルのゲル化過程中の温度の影響

図 2-20 にゲル化過程に及ぼす攪拌の影響について示した。電気伝導度の減少はゾル製造から 19,000 秒後に観察され、攪拌の程度によるゲル化時間への影響はみられなかった。このことは、レオメーターの測定時に加わるせん断流れがゲル化時間に及ぼす影響も無いと判断できる。

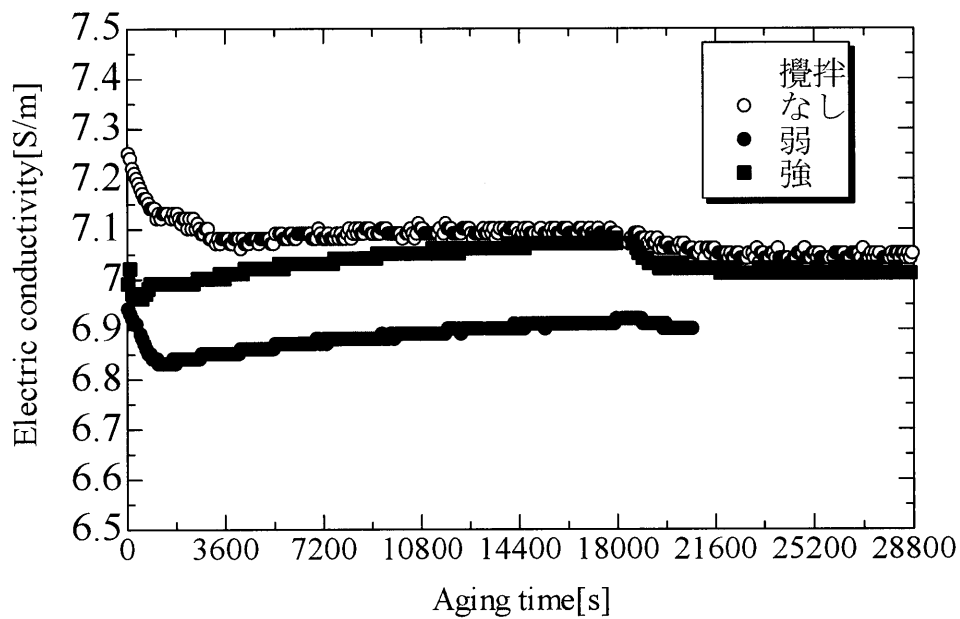


図 2-20 シリカゾルのゲル化過程における攪拌の影響

2. 4 結言

本研究では、Y字管反応器でのシリカゾル製造における操作条件の確立を目的として、Y字管反応器によって製造したシリカゾルのゲル化過程を評価し、ゲル化時間とゾル製造条件の関係を明らかにした。さらにシリカゾルのゲル化過程を観察する手法を確立するために、音叉型粘度計とレオメーターによる粘度測定、電気伝導度の測定を検討した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) シリカゾルのゲル化過程の評価方法を複数検討し、レオメーターの粘度測定によるゲル化評価方法を確立した。レオメーターによる粘度測定結果より、シリカ粒子の結合によるネットワークの形成によって粘度が急激に上昇してゲル化に至ることが考えられた。
- (2) シリカゾルのゲル化開始時間はシリカ濃度、硫酸過剰率、温度に依存することがわかった。また、ゲル化過程中の攪拌はゲル化時間に影響しなかった。
- (3) ゲル化過程における粘度の値からゲル化開始時間を定義し、ゲル化開始時間と Y 字管反応器の操作条件の関係をマッピングすることにより、任意のシリカ濃度および硫酸過剰率から、ゲル化時間を予測する方法を提案した。

第3章 シリカゾルのゾルーゲル転移におけるレオロジー

3. 1 緒言

前章ではシリカゾルのゲル化過程を粘度によって評価し、Y字管反応器によるゾルの製造条件とゲル化時間の関係を明らかにした。ゾルを製造する際のシリカ濃度と硫酸過剰率が異なることによって、ゲル化開始時間が大きく変化し、温度の影響も顕著に受けることが判った。Iler⁷⁾は化学的見地より、シリカ粒子同士の結合、ネットワークの形成、およびゲルへの転移を関連づけて考えているが、ゲル化メカニズムの解明のためには、シリカ粒子の結合を意識したゾルの状態評価を定量的に行う必要がある。ゾルやゲルの粘度変化は、せん断力を加えて得られる流体抵抗の測定から得られるものであり、ゾルやゲル内部の構造に直接的に起因する物性とはいえ、ゲル化メカニズムを議論するには不十分である。また、前章の粘度測定において定義したゲル化開始時間についても、ゾルやゲルの製造という実用的な面からは有益なデータとなるが、物理的な見地から、その定義に曖昧さがある。シリカ粒子の結合やネットワーク構造を直接観察するモルフォロジー的な手法については第5章で述べることとして、本章では、ゲル化過程における内部構造の変化をバルクの物性から間接的に捉える手法として動的粘弾性を測定し、得られた結果を考察する。

動的粘弾性測定は、試料に正弦的に歪を与え、その変形挙動をバネとダッシュポットを直列につないだマックスウエル模型で表記することにより、試料の弾性を示す貯蔵弾性率 G' と粘性を示す損失弾性率 G'' を得ることができる。 G' と G'' の経時変化から内部構造の形成を推測することができ、両者の大小関係がゲルへの転移を定義づける指標となる。また、 G' と G'' に対する正弦歪の周波数依存性を測定することにより、ネットワークの弾性の程度を定量的に捉えることができる。特に、ゾルーゲル転移付近における粘弾性の値は、ゲル化構造について重要な情報を与える。シリカ粒子が形成するクラスター構造やネットワーク形成の考察にはパーコレーション理論^{24,25)}も適用されており、本章でも同様の検討を行う。

本章では、シリカゾルのゾルーゲル転移を動的粘弾性測定によって評価し、ゾル製造条件 (pH、シリカ濃度、塩の添加) が及ぼすゲル化への影響を試料の粘性・弾性の変化から捉え、ゲル化メカニズム解明につながる知見を得ることを目的とした。

3. 2 実験方法

3.2.1 シリカゾルの製造

シリカゾルは原料としてケイ酸ソーダと硫酸を用いて Y 字管反応器によって製造した。酸性シリカゾルと塩基性シリカゾル、塩化ナトリウム (NaCl) を添加したシリカゾルの製造条件を以下に示す。

(1) 酸性シリカゾルの製造

表 3-1 に酸性シリカゾルの製造条件を示す。原料の硫酸またはケイ酸ソーダをイオン交換水で希釈し、Y 字管反応器への供給速度を変化させて、シリカ濃度または硫酸過剰率が異なるシリカゾルを製造した。図中の pH は実測値である。

表 3-1 酸性シリカゾルの製造条件

条件 No.	硫酸過剰率 k [-]	理論 SiO ₂ [g/100ml]	pH [-]
13	1.15	15.12	0.90
14	1.15	13.00	1.30
15	1.3	13.00	0.98
16	1.5	13.00	0.72

条件 No.	SiO ₂ 濃度 [g/100ml]	Na ₂ O 濃度 [g/100ml]	硫酸濃度 [g/100ml]	ケイ酸流量 [L/min]	ケイ酸流速 [m/s]	硫酸流量 [L/min]	硫酸流速 [m/s]
13	28.44	9.87	20.41	0.92	10.00	0.81	12.00
14	22.55	7.56	18.90	1.16	12.60	0.85	11.00
15	28.44	9.87	17.06	1.00	10.80	1.19	17.50
16	28.90	9.49	18.40	0.96	10.50	1.19	17.50

(2) 塩基性シリカゾルの製造

表 3-2 に塩基性シリカゾルの製造条件を示す。ケイ酸ソーダが硫酸に対して過剰になるように、原料の硫酸またはケイ酸ソーダを希釈し、Y 字管反応器への供給速度を変化させてシリカ濃度と硫酸過剰率が異なるシリカゾルを製造した。

表 3-2 塩基性シリカゾルの製造条件

条件 No.	硫酸過剰率 k [-]	理論 SiO ₂ [g/100ml]	pH [-]
17	0.77	3.00	9.15
18	0.71	3.00	9.49
19	0.67	3.00	10.22
20	0.67	5.00	9.95
21	0.50	5.00	10.87

条件 No.	SiO ₂ 濃度 [g/100ml]	Na ₂ O 濃度 [g/100ml]	硫酸濃度 [g/100ml]	ケイ酸流量 [L/min]	ケイ酸流速 [m/s]	硫酸流量 [L/min]	硫酸流速 [m/s]
17	4.80	1.61	3.20	1.57	17.00	0.95	14.00
18	4.80	1.61	3.02	1.57	17.00	0.95	14.00
19	4.80	1.61	2.80	1.45	15.80	0.88	13.00
20	8.00	2.68	4.70	1.57	17.00	0.95	13.90
21	8.00	2.68	3.50	1.57	17.00	0.95	13.90

(3) NaCl を添加したシリカゾルの製造

NaCl を溶解した硫酸（濃度 20.41 g/100ml）とケイ酸ソーダ（SiO₂濃度 28.44 g/100ml、Na₂O濃度 9.87 g/100ml）を用い、NaCl を添加したシリカゾルを図 3-1 に示すように製造した。シリカゾル中に存在する Na₂SO₄ と等モル量（0.8 mol/L）の NaCl を添加するため、硫酸 1 L に対して 106 g の NaCl を溶解した。硫酸側の流速は 12.6 m/s、ケイ酸ソーダ側の流速は 10.5 m/s に設定し、硫酸過剰率が 1.15、シリカ濃度が 15 g/100ml のシリカゾルを製造した。このとき、シリカゾルの比重は 1.210、pH は 1.04 であった。

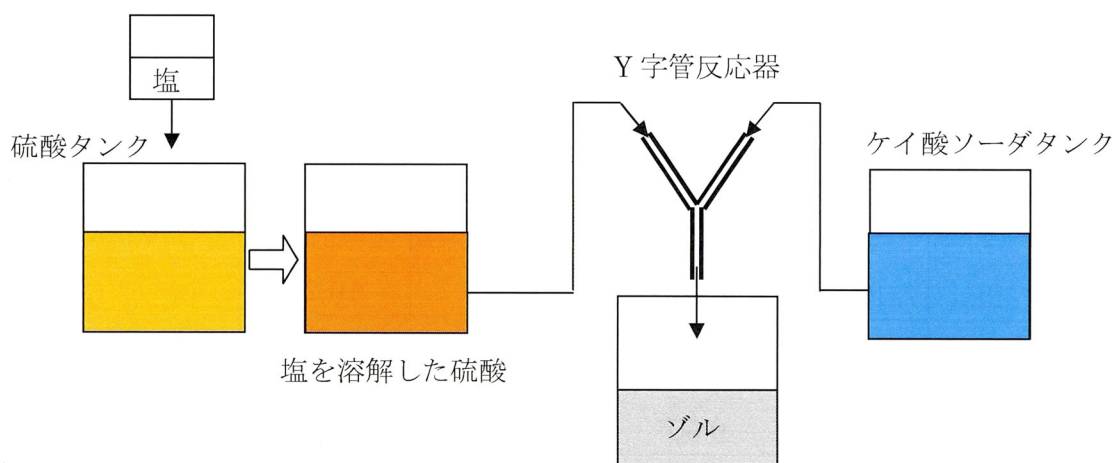


図 3-1 NaCl を添加する場合のシリカゾルの製造方法

3.2.2 ゲル化過程のレオロジー評価

シリカゾルに対し動的粘弾性の時間依存性、および周波数依存性をレオメーター（A-300、エルクエスト社製）によって測定した。時間依存性測定では、正弦歪の周波数を 1 Hz、歪は 10% の条件で測定を行った。周波数依存性測定では、周波数を 0.04~10 Hz とし、歪は 10% とした。いずれの測定も 25°C で行った。

3. 3 実験結果および考察

図3-2にシリカ濃度が13.00 g/100ml、硫酸過剰率が1.15の酸性シリカゾルのゲル化過程における動的粘弾性測定の結果を示した。ゾル製造時から G'' のほうが G' よりも大きく、両者は時間経過とともに緩やかに上昇した。35,000秒を超えると両者は急激に上昇し、 G' の値が G'' の値を上回った。 G' と G'' を表す線の交点以降において、試料は粘性的性質よりも弾性的性質が顕著になると解釈できる。即ち、流体の流動を表記するニュートンの粘性法則よりも、固体変形を表記するフックの法則による寄与が増すことになり、この交点をゲル化点と定義した。 δ ($=\arctan G''/G'$)の値は、ゲル化点の直前から急激な下降を示し、ゲル化点 δ では $\pi/4$ (≈ 0.785)の値をとる。図において、この時の時間は37,627秒となった。ゲル化点を過ぎると試料は流動性を失うため、 G'' の測定値に意味が無くなる(本来は無限大になる)が、 G' はゲル化点以降も上昇し続けており、ネットワーク形成が継続し、ゲルの強度が増していることが推測できる。

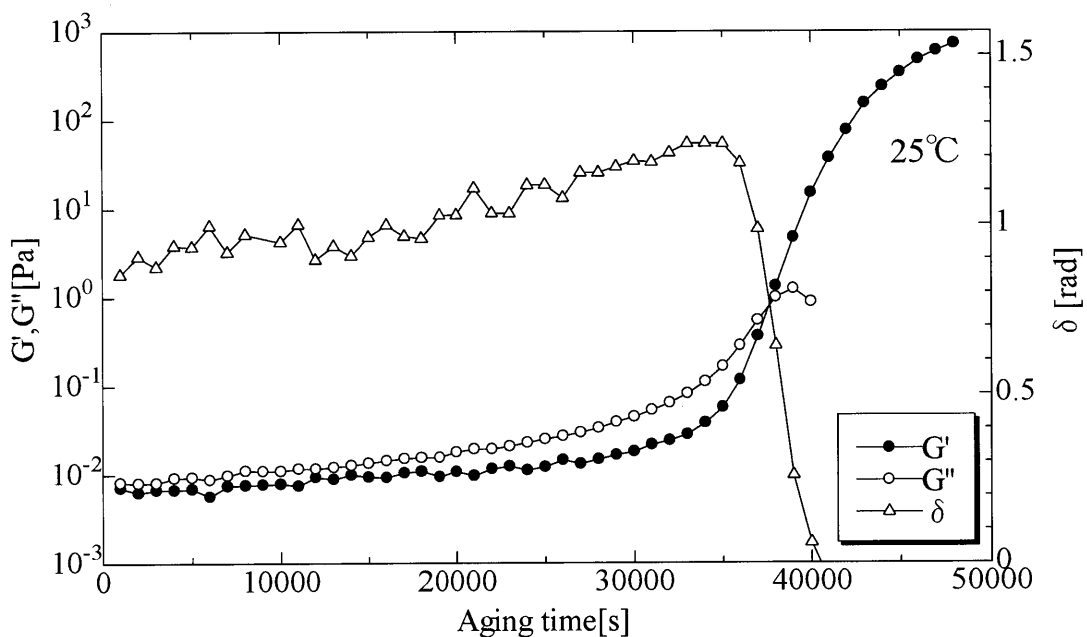


図3-2 動的粘弾性測定によって捉えたシリカゾルのゲル化過程

図 3-3 には、同じ製造条件のシリカゾルの定常流粘度を δ と共に示した。第 2 章では定常流粘度の急激な上昇が始まる時間を図のように求め、ゲル化開始時間（点 A）と定義した。一方、動的粘弾性の測定においては、 $\delta = \pi/4$ (≈ 0.785) となる時間（点 B）をゲル化点とした。ゲル化開始点とゲル化点は一致しないが、前者はゲル化が開始する時間であり、後者はゲル化が進行し、試料の固体的性質が顕著となった時間であることを考えると、この時間差は理解できるものである。

粘弾性測定よりも簡便に求められ、流体の物性として理解しやすい粘度によって定義したゲル化開始時間を用いることは、ゾルの製造現場においては有用なものである。一方、粘弾性特性は試料の内部構造を間接的に捉えながらゲル化点を求めることができる手法であり、ゲル化点の定義も物理的に明確である。このような観点から、本章では粘弾性特性とこれより求めたゲル化時間をもとに、ゲル化過程を考察していく。

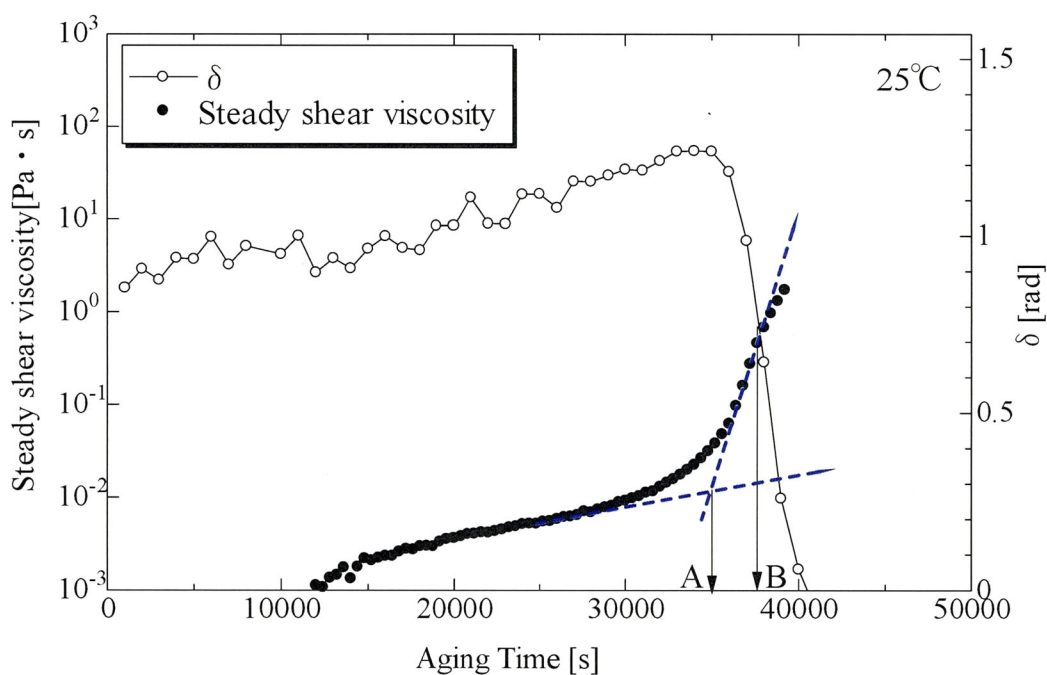


図 3-3 ゲル化開始時間 (A) とゲル化時間 (B)

図 3-4 は硫酸過剰率が同じで、シリカ濃度が異なるシリカゾルのゲル化過程を δ によって示したものである。シリカ濃度が 15 g/100ml と 13 g/100ml の試料に対し、ゲル化時間はそれぞれ 16,826、36,364 秒となった。シリカ濃度が高いとゲル化が早くなる結果は、第 2 章でも述べたように、ゾル中の粒子の濃度と衝突頻度によって説明できる。

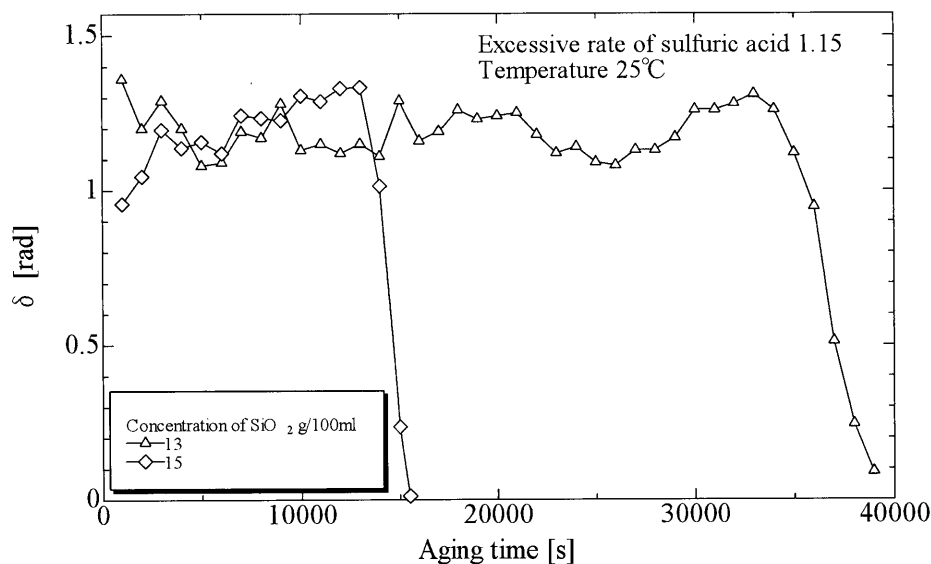


図 3-4 ゲル化時間に及ぼすシリカ濃度の影響

図 3-5 はシリカ濃度が同じで、硫酸過剰率が異なるシリカゾルのゲル化過程を示したものである。硫酸過剰率が 1.5、1.3、1.15 のとき、ゲル化時間はそれぞれ 17,015、25,236、36,364 秒となった。ゲル化時間が pH に強く依存する傾向は、先の第 2 章でも示したとおりである。

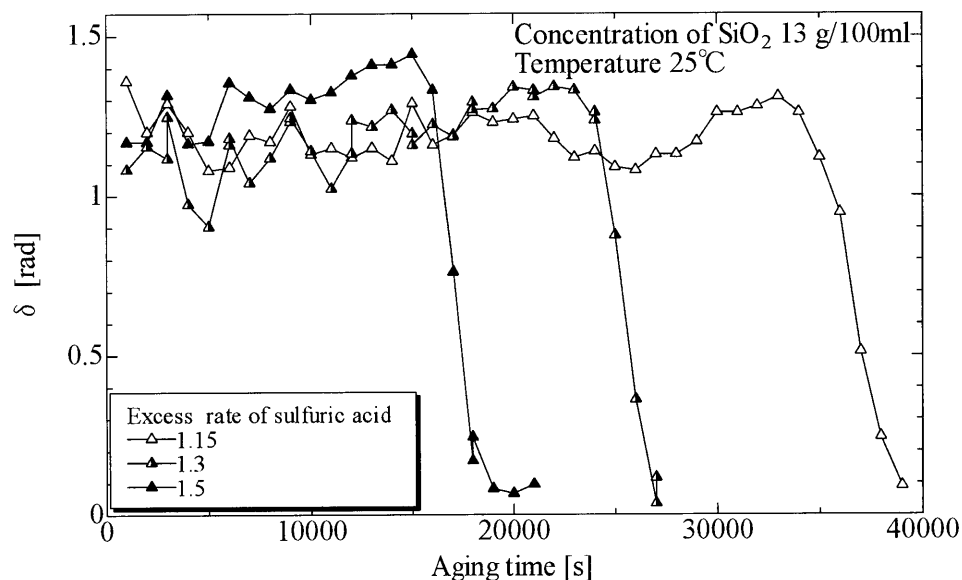


図 3-5 ゲル化時間に及ぼす硫酸過剰率の影響

Iler は図 3-6 のようにシリカゾルのゲル化時間と pH の関係をゼータ電位と塩の影響とともに示している⁷⁾。シリカは pH が 2 のときに電荷が 0 (等電点) であり、このときのゲル化時間が最も長くなる。シリカの結合は $\text{Si}(\text{OH})_4$ が $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}$ という形で粒子を形成するが、ゾルの pH が 2 より高いときと低いときで、結合の形態が異なる。pH が 2 より高いときは OH^- が活性アニオンシリカを生成し、2 原子シリカ複合体を生成する (図 3-7-a)。一方、pH が 2 より低いときは、 H^+ が活性カチオンシリカを生成し、3 原子シリカ複合体を生成する (図 3-7-b)。イオン化したシリカ複合体はさらに $\text{Si}\cdot\text{O}\cdot\text{Si}$ という形で結合していき、環状構造を経て三次元構造のシリカ粒子を形成する。つまり、シリカ粒子の表面がイオン化されることによって、粒子同士の結合が進行するので、pH が 2 より低いときは H^+ の濃度に比例してゲル化速度が速くなり、pH が 2 より高いときは OH^- の濃度に比例してゲル化速度が速くなる。そのため、酸性シリカゾルにおいては硫酸過剰率が高いほうがゲル化時間が短くなる。一般に等電点では、静電的な反発力がなく粒子は凝集するが、等電点におけるゲル化時間が長いことは、ゲル化が凝集によって起こるのではなく化学的な結合によって進行することを示している。

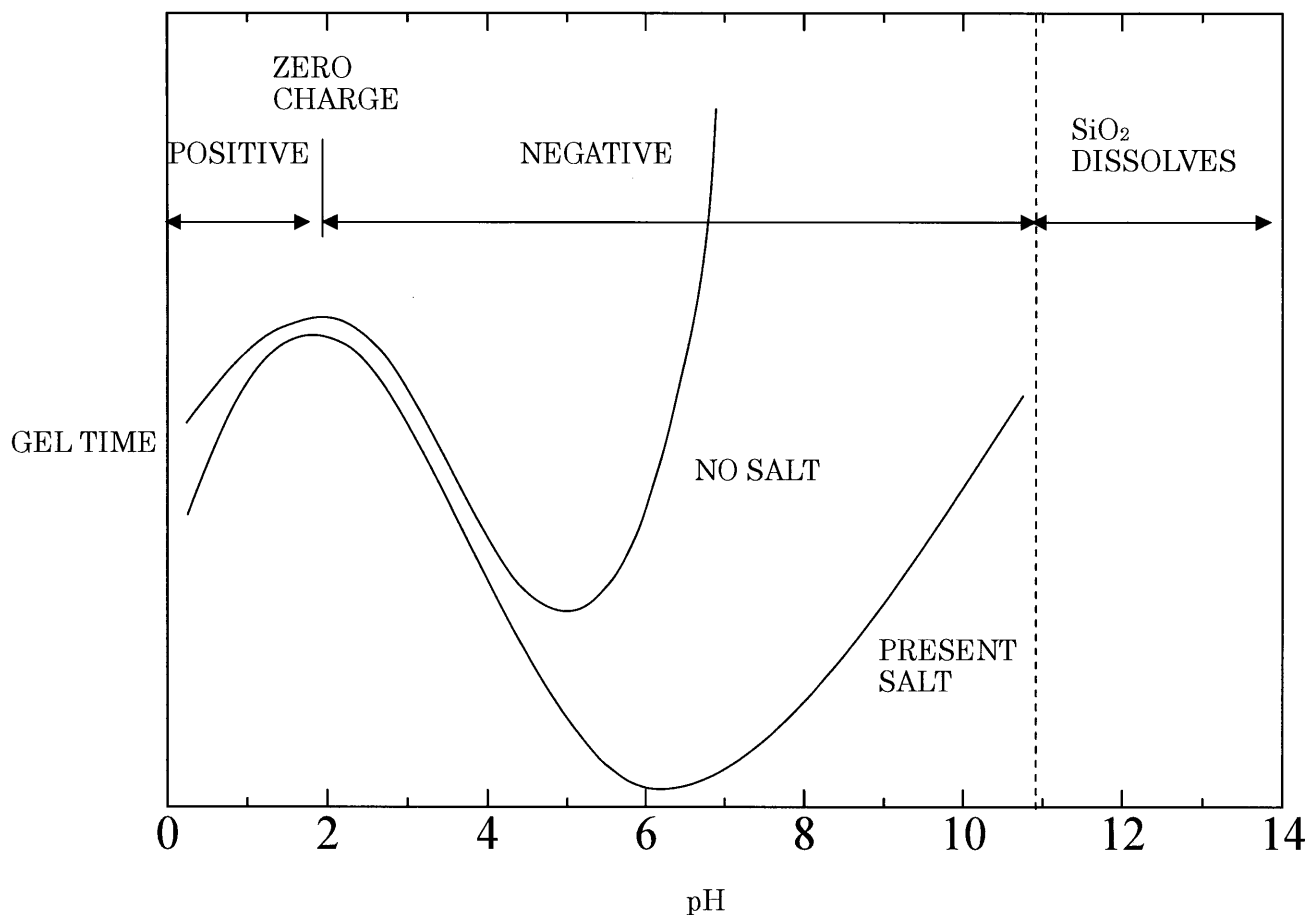


図 3-6 シリカゾルのゲル化時間と pH

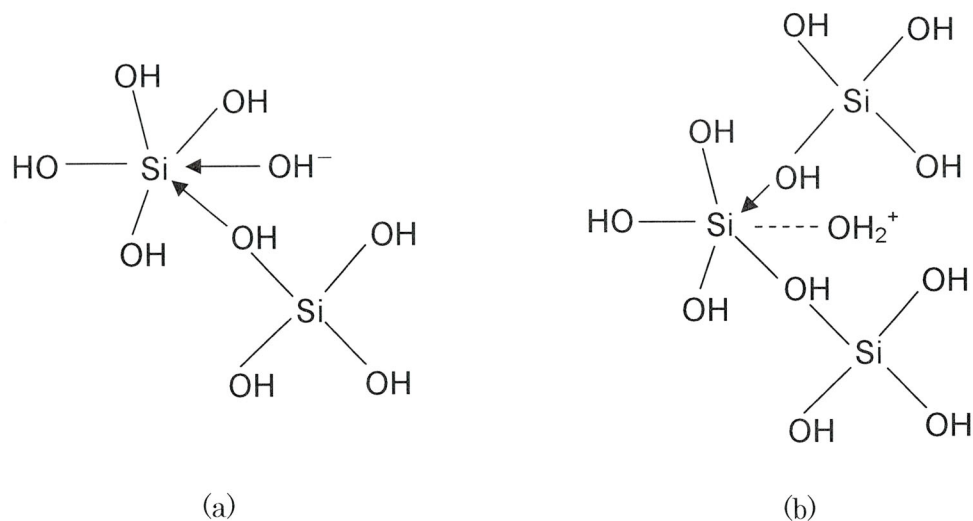


図3-7 OH⁻ またはH⁺によってイオン化されたシリカ複合体

図3-8~10にはシリカ濃度が3 g/100mlで、硫酸過剰率が異なる塩基性シリカゾルのゲル化過程における粘弾性特性を示し、図中にゲル化時間を書き入れた。塩基性シリカゾルではpHが高いほどゲル化時間が長くなることが分かり、Ilerの結果(図3-6)と一致した。pHが9~10の範囲では、ゲル化時間はわずかなpHの変化で顕著に変化している。また、酸性条件下ではゲル化しない低濃度(3 g/100ml)のシリカゾルが塩基性になると短時間でゲル化することが指摘され、酸性シリカゾルと塩基性シリカゾルではゲル化メカニズムが異なることが示唆された。

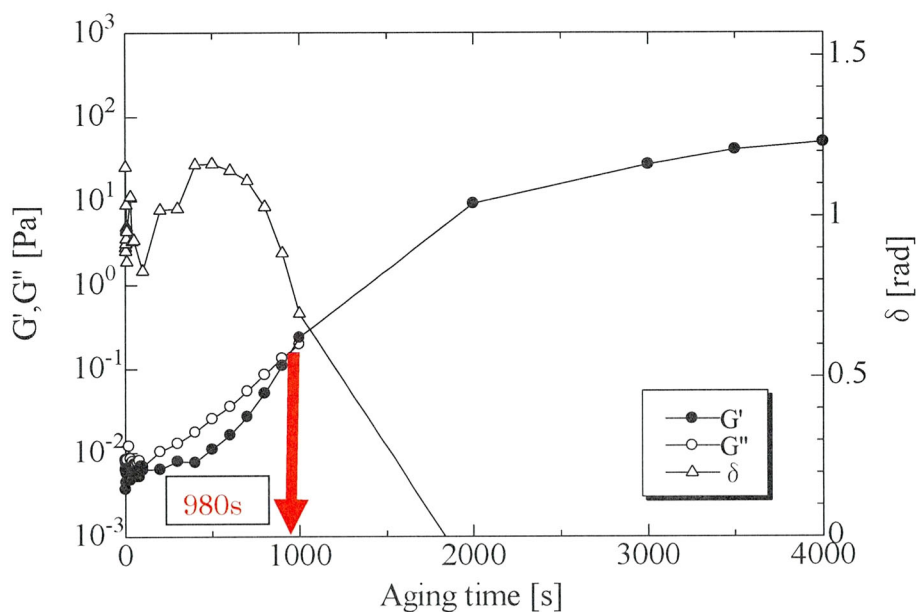


図3-8 塩基性シリカゾルのゲル化過程における粘弾性特性 (硫酸過剰率=0.77, pH=9.15)

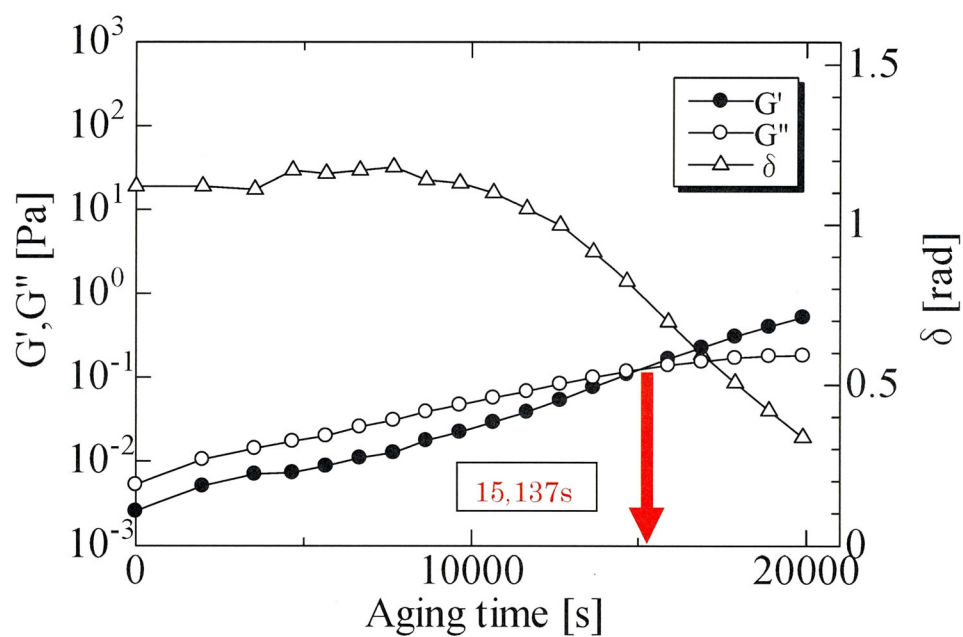


図3-9 塩基性シリカゾルのゲル化過程における粘弾性特性
(硫酸過剰率=0.71, pH=9.49)

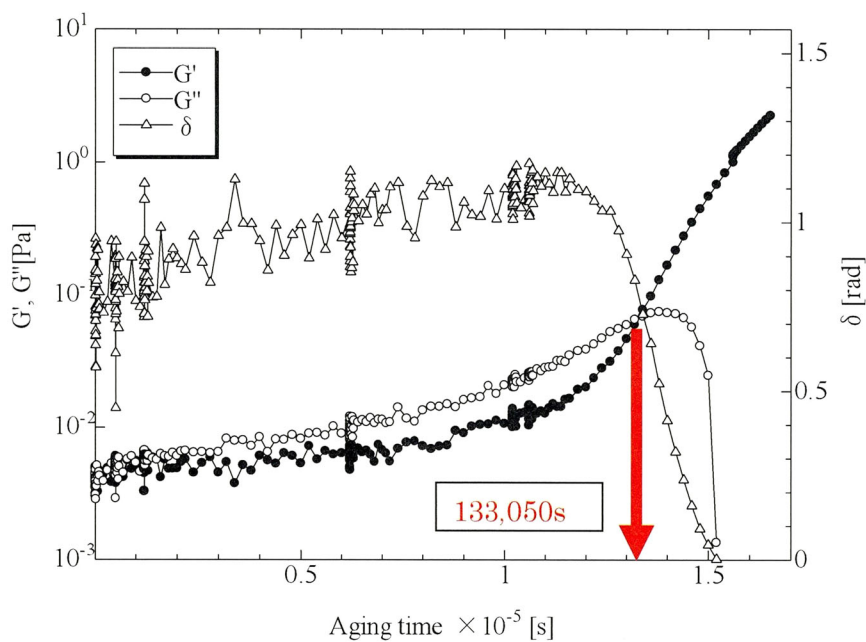


図 3-10 塩基性シリカゾルのゲル化過程における粘弾性特性
(硫酸過剰率=0.67, pH=10.22)

図3-11にはシリカ濃度が5 g/100mlでpHが9.95の塩基性シリカゾルのゲル化過程における粘弾性特性を示した。ゲル化点はゾルを製造してから100秒に見られた。図3-10に示したシリカゾルはほぼ同じpHでシリカ濃度が3 g/100mlであったが、ゲル化時間は133,000秒であった。つまり、固体濃度が1.6倍になったことで、ゲル化時間が1/1000以下になったことになる。

以上示してきたように、塩基性シリカゾルのゲル化時間はゾルのpHとシリカ濃度に顕著に依存した。また、概して塩基性シリカゾルのゲル化時間は酸性のものより格段に早いといえ、シリカ濃度が高いゾルを連続的に製造することは、簡単ではないといえる。

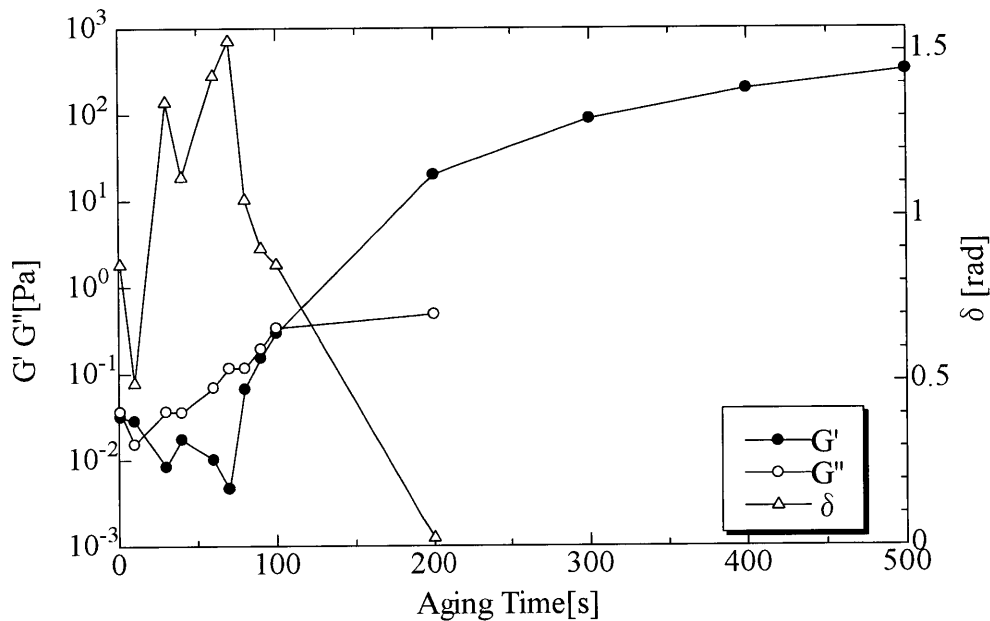


図3-11 塩基性シリカゾルのゲル化過程における粘弾性特性
(シリカ濃度=5 g/100ml、硫酸過剰率=0.67)

シリカゾルに NaCl を添加した場合のゲル化過程を図 3-12 に示した。NaCl を添加していないゾルはゲル化時間は 16,748 秒であり、NaCl を添加するとゲル化時間は 13,414 秒となったことから、NaCl を添加するとゲル化が早くなることが分かる。図 3-6 に示されているようにゾル中の塩はアルカリ性においてゲル化時間の短縮に顕著な影響を与える。これは、塩の存在によっては粒子表面の電気二重層（図 3-13）が崩され、粒子同士がより接近して結合できるためであると説明されている。図 3-6 では pH が 2 より小さい領域では塩の影響が少なく描かれているが、本実験結果より、NaCl の添加によって塩を添加しない場合よりもゲル化時間が 20%程度早くなることが示された。

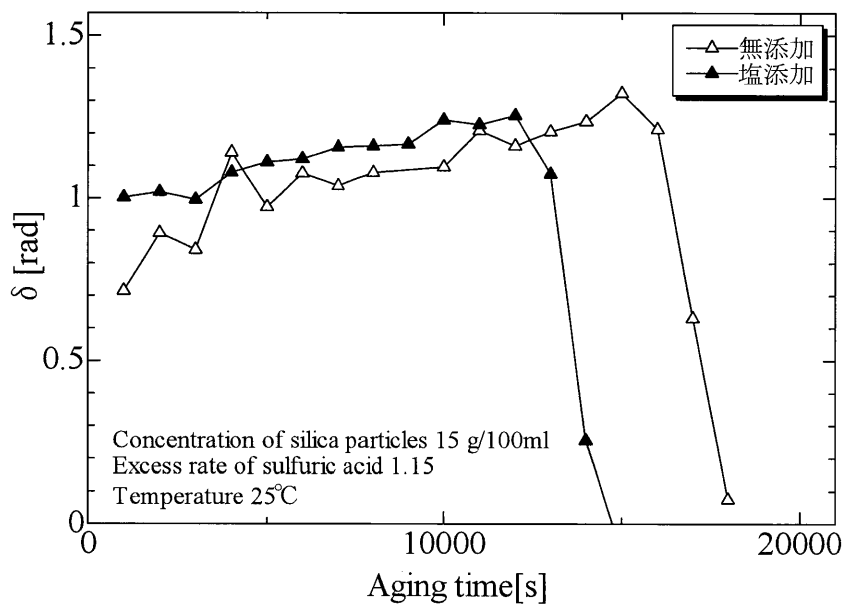


図 3-12 塩添加によるゲル化挙動への影響

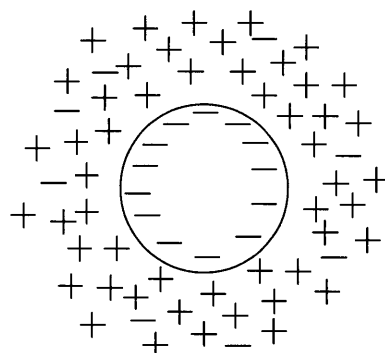


図 3-13 塩基性水溶液中のシリカ粒子の電気二重層

図3-14に酸性シリカゾルの粘弾性特性の周波数依存性を示した。ゲル化が進行しているゾルに対し、時間を変えて測定したもので、図では測定結果を比較しやすくするため、横軸の ω を任意の値(A)だけシフトして示している。ゾルを製造してから34,860秒後では G' と G'' は周波数に依存して変化していることから、試料は流動性がある、即ちゾルの状態であることが分かる。 G' と G'' の周波数依存性は時間経過とともに緩やかになり、ゾル製造から36,780秒後では G' と G'' はほぼ一致した。ゲル化点においては式(1-4)が成り立つことが知られており、特に $n \approx 2/3$ (0.67) のとき、その系はパーコレーション理論に基づいてゲル化が進行していることを示す。図より、酸性シリカゾルの n の値は0.673になり、式(1-6)よりフラクタル次元 d_f を求めると2.46となった。よって、酸性シリカゾルのゾル-ゲル転移はパーコレーション理論に基づくものであり、ゲル化点ではシリカ粒子の形成した構造による排除体積効果が支配的になったネットワーク形成がされたと予想される²⁸⁾。ゲル化点以降は、 G' と G'' の値の周波数依存性はさらに緩やかになり、37,920秒後では、ゲルの平衡剛性のため G' と G'' の値は周波数に依存しなくなった。これは試料が固体弾性体に近づいたことを示している。

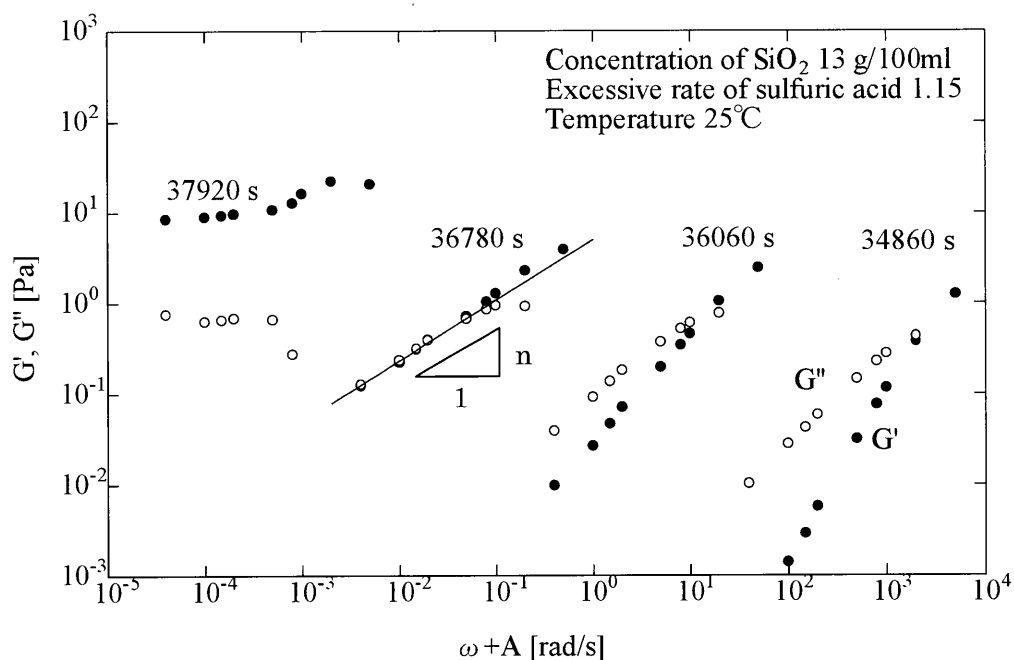


図3-14 酸性シリカゾルのゲル化過程における粘弾性特性の周波数依存性

同様に、図 3-15 にはゲル化点付近における塩基性シリカゾル（シリカ濃度=5 g/100ml、pH=10.87）の粘弾性特性の周波数依存性を示した。ゾル製造から 2,250 秒後では、 G' よりも G'' のほうが大きく、両者とも周波数に依存していることから、試料は流動性を持ったゾル状態であるといえる。10,050 秒後では G' と G'' の周波数依存性が緩やかになり、10,350 秒後になると G' が G'' を上回り、ゾルからゲルへ転移したといえる。13,770 秒後には、 G' の周波数依存性はほとんどなくなり、試料の固化が進行していることが分かる。最もゲル化点に近い 10,350 秒における結果から n の値を求めると、 $n=0.63$ となった。式(1-6)よりフラクタル次元 d_f は 2.76 となり、塩基性シリカゲルについても排除体積効果が支配的になったネットワーク構造が形成されていることが指摘された。

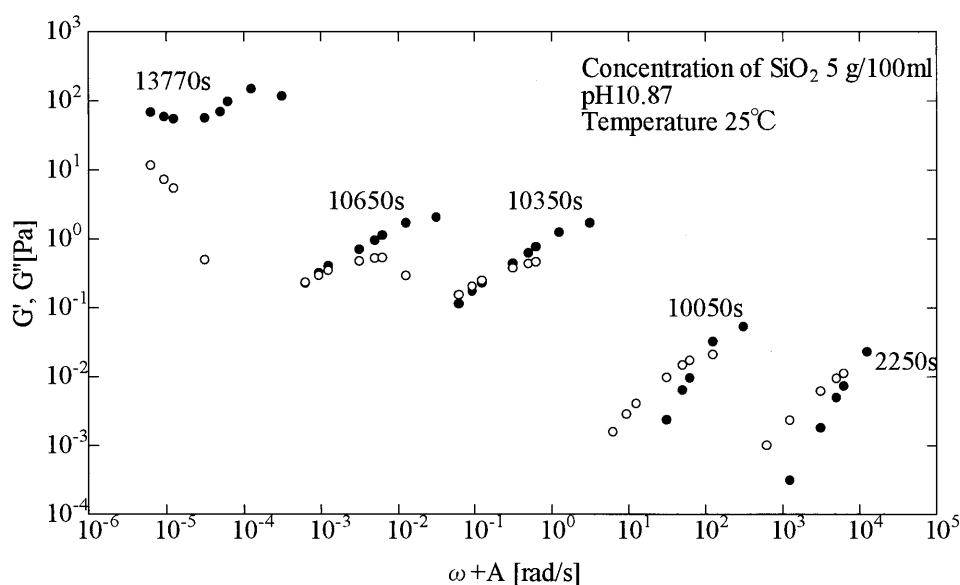


図 3-15 塩基性シリカゾルのゲル化過程における粘弾性特性の周波数依存性

流動性がなくなったゲルに対しても G' の測定は可能であり、図 3-16 にはシリカ濃度と硫酸過剰率の影響を示した。ゾル-ゲル転移時に見られる G' の急激な上昇の傾きは、ゲル化時間が短いほど急であり、ゾル-ゲル転移にかかる時間が短いことが分かる。No.13 (シリカ濃度=15 g/100ml、硫酸過剰率=1.15) と No.16 (シリカ濃度=13 g/100ml、硫酸過剰率=1.5) のゾルに注目すると、製造条件が異なるもののゲル化時間はほぼ同じであり、ゾル-ゲル転移時における G' の傾きも同じであることが分かる。

しかし、レオロジー特性によって評価したゲル化過程が一致したからといって、シリカ濃度と硫酸過剰率が異なるゾル内の粒子が形成した内部構造が同一であるとは考えにくい。つまり、バルクを捉えたマクロ的な物性評価によるゲル化のメカニズム解明には、自ずと限界があるといえる。

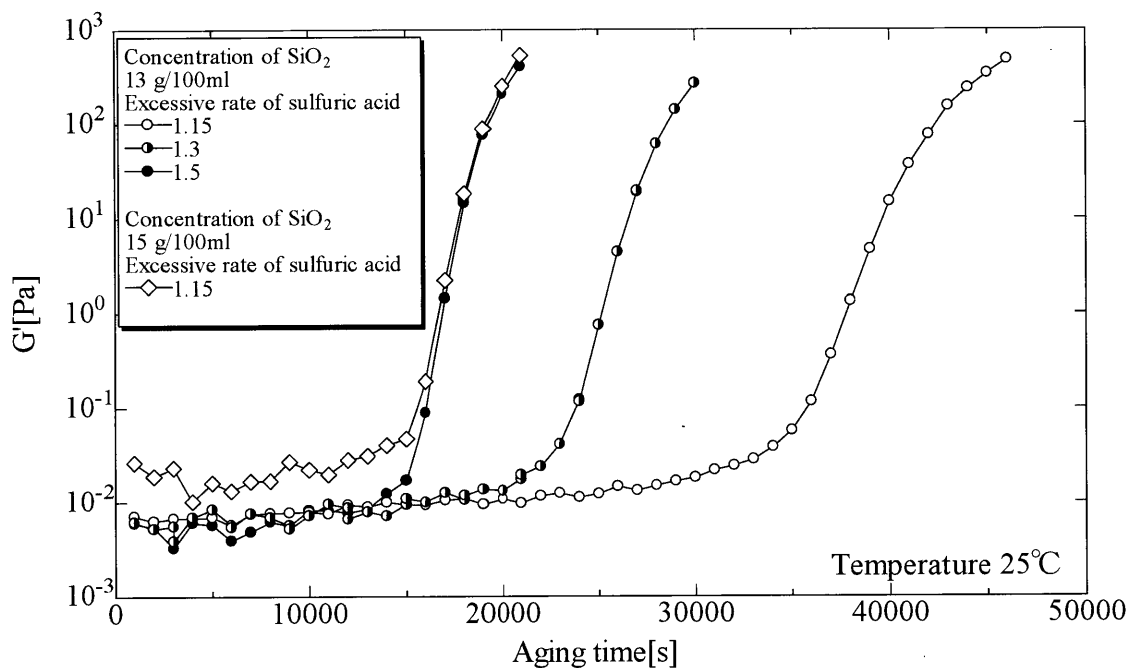


図 3-16 製造条件の異なるゾルのゲル化過程における G'

3. 4 結言

本研究ではシリカゾルのゲル化メカニズム解明のため、ゾルーゲル転移を間接的に評価する方法として、動的粘弾性測定に注目し、異なる製造条件のシリカゾルに対してゾルの物性変化を経時的に捉えた。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) ゾルーゲル転移における試料の粘弾性 (G' 、 G'') からゲル化過程を評価し、ゲル化点を定義した。粘度測定により定義したゲル化開始時間はゲル化点より少し前になる関係が示された。
- (2) 塩基性シリカゾルは酸性シリカゾルよりも低濃度でゲル化を引き起こすことが分かり、pH が 9~10 の範囲では pH は低いほどゲル化が早くなる顕著な依存性が指摘された。
- (3) ゲル化過程における G' と G'' の周波数依存性測定では、ゲル臨界点にみられる G' と G'' が ω^n に比例する関係が捉えられた。酸性シリカゾルに対して n は 0.673 となり、塩基性シリカゾルについては 0.630 となった。これより、酸性、塩基性のシリカゾルともにパーコレーション理論に基づいたゲル化が起こっていることが指摘され、粒子の結合により形成した構造の排除体積効果が支配的になったネットワーク形成であることが示唆された。
- (4) G' はゲル化点以降のゲル化の評価が可能であり、ゾルーゲル転移時に見られる G' の急激な上昇の傾きは、ゲル化時間が早いほど大きくなることが示された。

第4章 シリカゾルのゲル化制御

4.1 緒言

第2章と3章では、シリカゾルのゲル化過程をレオロジー測定によって捉え、ゲル化に至る時間（ゲル化開始点、ゲル化点）を定義し、ゾル製造条件との関係を考察した。本章では、ゲル化に至る時間を積極的に制御する手法について検討する。

第1章で述べたようにシリカゾルはゾルーゲル転移の性質を利用して、上水処理の凝集剤であるポリシリカ鉄凝集剤（PSI）の原料としての用途がある。PSIの製造方法を図4-1に示した。Y字管反応器によって高濃度なシリカゾルを製造し、シリカゾルのAgingを進行させた後に水で希釈したものを塩化第二鉄と混合して製品を得る。ゾルの希釈はゲル化を停止し、製品の安定的な流動性を保つために行われる操作である。単にゲル化しないゾルを得たいのであれば、Y字管で低濃度なシリカゾルを製造すればよい。しかし、PSIの凝集剤としての特性を高めるためには、希釈前までの高濃度な状態で粒子同士をある程度結合させることが必要となる。

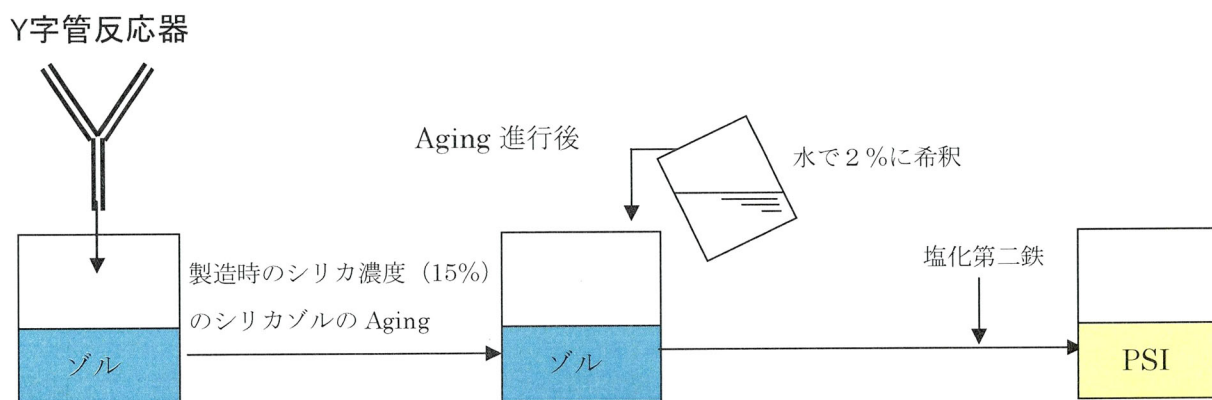


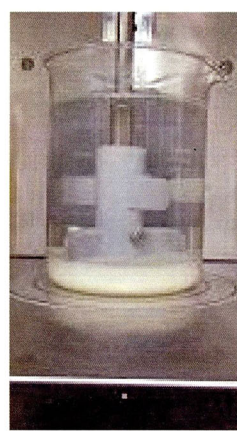
図4-1 PSIの製造方法

図4-2にカオリン懸濁液を用いた凝集モデル実験を示した。塩化第二鉄は粒子表面の電化を中和して凝集させる働きを示すが、酸性シリカゾルと混合したPSIは、シリカ粒子が形成した構造によって、さらに高い凝集効果を示す。原料であるゾル中のシリカ粒子の結合状態が違えば、ゾルを

原料とする PSI の凝集効果にも違いあることが予想されることから、希釈条件とゾルのゲル化過程の関係を明らかにすることは重要である。



4wt%の塩化第二鉄
溶液を1%カオリン
懸濁液に10mL添加



塩化第二鉄溶液と
シリカを等モル混合
し、1%カオリン懸濁
液に10mL添加

図 4-2 PSI の凝集効果

シリカ粒子の構造形成の進行の速度はシリカ濃度、pH に依存する。高濃度なゾルをゲル化する前に低濃度に希釈する場合、希釈を行うまでの時間を変える（希釈のタイミングを変える、と書く）ことは、ゲル化時間を変えるばかりでなく、シリカ粒子のネットワーク形成の進行状況を制御することにもなる。

そこで、本章では希釈操作によるゲル化時間の制御技術を確立することを目的とし、Y字管反応器で製造したゾルを希釈したときのゲル化過程をレオロジー測定によって捉えることとした。

4. 2 実験方法

4.2.1 シリカゾルの製造と希釈操作

シリカゾルは原料としてケイ酸ソーダと硫酸を用いて Y 字管反応器によって製造した。硫酸側の流速は 14.8 m/s、ケイ酸ソーダ側の流速は 13.2 m/s とし、シリカゾルの硫酸過剰率は 1.15、理論 SiO₂濃度は 15.46 g/100ml とした。製造したシリカゾルの pH の実測値は 1.07 であった。

製造したシリカゾルの粘度の経時変化を図 4-3 に示す。この測定は音叉型粘度計（SV-10、A & D 社製）によって測定したが、これはゾルーゲル転移を捉えるためではなく、生成したゾルを希釈するまでの増粘する挙動をモニターする目的で用いた。

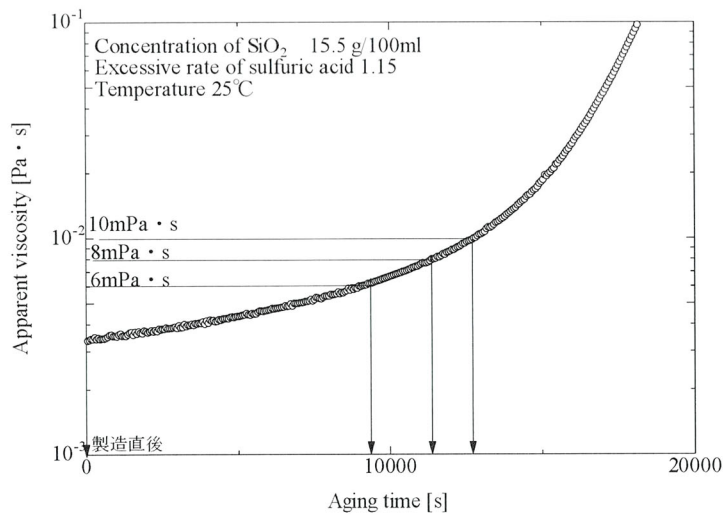


図 4-3 シリカゾル製造直後からの粘度の経時変化（音叉型粘度計で測定）

希釈操作はゾル製造直後、シリカゾルの粘度が 6、8、10 mPa · s になったときに行った。このような低粘度域の測定は、本研究で用いたレオメーターよりも音叉型粘度計のほうが簡便に精度よく捉えることができる。希釈操作の概要を図 4-4 に、ゾルの希釈条件を表 4-1 に示した。希釈後のシリカ濃度が 10、8、6 g/100mL になるように、ゾルにイオン交換水（以降、単に水と書く）または硫酸を加え、その後のゲル化過程を評価した。

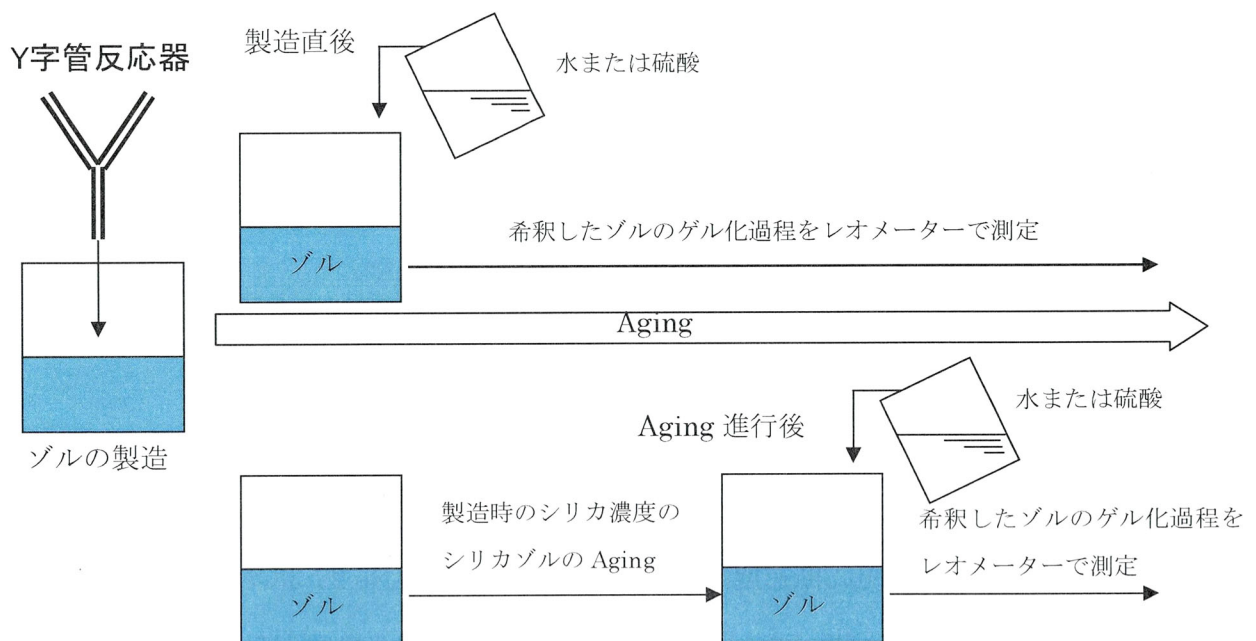


図 4-4 シリカゾルの希釈操作

表 4-1 シリカゾルの希釈操作

No.	(希釈後の)シリカ 濃度[g/100ml]	希釈液	希釈のタイミング
22	10.00	—	—
23	10.00	イオン交換水	ゾルを製造直後
24	10.00	イオン交換水	ゾルの粘度が 10mPa・s のとき
25	6.00	イオン交換水	ゾルを製造直後
26	6.00	イオン交換水	ゾルの粘度が 10mPa・s のとき
27	15.5	—	—
28	8.00	イオン交換水	ゾルを製造直後
29	8.00	イオン交換水	ゾルの粘度が 10mPa・s のとき
30	8.00	イオン交換水	ゾルの粘度が 8mPa・s のとき
31	8.00	イオン交換水	ゾルの粘度が 6mPa・s のとき
32	8.00	硫酸	ゾルを製造直後
33	8.00	硫酸	ゾルの粘度が 10mPa・s のとき

4.2.2 ゲル化過程のレオロジー評価

シリカゾルのゲル化過程をレオメーター (Rheologia A-300、エルクエスト社) の定常流粘度測定または動的粘弾性測定により評価した。No.22-26 のシリカゾルのゲル化過程は定常流粘度測定によって捉えた。このときのせん断速度は 20 s^{-1} で測定を行った。No.27-33 のシリカゾルのゲル化過程は動的粘弾性測定によって捉えた。このときの歪は 10%、周波数は 1Hz で測定を行った。

4. 3 実験結果および考察

製造したシリカゾルに対し、シリカ濃度が 10 g/100ml または 6 g/100ml になるように水で希釈した試料のゲル化過程における定常流粘度測定の結果を図 4-5 に示す。図には製造時にシリカ濃度が 10 g/100ml となるように製造したシリカゾルの結果も加えて示した。

はじめにシリカ濃度が 10 g/100ml のシリカゾルに注目すると、Y 字管反応器でシリカ濃度が 10 g/100ml となるように製造したゾル (No.22) とゾル調製直後に希釈を行って 10 g/100ml としたゾル (No.23) のゲル化開始時間は 120 分異なった。しかし、両者のゲル化開始時間はゾル製造からおおよそ 20 時間後であることを考えると、この二つの操作に大きな差異はないと考える。これに対して、ゾルの粘度が 10 mPa・s になるまで Aging を進行させて希釈したゾル (No.24) のゲル化時間は早くなった。シリカゾルを 6 g/100ml に希釈した場合 (No.25, 26) も同様の傾向が見られたが、10 g/100ml に希釈したときよりも、操作の違いによるゲル化に至る時間の差が大きくなった。このことから、ゲル化開始時間は希釈後のシリカ濃度が低いほどタイミングの違いによる影響を受けやすいといえる。

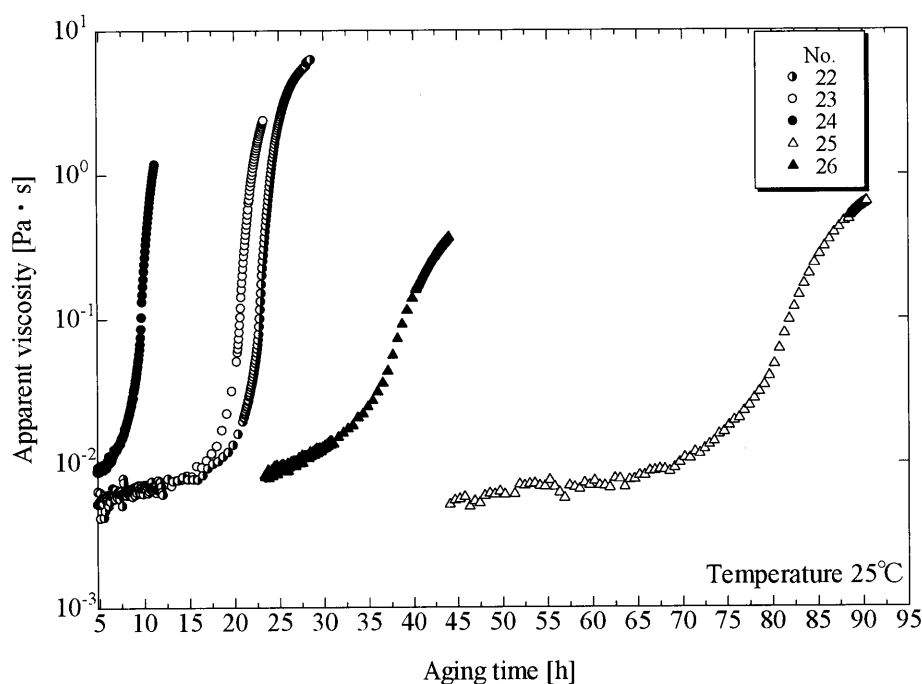


図 4-5 ゲル化時間に及ぼすシリカゾルの希釈条件の影響

シリカゾル中ではシリカ粒子がブラウン運動をしており、粒子同士が衝突し互いに結合していく。シリカ濃度が高くなると粒子の衝突頻度が上がり、粒子の結合によるネットワークの形成速度が早くなると考えられる。ゾルを製造した直後に水で希釈して指定したシリカ濃度に調整した場合と、Y字管反応器で指定した濃度のゾルを製造した場合（図中(a)）は、指定した濃度の期間がほぼ同じとなるためゾル中のシリカ粒子の存在形態は同じ状態である。よって、ゲル化時間にはほとんど差異はみられないといえる。一方、ゾルを希釈する前に高濃度な状態で Aging を進行させる場合（図中(b)）は、高濃度な条件下で粒子の結合による構造が形成される。この構造はゾルの希釈によって破壊されるものではない。よって、希釈操作を行ったとしても高濃度下でネットワーク形成が早く進行しただけ、ゲル化時間が短くなることになる（図 4-6）。

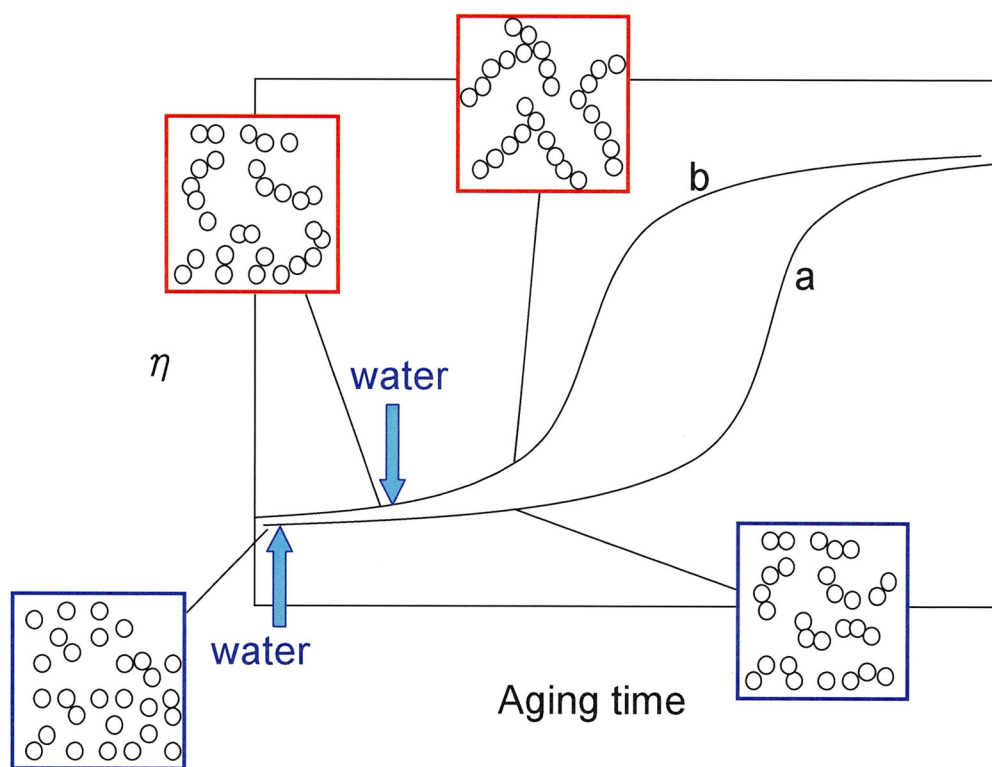


図 4-6 ゲル化挙動と希釈のタイミングの関係

シリカ濃度が 15.46 g/100ml のゾルを 8 g/100ml になるように異なるタイミングで水により希釈した場合のゲル化過程を図 4-7 に δ の値で示した。ゾルを製造した直後に希釈したシリカゾル (No.28) は、 δ が $\pi/4$ になる時間よりゲル化時間が 157,700s と求められた。粘度が 6、8、10 mPa・s になったときに希釈を行ったゾル (No.31、30、29) については、ゲル化時間は 98,198 s、80,370 s、69,950 s と求められ、希釈するタイミングが早いほどゲル化時間が長くなることが分かる。希釈のタイミングが遅いほどシリカ濃度が高い状態が長くなり、粒子の結合がより進行するためゲル化が早くなるといえる。

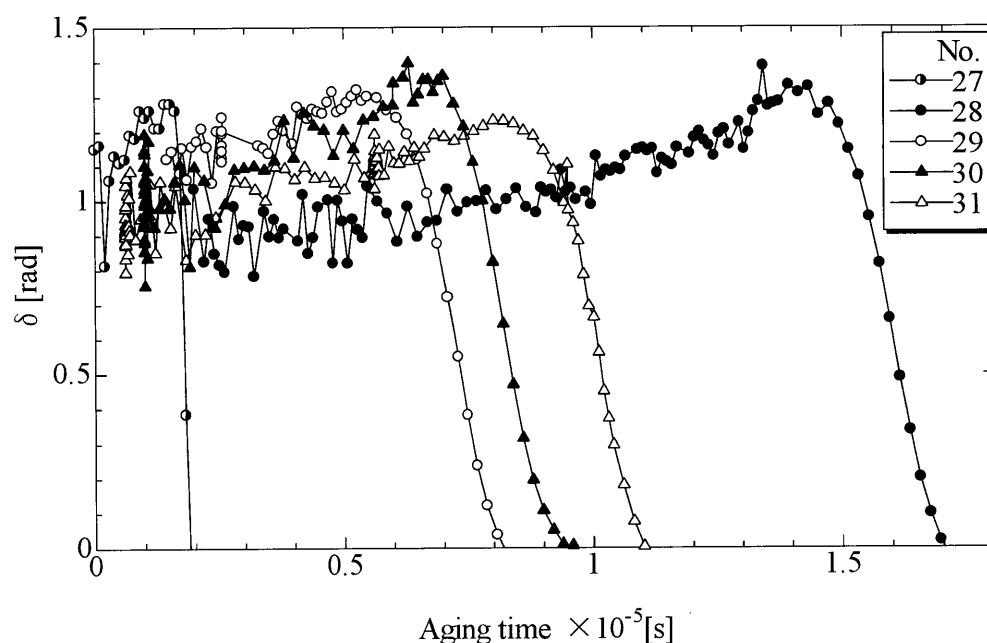


図 4-7 シリカゾルの水による希釈のタイミングが及ぼすゲル化過程への影響

ゲル化に至るとサンプルは流動性を失うことから、粘度の値は無窮大となり測定できなくなる。つまり動的粘弾性測定における G'' の値は、流動性を失ったゲルの状態になると評価できなくなる。一方で、固体的性質を示す G' の値はゲル化点以降も捉えることができる。これより、ゲル化点以降も含めてゲル化過程におけるサンプルの物性変化を評価するには G' と G'' の比である δ を用いるよりも弾性を示す G' の方が都合が良い。

そこで、同実験の G' の測定結果を図 4-8 に示した。ゾルーゲル転移時には G' は急激な上昇を示す。図には、ゾル製造直後に希釈を行ったシリカゾル (No.28) の G' の急激な上昇を青線で近似した。他のタイミングで希釈を行ったゾルに対しては、No.28 のゾルに対しては近似した直線と同じ傾きの線 (青破線) で示した。図より、ゾルを希釈するタイミングが遅いほどゲル化時間が短くなることが分かる。ゾルーゲル転移時の G' の傾きは、希釈のタイミングに依らず、同一の傾きの線で示されたことから、希釈をどのタイミングで行ってもゾルーゲル転移時にみられる G' の挙動は同じであるということが分かる。前章の図 3-16 では、ゲル化時間が短いほどゾルーゲル転移時に見られる G' の傾きが急になったが、希釈操作はゾルーゲル転移時には影響を与えずゲル化時間を制御できるといえる。

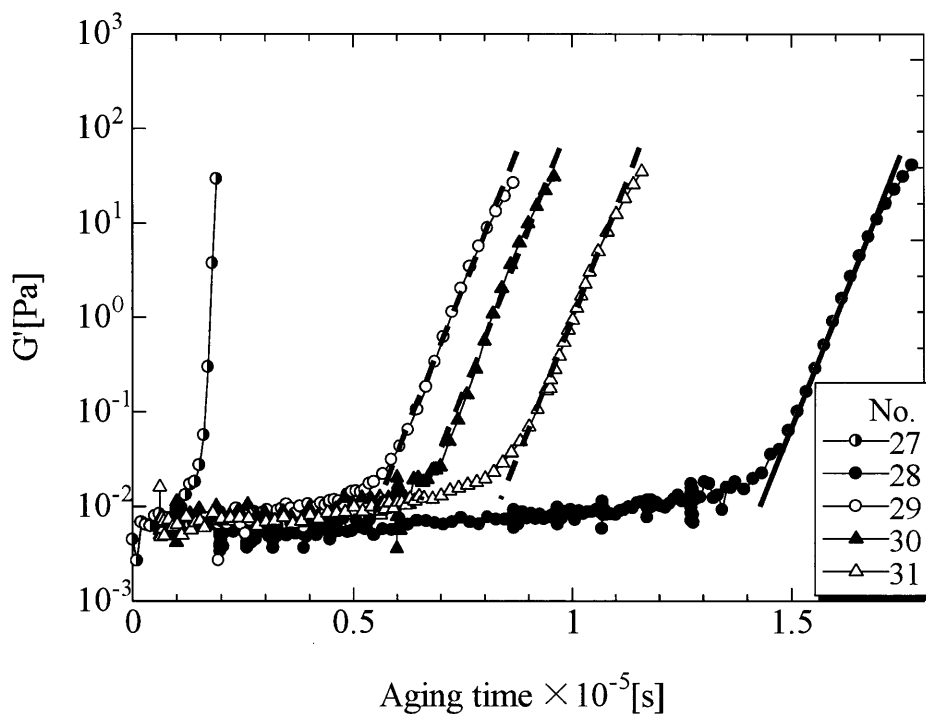


図 4-8 シリカゾルの水による希釈のタイミングが及ぼす G' への影響

図4-9にシリカ濃度が 15.46 g/100ml のゾル (No.27) と、硫酸でシリカ濃度を 8.00 g/100ml に希釈したゾル (No.32, 33) のゲル化過程における δ の値を示した。製造直後に硫酸で希釈したゾル (No.32) のゲル化時間は 102,790 s、粘度が 10 mPa・s になってから希釈したゾル (No.33) のゲル化時間は 33,655 s であった。硫酸で希釈した場合も水で希釈したときと同様に、希釈操作を行うタイミングによってその後のゲル化時間が異なることが分かる。図4-7の No.28, 29 の結果と比較すると、同じタイミングで同じ濃度で希釈した場合でも、水で希釈するよりも硫酸で希釈したほうがゲル化は早いことがわかる。酸性シリカゾルでは、ゾルの pH が低いほどゲル化が早くなる。水で希釈したシリカゾルの pH は製造時のゾルよりも高くなり、硫酸で希釈したゾルの pH が製造時よりも低くなる。このため、同じ濃度、同じタイミングでゾルを希釈しても、水を用いた場合と硫酸を用いた場合でゲル化時間が異なる。

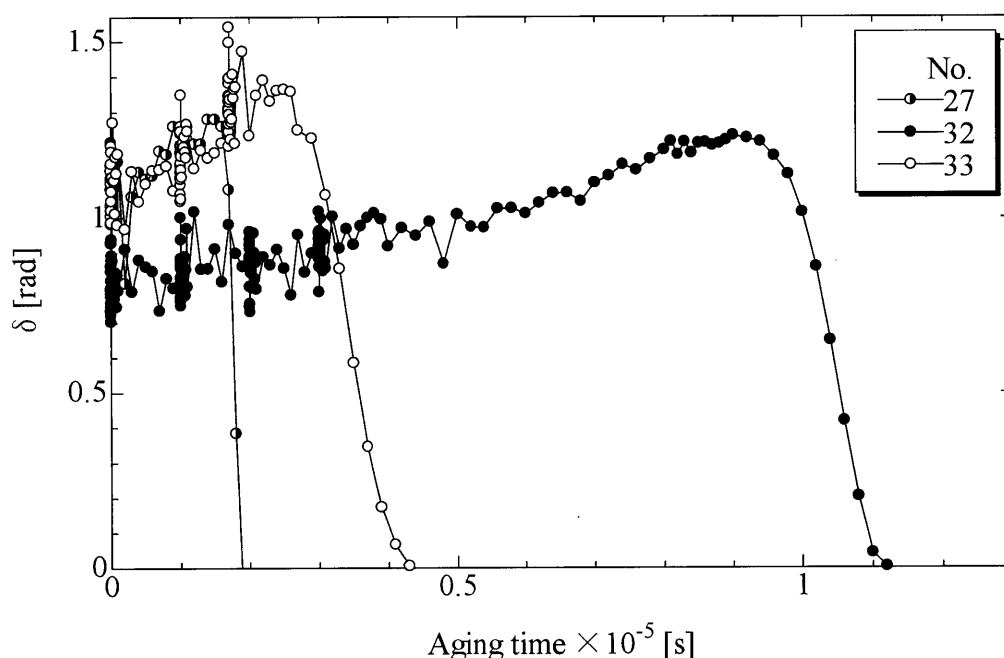


図4-9 シリカゾルの硫酸による希釈のタイミングが及ぼすゲル化過程への影響

図 4-10 には水または硫酸でシリカ濃度を 8 g/100ml に希釈したときのゲル化過程における G' を示した。図中には、製造直後に水で希釈した場合のゾルーゲル転移時の G' の近似線を青線で示し、硫酸で希釈したものに対しては赤線で示した。希釈のタイミングと希釈したゾルの pH がゲル化時間に関係しており、ゾルの pH がゾルーゲル転移時の G' の傾きに影響するといえる。硫酸で希釈したゾルは pH が低くなりゾルーゲル転移の時間も短くなっているが、これは酸性シリカゾルにおいては pH が低いほどゲル化が早くなるという Iler の結果と一致する⁷⁾。ゾルーゲル転移時にみられる G' の急激な上昇の傾きは、転移直前のゾルの pH とシリカ濃度に依存する。

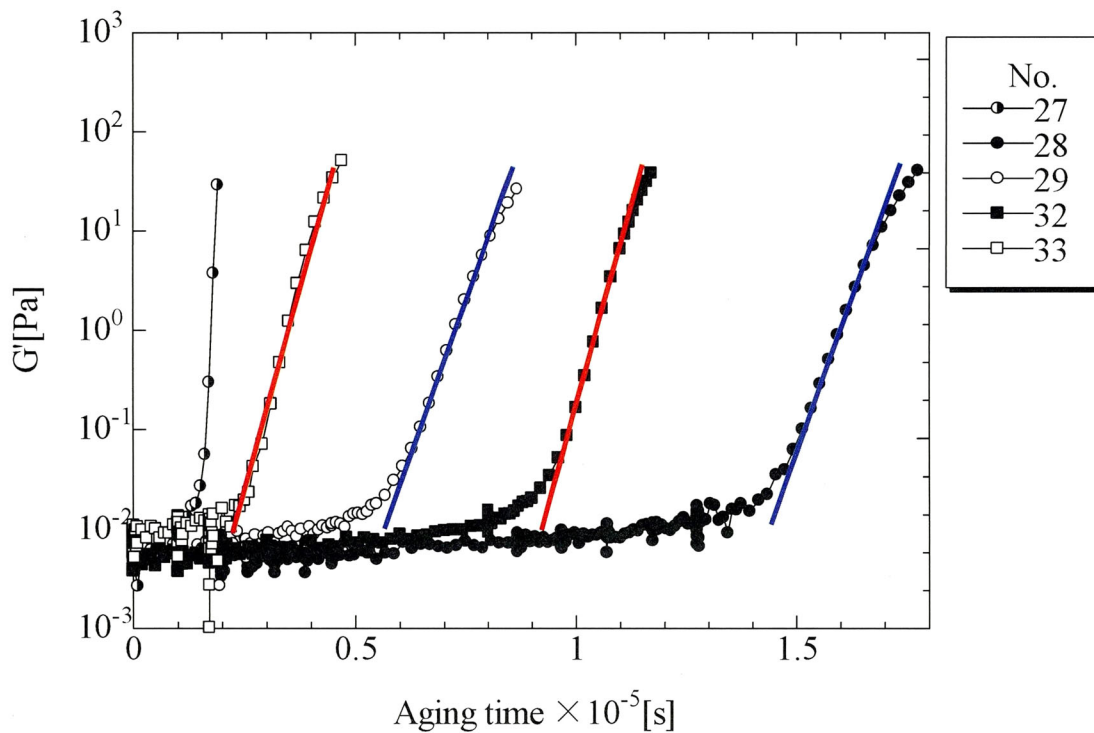


図 4-10 ゲル化時間に及ぼすシリカゾルの水による希釈と硫酸による希釈の影響

以上の実験結果より、タイミングと希釈後の pH を考慮した希釈操作は、ゲル化時間の制御に有効であるといえる。ゾルーゲル転移時に捉えられる G' が急激に上昇する挙動は、直前のゾルの状態（シリカ濃度、硫酸過剰率）に依存し、それ以前のゲル化過程の履歴は無関係のように見える。しかし、これは流動性を示している間のレオロジー物性として大きな差異が見られないということであり、形成されるゲル物性への影響には今後検討が必要である。

4. 4 結言

本研究では、ゲル化時間の制御を目的として、Y字管反応器でシリカゾルを製造後に水または硫酸で希釈することによるゲル化過程への影響をレオロジー測定によって捉えた。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) シリカゾルは水で希釈する場合、希釈するタイミングが早いほど、希釈する濃度が低いほどゲル化は長くなった。また、希釈後のゾルの濃度が低いほど、ゾルを希釈するタイミングのゲル化時間への差異が大きくなることが示された。
- (2) シリカゾルは同じシリカ濃度に希釈する場合、水で希釈するよりも硫酸で希釈する方が早くゲル化した。これは、酸性シリカゾルにおいては、ゾルの酸性度が高いほどゲル化が早くなる性質のためであり、硫酸で希釈したほうが水で希釈するよりもゾルの pH が低くなるためである。これより、希釈後のゾルの pH を考慮した希釈操作がゲル化時間の制御に有効である。
- (3) シリカゾルのゾルーゲル転移時にみられる G' の急激な上昇は、シリカゾルを希釈するタイミングやゲル化時間には依存せず、ゾルーゲル転移直前のゾルの状態に依存することが示された。

第5章 シリカゾル／ゲルのモルフォロジー観察とゲル化モデル

5. 1 緒言

第3章ではシリカゾルのゲル化をバルクの変化としてマクロ的に捉え、レオロジー特性の経時変化からゲル化過程を評価した。ゲル化点付近における粘弾性特性から、粒子のネットワーク形成をパーコレートとして特徴付けることができた。一方、レオロジー特性の違いでは捉えられないゲル化構造の違いがあることも示された。ゲル化メカニズムの解明のためには、シリカ粒子の結合状態やゲルの内部構造を直接観察する必要がある。

物質の表面や内部構造をミクロ的、直接的に観察することをモルフォロジー観察という。観察手段の一つとして電子顕微鏡が挙げられる。透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope 以降、TEM と書く) は溶液中の微粒子や細胞などのミクロ構造の観察に用いられる³⁹⁻⁴¹⁾が、試料に電子を当てて透かして観察するので、試料を薄く調製する必要がある。本章では試料中のシリカ粒子をカーボンシートによって写しとる凍結レプリカ法を適用し、ゾルの TEM 観察をする。走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope 以降、SEM と書く) は膜やフィルム、複合化物質などのミクロ構造を観察することができる³⁶⁾。しかし、観察原理上、真空条件である必要があるため、水分の蒸発を防ぐことができず、しばしばフレッシュな試料を乾燥した状態で観察することになる。最近では低真空条件下での観察が可能な SEM 装置もあるが、水を含んだゲルの構造をそのまま観察することはやはり困難である。表面形状の観察には原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope、以降、AFM と書く) を用いることも有効である。タッピングモード AFM は試料の表面上を上下振動させながらカンチレバーで操作し、カンチレバーのたわみから表面の凹凸を画像化するもので、大気圧下 (真空ではなく) での測定ができる。また、液中セルを用いることにより、液体中での試料の表面観察が可能である。近年、カンチレバーを振動させながら走査し、表面の物理量も同時に捉えることができる走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope (以降、SPM と書く) が開発されている。この測定はカンチレバーのタッピングの応答信号とタッピング振動の位相差から、表面の堅さを相対的に評価するものであり、レオメーターによる粘弾性測定と類似の原理といえる。SPM によってシリカゲル表面上の堅い部分が可視化できれば、表面の粒子

の存在形態を観察できるものと考えられる。

本章では TEM によってゾル中のシリカ粒子の状態を捉え、SPM によってシリカゲルの表面構造を観察する。また、第 3 章に示したゲル化過程におけるレオロジー特性と本章のモルフォロジー観察から得られた知見を元に、シリカゾルのゲル化モデルを提案する。

5. 2 実験方法

シリカゾル中の粒子は凍結レプリカ法と TEM によって観察した。Y 字管反応器でシリカ濃度が 15 g/100ml のシリカゾルを製造し、粘度が 10 mPa·s になるまで Aging を進行させてから、水を加えてシリカ濃度を 0.02 g/100ml とした。希釈したシリカゾルの液滴を液体窒素で凍結させて、表面が平らになるようにカットした。カットした表面にカーボンシートを乗せ、シリカ粒子のみがカーボンに残るように水分を取り除き、付着したシリカ粒子を TEM によって観察した。

ゲル化後の試料の表面は SPM で観察した。図 5-1 に SPM の構成を示し、図 5-2 に SPM の測定部の写真を示した。使用した SPM は島津製作所製の SPM-9600 であり、カンチレバーの動作はダイナミック（タッピング）モードを選択した。このモードでは、カンチレバーを共振周波数付近で振動させながら試料表面を走査する。カンチレバー先端が試料に接近すると振幅が変化することを利用し、カンチレバーの振幅が一定になるようにスキャナーで上下に移動させる。こうして試料の垂直方向の変位を取得し、ゲル表面の高さを画像化する。さらに、ダイナミックモードでは、カンチレバー振動波形からカンチレバー加振周波数成分を取り出し、その振幅と加振信号に対するカンチレバー振動の位相の遅れを取得することによって、ゲル表面の物性の違いを画像化する位相モードを選択した。

観察したシリカゲルのシリカ濃度は 13 g/100ml であり、硫酸過剰率は 1.15 と 1.5 とした。ゾル製造時から恒温槽で温度を 25℃に保ち、SPM 観察は室温で行った。ゲル表面の SPM 観察はそれぞれゲル化直後、ゲル化から 17 時間後、45 時間後に行った。

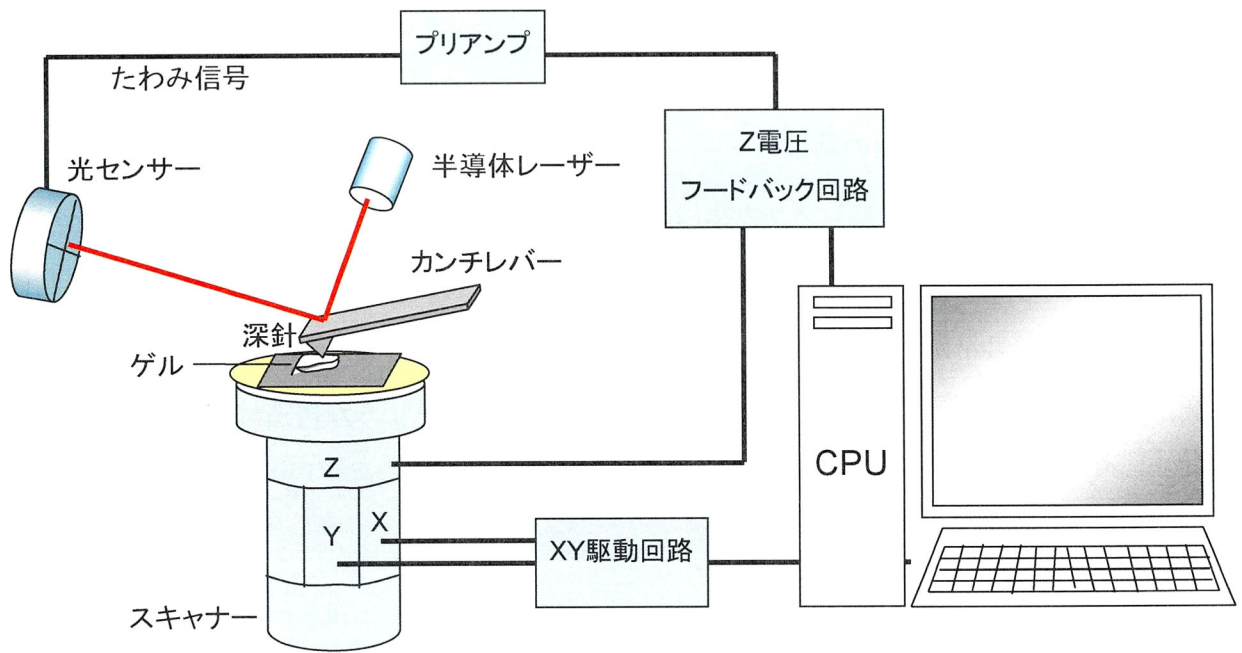
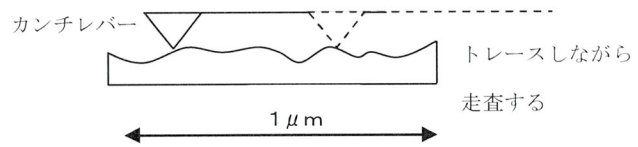


図 5-1 SPM の装置構成

<コンタクトモード>



<タッピングモード>

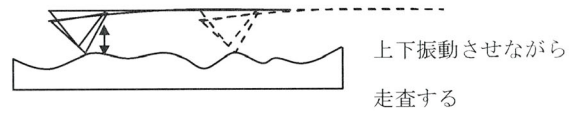


図 5-2 SPM の測定部

5. 3 実験結果および考察

5.3.1 モルフォロジー観察の結果

ゾル中のシリカ粒子を凍結レプリカ法によって前処理し、TEMによって観察した結果を図5-3に示した。黒色の部分がシリカ粒子を示している。図中のスケールより、シリカ粒子の直径は数nm程度であり、Ilerが示した図(図1-8)中のスケールと同オーダーである。ゾル中の粒子は部分的に凝集しているようにも見えるが、ネットワークと呼べるような構造は確認できない。

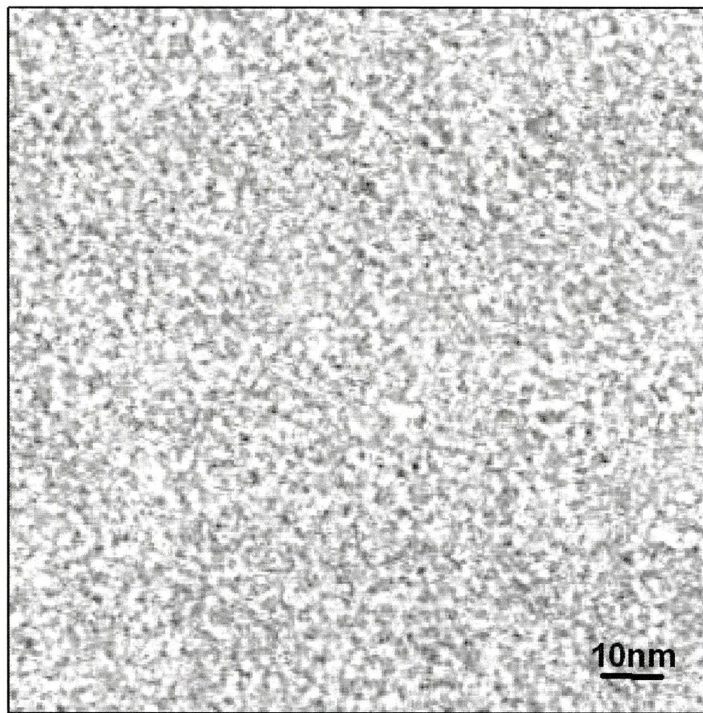


図5-3 TEMによって観察したシリカゾル中のシリカ粒子

図5-4はシリカ濃度が 13 g/100ml、硫酸過剰率が 1.5 の条件で製造したゾルがゲル化した直後のゲルについて、表面の凹凸を SPM で観察したものである。下部に示したバーは 500 nm であり、凹凸は色彩で表されている。ここでは、10.47 nm の高さを白色とし、0 nm まで連続的に明暗を下げている。この図より、表面が平らでないことは分かるが、これは当然のことである。むしろ、高さの違いがシリカ粒子の有無を示していないことが問題である。即ち、SPM にキャストしたゲル試料について、図の左上、および右下が高く、左下、右上が低い形状であることが分かるが、例えば高い（白っぽい）部分に粒子が多い（または少ない）とは判断できない。SPM のこのモードでの測定は単に表面の凹凸を見ているだけで、物質の区別ができないことが明らかである。

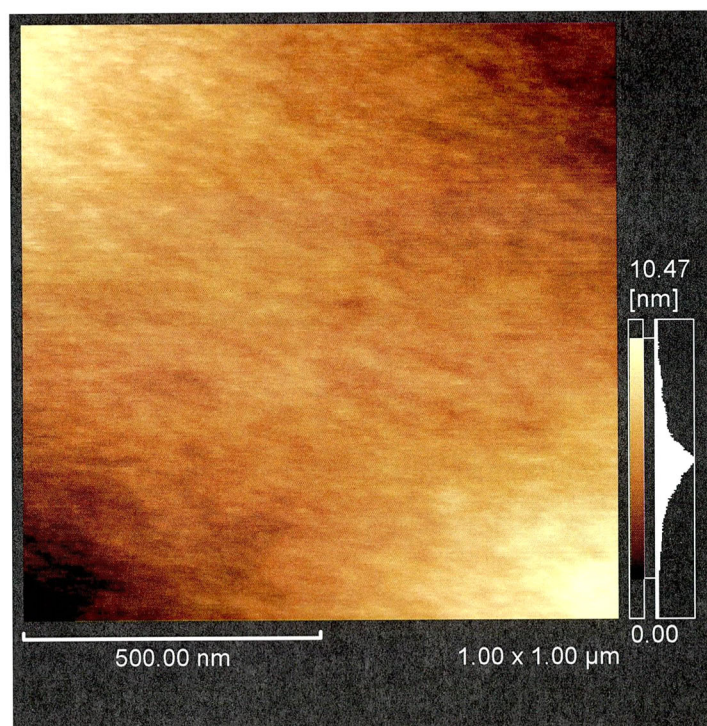


図5-4 SPMによって観察したシリカゲル表面の凹凸情報

図 5-5 は同様のシリカゾル表面を SPM の位相モードで観察したものである。図では白い（明るい）箇所ほど堅いことを示している。この堅さの評価は厳密に定量化されたものではなく、色の明暗で画像化されたものであるが、図より白い部分が密になっている様子がわかり、多数のシリカ粒子が連なっている状態を捉えたものと判断される。

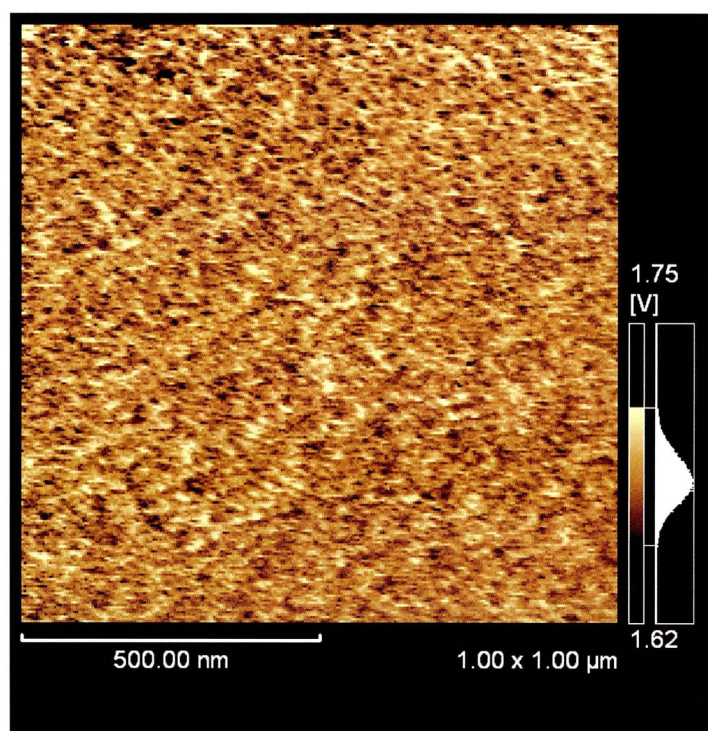


図 5-5 SPM の位相モードによって観察したシリカゲル表面の堅さ情報

ここで、明暗による堅さの表現は連続的な評価であり、どの色までが ”堅く”、その結果、どの色までがシリカ粒子の存在を示しているのかという点で、曖昧である。

そこで、

- 1) SPM で堅いとされたところには、シリカ粒子がある。
- 2) この試料のシリカ濃度は 13 g/100ml (=13%)である。
- 3) 表面においてもこの濃度でシリカ粒子が存在する。
- 4) SPM で捉えられないほど小さな粒子は無視する。

という仮定で、画像を修正することとした。図では色の明暗が正規分布状になっている。この面積

を求め、白い方から 13%に当たる面積までを明暗階調で示し、13%以降は黒色となるようにした。

図 5-6 が修正された表面堅さの情報を表したものである。粒子が結合し、数十 nm のオーダーで存在している様子が明確に示されている。この図は先のゾルを TEM で観察した図 5-3 の 50 倍のスケールであることから分かるように、シリカの一次粒子は大きな結合体となり、これらがネットワークを形成してゲル中に存在していることが判る。ここで、上述した 4)の仮定で無視した SPM で捉えられないほど小さな粒子は実際には存在し、これらが結合体間を連結するようにつながっていると予想される。なぜなら、結合体が連結することなく単独で存在しているのなら、ゲルに対してレオメーターで測定されたような強固な弾性の出現が説明できないからである。

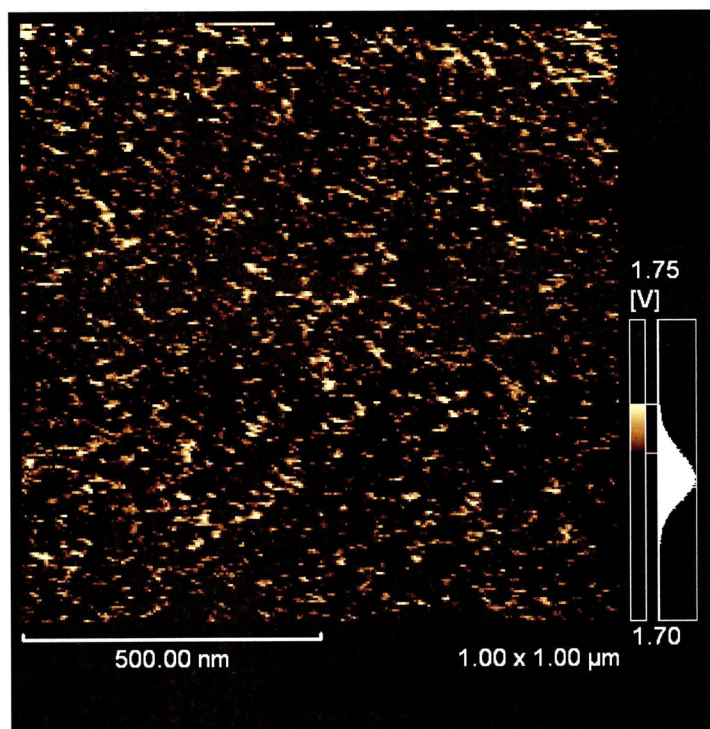
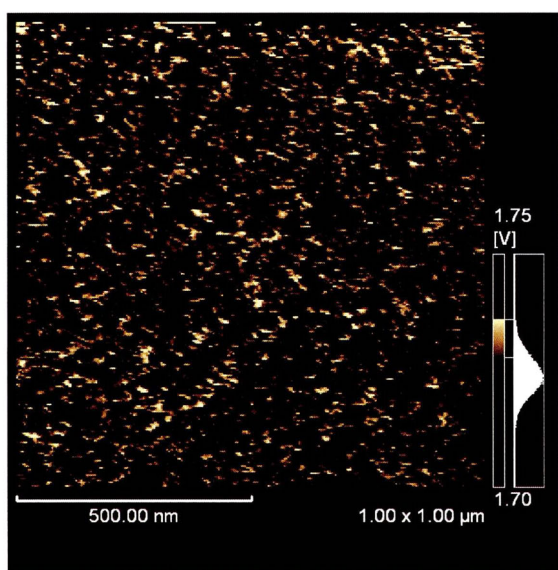


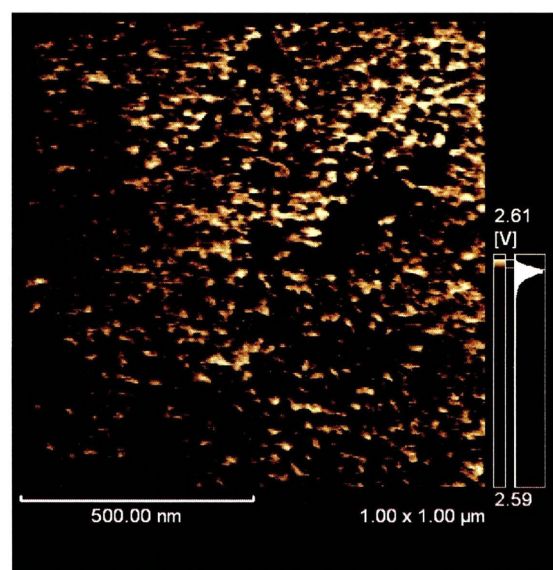
図 5-6 SPM の位相モードによって観察したシリカゲル表面の堅さ情報（画像修正後）

これまで示してきた SPM の画像は、ゲル化直後の試料を観察したものである。次に、ゲル化したゲル中の内部構造が時間と共に変化するかを調べるために、ゲル化後の異なる時間で位相モードによる観察を行った。画像修正の手法はシリカ濃度を考慮した図 5-6 と同様である。

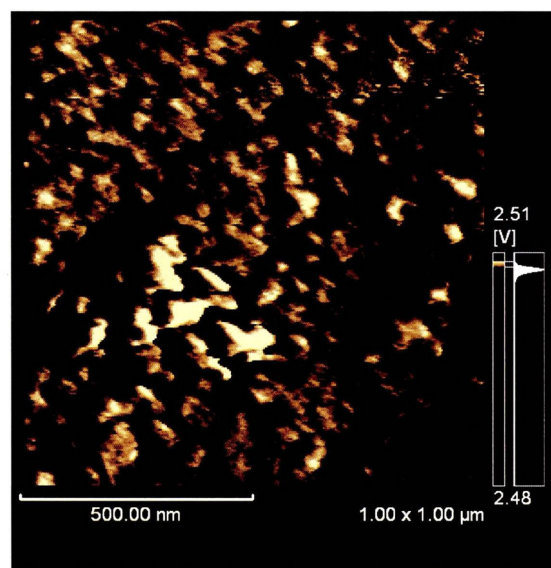
図 5-7 はシリカ濃度が 13%、硫酸過剰率が 1.5 の試料に対し、(a)ゲル化直後、(b)ゲル化後、17 時間経過、(c)ゲル化後、45 時間経過、の画像を示したものである。これより、ゲル化後においても時間経過とともにゲルの内部ではシリカ粒子の連結、合一化が進んでおり、45 時間後では 100 nm オーダーの合一体も見える。ゲル化過程においてレオロジー測定をした結果においても、ゲル化点以降でも G' の上昇が見られたが、これはゲル内部でシリカ粒子のネットワーク形成や合一化が進行していることに対応するものと判断される。



(a)



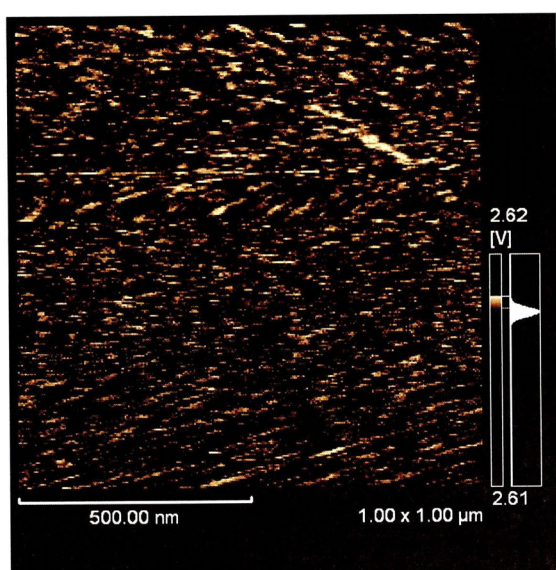
(b)



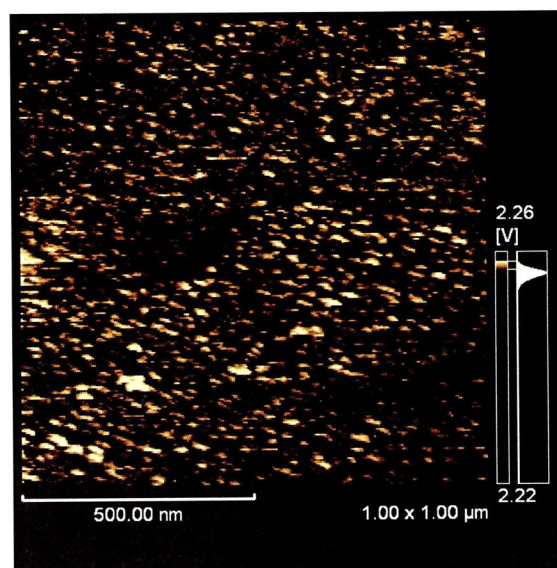
(c)

図 5-7 シリカゲル表面の経時変化（シリカ濃度：13%、硫酸過剰率：1.5）

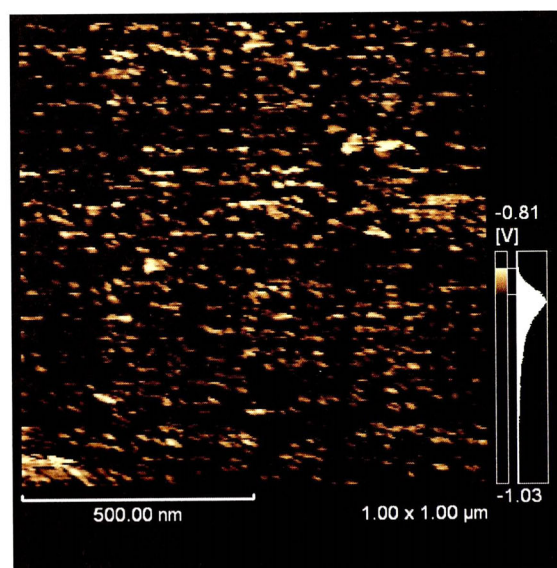
シリカ濃度は同じ (=13%) で、硫酸過剰率が 1.15 のときのゲル表面の経時変化を観察した結果を図 5-8 に示した。ゲル化直後よりも 45 時間後のほうがシリカの集合体の大きさは大きく、ゲル化後も合一化が進行していることが分かる。また、第 2、3 章で示したように、硫酸過剰率が低いほどゲル化時間が長くなったが、ゲル化後のシリカ粒子の連結や合一化も硫酸過剰率が高い場合に比べて緩やかに進行するといえる。



(a)



(b)



(c)

図 5-8 シリカゲル表面の経時変化 (シリカ濃度 : 13%、硫酸過剰率 : 1.15)

以上、示してきたシリカゾルとゲルのモルフォロジー観察より、数 nm オーダーのシリカの一次粒子が連結、合一化してゲルが形成されていることが判った。また、ゲル化によって流動が無くなり、外見上は変化していないように見えるゲル内部で、ミクロ的な変化（連結、合一化）が進行していることが示された。さらに、ゾルの製造条件の一つである硫酸過剰率は、ゲル化点までの時間に影響するだけでなく、ゲル化後のミクロ的な変化に関わっていることが判った。

一方、硫酸過剰率が高いことは単に粒子の結合を速めるだけでなく、Iler が提唱した図 1-8（シリカ粒子の成長と三次元ネットワークの形成）のような結合形態も変化し、その結果として速度を増したと考えることもできる。しかし、ゾルの製造条件の違いがシリカ粒子によって形成されるネットワークの形状にどのように関わってくるのかを SPM では明らかにできなかった。これについては、今後さらにネットワーク構造の観察手法を発展させる必要がある。

5.3.2 シリカゾルのゲル化モデル

第 3 章で示したシリカゾルのゲル化過程におけるレオロジー測定の結果より、シリカ粒子はパーコレーション理論に基づいてネットワークを形成し、ゲル化に至ることが示唆された。また、前節ではシリカゾルとゲルのモルフォロジー観察の結果を示し、シリカ粒子の連結と合一化の進行がゲル化に関わっていることを明らかにした。

シリカゾルの製造条件とゲル化によって形成される粒子のネットワーク構造の関係は未だ解明できていないが、一次粒子がブラウン運動によって接触することによって連結し、その連結体が四方（二次元における上下左右）に到達したことによって、流動が止まり、ゲル化する、というパーコレーション理論でシリカゾルのゲル化を考えるのが、これまでの結果から最も理にかなっている。これを模式的に描いたのが図 5-9 である。これはあくまでもモデルであり、図中の水色で示した粒子の形状や大きさは正確ではないし、そもそも大きさを規定していない。即ち、ある程度の大きさをもった粒子（一次粒子でも良い）が移動して結合、連結し、それが四方につながり、さらに構造が成長していくことを現段階では取り扱うこととする。

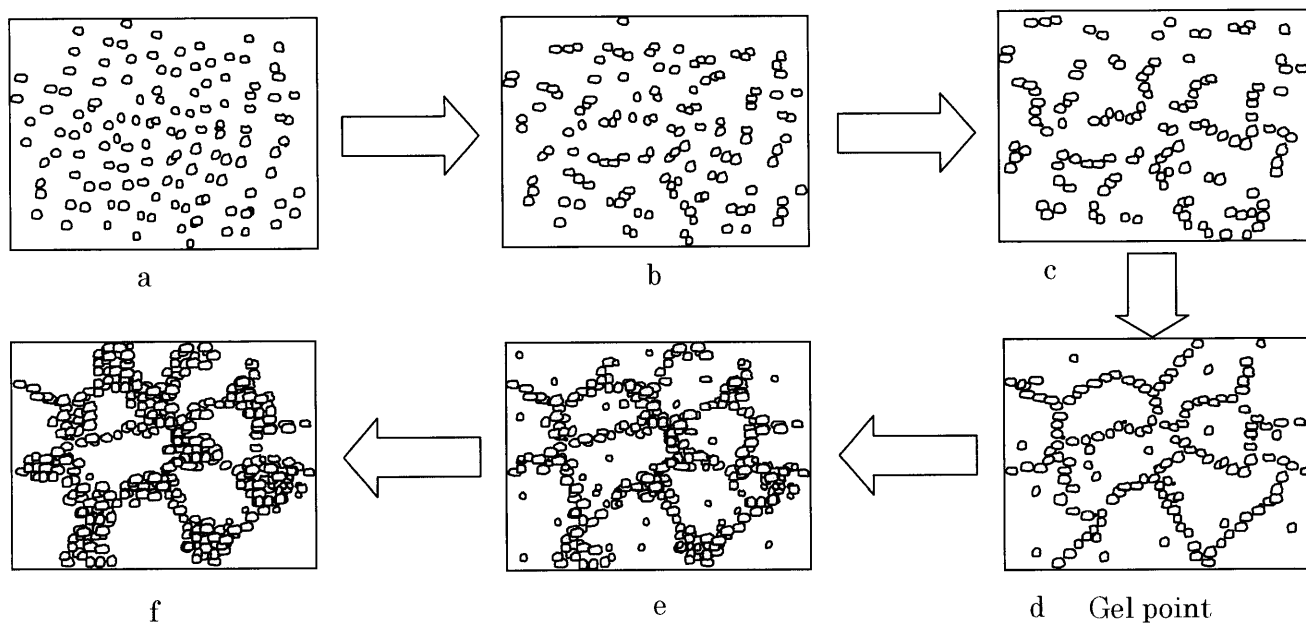


図 5-9 シリカゾルのゲル化過程のモデル

ここで、粒子の結合を人為的に描くのではなく、ランダムに粒子を動かしてブラウン運動を表現し、粒子同士が接触する位置に来たときに結合が成立するというアルゴリズムを進めていけば、モデルがより現実的なものとなる。このように、粒子の結合をシミュレーションする計算コードを作成することによって、最終的にはゲル化構造やゲル化時間を予測できるツールになりえると考えられる。ここでは、本研究で得られた知見を元にした最低限の部分を作成し、今後これを拡張するための基礎となるコードを開発した。

粒子のランダムな運動、衝突、および結合を考慮したシミュレーションのアルゴリズムは以下の通りである。

- 1) 正方形の領域を計算面とし、6084 (78×78) の正方形格子を作る。
- 2) 6084 の格子からランダムに 912 の格子を選び(これは6084 の 15%であり、シリカ濃度が 15% のときの例である)、選ばれた格子にシリカ粒子を 1 つずつ置く。
- 3) 1~4 の乱数を発生させ、912 個のシリカ粒子それぞれを上下左右のランダムな方向に動かす。
- 4) 上下、左右、斜めに隣り合った格子に存在するシリカ粒子は結合したと考える (この結合体を以下、クラスターと呼ぶ)。以後、クラスター中の粒子は個々には移動できない。

- 5) 1~4 の乱数を発生させ、単独の粒子、クラスターをそれぞれ上下左右のランダムな方向に動かす。
- 6) 隣り合った粒子、もしくはクラスター同士の結合をチェックする。
- 7) 5)に戻る。シリカ粒子が正方形平面の上下左右の端から端までつながったとき、即ちパーコレートしたときがゲル化点である。

補則)

- ・正方形領域の境界（壁面）に移動した粒子はそこに付着すると考え、以後、移動させない。

このアルゴリズムでシリカゾルのゲル化過程をシミュレートした結果を、計算回数 0, 4, 20, 50 回について示したのが図 5-10 である。0 ステップは粒子を乱数によって配置した時点での出力であり、以後は粒子を動かし、結合状態をチェックしながら計算を進めたものである。このシミュレーションから得られる知見は、時間とともに結合が進み、パーコレートする、というだけのものである。現段階では、例えば硫酸過剰率が高い場合、ゲル化時間が短いという実験結果はこの図を早送りして見るしかない。今後、製造条件とゲル化構造に関するさらに詳しい関係が得られた場合、上記アルゴリズムの 4)の結合条件に対し、例えば

- ・ 隣り合う粒子の〇〇%が結合する。
- ・ 斜めに隣接する場合は結合しない。

などの重みを付けることによって、構造形成やパーコレートに到達するまでの時間を変えることができるシミュレーションになると考えている。

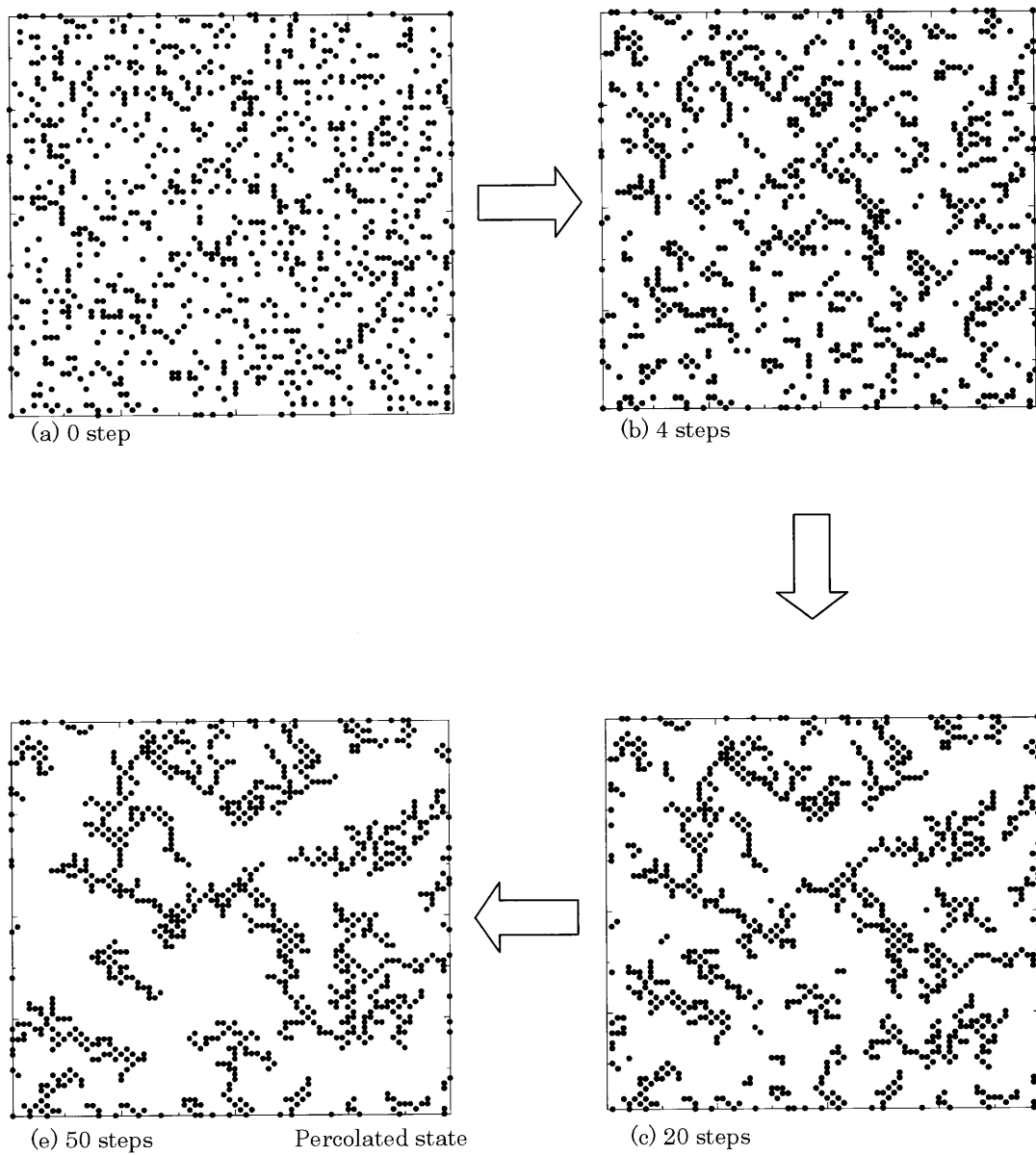


図 5-10 シリカゾルのゲル化過程のシミュレーション

5. 4 結言

本研究では、シリカゾルのゲル化メカニズム解明のため、シリカ粒子が形成するゲル化構造を直接観察することを試みた。ゾル中のシリカ粒子の存在状態を TEM によって捉え、ゲル化後の試料表面の構造を SPM で観察した。このようなモルフォロジー観察の結果、以下の結論を得た。

- (1) TEM によるゾル中のシリカ粒子の観察から、ゾル中に存在するシリカ粒子の直径は 1~数 nm であり、粒子のネットワーク構造は見られなかった。
- (2) SPM によるゲル表面の観察から、ゲル化後においてもシリカ粒子の連結、合一化が進行していることが明らかになった。また、シリカ粒子のネットワーク構造の形成速度がゾルの製造条件に依存していることが判った。
- (3) ゾルーゲル転移におけるレオロジー測定とゲル表面のモルフォロジー観察から、ゲル化過程におけるシリカ粒子の結合モデルを提案した。さらに、ゲル化における粒子の結合についてパーコレーション理論に基づいたアルゴリズムを作成し、ゲル化過程をシミュレーションでできる計算コードを作成した。

第6章 結論

本研究は、ケイ酸ソーダと硫酸を原料とし、Y字管反応器を用いて高濃度なシリカゾルを連続的に製造し、シリカゾルのゾルーゲル転移におけるレオロジー変化を捉えること（マクロ的評価）と、シリカゾル／ゲルのモルフォロジー観察によってゲル化構造を捉えること（ミクロ的評価）から、シリカゾルのゲル化メカニズムを解明することを目的として行った。

第1章では、シリカの用途と製造方法について述べ、シリカゾルについて、ゾルーゲル転移のマクロ的評価とゲル構造のモルフォロジー観察に関する先行研究を概観した。工業的にシリカゾルを大量生産する場合には、酸とケイ酸ソーダの中和反応による製造方法が用いられる。従来、この製造にはバッチ方式が用いられてきたが、局所的にゲル化が生じるためにシリカの高濃度化が困難であった。そこで、Y字管反応器による連続的なシリカゾル製造方法が提案されたが、ゾル製造時の操作条件は確立されていなかった。本研究では、まずY字管反応器によって製造したシリカゾルのゲル化挙動と製造条件の関係を明らかにすることを目的とした。次に、シリカゾルのゲル化過程については Iler がシリカ粒子の成長と結合を述べているが、これは化学的理論に基づいた推測にとどまるものである。本研究ではシリカゾルのゲル化過程における構造の形成を物性の変化から間接的に捉える方法（マクロ的評価）と、直接観察する方法（ミクロ的評価）から、ゲル化メカニズムの解明に取り組むことを述べ、各章の構成を説明した。さらに、本研究の意義と工学的応用を述べた。

第2章では、Y字管反応器でのシリカゾル製造における操作条件の確立を目的として、Y字管反応器によって製造したシリカゾルのゲル化過程を評価し、ゲル化時間とゾル製造条件の関係を明らかにした。この際、シリカゾルのゲル化過程を観察する手法を確立するために、音叉型粘度計とレオメーターによる粘度測定、電気伝導度の測定を検討した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) シリカゾルのゲル化過程の評価方法を複数検討し、レオメーターの粘度測定によるゲル化評価方法を確立した。レオメーターによる粘度測定結果より、シリカ粒子の結合によるネットワークの形成によって粘度が急激に上昇してゲル化に至ることが考えられた。

- (2) シリカゾルのゲル化開始時間はシリカ濃度、硫酸過剰率、温度に依存することがわかった。また、ゲル化過程中の攪拌はゲル化時間に影響しなかった。
- (3) ゲル化過程における粘度の値からゲル化開始時間を定義し、ゲル化開始時間と Y 字管反応器の操作条件の関係をマッピングすることにより、任意のシリカ濃度および硫酸過剰率から、ゲル化時間を予測する方法を提案した。

第 3 章では、シリカゾルのゲル化メカニズム解明のため、ゾルーゲル転移を間接的に評価する方法として、動的粘弾性測定に注目し、異なる製造条件のシリカゾルに対してゾルの物性変化を経時的に捉えた。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) ゾルーゲル転移における試料の粘弾性 (G' 、 G'') からゲル化過程を評価し、ゲル化点を定義した。粘度測定により定義したゲル化開始時間はゲル化点より少し前になる関係が示された。
- (2) 塩基性シリカゾルは酸性シリカゾルよりも低濃度でゲル化を引き起こすことが分かり、pH が 9~10 の範囲では pH は低いほどゲル化が早くなる顕著な依存性が指摘された。
- (3) ゲル化過程における G' と G'' の周波数依存性測定では、ゲル臨界点にみられる G' と G'' が ω^n に比例する関係が捉えられた。酸性シリカゾルに対して n は 0.673 となり、塩基性シリカゾルについては 0.630 となった。これより、酸性、塩基性のシリカゾルともにパーコレーション理論に基づいたゲル化が起こっていることが指摘され、粒子の結合により形成した構造の排除体積効果が支配的になったネットワーク形成であることが示唆された。
- (4) G' はゲル化点以降のゲル化の評価が可能であり、ゾルーゲル転移時にみられる G' の急激な上昇の傾きは、ゲル化時間が早いほど大きくなることが示された。

第 4 章では、ゲル化時間の制御を目的として、Y 字管反応器でシリカゾルを製造後に水または硫酸で希釈することによるゲル化過程への影響をレオロジー測定によって捉えた。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) シリカゾルは水で希釈する場合、希釈するタイミングが早いほど、希釈する濃度が低いほどゲル化は長くなった。また、希釈後のゾルの濃度が低いほど、ゾルを希釈するタイミングのゲル化時間への差異が大きくなることが示された。

- (2) シリカゾルは同じシリカ濃度に希釈する場合、水で希釈するよりも硫酸で希釈する方が早くゲル化した。これは、酸性シリカゾルにおいては、ゾルの酸性度が高いほどゲル化が早くなる性質のためであり、硫酸で希釈したほうが水で希釈するよりもゾルの pH が低くなるためである。これより、希釈後のゾルの pH を考慮した希釈操作がゲル化時間の制御に有効である。
- (3) シリカゾルのゾルーゲル転移時にみられる G'の急激な上昇は、シリカゾルを希釈するタイミングやゲル化時間には依存せず、ゾルーゲル転移直前のゾルの状態に依存することが示された。

第5章では、シリカゾルのゲル化メカニズム解明のため、シリカ粒子が形成するゲル化構造を直接観察することを試みた。ゾル中のシリカ粒子の存在状態を TEM によって捉え、一方、ゲル化後の試料表面の構造を SPM で観察した。この結果、以下に示す結論を得た。

- (1) TEM によるゾル中のシリカ粒子の観察から、ゾル中に存在するシリカ粒子の直径は 1~数 nm であり、粒子のネットワーク構造は見られなかった。
- (2) SPM によるゲル表面の観察から、ゲル化後においてもシリカ粒子の連結、合一化が進行していることが明らかになった。また、シリカ粒子のネットワーク構造の形成の速度がゾルの製造条件に依存していることが判った。
- (3) ゾルーゲル転移におけるレオロジー測定とゲル表面のモルフォロジー観察から、ゲル化過程におけるシリカ粒子の結合モデルを提案した。さらに、ゲル化における粒子の結合についてパーコレーション理論に基づいたアルゴリズムを作成し、ゲル化過程をシミュレーションでできる計算コードを作成した。

今日、産業分野に限らず、各種スラリー、懸濁液をはじめとして、エマルジョン、高濃度ポリマー溶液、液晶などの複雑流体が扱われる機会は数多くある。複雑流体はレオロジー特性が経時的に変化することや、沈降、反応などの複数の現象が同時に起こる、などのハンドリングを困難にする局面を持つが、その複雑な性質を生かして機能性流体としても利用される、いわば諸刃の剣的な物

質である。複雑流体を機能性流体として扱うためには、流体の物性を正確に再現性がある方法で評価することが重要である。本研究においては、シリカゾルのレオロジー変化をまずバルクの物性として捉えることによって内部構造を予測し、一方、ゲル表面をモルフォロジー観察することによってネットワーク構造を形成するシリカ粒子をミクロ的に捉えた。本研究の中で開発してきたシリカゾルに対する評価技術は、他の複雑流体の評価にも応用できるものである。ミクロ的な現象を理解した流体のレオロジー評価は今後ともレオロジー研究の主体となるべきものあり、一方このようなアプローチで得られる知見は、それを扱う装置の設計指針に有用な情報を提供するものとなる。

今後、本研究はシリカゲルの評価に展開していくべきであると考えている。共同研究を行ってきた株式会社トクヤマでもシリカゲルを利用した製品の開発への取り組みが進められている。形成したゲルの内部構造は、製品の機能性に左右する重要な因子である。流動性の無いゲルの評価は破断試験やクリープ試験が主体となる。これはゲルに一定の応力を加え、その歪の応答を測定し、さらにその応力を取り去ったときの歪の変化をバネ（弾性を表す）とダッシュポット（粘性を表す）を組み合わせた力学的モデルから定量づける手法である。本研究ではゲル表面のSPM観察により、ゲル化後も内部構造が変化すること、及びゾル製造条件が粒子の連結と合一化の進行に影響することを明らかにした。この結果より、今後の研究におけるゲル評価の際には、ゾルゲル転移の履歴も含めた考察が重要である。また、レオロジー測定結果とモルフォロジー観察結果に基づいてゲル化モデルを提案し、粒子の結合をシミュレートする基本的なコードを開発した。今後、ゾルからゲルへの転移を評価し、さらにゲルの物性評価によってゲル化構造を考察することから、シリカゾルのゲル化メカニズム解明が進展していくであろう。内部構造の形成に伴った物質の物理的性質の変化を捉えるにはレオロジー測定が有用であるが、研究がマクロ的な物性評価のみにとどまると、それは単なる物性評価とメカニズムの推測に終わる。ミクロ的な評価を遂行することによって、はじめて内部構造の形成メカニズムを明らかにすることができ、それを反映した現象として捉える物性評価はより価値があるものである。

今後、ミクロ的な現象を理解したレオロジー研究がより一層発展していくことを期待する。

参考文献

- 1) Koga, Y. and Kosuga, M. : Proc. of TAPPI Int. Conf. on Nanotechnology, 23 (2006)
- 2) 第7回厚生科学審議会生活環境水道部会 資料 (2008. 12. 16)
- 3) 東 義洋, 崎田 新, 澤井 賢治, 川村 英生, 武田 典子, 海老江 邦雄 : 第58回全国水道研究発表会, 4-9 (2007)
- 4) 東 義洋, 酒井 誠明, 佐藤 広悦, 忽名 史一 : 第59回全国水道研究発表会, 4-14 (2008)
- 5) 江原 康浩, 東 義洋, 平野 景子, 忽名 史一 : 第59回全国水道研究発表会, 4-4 (2008)
- 6) 日本水道新聞 (2008. 6. 9)
- 7) Iler, R. K. : "The Chemistry of Silica, in Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica", John Wiley and Sons Inc. (1979)
- 8) Chen, K. C., Tsuchiya, T., and Mackenzie, J. D. : J. Non-Crystalline Solids, 81, 227 (1986)
- 9) Pope, E. J. A. and Mackenzie, J. D. : J. Non-Crystalline Solids, 87, 185 (1986)
- 1 0) Ro, J. C. and Chung, I. J. : J. Non-Crystalline Solids, 126, 259 (1990)
- 1 1) Depasse, J. and Watillon, A. : J. Colloid and Interface Science, 33, 3, 430 (1970)
- 1 2) Allen, H. L. and Matijevic, E. : J. Colloid and Interface Science, 33, 3, 420 (1970)
- 1 3) Allen, H. L. and Matijevic, E. : J. Colloid and Interface Science, 35, 1, 66 (1971)
- 1 4) Iler, R. K. : J. Colloid and Interface Science, 37, 2, 364 (1971)
- 1 5) Vysotskii, Z. Z. and Strazhesko, D. N. : "Adsorption and Adsorbents", Wiley, New York, D. N. Strazhesko Ed. (1974) 55-71
- 1 6) Merrill, C. R. and Spencer, W. R. : J. Phys. Chem., 54, 806 (1950)
- 1 7) Adolf, D., Martin, J. E., and Wilcoxon, J. P. : Macromolecules, 23, 527 (1989)
- 1 8) Silioc, C., Maleki, A., Zhu, K., Kjoniksen, A., and Nystrom, B. : Biomacromolecules, 8, 719 (2007)

- 1 9) Takahashi, H., Ishimuro, Y., and Watanabe, H. : *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **35**, 4, 191 (2007)
- 2 0) Kobayashi, K., Huang, C., and Lodge, P. T. : *Macromolecules*, **32**, 7070 (1992)
- 2 1) Zhang, Y., Xu, X., and Zhang, L. : *Carbohydrate Polymer*, **73**, 26 (2008)
- 2 2) Chambon, F. and Winter, H. : *Polymer Bulletin*, **13**, 499 (1985)
- 2 3) Scanlan, C. J. and Winter, H. H. : *Macromolecules*, **24**, 47 (1990)
- 2 4) D. ステファニー, A.アロファニー, 小田垣 孝 : “パーコレーションの基本原理”, 大洋社 (2001) 1-23
- 2 5) 小田垣 孝: “パーコレーションの科学”, 裳華房 (1993) 6-44
- 2 6) Ding, Y. and Weber, P. W. : *Macromolecules*, **21**, 532 (1988)
- 2 7) Muller, R., Gerard, E., Dugand, P., Rempp, P., and Gnanon, Y. : *Macromolecules*, **24**, 1321 (1991)
- 2 8) Takenaka, M., Kobayashi, T., Saijo, K., Tanaka, H., Iwase, N., Hashimoto, T., and Takahashi, M. : *J. Chem. Phys.*, **127**, 7, 3323 (2004)
- 2 9) Richtering, H. W., Gagnon, K. D., Lenz, R. W. R., Fuller, C., and Winter, H. H. : *Macromolecules*, **25**, 2429 (1992)
- 3 0) Lairez, D., Adam, M., Emery, J. R., and Durand, D. : *Macromolecules*, **25**, 286 (1992)
- 3 1) Izuka, A. and Winter, H. H. : *Macromolecules*, **25**, 2422 (1992)
- 3 2) Yoshida, M., Kohyama, K., and Nishinari, K. : *Biosci. Biotech. Biochem.*, **56**, 5, 725 (1991)
- 3 3) Niki, R., Kohyama, K., Sano, Y., and Nishinari, K. : *Polymer Gels and Networks*, **2**, 105 (1994)
- 3 4) Yoshimura, M. and Nishinari, K. : *Food Hydrocolloids*, **13**, 227 (1999)
- 3 5) Bu, H., Kjoniksen, A., Knudsen, D. K., and Nystrom, B. : *Biomacromolecules*, **5**, 1470 (2004)
- 3 6) Que, W., Zhou, Y., Lam, Y. L., Chen, Y. C., and Kam, C. H. : *Journal of Sol-Gel Sci. Technol*, **20**, 187 (2001)

- 3 7) Li, W., Liang, C., Zhou, W., Qiu, J., Zhou, Z., Sun, G., and Xin, Q. : J. Phys. Chem. B, **107**, 6292 (2003)
- 3 8) Barbe, C. J., Classidy, D. J., Triani, G., Latella, B. A., Mitchell, D. R. G., and Bartlett, J. R. : Journal of Sol-Gel Sci. Technol, **26**, 1145 (2003)
- 3 9) Kawamura, M., Ishiguro, T., Fujita, K., and Morimoto, H. : Wear, **123**, 269 (1988)
- 4 0) Hulser, D. F., Rehkopf, B., and Traub, O. : Experimental Cell Research, **233**, 240 (1997)
- 4 1) Baba, M., Osumi, M., and Ohsumi, Y. : Cell structure and function, **20**, 465 (1995)
- 4 2) Suzuki, H. and Suzuki, A. : Colloid and surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects, **153**, 487 (1999)
- 4 3) Maaloum, M., Pernodet, N., and Tinland, B. : Electrophoresis, **19**, 1606 (1998)
- 4 4) Mackie, A. R., Gunning, A. P., Ridout, M. J., and Morris, V. J. : Biopolymer, **46**, 245 (1997)
- 4 5) Pang, J., Qiu, K., Wei, Y., Lei, X., and Liu, Z. : Chem. Commun, 477 (2000)
- 4 6) Jia, J., Wang, B., Wu, A., Cheng, G., Li, Z., and Dong, S. : Anal. Chem., **74**, 2217 (2002)
- 4 7) Hobbs, J. K., Mullin, N., Weber, C. H. M., Farrance, O. E., and Vasilev, C. : materialstoday, **12**, 26 (2009)
- 4 8) Costa, C. A. R., Leite, C. A. P., Souza, E. F., and Galembeck, F. : Langmuir, **17**, 189 (2001)
- 4 9) Kassavetis, S., Mitsakakis, K., and Logothetidis, S. : Materials Science and Engineering C, **27**, 1456 (2007)
- 5 0) Paredes, J. I., Martinez-Alonso, A., and Tascom, J. M. D. : Microporous and Mesoporous Materials, **65**, 93 (2003)
- 5 1) Bhushan, B. : Wear, **251**, 1105 (2001)
- 5 2) Wang, J., Wu, G., Shen, J., Yang, T., Zhang, Q., Zhou, B., Deng, Z., Fan, B., Zhou, D., and Zhang, F. : Journal of Sol-Gel Sci. Technol., **18**, 219 (2000)
- 5 3) Moner-Girona, M., Roig, A., and Molins, E. : J. of Sol-Gel Sci. Technol., **26**, 645 (2003)
- 5 4) Bourgeat-Lami, E. and Lang, J. : J. Colloid and Interface Science, **197**, 293 (1998)
- 5 5) Gangopadhyay, R. and De, A. : Chem. Mater, **12**, 608 (2000)

- 5 6) Samuneva, B., Kabaivanova, L., Chernev, G., Djambaski, P., Kashchieva, E., Emanuilova, E., Salvado, I. M. M., Fernandes, M. H. V., and Wu, A. : J. of Sol-Gel Sci. Technol., **48**, 73 (2008)
- 5 7) 佐伯 隆, 山本修一, 柿川美佳, 小川雄三 : 粉体工学会秋期研究発表会講演論文集, 215 (1999)

論文リスト

<学術論文>

- (1) Saori Kikuchi, Takashi Saeki, Kazuaki Tabata, and Kohzo Ohta
「Study on the Gel Aging of Nano Silica Sol Produced by a Y-shaped Reactor」
平成 21 年 6 月発行 e-J. of Surface Science and Nanotechnology, No.7

- (2) Saori Kikuchi, Takashi Saeki, Kazuaki Tabata, and Kohzo Ohta
「Sol-Gel Transition of Acid Silica Sols Produced by a Y-shaped Reactor」
平成 22 年 12 月発行 Nihon Reoroji Gakkaishi, Vol.38, No.5

- (3) Takashi Saeki, Saori Kikuchi, Masahiro Ishida, and Aya Kaide
「Production of Acid Silica Sols and Gels by Using a Y-shaped Reactor and Dilution Technique」
平成 23 年 2 月 International Journal of Chemical Reactor Engineering,
(掲載決定)

<Proceedings>

- (1) Saori Kikuchi, Takashi Saeki, Kazuaki Tabata, and Kohzo Ohta
「Rheology and Gelation Structure of Silica Sol in Sol-gel Transition」
平成 22 年 10 月発行, Rheology in Mineral Processing (The 8th Univ. of British Columbia· McGill·Univ. of Alberta Int. Symp. on the Fundamentals of Mineral Processing), 213-220

<その他>

(1) 菊池早織, 佐伯・隆, 石田真大, 田畑一昭, 太田耕造

「酸性シリカゾルのゾルーゲル転移」

平成 22 年 1 月, 化学工学シンポジウムシリーズ 81「気泡、液滴、微粒子分散工学の融合と新展開」

化学工学会 粒子・流体プロセス部会 気泡・液滴・微粒子分散工学分科会編,
115・122(2010.1)

謝 辞

本研究は、平成 20 年 4 月より、山口大学大学院理工学研究科環境共生系専攻環境化学・生化学プロセス工学研究室において、山口大学、佐伯隆准教授のご指導のもとに行われたものであります。

本論文を結ぶにあたり、研究を始めて以来、終始丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました佐伯隆准教授に対し、哀心より深甚なる謝意を表します。

本論文をまとめるに際し、山口大学大学院理工学研究科、中倉英雄教授、喜多英敏教授、新苗正和教授、並びに医工学研究科の吉本誠准教授からは、本論文に対する多くの有益なご教示を賜りました。ここに深厚なる謝意を表します。

シリカゾルに関する共同研究として、株式会社トクヤマ殿には多大なご協力をいただき、田畑一昭さん、太田耕造さん、福寿忠弘さんには研究についての有益な情報、議論を多くいただきました。深く感謝いたします。

日本レオロジー学会の諸先生、会員の方々には、本研究に対する有益な議論と示唆をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

山口大学の研究室にあっては、本研究を遂行するにあたり多くのご協力を頂きました、山口大学大学院理工学研究科博士前期課程の石田真大氏、工学部生の貝出絢氏に感謝いたします。また、山口大学大学院理工学研究科の諸先生、卒業生の方々、学生諸氏に御礼申し上げます。

Ube, March 2011

S. Kikuchi

