

ラポナイト懸濁液のゾル-ゲル遷移の静的光散乱を用いた研究

立命館大院理工 安田剛大・井上寛子・櫻本啓二郎・深尾浩次

[緒言]

Laponite は多層からなる合成ケイ酸塩であり、造膜剤やレオロジー調整剤に利用されている (Fig.1)。このコロイドを水に分散させるとコロイド懸濁液を形成する。この Laponite 懸濁液を放置しておくとも溶液は時間が経つにつれて粘性が増し、次第に流動性が失われる。この現象が進むことで溶液は流動性のあるエルゴードックな状態から、流動性のない固体のような非エルゴードックな状態へ転移する。この現象は Laponite 懸濁液のエージングと呼ばれており、Laponite の濃度やイオン強度、温度によって固化するまでの時間に違いが現れることがこれまでの研究で知られている。Laponite 懸濁液の非エルゴードックな状態には大きく分けて gel と glass の 2 つの状態が存在し、この 2 つの状態の構造やその形成のメカニズムは異なっているということが分かっている。最終的に試料がこの 2 つのどちらの状態をとるのかは Laponite 懸濁液の溶質の濃度や溶媒のイオン強度に依存すると考えられており、Laponite 懸濁液のエージングはレオロジー測定や X 線散乱、シュミレーションなどの手法を用いて研究が盛んに行われている。本研究では、Laponite 懸濁液のエージングにおけるイオン強度依存性を光散乱を用いて研究した。

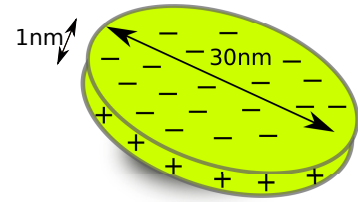


Figure.1 : The single platelet of Laponite particle. Laponite consists of crystalline platelets with a thickness of 1nm and an average diameter about 30nm.

[実験]

試料には RockWood 社製の LaponiteXLG を、イオン強度の調整には NaCl(塩化ナトリウム)を用いた。まず NaCl を脱イオン化した水に溶かし、イオン強度を 1mM から 7mM に調節した NaCl 溶液を作成した。これに Laponite を混ぜて 30 分間攪拌した後にフィルターに通すことで Laponite 懸濁液を調節した。その後、溶液を孔径 $0.45\mu\text{m}$ フィルターに通し、その時間をエージング時間の原点 $t_a = 0$ とした。測定には ALV 社製のコレレーター (ALV/LSE-5004 Light Scattering Electronics and Multiple Tau Digital Correlater) とゴニオメーター (ALV/CGS-3 Compact Goniometer system) を用い、レーザーには He-Ne Laser ($\lambda=632.8\text{nm}; 22\text{mW}$, JDSU 社製) を用いた。散乱角は $17^\circ \leq \theta \leq 150^\circ$ までの範囲で変化させて測定を行った。なお、各散乱角あたり 30sec または、100sec の測定時間に設定した。また Laponite 懸濁液の入った試験管を装置のキュベット内で回転・上下 (それぞれの速さは 0.500rpm, $199.3\mu\text{m}$) させ、散乱光強度の絶対値を導出するために試料の測定の直後にトルエンの散乱光強度を測定し、補正を行うことで散乱光強度アンサンブル平均を得た。

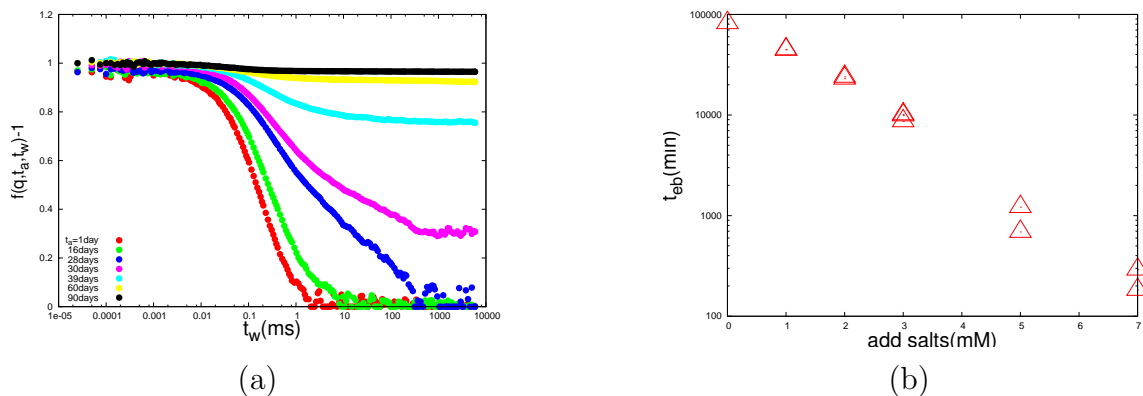


Figure.2: (a) Evolution of intermediate scattering function $f(\mathbf{q}, t)$ for the Laponite sample of at scattering angle of 90° . the symbols imply the measured correlation functions at increasing aging times for 1.0wt%, 1mM and (b) the ergodicity breaking time (t_{eb}) as a function of the ionic strength for a Laponite concentration 1.0wt%. t_{eb} decreases with adding salt.

[結果と考察]

Laponite 懸濁液が流動性のあるエルゴードックな状態から、流動性の無い非エルゴードックな状態への遷移する時間を ergodicity breaking time(t_{eb}) と呼ばれ、この懸濁液が固化する時間と与える。この試料が固まるまでの懸濁液内の Laponite 粒子の運動性を各エイジング時間で中間散乱関数を用いて評価する。ここで、中間散乱関数 $f(\mathbf{q}, t) = \sqrt{g_2(\mathbf{q}, t) - 1}$ で表すことができ、ここで $g_2(\mathbf{q}, t)$ は散乱光の強度相関関数であり、散乱実験から得ることが出来る。中間散乱関数を見てみるとどの試料においてもエイジングの進行とともにこの関数が膨らみ、緩和時間 τ (ここでの τ は $f(\mathbf{q}, \tau) = f(\mathbf{q}, t_w = 0)/e$ と設定する) が増加していることから、粒子の運動性が低下していることが分かる。また、 t_{eb} の動的散乱による評価により、溶媒に用いた NaCl 溶液のイオン強度の強さによって懸濁液の固化をする時間が変化することが分かり、その大きさはイオン強度に対し指数関数的に減衰していく傾向になった。しかし、イオン強度を変化させても中間散乱関数に特徴的な変化は現れなかった。

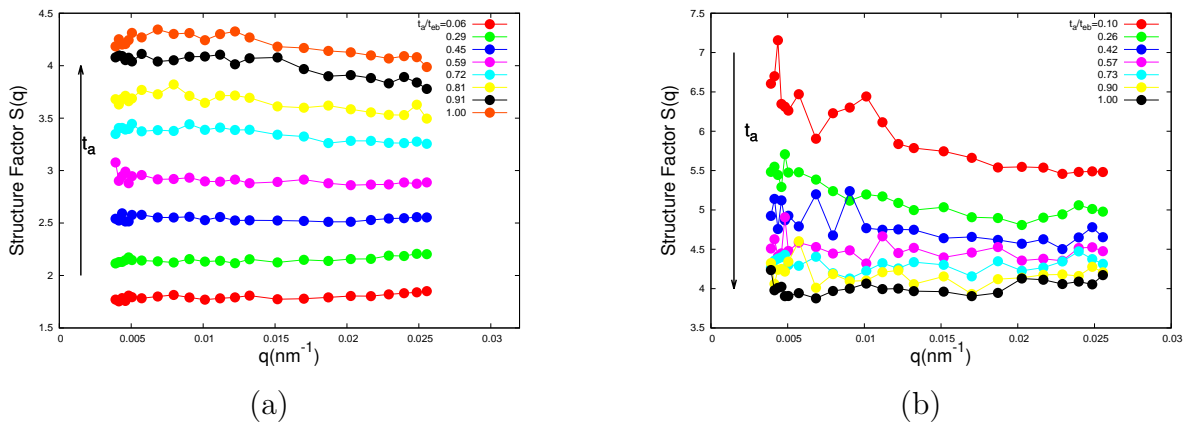


Figure.3: Scattering vector dependence of the structure factor of Laponite suspension (a)1.0wt% and (b) 3.0wt%.Both samples are added salt with 1mM.

そこで、静的光散乱の結果より構造因子を算出した。この構造因子の変化は試料内の Laponite 粒子が作る系の状態に依存している。この結果を見ると、まず低濃度と高濃度では構造因子のエイジング時間の発展の様子が異なることが分かる。低濃度の試料ではエイジング時間とともに構造因子の上昇と散乱ベクトル q の依存性が現れるのに対して、高濃度の試料では全くその逆の傾向となることが分かる。これは、低濃度 (gel) では構造が不均一に成長し、高濃度 (glass) では均一な構造が形成されていくことを示している。この結果は以前報告されている内容と一致している。さらに、gel の試料においてイオン強度の大きさを変えて比較すると、イオン強度に応じてエイジングの進行とともに構造の成長と、その不均一性が増していくことが分かる。

[結論]

- 構造因子の比較より高イオン強度かつ低濃度の試料であるほど低 q 側の値の上昇が大きく、不均一性の大きい構造が形成される。
- Guinier 則の fitting 結果より回転半径の成長は高イオン強度かつ低濃度であるほど大きくなる。
- 内部の微視的構造の成長に伴い、粒子の運動性が阻害されていく。

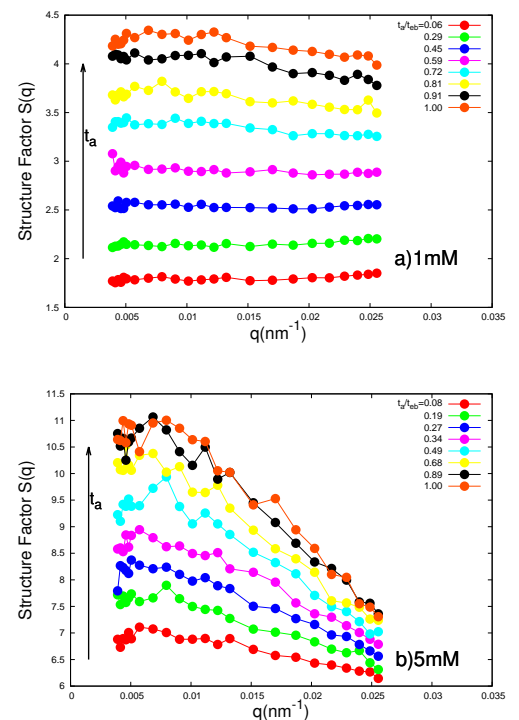


Figure.4 : This time evolution of the structure factor with aging time for 1.0wt% Laponite solution (a) 1mM NaCl (b) 5mM NaCl