

論文 表面含浸材に用いられるコロイダルシリカの凝集・分散メカニズムに関する研究

吉田 亮*1・加藤 諄*2・近藤 政晴*3・藤 正督*4

要旨: けい酸塩系表面含浸材として使用されるコロイダルシリカ (CS) 中のシリカ粒子に働く van der Waals 力による引力と電気二重層による静電的な斥力の合力を算出し、分散安定性 (凝集メカニズム) を検討した。ゼータ電位は希釈濃度によらず一定の割合で 0 mV に近づくが、10%に希釈した CS は pH=6.8 のときに凝集し始め、50%に希釈した CS は pH=7.7 のときに凝集し始めた。これは pH 低下にともなう電解質の増加により電気二重層による斥力の減少に起因する。CS の希釈濃度が大きいとき、酸性雨や中性化にともなう細孔溶液 pH の低下によっても CS が凝集し、ケイ酸ゲルが生成することが示唆された。

キーワード: けい酸塩系表面含浸材, 分散, 凝集, 電気二重層, ファンデルワールス力, ゲル

1. はじめに

現在、高度経済成長期に建設された大量のコンクリート構造物が設計耐用年数 50 年を迎え、構造物の維持管理および補修・補強が喫緊の課題となっている¹⁾。表面保護対策のなかでも経済性と作業性に優れている表面含浸工法は、この課題の有効な対応策の一つとされている²⁾。表面含浸工法に使用される表面含浸材には、セメント硬化体の空隙内部に結晶を生成するケイ酸ナトリウムと、水酸化カルシウムと反応することにより空隙をカルシウムシリケート水和物で充填するコロイダルシリカ (CS) がある³⁾。ただし、けい酸塩系表面含浸材はセメント硬化体の空隙を完全に閉塞することはできないため、シラン系表面含浸材の撥水作用ほど吸水抵抗性の向上は期待できない。

一方、著者らのこれまでの検討⁴⁾において、水酸化カルシウムと CS を従来設けていた乾燥過程を省略して塗布したところ、シラン系表面含浸材よりも吸水抵抗性が向上した結果となった (図-1)。この要因は、水酸化カルシウムと CS の塗布間にある乾燥工程を省略したことによって、セメント硬化体の空隙内部に凝集ゲルが生成し、空隙を閉塞したためであると考えられる。また、水酸化カルシウムと CS の液相混合によって生成された凝集ゲルの粒子径は、空隙を閉塞するのに十分な大きさであると報告されている⁵⁾。ただし、凝集ゲルを利用した新しい表面保護工法を提案するには、CS の凝集メカニズムについて明らかにする必要がある。

本研究は、けい酸塩系表面含浸材の一つである CS 水溶液の pH、濃度によるシリカ粒子の凝集メカニズムの解明を目的とした。そのために CS の粒子径とゼータ電位

を測定することによって、van der Waals 力による引力と電気二重層による静電的な斥力の関係 (DLVO 理論) を用いて CS の分散安定性を評価し、ケイ酸ゲルの生成メカニズムについて検討した。

2. 実験概要

2.1 使用材料

(1) コロイダルシリカ

シリカ粒子を含む水溶液である pH=11.5 のコロイダルシリカ (以下、CS) を使用した。シリカ粒子は塩基性条件下において、粒子表面のシラノール基の脱プロトンが進行するため、粒子表面は負に帯電している。この負に帯電したシリカ粒子表面を陽イオンが覆うことにより電気二重層を形成する⁶⁾。

CS の濃度による影響を検討するために、市販の CS (日研 (株) 製 MS-90) を 10%に希釈した溶液 (以下、CS10%) と 50%に希釈した溶液 (以下、CS50%) を使用した。

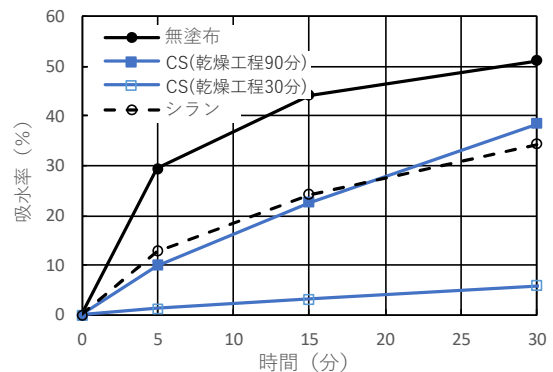


図-1 アルキメデス法による吸水率試験⁴⁾

*1 名古屋工業大学大学院 工学専攻 社会工学系プログラム准教授 博士 (工学) (正会員)

*2 名古屋工業大学大学院 工学専攻 社会工学系プログラム 学士 (工学)

*3 名古屋工業大学大学院 工学専攻 生命・応用化学系プログラム助教 博士 (工学)

*4 名古屋工業大学大学院 工学専攻 生命・応用化学系プログラム教授 博士 (工学)

(2) 混合溶液

CS の pH による影響を検討するために塩酸（以下、HCl）を使用した。HCl aq のモル濃度は、pH=11.5 の CS と HCl aq を混合後、所定の pH となるように調整した。

2.2 CS と各種溶液の混合方法

CS を 5 mL 試験瓶に注ぎ、そこに各種溶液を 5 mL 注ぐことにより混合した。CS と各種溶液の混合溶液を 48 時間静置した後、各種評価試験を行った。

2.3 各種評価試験

CS の pH、濃度、陽イオンによる凝集のメカニズムを検討するために、以下に示す各種評価試験を行った。

(1) 動的光散乱法による粒子径試験

CS と各種溶液の混合溶液に含まれるシリカ粒子の凝集状態を評価するために、動的光散乱法を用いて粒子径（体積基準）を測定した。なお、使用した装置の粒子径測定範囲は 0.3~10000 nm である。

(2) 電気泳動光散乱法によるゼータ電位試験

CS と各種混合溶液に含まれるシリカ粒子の荷電状態を評価するために電気泳動光散乱法を用いてゼータ電位を測定した。一般に、ゼータ電位の絶対値が 30 mV より大きいとき分散しやすい状態であり、30 mV より小さいとき凝集しやすい状態であるとされている⁷⁾。

2.4 分散安定性の評価

CS 溶液中のシリカ粒子間には、van der Waals 力による引力と電気二重層による静電的な斥力の2つの力が働いている。この引力と斥力の大小関係により、シリカ粒子の分散安定性を評価することができる^{8), 9)}。

電気二重層による斥力エネルギーを式(1)に示す。

$$V_R(h) = \frac{64\pi a(1000N_A c)kT\gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa h) \quad (1)$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_s}{4kT}\right) \quad (2)$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{2000N_A \sum c_i z_i^2 e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT}} \quad (3)$$

$$\psi = \psi_s \exp(-\kappa x) \quad (4)$$

ここで、 a : 粒子径 (m), N_A : アボガドロ定数 (6.022×10^{23} /mol), c : モル濃度 (mol/L), k : Boltzmann 定数 (1.381×10^{-23} J/K), T : 温度 (K), γ : 粒子間の浸透圧を表すパラメータ, κ : Debye パラメータ, h : 粒子間距離 (m), z : 電解質の価数, e : 電気素量 (1.602×10^{-19} C), ψ_s : 粒子のゼータ電位 (V), x : 粒子からすべり面までの距離 (0.25×10^{-9} nm)¹⁰⁾, ψ_s : 粒子表面 ($x=0$) における電位 (V), ϵ_0 : 真空の誘電率 (8.854×10^{-12} F/m), ϵ_r : 比誘電率 (25°Cにおいて 78.547) である。式(3)で表される κ の逆数 $1/\kappa$ は電気二重層の厚さを表し、溶液中の

電解質濃度とその価数に依存する。

また、van der Waals 力による引力エネルギーを式(5)に示す。

$$V_A(h) = -\frac{Aa}{12h} \quad (5)$$

ここで、 A は Hamaker 定数である。Hamaker 定数の値は物質によって異なり、コロイダルシリカの Hamaker 定数 8.3×10^{-21} J とする¹¹⁾。

式(1)と式(4)の和より得られる総ポテンシャルエネルギーを式(5)に示す。

$$V_T(h) = \frac{64\pi a(1000N_A c)kT\gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa h) - \frac{Aa}{12h} \quad (6)$$

式(6)より、CS の分散安定性を評価することができる。 $V_T(h) > 0$ のとき、斥力エネルギーは引力エネルギーより大きいため、シリカ粒子同士は互いに静電的に反発し、分散した状態となる。一方、 $V_T(h) < 0$ のとき、斥力エネルギーは引力エネルギーより小さいため、シリカ粒子同士が熱運動によって接近すると、van der Waals 力の引力により凝集する状態となる。

後の検討では、ゼータサイザーによって測定したシリカ粒子の粒子径とゼータ電位を用いて、シリカ粒子に働く引力と斥力を算出することにより、CS の分散安定性を評価する。

3. 結果と考察

3.1 pH の影響

(1) 各 pH における CS10%の分散・凝集の様子

図-2 に CS10%と HCl aq を混合して 48 時間後の試験瓶の様子を示す。左端の混合溶液は pH=10、右端の混合溶液は pH=2、その間は pH を 1 刻みとして pH=9~3 の混合溶液を調製した。

同図において CS10%の pH と分散・凝集を確認すると、pH=10~6 のときは、混合溶液は無色透明であることから分散した状態であることがわかる。一方、pH=5~2 のときは、混合溶液が白濁していることから凝集した状態であり、pH=6~5 の範囲において、凝集し始める pH が存在すると考えられる。

そこで、凝集し始める pH を明らかにするために、pH=6.8, 6.5, 6.2 の CS10%と HCl aq の混合溶液を新たに調製し、粒子径とゼータ電位をそれぞれ測定した。

(2) 各 pH における CS10%の粒子径とゼータ電位

図-3 に各 pH における CS10%の粒子径とゼータ電位の測定結果を示す。CS のゼータ電位は、pH の低下とともに -34 mV (pH=10) から 0 mV に近づいた。これは CS10% の pH を低下させるために HCl aq の濃度が増加したため、混合溶液中の電解質が増え、式(3)より導かれる電気二重層の厚さが薄くなったことが原因であると考えられ

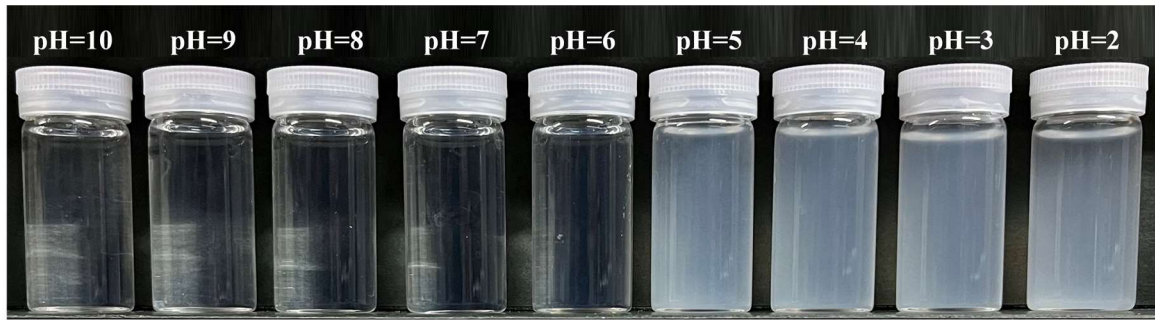


図-2 CS10%のpH変化による分散・凝集の様子

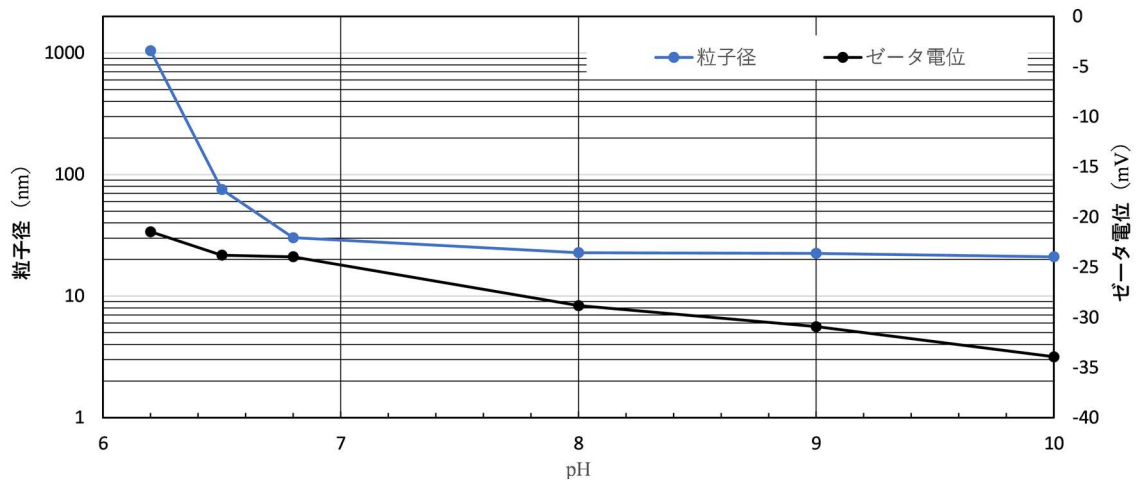


図-3 pHの変化による粒子径とゼータ電位の関係

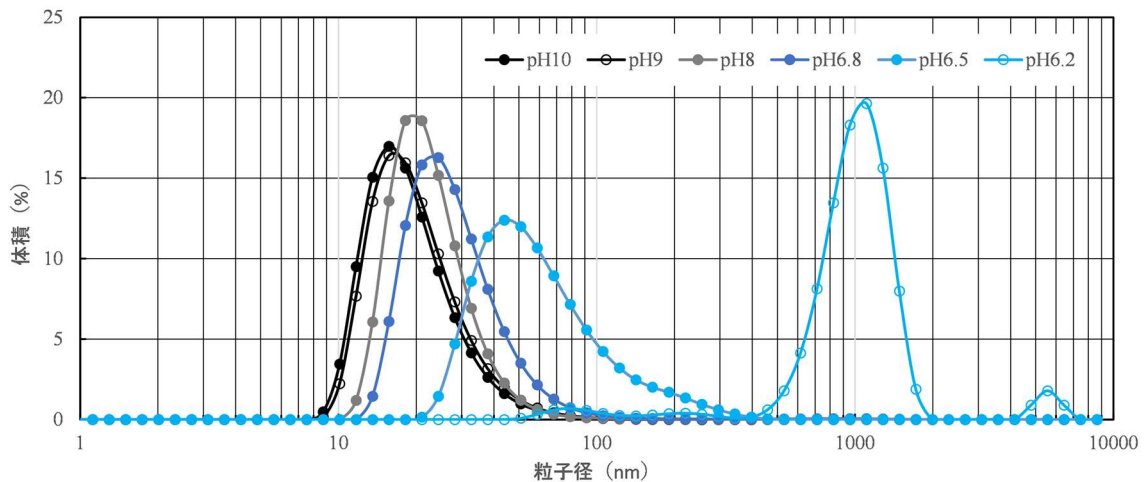


図-4 pHの変化によるCSの粒子径分布

る。

CS10%の粒子径は、pH=10～6.8において約20 nmであり、pH=6.5以降において粒子径の増大がみられた。このことからCS10%の場合、pH=6.5が凝集し始めるpHであると考えられる。

一般に、コロイド粒子の分散安定性に関する閾値は ± 30 mVであることから、pH=8より低いpHにおいて、

CS10%中のシリカ粒子は凝集し始める。しかし、本実験においてCS10%の凝集はpH=6.5以降に開始することが確認された。この要因は、CSを10%に希釈したことにより、希釈によりシリカ粒子間の距離が離れていたためであると考えられる。

(3) 各pHにおけるCS10%の粒子径分布

図-4にpH変化によるCSの粒子径分布を示す。pH=10

～8 のとき、CS の粒子径は 20～22 nm であり、凝集による粒子径の増大はみられなかった。pH=6.8 のとき、CS の粒子径は 28～30 nm であり、pH=10～8 のときの粒子径よりわずかに大きくなった。pH=6.5 のとき、CS の粒子径は 70～90 nm であり、粒子径の分布範囲が広がっていることから分散と凝集の境界であると考えられる。pH=6.2 のとき、CS の粒子径は 1000 nm であり、混合前の粒子径 20 nm の 50 倍となった。

3.2 濃度の影響

(1) 各 pH における CS50%の分散・凝集の様子

図-5 に CS50%と HCl aq を混合して 48 時間後の試験瓶の様子を示す。CS10%の場合と同様に、無色透明な分散状態の pH と白濁した凝集状態の pH を区別できるように、分散と凝集の間の pH を細かくした混合溶液を調製した。試験瓶内の様子から、pH=7.7 から CS50%の凝集が始まると考えられる。

(2) 各 pH における CS50%の粒子径とゼータ電位

図-6 に各 pH における CS10%と CS50%の粒子径とゼータ電位の測定結果をそれぞれ示す。CS10%と CS50%のゼータ電位を比較すると、希釈濃度によらず pH の低下とともに、ゼータ電位は 0 mV に近づいた。一方、CS10%と CS50%の粒子径を比較すると、CS10%は pH=6.5 において粒子径が増大したが、CS50%は pH=7.7 において粒



図-5 CS50%の pH 変化による分散・凝集の様子

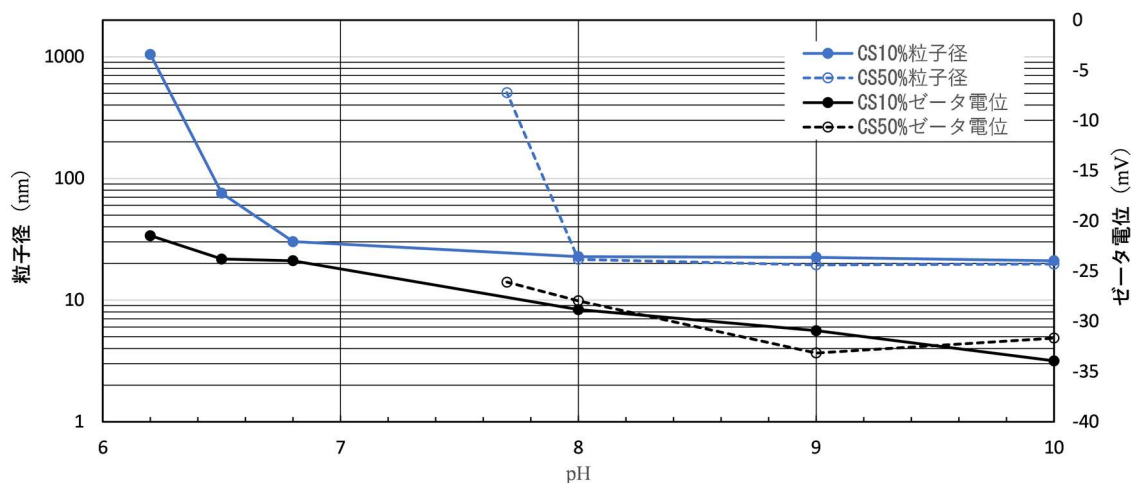


図-6 粒子径とゼータ電位の関係 (CS10%と CS50%の比較)

子径が増大した。上記より、CS の濃度が大きい方が、シリカ粒子が凝集し始める pH が高いと言える。

次節では、希釈濃度による凝集し始める pH の違いについて、シリカ粒子間に働く van der Waals 力による引力と電気二重層による斥力の大小関係より考察する。

3.3 シリカ粒子間に働く引力と斥力の大小関係

(1) CS10%の分散安定性の評価

図-7 に式(1), (5), (6)より算出した CS10%の斥力ポテンシャル曲線, 引力ポテンシャル曲線, および総ポテンシャル曲線をそれぞれ示す。pH ごとの総ポテンシャル曲線を比較すると、pH の低下にともない総ポテンシャルエネルギーの極大値は 7.89×10^{-20} J から 3.96×10^{-20} J まで減少している。これは斥力ポテンシャルエネルギーの減少が影響しており、原因は 2 つ考えられる。1 つ目の原因は、pH の低下にともないゼータ電位の絶対値が減少したことである。もう 1 つの原因は、pH を低下させるために HCl aq の濃度が増加したため、混合溶液中の電解質が増え、式(3)より電気二重層の厚さが薄くなったことである。

総ポテンシャルエネルギーの極大値の大きさが、コロイド粒子の熱運動エネルギー kT の 10 倍未満、つまり、 $10kT=4.12 \times 10^{-2}$ (J) 未満のとき、コロイド粒子は凝集し始めると言われている⁸⁾。pH=8～10 のとき、総ポテンシャルエネルギーの極大値が $4.97 \sim 7.89 \times 10^{-20}$ J である。このとき、シリカ粒子同士が熱運動によって近づくと、静電的な斥力によって互いに反発するため CS は分散した状態となる。一方、pH=6.8 のとき、総ポテンシャルエネルギーの極大値が 3.96×10^{-20} J である。このとき、静電的な斥力が小さいため、シリカ粒子同士が熱運動によって近づいても反発せず衝突するため

CS10%は凝集する。CS10%の pH=6.8 は、図-4 に示した粒子径が増大し始める pH と一致する。

(2) CS10%と CS50%のポテンシャル曲線の比較

CS50%が凝集し始める直前の pH=8 であることから、CS10%と CS50%の pH=8 におけるポテンシャル曲線を比較することによって、希釈濃度の違いによるシリカ粒子の凝集について検討する。図-8 に pH=8 における CS10%と CS50%のポテンシャルエネルギー曲線をそれぞれ示す。

総ポテンシャルエネルギーが 10kT 未満のとき、シリカ粒子が凝集することから、CS10%は分散状態、CS50%は凝集状態であると評価できる。引力ポテンシャルエネルギーの影響は小さいことから、斥力エネルギーポテンシャルのパラメータが希釈濃度による凝集に影響していると考えられる。CS10%と CS50%は pH=8 におけるゼータ電位は、図-6 よりともに約-28 mV である。一方、CS50%の方が CS10%より pH を低下させるために必要な HCl aq の濃度が大きいから、CS50%の方が CS10%より電気二重層の厚さは薄いとされる。したがって、シリカ粒子の凝集にはゼータ電位に加え、電気二重層の厚さ

が重要な指標であると考えられる。

4. まとめ

本研究では、表面含浸材に用いられるコロイダルシリカ (CS) のセメント硬化体中における凝集メカニズムを解明するために、pH を調整した CS の混合溶液を用いて、粒子径とゼータ電位を測定した。また、シリカ粒子間に働く van der Waals 力による引力と電気二重層による斥力の関係 (DLVO 理論) を用いて、希釈濃度による CS の分散安定性の評価をし、ケイ酸ゲル生成メカニズムについて検討した。以下に、本研究で得られた知見を示す。

- 1) CS の pH を調整することによって、希釈濃度 10% の CS は pH=6.5 のとき凝集が始まり、希釈濃度 50% の CS は pH=7.7 のとき凝集が始まることがわかった。
- 2) CS10%の粒子径は、pH=10~8 のとき、20~22 nm であった。このときシリカ粒子は分散した状態で存在していると考えられる。pH=6.8 のとき、CS10%の粒子径が 28~30 nm であった。このときシリカ粒子同士が凝集し始める直前であると考えられる。pH=6.5

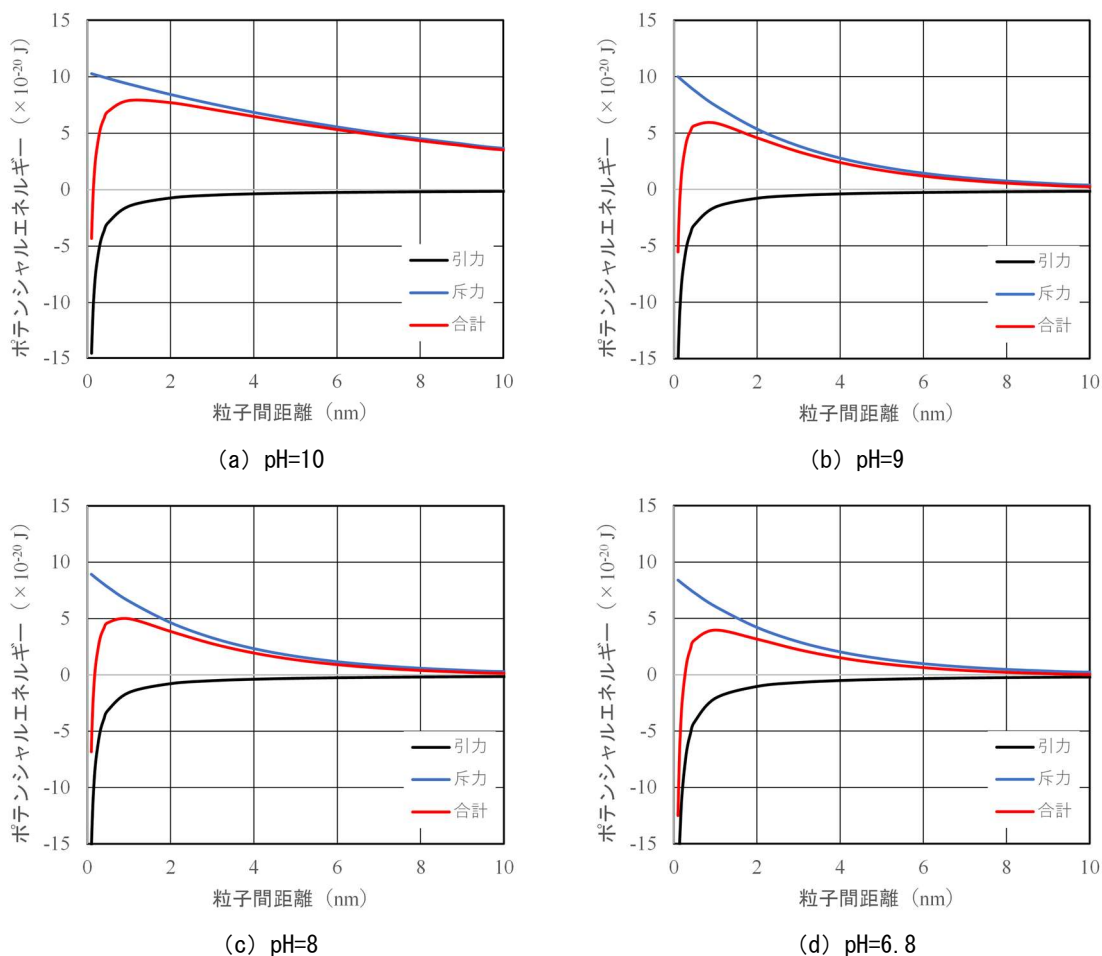


図-7 CS10%の粒子間に働く引力と斥力のポテンシャルエネルギー

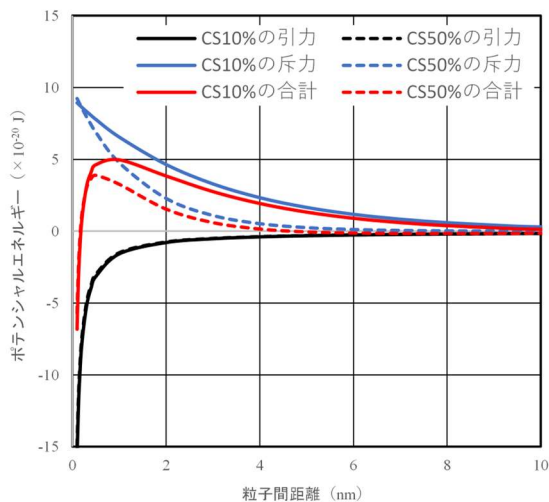


図-8 ポテンシャルエネルギーの比較 (pH=8)

のとき、CS10%の粒子径は70~90 nmであり、粒子径分布は増大側へ遷移している。pH=6.2のとき、CS10%の粒子径は1000 nmであり、凝集前の粒子径の50倍の大きさとなった。

- 3) CSのゼータ電位は希釈濃度によらず一定の割合で0に近づくように減少していくが、CSの粒子径は希釈濃度大きい方が低いpHで凝集し始める。
- 4) CSの粒子径とゼータ電位から算出した引力ポテンシャルエネルギーと斥力ポテンシャルエネルギーを用いることによって分散安定性を評価することができた。CS10%の場合、粒子径分布より増大し始める直前のpHと、総ポテンシャルエネルギーの極大値が10kT未満となるpHは一致した。
- 5) 希釈濃度による分散安定性について総ポテンシャルエネルギーを用いて検討すると、引力ポテンシャルエネルギーは希釈濃度による影響を受けないが、希釈濃度が大きいほど斥力ポテンシャルエネルギーは減少することがわかった。
- 6) 希釈濃度の違いによるCSの分散安定性を評価するとき、ゼータ電位に加え、pH調整に加えた電解質濃度の影響を考慮する必要がある。

参考文献

- 1) 上田隆雄, 宮川豊章: コンクリート構造物の劣化と問題点, 材料と環境, No.59, Vol.4, pp.111-116, 2010.4
- 2) 山本貴士, 宮川豊章: コンクリート構造物のアップグレード技術総論, Vol.60, No.11, pp.1049-1055, 2011.11
- 3) 植隆太郎, 菅沼美紀, 吉田亮, 加藤諄: 表面含浸材の塗布方法による劣化セメントペーストの改質効果とその機構に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, pp.1408-1413, 2013.7
- 4) 加藤諄, 植隆太郎, 吉田亮: 表面含浸材の組合せによる相互作用が改質効果に与える影響に関する研究, セメント・コンクリート論文集, Vol.74, No.1, pp.302-309, 2021.3
- 5) 加藤諄, 吉田亮, 近藤政晴, 藤正督: 水分浸透抵抗性を向上させるケイ酸ゲルの生成メカニズムに関する基礎研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.43, pp.1055-1060, 2021.7
- 6) Campen, R. K., A. K. Pymer, S. Nihonyanagi and E. Borguet: Linking Surface Potential and Deprotonation in Nanoporous Silica: Second Harmonic Generation and Acid/Base Titration, J. Phys. Chem. C, Vol.114, No.43, pp.18465-18473, 2010.8
- 7) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行: ゼータ電位—微粒子界面の物理化学, サイエティスト社, 2012.8
- 8) 江前敏晴: 微粒子の分散・凝集を理解するための界面化学の基礎, 色材協会誌, Vol.86, No.2, pp.67-73, 2013.1
- 9) 足立泰久ほか: 電気二重層とコロイド分散系の凝集, オレオサイエンス, Vol.13, No.7, 2013.
- 10) 小林幹佳: 土壌と界面電気現象, 日本土壌肥科学雑誌, Vol.85, No.3, pp.258-263, 2014.1
- 11) Motoyoshi Kobayashi, Frederic Juillerat, Paolo Galletto, Paul Bowen, Michal Borkovec: Aggregation and Charging of Colloidal Silica Particles: Effect of Particle Size, LANGMUIR, Vol.21, No.13, pp.5761-5769, 2005.6